

**Identifizierung und Synthese
von Signalstoffen aus Insekten**

DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereichs Chemie der Universität Hamburg

vorgelegt von

Jenny Haftmann

Hamburg 2006

1. Gutachter: Prof. Dr. Dr. h.c. W. Francke
2. Gutachter: Prof. Dr. J. Voß

Tag der mündlichen Prüfung: 20.10.2006

Zwei Dinge sind zu unserer Arbeit nötig: Unermüdliche Ausdauer und die Bereitschaft, etwas, in das man viel Zeit und Arbeit gesteckt hat, wieder wegzuwerfen.

Albert Einstein

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG	3
1.1	Chemische Kommunikation	3
1.2	Perzeption von Pheromonen bei Insekten	9
2	THEMENSTELLUNG	12
3	AUSGEWÄHLTE GALLMÜCKEN	14
3.1	Pheromone bei Zweiflüglern	14
3.2	<i>Contarinia nasturtii</i>	18
3.3	<i>Contarinia sorghicola</i>	34
3.4	<i>Mayetiola destructor</i>	57
4	PSEUDOPIAZURUS PAPAYANUS	88
5	DIGONOGAстра SPP.	101
6	STERNECHUS SUBSIGNATUS	111
7	EUGLOSSINAE	125
8	ZUSAMMENFASSUNG	143
9	SUMMARY	150
10	EXPERIMENTELLER TEIL	155
10.1	Allgemeines	155
10.2	Derivatisierungsreaktionen	157
10.2.1	Derivatisierung mit Dimethyldisulfid	157
10.2.2	Derivatisierung mit Trifluoracethanhydrid	157
10.2.3	Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid	158
10.3	Synthesen	158
10.3.1	<i>Contarinia nasturtii</i>	158
10.3.2	<i>Contarinia sorghicola</i>	173
10.3.3	<i>Mayetiola destructor</i>	192
10.3.4	<i>Pseudopiazurus papayanus</i>	224
10.3.5	<i>Digonogastra spp.</i>	226

10.3.6	<i>Euglossinae</i>	231
11	SICHERHEITSHINWEISE	246
12	ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS	258
13	LITERATUR	261

1 Einleitung

1.1 Chemische Kommunikation

Das interdisziplinär ausgerichtete Forschungsgebiet der Chemischen Ökologie bezeichnet ein Teilgebiet der Ökologie, das chemische Vorgänge innerhalb von Ökosystemen umfasst. Dabei spielt die chemische Kommunikation zwischen Lebewesen eine herausragende Rolle und kann sowohl inter- als auch intraspezifisch erfolgen. Neben taktilen, visuellen und akustischen Reizen gibt es olfaktorische, die durch chemische Botenstoffe, die so genannten Semiochemikalien, ausgelöst werden. Diese sind je nach Funktion und Wirkung klassifiziert¹, eine entsprechende Darstellung findet sich in Abbildung 1.1.

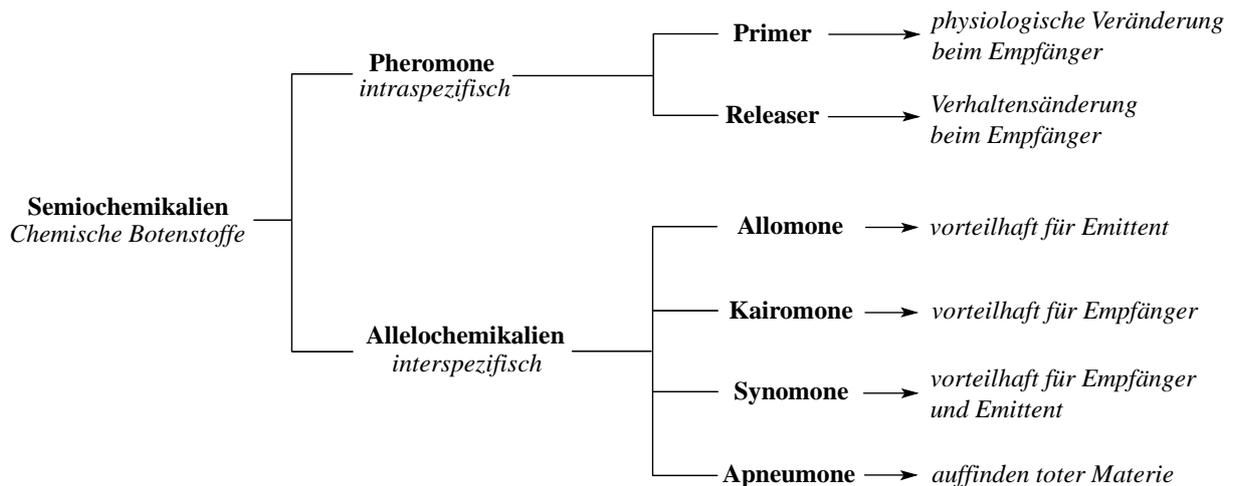


Abbildung 1.1 Einteilung von Semiochemikalien nach Nordlund¹

Semiochemikalien werden unterteilt in Pheromone, mit denen Individuen innerhalb derselben Art kommunizieren und interspezifisch wirkende Allelochemikalien, die einen Informationsaustausch zwischen verschiedenen Arten ermöglichen². Bei den Pheromonen unterscheidet man zwischen *Primer* und *Releaser*, wobei Primerpheromone eine unmittelbare physiologische Veränderung im endokrinen System des Empfängers hervorrufen und die Empfangsbereitschaft für weitere Signale beeinflussen³. Releaserpheromone initiieren hingegen eine verhaltensmodifizierende Wirkung beim Empfänger. Sie dienen z. Bsp. zur Erkennung und Auffindung des Sexualpartners und der Steuerung des Kopulationsvorganges

(Sexualpheromone), zur Futterplatz- und Reviermarkierung bzw. zur Aggregation und Rekrutierung (Spurenpheromone, Aggregationspheromone) oder als Abwehr- bzw. Warnsystem (Alarmpheromone). Häufig ist die Zuordnung zu einer dieser Kategorien nicht eindeutig. Ein prominentes Beispiel hierfür ist die „Königinnensubstanz“ (2E)-9-Oxodec-2-ensäure der Honigbiene *Apis mellifera*. Sie bewirkt zum einen die Unterdrückung der Ovarienbildung bei den Arbeiterinnen (*Primer*)⁴, zum anderen übt sie eine Lockwirkung auf die Drohnen aus und beruhigt das schwärmende Volk (*Releaser*)⁵.

Allelochemikalien werden in Allomone, Kairomone, Synomone und Apneumone unterteilt. Allomone sind vorteilhaft für den Emittenten; die ausgewachsenen Larven der Apfelsägewespe *Hoplocampa testudinea* sondern beispielsweise ein Drüsensekret ab, das sie vor möglichen Frassfeinden während der Verpuppung schützen soll⁶. Kairomone bieten dem Empfänger gegenüber dem Emittenten einen Vorteil. Parasiten (*Medetera spp.*, *Diptera*) von Borkenkäfern der Gattung *Ips* werden durch eine Kombination aus Gerüchen der Wirtspflanze und den darin befindlichen Larven der Borkenkäfer angelockt⁷. Synomone sind für Emittent und Empfänger von Vorteil: Die von *H. testudinea* befallene Apfelfrucht sondert ihrerseits ein Gemisch verschiedener Terpene ab, welches den einzigen natürlichen Feind der Apfelsägewespe, den Parasiten *Lathrolestes ensator* zur Oviposition animiert⁶. Apneumone werden von Kairomonen nur durch ihre Herkunft von toter Materie unterschieden.

In vielen Fällen wirkt nicht nur eine Semiochemikalie allein, sondern ein komplexes Gemisch aus mehreren Komponenten in definiertem Konzentrationsverhältnis. Neben der Strukturaufklärung solcher verhaltensmodifizierender Botenstoffe müssen zusätzlich die resultierenden physiologischen Veränderungen der involvierten Spezies und die Art des Rezeptionsmechanismus betrachtet werden. Durch die seit nunmehr fast 40 Jahren andauernde Forschungstätigkeit ergibt sich neben dem wachsenden Verständnis für kommunikative Zusammenhänge in belebter Natur die Möglichkeit der Anwendbarkeit. Viele Insekten agieren als Schädlinge von Kulturpflanzen und werden in Teilen der Welt immer noch großflächig mit schwer abbaubaren Insektiziden bekämpft, die zwangsläufig in der Nahrungskette weitergereicht werden. Die Anwendung von Insektiziden ist allerdings häufig nur dann sinnvoll, wenn sich die Schädlinge in einem bestimmten, häufig nur kurz andauernden Entwicklungsstadium befinden. Dieses kann mit Hilfe von Lockfallen eingegrenzt werden, die das Pheromonbouquet des betrachteten Organismus über einen längeren Zeitraum freisetzen und so das „Monitoring“ der Insekten hinsichtlich ihres Flug- und Paarungsverhaltens möglich macht. Der Einsatz von Insektiziden kann mit dieser Methode minimiert werden und gezielter erfolgen. Eine weitere Möglichkeit zur Bekämpfung

einer Spezies besteht in der Gabe eines Überangebotes von Pheromonen um die Sexualpartner zu verwirren und so die Verpaarung zu unterbinden⁸.

Die Aufklärung des ersten Sexualpheromons gelang 1959 mit „Bombykol“ **(1)**, dem Lockstoff des weiblichen Seidenspinners *Bombyx mori*⁹. Fast 20 Jahre später wurde durch genaue Untersuchung der zwei morphologisch unterschiedlichen Rezeptorzellen¹⁰ männlicher *B. mori* festgestellt, dass nur eine auf das als (10*E*,12*Z*)-Hexadeca-10,12-dien-1-ol **(1)** identifizierte, synthetisch hergestellte Pheromon reagierte. Hingegen konnte eine elektropysiologische Reaktion beider Rezeptoren auf zwei Komponenten aus dem Naturextrakt von *B. mori* Weibchen beobachtet werden. Durch gekoppelte Gaschromatographie-Massenspektrometrie wurde es möglich, die zweite Komponente aus dem Bouquet als (10*E*,12*Z*)-Hexadeca-10,12-dienal **(2)** zu identifizieren¹¹. Der Aldehyd „Bombykal“ **(2)** ist mit ca. 7 % in den Hinterleibsdrüsen (*sacculi laterales*) der Weibchen enthalten. Abbildung 1.2 zeigt die beiden Pheromonkomponenten.

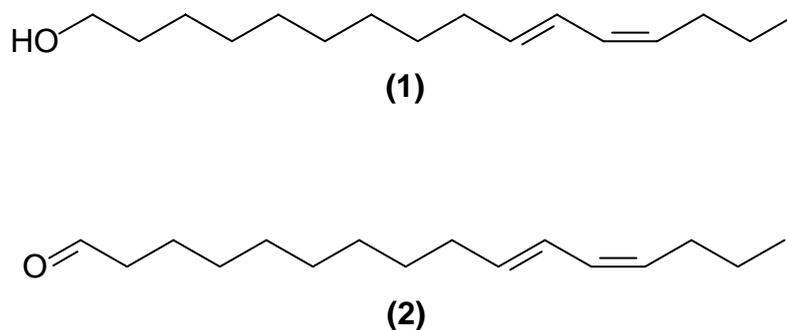


Abbildung 1.2 Bombykol **(1)** und Bombykal **(2)** aus dem weiblichen Seidenspinner *B. mori*

Dieses Beispiel zeigt, dass kleine Veränderungen in der Zusammensetzung eines Duftgemisches die Attraktivität auf die entsprechende Spezies entscheidend verändern können. Eine möglichst detaillierte Aufklärung der biologisch aktiven Verbindungen, die damit verbundene Identifizierung der absoluten Konfiguration bzw. Geometrie bei Vorhandensein eines oder mehrerer Stereozentren oder Doppelbindungen im Molekül und das Austesten „richtiger“ Mengenverhältnisse der Einzelsubstanzen in einem Bouquet sind daher von größter Bedeutung. So wurden 1977 die zwei Hauptkomponenten 1-Hexanol **(3)** und 2-Ethyl-1,6-dioxaspiro[4.4]nonan **(4)** aus dem Aggregationspheromon des männlichen

Kupferstechers *Pityogenes chalcographus* identifiziert, wobei sich nur die Spirokomponente **(4)** im Feldtest als aktiv erwies, ohne dass die volle Attraktivität erreicht werden konnte¹².

Zehn Jahre später gelang dies mit der Identifizierung einer in Spuren im Aggregationspheromon vorkommenden Komponente: (2*E*,4*Z*)-Deca-2,4-diensäuremethylester **(5)**. Die Zugabe von 5 % des Esters **(5)** zu dem synthetisch hergestellten (2*S*,5*R*)-Isomer des Spiroacetals (*S*,*R*)-**(4)** erhöhte die Attraktivität um ein Vielfaches¹³, während der Ester **(5)** als Einzelkomponente keine biologische Aktivität zeigte. Auch das (2*S*,5*S*)-Enantiomer des Spiroacetals (*S*,*S*)-**(4)** wirkte im Biotest als Einzelkomponente und auch in der Mischung mit dem Ester **(5)** nicht attraktiv¹⁴. Abbildung 1.3 zeigt die biologisch aktiven Komponenten aus *P. chalcographus*.

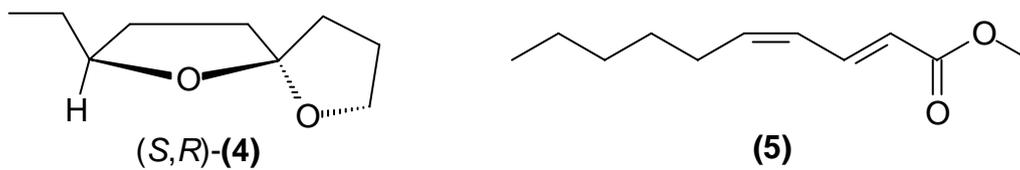


Abbildung 1.3 Biologisch aktive Komponenten aus dem Aggregationspheromon von *P. chalcographus*, (2*S*,5*R*)-2-Ethyl-1,6-dioxaspiro[4.4]nonan (*S*,*R*)-**(4)** und (2*E*,4*Z*)-Deca-2,4-diensäuremethylester **(5)**

Seit der Identifizierung des Bombykols 1959 sind Insekten im Hinblick auf die chemische Kommunikation sicherlich die am besten untersuchten Lebewesen. Das liegt zum einen an der leichten Zugänglichkeit hoher Individuenanzahlen und zum anderen an der vergleichsweise einfachen Präparation des Probenmaterials. Zudem können erste Biotests mit wenig apparativem Aufwand durchgeführt werden: hierzu dienen z. Bsp. bereits Filterpapiere, die mit den zu untersuchenden Substanzen unterschiedlicher Konzentration und Zusammensetzung getränkt sind. Über die Qualität der Anflugtests können dann erste Rückschlüsse hinsichtlich einer potentiellen Lockwirkung der Substanzen gezogen werden.

Semiochemikalien werden nicht nur bei Insekten, sondern u. a. auch bei Spinnentieren, Wirbellosen aus dem marinen und nicht-marinen Bereich, sowie bei höher entwickelten Lebewesen wie Fischen, Wirbeltieren, Säugetieren und sogar beim Menschen diskutiert. Die Durchführung von Biotests wird allerdings erheblich dadurch erschwert, dass je nach Gattung neben den genetisch festgelegten Reaktionsabläufen auch das Lernverhalten eine große Rolle spielt. Abbildung 1.4 zeigt einige Beispiele für Pheromone unterschiedlicher Lebensformen.

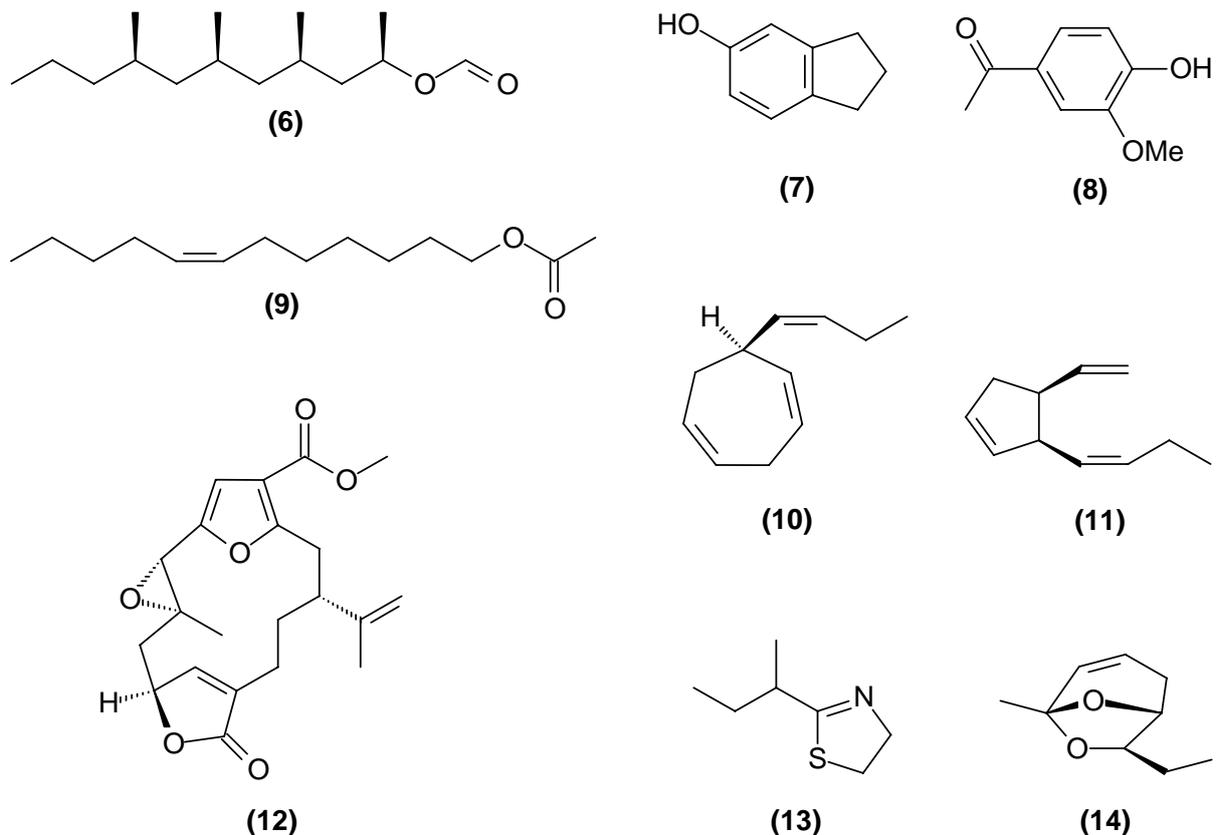


Abbildung 1.4 Pheromone unterschiedlicher Herkunft und Funktion

Lardolure (**6**) wirkt als Aggregationspheromon der Milbe *Lardoglyphus konoi*¹⁵. Nur das durch Synthese hergestellte (1*R*,3*R*,5*R*,7*R*)-Enantiomer zeigte biologische Aktivität¹⁶. Die beiden Phenolderivate (**7**) und (**8**) wurden u. a. in dem Nordamerikanischen Biber *Castor canadensis* gefunden und dienen ihm zur Markierung seines Territoriums¹⁷. (7*Z*)-Dodecenylnacetat (**9**) ist ein Sexualpheromon des afrikanischen Elefanten *Loxodonta africana*¹⁸ und vielen Lepidoptera Arten¹⁹. Die beiden optisch aktiven Kohlenwasserstoffe (**10**) und (**11**) werden von weiblichen Gameten der Braunalge *Cutleria multifida* als

Sexualpheromone an ihre Umgebung abgegeben, von denen die männlichen Geschlechtszellen chemotaktisch angelockt werden²⁰. Das Lacton (**12**) dient den pazifischen Weichkorallen *Sinularia maxima* und *polydactyla* als Abwehrsubstanz gegen Fraßfeinde²¹. Das Dihydrothiazol (**13**) und 3,4-Dihydro-*exo*-brevicommin (**14**) wurden aus dem Urin der männlichen Hausmaus *Mus musculus* isoliert²² und die absolute Konfiguration des Bicyclus (**14**) durch Vergleich mit Synthesesubstanzen zu (1*R*,5*S*,7*R*) aufgeklärt²³, die Substanzen dienen als Lockstoffe und regulieren den Sexual- bzw. Brunstzyklus der Weibchen.

1.2 Perzeption von Pheromonen bei Insekten

Die von den Sendeorganen der betrachteten Spezies abgegebenen Substanzen werden auf der Empfängerseite von den olfaktorischen Zellen registriert, die bei Insekten meist auf den Antennen positioniert sind. Diese Zellen sind mit spezifischen Rezeptoren ausgestattet, die bei Kontakt mit einem Pheromon ein elektrisches Potential auslösen, das einen unmittelbaren Sinnesreiz zur Folge hat. Diese Rezeptorreaktion lässt sich elektrophysiologisch ableiten und quantifizieren. Das Ergebnis ist ein *Elektroantennogramm*²⁴.

Wie die in Kapitel 1.1 vorgestellten Beispiele bereits angedeutet haben, ist die Reaktion der olfaktorischen Zellen hoch spezifisch. Zudem liegt bei den meisten Sexualpheromone produzierenden Insekten ein Antennendimorphismus zwischen Männchen und Weibchen vor. Um die verhaltensmodifizierenden Substanzen aus einem Vielkomponentengemisch zu identifizieren, bedient man sich der gekoppelten gaschromatographisch-elektroantennographischen Detektion (GC-EAD)²⁴. Der schematische Aufbau der hierzu verwendeten Apparatur ist in Abbildung 1.5 abgebildet.

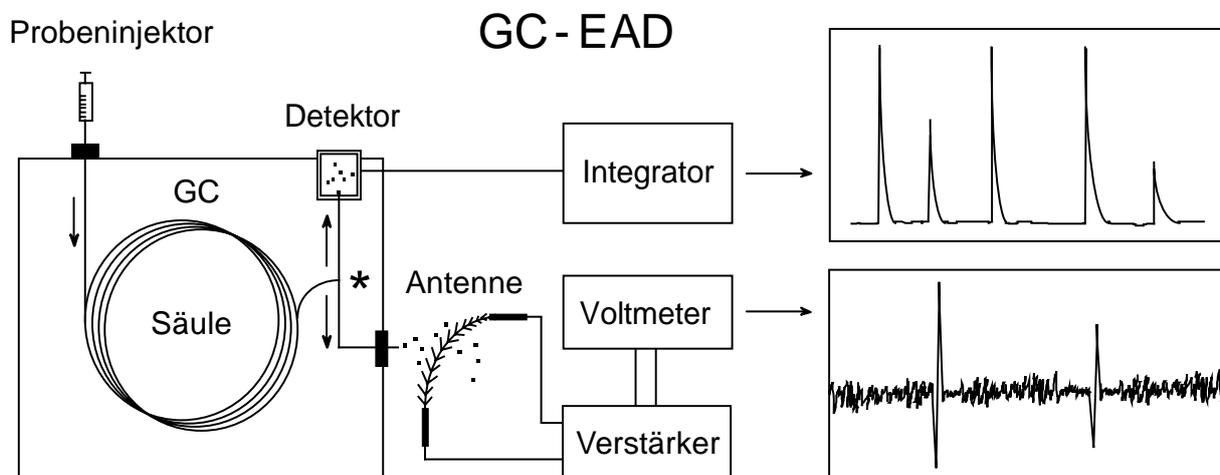


Abbildung 1.5 Schematischer Aufbau eines GC-EAD

Der präparierte Extrakt wird zunächst gaschromatographisch aufgetrennt und der Gasstrom an der mit * gekennzeichneten Position geteilt. An dieser Stelle wird oft noch ein so genanntes *makeup-Gas* (N_2) eingespeist, um einen Druckabfall zu verhindern. Ein Gasstrom wird an einem herkömmlichen FID registriert, und das Signal über einen Integrator in das

Chromatogramm umgewandelt. Der zweite Gasstrom findet seinen Ausgang direkt an der zwischen zwei mit Elektrolytlösung gefüllten Glaskapillaren eingespannten Insektenantenne. Die Kapillaren sind über einen Verstärker mit einem Oszilloskop verbunden, der die Spannung bzw. Spannungsänderung in Abhängigkeit von der Zeit sichtbar darstellt. Eluiert eine aktive Substanz, wird an dieser Stelle ein Spannungsausschlag registriert. Parallel erfolgt die Aufnahme des Gaschromatogramms, was eine genaue Zuordnung einer elektroantennographisch aktiven Verbindung neben weiteren Komponenten aus demselben Extrakt zulässt²⁵.

Zur Feststellung, ob es sich bei den elektroantennographisch aktiven Verbindungen um Pheromone handelt, kann nur in weiterführenden Biotests mit synthetisch hergestellten Vergleichssubstanzen ermittelt werden. Die Identifizierung von biologisch aktiven Komponenten aus Insekten gliedert sich also in folgende Teilabschnitte:

1. Herstellung eines Extraktes des zu untersuchenden Insektes. Hierzu sollten die pheromonproduzierenden Drüsen, sofern vorhanden, präpariert und mit einem leicht verdampfbaren Lösungsmittel extrahiert werden. Die Präparation erfolgt zu einem Zeitpunkt höchster Pheromonproduktion, also im Falle des geschlechtsreifen, jungfräulichen Weibchens möglichst während des „Callings“. Der Extrakt sollte eine hohe Konzentration der biologisch aktiven Komponenten enthalten und keine Kontaminationen durch unsaubere Lösungsmittel oder silikonhaltige Materialien aufweisen.
2. Untersuchung des Extraktes mit der oben beschriebenen Methode im GC-EAD zur Eingrenzung der elektroantennographisch aktiven Substanzen.
3. Mit Hilfe verschiedener Techniken erfolgt die Identifizierung der Strukturen. Geeignete Methoden sind gekoppelte Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC/MS), HPLC oder präparative Gaschromatographie mit anschließender NMR-spektroskopischer Untersuchung und die Anwendung von Derivatisierungstechniken zum Erkennen von funktionellen Gruppen und Doppelbindungen (Acetylierung, Hydrierung, Methylierung, Ozonolyse, Reduktion, Trifluoracetylierung etc.).

4. Darstellung der postulierten Verbindungen durch unabhängige Synthese. Vergleich der Retentionszeiten von Natur- und Syntheseprobe bei einer gaschromatographischen Trennung, gegebenenfalls Trennung an einer chiralen Phase zur Zuordnung von Stereozentren. Vergleich der Massenspektren oder, je nach Methode, der NMR-Spektren.

5. Durchführung von geeigneten Biotests mit den synthetisierten Verbindungen im Labor und im Freiland.

2 Themenstellung

Im Rahmen dieser Arbeit sollten Insekten verschiedener Ordnungen bzw. Familien im Hinblick auf ihre Inhaltsstoffe untersucht werden.

- In die Familie der Gallmücken gehören die hier behandelte Kohldrehherzmücke *Contarinia nasturtii*, die Hirsegallmücke *Contarinia sorghicola* und die Weizengallmücke *Mayetiola destructor*, von denen die leicht flüchtigen Sexualpheromone der Weibchen identifiziert werden sollten.
- Die Rüsselkäferarten *Pseudopiazurus papayanus* und *Sternechus subsignatus* sollten bezüglich ihrer Sexuallockstoffe untersucht werden, dabei galt es bei *S. subsignatus* herauszufinden, ob eine wirtsspezifische Abhängigkeit vom produzierten Pheromonbouquet vorliegt.
- Die Brackwespe *Digonogastra spp.* gehört in die Familie der Hautflügler, *Hymenoptera* und ist der natürlich vorkommende Parasit des Papayaschädling *P. papayanus*. Zoophage Parasiten sind von großem Interesse im natürlichen Pflanzenschutz, weswegen hier die leichtflüchtigen Sexualpheromone von *Digonogastra spp.* identifiziert werden sollten.
- Männliche Exemplare der Prachtbienenart *Euglossinae* zeigen ein kompliziertes Verhalten bezüglich der Territoriumsfindung- und markierung, beim Balzverhalten sowie beim Sammeln von Duftstoffen aus verschiedenen Quellen. Aufgabe in dieser Arbeit war es, durch Identifizierung der Inhaltsstoffe aus differenziert präparierten Labialdrüsen und Hintertibien zur Aufklärung dieses Verhaltens beizutragen.

Die Strukturaufklärung der oben beschriebenen Substanzen aus den genannten Spezies sollte mir Hilfe gekoppelter Gaschromatographie-Massenspektrometrie und Anwendung geeigneter Derivatisierungstechniken durchgeführt werden. Die Verifizierung einer postulierten Struktur sollte anschließend durch synthetische Darstellung von Referenzsubstanzen erfolgen, die im Vergleich mit den natürlich vorkommenden Komponenten hinsichtlich ihres Chromatographie- und Massenspektrometrierhaltens sowie ihrer Aktivität im Biotest die gleiche Wirkung erzielen müssten.

Die Arbeit sollte in Zusammenarbeit mit biologischen Kooperationspartnern aus dem In- und Ausland erfolgen. Diese würden die zu untersuchenden Insekten zur Verfügung stellen und

die Extrakte anfertigen. Zudem sind ihnen die Techniken der GC-EAD und Verhaltenstests vertraut, so dass sie sowohl die von ihnen angefertigten Extrakte, als auch die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen auf biologische Wirksamkeit testen können. Labor- und Feldversuche mit den hier synthetisierten Referenzsubstanzen sowie die Durchführung von Testreihen hinsichtlich der Anwendung verschiedener Applikationsmethoden sollte ebenfalls den biologischen Partnern obliegen.

3 Ausgewählte Gallmücken

3.1 Pheromone bei Zweiflüglern

Die Ordnung der Zweiflügler (*Diptera*) umfasst weltweit ca. 144000 unterschiedliche Spezies, die in 189 Familien unterteilt werden, von denen sich ca. 60000 Arten bei den Mücken (*Nematocera*) und 84000 Arten bei den Fliegen (*Brachycera*) einordnen lassen²⁶. Bei vielen Dipterenarten handelt es sich um bedeutende Nutzpflanzenschädlinge oder Krankheitserreger, weswegen sie im Hinblick auf ihre Pheromone von großem Interesse sein sollten. Tatsächlich sind aber im Gegensatz zu Schmetterlingspheromonen vergleichsweise nur wenige Strukturen bekannt, weswegen sich entsprechende Anwendungen gerade im Pflanzenschutz nur spärlich etablieren konnten.

Die wohl bekannteste Familie aus der Ordnung der *Diptera* ist die der Fruchtfliegen (*Drosophilidae*), da es sich bei einigen dieser Spezies um bedeutende Schädlinge an Kulturpflanzen handelt. In Abbildung 3.1 sind die Sexualpheromone verschiedener Fruchtfliegen gezeigt. Das bicyclische Acetal (**15**) in der dargestellten (*R*)-Konfiguration wirkt attraktiv auf die männliche Olivenfruchtfliege *Bactrocera (Dacus) oleae*, während das (*S*)-Enantiomer eine verhaltensmodifizierende Reaktion bei den Weibchen auslöst²⁷. Das Racemat konnte bereits erfolgreich im Feldtest eingesetzt werden²⁸. Das Vinylpyrazin (**16**) konnte als ein Sexualpheromon der Papayafruchtfliege *Toxotrypana curvicauda* identifiziert werden, produziert wird es von den Männchen²⁹. Die einfach und zweifach ungesättigten Kohlenwasserstoffe (**17**) und (**18**) werden jeweils von den Männchen von *Drosophila virilis*, einem Holzschädling³⁰ und *Drosophila pallidosa*, einem Schädling an Zitrusfrüchten produziert³¹. In männlichen Individuen der mediterranen Fruchtfliege *Ceratitis capitata* wurde u. a. das Alkenol (**19**) gefunden. Es löst in Laborversuchen mit den Weibchen zwar eine verhaltensmodifizierende Reaktion aus, führt aber beim Einsatz in Feldversuchen zu keinen signifikanten Fangraten, was für die Unvollständigkeit des Bouquets spricht³².

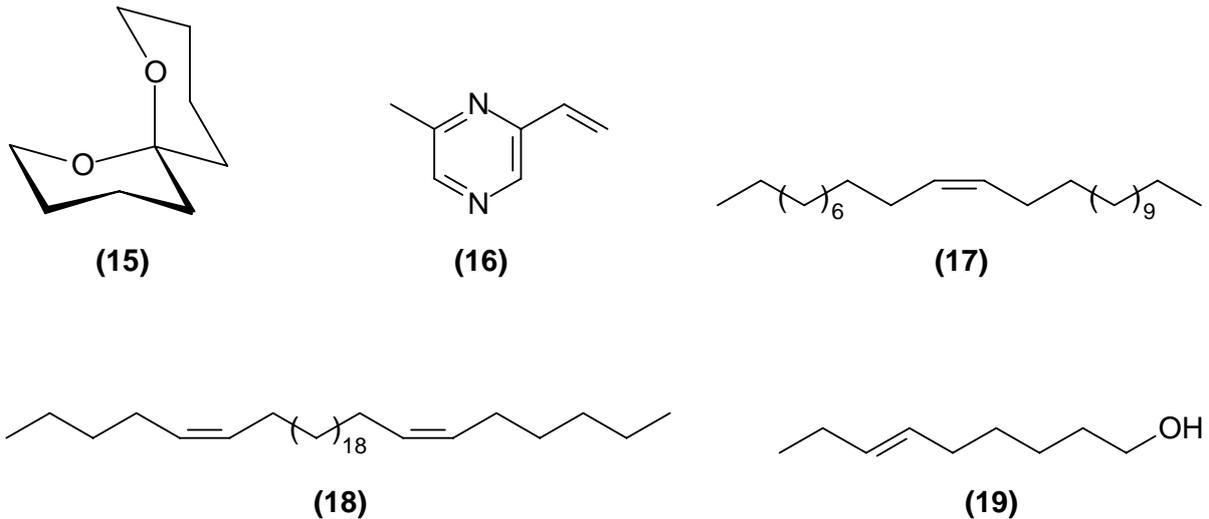


Abbildung 3.1 Strukturen ausgewählter Fruchtfliegenpheromone

Aus der weniger prominenten Familie der Gallmücken (*Cecidomyiidae*) sind nur vereinzelt Pheromonstrukturen bekannt. Weltweit existieren etwa 5000 Arten, von denen ca. 1500 in Europa beschrieben sind. Es handelt sich hierbei um 0.4-6 mm große Individuen mit mückenartigem Habitus, die jedoch nicht zu den Stechmücken gezählt werden.

Erste Beobachtungen dieser Spezies gehen in das Jahr 1922 zurück: W. B. Cartwright observierte ein flugunfähiges Weibchen der Weizengallmücke *Mayetiola destructor*, das Männchen über eine Distanz von mehreren Metern anzulocken vermochte. Daraufhin sammelte er frisch geschlüpfte Weibchen in Drahtkäfige mit klebrigem Untergrund und beobachtete, dass über einen Zeitraum von einigen Tagen eine beträchtliche Anzahl von Männchen die weiblichen Individuen aufsuchten³³. Er beschrieb diesen Sachverhalt als „Sexuelle Attraktion“, fand aber keine Erklärung für diese offensichtliche Stimulation der Männchen, von jungfräulichen Weibchen ausgehend.

M. destructor ist die bekannteste Spezies aus der Familie der Gallmücken und wurde, neben anderen Arten auch in dieser Arbeit hinsichtlich ihrer verhaltensmodifizierenden Inhaltsstoffe untersucht. Viele Gallmückenarten sind bedeutende Nutzpflanzenschädlinge mit hohem Verbreitungsgrad weltweit, weswegen die Isolierung und Identifizierung ihrer Pheromone von großem Interesse ist. Gemeinsam haben alle Arten, dass sie aufgrund ihrer Morphologie nicht in der Lage sind, größere Mengen ihres Lockstoffes zu „archivieren“. Die Produktion und Freisetzung erfolgt also in einem sehr kleinen Zeitfenster während des adulten Lebensstadiums, das je nach Spezies nur 1 Stunde bis maximal 4 Tage andauert³⁴. Das bedeutet, dass sowohl der Zeitpunkt der Extraktpräparation genau gewählt sein muss, als auch

die Probenahme von großen Individuenzahlen gewährleistet sein sollte, da in so kurzer Zeit nur wenig Lockstoff produziert wird.

Trotz dieser Widrigkeiten ist es gelungen, Pheromonbouquets von wenigen Gallmücken aufzuklären. Einige Beispiele sind in Abbildung 3.2 dargestellt, weitere Strukturen über die im Rahmen dieser Arbeit aufgeklärten Sexualpheromone finden sich in den nachfolgenden Kapiteln.

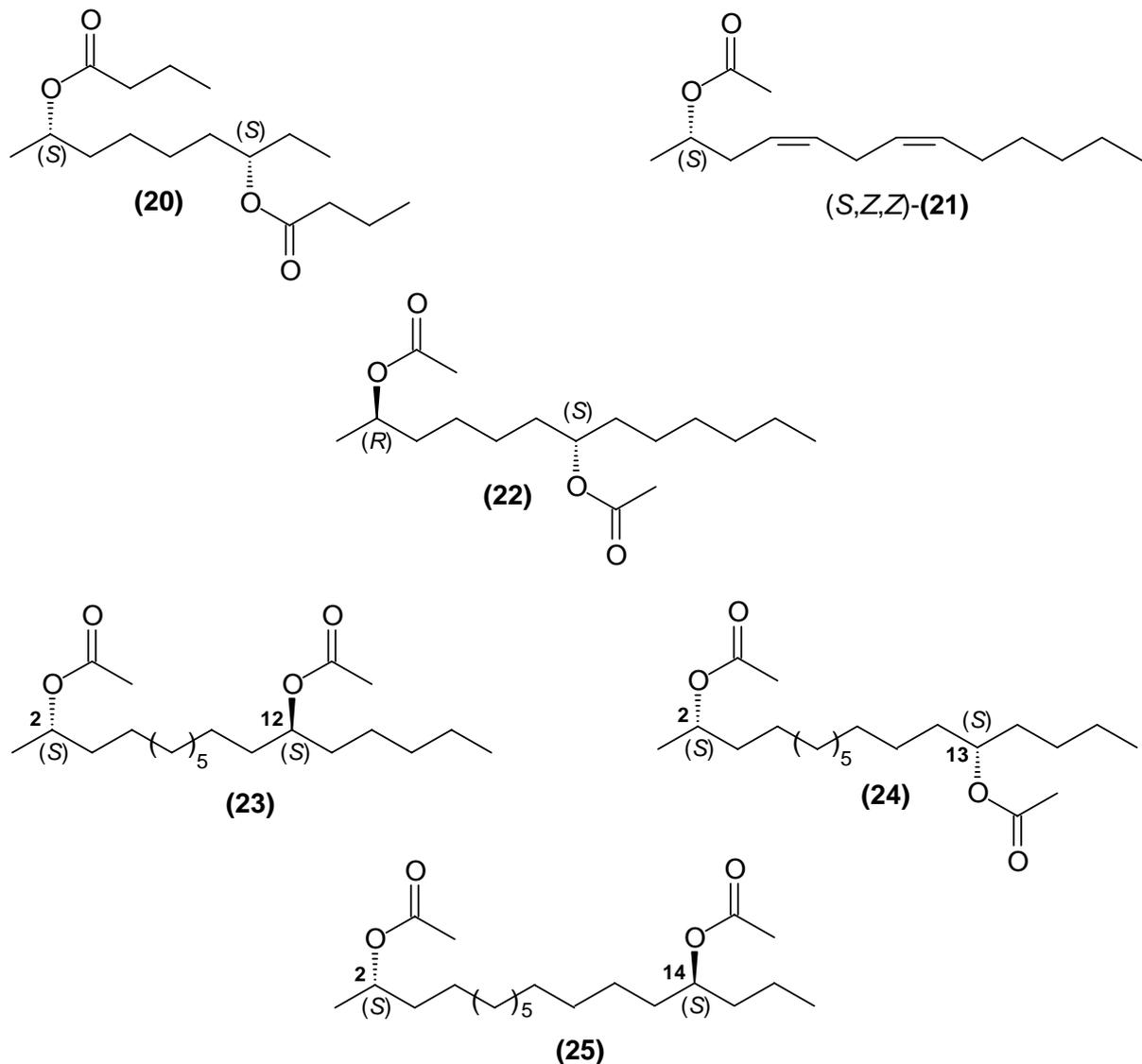


Abbildung 3.2 Pheromonstrukturen ausgewählter Gallmückenarten

Das (2*S*,7*S*)-konfigurierte, asymmetrische Dibutyrat (**20**) mit einer Kettenlänge von C₉ wurde 2000 als Sexualpheromon der weiblichen Weizengallmücke *Sitodiplosis mosellana* identifiziert³⁵. Durch Synthese der vier Diastereomere und anschließendem Biotest konnten die unterschiedlichen Attraktivitäten der einzelnen Verbindungen ermittelt werden. Das (*S,S*)-Enantiomer zeigte die größte Aktivität; ob sich diese durch Zugabe anderer Stereoisomere verändert, wurde bisher noch nicht herausgefunden.

Das 2002 identifizierte (2*S*)-konfigurierte, doppelt ungesättigte Monoacetat (**21**) der Kettenlänge C₁₃ ist das Sexualpheromon des weiblichen Kiefern Schädlings *Contarinia oregonensis*. Es zeigte sich in verschiedenen Biotests, dass nur (2*S*,4*Z*,7*Z*)-2-Acetoxytrideca-4,7-dien (*S,Z,Z*)-(**21**) attraktiv auf die Männchen wirkt, wohingegen sich das Enantiomer sowie die geometrischen Isomere von (**21**) als inaktiv erwiesen³⁶.

Aphidoletes aphidimyza ist eine zoophag lebende Gallmückenart, die schon in kommerziell betriebenen Gewächshäusern als Frassfeind gegen verschiedene Arten von *Aphidien* eingesetzt wird. Es handelt sich hierbei um einen schwer zu züchtenden und daher sehr teuren Nützling^{37,38}, der mit Kenntnis seines seit 2004 identifizierten Sexualpheromons (2*R*,7*S*)-Diacetoxytridecan (**22**) leichter und zuverlässiger verfügbar ist. Die Lockwirkung der vom Weibchen produzierten Komponente ist sehr strukturanfällig: kleinste Mengen anderer Stereoisomere wirken inhibitorisch, so dass mit sehr sauberen Reagentien von > 99 % *ee* gearbeitet werden muss³⁹.

Der weibliche Zedernschädling *Mayetiola thujae* bildet ein Pheromonbouquet aus den drei Diacetaten (**23**), (**24**) und (**25**) der Kettenlängen C₁₇. Auch hier reagieren die Männchen nur auf die (*S,S*)-Enantiomere, Versuche mit anderen Stereoisomeren oder die Zugabe anderer Stereoisomere zu den (*S,S*)-Enantiomeren haben einen inhibitorischen Effekt: die Lockwirkung wird auf ein Minimum reduziert⁴⁰.

Die in Abbildung 3.2 vorgestellten Pheromone und ihre beschriebene Wirkung in Biotests zeigen eindrucksvoll, wie wichtig neben der Strukturidentifizierung biologisch aktiver Komponenten die Aufklärung der absoluten Konfiguration an vorhandenen Stereozentren ist. Um bei der untersuchten Spezies eine der natürlich vorkommenden Zusammensetzung vergleichbare verhaltensmodifizierende Reaktion mit synthetisierten Substanzen hervorzurufen, wird offensichtlich große Reinheit und ein genau aufeinander abgestimmtes Mengenverhältnis bei Mehrkomponentensystemen benötigt.

3.2 *Contarinia nasturtii*

Die Kohldrehherzmücke *Contarinia nasturtii* (KIEFFER) zählt zur Familie der *Cecidomyiidae* aus der Ordnung der *Diptera*. Diese Spezies wurde zum ersten Mal im Jahr 1912 als Schädling an *Brassica oleracea* (Gemüsekohlsorten wie Brokkoli, Blumenkohl, Wirsing, Kohlrabi etc.) beschrieben^{41,42}. Die Weibchen erreichen eine Körpergröße von bis zu 2 mm, ihre Lebenszeit beträgt drei bis fünf Tage. Nach der Verpaarung legt ein Weibchen bis zu 100 Eier in die Spalten der jüngsten Herzblätter der Wirtspflanze ab. Die geschlüpften Maden fressen während 2-3 Wochen an diesem Vegetationskegel und scheiden dabei mit dem Speichel Toxine aus, die zur Gallbildung am Pflanzengewebe führen. Die Schotenbildung wird erheblich beeinträchtigt oder unterbleibt gänzlich⁴³. Die Verpuppung erfolgt im Boden, von wo aus die nächste Generation nach einigen Tagen schlüpft. Es gibt fünf Generationen pro Jahr, bevor die Mücken als Maden im Boden überwintern. Die erste Generation schlüpft Anfang Mai. In Europa kommt es aufgrund des Schädlingsbefalls zu Ernteeinbussen von bis zu 25 %⁴⁴, in Canada wird diese Spezies bereits als „Quarantäneschädling“ behandelt⁴⁵, der mit Insektiziden nicht zu bekämpfen ist, weil der Schaden erst lange nach einem Befall sichtbar wird. Durch detailliertes Monitoring dieser Gallmückenart könnte es möglich sein, den genauen Zeitpunkt der Verpaarung zu ermitteln und Insektizide entsprechend zeitoptimiert aufzubringen. Ein solches phromonbasiertes Monitoring ist bereits bei *Sitodiplosis mosellana*³⁵ und *Contarinia oregonesis*³⁶, sowie der verwandten Erbsengallmücke *Contarinia pisi* erfolgreich zum Einsatz gekommen^{46,47}. Hier wurden jeweils Ovipositoren-Extrakte von Weibchen während der Calling-Phase hergestellt und diese im GC-EAD an einer männlichen Antenne getestet. Die aktiven Komponenten konnten anschließend gaschromatographisch-massenspektrometrisch identifiziert und nach entsprechender Synthese verifiziert werden. Abbildung 3.3 zeigt das biologisch aktive Bouquet aus *C. pisi* Weibchen.

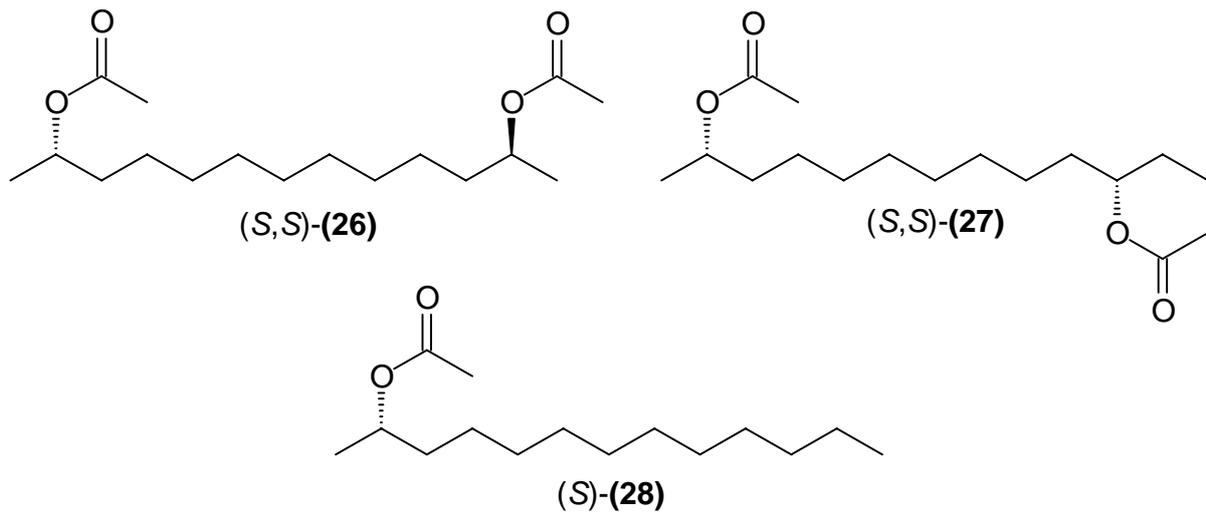


Abbildung 3.3 Biologisch aktive Komponenten aus *C. pisi*

Zur Identifizierung der biologisch aktiven Komponenten aus *C. nasturtii* wurde analog verfahren. In Abbildung 3.4 sind die Elektroantennogramme von zwei Antennen männlicher *C. nasturtii* dargestellt. Das Experiment wurde mit einem Ovipositoren-Extrakt durchgeführt, der während der Calling-Phase jungfräulicher Weibchen präpariert worden war.

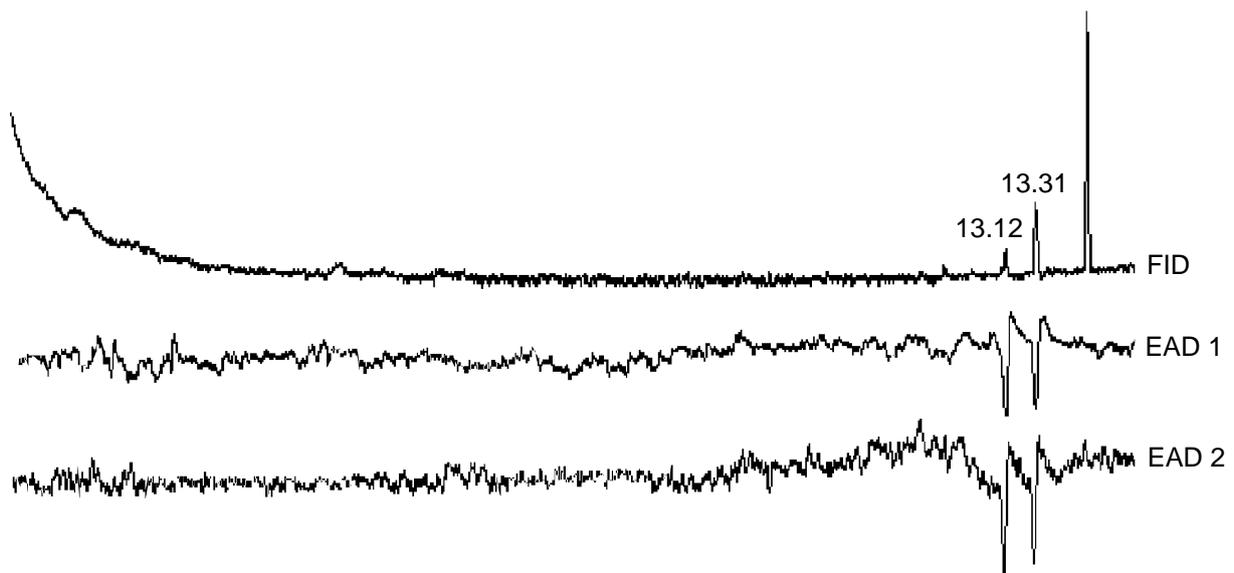


Abbildung 3.4 FID eines Hexan-Extraktes von 30 Ovipositoren weiblicher *C. nasturtii* und Elektroantennogramme von zwei männlichen Antennen, die aktiven Komponenten eluieren nach 13.12 und 13.31 min

Derselbe Hexanextrakt wurde anschließend gaschromatographisch-massenspektrometrisch analysiert. In Abbildung 3.5 ist ein Ausschnitt aus dem Chromatogramm abgebildet. Aufgrund der biogenetischen Verwandtschaft von *C. pisi* und *C. nasturtii* wurden die Massenspektren der Verbindungen hinsichtlich ihrer Strukturmerkmale untersucht, die sich aus den charakteristischen Fragmentierungen der bekannten Sexualpheromone von *C. pisi* ableiten ließen. Die Vorgehensweise bei der Strukturaufklärung wurde bereits in einer früheren Arbeit ausgeführt⁴⁸ und wird dementsprechend hier an Hand der massenspektrometrischen Fragmentierung nur noch einmal kurz graphisch dargestellt. In Abbildung 3.5 sind die Signale der beiden EAD-aktiven Substanzen in dem untersuchten Hexanextrakt entsprechend vergrößert dargestellt; die Massenspektren und einige charakteristische Fragmentierungen sind in Abbildung 3.6 und Abbildung 3.7 gezeigt. Ausschlaggebend für die Identifizierung beider Strukturen waren die übereinstimmenden Fragmente m/z 43, m/z 61, m/z 87, m/z 103 und m/z 152. Die Ionen m/z 43 und m/z 61 lieferten den Hinweis, dass es sich bei den Verbindungen um Acetate handeln könnte. Das Fragment m/z 103, gebildet durch protoniertes Essigsäureanhydrid, ergab die Information, dass in beiden Komponenten je zwei Acetoxygruppen vorhanden sind. Die Zusammensetzung des Ions m/z 152 wurde mit hochauflösender Massenspektrometrie zu $[C_{11}H_{20}]^+$ ermittelt: Es handelt sich hierbei also in beiden Fällen um doppelt ungesättigte, aliphatische Kohlenwasserstoffverbindungen der Kettenlängen C_{11} . In beiden Massenspektren ist ein Ion m/z 87 vertreten, das durch α -Spaltung neben einem an C-2 positionierten sekundären Acetat entsteht. Das in Abbildung 3.6 dargestellte Massenspektrum der Verbindung (**29**) zeigte neben m/z 87 zusätzlich das um 14 Masseneinheiten schwerere Fragment m/z 101 mit vergleichbarer Intensität, was die Lokalisierung der zweiten Acetoxygruppe in Position C-9 zuliess. Das Massenspektrum von Verbindung (**30**) zeigt dieses Fragment nicht, dafür tritt aber das Ion m/z 87 mit höherer Intensität auf. Daraus konnte abgeleitet werden, dass es sich bei dieser Komponente um ein symmetrisches 2,10-Diacetat handelt.

Um die Struktur der postulierten Verbindungen (**29**) und (**30**) zu bestätigen, wurden zunächst die Racemate synthetisiert und die Massenspektren mit denen der natürlich vorkommenden Verbindungen verglichen. In Abbildung 3.8 und Abbildung 3.9 sind die Synthesewege für (*rac*)-2,9-Diacetoxyundecan (**29**) und (*rac*)-2,10-Diacetoxyundecan (**30**) gezeigt.

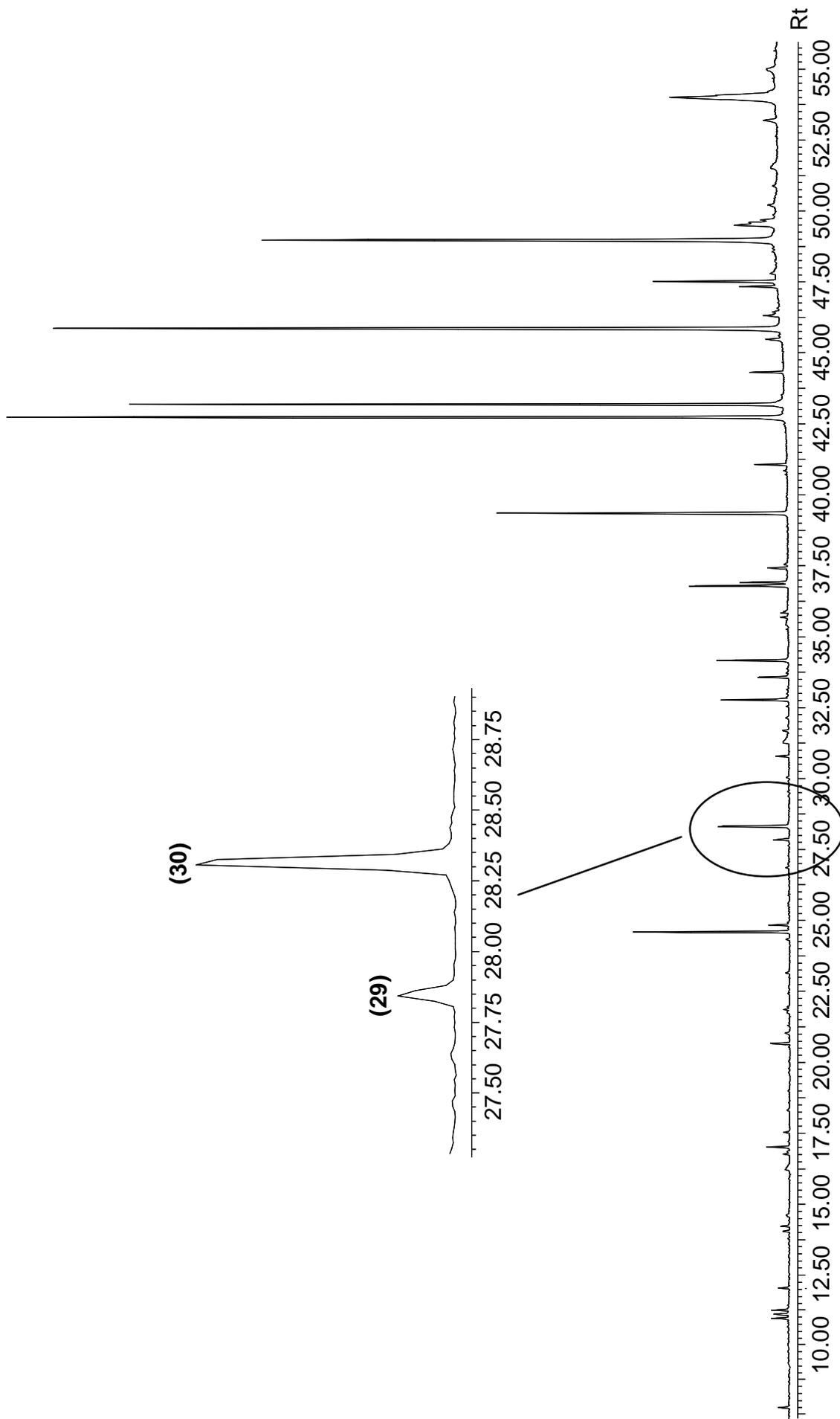


Abbildung 3.5 Ausschnitt aus dem Chromatogramm (TIC) des Hexanextraktes von *C. nasturtii* (30 FE) (Säule: VF-5 / MS, 30 m, 0.25 mm, 0.25 μ m, Temperaturprogramm: 60-3-5-280-30, 1 μ L, 1msl)

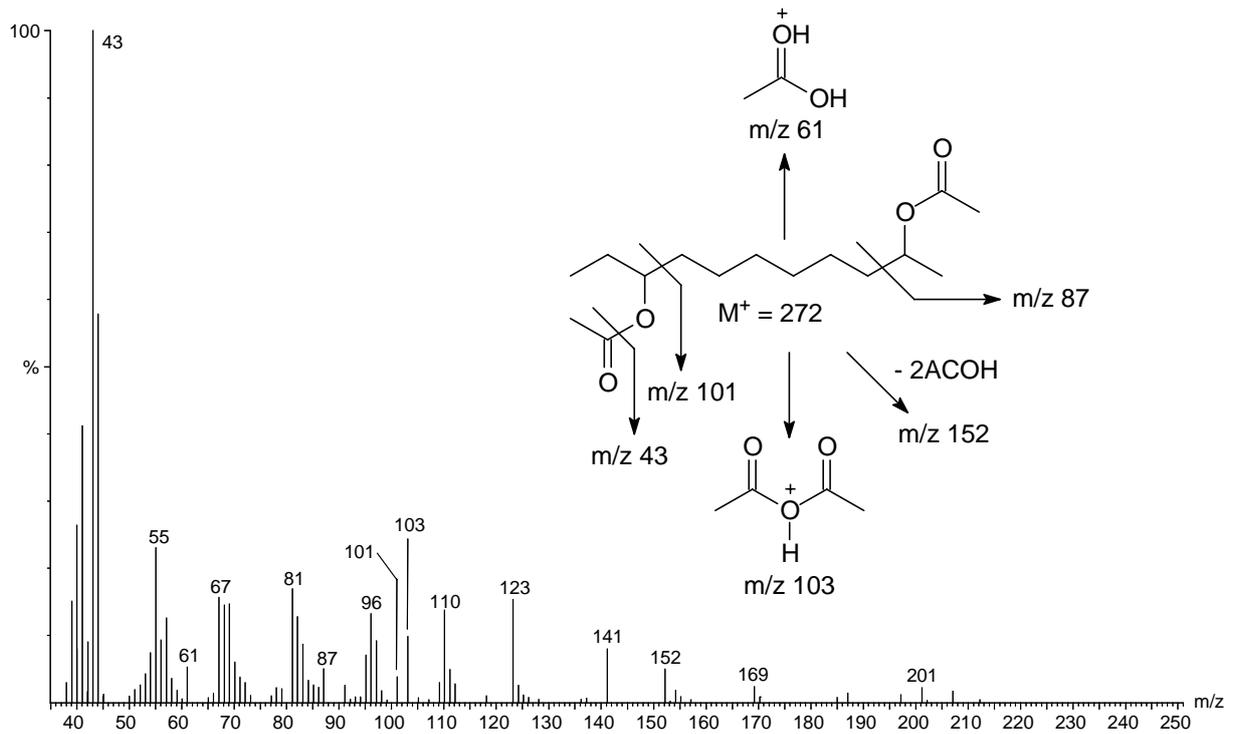


Abbildung 3.6 Massenspektrum der elektroantennographisch aktiven Komponente (*S,S*)-**(29)** aus *C. nasturtii* mit der Darstellung wichtiger Fragmentierungen

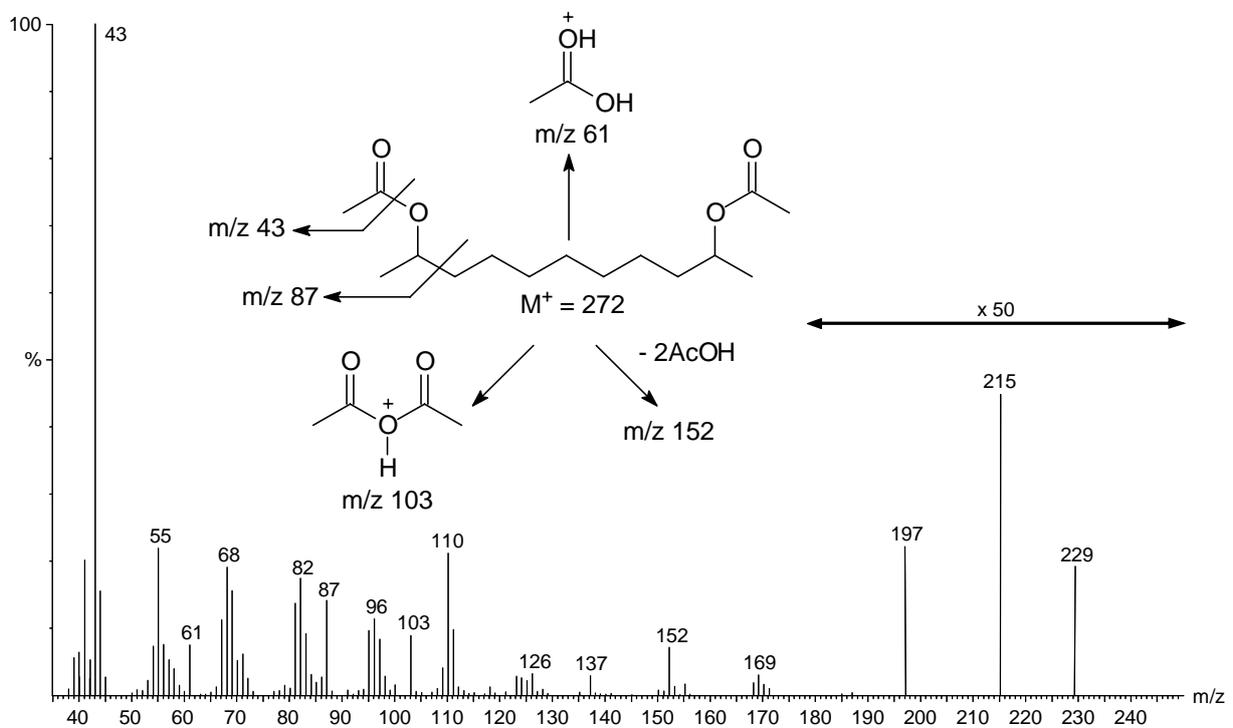


Abbildung 3.7 Massenspektrum der elektroantennographisch aktiven Komponente (*S,S*)-**(30)** aus *C. nasturtii* mit der Darstellung wichtiger Fragmentierungen

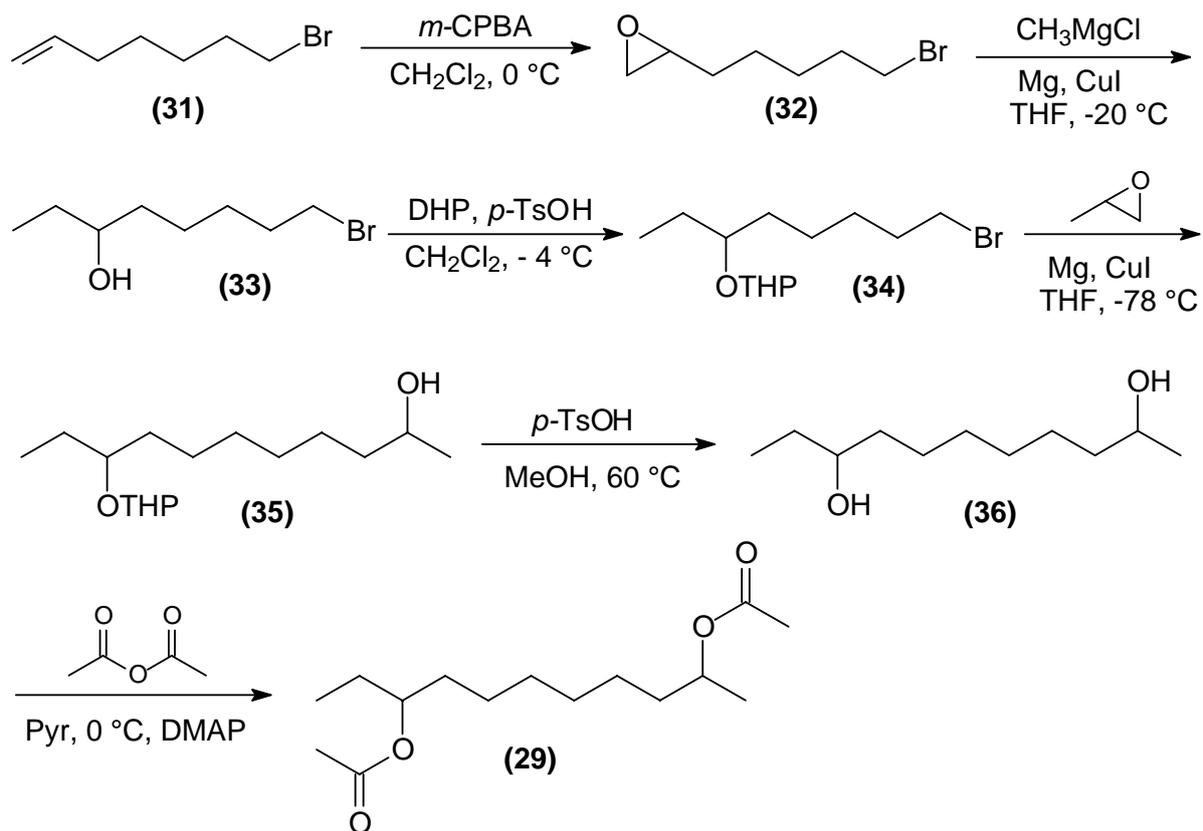


Abbildung 3.8 Synthese von (*rac*)-2,9-Diacetoxyundecan (**29**)

Die Synthese geht von kommerziell erhältlichem 7-Brom-1-hepten (**31**) aus, das mit *meta*-Chlorperbenzoesäure an der Doppelbindung zu 2-(7-Bromoheptyl)-oxiran (**32**) epoxidiert wird⁴⁹. Im nächsten Schritt wird das Epoxid (**32**) mit Methylmagnesiumchlorid zum sekundären Alkohol (**33**) geöffnet und aus diesem anschließend das Acetal (**34**) gebildet. Zur Anknüpfung des Propylenoxids wird die milde Variante der Cuprat-Kupplung gewählt⁵⁰, die im Gegensatz zu einer Grignardreaktion wesentlich selektiver angewendet werden kann und mögliche Nebenreaktionen am Acetal minimiert⁵¹. Das Produkt dieser Reaktion ist der Alkohol (**35**) mit der für das Endprodukt (**29**) erforderlichen Kettenlänge C_{11} . Nach Deblockierung der zweiten Alkoholkomponente zum Diol (**36**) werden beide Hydroxylgruppen basenkatalysiert mit Acetanhydrid zur Zielverbindung (**29**) verestert.

Das symmetrische (*rac*)-2,10-Diacetoxyundecan (**30**) kann sehr einfach in zwei Schritten dargestellt werden.

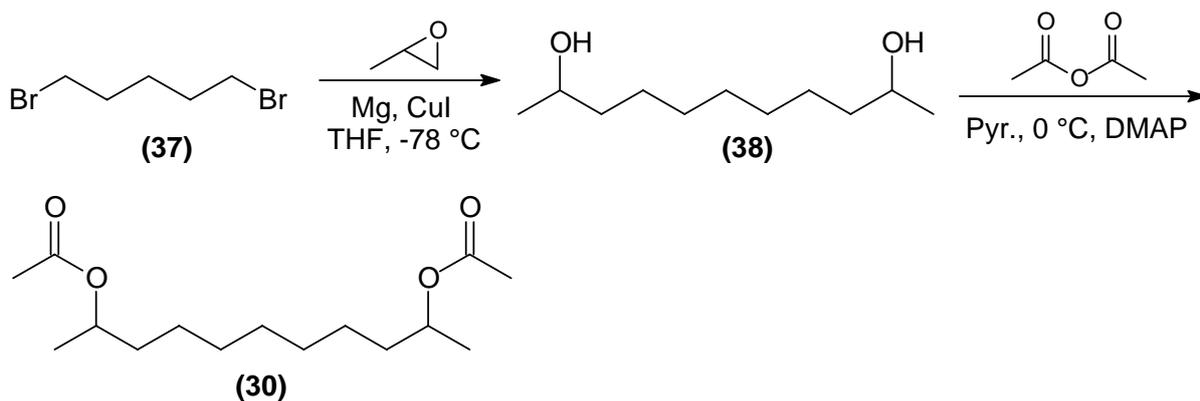


Abbildung 3.9 Synthese von (*rac*)-2,10-Diacetoxyundecan (**30**)

Das Diol (**38**) wird analog den oben beschriebenen Kriterien durch eine Cuprat-Kupplung von 1,5-Dibrompentan (**37**) mit racemischen Propylenoxid erhalten und anschließend basenkatalysiert mit Acetanhydrid zum symmetrischen Diacetat (**30**) verestert. Die Synthese verläuft mit 69 %iger Ausbeute über beide Stufen. In Abbildung 3.10 und Abbildung 3.11 sind die Massenspektren der synthetisch hergestellten Diacetoxyundecane (**29**) und (**30**) im Vergleich mit den natürlich vorkommenden Verbindungen dargestellt. Die vergleichenden Massenspektren bestätigten das Vorliegen eines 2,9- und 2,10-Diacetoxyundecans in *C. nasturtii*. Die synthetisierten Verbindungen zeigten exakt die gleichen Fragmentierungen wie die Naturprodukte.

Die Aufklärung der absoluten Konfiguration der natürlich vorkommenden Verbindungen (**29**) und (**30**) erfolgte durch gaschromatographische Trennung an einer optisch aktiven Phase. Über einen Vergleich der Retentionszeiten von Synthese- und Naturprobe kann bei hinreichender Separation der Enantiomere die Zuordnung des natürlich vorkommenden Enantiomers zu einer Referenzsubstanz erfolgen. Aufgrund der Analogie zwischen den in *C. nasturtii* gefundenen Substanzen und den biologisch aktiven Komponenten aus *C. pisi* wurden zunächst nur die (*S,S*)-Enantiomere beider Diacetate (**29**) und (**30**) hergestellt. Die enantioselektive Synthese von (*2S,9S*)-2,9-Diacetoxyundecan (*S,S*)-(**29**) wurde bereits in einer früheren Arbeit durchgeführt und veröffentlicht⁴⁸, die Reaktionsabfolge ist in Abbildung 3.12 dargestellt.

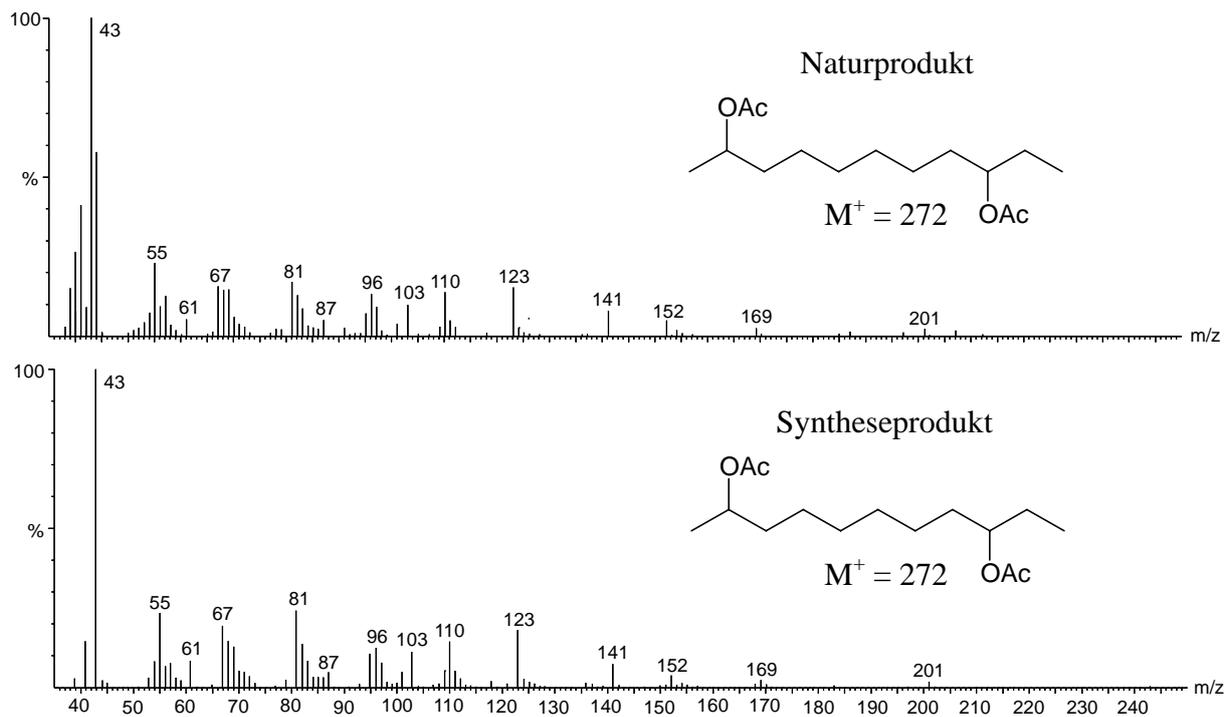


Abbildung 3.10 Vergleich der Massenspektren von (*rac*)-2,9-Diacetoxyundecan (**29**) und dem postulierten 2,9-Diacetoxyundecan aus *C. nasturtii*

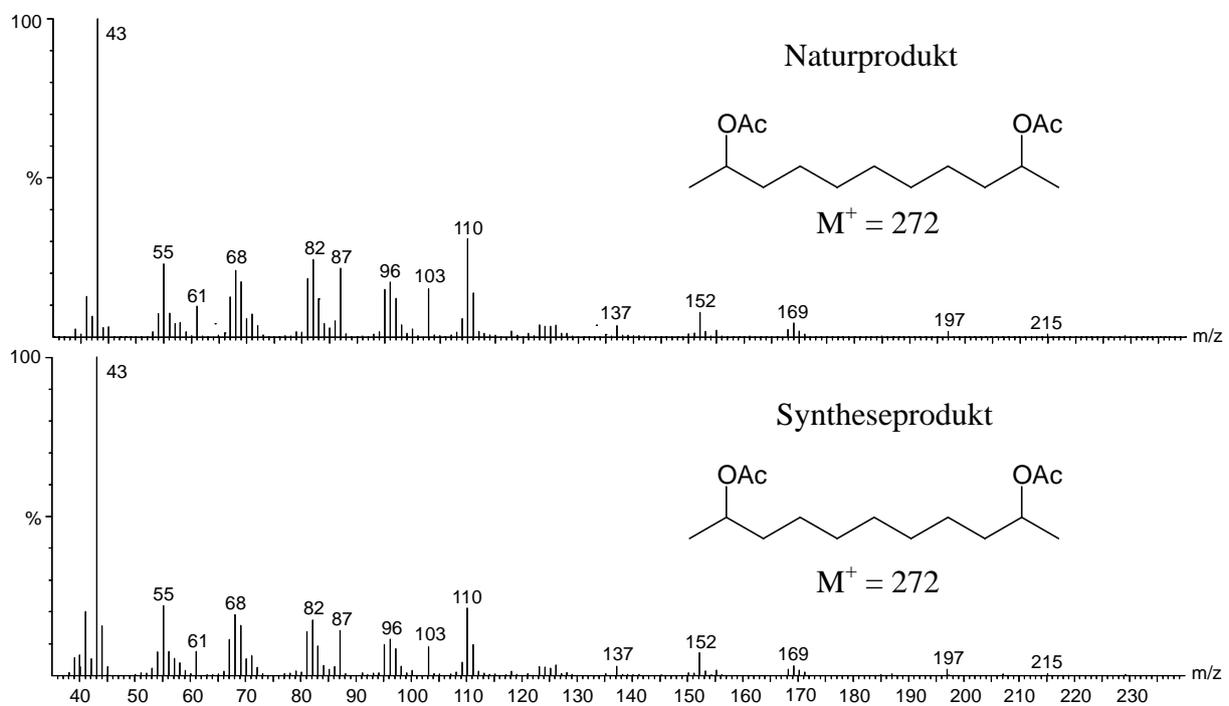


Abbildung 3.11 Vergleich der Massenspektren von (*rac*)-2,10-Diacetoxyundecan (**30**) und dem postulierten 2,10-Diacetoxyundecan aus *C. nasturtii*

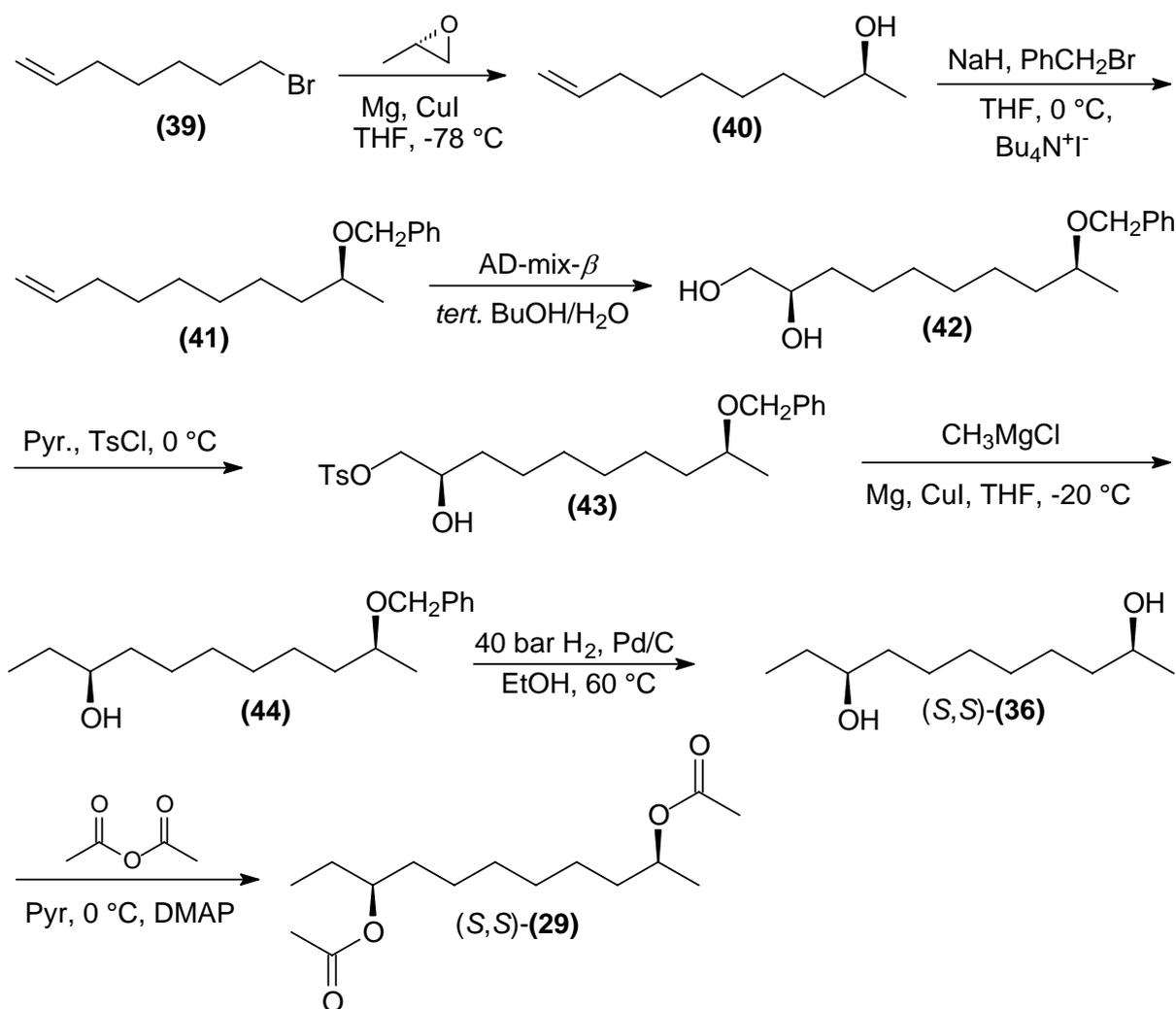


Abbildung 3.12 Literaturbekannte Synthese von (2*S*,9*S*)-2,9-Diacetoxyundecan (*S,S*)-**(29)**

Das Problem dieser Synthese liegt in der Dihydroxylierung des terminalen Alkens **(41)** mit kommerziell erhältlichem AD-mix-β zum Diol **(42)**. Die Reaktion sollte nach Johnson und Sharpless⁵² Stereoselektivitäten von bis zu 99 % garantieren und ist in ihrer Durchführung trivial: Das Edukt wird zusammen mit dem für die im Produkt entsprechend gewünschte Stereochemie erforderlichen AD-mix-α oder -β in wässrigem Medium bis zum Abschluss der Reaktion gerührt⁵³. Nach wiederholten Versuchen mit verschiedenen Chargen AD-mix-β konnte jedoch keine befriedigende Enantioselektivität an C-2 des Diols **(42)** erreicht werden. Die Reaktion führte in allen Fällen zum Racemat. Daher wurde ein neuer Syntheseweg entworfen, der in Abbildung 3.13 dargestellt ist.

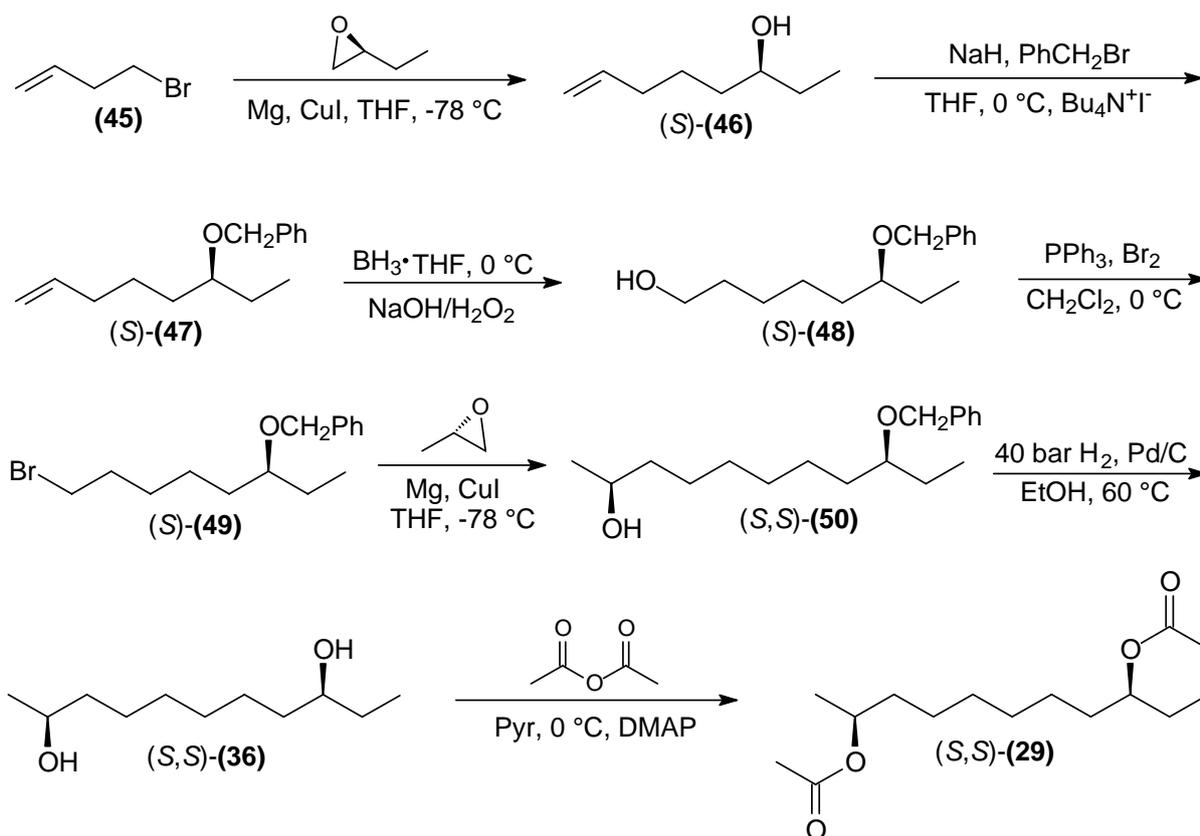


Abbildung 3.13 Neue Synthese von (2*S*,9*S*)-2,9-Diacetoxundecan (*S,S*)-(29)

Dieser Weg bietet gleich im ersten Schritt die Möglichkeit, ein kommerziell erhältliches, enantiomerenreines Reagenz einzusetzen, aus dem nach der Reaktion die für das Endprodukt (*S,S*)-(29) entscheidende Asymmetrie hervorgeht. Aufgrund der hohen Reaktivität des Bromids (45) gelingt die Darstellung des Grignard-Reagenzes gut; im weiteren Verlauf erfolgt die Synthese des Alkohols (*S*)-(46) nach der Methodik einer Cuprat-Kupplung mit einer Ausbeute von 83 %. Um Reaktionen an der Doppelbindung durchführen zu können, wird die Alkoholfunktion mit Benzylbromid zum Benzylether (*S*)-(47) blockiert. Da die Reaktion im stark basischen Milieu durchgeführt wird, bleibt die Doppelbindung an C-7 erhalten. Eine Hydroborierung von (*S*)-(47) führt regioselektiv zum primären Alkohol (*S*)-(48) mit einer Ausbeute von 87 %. Dieser wird im Folgenden mit Triphenylphosphin und Brom mit einer Ausbeute von 79 % zu (*S*)-(49) umgesetzt. Das Bromid (*S*)-(49) stellt das Substrat für die folgende Cuprat-Kupplung mit (*S*)-Propylenoxid dar. Aus dieser Reaktion resultiert der Alkohol (*S,S*)-(50) mit der für das Zielprodukt (*S,S*)-(29) erforderlichen Kettenlänge C_{11} . Das Diol (*S,S*)-(36) entsteht durch hydrogenolytische Abspaltung der Benzylgruppe unter Palladium-Katalyse. Die Reaktion verläuft in quantitativer Ausbeute. Im letzten Schritt wird, wie bereits beschrieben, an beiden Alkoholfunktionen basenkatalysiert

acetyliert. Die so durchgeführten Synthesen ergaben neben den sehr guten präparativen Ausbeuten bei den einzelnen Reaktionen das Produkt mit einem Enantiomerenüberschuss von 98 %.

Die Synthese des symmetrischen (2*S*,10*S*)-2,10-Diacetoxyundecans (*S,S*)-**(30)** wird analog des in Abbildung 3.9 dargestellten Weges durchgeführt. Anstelle des dort eingesetzten racemischen Propylenoxides wird jedoch (*S*)-Propylenoxid verwendet. Die Acetylierung zum Endprodukt (*S,S*)-**(30)** erfolgt basenkatalysiert mit Acetanhydrid. Die Darstellung der Zielverbindung ist in Abbildung 3.14 gezeigt.

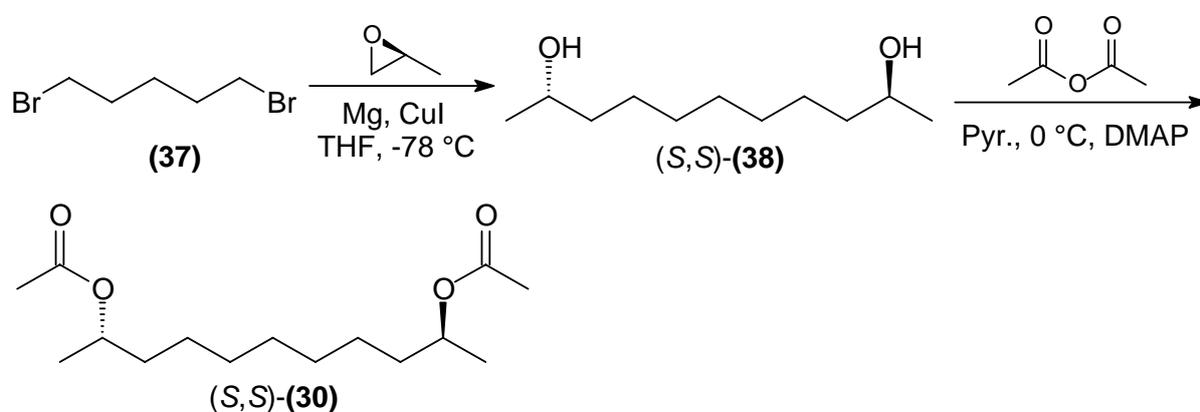


Abbildung 3.14 Synthese von (2*S*,10*S*)-2,10-Diacetoxyundecan (*S,S*)-**(30)**

Nach erfolgreicher Synthese der Racemate und der (*S,S*)-Enantiomere von **(29)** und **(30)** wurden sowohl die synthetischen Komponenten, als auch die Naturprobe an einer optisch aktiven stationären Phase gaschromatographisch untersucht und massenspektrometrisch zugeordnet. Abbildung 3.15 und Abbildung 3.16 zeigen jeweils die relevanten Ausschnitte aus den Chromatogrammen, des Racemates und des jeweiligen (*S,S*)-Enantiomers.

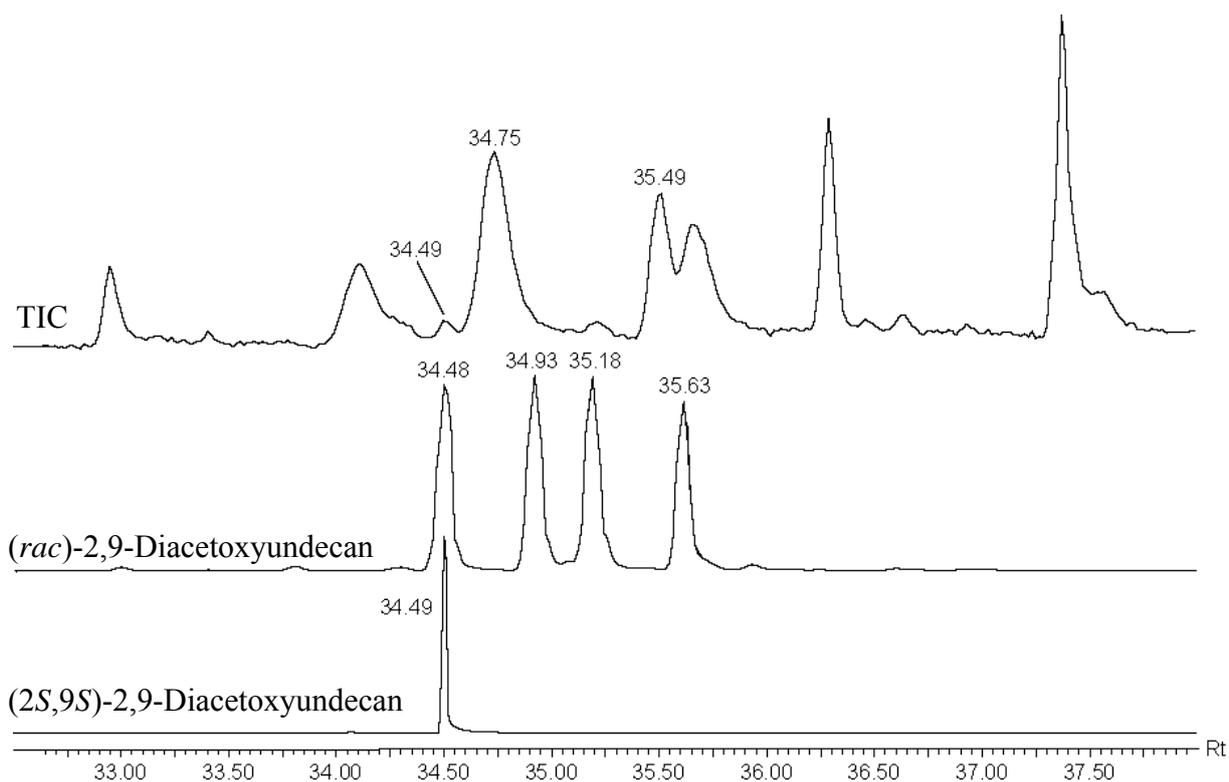


Abbildung 3.15 Ausschnitt aus dem Chromatogramm (TIC) des Hexanextraktes von *C. nasturtii* Weibchen im Vergleich mit *(rac)*-2,9-Diacetoxyundecan (**29**) und *(2S,9S)*-2,9-Diacetoxyundecan (*S,S*)-(**29**) (Säule: Hydrodex- β -6-TBDM, 25 m, 0.25 mm, T.-programm: 80-3-3-180-30, 1 μ L, 1msl)

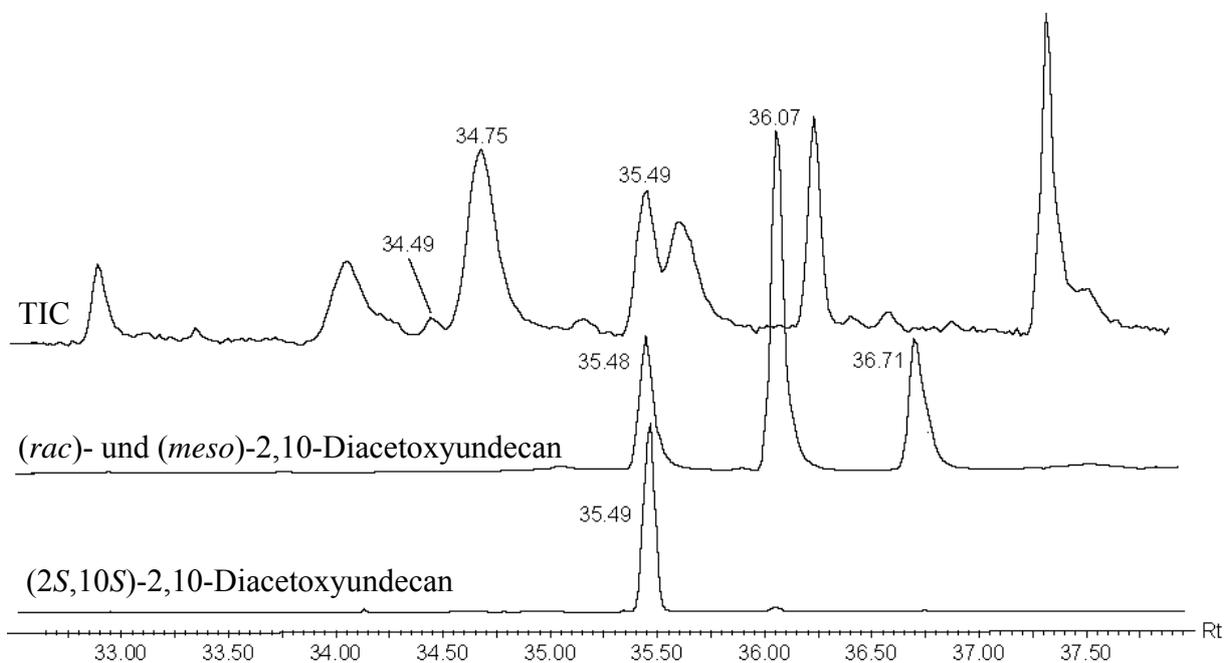


Abbildung 3.16 Ausschnitt aus dem Chromatogramm (TIC) des Hexanextraktes von *C. nasturtii* Weibchen im Vergleich mit *(rac)*-2,10-Diacetoxyundecan (**30**) und *(2S,10S)*-2,10-Diacetoxyundecan (*S,S*)-(**30**) (Säule: Hydrodex- β -6-TBDM, 25 m, 0.25 mm, T.-programm: 80-3-3-180-30, 1 μ L, 1msl)

Aus den Chromatogrammen geht hervor, dass jeweils das (2*S*,9*S*)- und das (2*S*,10*S*)-Diacetoxyundecan, (*S,S*)-(29) und (*S,S*)-(30) in der Naturprobe enthalten ist. Damit gelten die beiden Strukturen als eindeutig identifiziert.

In einem GC-EAD Experiment lösten die synthetisch hergestellten (*S,S*)-Enantiomere der identifizierten Diacetate (29) und (30) ein reproduzierbares Signal an der Antenne eines *C. nasturtii* Männchens aus, wodurch ihre biologische Aktivität nachgewiesen werden konnte. Im nachfolgenden Biotest mit verschiedenen konzentrierten Mischungen aus den beiden Verbindungen reagierten die Männchen jedoch im Vergleich zu dem natürlich produzierten Bouquet eines lockenden Weibchens mit deutlich verminderten Anflugraten. Da auch im GC-EAD mit dem Naturextrakt nur zwei Signale an der Antenne erzeugt wurden, lag die Vermutung nahe, dass es eine dritte Verbindung analog *C. pisi* geben müsste, die als Synergist in geringen Mengen die Lockwirkung der bisher identifizierten Diacetate (*S,S*)-(29) und (*S,S*)-(30) erhöhen könnte. In Anlehnung an das in *C. pisi* nachgewiesene (2*S*)-2-Acetoxytridecan (*S*)-(28) käme ein entsprechendes 2-Acetoxyundecan (51) als eine solche Verbindung in Frage. Zur Darstellung des racemischen Monoacetates (51) wird kommerziell erhältliches (*rac*)-Undecan-2-ol (52) basenkatalysiert mit Acetanhydrid zum (*rac*)-2-Acetoxyundecan (51) verestert. Die Synthese verläuft in quantitativer Ausbeute und ist in Abbildung 3.17 dargestellt.

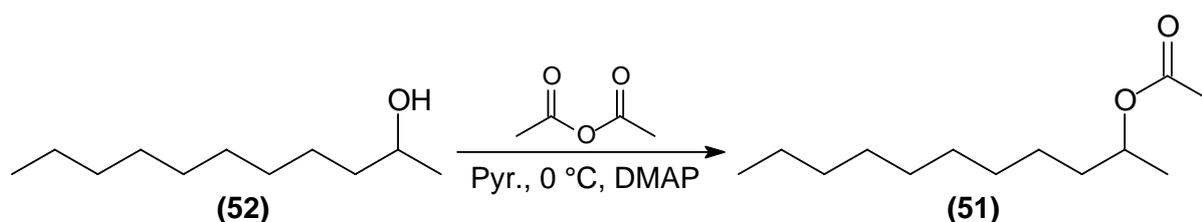


Abbildung 3.17 Synthese von (*rac*)-2-Acetoxyundecan (51)

Nach massenspektrometrischer Untersuchung des synthetisch hergestellten Monoacetates (51) wurde im Totalionenchromatogramm des Naturextraktes in Abbildung 3.5 nach einer entsprechenden Verbindung mit identischem Massenspektrum gesucht. Eine detaillierte Durchsicht ergab leider nicht das gewünschte Ergebnis: Es konnte kein Monoacetat gefunden werden. Da das in *C. pisi* enthaltene (2*S*)-2-Acetoxytridecan (*S*)-(28) ebenfalls nur in sehr geringen Mengen ohne detektierbares FID-Signal enthalten war, wurde enantiomerenreines (2*S*)-2-Acetoxyundecan (*S*)-(51) für einen erneuten Biotest synthetisiert, da die Wirksamkeit

eines Synergisten nur durch Anflugtests ermittelt werden kann. In Abbildung 3.18 ist der Syntheseweg beschrieben. Es wird analog der Darstellung des racemischen Monoacetates (**51**) von dem entsprechenden (*S*)-konfigurierten Undecan-2-ol (*S*)-(**52**) ausgegangen, der zunächst aus 1-Bromooctan (**53**) und (*S*)-Propylenoxid in einer Cuprat-Kupplung hergestellt wird. Die Acetylierung des sekundären Alkohols (*S*)-(**52**) erfolgt, wie oben beschrieben, basenkatalysiert mit Acetanhydrid. Die Zielverbindung (*S*)-(**51**) wird mit einer Ausbeute von 69 % über beide Stufen erhalten.

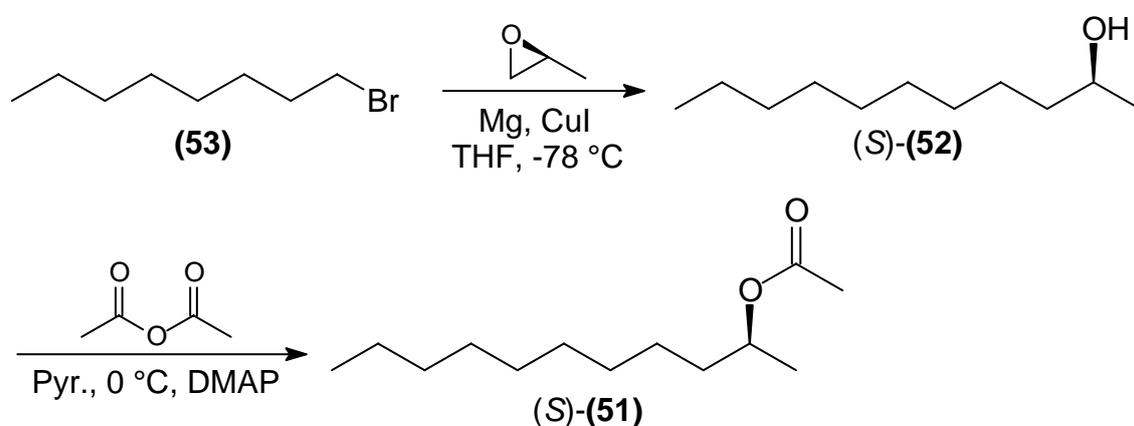


Abbildung 3.18 Synthese von (*2S*)-2-Acetoxyundecan (*S*)-(**51**)

Im Windtunneltest mit den synthetisch hergestellten Verbindungen zeigte sich erst nach Zugabe des (*2S*)-2-Acetoxyundecans (*S*)-(**51**) zu den Diacetaten (*S,S*)-(**29**) und (*S,S*)-(**30**) die volle Attraktivität auf die Männchen. Hierfür wurde zunächst das Flugverhalten der Männchen getestet, indem man Ovipositor-extrakte lockender Weibchen als Duftquelle anbot. Nachdem sich zeigte, dass eine signifikante Anzahl von Männchen die Quelle anflog, wurden zusätzlich verschiedene Zusammensetzungen der drei synthetisch hergestellten Verbindungen getestet. Tabelle 3.1 zeigt das Ergebnis der Studie. In Abbildung 3.19 sind die drei aktiven Bestandteile des Sexualpheromons weiblicher *C. nasturtii* noch einmal dargestellt.

Es wurden pro Versuch mit den drei Komponenten 50 Männchen getestet und pro Versuch mit den Einzelkomponenten 20 Männchen. Dabei wurde das Flugverhalten über die gesamte Strecke des Windtunnels vom Abflug bis zur Landung auf der Duftquelle verfolgt.

Verbindungen in [ng]			max. Anzahl der gefangenen Männchen pro Versuch
(2 <i>S</i> ,9 <i>S</i>)-Diacetoxyundecan	(2 <i>S</i> ,10 <i>S</i>)-Diacetoxyundecan	(2 <i>S</i>)-Acetoxyundecan	
0	0	0	0
0	5	0	0
5	0	0	0
20	5	0	1
5	20	0	8
5	10	0	13
5	10	0.1	44

Tabelle 3.1 Gefangene *C. nasturtii* Männchen mit Gemischen aus (2*S*,9*S*)-Diacetoxyundecan (*S,S*)-(29), (2*S*,10*S*)-Diacetoxyundecan (*S,S*)-(30) und (2*S*)-Acetoxyundecan (*S*)-(51)

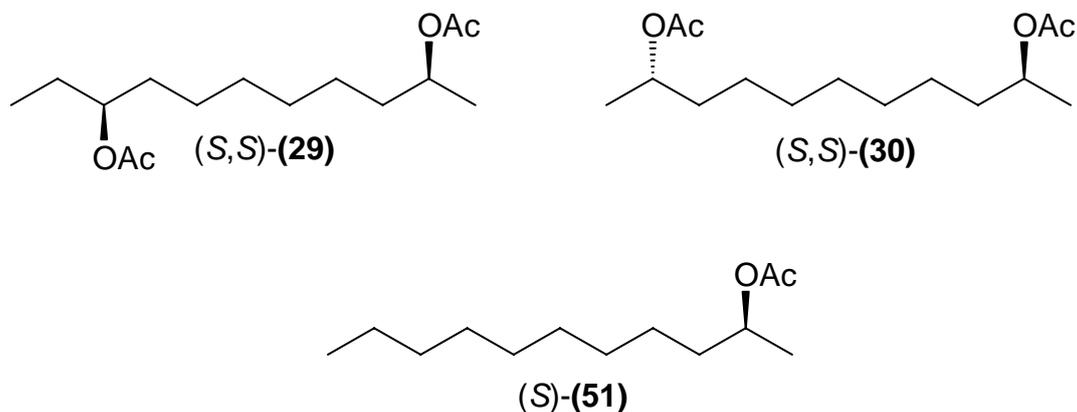


Abbildung 3.19 Strukturen der biologisch aktiven Komponenten aus dem Pheromonbouquet weiblicher *C. nasturtii*

Die in Tabelle 3.1 dargestellten Ergebnisse zeigen deutlich, dass die Zugabe des Monoacetates (*S*)-**(51)** eine entscheidende Rolle spielt, obwohl die Substanz im GC-EAD bei einer männlichen Antenne keine Reaktion hervorruft. Bei einem Mengenverhältnis von 2:1:0.02 [(2*S*,10*S*)-2,10-Diacetoxyundecan (*S,S*)-**(30)** : (2*S*,9*S*)-2,9-Diacetoxyundecan (*S,S*)-**(29)** : (2*S*)-2-Acetoxyundecan (*S*)-**(51)**] konnte die maximale Anzahl der Männchen gefangen werden⁵⁴. Insgesamt 87 % zeigten das entsprechende Flug- und Landeverhalten. Ebenfalls ist der Tabelle zu entnehmen, dass die Einzelkomponenten keine verhaltensmodifizierende Wirkung zeigen und die Konzentrationsverhältnisse offensichtlich von großer Bedeutung sind. Die Wirkung eines Racemates wurde zu diesem Zeitpunkt noch nicht getestet. Experimente mit racemischen Mischungen der Sexualpheromone wurden bei *C. pisi* durchgeführt und ergaben keine vergleichbare biologische Aktivität⁴⁷, weswegen auch bei *C. nasturtii* zunächst nur die (*S*)- bzw. (*S,S*)-konfigurierten Verbindungen getestet wurden. Die Racemate sind im Hinblick auf eine eventuelle kommerzielle Nutzung aufgrund ihrer vergleichsweise niedrigeren Produktionskosten attraktiver als die Enantiomere. Unabhängig von ihrer biologischen Aktivität (anlockend, inaktiv, abschreckend) sollten sie wegen ihrer Präsenz der (*S*)- bzw. (*S,S*)-Enantiomere im Rahmen eines integrierten Pflanzenschutzes als „mating disruptions“ einsetzbar sein.

Das Monoacetat **(51)** konnte in keinem der zur Verfügung gestellten Extrakte detektiert werden. Daher wurde auch die Stereochemie dieser Komponente mit der vorliegenden Methode nicht aufgeklärt. Analog (2*S*)-2-Acetoxytridecan (*S*)-**(28)** bei *C. pisi* kommt (2*S*)-2-Acetoxyundecan (*S*)-**(51)** als stärkerer Synergist in *C. nasturtii* in so kleinen Konzentrationen vor, dass die Verbindung mit den zur Verfügung stehenden modernen analytischen Methoden nicht nachgewiesen werden kann.

3.3 *Contarinia sorghicola*

Ein weiterer Nutzpflanzenschädling aus der Familie der *Cecidomyiidae* ist die Hirsegallmücke *Contarinia sorghicola* (COQUILLET). Diese Spezies ist seit 1920 dokumentiert und wurde zunächst neben ca. 60 weiteren Schädlingen an nahezu allen Hirsearten und verwandten Gräsern als eher unbedeutend angesehen⁵⁵, bis Ende der 60er Jahre in Indien 95 % der gesamten Anbauggebiete befallen wurden⁵⁶. Von diesem Zeitpunkt an erfolgte die weltweite Ausbreitung dieser Art rasant, ohne dass geeignete Bekämpfungsmethoden entwickelt werden konnten. Besonders im Süden der USA und großen Teilen Australiens konnte man der Plage nur mit hohem Pestizideinsatz entgegen, wobei insbesondere DDT und entsprechende Derivate eingesetzt wurden^{57,58}. Untersuchungen mit verschiedenen Hirse Genotypen ergaben, dass *C. sorghicola* durch bisher noch nicht identifizierte Geruchsstoffe und Farben der blühenden Kulturpflanzen angelockt wird, wohingegen einige untersuchte Wildpflanzen keine Attraktivität auf sie ausüben^{59,60}.

Der Lebenszyklus dieser nur 1.3 mm großen Spezies ist besonders kurz. Ein erwachsenes Weibchen legt bis zu 50 Eier in die Blattscheiden der blühenden Hirsepflanze ab, aus denen bereits nach 2-3 Tagen die Larven schlüpfen. Diese sind die eigentlichen Schädlinge der Pflanze, denn sie induzieren durch ihr Fraßverhalten eine Gallbildung am Fruchtknoten, so dass die Bildung der Früchte unterbunden wird. Nach ca. 10 Tagen verpuppen sich die Larven und bringen nach nur weiteren 4-6 Tagen eine neue Generation hervor. Eine Überwinterung der temperatur- und witterungsunempfindlichen Cocons im Erdreich ermöglicht eine frühe erste Generation im darauf folgenden Jahr. Die Lebenszeit einer erwachsenen *C. sorghicola* beträgt nur einen Tag, der ausschließlich zur Fortpflanzung genutzt wird.

Um nun eine möglichst effektive Bekämpfungsstrategie ohne überhöhten Einsatz von Pestiziden zu entwickeln, muss zum einen die genaue Blütezeit der Pflanzen bekannt sein, da es nur während des Blütenstadiums zum Befall kommt, und zum anderen ein detailliertes Monitoring der Schädlinge gewährleistet sein, damit das Ausbringen von Insektiziden möglichst gezielt erfolgen kann. Da auch bei dieser *Contarinia*-Art ein pheromonbasiertes Monitoring sinnvoll erscheint, wurde versucht, entsprechende verhaltensmodifizierende Verbindungen zu identifizieren.

Hierzu wurde zunächst eine Headspace-Probe von adulten *C. sorghicola* Weibchen während des „Callings“ präpariert und ein GC-EAD mit der Antenne eines Männchens aufgenommen. Es ergaben sich zusätzlich zu 7 uneindeutigen Reaktionen zunächst zwei Signale, die in allen durchgeführten Experimenten reproduzierbar waren. Da bisher noch keine Versuche im

Hinblick auf die Identifizierung potentieller Pheromonkomponenten unternommen worden waren, erfolgte nach gaschromatographisch-massenspektrometrischer Untersuchung desselben Extraktes zunächst ein non-target screening auf Verbindungen, die im Massenspektrum besonders charakteristische Fragmentierungen zeigen. Vor dem Hintergrund der bisher erzielten Ergebnisse bei den Pheromonkomponenten von *C. pisi* und *C. nasturtii* wurden im Chromatogramm Ionenspuren der Massen m/z 43 und m/z 87 gelegt, um die Anwesenheit von Verbindungen mit 2-Acetoxystrukturen zu überprüfen. Diejenigen Massenspektren, die beide Fragmente in Kombination enthielten, wurden zu einer genaueren Strukturaufklärung herangezogen. Es konnten zwei Verbindungen gefunden werden, die diesen Voraussetzungen entsprachen. Das Massenspektrum der zweiten Verbindung zeigt neben den genannten Ionen zusätzlich noch die Fragmente m/z 71 und m/z 89, die anschließend ebenfalls als Ionenspuren in das Chromatogramm gelegt wurden. Dabei zeigte sich das Vorhandensein einer dritten Verbindung mit charakteristischem Massenspektrum. In Abbildung 3.20 ist das Totalionenchromatogramm gezeigt. Die entscheidenden Bereiche mit eingefügten Ionenspuren sind vergrößert hervorgehoben. In Abbildung 3.21 ist das Massenspektrum der in Abbildung 3.20 mit 1 bezeichneten Komponente dargestellt. Auffällig ist das besonders intensive Fragment m/z 43, das charakteristisch für zweifach acetylierte Verbindungen ist. Diese Annahme wird durch das Ion m/z 103 bestätigt, das aus protoniertem Essigsäureanhydrid nur dann entsteht, wenn zwei Acetateinheiten im Molekül vorhanden sind⁶¹. Das Fragment m/z 87 resultiert aus einer α -Spaltung neben einem an C-2 positionierten sekundären Acetat. Des Weiteren steht das Fragment m/z 61 für protonierte Essigsäure. Im höheren Massenbereich des Spektrums geben die Ionen m/z 112 und m/z 155 Auskünfte über eine eventuelle Kettenlänge des Diacetates, wobei die Signale aufgrund ihrer geringen Intensität resultierend aus der sehr geringen Konzentration der Verbindung in der Naturprobe nicht sehr zuverlässig sind. Trotzdem wurde, wie schon bei *C. nasturtii* davon ausgegangen, dass es ein Kohlenwasserstoffion geben müsste, das aus der Abspaltung der zwei Acetateinheiten aus dem Molekülion entsteht. Zudem müsste ergänzend ein Fragment mit geringer Intensität vorhanden sein, das durch den Verlust einer Essigsäureeinheit gebildet wird. Wäre m/z 155 ein solches Ion, ergäbe sich das Ion m/z 112 hieraus durch die Abspaltung eines Acyliumions mit m/z 43. Würde aus m/z 155 ein weiteres Essigsäuremolekül abgespalten, ergäbe sich m/z 95, das im Massenspektrum aber nicht charakteristisch ausgeprägt ist. An Stelle dessen ist jedoch ein Fragment m/z 96 signifikant zu sehen. Resultierend aus diesen Annahmen wäre die Molekülmasse der gesuchten Verbindung entweder $M^+ = 215$ oder $M^+ = 216$. Bei Vorliegen eines Molekulargewichtes von $M^+ = 216$

könnte es sich bei dieser Komponente um eine aliphatische Verbindung mit einer Kettenlänge von C_7 handeln, die an zwei Positionen durch Acetateinheiten substituiert ist. Das Fragment m/z 96 stünde dann für Heptadien und entspräche m/z 152 aus den biologisch aktiven Substanzen von *C. nasturtii* (s. Abbildung 3.6 und Abbildung 3.7).

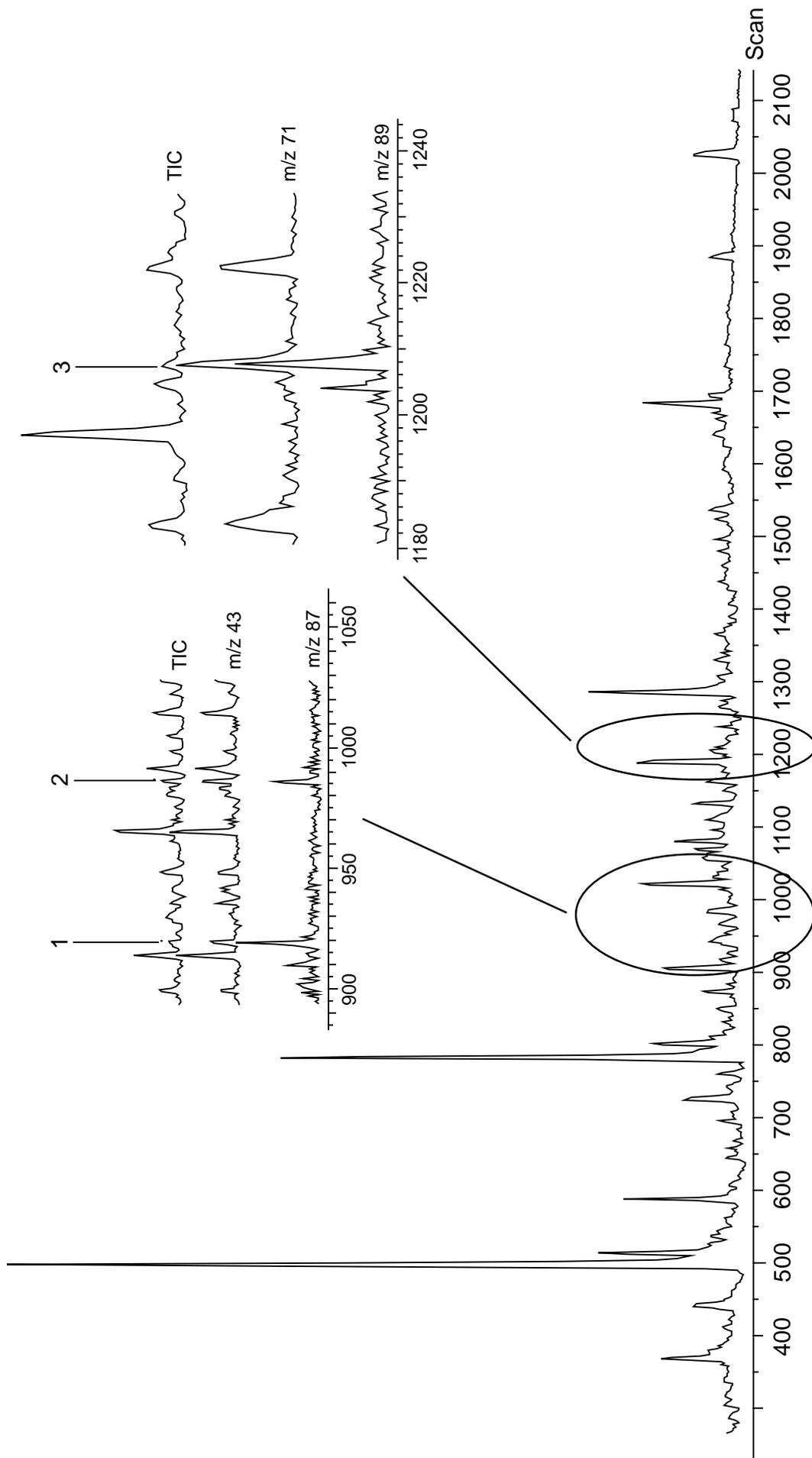


Abbildung 3.20 Ausschnitt aus dem Chromatogramm (TIC) des Hexanextraktes einer Headspace-Probe von weiblichen *C. sorghicola* (50 FE) (Säule: Solgel, 30 m, 0.25 mm, 0.25 μ m, Temperaturprogramm: 60-3-5-210-30, 2 μ L, 1 ms!)

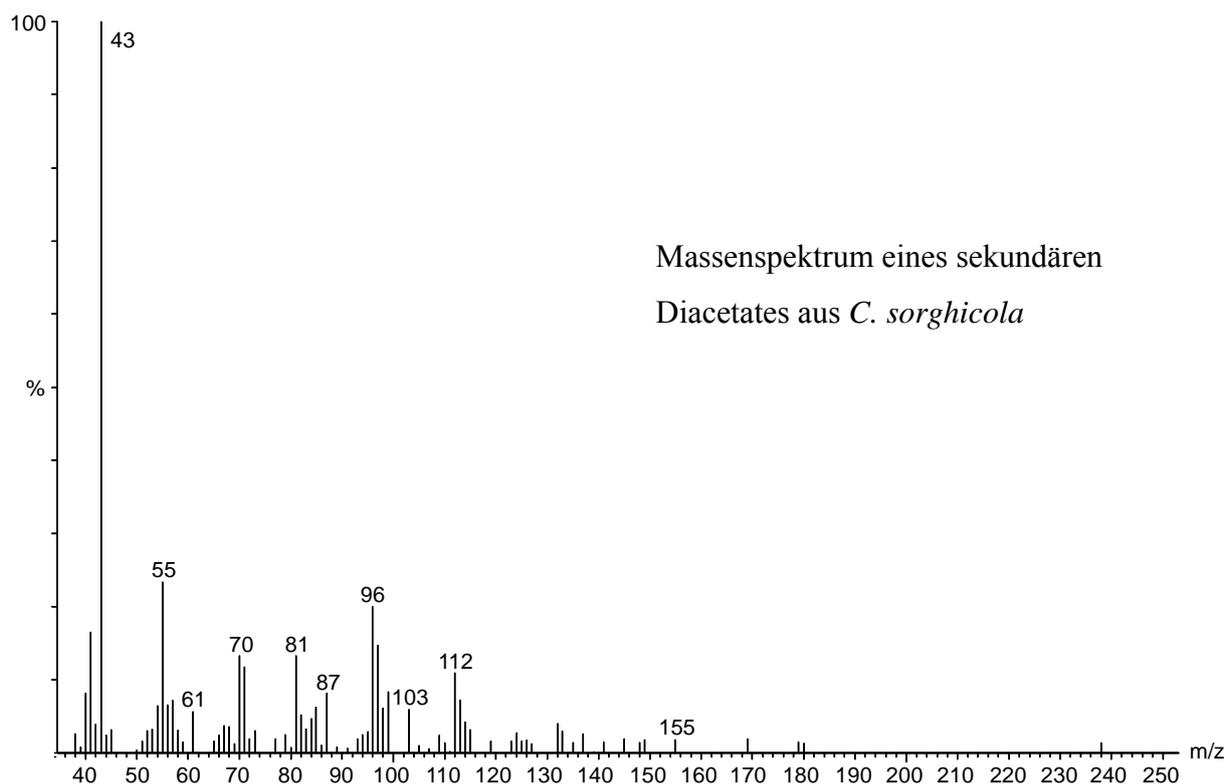


Abbildung 3.21 Massenspektrum der Komponente 1 aus der Headspace-Probe von weiblichen *C. sorghicola*

1998 wurde aus Extrakten von Ovipositoren der Reis-Gallmückenweibchen *Pachytiplosis oryzae* ein 2,6-Diacetoxyheptan (**54**) als elektroantennographisch aktive Verbindung identifiziert⁶² und stereoselektiv synthetisiert. Das (*S,S*)-Enantiomer zeigte im Biotest die größte Aktivität. Um zu überprüfen, ob die Naturprobe von *C. sorghicola* das postulierte 2,6-Diacetoxyheptan (**54**) enthält, wurde eine bereits vorhandene Syntheseprobe gaschromatographisch-massenspektrometrisch untersucht, die Massenspektren von Synthese- und Naturprobe verglichen, sowie die Retentionszeiten abgeglichen. In Abbildung 3.22 sind die Spektren einander gegenübergestellt. Man sieht beim Syntheseprodukt (*S,S*)-(**54**) das aus der Abspaltung von Essigsäure aus dem Molekölion beschriebene Ion m/z 156 und die daraus resultierende Fragmentierung zu m/z 96 durch Abspaltung der zweiten Essigsäureeinheit. Die Schlüsselfragmente m/z 43, m/z 61, m/z 87 und m/z 103 finden sich in beiden Massenspektren etwa mit gleicher Intensität. Ein Vergleich der Retentionszeiten von Synthese- und Naturprodukt ergab den endgültigen Beweis, dass es sich bei der gesuchten Verbindung um ein 2,6-Diacetoxyheptan (**54**) handeln muss, da die Syntheseverbindung exakt zur gleichen Zeit wie das Naturprodukt eluierte. In Abbildung 3.23 sind die entsprechenden Ausschnitte aus den beiden Chromatogrammen dargestellt. Damit galt die Verbindung in ihrer Struktur als identifiziert. Die Bestimmung der absoluten Konfiguration der Verbindung muss

jedoch durch gaschromatographische Trennung an einer optisch aktiven Phase unter Verwendung eines definierten Gemisches synthetischer Stereoisomerer sowie reiner Stereoisomerer erfolgen.

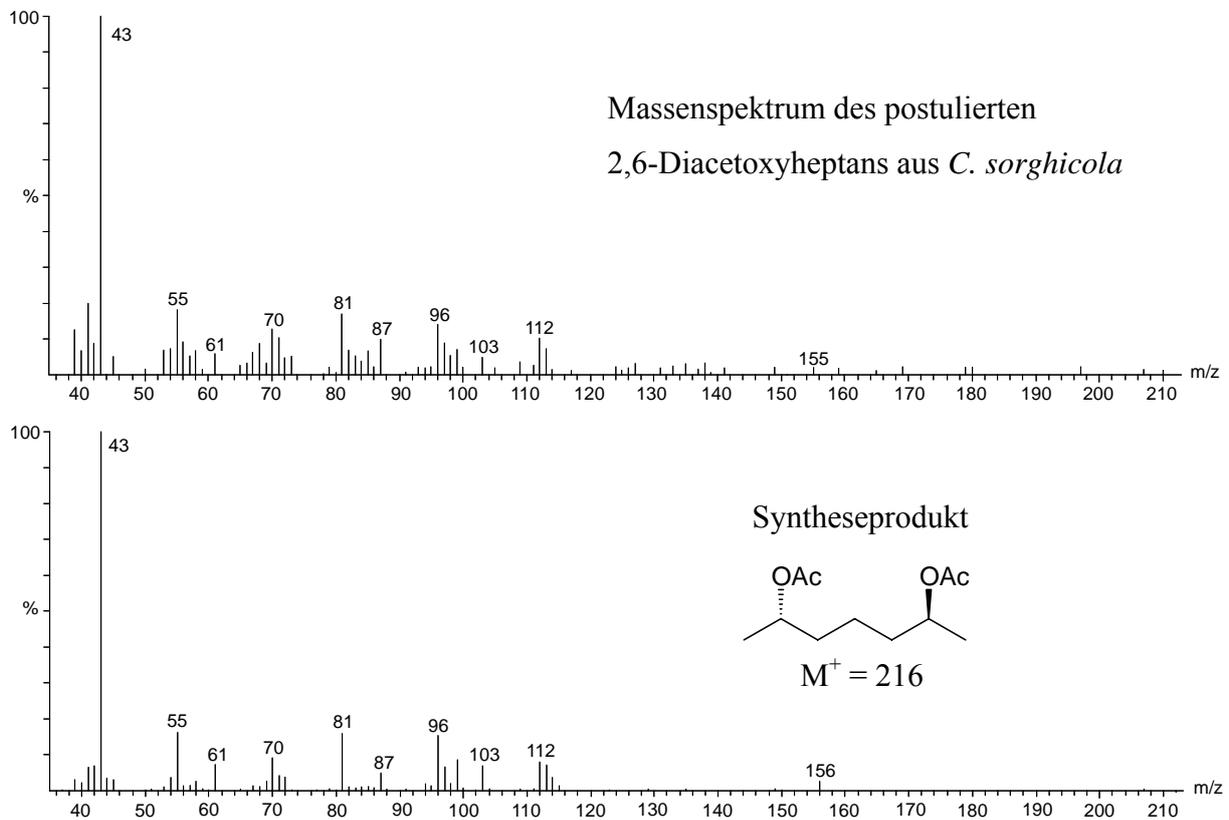


Abbildung 3.22 Vergleich der Massenspektren des postulierten 2,6-Diacetoxyheptans (**54**) aus *C. sorghicola* und synthetisch hergestelltem (2*S*,6*S*)-2,6-Diacetoxyheptan (*S,S*)-(**54**)

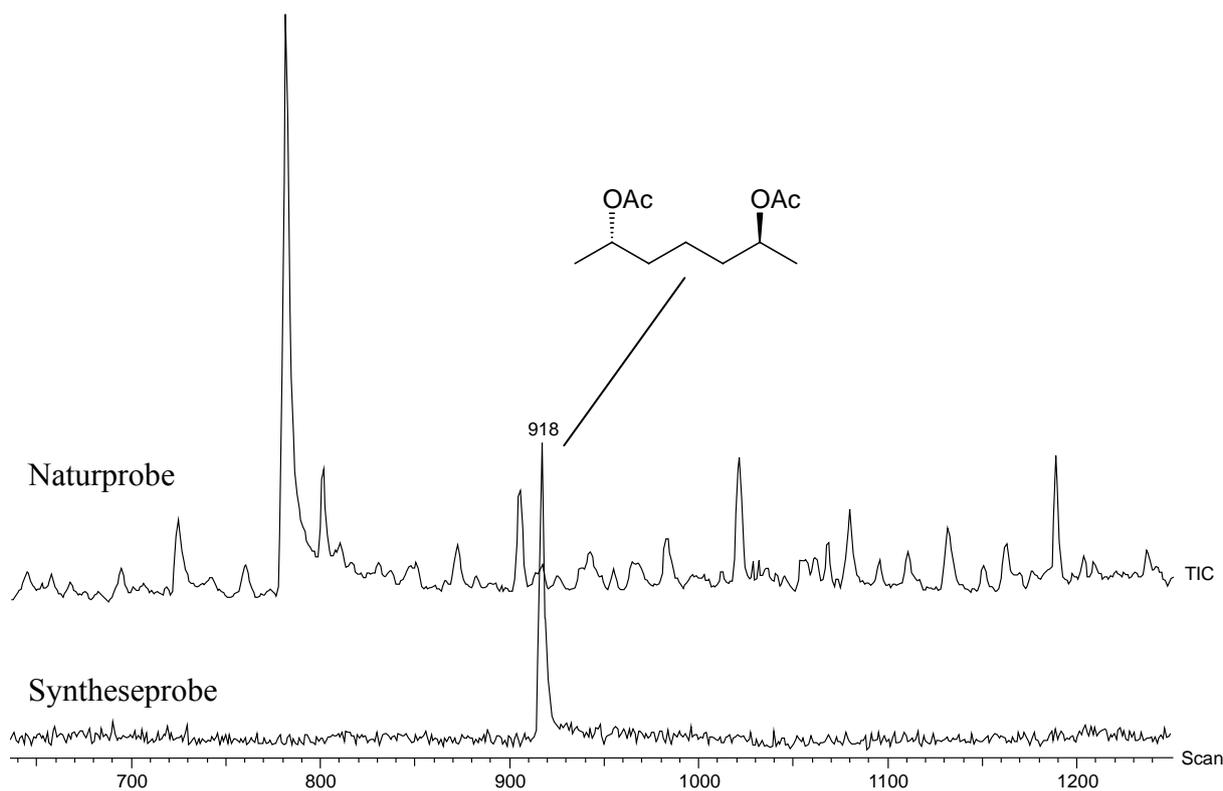


Abbildung 3.23 Ausschnitt aus den Chromatogrammen (TIC) der Naturprobe von *C. sorghicola* und der Syntheseverbindung (2*S*,6*S*)-2,6-Diacetoxyheptan (*S,S*)-(54)

Die zweite Komponente aus dem Extrakt von *C. sorghicola* zeigte das in Abbildung 3.24 dargestellte Massenspektrum. Neben den Fragmenten m/z 43 und m/z 87 (in Abbildung 3.24 der Übersicht halber nicht bezeichnet), die für das Vorliegen eines sekundären Acetates sprechen, ist auch in diesem Spektrum das Ion m/z 61 zu sehen, das, wie oben beschrieben, durch protonierte Essigsäure entsteht. Entspräche das Fragment m/z 96 dem bereits postulierten Kohlenwasserstoffion könnte es sich auch bei dieser Verbindung um ein sekundäres Acetat der Kettenlänge C_7 handeln. Neben dem Basision m/z 43 ist ein Fragment m/z 71 mit vergleichbarer Intensität vorhanden. Betrachtet man m/z 71 als Analogon zu m/z 43 ist es um 28 Masseneinheiten schwerer, was einer Differenz von zwei Methylengruppen entspricht. Würde also bei dieser Verbindung anstelle einer zweiten Acetatfunktion ein sekundäres Butyrat vorliegen, ließe sich das Ion m/z 115 durch α -Spaltung neben diesem Substituenten erklären. Das Analogon zu m/z 61 wäre dann ebenfalls das um 28 Masseneinheiten schwerere, gut erkennbare Ion m/z 89, das aus protonierter Buttersäure resultiert. Im Massenbereich oberhalb von m/z 115 sind die Intensitäten der Ionen nicht mehr aussagekräftig, da die Konzentration der Komponente in der Naturprobe nur sehr gering ist,

und zur gleichen Zeit ein Kohlenwasserstoff eluiert, der das Spektrum überlagert. Läge hier jedoch wie bei dem bereits identifizierten 2,6-Diacetoxyheptan (**54**) eine Verbindung vor, die ebenfalls eine Kettenlänge von C₇ hätte und an Position C-2 die Acetatfunktion besäße, könnte die Verbindung bei zusätzlichem Vorliegen einer sekundären Butyratfunktion eine Molekülmasse von M⁺ = 244 besitzen.

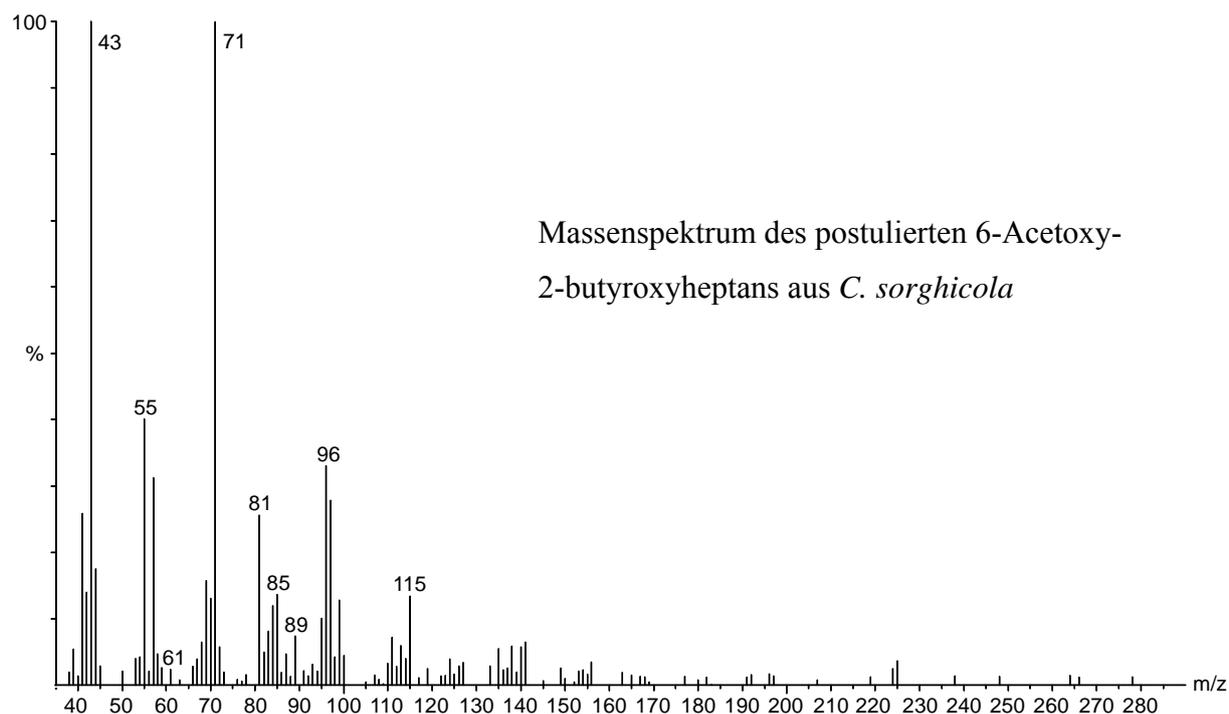


Abbildung 3.24 Massenspektrum der Komponente 2 aus der Headspace-Probe von weiblichen *C. sorghicola*, es wurde ein 6-Acetoxy-2-butyroxyheptan (**55**) postuliert

Durch Synthese dieses postulierten Diesters (**55**) sollte beim Vergleich der Massenspektren zunächst die strukturelle Zusammensetzung bestätigt werden. Durch die stereoselektive Synthese der vier Diastereomere und einer anschließenden enantioselektiven gaschromatographischen Trennung sowohl der Syntheseprouben als auch des Naturextraktes kann die Substanz über einen Abgleich der Retentionszeiten identifiziert werden. In Abbildung 3.25 ist der Syntheseweg exemplarisch für das (*S,S*)-Enantiomer gezeigt.

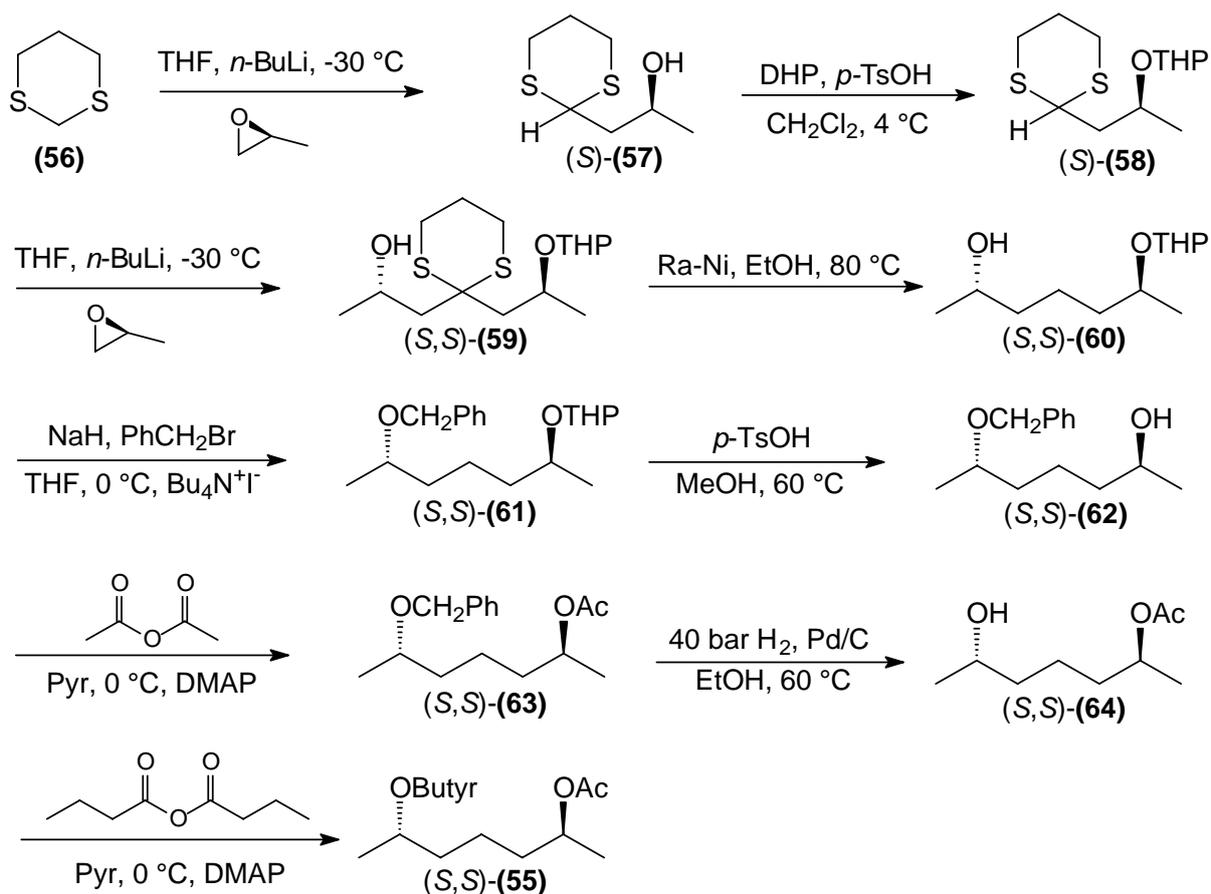


Abbildung 3.25 Synthese von (2*S*,6*S*)-6-Acetoxy-2-butyroxyheptan (S,S)-55), zur Darstellung der anderen Enantiomere wurde entsprechend die Stereochemie des Propylenoxids variiert

Die Darstellung geht von kommerziell erhältlichem 1,3-Dithian (**56**) aus, das an der zentralen Methylengruppe mit *n*-Butyllithium zunächst deprotoniert, und anschließend mit (*S*)-Propylenoxid gekoppelt wird. Die Hydroxylgruppe wird blockiert und das Acetal (*S*)-58 mit einer Ausbeute von 72 % erhalten. Zur Einführung des zweiten Stereozentrums wird erneut an der zentralen Methingruppe mit *n*-Butyllithium deprotoniert und das Anion mit einem weiteren Molekül (*S*)-Propylenoxid gekoppelt. Das Grundgerüst mit der Kettenlänge von C₇ und beiden Stereozentren an C-2 und C-6 ist somit fertig gestellt. Auf diesem Weg können durch Variationen der Stereochemie des eingesetzten Propylenoxids alle Stereoisomere hergestellt werden, da sowohl das (*S*)- als auch das (*R*)-Enantiomer in guten Enantiomerenüberschüssen von > 98 % kommerziell erhältlich sind. Im nächsten Reaktionsschritt wird der Dithianylsubstituent mit Raney-Nickel (50 % Suspension in Wasser) abgespalten. Die Ausbeute über diese beiden Stufen beträgt 71 %. Zur Differenzierung der beiden Hydroxylgruppen wird in (*S,S*)-60 die Alkoholfunktion mit

Benzylbromid verethert. (*S,S*)-**(61)** entsteht (vermutlich aufgrund sterischer Hinderung) nur mit einer Ausbeute von 45 %. Nach säurekatalysierter Spaltung des Acetals (*S,S*)-**(61)** zu (*S,S*)-**(62)** erfolgt die Acetylierung in quantitativer Ausbeute zu (*S,S*)-**(63)**. Da bei dieser Reaktion Essigsäure entsteht, wurde der Umweg über das doppelt blockierte Diol (*S,S*)-**(61)** gewählt, da das Acetal sehr säurelabil ist und während der Reaktion hätte gespalten werden können. Eine selektive Monoacetylierung wäre in dem Fall nicht mehr gewährleistet. Die Deblockierung der Benzyloxygruppe aus (*S,S*)-**(63)** wird hydrogenolytisch unter Palladium-Katalyse durchgeführt. Die Veresterung zur Zielverbindung (*S,S*)-**(55)** wird mit einer Ausbeute von 96 % durchgeführt.

Es wurden alle vier Stereoisomere dieser Verbindung durch den Einsatz der kommerziell erhältlichen (*S*)- und (*R*)-Enantiomere des Propylenoxids hergestellt. Zur Darstellung von (*2R,6S*)-6-Acetoxy-2-butyroxyheptan (*R,S*)-**(55)** und (*2S,6R*)-6-Acetoxy-2-butyroxyheptan (*S,R*)-**(55)** wurde die Reihenfolge der Veresterungsreaktion mit Essig- und Buttersäureanhydrid vertauscht. Der Übersicht halber sind diese Reaktionen nicht in Abbildung 3.25 eingefügt. Im experimentellen Teil der Arbeit, Kapitel 10.3.2, finden sich die daraus hervorgehenden Verbindungen unter den Bezeichnungen **(63A)** und **(64A)**.

Zur Überprüfung der Struktur wurden zunächst die Massenspektren der Synthese- und Naturprobe miteinander verglichen. In Abbildung 3.26 ist das Resultat gezeigt.

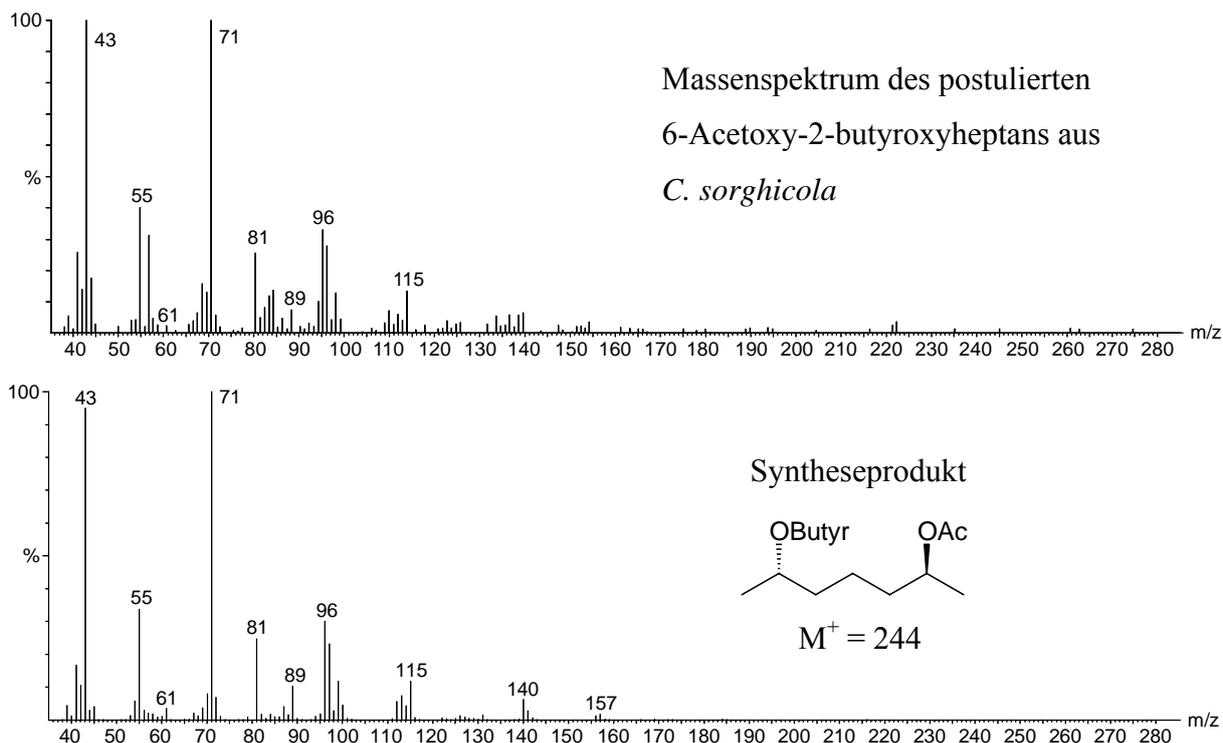


Abbildung 3.26 Vergleich der Massenspektren des postulierten 6-Acetoxy-2-butyroxyheptans (**55**) aus *C. sorghicola* und synthetisch hergestelltem (2*S*,6*S*)-6-Acetoxy-2-butyroxyheptan (*S,S*)-(**55**)

Die Verbindungen zeigen gleiche Massenspektren, im Spektrum der Naturprobe sind allerdings einige zusätzliche Ionen geringer Intensität vorhanden, die in der Syntheseprobe fehlen. Das könnte daran liegen, dass die Konzentration der Naturprobe sehr gering ist, und deswegen Hintergrundionen eher zu sehen sind. In Abbildung 3.27 ist ein mögliches Fragmentierungsschema der Verbindung gezeigt. Die dargestellten Ionen sind nicht durch hoch aufgelöste Massenspektrometrie bewiesen worden. Ein Vergleich der Retentionszeiten der Synthesesubstanz und der Naturprobe durch gaschromatographische Trennung konnte bisher nicht durchgeführt werden, da keine Naturprobe vorhanden war. Aus dem in Abbildung 3.26 gezeigten Vergleich der Massenspektren kann die Struktur nicht eindeutig abgeleitet werden, da die Ionen im höheren Massenbereich des Spektrums der Naturprobe nicht aussagekräftig genug sind. Der Bereich unterhalb von m/z 115 zeigt jedoch gute Übereinstimmungen mit der Syntheseprobe.

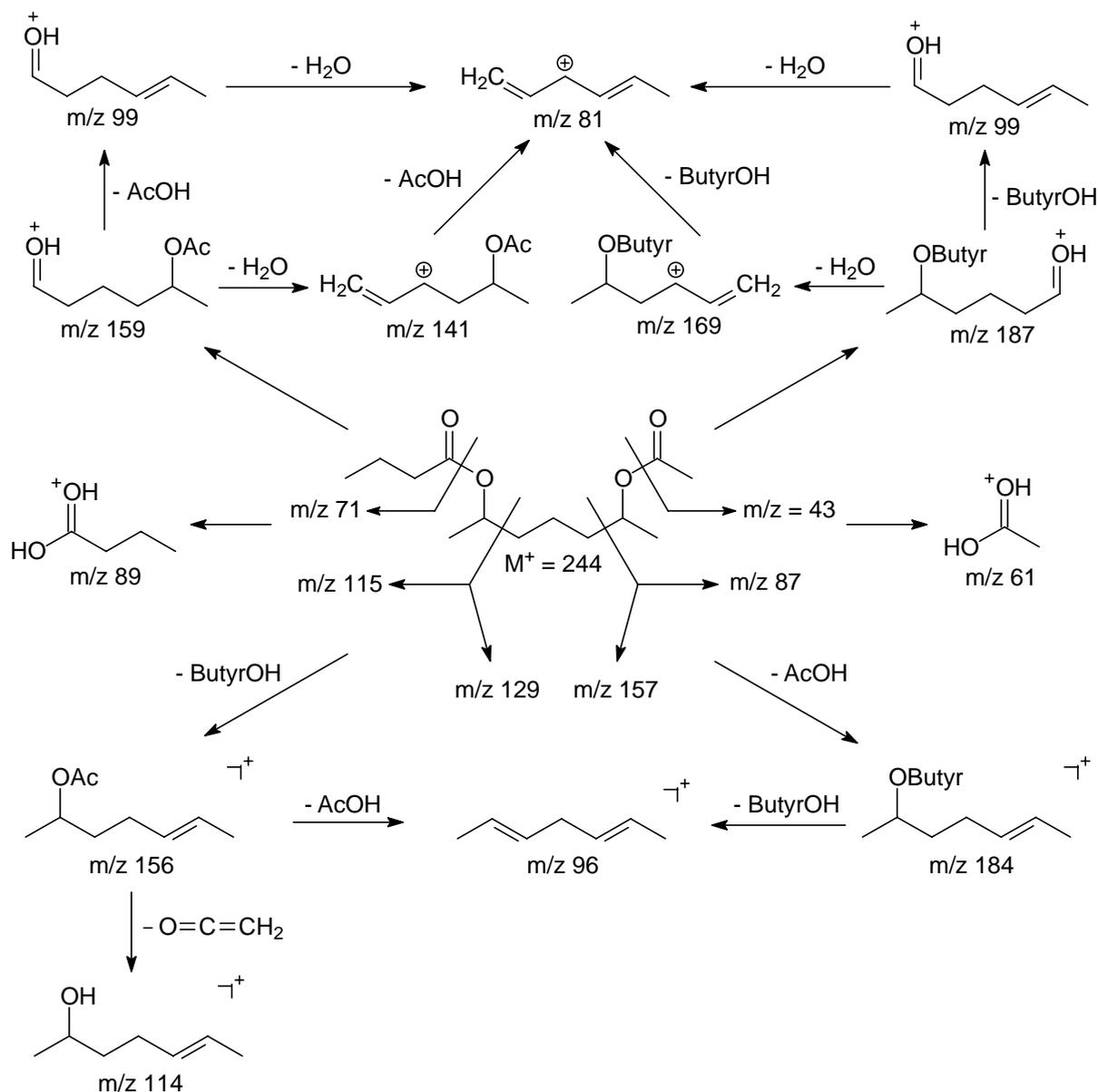


Abbildung 3.27 Mögliches Fragmentierungsschema eines 6-Acetoxy-2-butyroxyheptans (55)

Die dritte Verbindung mit charakteristischem Massenspektrum wurde mit Hilfe der Ionenspuren m/z 71 und m/z 89 gefunden. In Abbildung 3.28 ist das Spektrum dargestellt. Aufgrund des bereits identifizierten 2,6-Diacetoxyheptans (54) in der Naturprobe ist es sehr wahrscheinlich, dass neben dem eventuell vorhandenen 6-Acetoxy-2-butyroxyheptan (55) auch ein 2,6-Dibutyroxyheptan (65) von *C. sorghicola* produziert wird. Das Massenspektrum der Komponente 3 aus dem Naturextrakt spricht für das Vorliegen eines solchen symmetrischen Diesters. Insbesondere das intensive Fragment m/z 71 kann aus einer α -Spaltung neben den beiden Carbonylgruppen aus dem Dibutytrat resultieren. Das Ion m/z 89

ist hier im Vergleich zu dem gleichen Fragment aus Abbildung 3.24 wesentlich intensiver ausgeprägt, ein entsprechendes Signal m/z 61, resultierend aus protonierter Essigsäure ist nicht vorhanden. Das Ion m/z 96 spricht auch bei dieser Verbindung wieder für das Vorliegen eines zweifach ungesättigten C_7 -Kohlenwasserstoffes. Die Fragmente m/z 140 und m/z 81 sind ebenfalls im Massenspektrum in Abbildung 3.28 vorhanden. Um überprüfen zu können, ob es sich bei der gesuchten Komponente tatsächlich um ein 2,6-Dibutyroxyheptan (**65**) handelt, wurden alle drei Diastereomere dieser Verbindung synthetisiert. Abbildung 3.29 zeigt die Synthese exemplarisch für das (*S,S*)-Enantiomer.

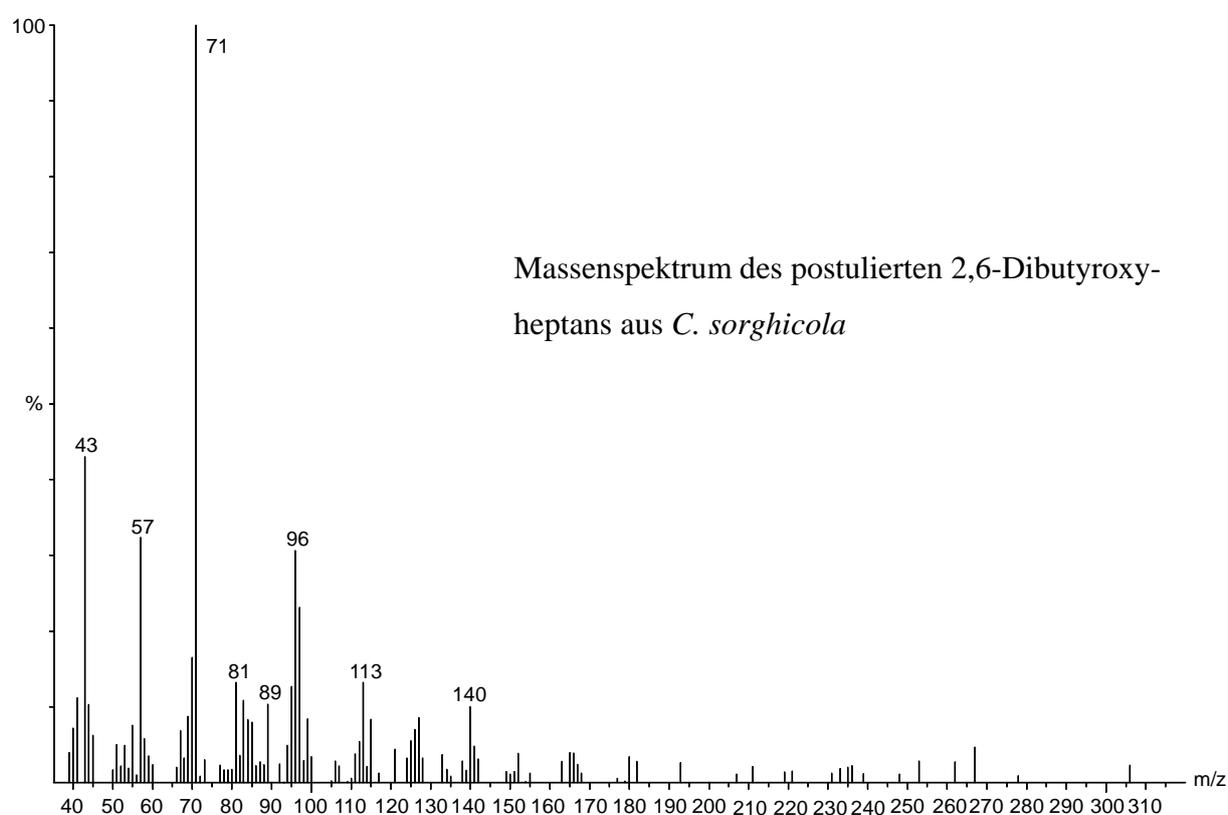


Abbildung 3.28 Massenspektrum der Komponente 3 aus der Headspace-Probe von weiblichen *C. sorghicola*

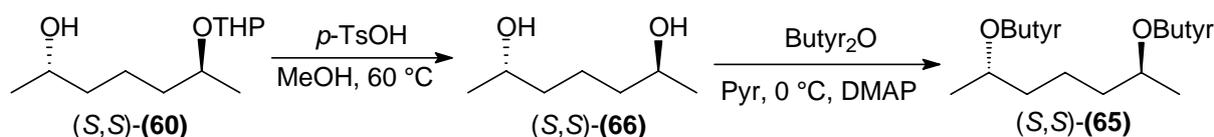


Abbildung 3.29 Synthese von (2*S*,6*S*)-2,6-Dibutyroxyheptan (*S,S*)-(65)

Als Edukt wurde das Acetal (*S,S*)-(60) verwendet, welches schon bei der Synthese des (*2S,6S*)-6-Acetoxy-2-butyroxyheptans (*S,S*)-(55) hergestellt wurde. (*S,S*)-(60) wird in quantitativen Ausbeuten säurekatalysiert in das Diol (*S,S*)-(66) umgewandelt und dieses an beiden Hydroxylgruppen erschöpfend mit Buttersäureanhydrid zum Dibutyrat (*S,S*)-(65) verestert.

In Abbildung 3.30 sind die Massenspektren des postulierten 2,6-Dibutyrates aus *C. sorghicola* und der Synthesesubstanz (*S,S*)-(65) gegenüber gestellt. Die Spektren gleichen sich in ihren charakteristischen Ionen. Im Massenspektrum der Naturprobe sind jedoch einige Hintergrundionen zu sehen, die aufgrund zu geringer Konzentration der Verbindung im Extrakt nicht weiter berücksichtigt werden. Ein Vergleich der Retentionzeiten von Natur- und Syntheseprobe nach einer gaschromatographischen Trennung sollte zur Identifizierung der Verbindung erfolgen.

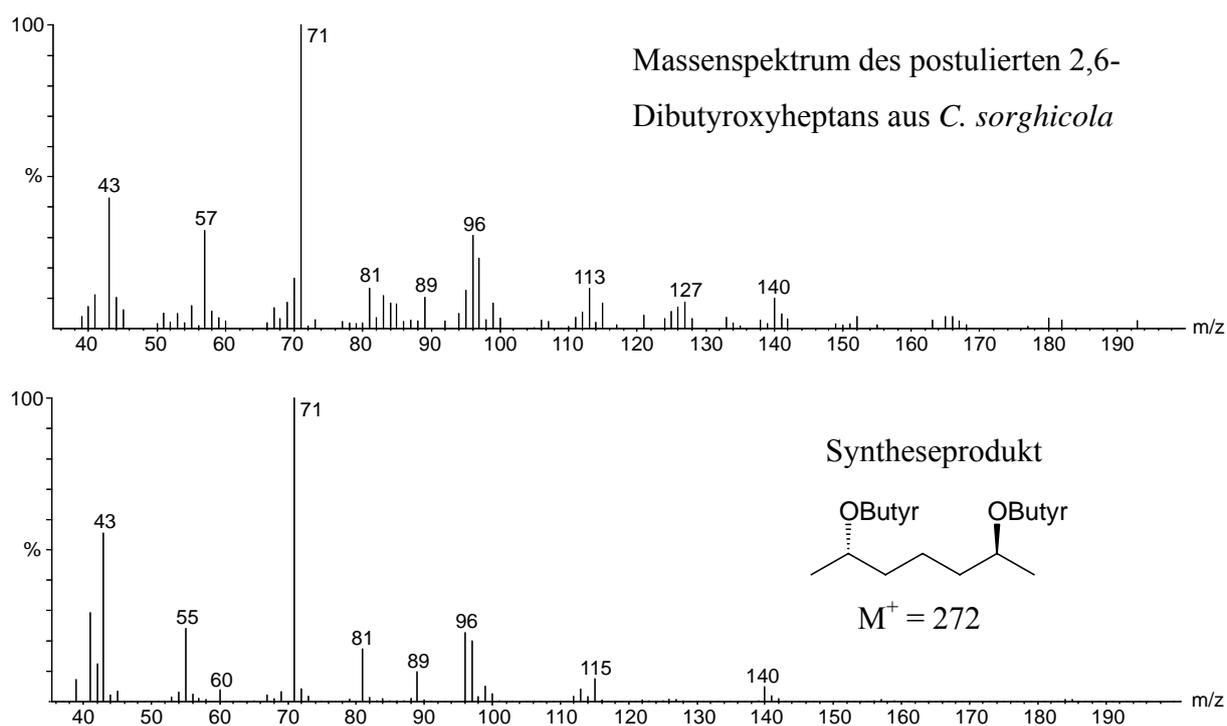


Abbildung 3.30 Vergleich der Massenspektren des postulierten 2,6-Dibutyroxyheptans aus *C. sorghicola* und synthetisch hergestelltem (*2S,6S*)-2,6-Dibutyroxyheptan (*S,S*)-(65)

Vor dem Hintergrund der bisher gefundenen Verbindungen in *C. sorghicola* erschien es sinnvoll, nach einem Monoacetat und -butyrat der Kettenlängen C₇ zu suchen, die eventuell auch potentielle Pheromonkomponenten darstellen. Es wurde davon ausgegangen, dass diese Komponenten wesentlich leichter flüchtig sind und daher bei einer gaschromatographischen Trennung deutlich früher eluieren müssten, als die bisher gefundenen Diester. Bei einem erneuten screening des Chromatogramms aus Abbildung 3.20 konnten tatsächlich zwei Verbindungen in sehr geringen Konzentrationen gefunden werden, die ebenfalls die charakteristischen Ionen m/z 43, m/z 61 und m/z 87 im Falle eines Monoacetates und m/z 71, m/z 89 und m/z 115 im Falle eines Monobutyrates zeigten. Die Retentionszeiten für beide Verbindungen, 8.51 min (Monoacetat) und 12.02 min (Monobutyrat), passten jedoch im Vergleich mit dem vorliegenden GC-EAD nicht mit den Antennensignalen zusammen. Die Antennen reagierten erst auf deutlich später eluierende Verbindungen. Da es sich aber bei der Monoacetox- und Monobutyroxyverbindung um eventuelle Synergisten aus dem Bouquet handeln könnte, wurden trotzdem jeweils beide Enantiomere der Monoester synthetisiert, um sie für einen Biotest zur Verfügung zu stellen. In Abbildung 3.31 ist der Syntheseweg exemplarisch für die (*S*)-Enantiomere, kombiniert für beide Monoester dargestellt.

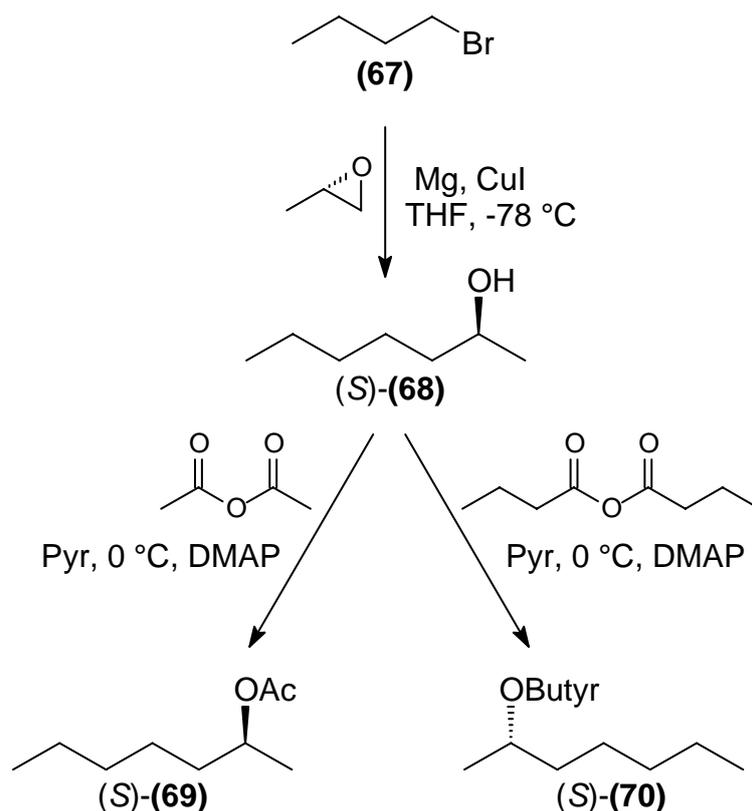


Abbildung 3.31 Synthese von (2*S*)-2-Acetoxyheptan (S)-(69) und (2*S*)-2-Butyroxyheptan (S)-(70), die (*R*)-Enantiomere entstehen entsprechend durch die Verwendung von (*R*)-Propylenoxid im ersten Schritt

Die Darstellung geht von 1-Brombutan (67) aus, das zunächst in das Grignard-Reagenz umgewandelt wird und in einer anschließenden Cuprat-Kupplung mit (*S*)- oder (*R*)-Propylenoxid zum optisch aktiven Alkohol (S)-(68) (hier gezeigt) reagiert. Dieser wird in einem zweiten Schritt basenkatalysiert mit Acetanhydrid oder Buttersäureanhydrid zu den Monoestern (S)-(69) und (S)-(70) umgesetzt. Es wurden je beide Enantiomere des sekundären Acetates (69) und Butyrates (70) in befriedigenden Ausbeuten erhalten. Ein Vergleich der gaschromatographischen Retentionszeiten und der Massenspektren von Natur- und Syntheseprobe ergab gute Übereinstimmungen. In Abbildung 3.32 und Abbildung 3.33 sind die jeweiligen Spektren gegenübergestellt. Die Spektren der 2-Acetoxyheptane gleichen sich vor allem im unteren Massenbereich. Das Spektrum des 2-Butyroxyheptans aus der Naturprobe zeigt neben den ebenfalls bei der Syntheseprobe detektierten Fragmenten einige zusätzliche Ionen, die nicht zugeordnet werden können.

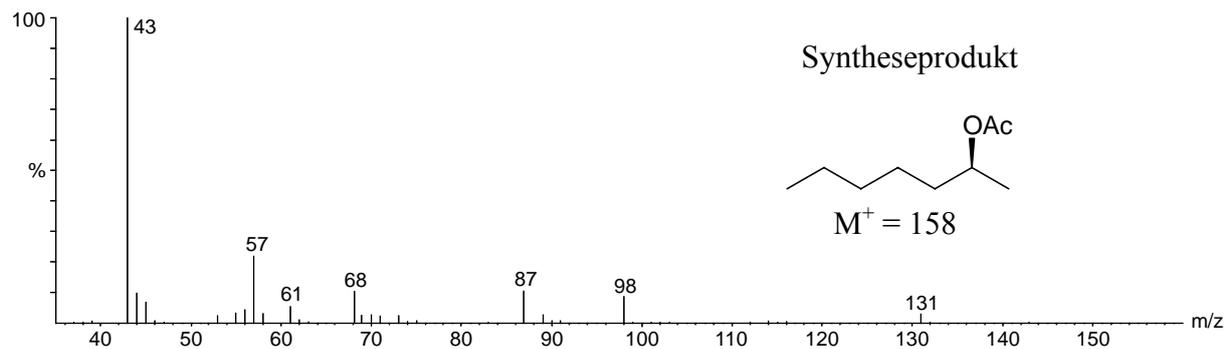
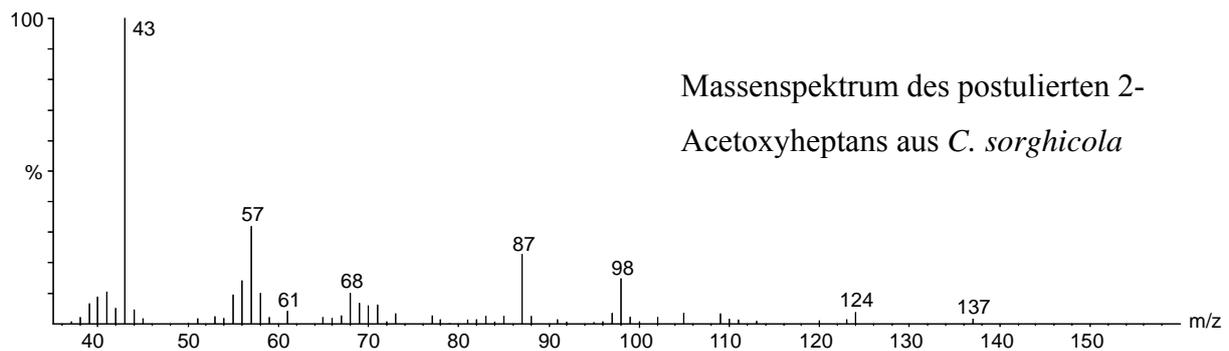


Abbildung 3.32 Vergleich der Massenspektren des postulierten 2-Acetoxyheptans aus *C. sorghicola* und synthetisch hergestelltem (2*S*)-2-Acetoxyheptan (*S*)-(69)

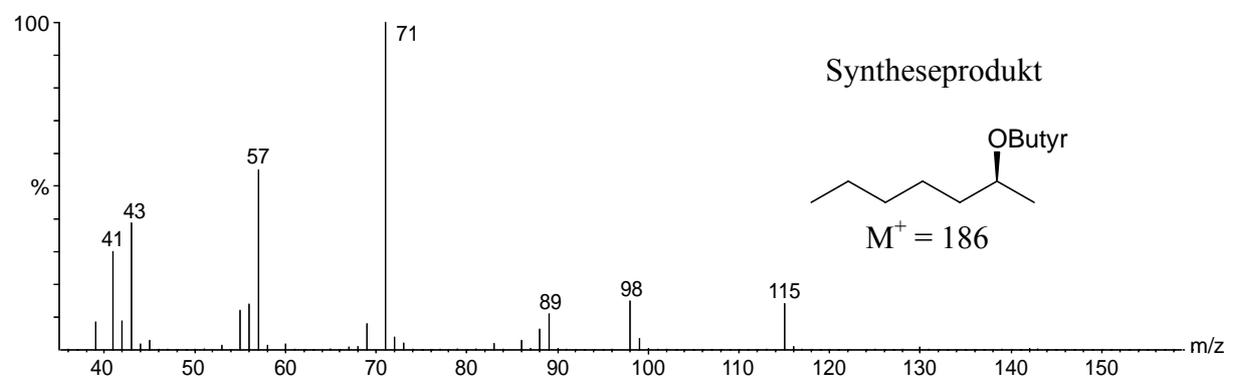
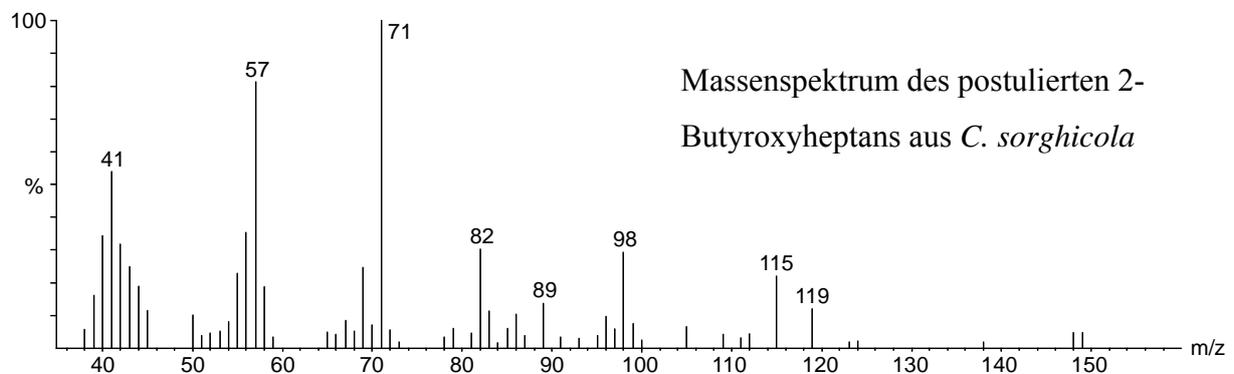


Abbildung 3.33 Vergleich der Massenspektren des postulierten 2-Butyroxheptans aus *C. sorghicola* und synthetisch hergestelltem (2*S*)-2-Butyroxheptan (*S*)-(70)

Ob die beiden Verbindungen von der Antenne wahrgenommen werden oder eine verhaltensmodifizierende Wirkung auf männliche *C. sorghicola* ausüben, könnte entweder ein erneutes GC-EAD Experiment oder eine Windtunnelstudie zeigen.

Es ergab sich zunächst die Möglichkeit eines GC-EAD-Experimentes. Hierbei wurden Lösungen aller Syntheseverbindungen auf ihre Aktivität getestet. Dabei konnte eindeutig eine von den (*S*)-konfigurierten Komponenten ausgehende Aktivität festgestellt werden. In Abbildung 3.34 ist das GC-EAD der Antenne einer männlichen *C. sorghicola* dargestellt.

Dieser ist zu entnehmen, dass die Antenne jeweils ein starkes Signal auf den gemischten Ester (*S,S*)-(55) und das Dibutytrat (*S,S*)-(65) zeigt. Die Reaktion auf das Diacetat (*S,S*)-(54) und das Monobutytrat (*S*)-(70) ist uneindeutig wenn auch nur geringfügig erkennbar. Das Monoacetat (*S*)-(69) löst offenbar keine elektrophysiologische Antwort aus. Um zu überprüfen, ob die Komponenten (*S,S*)-(54), (*S*)-(69) und (*S*)-(70) trotz ihrer nicht vorhandenen bzw. uneindeutigen Reaktion im EAD biologisch aktiv sind, müssten Experimente im Windtunnel durchgeführt werden, in denen die Lockwirkung verschiedener Zusammensetzungen der Syntheseverbindungen auf männliche *C. sorghicola* getestet wird. Dabei könnte festgestellt werden, ob die EAD-inaktiven Verbindungen eventuell eine synergistische Rolle im Pheromonbouquet übernehmen und ob andere Stereoisomere einen inhibitorischen Einfluss ausüben. Zwar konnte während der GC-EAD Experimente festgestellt werden, dass lediglich die (*S,S*)-Enantiomere von (55) und (65) eine elektrophysiologische Reaktion auf der Antenne hervorriefen, dennoch war zur endgültigen Identifizierung der Stereochemie eine gaschromatographische Trennung der Synthesesubstanzen und des Naturextraktes an einer optisch aktiven Phase erforderlich.

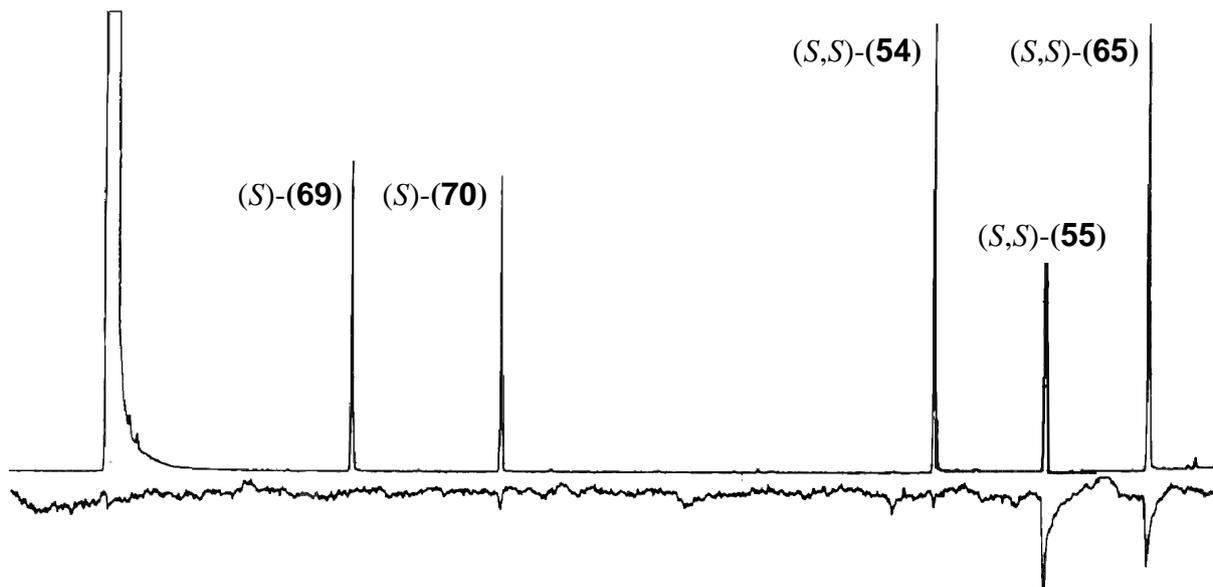


Abbildung 3.34 GC-EAD der Antenne einer männlichen *C. sorghicola*, getestet wurde eine Hexanlösung aus je 5-10 ng/μL der in Abbildung 3.35 gezeigten Verbindungen

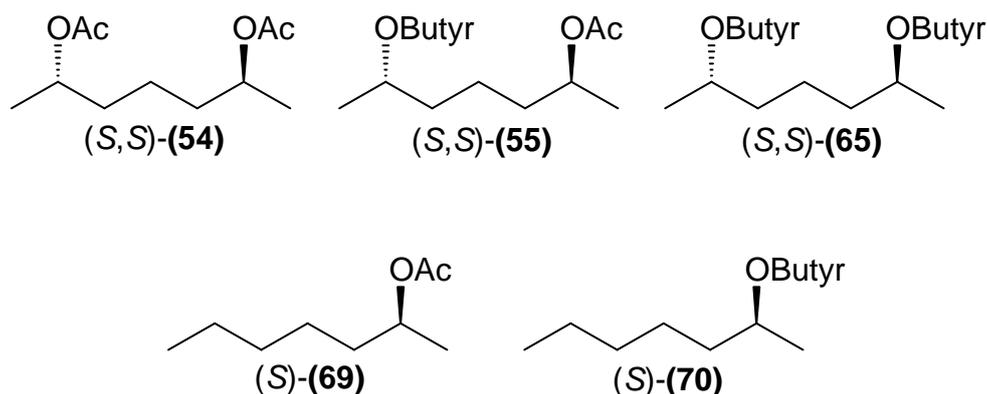


Abbildung 3.35 Strukturen der im EAD getesteten Verbindungen, das GC-EAD ist in Abbildung 3.34 gezeigt

Hierzu wurden zunächst verschieden modifizierte Cyclodextrin-Phasen auf Ihre Trennleistung in Bezug auf die Diastereomere von 6-Acetoxy-2-butyroxyheptan (**55**) und 2,6-Dibutyroxyheptan (**65**) untersucht. Dabei erwies sich die Hydrodex-β-6-*tert.*-butyldimethylsilyl modifizierte Cyclodextrin-Phase als geeignet, die vorliegenden Stereoisomere zu trennen. In Abbildung 3.36 ist ein Ausschnitt aus dem Gaschromatogramm der 6-Acetoxy-2-butyroxyheptane (**55**) gezeigt. Es wurde zunächst eine Mischung aller Diastereomere getrennt und im Anschluss daran jeweils die Chromatographie der Enantiomere durchgeführt um die Zuordnung der einzelnen Verbindungen zu ermöglichen. Aus der Abbildung geht hervor, dass sich die Diastereomere unter den gegebenen Bedingungen sehr gut trennen lassen.

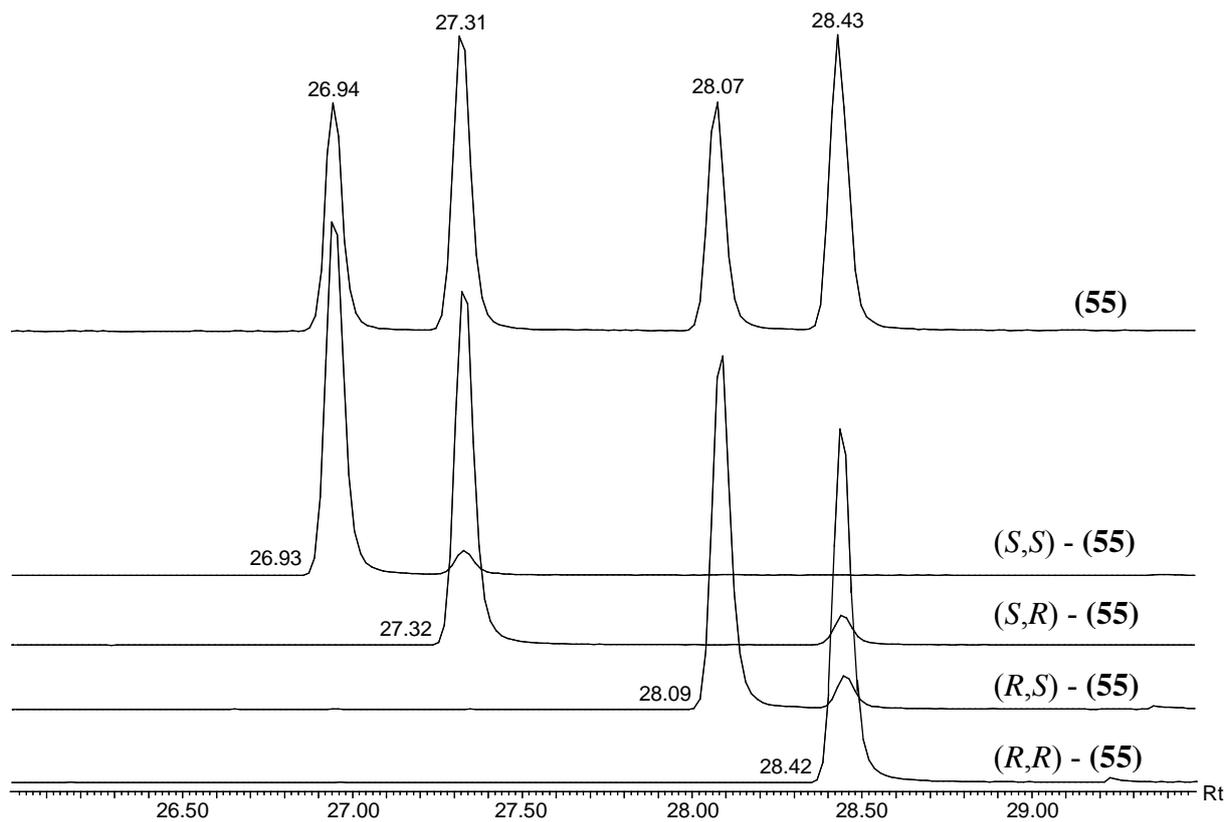


Abbildung 3.36 Ausschnitt aus dem Chromatogramm (TIC) für die Zuordnung der Enantiomere der 6-Acetoxy-2-butyroxyheptane (**55**), (Säule: Hydrodex- β -6-TBDM, 25 m, 0.25 mm, Temperaturprogramm: 80-3-3-180-30, 1 μ L, 1msl)

Die Trennung der Enantiomere von 2,6-Dibutyroxyheptan (**65**) ist in Abbildung 3.37 gezeigt. Da die Mischung der Stereoisomere aus den Enantiomeren hergestellt wurde, eluieren die Komponenten nicht im Mengenverhältnis 1:2:1, sondern im Verhältnis 1:1:1. Unter den gegebenen Bedingungen lassen sich die alle Stereoisomere gut voneinander separieren.

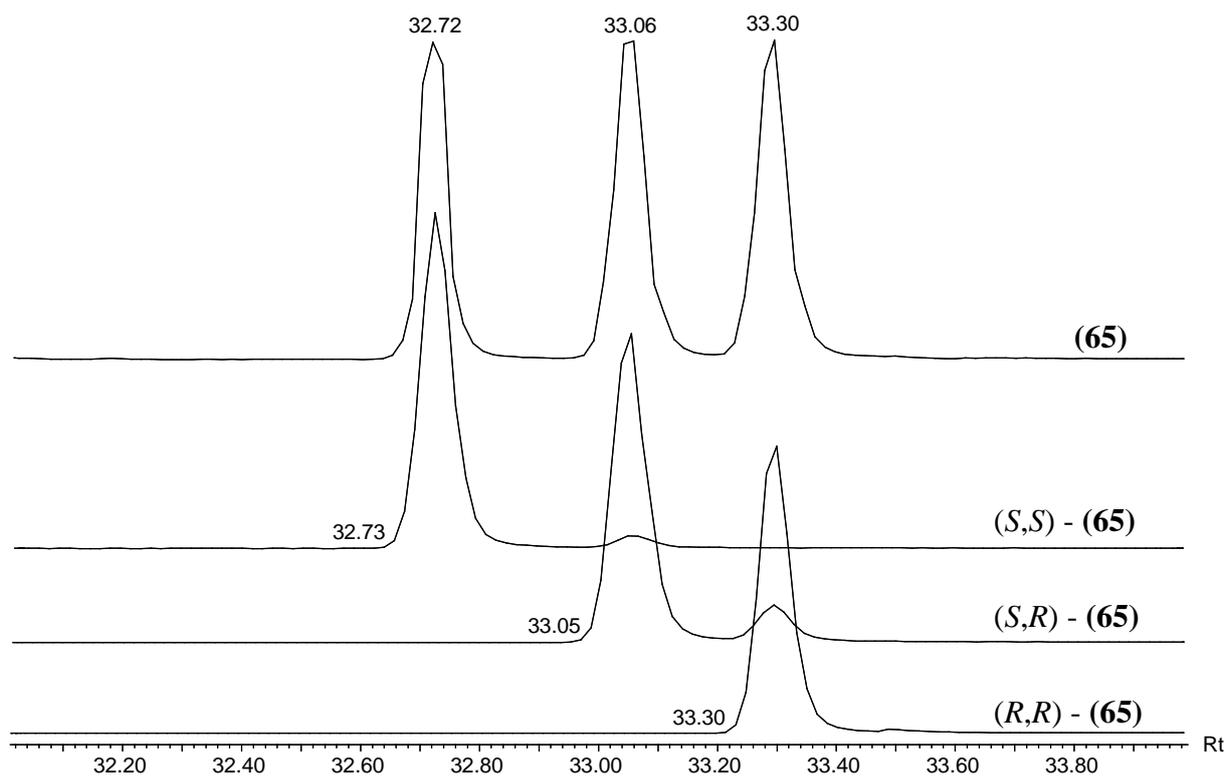


Abbildung 3.37 Ausschnitt aus dem Chromatogramm (TIC) für die Zuordnung der Enantiomere des 2,6-Dibutyroxyheptans (**65**), (Säule: Hydrodex- β -6-TBDM, 25 m, 0.25 mm, Temperaturprogramm: 80-3-3-180-30, 1 μ L, 1msl)

Um nun die Stereochemie der in der Naturprobe enthaltenen Enantiomere über einen Vergleich der Retentionszeiten bei einer gaschromatographischen Trennung aufzuklären, wurde ein neuer Naturextrakt unter den gleichen Bedingungen gaschromatographisch an der beschriebenen Cyclodextrin-Phase getrennt. Zunächst konnte unter Standardbedingungen im EI-MS aufgrund der zu geringen Konzentration des Extraktes keine der Verbindungen detektiert werden. Daraufhin wurde die Methode des *High Resolution Selected Ion Monitorings* [HR-SIM] angewendet. Hierzu wird im Massenspektrometer nur selektiv auf bestimmte Ionen gescannt, deren Zusammensetzung und die daraus resultierenden Massen exakt bekannt sein müssen. Während unter Standardbedingungen in einer bestimmten Zeiteinheit ein umfassender Massenbereich gescannt wird, ermöglicht der HR-SIM Modus das Scannen selektierter Massen in der gleichen Zeiteinheit; die übrigen Ionen werden hingegen nicht erfasst. Die Zeit zur Detektion der interessierenden Ionen wird so im Vergleich zur EI Methode um das 10-100fache gesteigert⁶³. Um eine präzise Erkennung der exakten Massen zu gewährleisten werden interne „lock“-Massen verwendet, die als interne Massenreferenzen dienen. Mit dieser Methode kann die Empfindlichkeit des

Massenspektrometers erheblich gesteigert werden so das es möglich wird, Konzentrationen im subpicogramm Bereich zu detektieren⁶⁴.

Da das Ion m/z 140 mit der Zusammensetzung $[C_9H_{16}O]^+$ in den Massenspektren von 6-Acetoxy-2-butyroxyheptan (**55**) und 2,6-Dibutyroxyheptan (**65**) vorhanden ist, wurde dieses Fragment für die Messung im SIM Modus ausgewählt. Das exakte Gewicht dieses Fragmentes beträgt 140.120115 amu. So könnten beide Verbindungen während einer Messung detektiert werden. Die gaschromatographisch-massenspektrometrische Analyse im HR-SIM Modus erbrachte das in Abbildung 3.38 dargestellte Ergebnis. Es wurde zunächst der Naturextrakt und im Anschluss daran ein Synthesestandard aus je 100 pg/ μ L aller Diastereomere von 6-Acetoxy-2-butyroxyheptan (**55**) und 2,6-Dibutyroxyheptan (**65**) getrennt. Der in der Abbildung oben dargestellte Lauf resultiert aus dem Synthesestandard, der untere Lauf aus der Naturprobe. Es handelte sich auch hierbei um einen Headspace-Extrakt weiblicher *C. sorghicola*, präpariert während des Callings. Bei den Retentionszeiten der vier Diastereomere des 6-Acetoxy-2-butyroxyheptans (**55**) konnte im Naturlauf auch im HR-SIM Modus keine Verbindung detektiert werden, deren Massenspektrum das Fragment m/z 140.120115 zeigte. Das spricht dafür, dass die gesuchte Komponente entweder in diesem Extrakt nicht enthalten war, oder ihre Konzentration unterhalb der Nachweisgrenze lag. Da jedoch das (*S,S*)-Enantiomer der Verbindung (**55**) im Elektroantennogramm ein reproduzierbares Signal auf der Antenne hervorrief, und eine entsprechende Substanz mit eindeutigem Massenspektrum im Chromatogramm aus Abbildung 3.20 gefunden wurde, ist die gänzliche Abwesenheit der Komponente in diesem Extrakt eher wahrscheinlich. Zur gleichen Retentionszeit wie das (*2S,6S*)-2,6-Dibutyroxyheptan (*S,S*)-(**65**) aus dem Synthesestandard eluiert im Naturlauf eine entsprechende Verbindung, bei deren Fragmentierung ebenfalls das oben angegebene Ion m/z 140.120115 gebildet wird. Damit ist die Anwesenheit des (*2S,6S*)-2,6-Dibutyroxyheptans (*S,S*)-(**65**) im Naturextrakt einer weiblichen *C. sorghicola* eindeutig bewiesen.

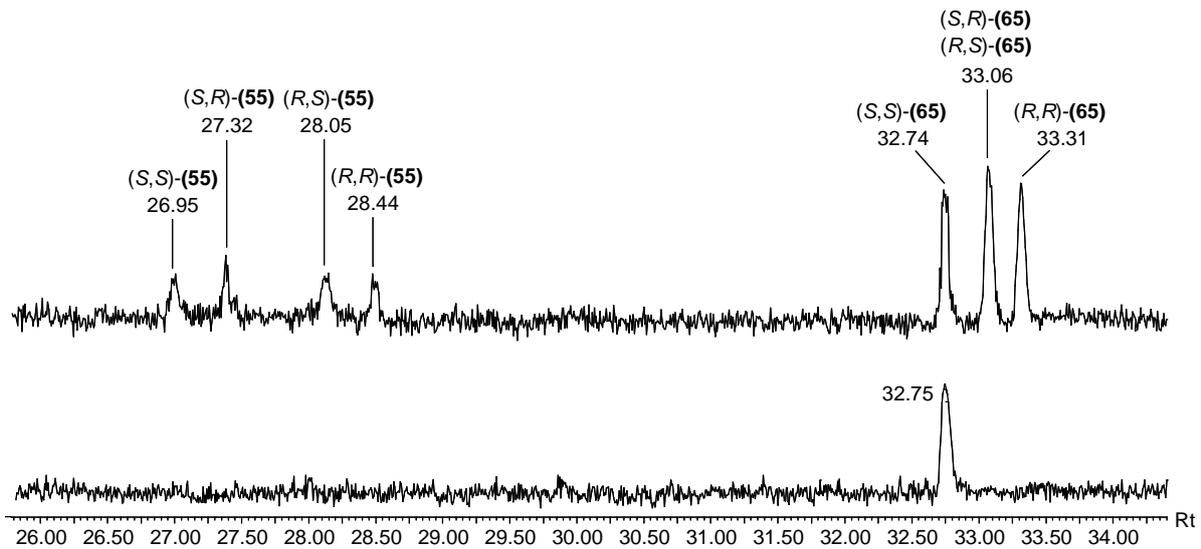


Abbildung 3.38 Ausschnitt aus dem Chromatogramm (TIC) des GC/MS-Experimentes im HR-SIM Modus, der oben gezeigte Lauf resultiert aus dem Synthesestandard, der untere Lauf aus der Naturprobe (20 FE), (Säule: Hydrodex- β -6-TBDM, 25 m, 0.25 mm, Temperaturprogramm: 80-3-3-180-30, 1 μ L, 1msl)

Zum Beweis, dass das 6-Acetoxy-2-butyroxyheptan (**55**) ebenfalls enthalten ist, muss die Messung erneut mit einem anderen, höher konzentrierten Extrakt durchgeführt werden, der in einem GC-EAD Experiment die bereits erwähnten sicher reproduzierbaren zwei Signale bei der Antenne einer männlichen *C. sorghicola* hervorruft. Der nächste Schritt wäre, die im GC-EAD positiv getesteten und gaschromatographisch eindeutig zugeordneten Synthesubstanzen (*S,S*)-**55** und (*S,S*)-**65** in unterschiedlichen Konzentrationsverhältnissen im Windtunnel zu testen und dabei zusätzlich die Rolle von (*S,S*)-**54**, (*S*)-**69** und (*S*)-**70** zu analysieren. Eventuell sind diese Substanzen nicht EAD-aktiv, üben aber einen synergistischen Effekt aus, der für die Lockwirkung eines synthetisch hergestellten Gemisches von großer Bedeutung ist. Sind die Komponenten nicht als Synergisten wirksam, werden sie offensichtlich trotzdem produziert und während der Calling-Phase freigesetzt, ohne eine biologische Wirkung im Paarungsverhalten auszuüben.

3.4 *Mayetiola destructor*

Die Weizengallmücke *Mayetiola destructor* (SAY) gehört ebenfalls in die Familie der *Cecidomyiidae*. Hier wird sie jedoch nicht, wie *C. nasturtii* und *C. sorghicola* zum Subtribus *Cecidomyiidi* gezählt, sondern zum Subtribus *Lasiopteridi*. *M. destructor* ist ein weltweit verbreiteter Schädling an Saat- und Hartweizen, Roggen, Gerste und einigen Wildgräsern. Ihren Ursprung hat diese Spezies in Südasien, von wo aus sie sich über Sibirien nach Nord- und Westeuropa ausgebreitet hat. Seit 1777 ist sie in Nordamerika und seit 1888 in Neuseeland ebenfalls als Schädling bekannt. Abbildung 3.39 zeigt ein weibliches Exemplar.



Abbildung 3.39 Weibliches Exemplar von *M. destructor*

Sie ist meist assoziiert mit weiteren *Mayetiola*-Arten, die Gräser attackieren. So tritt sie zum Beispiel zusammen mit der Hafergallmücke *Mayetiola avena* und der Roggengallmücke *Mayetiola hordei* auf⁶⁵. Der Schaden an den Nutzpflanzen wird auch hier im Larvenstadium verursacht. Das begattete Weibchen wählt die zur Eiablage in Frage kommenden Pflanzen im Wesentlichen aufgrund visueller und taktiler Reize aus. Die Oberflächenbeschaffenheit der Blätter spielt dabei eine entscheidende Rolle^{66,67}. Ferner konnte beobachtet werden, dass Weibchen durch die von den Wirtspflanzen abgegebenen chemischen Substanzen zur Eiablage stimuliert werden⁶⁸. Die Weizeninhaltsstoffe 1-Octacosanal (**71**) und 6-Methoxy-2-benzoxazolinon MBOA (**72**) konnten als die Hauptursachen dieses Phänomens identifiziert werden⁶⁹. MBOA ist neben 2,4-Dihydroxy-7-methoxy-1,4-benzoazin-3-on DIMBOA (**73**) ein von Pflanzen produziertes Fraßgift mit insektizider, antimikrobieller und fungizider Wirkung⁷⁰, das trotzdem auf *M. destructor* Weibchen attraktiv wirkt. Abbildung 3.40 zeigt die Strukturen der drei Verbindungen.

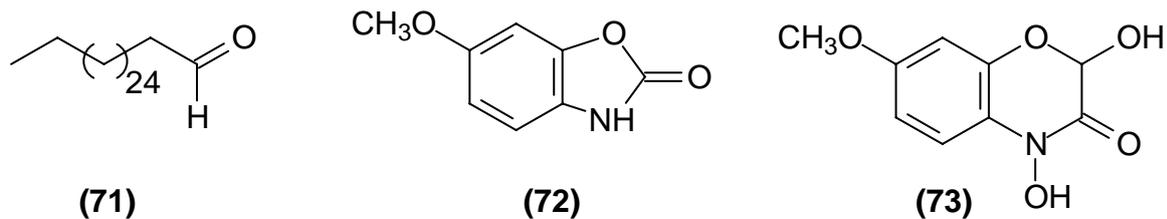


Abbildung 3.40 Strukturen von Octacosanal (71) und 6-Methoxy-2-benzoxazolinon MBOA (72) aus Weizen sowie 2,4-Dihydroxy-7-methoxy-1,4-benzoazin-3-on DIMBOA (73)

Ist nun ein geeigneter Platz zur Eiablage gefunden, werden je 2-5 Eier in den Blattscheiden der jungen Pflanzen positioniert. Die Lebenszeit eines erwachsenen Weibchens beträgt nur einige Tage, in denen die Individuen bis zu 500 Eier legen können. Aufgrund ihrer schlecht ausgebildeten Flugfähigkeit befällt jedes Individuum nur ein relativ begrenztes Areal, was zur Folge hat, dass auf kleinem Raum viele Pflanzen betroffen sind. Das Larvenstadium wird nach fünf Tagen erreicht. Von diesem Zeitpunkt an ernähren sich die Larven etwa vier Wochen lang an den Trieben der Pflanze. Diese stirbt ab ohne Samen zu produzieren, oder sie bildet mangelhafte Knospen aus, die minderwertige Früchte hervorbringen⁶⁵. Es gibt zwei bis drei Generationen pro Jahr. Die Letzte überwintert als Vorpuppe im Boden und kann dort bis zu 12 Jahre überleben.

Zur Eindämmung des Schädlings wird an der Entwicklung genveränderten Saatgutes gearbeitet, das gegenüber *M. destructor* resistent ist. Da diese jedoch zur Rassenbildung befähigt ist, können je nach Angebot verschiedene Weizensorten befallen werden. Beim Arbeiten mit systemischen Insektiziden stellt sich das Problem der richtigen und zeitoptimierten Applikation, da der Befall oft erst nach dem Absterben der Pflanzen, also zu spät, bemerkt wird. Zudem überschneiden sich die Zeitpunkte der Larvenstadien unterschiedlicher Rassen von *M. destructor*, so dass auch hier der Zeitfaktor eine limitierende Rolle spielt⁷¹.

Ein lückenloses Monitoring dieses Schädlings könnte analog zu *C. pisi* und *C. nasturtii* auch hier helfen, die Lebenszyklen genau zu terminieren und so den exakten Zeitpunkt der Insektizidaufgabe zu ermitteln. Die Untersuchung weiblicher Ovipositor-Extrakte führte zunächst zu drei Strukturen, die bei den Antennen der Männchen eine elektropysiologische Antwort hervorriefen. Die Hauptkomponente konnte als (2*S*,10*E*)-2-Acetoxytridec-10-en (*S*,*E*)-(74) identifiziert werden⁷², während das entsprechende (*Z*)-Isomer (*S*,*Z*)-(74) und die gesättigte Komponente (2*S*)-2-Acetoxytridecan (*S*)-(28) nur zu einem geringen Anteil nachgewiesen wurden. Abbildung 3.41 zeigt die drei Strukturen. (*S*)-(28) wurde bereits in

Kapitel 3.2 als Synergist aus dem Sexualpheromon von *C. pisi* vorgestellt und ist seit 1989 auch als Teil eines Aggregations-pheromons der Fruchtfliegenart *Drosophila mulleri* bekannt⁷³.

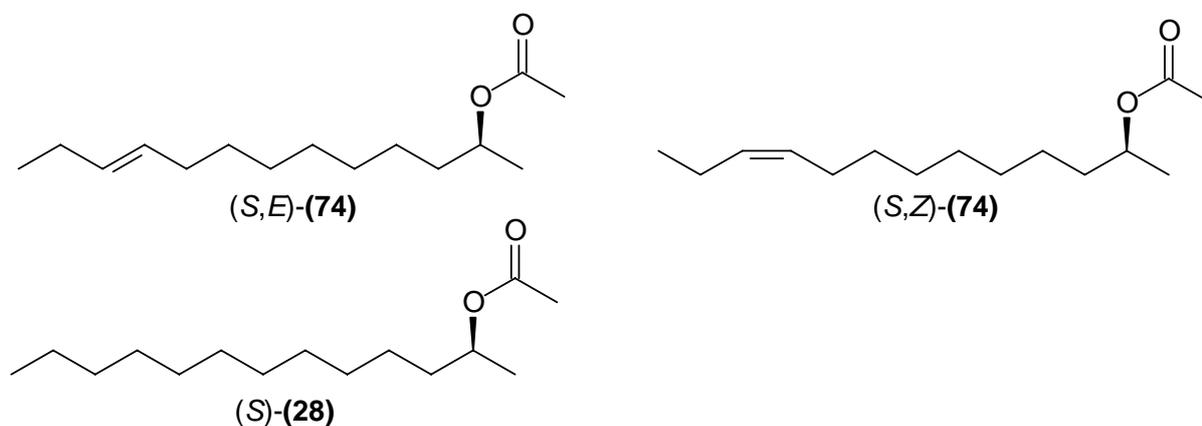


Abbildung 3.41 Inhaltsstoffe aus dem Pheromonbouquet weiblicher *M. destructor*

Die beiden ungesättigten Verbindungen (*S,E*)-(74) und (*S,Z*)-(74) wurden synthetisch hergestellt^{74,75} und im Windtunneltest auf ihre verhaltensmodifizierende Wirksamkeit getestet. Dabei ergab sich, dass nur die Hauptkomponente (*S,E*)-(74) eine reproduzierbare Reaktion hervorrief, während die Zugabe von (*S,Z*)-(74) und (*S*)-(28) das Verhalten der Männchen nur unwesentlich beeinflusste⁷⁶. Da beide Verbindungen eindeutig im Extrakt nachgewiesen wurden liegt die Vermutung nahe, dass diese zwar prinzipiell attraktiv sind, dass es aber weitere, bisher nicht identifizierte Komponenten gibt, die in einem definierten Konzentrationsverhältnis die volle Attraktivität auf die Männchen ausüben.

Es standen GC-EAD-Untersuchungen zur Verfügung, in dem ein Ovipositoren-Extrakt von lockenden Weibchen auf der Antenne eines *M. destructor* Männchens getestet wurde. Das EAD ergab sieben reproduzierbare, elektrophysiologische Antworten. In dem entsprechenden Ausschnitt des Chromatogramms konnten diesen Signalen jedoch nur fünf Substanzen zugeordnet werden, während zwei Komponenten aufgrund zu geringer Konzentration kein eindeutiges FID-Signal lieferten. In Abbildung 3.42 ist das GC-EAD abgebildet, die EAD-Signale sind römisch nummeriert, während die FID-Signale mit Buchstaben versehen sind. In Tabelle 3.2 finden sich die den gekennzeichneten Signalen zugeordneten Retentionszeiten.

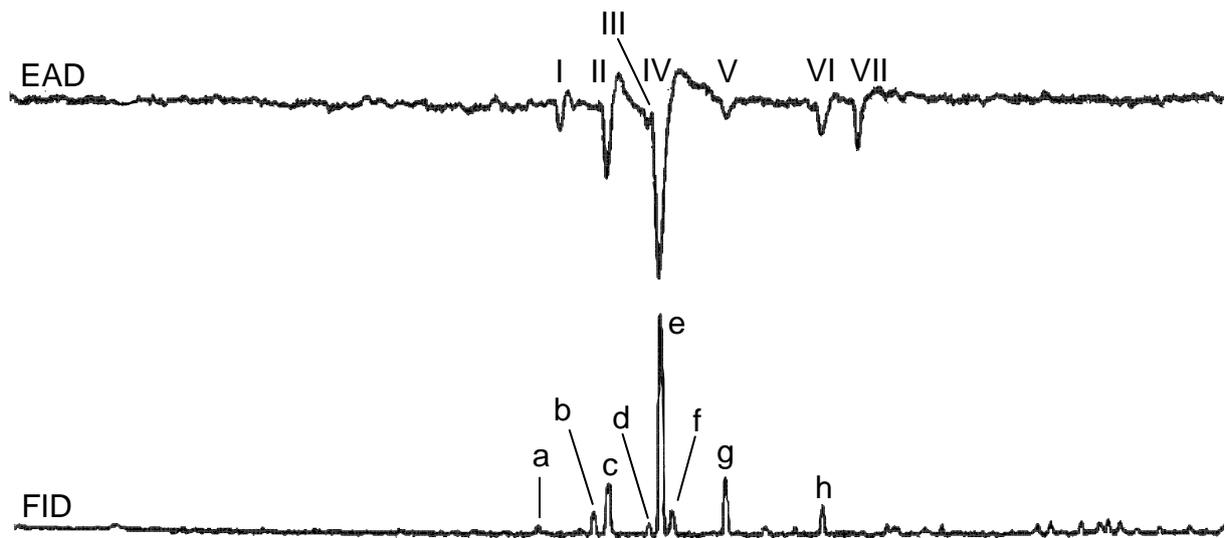


Abbildung 3.42 GC-EAD eines Hexan-Extraktes von 20 Ovipositoren weiblicher *M. destructor* (Säule: Innowax, 30 m, 0.25 mm, 0.25 μ m, Temperaturprogramm: 80-3-10-220-10, 1 μ L, 1 msl)

		Signalzuordnung							
EAD	-	I	II	III	IV	V	VI	VII	
FID	a	?	c	d	e	g	h	?	
Retentionszeit [min]	9.20	9.32	9.56	10.16	10.22	10.55	11.42	12.00	

Tabelle 3.2 Retentionszeiten der in Abbildung 3.42 gekennzeichneten Signale von EAD und FID

Tabelle 3.2 ist zu entnehmen, dass die elektrophysiologischen Antworten I und VII, wie bereits oben angedeutet, im FID kein sichtbares Signal ergaben. Die mit **a** gekennzeichnete Verbindung rief hingegen keine Antwort auf der Antenne hervor. Um die Strukturen der biologisch aktiven Komponenten aufzuklären, wurde derselbe Extrakt gaschromatographisch-massenspektrometrisch untersucht. Abbildung 3.43 zeigt einen Ausschnitt aus dem Chromatogramm. Die nummerierten Peaks sind anhand ihres Massenspektrums identifiziert worden und in Tabelle 3.3 aufgelistet. Alle anderen Verbindungen konnten aufgrund zu geringer Konzentrationen nicht eindeutig zugeordnet werden. Es findet sich ebenfalls in

Tabelle 3.3 eine vorläufige Zuordnung zu den in Abbildung 3.42 entsprechend markierten Antennenantworten und Signalen im FID.

Nummer im TIC	Verbindung	Bezeichnung im FID	Bezeichnung im EAD
1	Tridecen-2-ol	g	V
2	Tridecan-2-ol	f	-
3	(2 <i>S</i> ,10 <i>E</i>)-Acetoxytridecen (<i>S,E</i>)-(74)	e	IV
4	(2 <i>S</i> ,10 <i>Z</i>)-Acetoxytridecen (<i>S,Z</i>)-(74)	d	III
5	(2 <i>S</i>)-Acetoxytridecan (<i>S</i>)-(28)	c	II
6	2-Acetoxytridecadien	h	VI
7	2-Acetoxypentadecen	-	VII ?
8	Methylpalmitat	-	-
9	Isopropylpalmitat	-	-
10	Methylstearat	-	-

Tabelle 3.3 Identifizierte Komponenten aus dem in Abbildung 3.43 dargestellten Chromatogramm mit einer Zuordnung der EAD-Signale aus Abbildung 3.42

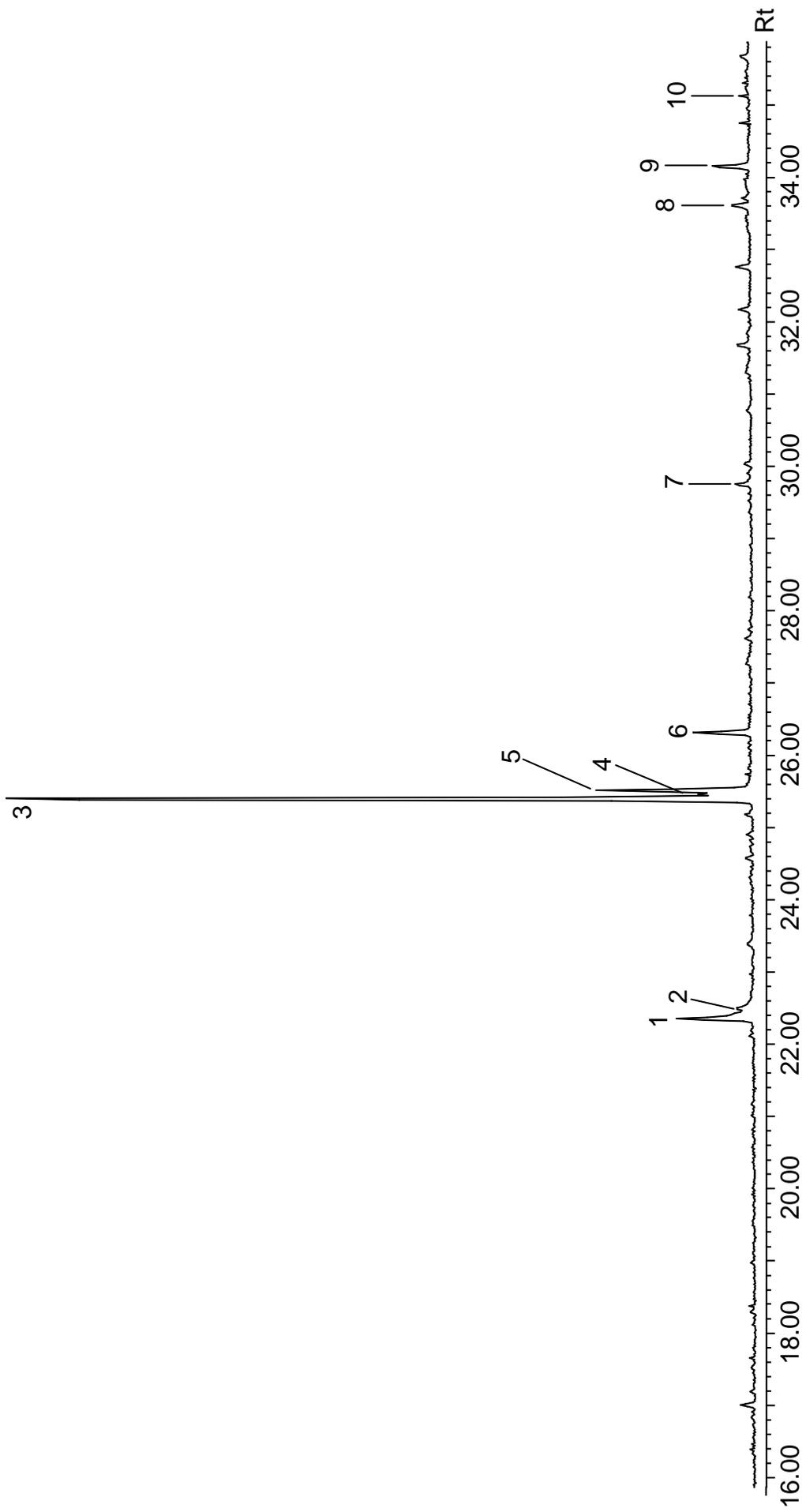


Abbildung 3.43 Ausschnitt aus dem Chromatogramm (TIC) des Hexanextraktes von weiblichen *M. destructor* (20FE) (Säule DB-5 / MS, 30 m, 0.25 mm, 0.25 μ m, Temperaturprogramm: 60-3-5-280, 1 μ L, 1 ms), Verbindungen mit eindeutigem Massenspektrum sind entsprechend nummeriert

Wie aus Abbildung 3.42 hervorgeht, gibt die Antenne mit dem Signal I Antwort auf eine Verbindung, die weder im FID noch im TIC ein Signal ergibt, dennoch ist sie reproduzierbar. Die Retentionszeit für Verbindung **a** im FID korrespondiert mit der von 2-Tridecanon (**75**), dessen charakteristisches Massenspektrum jedoch im TIC nicht detektiert werden konnte. Da Verbindung **b** kein elektrophysiologisches Signal auf der Antenne hervorrief, wurde die Struktur nicht weiter verifiziert. Verbindung **c** mit der Antwort II auf der Antenne konnte eindeutig als (2*S*)-2-Acetoxytridecan (*S*)-(**28**) identifiziert werden. Dies deckt sich mit den bereits bekannten Annahmen⁷⁶. Die 1991 identifizierte Hauptkomponente⁷² aus dem Bouquet, (2*S*,10*E*)-2-Acetoxytridec-10-en (*S,E*)-(**74**), verursacht das stärkste Antennensignal IV und korrespondiert mit dem FID-Signal **e**, während das analoge (2*S*,10*Z*)-2-Acetoxytridec-10-en, (*S,Z*)-(**74**), mit dem Signal III auf der Antenne in Verbindung gebracht wird. Obwohl die Verbindung im Extrakt in detektierbaren Mengen vorkommt, wird ihr bis zum jetzigen Zeitpunkt eher eine synergistische Rolle zugesprochen. Um genauere Erkenntnisse über die Rolle dieses Isomers im Bouquet zu erhalten, wurde sie im Rahmen dieser Arbeit für den Einsatz in Biotests synthetisiert. In Abbildung 3.44 ist der Weg zur Darstellung von (2*S*,10*Z*)-2-Acetoxytridec-10-en (*S,Z*)-(**74**) gezeigt.

Die Synthese geht von dem Acetal (**76**) aus, das mit Lithiumacetylid in DMSO zu (**77**) alkyliert wird. Darauf folgend wird am terminalen Alkin in (**77**) mit *n*-Butyllithium deprotoniert und das Alkinylanion mit Iodethan zur Reaktion gebracht. Die so um insgesamt vier Kohlenstoffatome verlängerte Verbindung (**78**) wird mit einer Ausbeute von 27 % über beide Stufen gebildet. Die Tetrahydropyranylgruppe wird anschließend säurekatalysiert in Methanol abgespalten und das Alkinol (**79**) mit deaktiviertem Lindlar-Katalysator bei 20 bar Wasserstoffdruck zum (7*Z*)-Dec-7-en-1-ol (*Z*)-(**80**) hydriert. (*Z*)-(**80**) wird mit Brom und Triphenylphosphin in die Ausgangsverbindung (*Z*)-(**81**) für die folgende Cuprat-Kupplung mit (*S*)-Propylenoxid umgewandelt. Aus dem Bromid (*Z*)-(**81**) wird zunächst das Grignard-Reagenz hergestellt, das durch Kupfer(I) katalysiert mit dem optisch aktiven Propylenoxid zu (2*S*,10*Z*)-Tridec-10-en-2-ol (*S,Z*)-(**82**) reagiert. Die Hydroxylgruppe wird in einem letzten Schritt basenkatalysiert mit Acetanhydrid zur Zielverbindung, (2*S*,10*Z*)-2-Acetoxytridec-10-en (*S,Z*)-(**74**), verestert. Der gaschromatographische Vergleich erbrachte den Beweis der Identität von (*S,Z*)-(**74**) mit Signal III und Verbindung **d** in Abbildung 3.42.

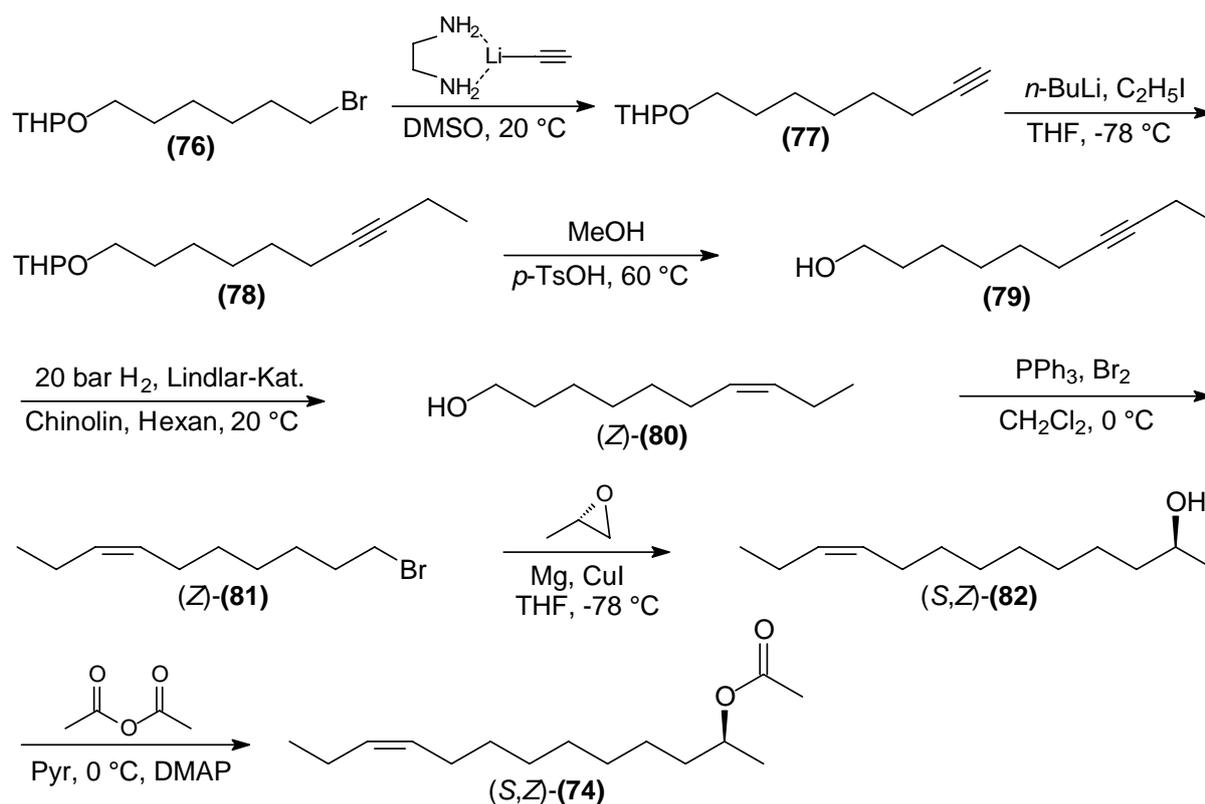


Abbildung 3.44 Synthese von (2*S*,10*Z*)-2-Acetoxytridec-10-en (S,Z)-(74)

Die in Abbildung 3.43 mit 1 und 6 bezeichneten Verbindungen wurden in dieser Reihenfolge jeweils den Signalen V und VI in Abbildung 3.42 zugeordnet. Die Massenspektren geben Aufschluss über zwei bisher noch nicht durch Referenzsubstanzen abgesicherte Verbindungen.

Komponente 1 wurde anhand der Strukturmerkmale im Massenspektrum vorläufig die Struktur eines Tridecen-2-ols zugeordnet. In Abbildung 3.45 ist das Spektrum dargestellt. Der Strukturvorschlag für Tridecen-2-ol wurde aufgrund eines Vergleichsspektrums von Tridecan-2-ol (83) abgeleitet, das ebenfalls in Abbildung 3.45 gezeigt ist, und auch in geringen Mengen im Extrakt nachweisbar war. Über die Position der Doppelbindung konnte anhand des Massenspektrums keine Aussage getroffen werden doch lag es nahe, die Substanz wegen der Anwesenheit der 2-Acetoxytridec-10-ene zunächst als Tridec-10-en-2-ol anzusehen. Um die Lage der Doppelbindung eindeutig zu bestimmen, müsste der Extrakt allerdings mit Dimethyldisulfid derivatisiert werden, was aufgrund der geringen Substanzmengen nicht durchgeführt werden konnte.

Das Massenspektrum der Verbindung 6 ließ Rückschlüsse auf das Vorliegen eines 2-Acetoxytridecadiens zu, die im weiteren Verlauf des Textes erklärt werden. Auch hier waren

die Positionen der beiden Doppelbindungen ungewiss. Geeignete Derivatisierungsmethoden entfielen aufgrund der fehlenden Naturprobe.

So mussten für die Komponenten 1 und 6 entsprechende Vergleichssubstanzen synthetisiert werden, um diese dann anhand ihrer Massenspektren und Retentionszeiten mit den Komponenten aus der Naturprobe zu vergleichen.

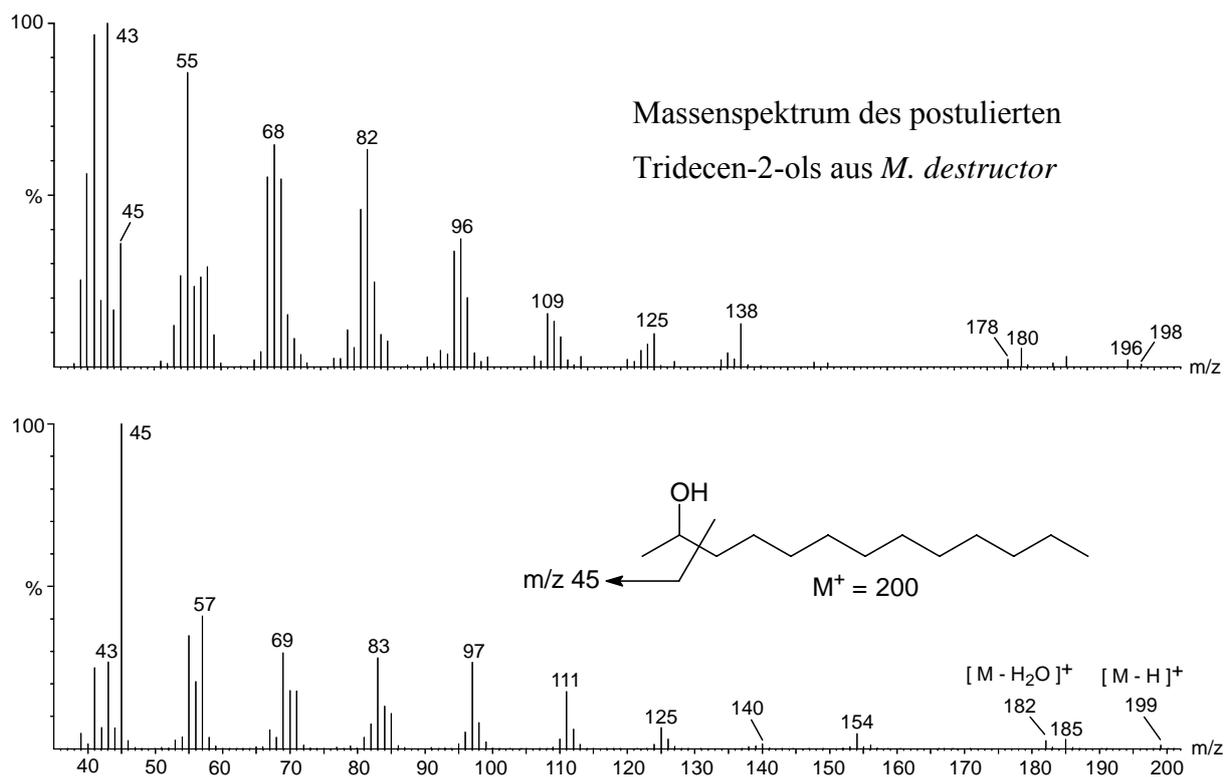


Abbildung 3.45 Massenspektren des postulierten Tridecen-2-ols aus *M. destructor* und der Vergleichssubstanz Tridecan-2-ol (**83**)

Das in Abbildung 3.45 dargestellte Massenspektrum des ungesättigten Alken-2-ols aus der Naturprobe zeigt im Gegensatz zu der gesättigten Verbindung (**83**) ein Molekularion $[M^+ = 198]$ und das charakteristische Ion m/z 180, welches aus der Abspaltung von Wasser aus dem Molekülion resultiert. Des Weiteren findet sich in beiden Spektren das für sekundäre Alkohole charakteristische Ion m/z 45, welches allerdings bei der gesättigten Verbindung (**83**) stärker ausgeprägt ist. Die Ionen m/z 138 und m/z 109 in dem Spektrum der Naturprobe entsprechen jeweils den Ionen m/z 140 und m/z 111 im Spektrum von Tridecan-2-ol (**83**). In beiden Massenspektren ist jeweils der sukzessive Zerfall eines Kohlenwasserstoffgerüsts zu erkennen, es differieren hier lediglich die Massen der einzelnen Ionen, die im Fall des

postulierten 2-Tridecenols immer um ein bis zwei Einheiten niedriger ausfallen. Um zu kontrollieren, ob es sich bei der postulierten Verbindung tatsächlich um ein Tridecen-2-ol handelt, wurde das bereits in früheren Arbeiten hergestellte (2*S*,10*E*)-2-Acetoxytridec-10-en (*S,E*)-(74) mit Natriummethanolat zum (2*S*,10*E*)-Tridec-10-en-2-ol (*S,E*)-(82) umgesetzt und anschließend beide Massenspektren miteinander verglichen. In Abbildung 3.46 ist die Synthese gezeigt.

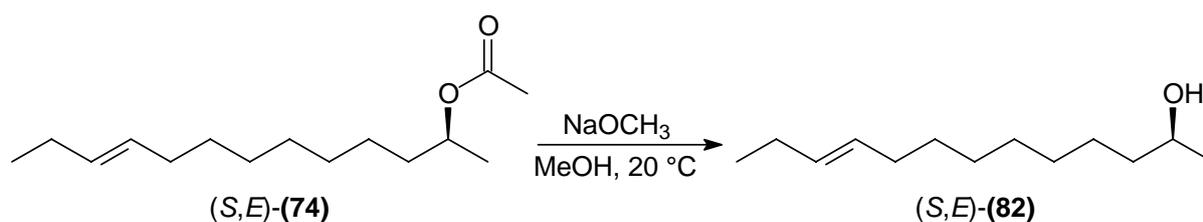


Abbildung 3.46 Synthese von (2*S*,10*E*)-Tridec-10-en-2-ol (*S,E*)-(82)

Ein Vergleich der Massenspektren von synthetisch hergestelltem (2*S*,10*E*)-Tridec-10-en-2-ol (*S,E*)-(82) und dem Tridecen-2-ol aus der Naturprobe ist in der folgenden Abbildung 3.47 dargestellt. Eine gleichzeitige gaschromatographische Untersuchung von Naturprobe und Syntheseprodukt mit anschließendem Vergleich der Retentionszeiten war zu diesem Zeitpunkt nicht möglich, da keine Naturprobe vorhanden war. Später stellte sich heraus, dass (*S,E*)-(82) tatsächlich dem EAD-Signal V in Abbildung 3.42 entspricht.

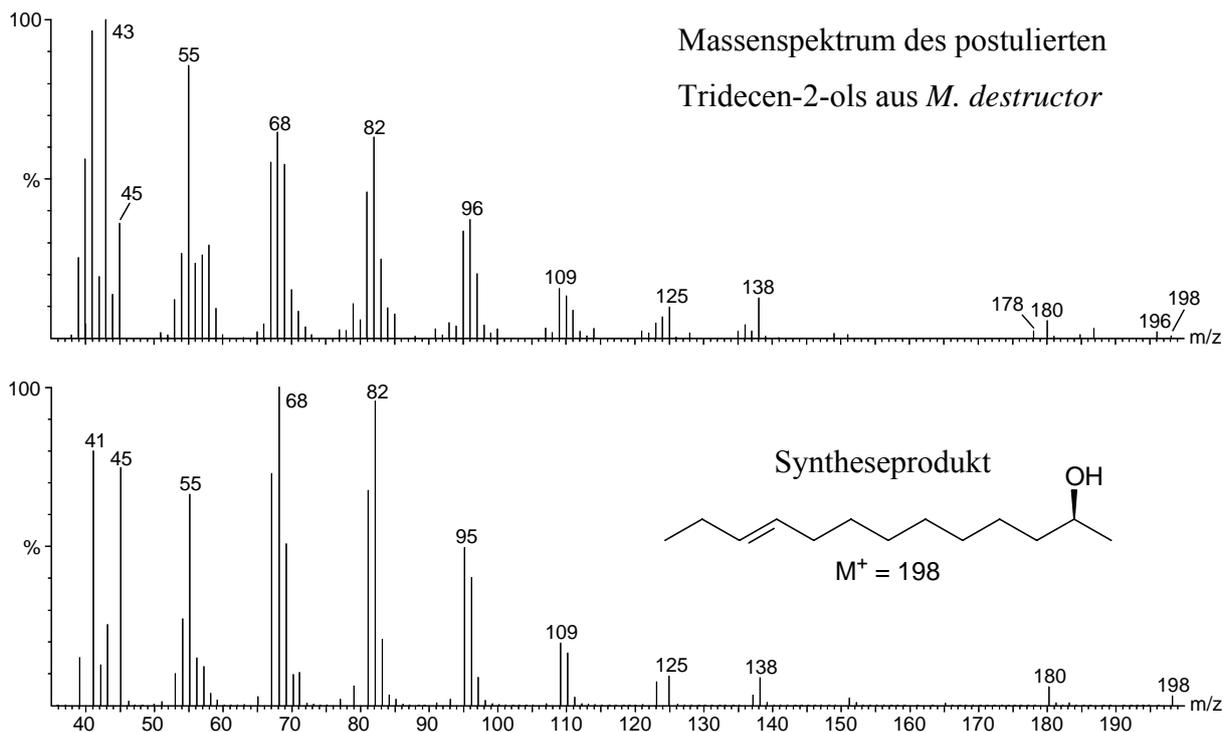


Abbildung 3.47 Vergleich der Massenspektren von synthetisch hergestelltem (2*S*,10*E*)-Tridec-10-en-2-ol (2*S*,*E*)-(82) und dem Tridecen-2-ol aus *M. destructor*

Das Syntheseprodukt (2*S*,*E*)-(82) zeigt die gleichen Fragmentationen wie die ungesättigte Verbindung 1 aus der Naturprobe. Die Verhältnisse der Ionenintensitäten variieren jedoch gerade im niedrigen Massenbereich. So ist das Ion m/z 68 bei der synthetischen Verbindung Basispeak, während bei dem Tridecen-2-ol aus der Naturprobe m/z 43 das Ion mit der höchsten Intensität bildet. Trotzdem deutet das Pattern des Spektrums daraufhin, dass es sich bei der gesuchten Verbindung tatsächlich um ein Tridecen-2-ol handelt. Allerdings ist eine genaue Identifizierung der Struktur nur über einen Vergleich der Retentionszeiten von Synthese- und Naturprobe möglich.

Das Massenspektrum der Verbindung 6 lässt Rückschlüsse auf das Vorliegen eines 2-Acetoxytridecadiens zu. Auch hier ist die Position der beiden Doppelbindungen ungewiss. Geeignete Derivatisierungsmethoden entfallen aufgrund fehlender Naturprobe. So müssen auch hier entsprechende Vergleichssubstanzen synthetisiert werden, um diese dann anhand ihrer Massenspektren und Retentionszeiten mit der Naturprobe zu vergleichen. In Abbildung 3.48 ist das Massenspektrum der Komponente dargestellt.

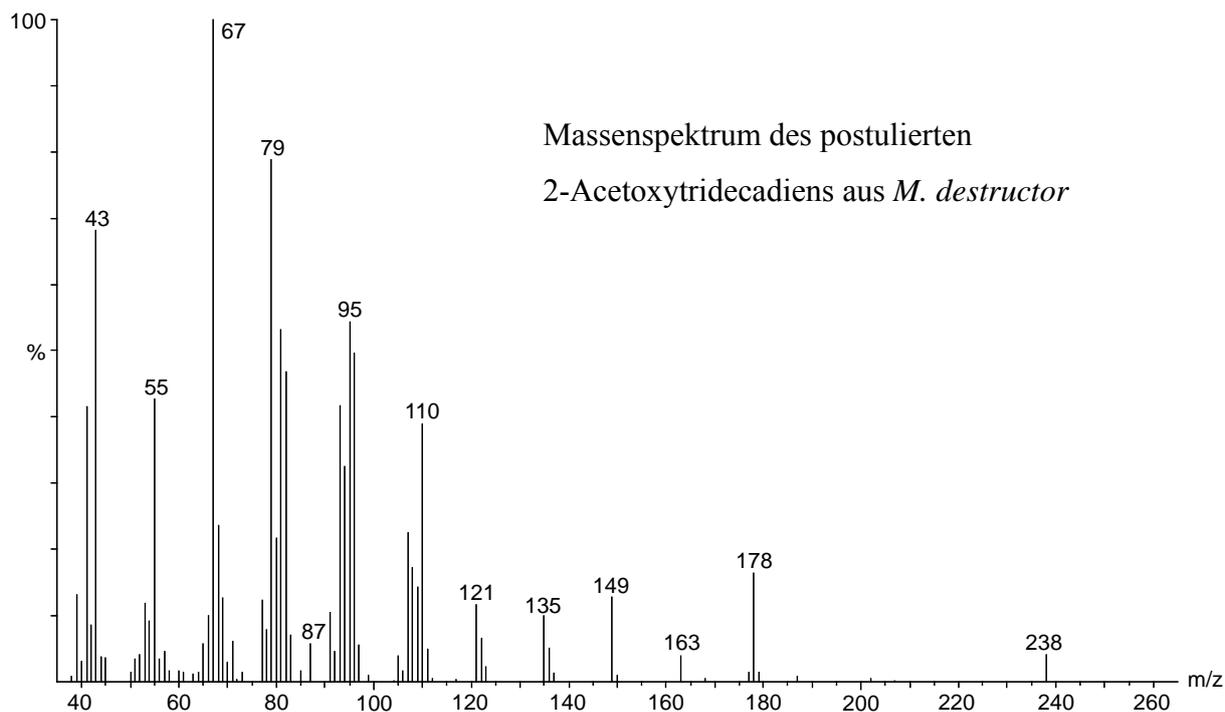


Abbildung 3.48 Massenspektrum eines 2-Acetoxytridecadiens aus *M. destructor*

Das Spektrum zeigt ein Molekülion von $M^+ = 238$ und ein deutliches Signal bei m/z 178 als Ergebnis einer Essigsäureabspaltung unter Bildung eines Tridecatriens. Das Ion m/z 87 resultiert aus der α -Spaltung eines sekundären Acetates. Im Vergleich zu den ebenfalls in dieser Arbeit besprochenen Pheromonen von *C. nasturtii* und *C. pisi* liegt hier keine zweite Acetoxyfunktion vor, da sowohl das aus protoniertem Essigsäureanhydrid resultierende Ion m/z 103⁶¹, als auch ein entsprechendes Ion m/z 118, resultierend aus einer erneuten Abspaltung von Essigsäure aus m/z 178 nicht vorhanden ist. Das Signal bei m/z 163 könnte durch Verlust einer Methylgruppe aus m/z 178 entstehen. Aus m/z 163 erfolgt nun der schrittweise Abbau der Kohlenwasserstoffkette. M/z 67 als Basispeak entspricht einem Kohlenwasserstoffion der Zusammensetzung $[C_5H_7]^+$. Dieses Ion tritt häufig in den Massenspektren höher ungesättigter Verbindungen auf.

Mit Hilfe dieser Annahmen sollte nun ein 2-Acetoxytridecadien synthetisiert werden, dessen Massenspektrum anschließend mit dem der gesuchten Verbindung verglichen werden sollte. Stimmen dann auch noch die Retentionszeiten beider Verbindungen überein, und zeigt diese Komponente im GC-EAD ein entsprechend positives Signal, gilt die Struktur als identifiziert. Das Grundgerüst sollte also eine doppelt ungesättigte Verbindung sein, die an Position C-2 eine Acetatfunktion besitzt. Dazu wurde zunächst angenommen, dass das hier positionierte Stereozentrum analog der Hauptkomponente (2*S*,10*E*)-2-Acetoxytridec-10-en (*S,E*)-(74)

ebenfalls (*S*)-konfiguriert ist. Ebenfalls wurde aus dieser Struktur die erste Doppelbindungsposition abgeleitet: sie sollte zunächst auch an C-10 lokalisiert werden und (*E*)-konfiguriert sein. Angesichts des Signals bei m/z 87 im Massenspektrum und der Festlegung einer Doppelbindung in Position C-10 kommen sechs Positionen für die zweite Doppelbindung in Frage, Allenstrukturen ausgenommen. Das relativ intensive Signal für das Molekularion deutet auf ein konjugiertes Diensystem hin⁷⁷. Unter Einbeziehung dieser Tatsache wurden Überlegungen zur Biosynthese eines solchen konjugierten 2-Acetoxytridecadiens angestellt. Da über die Biosynthese von Gallmückenpheromonen bisher nur wenig bekannt ist, ist der in Abbildung 3.49 dargestellte Weg lediglich ein Postulat. Andere Wege sind ebenso wahrscheinlich.

Ausgehend von Myristinsäure kann eine Δ 11-Desaturase in Position C-11 eine Doppelbindung einführen, über deren Stereochemie keine Aussage gemacht werden kann, da entweder sofort ein definiertes Isomer gebildet wird, oder zunächst ein Intermediat entsteht, das in einem weiteren Schritt isomerisiert wird. Ebenso wahrscheinlich ist die Einführung einer Doppelbindung in Position C-9 von Laurinsäure, katalysiert durch eine Δ 9-Desaturase. Die aktivierte Dodec-9-ensäure würde dann durch Malonyl-CoA zur Tetradec-11-ensäure verlängert werden. Diese würde, katalysiert durch eine weitere Desaturase, zur Tetradeca-9,11-diensäure umgewandelt. Nach β -Oxidation und Verlust von CO_2 entstünde ein Trideca-8,10-dien-2-on, das nun zum zweifach ungesättigten Alkohol reduziert und abschließend an der Alkoholfunktion zum 2-Acetoxytrideca-8,10-dien acetyliert würde.

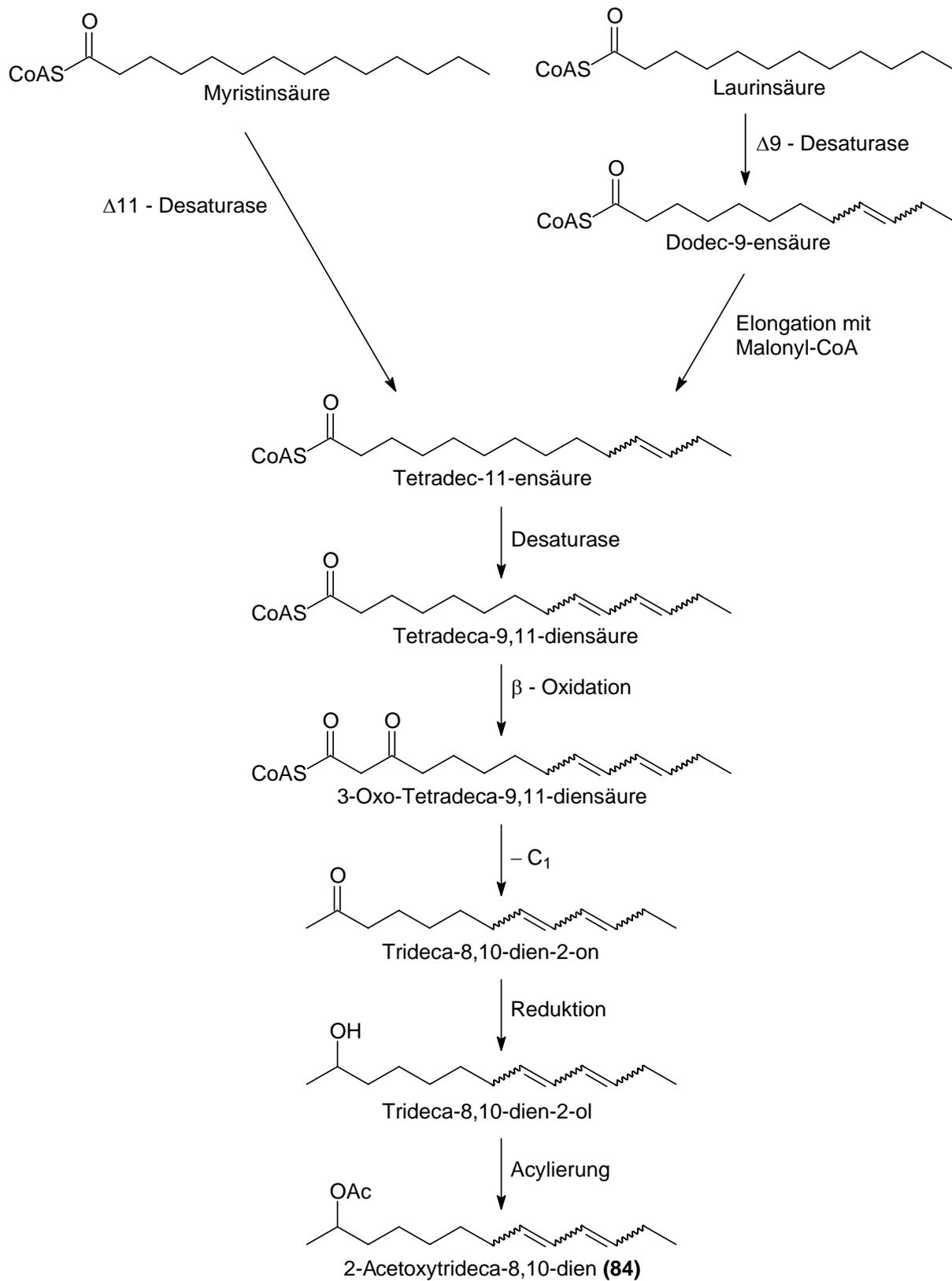


Abbildung 3.49 Überlegungen zur Biosynthese eines 2-Acetoxytrideca-8,10-diens (84)

Der in Abbildung 3.49 dargestellte Vorschlag für die Biosynthese eines 2-Acetoxytrideca-8,10-diens (**84**) bildet die Grundlage für die im Folgenden dargestellten Verbindungen. Ist das Stereozentrum an C-2 (*S*)-konfiguriert, ergeben sich die in Abbildung 3.50 gezeigten vier möglichen Stereoisomere.

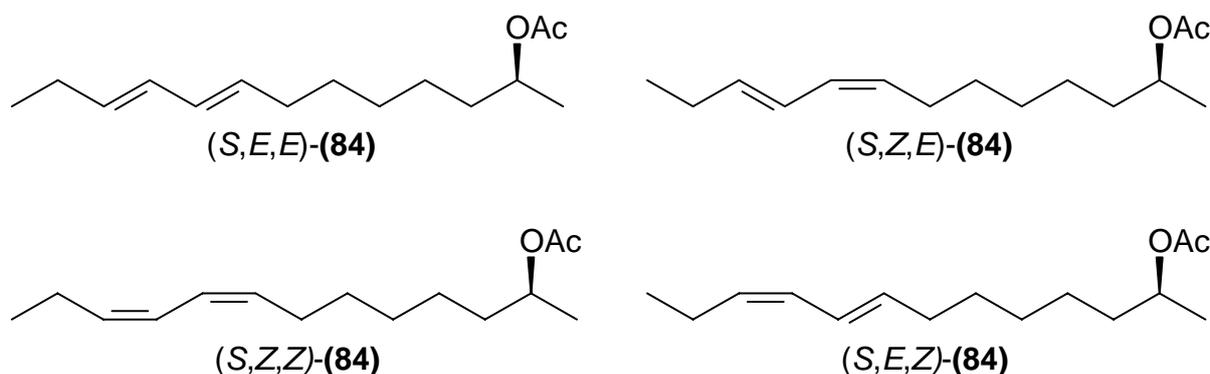


Abbildung 3.50 Mögliche Stereoisomere von (2*S*)-2-Acetoxytrideca-8,10-dien (*S*)-(**84**)

Analog den oben beschriebenen Annahmen wurden zunächst diejenigen Stereoisomere synthetisiert, die an Position C-10 eine (*E*)-konfigurierte Doppelbindung aufweisen, also die Verbindungen (*S,E,E*)-(**84**) und (*S,Z,E*)-(**84**). In Abbildung 3.51 ist der Syntheseweg für die Darstellung von (*S,E,E*)-(**84**) beschrieben.

Ausgehend von kommerziell erhältlichem 4-Brombut-1-en (**45**) wird zunächst ein Grignard-Reagenz hergestellt, das in einer Cuprat-Kupplung mit (*S*)-Propylenoxid zur Reaktion gebracht wird. Aufgrund der schnellen Umsetzung des Bromids (**45**) erfolgt die Reaktion selektiv und quantitativ zu (2*S*)-Hept-6-en-2-ol (*S*)-(**85**). Die Hydroxylgruppe wird anschließend zur Vermeidung von Nebenreaktionen als Acetal (*S*)-(**86**) blockiert. Im weiteren Syntheseverlauf wird die terminale Doppelbindung in (*S*)-(**86**) ozonolytisch gespalten und die Reaktionslösung reduktiv mit Natriumborhydrid aufgearbeitet. Dabei entsteht der primäre Alkohol (*S*)-(**87**) in guten Ausbeuten von 70 %. Die Hydroxylgruppe in (*S*)-(**87**) wird nachfolgend mit Brom und Triphenylphosphin in das Bromid (*S*)-(**88**) umgewandelt. Da während der Reaktion Bromwasserstoff entsteht, wird eine äquimolare Menge Imidazol als Puffer zugesetzt. Die Acetalfunktion in (*S*)-(**88**) bleibt somit erhalten. Die Synthese gelingt mit einer Ausbeute von 75 %. (*S*)-(**88**) ist ein wichtiger Baustein für die nachfolgende Cuprat-Kupplung. Hierfür wird noch ein weiterer Precursor benötigt, der aus dem Dienol (*E,E*)-(**89**) durch einfache Acetylierung synthetisiert werden kann. Das so hergestellte primäre Dienylacetat (*E,E*)-(**90**) beinhaltet die für das Endprodukt gewünschten (*E*)-konfigurierten

Doppelbindungen mit einer Isomerenreinheit von 98 %. Aus (*S*)-**(88)** wird zunächst ein Grignard-Reagenz hergestellt, das dann in einer durch Lithiumtetrachlorocuprat katalysierten Kupplung mit dem Acetat (*E,E*)-**(90)** zur Reaktion gebracht wird. Die Acetatfunktion wird dabei unter Erhalt der (*E,E*)-Doppelbindungskonfiguration substituiert. Nach Deblockierung der Hydroxylgruppe an C-2 wird das optisch aktive Alkadienol (*S,E,E*)-**(92)** erhalten, welches im letzten Schritt unter Basenkatalyse zu (*2S,8E,10E*)-2-Acetoxytrideca-8,10-dien (*S,E,E*)-**(84)** acetyliert wird.

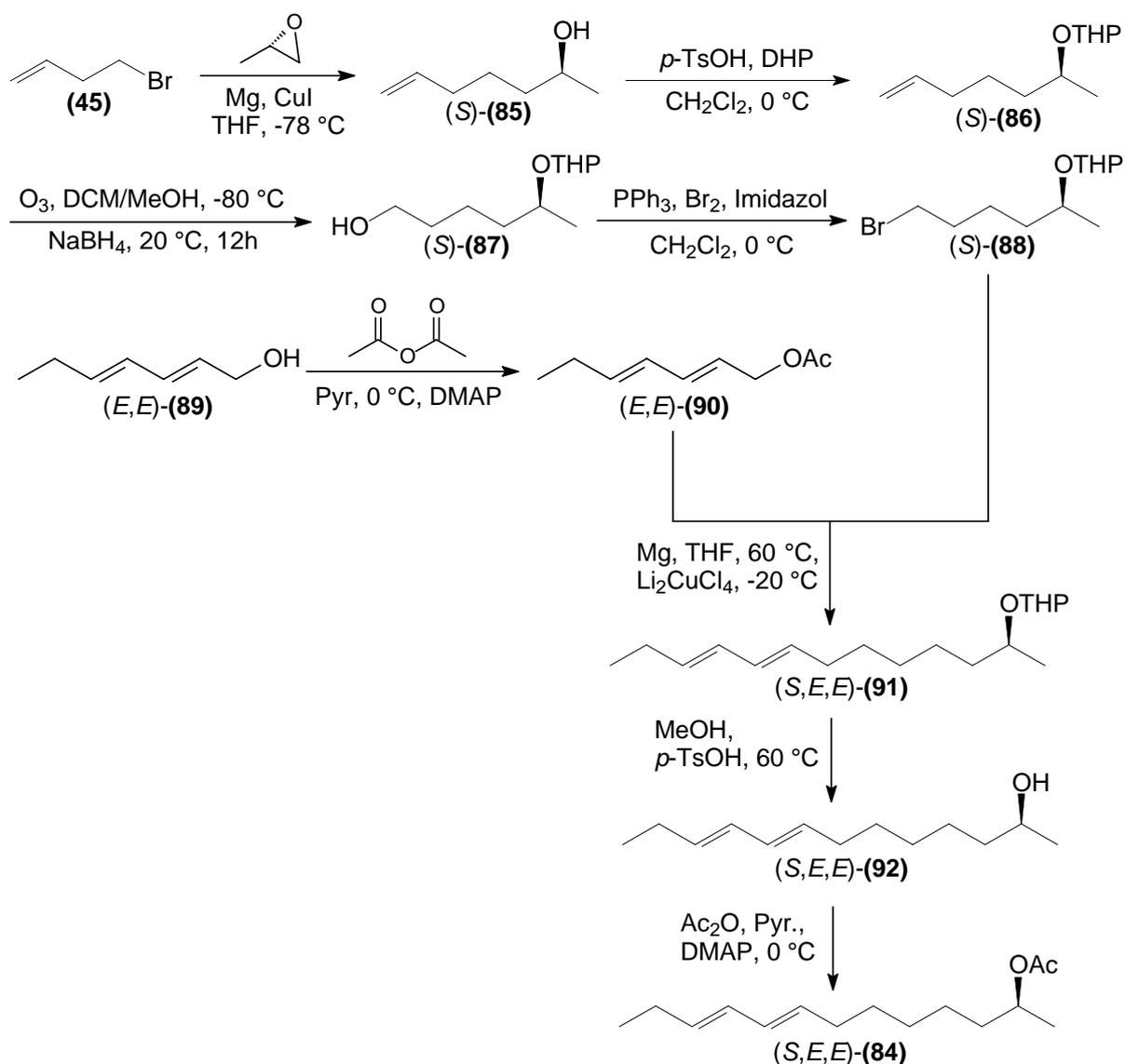


Abbildung 3.51 Synthese von (*2S,8E,10E*)-2-Acetoxytrideca-8,10-dien (*S,E,E*)-**(84)**

Für die Darstellung von (*S,Z,E*)-**(84)** wurde ein gänzlich anderer Weg gewählt, da das erforderliche (*2Z,4E*)-1-Acetoxyhepta-2,4-dien (*Z,E*)-**(89)** oder eine entsprechende Vorstufe nicht kommerziell erhältlich ist, bzw. nur mit erheblichem Aufwand zu synthetisieren wäre. Abbildung 3.52 zeigt den Syntheseweg zur Darstellung von (*2S,8Z,10E*)-2-Acetoxytrideca-8,10-dien (*S,Z,E*)-**(84)**.

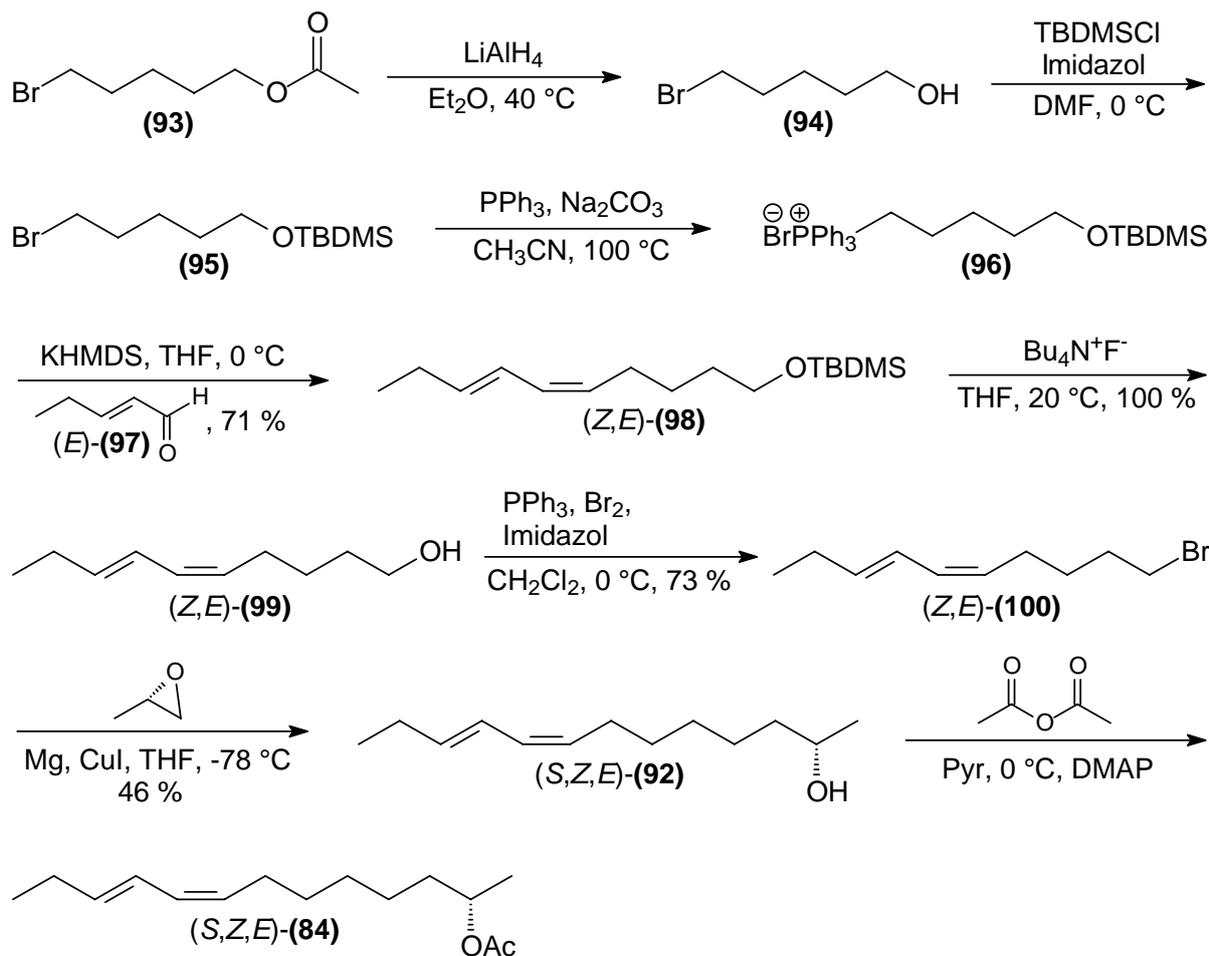


Abbildung 3.52 Synthese von (*2S,8Z,10E*)-2-Acetoxytrideca-8,10-dien (*S,Z,E*)-**(84)**

Ausgehend von 1-Acetoxy-5-bromopentan (**(93)**) wird die Esterfunktion zunächst mit Lithiumaluminiumhydrid zum primären Alkohol (**(94)**) reduziert und die Hydroxylgruppe in einem weiteren Schritt mit *tert*-Butyldimethylsilylchlorid zum Silylether (**(95)**) blockiert. Es wurden zunächst andere Schutzgruppen wie Tetrahydropyranyl- oder Tosyl- getestet, aber diese wurden zu einem großen Anteil bei der anschließenden Bildung des Wittig-Salzes unselektiv abgespalten, obwohl der Reaktionslösung Natriumcarbonat als Säurefänger zugegeben wurde⁷⁸. Der Silylether (**(95)**) blieb unter den erforderlichen Bedingungen stabil,

und das Wittig-Salz (**96**) konnte mit einer Ausbeute von 79 % erhalten werden. In einer anschließenden Wittig-Reaktion mit Kaliumhexamethylsilazid als lithiumfreier Base wurde das Salz (**96**) mit kommerziell erhältlichem (2*E*)-Pentenal (*E*)-(**97**) selektiv zum (8*Z*,10*E*)-konfigurierten Silylether (**98**) umgesetzt. Die folgende Abspaltung der *tert*-Butyldimethylsilylgruppe zum Dienol (*Z,E*)-(**99**) erfolgt quantitativ. Die Bromierung zu (*Z,E*)-(**100**) wird, wie bereits oben ausgeführt, mit Brom, Triphenylphosphin und Imidazol vorgenommen. Auch hier wurde mit einem basischen Puffer gearbeitet um eine Isomerisierung des labilen Doppelbindungssystems zu unterbinden. Aus (*Z,E*)-(**100**) wird anschließend ein Grignard-Reagenz hergestellt und dieses durch Cuprat-Kupplung mit (*S*)-Propylenoxid zum optisch aktiven (2*S*,8*Z*,10*E*)-Trideca-8,10-dien-2-ol (**92**) umgesetzt. Die Ausbeute bei dieser Reaktion beträgt lediglich 46 %, was hier sicher an der unvollständigen Formulierung des Grignard-Reagenzes liegt. Dieses lässt sich mit länger-kettigen Bromiden schlechter darstellen. Die Acetylierung des sekundären Dienols (*S,Z,E*)-(**92**) verläuft problemlos mit Acetanhydrid unter Basenkatalyse.

Um nun feststellen zu können, ob eine der Strukturen in der Naturprobe von *M. destructor* als die gesuchte Verbindung in Frage kommt, wurden zunächst die Massenspektren der synthetisch hergestellten Dienylacetate (*S,E,E*)-(**84**) und (*S,Z,E*)-(**84**) mit dem des postulierten 2-Acetoxytridecadiens aus *M. destructor* verglichen. In Abbildung 3.53 ist das Resultat gezeigt.

Alle drei Massenspektren stimmen in ihren Fragmenten überein. Die Ionen m/z 238, m/z 178, m/z 163, m/z 149, m/z 135 und m/z 121 sind bei den Syntheseproben (*S,E,E*)-(**84**) und (*S,Z,E*)-(**84**) in der Intensität geringer als im Spektrum aus der Naturprobe, im vorderen Massenbereich ergeben sich hingegen nur geringe Unterschiede. Alle charakteristischen Ionen, aus denen die Struktur abgeleitet wurde sind jedoch in beiden synthetisch hergestellten Verbindungen vorhanden. Beide Substanzen wurden für ein EAD-Experiment zur Verfügung gestellt, das im weiteren Verlauf des Kapitels noch erläutert wird. Ein Vergleich der Retentionszeiten des postulierten biologisch aktiven Isomers (**84**) mit dem Naturprodukt konnte bisher noch nicht erfolgen, da keine Naturprobe vorhanden war. Die Synthese der beiden verbleibenden Isomere (*S,Z,Z*)-(**84**) und (*S,E,Z*)-(**84**) wurde zunächst nicht weiter verfolgt.

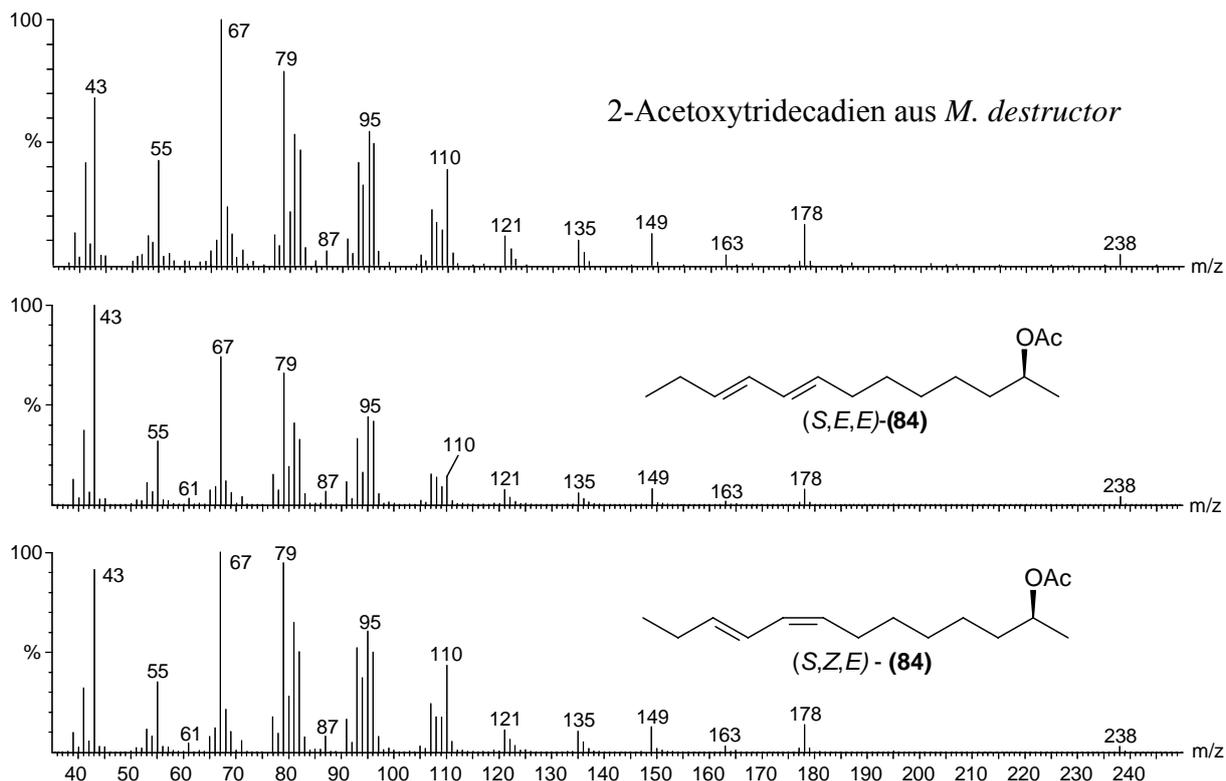


Abbildung 3.53 Vergleich der Massenspektren von (2*S*,8*E*,10*E*)-2-Acetoxytrideca-8,10-dien (*S,E,E*)-(84), (2*S*,8*Z*,10*E*)-2-Acetoxytrideca-8,10-dien (*S,Z,E*)-(84) und 2-Acetoxytridecadien aus *M. destructor*

In Abbildung 3.42 konnte das Antennensignal VII keiner Verbindung im FID zugeordnet werden. Aufgrund der bisher identifizierten biologisch aktiven Komponenten aus *M. destructor* wurde im TIC aus Abbildung 3.43 nach weiteren Strukturen gesucht, die in Analogie zu den bisherigen Acetaten und Alkoholen ähnliche Strukturmerkmale besäßen. Dabei zeigte das Massenspektrum von Verbindung 7 in Abbildung 3.43 einige charakteristische Ionen. Abbildung 3.54 zeigt das entsprechende Spektrum. Den ersten Hinweis auf eine analoge Struktur gaben die Ionen m/z 43 und m/z 61, die von einem Acyliumion der Zusammensetzung $[C_2H_3O]^+$, und durch protonierte Essigsäure der Zusammensetzung $[C_2H_5O_2]^+$ hervorgerufen werden. Ein für sekundäre Acetate typisches Ion m/z 87 mit der Zusammensetzung $[C_4H_7O_2]^+$ ergibt sich durch α -Spaltung. Das Fragment m/z 43 bildet zwar den Basispeak im Spektrum, ist aber dennoch im Vergleich zu den höheren Ionen nicht mit übermäßiger Intensität vorhanden, weswegen das Vorliegen einer zweifach acetylierten Verbindung analog *C. nasturtii* ausgeschlossen wurde. Zudem fehlt ein mit charakteristischer Intensität ausgeprägtes Fragment m/z 103 der Zusammensetzung von protoniertem Essigsäureanhydrid $[C_4H_7O_3]^+$. Die weiteren Signale geben Aufschluss über ein

einfach ungesättigtes Kohlenwasserstoffgerüst, wobei auch hier die Position der Doppelbindung nicht anhand des Spektrums ermittelt werden kann. Sollte nun das Fragment m/z 208 aus einer Abspaltung von Essigsäure aus dem Molekölion resultieren, kann es sich bei der gesuchten Verbindung nur um ein sekundäres, einfach ungesättigtes Acetat der Kettenlänge C_{15} handeln, das auch aufgrund seiner Retentionszeit im Chromatogramm wahrscheinlich wäre. Eine solche Verbindung hätte die Masse $M^+ = 268$. Eine andere Struktur mit den oben beschriebenen Merkmalen, einer in diesem Zusammenhang sinnvollen Retentionszeit und einer Molekülmasse von $M^+ = 208$ lässt sich nicht darstellen.

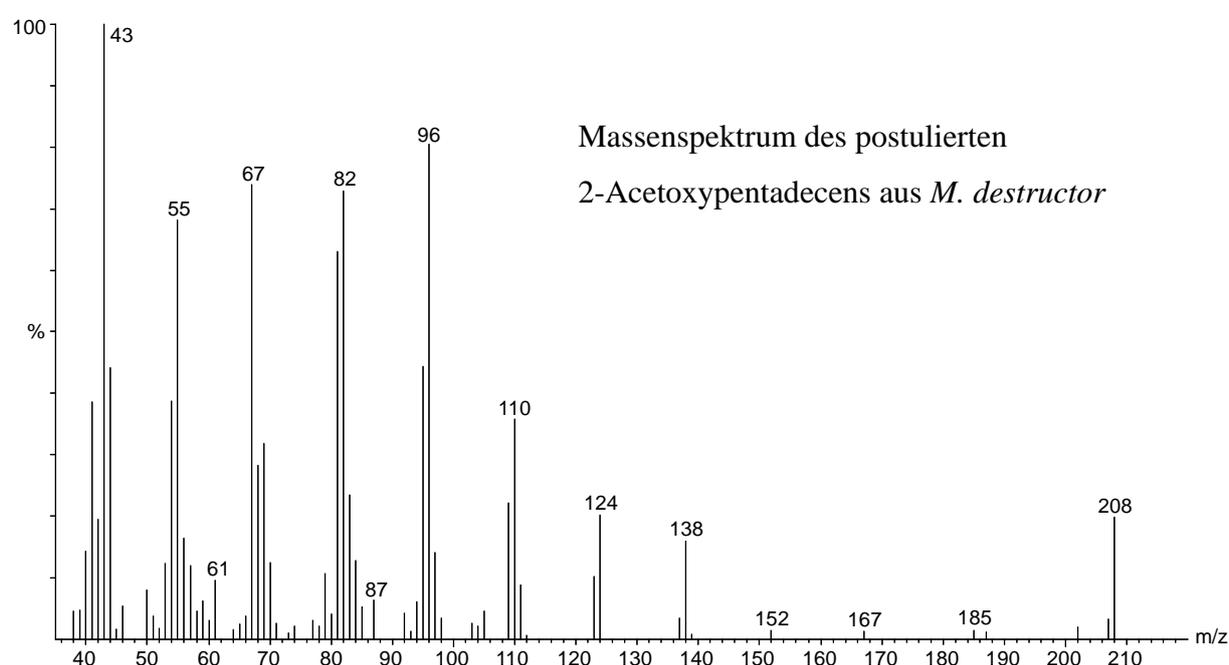


Abbildung 3.54 Massenspektrum eines 2-Acetoxyptadecens aus *M. destructor*

Vor dem Hintergrund der oben postulierten Annahmen wurde eine mögliche Sequenz zur Biosynthese eines 2-Acetoxyptadecens entworfen. Es wird auch hier wieder angenommen, dass sich die Doppelbindung analog der Hauptkomponente (*S,E*)-(74) aus dem Bouquet an C-10 befindet und bei der späteren Synthese (*E*)-konfiguriert sein soll. Abbildung 3.55 zeigt eine Variante der Biosynthese.

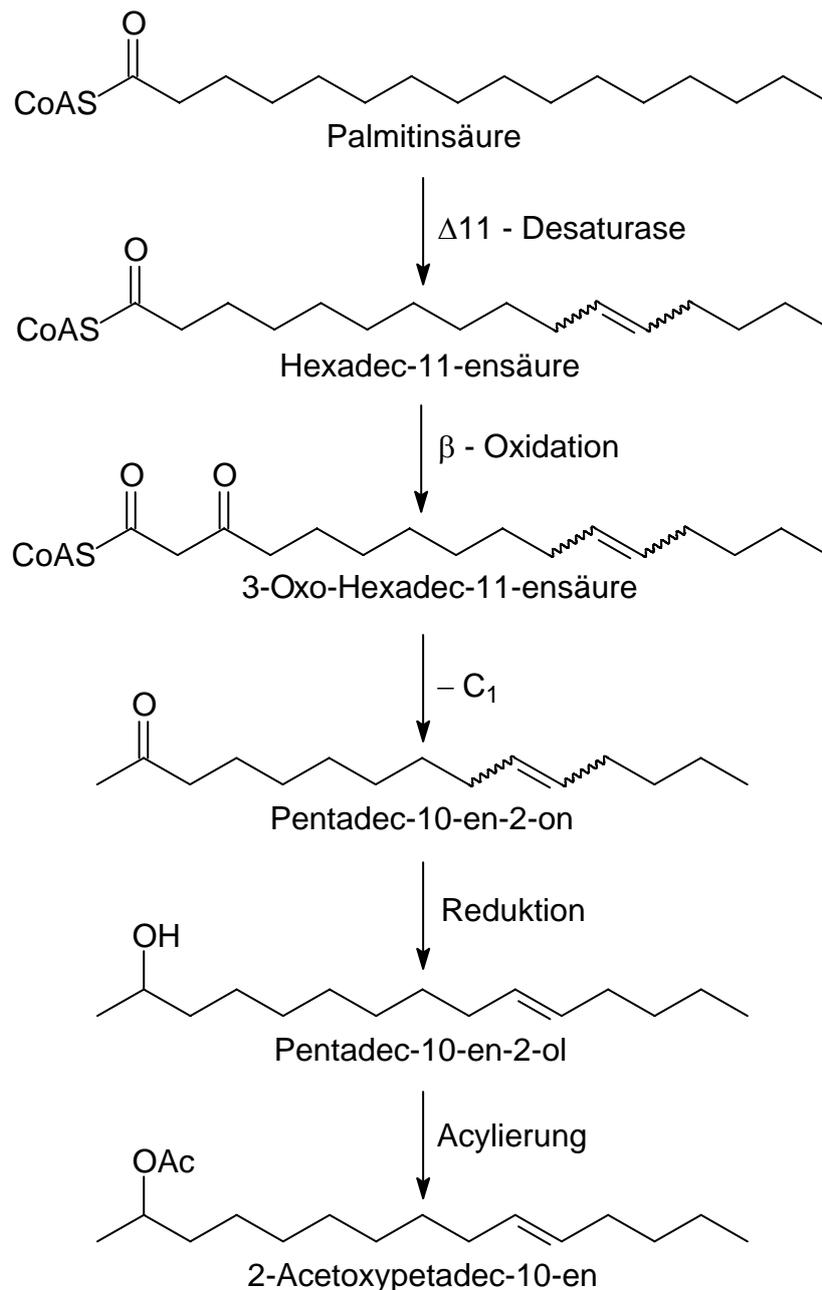


Abbildung 3.55 Überlegungen zur Biosynthese eines 2-Acetoxypentadec-10-ens (101)

Als Substrat wäre im Falle eines C-15 Grundgerüsts die Palmitinsäure mit einer Kettenlänge von C-16 sinnvoll. Eine $\Delta 11$ -Desaturase könnte zunächst in Position C-11 eine Doppelbindung einführen wobei auch hier die Möglichkeit besteht, die Stereochemie direkt festzulegen oder aber diese erst über ein zwischenzeitlich gebildetes Intermediat, katalysiert durch eine Isomerase festzulegen. Anschliessend würde in β -Position zur 3-Oxo-Hexadec-10-ensäure oxidiert werden. Nach Abspaltung der aktivierten Carboxygruppe würde ein

Pentadec-10-en-2-on gebildet, das im nächsten Schritt zum entsprechenden Alkohol reduziert würde. Im letzten Schritt würde die Alkoholfunktion an C-2 verestert werden.

Die angenommene Biosynthese aus Abbildung 3.55 bildet die Grundlage für die im Folgenden dargestellte Synthese eines 2-Acetoxy-pentadec-10-ens (**101**). Es wird auch für diese Komponente angenommen, dass das Stereozentrum an C-2 (*S*)-konfiguriert, und die Doppelbindung an C-10 wie oben bereits erwähnt, (*E*)-konfiguriert ist. Abbildung 3.56 zeigt den durchgeführten Syntheseweg zur Darstellung von (*2S,10E*)-2-Acetoxy-pentadec-10-en (*S,E*)-(**101**).

Die Synthese geht von kommerziell erhältlichem Oct-2-in-1-ol (**102**) aus, dessen Dreifachbindung in einer Zipper-Reaktion⁷⁹ mit Lithium in Diaminopropan und Kalium-*tert.*-butylat an die terminale Position isomerisiert wird. Das so erhaltene Oct-7-in-1-ol (**103**) wird anschließend an der Hydroxylgruppe zum Acetal (**104**) blockiert, um Nebenreaktionen in der folgenden Alkinkopplung zu vermeiden. Verbindung (**104**) wird mit *n*-Butyllithium am terminalen Alkin deprotoniert und mit Butyliodid zur Reaktion gebracht. Es entsteht das gewünschte 2-(Dodec-7-inyloxy)-tetrahydro-2*H*-pyran (**105**). Nun wird die Hydroxylgruppe deblockiert und das in quantitativer Ausbeute entstandene Dodec-7-in-1-ol (**106**) mit Lithiumaluminiumhydrid in Diglyme zum (*7E*)-Dodec-7-en-1-ol (*E*)-(**107**) hydriert^{80,81}. Das Alkenol (*E*)-(**107**) wird nachfolgend mit Brom und Triphenylphosphin bromiert und das Produkt (*E*)-(**108**) zum Grignard-Reagenz umgesetzt. Dieses reagiert anschließend unter Kupfer-Katalyse mit (*S*)-Propylenoxid. Das optisch aktive Alkenol (*S,E*)-(**109**) wird basenkatalysiert mit Acetanhydrid zum gewünschten Produkt (*2S,10E*)-2-Acetoxy-pentadec-10-en (*S,E*)-(**101**) verestert.

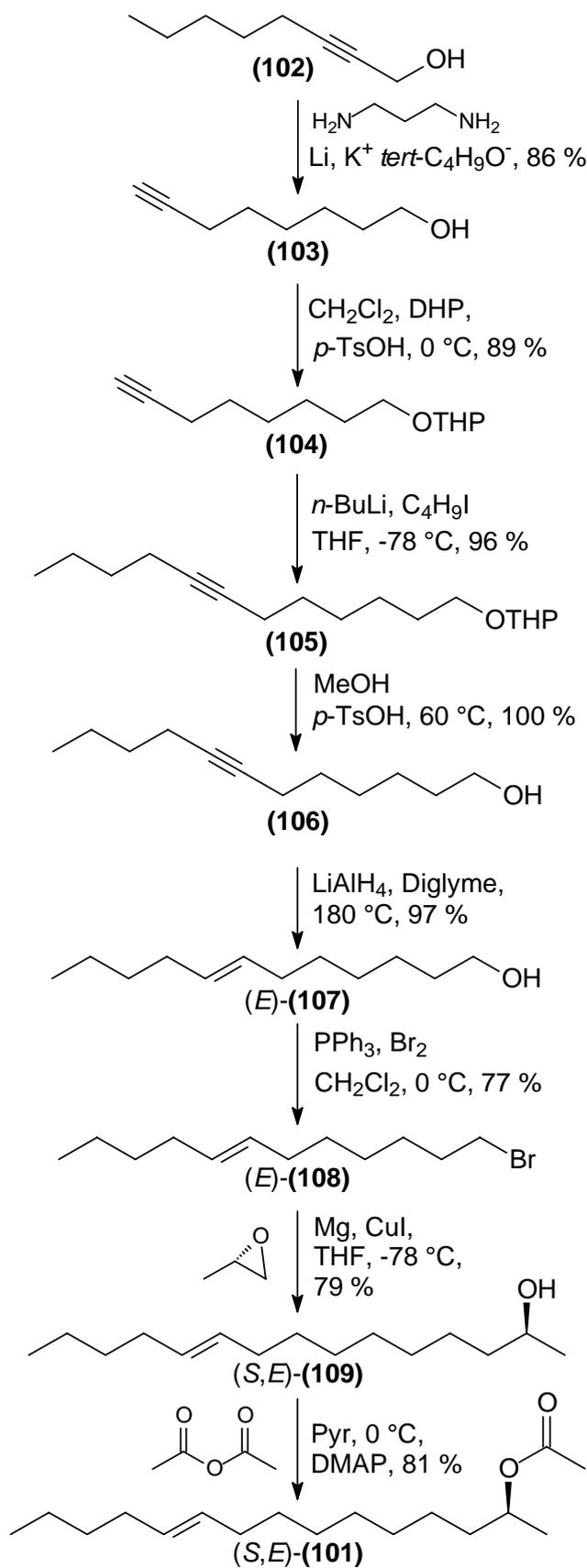


Abbildung 3.56 Synthese von (2*S*,10*E*)-2-Acetoxypentadec-10-en (S,E)-(101)

Orientiert man sich bei einem weiteren Entwurf zur Biosynthese eines 2-Acetoxy-pentadecens an den bisher veröffentlichten Ergebnissen über die Bildung von Dipterenpheromonen, kann eventuell auch eine Δ^9 -Desaturase eine Rolle spielen⁸². Um diese mit einer Kettenlänge von C₁₅ vereinbaren zu können, und um die Doppelbindungsposition weiterhin an derjenigen in der Hauptkomponente (*S,E*)-(74) des Bouquets zu orientieren, wurde der in Abbildung 3.57 dargestellte Biosyntheseweg für ein 2-Acetoxy-pentadec-12-en (110) postuliert.

Als Substrat für den so postulierten Weg wurde Laurinsäure gewählt, in der an Position C-9 eine Doppelbindung eingeführt wird. Nun könnte eine Kettenverlängerung mit zwei Molekülen Malonyl-CoA zur einfach ungesättigten C₁₆-Säure erfolgen. Diese würde analog der bisher entworfenen Biosynthese für das 2-Acetoxy-pentadec-10-en (101) in β -Position oxidiert werden. Nach dem Verlust einer C₁-Einheit würde das Pentadec-12-en-2-on gebildet, welches entsprechend dem oben genannten Vorschlag zunächst reduziert und anschließend acetyliert würde. Für die Stereochemie an der Doppelbindung gelten die gleichen Annahmen wie für das oben beschriebene 2-Acetoxy-pentadec-10-en (101).

In Analogie zu der in Abbildung 3.55 dargestellten Biosynthese müsste bei der gleichen Ausgangssubstanz Palmitinsäure eine Δ^{13} -Desaturase die Doppelbindung in der gewünschten Position einführen. Die Beteiligung eines solchen Enzyms ist zwar denkbar, wurde bisher jedoch noch nicht bei der Bildung eines einfach ungesättigten Systems dokumentiert. Hingegen konnte bei der Aufklärung der Biosynthese von (13*Z*)-Acetoxyhexadec-13-en-11-in, des Pheromons des weiblichen Pinien-Prozessionsspinner *Thaumetopoea pityocampa*, die Kombination aus einer Δ^{11} - und einer Δ^{13} -Desaturase nachgewiesen werden⁸³.

Die Synthese eines 2-Acetoxy-pentadec-12-ens (110) ist in Abbildung 3.58 dargestellt. Das Stereozentrum an C-2 ist analog den bisherigen Annahmen (*S*)- und die Doppelbindung an Position C-12 (*E*)-konfiguriert.

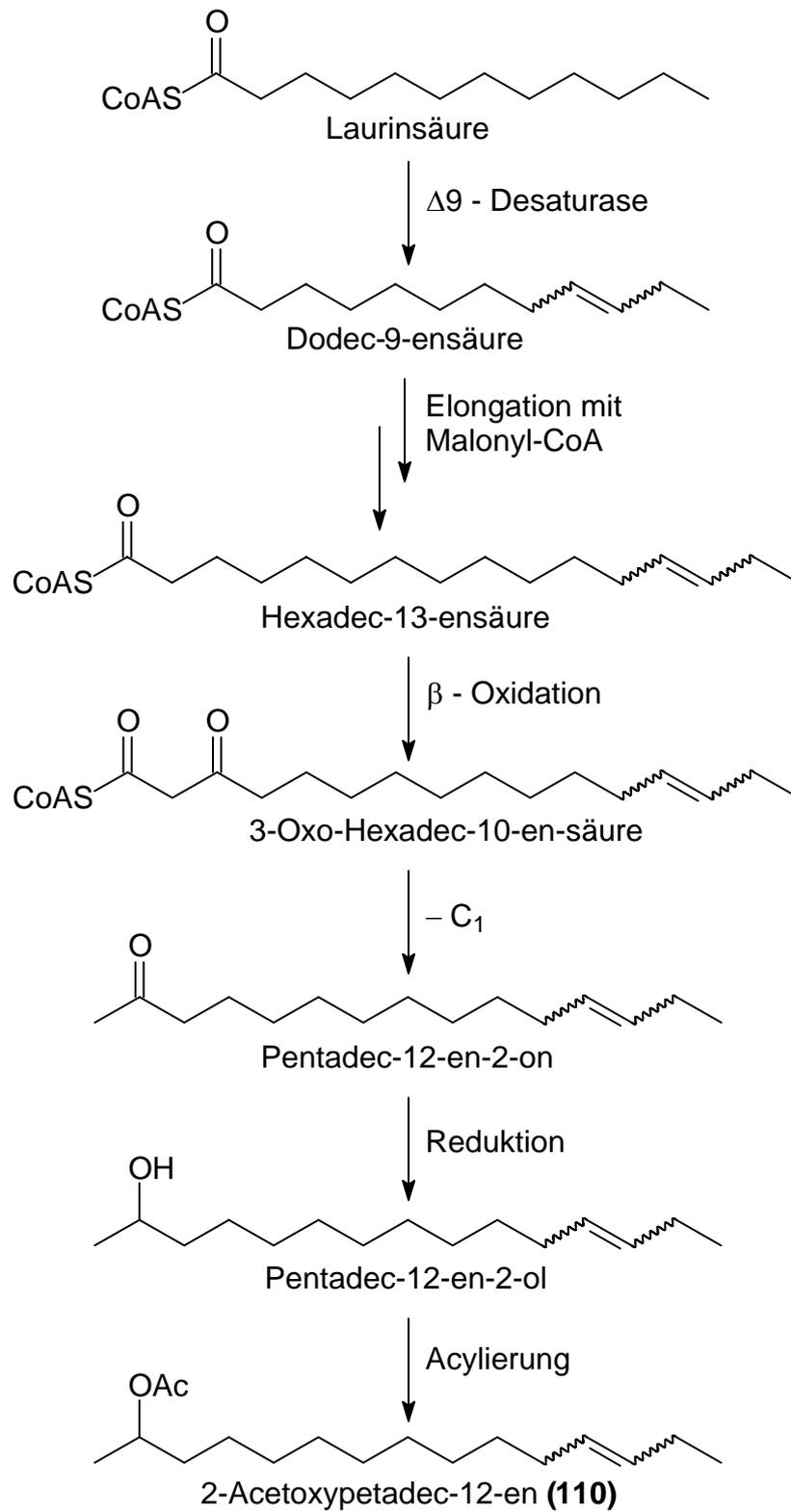


Abbildung 3.57 Überlegungen zur Biosynthese eines 2-Acetoxypentadec-12-ens (110)

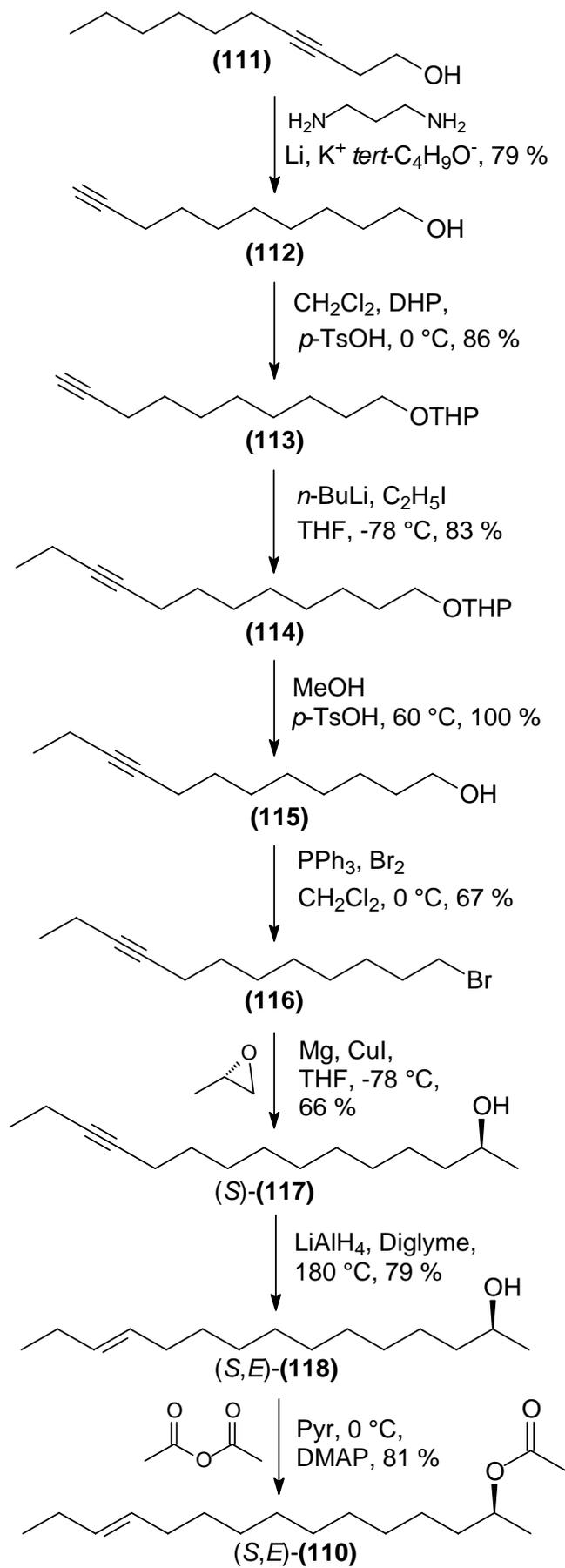


Abbildung 3.58 Synthese von (2*S*,12*E*)-2-Acetoxypentadec-12-en (*S,E*)-**(110)**

Die Synthese geht von kommerziell erhältlichem Dec-3-in-1-ol (**111**) aus, dessen Dreifachbindung in einer Zipper-Reaktion mit Lithium in 1,3-Diaminopropan und Kalium-*tert.*-butylat zum C-Terminus isomerisiert wird⁷⁹. Anschließend wird das terminale Alkinol (**112**) an der Hydroxylfunktion blockiert. Das so gebildete Acetal (**113**) wird nun an der Alkinfunktion mit *n*-Butyllithium deprotoniert und das entstandene Alkinylianion mit Ethyliodid zur Reaktion gebracht. Im Folgenden wird die Alkoholfunktion in (**114**) sauer katalysiert deblockiert und anschließend mit Brom und Triphenylphosphin in das Bromid (**116**) umgewandelt. Aus dem Bromid (**116**) wird nun zunächst das Grignard-Reagenz hergestellt und dieses Kupferkatalysiert mit (*S*)-Propylenoxid zum optisch aktiven Alkohol (*S*)-(**117**) umgesetzt. Nun erfolgt die Reaktion des (*2S*)-Pentadec-12-in-2-ols (*S*)-(**117**) mit Lithiumaluminiumhydrid in Diglyme zum (*E*)-konfigurierten Alkenol (*S,E*)-(**118**)^{80,81}, das in einem letzten Schritt basenkatalysiert mit Acetanhydrid zur Zielverbindung (*2S,12E*)-2-Acetoxypentadec-12-en (*S,E*)-(**110**) verestert wird.

Nach der erfolgreichen Synthese von (*2S,10E*)-2-Acetoxypentadec-10-en (*S,E*)-(**101**) und (*2S,12E*)-2-Acetoxypentadec-10-en (*S,E*)-(**110**) werden nun die Massenspektren mit dem Spektrum des postulierten 2-Acetoxypentadecens aus *M. destructor* verglichen. In Abbildung 3.59 sind die drei Massenspektren untereinander angeordnet.

Die beiden Spektren der synthetisierten Verbindungen zeigen ein ähnliches Fragmentierungsmuster, lediglich die Intensitäten im unteren Massenbereich sind etwas unterschiedlich. Bei allen drei Verbindungen ist jedoch das Ion m/z 208 deutlich zu sehen, hingegen existiert in keinem der Spektren ein Molekularion $M^+ = 268$. Die Annahme, es könnte sich bei der gesuchten Verbindung um ein sekundäres, einfach ungesättigtes Acetat der Kettenlänge C_{15} handeln wird durch die bei den Syntheseverbindungen und der Naturprobe identischen Fragmente m/z 208, m/z 87 und m/z 61 gestützt. Insgesamt treten die Ionen aus dem Massenspektrum der Naturprobe mit höherer Intensität auf. Das kann zum einen daran liegen, dass die Position der Doppelbindung nicht richtig postuliert wurde, oder zum anderen an den unterschiedlichen Aufnahmetechniken. Eine weitere Differenz tritt bei den Fragmenten m/z 70 und m/z 167 auf, die in beiden Syntheseproben mit deutlich geringerer Intensität bzw. gar nicht auftreten.

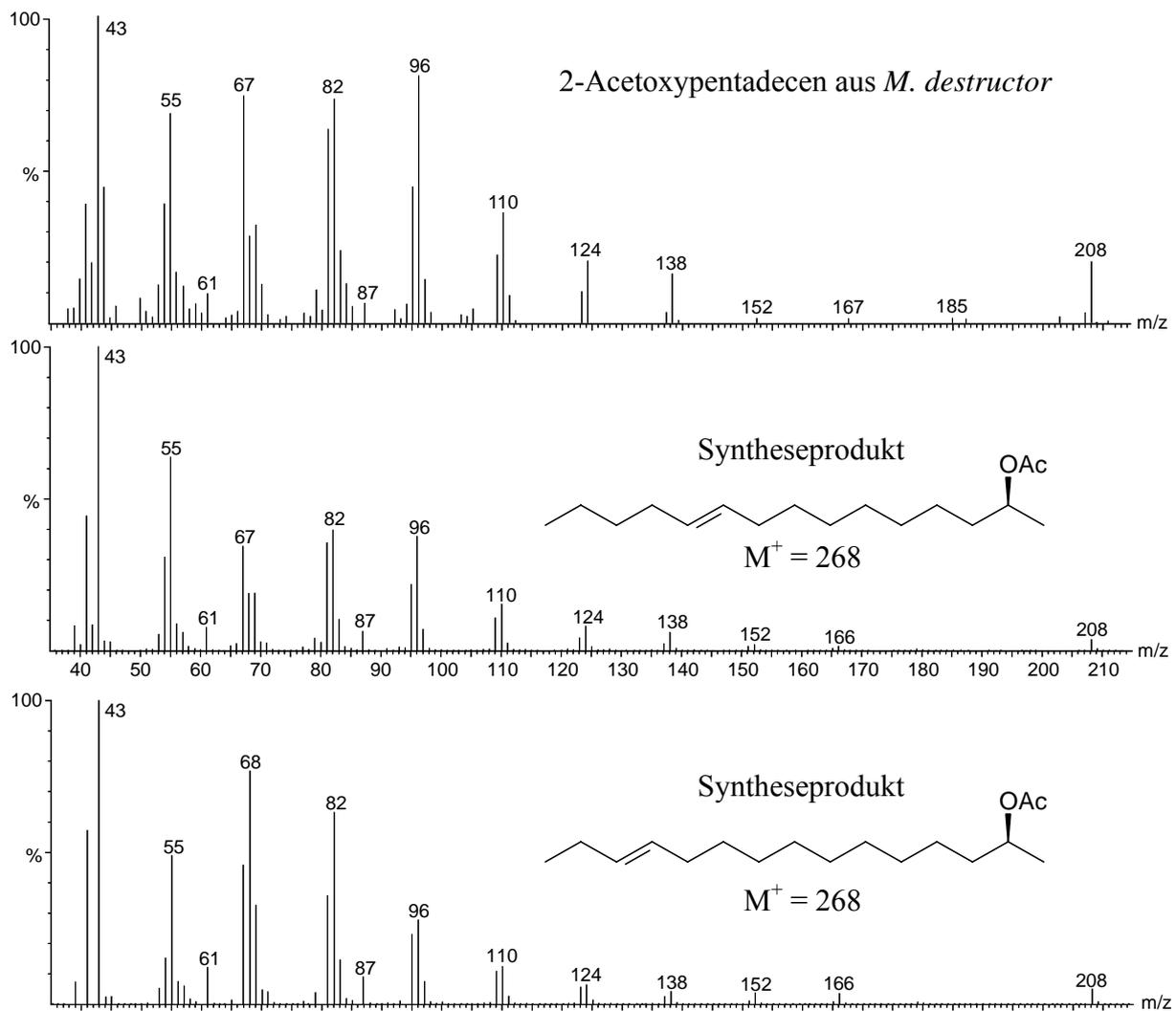


Abbildung 3.59 Vergleich der Massenspektren von 2-Acetytpentadecen aus *M. destructor*, (2*S*,10*E*)-2-Acetoxytridec-10-en (*S,E*)-**(101)** und (2*S*,12*E*)-2-Acetoxytridec-12-en (*S,E*)-**(110)**

GC-EAD Experimente mit allen bisher synthetisierten Verbindungen an einer männlichen Antenne von *M. destructor* gaben Aufschluss über ihre Wirksamkeit: Wie bereits erwartet, zeigten (2*S*)-2-Acetoxytridecan (*S*)-**(28)** und die Hauptkomponente (2*S*,10*E*)-2-Acetoxytridec-10-en (*S,E*)-**(74)** eine elektrophysiologische Wirkung bei der Antenne. Zusätzlich konnte ein reproduzierbares, schwaches Signal für (2*S*,10*E*)-Tridec-10-en-2-ol (*S,E*)-**(82)** erzeugt werden, das in Abbildung 3.42 tatsächlich dem EAD-Signal V entspricht. Des Weiteren wurde überraschenderweise von beiden synthetisierten Isomeren des Dienylacetates, (*S,E,E*)-**(84)** und (*S,Z,E*)-**(84)** eine Reaktion hervorgerufen. (*S,Z,E*)-**(84)** und (*S,E,E*)-**(84)** korrespondieren in dieser Reihenfolge mit den in Abbildung 3.42 als VI und VII gekennzeichneten Signalen. Beide 2-Acetoxytridecene (*S,E*)-**(101)** und (*S,E*)-**(110)** zeigten hingegen keine Reaktion. Die zunächst angenommene Variante, es könne sich bei der in

Abbildung 3.42 mit **h** bezeichneten Verbindung um ein 2-Acetoxypentadecen handeln ist damit widerlegt. Trotzdem entsprechen die Massenspektren der Synthesubstanzen dem Spektrum einer Verbindung aus der Naturprobe, das ähnliche Strukturmerkmale aufweist. Analog *C. pisi* und *C. nasturtii* könnte es sich aber auch hier um eine Komponente handeln, die zwar im EAD kein Signal erzeugt, dafür aber im Windtunnel bzw. im Feldtest eine synergistische Rolle spielt.

In Abbildung 3.60 sind die beiden GC-EADs gezeigt, in denen die zur Verfügung gestellten Referenzsubstanzen getestet wurden. Die FID-Signale sind mit den jeweiligen Verbindungsnummern gekennzeichnet, während den EAD-Signalen analog Abbildung 3.42 römische Ziffern zugeordnet sind. Leider wurde nicht eine Mischung aller Komponenten an einer Antenne getestet, sondern es wurden zwei unterschiedliche Läufe aufgenommen, so dass das Pattern nicht gut mit dem in Abbildung 3.42 dargestellten GC-EAD des natürlichen Bouquets der Weibchen verglichen werden kann. Deswegen sind beide Läufe so übereinander angeordnet, dass die Parallelen dennoch zu sehen sind. Im oberen GC-EAD eluieren in dieser Reihenfolge: (2*S*)-Acetoxytridecan (*S*)-(28), (2*S*,10*E*)-2-Acetoxytridec-10-en (*S*,*E*)-(74), (2*S*,10*E*)-Tridec-10-en-2-ol (*S*,*E*)-(82), (2*S*,8*E*,10*E*)-2-Acetoxytrideca-8,10-dien (*S*,*E*,*E*)-(84), (2*S*,10*E*)-2-Acetoxy-pentadec-10-en (*S*,*E*)-(101) und (2*S*,12*E*)-2-Acetoxy-pentadec-12-en (*S*,*E*)-(110). Im unteren GC-EAD eluieren die Hauptkomponente (2*S*,10*E*)-2-Acetoxytridec-10-en (*S*,*E*)-(74) und (2*S*,8*Z*,10*E*)-2-Acetoxytrideca-8,10-dien (*S*,*Z*,*E*)-(84) in dieser Reihenfolge. Wie mit dem Pfeil angedeutet ist, enthält die Verbindung (*S*,*Z*,*E*)-(84) aufgrund der offensichtlich nicht hinreichend (*Z*)-selektiven Wittig-Reaktion geringe Mengen (*S*,*E*,*E*)-(84), das ebenfalls ein starkes elektrophysiologisches Signal auf der Antenne auslöst.

Weiterführende Biotests mit den zunächst elektroantennographisch wirksamen Synthesubstanzen sollten Aufschluss darüber geben, ob die Attraktivität der bisher getesteten drei Komponenten (2*S*,10*E*)-2-Acetoxytridec-10-en (*S*,*E*)-(74), (2*S*,10*Z*)-2-Acetoxytridec-10-en (*S*,*Z*)-(74) und (2*S*)-Acetoxytridecan (*S*)-(28) gesteigert werden kann.

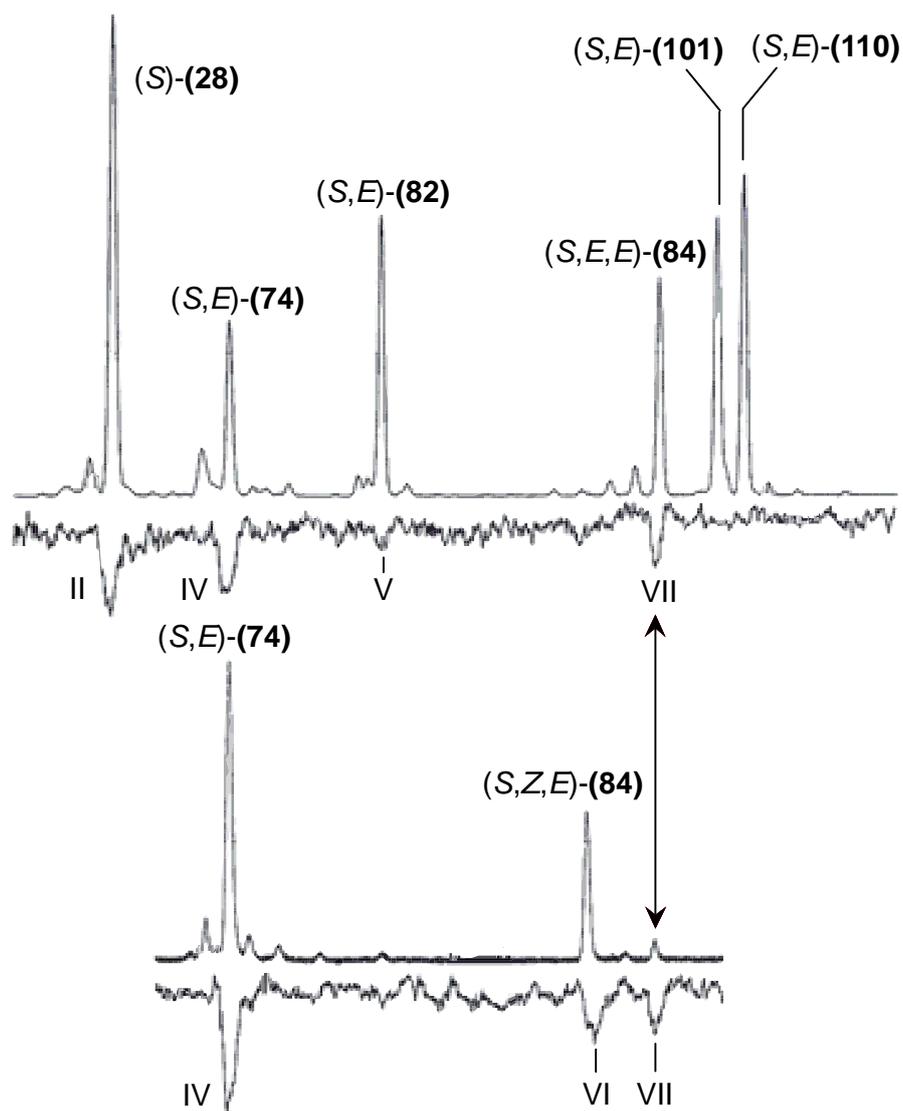


Abbildung 3.60 GC-EAD der Antenne eines *M. destructor* Männchens, getestet wurde eine Hexanlösung aus je 5-10 ng/ μ L der Referenzsubstanzen

Unter Einbeziehung des in Abbildung 3.42 dargestellten GC-EAD Experimentes ergeben sich die in Tabelle 3.4 aufgeführten Ergebnisse der elektrophysiologischen Untersuchungen mit den eindeutig in *M. destructor* nachgewiesenen Verbindungen. Das in Abbildung 3.42 mit I bezeichnete Antennensignal konnte keiner Verbindung im FID zugeordnet werden, die Struktur wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht aufgeklärt.

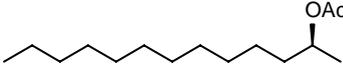
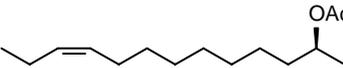
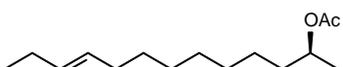
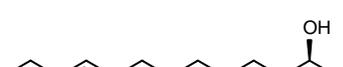
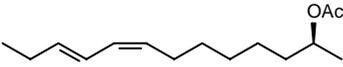
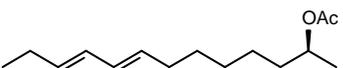
EAD aus Abbildung 3.42	FID aus Abbildung 3.42	Struktur
II	c	 (S)-(28)
III	d	 (S,Z)-(74)
IV	e	 (S,E)-(74)
V	g	 (S,E)-(82)
VI	h	 (S,Z,E)-(84)
VII	i (nicht in Abb.3.42 bezeichnet)	 (S,E,E)-(84)

Tabelle 3.4 In *M. destructor* nachgewiesene Verbindungen mit Zuordnung zu den EAD- und FID-Signalen aus Abbildung 3.42

4 *Pseudopiazurus papayanus*

Ein seit 1922 klassifizierter Schädling an Papayafruchtbäumen *Carica papaya* ist der zur Familie der Rüsselkäfer gehörende *Pseudopiazurus papayanus* (MARSHALL). Er ist ausschließlich assoziiert mit der Papayapflanze in den Hauptanbaugebieten Brasiliens und Columbiens⁸⁴. Über die Biologie dieses Käfers ist bisher wenig bekannt, es wurde jedoch beobachtet, dass die Weibchen Löcher in die Rinde des Baumes bohren um dort die Eier zu positionieren. Die 10 bis 12 mm großen Larven verpuppen sich und nutzen hierzu die Pflanzenfasern. Der Baum wird dabei von Innen heraus zerstört; die Blätter verfaulen, da die Nährstoffzufuhr unterbrochen wird, und die Ausbildung von Früchten bleibt aus. Es ist bekannt, dass das Larvenstadium je nach Witterungsbedingungen eine Dauer von mehreren Monaten durchlaufen kann und dass die Kokons, sollte die Pflanze vor dem Schlüpfen absterben, im Bodenreich überleben können, bevor eine neue Generation von Käfern hervorgebracht wird. Ist also eine Kultur befallen, kann das Gebiet oft jahrelang nicht wieder bewirtschaftet werden⁸⁵.

Der richtige Zeitpunkt für den Einsatz von Insektiziden kann durch ein pheromonbasiertes Monitoring gefunden werden, damit die Weibchen schon vor ihrer Verpaarung vernichtet werden und es somit nicht zur Eiablage kommt. Um die geschlechtsspezifischen Sexualpheromone zu analysieren, wurden Hexanextrakte von männlichen und weiblichen Individuen präpariert und diese gaschromatographisch untersucht, sowie im Y-Olfaktometer auf ihre biologische Aktivität getestet. Das Ergebnis dieser Experimente ergab, dass in den Proben der Männchen drei Komponenten enthalten waren, die in den Extrakten der Weibchen fehlten. Es zeigte sich außerdem, dass die Weibchen durch die Duftstoffe der Männchen angelockt wurden, während das Bouquet der Weibchen auf sie selbst keine attraktive Wirkung hatte. In Abbildung 4.1 ist ein Ausschnitt aus dem Chromatogramm eines Hexanextraktes von Männchen dargestellt. Die Komponenten, die aufgrund eines eindeutigen Massenspektrums und eines Abgleichens mit Referenzsubstanzen identifiziert werden konnten sind nummeriert. Eine Auflistung der Verbindungen findet sich in der nachfolgenden Tabelle 4.1. Die Komponenten, die nicht in der Probe des Weibchens enthalten waren sind fett gedruckt.

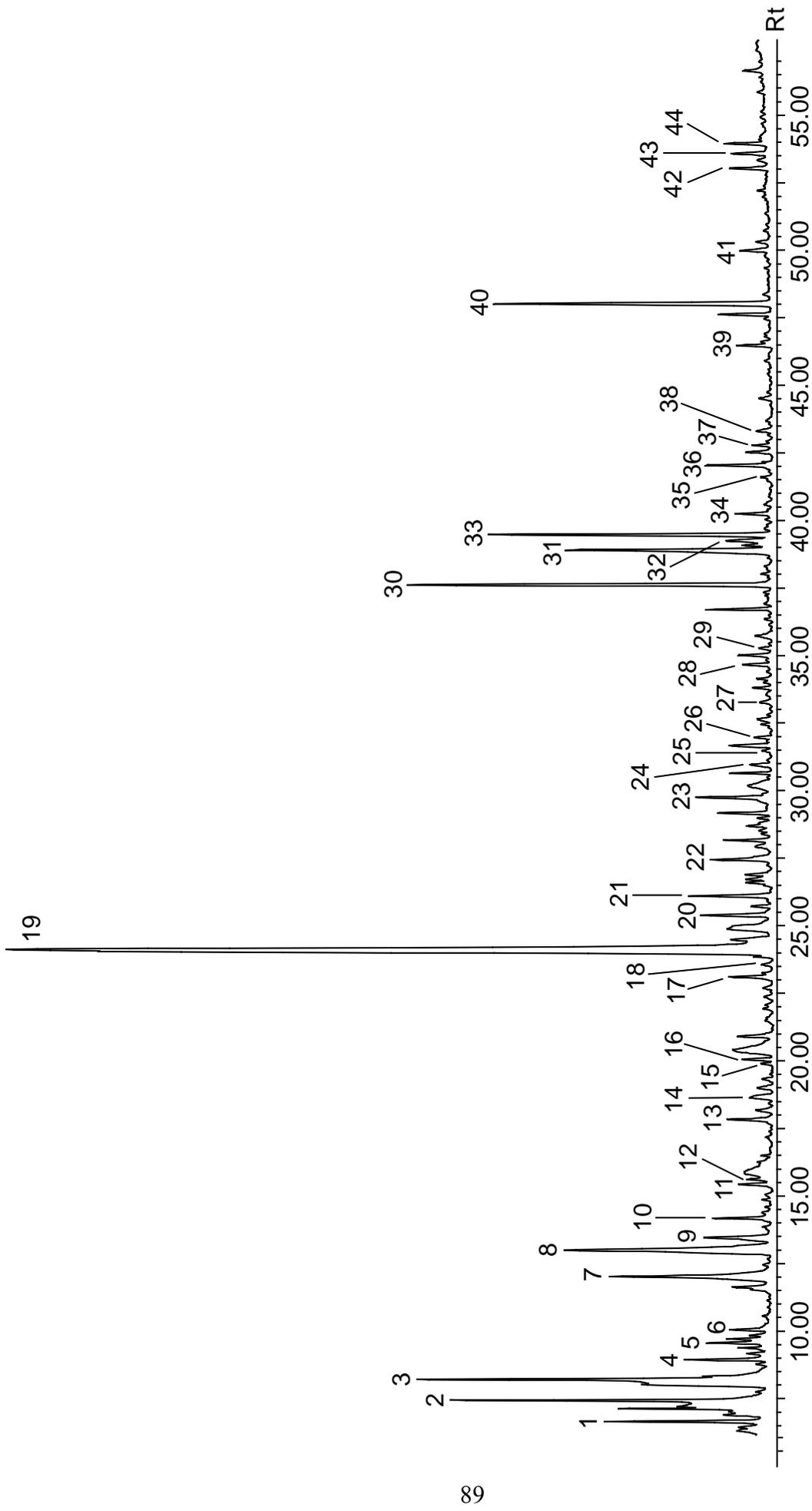


Abbildung 4.1 Ausschnitt aus dem Chromatogramm (TIC) des Hexanextraktes eines männlichen *P. papayanus* (Säule: FFAP, 50 m, 0.25 µm, 0.25 µm, Temperaturprogramm: 60-3-3-220-30, 1 µL, 1 msl)

Bezeichnung	Verbindung	Konzentration
1	α -Pinen	S
2	Kontaminante	N
3	Kontaminante	N
4	β -Pinen	S
5	Ethylbezen	S
6	1,2-Dimethylbenzen	S
7	Limonen	N
8	2-Hexanol	N
9	Kontaminante	S
10	Kontaminante	S
11	1-Methylcyclohexanol	S
12	1,2,3-Trimethylbenzen	S
13	4-Methylhexan-2-on	S
14	6-Methylhept-5-en-2-on	S
15	Tetradecan	S
16	Nonan-2-on	S
17	1-Heptanol	S
18	<i>p</i> -Menthon	S
19	Grandisal	H
20	2-Nonanol	S
21	Benzaldehyd	S
22	1-Octanol	S
23	Bourbon-7-en	S
24	Menthol	S
25	Acetophenon	S
26	Estragol	S
27	Heptadecan	S
28	α -Terpineol	S
29	δ -Cadinen	S
30	Grandisol	H
31	Hexansäure	N
32	Geranylaceton	S
33	?	H
34	Benzylalkohol	S
35	2-Phenylethanol	S
36	Kontaminante	S
37	Heptansäure	S
38	<i>p</i> -Tert.-butylbenzoesäure	S
39	Octansäure	S
40	Kontaminante	N
41	Nonansäure	S
42	Grandisolsäure	S
43	Decansäure	S
44	<i>p</i> -Tert.-butylphenol	S

Tabelle 4.1 Identifizierte Komponenten aus dem Hexanextrakt eines männlichen *P. papayanus*, die Nummerierung entspricht jeweils der Bezeichnung im Chromatogramm aus Abbildung 4.1

Die drei für die Männchen spezifischen Verbindungen sind in hoher Konzentration im Extrakt enthalten. Zwei der Komponenten konnten anhand ihrer Massenspektren und ihrer Retentionszeiten als Grandisal (**119**) und Grandisol (**120**) identifiziert werden⁸⁶. Grandisol (**120**) ist Bestandteil des männlichen Baumwollkapselkäfers *Anthonomus grandis*⁸⁷. In Abbildung 4.2 sind die Strukturen der vier bei *Anthonomus grandis* als Aggregationspheromone wirkenden Verbindungen dargestellt. Ihrem Ursprung nach werden sie auch als Grandlure I-IV bezeichnet.

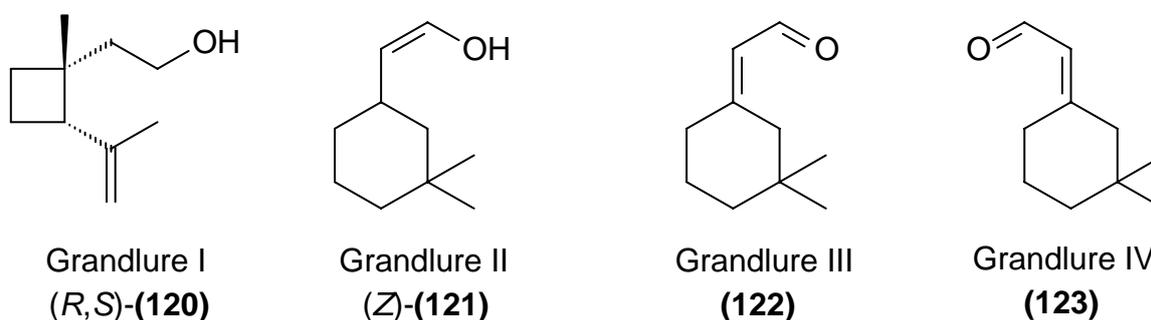


Abbildung 4.2 Komponenten Grandlure I-IV aus dem Aggregationspheromon von *Anthonomus grandis*

Nach Aufklärung der Strukturen erfolgte die stereoselektive Synthese beider Enantiomere von Grandisol (**120**)^{88,89} und die stereochemische Zuordnung des in der Naturprobe enthaltenden Isomers. Es zeigte ausschließlich das in Abbildung 4.2 gezeigte (1*R*,2*S*)-(+)-Grandisol (*R,S*)-(**120**) biologische Aktivität im GC-EAD-Experiment⁹⁰.

Die gleichen Verbindungen wurden seitdem in verschiedenen Rüsselkäferarten, unter anderen zum Beispiel im männlichen Pecannusskäfer *Curculio caryae*, hier war allerdings eine Kombination aus (+)- und (-)-Grandisol (**120**) biologisch aktiv⁹¹, und im Erdbeerblütenkäfer *Anthonomus rubi* gefunden⁹². Grandisal (**119**) ist im Bouquet des männlichen *P. papayanus* in relativ hoher Konzentration enthalten. Auch diese Verbindung ist seit längerem vor allem in Kombination mit Grandisol (**120**) als Aggregationspheromon einiger Forstschädlinge der Gattung *Pissodes* bekannt. Jeweils nur die (1*R*,2*S*)-(+)-Enantiomere von Grandisal (**119**) und Grandisol (**120**) wurden zum Beispiel in den Kiefernrüsslern *Pissodes strobi* und *Pissodes nemorensis* als Bestandteile ihres Aggregationspheromons identifiziert^{93,94}. Bei *Pissodes nemorensis* wirken zusätzlich noch Duftstoffe von Kiefern als Synergisten⁹⁵.

Neben den beiden bereits bekannten Verbindungen Grandisal (**119**) und Grandisol (**120**) war eine dritte, unbekannte Substanz ausschließlich im Extrakt der Männchen von *P. papayanus*

enthalten, die auf die Weibchen dieser Spezies attraktiv wirkte. Anhand der in Abbildung 4.3 untereinander dargestellten Massenspektren der drei aktiven Verbindungen konnten erste Rückschlüsse über die unbekannte Struktur gezogen werden.

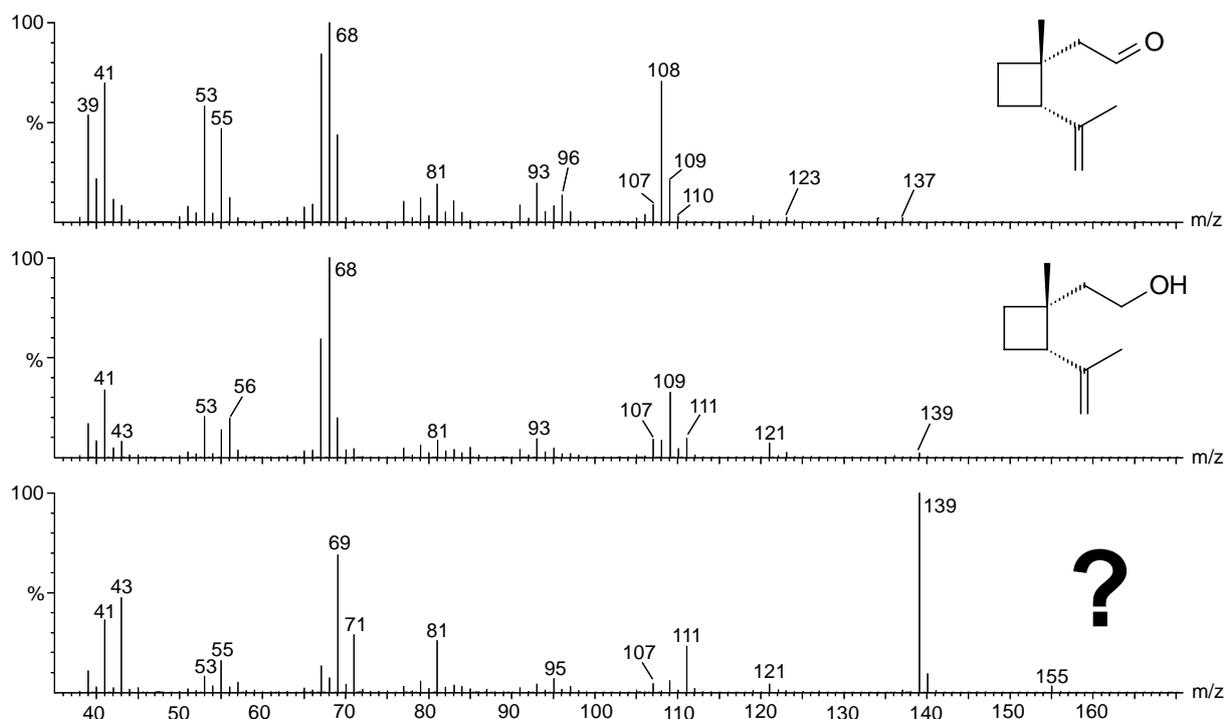


Abbildung 4.3 Vergleich der Massenspektren von Grandisal (**119**), Grandisol (**120**) und einer dritten unbekanntem Pheromonkomponente aus *P. papayanus*

Die oberen beiden Massenspektren zeigen die literaturbekannten Fragmentierungen von Grandisal (**119**) und Grandisol (**120**), das untere Spektrum resultiert aus der unbekanntem Verbindung. Auffällig ist das intensive Ion m/z 139, das ebenfalls im Spektrum von Grandisol (**120**) nur mit sehr geringer Intensität vorhanden ist. Dort entsteht es aus der Abspaltung einer Methylgruppe an C-2 aus dem Molekularion mit $M^+ = 154$. Die gleiche Fragmentierung findet sich bei Grandisal (**119**) mit m/z 137 aus dem Molekularion $M^+ = 152$. Die Basisionen m/z 68 können bei den bekannten Verbindungen durch die jeweilige Abspaltung der Isopropenylgruppen mit m/z 41 und die Abspaltung der Hydroxyethylgruppe mit m/z 45 bei Grandisol (**120**) bzw. der Acetaldehydgruppe mit m/z 43 bei Grandisal (**119**) aus den Molekularionen erhalten werden. Der genaue Mechanismus ist jedoch unklar. In Abbildung 4.4 ist ein mögliches Fragmentierungsschema für Grandisal (**119**) gezeigt.

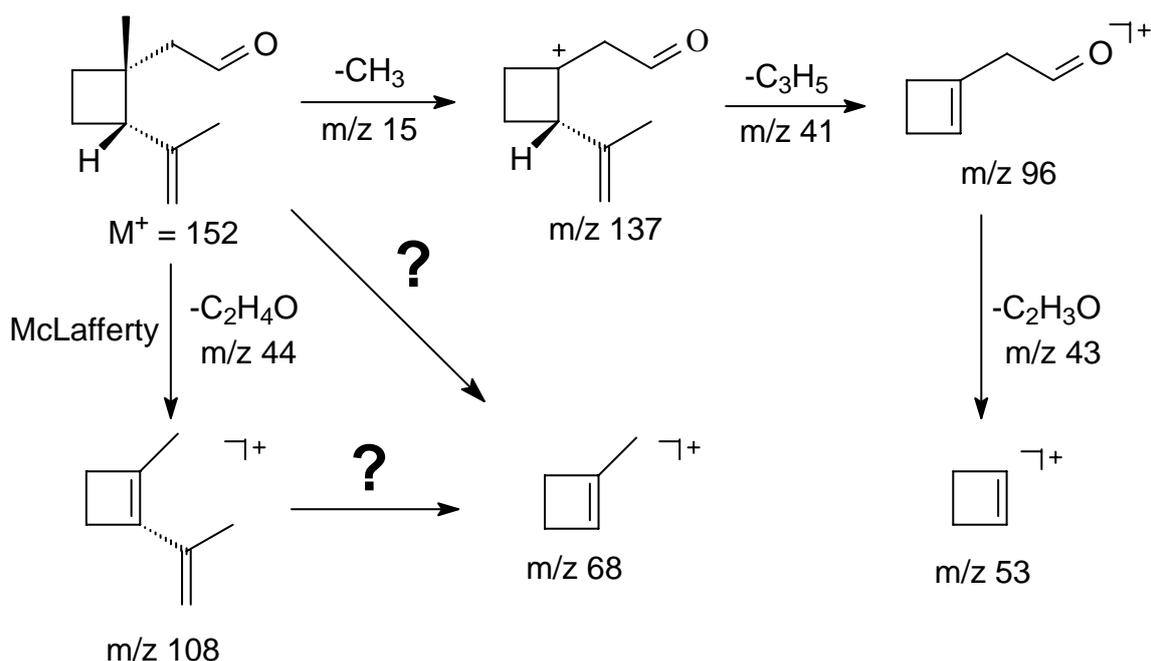


Abbildung 4.4 Mögliches Fragmentierungsschema für Grandisal (**119**)

Könnte man m/z 155 aus der unbekanntem Substanz in Analogie zu m/z 137 bzw. m/z 139 als ein Ion betrachten, das ebenfalls aus der Abspaltung einer Methylgruppe aus dem Molekularion entsteht, wäre die Molekülmasse mit $M^+ = 170$ um 16 Masseneinheiten schwerer als die von Grandisol (**120**) mit $M^+ = 154$. Das entspräche dem Gewicht eines Sauerstoffatoms. Das Basisfragment von m/z 139 entstünde dann aus einer Abspaltung von m/z 31, das formal der Masse von protoniertem Formaldehyd entspricht; hingegen führt ein Verlust von m/z 30 zu m/z 140; dieses Ion ist ebenfalls in kleiner Intensität vorhanden. Es müsste also eine Verbindung vorliegen, die bevorzugt unter α -Spaltung fragmentiert und dabei ein Strukturelement mit der Zusammensetzung $[\text{CH}_2\text{OH}]^+$ abspaltet. Eine exocyclische Hydroxymethylgruppe könnte diesen Anforderungen entsprechen. Sie würde bevorzugt unter Entstehung eines stabilen cyclischen Ions, repräsentiert durch das Basisfragment m/z 139, abgespalten. Für offenkettige Alkohole sind eher Ionen charakteristisch, die durch den Verlust von Wasser mit m/z 18 entstehen. Ein solches Ion ergäbe in diesem Fall ein Signal bei m/z 152, was im Spektrum nicht zu sehen ist.

Vor dem Hintergrund dieser Annahmen wurden Überlegungen zur möglichen Biosynthese einer entsprechenden Verbindung angestellt, die in engem Zusammenhang mit Grandisal (**119**) und Grandisol (**120**) steht, eine exocyclische Hydroxymethylgruppe enthält und dadurch ein zusätzliches Sauerstoffatom beinhaltet. In Abbildung 4.5 ist ein möglicher, biosynthetischer Zusammenhang dargestellt.

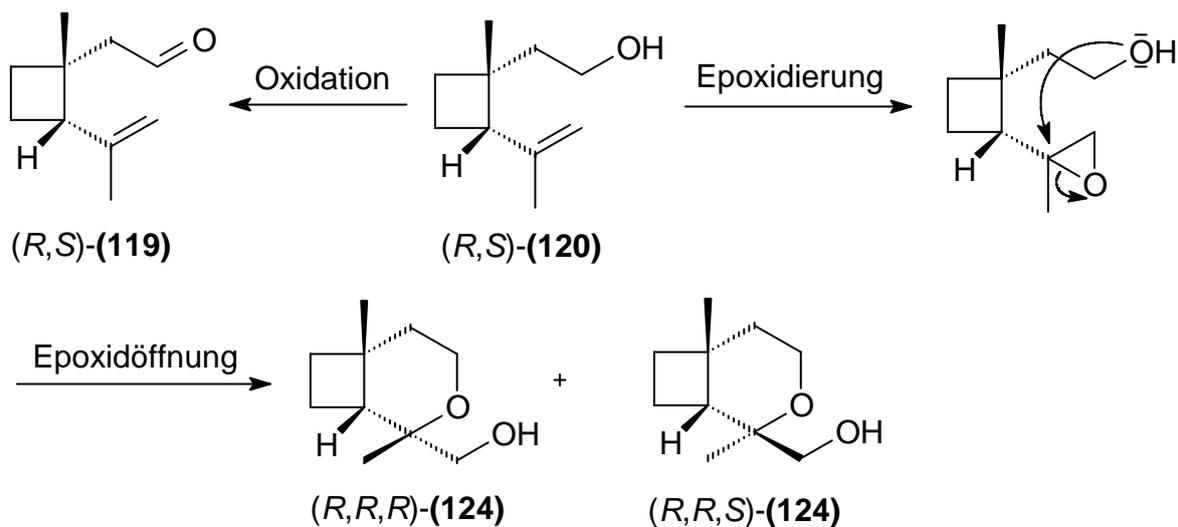


Abbildung 4.5 Möglicher biosynthetischer Zusammenhang zwischen den drei Komponenten aus dem Pheromonbouquet eines männlichen *P. papayanus*

Ausgehend von Grandisol (**120**) orientiert sich die entscheidende Sequenz an einem bereits durch Deuterierungsexperimente bewiesenen Biosyntheseweg von *endo*- und *exo*-Brevicommin (**125**), einem Borkenkäferpheromon. Hierbei dient ein ebenfalls in männlichen *Dendroctonus ponderosae* enthaltenes einfach ungesättigtes Keton (*Z*)-(**126**) als Vorstufe⁹⁶, das durch Epoxidierung der Doppelbindung mit anschließender Umlagerung zum bicyclischen Acetal *endo*- bzw. *exo*-Brevicommin (**125**) umgeformt wird^{97,98}. Abbildung 4.6 zeigt den bewiesenen Mechanismus.

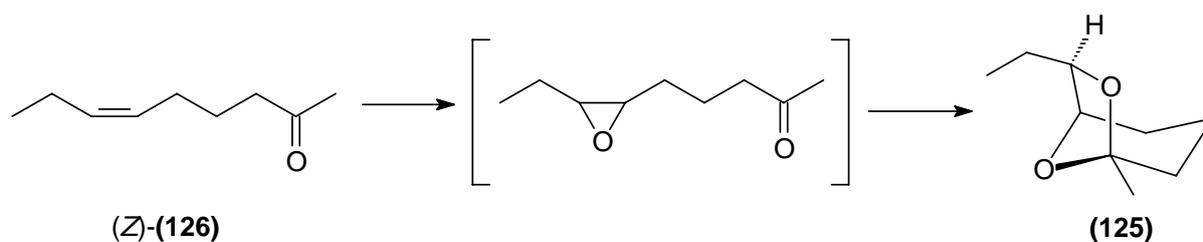


Abbildung 4.6 Biosynthese von *exo*-Brevicomine (**125**) aus (6*Z*)-Non-9-en-2-on (*Z*)-(**126**), zwei Pheromonen aus männlichen *D. ponderosae*

Vor diesem Hintergrund erschien es sinnvoll, die postulierte Struktur (**124**) auf einem Weg herzustellen, der dem Biosyntheseweg entsprechen kann⁹⁹. Mit Hilfe einer gaschromatographisch-massenspektrometrischen Analyse der Naturprobe und dem Syntheseprodukt kann anschließend über den Vergleich der Massenspektren und der Retentionszeiten überprüft werden, ob sich die Verbindungen entsprechen. Abbildung 4.7 zeigt die Synthese der postulierten Verbindung. Zum Testen der Reaktionsbedingungen wurde racemisches Grandisol (**120**) als Edukt verwendet.

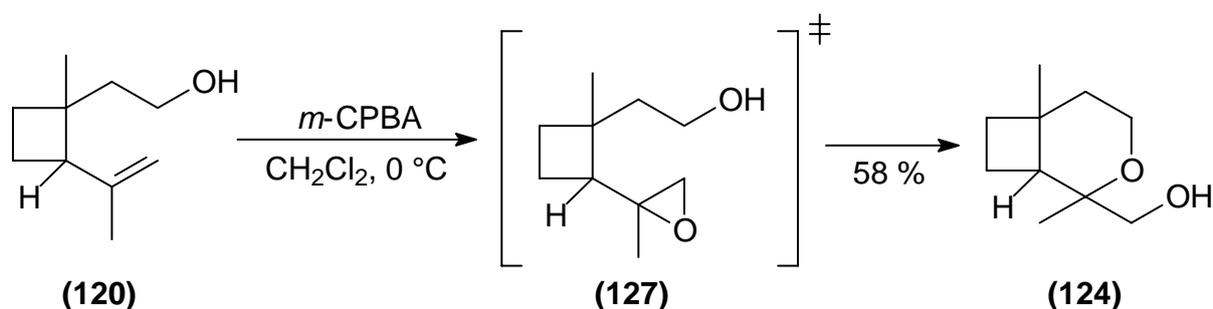


Abbildung 4.7 Synthese des (*rac*)-Bicyclus (**124**)

Die Synthese ging aus von (*rac*)-Grandisol (**120**), das unter Eiskühlung mit *m*-Chlorperbenzoesäure zum Epoxid (**127**) umgesetzt wurde. Dieses konnte unter den gegebenen Reaktionsbedingungen nicht isoliert werden sondern cyclisierte sofort zu 2-Hydroxymethyl-2,6-dimethyl-3-oxabicyclo[4.2.0]octan (**124**), das mit einer Ausbeute von 58 % erhalten werden konnte. Ein Vergleich der Massenspektren von Syntheseprodukt und Naturprobe ergab, dass die Struktur richtig vorhergesagt wurde. In Abbildung 4.8 sind beide Spektren gegenübergestellt. Die neue Verbindung wird im Folgenden als *Papayanol* (**124**) bezeichnet.

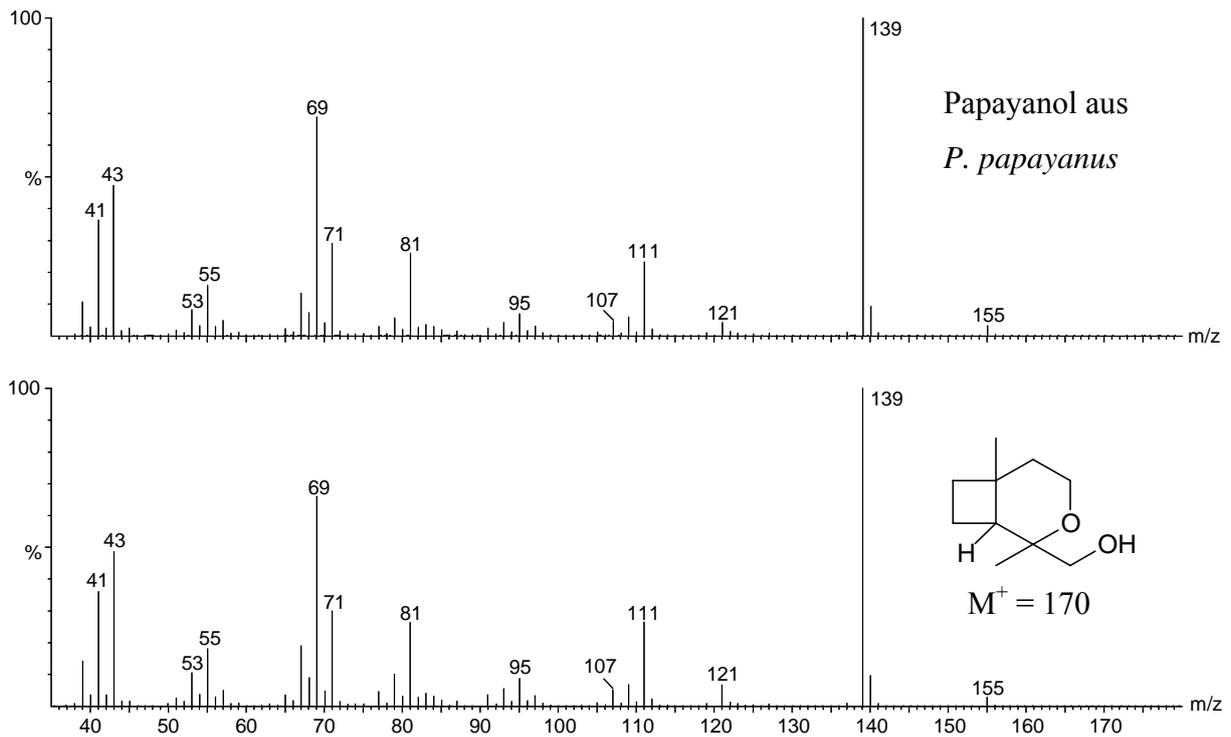


Abbildung 4.8 Massenspektren der Naturprobe und des synthetisierten Papayanols (**124**)

Beide Verbindungen zeigen exakt das gleiche Massenspektrum und die gleiche gaschromatographische Retentionszeit. In Abbildung 4.9 ist ein mögliches Fragmentierungsschema von Papayanol (**124**) gezeigt. Es handelt sich hierbei jedoch um ein Postulat, das bisher nicht durch hochaufgelöste Massenspektrometrie bewiesen wurde.

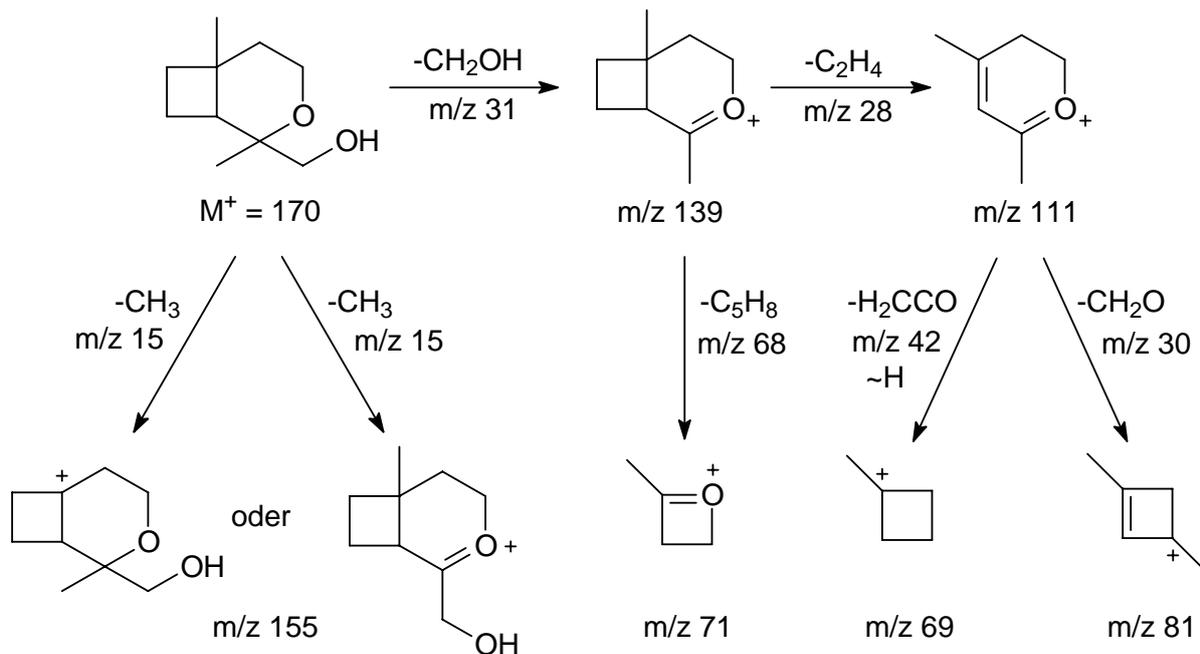


Abbildung 4.9 Mögliches Fragmentierungsschema für Papayanol (**124**)

Nach Aufklärung der neuen Struktur erhob sich die Frage nach der absoluten Konfiguration aller drei Verbindungen in der Naturprobe. Durch gaschromatographische Trennung des Racemates an einer optisch aktiven Trennphase und Zuordnung der Elutionsfolge beider Enantiomere durch Vergleich der Retentionszeiten mit der eines reinen synthetischen Enantiomers sollte es möglich sein, die absolute Konfiguration des natürlichen Grandisols zu bestimmen. Angesichts der Tatsache, dass bei anderen Rüsselkäferarten bereits (1*R*,2*S*)-(+)-Grandisol (*R,S*)-(**119**) bzw. (1*R*,2*S*)-(+)-Grandisol (*R,S*)-(**120**) als biologisch aktive Enantiomere bekannt waren, wurde (1*R*,2*S*)-(+)-Grandisol (*R,S*)-(**120**) ebenfalls stereoselektiv zu Papayanol (**124**) umgesetzt. Die Racemate von Grandisol (**120**) und Papayanol (**124**) ließen sich an den getesteten chiralen Phasen nicht hinreichend trennen. Daraufhin wurden die Hydroxylgruppen mit Trifluoracethanhydrid verestert und die gaschromatographische Trennung der Derivate erneut getestet. Die Proben ließen sich in dieser Form basisliniengetrennt detektieren. Abbildung 4.10 und Abbildung 4.11 zeigen die Chromatogramme der Trifluoracetate von (*rac*)-Grandisol (**120**), (1*R*,2*S*)-(+)-Grandisol (*R,S*)-(**120**), (*rac*)-Papayanol (**124**) und dem Enantiomer des Bicyclus (**124**), das aus (1*R*,2*S*)-(+)-Grandisol (*R,S*)-(**120**) bevorzugt gebildet wird.

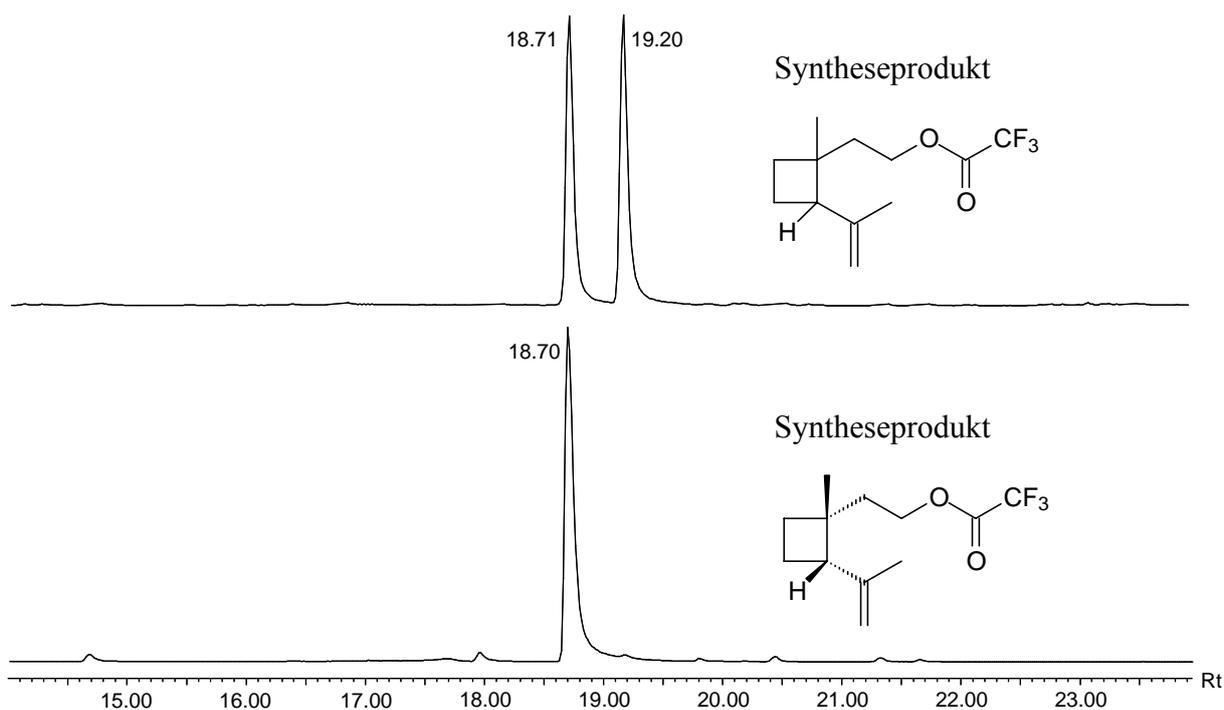


Abbildung 4.10 Vergleich der Retentionszeiten von trifluoracetyliertem (*rac*)-Grandisol (**120**) und (*1R,2S*)-(+)-Grandisol (*1R,2S*)-(**120**), (Säule: Hydrodex- β -6-TBDM, 25 m, 0.25 mm, Temperaturprogramm: 60-3-3-180-30, 1 μ L, 1msl)

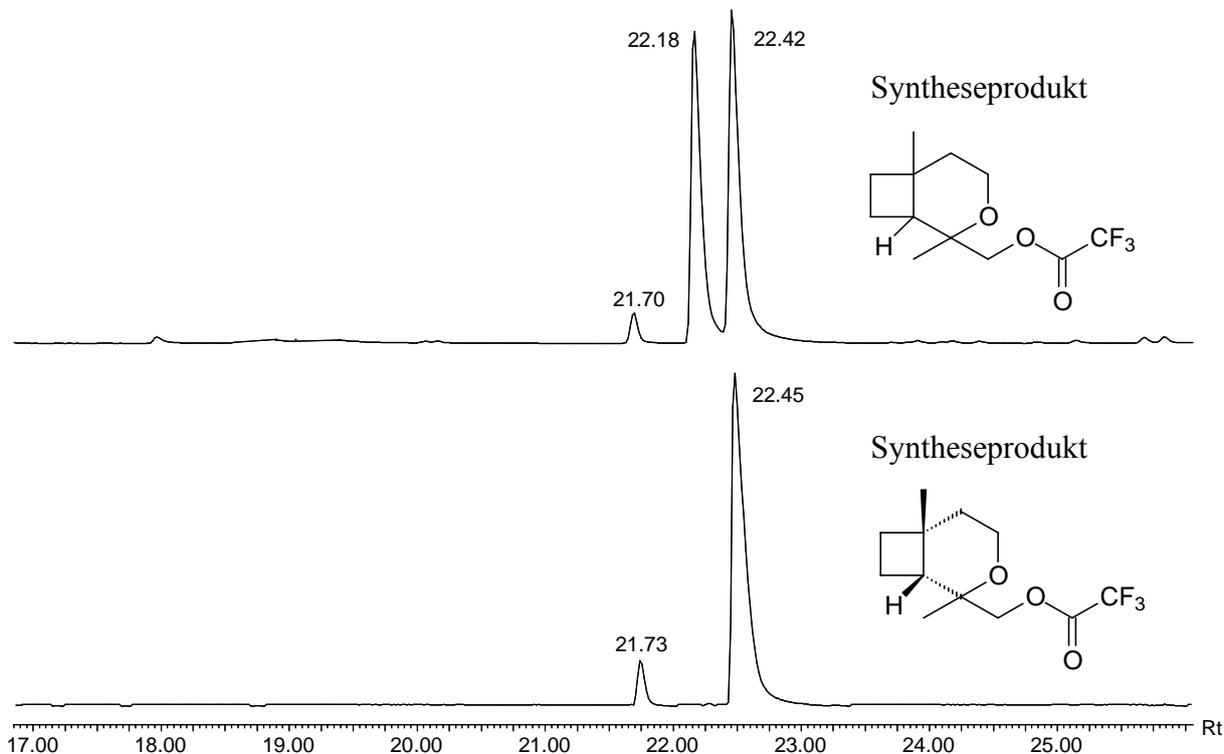


Abbildung 4.11 Vergleich der Retentionszeiten von trifluoracetyliertem (*rac*)-Papayanol (**124**) und dem Enantiomer von Papayanol (**124**), das aus (*1R,2S*)-(+)-Grandisol (*R,S*)-(**120**) bevorzugt gebildet wird (Säule: Hydrodex- β -6-TBDM, 25 m, 0.25 mm, Temperaturprogramm: 60-3-3-180-30, 1 μ L, 1msl)

Aus Abbildung 4.11 geht hervor, dass offensichtlich eines der Enantiomere des Papayanols (**124**) bevorzugt gebildet wird, während das weniger bevorzugte Enantiomer mit einem Anteil von 8.6 % entsteht. Im oberen Teil des Chromatogramms sind nur drei Signale zu sehen, das vierte Enantiomer befindet sich unter dem Peak bei 22.42 min, weswegen dessen Intensität im Vergleich zu dem Signal bei 22.18 min etwas höher ist.

Zur Aufklärung der absoluten Konfiguration des in der Naturprobe enthaltenen Grandisals (**119**) wurde der Extrakt mit Lithiumalanat umgesetzt, um den Aldehyd (**119**) quantitativ zum Alkohol (**120**) zu reduzieren. Anschließend wurde die Probe noch trifluoracetyliert und an der zuvor erfolgreich eingesetzten chiralen Phase gaschromatographisch getrennt. Da die Stereozentren der drei Verbindungen durch die Zugabe von Lithiumalanat nicht beeinträchtigt werden, konnte sowohl die Stereochemie von Grandisol (**120**) und Papayanol (**124**) direkt, als auch die Stereochemie des Grandisals (**119**) indirekt bestimmt werden, da ja die Zuordnung für Grandisol (**120**) bereits erfolgt war. Abbildung 4.12 zeigt die Chromatogramme der reduzierten und trifluoracetylierten Naturprobe, sowie die der Trifluoracetate des (1*R*,2*S*)-(+)-Grandisols (*R,S*)-(**120**) und des daraus synthetisierten Papayanols (**124**). Die relevanten Signale im Naturlauf sind entsprechend mit den Retentionszeiten versehen.

Aus dem Vergleich der Chromatogramme geht eindeutig hervor, dass das Grandisal (**119**) quantitativ zu dem in der Natur vorhandenen Enantiomer des Grandisols (**120**) reduziert wurde. Also haben beide in der Naturprobe enthaltenen Komponenten die gleiche absolute Konfiguration, die durch einen Abgleich mit dem synthetisch hergestellten Trifluoracetat von (1*R*,2*S*)-(+)-Grandisol (*R,S*)-(**120**) identifiziert werden konnte. Zusätzlich wird in Abbildung 4.12 deutlich, dass die neue Verbindung, Papayanol (**124**), ebenfalls aus dem (1*R*,2*S*)-(+)-Grandisol (*R,S*)-(**120**) entstanden sein muss, da auch hier die entsprechende synthetische Verbindung die gleiche Retentionszeit zeigt, wie die des in der Naturprobe vorhandenen Bicyclus.

Über die absolute Konfiguration am dritten, durch die Cyclisierung neu entstandenen Stereozentrum können bis heute keine Aussagen gemacht werden, da hier beide Möglichkeiten gleich wahrscheinlich sind. Die bisher dazu aufgenommenen NOE-Spektren gaben leider keinerlei Hinweise auf die relative Stellung der Substituenten am neuen Stereozentrum.

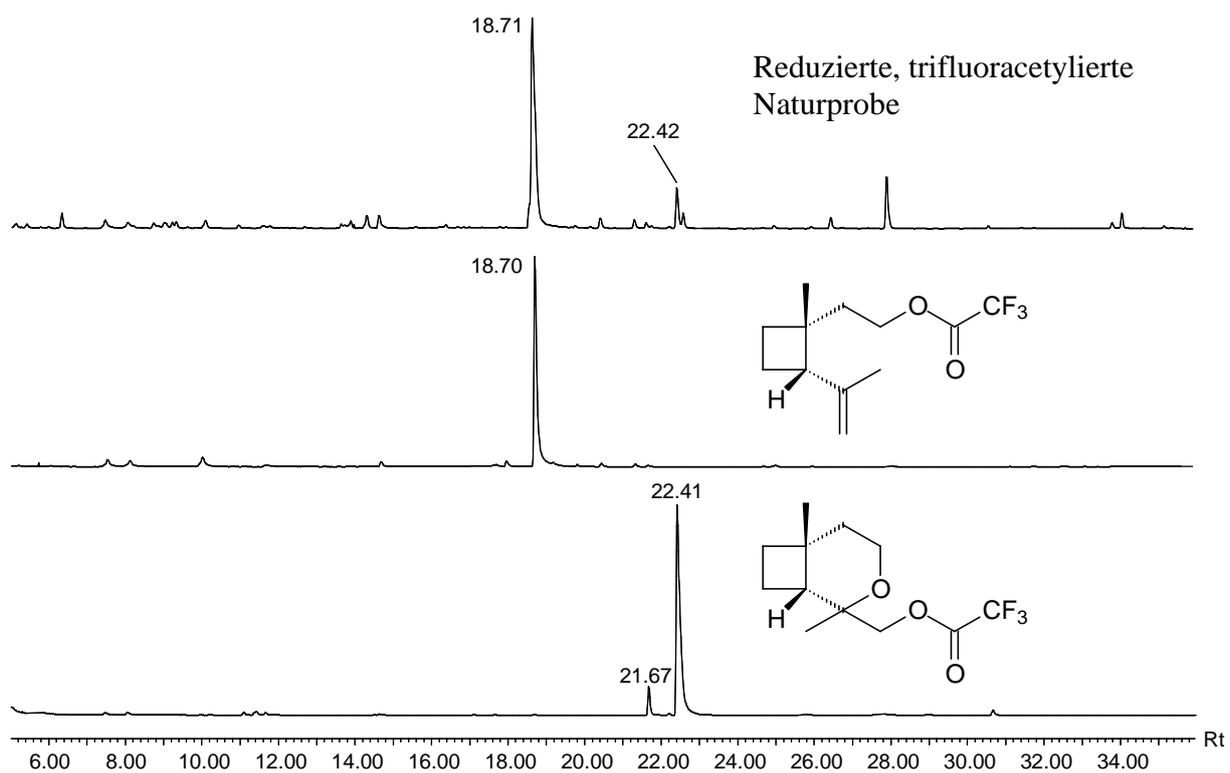


Abbildung 4.12 Vergleich der Retentionszeiten von reduzierter, trifluoracetylierter Naturprobe aus *P. papayanus* und den Trifluoracetaten von (1*R*,2*S*)-(+)-Grandisol (*R,S*)-**(120)** sowie dem daraus synthetisierten Papayanol (**124**) (Säule: Hydrodex- β -6-TBDM, 25 m, 0.25 mm, Temperaturprogramm: 60-3-3-180-30, 1 μ L, 1msl)

5 *Digonogastra* spp.

Bei dem auf *Pseudopiazurus papayanus* gefundenen Parasitoid *Digonogastra* spp. aus der Unterfamilie der *Braconidae* (Brackwespen)¹⁰⁰ handelt es sich um einen Ektoparasiten von etwa 5 mm Körpergröße, der bisher vorwiegend auf südamerikanischen Falterarten der *Psychidae* Familie gefunden wurde¹⁰¹. Es existieren weltweit ca. 30000 verschiedene Arten von Schlupfwespen (*Ichneumonidae*), von denen allein in Mitteleuropa etwa 3000 bekannt sind. Hier stellen sie die artenreichste Familie der Hautflügler dar. Ihre Larven leben parasitisch; im Falle der Brackwespen werden bevorzugt versteckt lebende *Coleopteren*, insbesondere Rüsselkäfer-Larven attackiert. Abbildung 5.1 zeigt ein weibliches Exemplar von *Perilitus coccinellae* beim Angriff auf einen Siebenpunkt-Marienkäfer. Der Befall erfolgt bei



Abbildung 5.1 Weibliches Exemplar von *Perilitus coccinellae* greift den Wirt *Coccinella septempunctata* an

allen Arten weitgehend universell: die Eier legenden Weibchen stechen mit ihrem langen und stabilen Legerüssel in die Körper der bevorzugten Wirtstiere und überführen die Eier in den Organismus. Die parasitäre Larve schlüpft bereits nach 2-4 Tagen und nutzt zur Entwicklung die Nährstoffe des Wirtes ohne Absonderung von Exkrementen. Nach der Verpuppung schlüpft die voll ausgebildete Wespe aus dem Wirtsorganismus, wodurch dieser abstirbt. Bei manchen Wespen entwickeln sich während des Schlüpfens Aggressionen gegen die eigene Art, so dass es zur Vernichtung großer Teile der Population kommen kann, die aus dem gleichen Wirtstier hervorgegangen ist.

Die Parasitierungsraten durch *Ichneumonidae* können im Freiland Werte von bis zu 90 % betragen, besonders bei schneller Entwicklung des Wirtes. Dadurch fungieren die Schlupfwespen als wichtige Antagonisten vieler Schädlingsarten und sind in der Lage, deren Populationen auf einem niedrigen Niveau zu halten. In der biologischen Schädlingsbekämpfung spielen sie eine wichtige Rolle. Die Laborzucht von Schlupfwespen kann sich allerdings als problematisch erweisen, da sowohl der Wirt als auch der Parasit unter Laborbedingungen züchtbar sein muss. Meist ist schon die Zucht des Wirtes schwierig, so dass nach einem Alternativwirt gesucht werden muss, der die nötigen physiologischen Bedingungen für die Entwicklung des Parasiten zur Verfügung stellen kann¹⁰².

Im Falle von *Digonogastra spp.* wurde ein Hexanextrakt von weiblichen Individuen im Hinblick auf seine Inhaltsstoffe gaschromatographisch-massenspektrometrisch untersucht. In Abbildung 5.2 ist der entsprechende Bereich des Chromatogramms dargestellt, und die Verbindungen sind nummeriert. Die genaue Begutachtung der Massenspektren ergab, dass in dem leider recht kontaminierten Extrakt vier Verbindungen existieren, die analoge Strukturmerkmale zeigen und daher in einem biogenetischen Zusammenhang stehen könnten. Die relevanten Verbindungen sind mit den Nummern 3-6 gekennzeichnet. Bei den Komponenten 1 und 2 handelt es sich um die beiden Hexanhydroperoxide (**128**) und (**129**), die wegen der Anwesenheit starker Peroxidasen in den Insekten während der Präparation des Extraktes entstanden sind. Die mit 3 und 4 gekennzeichneten Verbindungen konnten durch vorhandene Referenzsubstanzen abgesichert werden. Es handelt sich hierbei um ein einfach ungesättigtes Methylketon (**130**) und ein Diketon (**131**) der Kettenlängen C₈. Die Strukturen der Verbindungen 1-4 sind in Abbildung 5.3 gezeigt, auf die Darstellung der Massenspektren wurde hier verzichtet. Bei den mit 5 und 6 bezeichneten Verbindungen handelt es sich um die zwei zu identifizierende Bestandteile, die aufgrund ihrer Fragmentierungen in Analogie zu (**130**) und (**131**) betrachtet wurden, und für die keine Referenzsubstanzen existierten. Die mit K bezeichnete Komponente resultiert aus einer Kontamination. In Abbildung 5.4 ist das Massenspektrum der in Abbildung 5.2 mit 5 bezeichneten Verbindung dargestellt.

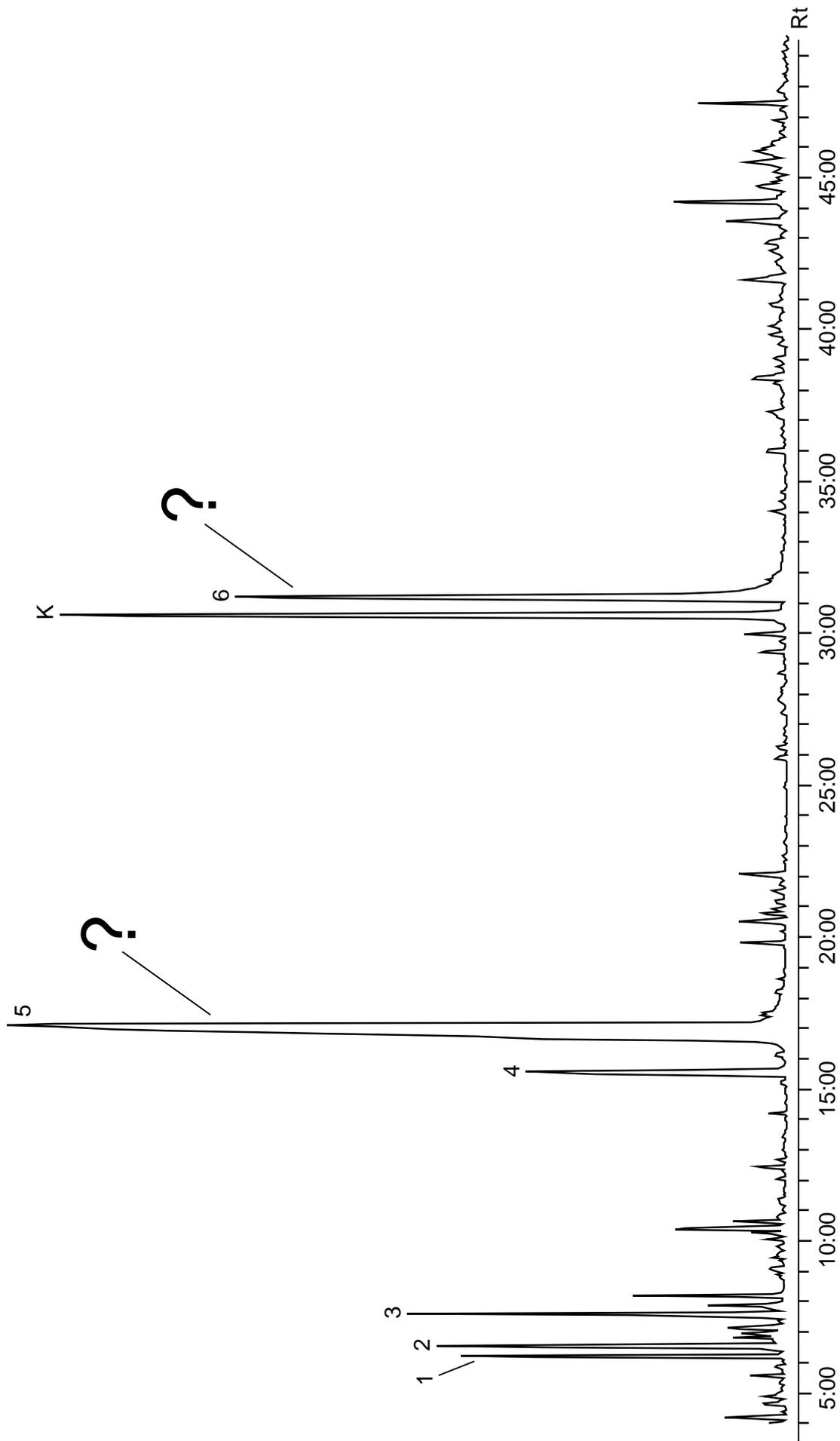


Abbildung 5.2 Ausschnitt aus dem Chromatogramm (TIC) des Hexanextraktes einer weiblichen *Digonogastra spp.* (Säule: BPX-5, 30 m, 0.25 mm, 0.33 μm , Temperaturprogramm: 60-3-3-270, 1 μL on-column)

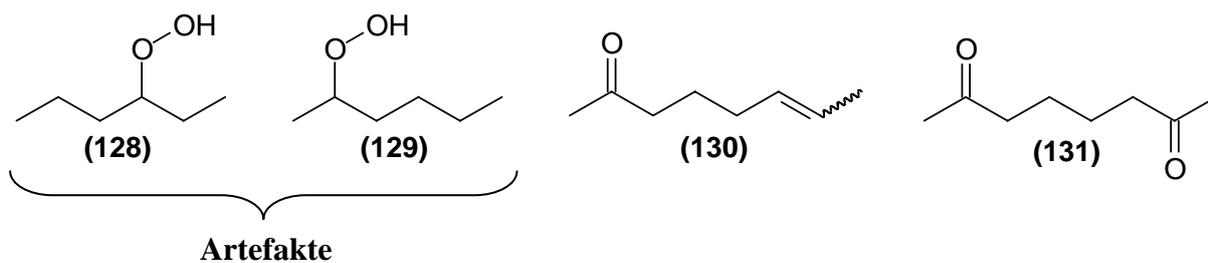


Abbildung 5.3 Strukturen aus dem Pheromonbouquet von *Digonogastra spp.*

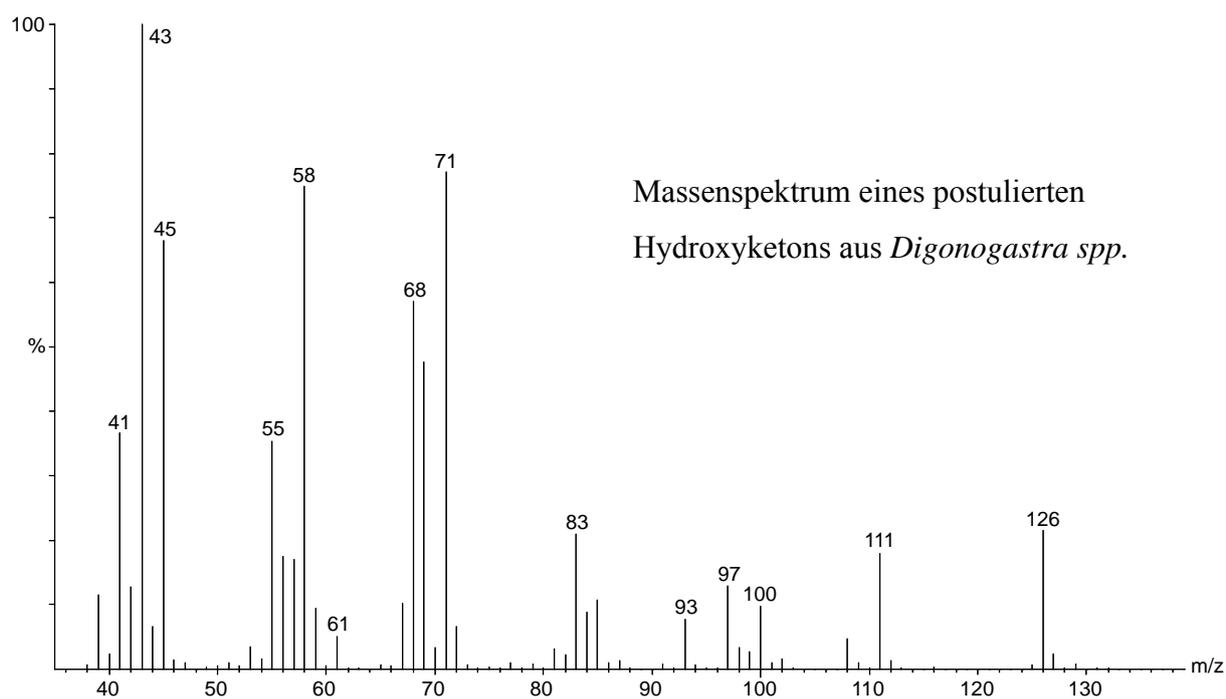


Abbildung 5.4 Massenspektrum der in Abbildung 5.2 mit 5 bezeichneten Verbindung aus *Digonogastra spp.*

Auffällig ist das Fragment m/z 45, das aus der α -Spaltung eines sekundären Alkohols resultieren könnte. M/z 58 ist das typische McLafferty Ion eines Methylketons. Methylketone spalten m/z 15 ab, was sich in diesem Spektrum aus der Differenz von m/z 126 und m/z 111 herleiten lässt. Mit m/z 71 ergibt sich zu m/z 58 eine Differenz von 13 Masseneinheiten, d.h., dass dieses Ion bei Vorliegen eines Methylketons aus einer β -Spaltung resultiert. Unter Einbeziehung der Tatsache, dass es sich bei den bereits identifizierten Verbindungen **(130)** und **(131)** um Strukturen mit einer Kettenlänge von C_8 handelte, wurde für die gesuchte Komponente ein Methylketon mit derselben Kettenlänge postuliert, das an Position C-7 zusätzlich eine Hydroxylfunktion trägt. Demnach hätte die Verbindung ein Molekulargewicht von $M^+ = 144$. Damit ließe sich das Fragment m/z 126 durch eine Abspaltung von Wasser

erklären. Das Acyliumion m/z 43 entsteht durch α -Spaltung neben der Carbonylgruppe. Nicht erklären lässt sich das Fragment m/z 61, das normalerweise aus protonierter Essigsäure resultiert.

Um die Verbindung sicher identifizieren zu können folgt die Synthese der beiden Enantiomere des 7-Hydroxyoctan-2-ons (**132**). Anschließend sollte die Struktur nach gaschromatographisch-massenspektrometrischer Trennung der Synthese- und Naturprobe über einen Vergleich der Massenspektren und der Retentionszeiten identifiziert werden. Der Syntheseweg für die beiden Enantiomere der Verbindung (**132**) ist in Abbildung 5.5 dargestellt.

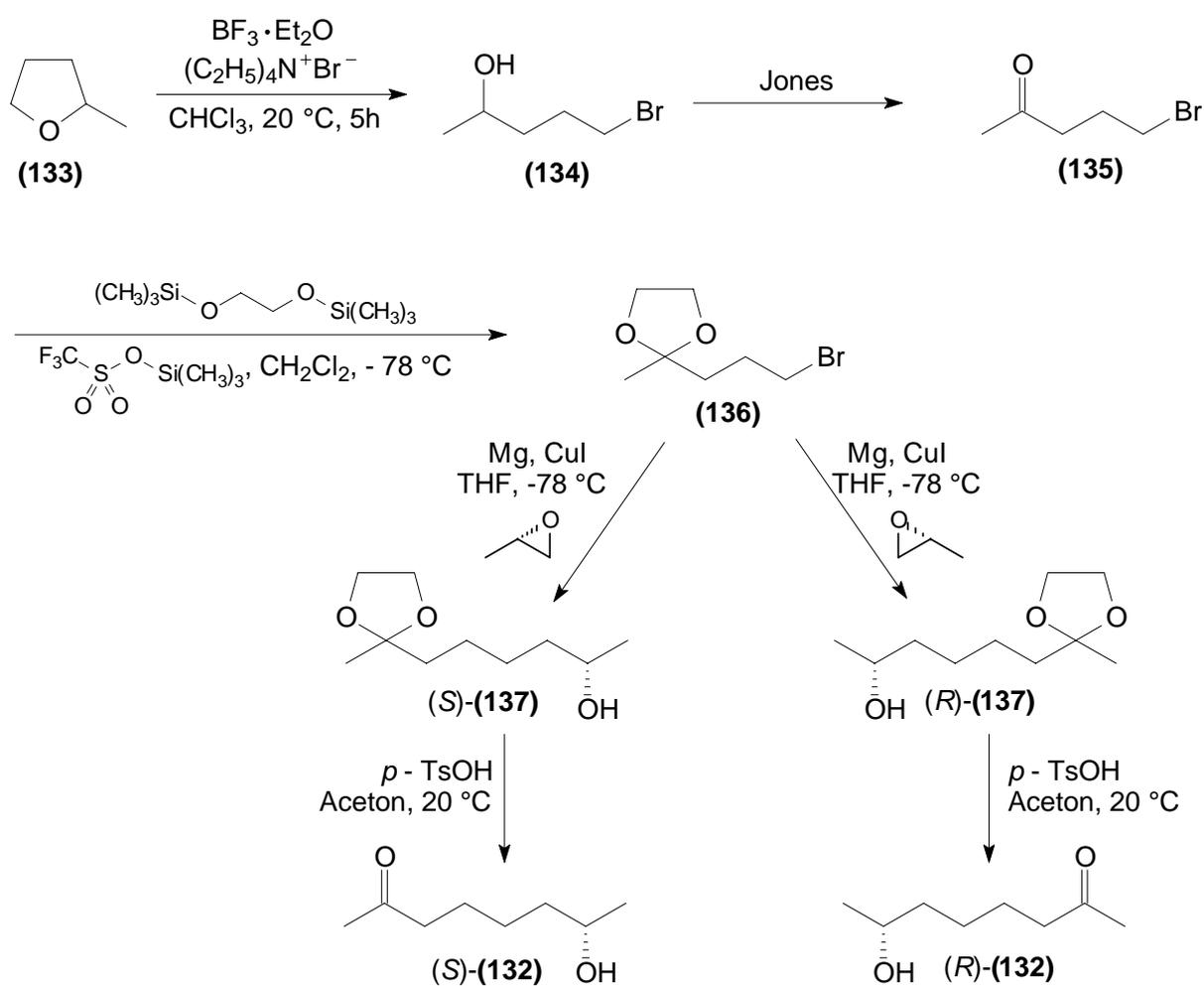


Abbildung 5.5 Synthesen von (7*S*)- und (7*R*)-7-Hydroxyoctan-2-on (**132**)

Die Ringöffnung des 2-Methyltetrahydrofurans (**133**) mit Tetraethylammoniumbromid, katalysiert durch Bortrifluorid erfolgt nicht wie in der Literatur¹⁰³ angegeben mit Ausbeuten über 90 % selektiv zwischen Position 4/5. Es entsteht vielmehr mit 43 % der primäre Alkohol, das Produkt aus der Ringöffnung zwischen Position 1/2. Da aber der gewünschte sekundäre Alkohol (**134**) deutlich unpolarer ist als der primäre Alkohol, können die beiden Produkte der Reaktion säulenchromatographisch gut voneinander getrennt werden. Man erhält das 5-Brompentan-2-ol (**134**) mit einer Ausbeute von 57 %. Die anschließende Oxidation der Hydroxylgruppe zum Keton (**135**) wird mit Jones-Reagenz [Chrom(VI)Oxid in konzentrierter Schwefelsäure] durchgeführt. Diese Reaktion lief in quantitativer Ausbeute. Bevor eine Kettenverlängerung durchgeführt werden kann, wurde die Ketofunktion der Verbindung (**135**) in das Acetal (**136**) umgewandelt. Die Reaktion wurde nicht nach dem Standardverfahren mit 1,2-Ethandiol, säurekatalysiert durch *p*-Toluolsulfonsäure durchgeführt¹⁰⁴, sondern das 1,2-Ethandiol durch den entsprechend reaktiveren Trimethylsilylether ersetzt¹⁰⁵. Leider brachte dies nicht die erwünschte Verbesserung, denn das Produkt (**136**) wurde lediglich mit einer Ausbeute von 66 % erhalten. Zur Einführung des Stereozentrums wird aus dem Dioxolan (**136**) das Grignard-Reagenz hergestellt und dieses durch Cupratkupplung mit (*R*)- bzw. (*S*)-Propylenoxid umgesetzt. Die Reaktionen verliefen mit Ausbeuten von 44 % im Falle des (*R*)-Enantiomers und 70 % im Falle des (*S*)-Enantiomers. Bei beiden Stereoisomeren wurde nun säurekatalysiert die Acetalfunktion gespalten und so das jeweilige (*7R*)- bzw. (*7S*)-Hydroxyketon (**132**) erhalten. Beide Zielverbindungen (**132**) entstanden in Ausbeuten von 60 %.

Ein gaschromatographisch-massenspektrometrisches Experiment ergab das in Abbildung 5.6 gezeigte Resultat für das (*S*)-Enantiomer. Zum Vergleich ist auch das Massenspektrum des Naturstoffs dargestellt.

Die Massenspektren gleichen sich in den Schlüsselfragmenten, die Verhältnisse der Intensitäten stimmen weitestgehend überein. Die absoluten Intensitäten differieren aufgrund unterschiedlicher Aufnahmetechniken. In Abbildung 5.7 ist der Vorschlag für ein Fragmentierungsmuster dargestellt. Es handelt sich hierbei lediglich um ein Postulat, da die Zusammensetzungen der Ionen nicht durch hochauflösende Massenspektrometrie bewiesen worden sind. Ob es sich bei der gesuchten Substanz tatsächlich um ein 7-Hydroxyoctan-2-on (**132**) handelt, konnte bisher noch nicht endgültig geklärt werden, da aufgrund mangelnder Naturprobe kein Vergleich der Retentionszeiten bei einer gaschromatographischen Trennung erfolgen konnte.

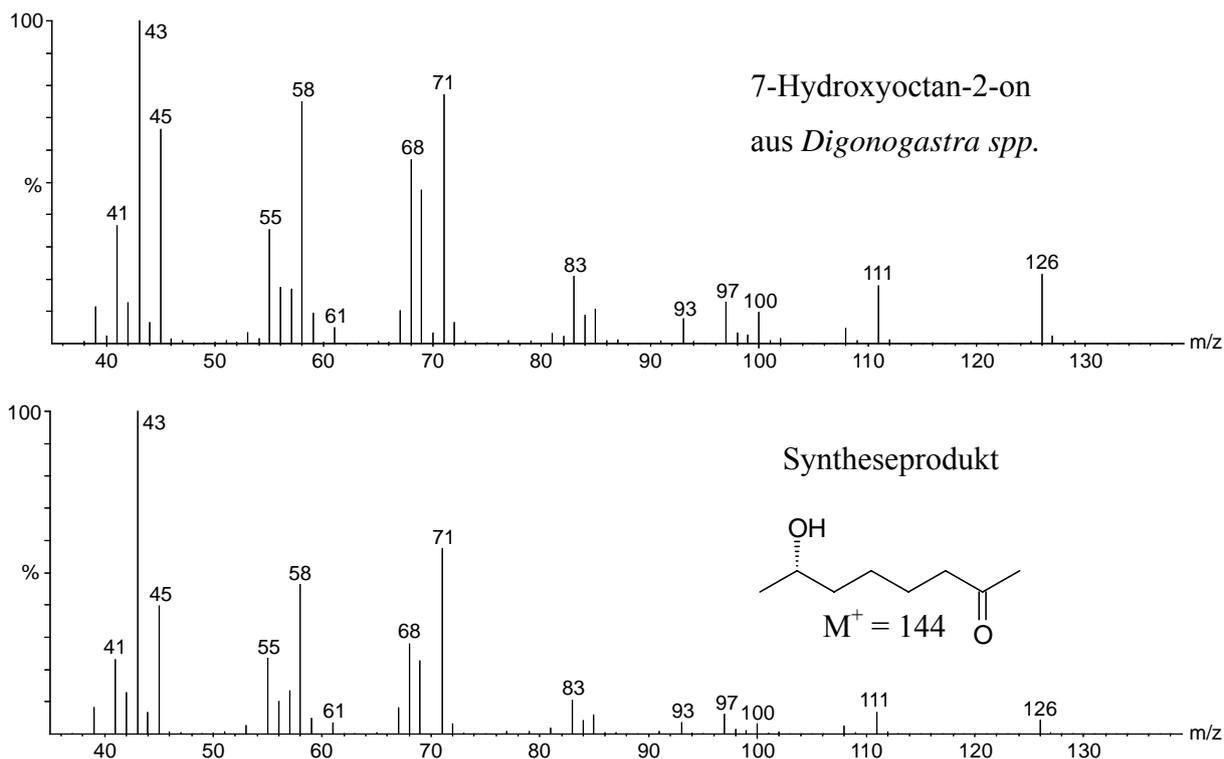


Abbildung 5.6 Vergleich der Massenspektren von (7*S*)-7-Hydroxyoctan-2-on (*S*)-(132) und dem postulierten 7-Hydroxyoctan-2-on aus *Digonogastra* spp.

Die Struktur der in Abbildung 5.2 mit 6 bezeichneten Komponente aus *Digonogastra* spp. konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht aufgeklärt werden. Das Massenspektrum ist in Abbildung 5.8 dargestellt, die mit Hilfe hochauflösender Massenspektrometrie identifizierte Ionenzusammensetzungen sind entsprechend eingefügt. Das Molekulargewicht dieser Verbindung wurde durch Chemische Ionisation mit *i*-Butan als Reaktandgas zu $M^+ = 200$ ermittelt. Die Fragmente m/z 169, m/z 158 und m/z 140 ergeben sich hieraus durch Abspaltung von Formaldehyd $[CH_2O]^+$, Keten $[C_2H_2O]^+$ und Essigsäure $[C_2H_4O_2]^+$. Des Weiteren ist die Abspaltung von Wasser aus dem Fragment m/z 129 mit der Zusammensetzung $[C_6H_{13}O_2]^+$ zu m/z 111 $[C_6H_{11}O]^+$ möglich. Da das aus dieser Wasserabspaltung resultierende Ion mit so hoher Intensität gebildet wird, liegt es nahe, dass es sich hier um einen Cyclus handelt, dessen genaue Struktur nicht vorhersagbar ist. Weiterhin gibt das Massenspektrum Auskunft über eine Acetatfunktion im Molekül, da sowohl ein entsprechendes Fragment m/z 140 resultierend aus der Abspaltung von Essigsäure aus dem Moleküllion existiert, als auch ein Ion m/z 61 mit der Zusammensetzung $[C_2H_5O_2]^+$, aus der protonierte Essigsäure abgeleitet werden kann. Zusätzlich wird ein Acyliumion mit m/z 43 durch α -Spaltung an der Carbonylgruppe gebildet. Die Stellung der Acetatgruppe im Molekül kann sich bei Vorliegen eines offenkettigen Systems nicht an Position C-2

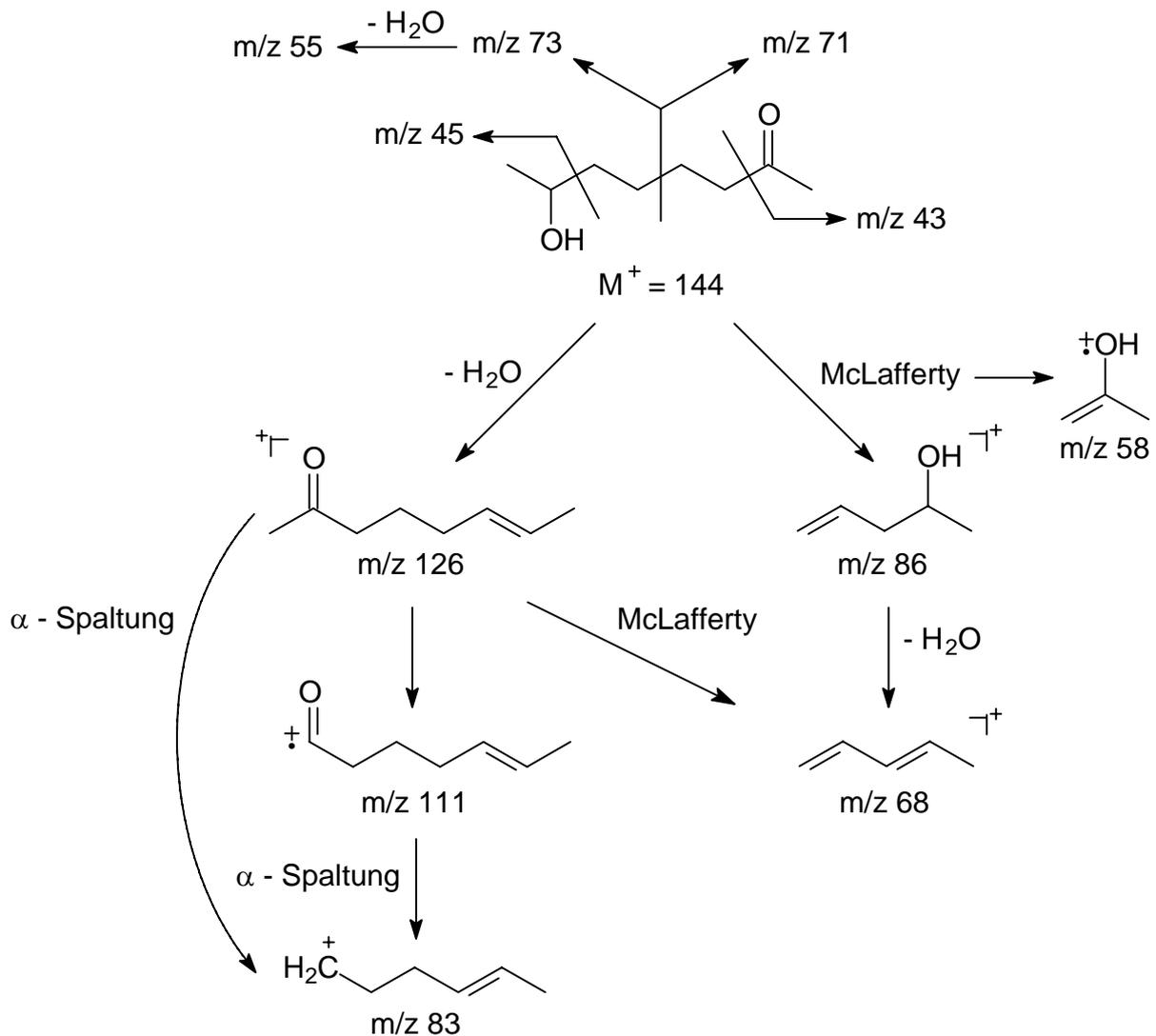


Abbildung 5.7 Vorschlag für ein Fragmentierungsschema von 7-Hydroxyoctan-2-on (132)

befinden, da im Massenspektrum ein entsprechend signifikantes Fragment m/z 87 fehlt. Denkbare alternative Fragmente höherer Massen, hervorgehend aus einer α -Spaltung lassen sich aus den hochaufgelösten Ionen nicht ableiten. Sehr wahrscheinlich wäre also nur ein Acetat in primärer Position. Zusätzlich zu den bisher postulierten Annahmen lässt sich feststellen, dass z. Bsp. das Fragment m/z 140 zwei Doppelbindungsäquivalente hat, d.h. es können entweder zwei Doppelbindungen im Molekül vorhanden sein oder es könnte eine einfach ungesättigte cyclische Verbindung oder ein Bicyclus vorliegen. Im Vergleich dazu besitzt z. Bsp. m/z 158 mit der Zusammensetzung $[C_9H_{18}O_2]^+$ nur ein Doppelbindungsäquivalent.

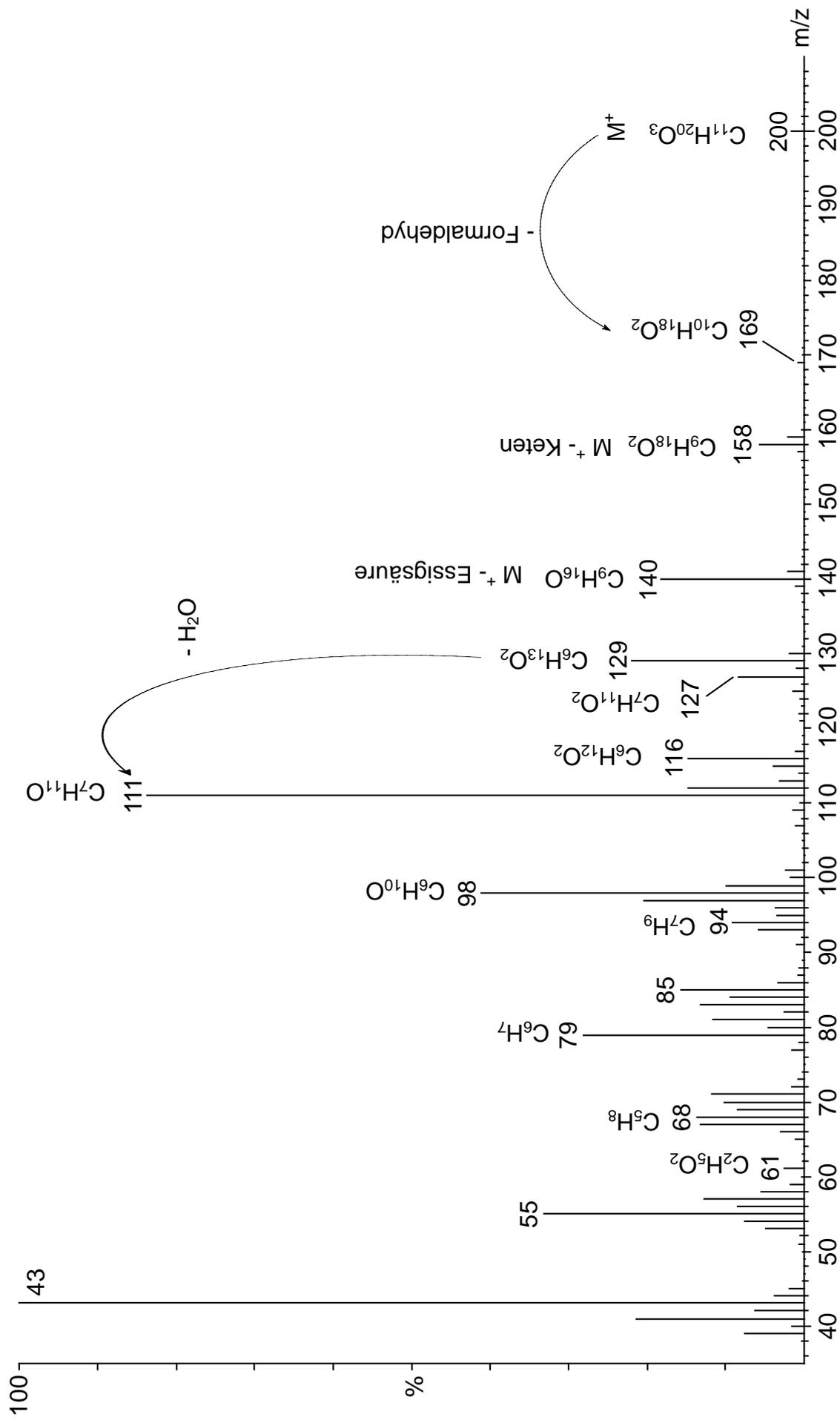


Abbildung 5.8 Hochaufgelöstes Massenspektrum einer unbekanntem Verbindung aus *Digonogastra* spp.

Da aus den bisherigen Ergebnissen keine zusammenhängende Struktur postuliert werden konnte ist es notwendig, den Naturextrakt verschiedenen Derivatisierungsreaktionen zu unterziehen. Zum Beispiel würde man durch Hydrierung mit anschließender hochauflöser Massenspektrometrie erfahren, wie viele Doppelbindungen im Molekül vorhanden wären bzw. ob eine cyclische Struktur vorliegt. Ebenso wäre eine Methylierung bzw. Acetylierung des Extraktes hilfreich, um Aussagen über eventuell vorhandene Hydroxylgruppen machen zu können. Bisher konnten diese Experimente aufgrund mangelnder Naturprobe noch nicht durchgeführt werden. Sollte jedoch die Aufklärung der Verbindung mit Hilfe der aus den genannten Derivatisierungsreaktionen hervorgehenden Ergebnissen gelingen, muss die Substanz trotzdem synthetisiert werden. Auch hier bringen erst der Vergleich der Massenspektren von Natur- und Syntheseprobe, sowie ein Vergleich der Retentionszeiten bei einer gaschromatographischen Trennung die sichere Identifizierung der Struktur.

6 *Sternechus subsignatus*

Eine weitere Spezies aus der Familie der Rüsselkäfer ist der Sojapflanzenschädling *Sternechus subsignatus* (BOHEMAN). Der vorwiegend in Brasilien und Paraguay existierende Käfer wird seit 1973 dokumentiert¹⁰⁶ und konnte bisher nur durch Fruchtwechsel in den Anbaugebieten^{107,108} oder durch unspezifischen Einsatz von Insektiziden¹⁰⁹ bekämpft werden. Über die Biologie von *S. subsignatus* ist wenig bekannt, er scheint sich jedoch seiner Umgebung evolutionär anpassen zu können¹¹⁰ und neigt zur Rassenbildung, wodurch auch verwandte Arten der Sojapflanze befallen werden können¹¹¹. Die Schädigung beginnt zunächst durch die Weibchen, die Vertiefungen in die Epidermis der jungen Triebe bohren um dort mit der Eiablage zu beginnen. Auffällig ist, dass hierfür vornehmlich Regionen der Pflanze ausgewählt werden, die sich im unteren Drittel in Bodennähe befinden und daher schwer zugänglich sind¹⁰⁶. Während des Larvenstadiums bohren sich die Individuen weiter in die Pflanzenstiele hinein und verharren dort, bis sie im Oktober schlüpfen. Es gibt eine Generation pro Jahr. Die Larven ernähren sich während dieser Zeit ausschließlich von den Pflanzeninhaltsstoffen woraufhin diese mit intensiver Gallbildung an den Fraßstellen reagiert. Das Gewebe löst sich auf und die Nährstoffzufuhr wird unterbrochen. Als Folge davon verfault oder verdorrt die Pflanze.

Obwohl *S. subsignatus* in tropischen Klimazonen beheimatet ist, scheint er nicht hitzeresistent zu sein. Die Verpaarung der Individuen sowie die Eiablage der Weibchen finden ausschließlich in der Nacht statt. Tagsüber halten sich die adulten Individuen an den unteren, sonnengeschützten Teilen der Pflanze oder im Bodenreich auf¹¹², was den Einsatz von aufsprühbaren Insektiziden stark einschränkt. Eine sinnvolle Bekämpfungsstrategie wäre entweder das Aufbringen von Pestiziden während der Paarungszeit, also nachts, oder aber die Unterbindung der Partnerfindung mit Hilfe von pheromonbasierten Verwirrtaktiken.

Zur Identifizierung der Sexualpheromone von *S. subsignatus* standen je zwei Hexanextrakte von Weibchen und Männchen zur Verfügung. Die Individuen wurden sowohl von Brechbohnen als auch von Sojabohnen gesammelt, um einen eventuellen Zusammenhang zwischen geschlechtsspezifischen Substanzen und Inhaltsstoffen der Wirtspflanze herzustellen, sowie eine Korrelation zwischen der Konzentration produzierter Pheromone im betrachteten Geschlecht und Duftstoffen der Wirtspflanze zu finden. Die Bezeichnung der Extrakte ist in Tabelle 6.1 aufgeführt.

Geschlecht	Wirtspflanze	Bezeichnung des Extraktes
♂	Sojabohne	a
♀	Sojabohne	b
♂	Brechbohne	c
♀	Brechbohne	d

Tabelle 6.1 Auflistung der zur Verfügung stehenden Extrakte aus *S. subsignatus* mit Bezeichnungen

In Abbildung 6.2 ist ein Ausschnitt aus dem Chromatogramm des Extraktes **a** dargestellt. Die identifizierten Inhaltsstoffe sind entsprechend nummeriert und in Tabelle 6.2 aufgelistet, die fett hervorgehobenen Komponenten wurden bereits in anderen Käferarten als Sexual- oder Aggregationspheromone identifiziert und sind deshalb von besonderem Interesse bezüglich einer eventuellen biologischen Aktivität bei *S. subsignatus*. 7-Methyl-3-methylen-6-octen-1-ol (**139**) wurde u.a. in *Pityogenes quadridens* und *Pityogenes calcaratus* gefunden. Hierbei handelt es sich nicht um Rüsselkäferarten sondern um Borkenkäfer aus der Familie der *Scolytidae*¹¹³. Die Verbindung (**138**) gilt als Vorstufe für Grandlure I (*R,S*)-(**120**) - IV (**123**), die ebenfalls in diesem Bouquet gefunden wurden. Fragranol (**139**) konnte 1973 in hohen Konzentrationen in *Artemisia fragrans* aus der Familie der Korbblütler gefunden werden¹¹⁴ und bildet das Diastereomer zu Grandisol (**120**), das als Grandlure I (*R,S*)-(**120**) neben Grandlure II (**121**) - IV (**123**) bereits in Kapitel 4 vorgestellt wurde. Abbildung 6.1 zeigt die Strukturen von 7-Methyl-3-methylen-6-octen-1-ol (**138**) und Fragranol (**139**).

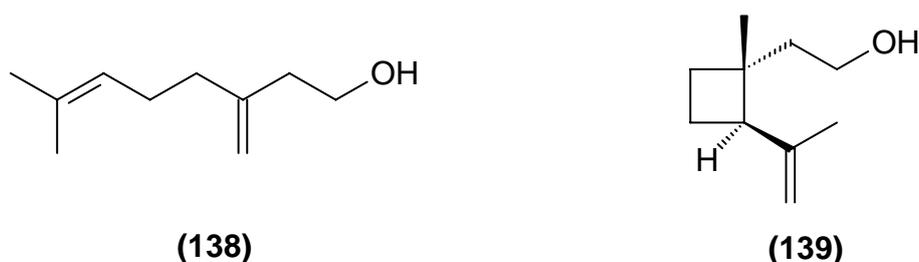


Abbildung 6.1 Strukturen von 7-Methyl-3-methylen-6-octen-1-ol (**138**) und Fragranol (**139**), Inhaltsstoffe von *S. subsignatus* Männchen

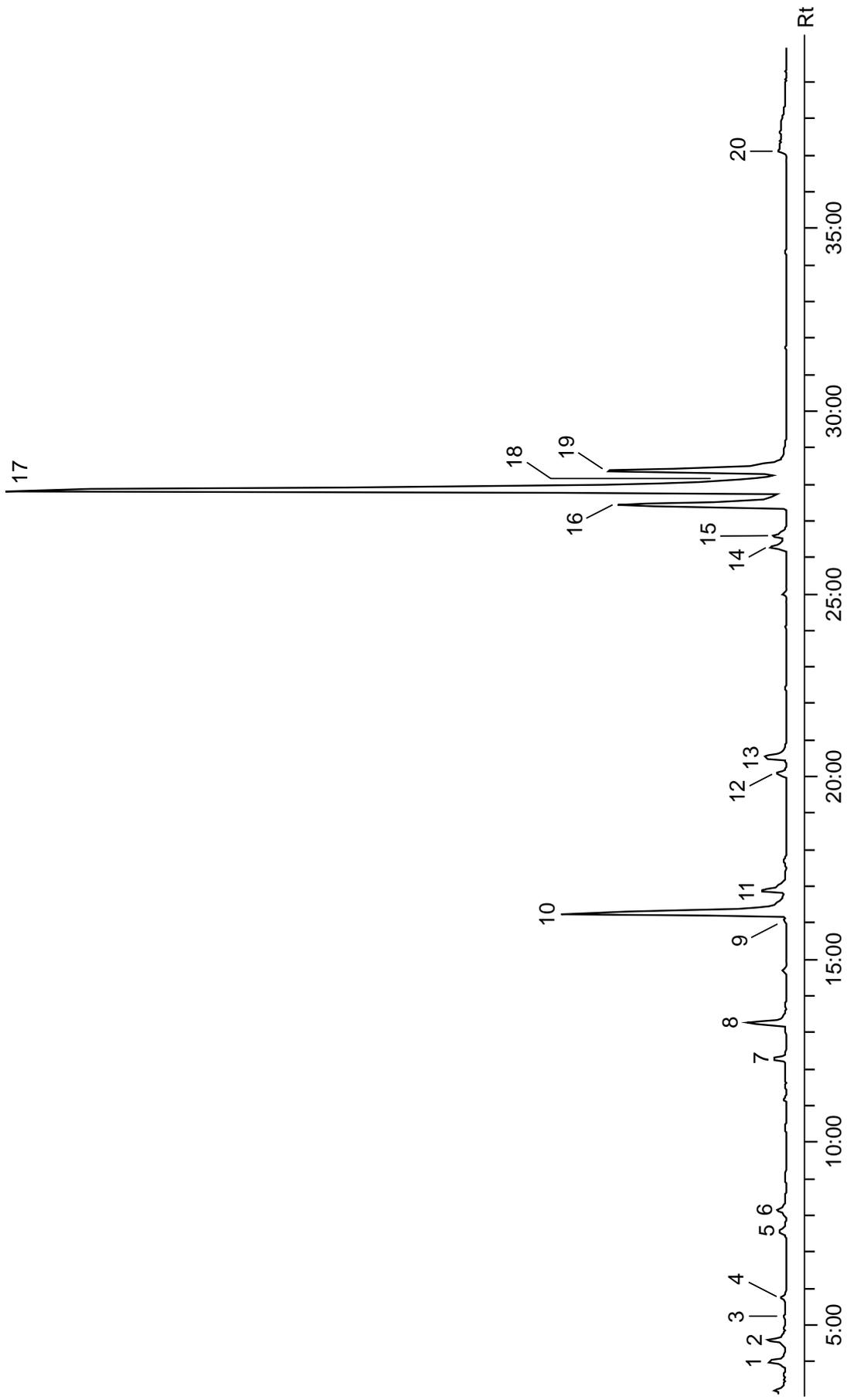


Abbildung 6.2 Ausschnitt aus dem Chromatogramm (TIC) des Extraktes **a** (Säule: Hydrodex- β -6-TBDM, 25 m, 0.25 mm, Temperaturprogramm: 60-3-3-180-30, 1 μ L, 1msl)

Bezeichnung	Verbindung	Konzentration
1	3-Hexanon	S
2	2-Hexanon	S
3	Hexanal	S
4	Kontaminante	S
5	3-Hexanol	S
6	2-Hexanol	S
7	3,7-Dimethyl-1,3,7-octatrien	S
8	Kontaminante	S
9	1-Octen-3-ol	N
10	Kontaminante	S
11	Nonanal	S
12	Linalool	S
13	2-Hydroxybenzoesäuremethylester	S
14	7-Methyl-3-methylen-6-octen-1-ol	S
15	Fragranol	S
16	Grandisol	H
17	Grandlure II (E-Isomer)	H
18	Grandlure III	S
19	Grandlure II (Z-Isomer)	H
20	Grandisolsäure	S

Tabelle 6.2 Identifizierte Komponenten aus dem Hexanextrakt **a** von *S. subsignatus* Männchen, die Nummerierung entspricht jeweils der Bezeichnung in Chromatogramm aus Abbildung 6.2

Fragranol (**139**) ist als Pheromonkomponente bisher unbekannt. Weitere Pheromone mit Cyclobutan Struktur konnten aus *Maconellicoccus hirssutus*¹¹⁵ und *Aspidiotus nerii*^{116,117} identifiziert werden. Hierbei handelt es sich um Insekten aus der Ordnung der Gleichflügler (*Homopteren*), die ebenso wie *A. fragrans* in tropischen und subtropischen Klimazonen vorkommen und großen Schaden an Citrusfruchtbäumen, Gemüsepflanzen aller Art und Enziangewächsen hervorrufen. Beide Hauptkomponenten aus den Pheromonbouquets sind in Abbildung 6.3 gezeigt.

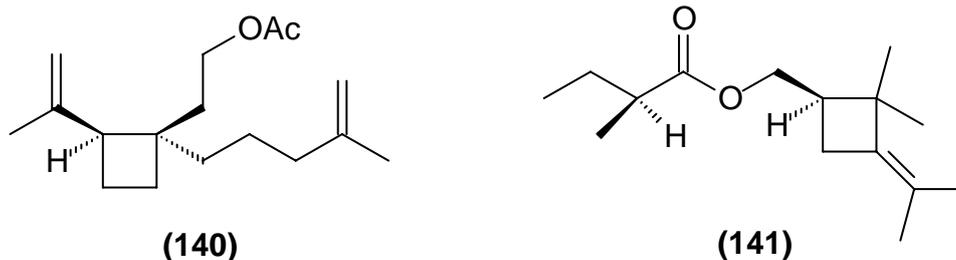


Abbildung 6.3 Pheromonkomponenten mit Cyclobutan Struktur aus *A. nerii* (**140**) und *M. hirssutus* (**141**)

Die Hauptkomponenten in *S. subsignatus* Männchen sind Grandisol (**120**) und beide Isomere von Grandlure II (**121**), zusätzlich ist Grandlure III (**122**) in geringer Konzentration enthalten. Als weitere Spurenkomponente konnte Grandisolsäure (**142**) identifiziert werden, die durch Oxidation von Grandisal (**119**) entstehen kann. Entsprechende Oxidationsprodukte von Grandlure III (**122**) und IV (**123**) wurden schon in *Anthonomus grandis* gefunden¹¹⁸.

In Abbildung 6.4 ist ein Ausschnitt aus dem Chromatogramm des Extraktes **b** dargestellt. Die Auflistung der Inhaltsstoffe findet sich in Tabelle 6.3. In dieser Probe befinden sich erwartungsgemäß keine Grandlure Derivate oder entsprechende Vorstufen. Bisher konnten diese Komponenten sowohl bei den untersuchten Rüsselkäfern als auch bei den Borkenkäfern ausschließlich in Extrakten der Männchen nachgewiesen werden. Wie Tabelle 6.3 zu entnehmen ist, besteht das Bouquet der Weibchen vorwiegend aus verzweigten und unverzweigten Kohlenwasserstoffen, Alkoholen, Ketonen und Aldehyden. In beiden Extrakten **a** und **b** kommt 1-Octen-3-ol (**143**) (die absolute Konfiguration der Verbindung wurde nicht bestimmt) in hoher Konzentration vor. Es handelt sich hierbei um eine sehr geruchsintensive Verbindung aus unspezifischen Gemüse- und Obstgewächsen, die zum Beispiel im GC-EAD bei beiden Geschlechtern des Beerenstechers *Anthonomus rubi* ein intensives Antennensignal verursacht¹¹⁹. Im Fall von *S. subsignatus* handelt es sich demnach eher um eine pflanzeneigene Verbindung, die eine gewisse Lockwirkung auf beide Geschlechter ausübt und auch von beiden aufgenommen wird.

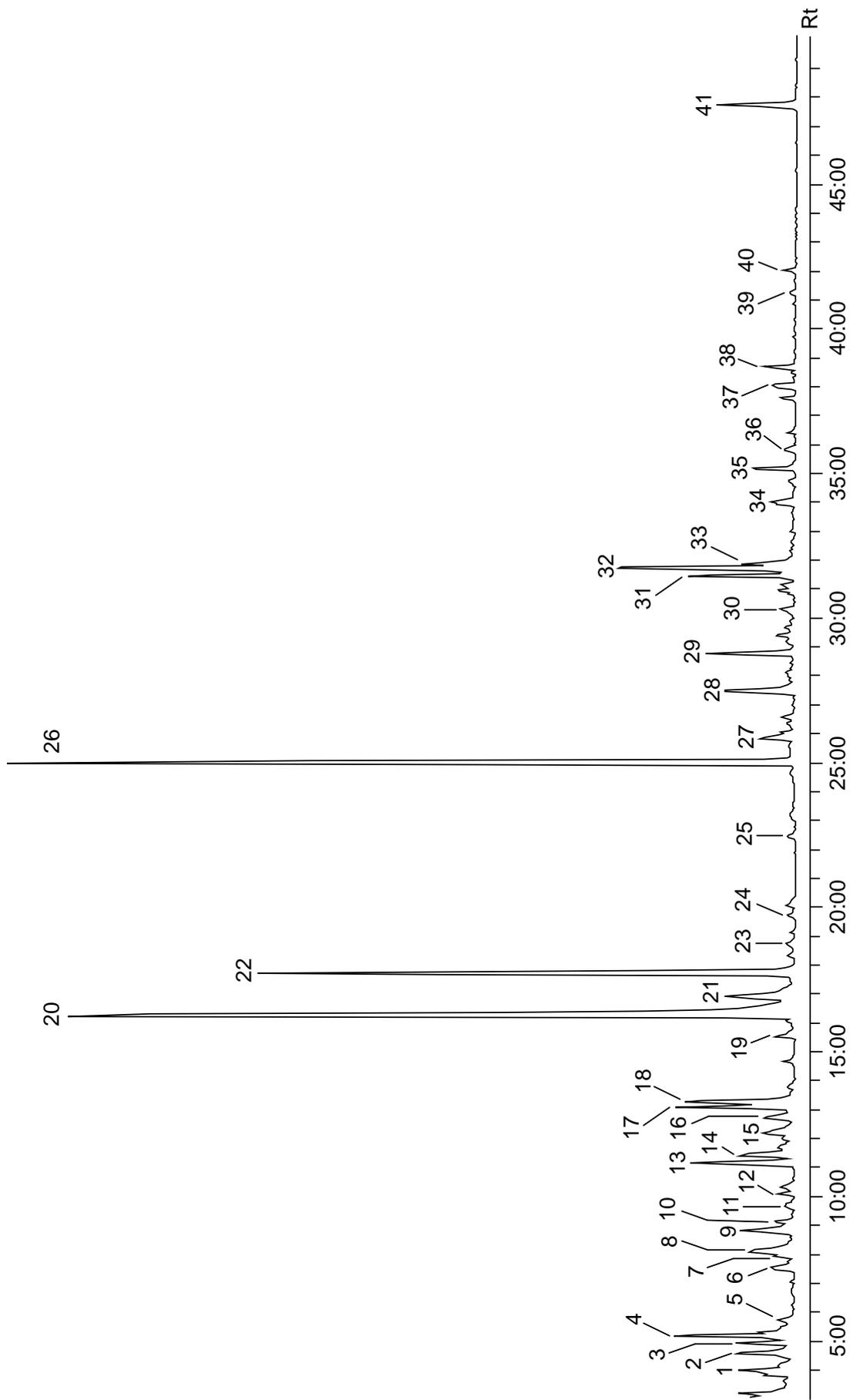


Abbildung 6.4 Ausschnitt aus dem Chromatogramm (TIC) des Extraktes **b** (Säule: Hydrodex-β-6-TBDM, 25 m, 0.25 mm, Temperaturprogramm: 60-3-3-180-30, 1 μL, 1 msl)

Bezeichnung	Verbindung	Intensität
1	3-Hexanon	S
2	2-Hexanon	S
3	Kontaminante	S
4	Hexanal	N
5	Nonan	S
6	3-Hexanol	S
7	2-Heptanon	S
8	2-Hexanol	S
9	Heptanal	S
10	Verzweigter KW	SV
11	Verzweigter KW	SV
12	1,3,5-Trimethylbenzol	S
13	Kontaminante	N
14	1-Octen-3-on	S
15	6-Methyl-5-hepten-2-on	S
16	Benzaldehyd	S
17	Octanal	N
18	Kontaminante	N
19	1-Heptanol	S
20	1-Octen-3-ol	H
21	Kontaminante	N
22	Kontaminante	H
23	2-Ethyl-1-hexanol	S
24	1-Octanol	S
25	Decanal	S
26	Kontaminante	H
27	Verzweigter KW	SV
28	Tetradecan	N
29	Verzweigter KW	N
30	Verzweigter KW	S
31	Pentadecan	N
32	Kontaminante	N
33	3-Methyl-1-butanolbenzoat	N
34	Kontaminante	N
35	Hexadecan	N
36	Verzweigter KW	S
37	Verzweigter KW	SV
38	Heptadecan	S
39	Verzweigter KW	SV
40	Octadecan	S
41	Kontaminante	N

Tabelle 6.3 Identifizierte Komponenten aus dem Hexanextrakt **b** von *S. subsignatus* Weibchen, die Nummerierung entspricht jeweils der Bezeichnung in Chromatogramm aus Abbildung 6.4

Die gaschromatographisch-massenspektrometrisch identifizierten Verbindungen aus Extrakt **c** von *S. subsignatus* Männchen, sind in Tabelle 6.4 aufgelistet, die wahrscheinlich biologisch aktiven Komponenten sind auch hier fett hervorgehoben. Das entsprechende Chromatogramm ist in Abbildung 6.5 dargestellt. Die Konzentrationen der Inhaltsstoffe sind wesentlich höher als in dem bereits untersuchten Extrakt **a**, zudem wurden weitere Komponenten gefunden. Offensichtlich übt also die Wirtspflanze einen stimulierenden Effekt auf *S. subsignatus* aus wobei keine Auskunft darüber gegeben werden kann, ob z. Bsp. die Terpene bzw. oxigenierten Terpenanaloge durch die Wirtspflanze in das Tier gekommen sind, oder ob sie durch *de novo* Biosynthese in *S. subsignatus* entstanden sind. Tabelle 6.4 ist zu entnehmen, dass in diesem Extrakt neben Spuren von 7-Methyl-3-methylen-6-octen-1-ol (**138**) und geringen Mengen Fragranol (**139**) vor allen Dingen Grandisol (**120**) sowie Grandlure III (**122**) und IV (**123**) enthalten sind, wobei das (*E*)-Isomer (**123**) unter den gegebenen Bedingungen deutlich früher eluiert. Grandisolsäure (**142**) wurde hingegen in dieser Probe nicht gefunden. Das Chromatogramm des Extraktes **d** ist in Abbildung 6.6 dargestellt, die identifizierten Verbindungen sind in Tabelle 6.5 aufgelistet. Auch hier ist die Konzentration der Inhaltsstoffe im Allgemeinen höher als in Extrakt **b**. Hauptkomponente ist das bereits diskutierte 1-Octen-3-ol (**143**). Es finden sich zudem hauptsächlich verzweigte und unverzweigte Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Ketone und Aldehyde im Bouquet, die mit denen aus Extrakt **b** übereinstimmen. Zusätzlich finden sich einige oxygenierte Terpene sowie Sesquiterpene im Extrakt, die sowohl aus der Wirtspflanze kommen können, als auch möglicherweise durch Biosynthese im Tier entstehen.

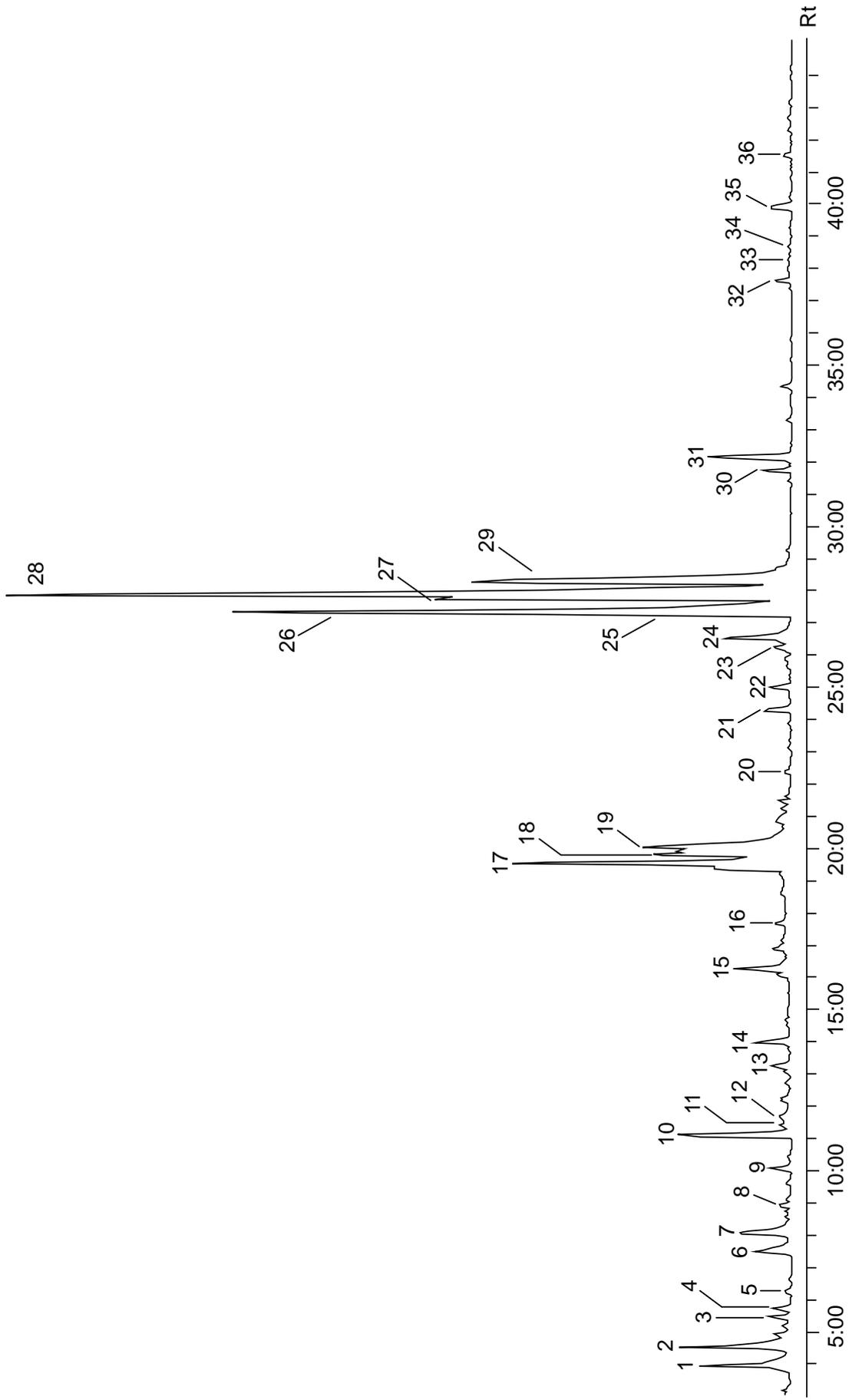


Abbildung 6.5 Ausschnitt aus dem Chromatogramm (TIC) des Extraktes **c** (Säule: Hydrodex- β -6-TBDM, 25 m, 0.25 mm, Temperaturprogramm: 60-3-3-180-30, 1 μ L, 1 msl)

Bezeichnung	Verbindung	Intensität
1	3-Hexanon	N
2	2-Hexanon	N
3	Dimethylbenzol	S
4	Ethylbenzol	S
5	Dimethylbenzol	S
6	3-Hexanol	N
7	2-Hexanol	N
8	Ethylmethylbenzol	S
9	1,3,5-Trimethylbenzol	S
10	3-Octanol	N
11	1-Octen-3-on	S
12	2,5-Hexandion	S
13	Konatminante	S
14	1-Undecen	S
15	1-Octen-3-ol	N
16	Nonanal	S
17	Kontaminante	N
18	Kontaminante	N
19	Borneol	S
20	Decanal	S
21	Kontaminante	N
22	Monoterpen	SV
23	7-Methyl-3-methylen-6-octen-1-ol	S
24	Fragranol	S
25	Grandlure IV	N
26	Grandisol	H
27	Grandlure II (E-Isomer)	N
28	Grandlure III	N
29	Grandlure II (Z-Isomer)	N
30	Nerylaceton	S
31	α -Farnesen	N
32	Germacren	SV
33	Verzweigter KW	SV
34	Germacren	SV
35	Sesquiterpen	SV
36	Sesquiterpen	SV

Tabelle 6.4 Identifizierte Komponenten aus dem Hexanextrakt **c** von *S. subsignatus* Männchen, die Nummerierung entspricht jeweils der Bezeichnung in Chromatogramm aus Abbildung 6.5

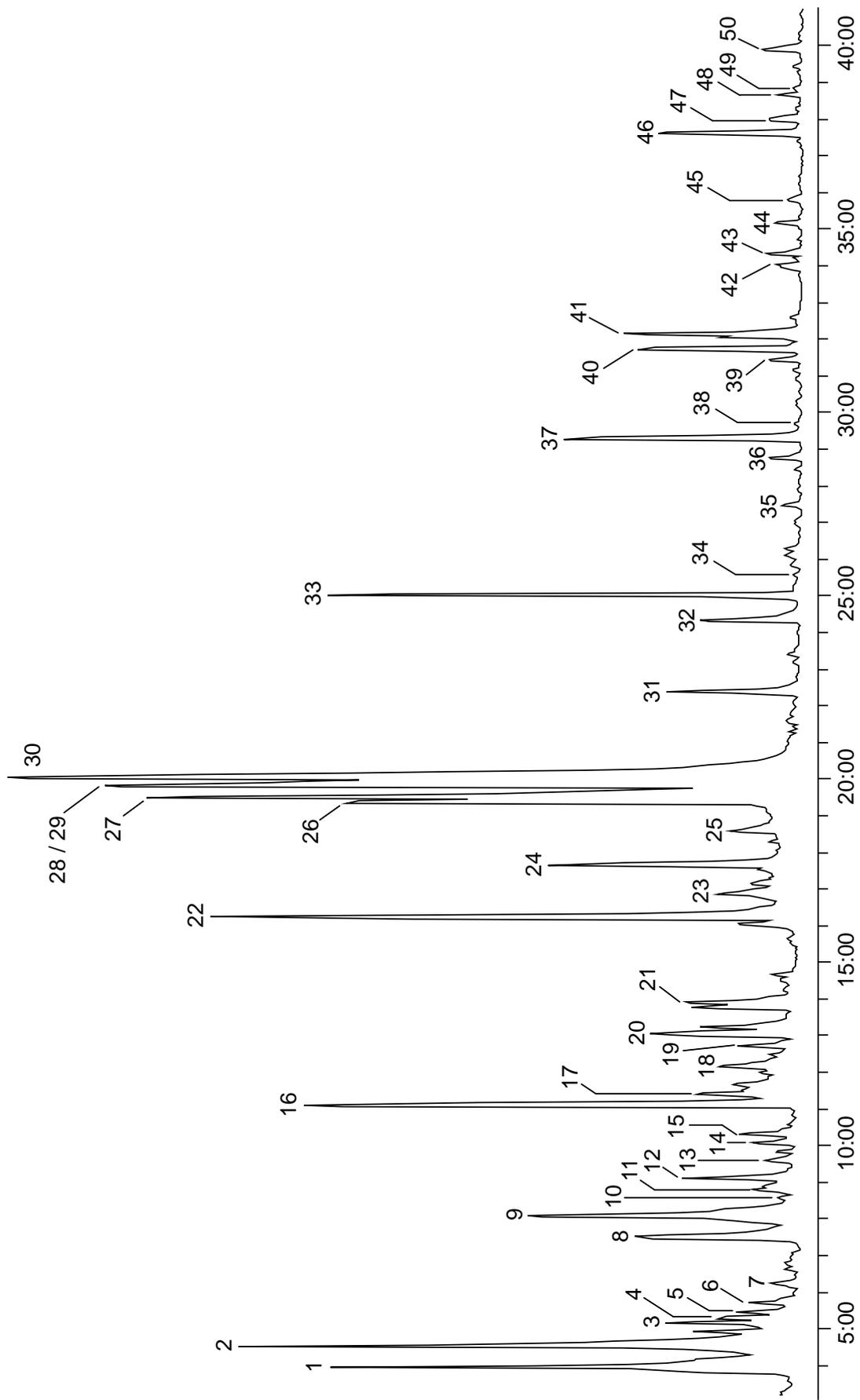


Abbildung 6.6 Ausschnitt aus dem Chromatogramm (TIC) des Extraktes **d** (Säule: Hydrodex- β -6-TBDM, 25 m, 0.25 mm, Temperaturprogramm: 60-3-3-180-30, 1 μ L, 1 msl)

Bezeichnung	Verbindung	Intensität
1	3-Hexanon	N
2	2-Hexanon	N
3	Hexanal	S
4	Nonan	S
5	Dimthylbenzol	S
6	Ethylbenzol	S
7	Dimethylbenzol	S
8	3-Hexanol	N
9	2-Hexanol	N
10	Ethylmethylbenzol	S
11	Heptanal	S
12	Ethylmethylbenzol	S
13	Decan	S
14	Verzweigter KW	SV
15	1,3,5-Trimethylbenzol	S
16	Kontaminante	N
17	1-Octen-3-on	S
18	6-Methyl-5-hepten-2-on	S
19	Terpineol	S
20	Konatminante	S
21	Undecan	S
22	1-Octen-3-ol	H
23	Kontaminante	S
24	Nonanal	N
25	Dodecan	S
26	Kontaminante	H
27	Kontaminante	H
28	Kontaminante	H
29	Linalool	N
30	Kontaminante	H
31	Decanal	N
32	Kontaminante	N
33	Kontaminante	N
34	Verzweigter KW	SV
35	Tetradecan	S
36	Verzweigter KW	S
37	Kontaminante	N
38	Verzweigter KW	S
39	Pentadecan	S
40	Nerylaceton	N
41	Farnesen	N
42	Kontaminante	S
43	Kontaminante	S
44	Hexadecan	S
45	Verzweigter KW	S
46	Nerolidol	SV
47	Verzweigter KW	SV

Bezeichnung	Verbindung	Intensität
48	Heptadecan	S
49	Sesquiterpen	SV
50	Sesquiterpen	SV

Tabelle 6.5 Identifizierte Komponenten aus dem Hexanextrakt **d** von *S. subsignatus* Weibchen, die Nummerierung entspricht jeweils der Bezeichnung in Chromatogramm aus Abbildung 6.6

Aufgrund der bereits beschriebenen biologischen Aktivität von Grandisol (**120**) in anderen Käferarten ist hier, wie auch bei *P. papayanus*, die absolute Konfiguration des Grandisols (**120**) von Interesse. Hierzu wurde Extrakt **a** aus *S. subsignatus* Männchen, sowie Referenzsubstanzen von (1*R*,2*S*)-(+)-Grandisol (*R,S*)-(**120**) und (*rac*)-(\pm)-Grandisol (**120**) trifluoracetyliert und erneut mit Hilfe der bereits erfolgreich eingesetzten optisch aktiven Phase gaschromatographisch-massenspektrometrisch getrennt. Anhand der Retentionszeiten konnte nun die absolute Konfiguration des in der Naturprobe enthaltenen Grandisols (**120**) ermittelt werden. In Abbildung 6.7 sind die Chromatogramme gegenüber gestellt.

Aus dem Vergleich der Chromatogramme wird ersichtlich, dass bei *S. subsignatus*, genauso wie bei *P. papayanus*, das (1*R*,2*S*)-(+)-Grandisol (*R,S*)-(**120**) im Extrakt der Männchen enthalten ist.

Welche der identifizierten Komponenten im Paarungsverhalten von *S. subsignatus* eine Rolle spielen, kann aus diesen Ergebnissen vorerst nicht abgeleitet werden. Jedoch scheint es sehr wahrscheinlich, dass, analog *A. grandis*¹²⁰, die Männchen mit ihrem Bouquet und den darin enthaltenden Grandlure Komponenten eine Lockwirkung auf die Weibchen hinsichtlich des Sexualverhaltens ausüben. Klarheit über eine verhaltensmodifizierende Wirkung bringt aber auch hier nur ein GC-EAD bzw. Biotest mit den identifizierten Verbindungen.

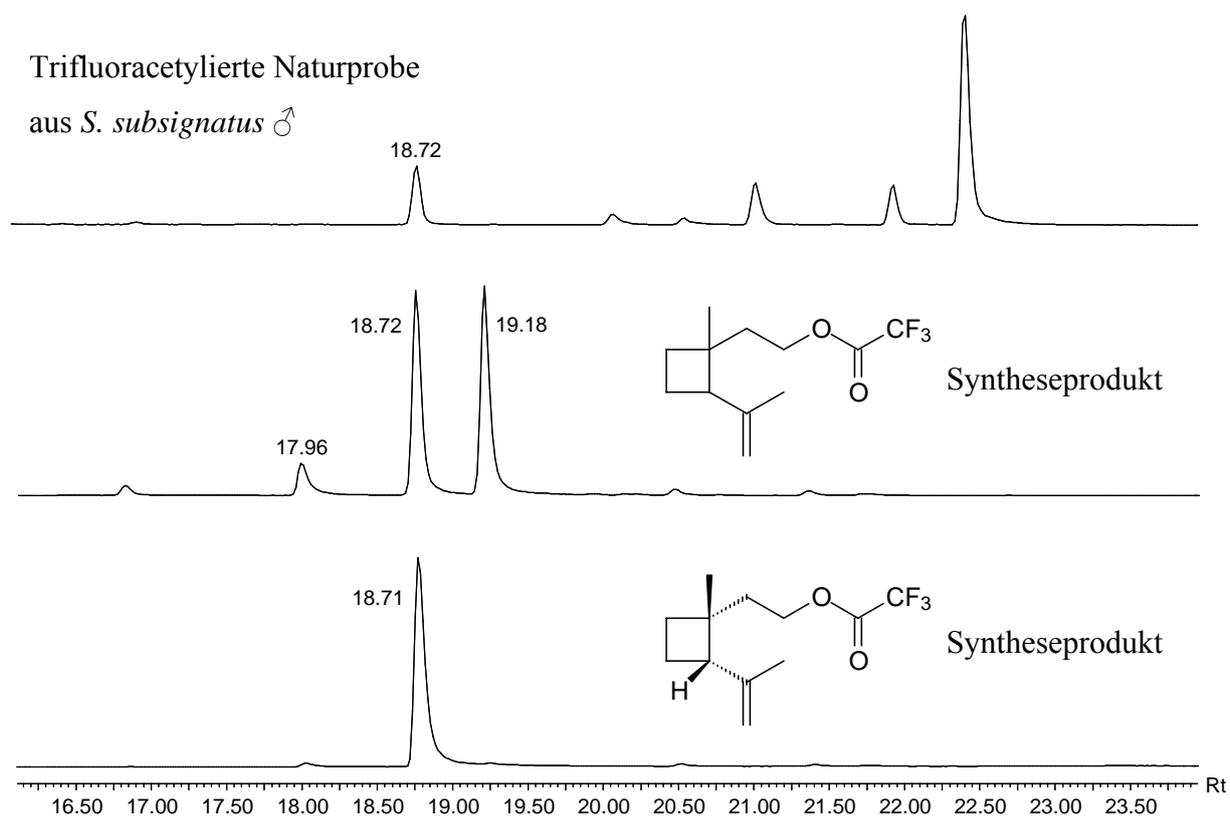


Abbildung 6.7 Vergleich der Retentionszeiten von trifluoracetylierter Naturprobe aus *S. subsignatus* Männchen und den Trifluoracetaten von (1*R*,2*S*)-(+)-Grandisol (*R,S*)-(120) und (*rac*)-(±)-Grandisol (120) (Säule: Hydrodex-β-6-TBDM, 25 m, 0.25 mm, Temperaturprogramm: 60-3-3-180-30, 1 μL, 1msl)

Die Untersuchungen der Extrakte haben zusätzlich ergeben, dass offensichtlich ein Zusammenhang zwischen der Konzentration bzw. Art der produzierten Verbindungen in *S. subsignatus* und der Wirtspflanze besteht. Der Vergleich der Bouquets von Individuen, die auf unterschiedlichen Pflanzen gefunden wurden ergab deutliche Differenzen bei beiden Parametern. Es besteht also offensichtlich eine über die Inhaltsstoffe bzw. emittierten Gerüche der Pflanze vermittelte Abhängigkeit der Eigenproduktion von potentiellen Pheromonkomponenten bei beiden Geschlechtern von *S. subsignatus*.

7 EUGLOSSINAE

Zur Familie der *Apidae* werden die fünf Unterfamilien *Aglae*, *Exaerete*, *Euglossa*, *Eufriesea* und *Eulaema* der Prachtbienen gezählt. Bisher sind ca. 200 Spezies beschrieben, die hauptsächlich in den neotropischen Wäldern Mittel- und Südamerikas beheimatet sind¹²¹. Neben ihrer Körpergröße von bis zu 15 mm und ihrer auffällig metallisch glänzenden Körperfarbe zeichnen sich die männlichen Individuen durch die Ausbildung eines ungewöhnlich langen Rüssels aus (Abbildung 7.1) der es Ihnen erlaubt, selektiv Röhrenblüten



Abbildung 7.1 Männliches Exemplar von *E. cognata* zu bestäuben^{122,123}. Diese Blütenform findet man hauptsächlich bei einigen Orchideenarten. So werden zum Beispiel alle Spezies der Subtriben *Stanhopeinae* und *Catasetinae* des Tribus *Cymbidieae* lediglich von Prachtbienen bestäubt¹²⁴, weswegen sie im Englischen auch als *Orchid bees* bezeichnet werden. Die männlichen Exemplare sammeln von diesen Pflanzen Duftstoffe, welchen im Balzverhalten dieser Spezies eine wichtige Rolle zugesprochen wird¹²⁵. Zusätzlich zu diesen Komponenten werden aber auch Duftstoffe anderer Herkunft gesammelt; so wird zum Beispiel *Euglossa purpurea* von Skatol (3-Methylindol) angelockt, einem Abbauprodukt von Tryptophan, welches in verletzten oder von Pilzen befallenen Baumstämmen vorkommt¹²⁶. *Eufriesia purpurata* akkumuliert zudem Komponenten eines nicht-natürlichen Ursprungs. Im Amazonasgebiet von Brasilien wurden größere Ansammlungen dieser Prachtbienenart auf mit DDT imprägnierten Holzhäusern gefunden. Nähere Untersuchungen ergaben, dass die Tiere durch das Pestizid nicht nur angelockt wurden, sondern es auch aktiv aufnahmen und speicherten, ohne dass es eine insektizide Auswirkung auf sie gehabt hätte¹²⁷.

Die exakte Bedeutung dieses so genannten *Parfümblumensyndroms*^{128,129,130}, in das mehr als 700 Orchideenspezies und andere Pflanzen involviert sind¹³¹, ist bis heute nicht vollständig geklärt. Jedoch konnte sowohl der komplizierte Mechanismus des Sammelns aufgeklärt werden, als auch ein möglicher Zusammenhang zwischen der Freisetzung der gespeicherten Duftstoffe und dem Balzverhalten, sowie der Territoriumsmarkierung hergestellt werden. Die Aufnahme der Substanzen erfolgt bei allen Prachtbienenarten auf die gleiche Weise, wobei die Literaturdaten sich aufgrund der Häufigkeit und Zugänglichkeit hauptsächlich auf die

Unterfamilie der *Euglossinae* beschränken¹³². Zunächst bestreichen die Individuen mit ihren vorderen tibialen Organen die Oberfläche der Duftquelle mit einer Mischung aus gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen der Kettenlängen C₁₀-C₃₀, Monoacetaten, Diacetaten und gesättigten bzw. ungesättigten Alkoholen derselben Kettenlängen. Diese Substanzen werden wahrscheinlich nicht, wie ursprünglich angenommen in der Mandibeldrüse, sondern in der am Kopf befindlichen Labialdrüse endokrin produziert¹³³. Anschließend wird die benetzte Fläche mit den hinteren tibialen Organen abgestrichen. Dabei spielt der Aufbau des Organs eine entscheidende Rolle. In Abbildung 7.2 ist eine Elektronenrastermikroskopische

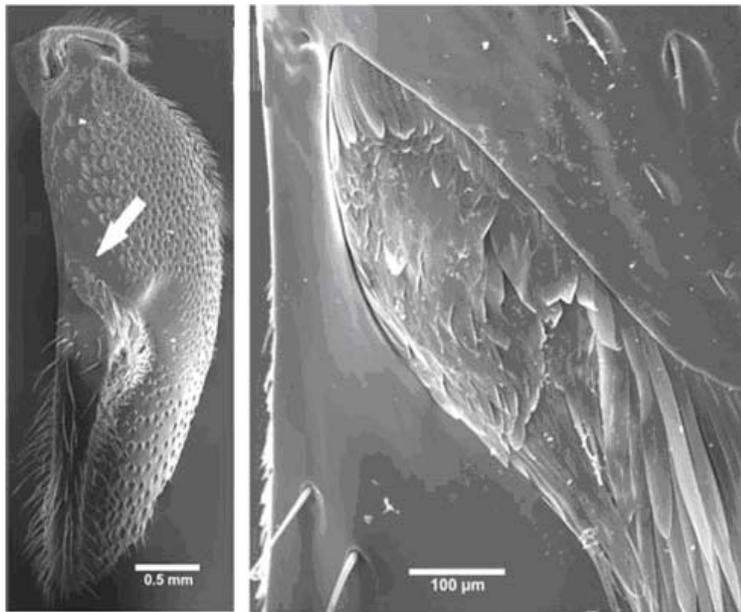


Abbildung 7.2 Elektronenrastermikroskopische Aufnahmen, links: rechte Hintertibia der Art *E. cognata*, rechts: vergrößerter Ausschnitt mit behaarter Furche

Aufnahme der Hintertibia dargestellt. Die dorsale Seite des Beins zeigt eine behaarte Furche. Die an den Haaren anhaftenden Verbindungen werden über Kapillarkräfte in das Innere des Organs gesogen und dort gelagert. Neben den vermutlich als Lösungsmittel dienenden Komponenten aus der Labialdrüse findet man hier also zusätzlich die von der Duftquelle aufgenommenen Stoffe¹³⁴. Der Ablauf der Duftfreisetzung wurde bei vier

unterschiedlichen *Euglossinae* mit Hochgeschwindigkeits-Videoaufnahmen dokumentiert und erfolgt stereotyp: die Männchen transferieren das Duftgemisch von der Hintertibia auf die Mitteltibia, die eine Übertragung in den Luftstrom der schlagenden Flügel ermöglicht¹³⁵. So umgeben sich die Individuen mit einem persönlichen Bouquet, das je nach Komplexität und Menge unterschiedlich sein kann¹³⁶. Zudem steigt die Menge und Diversität der Komponenten mit dem Alter der Tiere. Die Freisetzung der Dufte bewirkt zunächst, dass weitere Männchen zur Ansitzwarte gelockt werden und dort das gleiche Verhalten zeigen. Es findet also in ausgewählten Territorien eine Art Schauverhalten auf der Grundlage eines „Sich-parfümierens“ statt, das Teil des Balzverhaltens sein könnte¹³⁷. Tatsächlich wurden aber selten weibliche Exemplare und daher auch kaum Kopulationen im Freiland beobachtet. Unklar ist bisher, ob die gesammelten Komponenten weiter metabolisiert werden und ob die

Metabolite eine Pheromonwirkung zeigen. Denn obwohl bei Käfigversuchen verschiedene Prachtbienenarten im gleichen Territorium gehalten wurden, kam es bei Kopulationen nicht zur Hybridbildung. Ebenfalls konnte aufgrund der Seltenheit beobachteter Kopulationen noch keine positive Korrelation zwischen der Reichhaltigkeit des von den Männchen freigesetzten Bouquets und den Vorlieben der Weibchen ermittelt werden¹²⁵.

GC-EAD Experimente mit Labialdrüsenextrakten männlicher *Euglossinae* auf Männchen-Antennen ergaben zudem, dass nicht alle Komponenten, die im Bioassay eine Lockwirkung auf die Männchen ausübten, auch auf der Antenne ein Signal hervorriefen. So werden z. Bsp. *Euglossa imperialis* und *Euglossa cognata* von Methylsalicylat angelockt, nicht jedoch *Euglossa tridentata*. Im GC-EAD findet sich jedoch ein Signal für alle drei Spezies, was die Annahme zulässt, dass das periphere Antennensignal hier lediglich dazu dient, Substanzen zu unterscheiden und Repellents zu erkennen¹³⁸. Im Gegensatz dazu scheint die Bevorzugung bestimmter in reiner Form angebotener Duftnoten das zentrale Nervensystem der Tiere zu betreffen.

Um Einblicke in den Stoffwechsel der Prachtbienen zu erhalten, wurden insgesamt acht Hintertibienextrakte von *Euglossa cognata* und *Euglossa tridentata* gaschromatographisch-massenspektrometrisch untersucht. Zudem standen noch vier Labialdrüsenextrakte zur Verfügung, die ebenfalls auf ihre Inhaltsstoffe überprüft wurden. Die Extrakte wurden jeweils durch Präparation der einzelnen Drüsen erhalten und nicht wie bisher, durch Extraktion des gesamten Tieres. Diese Methode sollte Aufschluss darüber geben, welche Komponenten in welcher Drüse produziert, bzw. im Falle der Duftaufnahme aus pflanzlichem Material, gespeichert werden. Durch die Lokalisierung der Inhaltsstoffe könnten anschließend sowohl Rückschlüsse über den Stoffwechsel der Spezies gezogen, als auch der Hintergrund des Parfümblumensyndroms im Bezug auf das Paarungsverhalten der Prachtbienen aufgeklärt werden.

Alle Proben aus den jeweiligen Drüsen enthielten weitestgehend die gleichen Komponenten und zeigten lediglich quantitative Unterschiede je nach Alter und Zustand der Individuen. Aus diesem Grund ist in Abbildung 7.3 und Abbildung 7.4 jeweils nur ein Chromatogramm eines jeden Drüsenextraktes von *Euglossa tridentata* abgebildet. Der Übersicht halber sind nicht alle Peaks einzeln mit Nummern gekennzeichnet. Die jeweiligen Inhaltsstoffe sind in Tabelle 7.1 und Tabelle 7.2 aufgeführt.

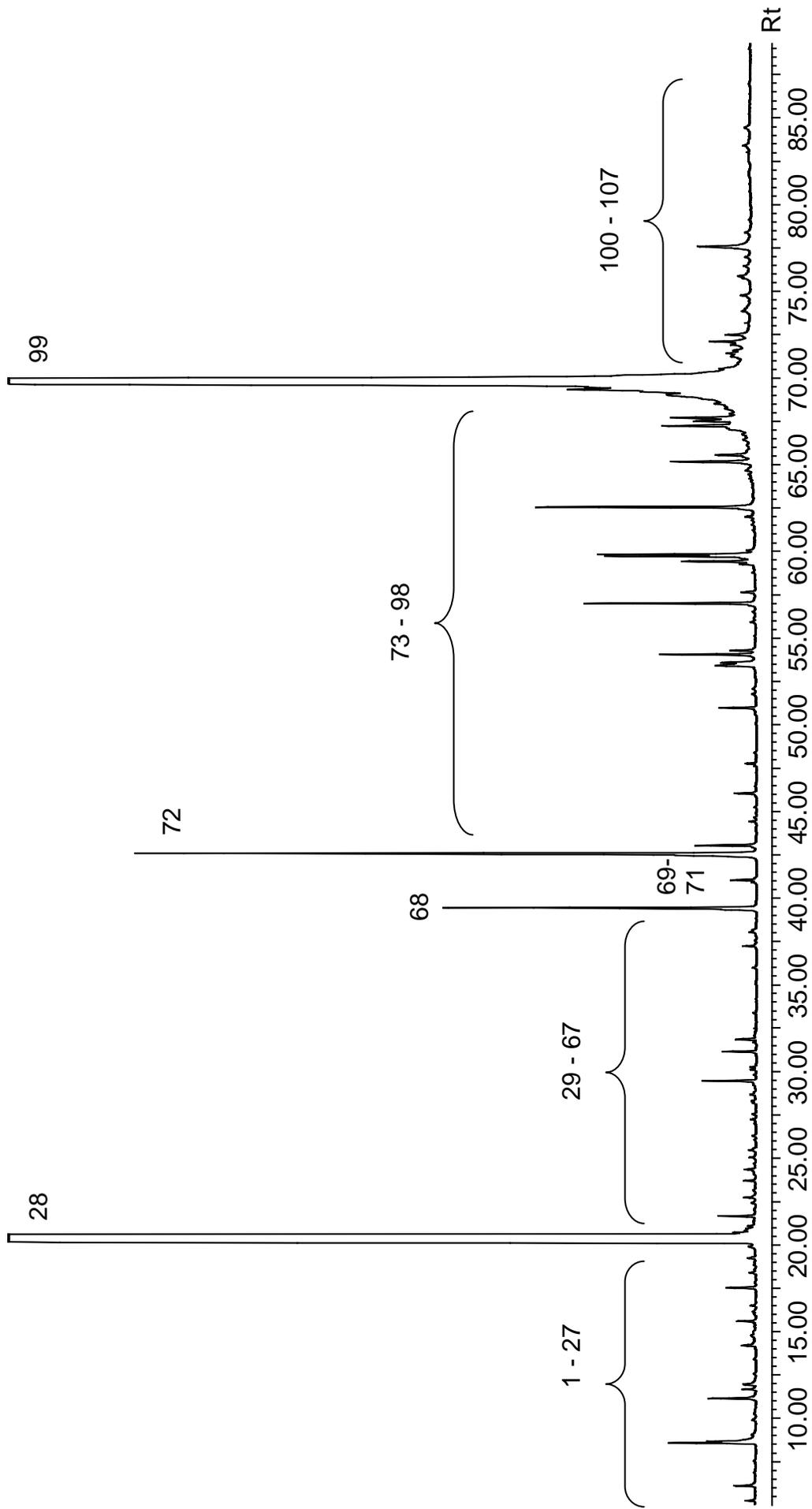


Abbildung 7.3 Ausschnitt aus dem Chromatogramm (TIC) eines Hexan - Tibenextraktes männlicher *E. tridentata* (Säule: BPX-5, 30 m, 0.25 mm, 0.33 µm, Temperaturprogramm: 60-3-3-300-20, 1 µL, 1msl)

Bezeichnung	Verbindung	Konzentration
1	α -Pinen	N
2	Benzaldehyd	N
3	6-Methylhept-5-en-2-on	S
4	Octanal	S
5	Eucalyptol	S
6	Benzylalkohol	S
7	2-Phenylethanal	S
8	<i>N</i> -Methylanillin	S
9	Benzoessäuremethylester	S
10	Nonanal	S
11	2-Phenylethanol	S
12	2,2,3-Trimethylcyclopent-3-en-acetaldehyd	S
13	<i>o</i> -Dimethoxybenzen	S
14	Essigsäurephenylmethylester	S
15	Benzoessäure	S
16	?	S
17	<i>o</i> -Hydroxybenzoessäuremethylester	S
18	2-Decanon	S
19	Verbenon	S
20	Decanal	S
21	Essigsäure-2-ethylhexylester	S
22	?	S
23	?	S
24	Essigsäure-2-phenylethylester	S
25	?	S
26	?	S
27	6-Undecanon	S
28	2-Undecanon	Standard
29	Essigsäurenonylester	S
30	<i>p</i> -Anisaldehyd	S
31	Chavicol	S
32	Eugenol	S
33	1-Hexyl-4-methylbenzen	S
34	5-Heptyldihydro-2-(3 <i>H</i>)-furanon	S
35	Copaen	SV
36	Elemen	SV
37	1-Tetradecen	SV
38	Tetradecan	S
39	Caryophyllen	S
40	Elemen	SV
41	Bergamoten	SV
42	Geranylaceton	S
43	?	S
44	Farnesen	SV

Bezeichnung	Verbindung	Konzentration
45	Germacren	SV
46	?	S
47	?	S
48	Bicyclogermacren	S
49	2,6-Bis(1,1-Dimethylethyl)-4-methylphenol	S
50	Pentadecan	S
51	Bisabolen	SV
52	Cadinen	SV
53	9-Acetoxyanonanal	SV
54	Dodecansäuremethylester	S
55	Elemicin	SV
56	Germacren	SV
57	Nerolidol	SV
58	<i>p</i> -Methoxyzimtaldehyd	S
59	(<i>E</i>)- <i>p</i> -Methoxyzimtsäuremethylester	S
60	Hexadecan	S
61	?	S
62	(<i>Z</i>)-4-Methoxyzimtsäuremethylester	S
63	Heptadecan	S
64	2,6,10,14-Tetramethylpentadecan	S
65	Tetradecanylacetat	S
66	Tetradecansäuremethylester	S
67	?	S
68	Benzoessäurebenzylester	N
69	Octadecan	S
70	Pentylphenylacetat	SV
71	2,6,10,14-Tetramethylhexadecan	S
72	Benzoessäure-2-phenylethylester	N
73	<i>p</i> -Hydroxybenzoessäurebenzylester	S
74	Nonadecan	S
75	(<i>E,E</i>)-7,11,15-Trimethyl-3-methylenhexadeca-1,6,10,14-tetraen	S
76	Hexadecansäuremethylester	S
77	Salicylsäurephenylethylester	S
78	2-Phenylbenzothiazol	SV
79	Heneicosan	S
80	(9 <i>Z</i>)-Octadecensäure	S
81	3,7,11,15-Tetramethyl-1,6,10,14-hexadecatetraen-3-ol	S
82	Hexadecansäurebutylester	S
83	Docosan	N
84	Essigsäureoctadecylester	S
85	Tricosan	N
86	Heneicosadienol	S
87	Eicos-11-en-1-ol	S

Bezeichnung	Verbindung	Konzentration
88	Hexandisäuredioctylester	N
89	2,2`-Methylenbis[6-(1,1-dimethylethyl)-4-methylphenol]	N
90	Tetracosan	N
91	Eicosanylacetat	S
92	12-Pentacosen	S
93	Pentacosan	N
94	Hexacosan	N
95	11-Octadecenylacetat	S
96	Heptacosen	S
97	?	S
98	Heptacosan	N
99	1,20-Diacetoxyeicos-9-en	H
100	Nonacosan	S
101	Nonacosan	S
102	Triacontan	S
103	Hentriacontan	S
104	Tetradecansäurehexadecylester	S
105	?	S
106	Hexadecansäurehexadecylester	S
107	9-Octadecensäuretetradecylester	S

Tabelle 7.1 Identifizierte Komponenten aus einem Hintertibienextrakt männlicher *E. tridentata*, die Nummerierung entspricht jeweils der Bezeichnung in Abbildung 7.3

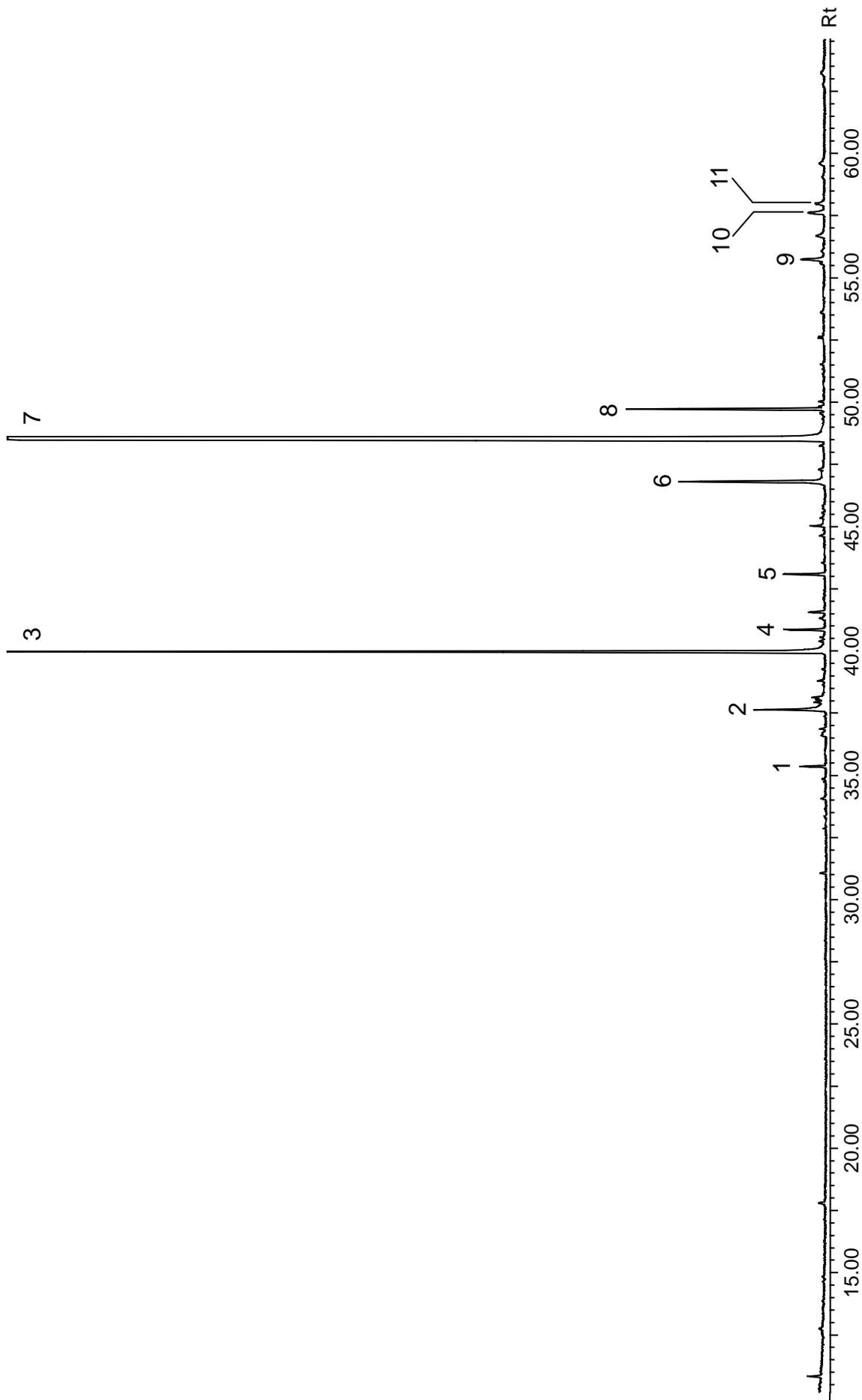


Abbildung 7.4 Vergrößerter Ausschnitt aus dem Chromatogramm (TIC) eines Hexan - Labialdrüsenextraktes männlicher *E. tridentata* (Säule: VF-5 / MS, 30 m, 0.25 mm, 0.25 µm, Temperaturprogramm: 60-3-5-300-10, 1 µL, 1msl)

Bezeichnung	Verbindung	Konzentration
1	Octadecanal	S
2	(9Z)-Octadecensäure	N
3	11-Eicosen-1-ol	H
4	11-Octadecenylacetat	S
5	Pentacosan	S
6	2,13-Octadecadienylacetat	N
7	1,20-Diacetoxyeicos-9-en	H
8	Nonacosanol	N
9	9-Octadecensäuretetradecylester	S
10	24-Methyl-5-Cholesten-3-ol	S
11	22,23-Dihydro-Stigmasterol	S

Tabelle 7.2 Identifizierte Komponenten aus einem Labialdrüsenextrakt männlicher *E. tridentata*, die Nummerierung entspricht jeweils der Bezeichnung in Abbildung 7.4

Die Präparation der Drüsen und die anschließende selektive Betrachtung der jeweiligen Extrakte zeigt ein deutliches Ergebnis. In den Tibienextrakten befindet sich neben den als „Lösungsmittel“ dienenden langkettigen, eher unpolaren Komponenten eine große Anzahl von Terpenen und Aromaten, sowie kurzkettigen Aldehyden und Carbonsäureestern. In den Labialdrüsen konnten neben beiden Hauptkomponenten 1,20-Diacetoxyeicos-9-en (**144**) und 11-Eicosen-1-ol (**145**) noch wenige langkettige Carbonsäureester, Alkohole und Aldehyde, sowie zwei Phytosterole gefunden werden. Die Konzentration vieler Komponenten erwies sich als so gering, dass eine eindeutige Zuordnung nicht möglich war. Aus diesem Grund sind diese Verbindungen nicht als Bestandteile in Tabelle 7.2 aufgeführt.

Aus Tabelle 7.1 und Tabelle 7.2 geht hervor, dass 1,20-Diacetoxyeicos-9-en (**144**) in beiden Extrakten hoch konzentriert vorlag. Die zweite Hauptkomponente des Labialdrüsenextraktes, Eicos-11-en-1-ol (**145**), ist im Tibienextrakt nur als Spurenkomponente enthalten. Nun ist aber *E. tridentata* dafür bekannt¹³⁹, im Vergleich zu anderen *Euglossinae*-Spezies besonders viele Duftstoffe zu sammeln und vergleichsweise wenig „Lösungsmittel“ einzusetzen. In Tibienextrakten von *E. cognata* konnte Eicos-11-en-1-ol (**145**) ebenfalls in hoher Konzentration nachgewiesen werden, weswegen sowohl dieser Verbindung, als auch dem ungesättigten Diacetat (**144**) eine besondere Bedeutung beigemessen wird. Sowohl die Position, als auch die Geometrie der Doppelbindung in beiden Komponenten ist bisher noch nicht chemisch bewiesen worden. Aus diesem Grund wurde der Labialdrüsenextrakt mit Dimethyldisulfid derivatisiert und die Doppelbindungsposition anhand des resultierenden

Massenspektrums nachgewiesen. Abbildung 7.5 bis Abbildung 7.8 zeigen die Massenspektren der jeweils underivatisierten und derivatisierten Verbindungen.

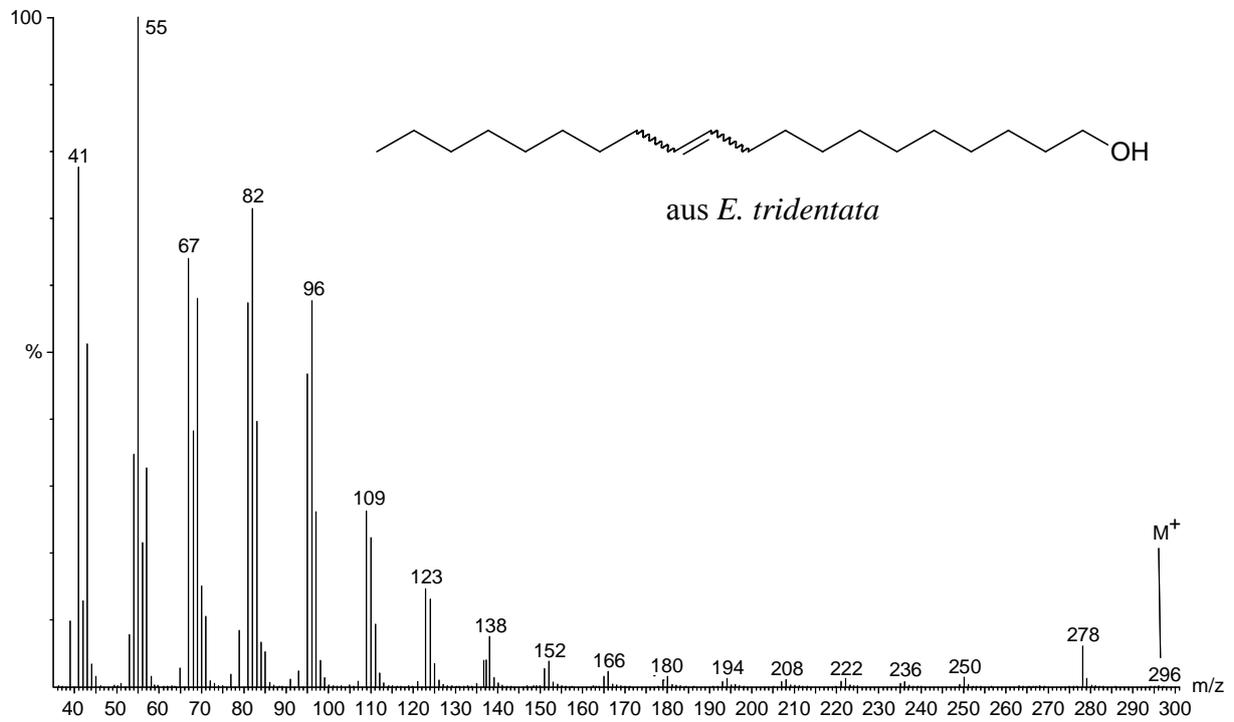


Abbildung 7.5 Massenspektrum von Eicos-11-en-1-ol (**145**) aus *E. tridentata*

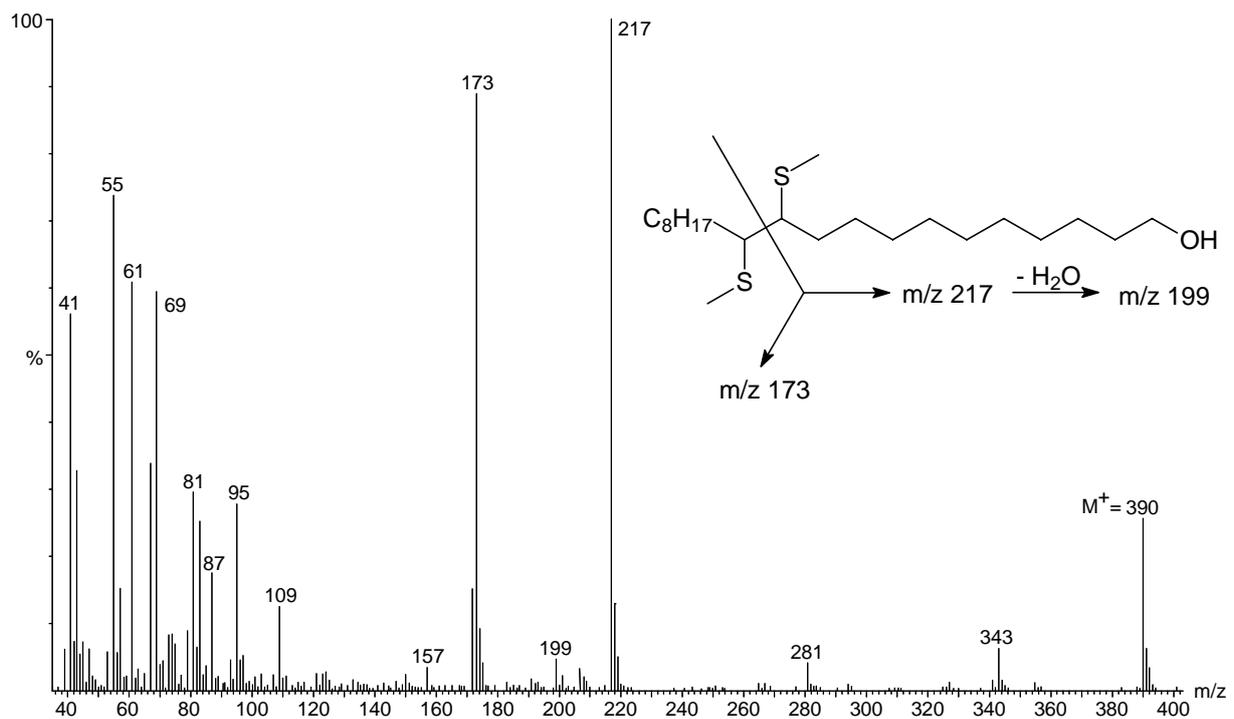


Abbildung 7.6 Massenspektrum des DMDS-Derivates von Eicos-11-en-1-ol (**145**) aus *E. tridentata*

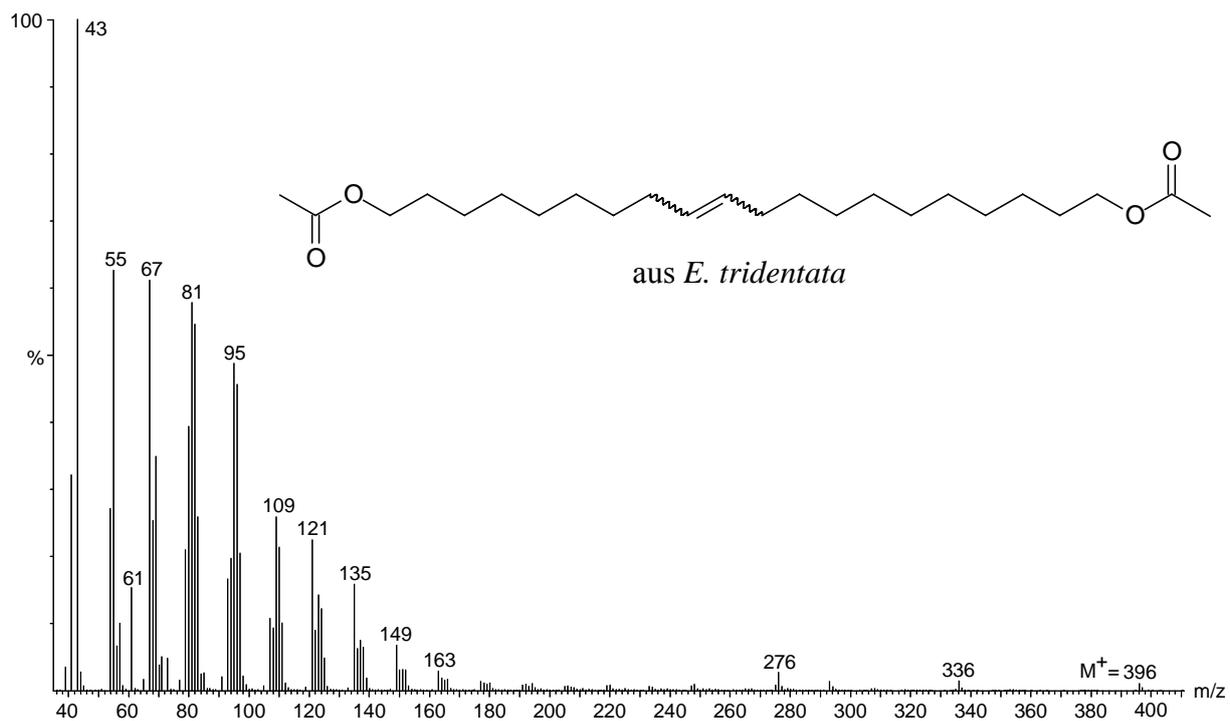


Abbildung 7.7 Massenspektrum von 1,20-Diacetoxyeicos-9-en (**144**) aus *E. tridentata*

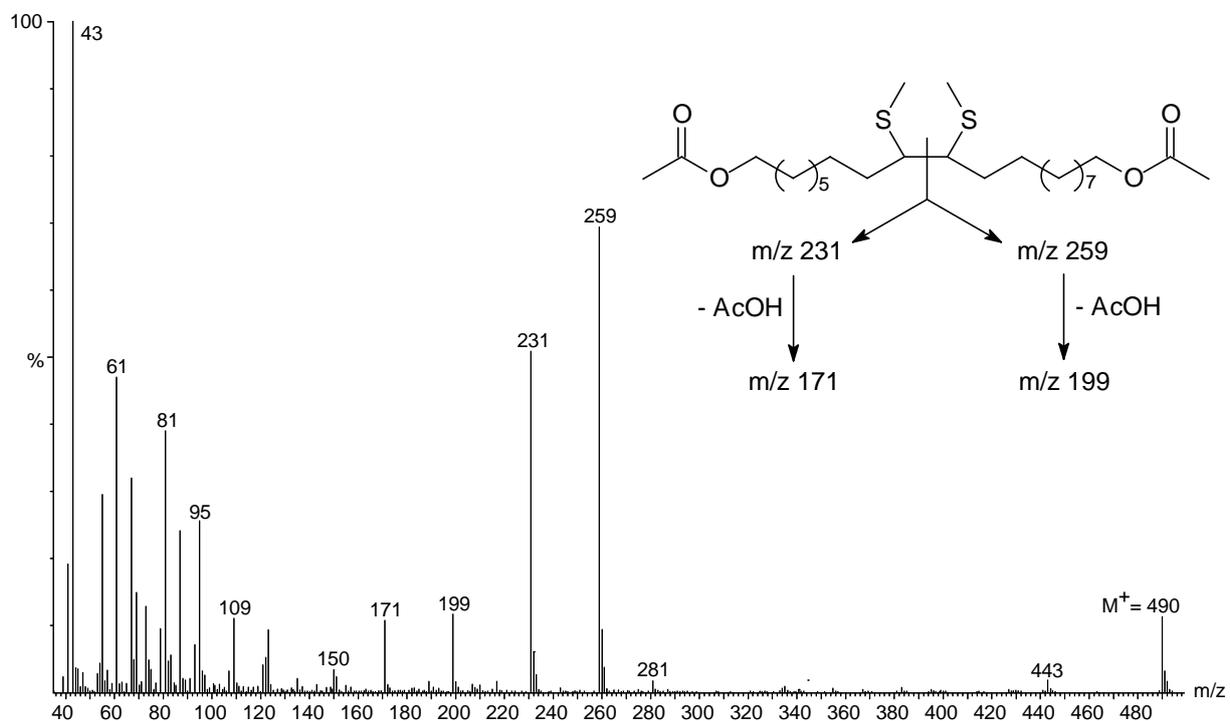


Abbildung 7.8 Massenspektrum des DMDS-Derivates von 1,20-Diacetoxyeicos-9-en (**144**) aus *E. tridentata*

Aus den Massenspektren der DMDS-Addukte geht hervor, dass sich die Doppelbindung in der Alkenolkomponente (**145**) an Position C-11 befindet und im Diacetat (**144**), wie schon durch Datenbankenabgleich ermittelt, an Position C-9. Es wurden nun jeweils beide Isomere der Hauptkomponenten synthetisiert. Abbildung 7.9 und Abbildung 7.10 zeigen jeweils die Synthesen beider Stereoisomere des Alkenols (**145**) und des Diacetates (**144**). Ein Vergleich der Retentionszeiten der synthetischen Verbindungen mit den in der Naturprobe befindlichen Substanzen gab Aufschluss über die exakte Struktur der natürlich vorkommenden Isomere: Die Doppelbindungen sind in beiden Verbindungen (*Z*)-konfiguriert.

Nach erfolgreicher Identifizierung der natürlich vorkommenden Isomere wurde das Diacetat (**144**) zusätzlich noch isotopenmarkiert (hexadeuteriert) für einen Biotest hergestellt. Dabei soll den Bienen die markierte Verbindung verabreicht, und anschließend seine Verteilung im Körper untersucht werden. Ebenfalls soll gezielt nach deuterierten Metaboliten gesucht werden, um nähere Informationen über den Stoffwechsel dieser, offensichtlich endokrin produzierten Komponente zu erhalten.

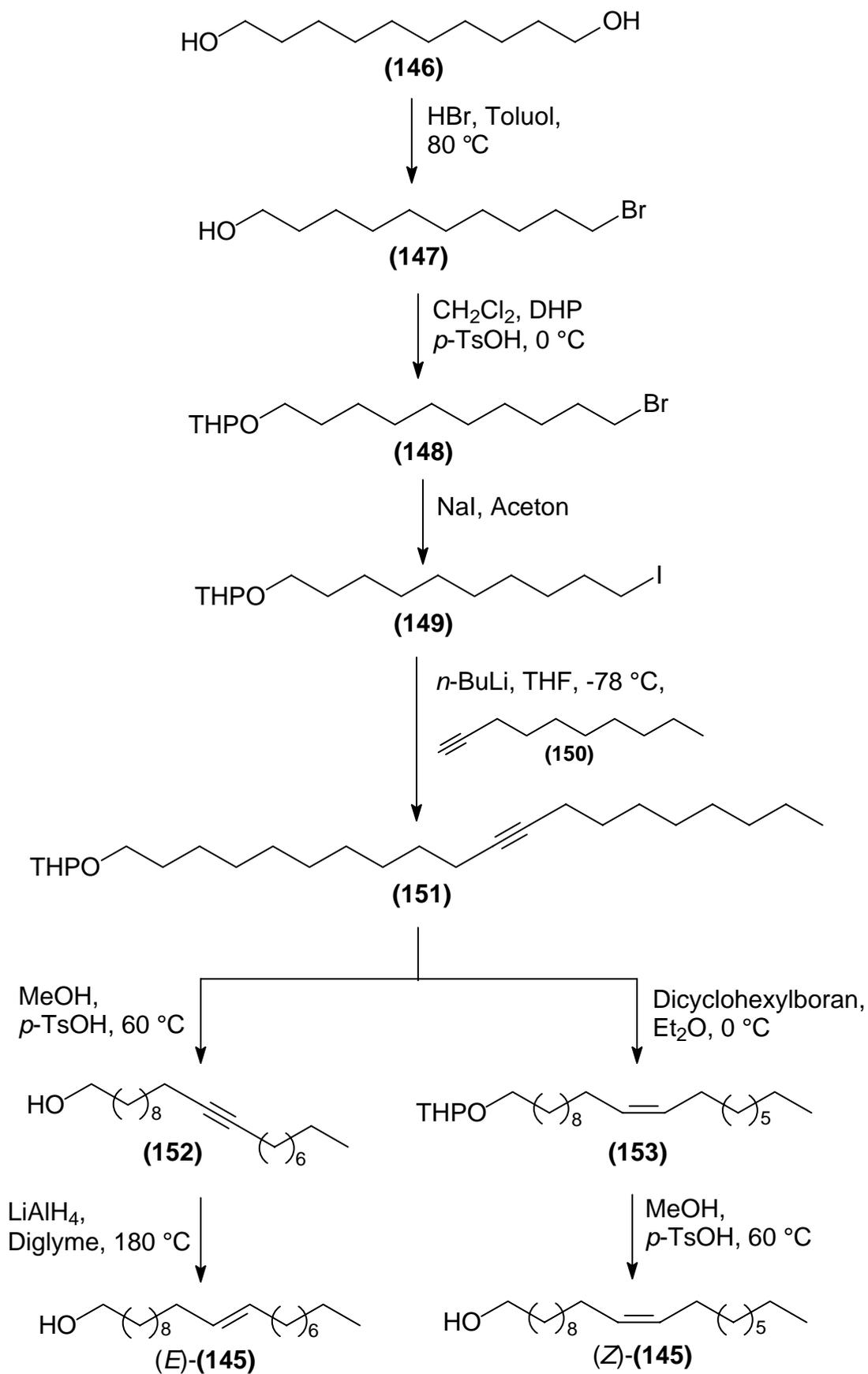


Abbildung 7.9 Synthese von (11*E*)- und (11*Z*)-Eicos-11-en-1-ol (*E*)-(145) und (*Z*)-(145)

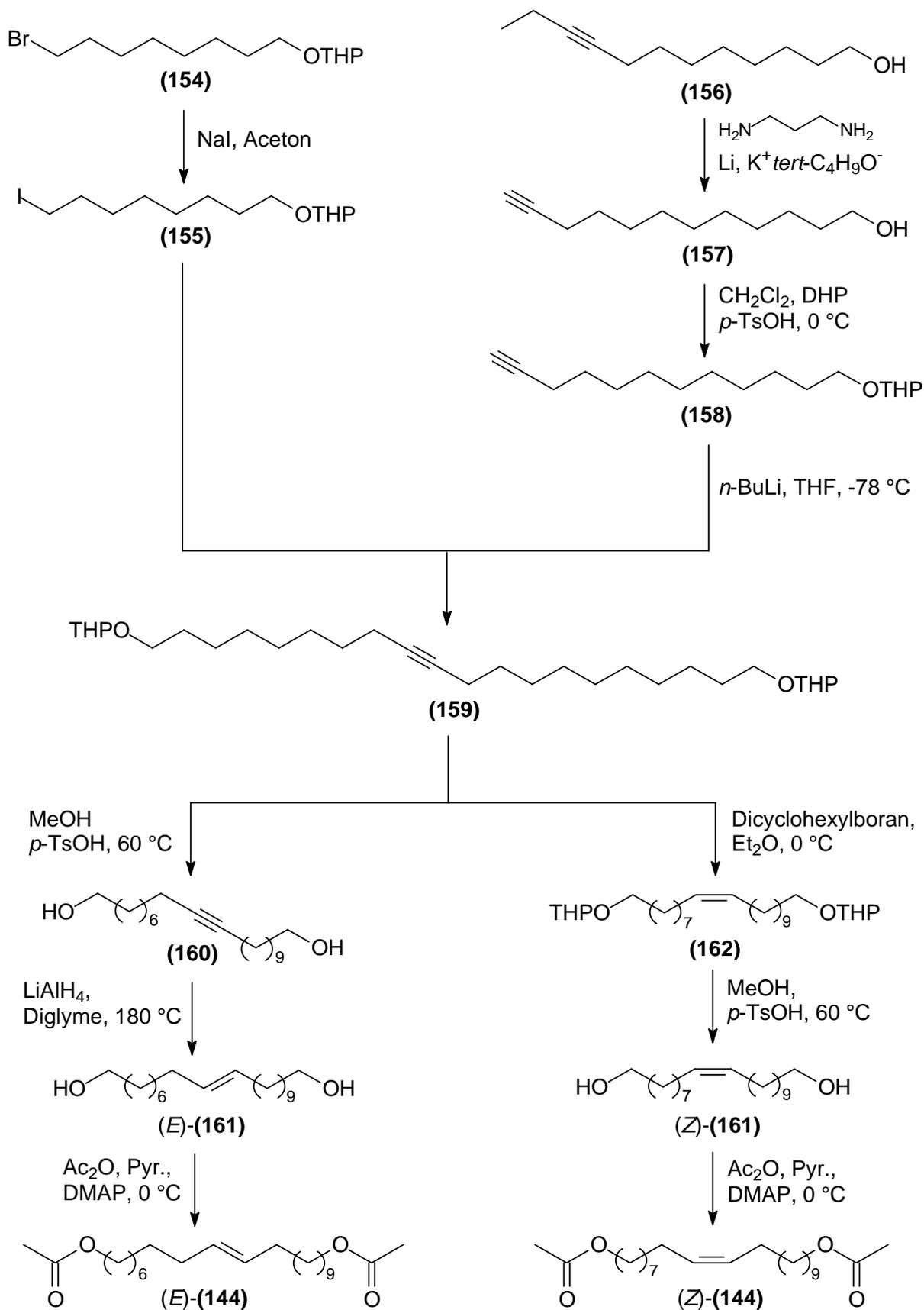


Abbildung 7.10 Synthese von (9E)- und (9Z)-1,20-Diacetoxyeicos-9-en (E)-(144) und (Z)-(144)

Die Darstellung der beiden Alkenole ging von 1,10-Decandiol (**146**) aus, das mit Bromwasserstoffsäure in quantitativer Ausbeute zum Monosubstitutionsprodukt (**147**) umgesetzt wurde. Die Blockierung der Alkoholfunktion mit 3,4-Dihydro-2*H*-pyran zum Acetal (**148**) erfolgte mit einer Ausbeute von 86 %. Das Bromid (**148**) wurde anschliessend durch Finkelsteinreaktion mit 98 %iger Ausbeute zum Iodid (**149**) substituiert, welches in der folgenden Alkinkopplung zu (**151**) mit kommerziell erhältlichem 1-Decin (**150**) unter Standardbedingungen mit *n*-Butyllithium in Tetrahydrofuran zur Reaktion gebracht wurde. Der mit nahezu quantitativer Ausbeute entstandene Synthesebaustein (**151**) diente als Edukt für die Darstellung beider Isomere des Alkenols (**145**). Um das (*Z*)-Isomer zu erhalten wurde mit Dicyclohexylboran stereoselektiv zu (*Z*)-(**153**) hydriert und die Alkoholfunktionen nachfolgend zur Zielverbindung (*Z*)-(**145**) deblockiert, während zur Synthese des (*E*)-Isomers zuerst deblockiert, und nachfolgend die Dreifachbindung mit Lithiumalanat selektiv zum gewünschten Alkenol (*E*)-(**145**) reduziert wurde.

Zur Darstellung der Diacetate (*E*)-(**144**) und (*Z*)-(**144**) wurden zunächst zwei Bausteine benötigt, aus denen die Ausgangsverbindung (**159**) für die Synthesen der beiden Isomere resultierte. Analog der oben beschriebenen Vorgehensweise wurde aus dem Bromid (**154**) auch hier durch Finkelsteinreaktion quantitativ das Iodid (**155**) hergestellt. Da das für die Alkinkopplung zu (**159**) benötigte Alkinol kommerziell nicht erhältlich war, wurde Dodec-9-in-1-ol (**156**) erfolgreich durch Zipper-Reaktion^{140,141} zu Dodec-11-in-1-ol (**157**) isomerisiert und auch hier anschliessend die Alkoholfunktion mit 3,4-Dihydro-2*H*-pyran zum Acetal (**158**) blockiert. Die Alkinkopplung von (**158**) mit dem Iodid (**155**) zum Synthesebaustein (**159**) unter den bereits oben beschriebenen Bedingungen gelang mit einer Ausbeute von 76 %. Analog der Synthese des (*Z*)-Alkenols (*Z*)-(**145**) wurde (**159**) mit Dicyclohexylboran stereoselektiv zu (*Z*)-(**162**) hydriert und nachfolgend säurekatalysiert an den Acetalfunktionen zum Diol (*Z*)-(**161**) deblockiert. Die Acetylierung zum Zielprodukt (*Z*)-(**144**) erfolgte basenkatalysiert mit *N,N*-Dimethylaminopyridin und Acetanhydrid mit 67 %iger Ausbeute. Zur Synthese des (*E*)-Isomers wurde (**159**) zunächst an beiden Alkoholfunktionen deblockiert und mit Lithiumalanat stereoselektiv mit einer Ausbeute von 88 % zu (*E*)-(**161**) hydriert. Die folgende Acetylierung zur Zielverbindung (*E*)-(**144**) erfolgte ebenfalls basenkatalysiert mit *N,N*-Dimethylaminopyridin und Acetanhydrid in 68 %iger Ausbeute.

Um die Geometrie der Doppelbindungen in den natürlich vorkommenden Komponenten zu bestimmen, wurden Hexanlösungen der Syntheseverbindungen und der Labialdrüsenextrakt von *E. tridentata* gaschromatographisch-massenspektrometrisch getrennt und die Retentionszeiten verglichen. Abbildung 7.11 und Abbildung 7.12 zeigen jeweils die entsprechenden Ausschnitte aus den Chromatogrammen.

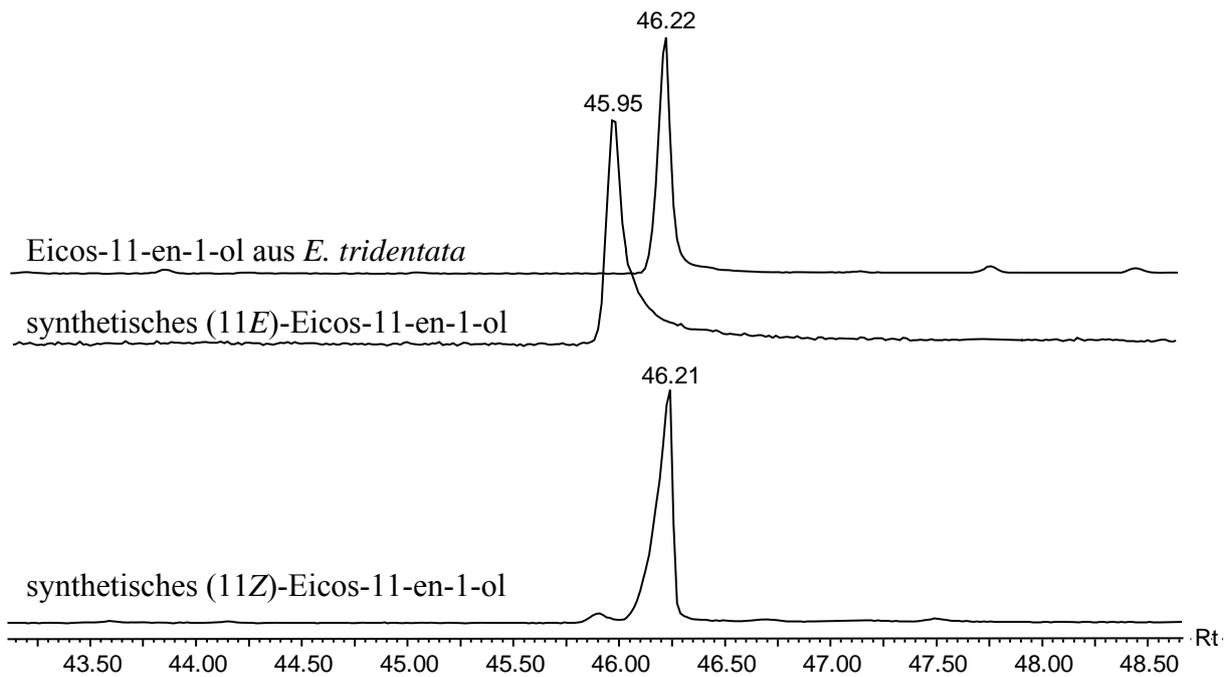


Abbildung 7.11 Vergleich der Retentionszeiten von (11E)- und (11Z)-Eicos-11-en-1-ol (*E*)-(145) und (*Z*)-(145) mit Eicos-11-en-1-ol aus männlichen *E. tridentata* (Säule: VF-5 / MS, 30 m, 0.25 mm, 0.25 μ m, Temperaturprogramm: 100-3-3-300-30, 1 μ L, 1msl)

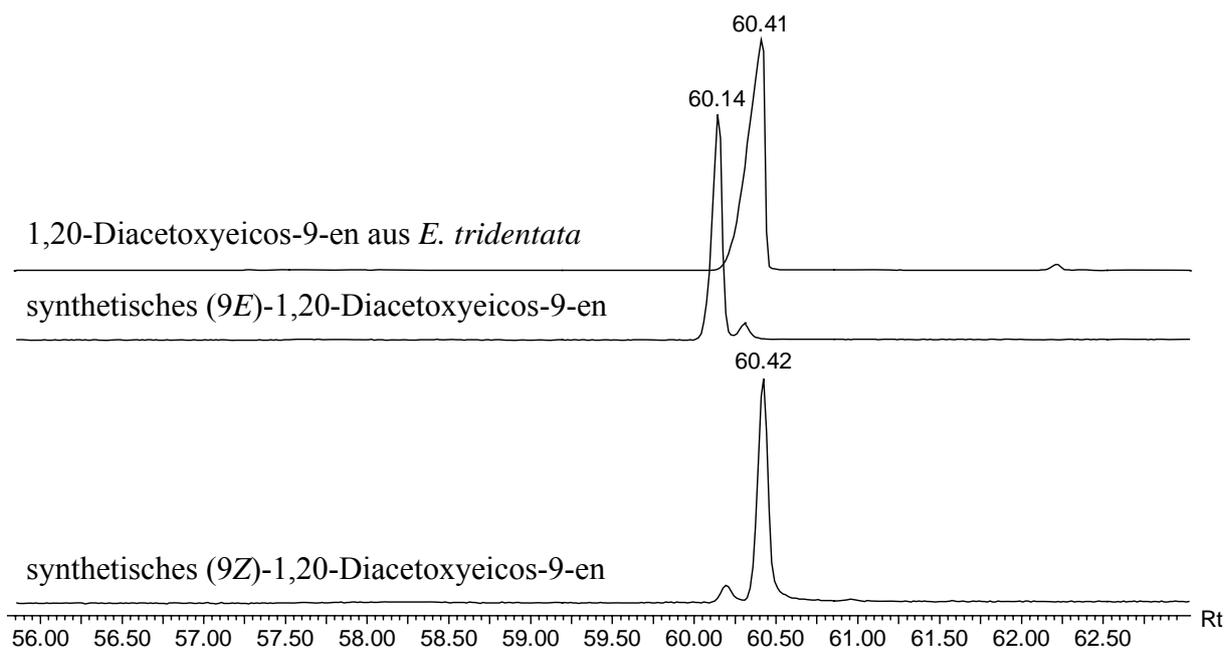


Abbildung 7.12 Vergleich der Retentionszeiten von (9*E*)- und (9*Z*)-1,20-Diacetoxyeicos-9-en (*E*)-**(144)** und (*Z*)-**(144)** mit 1,20-Diacetoxyeicos-9-en aus männlichen *E. tridentata* (Säule: VF-5 / MS, 30 m, 0.25 mm, 0.25 μ m, Temperaturprogramm: 100-3-3-300-30, 1 μ L, 1msl)

Die in den Abbildung 7.11 und Abbildung 7.12 dargestellten Chromatogramme zeigen eine deutliche Korrelation zwischen den (*Z*)-Isomeren beider Komponenten und der jeweils natürlich produzierten Verbindung.

Dementsprechend wurde das hexadeuterierte (9Z)-1,20-Diacetoxyeicos-9-en (Z)-d₆-(**144**) hergestellt, um es für einen Biotest bereit zu stellen. Abbildung 7.13 zeigt die mit 86 %iger Ausbeute durchgeführte Synthese

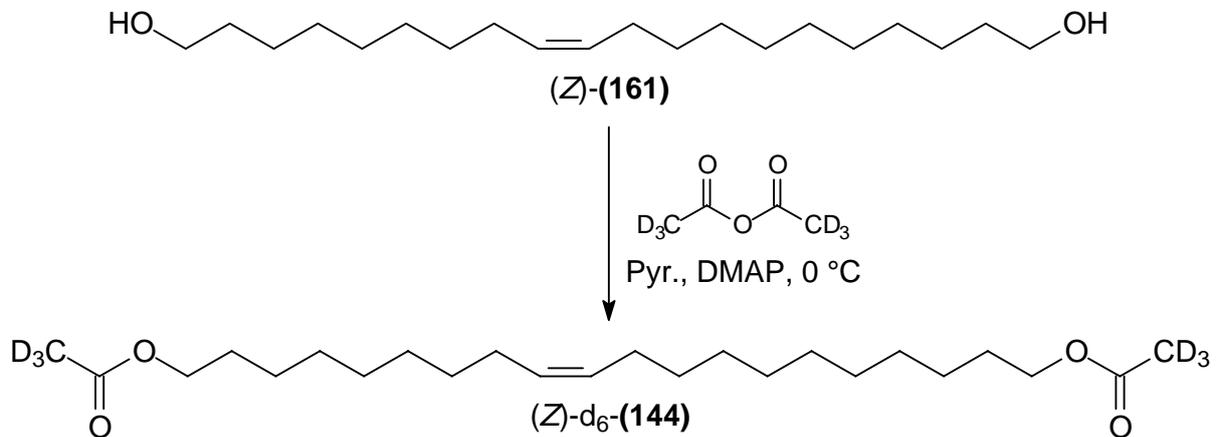


Abbildung 7.13 Synthese von hexadeuteriertem (9Z)-1,20-Diacetoxyeicos-9-en (Z)-d₆-(**144**)

Gegenwärtig wird die deuterierte Komponente im Biotest von verschiedenen *Euglossinae* Spezies aufgenommen. Eine Präparation beteiligter Drüsen und die Untersuchung der Inhaltsstoffe ergab, dass bereits 24 Stunden nach Aufnahme der Verbindung durch die Hintertibien eine Anreicherung in den Labialdrüsen nachgewiesen werden konnte. Es erfolgt also ein „Lipidrecycling“, das nun in Folgeexperimenten mit weiteren deuterierten Verbindungen Aufschluss über die Resorption dieser Komponenten geben soll. Für die Präsenz der Phytosterole im Labialdrüsenextrakt gibt es bisher keine Erklärung.

8 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden Inhaltsstoffe von verschiedenen Insekten untersucht. Die Motivation und Zielsetzung, die bei den behandelten Spezies zu der gestellten Thematik führten, sind in den einzelnen Kapiteln dargelegt. Zusätzlich wird jeweils auf die Taxonomie und Bedeutung des untersuchten Insektes eingegangen sowie, wenn möglich, Vorschläge zur Biosynthese oder zu biogenetischen Zusammenhängen potentiell biologisch aktiver Komponenten dargestellt. Zur Identifizierung der relevanten Naturstoffe wurden im Wesentlichen gaschromatographische sowie gekoppelte gaschromatographisch-massenspektrometrische Methoden angewendet und ggf. geeignete Derivatisierungsreaktionen durchgeführt. In Einzelfällen waren spezielle Techniken wie CI-MS, HR-MS und SIM-MS zur Strukturaufklärung notwendig. Die Bestätigung der durch die genannten analytischen Methoden postulierten Inhaltsstoffe erfolgte durch stereoselektive Synthese mit einem anschließendem Vergleich dieser Komponenten mit den natürlich vorkommenden Verbindungen hinsichtlich ihrer gaschromatographisch-massenspektrometrischen Daten.

Die Extrakte der untersuchten Insekten wurden von biologisch ausgerichteten Kooperationspartnern zur Verfügung gestellt, die nach Bereitstellung der synthetisierten Verbindungen entsprechende Biotests zur Überprüfung der verhaltensmodifizierenden Wirksamkeit durchführten.

Im ersten Teil der Arbeit werden die Ergebnisse aus den Arbeiten mit den drei Gallmückenarten *Contarinia nasturtii*, *Contarinia sorghicola* und *Mayetiola destructor* vorgestellt. Gegenstand des zweiten Teils sind Analysen flüchtiger potentieller Signalstoffe der beiden Rüsselkäferarten *Pseudopiazurus papayanus* und *Sternechus subsignatus*, sowie der Brackwespe *Digonogastra spp.*, dem natürlich vorkommenden Parasiten von *P. papayanus*. Im letzten Teil der Arbeit wird das Parfümblumensyndrom von Prachtbienen (*Euglossinae*) untersucht.

C. nasturtii hat in den letzten Jahren stark an Popularität gewonnen, da sie weit reichenden Schaden an allen Gemüsekohlarten vor allem in Nordeuropa und Nordamerika anrichtet, und aufgrund ihres Lebenszyklus mit Insektiziden nur eingeschränkt zu kontrollieren ist. Die Störung der Verpaarung und die damit verbundene Unterbindung der Fortpflanzung erscheint als eine wirkungsvolle Variante der Schädlingsbekämpfung. Hierzu wurden die

leichtflüchtigen Inhaltsstoffe von jungfräulichen *C. nasturtii* Weibchen während ihrer Lockphase hinsichtlich potentieller Sexualpheromone untersucht. Es stand das GC-EAD eines entsprechend präparierten Extraktes zur Verfügung, das einen Hinweis auf zwei elektroantennographisch aktive Substanzen lieferte. Bei einer anschließenden gaschromatographisch-massenspektrometrischen Analyse desselben Extraktes wurde in Anlehnung an die bei weiblichen *C. pisi* gefundenen Pheromone (2*S*,10*S*)-2,10-Diacetoxytridecan (*S,S*)-(26), (2*S*,9*S*)-2,9-Diacetoxytridecan (*S,S*)-(27) und (2*S*)-2-Acetoxytridecan (*S*)-(28)¹⁴² nach analogen Strukturen im Bouquet gesucht. Mit Hilfe verschiedener Techniken wie CI-MS und HR-MS gelang die Identifizierung von 2,9-Diacetoxyundecan (29) und 2,10-Diacetoxyundecan (30). Analog dem Bouquet aus *C. pisi*¹⁴² wurden sowohl die (*S,S*)-Enantiomere beider Verbindungen und, obwohl nicht detektiert, auch (2*S*)-2-Acetoxyundecan (*S*)-(51) synthetisiert, als auch die racemischen Verbindungen hergestellt. Eine gaschromatographische Trennung aller Synthesubstanzen und der Naturprobe an einer optisch aktiven Phase ermöglichte über einen Vergleich der Retentionszeiten die Zuordnung der natürlich vorkommenden (*S,S*)-Enantiomere. In Biotests ergab sich, dass eine Mischung aus (2*S*,10*S*)-2,10-Diacetoxyundecan (*S,S*)-(30), (2*S*,9*S*)-2,9-Diacetoxyundecan (*S,S*)-(29) und (2*S*)-2-Acetoxyundecan (*S*)-(51) im Verhältnis 2:1:0.02 die höchste Attraktivität auf *C. nasturtii* Männchen ausübte. Die Zugabe des Monoacetates (*S*)-(51) bewirkte eine entscheidende Steigerung beim Anflugverhalten auf die Duftstoffquellen und ist als Synergist in minimaler Konzentration notwendig für eine quantitative Lockwirkung potentieller Pheromonfallen.

C. sorghicola ist ein weltweit agierender Schädling an nahezu allen Hirsegewächsen und ist, ebenso wie *C. nasturtii*, aufgrund seines Lebenszyklus und der schädigenden Wirkung der Larven schwer beobachtbar und lediglich durch fortwährenden Pestizideinsatz einzudämmen. Auch hier sind ein gezieltes Monitoring der Entwicklungsstadien, eine eventuelle Störmöglichkeit der Verpaarung und damit die Unterdrückung der Oviposition von Interesse um diesen Schädling zu unterdrücken. Zur Identifizierung der Sexualpheromone stand ein Headspace-Extrakt zur Verfügung, der während der Lockphase jungfräulicher Weibchen präpariert wurde. Es wurde während einer gaschromatographisch-massenspektrometrischen Analyse analog dem Verfahren bei *C. nasturtii* nach ausgewählten Schlüsselfragmenten gesucht, wobei auch hier davon ausgegangen wurde, dass es sich bei den biologisch aktiven Verbindungen um Homologe der bereits bei *C. pisi* und *C. nasturtii* identifizierten Strukturen handeln musste. Dabei konnte ein 2,6-Diacetoxyheptan (54) gefunden werden. Aus der daraus

abgeleiteten Information über die Kettenlänge von C₇ als Strukturelement, führten zwei weitere Massenspektren zu Strukturvorschlägen. Eines zeigte neben den für sekundäre Acetate charakteristischen Fragmenten m/z 43, m/z 61 und m/z 87 [die beiden letzteren mit geringerer Intensität als bei (**54**)], die Fragmente m/z 71, m/z 89 und m/z 115, aus denen sich jeweils eine Massendifferenz von 28, und damit das Vorliegen zweier zusätzlicher Methylengruppen ableiten ließ. Die Interpretation dieser zusätzlichen Spaltungsfragmente ergab den Vorschlag auf die Präsenz eines 6-Acetoxy-2-butyroxyheptans (**55**). Ein weiteres Massenspektrum zeigte ebenfalls die Ionen m/z 71, m/z 89 und m/z 115, jedoch keine Fragmente m/z 43, m/z 61 und m/z 87. In Analogie zu dem bereits identifizierten 2,6-Diacetoxyheptan (**54**) wurde hierfür ein 2,6-Dibutyroxyheptan (**65**) vorgeschlagen. Aufgrund der hohen Wahrscheinlichkeit des Vorliegens entsprechender monosubstituierter Komponenten konnten auch diese nach gezielter Suche im Extrakt in sehr geringen Konzentrationen detektiert werden. Alle Stereoisomere des 6-Acetoxy-2-butyroxyheptans (**55**), des 2,6-Dibutyroxyheptans (**65**), des 2-Acetoxyheptans (**69**) und 2-Butyroxyheptans (**70**) wurden synthetisiert und gaschromatographisch-massenspektrometrisch analysiert. Die Massenspektren der Synthesubstanzen stimmten mit denen der aus dem Naturextrakt abgeleiteten Verbindungen überein. Alle Referenzsubstanzen wurden im GC-EAD auf ihre verhaltensmodifizierende Wirksamkeit getestet. Es ergaben sich reproduzierbare Signale der männlichen Antenne von *C. sorghicola* auf (2*S*,6*S*)-6-Acetoxy-2-butyroxyheptan (*S,S*)-(**55**) und (2*S*,6*S*)-2,6-Dibutyroxyheptan (*S,S*)-(**65**). Von (2*S*)-2-Butyroxyheptan (*S*)-(**70**) und (2*S*,6*S*)-Diacetoxyheptan (*S,S*)-(**54**) ging eine schwache Aktivität aus, die sich nicht sicher reproduzieren ließ, eventuell üben diese Verbindungen einen synergistischen Effekt aus, der nur durch weiterführende Biotests ermittelt werden kann.

Die 1991 identifizierten Bestandteile (2*S*,10*E*)-2-Acetoxytridec-10-en (*S,E*)-(**74**), (2*S*,10*Z*)-2-Acetoxytridec-10-en (*S,Z*)-(**74**) und (2*S*)-2-Acetoxytridecan (*S*)-(**28**) aus dem Pheromonbouquet der weiblichen Weizengallmücke *Mayetiola destructor*⁷⁶ zeigten im Biotest nur geringe verhaltensmodifizierende Wirksamkeit bei den Männchen im Vergleich zu dem natürlichen Bouquet lockender Weibchen. Ein GC-EAD eines solchen Extraktes gab Auskunft über vier weitere auf die Männchen attraktiv wirkende Verbindungen, die im Rahmen dieser Arbeit identifiziert werden sollten. Nach gaschromatographisch-massenspektrometrischer Untersuchung desselben Extraktes wurde nach Strukturen gesucht, die bei der massenspektrometrischen Fragmentierung Ionen analog der Hauptkomponente des Bouquets (2*S*,10*E*)-2-Acetoxytridec-10-en (*S,E*)-(**74**) bildeten. Drei aussagekräftige

Massenspektren führten zu Tridecen-2-ol, 2-Acetoxytridecadien und 2-Acetoxy-pentadecen. Um die Auswahl an möglichen Stereoisomeren einzuschränken wurde davon ausgegangen, dass alle Verbindungen an Position C-2 (*S*)-konfiguriert sind und dass sich bei den Dienen zumindest eine der Doppelbindungen in Analogie zur Hauptkomponente an Position C-10 befinden, und (*E*)-konfiguriert sein müsste. Ergänzende Überlegungen zu einer möglichen Biosynthesesequenz führten im Falle des 2-Acetoxy-pentadecens zu den zwei Isomeren (*2S,10E*)-2-Acetoxy-pentadec-10-en (*S,E*)-(101) und (*2S,12E*)-2-Acetoxy-pentadec-10-en (*S,E*)-(110) und im Falle des 2-Acetoxytridecadiens zu (*2S,8E,10E*)-2-Acetoxytrideca-8,10-dien (*S,E,E*)-(84) und (*2S,8Z,10E*)-2-Acetoxytrideca-8,10-dien (*S,Z,E*)-(84). Nach stereoselektiver Synthese von (*2S,10E*)-Tridec-10-en-2-ol (*S,E*)-(82), der genannten 2-Acetoxy-pentadecene sowie 2-Acetoxytridecadiene und dem für weiterführende Biotests benötigten (*2S,10Z*)-2-Acetoxytridec-10-en (*S,Z*)-(74), ergaben sich eindeutige Übereinstimmungen der neuen Verbindungen mit den natürlich vorkommenden Komponenten hinsichtlich ihrer massenspektrometrischen Fragmentierungen. Beide Isomere des 2-Acetoxytrideca-8,10-diens zeigten allerdings ebenso übereinstimmende Massenspektren wie die beiden 2-Acetoxy-pentadecene, so dass mit dieser Methode allein keine eindeutige Differenzierung möglich war. Da aufgrund fehlender Naturprobe keine vergleichende gaschromatographische Trennung durchgeführt werden konnte, ermöglichten GC-EAD Experimente mit den Referenzsubstanzen die exakte Identifizierung der aktiven Substanzen. Die männliche Antenne reagiert sowohl auf das (*2S,10E*)-Tridec-10-en-2-ol (*S,E*)-(82), als auch auf beide 2-Acetoxytrideca-8,10-diene (*S,E,E*)-(84) und (*S,Z,E*)-(84), obwohl bei der gaschromatographisch-massenspektrometrischen Untersuchung des Naturextraktes nur ein Signal eines solchen zweifach ungesättigten Monoacetates detektiert wurde. Offensichtlich wird eines der EAD-Signale, dem zunächst kein FID-Signal zugeordnet werden konnte, durch kleinste Mengen des (*2S,8E,10E*)-2-Acetoxytrideca-8,10-diens (*S,E,E*)-(84) verursacht¹⁴³, die mit den vorliegenden apparativen Möglichkeiten nicht detektiert werden konnten. Keine Antennenantwort wurde hingegen durch Applikation beider 2-Acetoxy-pentadecene hervorgerufen. Entweder, es wurde noch nicht das „richtige“ Isomer synthetisiert, oder es geht ein synergistischer Effekt von der Verbindung aus, der nur in weiterführenden Biotests ermittelt werden kann. Insgesamt konnten also drei der noch vier verbleibenden EAD-aktiven Verbindungen identifiziert werden.

Aus dem Pheromonbouquet des männlichen Papayaschädling *Pseudopiazurus papayanus* wurden die biologisch aktiven Komponenten identifiziert. Nachdem der Extrakt von adulten Männchen gaschromatographisch analysiert und im Y-Olfaktometer auf seine Lockwirkung gegenüber den Weibchen getestet wurde, ergaben sich drei ausschließlich von den Männchen produzierte Verbindungen, deren Struktur und absolute Konfiguration aufzuklären war. Zwei der drei Komponenten konnten als die bereits bekannten (1*R*,2*S*)-(+)-Grandisal (*R,S*)-(119) und (1*R*,2*S*)-(+)-Grandisol (*R,S*)-(120) identifiziert werden. Die dritte Struktur zeigte im Massenspektrum ähnliche Fragmente wie die Verbindungen (119) und (120), jedoch mit deutlich unterschiedlichen Intensitäten. Überlegungen zu einem biosynthetischen Zusammenhang der drei Komponenten führten zu einer neuen Struktur, 2-Hydroxymethyl-2,6-dimethyl-3-oxabicyclo[4.2.0]octan, einem sauerstoffhaltigen Bicyclus mit exocyclischer Hydroxymethylgruppe, der durch Epoxidierung von Grandisol (120) mit nachfolgendem Ringschluss synthetisch zugänglich war. Die synthetische Verbindung entsprach in ihrem gaschromatographisch-massenspektrometrischen Verhalten der dritten Komponente aus der Naturprobe. Zur Aufklärung der absoluten Konfiguration der neuen Verbindung wurde diese sowohl aus racemischem als auch aus (1*R*,2*S*)-(+)-Grandisol (*R,S*)-(120) dargestellt. Durch Trifluoracetylierung war es möglich, die Stereoisomere des neuen, Papayanol (124) genannten Naturstoffs an einer optisch aktiven Phase gaschromatographisch zu trennen und zwei der drei stereogenen Zentren zuzuordnen: Die beiden Brückenköpfe weisen dieselbe Konfiguration auf wie (1*R*,2*S*)-(+)-Grandisal (*R,S*)-(119) und (1*R*,2*S*)-(+)-Grandisol (*R,S*)-(120).

Der natürlich vorkommende Parasit von *P. papayanus*, die Brackwespe *Digonogastra spp.*, ist hinsichtlich eines Einsatzes im biologischen Pflanzenschutz von großem Interesse. Im Rahmen dieser Arbeit wurden potentiell biologisch aktive Inhaltsstoffe dieser Spezies untersucht. Bei einer gaschromatographisch-massenspektrometrischen Analyse eines Extraktes von weiblichen *Digonogastra spp.* konnten Oct-6-en-2-on (130) und 2,7-Octandion (131) über einen direkten Vergleich mit entsprechenden Referenzsubstanzen identifiziert werden. Das Massenspektrum der dritten, unbekanntem Verbindung zeigte die Fragmente m/z 43, m/z 45, m/z 58 und ein Ion m/z 126, resultierend aus $[M-18]^+$, die auf 7-Hydroxyoctan-2-on (132) hinwiesen. Die Synthese beider Enantiomere mit anschließendem Vergleich der Massenspektren von Natur- und Referenzsubstanz bestätigte die Struktur. Die Identifizierung der absoluten Konfiguration des in der Natur vorkommenden Hydroxyketons (132) konnte aufgrund mangelnder Naturprobe noch nicht durchgeführt werden. Eine vierte Verbindung

aus dem Bouquet von *Digonogastra* spp. zeigte bei der massenspektrometrischen Fragmentierung einige Parallelen zu den bereits identifizierten Verbindungen, jedoch konnte keine eindeutige Struktur ermittelt werden. Hochaufgelöste Massenspektrometrie in Verbindung mit chemischer Ionisation ergab ein Molekulargewicht von $M^+ = 200$ und die Zusammensetzung $[C_{11}H_{20}O_3]$. Die Strukturen einiger signifikanter Fragmente konnten auf diese Weise ermittelt werden und gaben Hinweise darauf, dass es sich um eine Verbindung mit zwei Doppelbindungsäquivalenten und einer Acetoxylfunktion handeln könnte.

Von Weibchen und Männchen des Sojaschädling *Sternechus subsignatus* standen jeweils zwei Extrakte zur Verfügung. Die Individuen stammten von unterschiedlichen Wirtspflanzen und es sollte sowohl die quantitative als auch qualitative Korrelation zwischen der Produktion potentieller Pheromonkomponenten und der jeweiligen Wirtspflanze betrachtet werden. Zusätzlich wurden die Inhaltsstoffe der Weibchen mit denen der Männchen verglichen. Dabei ließ sich feststellen, dass *S. subsignatus* Männchen analog *Antonomus grandis*⁸⁷ Grandlure I-IV und das geometrische Isomer von Grandlure II in hohen Konzentrationen produzieren. Die absolute Konfiguration des (1*R*,2*S*)-(+)-Grandisols (*R,S*)-(120), Grandlure I wurde wie bei *P. papayanus* durch Trifluoracetylierung der Naturprobe, des (±)-Grandisols (120) und des (1*R*,2*S*)-(+)-Grandisols (*R,S*)-(120) mit anschließender gaschromatographischer Trennung an einer optisch aktiven Phase über einen Vergleich der Retentionszeiten ermittelt. Zudem produzieren die Männchen das als Vorstufe für Grandlure I-IV angesehene 7-Methyl-3-methylen-6-octen-1-ol (138) sowie Fragranol (139), das Diastereomer von (1*R*,2*S*)-(+)-Grandisol (*R,S*)-(120) und in sehr geringen Mengen Grandisolsäure (142), das Oxidationsprodukt von Grandisal (119), welches in den vorliegenden Proben nicht gefunden wurde. In Extrakten der Weibchen befanden sich hauptsächlich verzweigte und unverzweigte Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Ketone und Aldehyde verschiedener Kettenlängen und Konzentrationen. In beiden Geschlechtern befand sich 1-Octen-3-ol (143) in hoher Konzentration. Welche der Substanzen verhaltensmodifizierend wirken, kann nur in weiterführenden Biotests festgestellt werden. Eine Abhängigkeit zwischen der Konzentration bzw. Variation potentiell aktiver Pheromonkomponenten und der Wirtspflanze lässt sich aber für beide Geschlechter feststellen. Offensichtlich werden die Individuen wirtsabhängig zur Produktion und Akkumulation aktiver Verbindungen stimuliert.

Um mehr Informationen über die komplizierten Hintergründe des Parfümblumensyndroms bei der Prachbienenart *Euglossinae* zu erhalten, wurden in der vorliegenden Arbeit Labialdrüsen- und Hintertibienextrakte gaschromatographisch-massenspektrometrisch untersucht. Dabei bestätigte sich die Annahme, dass die Extrakte der Hintertibien zum einen reich an Duftstoffen nicht endokrinen Ursprunges waren und zum anderen eine große Anzahl langkettiger Alkane, Alkene, Alkohole und Acetate wahrscheinlich endokriner Herkunft enthielten. In den Labialdrüsenextrakten konnten hauptsächlich 1,20-Diacetoxyeicos-9-en (**144**) und Eicos-11-en-1-ol (**145**) gefunden werden. Zur Aufklärung der Position und Geometrie der Doppelbindungen wurde ein Labialdrüsenextrakt zunächst mit Dimethyldisulfid derivatisiert. Anhand der resultierenden Massenspektren wurde festgestellt, dass sich die Doppelbindung des Diacetates (**144**) an Position C-9 und die des Eicosenols (**145**) an Position C-11 befindet. Zur Ermittlung der Doppelbindungsgeometrien wurden jeweils beide Isomere synthetisiert und ihre Retentionszeiten bei einer gaschromatographischen Trennung mit denen der natürlich vorkommenden Komponenten verglichen. Bei beiden Verbindungen eluierte das (*Z*)-Isomer zur gleichen Zeit wie die natürlich vorkommenden Substanzen. Das (*Z*)-konfigurierte Diacetat (*Z*)-(**144**) wurde daraufhin hexadeutert synthetisiert und den Tieren in die Hintertibien appliziert. Nach 24 Stunden fand sich die Verbindung fast ausschliesslich in den Labialdrüsen wieder. Dieses Ergebnis verifiziert die Annahme eines „Lipidrecyclings“. Ob aus der deuterierten Komponente weitere Stoffwechselprodukte hervorgehen wird derzeit noch untersucht.

9 Summary

This thesis deals with the structure elucidation and synthesis of biologically active volatile compounds from various insect species. Analytical techniques employed were gas chromatography (GC), including enantioselective gas chromatography, as well as coupled gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS), including high resolution (GC/HR-MS) and chemical ionisation MS (GC/CI-MS) and single ion monitoring MS. In addition, micro reactions to derivatise target compounds were carried out. Proposed structures were verified by independent stereoselective syntheses and comparison of analytical data of the synthetic compounds with those of the natural products. Possible biosyntheses of the identified compounds are briefly discussed.

The natural material was provided by biologists who also carried out bioassays with the synthetic compounds.

The first part of this thesis describes research projects on the gall midge species *Contarinia nasturtii* (swede midge), *Contarinia sorghicola* (sorghum midge) and *Mayetiola destructor*, (Hessian fly). Subject of the second part is the analysis of potential biologically active volatiles of *Pseudopiazurus obesus* (papayanus), the papaya weevil and *Sternechus subsignatus*, the soybean stem borer as well of the parasitic wasp of the papaya weevil. The last part deals with volatiles of orchid bees, *Euglossinae*.

The swede midge is a widespread pest on cabbage especially in the north of Europe and North America. Pest management is nearly impossible because of the pest's life cycle. Mating disruption and preventing of reproduction seems to be a successful method for controlling this species. The aim of this project was to identify the female produced volatile sex pheromones. Gas chromatography with electroantennographic detection (GC/EAD) of an extract, prepared during the calling phase of virgin females, showed the presence of two active compounds that were perceived by the male antennae. The same extract was analysed using GC/MS. Upon GC/CI-MS and GC/HR-MS, 2,9-diacetoxyundecane (**29**) and 2,10-diacetoxyundecane (**30**) were identified similar, just in analogy to the pheromone components of the pea midge that are represented by the corresponding C₁₃-compounds. As in the case of the pea midge, the (*S,S*)-enantiomeres of both diacetates and, although not found in the extract, the (*S*)-enantiomer of the monoacetate, (*2S*)-2-acetoxyundecane (*S*)-(**51**), were synthesized as well as

the racemic compounds. Gaschromatographic investigation of the synthetic compounds and the natural extract by enantioselective gas chromatography revealed (*S,S*)-configuration for the natural diacetates. Field tests with different mixtures of the synthetic (*2S,10S*)-diacetoxyundecane (*S,S*)-(30), (*2S,9S*)-diacetoxyundecane (*S,S*)-(29) and (*2S*)-2-acetoxyundecane (*S*)-(51) (that acts as an important synergist) showed a proportion of 2:1:0.02 to be most attractive to males of the *swede midge*.

The *sorghum midge* is a global pest on all kind of sorghum. The life cycle of the larvae and their damaging effect is difficult to observe, and the pest is only controlled with pesticides until now. Monitoring of the development stages, mating disruption and elimination of oviposition is of interest for an integrated pest management. Identification of the female sex pheromones was carried out by GC/MS of a female headspace extract, prepared during the calling phase. Based on the assumption, that the target structures could be analogues of the sexual pheromones of the female *pea midge* and *swede midge*, the mass spectra were screened for typical key fragments that originate from diacetates. After identifying a 2,6-diacetoxyheptane (54) and the including information about a C₇ carbon skeleton, two additional mass spectra lead to suggestions of further structures. The first spectrum showed signals *m/z* 43, *m/z* 61 and *m/z* 87 [last two with reduced intensity as compared to (54)] that are typical for acetates of methylcarbinols. In addition fragments at *m/z* 71, *m/z* 89 and *m/z* 115 suggested a 6-acetoxy-2-butyroxyheptane (55) as the target structure. The third mass spectrum showed fragments at *m/z* 71, *m/z* 89 and *m/z* 115, but no fragments *m/z* 43, *m/z* 61 and *m/z* 87. In analogy to the diacetate (54), a 2,6-dibutyroxyheptane (65) was proposed. There was a certain probability for the presence of a monoacetate and monobutyrate in the natural extract. After careful re-analysing the ion chromatogram, both compounds were found in very small amounts. All stereoisomers of 6-acetoxy-2-butyroxyheptane (55), 2,6-dibutyroxyheptane (65), 2-acetoxyheptane (69) and 2-butyroxyheptane (70) were synthesized and analysed by GC/MS. The mass spectra of the synthetic compounds coincide with the mass spectra of the natural products. All references were tested by GC/EAD to investigate their activities on male antennae. As a result, reproducible signals for (*2S,6S*)-6-acetoxy-2-butyroxyheptane (*S,S*)-(55) and (*2S,6S*)-2,6-dibutyroxyheptane (*S,S*)-(65) were found. (*2S*)-butyroxyheptane (*S*)-(70) and (*2S,6S*)-diacetoxyheptane (*S,S*)-(54) were showing weak signals which were not constantly reproducible.

Known pheromone components of the female *Hessian fly*, (2*S*,10*E*)-2-acetoxytridec-10-ene (*S,E*)-(74), (2*S*,10*Z*)-2-acetoxytridec-10-ene (*S,Z*)-(74) and (2*S*)-acetoxytridecane (*S*)-(28) proved to be less attractive to males than natural extracts prepared from calling females. GC/EAD of such an extract showed four additional signals on male antennae, the identification of which were subject of this research project. After analysing the natural extract by GC/MS, the ion chromatogram was screened for mass spectra with fragmentations similar to the main compound, (2*S*,10*E*)-2-acetoxytridec-10-ene (*S,E*)-(74). Three significant mass spectra suggested tridecene-2-ol, 2-acetoxytridecadiene and 2-acetoxypentadecene. To reduce the number of possible stereoisomers, the stereochemistry at C-2 of the target substances was supposed to keep (*S*)-configuration; while one of the double bonds in the dienes was postulated to be (*E*)-configured at C-10. Consideration on the biosynthesis of 2-acetoxypentadecenes suggested (2*S*,10*E*)-2-acetoxypentadec-10-ene (*S,E*)-(101) and (2*S*,12*E*)-2-acetoxypentadec-12-ene (*S,E*)-(110). In case of the 2-acetoxytridecadiene a conjugated system of double bonds was postulated with again one at C-10, suggesting (2*S*,8*E*,10*E*)-2-acetoxytrideca-8,10-diene (*S,E,E*)-(84) and (2*S*,8*E*,10*E*)-2-acetoxytrideca-8,10-diene (*S,E,E*)-(84) as good candidates. Employing GC/EAD with synthetic reference substances on male antennae, (2*S*,10*E*)-tridec-10-ene-2-ol (*S,E*)-(82), (2*S*,8*E*,10*E*)-2-acetoxytrideca-8,10-diene (*S,E,E*)-(84) and (2*S*,8*E*,10*E*)-2-acetoxytrideca-8,10-diene (*S,E,E*)-(84) elicited strong signals at the same retention times as the natural products. Mass spectra of synthetic compounds and natural products were identical. The concentration of the (2*S*,8*E*,10*E*)-2-acetoxytrideca-8,10-diene (*S,E,E*)-(84) in the natural extract was so small that neither a FID-signal nor a mass spectrum could be obtained.

Comparison of extracts of males and females of the *papaya weevil* revealed the presence of three male specific volatiles, two of which were identified to be the oxygenated monoterpenes (1*R*,2*S*)-(+)-grandisol (*R,S*)-(119) and (1*R*,2*S*)-(+)-grandisol (*R,S*)-(120) which were already known from other weevil species. The fragmentation pattern of the third compound also suggested a terpenoid structure. The molecular mass at $M = 170$ indicated an oxygenated monoterpene containing two oxygens. A strong signal at m/z 139 pointed to the presence of a hydroxymethyl group. Considerations on structural relations between grandisol and the new compound as well as on its possible biosynthesis suggested 2-hydroxymethyl-2,6-dimethyl-3-oxabicyclo[4.2.0]octane (124) to be a reasonable candidate. The compound was prepared by epoxidation of racemic grandisol followed by intramolecular cyclisation under acidic condition. The mass spectrum and retention time of the synthetic compound and of the natural

product proved to be identical. Application of enantioselective gas chromatography and comparison of retention times of trifluoroacetates obtained from trifluoroacetylation of a natural extract, synthetic samples prepared from racemic grandisol and from (1*R*,2*S*)-(+)-grandisol (*R,S*)-(120) revealed the natural product to show (1*R*,6*S*)-configuration. The configuration at C-2 of the natural product could not yet be assigned.

The parasitic wasp of *papaya weevil* is a potent candidate to be used in biological pest control. Volatiles of this species were studied in this thesis. An extract of female wasps analysed by GC/MS showed the presence of oct-6-en-2-one (130) and 2,7-octandione (131). The mass spectrum of a third compound showed signals at *m/z* 43, *m/z* 45, *m/z* 58 and a fragment *m/z* 126, representing [M-18]⁺, which pointed to a 7-hydroxyoctan-2-one (132). Synthesis of both enantiomers and comparison of mass spectra of synthetic and natural product verified the structure. Identification of the absolute configuration could not be accomplished because no further natural extract was available. A fourth compound with a molecular weight of *M* = 200 [C₁₁H₂₀O₃] (upon GC/HR-MS) remained unidentified.

In addition to volatiles of the *papaya weevil*, volatiles of males and females of another weevil species, the *soybeen weevil*, were analysed. Similar to the *papaya weevil*, the cyclobutane derivative, (1*R*,2*S*)-(+)-grandisol (*R,S*)-(120), was found to be a male specific major component. In addition, apart from small amounts of the corresponding acid (142), traces of fragranol (139), the *trans*-configured diastereomer of grandisol (120), were found. A second group of monoterpenes represented by the cyclohexane derivatives (*E*)- and (*Z*)-3,3-dimethyl-Δ^{1,β}-cyclohexanethanol and the corresponding aldehydes, could also be identified. The supposed precursor of all these terpenes, 7-methyl-3-methylene-6-octen-1-ol (138), was found to be present, too. The quantitative composition of the male produced volatiles seemed to be dependent on the host plant where the larvae had fed. Females produce an array of branched and unbranched hydrocarbons, alcohols, ketones, and aldehydes of different chain lengths and in various amounts. In both extracts, 1-octen-3-ol (143) was found in rather large amounts. The biological significance of the identified compounds still needs to be clarified.

Glands of the hind legs of *orchid bees*, *Euglossinae spp.* were found to contain large amounts long chain alkanes, alkenes, alcohols, and acetates. Head gland extract contained predominantly 1,20-diacetoxyeicos-9-ene (144) and eicos-11-ene-1-ol (145). Positions of the

double bonds, C-9 for the diacetate (**144**) and C-11 for the alkenol (**145**), were verified after micro reaction with dimethyldisulfide, followed by analysis of the resulting mass spectra of the adducts. In order to identify the geometry of the double bonds, both isomers of each compound were synthesized. The gas chromatographic retention times for the (*Z*)-configured synthetic compounds and the natural products proved to be identical.

10 Experimenteller Teil

10.1 Allgemeines

Hydrolyse- oder oxidationsempfindliche Reaktionen wurden in ausgeheizten Apparaturen und unter Argon-Atmosphäre durchgeführt. Diethylether wurde über Kaliumhydroxid vortrocknet, anschließend über Natriumdraht destilliert und über Molekularsieb gelagert. Dichlormethan wurde über Calciumhydrid destilliert und ebenfalls über Molekularsieb aufbewahrt. 1,3-Diaminopropan wurde über Bariumoxid destilliert und über Molekularsieb gelagert. Andere wasserfreie Lösungsmittel waren kommerziell erhältlich.

Feinchemikalien wurden von Acros, Aldrich, Fluka, Lancaster und Merck bezogen und ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Säulenchromatographische Fraktionierungen wurden an Kieselgel 60 Å, 32-63 mesh der Firma MP EcoChrom bei einem Überdruck von 0.5 bar durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittelgemische sind in den jeweiligen Versuchsvorschriften angeführt.

Silbernitrat-imprägniertes Kieselgel wurde durch Aufschlemmen in einer Lösung, bestehend aus 15-Gew. % Silbernitrat (bezogen auf auf das o. g. Kieselgel) in entionisiertem Wasser und anschließendem Abdestillieren des Wassers bis zur Trockene erhalten.

Dünnschichtchromatographische Untersuchungen wurden auf Kieselgelfolien 60, F₂₅₄ der Firma Merck durchgeführt. Zur Detektion wurde, je nach Substanzklasse, entweder UV-Licht oder ein Tauchbad aus 20 % Molybdätophosphorsäure in Ethanol eingesetzt.

Gaschromatographische Trennungen mit FID-Detektion wurden mit folgenden Gaschromatographen durchgeführt:

HP 6890 der Firma Agilent,

GC 6000, ICU 600, Vega Series der Firma Carlo Erba,

GC 4300, FTV Series der Firma Carlo Erba,

HRGC 5300, MFC 500, Mega Series der Firma Carlo Erba,

GC 8060 Satochrom der Firma Fisons

Als Kapillarsäulen dienten folgende Phasen:

VF-1ms, Länge 30 m, Innendurchmesser 0.25 mm, Filmdicke 0.25 μm der Firma Varian

VF-5ms, Länge 30 m, Innendurchmesser 0.25 mm, Filmdicke 0.25 μm der Firma Varian

Permabond FFAP, Länge 50 m, Innendurchmesser 0.25 mm, Filmdicke 0.25 μm der Firma Macherey-Nagel

BPX-5, Länge 30 m, Innendurchmesser 0.25 mm, Filmdicke 0.33 μm der Firma SGE

Als optisch aktive Phasen dienten:

Lipodex-G, Länge 25 m, Innendurchmesser 0.25 mm, Filmdicke 0.25 μm der Firma Macherey-Nagel,

Hydrodex- β -6-TBDM, Länge 25 m, Innendurchmesser 0.25 mm der Firma Macherey-Nagel

Als Trägergas wurde Wasserstoff eingesetzt.

Gaschromatographisch-massenspektrometrische Experimente wurden an folgenden Kopplungen mit einer Ionisierungsenergie von 70 eV aufgenommen:

GC8008 / Quadrupol-Massenspektrometer MD800 der Firma Fisons,

HP5890 Series II Gaschromatograph / Sektorfeld-Massenspektrometer VG 70/70 der Firma VG Analytical,

HP6890 Gaschromatograph der Firma Agilent / Sektorfeld-Massenspektrometer VG 70/250 SE der Firma VG Analytical

Hochaufgelöste Massenspektren wurden mit PFK (Perfluorkerosen) als internem Standard aufgenommen.

NMR-Experimente wurden an Spektrometern AMX 400 (400 MHz für ^1H , 101 MHz für ^{13}C) und DRX 500 (500 MHz für ^1H , 126 MHz für ^{13}C) der Firma Bruker durchgeführt. Als interner Standard wurde Tetramethylsilan ($\delta = 0$) zugesetzt oder auf das entsprechende Lösungsmittelsignal kalibriert.

Es wurden folgende Pulsprogramme verwendet:

zg30 (^1H - NMR)

zbgg90, dept45, pendant.amx (^{13}C - NMR)

inviedetgs (HMQC)

cosy90 (HH - COSY)

hxcobicp (CH - COSY)

inv4gslplrnd (HMBC)

noesygtp (NOESY)

10.2 Derivatisierungsreaktionen

10.2.1 Derivatisierung mit Dimethyldisulfid

20 μL des Naturextraktes werden in einem gasdichten Schraubdeckelgläschen mit 50 μL Schwefelkohlenstoff, 50 μL Dimethyldisulfid und 5 μL einer Iodlösung (5 % in Diethylether) versetzt und 12 Stunden bei 60 °C temperiert. Nach Abkühlen auf 20 °C wird die Lösung mit ca. 200 μL Pentan verdünnt und mit 50-100 μL einer Natriumthiosulfatlösung (5 % in entionisiertem Wasser) bis zur Entfärbung des Iods versetzt. Das Zweiphasengemisch wird mit Natriumchlorid gesättigt, die organische Phase abgenommen und anschließend auf ca. 10 μL eingengt.

10.2.2 Derivatisierung mit Trifluoracetanhydrid

20 μL des Naturextraktes werden mit ca. 100 μL Pentan verdünnt und anschließend mit einem Tropfen Trifluoracetanhydrid versetzt. Die Probe wird eine Stunde bei 100 °C temperiert, auf 20 °C abgekühlt und auf 10 μL eingengt.

10.2.3 Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid

10 μL des Naturextraktes werden mit 1-2 mL *n*-Hexan verdünnt und mit einem Tropfen einer 1-molaren Lösung aus Lithiumaluminiumhydrid in Diethylether versetzt. Es wird einige Minuten gut durchmischt und mit 2 mL entionisiertem Wasser hydrolysiert. Die Suspension wird dreimal mit je 1 mL *n*-Hexan versetzt, durchmischt und die organische Phase abpipettiert. Anschließend wird auf einige μL eingeeengt.

10.3 Synthesen

10.3.1 *Contarinia nasturtii*

Synthese von 2-(7-Bromoheptyl)-oxiran (**32**)

Eine Lösung aus 5 g (28.2 mmol) 7-Bromhept-1-en (**31**) und 13.3 g (59.2 mmol) *m*-Chlorperbenzoesäure in 120 mL Dichlormethan wird vier Stunden bei 20 °C gerührt⁴⁹. Zur Aufarbeitung wird mit 200 mL einer gesättigten Natriumhydrogencarbonatlösung hydrolysiert und mit 200 mL einer Mischung aus 50 % Diethylether in *n*-Hexan verdünnt. Die Phasen werden getrennt, und die wässrige Phase wird noch dreimal mit einer Mischung aus 50 % Diethylether in *n*-Hexan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und im Vakuum eingeeengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel mit einer Mischung aus 5 % Ethylacetat in Petrolether fraktioniert.

Man erhält 4.98 g (25.8 mmol, 91 %) einer farblosen Flüssigkeit.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 1.40-1.60 (m, 6H, 3-H bis 5-H); 1.80-1.91 (m, 2H, 6-H); 2.44 (dd, 1H, $J = 5.1 \text{ Hz} / 2.8 \text{ Hz}$, 1-H_a); 2.27 (dd, 1H, $J = 5.1 \text{ Hz} / 4.8 \text{ Hz}$, 1-H_b); 2.85-2.91 (m, 1H, 2-H); 3.38 (t, 2H, $J = 6.9 \text{ Hz}$, 7-H).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 25.15 (t, 5-C); 27.89 (t, 4-C); 32.22 (t, 3-C); 32.59 (t, 6-C); 33.64 (t, 7-C); 47.00 (t, 1-C); 52.11 (d, 2-C).

MS (70 eV): m/z [%] = 95 (19); 93 (5); 85 (9); 83 (9); 82 (5); 81 (54); 79 (7); 71 (100); 69 (8); 67 (17); 58 (36); 57 (17), 56 (9); 55 (70); 54 (14); 53 (13); 45 (5); 43 (12); 42 (12); 41 (68); 40 (8); 39 (49).

Synthese von 8-Bromooctan-3-ol (**33**)

Zu einer auf -30 °C gekühlten Suspension aus 4.98 g (25.8 mmol) 2-(5-Bromopentyl)-oxiran (**32**) und 490 mg (2.58 mmol) Kupfer-(I)-Iodid in 15 mL absolutiertem THF werden 13 mL einer 20 %igen Lösung aus Methylmagnesiumchlorid in THF (entsprechend 38.7 mmol Methylmagnesiumchlorid) hinzugegeben. Das Kältebad wird entfernt und noch eine Stunde bei 20 °C gerührt. Anschließend wird mit 200 mL einer eisgekühlten, gesättigten Ammoniumchloridlösung hydrolysiert und so lange Salzsäure (4 mol/L) hinzu gegeben, bis sich der Niederschlag auflöst. Es wird viermal mit je 100 mL Diethylether extrahiert, die Phasen werden vereinigt und je einmal mit 50 mL einer 10 %igen Ammoniaklösung, 50 mL entionisiertem Wasser und 50 mL einer gesättigten Natriumchloridlösung gewaschen. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und im Vakuum eingedunstet. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel mit einer Mischung aus 10 % Ethylacetat in Petrolether fraktioniert.

Man erhält 4.60 g (22.0 mmol, 85 %) einer farblosen Flüssigkeit.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0.92 (t, 3H, J = 7.4 Hz, 1-H); 1.30-1.55 (m, 9H, 2-H, 4-H bis 6-H und OH); 1.80-1.90 (m, 2H, 7-H); 3.39 (t, 2H, J = 6.9 Hz, 8-H); 3.46-3.54 (m, 1H, 3-H).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 9.85 (q, 1-C); 24.83 (t, 6-C); 28.19 (t, 5-C); 30.22 (t, 2-C); 32.73 (t, 7-C); 33.86 (t, 8-C); 36.66 (t, 4-C); 73.13 (d, 3-C).

MS (70 eV): m/z [%] = 181 (25); 179 (26); 163 (7); 161 (7); 81 (47); 79 (5); 69 (8); 59 (100); 58 (12); 57 (20); 55 (33); 53 (8); 44 (11); 43 (23); 42 (12); 41 (53); 40 (5); 39 (30).

Synthese von 2-[(6-Bromo-1-ethyl)oxy]tetrahydro-2*H*-pyran (**34**)

407 mg (2.20 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat und 4.60 g (22.0 mmol) 8-Bromooctan-3-ol (**33**) werden in 50 mL absolutiertem Dichlormethan vorgelegt und auf -10 °C gekühlt. Anschließend werden langsam 1.85 g (22 mmol, 2 mL) 3,4-Dihydro-2*H*-pyran zugetropft und dabei eine Temperatur von 0 °C nicht überschritten. Es wird 24 Stunden bei 4 °C gerührt. Zur Aufarbeitung wird mit 100 mL einer gesättigten Natriumhydrogencarbonatlösung hydrolysiert und mit 50 mL Petrolether verdünnt. Die wässrige Phase wird viermal mit einer Mischung aus 20 % Ethylacetat in Petrolether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und im Vakuum eingeeengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel mit einer Mischung aus 4 % Ethylacetat in Petrolether fraktioniert.

Man erhält 3.05 g (10.4 mmol, 47 %) einer farblosen Flüssigkeit.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0.86 (t, 3H, J = 7.6 Hz, 1'-H); 1.25-1.65 (m, 12H, 3_a-H, 4-H_a, 5-H, 2'-H und 4'-H bis 6'-H); 1.65-1.75 (m, 1H, 3-H_b); 1.75-1.95 (m, 3H, 4-H_b und 7'-H); 3.41 (t, 2H, J = 6.9 Hz, 8'-H); 3.44-3.51 (m, 1H, 6-H_a); 3.51-3.60 (m, 1H, 6-H_b); 3.86-3.96 (m, 1H, 3'-H); 4.62-4.66 (m, 1H, 2-H).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 9.15 (q, 1'-C); 19.98 / 20.08 / 27.72 / 31.19 / 31.22 / 33.85 / 33.97 / 34.14 (t, 2'-C, 4'-C bis 8'-C und 3-C bis 5-C); 62.80 (t, 6-C); 77.27 (d, 3'-C); 97.65 (d, 2-C).

MS (70 eV): m/z [%] = 101 (10); 85 (68); 73 (9); 72 (6); 69 (14); 67 (17); 59 (5); 57 (25); 56 (28); 55 (41); 54 (7); 53 (9); 45 (5); 44 (17); 43 (29); 42 (18); 41 (100); 40 (10); 39 (38); 32 (10); 31 (13).

Synthese von 9-(Tetrahydropyran-2-yloxy)undecan-2-ol (**35**)

Aus 3.05 g (10.4 mmol) 2-[(6-Bromo-1-ethyl)oxy]tetrahydro-2*H*-pyran (**34**) und 508 mg (20.8 mmol) gemörserten Magnesiumspänen in 20 mL absolutiertem THF wird bei 60 °C eine Grignardlösung hergestellt. Diese wird langsam zu einer auf -78 °C gekühlten Suspension aus

603 mg (10.4 mmol, 0.74 mL) (*rac*)-Propylenoxid und 201 mg (1.04 mmol) Kupfer-(I)-Iodid in 5 mL absolutiertem THF getropft⁵⁰. Nach beendeter Zugabe wird noch 15 min bei -78 °C gerührt, die Reaktionslösung anschließend auf 20 °C erwärmt und eine weitere Stunde bei dieser Temperatur gerührt. Zur Aufarbeitung wird mit 100 mL einer gesättigten Ammoniumchloridlösung hydrolysiert, mit 100 mL einer Mischung aus 10 % Ethylacetat in Petrolether verdünnt und die organische Phase abgetrennt. Die wässrige Phase wird fünfmal mit je 200 mL einer Mischung aus 25 % Ethylacetat in Petrolether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und im Vakuum eingengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel mit einer Mischung aus 20 % Ethylacetat in Petrolether fraktioniert.

Man erhält 1.60 g (5.87 mmol, 56 %) einer farblosen Flüssigkeit.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0.93 (t, 3H, J = 7.4 Hz, 11-H); 1.18 (d, 3H, J = 6.1 Hz, 1-H); 1.25-1.60 (m, 21H, 3-H bis 8-H, 10-H und 3'-H bis 4'-H und OH); 3.44-3.60 (m, 2H, 2-H und 9-H); 3.74-3.81 (m, 1H, 6-H_a); 3.87-3.95 (m, 1H, 6-H_b); 4.61-4.67 (m, 1H, 2'-H).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 9.27 (q, 11-C); 23.62 (q, 1-C); 20.14 / 25.71 (2C) / 31.38 (2C) / 33.16 / 34.49 / 37.05 / 39.46 (2C) (t, 3-C bis 8-C, 10-C und 3'-C bis 5'-C); 62.85 (t, 6'-C); 68.28 (d, 2-C); 77.76 (d, 9-C); 97.95 (d, 2'-C).

MS (70 eV): m/z [%] = 101 (5); 97 (10); 86 (5); 85 (86); 83 (10); 69 (11); 67 (12); 57 (16); 56 (12); 55 (23); 45 (100); 44 (5); 43 (23); 42 (6); 41 (32); 39 (7); 31 (5).

Synthese von (*rac*)-Undecan-2,9-diol (**36**)

1.60 g (5.87 mmol) 9-(Tetrahydropyran-2-yloxy)undecan-2-ol (**35**) und 440 mg (2.38 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat werden in 100 mL Methanol 30 min bei 60 °C gerührt. Anschließend werden 1.08 g (12.9 mmol) Natriumhydrogencarbonat hinzugefügt und weitere 15 min gerührt. Die Reaktionslösung wird im Vakuum eingengt und der Rückstand mit 100 mL entionisiertem Wasser, 50 mL Ethylacetat und 50 mL Petrolether versetzt. Die wässrige Phase wird abgetrennt und viermal mit je 100 mL einer Mischung aus 50 %

Ethylacetat in Petrolether extrahiert. Die organischen Phasen werden vereinigt, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und im Vakuum eingengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel mit einer Mischung aus 20 % Ethylacetat in Petrolether fraktioniert.

Man erhält 984 mg (5.22 mmol, 89 %) eines farblosen Öls.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0.91 (t, 3H, J = 7.4 Hz, 11-H); 1.17 (d, 3H, J = 6.1 Hz, 1-H); 1.26-1.45 (m, 16H, 3-H bis 8-H / 10-H und OH); 3.45-3.52 (m, 1H, 9-H); 3.72-3.81 (m, 1H, 2-H).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 9.84 (q, 11-C); 23.48 (q, 1-C); 25.56 / 25.67 / 29.57 / 29.63 / 30.15 / 36.89 / 39.31 (t, 3-C bis 8-C und 10-C); 68.13 (d, 2-C); 73.28 (d, 9-C).

MS (70 eV): m/z [%] = 141 (11); 123 (47); 112 (10); 110 (7); 99 (5); 98 (7); 97 (18); 96 (11); 95 (25); 85 (10); 84 (21); 83 (34); 82 (22); 81 (100); 79 (6); 77 (12); 71 (19); 70 (37); 69 (57); 68 (25); 67 (69); 63 (15), 59 (88); 57 (54); 56 (43); 55 (94); 53 (9); 45 (79); 44 (15); 43 (50); 42 (21); 41 (60); 39 (12).

Synthese von (*rac*)-2,9-Diacetoxyundecan (**29**)

984 mg (5.22 mmol) (*rac*)-Undecan-2,9-diol (**36**) werden in einer Argonatmosphäre in 15 mL absolutiertem Pyridin vorgelegt und auf 0 °C gekühlt. Nach Hinzufügen einer Spatelspitze *N,N*-4-Dimethylaminopyridin werden langsam 2.67 g (26.1 mmol, 2.47 mL) Acetanhydrid zugetropft. Nach Entfernung des Kältebades wird zwei Stunden bei 20 °C gerührt. Zur Aufarbeitung wird mit 100 mL einer eisgekühlten Natriumhydrogencarbonatlösung hydrolysiert, die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase fünfmal mit je 100 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden dreimal mit je 100 mL einer gesättigten Kupfersulfatlösung und zweimal mit je 100 mL entionisiertem Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Es wird vom Trockenmittel abfiltriert und das Filtrat im Vakuum eingengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel mit einer Mischung aus 10 % Ethylacetat in Petrolether fraktioniert. Reste von Pyridin werden im Ölpumpenvakuum entfernt.

Man erhält 1.31 g (4.80 mmol, 92 %) einer farblosen Flüssigkeit.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0.95 (t, 3H, J = 7.4 Hz, 11-H); 1.17 (d, 3H, J = 6.4 Hz, 1-H); 1.20-1.32 (m, 8H, 4-H bis 7-H); 1.40-1.60 (m, 6H, 3-H / 8-H und 10-H); 1.99 (s, 3H, COCH₃); 2.76 (s, 3H, COCH₃); 4.77 (quin., 1H, J = 6.6 Hz, 9-H); 4.85 (sext., 1H, J = 6.4 Hz, 2-H).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 9.53 (q, 11-C); 19.92 (q, 1-C); 21.20 (q, COCH₃); 21.34 (q, COCH₃); 25.19 / 25.27 / 26.62 / 29.28 / 29.35 / 33.51 / 35.85 (t, 3-C bis 8-C und 10-C); 70.95 (d, 2-C); 75.43 (d, 9-C); 170.73 (s, CO); 170.93 (s, CO).

MS (70 eV): m/z [%] = 141 (7); 123 (18); 111 (5); 110 (14), 109 (5), 103 (11); 101 (5); 97 (8); 96 (12); 95 (11); 87 (5); 83 (8); 82 (14); 81 (24); 71 (5); 70 (5); 69 (13); 68 (15); 67 (19); 61 (8); 57 (8), 56 (7); 55 (23); 54 (8); 43 (100); 41 (15).

Synthese von (*rac*)-Undecan-2,10-diol (**38**)

Aus 2.50 g (10.9 mmol, 1.48 mL) Dibrompentan (**37**) und 795 mg (32.6 mmol) gemörserter Magnesiumspänen in 25 mL absolutiertem THF wird bei 60 °C eine Grignardlösung hergestellt. Diese wird langsam zu einer auf -78 °C gekühlten Suspension aus 1.25 g (21.7 mmol, 1.51 mL) (*rac*)-Propylenoxid und 420 mg (2.17 mmol) Kupfer(I)-Iodid in 10 mL absolutiertem THF getropft. Die Kühlung wird entfernt und die Reaktionslösung eine Stunde bei 20 °C gerührt. Zur Aufarbeitung wird mit 200 mL einer gesättigten Ammoniumchloridlösung hydrolysiert und mit 100 mL Ethylacetat verdünnt. Die Phasen werden getrennt, und die wässrige Phase wird noch viermal mit einer Mischung aus 50 % Ethylacetat in Petrolether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und im Vakuum eingedunstet. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel mit einer Mischung aus 25 % Ethylacetat in Petrolether fraktioniert.

Man erhält 2.0 g (10.6 mmol, 98 %) eines farblosen Öls.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 1.15 (d, 6H, J = 6.1 Hz, 1-H und 11-H); 1.21-1.49 (m, 14H, 3-H bis 9-H); 1.58 (br.s, 2H, OH); 3.70-3.80 (m, 2H, 2-H und 10-H).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 23.42 (q, 2C, 1-C und 11-C); 25.68 (2C) / 29.51 (3C) (t, 4-C bis 8-C); 39.28 (t, 2C, 3-C und 9-C); 68.06 (d, 2C, 2-C und 10-C).

MS (70 eV): m/z [%] = 95 (6); 83 (6); 82 (6); 81 (8); 70 (8); 69 (12); 68 (6); 67 (8); 57 (9); 56 (12); 55 (18); 45 (100); 44 (5); 43 (24); 42 (7); 41 (21); 39 (7).

Synthese von (*rac*)-2,10-Diacetoxyundecan (**30**)

Die Synthese verläuft analog der Darstellung von (**29**) ausgehend von 2.0 g (10.6 mmol) (*rac*)-Undecan-2,10-diol (**38**) in 15 mL absolutiertem Pyridin, einer Spatelspitze *N,N*-4-Dimethylaminopyridin und 4.85 g (48 mmol, 4.5 mL) Acetanhydrid. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel mit einer Mischung aus 5 % Ethylacetat in Petrolether fraktioniert.

Man erhält 2.04 g (7.5 mmol, 71 %) einer farblosen Flüssigkeit.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 1.17 (d, 6H, J = 6.4 Hz, 1-H und 11-H); 1.20-1.30 (m, 10H, 4-H bis 8-H); 1.38-1.59 (m, 4H, 9-H und 3-H); 1.99 (s, 6H, COCH₃); 4.80-4.90 (m, 2H, 2-H und 10-H).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 19.93 (q, 2C, 1-C und 11-C); 21.37 (q, 2C, COCH₃); 29.37 / 29.32 (2C) / 25.24 (2C) (t, 4-C bis 8-C); 35.87 (t, 2C, C-3 und C-9); 71.00 (d, 2C, 2-C und 10-C); 170.77 (s, 2C, CO).

MS (70 eV): m/z [%] = 87 (13); 61 (6); 55 (11); 43 (100); 41 (13); 39 (5).

Synthese von (3*S*)-Oct-7-en-3-ol (*S*)-(46)

Aus 9.36 g (69.3 mmol, 7.04 mL) 4-Brom-1-buten (**45**) und 2.50 g (104.0 mmol) gemörserten Magnesiumspänen in 80 mL absolutiertem THF wird bei 60 °C eine Grignardlösung hergestellt. Diese wird langsam zu einer auf -78 °C gekühlten Suspension aus 5.0 g (69.3 mmol, 6.03 mL) (*S*)-1,2-Epoxybutan und 1.23 g (6.93 mmol) Kupfer-(I)-Iodid in 60 mL absolutiertem THF getropft⁵⁰. Nach beendeter Zugabe wird noch 15 min bei -78 °C gerührt, die Reaktionslösung anschließend auf 20 °C erwärmt und eine weitere Stunde bei dieser Temperatur gerührt. Zur Aufarbeitung wird mit 350 mL einer gesättigten Ammoniumchloridlösung hydrolysiert, mit 100 mL einer Mischung aus 50 % Ethylacetat in Petrolether verdünnt und die organische Phase abgetrennt. Die wässrige Phase wird fünfmal mit je 150 mL einer Mischung aus 50 % Ethylacetat in Petrolether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und im Vakuum eingengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel mit einer Mischung aus 10 % Ethylacetat in Petrolether fraktioniert.

Man erhält 7.39 g (57.6 mmol, 83 %) eines farblosen Öls.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0.95 (t, 3H, J = 7.4 Hz, 1-H); 1.39-1.59 (m, 7H, 2-H, 4-H, 5-H und OH); 2.03-2.15 (m, 2H, 6-H); 3.50-3.58 (m, 1H, 3-H); 4.95 (dt, 1H, J = 10.2 Hz / 2.04 Hz, 8-H_a); 5.02 (dt, 1H, J = 17.0 Hz / 2.04 Hz, 8-H_b); 5.81 (ddt, 1H, J = 16.8 Hz / 10.2 Hz / 3.6 Hz, 7-H).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 9.89 (q, 1-C); 24.94 (t, 5-C); 30.18 (t, 2-C); 33.75 (t, 6-C); 36.34 (t, 4-C); 73.19 (d, 3-C); 114.58 (t, 8-C); 138.78 (d, 7-C).

MS (70 eV): m/z [%] = 110 (1.8; M⁺-H); 99 (6); 95 (6); 85 (17); 82 (15); 81 (100); 79 (14); 72 (7); 70 (6); 69 (7); 68 (15); 67 (17); 59 (87); 57 (36); 56 (8); 55 (57); 54 (49); 53 (20); 44 (6); 43 (36); 42 (20); 41 (64); 39 (34).

Synthese von (3*S*)-3-Benzoyloxyoct-7-en (*S*)-(47)

4.10 g einer 60 %igen Suspension von Natriumhydrid in Paraffin [entsprechend 2.40 g (100 mmol)] werden in einer Argonatmosphäre dreimal mit je 10 mL Petrolether paraffinfrei gewaschen und anschließend in 130 mL absolutiertem THF suspendiert. Es wird auf 0 °C gekühlt, 7.39 g (57.6 mmol) (3*S*)-Oct-7-en-3-ol (*S*)-(46) zugesetzt und 2 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend werden 734 mg (1.85 mmol) Tetra-*n*-butylammoniumiodid und 17.8 g (104 mmol, 12.4 mL) Benzylbromid zugegen. Die Eiskühlung wird entfernt und die Lösung 12 Stunden bei 20 °C gerührt¹⁴⁴. Die Reaktionslösung wird mit 300 mL einer eisgekühlten Ammoniumchloridlösung hydrolysiert und mit 100 mL Petrolether verdünnt. Die Phasen werden getrennt, und die wässrige Phase wird sechsmal mit je 100 mL eines Gemisches aus 20 % Ethylacetat in Petrolether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und im Vakuum eingeeengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel mit einer Mischung aus 2 % Ethylacetat in Petrolether fraktioniert.

Man erhält 7.30 g (33.4 mmol, 58 %) eines farblosen Öls.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 1.31 (t, 3H, J = 6.11 Hz, 1-H); 1.50-1.80 (m, 2H, 4-H und 5-H); 2.10-2.25 (m, 1H, 6-H); 3.60-3.68 (m, 1H, 3-H); 4.57 (d, 1H, J = 11.7 Hz, OCH_a-Ph); 4.68 (d, 1H, J = 11.7 Hz, OCH_b-Ph); 5.03-5.08 (m, 1H, 8-H_b); 5.09-5.16 (m, 1H, 8-H_a); 5.92 (ddt, 1H, J = 16.8 Hz / 10.2 Hz / 3.6 Hz, 7-H); 7.35-7.50 (m, 5H, H_{Ph}).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 19.75 (q, 1-C); 24.96 (t, 5-C); 33.91 (t, 6-C); 36.24 (t, 4-C); 70.43 (t, CH₂-Ph); 74.85 (d, 3-C); 114.57 (t, 8-C); 127.49 (d, 4'-C); 127.75 (d, 2C, 3'-C und 5'-C); 128.43 (d, 2C, 2'-C und 6'-C); 138.99 (d, 7-C); 139.27 (s, 1'-C).

MS (70 eV): m/z [%] = 171 (11); 149 (5); 112 (7); 111 (10); 110 (12); 109 (9); 108 (8); 107 (37); 105 (6); 104 (9); 92 (31); 91 (100); 89 (12); 79 (11); 77 (12); 69 (10); 68 (5); 67 (9); 65 (35); 63 (5); 57 (10); 55 (12); 54 (6); 51 (5); 41 (25); 39 (14).

Synthese von (6*S*)-6-Benzoyloxyoctan-1-ol (*S*)-(48)

7.10 g (32.5 mmol) (3*S*)-3-Benzoyloxyoct-7-en (*S*)-(47) werden in einer Argonatmosphäre unter Rühren bei 0 °C in 150 mL absolutiertem THF vorgelegt. Anschließend werden langsam 21.7 mL BH₃·THF Komplex (1 mol/L, entsprechend 21.7 mmol) zugegeben, und es wird weitere 4 Stunden bei 0 °C gerührt¹⁴⁵. Zur Aufarbeitung wird mit 20 mL entionisiertem Wasser, 120 mL Natronlauge (6 mol/L) und 120 mL H₂O₂ (30 % in Wasser) hydrolysiert und 12 Stunden bei 20 °C gerührt. Die trübe Lösung wird fünfmal mit je 120 mL Diethylether extrahiert. Die organischen Phasen werden vereinigt, einmal mit 200 mL entionisiertem Wasser und einmal mit 200 mL einer gesättigten Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Das Filtrat wird im Vakuum eingeeengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel mit einer Mischung aus 25 % Ethylacetat in Petrolether fraktioniert.

Man erhält 6.71 g (28.4 mmol, 87 %) eines farblosen Öls.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0.92 (t, 3H, J = 7.3 Hz, 8-H); 1.30-1.60 (m, 11H, 2-H bis 5-H, 7-H und OH); 3.29-3.35 (m, 1H, 6-H); 3.62 (t, 2H, J = 6.6 Hz, 1-H); 4.48 (d, 1H, J = 11.7 Hz, OCH_a-Ph); 4.53 (d, 1H, J = 11.7 Hz, OCH_b-Ph); 7.24-7.36 (m, 5H, H_{Ph}).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 19.73 (q, 1-C); 25.59 (t, 4-C); 25.92 (t, 3-C); 32.72 (t, 7-C); 32.82 (t, 2-C); 36.73 (t, 5-C); 63.07 (t, 1-C); 70.43 (t, CH₂-Ph); 74.93 (d, 6-C); 127.53 (d, 4'-C); 127.79 (d, 2C, 3'-C und 5'-C); 128.43 (d, 2C, 2'-C und 6'-C); 139.20 (s, 1'-C).

MS (70 eV): m/z [%] = 149 (5); 108 (15); 107 (43); 104 (10); 99 (7); 92 (32); 91 (100); 89 (10); 79 (8); 77 (8); 69 (10); 65 (23); 57 (7); 55 (11); 41 (13); 39 (6).

Synthese von (3*S*)-3-Benzoyloxy-8-bromooctan (*S*)-(49)

Eine Lösung aus 7.22 g (27.5 mmol) Triphenylphosphin in 130 mL absolutiertem Dichlormethan wird in einer Argonatmosphäre auf 0 °C gekühlt. Es werden 4.41 g (27.5 mmol, 1.41 mL) Brom zugetropft, bis eine leichte Gelbfärbung bestehen bleibt. Nach Zugabe eines

weiteren Kristalls Triphenylphosphin entfärbt sich die Suspension und es wird langsam eine Lösung aus 6.51 g (27.5 mmol) (6*S*)-6-Benzylxyoctan-1-ol (*S*)-**(48)** in 50 mL absolutiertem Dichlormethan zugetropft. Die Eiskühlung wird entfernt und 3 Stunden bei 20 °C gerührt¹⁴⁶. Zur Aufarbeitung werden 250 mL einer gesättigten Natriumhydrogencarbonatlösung zugesetzt und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wird viermal mit einer Mischung aus 10 % Ethylacetat in Petrolether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und im Vakuum eingeeengt. Der Rückstand wird in 100 mL Petrolether aufgenommen und auf 0 °C gekühlt. Das kristalline Triphenylphosphinoxid wird abfiltriert und mit wenig gekühltem Petrolether gewaschen. Das Filtrat wird anschließend erneut im Vakuum eingeeengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel mit einer Mischung aus 3 % Ethylacetat in Petrolether fraktioniert.

Man erhält 6.52 g (21.8 mmol, 79 %) eines farblosen Öls.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0.94 (t, 3H, J = 7.4 Hz, 1-H); 1.31-1.69 (m, 8H, 2-H, 4-H bis 9-H); 1.82-1.93 (m, 2H, 7-H); 3.28-3.34 (m, 1H, 3-H); 3.41 (t, 2H, J = 6.9 Hz, 8-H); 4.47 (d, 1H, J = 11.7 Hz, OCH_a-Ph); 4.52 (d, 1H, J = 11.7 Hz, OCH_b-Ph); 7.24-7.36 (m, 5H, H_{Ph}).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 9.96 (q, 1-C); 24.99 / 26.71 / 28.76 / 33.22 / 33.62 (t, 2-C, 4-C bis 7-C); 34.36 (t, 8-C); 80.36 (d, 2-C); 71.23 (t, CH₂-Ph); 127.85 (d, 4'-C); 128.18 (d, 2C, 3'-C und 5'-C); 128.99 (d, 2C, 2'-C und 6'-C); 139.50 (s, 1'-C).

MS (70 eV): m/z [%] = 269 (5); 265 (5); 149 (22); 107 (5); 105 (5); 92 (32); 91 (100); 89 (11); 79 (7); 77 (8); 69 (9); 65 (25); 57 (8); 55 (11); 41 (16); 39 (7).

Synthese von (2*S*,9*S*)-9-Benzylxyundecan-2-ol (*S,S*)-**(50)**

Die Synthese erfolgt analog der Darstellung von **(35)** ausgehend von 6.52 g (21.8 mmol) (3*S*)-3-Benzylxy-8-bromooctan (*S*)-**(49)** und 1.05 g (43.6 mmol) gemörserten Magnesiumspänen in 100 mL absolutiertem THF sowie 1.26 g (21.8 mmol, 1.50 mL) (*S*)-Propylenoxid und 415 mg (2.18 mmol) Kupfer(I)-Iodid in 50 mL absolutiertem THF. Das Rohprodukt wird

säulenchromatographisch über Kieselgel mit einer Mischung aus 15 % Ethylacetat in Petrolether fraktioniert.

Man erhält 4.0 g (14.4 mmol, 66 %) eines farblosen Öls.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 1.04 (t, 3H, $J = 7.6$ Hz, 11-H); 1.29 (d, 3H, $J = 6.1$ Hz); 1.36-1.74 (m, 14H, 3-H bis 8-H und 10-H); 1.78 (br. s, 1H, OH); 2.02-2.15 (m, 1H, 6-H); 3.56-3.66 (m, 2H, 2-H und 9-H); 4.56 (d, 1H, $J = 11.7$ Hz, $\text{OCH}_a\text{-Ph}$); 4.67 (d, 1H, $J = 11.7$ Hz, $\text{OCH}_b\text{-Ph}$); 7.30-7.48 (m, 5H, H_{Ph}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 10.07 (q, 11-C); 19.85 (q, 1-C); 37.15 / 36.87 / 30.35 / 29.89 (2C) / 25.82 / 25.70 (t, 3-C bis 8-C und 10-C); 70.49 (t, $\text{CH}_2\text{-Ph}$); 75.13 / 73.49 (d, 2-C und 9-C); 127.54 (d, 4'-C); 127.82 (d, 2C, 3'-C und 5'-C); 128.48 (d, 2C, 2'-C und 6'-C); 139.41 (s, 1'-C).

MS (70 eV): m/z [%] = 260 (1.8; $\text{M}^+\text{-H}_2\text{O}$); 149 (6); 108 (7); 107 (21); 104 (8); 92 (19); 91 (100); 81 (5); 69 (7); 65 (9); 55 (9); 45 (15); 41 (7).

Synthese von (2*S*,9*S*)-Undecan-2,9-diol (*S,S*)-(36)

3.38 g (12.2 mmol) (2*S*,9*S*)-9-Benzoyloxyundecan-2-ol (*S,S*)-(50) werden in 30 mL absolutiertem Ethanol gelöst und 10 Spatelspitzen Katalysator (10 % Palladium auf Aktivkohle) hinzugefügt. Die Suspension wird 24h bei einem Wasserstoffdruck von 50 bar hydriert. Es wird über Kieselgel vom Katalysator abfiltriert, mit wenig Ethylacetat nach gewaschen und das Filtrat im Vakuum eingeeengt.

Man erhält 2.08 g (11.1 mmol, 91 %) eines farblosen Öls.

Die spektroskopischen Daten sind identisch mit denen von (37).

Synthese von (2*S*,9*S*)-2,9-Diacetoxyundecan (*S,S*)-(29)

Die Synthese erfolgt analog der Darstellung von (29) ausgehend von 6.03 g (32 mmol) (2*S*,9*S*)-Undecan-2,9-diol (*S,S*)-(36) in 100 mL absolutiertem Pyridin, einer Spatelspitze *N,N*-4-Dimethylaminopyridin und 48.9 g (480 mmol, 45.3 mL) Acetanhydrid. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel mit einer Mischung aus 10 % Ethylacetat in Petrolether fraktioniert.

Man erhält 7.85 g (28.8 mmol, 90 %) einer farblosen Flüssigkeit.

Die spektroskopischen Daten sind identisch mit denen von (29).

Synthese von (2*S*,10*S*)-Undecan-2,10-diol (*S,S*)-(38)

Die Synthese erfolgt analog der Darstellung von (38) ausgehend von 8.10 g (35.2 mmol, 4.8 mL) Dibrompentan (37) und 2.42 g (99.2 mmol) Magnesiumspänen in 100 mL absolutiertem THF sowie 4.21 g (72.5 mmol, 5.0 mL) (*S*)-Propylenoxid und 3.86 g (19.9 mmol) Kupfer(I)-Iodid in 50 mL absolutiertem THF. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel mit einer Mischung aus 50 % Ethylacetat in Petrolether fraktioniert.

Man erhält 5.1 g (27.1 mmol, 77 %) eines farblosen Öls.

Die spektroskopischen Daten sind identisch mit denen von (38).

Synthese von (2*S*,10*S*)-2,10-Diacetoxyundecan (*S,S*)-(30)

Die Synthese erfolgt analog der Darstellung von (29) ausgehend von 5.1 g (27.1 mmol) (2*S*,10*S*)-Undecan-2,10-diol (*S,S*)-(38) in 50 mL absolutiertem Pyridin, einer Spatelspitze *N,N*-4-Dimethylaminopyridin und 3.35 g (32.8 mmol, 3.1 mL) Acetanhydrid. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel mit einer Mischung aus 2 % Ethylacetat in Petrolether fraktioniert.

Man erhält 6.64 g (24.4 mmol, 90 %) einer farblosen Flüssigkeit.

Die spektroskopischen Daten sind identisch mit denen von **(30)**.

Synthese von (*rac*)-2-Acetoxyundecan (**51**)

Die Synthese verläuft analog der Darstellung von **(29)** ausgehend von 2.0 g (11.6 mmol) (*rac*)-Undecan-2-ol (**52**) in 25 mL absolutiertem Pyridin, einer Spatelspitze *N,N*-4-Dimethylaminopyridin und 2.37 g (23.2 mmol, 2.2 mL) Acetanhydrid. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel mit einer Mischung aus 5 % Ethylacetat in Petrolether fraktioniert.

Man erhält 2.3 g (10.7 mmol, 93 %) einer farblosen Flüssigkeit.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0.88 (t, 3H, J = 6.6 Hz, 11-H); 1.20 (d, 3H, J = 6.4 Hz, 1-H); 1.25-1.60 (m, 16H, 3-H bis 10-H); 2.0 (s, 3H, COCH₃); 4.88 (sext., 1H, J = 6.4 Hz, 2-H).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 14.09 (q, 11-C); 19.95 (q, 1-C); 21.38 (q, COCH₃); 31.87 / 29.52 (2C) / 29.45 / 29.28 / 25.40 / 22.66 (t, 4-C bis 10-C); 35.92 (t, 3-C); 71.08 (d, 2-C); 170.80 (s, CH₃CO).

MS (70 eV): m/z [%] = 87 (13); 70 (6); 69 (6); 57 (7); 56 (9); 55 (17); 43 (100); 41 (34); 39 (11).

Synthese von (2*S*)-Undecan-2-ol (*S*)-(**52**)

Die Synthese erfolgt analog der Darstellung von **(35)** ausgehend von 3.02 g (15.6 mmol, 2.7 mL) 1-Bromooctan (**53**) und 450 mg (18.5 mmol) Magnesiumspänen in 50 mL absolutiertem THF sowie 894 mg (11.1 mmol, 1.08 mL) (*S*)-Propylenoxid und 900 mg (4.66 mmol) Kupfer(I)-Iodid in 25 mL absolutiertem THF. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel mit einer Mischung aus 20 % Ethylacetat in Petrolether fraktioniert.

Man erhält 2.0 g (11.6 mmol, 74 %) einer farblosen Flüssigkeit.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0.86 (t, 3H, J = 6.9 Hz, 11-H); 1.15 (d, 3H, J = 6.1 Hz, 1-H); 1.20-1.47 (m, 16H, 3-H bis 10-H); 1.76 (br.s, 1H, OH); 3.76 (sext., 1H, J = 6.1 Hz, 2-H).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 14.18 (q, 11-C); 23.53 (q, 1-C); 22.78 / 25.90 / 29.43 / 29.68 / 29.75 / 29.78 / 32.01 (t, 4-C bis 10-C); 39.47 (t, 3-C); 68.20 (d, 2-C).

MS (70 eV): m/z [%] = 126 (8); 111 (8); 98 (7); 97 (22); 85 (10); 84 (16); 83 (35); 82 (7); 71 (14); 70 (25); 69 (33); 67 (5); 57 (39); 56 (25); 55 (43); 46 (5); 45 (100); 44 (16); 43 (53); 42 (15); 41 (48); 39 (10).

Synthese von (2*S*)-2-Acetoxyundecan (*S*)-(51)

Die Synthese verläuft analog der Darstellung von (29) ausgehend von 2.0 g (11.6 mmol) (2*S*)-Undecan-2-ol (*S*)-(52) in 5 mL absolutiertem Pyridin, einer Spatelspitze *N,N*-4-Dimethylaminopyridin und 3.23 g (34.5 mmol, 3 mL) Acetanhydrid. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel mit einer Mischung aus 10 % Ethylacetat in Petrolether fraktioniert.

Man erhält 2.29 g (10.7 mmol, 92 %) einer farblosen Flüssigkeit.

Die spektroskopischen Daten sind identisch mit denen von (51).

10.3.2 *Contarinia sorghicola*

Synthese von (2*S*)-1-(1',3'-Dithian-2'-yl)propan-2-ol (*S*)-(57)

5.75 g (47.8 mmol) 1,3-Dithian (**56**) werden in 50 mL absolutiertem THF gelöst und auf -40 °C gekühlt. Anschließend werden 28 mL *n*-Butyllithium (1.6 Mol in *n*-Hexan, entsprechend 4.8 mmol *n*-Butyllithium) zugegeben und 2 Stunden bei -30 °C gerührt. Nach Zugabe von 2.48 g (43.1 mmol, 3.0 mL) (*S*)-Propylenoxid wird die Reaktionslösung auf 20 °C erwärmt und noch eine Stunde gerührt¹⁴⁷. Zur Aufarbeitung werden 75 mL einer gesättigten Natriumchloridlösung hinzugegeben und mit 75 mL Diethylether verdünnt. Die Phasen werden getrennt, und die wässrige Phase wird dreimal mit je 75 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO₄ getrocknet und filtriert. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel mit einer Mischung aus 30 % Ethylacetat in Petrolether fraktioniert.

Man erhält 6.84 g (38.3 mmol, 80 %) eines farblosen Öls.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 1.22 (d, 3H, 3-H, J = 6.1 Hz); 1.77-1.93 (m, 4H, 5'-H_a, 1-H und OH); 2.07-2.16 (m, 1H, 5'-H_b); 2.80-2.95 (m, 4H, 4'-H und 6'-H); 4.07-4.16 (m, 1H, 2-H); 4.23 (dd, 1H, 2'-H, J = 5.9 Hz / 2.6 Hz).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 23.69 (q, 3-C); 26.00 (t, 5'-C); 30.23 (t, 4'-C); 30.42 (t, 6'-C); 44.40 (t, 1-C); 44.48 (d, 2'-C); 65.17 (d, 2-C).

MS (70 eV): m/z [%] = 178 (21); 160 (7); 145 (22); 133 (9); 119 (28); 106 (6); 91 (7); 87 (7); 85 (10); 75 (8); 74 (18); 73 (15); 71 (10); 61 (7); 60 (8); 59 (20); 58 (11); 47 (18); 46 (16); 45 (100); 43 (31); 42 (6); 41 (34); 39 (20).

Synthese von 2-[(*S*)-1-(1',3'-Dithian-2'-yl)propan-2-yloxy]tetrahydro-2*H*-pyran (*S*)-(58)

709 mg (3.83 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat und 6.84 g (38.3.0 mmol) (2*S*)-1-(1',3'-Dithian-2'-yl)propan-2-ol (*S*)-(57) werden in 50 mL absolutiertem Dichlormethan vorgelegt und auf -10 °C gekühlt. Anschließend werden langsam 3.26 g (38.3 mmol, 3.4 mL) 3,4-Dihydro-2*H*-pyran zugetropft und dabei eine Temperatur von 0 °C nicht überschritten. Es wird 24 Stunden bei 4 °C gerührt. Zur Aufarbeitung wird mit 50 mL einer gesättigten Natriumhydrogencarbonatlösung hydrolysiert und mit 50 mL Petrolether verdünnt. Die wässrige Phase wird viermal mit einer Mischung aus 15 % Ethylacetat in Petrolether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und im Vakuum eingeeengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel mit einer Mischung aus 30 % Ethylacetat in Petrolether gereinigt.

Man erhält 7.2 g (27.4 mmol, 72 %) einer farblosen Flüssigkeit.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 1.14 (d, 3H, J = 6,1 Hz, 3-H); 1.45-1.60 (m, 4H, 3''-H_a, 4''-H_a, 5''-H); 1.65-2.05 (m, 5H, 1-H, 5'-H_a, 3''-H_b, 4''-H_b); 2.05-2.15 (m, 1H, 5'-H_b); 2.78-2.95 (m, 4H, 4'-H, 6'-H); 3.45-3.53 (m, 1H, 6''-H_a); 3.83-3.94 (m, 1H, 6''-H_b); 3.95-4.01 (m, 1H, 2-H); 4.19-4.25 (1H, 2'-H); 4.67-4.70 (m, 1H, 2''-H).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 19.71 (q, 3-C); 19.92 (t, 4''-C); 25.88 (t, 5'-C); 25.97 (t, 5''-C); 30.25 (t, 4'-C); 30.51 (t, 6'-C); 31.45 (t, 3''-C); 44.71 (t, 1-C); 44.80 (d, 2'-C); 62.77 (t, 6''-C); 68.08 (d, 2-C); 95.70 (d, 2''-C).

MS (70 eV): m/z [%] = 179 (10); 178 (12); 177 (95); 162 (10); 161 (24); 160 (95); 147 (6); 146 (5); 145 (61); 135 (7); 134 (7); 133 (73); 121 (5); 119 (49); 107 (5); 106 (6); 101 (7); 99 (5); 91 (7); 87 (11); 86 (10); 85 (100); 75 (17); 74 (7); 73 (15); 71 (8); 67 (25); 59 (16); 58 (6); 57 (27); 56 (7); 55 (29); 53 (9); 47 (16); 46 (11); 45 (64); 43 (41); 42 (10); 41 (91); 39 (25).

Synthese von (S)-1-{2'-[(S)-2''-(Tetrahydro-2*H*-pyran-2''-yloxy)propyl]-1',3'-dithian-2'-yl}-propan-2-ol (S,S)-(59)

Die Synthese verläuft analog der Darstellung von (S)-(57) ausgehend von 5.04 g (19.2 mmol) 2-[(S)-1-(1',3'-dithian-2'-yl)propan-2-yloxy]tetrahydro-2*H*-pyran (S)-(58) in 50 mL absolutiertem THF, 13.1 mL *n*-Butyllithium (1.6 mol in *n*-Hexan, entsprechend 21.1 mmol *n*-Butyllithium) und 1.12 g (19.5 mmol, 1.36 mL) (S)-Propylenoxid. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel mit einer Mischung aus 15 % Ethylacetat in Petrolether fraktioniert.

Man erhält 4.59 g (15.4 mmol, 80 %) eines farblosen Öls.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 1.22 (d, 3H, J = 6.4 Hz, 3''-H); 1.33 (d, 3H, J = 6.4 Hz, 3-H); 1.49-1.57 (m, 1H, 3'''-H_a); 1.57-1.74 (m, 4H, 4'''-H und 5'''-H); 1.74-1.88 (m, 1H, 3'''-H_b); 1.93-2.04 (m, 4H, 1''-H_a, 5'-H und OH); 2.14-2.26 (m, 1H, 1-H_a); 2.32-2.39 (m, 1H, 1''-H_b); 2.41-2.51 (m, 1H, 1-H_b); 2.72-2.88 (m, 4H, 4'-H und 6'-H); 3.44-3.54 (m, 1H, 6'''-H_a); 3.96-4.03 (m, 1H, 6'''-H_b); 4.06-4.19 (m, 1H, 2-H); 4.20-4.26 (m, 1H, 2''-H); 4.68-4.96 (m, 1H, 2'''-H).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 20.39 (t, 3''-C); 20.49 (t, 4'''-C); 23.92 (t, 3-C); 25.03 (t, 5'''-C); 25.19 (t, 5'-C); 25.40 (t, 3'''-C); 26.37/26.34 (t, 4'-C und 6'-C); 46.64 (d, 1-C); 48.36 (t, 1''-C); 64.07 (t, 6'''-C); 62.77 (t, 2-C); 68.08 (d, 2''-C); 95.70 (d, 2'''-C).

MS (70 eV): m/z [%] = 191 (7); 177 (5); 175 (5); 133 (14); 119 (5); 111 (7); 107 (7); 106 (16); 101 (9); 86 (6); 85 (100); 73 (7); 67 (15); 57 (10); 55 (8); 45 (22); 43 (22); 41 (29); 39 (6).

Synthese von (*R*)-1-{2'-[(*S*)-2''-(Tetrahydro-2*H*-pyran-2''-yloxy)propyl]-1',3'-dithian-2'-yl}propan-2-ol (*R,S*)-(59)

Die Synthese verläuft analog der Darstellung von (*S*)-(57) ausgehend von 10.7 g (40.8 mmol) 2-[(*S*)-1-(1',3'-Dithian-2'-yl)propan-2-yloxy]tetrahydro-2*H*-pyran (*S*)-(58) in 120 mL absolutem THF, 25.6 mL *n*-Butyllithium (1.6 mol in *n*-Hexan, entsprechend 41 mmol *n*-Butyllithium) und 2.31 g (40.8 mmol, 2.8 mL) (*R*)-Propylenoxid. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel mit einer Mischung aus 30 % Ethylacetat in Petrolether fraktioniert.

Man erhält 10.8 g (33.8 mmol, 83 %) eines farblosen Öls.

Die spektroskopischen Daten sind identisch mit denen von (*S,S*)-(59).

Synthese von (2*S*,6*S*)-6-(Tetrahydro-2*H*-pyran-2-yloxy)heptan-2-ol (*S,S*)-(60)

2.67 g (8.33 mmol) (*S*)-1-{2'-[(*S*)-2''-(Tetrahydro-2*H*-pyran-2''-yloxy)propyl]-1',3'-dithian-2'-yl}propan-2-ol (*S,S*)-(59) werden in 500 mL Ethanol gelöst, mit 68.5 g einer Suspension aus 50 % Raney-Nickel in Wasser versetzt und eine Stunde zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen auf 20 °C wird über Celite filtriert und der Filterkuchen dreimal mit je 60 mL Ethanol nachgespült¹⁴⁸. Das Filtrat wird am Rotationsverdampfer eingeeengt, anschließend mit 200 mL Diethylether versetzt und der entstandene weiße Niederschlag durch Zugabe von 100 mL entionisiertem Wasser aufgelöst. Die wässrige Phase wird abgetrennt und dreimal mit je 50 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert, und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt.

Man erhält 1.6 g (7.39 mmol, 89 %) eines farblosen Öls.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 1.10 (d, 3H, J = 6.4 Hz, 1-H); 1.18 (d, 3H, J = 6.1 Hz, 7-H); 1.35-1.60 (m, 10H, 3'-H_a, 4'-H_a, 5'-H, 3-H bis 5-H); 1.65-1.75 (m, 2H, 3'-H_b und OH); 1.78-1.92 (m, 1H, 4'-H_b); 3.43-3.54 (m, 1H, 6-H_a); 3.68-3.84 (m, 2H, 2-H und 6-H); 3.85-3.95 (m, 1H, 6'-H_b); 4.60-4.75 (m, 1H, 2'-H).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 19.3 (q, 7-C); 20.24 (t, 4'-C); 22.04 (t, 4-C); 23.72 (q, 1-C); 25.72 (t, 5'-C); 31.35 (t, 3'-C); 36.59 (t, 3-C); 39.22 (t, 5-C); 63.04 (d, 6'-C); 68.06 (d, 2-C); 68.10 (d, 6-C); 98.88 (d, 1C, 2'-C).

MS (70 eV): m/z [%] = 115 (16); 101 (7); 97 (35); 86 (5); 85 (100); 81 (6); 69 (5); 67 (13); 57 (18); 56 (15); 55 (61); 53 (5); 45 (50); 44 (8); 43 (33); 42 (15); 41 (38); 39 (14).

Synthese von (2*R*,6*S*)-6-(Tetrahydro-2*H*-pyran-2-yloxy)heptan-2-ol (*R,S*)-(60)

Die Synthese verläuft analog der Darstellung von (*S,S*)-(60) ausgehend von 3.51 g (10.9 mmol) (*R*)-1-{2'-[(*S*)-2''-(Tetrahydro-2*H*-pyran-2''-yloxy)propyl]-1',3'-dithian-2'-yl}-propan-2-ol (*R,S*)-(59) in 800 mL Ethanol und 120 g einer Suspension aus 50 % Raney-Nickel in Wasser.

Man erhält 2.11 g (9.75 mmol, 89 %) eines farblosen Öls.

Die spektroskopischen Daten sind identisch mit denen von (*S,S*)-(60).

Synthese von 2-[(2*S*,6*S*)-6-(Benzyloxy)heptan-2-yloxy]tetrahydro-2*H*-pyran (*S,S*)-(61)

55 mg einer 60 %igen Suspension von Natriumhydrid in Paraffin (entsprechend 33 mg, 1.38 mmol) werden in einer Argonatmosphäre dreimal mit je 5 mL Petrolether paraffinfrei gewaschen und anschließend in 10 mL absolutiertem THF suspendiert. Es wird auf 0 °C gekühlt, 200 mg (0.92 mmol) (2*S*,6*S*)-6-(Tetrahydro-2*H*-pyran-2-yloxy)heptan-2-ol (*S,S*)-(60) zugesetzt und 2 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend werden 16.5 mg (0.042 mmol) Tetra-*N*-butylammoniumiodid und 400 mg (1.38 mmol, 0.28 mL) Benzylbromid zugegen. Die Eiskühlung wird entfernt und die Lösung 12 Stunden bei 20 °C gerührt¹⁴⁴. Die Reaktionslösung wird mit 40 mL einer eisgekühlten Ammoniumchloridlösung hydrolysiert und mit 30 mL Petrolether verdünnt. Die Phasen werden getrennt, und die wässrige Phase wird viermal mit je 40 mL eines Gemisches aus 20 % Ethylacetat in Petrolether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und im Vakuum eingeeengt. Das Rohprodukt wird

säulenchromatographisch über Kieselgel mit einer Mischung aus 5 % Ethylacetat in Petrolether fraktioniert.

Man erhält 127 mg (0.41 mmol, 45 %) eines farblosen Öls.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 1.10 (d, 3H, J = 6.4 Hz, 1-H); 1.22 (d, 3H, J = 6.4 Hz, 7-H); 1.35-1.75 (m, 12H, 3-H bis 5-H und 3'-H bis 5'-H); 3.45-3.55 (m, 2H, 6'-H_a und 6-H); 3.75-3.85 (m, 1H, 2-H); 3.85-3.95 (m, 1H, 6'-H_b); 4.45 (d, 1H, J = 11.7 Hz, OCH_a-Ph); 4.57 (d, 1H, J = 11.7 Hz, OCH_b-Ph); 4.60-4.65 (m, 1H, 2'-H); 7.27-7.35 (m, 5H, H_{Ph}).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 19.79 (q, 7-C); 20.26 / 21.91 / 25.72 / 31.36 / 36.76 / 39.45 (t, 3-C bis 5-C und 3'-C bis 5'-C); 23.6 (q, 1-C); 63.01 (d, 6'-C); 68.18 (d, 2-C); 70.50 (t, CH₂-Ph); 71.14 (d, 6-C); 98.87 (d, 1C, 2'-C); 127.56 (s) / 127.83 (d, 2C) / 128.47 (d, 2C) / 139.18 (s) (C_{Ar}).

MS (70 eV): m/z [%] = 115 (7); 113 (6); 92 (7); 91 (100); 85 (43); 67 (8); 65 (12); 57 (8); 56 (10); 55 (24); 45 (8); 44 (5); 43 (14); 42 (6); 41 (25); 39 (10).

2-[(2*S*,6*R*)-6-(Benzyloxy)heptan-2-yloxy]tetrahydro-2*H*-pyran (*S*,*R*)-(61)

Die Synthese verläuft analog der Darstellung von (*S*,*S*)-(61) ausgehend von 4.02 g (18.6 mmol) (2*R*,6*S*)-6-(Tetrahydro-2*H*-pyran-2-yloxy)heptan-2-ol (*R*,*S*)-(60) in 60 mL absolutiertem Tetrahydrofuran, 1.43 g einer 60%igen Suspension aus Natriumhydrid in Paraffin (entsprechend 854 mg, 35.8 mmol), 6.37 g (37.2 mmol, 4.43 mL) Benzylbromid und 266 mg (0.66 mmol) Tetra-*N*-butylammoniumiodid. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel mit einer Mischung aus 10 % Ethylacetat in Petrolether fraktioniert.

Man erhält 5.05 g (16.5 mmol, 89 %) einer farblosen Flüssigkeit.

Die spektroskopischen Daten sind identisch mit denen von (*S*,*S*)-(61).

Synthese von (2*S*,6*S*)-6-Benzoyloxyheptan-2-ol (*S,S*)-(62)

635 mg (2.07 mmol) 2-[(2*S*,6*S*)-6-(Benzoyloxy)hept-2-yloxy]tetrahydro-2*H*-pyran (*S,S*)-(61) und 37.3 mg (0.21 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat werden in 100 mL Methanol 30 min bei 60 °C gerührt. Anschließend werden 345 mg (4.14 mmol) Natriumhydrogencarbonat hinzugefügt und weitere 15 min gerührt. Die Reaktionslösung wird im Vakuum eingengt und der Rückstand mit 60 mL entionisiertem Wasser, 30 mL Ethylacetat und 30 mL Petrolether versetzt. Die wässrige Phase wird abgetrennt und viermal mit je 100 mL einer Mischung aus 50 % Ethylacetat in Petrolether extrahiert. Die organischen Phasen werden vereinigt, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und im Vakuum eingengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel mit einer Mischung aus 15 % Ethylacetat in Petrolether fraktioniert.

Man erhält 357 mg (1.61 mmol, 78 %) eines farblosen Öls.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 1.19 (d, 3H, J = 6.4 Hz, 1-H); 1.22 (d, 3H, J = 6.1 Hz, 7-H); 1.39-1.65 (m, 7H, 3-H bis 5-H und OH); 3.57-3.47 (m, 1H, 6-H); 3.74-3.84 (m, 1H, 2-H); 4.45 (d, 1H, J = 11.7 Hz, OCH_a-Ph); 4.58 (d, 1H, J = 11.7 Hz, OCH_b-Ph); 7.25-7.37 (m, 5H, H_{Ph}).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 19.75 (q, 7-C); 21.91 (d, 4-C); 23.61 (q, 1-C); 36.75 (t, 5-C); 68.17 (d, 2-C); 70.50 (t, CH₂-Ph); 74.91 (d, 6-C); 127.56 (s) / 127.84 (d, 2C); 128.46 (d, 2C) / 139.17 (s, C_{Ar}).

MS (70 eV): m/z [%] = 108 (5); 107 (20); 96 (5); 92 (9); 91 (100); 79 (6); 77 (7); 65 (14); 55 (10); 45 (28); 43 (14); 42 (5); 41 (10); 39 (9).

Synthese von (2*S*,6*R*)-6-Benzoyloxyheptan-2-ol (*S,R*)-(62)

Die Synthese erfolgt analog der Darstellung von (*S,S*)-(62) ausgehend von 5.05 g (16.5 mmol) 2-[(2*S*,6*R*)-6-(Benzoyloxy)hept-2-yloxy]tetrahydro-2*H*-pyran (*S,R*)-(61) in 400 mL Methanol, 1.52 g (8.25 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat und 3.44 g (41.3 mmol) Natriumhydrogencarbonat.

Man erhält 3.68 g (16.5 mmol, 100 %) Rohprodukt, das ohne weitere Reinigung in der nächsten Reaktion eingesetzt wird.

Die spektroskopischen Daten sind identisch mit denen von (*S,S*)-(62).

Synthese von (*2S,6S*)-6-Benzyloxyheptan-2-yl-acetat (*S,S*)-(63)

348 mg (1.32 mmol) (*2S,6S*)-6-Benzyloxyheptan-2-ol (*S,S*)-(62) werden in einer Argonatmosphäre in 5 mL absolutiertem Pyridin vorgelegt und auf 0 °C gekühlt. Nach Hinzufügen einer Spatelspitze *N,N*-4-Dimethylaminopyridin werden langsam 1.34 g (13.2 mmol, 1.32 mL) Acetanhydrid zugetropft. Das Kältebad wird entfernt und zwei Stunden bei 20 °C gerührt. Zur Aufarbeitung wird mit 50 mL einer eisgekühlten gesättigten Natriumhydrogencarbonatlösung hydrolysiert, die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit je 50 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit je 50 mL einer gesättigten Kupfersulfatlösung sowie einmal mit 50 mL entionisiertem Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Es wird vom Trockenmittel abfiltriert und das Filtrat im Vakuum eingeengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel mit einer Mischung aus 5 % Ethylacetat in Petrolether fraktioniert.

Man erhält 378 mg (1.43 mmol, > 100 %) einer farblosen Flüssigkeit.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 1.18 (d, 3H, J = 6.4 Hz, 7-H); 1.23 (d, 3H, J = 6.4 Hz, 1-H); 1.41-1.65 (m, 6H, 3-H bis 5-H); 2.02 (s, 3H, COCH₃); 3.46-3.55 (m, 1H, 6-H); 4.44 (d, 1H, J = 11.7 Hz, OCH_a-Ph); 4.57 (d, 1H, J = 11.7 Hz, OCH_b-Ph); 4.85-4.94 (m, 1H, 2-H); 7.24-7.37 (m, 5H, H_{Ph}).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 19.72 (q, 7-C); 20.09 (q, 1-C); 21.51 (t, 4-C); 21.54 (q, COCH₃); 36.05 (t, 5-C); 36.57 (t, 3-C); 70.46 (t, CH₂-Ph); 71.06 (d, 2-C); 74.71 (d, 6-C); 127.56 (s) / 127.77 (d, 2C) / 128.45 (d, 2C) / 139.17 (s, C_{Ar}); 170.92 (CO) .

MS (70 eV): m/z [%] = 108 (5); 107 (16); 104 (6); 98 (7); 92 (9); 91 (100); 77 (5); 65 (11); 55 (10); 43 (54); 41 (10); 39 (6).

Synthese von (2*S*,6*R*)-6-Benzoyloxyheptan-2-yl-acetat (*S*,*R*)-(63)

Die Synthese verläuft analog der Darstellung von (*S*,*S*)-(63) ausgehend von 1.80 g (8.10 mmol) (2*S*,6*R*)-6-Benzoyloxyheptan-2-ol (*S*,*R*)-(62) in 40 mL absolutiertem Pyridin, einer Spatelspitze *N,N*-4-Dimethylaminopyridin und 8.30 g (81 mmol, 7.65 mL) Acetanhydrid. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel mit einer Mischung aus 20 % Ethylacetat in Petrolether fraktioniert.

Man erhält 2.04 g (7.72 mmol, 95 %) einer farblosen Flüssigkeit.

Die spektroskopischen Daten sind identisch mit denen von (*S*,*S*)-(63).

Synthese von (2*S*,6*R*)-6-Benzoyloxyheptan-2-yl-butyrat (*S*,*R*)-(63A)

Eine Lösung aus 1.80 g (8.10 mmol) (2*S*,6*R*)-6-Benzoyloxyheptan-2-ol (*S*,*R*)-(62) und einer Spatelspitze *N,N*-4-Dimethylaminopyridin in 40 mL absolutiertem Pyridin wird auf 0 °C gekühlt und es werden langsam 12.8 g (81 mmol, 13.5 mL) Buttersäureanhydrid hinzugegeben. Das Kältebad wird entfernt und die Lösung noch 2 Stunden bei 20 °C gerührt. Zur Aufarbeitung wird mit 200 mL einer eisgekühlten gesättigten Natriumhydrogencarbonatlösung hydrolysiert und mit 150 mL Diethylether verdünnt. Die Phasen werden getrennt, und die wässrige Phase wird dreimal mit je 200 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und im Vakuum eingedunstet. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel mit einer Mischung aus 20 % Ethylacetat in Petrolether fraktioniert.

Man erhält 2.29 g (7.84 mmol, 97 %) einer farblosen Flüssigkeit.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0.94 (t, 3H, J = 7.3 Hz, 4'-H); 1.18 (d, 3H, J = 6.1 Hz, 7-H); 1.19 (d, 3H, J = 6.3 Hz, 1-H); 1.30-1.60 (m, 6H, 3-H bis 5-H); 1.60-1.70 (m, 2H, 3'-H); 2.25 (s, 2H, J = 7.3 Hz, 2'-H); 3.47-3.53 (m, 1H, 6-H); 4.44 (d, 1H, J = 11.7 Hz, OCH_a-Ph); 4.56 (d, 1H, J = 12 Hz, OCH_b-Ph); 4.87-4.94 (m, 1H, 2-H); 7.24-7.36 (m, 5H, H_{Ph}).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 13.79 (q, 4'-C); 18.70 (t, 3'-C); 19.71 (q, 1-C); 20.16 (q, 7-C); 21.56 (t, 4-C); 36.09 (t, 5-C); 36.57 (t, 3-C); 36.75 (t, 2'-C); 70.44 (t, CH₂-Ph); 70.71 (d, 2-C); 74.72 (d, 6-C); 127.53 (s) / 127.77 (d, 2C) / 128.44 (d, 2C) / 139.15 (s, C_{Ar}); 173.51 (CO).

MS (70 eV): m/z [%] = 108 (6); 107 (17); 104 (7); 98 (5); 97 (6); 92 (11); 91 (100); 89 (19); 71 (21); 69 (5); 65 (8); 56 (6); 55 (11); 43 (26); 42 (5); 41 (13); 39 (5).

Synthese von (2*S*,6*S*)-6-Acetoxyheptan-2-ol (*S,S*)-(64)

378 mg (1.43 mmol) (2*S*,6*S*)-6-Benzoyloxyheptan-2-yl-acetat (*S,S*)-(63) werden in 15 mL absolutiertem Ethanol gelöst und 6 Spatelspitzen Katalysator (10 % Palladium auf Aktivkohle) hinzugefügt. Die Suspension wird 14 Stunden bei einem Wasserstoffdruck von 12 bar hydriert. Es wird über Kieselgel vom Katalysator abfiltriert, mit wenig Ethylacetat nach gewaschen und das Filtrat im Vakuum eingeeengt.

Man erhält 251 mg (1.44 mmol, 100 %) eines farblosen Öls.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 1.19 (d, 3H, J = 6.1 Hz, 7-H); 1.22 (d, 3H, J = 6.4 Hz, 1-H); 1.40-1.56 (m, 7H, 3-H bis 5-H und OH); 2.03 (s, 3H, COCH₃); 3.75-3.84 (m, 1H, 6-H); 4.86-4.96 (m, 1H, 2-H).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 19.98 (q, 7-C); 21.4 (q, COCH₃); 21.61 (t, 4-C); 23.56 (q, 1-C); 35.88 (t, 3-C); 39.0 (t, 5-C); 67.91 (d, 2-C); 70.87 (d, 6-C); 170.86 (CO).

MS (70 eV): m/z [%] = 99 (8); 96 (5); 87 (7); 81 (21); 71 (9); 70 (20); 61 (34); 58 (6); 57 (11); 55 (26); 45 (33); 44 (12); 43 (100); 42 (27); 41 (17); 40 (15); 39 (7).

Synthese von (2*R*,6*S*)-6-Acetoxyheptan-2-ol (*R,S*)-(64)

Die Synthese verläuft analog der Darstellung von (*S,S*)-(64) ausgehend von 2.04 g (7.72 mmol) (2*S*,6*R*)-6-Benzoyloxyheptan-2-yl-acetat (*S,R*)-(63) in 50 mL absolutiertem Ethanol und 5 Spatelspitzen Katalysator (10 % Palladium auf Aktivkohle). Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel mit Ethylacetat als Eluent filtriert.

Man erhält 1.28 g (7.35 mmol, 95 %) einer farblosen Flüssigkeit.

Die spektroskopischen Daten sind identisch mit denen von (*S,S*)-(64).

Synthese von (2*R*,6*S*)-6-Butyroxheptan-2-ol (*R,S*)-(64A)

Die Synthese verläuft analog der Darstellung von (*S,S*)-(64) ausgehend von 2.29 g (7.84 mmol) (2*S*,6*R*)-6-Benzoyloxyheptan-2-yl-butytrat (*S,R*)-(63A) in 50 mL absolutiertem Ethanol und 5 Spatelspitzen Katalysator (10 % Palladium auf Aktivkohle). Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel mit Ethylacetat als Eluent filtriert.

Man erhält 1.57 g (7.76 mmol, 99 %) einer farblosen Flüssigkeit.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0.94 (t, 3H, J = 7.4 Hz, 4'-H); 1.19 (d, 3H, J = 6.1 Hz, 7-H); 1.22 (d, 3H, J = 6.4 Hz, 1-H); 1.26-1.35 (m, 2H, 4-H); 1.40-1.59 (m, 5H, 3-H und 5-H und OH); 1.62-1.70 (m, 2H, 3'-H); 2.34 (t, 2H, J = 7.4 Hz, 2'-H); 3.74-3.81 (m, 1H, 6-H); 4.83-4.95 (m, 1H, 2H).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 13.76 (q, 4'-C); 18.65 (t, 3'-C); 20.11 (q, 7-C); 20.21 (q, 1-C); 21.37 (t, 4-C); 35.69 (t, 5-C); 35.78 (t, 3-C); 36.81 (t, 2'-C); 70.40 (d, 6-C); 70.01 (d, 2-C); 172.99 (CO).

MS (70 eV): m/z [%] = 140 (11); 115 (15); 113 (9); 100 (7); 99 (13); 97 (41); 96 (49); 89 (18); 81 (28); 72 (8); 71 (100); 55 (31); 54 (6); 43 (63); 42 (10); 41 (19).

Synthese von (2*R*,6*R*)-6-Butyroxuheptan-2-ol (*R,R*)-(64A)

Die Synthese verläuft analog der Darstellung von (*S,R*)-(63A) ausgehend von 2 g (15.1 mmol) (2*R*,6*R*)-Heptan-2,6-diol (*R,R*)-(66) in 15 mL absolutiertem Pyridin, einer Spatelspitze *N,N*-4-Dimethylaminopyridin und 2.15 g (13.6 mmol, 2.24 mL) Buttersäureanhydrid. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel mit einer Mischung aus 10 % Diethylether in Pentan fraktioniert.

Man erhält 1.4 g (6.91 mmol, 46 %) einer farblosen Flüssigkeit.

Die spektroskopischen Daten sind identisch mit denen von (*S,R*)-(64A).

Synthese von (2*S*,6*S*)-6-Acetoxy-2-butyroxuheptan (*S,S*)-(55)

Die Synthese verläuft analog der Darstellung von (*S,S*)-(63A) ausgehend von 251 mg (1.44 mmol) (2*S*,6*S*)-6-Acetoxyheptan-2-ol (*S,S*)-(64) in 5 mL absolutiertem Pyridin, einer Spatelspitze *N,N*-4-Dimethylaminopyridin und 2.28 g (14.4 mmol, 2.38 mL) Buttersäureanhydrid. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel mit einer Mischung aus 5 % Ethylacetat in Petrolether fraktioniert.

Man erhält 337 mg (1.38 mmol, 96 %) einer farblosen Flüssigkeit.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0.94 (t, 3H, J = 7.4 Hz, 4'-H); 1.20 (d, 6H, J = 6.1 Hz, 1-H und 7-H); 1.28-1.37 (m, 2H, 4-H); 1.42-1.63 (m, 4H, 3-H und 5-H); 1.63-1.71 (m, 2H, 3'-H); 2.03 (s, 3H, COCH₃); 2.35 (t, 2H, J = 7.4 Hz, 2'-H); 4.83-4.95 (m, 2H, 2-H und 6-H).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 13.79 (q, 4'-C); 18.7 (t, 3'-C); 20.05 (q, 7-C); 20.24 (q, 1-C); 21.4 (t, 4-C); 21.49 (q, COCH₃); 35.75 (t, 5-C); 35.81 (t, 3-C); 36.74 (t, 2'-C); 70.51 (d, 6-C); 70.88 (d, 2-C); 170.95 (COCH₃); 173.53 (C₃H₇CO).

MS (70 eV): m/z [%] = 99 (7); 97 (16); 96 (22); 89 (7); 81 (20); 71 (68); 55 (24); 54 (5); 43 (100); 41 (18); 39 (5).

Synthese von (2*R*,6*S*)-6-Acetoxy-2-butyroxyheptan (*R,S*)-(55)

Die Synthese verläuft analog der Darstellung von (*S,S*)-(63A) ausgehend von 1.28 g (7.35 mmol) (2*R*,6*S*)-6-Acetoxyheptan-2-ol (*R,S*)-(64) in 10 mL absolutiertem Pyridin, einer Spatelspitze *N,N*-4-Dimethylaminopyridin und 3.49 g (22.1 mmol, 3.62 mL) Buttersäureanhydrid. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel mit einer Mischung aus 10 % Ethylacetat in Petrolether fraktioniert.

Man erhält 1.72 g (7.06 mmol, 96 %) einer farblosen Flüssigkeit.

Die spektroskopischen Daten sind identisch mit denen von (*S,S*)-(55).

Synthese von (2*S*,6*R*)-6-Acetoxy-2-butyroxyheptan (*S,R*)-(55)

Die Synthese verläuft analog der Darstellung von (*S,S*)-(63) ausgehend von 1.57 g (7.76 mmol) (2*R*,6*S*)-6-Butyroxyheptan-2-ol (*R,S*)-(64A) in 10 mL absolutiertem Pyridin, einer Spatelspitze *N,N*-4-Dimethylaminopyridin und 2.38 g (23.3 mmol, 2.21 mL) Acetanhydrid. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel mit einer Mischung aus 10 % Ethylacetat in Petrolether fraktioniert.

Man erhält 1.71 g (7 mmol, 90 %) einer farblosen Flüssigkeit.

Die spektroskopischen Daten sind identisch mit denen von (*S,S*)-(55).

Synthese von (2*R*,6*R*)-6-Acetoxy-2-butyroxyheptan (*R,R*)-(55)

Die Synthese verläuft analog der Darstellung von (*S,S*)-(63) ausgehend von 1.40 g (6.91 mmol) (2*R*,6*R*)-6-Butyroxyheptan-2-ol (*R,R*)-(64A) in 15 mL absolutiertem Pyridin, einer Spatelspitze *N,N*-4-Dimethylaminopyridin und 5.61 g (55.3 mmol, 5.23 mL) Acetanhydrid. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel mit einer Mischung aus 5 % Diethylether in Pentan fraktioniert.

Man erhält 1.32 g (5.41 mmol, 78 %) einer farblosen Flüssigkeit.

Die spektroskopischen Daten sind identisch mit denen von (*S,S*)-(55).

Synthese von (2*S*,6*S*)-Heptan-2,6-diol (*S,S*)-(66)

Die Synthese erfolgt analog der Darstellung von (*S,S*)-(62) ausgehend von 1.6 g (7.4 mmol) (2*S*,6*S*)-6-(Tetrahydro-2*H*-pyran-2-yloxy)heptan-2-ol (*S,S*)-(60) in 130 mL Methanol, 140 mg (0.74 mmol) (8.25 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat und 1.37 g (16.3 mmol) Natriumhydrogencarbonat. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel mit einer Mischung aus 50 % Ethylacetat in Petrolether fraktioniert.

Man erhält 174 mg (1.32 mmol, 18 %) eines farblosen Öls.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 1.19 (d, 6H, *J* = 6,1 Hz, 1-H und 7-H); 1.35-1.57 (m, 6H, 3-H bis 5-H); 1.81 (br.s, 2H, OH); 3.76-3.86 (m, 2H, 2-H und 6-H).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 21.20 (t, 4-C); 23.66 (q, 2C, 1-C und 7-C); 39.21 (t, 2C, 3-C und 5-C); 68.18 (d, 2C, 2-C und 6-C).

MS (70 eV): *m/z* [%] = 81 (11); 71 (5); 70 (18); 58 (5); 57 (12); 55 (20); 45 (100); 43 (42); 42 (31); 41 (20); 39 (16).

Synthese von (2*R*,6*S*)-Heptan-2,6-diol (*R,S*)-(66)

Die Synthese erfolgt analog der Darstellung von (*S,S*)-(62) ausgehend von 2 g (9.20 mmol) (2*R*,6*S*)-6-(Tetrahydro-2*H*-pyran-2-yloxy)heptan-2-ol (*R,S*)-(60) in 160 mL Methanol, 540 mg (3 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat und 1.54 g (18 mmol) Natriumhydrogencarbonat. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel mit einer Mischung aus 50 % Ethylacetat in Petrolether fraktioniert.

Man erhält 910 mg (6.88 mmol, 75 %) eines farblosen Öls.

Die spektroskopischen Daten sind identisch mit denen von (*S,S*)-**(66)**.

Synthese von (*2S,6S*)-2,6-Dibutyroxyheptan (*S,S*)-**(65)**

Die Synthese verläuft analog der Darstellung von (*S,S*)-**(63A)** ausgehend von 174 mg (1.32 mmol) (*2S,6S*)-Heptan-2,6-diol (*S,S*)-**(66)** in 5 mL absolutiertem Pyridin, einer Spatelspitze *N,N*-4-Dimethylaminopyridin und 2.86 g (18.2 mmol, 3 mL) Buttersäureanhydrid. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel mit einer Mischung aus 5 % Ethylacetat in Petrolether fraktioniert.

Man erhält 288 mg (1.06 mmol, 82 %) einer farblosen Flüssigkeit.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0.93 (t, 6H, J = 7.6 Hz, 4'-H und 4''-H); 1.18 (d, 6H, J = 6.4 Hz, 1-H und 7-H); 1.27-1.37 (m, 2H, 4-H); 1.41-1.51 (m, 2H, 5-H_a und 3-H_a); 1.53-1.65 (m, 2H, 5-H_b und 3-H_b); 1.59-1.69 (m, 4H, 3'-H und 3''-H); 2.24 (t, 4H, J = 7.12 Hz, 2'-H und 2''-H); 4.84-4.94 (m, 2H, 2-H und 6-H).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 13.77 (q, 2C, 4'C und 4''-C); 18.68 (t, 2C, 3'-C und 3''-C); 20.11 (q, 2C, 1-C und 7-C); 21.38 (1C, 4-C); 35.79 (t, 2C, 3-C und 5-C); 36.72 (t, 2C, 2'-C und 2''-C); 70.49 (d, 2C, 2-C und 6-C); 173.46 (s, 2C, 2 x CO).

MS (70 eV): m/z [%] = 140 (5); 115 (7); 97 (16); 96 (18); 89 (10); 81 (17); 71 (100); 55 (32); 45 (6); 44 (6); 43 (80); 42 (18); 41 (43); 40 (11); 39 (14).

Synthese von (*2R,6S*)-2,6-Dibutyroxyheptan (*R,S*)-**(65)**

Die Synthese verläuft analog der Darstellung von (*S,S*)-**(63A)** ausgehend von 910 mg (6.88 mmol) (*2R,6S*)-Heptan-2,6-diol (*R,S*)-**(66)** in 30 mL absolutiertem Pyridin, einer Spatelspitze *N,N*-4-Dimethylaminopyridin und 14.4 g (95.4 mmol, 15 mL) Buttersäureanhydrid. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel mit einer Mischung aus 5 % Ethylacetat in Petrolether fraktioniert.

Man erhält 1.59 g (5.84 mmol, 85 %) einer farblosen Flüssigkeit.

Die spektroskopischen Daten sind identisch mit denen von (*S,S*)-(65).

Synthese von (*2R,6R*)-2,6-Dibutyroxyheptan (*R,R*)-(65)

Die Synthese verläuft analog der Darstellung von (*S,S*)-(63A) ausgehend von 1 g (7.56 mmol) (*2R,6R*)-Heptan-2,6-diol (*R,R*)-(66) (Fluka) in 15 mL absolutiertem Pyridin, einer Spatelspitze *N,N*-4-Dimethylaminopyridin und 12 g (75.6 mmol, 12.5 mL) Buttersäureanhydrid. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel mit einer Mischung aus 5 % Ethylacetat in Petrolether fraktioniert.

Man erhält 1.77 g (6.5 mmol, 96 %) einer farblosen Flüssigkeit.

Die spektroskopischen Daten sind identisch mit denen von (*S,S*)-(65).

Synthese von (*2S*)-Heptan-2-ol (*S*)-(68)

Aus 7 g (51.1 mmol, 5.49 mL) 1-Brombutan (67) und 1.5 g (62.4 mmol) gemörserten Magnesiumspänen in 60 mL absolutiertem THF wird bei 60 °C eine Grignardlösung hergestellt. Diese wird langsam zu einer auf -78 °C gekühlten Suspension aus 1.48 g (25.5 mmol, 1.79 mL) (*S*)-Propylenoxid und 4.85 g (25.5 mmol) Kupfer-(I)-Iodid in 50 mL absolutiertem THF getropft⁵⁰. Nach beendeter Zugabe wird noch 15 min bei -78 °C gerührt, die Reaktionslösung anschließend auf 20 °C erwärmt und eine weitere Stunde bei dieser Temperatur gerührt. Zur Aufarbeitung wird mit 200 mL einer gesättigten Ammoniumchloridlösung hydrolysiert und die wässrige Phase viermal mit je 100 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und im Vakuum eingeeengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel mit einer Mischung aus 10 % Ethylacetat in Petrolether fraktioniert.

Man erhält 2.2 g (18.9 mmol, 74 %) einer farblosen Flüssigkeit.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0.68 (t, 3H, J = 6.9 Hz, 7-H); 0.89 (d, 3H, J = 6.1 Hz, 1-H); 1.05-1.32 (m, 8H, 3-H bis 6-H); 1.62 (br.s, 1H, OH); 3.53-3.64 (m, 1H, 2-H).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 14.13 (q, 7-C); 23.52 (q, 1-C); 22.74 / 25.56 / 31.96 / 39.41 (t, 3-C bis 6-C); 68.23 (d, 2-C).

MS (70 eV): m/z [%] = 98 (5); 83 (11); 70 (7); 57 (5); 56 (7); 55 (19); 45 (100); 44 (11); 43 (13); 42 (5); 41 (12); 39 (5).

Synthese von (2*R*)-Heptan-2-ol (*R*)-(68)

Die Synthese erfolgt analog der Darstellung von (*S*)-(68) ausgehend von 6 g (43.8 mmol, 4.71 mL) 1-Brombutan (67) und 1.3 g (53.5 mmol) Magnesiumspänen in 50 mL absolutiertem THF sowie 1.27 g (21.9 mmol, 1.53 mL) (*R*)-Propylenoxid und 4.16 g (21.9 mmol) Kupfer(I)-Iodid in 40 mL absolutiertem THF. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel mit einer Mischung aus 15 % Ethylacetat in Petrolether fraktioniert.

Man erhält 2.2 g (18.9 mmol, 74 %) einer farblosen Flüssigkeit.

Die spektroskopischen Daten sind identisch mit denen von (*S*)-(68).

Synthese von (2*S*)-2-Acetoxyheptan (*S*)-(69)

Die Synthese verläuft analog der Darstellung von (*S,S*)-(63) ausgehend von 818 mg (7.04 mmol) (2*S*)-Heptan-2-ol (*S*)-(68) in 15 mL absolutiertem Pyridin, einer Spatelspitze *N,N*-4-Dimethylaminopyridin und 7.19 g (70.4 mmol, 6.71 mL) Acetanhydrid. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel mit einer Mischung aus 5 % Diethylether in Pentan fraktioniert.

Man erhält 1.11 g (7.01 mmol, 99 %) einer farblosen Flüssigkeit. Das Lösungsmittel wird aufgrund der Flüchtigkeit des Produktes nicht bis zur Trockene eingeeengt.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0.89 (t, 3H, J = 6.9 Hz, 7-H); 1.20 (d, 3H, J = 6.4 Hz, 1-H); 1.23-1.35 (m, 8H, 3-H bis 6-H); 2.02 (s, 3H, COCH₃); 4.84-4.94 (m, 1H, 2-H).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 14.48 (q, 7-C); 19.12 (q, 1-C); 21.74 (q, COCH₃); 26.22 / 28.08 / 32.01 / 36.50 (t, 3-C bis 6-C); 71.47 (d, 2-C); 171.32 (s, CH₃CO).

MS (70 eV): m/z [%] = 90 (6); 89 (45); 88 (34); 73 (27); 70 (40); 61 (39); 60 (7); 45 (37); 44 (10); 43 (100).

Synthese von (2*R*)-2-Acetoxyheptan (*R*)-(69)

Die Synthese verläuft analog der Darstellung von (*S,S*)-(63) ausgehend von 1.0 g (8.6 mmol) (2*R*)-Heptan-2-ol (*R*)-(68) in 15 mL absolutiertem Pyridin, einer Spatelspitze *N,N*-4-Dimethylaminopyridin und 1.7 g (17.2 mmol, 1.62 mL) Acetanhydrid. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel mit einer Mischung aus 20 % Diethylether in Pentan fraktioniert.

Man erhält 321 mg (2.03 mmol, 24 %) einer farblosen Flüssigkeit.

Die spektroskopischen Daten sind identisch mit denen von (*S*)-(69).

Synthese von (2*S*)-2-Butyroxheptan (*S*)-(70)

Die Synthese verläuft analog der Darstellung von (*S,S*)-(63A) ausgehend von 1.1 g (9.47 mmol) (2*S*)-Heptan-2-ol (*S*)-(68) in 15 mL absolutiertem Pyridin, einer Spatelspitze *N,N*-4-Dimethylaminopyridin und 2.72 g (17.2 mmol, 2.91 mL) Buttersäureanhydrid. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel mit einer Mischung aus 5 % Ethylacetat in Petrolether fraktioniert.

Man erhält 1.05 g (5.64 mmol, 60 %) einer farblosen Flüssigkeit.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0.86 (t, 3H, J = 7.1 Hz, 7-H); 0.94 (t, 3H, J = 7.4 Hz, 4'-H); 1.19 (d, 3H, J = 6.4 Hz, 1-H); 1.22-1.55 (m, 8H, 3-H bis 6-H); 1.59-1.70 (m, 2H, 3'-H); 2.24 (t, 2H, J = 7.4 Hz, 2'-H); 4.85-4.95 (m, 1H, 2-H).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 13.79 (q, 4'-C); 14.12 (q, 7-C); 18.71 (t, 3'-C); 20.16 (q, 1-C); 22.68 (t, 6-C); 25.21 (t, 5-C); 31.76 (t, 4-C); 36.06 (t, 3-C); 36.79 (t, 2'-C); 70.87 (d, 2-C); 173.54 (s, C₃H₇CO).

MS (70 eV): m/z [%] = 115 (15); 98 (15); 89 (10); 88 (6); 71 (100); 70 (12); 69 (10); 57 (29); 56 (20); 55 (16); 43 (55); 42 (14); 41 (43); 39 (13).

Synthese von (2*R*)-2-Butyroxuheptan (*R*)-(70)

Die Synthese verläuft analog der Darstellung von (*S,S*)-(63A) ausgehend von 1.0 g (8.6 mmol) (2*R*)-Heptan-2-ol (*R*)-(68) in 15 mL absolutiertem Pyridin, einer Spatelspitze *N,N*-4-Dimethylaminopyridin und 2.7 g (17.2 mmol, 2.83 mL) Buttersäureanhydrid. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel mit einer Mischung aus 5 % Ethylacetat in Petrolether fraktioniert.

Man erhält 1.48 g (7.94 mmol, 92 %) einer farblosen Flüssigkeit.

Die spektroskopischen Daten sind identisch mit denen von (*S*)-(70).

10.3.3 *Mayetiola destructor*

Synthese von Tetrahydro-2-(oct-7-inyloxy)-2*H*-pyran (**77**)

7.2 g (75.5 mmol) Lithiumacetylid-Ethylendiaminkomplex werden in 125 mL Dimethylsulfoxid suspendiert und eine Lösung aus 10 g (37.7 mmol) 2-(6-Bromhexyloxy)tetrahydro-2*H*-pyran (**76**) in 25 mL Dimethylsulfoxid langsam zugetropft¹⁴⁹. Es wird 18 Stunden bei 20 °C gerührt, anschließend mit 250 mL entionisiertem Wasser hydrolysiert und dreimal mit je 300 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und im Vakuum eingeeengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel mit einer Mischung aus 3 % Ethylacetat in Petrolether fraktioniert.

Man erhält 5.29 g (25.2 mmol, 67 %) einer farblosen Flüssigkeit.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 1.30-1.64 (m, 14H, 2'-H bis 5'-H und 3-H bis 5-H); 1.90 (t, 1H, J = 2.8 Hz, 8'-H); 2.16 (dt, 2H, J = 7.1 Hz / 2.8 Hz, 7'-H); 3.36 (dt, 1H, J = 9.7 Hz / 6.6 Hz, 1'-H_a); 3.44-3.50 (m, 1H, 6-H_a); 3.71 (dt, 1H, J = 9.7 Hz / 6.9 Hz, 1'-H_b); 3.81-3.88 (m, 1H, 6-H_b); 4.53-4.57 (m, 1H, 2-H).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 18.49 (t, 6'-C); 19.83 / 25.65 / 25.91 / 28.59 / 28.71 / 29.76 / 30.92 (t, 2'-C bis 5'-C und 3-C bis 5-C); 62.48 (t, 6-C); 67.67 (t, 1'-C); 68.25 (d, 8'-C); 84.80 (s, 7'-C); 99.01 (d, 2-C).

MS (70 eV): m/z [%] = 101 (22); 86 (6); 85 (100); 81 (11); 79 (10); 69 (8); 68 (6); 67 (39); 65 (5); 57 (15); 56 (26); 55 (30); 54 (6); 53 (14); 51 (5); 44 (6); 43 (20); 42 (9); 41 (64); 40 (15); 39 (41).

Synthese von 2-(Dec-7-inyloxy)tetrahydro-2*H*-pyran (**78**)

Eine Lösung aus 5.29 g (25.2 mmol) Tetrahydro-2-(oct-7-inyloxy)-2*H*-pyran (**77**) in 125 mL absolutiertem Tetrahydrofuran wird auf -78 °C gekühlt und tropfenweise mit 15.7 mL *n*-Butyllithium (1.6 Mol in *n*-Hexan, entsprechend 25.2 mmol *n*-Butyllithium) versetzt. Nach beendeter Zugabe wird noch 30 min gerührt, auf 20 °C erwärmt und anschließend 3.92 g (25.2 mmol, 2.02 mL) Iodethan zugetropft¹⁵⁰. Die Reaktionslösung wird 28 Stunden am Rückfluss erhitzt. Zur Aufarbeitung wird auf 20 °C abgekühlt, mit 200 mL einer gesättigten Ammoniumchloridlösung hydrolysiert und mit 100 mL Petrolether verdünnt. Die wässrige Phase wird viermal mit je 120 mL einer Mischung aus 20 % Ethylacetat in Petrolether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und im Vakuum eingengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel mit einer Mischung aus 3 % Ethylacetat in Petrolether fraktioniert.

Man erhält 4.76 g (20 mmol, 80 %) einer farblosen Flüssigkeit.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 1.08 (t, 3H, J = 7.4 Hz, 10'-H); 1.30-1.85 (m, 14H, 2'-H bis 5'-H und 3-H bis 5-H); 2.28-2.37 (m, 4H, 6'-H und 9'-H); 3.53-3.60 (m, 1H, 1'-H_a); 3.64-3.71 (m, 1H, 6-H_a); 3.87-3.95 (m, 1H, 1'-H_b); 4.01-4.09 (m, 1H, 6-H_b); 4.74-4.77 (m, 1H, 2-H).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 12.38 (t, 9'-C); 14.35 (q, 10'-C); 18.66 (t, 6'-C); 19.65 / 25.50 / 25.79 / 28.66 / 29.07 / 29.64 / 30.76 (t, 2'-C bis 5'-C und 3-C bis 5-C); 62.28 (t, 6-C); 67.41 (t, 1'-C); 79.43 (d, 8'-C); 81.62 (s, 7'-C); 98.81 (d, 2-C).

MS (70 eV): m/z [%] = 101 (17); 95 (26); 93 (7); 86 (5); 85 (100); 81 (20); 79 (17); 77 (6); 69 (10); 68 (9); 67 (34); 65 (7); 57 (13); 56 (12); 55 (26); 53 (8); 43 (11); 42 (5); 41 (53); 39 (14).

Synthese von Dec-7-in-1-ol (**79**)

4.76 g (20 mmol) 2-(Dec-7-inyloxy)tetrahydro-2*H*-pyran (**78**) und 1.5 g (8.1 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat werden in 300 mL Methanol 30 min bei 60 °C gerührt. Anschließend werden 3.35 g (40.2 mmol) Natriumhydrogencarbonat hinzugefügt und weitere 15 min gerührt. Die Reaktionslösung wird im Vakuum eingengt und der Rückstand mit

200 mL entionisiertem Wasser, 100 mL Ethylacetat und 100 mL Petrolether versetzt. Die wässrige Phase wird abgetrennt und viermal mit je 100 mL einer Mischung aus 50 % Ethylacetat in Petrolether extrahiert. Die organischen Phasen werden vereinigt, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und im Vakuum eingengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel mit einer Mischung aus 20 % Ethylacetat in Petrolether fraktioniert.

Man erhält 3.06 g (19.8 mmol, 99 %) eines farblosen Öls.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 1.08 (t, 3H, J = 7.4 Hz, 10-H); 1.30-1.60 (m, 9H, 2-H bis 5-H und OH); 2.08-2.16 (m, 4H, 6-H und 9-H); 3.61 (t, 2H, J = 6.6 Hz, 1-H).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 12.38 (t, 9-C); 14.35 (q, 10-C); 18.63 (t, 6-C); 25.25 / 28.56 / 29.02 / 32.64 (t, 2-C bis 5-C); 62.93 (t, 1-C); 79.36 (d, 8-C); 81.72 (s, 7-C).

MS (70 eV): m/z [%] = 107 (6); 95 (7); 93 (15); 91 (11); 83 (7); 82 (58); 81 (20); 80 (10); 79 (60); 77 (15); 71 (5); 70 (5); 69 (18); 68 (53); 67 (100); 66 (9); 65 (14); 57 (10); 56 (5); 55 (34); 54 (10); 53 (24); 52 (6); 51 (8); 43 (16); 42 (8); 41 (80); 40 (10); 39 (34).

Synthese von (7Z)-Dec-7-en-1-ol (Z)-(80)

Eine Lösung aus 3.06 g (19.8 mmol) Dec-7-in-1-ol (79) in 200 mL *n*-Hexan wird mit 1 g Lindlar-Katalysator und 1.64 g (12.6 mmol, 1.5 mL) frisch destilliertem Chinolin versetzt. Die Suspension wird 3 Stunden bei 20 °C und 1 bar Wasserstoffdruck hydriert¹⁵¹. Anschließend wird über Kieselgel vom Katalysator abfiltriert und mit kleinen Portionen *n*-Hexan nach gewaschen. Das Filtrat wird eingengt und der Rückstand säulenchromatographisch über Kieselgel mit einer Mischung aus 10 % Ethylacetat in Petrolether fraktioniert.

Man erhält 2.02 g (13 mmol, 65 %) eines farblosen Öls.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0.89 (t, 3H, J = 7.4 Hz, 10-H); 1.24-1.38 (m, 6H, 3-H bis 5-H); 1.46-1.57 (m, 3H, 2-H und OH); 1.88-2.04 (m, 4H, 6-H und 9-H); 3.58 (t, 2H, J = 6.6 Hz, 1-H); 5.19-5.44 (m, 2H, 7-H und 8-H).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 14.36 (q, 10-C); 20.49 / 25.62 / 26.99 / 29.02 / 29.69 (t, 3-C bis 6-C und 9-C); 32.76 (t, 2-C); 63.02 (t, 1-C); 129.13 / 131.65 (d, 7-C und 8-C).

MS (70 eV): m/z [%] = 110 (5); 109 (10); 96 (13); 95 (24); 83 (7); 82 (46); 81 (37); 79 (6); 70 (5); 69 (25); 68 (52); 67 (100); 57 (16); 56 (12); 55 (59); 54 (34); 53 (13); 44 (5); 43 (17); 42 (15); 41 (99); 39 (24).

Synthese von (3Z)-10-Bromdec-3-en (Z)-(81)

Eine Lösung aus 3.41 g (13 mmol) Triphenylphosphin in 60 mL absolutiertem Dichlormethan wird in einer Argonatmosphäre auf 0 °C gekühlt. Es werden 2.08 g (13 mmol, 0.67 mL) Brom zugetropft, bis eine leichte Gelbfärbung bestehen bleibt. Nach Zugabe eines weiteren Kristalls Triphenylphosphin entfärbt sich die Suspension und es wird langsam eine Lösung aus 2.02 g (13 mmol) (Z)-Dec-7-en-1-ol (Z)-(80) in 20 mL absolutiertem Dichlormethan zugetropft. Die Eiskühlung wird entfernt und 3 Stunden bei 20 °C gerührt¹⁴⁶. Zur Aufarbeitung werden 150 mL einer gesättigten Natriumhydrogencarbonatlösung zugesetzt und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wird viermal mit je 100 mL einer Mischung aus 5 % Ethylacetat in Petrolether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und im Vakuum eingeeengt. Der Rückstand wird in 50 mL Petrolether aufgenommen und auf 0 °C gekühlt. Das kristalline Triphenylphosphinoxid wird abfiltriert und mit wenig gekühltem Petrolether gewaschen. Das Filtrat wird anschließend erneut im Vakuum eingeeengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel mit einer Mischung aus 1 % Ethylacetat in Petrolether fraktioniert.

Man erhält 2.17 g (9.88 mmol, 76 %) einer farblosen Flüssigkeit.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0.93 (t, 3H, J = 7.6 Hz, 1-H); 1.23-1.46 (m, 6H, 6-H bis 8-H); 1.79-1.88 (m, 2H, 9-H); 1.92-2.08 (m, 4H, 2-H und 5-H); 3.39 (t, 2H, J = 6.9 Hz, 10-H); 5.25-5.40 (m, 2H, 3-H und 4-H).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 14.37 (q, 1-C); 20.51 / 26.93 / 28.06 / 28.53 / 29.51 / 32.8 / 33.95 (t, 5-C bis 10-C und 2-C); 128.97 / 131.78 (d, 4-C und 3-C).

MS (70 eV): m/z [%] = 164 (5); 162 (5); 150 (12); 148 (13); 137 (7); 135 (8); 109 (9); 97 (30); 96 (5), 95 (11); 84 (8); 83 (45); 82 (12); 81 (14); 70 (15); 69 (76); 68 (14); 67 (38); 65 (5); 57 (9); 56 (29); 55 (84); 54 (21); 53 (19); 43 (17); 42 (25); 41 (100); 39 (45).

Synthese von (2*S*,10*Z*)-Tridec-10-en-2-ol (*S,Z*)-(**82**)

Aus 2.01 g (9.17 mmol) (3*Z*)-10-Bromdec-3-en (*Z*)-(**81**) und 671 mg (27.5 mmol) gemörserten Magnesiumspänen in 50 mL absolutiertem THF wird bei 60 °C eine Grignardlösung hergestellt. Diese wird langsam zu einer auf -78 °C gekühlten Suspension aus 532 mg (9.17 mmol, 0.64 mL) (*S*)-Propylenoxid und 178 mg (0.92 mmol) Kupfer-(I)-Iodid in 20 mL absolutiertem THF getropft. Die Kühlung wird entfernt und die Reaktionslösung eine Stunde bei 20 °C gerührt⁵⁰. Zur Aufarbeitung wird mit 100 mL einer gesättigten Ammoniumchloridlösung hydrolysiert und mit 50 mL Ethylacetat verdünnt. Die Phasen werden getrennt, und die wässrige Phase wird noch viermal mit einer Mischung aus 50 % Petrolether in Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und im Vakuum eingeeengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel mit einer Mischung aus 50 % Petrolether in Ethylacetat fraktioniert.

Man erhält 1.42 g (7.15 mmol, 78 %) eines farblosen Öls.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0.93 (t, 3H, J = 7.6 Hz, 13-H); 1.16 (d, 3H, J = 6.1 Hz, 1-H); 1.25-1.45 (m, 13H, 3-H bis 8-H und OH); 1.96-2.05 (m, 4H, 9-H und 12-H); 3.77 (sext., 1H, J = 6.1 Hz, 2-H); 5.26-5.37 (m, 2H, 10-H und 11-H).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 14.37 (q, 13-C); 23.47 (q, 1-H); 20.49 / 25.75 / 27.06 / 29.19 / 29.48 / 29.60 / 29.73 (t, 4-C bis 9-C und 12-C); 39.36 (t, 3-C); 68.16 (d, 2-C); 129.27 / 131.54 (d, 10-C und 11-C).

MS (70 eV): m/z [%] = 138 (6); 124 (7); 123 (6); 110 (13); 109 (16); 97 (8); 96 (34), 95 (39); 83 (17); 82 (76); 81 (58); 79 (6); 71 (11); 70 (9); 69 (45); 68 (75); 67 (72); 57 (14); 56 (17); 55 (74); 54 (31); 53 (13); 45 (100); 43 (33); 42 (17); 41 (95); 39 (21).

Synthese von (2*S*,10*Z*)-2-Acetoxytridec-10-en (*S*,*Z*)-(**74**)

1.34 g (5.57 mmol) (2*S*,10*Z*)-Tridec-10-en-2-ol (*S*,*Z*)-(**82**) werden in einer Argonatmosphäre in 10 mL absolutiertem Pyridin vorgelegt und auf 0 °C gekühlt. Nach Hinzufügen einer Spatelspitze *N,N*-4-Dimethylaminopyridin werden langsam 5.67 g (55.7 mmol, 5.23 mL) Acetanhydrid zugetropft. Das Kältebad wird entfernt und zwei Stunden bei 20 °C gerührt. Zur Aufarbeitung wird mit 100 mL einer eisgekühlten Natriumhydrogencarbonatlösung hydrolysiert und mit 100 mL Diethylether verdünnt. Die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige Phase fünfmal mit je 50 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden dreimal mit je 50 mL einer gesättigten Kupfersulfatlösung sowie zweimal mit je 50 mL entionisiertem Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Es wird vom Trockenmittel abfiltriert und das Filtrat im Vakuum eingeeengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel mit einer Mischung aus 5 % Ethylacetat in Petrolether fraktioniert. Reste von Pyridin werden im Ölpumpenvakuum entfernt.

Man erhält 1.29 g (5.35 mmol, 96 %) einer farblosen Flüssigkeit.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0.93 (t, 3H, J = 7.4 Hz, 13-H); 1.16 (d, 3H, J = 6.1 Hz, 1-H); 1.20-1.60 (m, 12H, 3-H bis 8-H); 1.90-1.98 (m, 4H, 9-H und 12-H); 2.0 (s, 3H, COCH₃); 4.86 (sext., 1H, J = 6.1 Hz, 2-H); 5.29-5.48 (m, 2H, 10-H und 11-H).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 13.98 (q, 13-C); 19.94 (q, 1-C); 21.36 (q, COCH₃); 25.38 / 25.58 / 29.04 / 29.37 / 29.39 / 29.59 / 32.51 / 35.92 (t, 3-C bis 9-C und 12-C); 71.06 (d, 2-C); 129.30 / 131.91 (d, 10-C und 11-C); 170.76 (s, CO).

MS (70 eV): m/z [%] = 152 (5); 110 (20); 109 (7); 96 (14); 95 (13); 87 (6); 82 (22); 81 (30.6); 69 (13); 68 (58); 67 (39); 56 (6); 55 (43); 54 (18); 53 (9); 43 (100); 41 (31); 40 (5); 39 (15).

Synthese von (2*S*,10*E*)-Tridec-10-en-2-ol (*S,E*)-(82)

500 mg (2.08 mmol) (2*S*,10*E*)-2-Acetoxytridec-10-en (*S,E*)-(74) werden in 5 mL Methanol gelöst und tropfenweise mit einer Lösung aus 562 mg (10.4 mmol) Natriummethanolat in 10 mL Methanol versetzt. Es wird 5 Stunden bei 20 °C gerührt, anschließend 20 mL entionisiertes Wasser hinzu gegeben und die wässrige Phase dreimal mit je 50 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit je 50 mL einer gesättigten Ammoniumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Das Filtrat wird im Vakuum eingeeengt und der Rückstand säulenchromatographisch über Kieselgel mit einer Mischung aus 10 % Ethylacetat in Petrolether fraktioniert.

Man erhält 396 mg (2.0 mmol, 96 %) eines farblosen Öls.

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = 0.96 (t, 3H, J = 7.6 Hz, 13-H); 1.03 (d, 3H, J = 6.3 Hz, 1-H); 1.12 (br.s, 1H, OH); 1.20-1.40 (m, 12H, 3-H bis 8-H); 1.96-2.08 (m, 4H, 9-H und 12-H); 3.5-3.59 (m, 1H, 2-H); 5.41-5.52 (m, 2H, 10-H und 11-H).

¹³C-NMR (101 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = 14.51 (q, 13-C); 24.05 (q, 1-C); 26.31 / 26.44 / 29.60 / 30.00 / 30.13 (2C) / 33.09 / 39.81 (t, 3-C bis 9-C und 12-C); 67.76 (d, 2-C); 129.74 / 132.24 (d, 10-C und 11-C).

MS (70 eV): m/z [%] = 180 (6); 138 (9); 124 (9); 123 (7); 110 (16); 109 (20); 97 (9); 96 (40); 95 (50); 83 (21); 82 (96); 81 (67); 79 (6); 71 (10); 70 (10); 69 (51); 68 (100); 67 (73); 57 (12); 56 (15); 55 (66); 54 (27); 53 (10); 45 (75); 43 (25); 42 (13); 41 (80); 39 (15).

Synthese von (2*S*)-Hept-6-en-2-ol (*S*)-(85)

Die Darstellung erfolgt analog der Synthese von (*S,Z*)-(82) ausgehend von 10 g (74.1 mmol, 7.25 mL) 4-Brombut-1-en (45) und 2.71 g (111 mmol) Magnesiumspänen in 100 mL absolutiertem THF sowie 4.3 g (74.1 mmol, 5.23 mL) (*S*)-Propylenoxid und 1.41 g (7.41 mmol) Kupfer(I)-Iodid in 50 mL absolutiertem THF.

Man erhält 8.46 g (74.1 mmol, 100 %) einer farblosen Flüssigkeit, die ohne weitere Reinigung in der nächsten Reaktion eingesetzt wird.

MS (70 eV): m/z [%] = 96 (8); 81 (54); 79 (6); 71 (27); 70 (6); 58 (10); 57 (15); 56 (7); 55 (41); 54 (62); 53 (8); 45 (100); 44 (7); 43 (31); 42 (25); 41 (32); 40 (9); 39 (30).

Synthese von 2-[(*S*)-Hept-6'-en-2'-yloxy]tetrahydro-2*H*-pyran (*S*)-(86)

1.80 g (9.92 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat und 8.46 g (74.1 mmol) (2*S*)-Hept-6-en-2-ol (*S*)-(85) werden in 70 mL absolutiertem Dichlormethan vorgelegt und auf -10 °C gekühlt. Anschließend werden langsam 9.67 g (115 mmol, 9.75 mL) 3,4-Dihydro-2*H*-pyran zugetropft und dabei eine Temperatur von 0 °C nicht überschritten. Es wird 24 Stunden bei 4 °C gerührt. Zur Aufarbeitung wird mit 250 mL einer gesättigten Natriumhydrogencarbonatlösung hydrolysiert und mit 200 mL Petrolether verdünnt. Die wässrige Phase wird viermal mit je 200 mL einer Mischung aus 20 % Ethylacetat in Petrolether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und im Vakuum eingengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel mit einer Mischung aus 3 % Ethylacetat in Petrolether gereinigt.

Man erhält 8.09 g (40.8 mmol, 55 %) einer farblosen Flüssigkeit.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 1.30 (d, 3H, J = 6.35 Hz, 1'-H); 1.45-1.70 (m, 8H, 3'-H, 4'-H, 3-H_a, 4-H_a und 5-H); 1.70-1.95 (m, 1H, 3-H_b); 1.85-1.95 (m, 1H, 4-H_b); 2.08-2.20 (m, 2H, 5'-H); 3.52-3.61 (m, 1H, 6-H_a); 3.75-3.90 (m, 1H, 2'-H); 3.92-4.30 (m, 1H, 6-H_b); 4.68-4.80 (m, 1H, 2-H).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 19.87 (t, 4-C); 21.70 (q, 1'-C); 25.32 (t, 4'-C); 25.72 (t, 5-C); 31.36 (t, 3-C); 37.12 (t, 3'-C); 62.95 (t, 6-C); 71.04 (d, 2'-C); 98.79 (d, 2-C); 114.50 (t, 7'-C); 139.08 (d, 6'-C).

MS (70 eV): m/z [%] = 101 (18); 96 (20); 86 (5); 85 (100); 84 (5); 81 (7); 67 (12); 57 (10); 56 (25); 55 (52); 54 (9); 45 (5); 43 (14); 41 (29); 39 (12).

Synthese von (5*S*)-(Tetrahydro-2*H*-pyran-5-yloxy)hexan-1-ol (*S*)-(87)

8.09 g (40.8 mmol) 2-[(*S*)-Hept-6'-en-2'-yloxy]tetrahydro-2*H*-pyran (*S*)-(86) werden in 130 mL einer Lösung aus 50 % Dichlormethan in Methanol gelöst und auf -80 °C gekühlt. Bei dieser Temperatur wird siebzig Minuten Ozon eingeleitet, bis sich die Lösung hellbläulich verfärbt. Anschließend wird weitere zehn Minuten mit Sauerstoff gespült, 3.11 g (81.6 mmol) Natriumborhydrid hinzugegeben und 12 Stunden bei 20 °C gerührt^{152,153}. Zur Aufarbeitung wird mit 100 mL entionisiertem Wasser hydrolysiert, die wässrige Phase abgetrennt und diese neunmal mit je 50 mL Ethylacetat extrahiert. Die organischen Phasen werden vereinigt, über Magnesiumsulfat getrocknet und anschließend filtriert. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel mit einer Mischung aus 20 % Ethylacetat in Petrolether fraktioniert.

Man erhält 5.11 g (25.3 mmol, 66 %) eines farblosen Öls.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 1.20 (d, 3H, J = 6.11 Hz, 6-H); 1.35-1.65 (m, 11H, 2-H bis 4-H, 3'-H_a, 4'-H_a, 5'-H und OH); 1.65-1.75 (m, 1H, 3'-H_b); 1.75-1.90 (m, 1H, 4'-H_b); 3.45-3.55 (m, 1H, 6'-H_a); 3.65 (t, 2H, J = 6.35 Hz, 1-H); 3.70-3.80 (m, 1H, 5-H); 3.80-3.95 (m, 1H, 6'-H_b); 4.55-4.77 (m, 1H, 2'-H).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 20.10 (t, 4'-C); 21.97 (q, 6-C); 25.88 (t, 3-C); 25.91 (t, 5'-C); 31.16 (t, 2-C); 31.61 (t, 3'-C); 39.45 (t, 4-C); 62.78 (t, 6'-C); 67.90 (t, 1-C); 68.39 (d, 5-C); 99.32 (d, 2'-C).

MS (70 eV): m/z [%] = 101 (45); 86 (5); 85 (100); 84 (10); 83 (51); 67 (14); 57 (12); 56 (15); 55 (39); 45 (7); 43 (16); 42 (9); 41 (28); 39 (9).

Synthese von 2-[(2'*S*)-6'-Bromohexan-2'-yloxy]tetrahydro-2*H*-pyran (*S*)-(88)

7.29 g (27.8 mmol) Triphenylphosphin und 1.89 g (27.8 mmol) Imidazol werden in einer Mischung aus 120 mL absolutem Diethylether und 40 mL absolutem Acetonitril gelöst und auf 0 °C gekühlt. Anschließend werden langsam 4.44 g (27.78 mmol, 1.34 mL) Brom bis zur Bildung einer gelben Suspension hinzugegeben. Es wird zwei Stunden bei 20 °C gerührt, anschließend mit einer Lösung aus 5.11 g (25.3 mmol) (5*S*)-(Tetrahydro-2*H*-pyran-5-yloxy)hexan-1-ol (*S*)-(87) in 15 mL absolutem Diethylether versetzt und zwölf Stunden gerührt. Zur Aufarbeitung wird mit 150 mL entionisiertem Wasser hydrolysiert und die wässrige Phase sechsmal mit je 120 mL Diethylether extrahiert. Die organischen Phasen werden vereinigt, mit 200 mL einer gesättigten Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und anschließend filtriert. Das Filtrat wird im Vakuum eingedunstet. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel mit einer Mischung aus 4 % Ethylacetat in Petrolether fraktioniert.

Man erhält 5.07 g (19.1 mmol, 75 %) einer farblosen Flüssigkeit.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 1.23 (d, 3H, J = 6.1 Hz, 1'-H); 1.40-1.60 (m, 8H, 3-H_a, 4-H_a, 5-H, 3'-H und 4'-H); 1.65-1.75 (m, 1H, 3-H_b); 1.78-1.95 (m, 3H, 4-H_b und 5'-H); 3.42 (t, 2H, J = 6.87, 6'-H); 3.45-3.54 (m, 1H, 6-H_a); 3.70-3.85 (m, 1H, 2'-H); 3.85-3.95 (m, 1H, 6-H_b); 4.58-4.72 (m, 1H, 2-H).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 20.25 (t, 4-C); 21.98 (q, 1'-C); 24.83 (t, 4'-C); 25.94 (t, 5-C); 31.60 (t, 5'-C); 31.64 (t, 3-C); 34.18 (t, 6'-C); 36.01 (t, 3'-C); 63.04 (t, 6-C); 71.23 (d, 2'-C); 99.20 (d, 2-C).

MS (70 eV): m/z [%] = 165 (12); 163 (12); 129 (8); 101 (20); 86 (6); 85 (100); 84 (5); 83 (33); 67 (8); 57 (11); 56 (31); 55 (30); 45 (6); 43 (14); 41 (23); 39 (6).

Synthese von (2*E*,4*E*)-Acetoxyhepta-2,4-dien (*E,E*)-(90)

Die Synthese verläuft analog der Darstellung von (*S,Z*)-(74) ausgehend von 4.40 g (39.2 mmol, 5.0 mL) (2*E*,4*E*)-Hepta-2,4-dien-1-ol (*E,E*)-(89) in 50 mL absolutiertem Pyridin, einer Spatelspitze *N,N*-4-Dimethylaminopyridin und 19.9 g (196 mmol, 18.5 mL) Acetanhydrid. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel mit einer Mischung aus 10 % Ethylacetat in Petrolether fraktioniert.

Man erhält 5.44 g (35.3 mmol, 90 %) einer farblosen Flüssigkeit.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 1.01 (t, 3H, J = 7.6 Hz, 7-H); 2.05 (s, 3H, COCH₃); 2.08-2.15 (m, 2H, 6-H); 4.57 (d, 2H, J = 6.6 Hz, 1-H); 5.64 (dt, 1H, J = 13.87 Hz / 6.62 Hz, 5-H); 5.80 (dt, 1H, J = 13.56 Hz / 6.62 Hz, 2-H); 6.04 (dd, 1H, J = 15.14 Hz / 10.72 Hz, 3-H); 6.62 (dd, 1H, J = 15.13 Hz / 10.37 Hz, 4-H).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 13.71 (q, 7-C); 21.36 (q, COCH₃); 26.01 (t, 6-C); 65.36 (t, 1-C); 124.27 (d, 2-C); 128.47 (d, 5-C); 135.47 (d, 3-C); 138.65 (d, 4-C); 171.21 (s, CO).

MS (70 eV): m/z [%] = 154 (7); 95 (6); 94 (5); 83 (5); 79 (21); 77 (8); 67 (9); 65 (5); 55 (16); 53 (7); 51 (5); 43 (100); 41 (16); 39 (18).

Synthese von [(2'*S*,8'*E*,10'*E*)-Trideca-8',10'-dien-2'-yloxy]tetrahydro-2*H*-pyran (*S,E,E*)-(91)

Aus 2.93 g (14.8 mmol) 2-[(2'*S*)-6'-Bromohex-2'-yloxy]tetrahydro-2*H*-pyran (*S*)-(88) in 40 mL absolutiertem Tetrahydrofuran und 440 mg (18.1 mmol) gemörserten Magnesiumspänen wird bei 60 °C eine Grignardlösung hergestellt. Diese wird zu einer auf -16 °C gekühlten Lösung bestehend aus 1.52 g (9.87 mmol) (2*E*,4*E*)-Acetoxyhepta-2,4-dien (*E,E*)-(90) und 3.95 mL (3.96 mmol) einer Lithiumtetrachlorocupratlösung (0.1 M in Tetrahydrofuran) in 20 mL absolutiertem Tetrahydrofuran so zugetropft, dass die Temperatur nahezu konstant bleibt. Es wird vier Stunden bei 0 °C gerührt und die Reaktion durch Hydrolyse mit 60 mL einer gesättigten Ammoniumchloridlösung beendet¹⁵⁴. Die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige Phase fünfmal mit je 40 mL Diethylether extrahiert.

Die organischen Phasen werden vereinigt, mit 200 mL einer gesättigten Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Das Filtrat wird im Vakuum eingengt. Das Rohprodukt wird zunächst säulenchromatographisch über mit 10 % Silbernitrat imprägniertem Kieselgel mit einer Mischung aus 2 % Ethylacetat in Petrolether vorfraktioniert und anschließend bei 10 Torr und 117 °C destilliert.

Man erhält 1.40 g (4.99 mmol, 51 %) einer farblosen Flüssigkeit.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 1.00 (t, 3H, J = 7.27 Hz, 13'-H); 1.20 (d, 3H, J = 6.27 Hz, 1'-H); 1.25-1.45 (m, 6H, 4'-H bis 6'-H); 1.45-1.65 (m, 6H, 3-H_a, 4-H_a, 5-H und 3'-H); 1.65-1.75 (m, 1H, 3-H_b); 1.75-1.90 (m, 1H, 4-H_b); 2.00-2.13 (m, 4H, 7'-H und 12'-H); 3.45-3.52 (m, 1H, 6-H_a); 3.65-3.81 (m, 1H, 2'-H); 3.85-3.95 (m, 1H, 6-H_b); 4.60-4.75 (m, 1H, 2-H); 5.50-5.70 (m, 2H, 8'-H und 11'-H); 5.95-6.0 (m, 1H, 9'-H); 6.0-6.05 (m, 1H, 10'-H).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 14.03 (q, 13'-C); 20.15 (t, 4-C); 21.96 (q, 1'-C); 25.71 (t, 12'-C); 25.97 (t, 5-C); 26.11 (t, 6'-C); 29.67 (t, 4'-C); 29.78 (t, 5'-C); 31.65 (t, 3-C); 32.94 (t, 7'-C); 36.85 (t, 3'-C); 62.82 (t, 6-C); 71.51 (d, 2'-C); 99.01 (d, 2-C); 129.80 (d, 9'-C); 130.80 (d, 10'-C); 132.79 (d, 8'-C); 134.31 (d, 11'-C).

MS (70 eV): m/z [%] = 109 (13); 101 (5); 97 (5); 96 (13); 95 (32); 93 (7); 86 (8); 85 (100); 83 (5); 82 (8); 81 (11); 79 (13); 69 (7); 67 (30); 57 (9); 56 (7); 55 (16); 43 (10); 41 (19).

Synthese von (2*S*,8*E*,10*E*)-Trideca-8,10-dien-2-ol (*S,E,E*)-(92)

Die Synthese erfolgt analog der Darstellung von (79) ausgehend von 1.40 g (4.99 mmol) [(2'*S*,8'*E*,10'*E*)-Trideca-8',10'-dien-2'-yloxy]tetrahydro-2*H*-pyran (*S,E,E*)-(91) in 100 mL Methanol, 290 mg (1.56 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat und 835 mg (10.0 mmol) Natriumhydrogencarbonat. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel mit einer Mischung aus 20 % Ethylacetat in Petrolether fraktioniert.

Man erhält 900 mg (4.59 mmol, 92 %) eines farblosen Öls.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 1.00 (t, 3H, J = 7.52 Hz, 13-H); 1.18 (d, 3H, J = 6.02 Hz, 1-H); 1.29-1.50 (m, 9H, 3-H bis 6-H und OH); 2.02-2.14 (m, 4H, 7-H und 12-H); 3.74-3.84 (m, 1H, 2-H); 5.50-5.68 (m, 2H, 8-H und 11-H); 5.95-6.0 (m, 1H, 9-H); 6.0-6.05 (m, 1H, 10-H).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 14.02 (q, 13-C); 23.90 (q, 1-C); 25.55 / 26.01 / 29.55 / 29.76 / 32.89 (t, 4-C bis 7-C und 12-C); 39.69 (t, 3-C); 68.53 (d, 2-C); 129.76 (d, 9-C); 130.84 (d, 10-C); 132.63 (d, 8-C); 134.35 (d, 11-C).

MS (70 eV): m/z [%] = 149 (5); 135 (5); 125 (8); 121 (8); 110 (6); 109 (8); 108 (11); 107 (16); 97 (11); 96 (49); 95 (52); 94 (11); 93 (37); 91 (13); 83 (11); 82 (49); 81 (56); 80 (22); 79 (77); 78 (8); 77 (17); 71 (14); 69 (10); 68 (16); 67 (100); 66 (10); 65 (7); 57 (5); 55 (37); 54 (10); 53 (11); 45 (36); 43 (21); 41 (35); 39 (12).

Synthese von (2*S*,8*E*,10*E*)-2-Acetoxytrideca-8,10-dien (*S*,*E*,*E*)-(84)

Die Synthese verläuft analog der Darstellung von (*S*,*Z*)-(74) ausgehend von 900 mg (4.59 mmol) (2*S*,8*E*,10*E*)-Trideca-8,10-dien-2-ol (*S*,*E*,*E*)-(92) in 10 mL absolutiertem Pyridin, einer Spatelspitze *N,N*-4-Dimethylaminopyridin und 1.29 g (12.8 mmol, 1.20 mL) Acetanhydrid. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel mit einer Mischung aus 3 % Ethylacetat in Petrolether fraktioniert.

Man erhält 960 mg (4.03 mmol, 88 %) einer farblosen Flüssigkeit.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0.99 (t, 3H, J = 7.38 Hz, 13-H); 1.20 (d, 3H, J = 6.36 Hz, 1-H); 1.25-1.40 (m, 6H, 4-H bis 6-H); 1.43-1.51 (m, 1H, 3-H_a); 1.52-1.62 (m, 1H, 3-H_b); 2.02 (s, 3H, COCH₃); 2.02-2.12 (m, 4H, 7-H und 12-H); 4.84-4.93 (m, 1H, 2-H); 5.50-5.68 (m, 2H, 8-H und 11-H); 5.95-5.99 (m, 1H, 9-H); 6.00-6.04 (m, 1H, 10-H).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 14.01 (q, 13-C); 20.33 (q, 1-C); 21.75 (q, COCH₃); 25.64 / 25.95 / 29.36 / 29.67 / 32.84 (t, 4-C bis 7-C und 12-C); 36.25 (t, 3-C); 71.40 (d, 2-C); 129.75 (d, 9-C); 130.87 (d, 10-C); 132.53 (d, 8-C); 134.35 (d, 11-C); 171.14 (s, CO).

MS (70 eV): m/z [%] = 178 (8); 149 (8); 135 (6); 121 (8); 110 (14); 109 (9); 108 (14); 107 (15); 97 (6); 96 (43); 95 (44); 94 (16); 93 (33); 91 (11); 87 (7); 83 (6); 82 (33); 81 (41); 80 (19); 79 (66); 78 (7); 77 (15); 69 (6); 68 (12); 67 (74); 66 (9); 65 (7); 55 (32); 54 (7); 53 (11); 43 (100); 42 (6); 41 (37); 39 (13).

Synthese von 5-Brompentan-1-ol (**94**)

Eine Suspension aus 2.37 g (62.4 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 300 mL absolutiertem Diethylether wird unter Argon auf 0 °C gekühlt. Nun werden langsam 10 g (47.8 mmol) 1-Acetoxy-5-brompentan (**93**) hinzugegeben, die Eiskühlung wird entfernt und das Reaktionsgemisch zwei Stunden bei 40 °C am Rückfluss erhitzt. Nach beendeter Reaktion wird auf 0 °C gekühlt und langsam, unter starkem Rühren mit 9.72 mL Natronlauge (2 mol/L) versetzt. Das entstandene Aluminat wird abfiltriert und der Filterkuchen mehrfach mit Diethylether nachgespült. Das Filtrat wird zweimal mit je 150 mL einer gesättigten Ammoniumchloridlösung und 150 mL einer gesättigten Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und im Vakuum eingedunstet. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel mit einer Mischung aus 50 % Ethylacetat in Petrolether fraktioniert.

Man erhält 7.26 g (43.5 mmol, 91 %) eines farblosen Öls.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 1.41 (br.s, 1H OH); 1.50-1.65 (m, 4H, 2-H und 3-H); 1.85-1.95 (m, 2H, 4-H); 3.43 (t, 2H, J = 6.87 Hz, 5-H); 3.67 (t, 2H, J = 6.11 Hz, 1-H).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 24.47 (t, 3-C); 31.82 (t, 2-C); 32.53 (t, 4-C); 33.67 (t, 5-C); 62.64 (t, 1-C).

MS (70 eV): m/z [%] = 137 (5); 135 (6); 70 (5); 69 (100); 68 (13); 67 (9); 57 (8); 56 (7); 55 (19); 42 (5); 41 (25); 39 (8).

Synthese von 5-Bromopentyloxy-(*tert*-butyl)dimethylsilan (**95**)

5.70 g (34.1 mmol) 5-Bromopentan-1-ol (**94**) und 6.18 g (90.9 mmol) Imidazol werden in 50 mL absolutiertem Dimethylformamid vorgelegt und auf 0 °C gekühlt. Nach Zugabe von 6.84 g (45.5 mmol) *tert*-Butyldimethylsilylchlorid wird noch drei Stunden gerührt, auf 20 °C erwärmt und weitere zwei Stunden gerührt¹⁵⁵. Zur Aufarbeitung wird mit 200 mL einer gesättigten Natriumhydrogencarbonatlösung hydrolysiert, die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase viermal mit je 150 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und im Vakuum eingengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel mit einer Mischung aus 5 % Ethylacetat in Petrolether fraktioniert.

Man erhält 7.24 g (25.7 mmol, 75 %) einer farblosen Flüssigkeit.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0.0 (s, 6H, Si(CH₃)₂); 0.85 (s, 9H, SiC(CH₃)₃); 1.39-1.55 (m, 4H, 2-H und 3-H); 1.79-1.88 (m, 2H, 4-H); 3.36 (t, 2H, J = 6.87 Hz, 5-H); 3.57 (t, 2H, J = 6.11 Hz, 1-H).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = -5.14 (q, 2C, Si(CH₃)₂); 24.75 (t, 3-C); 26.12 (q, 3C, SiC(CH₃)₃); 32.07 (t, 2-C); 32.78 (t, 4-C); 33.95 (t, 5-C); 63.01 (t, 1-C).

MS (70 eV): m/z [%] = 169 (40); 167 (41); 139 (40); 137 (42); 115 (6); 101 (10); 99 (7); 89 (10); 88 (5); 85 (6); 75 (44); 73 (27); 70 (11); 69 (100); 61 (5); 59 (13); 58 (9); 57 (16); 55 (5); 47 (6); 45 (9); 43 (7); 41 (45); 39 (9).

Synthese von (5-*tert*-Butyldimethylsilyloxypropyl)triphenylphosphoniumbromid (**96**)

7.18 g (23.6 mmol) 5-Bromopentyloxy-(*tert*-butyl)dimethylsilan (**95**) werden in 50 mL Acetonitril vorgelegt, mit 13.4 g (51.1 mmol) Triphenylphosphin sowie 813 mg (7.70 mmol) Natriumcarbonat versetzt und 24 Stunden zum Sieden erhitzt¹⁵⁶. Die Suspension wird im Vakuum eingengt und der Rückstand in 50 mL Dichlormethan aufgenommen. Die ölige Lösung wird säulenchromatographisch über Kieselgel filtriert. Dabei wird zuerst das nicht

umgesetzte Edukt mit Dichlormethan und anschließend das Wittigsalz mit einer Mischung aus 50 % Methanol in Dichlormethan eluiert.

Man erhält 11.0 g (20.2 mmol, 79 %) eines dickflüssigen Öls.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0.0 (s, 6H, Si(CH₃)₂); 0.85 (s, 9H, SiC(CH₃)₃); 1.50-1.75 (m, 8H, 2-H bis 5-H); 3.60 (t, 2H, J = 6.1 Hz, 1-H); 7.71-7.91 (m, 15H, H_{Ph}).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = -5.54 (q, 2C, Si(CH₃)₂); 22.25 / 27.93 / 28.09 (t, 3-C bis 5-C); 26.10 (q, 3C, SiC(CH₃)₃); 32.07 (t, 2-C); 63.43 (t, 1-C); 131.32 (d, 6C, C_{Ar}); 134.57 (d, 9C, C_{Ar}); 136.02 (s, 3C, C_{Ar}).

Synthese von (5*Z*,7*E*)-Decadienyloxy-(*tert*-butyl)dimethylsilan (*Z,E*)-(98)

10.6 g (20.0 mmol) (5-*tert*-Butyldimethylsilyloxy)pentyl)triphenylphosphoniumbromid (96) werden in 100 mL absolutiertem Tetrahydrofuran gelöst und auf 0 °C gekühlt. Es werden langsam 26.2 mL einer Kaliumhexamethyldisilazan-Lösung (0.5 Mol in Toluol, entsprechend 3.26 g, 16.3 mmol KHMDS) zugetropft und es wird 1.5 Stunden gerührt. Anschließend wird auf -78 °C gekühlt und eine Lösung bestehend aus 1.34 g (16.0 mmol, 1.63 mL) (2*E*)-Pentenal (*E*)-(97) in 20 mL absolutiertem Tetrahydrofuran zugetropft¹⁵⁷. Die Reaktionslösung wird auf 20 °C erwärmt und mit 350 mL einer gesättigten Ammoniumchloridlösung hydrolysiert. Die wässrige Phase wird fünfmal mit je 150 mL Diethylether extrahiert. Die organischen Phasen werden vereinigt, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und im Vakuum eingeeengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel mit einer Mischung aus 3 % Ethylacetat in Petrolether fraktioniert.

Man erhält 2.77 g (10.3 mmol, 71 %) einer farblosen Flüssigkeit.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0.0 (s, 6H, Si(CH₃)₂); 0.94 (t, 3H, J = 7.5 Hz, 10-H); 0.99 (s, 9H, SiC(CH₃)₃); 1.42-1.57 (m, 4H, 2-H und 3-H); 1.96-2.05 (m, 2H, 9-H); 2.11-2.25 (m, 2H, 4-H); 3.52 (t, 2H, J = 6.3 Hz, 1-H); 5.31-5.38 (m, 1H, 5-H); 5.59-5.68 (m, 1H, 8-H); 6.06-6.13 (m, 1H, 6-H); 6.38-6.48 (m, 1H, 7-H).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = -5.13 (q, 2C, Si(CH₃)₂); 13.91 (q, 10-C); 26.20 (q, 3C, SiC(CH₃)₃); 26.28 (t, 3-C); 26.44 (t, 9-C); 27.82 (t, 4-C); 32.77 (t, 2-C); 63.13 (t, 1-H); 125.42 (d, 7-C); 129.61 (d, 6-C); 129.92 (d, 5-C); 136.27 (d, 8-C).

MS (70 eV): m/z [%] = 211 (41); 155 (33); 135 (20); 129 (5); 115 (8); 107 (13); 101 (13); 99 (5); 95 (9); 93 (25); 91 (8); 89 (12); 81 (10); 79 (28); 77 (11); 76 (9); 75 (100); 73 (26); 69 (7); 67 (13); 59 (11); 57 (6); 55 (10); 41 (13).

Synthese von (5*Z*,7*E*)-Deca-5,7-dien-1-ol (*Z,E*)-(99)

2.77 g (10.3 mmol) (5*Z*,7*E*)-Decadienyloxy-(*tert*-butyl)dimethylsilan (*Z,E*)-(98) werden in 50 mL absolutiertem Tetrahydrofuran vorgelegt und mit 14.4 mL (14.4 mmol) einer 1-molaren Lösung von Tetra-*n*-butylammoniumfluorid in Tetrahydrofuran versetzt. Die Reaktionslösung wird sechs Stunden bei 20 °C gerührt, anschließend mit 100 mL einer gesättigten Ammoniumchloridlösung hydrolysiert und die wässrige Phase sechsmal mit je 100 mL Diethylether extrahiert¹⁵⁸. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 200 mL einer gesättigten Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und im Vakuum eingeeengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel mit einer Mischung aus 20 % Ethylacetat in Petrolether fraktioniert.

Man erhält 1.52 g (9.85 mmol, 96 %) eines farblosen Öls.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0.68 (br.s, 1H, OH); 0.92 (t, 3H, J = 7.3 Hz, 10-H); 1.28-1.41 (m, 4H, 2-H und 3-H); 1.96-2.05 (m, 2H, 9-H); 2.08-2.16 (m, 2H, 4-H); 3.32 (t, 2H, J = 6.1 Hz, 1-H); 5.27-5.33 (m, 1H, 5-H); 5.59-5.68 (m, 1H, 8-H); 6.05-6.15 (m, 1H, 6-H); 6.37-6.46 (m, 1H, 7-H).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 13.91 (q, 10-C); 26.26 (t, 9-C); 26.30 (t, 3-C); 27.81 (t, 4-C); 32.67 (t, 2-C); 62.54 (t, 1-H); 125.38 (d, 7-C); 129.59 (d, 6-C); 129.84 (d, 5-C); 136.32 (d, 8-C).

MS (70 eV): m/z [%] = 154 (5); 136 (14); 121 (7); 111 (6); 108 (8); 107 (14); 98 (9); 97 (9); 95 (28); 94 (10); 93 (33); 91 (20); 84 (7); 83 (14); 82 (15); 81 (30); 79 (100); 78 (9); 77 (27); 72 (6); 71 (7); 70 (16); 69 (13); 68 (24); 67 (81); 66 (9); 65 (12); 57 (8); 56 (5); 55 (33); 54 (8); 53 (14); 51 (5); 43 (6); 41 (24); 39 (14).

Synthese von (3*E*,5*Z*)-10-Bromdeca-3,5-dien (*Z,E*)-(100)

Die Synthese verläuft analog der Darstellung von (*S*)-(88) ausgehend von 1.52 g (9.85 mmol) (5*Z*,7*E*)-Decadien-1-ol (*Z,E*)-(99), 2.62 g (10.0 mmol) Triphenylphosphin, 1.62 g (10.0 mmol, 482 μ L Brom) und 680 mg (10.0 mmol) Imidazol in einer Mischung aus 50 mL absolutiertem Diethylether und 20 mL absolutiertem Acetonitril. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel mit einer Mischung aus 3 % Ethylacetat in Petrolether fraktioniert.

Man erhält 1.57 g (7.23 mmol, 73 %) einer farblosen Flüssigkeit.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0.92 (t, 3H, J = 7.5 Hz, 1-H); 1.17-1.27 (m, 2H, 8-H); 1.43-1.53 (m, 2H, 9-H); 1.92-2.05 (m, 4H, 2-H und 7-H); 2.91 (t, 3H, J = 6.8 Hz, 10-H); 5.13-5.21 (m, 1H, 3-H); 5.58-5.67 (m, 1H, 6-H); 6.01-6.10 (m, 1H, 4-H); 6.29-6.39 (m, 1H, 5-H).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 13.88 (q, 1-C); 26.28 / 27.0 (t, 2-C und 7-C); 28.37 (t, 8-C); 32.46 (t, 9-C); 33.41 (t, 10-C); 125.15 (d, 5-C); 129.02 (d, 3-C); 129.88 (d, 4-C); 136.64 (d, 6-C).

MS (70 eV): m/z [%] = 218 (11); 216 (11); 109 (9); 107 (7); 96 (7); 95 (100); 93 (13); 91 (10); 82 (17); 81 (48); 80 (7); 79 (26); 77 (15); 69 (7); 68 (23); 67 (66); 65 (7); 55 (18); 53 (9); 41 (23); 39 (13).

Synthese von (2*S*,8*Z*,10*E*)-Trideca-8,10-dien-2-ol (*S,Z,E*)-(92)

Die Darstellung erfolgt analog der Synthese von (*S,Z*)-(82) ausgehend von 1.57 g (7.23 mmol) (3*E*,5*Z*)-10-Bromdeca-3,5-dien (*E,Z*)-(100) und 353 mg (14.5 mmol) Magnesiumspänen in 30 mL absolutiertem THF sowie 420 mg (7.23 mmol, 0.51 mL) (*S*)-Propylenoxid und 140 mg

(0.72 mmol) Kupfer(I)-Iodid in 10 mL absolutiertem THF. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel mit einer Mischung aus 10 % Ethylacetat in Petrolether fraktioniert.

Man erhält 654 mg (3.33 mmol, 46 %) eines farblosen Öls.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0.93 (t, 3H, J = 7.4 Hz, 13-H); 0.99 (d, 3H, J = 6.1 Hz, 1-H); 1.15-1.39 (m, 9H, 3-H bis 6-H und OH); 1.96-2.07 (m, 2H, 12-H); 2.13-2.21 (m, 2H, 7-H); 3.45-3.55 (m, 1H, 2-H); 5.32-5.42 (m, 1H, 11-H); 5.60-5.70 (m, 1H, 8-H); 6.09-6.15 (m, 1H, 10-H); 6.42-6.39 (m, 1H, 9-H).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 13.94 (q, 13-C); 23.81 (q, 1-C); 26.03 (t, 12-C); 26.31 (t, 7-C); 28.07 / 29.61 / 30.14 / 39.70 (t, 3-C bis 6-C); 67.68 (d, 2-C); 128.22 (d, 9-C); 129.42 (d, 11-C); 130.08 (d, 10-C); 136.26 (d, 8-C).

MS (70 eV): m/z [%] = 149 (7); 135 (7); 125 (13); 122 (5); 121 (13); 114 (8); 111 (8); 110 (16); 109 (13); 108 (14); 107 (25); 100 (9); 97 (14); 96 (52); 95 (59); 94 (18); 93 (83); 91 (20); 83 (12); 82 (52); 81 (63); 80 (26); 79 (91); 78 (11); 77 (23); 71 (14); 69 (11); 68 (17); 67 (100); 66 (11); 65 (10); 57 (6); 55 (31); 54 (9); 53 (13); 45 (48); 43 (19); 41 (33); 39 (14).

Synthese von (2*S*,8*Z*,10*E*)-2-Acetoxytrideca-8,10-dien (*S,Z,E*)-(84)

Die Synthese verläuft analog der Darstellung von (*S,Z*)-(74) ausgehend von 641 mg (3.26 mmol) (2*S*,8*Z*,10*E*)-Trideca-8,10-dien-2-ol (*S,Z,E*)-(92) in 10 mL absolutiertem Pyridin, einer Spatelspitze *N,N*-4-Dimethylaminopyridin und 916 mg (9.09 mmol, 0.85 mL) Acetanhydrid. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel mit einer Mischung aus 3 % Ethylacetat in Petrolether fraktioniert.

Man erhält 612 mg (2.41 mmol, 74 %) einer farblosen Flüssigkeit.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0.93 (t, 3H, J = 7.4 Hz, 13-H); 1.08 (d, 3H, J = 6.3 Hz, 1-H); 1.12-1.35 (m, 7H, 3-H_a und 4-H bis 6-H); 1.49-1.61 (m, 1H, 3-H_b); 1.72 (s, 3H, COCH₃); 1.96-2.06 (m, 2H, 12-H); 2.10-2.19 (m, 2H, 7-H); 4.92-5.01 (m, 1H, 2-H); 5.30-5.38 (m, 1H, 11-H); 5.60-5.70 (m, 1H, 8-H); 6.07-6.15 (m, 1H, 10-H); 6.39-6.50 (m, 1H, 9-H).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 13.91 (q, 13-C); 20.08 (q, 1-C); 20.95 (q, COCH₃); 25.66 (t, 12-C); 26.28 (t, 12-C); 27.98 / 29.38 / 29.99 (t, 4-C bis 6-C); 36.26 (t, 3-C); 70.70 (d, 2-C); 125.41 (d, 9-C); 129.54 (d, 11-C); 129.82 (d, 10-C); 136.30 (d, 8-C); 169.77 (s, CO).

MS (70 eV): m/z [%] = 178 (14); 149 (13); 136 (5); 135 (11); 122 (6); 121 (11); 111 (5); 110 (43); 109 (18); 108 (18); 107 (24); 97 (8); 96 (50); 95 (61); 94 (37); 93 (52); 92 (5); 91 (16); 87 (8); 83 (8); 82 (50); 81 (65); 80 (28); 79 (95); 78 (9); 77 (18); 71 (6); 69 (10); 68 (21); 67 (100); 66 (12); 65 (8); 55 (35); 54 (8); 53 (11); 43 (92); 42 (6); 41 (32); 39 (10).

Synthese von Oct-7-in-1-ol (**103**)

6.2 g (891 mmol) Lithium werden in 300 mL 1,3-Diaminopropan suspendiert und bis zur vollständigen Auflösung des Feststoffes gerührt. Die tief blau gefärbte Reaktionslösung wird anschließend 12 Stunden bei 70 °C bis zur Bildung eines weißen Niederschlages gerührt, auf 20 °C abgekühlt, mit 66.4 g (594 mmol) Kalium-*tert*-butylat versetzt und weitere 30 min gerührt. Unter Eiskühlung werden nun langsam 15 g (119 mmol) 2-Octin-1-ol (**102**) zugetropft, so dass die Innentemperatur dabei nicht über 30 °C steigt^{79,159}. Nach einer Stunde wird mit 500 mL Eiswasser hydrolysiert und die wässrige Phase viermal mit je 150 mL einer Mischung aus 20 % Ethylacetat in Petrolether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und eingengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel mit einer Mischung aus 25 % Ethylacetat in Petrolether fraktioniert.

Man erhält 12.8 g (102 mmol, 86 %) eines farblosen Öls.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 1.35-1.50 (m, 5H, 3-H, 4-H und OH); 1.50-1.63 (m, 4H, 2-H und 5-H); 1.94 (t, 1H, J = 2.8 Hz, 8-H); 2.20 (dt, 2H, J = 6.9 Hz / 2.8 Hz, 6-H); 3.65 (t, 2H, J = 6.6 Hz, 1-H).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 18.34 (q, 6-C); 25.25 (t, 4-C); 28.39 / 28.49 (t, 3-C und 5-C); 32.62 (t, 2-C); 62.92 (t, 1-C); 68.21 (d, 8-C); 84.60 (s, 7-C).

MS (70 ev): m/z [%] = 95 (14); 93 (33); 91 (16); 83 (9); 82 (5); 81 (13); 80 (19); 79 (63); 77 (17); 71 (18); 70 (7); 69 (19); 68 (23); 67 (47); 66 (7); 65 (10); 57 (12); 56 (6); 55 (28); 54 (19); 53 (20); 52 (7); 51 (10); 50 (5); 45 (6); 44 (7); 43 (21); 42 (11); 41 (100); 40 (12); 39 (62); 38 (6).

Synthese von Tetrahydro-2-(oct-7-inyloxy)-2H-pyran (**104**)

Die Synthese verläuft analog der Darstellung von (*S*)-(**86**) ausgehend von 16.4 g (130 mmol) Oct-7-in-1-ol (**103**) in 300 mL absolutiertem Dichlormethan, 2.51 g (13.1 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat und 10.9 g (130 mmol, 10.4 mL) 3,4-Dihydro-2H-pyran. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel mit einer Mischung aus 5 % Ethylacetat in Petrolether fraktioniert.

Man erhält 24.3 g (115 mmol, 89 %) einer farblosen Flüssigkeit.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 1.33-1.47 (m, 4H, 3'-H und 4'-H); 1.48-1.65 (m, 8H, 2'-H, 5'-H, 3-H_a, 4-H_a und 5-H); 1.68-1.71 (m, 1H, 3-H_b); 1.79-1.89 (m, 1H, 4-H_b); 1.94 (t, 1H, J = 2.8 Hz, 8'-H); 2.19 (dt, 2H, J = 6.9 Hz / 2.6 Hz, 6'-H); 3.39 (dt, 1H, J = 6.6 Hz / J = 3.1 Hz, 1'-H_a); 3.47-3.54 (m, 1H, 6-H_b); 3.74 (dt, 1H, J = 6.6 Hz / 2.8 Hz, 1'-H_b); 3.84-3.91 (m, 1H, 6-H_b); 4.56-4.59 (m, 1H, 2-H).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 18.37 (t, 6'-C); 19.71 (t, 4-C); 25.52 / 25.79 / 28.44 / 28.59 / 29.63 (t, 2'-C, 3'-C, 4'-C, 5'-C und 5-C); 30.79 (t, 3-C); 62.36 (t, 6-C); 67.54 (t, 1'-C); 68.13 (d, 8'-C); 84.69 (s, 7'-C); 98.88 (d, 2-C).

MS (70 ev): m/z [%] = 101 (22); 86 (5); 85 (100); 81 (10); 79 (9); 69 (7); 68 (5); 67 (35); 57 (11); 56 (22); 55 (24); 53 (7); 43 (19); 42 (5); 41 (44); 39 (13).

Synthese von 2-(Dodec-7-inyloxy)tetrahydro-2*H*-pyran (**105**)

Die Synthese verläuft analog der Darstellung von (**78**) ausgehend von 15 g (71.3 mmol) Tetrahydro-2-(oct-7-inyloxy)-2*H*-pyran (**105**) in 400 mL absolutiertem Tetrahydrofuran, 44.5 mL *n*-Butyllithium (1.6 mol in *n*-Hexan, entsprechend 71.3 mmol *n*-Butyllithium) und 13.1 g (71.3 mmol, 8.15 mL) Butyliodid. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel mit einer Mischung aus 20 % Ethylacetat in Petrolether fraktioniert.

Man erhält 18.3 g (68.8 mmol, 96 %) einer farblosen Flüssigkeit.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0.91 (t, 3H, J = 7.1 Hz, 12'-H); 1.36-1.60 (m, 16H, 2'-H bis 5'-H, 10'-H, 11'-H, 3-H_a, 4-H_a und 5-H); 1.63-1.73 (m, 1H, 3-H_b); 1.80-1.85 (m, 1H, 4-H_b); 2.12-2.17 (m, 4H, 6'-H und 9'-H); 3.38 (dt, 1H, J = 6.6 Hz / J = 3.1 Hz, 1'-H_a); 3.47-3.53 (m, 1H, 6-H_a); 3.73 (dt, 1H, J = 6.9 Hz / 2.6 Hz, 1'-H_b); 3.83-3.91 (m, 1H, 6-H_b); 4.56-4.60 (m, 1H, 2-H).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 13.65 (q, 12'-C); 18.45 / 18.72 / 19.71 / 21.95 / 25.53 / 25.83 / 28.71 / 29.13 / 29.67 (t, 2'-C bis 6'-C, 9'-C, 11'-C, 4-C und 5-C); 30.80 (t, 10'-C); 31.28 (t, 3-C); 62.35 (t, 6-C); 67.60 (t, 1'-C); 80.10 (s, 7'-C); 80.25 (s, 8'-C); 98.87 (d, 2-C).

MS (70 ev): m/z [%] = 109 (8); 101 (12); 96 (5); 95 (14); 93 (8); 86 (5); 85 (100); 83 (5); 81 (17); 79 (14); 69 (7); 67 (33); 65 (5); 57 (10); 56 (9); 55 (26); 53 (9); 43 (16); 41 (44); 39 (10).

Synthese von Dodec-7-in-1-ol (**106**)

Die Synthese erfolgt analog der Darstellung von (**79**) ausgehend von 18.3 g (68.8 mmol) 2-(Dodec-7-inyloxy)tetrahydro-2*H*-pyran (**105**) in 500 mL Methanol, 1.33 g (6.88 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat und 4.03 g (48.3 mmol) Natriumhydrogencarbonat.

Man erhält 12.5 g (68.8 mmol, 100 %) eines farblosen Öls, das ohne weitere Reinigung in der nächsten Reaktion eingesetzt wird.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0.91 (t, 3H, J = 7.1 Hz, 12-H); 1.35-1.53 (m, 10H, 3-H bis 5-H, 10-H und 11-H); 1.54-1.63 (m, 2H, 2-H); 2.12-2.18 (m, 3H, 6-H, 9-H und OH); 3.65 (t, 2H, J = 6.6 Hz, 1-H).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 13.64 (q, 12-C); 18.45 / 18.70 (t, 6-C und 9-C); 21.94 / 25.30 / 28.60 / 29.08 / 31.28 (t, 3-C bis 5-C, 10-C und 11-C); 32.70 (t, 2-C); 62.99 (t, 1-C); 80.02 (s, 7-C); 80.34 (s, 8-C).

MS (70 ev): m/z [%] = 111 (6); 110 (29); 98 (7); 97 (10); 96 (32); 95 (23); 94 (10); 93 (42); 91 (18); 84 (6); 83 (9); 82 (19); 81 (76); 80 (25); 79 (67); 78 (5); 77 (21); 71 (7); 70 (7); 69 (18); 68 (35); 67 (100); 65 (15); 57 (13); 56 (8); 55 (68); 54 (90); 53 (28); 52 (13); 51 (9); 43 (28); 42 (8); 41 (99); 39 (32).

Synthese von (7*E*)-Dodec-7-en-1-ol (*E*)-(107)

13.3 g (72.7 mmol) Dodec-7-in-1-ol (106) werden in 350 mL absolutiertem Diethylenglycoldimethylether gelöst und unter Eiskühlung mit 15.1 g (398 mmol) gemörsertem Lithiumaluminiumhydrid versetzt. Die Suspension wird 12 Stunden bei 180 °C am Rückfluss erhitzt. Nach beendeter Reaktion wird auf 0 °C abgekühlt, langsam mit 62 mL Natronlauge (2 Mol/L) versetzt (4.1 mL NaOH / 1 g LiAlH₄) und drei Stunden bei 20 °C gerührt. Der weiße Niederschlag wird abfiltriert und das Filtrat noch dreimal mit je 200 mL entionisiertem Wasser, zweimal mit je 200 mL einer gesättigten Natriumchloridlösung und zweimal mit je 200 mL Wasser gewaschen. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Filtrat im Vakuum eingedunstet. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel mit einer Mischung aus 10 % Ethylacetat in Petrolether gereinigt.

Man erhält 13.0 g (70.7 mmol, 97 %) eines farblosen Öls.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0.89 (t, 3H, J = 7.3 Hz, 12-H); 1.25-1.40 (m, 10H, 3-H bis 5-H, 10-H und 11-H); 1.45 (br.s, 1H, OH); 1.53-1.61 (m, 2H, 2-H); 1.93-2.01 (m, 4H, 6-H und 9-H); 3.64 (t, 2H, J = 6.6 Hz, 1-H); 5.33-5.43 (m, 2H, 7-H und 8-H).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 14.09 (q, 12-C); 22.33 / 25.74 / 29.04 / 29.71 / 31.96 (t, 3-C bis 5-C, 10-C und 11-C); 32.41 / 32.64 (t, 6-C und 9-C); 32.91 (t, 2-C); 63.20 (t, 1-C); 130.30 / 130.63 (d, 7-C und 8-C).

MS (70 ev): m/z [%] = 110 (8); 109 (11); 96 (18); 95 (27); 83 (9); 82 (38); 81 (52); 79 (9); 70 (6); 69 (24); 68 (36); 67 (84); 57 (18); 56 (17); 55 (100); 54 (49); 53 (14); 45 (5); 44 (10); 43 (30); 42 (14); 41 (86); 40 (19); 39 (25).

Synthese von (5*E*)-12-Bromdodec-5-en (*E*)-(108)

Die Synthese erfolgt analog der Darstellung von (*Z*)-(81) ausgehend von 18.6 g (70.7 mmol) Triphenylphosphin in 200 mL absolutiertem Dichlormethan, 11.3 g (70.7 mmol, 3.62 mL) Brom und 13.0 g (70.7 mmol) (7*E*)-Dodec-7-en-1-ol (*E*)-(107) in 50 mL absolutiertem Dichlormethan. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel mit einer Mischung aus 5 % Ethylacetat in Petrolether fraktioniert.

Man erhält 13.5 g (54.5 mmol, 77 %) einer farblosen Flüssigkeit.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0.89 (t, 3H, J = 7.3 Hz, 1-H); 1.25-1.38 (m, 8H, 3-H, 4-H, 8-H und 9-H); 1.38-1.48 (m, 2H, 10-H); 1.80-1.90 (m, 2H, 11-H); 1.95-2.05 (m, 4H, 4-H und 7-H); 3.40 (t, 2H, J = 6.9 Hz, 12-H); 5.32-5.44 (m, 2H, 7-H und 8-H).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 14.11 (q, 1-C); 22.34 / 28.17 / 28.36 / 29.52 / 31.96 (t, 2-C, 3-C, 8-C bis 10-C); 32.42 (t, 4-C); 32.58 (t, 7-C); 32.95 (t, 11-C); 34.15 (t, 12-C); 130.14 / 130.78 (d, 7-C und 8-C).

MS (70 ev): m/z [%] = 150 (8); 148 (9); 111 (6); 97 (19); 95 (5); 84 (5); 83 (24), 82 (7); 81 (13); 70 (16); 69 (66); 67 (22); 57 (10); 56 (25); 55 (100); 54 (21); 53 (11); 43 (19); 42 (13); 41 (64); 39 (16).

Synthese von (2*S*,10*E*)-Pentadec-10-en-2-ol (*S,E*)-(109)

Die Darstellung erfolgt analog der Synthese von (*S,Z*)-(82) ausgehend von 5 g (20.2 mmol) (*5E*)-12-Bromdodec-5-en (*E*)-(108) und 1.48 g (60.6 mmol) Magnesiumspänen in 30 mL absolutiertem THF sowie 1.17 g (20.2 mmol, 1.42 mL) (*S*)-Propylenoxid und 391 mg (2.02 mmol) Kupfer(I)-Iodid in 20 mL absolutiertem THF. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel mit einer Mischung aus 20 % Ethylacetat in Petrolether fraktioniert.

Man erhält 3.59 g (15.9 mmol, 79 %) eines farblosen Öls.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0.88 (t, 3H, J = 6.9 Hz, 15-H); 1.20 (t, 3H, J = 6.4 Hz, 1-H); 1.25-1.50 (m, 17H, 3-H bis 8-H, 13-H, 14-H und OH); 1.91-2.05 (m, 4H, 9-H und 12-H); 3.74-3.84 (m, 1H, 2-H); 5.32-5.44 (m, 2H, 10-H und 11-H).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 14.11 (q, 15-C); 23.64 (q, 1-C); 22.34 / 25.91 / 29.23 / 29.62 / 29.76 / 29.78 / 31.99 / 32.43 / 32.73 / 39.52 (t, 3-C bis 9-C und 12-C bis 14-C); 68.35 (d, 2-C); 130.45 / 130.52 (d, 10-C und 11-C).

MS (70 ev): m/z [%] = 124 (6); 123 (6); 110 (13); 109 (14); 97 (8); 96 (38); 95 (31); 83 (12), 82 (39); 81 (47); 79 (6); 71 (8); 70 (7); 69 (30); 68 (25); 67 (57); 57 (15); 56 (17); 55 (100); 54 (44); 53 (11); 45 (56); 43 (46); 42 (15); 41 (77); 39 (17).

Synthese von (2*S*,10*E*)-2-Acetoxypentadec-10-en (*S,E*)-(101)

Die Synthese verläuft analog der Darstellung von (*S,Z*)-(74) ausgehend von 3.59 g (15.9 mmol) (2*S*,10*E*)-Pentadec-10-en-2-ol (*S,E*)-(109) in 15 mL absolutiertem Pyridin, einer Spatelspitze *N,N*-4-Dimethylaminopyridin und 4.9 g (47.7 mmol, 4.5 mL) Acetanhydrid. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel mit einer Mischung aus 5 % Ethylacetat in Petrolether fraktioniert.

Man erhält 3.68 g (12.9 mmol, 81 %) einer farblosen Flüssigkeit.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0.89 (t, 3H, J = 7.1 Hz, 15-H); 1.20 (d, 3H, J = 6.1 Hz, 1-H); 1.22-1.38 (m, 14H, 4-H bis 8-H, 13-H und 14-H); 1.40-1.50 (m, 1H, 3-H_a); 1.55-1.65 (m, 1H, 3-H_b); 1.90-2.01 (m, 4H, 9-H und 12-H); 2.02 (s, 3H, COCH₃); 4.84-4.93 (m, 1H, 2-H); 5.32-5.44 (m, 2H, 10-H und 11-H).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 14.10 (q, 15-C); 20.10 (q, 1-C); 21.54 (q, COCH₃); 22.33 / 25.54 / 29.19 / 29.52 / 29.56 / 29.75 / 31.98 / 32.42 / 32.71 (t, 4-C bis 9-C und 12-C bis 14-C); 36.07 (t, 3-C); 71.22 (d, 2-C); 130.42 / 130.51 (d, 10-C und 11-C); 170.94 (s, CO).

MS (70 ev): m/z [%] = 138 (6); 124 (8); 110 (15); 109 (11); 97 (7); 96 (38); 95 (22); 87 (6); 83 (10); 82 (36); 81 (36); 69 (19); 68 (19); 67 (34); 61 (8); 57 (6); 56 (9); 55 (64); 54 (31); 53 (5); 43 (100); 42 (8); 41 (44); 39 (8).

Synthese von Dec-9-in-1-ol (**112**)

Die Synthese verläuft analog der Darstellung von (**103**) ausgehend von 5.2 g (709 mmol) Lithium in 350 mL absolutiertem 1,3-Diaminopropan, 15 g (97.2 mmol) Dec-3-in-1-ol (**111**) und 52.8 g (470 mmol) Kalium-*tert*-butylat. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel mit einer Mischung aus 20 % Ethylacetat in Petrolether fraktioniert.

Man erhält 11.9 g (77.3 mmol, 79 %) eines farblosen Öls.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 1.27-1.45 (m, 8H, 3-H bis 6-H); 1.48-1.60 (m, 4H, 2-H, 7-H); 1.95 (t, 1H, J = 2.6 Hz, 10-H); 1.96 (br.s, 1H, OH); 2.18 (dt, 2H, J = 7.1 Hz / 2.6 Hz, 8-H); 3.63 (t, 2H, J = 6.6 Hz, 1-H).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 18.46 (t, 8-C); 25.77 (t, 3-C); 28.52 (t, 2-C); 28.75 (t, 4-C); 29.14 (t, 5-C); 29.36 (t, 6-C); 32.79 (t, 7-C); 63 (t, 1-C); 68.21 (d, 10-C); 84.81 (s, 9-C).

MS (70 ev): m/z [%] = 107 (9); 97 (5); 95 (28); 94 (9); 93 (37); 91 (12); 82 (14); 81 (51); 80 (19); 79 (76); 77 (13); 71 (11); 70 (5); 69 (15); 68 (23); 67 (69); 66 (7); 65 (9); 57 (13); 56 (12); 55 (88); 54 (35); 53 (24); 51 (6); 45 (5); 44 (16); 43 (41); 42 (16); 41 (100); 40 (17); 39 (45).

Synthese von 2-(Dec-9-inyloxy)tetrahydro-2*H*-pyran (**113**)

Die Synthese verläuft analog der Darstellung von (*S*)-(**86**) ausgehend von 11.8 g (76.5 mmol) Dec-9-in-1-ol (**112**) 11.8 g (76.5 mmol) Dec-9-in-1-ol (**112**) in 250 mL absolutiertem Dichlormethan, 270 mg (1.46 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat und 6.51 g (76.5 mmol, 6.79 mL) 3,4-Dihydro-2*H*-pyran. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel mit einer Mischung aus 10 % Ethylacetat in Petrolether fraktioniert.

Man erhält 15.8 g (66.4 mmol, 86 %) einer farblosen Flüssigkeit.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 1.22-1.42 (m, 8H, 4'-H bis 6'-H und 8'-H); 1.45-1.63 (m, 8H, 3-H_a, 4-H_a, 2'-H, 3'-H und 7'-H); 1.65-1.75 (m, 1H, 3-H_b); 1.75-1.85 (m, 1H, 4-H_b); 1.92 (t, 1H, J = 2.5 Hz, 10'-H); 2.16 (dt, 2H, J = 7.1 Hz / 2.5 Hz, 8'-H); 3.36 (dt, 1H, J = 9.7 Hz / 6.6 Hz, 1'-H_a); 3.45-3.52 (m, 1H, 6-H_a); 3.72 (dt, 1H, J = 9.4 Hz / 6.9 Hz, 1'-H_b); 3.82-3.90 (m, 1H, 6-H_b); 4.54-4.58 (m, 1H, 2-H).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 18.50 (t, 8'-C); 19.82 (t, 4-C); 25.63 (t, 4'-C); 26.30 (t, 5'-C); 28.57 (t, 2'-C); 28.81 (t, 3'-C); 29.16 (t, 6'-C); 29.44 (t, 5-C); 29.84 (t, 7'-C); 30.91 (t, 3-C); 62.46 (t, 1'-C); 67.76 (d, 6-C); 68.19 (d, 10'-C); 84.86 (s, 9'-C); 98.97 (d, 2-C).

MS (70 ev): m/z [%] = 101 (21); 95 (11); 86 (5); 85 (100); 81 (16); 79 (8); 67 (19); 57 (8); 56 (18); 55 (23); 53 (5); 43 (13); 41 (36); 39 (8).

Synthese von 2-(Dodec-9-inyloxy)tetrahydro-2*H*-pyran (**114**)

Die Synthese verläuft analog der Darstellung von (**78**) ausgehend von 15.8 g (66.4 mmol) 2-(Dec-9-inyloxy)tetrahydro-2*H*-pyran (**113**) in 400 mL absolutiertem Tetrahydrofuran, 41.2 mL *n*-Butyllithium (1.6 mol in *n*-Hexan, entsprechend 66.4 mmol *n*-Butyllithium) und 10.4 g (66.4 mmol, 6.84 mL) Ethyliodid. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel mit einer Mischung aus 15 % Ethylacetat in Petrolether fraktioniert.

Man erhält 15.8 g (59.4 mmol, 83 %) einer farblosen Flüssigkeit.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 1.11 (t, 3H, $J = 7.4$ Hz, 12'-H); 1.25-1.40 (m, 8H, 3'-H bis 6'-H); 1.45-1.65 (m, 8H, 3-H_a, 4-H_a, 5-H, 7'-H, 2'-H); 1.68-1.78 (m, 1H, 3-H_b); 1.79-1.88 (m, 1H, 4-H_b); 2.11-2.20 (m, 4H, 11'-H, 8'-H); 3.38 (dt, 1H, $J = 6.6$ Hz / 2.8 Hz, 1'-H_a); 3.47-3.53 (m, 1H, 6-H_a); 3.72 (dt, 1H, $J = 6.9$ Hz / 2.8 Hz, 1'-H_b); 3.84-3.91 (m, 1H, 6-H_b); 4.56-4.59 (m, 1H, 2-H).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 12.43 (t, 11'-C); 14.40 (q, 12'-C); 18.73 (t, 8'-C); 19.72 (t, 4-C); 25.53 / 26.21 / 28.82 / 29.12 / 29.14 / 29.38 / 29.76 (t, 5-C und 2'-C bis 7'-C); 30.81 (t, 3-C); 62.35 (t, 6-C); 67.68 (t, 1'-C); 79.56 (s, 9'-C); 81.61 (s, 10'-C); 98.86 (d, 2-C).

MS (70 ev): m/z [%] = 109 (12); 101 (25); 95 (16); 93 (8); 86 (6); 85 (100); 84 (10); 83 (7); 82 (10); 81 (19); 79 (12); 69 (9); 68 (17); 67 (41); 57 (11); 56 (15); 55 (35); 54 (5); 53 (7); 43 (12); 41 (35); 39 (8).

Synthese von Dodec-9-in-1-ol (**115**)

Die Synthese erfolgt analog der Darstellung von (**79**) ausgehend von 15.8 g (59.4 mmol) 2-(Dodec-9-inyloxy)tetrahydro-2*H*-pyran (**114**) in 500 mL Methanol, 1.4 g (7.88 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat und 10.5 g (126 mmol) Natriumhydrogencarbonat.

Man erhält 10.8 g (59.4 mmol, 100 %) eines farblosen Öls, das ohne weitere Reinigung in der nächsten Reaktion eingesetzt wird.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 1.10 (t, 3H, J = 7.1 Hz, 12-H); 1.27-1.40 (m, 6H, 3-H bis 6-H); 1.40-1.50 (m, 3H, 7-H und OH); 1.50-1.60 (m, 2H, 2-H); 2.10-2.20 (m, 4H, 8-H, 11-H); 3.63 (t, 2H, J = 6.6 Hz, 1-H).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 12.54 (t, 11-C); 14.52 (q, 12-C); 18.85 (t, 8-C); 25.82 / 28.91 / 29.24 / 29.43 (t, 2-C bis 6-C); 32.90 (t, 7-C); 63.18 (t, 1-C); 79.66 (q, 9-C); 81.77 (q, 10-C).

MS (70 ev): m/z [%] = 109 (7); 107 (7); 95 (16); 93 (19); 91 (7); 82 (34); 81 (27); 80 (8); 79 (34); 77 (9); 69 (14); 68 (83); 67 (100); 65 (9); 57 (6); 55 (53); 54 (11); 53 (17); 43 (18); 42 (7); 41 (64); 40 (9); 39 (22).

Synthese von 12-Bromdodec-3-in (**116**)

Die Synthese erfolgt analog der Darstellung von (*Z*)-(**81**) ausgehend von 8.34 g (31.8 mmol) Triphenylphosphin in 120 mL absolutiertem Dichlormethan, 5.09 g (31.8 mmol, 1.63 mL) Brom und 5.8 g (31.8 mmol) Dodec-9-in-1-ol (**115**) in 20 mL absolutiertem Dichlormethan. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel mit einer Mischung aus 5 % Ethylacetat in Petrolether fraktioniert.

Man erhält 5.22 g (21.3 mmol, 67 %) einer farblosen Flüssigkeit.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 1.11 (t, 3H, J = 7.4 Hz, 1-H); 1.29-1.51 (m, 10H, 6-H bis 10-H); 1.81-1.89 (m, 2H, 11-H); 2.10-2.19 (m, 4H, 2-H und 5-H); 3.40 (t, 2H, J = 6.9 Hz, 12-H).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 12.56 (t, 2-C); 14.53 (q, 1-C); 18.84 (t, 5-C); 28.25 / 28.78 / 28.85 / 29.08 (t, 7-C bis 10-C); 29.20 (t, 6-C); 32.94 (t, 11-C); 34.18 (t, 12-C); 79.60 (s, 4-C); 81.81 (s, 3-C).

MS (70 ev): m/z [%] = 123 (8); 110 (7); 109 (34); 96 (5); 95 (34); 93 (6); 82 (19); 81 (39); 79 (16); 77 (6); 69 (13); 68 (27); 67 (100); 65 (8); 55 (39); 54 (7); 53 (16); 43 (9); 42 (6); 41 (53); 40 (5); 39 (20).

Synthese von (2*S*)-Pentadec-12-in-2-ol (*S*)-(117)

Die Darstellung erfolgt analog der Synthese von (*S,Z*)-(82) ausgehend von 5.22 g (21.3 mmol) 12-Bromdodec-3-in (116) und 1.04 g (42.5 mmol) Magnesiumspänen in 50 mL absolutiertem THF sowie 1.24 g (1.46 mL, 21.3 mmol) (*S*)-Propylenoxid und 420 mg (2.13 mmol) Kupfer(I)-Iodid in 20 mL absolutiertem THF. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel mit einer Mischung aus 25 % Ethylacetat in Petrolether fraktioniert.

Man erhält 3.13 g (14 mmol, 66 %) eines farblosen Öls.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 1.11 (t, 3H, J = 7.4 Hz, 15-H); 1.19 (d, 3H, J = 6.4 Hz, 1-H); 1.25-1.50 (m, 17H, 3-H bis 10-H und OH); 2.10-2.20 (m, 4H, 11-H und 14-H); 3.75-3.84 (m, 1H, 2-H).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 12.44 (t, 14-C); 14.41 (q, 15-C); 18.74 (t, 11-C); 23.51 (q, 1-C); 25.79 / 28.87 / 29.16 / 29.48 / 29.58 / 29.64 (t, 4-C bis 10-C); 39.38 (t, 3-C); 68.21 (d, 2-C); 79.59 (s, 12-C); 81.60 (s, 13-C).

MS (70 ev): m/z [%] = 135 (8); 122 (6); 121 (13); 110 (5); 109 (18); 108 (11); 107 (18); 97 (6); 96 (11); 95 (37); 94 (9); 93 (30); 91 (6); 83 (13); 82 (45); 81 (51); 80 (13); 79 (37); 77 (7); 71 (6); 69 (32); 68 (82); 67 (100); 65 (8), 57 (10); 56 (6); 55 (57); 54 (12); 53 (13); 45 (65); 43 (25); 42 (7); 41 (59); 39 (12).

Synthese von (2*S*,12*E*)-Pentadec-12-en-2-ol (*S,E*)-(118)

Die Darstellung erfolgt analog der Synthese von (*E*)-(107) ausgehend von 3.13 g (14 mmol) (2*S*)-Pentadec-12-in-2-ol (*S*)-(117) in 200 mL absolutiertem Diethylenglycoldimethylether, 5.29 g (140 mmol) Lithiumaluminiumhydrid und 21.7 mL Natronlauge (2 Mol/L). Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel mit einer Mischung aus 10 % Ethylacetat in Petrolether fraktioniert.

Man erhält 2.48 g (10.9 mmol, 79 %) eines farblosen Öls.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0.95 (t, 3H, J = 7.4 Hz, 15-H); 1.20 (d, 3H, J = 6.1 Hz, 1-H); 1.25-1.45 (m, 17H, 3-H bis 10-H und OH); 1.93-2.06 (m, 4H, 11-H und 14-H); 3.75-3.84 (m, 1H, 2-H); 5.33-5.49 (m, 2H, 12-H und 13-H).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 14.15 (q, 15-C); 23.63 (q, 1-C); 25.75 (t, 14-C); 25.92 / 29.31 / 29.65 / 29.70 / 29.76 / 29.80 (2C) (t, 4-C bis 10-C); 32.71 (t, 11-C); 39.52 (t, 3-C); 68.35 (d, 2-C); 129.52 / 132.0 (d, 12-C und 13-C).

MS (70 ev): m/z [%] = 124 (7); 123 (8); 110 (14); 109 (16); 97 (12); 96 (36); 95 (34); 83 (21); 82 (71); 81 (50); 71 (9); 70 (10); 69 (51); 68 (100); 67 (60); 57 (15); 56 (16); 55 (58); 54 (24); 53 (8); 45 (75); 43 (32); 42 (15); 41 (94); 39 (12).

Synthese von (2*S*,12*E*)-2-Acetoxypentadec-12-en (*S,E*)-(110)

Die Synthese verläuft analog der Darstellung von (*S,Z*)-(74) ausgehend von 2.48 g (10.9 mmol) (2*S*,12*E*)-Pentadec-12-en-2-ol (*S,E*)-(118) in 10 mL absolutiertem Pyridin, einer Spatelspitze *N,N*-4-Dimethylaminopyridin und 3.34 g (32.7 mmol, 3.09 mL) Acetanhydrid. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel mit einer Mischung aus 5 % Ethylacetat in Petrolether fraktioniert.

Man erhält 2.36 g (8.78 mmol, 81 %) einer farblosen Flüssigkeit.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0.95 (t, 3H, J = 7.4 Hz, 15-H); 1.20 (d, 3H, J = 6.1 Hz, 1-H); 1.23-1.38 (m, 14H, 4-H bis 10-H); 1.43-1.50 (m, 1H, 3-H_a); 1.53-1.63 (m, 1H, 3-H_b); 1.93-2.01 (m, 4H, 11-H und 14-H); 2.03 (s, 3H, COCH₃); 4.84-4.93 (m, 1H, 2-H); 5.32-5.48 (m, 2H, 12-H und 13-H).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 14.15 (q, 15-C); 20.11 (q, COCH₃); 21.54 (q, 1-C); 25.75 (t, 14-C); 25.55 / 29.30 / 29.60 / 29.63 / 29.67 (2C) / 29.80 (t, 4-C bis 10-C); 36.08 (t, 3-C); 71.24 (d, 2-C); 129.52 / 132.01 (d, 12-C und 13-C); 170.95 (s, CO).

MS (70 eV): m/z [%] = 208 (5); 124 (6); 123 (7); 110 (12); 109 (11); 97 (7); 96 (28); 95 (23); 87 (9); 83 (15); 82 (63); 81 (36); 70 (5); 69 (33); 68 (77); 67 (46); 61 (12); 57 (6); 56 (7); 55 (49); 54 (16); 53 (5); 43 (100); 41 (57); 39 (7).

10.3.4 *Pseudopiazurus papayanus*

Synthese von (*rac*)-2-Hydroxymethyl-2,6-dimethyl-3-oxabicyclo[4.2.0]octan (**124**)

33.4 mg (0.194 mmol) *m*-Chlorperbenzoesäure werden in 5 mL absolutiertem Dichlormethan gelöst und auf 0 °C gekühlt. Nach der Zugabe von 20 mg (0.129 mmol) (*rac*)-Grandisol (**120**) wird die Lösung 20 Stunden bei 0 °C gerührt. Bei dieser Temperatur werden anschließend 10 mL einer gesättigten Natriumhydrogencarbonatlösung zugegeben und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wird dreimal mit je 20 mL Diethylether extrahiert, die organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und im Membranpumpenvakuum eingengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel mit einer Mischung aus 10 % Ethylacetat in Petrolether fraktioniert.

Man erhält 12.8 mg (0.075 mmol, 58 %) eines farblosen Öls.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 1.16 (s, 3H, 7-H); 1.20 (s, 3H, 10-H); 1.35-1.40 (m, 1H, 8-H_a); 1.48-1.52 (m, 1H, 5-H_a); 1.58-1.78 (m, 2H, 4-H_a und 5-H_b); 1.77-1.80 (m, 1H, 3-H); 1.90-1.99 (m, 1H, 8-H_b); 1.99-2.08 (m, 1H, 4-H_b); 3.27 (d, 1H, J = 11.03, 11-H_a); 3.47 (d, 1H, J = 11.03 Hz, 11-H_b); 3.57 (dt, 1H, J = 12.30 Hz / 1.89 Hz, 9-H_a); 3.63-3.70 (m, 1H, 9-H_b).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 18.02 (t, 4-C); 20.21 (q, 10-C); 28.11 (q, 7-C); 33.59 (t, 5-C); 34.15 (t, 8-C); 57.56 (t, 9-C); 68.90 (t, 11-C).

MS (70 eV): m/z [%] = 140 (13); 139 (100); 121 (6); 111 (36); 109 (9); 107 (6); 95 (10); 93 (6); 83 (5); 81 (38); 79 (9); 77 (5); 71 (42); 70 (6); 69 (89); 68 (13); 67 (22); 57 (7); 55 (21); 54 (4); 53 (14); 43 (72); 41 (57); 39 (19).

Synthese von (1*R*,2*R*,6*R*) - bzw. (1*R*,2*R*,6*S*) 2-Hydroxymethyl-2, 6-dimethyl-3-oxabicyclo-[4.2.0]octan (*R,R,R*)-(124) bzw. (*R,R,S*)-(124)

Die Synthese erfolgt analog der Darstellung von (124) ausgehend von 33.4 mg (0.194 mmol) *m*-Chlorperbenzoesäure in 5 mL absolutiertem Dichlormethan und 20 mg (0.129 mmol) (1*R*,2*S*)-(+)-Grandisol (*R,S*)-(120). Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel mit einer Mischung aus 10 % Ethylacetat in Petrolether gereinigt.

Man erhält 14.9 mg (0.088 mmol, 68 %) eines farblosen Öls.

Die spektroskopischen Daten sind identisch mit denen von (124).

10.3.5 *Digonogastra* spp.

Synthese von 5-Brompentan-2-ol (**134**)

45.2 g (210 mmol) Tetraethylammoniumbromid und 17.2 g (200 mmol, 20.1 mL) 2-Methyltetrahydrofuran (**133**) werden in 250 mL absolutiertem Chloroform gelöst. Anschließend werden 26 mL (210 mmol) $\text{BF}_3 \cdot (\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}$ zugegeben, und das Reaktionsgemisch wird fünf Stunden bei 20 °C gerührt¹⁰³. Zu Aufarbeitung werden 80 mL einer gesättigten Natriumhydrogencarbonatlösung zugegeben und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wird viermal mit je 150 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit je 150 mL Wasser und zweimal mit je 150 mL einer gesättigten Natriumchloridlösung gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und filtriert. Das Filtrat wird im Vakuum eingeeengt und das Rohprodukt säulenchromatographisch über Kieselgel mit einem Gemisch aus 10 % Ethylacetat in Petrolether fraktioniert.

Man erhält 18.9 g (113.4 mmol, 57 %) eines hellgelben Öls.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 1.22 (d, 3H, $J = 6,1$ Hz, 1-H); 1.51-1.75 (m, 3H, 3-H und OH); 1.85-2.01 (m, 2H, 4-H); 3.45 (t, 2H, $J = 6.6$ Hz, 5-H); 3.81-3.92 (m, 1-H, 2-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 23.79 (q, 1-C); 29.20 (t, 4-C); 34.01 (t, 5-C); 37.63 (t, 3-C); 67.70 (d, 2-C).

MS (70 eV): m/z [%] = 153 (8); 151 (8); 71(24); 69 (22); 53 (5); 46 (5); 45 (100); 43 (43); 42 (22); 41 (44); 39 (34).

Synthese von 5-Brompentan-2-on (**135**)

5.31 g (31.8 mmol) 5-Brompentan-2-ol (**134**) werden in 230 mL Aceton gelöst und auf 0 °C gekühlt. Anschließend werden etwa 40 mL Jones-Reagenz bis zur Entstehung eines schwarzgrünen Niederschlages hinzugegeben. Nun wird so lange Reagenz zugetropft, bis die gelbe Farbe des Überstandes bestehen bleibt. Die Suspension wird filtriert, das Filtrat im Vakuum

eingengt und der Rückstand in 150 mL entionisiertem Wasser aufgenommen. Die wässrige Phase wird sechsmal mit je 100 mL Diethylether extrahiert. Die organischen Phasen werden vereinigt, über MgSO₄ getrocknet und filtriert. Das Filtrat wird im Vakuum eingengt und das Rohprodukt säulenchromatographisch über Kieselgel mit einem Gemisch aus 15 % Ethylacetat in Petrolether fraktioniert.

Man erhält 5.23 g (31.7 mmol, 99 %) eines farblosen Öls.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 2.08-2.16 (m, 2H, 4-H); 2.18 (s, 3H, 1-H); 2.65 (t, 2H, J = 6.9 Hz, 3-H); 3.46 (t, 2H, J = 6.4 Hz, 5-H).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 26.47 (t, 4-C); 30.25 (q, 1-C); 33.47 (t, 5-C); 41.58 (t, 3-C); 207.6 (s, CO).

MS (70 eV): m/z [%] = 85 (7); 58 (64); 43 (100); 41 (21); 39 (12).

Synthese von 2-(3'-Brompropyl)-2-methyl-1,3-dioxolan (**136**)

6.31 g (28.3 mmol, 5.51 mL) Trifluormethansulfonsäuretrimethylsilylester werden in 100 mL absolutiertem Dichlormethan gelöst und auf -78 ° C gekühlt. Anschließend werden 16.66 g (80.7 mmol, 14.03 mL) 1,2-Bis-(trimethylsilyloxy)ethan hinzugegeben, eine Lösung aus 6.66 g (40.4 mmol) 5-Brompentan-2-on (**134**) in 15 mL absolutiertem Dichlormethan langsam zutropft und dreieinhalb Stunden gerührt. Das Kältebad wird entfernt und die Reaktionslösung 12 Stunden gerührt. Die Reaktion wird durch Zugabe von 10 mL Pyridin beendet und das Reaktionsgemisch mit 200 mL Wasser hydrolysiert¹⁰⁵. Die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige Phase viermal mit je 150 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 80 mL einer gesättigten Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und im Vakuum eingengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel mit einem Gemisch aus 15 % Ethylacetat in Petrolether fraktioniert.

Man erhält 5.59 g (26.7 mmol, 66 %) eines hellgelben Öls.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 1.16 (s, 3H, 1''-H); 1.55-1.64 (m, 2H, 1'-H); 1.73-1.83 (m, 2H, 2'-H); 3.01 (t, 2H, J = 6.6 Hz, 3'-H); 3.39-3.48 (m, 4H, 4-H und 5-H).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 24.08 (q, 1''-C); 27.95 (t, 2'-C); 33.96 (t, 3'-C); 37.86 (t, 1'-C); 64.63 (t, 2C, 4-C und 5-C); 109.52 (s, 2-C).

MS (70 eV): m/z [%] = 195 (8); 193 (9); 151 (5); 149 (5); 123 (5); 121 (5); 99 (6); 87 (100); 67 (5); 55 (5); 43 (65); 41 (22); 39 (12).

Synthese von (2*R*)-6-(2'-Methyl-1',3'-dioxolan-2'-yl)hexan-2-ol (*R*)-(137)

Aus 3.38 g (16.2 mmol) 2-(3'-Brompropyl)-2-methyl-1,3-dioxolan (136) und 563 mg (23.5 mmol) Magnesiumspänen in 40 mL absolutiertem THF wird bei 60 °C eine Grignardlösung hergestellt. Diese wird langsam zu einer auf -78 °C gekühlten Suspension aus 930 mg (16.0 mmol, 1.12 mL) (*R*)-Propylenoxid und 301 mg (1.58 mmol) Kupfer-(I)-Iodid in 30 mL absolutiertem THF getropft. Die Kühlung wird entfernt und die Reaktionslösung eine Stunde bei 20 °C gerührt⁵⁰. Zur Aufarbeitung wird mit 150 mL einer gesättigten Ammoniumchloridlösung hydrolysiert und mit 100 mL Ethylacetat verdünnt. Die Phasen werden getrennt, und die wässrige Phase wird noch viermal mit je 100 mL einer Mischung aus 50 % Ethylacetat in Petrolether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und im Vakuum eingeeengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel mit einer Mischung aus 30 % Ethylacetat in Petrolether fraktioniert.

Man erhält 1.32 g (7.01 mmol, 44 %) eines hellgelben Öls.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0.96 (br.s., 1H, OH); 1.10 (d, 3H, J = 6.1 Hz, 1-H); 1.29-1.49 (m, 4H, 4-H und 5-H); 1.42 (s, 3H, 1''-H); 1.53-1.63 (m, 2H, 3-H); 1.78 (t, 2H, J = 7.4 Hz, 6-H); 3.58-3.67 (m, 1H, 2H); 3.64-3.67 (m, 4H, 4'-H und 5'-H).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 23.81 (q, 1-C); 24.09 (q, 1''-C); 24.54 (t, 4-C); 26.40 (t, 5-C); 39.72 (t, 3-C); 39.76 (t, 6-C); 64.63 (t, 2C, 4'-C und 5'-C); 67.91 (d, 2-C); 110.22 (s, 2'-C).

MS (70 eV): m/z [%] = 173 (9); 99 (17); 87 (100); 83 (11); 73 (9); 71 (11); 67 (6); 59 (9); 55 (20); 45 (29); 43 (85); 41 (16).

Synthese von (2*S*)-6-(2'-Methyl-1',3'-dioxolan-2'-yl)hexan-2-ol (*S*)-(137)

Die Darstellung erfolgt analog der Synthese von (*R*)-(137) ausgehend von 2.0 g (9.57 mmol) 2-(3'-Brompropyl)-2-methyl-1,3-dioxolan (136) und 340 mg (14.2 mmol) Magnesiumspänen in 20 mL absolutiertem THF sowie 680 mg (11.7 mmol, 0.80 mL) (*S*)-Propylenoxid und 180 mg (0.96 mmol) Kupfer(I)-Iodid in 10 mL absolutiertem THF. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel mit einer Mischung aus 30 % Ethylacetat in Petrolether fraktioniert.

Man erhält 1.26 g (6.69 mmol, 70 %) eines hellgelben Öls.

Die spektroskopischen Daten sind identisch mit denen von (*R*)-(137).

Synthese von (7*R*)-Hydroxyoctan-2-on (*R*)-(132)

1.32 g (7.01 mmol) (2*R*)-6-(2'-Methyl-1',3'-dioxolan-2'-yl)hexan-2-ol (*R*)-(137) werden in 200 mL Aceton gelöst und 656 mg (3.45 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat zugegeben. Die Reaktionslösung wird fünf Stunden bei 20 °C gerührt¹⁶⁰. Zur Aufarbeitung wird mit 150 mL einer gesättigten Natriumhydrogencarbonatlösung hydrolysiert, die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase fünfmal mit je 100 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO₄ getrocknet, filtriert und im Vakuum eingeeengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel mit einem Gemisch aus 30 % Ethylacetat in Petrolether fraktioniert.

Man erhält 714 mg (4.95 mmol, 72 %) eines hellgelben Öls.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 1.18 (d, 3H, J = 6.4, 8-H); 1.29-1.49 (m, 4H, 5-H und 6-H); 1.55-1.65 (m, 2H, 4-H); 1.69 (br.s., 1H, OH); 2.14 (s, 3H, 1-H); 2.45 (t, 3H, J = 7.4 Hz, 3-H); 3.75-3.85 (m, 1H, 7-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 23.64 (q, 8-C); 23.75 (t, 4-C); 25.39 (t, 5-C); 30.03 (q, 1-C); 39.06 (t, 6-C); 43.74 (t, 3-C); 67.91 (d, 7-C); 210.3 (s, CO).

MS (70 eV): m/z [%] = 126 (7); 111 (11); 97 (10); 85 (10); 84 (7); 83 (17); 71 (93); 69 (37); 68 (45); 67 (13); 58 (74); 57 (22); 56 (17); 55 (38); 45 (64); 43 (100); 41 (38); 39 (14).

Synthese von (7*S*)-Hydroxyoctan-2-on (*S*)-(132)

Die Darstellung erfolgt analog der Synthese von (*R*)-(132) ausgehend von 1.26 g (6.68 mmol) (2*S*)-6-(2'-Methyl-1',3'-dioxolan-2'-yl)hexan-2-ol (*S*)-(137) und 635 mg (3.34 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat in 180 mL Aceton. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel mit einer Mischung aus 30 % Ethylacetat in Petrolether fraktioniert.

Man erhält 574 mg (3.98 mmol, 60 %) eines hellgelben Öls.

Die spektroskopischen Daten sind identisch mit denen von (*R*)-(132).

10.3.6 *Euglossinae*

Synthese von 10-Bromdecan-1-ol (**147**)

10.0 g (57.4 mmol) 1,10-Decandiol (**146**) werden in 100 mL Toluol gelöst und nach Zugabe von 38.5 mL (285 mmol) einer 48 %igen Bromwasserstoffsäure eine Stunde zum Sieden erhitzt¹⁶¹. Die Reaktionslösung wird auf 20 °C abgekühlt und mit 400 mL einer gesättigten Natriumhydrogencarbonatlösung hydrolysiert. Die Phasen werden getrennt und die organische Phase wird zweimal mit je 200 mL entionisiertem Wasser und einmal mit 200 mL einer gesättigten Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und im Vakuum eingeengt.

Man erhält 13.6 g (57.4 mmol) eines gelblichen Öls, das ohne weitere Reinigung in der nächsten Reaktion eingesetzt wird.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 1.21-1.48 (m, 13H, 3-H bis 8-H und OH); 1.51-1.60 (m, 2H, 2-H); 1.81-1.90 (m, 2H, 9-H); 3.40 (t, 2H, J = 6.9 Hz, 10-H); 3.64 (t, 2H, J = 6.6 Hz, 1-H).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 25.88 / 28.32 / 28.90 / 29.55 / 29.59 / 29.69 (t, 3-C bis 8-C); 32.81 (t, 2-C); 32.98 (t, 9-C); 34.20 (t, 10-C); 63.25 (t, 1-C).

MS (70 eV): m/z [%] = 192 (5); 190 (5); 162 (9); 151 (6); 150 (34); 149 (5); 148 (34); 137 (11); 135 (12); 109 (7); 97 (14); 95 (6); 83 (36); 82 (11); 81 (10); 70 (9); 69 (77); 68 (21); 67 (20); 57 (12); 56 (18); 55 (100); 53 (10); 43 (25); 42 (17); 41 (83); 39 (24).

Synthese von 2-(10'-Bromdecyloxy)tetrahydro-2H-pyran (**148**)

1.10 g (6.06 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat und 14 g (59.0 mmol) 10-Bromdecan-1-ol (**147**) werden in 150 mL absolutiertem Dichlormethan vorgelegt und auf -10 °C gekühlt. Anschließend werden langsam 5.97 g (70.8 mmol, 6.38 mL) 3,4-Dihydro-2H-pyran zugetropft und dabei eine Temperatur von 0 °C nicht überschritten. Es wird 24 Stunden bei

4 °C gerührt. Zur Aufarbeitung wird mit 200 mL einer gesättigten Natriumhydrogencarbonatlösung hydrolysiert und mit 200 mL Petrolether verdünnt. Die wässrige Phase wird fünfmal mit je 150 mL einer Mischung aus 20 % Ethylacetat in Petrolether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und im Vakuum eingengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel mit einer Mischung aus 10 % Ethylacetat in Petrolether gereinigt.

Man erhält 16.3 g (50.7 mmol, 86 %) einer farblosen Flüssigkeit.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 1.25-1.45 (m, 12H, 3'-H bis 8'-H); 1.45-1.61 (m, 6H, 3-H_a, 4-H_a, 5-H und 2'-H); 1.65-1.75 (m, 1H, 3-H_b); 1.79-1.90 (m, 3H, 4-H_b, 9'-H); 3.37 (dt, 1H, J = 9.7 Hz / 6.9 Hz, 1'-H_a); 3.39 (t, 2H, J = 6.9 Hz, 10'-H); 3.45-3.52 (m, 1H, 6-H_a); 3.72 (dt, 1H, J = 9.7 Hz / 6.9 Hz, 1'-H_b); 3.83-3.90 (m, 1H, 6-H_b); 4.55-4.58 (m, 1H, 2-H).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 19.84 (t, 4-C); 25.64 / 26.34 / 28.29 / 28.87 / 29.49 / 29.55 / 29.58 / 29.87 (t, 5-C und 2'-C bis 8'-C); 30.92 (t, 3-C); 32.96 (t, 9'-C); 34.16 (t, 10'-C); 62.48 (t, 6-C); 67.80 (t, 1'-C); 98.98 (d, 2-C).

MS (70 eV): m/z [%] = 101 (14); 97 (8); 86 (10); 85 (100); 84 (18); 83 (17); 71 (8); 69 (16); 67 (12); 57 (24); 56 (40); 55 (39); 43 (23); 42 (7); 41 (42); 39 (6).

Synthese von 2-(10'-Ioddecyloxy)tetrahydro-2H-pyran (**149**)

4.80 g (32.0 mmol) wasserfreies Natriumiodid werden in 150 mL Aceton gelöst und langsam 6.84 g (21.4 mmol) 2-(10'-Bromdecyloxy)tetrahydro-2H-pyran (**148**) zugetropft. Die klare Lösung trübt sich nach wenigen Minuten, und es bildet sich ein Niederschlag. Die Reaktionsmischung wird 12 h bei 20 °C gerührt, das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und der Rückstand in einem Gemisch aus 200 mL Petrolether und 200 mL Wasser aufgenommen¹⁶². Die wässrige Phase wird dreimal mit je 150 mL Petrolether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Das Filtrat wird im Vakuum eingengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel mit einer Mischung aus 10 % Ethylacetat in Petrolether fraktioniert.

Man erhält 7.01 g (19.0 mmol, 89 %) einer farblosen Flüssigkeit.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 1.24-1.43 (m, 12H, 3'-H bis 8'-H); 1.46-1.63 (m, 6H, 3-H_a, 4-H_a, 5-H und 2'-H); 1.65-1.76 (m, 1H, 3-H_b); 1.76-1.88 (m, 3H, 4-H_b, 9'-H); 3.18 (t, 2H, J = 7.1 Hz, 10'-H); 3.37 (dt, 1H, J = 9.6 Hz / 6.6 Hz, 1'-H_a); 3.46-3.53 (m, 1H, 6-H_a); 3.72 (dt, 1H, J = 9.4 Hz / 6.9 Hz, 1'-H_b); 3.83-3.90 (m, 1H, 6-H_b); 4.55-4.59 (m, 1H, 2-H).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.40 (t, 10'-C); 19.84 (t, 4-C); 25.63 / 26.27 / 28.59 / 28.37 (2C) / 29.82 / 30.57 / 30.91 (t, 5-C und 2'-C bis 8'-C); 33.64 (t, 3-C); 62.49 (t, 6-C); 67.80 (t, 1'-C); 98.99 (d, 2-C).

MS (70 eV): m/z [%] = 367 (5); 183 (8); 101 (14); 97 (6); 86 (5); 85 (100); 84 (8); 83 (18); 69 (15); 67 (10); 57 (16); 56 (22); 55 (43); 43 (16); 42 (6); 41 (45); 39 (8).

Synthese von Tetrahydro-2-(eicos-11'-inyloxy)-2H-pyran (**151**)

Eine Lösung aus 3.12 g (22.6 mmol, 4.01 mL) 1-Decin (**150**) in 125 mL absolutiertem Tetrahydrofuran wird auf -78 °C gekühlt und tropfenweise mit 14.7 mL *n*-Butyllithium (1.6 Mol in *n*-Hexan, entsprechend 22.6 mmol *n*-Butyllithium) versetzt. Nach beendeter Zugabe wird noch 30 min gerührt, auf 20 °C erwärmt und anschließend 6.48 g (17.6 mmol) 2-(10'-Ioddecyloxy)tetrahydro-2H-pyran (**149**) zugetropft¹⁵⁰. Die Reaktionslösung wird 22 Stunden am Rückfluss erhitzt. Zur Aufarbeitung wird auf 20 °C abgekühlt, mit 250 mL einer gesättigten Ammoniumchloridlösung hydrolysiert und mit 200 mL Petrolether verdünnt. Die wässrige Phase wird fünfmal mit je 200 mL einer Mischung aus 10 % Ethylacetat in Petrolether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und im Vakuum eingeeengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel mit einer Mischung aus 10 % Ethylacetat in Petrolether gereinigt.

Man erhält 6.44 g (17.0 mmol, 97 %) eines farblosen Öls.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0.88 (t, 3H, J = 6.9 Hz, 20'-H); 1.24-1.65 (m, 26H, 3'-H bis 9'-H und 14'-H bis 19'-H); 1.41-1.63 (m, 6H, 3-H_a, 4-H_a, 5-H und 2'-H); 1.66-1.75 (m, 1H, 3-H_b); 1.77-1.87 (m, 1H, 4-H_b); 2.14 (t, 4H, J = 6.9 Hz, 10'-H und 13'-H); 3.37 (dt, 1H, J = 9.7 Hz / 6.6 Hz, 1'-H_a); 3.46-3.53 (m, 1H, 6-H_a); 3.72 (dt, 1H, J = 9.7 Hz / 6.9 Hz, 1'-H_b); 3.84-3.91 (m, 1H, 6-H_b); 4.55-4.59 (m, 1H, 2-H).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 14.26 (q, 20'-C); 18.91 (t, 2C, 10'-C und 13'-C); 19.85 (t, 4-C); 22.81 / 25.67 / 26.40 / 29.01 / 29.28 / 29.32 (3C) / 29.38 / 29.63 / 29.65 / 29.71 / 29.91 (2C) / 30.95 (t, 5-C, 2'-C bis 9'-C und 14'-C bis 19'-C); 32.0 (t, 3-C); 62.48 (t, 6-C); 67.84 (t, 1'-C); 80.38 / 80.40 (s, 11'-C und 12'-C); 98.99 (d, 2-C).

MS (70 eV): m/z [%] = 109 (6); 101 (23); 96 (5); 95 (15); 93 (6); 86 (5); 85 (100); 83 (9); 82 (7); 81 (19); 79 (12); 69 (13); 68 (6); 67 (30); 57 (16); 56 (16); 55 (35); 54 (10); 53 (5); 43 (21); 42 (5); 41 (39); 39 (6).

Synthese von 2-[(11'*Z*)-Eicos-11'-enyloxy]tetrahydro-2*H*-pyran (*Z*)-(153)

In einer Argonatmosphäre und unter Feuchtigkeitsausschluss werden bei 0 °C zu einer Lösung aus 0.68 mL (6.80 mmol) Boran-Dimethylsulfidkomplex in 100 mL absolutiertem Diethylether langsam 1.10 g (13.4 mmol, 1.35 mL) Cyclohexen hinzugegeben. Die Reaktionslösung wird 90 min. bei 20 °C gerührt, wobei ein farbloser Niederschlag entsteht. Anschließend werden bei 0 °C 2.51 g (6.63 mmol) Tetrahydro-2-(eicos-11'-inyloxy)-2*H*-pyran (151) tropfenweise zugegeben, und die Suspension wird 30 min. lang bei dieser Temperatur gerührt. Dabei löst sich der Niederschlag auf und man erhält eine klare Lösung. Nun wird für 60 min. bei 20 °C gerührt und anschließend bei 0 °C mit 10 mL Eisessig hydrolysiert^{163,164}. Nach zwei Stunden Rühren bei 20 °C werden 150 mL Diethylether zugegeben. Die organische Phase wird abgetrennt und dreimal mit je 150 mL einer gesättigten Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und im Vakuum eingengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel mit einer Mischung aus 5 % Ethylacetat in Petrolether gereinigt.

Man erhält 1.46 g (3.84 mmol, 58 %) eines farblosen Öls.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0.88 (t, 3H, J = 6.6 Hz, 20'-H); 1.21-1.38 (m, 26H, 3'-H bis 9'-H und 14'-H bis 19'-H); 1.43-1.60 (m, 6H, 3-H_a, 4-H_a, 5-H und 2'-H); 1.63-1.78 (m, 1H, 3-H_b); 1.78-1.85 (m, 1H, 4-H_b); 1.91-2.10 (m, 4H, 10'-H und 13'-H); 3.38 (dt, 1H, J = 9.4 Hz / 6.9 Hz, 1'-H_a); 3.46-3.53 (m, 1H, 6-H_a); 3.73 (dt, 1H, J = 9.7 Hz / 6.9 Hz, 1'-H_b); 3.83-3.91 (m, 1H, 6-H_b); 4.55-4.59 (m, 1H, 2-H); 5.30-5.42 (m, 2H, 11'-H und 12'-H).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 14.27 (q, 20'-C); 19.85 (t, 4-C); 22.83 / 25.66 / 26.39 / 27.36 / 29.31 / 29.47 (2C) / 29.65 / 29.67 / 29.69 / 29.74 (2C) / 29.80 / 29.92 (2C) / 30.94 / 32.06 (t, 5-C, 2'-C bis 10'-C und 13'-C bis 19'-C); 32.76 (t, 3-C); 62.48 (t, 6-C); 67.84 (t, 1'-C); 98.99 (d, 2-C); 130.03 / 130.05 (d, 11'-C und 12'-C).

MS (70 eV): m/z [%] = 101 (10); 97 (6); 96 (7); 95 (6); 86 (5); 85 (100); 84 (9); 83 (11); 82 (9); 81 (8); 69 (12); 68 (5); 67 (14); 57 (12); 56 (14); 55 (26); 54 (6); 43 (13); 41 (24).

Synthese von (11Z)-Eicos-11-en-1-ol (Z)-(145)

1.48 g (3.89 mmol) 2-[(11'Z)-Eicos-11'-enyloxy]tetrahydro-2H-pyran (Z)-(153) und 300 mg (1.58 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat werden in 60 mL Methanol 30 min bei 60 °C gerührt. Anschließend werden 650 mg (7.74 mmol) Natriumhydrogencarbonat hinzugefügt und weitere 15 min gerührt. Die Reaktionslösung wird im Vakuum eingedampft und der Rückstand mit 150 mL entionisiertem Wasser, 75 mL Ethylacetat und 75 mL Petrolether versetzt. Die wässrige Phase wird abgetrennt und viermal mit je 100 mL einer Mischung aus 50 % Ethylacetat in Petrolether extrahiert. Die organischen Phasen werden vereinigt, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und im Vakuum eingedampft. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel mit einer Mischung aus 20 % Ethylacetat in Petrolether gereinigt.

Man erhält 865 mg (2.92 mmol, 75 %) eines farblosen Öls.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0.90 (t, 3H, J = 6.6 Hz, 20-H); 1.19-1.43 (m, 29H, 2-H bis 9-H, 14-H bis 19-H und OH); 2.03-2.15 (m, 4H, 10-H und 13-H); 3.37 (t, 2H, J = 6.6 Hz, 1-H); 5.48-5.56 (m, 2H, 11-H und 12-H).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 14.37 (q, 20-C); 23.12 / 26.23 / 27.74 (2C) / 29.95 / 29.79 (2C) / 29.92 / 30.05 / 30.08 / 30.11 / 30.18 / 30.28 / 32.33 / 33.17 / 33.26 (t, 2-C bis 10-C und 13-C bis 19-C); 62.77 (t, 1-C); 130.24 / 130.29 (d, 11-C und 12-C).

MS (70 eV): m/z [%] = 278 (6); 138 (5); 124 (7); 123 (7); 111 (6); 110 (12); 109 (12); 97 (13); 96 (29); 95 (21); 84 (5); 83 (25); 82 (50); 81 (34); 80 (6); 79 (8); 73 (7); 71 (7); 70 (11); 69 (34); 68 (21); 67 (34); 66 (5); 57 (31); 56 (19); 55 (92); 54 (28); 53 (11); 45 (5); 44 (6); 43 (69); 42 (24); 41 (100); 40 (7); 39 (19).

Synthese von Eicos-11-in-1-ol (**152**)

Die Synthese erfolgt analog der Darstellung von (*Z*)-(**145**) ausgehend von 2.03 g (5.36 mmol) Tetrahydro-2-(eicos-11'-inyloxy)-2*H*-pyran (**151**) in 80 mL Methanol, 350 mg (1.84 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat und 1.0 g (11.9 mmol) Natriumhydrogencarbonat.

Man erhält 1.21 g (4.11 mmol, 76 %) eines farblosen Öls, das ohne weitere Reinigung in der nächsten Reaktion eingesetzt wird.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0.89 (t, 3H, J = 6.8 Hz, 20-H); 1.19-1.39 (m, 29H, 2-H bis 9-H, 14-H bis 19-H und OH); 2.05-2.17 (m, 4H, 10-H und 13-H); 3.39 (t, 2H, J = 6.6 Hz, 1-H).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 14.37 (q, 20-C); 23.26 / 26.18 / 26.57 / 27.14 (2C) / 29.83 / 29.91 / 29.96 (2C) / 30.12 / 30.58 / 30.69 / 30.91 / 31.24 / 32.39 / 33.53 (t, 2-C bis 10-C und 13-C bis 19-C); 62.82 (t, 1-C); 80.03 / 80.07 (s, 11-C und 12-C).

Synthese von (10*E*)-Eicos-10-en-1-ol (*E*)-(**145**)

1.20 g (4.08 mmol) Eicos-11-in-1-ol (**152**) werden in 80 mL absolutiertem Diethylenglycoldimethylether gelöst und unter Eiskühlung mit 400 mg (10.5 mmol) gemörsertem Lithiumaluminiumhydrid versetzt. Die Suspension wird 12 Stunden bei 180 °C am Rückfluss erhitzt. Nach beendeter Reaktion wird auf 0 °C abgekühlt, langsam mit

1.64 mL Natronlauge (2 Mol/L) versetzt (4.1 mL NaOH/1 g LiAlH₄) und drei Stunden bei 20 °C gerührt. Er weiße Niederschlag wird abfiltriert und das Filtrat noch dreimal mit je 100 mL entionisiertem Wasser, zweimal mit je 100 mL einer gesättigten Natriumchloridlösung und zweimal mit je 100 mL Wasser gewaschen. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Filtrat im Vakuum eingengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel mit einer Mischung aus 20 % Ethylacetat in Petrolether gereinigt.

Man erhält 525 mg (1.77 mmol, 44 %) eines farblosen Öls.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0.91 (t, 3H, J = 6.9 Hz, 20-H); 1.20-1.45 (m, 29H, 2-H bis 9-H, 14-H bis 19-H und OH); 2.01-2.20 (m, 4H, 10-H und 13-H); 3.36 (t, 2H, J = 6.3 Hz, 1-H); 5.47-5.56 (m, 2H, 11-H und 12-H).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 14.27 (q, 20-C); 22.83 / 25.88 / 29.30 (2C) / 29.32 / 29.47 / 29.58 / 29.65 (2C) / 29.71 / 29.75 / 29.80 (2C) / 32.05 / 32.75 / 32.96 (t, 2-C bis 10-C und 13-C bis 19-C); 63.26 (t, 1-C); 130.48 / 130.54 (d, 11-C und 12-C).

MS (70 eV): m/z [%] = 278 (7); 138 (6); 137 (5); 124 (10); 123 (10); 111 (6); 110 (15); 109 (17); 97 (17); 96 (38); 95 (29); 84 (6); 83 (30); 82 (54); 81 (42); 80 (5); 79 (11); 71 (9); 70 (13); 69 (47); 68 (29); 67 (48); 57 (32); 56 (21); 55 (100); 54 (34); 53 (12); 44 (5); 43 (61); 42 (18); 41 (88); 40 (9); 39 (16).

Synthese von 2-(8'-Iodoct-1'-yloxy)tetrahydro-2H-pyran (**155**)

Die Synthese verläuft analog der Darstellung von (**149**) ausgehend von 5.0 g (17.0 mmol) 2-(8-Bromoct-1-yloxy)tetrahydro-2H-pyran (**154**) in 200 mL absolutiertem Aceton und 3.83 g (56.6 mmol) getrocknetem Natriumiodid. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel mit einer Mischung aus 10 % Ethylacetat in Petrolether gereinigt.

Man erhält 5.65 g (16.6 mmol, 98 %) einer farblosen Flüssigkeit.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 1.27-1.45 (m, 8H, 3'-H bis 6'-H); 1.48-1.65 (m, 6H, 3-H_a, 4-H_a, 5-H und 2'-H); 1.68-1.76 (m, 1H, 3-H_b); 1.78-1.90 (m, 3H, 4-H_b und 7'-H); 3.19 (t, 2H, J = 6.86 Hz, 8'-H); 3.38 (dt, 1H, J = 9.66 Hz / 6.61 Hz, 1'-H_a); 3.47-3.54 (m, 1H, 6-H_a); 3.72 (dt, 1H, J = 9.66 Hz / 6.87 Hz, 1'-H_b); 3.84-3.91 (m, 1H, 6-H_b); 4.55-4.59 (m, 1H, 2-H).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 20.11 / 25.91 / 26.54 / 28.85 / 29.62 / 30.09 / 30.83 / 31.19 / 33.92 (t, 2'-C bis 7'-C und 3-C bis 5-C); 62.75 (t, 6-C); 67.99 (t, 1'-C); 99.27 (d, 2-C).

MS (70 eV): m/z [%] = 339 (6); 183 (8); 155 (5); 111 (6); 101 (13); 86 (6); 85 (100); 84 (11); 83 (5); 69 (31); 67 (8); 57 (11); 56 (17); 55 (29); 43 (13); 42 (5); 41 (34); 39 (6).

Synthese von Dodec-11-in-1-ol (**157**)

2.85 g (412 mmol) Lithium werden in 200 mL absolutiertem 1,3-Diaminopropan suspendiert und bis zur vollständigen Auflösung des Feststoffes gerührt. Die tief blau gefärbte Reaktionslösung wird anschließend 12 Stunden bei 70 °C bis zur Bildung eines weißen Niederschlages gerührt, auf 20 °C abgekühlt, mit 29.7 g (266 mmol) Kalium-*tert*-butylat versetzt und weitere 30 min gerührt. Unter Eiskühlung werden nun langsam 10 g (54.9 mmol) Dodec-9-in-1-ol (**156**) zugetropft, so dass die Innentemperatur dabei nicht über 30 °C steigt⁷⁹. Nach einer Stunde wird mit 400 mL Eiswasser hydrolysiert und die wässrige Phase viermal mit je 150 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und eingengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel mit einer Mischung aus 20 % Ethylacetat in Petrolether fraktioniert.

Man erhält 8.33 g (45.2 mmol, 83 %) eines farblosen Öls.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 1.25-1.42 (m, 13H, 3-H bis 8-H und OH); 1.48-1.61 (m, 4H, 2-H und 9-H); 1.93 (t, 1H, J = 2.55 Hz, 12-H); 2.17 (dt, 2H, J = 6.87 Hz / 2.54 Hz, 10-H); 3.63 (t, 2H, J = 6.87 Hz, 1-H).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 18.78 (t, 10-C); 26.11 (t, 3-C); 28.86 (t, 9-C); 29.11 / 29.45 / 29.77 / 29.78 (2C) / 29.90 (t, 3-C bis 8-C); 33.19 (t, 2-C); 63.45 (t, 1-C); 68.42 (d, 12-C); 85.16 (s, 11-C).

MS (70 eV): m/z [%] = 121 (9); 109 (8); 108 (5); 107 (15); 97 (5); 96 (10); 95 (31); 94 (12); 93 (30); 91 (10); 86 (5); 83 (7); 82 (20); 81 (55); 80 (16); 79 (47); 77 (10); 71 (10); 69 (18); 68 (17); 67 (55); 66 (7); 65 (10); 57 (24); 56 (24); 55 (54); 54 (20); 53 (26); 43 (35); 42 (25); 41 (100); 40 (18); 39 (70).

Synthese von 2-(Dodec-11'-inyloxy)tetrahydro-2H-pyran (**158**)

Die Synthese verläuft analog der Darstellung von (**148**) ausgehend von 8.33 g (45.2 mmol) Dodec-11-in-1-ol (**157**) in 100 mL absolutiertem Dichlormethan, 165 mg (0.91 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat und 3.83 g (45.7 mmol, 4.0 mL) 3,4-Dihydro-2H-pyran. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel mit einer Mischung aus 5 % Ethylacetat in Petrolether gereinigt.

Man erhält 10.7 g (40.2 mmol, 88 %) eines farblosen Öls.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 1.25-1.43 (m, 12H, 3'-H bis 8'-H); 1.48-1.64 (m, 8H, 3-H_a, 4-H_a, 5-H, 2'-H und 9'-H); 1.78-1.88 (m, 1H, 4-H_b), 1.67-1.76 (m, 1H, 3-H_b); 1.93 (t, 1H, J = 2.54 Hz, 12'-H); 2.18 (dt, 2H, J = 7.12 Hz / 2.54 Hz, 10'-H); 3.38 (dt, 1H, J = 9.66 Hz / 6.61 Hz, 1'-H_a); 3.46-3.53 (m, 1H, 6-H_a); 3.72 (dt, 1H, J = 9.66 Hz / 6.87 Hz, 1'-H_b); 3.83-3.91 (m, 1H, 6-H_b); 4.55-4.59 (m, 1H, 2-H).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 18.78 (t, 10'-C); 20.09 / 25.92 / 26.62 / 28.88 / 29.13 / 29.46 / 29.81 / 29.83 / 29.89 / 30.15 / 31.19 (t, 3-C bis 5-C und 2'-C bis 9'-C); 62.71 (t, 6-C); 68.06 (t, 1'-C); 68.41 (d, 12'-C); 85.16 (s, 11'-C); 99.23 (d, 2-C).

MS (70 eV): m/z [%] = 115 (5); 109 (11); 102 (6); 101 (67); 100 (15); 97 (5); 96 (6); 95 (32); 94 (5); 93 (9); 86 (17); 85 (100); 84 (24); 83 (16); 82 (10); 81 (40); 80 (6); 79 (16); 69 (16); 68 (9); 67 (42); 57 (18); 56 (36); 55 (44); 54 (9); 53 (9); 43 (22); 42 (7); 41 (50); 40 (7); 39 (13).

Synthese von 1',20'-Bis(tetrahydro-2*H*-pyran-2-yloxy)eicos-9'-in (**159**)

Die Synthese verläuft analog der Darstellung von (**151**) ausgehend von 8.86 g (40.2 mmol) 2-(Dodec-11'-inyloxy)tetrahydro-2*H*-pyran (**158**), in 250 mL absolutiertem Tetrahydrofuran, 21.0 mL *n*-Butyllithium (1.6 Mol in *n*-Hexan, entsprechend 33.6 mmol *n*-Butyllithium) und 11.4 g (33.6 mmol) 2-(8'-Iodoct-1'-yloxy)tetrahydro-2*H*-pyran (**155**)¹⁵⁰. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel mit einem Gradienten aus 5 % bis 20 % Ethylacetat in Petrolether gereinigt.

Man erhält 12.3 g (25.6 mmol, 76 %) einer farblosen Flüssigkeit.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 1.25-1.40 (m, 20H, 3'-H bis 6'-H und 13'-H bis 18'-H); 1.43-1.63 (m, 20H, 3-H_a, 4-H_a, 5-H, 2'-H, 7'-H, 12'-H, 19'-H, 3''-H_a, 4''-H_a und 5''-H); 1.67-1.75 (m, 2H, 3-H_b und 3''-H_b); 1.78-1.87 (m, 2H, 4-H_b, 4''-H_b); 2.13 (t, 4H, J = 6.93 Hz, 8'-H und 11'-H); 3.34-3.41 (dt, 2H, J = 9.46 Hz / 6.63 Hz, 1'-H_a und 20'-H_a); 3.46-3.51 (m, 2H, 6-H_a und 6''-H_a); 3.72 (dt, 2H, J = 9.46 Hz / 6.94 Hz, 1'-H_b und 20'-H_b); 3.83-3.90 (m, 2H, 6-H_b und 6''-H_b); 4.55-4.59 (m, 2H, 2-H und 2''-H).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 18.91 (t, 2C, 8'-C und 11'-C); 19.85 (2C) / 25.69 (2C) / 26.37 / 26.40 / 28.96 / 29.01 / 29.25 / 29.30 / 29.31 / 29.34 / 29.53 / 29.62 / 29.64 / 29.70 / 29.90 / 29.92 / 30.96 (2C) (t, 3-C bis 5-C, 2'-C bis 7'-C, 3''-C bis 5''-C und 12'-C bis 19'-C); 62.46 (t, 2C, 6-C und 6''-C); 67.81 / 67.83 (t, 1'-C und 20'-C); 80.33 / 80.39 (s, 9'-C und 10'-C); 98.99 (d, 2C, 2-C und 2''-C).

Synthese von (9'*Z*)-1',20'-Bis(tetrahydro-2*H*-pyran-2-yloxy)eicos-9'-en (*Z*)-(**162**)

Die Synthese verläuft analog der Darstellung von (*Z*)-(**153**) ausgehend von 5.71 g (11.9 mmol) 1',20'-Bis(tetrahydro-2*H*-pyran-2-yloxy)eicos-9'-in (**159**), 1.02 g (13.4 mmol) Boran-Dimethylsulfid-Komplex in 180 mL absolutiertem Diethylether und 2.16 g (26.4 mmol, 2.65 mL) Cyclohexen. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel mit einer Mischung aus 5 % Ethylacetat in Petrolether gereinigt.

Man erhält 4.98 g (10.4 mmol, 87 %) einer farblosen Flüssigkeit.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 1.00-1.20 (m, 24H, 3'-H bis 7'-H und 12'-H bis 18'-H); 1.25-1.45 (m, 12H, 3-H_a, 4-H_a, 5-H, 2'-H, 19'-C, 3''-H_a, 4''-H_a und 5''-H); 1.45-1.55 (m, 2H, 3-H_b, 3''-H_b); 1.60-1.70 (m, 2H, 4-H_b, 4''-H_b); 1.70-1.81 (m, 4H, 8'-H und 11'-H); 3.19 (dt, 2H, J = 9.41 Hz / 6.6 Hz, 1'-H_a und 20'-H_a); 3.27-3.34 (m, 2H, 6-H_a und 6''-H_a); 3.54 (dt, 2H, J = 9.67 Hz / 6.86 Hz, 1'-H_b und 20'-H_b); 3.64-3.72 (m, 2H, 6-H_b und 6''-H_b); 4.36-4.41 (m, 2H, 2-H und 2''-H); 5.09-5.21 (m, 2H, 9'-H und 10'-H).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 20.04 (2C) / 25.91 (2C) / 26.61 (2C) / 27.56 / 29.61 / 29.66 / 29.82 / 29.84 (2C) / 29.89 / 29.95 (2C) / 30.11 / 30.13 (4C) (t, 4-C, 5-C, 2'-C bis 8'-C, 11'-C bis 19'-C, 4''-C und 5''-C); 31.16 (t, 2C, 3-C und 3''-C); 62.60 (t, 2C, 6-C und 6''-C); 68.00 (t, 2C, 1'-C und 20'-C); 99.16 (d, 2C, 2-C und 2''-C); 130.19 / 130.24 (d, 9'-C und 10'-C).

Synthese von (9Z)-Eicos-9-en-1,20-diol (Z)-(161)

Die Synthese erfolgt analog der Darstellung von (Z)-(145) ausgehend von 7.25 g (15.1 mmol) (9Z)-1,20-Bis(tetrahydro-2H-pyran-2-yloxy)eicos-9-en (Z)-(162) in 300 mL Methanol, 880 mg (4.75 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat und 2.50 g (31.2 mmol) Natriumhydrogencarbonat.

Man erhält 4.57 g (15.1 mmol, 100 %) eines farblosen Öls, das ohne weitere Reinigung in der nächsten Reaktion eingesetzt wird.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 1.25-1.45 (m, 26H, 3-H bis 7-H, 12-H bis 18-H und OH); 1.53-1.63 (m, 4H, 2-H und 19-H); 1.98-2.05 (m, 4H, 8-H und 11-H); 3.64 (t, 4H, J = 6.62 Hz, 1-H und 20-H); 5.29-5.39 (m, 2H, 9-H und 10-H).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 25.91 (2C) / 27.35 / 29.38 / 29.42 / 29.57 / 29.59 / 29.65 / 29.66 / 29.71 / 29.75 / 29.89 (3C) / 32.98 (2C) (t, 2-C bis 8-C und 11-C bis 19-C); 63.23 (t, 2C, 1-C und 20-C); 130.0 / 130.09 (d, 9-C und 10-C).

Synthese von (9Z)-1,20-Diacetoxyeicos-9-en (Z)-(144)

2.31 g (7.64 mmol) (9Z)-Eicos-9-en-1,20-diol (Z)-(161) werden in einer Argonatmosphäre in 25 mL absolutiertem Pyridin vorgelegt und auf 0 °C gekühlt. Nach Hinzufügen einer Spatelspitze *N,N*-4-Dimethylaminopyridin werden langsam 4.69 g (46.2 mmol, 4.37 mL) Acetanhydrid zugetropft. Das Kältebad wird entfernt und zwei Stunden bei 20 °C gerührt. Zur Aufarbeitung wird mit 150 mL einer eisgekühlten Natriumhydrogencarbonatlösung hydrolysiert und mit 150 mL Diethylether verdünnt. Die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit je 150 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden dreimal mit je 200 mL einer gesättigten Kupfersulfatlösung sowie zweimal mit je 200 mL entionisiertem Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Es wird vom Trockenmittel abfiltriert und das Filtrat im Vakuum eingeeengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel mit einer Mischung aus 5 % Ethylacetat in Petrolether fraktioniert. Reste von Pyridin werden im Ölpumpenvakuum entfernt.

Man erhält 2.02 g (5.09 mmol, 67 %) eines farblosen Öls.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 1.25-1.40 (m, 24H, 3-H bis 7-H und 12-H bis 18-H); 1.55-1.65 (m, 4H, 2-H und 19-H); 1.98-2.09 (m, 4H, 8-H und 11-H); 2.05 (s, 6H, 2 x CH₃CO); 4.04 (t, 4H, J = 6.78 Hz, 1-H und 20-H); 5.28-5.40 (m, 2H, 9-H und 10-H).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 20.81 (q, 2C, 2 x CH₃CO); 25.87 (2C) / 27.12 / 27.15 / 28.59 (2C) / 29.15 / 29.18 / 29.21 / 29.23 / 29.35 / 29.46 (2C) / 29.48 / 29.67 / 29.70 (t, 2-C bis 8-C und 11-C bis 19-C); 64.47 (t, 2C, 1-C und 20-C); 129.82 / 129.70 (d, 9-C und 10-C); 170.85 (s, 2C, 2 x CO).

MS (70 eV): m/z [%] = 150 (5); 149 (9); 138 (10); 137 (10); 136 (9); 135 (22); 125 (7); 124 (19); 123 (22); 122 (14); 121 (32); 111 (18); 110 (37); 109 (42); 108 (16); 107 (17); 97 (36); 96 (79); 95 (78); 94 (34); 93 (23); 83 (38); 82 (79); 81 (78); 80 (53); 79 (25); 73 (6); 71 (6); 70 (5); 69 (40); 68 (30); 67 (65); 66 (6); 61 (19); 57 (11); 56 (7); 55 (62); 54 (24); 43 (100); 42 (9); 41 (30).

Synthese von Eicos-9-in-1,20-diol (**160**)

Die Synthese erfolgt analog der Darstellung von (*Z*)-(**145**) ausgehend von 2.47 g (5.17 mmol) 1',20'-Bis(tetrahydro-2*H*-pyran-2-yloxy)eicos-9'-in (**159**) in 150 mL Methanol, 570 mg (2.95 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat und 1.61 g (19.3 mmol) Natriumhydrogencarbonat.

Man erhält 1.28 g (4.11 mmol, 80 %) eines farblosen Öls, das ohne weitere Reinigung in der nächsten Reaktion eingesetzt wird.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 1.25-1.61 (m, 30H, 2-H bis 7-H und 12-H bis 19-H); 2.10-2.18 (m, 4H, 8-H und 11-H); 3.64 (t, 4H, J = 6.6 Hz, 20-H und 1-H).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 18.83 (t, 2C, 8-C und 11-C); 25.84 / 25.87 / 28.90 / 28.96 / 29.20 / 29.26 / 29.47 / 29.55 / 29.62 / 29.69 / 29.73 / 29.75 / 32.71 / 32.94 (t, 2-C bis 7-C und 12-C bis 19-C); 63.19 (t, 2C, 1-C und 20-C); 80.33 (s, 10-C); 80.42 (s, 9-C).

Synthese von (9*E*)-Eicos-9-en-1,20-diol (*E*)-(**161**)

Die Synthese erfolgt analog der Darstellung von (*E*)-(**145**) ausgehend von 1.28 g (4.11 mmol) Eicos-9-in-1,20-diol (**160**) in 80 mL Diethylglycoldimethylether, 1.0 g (26.4 mmol) Lithiumaluminiumhydrid und 4.1 mL Natronlauge (2 Mol/L). Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel mit einer Mischung aus 20 % Ethylacetat in Petrolether gereinigt.

Man erhält 1.13 g (3.62 mmol, 88 %) eines farblosen Öls.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 1.15-1.40 (m, 30 H, 2-H bis 7-H, 12-H bis 19-H und OH); 1.90-2.05 (m, 4H, 8-H und 11-H); 3.64 (t, 4H, J = 6.6 Hz, 1-H und 20-H); 5.33-5.43 (m, 2H, 9-H und 10-H).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 25.88 (2C) / 29.21 / 29.27 / 29.54 / 29.58 / 29.61 / 29.64 / 29.70 / 29.74 (2C) / 29.76 (3C) (t, 2-C bis 7-C und 12-C bis 19-C); 32.72 / 32.95 (t, 8-C und 11-C); 63.23 (t, 2C, 1-C und 20-C); 130.47 / 130.55 (d, 9-C und 10-C).

Synthese von (9E)-1,20-Diacetoxyeicos-9-en (E)-(144)

Die Synthese verläuft analog der Darstellung von (Z)-(144) ausgehend von 1.13 g (3.62 mmol) (9E)-Eicos-9-en-1,20-diol (E)-(161) in 10 mL absolutiertem Pyridin, einer Spatelspitze *N,N*-4-Dimethylaminopyridin und 2.20 g (21.7 mmol, 2.05 mL) Acetanhydrid. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel mit einer Mischung aus 5 % Ethylacetat in Petrolether gereinigt.

Man erhält 2.65 g (6.69 mmol, 88 %) eines farblosen Öls.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 1.20-1.40 (m, 24H, 3-H bis 7-H und 12-H bis 18-H); 1.55-1.67 (m, 4H, 2-H und 19-H); 1.92-1.99 (m, 4H, 8-H und 11-H); 2.05 (s, 6H, 2 x CH₃CO); 4.05 (t, 4H, J = 6.6 Hz, 1-H und 20-H); 5.32-5.44 (m, 2H, 9-H und 10-H).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 21.17 (q, 2C, 2 x CH₃CO); 26.06 / 28.75 / 29.20 / 29.31 / 29.37 / 29.40 / 29.51 / 29.63 / 29.66 (2C) / 29.68 (2C) / 29.75 / 29.80 (t, 2-C bis 7-C und 12-C bis 19-C); 32.72 / 32.75 (d, 8-C und (11-C)); 64.82 (t, 2C, 1-C und 20-C); 130.43 / 130.56 (d, 9-C und 10-C); 171.40 (s, 2C, 2 x CO).

MS (70 eV): m/z [%] = 137 (5); 135 (10); 124 (8); 123 (10); 122 (6); 121 (15); 111 (7); 110 (14); 109 (16); 108 (6); 107 (7); 97 (12); 96 (30); 95 (32); 94 (13); 93 (11); 83 (15); 82 (29); 81 (35); 80 (21); 79 (14); 73 (9); 69 (20); 68 (13); 67 (34); 61 (16); 57 (5); 56 (5); 55 (39); 54 (15); 43 (100); 42 (9); 41 (25).

Synthese von (9Z)-1,20-Hexadeuterodiacetoxyeicos-9-en (Z)-d₆-(144)

Die Synthese verläuft analog der Darstellung von (Z)-(144) ausgehend von 2.31 g (7.64 mmol) (9Z)-Eicos-9-en-1,20-diol (Z)-(161) in 25 mL absolutiertem Pyridin, einer

Spatelspitze *N,N*-4-Dimethylaminopyridin und 5.0 g (46.2 mmol, 4.39 mL) Hexadeuteroacetanhydrid. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel mit einer Mischung aus 5 % Ethylacetat in Petrolether gereinigt.

Man erhält 2.64 g (6.55 mmol, 86 %) eines farblosen Öls.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 1.21-1.41 (m, 24H, 3-H bis 7-H und 12-H bis 18-H); 1.54-1.65 (m, 4H, 2-H und 19-H); 1.93-2.03 (m, 4H, 8-H und 11-H); 4.03 (t, 4H, J = 6.87 Hz, 1-H und 20-H); 5.28-5.39 (m, 2H, 9-H und 10-H).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 27.29 / 27.32 (t, 8-C und 11-C); 28.73 (t, 2-C und 19-C); 26.02 (2C) / 29.30 / 29.33 / 29.36 / 29.40 / 29.50 / 29.62 (2C) / 29.63 / 29.82 / 29.86 (t, 3-C bis 7-C und 12-C bis 18-C); 64.67 / 64.69 (t, 1-C und 20-C); 129.91 / 130.03 (d, 9-C und 10-C); 171.26 (s, 2C, 2 x CO).

MS (70 eV): m/z [%] = 149 (8); 138 (8); 137 (9); 136 (8); 135 (17); 125 (6); 124 (14); 123 (16); 122 (11); 121 (25); 111 (13); 110 (27); 109 (29); 108 (11); 107 (11); 97 (24); 96 (51); 95 (52); 94 (24); 93(18); 83 (28); 82 (58); 81 (61); 80 (39); 79 (19); 76 (6); 69 (32); 68 (24); 67 (53); 66 (6); 64 (15); 57 (9); 56 (7); 55 (57); 54 (23); 53 (5); 46 (100); 43 (12); 42 (5); 41 (29).

11 Sicherheitshinweise

Die in der vorliegenden Arbeit eingesetzten Chemikalien sind in der nachfolgenden Tabelle aufgelistet. Soweit vorhanden, sind die verwendeten Gefahrstoffe mit den jeweiligen Gefahrensymbolen und ihren R- und S-Sätzen versehen worden. Der Inhalt von R- und S-Sätzen sowie die Bedeutung der Gefahrensymbole sind im Anschluss an die Tabelle aufgelistet.

Noch nicht eingestufte Verbindungen müssen als Gefahrstoffe behandelt werden und sind mit der entsprechenden Sicherheit zu handhaben. Die Verbindungen sind in der Tabelle nicht mit aufgeführt.

Substanzname	Gefahrensymbol	R-Sätze	S-Sätze
Acetanhydrid	C	10-20/22-34	26-36/37/39-40
Aceton	F, Xi	11-36-66-67	9-16-26
Acetonitril	F, Xn	11-20/21/22-36	16-36/37
AD-mix- α/β	Xn	20/21/22	26-36/37/39-22
Ammoniumchlorid	Xn	22-36	22
Benzylbromid	Xi	36/37/38	39
1,2-Bis-(trimethylsilyloxy)ethan	-	10	23-24/25
Boran THF-Komplex	F, Xn	11-14/15-19-22-36/37/38	16-26-33-36
Bortrifluorid Et ₂ O-Komplex	T+, F, C	10-15-22-23-34	26-36/37/39-43-45
Brom	T+, C, N	26-35-50	7/9-26-45-61
1-Bromoctan	-	-	23-24/25
4-Brom-but-1-en	F, Xn	11-36/37-42/43	16-26-27-36/37/39
10-Bromdecan-1-ol	Xn	36/37/38	26-36
7-Bromhept-1-en	-	36/37/38	26-36
Bomwasserstoffsäure 48 %	C	35-37	26-45-7/9
<i>tert.</i> -Butanol	F, Xn	11-20	9-16

Buttersäureanhydrid	C	14-34	26-36/37/39-45
<i>n</i> -Butyllithium 1.6 M Lsg. in Hexan	F, C, N	14/15-17-34-48/20- 51/53-62	6.1-26-33- 36/37/39-45-61-62
Butyltriphenylphosphonium- bromid	Xi	36/37/38	26-37/39
1,2-Butylenoxid	T, F	20/21/22-34-40	16-26-27-36/37/39- 45
Calciumhydrid	F	15	7/8-24/25-43.6
Chinolin	Xn	21/22	24/25-36/37
Chloroform	Xn	22-38-40-48/20/22	36/37
Chrom(VI)-oxid	O, C, T, N Carc. Cat. 1	49-8-25.1-35-43- 50/53	53.1-45-60-61
<i>m</i> -Chlorperbenzoesäure	O, Xn	5-8-36/37/38	17-26-36
Cyclohexen	F, Xn	11-21/22	16-29-33-36/37
1-Decin	Xn	10-41	26-39
1,3-Diaminopropan	T, F	10-22-24-35	26-36/37/39-45
1,5-Dibrompentan	Xn	36/37	23-26-36
Decan-1,10-diol	-	-	-
Dichlormethan	Xn	40	23.2-24/25-36/37
Diethylether	F+, Xn	12-19-22-66-67	9-16-29-33
Diethylglycoldimethylether	T, Repr. Cat. 2	60-61-10-19	53.1-45
3,4-Dihydro-2 <i>H</i> -pyran	F, Xn	11-19-36/38-20	9-16-29-43.3
Dilithiumtetrachlorocuprat 0.1 M Lsg. in THF	F, Xn	11-19-36/37	16-29-33
Dimethyldisulfid	F, Xn, N	11-20/22-36-51/53	16-26-60
Dimethylsulfoxid	Xi	36/38	26
4- <i>N,N</i> -Dimethylaminopyridin	T ⁺	25-27-34	26-28.2-36/37/39- 45
<i>N,N</i> -Dimethylformamid	F, Repr. Cat. 2	61-20/21-36	53.1-45
1,3-Dithian	-	-	22-24/25
Dodec-9-in-1-ol	-	-	24/25
Ethanol	F	11	7-16
Ethylacetat	F, Xi	11-36-66-67	16-26-33
Ethyljodid	-	23/24/25-42/43-63	23-26-45-36/37/39

(2 <i>E</i> ,4 <i>E</i>)-Hepta-2,4-dien-1-ol	-	10	16
<i>n</i> -Hexan	F, Xn, N, Repr. Cat. 3	11-38-48/20-51/53- 62-65-67	9-16-29-33-36/37- 61-62
Hexadeuteroacetanhydrid	C	10-34	26-45
Imidazol	C	22-34	26-36/37/39-45
Iod	Xn, N	20/21-50	23-25-61
Kalium-bis-(trimethylsilyl)- amid	C	14-34	26-36/37/39-43.11- 45
Kalium- <i>tert.</i> -butylat	F, C	11-14-20-35	16-26-36/37/39- 43.11-45-7/9
Kieselgel	-	-	22
Kupfer(I)-iodid	-	-	-
Kupfer(II)-sulfat	Xn, N	22-36/38-50/53	22-60-61
Lindlar-Katalysator	Xn	20/22-33	22-36/37/39
Lithium	F+, C	14/15-34	8-43.12-45
Lithiumaluminiumhydrid	F	15	7/8-24/25-43.6
Lithiumacetylid- Ethylendiamin-Komplex	F, C	15-34	26-36/37/39-45
Magnesium	F	11-15	7/8-43.6
Magnesiumsulfat	-	-	-
Methanol	F, T	11-23/24/25-39/ 23/24/25	7-16-36/37-45
Methylmagnesiumchlorid- Lösung, 20 % in THF	F, C	11-14/15-34	39-43.12-45
2-Methyltetrahydrofuran	F	11-19	16-23
Molekularsieb	Xn	36/37	26
Natriumborhydrid	T, F	15-24/25-34	22-26-36/37/39- 43.13-45
Natriumcarbonat	Xn	36	22-26
Natriumchlorid	-	-	-
Natriumhydrid Suspension in Paraffin	F, C	15-34	7/8-26-36/37/39- 43.6-45
Natriumhydrogencarbonat	-	-	-
Natriumhydroxid, 36 % Lsg.	C	35	26-37/39-45

Natriumhydroxid	C	35	26-37/39-45
Natriumiodid	Xn	36/38	26
Natriummethanolat	F, C	11-14-34	8-16-26-43.12-45
Natriumthiosulfat	-	-	-
Oct-2-in-1-ol	-	-	24/25
Ozon	T, O	8-26-34	17-26-38-50
Palladium/Aktivkohle	F	10	14-16-22
<i>n</i> -Pentan	F+, Xn, N	12-51/53-65- 66-67	9-16-29-33-61-62
(2 <i>E</i>)-Pentenal	Xn	10-36/37/38	29
Pent-4-en-1-ol	-	10	23-24/25
Petrolether	F, Xn	11-52/53-65	9-16-23.2-24- 33-62
Phosphormolybdänsäure 20 % Lsg. in Ethanol	F, C	11-34	26-36/37/39-45
Propylenoxid	F+, T	45-46-12-E20/21/ 22-36/37/38	53-45
Pyridin	F, Xn	11-20/21/22	26-28.1
Raney-Nickel 50 % in Wasser	F, Xn	17-40-43	15-22-36
Salzsäure, 5M	Xi	36/37/38	26
Salzsäure, 0,1M	-	-	-
Schwefelsäure 10M	C	35	26-30-45
Silbernitrat	C, N	34-50/53	26-45-60-61
<i>tert.</i> -Butyldimethylsilylchlorid	F, C	34-37	26-36/37/39-45
Tetrahydrofuran	F, Xi	11-19-36/37	16-29-33
Tetra- <i>n</i> -butylammonium- fluorid	C	34	26-27-36/37/39-45
Tetra- <i>n</i> -butylammoniumiodid	Xn	22-36/37/38	26-36
Toluol	F, Xn	11-20	16-25-29-33
<i>p</i> -Toluolsulfonsäure	Xi	36/37/38	26-37
<i>p</i> -Toluolsulfonsäurechlorid	C	34	26-36/37/39-45
Trifluoacetanhydrid	C	14-20-35-52/53	9-26-36/39-61
Trifluormethansulfonsäure- trimethylsilylester	C	10-14-34	16-26-36/37/39-45

Triphenylphosphinoxid	Xn	22-36/37/38	-
Triphenylphosphin	Xn, N	43-48/20/22-50/53	22-24-37
Undecan-2-ol	-	-	23-24/25
Wasserstoff	F+	12	9-16-33
Wasserstoffperoxid 35 %	C	34	28.1-36/39-45

Bedeutung der Gefahrensymbole:

E	Explosionsgefährlich
O	Brandfördernd
C	Ätzend
F	Leichtentzündlich
F ⁺	Hochentzündlich
T	Giftig
T ⁺	Sehr giftig
Xn	Gesundheitsschädlich
Xi	Reizend
N	Umweltgefährlich

R-Sätze: Hinweis auf besondere Gefahren

Bei R-Sätzen mit der Anmerkung „E“ wird im Text das Wort „Auch“ vorangestellt.

- R 1 Im trockenen Zustand explosionsgefährlich
- R 2 Durch Schlag, Reibung, Feuer oder andere Zündquellen explosionsgefährlich
- R 3 Durch Schlag, Reibung, Feuer oder andere Zündquellen besonders explosionsgefährlich
- R 4 Bildet hochempfindliche explosionsgefährliche Metallverbindungen
- R 5 Beim Erwärmen explosionsfähig
- R 6 Mit und ohne Luft explosionsfähig
- R 7 Kann Brand verursachen
- R 8 Feuergefahr bei Berührung mit brennbaren Stoffen
- R 9 Explosionsgefahr bei Mischung mit brennbaren Stoffen
- R 10 Entzündlich
- R 11 Leichtentzündlich
- R 12 Hochentzündlich
- R 14 Reagiert heftig mit Wasser
- R 15 Reagiert mit Wasser unter Bildung hochentzündlicher Gase
- R 16 explosionsgefährlich in Mischung mit brandfördernden Stoffen
- R 17 Selbstentzündlich an der Luft
- R 18 Bei Gebrauch Bildung explosionsfähiger / leichtentzündlicher Dampf-Luftgemische möglich
- R 19 Kann explosionsgefährliche Peroxide bilden
- R 20 Gesundheitsschädlich beim Einatmen
- R 21 Gesundheitsschädlich bei Berührung mit der Haut
- R 22 Gesundheitsschädlich beim Verschlucken
- R 23 Giftig Beim Einatmen
- R 24 Giftig bei Berührung mit der Haut
- R 25 Giftig beim Verschlucken
- R 26 Sehr Giftig beim Einatmen
- R 27 Sehr Giftig bei Berührung mit der Haut
- R 28 Sehr Giftig beim Verschlucken
- R 29 Entwickelt bei Berührung mit Wasser giftige Gase
- R 30 Kann bei Gebrauch leicht entzündlich werden
- R 31 Entwickelt bei Berührung mit Säure giftige Gase
- R 32 Entwickelt bei Berührung mit Säure sehr giftige Gase
- R 33 Gefahr kumulativer Wirkungen
- R 34 Verursacht Verätzungen
- R 35 Verursacht schwere Verätzungen
- R 36 Reizt die Augen
- R 37 Reizt die Atmungsorgane
- R 38 Reizt die Haut
- R 39 Ernste Gefahr irreversiblen Schadens
- R 40 Irreversibler Schaden möglich
- R 41 Gefahr ernster Augenschäden
- R 42 Sensibilisierung durch Einatmen möglich
- R 43 Sensibilisierung durch Hautkontakt möglich
- R 44 Explosionsgefahr bei Erhitzen unter Einschluss

- R 45 Kann Krebs erzeugen
- R 46 Kann vererbare Schäden verursachen
- R 48 Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei länger Exposition
- R 49 Kann Krebs erzeugen beim Einatmen
- R 50 Sehr giftig für Wasserorganismen
- R 51 Giftig für Wasserorganismen
- R 52 Schädlich für Wasserorganismen
- R 53 Kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben
- R 54 Giftig für Pflanzen
- R 55 Giftig für Tiere
- R 56 Giftig für Bodenorganismen
- R 57 Giftig für Bienen
- R 58 Kann längerfristig schädliche Wirkungen auf die Umwelt haben
- R 59 Gefährlich für die Ozonschicht
- R 60 Kann die Fortpflanzungsfähigkeit beeinträchtigen
- R 61 Kann das Kind im Mutterleib schädigen
- R 62 Kann möglicherweise die Fortpflanzungsfähigkeit beeinträchtigen
- R 63 Kann das Kind im Mutterleib möglicherweise schädigen
- R 64 Kann Säuglinge über die Muttermilch schädigen
- R 65 Gesundheitsschädlich: Kann beim Verschlucken Lungenschäden verursachen
- R 66 Wiederholter Kontakt kann zu spröder oder rissiger Haut führen
- R 67 Dämpfe können Schläfrigkeit und Benommenheit verursachen

Kombinationen der R-Sätze

- R 14/15 Reagiert heftig mit Wasser unter Bildung hochentzündlicher Gase
- R 15/29 Reagiert mit Wasser unter Bildung giftiger und hochentzündlicher Gase
- R 20/21 Gesundheitsschädlich beim Einatmen und bei Berührung mit der Haut
- R 20/22 Gesundheitsschädlich beim Einatmen und Verschlucken
- R 20/21/22 Gesundheitsschädlich beim Einatmen, Verschlucken und Berührung mit der Haut
- R 21/22 Gesundheitsschädlich bei Berührung mit der Haut und beim Verschlucken
- R 23/24 Giftig beim Einatmen und bei Berührung mit der Haut
- R 23/25 Giftig beim Einatmen und Verschlucken
- R 23/24/25 Giftig beim Einatmen, Verschlucken und Berührung mit der Haut
- R 24/25 Giftig bei Berührung mit der Haut und beim Verschlucken
- R 26/27 Sehr giftig beim Einatmen und bei Berührung mit der Haut
- R 26/28 Sehr giftig beim Einatmen und Verschlucken
- R 26/27/28 Sehr giftig beim Einatmen, Verschlucken und Berührung mit der Haut
- R 27/28 Sehr giftig bei Berührung mit der Haut und beim Verschlucken
- R 36/37 Reizt die Augen und die Atmungsorgane
- R 36/38 Reizt die Augen und die Haut
- R 36/37/38 Reizt die Augen, Atmungsorgane und die Haut
- R 37/38 Reizt die Atmungsorgane und die Haut
- R 39/23 Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen
- R 39/24 Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut
- R 39/25 Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens beim Verschlucken
- R 39/23/24 Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen und bei Berührung mit der Haut
- R 39/23/25 Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen und durch

- Verschlucken
- R 39/24/25 Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut und durch Verschlucken
 - R 39/23/24/25 Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen, Berührung mit der Haut und durch Verschlucken
 - R 39/26 Sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen
 - R 39/27 Sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut
 - R 39/28 Sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Verschlucken
 - R 39/26/27 Sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen und bei Berührung mit der Haut
 - R 39/26/28 Sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen und durch Verschlucken
 - R 39/27/28 Sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut und durch Verschlucken
 - R 39/26/27/28 Sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen, Berührung mit der Haut und durch Verschlucken
 - R 40/20 Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Einatmen
 - R 40/21 Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut
 - R 40/22 Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Verschlucken
 - R 40/20/21 Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Einatmen und bei Berührung mit der Haut
 - R 40/20/22 Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Einatmen und durch Verschlucken
 - R 40/21/22 Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut und durch Verschlucken
 - R 40/20/21/22 Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Einatmen, Berührung mit der Haut und durch Verschlucken
 - R 42/43 Sensibilisierung durch Einatmen und Hautkontakt möglich
 - R 48/20 Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen
 - R 48/21 Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Berührung mit der Haut
 - R 48/22 Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Verschlucken
 - R 48/20/21 Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen und bei Berührung mit der Haut
 - R 48/20/22 Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen und durch Verschlucken
 - R 48/21/22 Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Berührung mit der Haut und durch Verschlucken
 - R 48/20/21/22 Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen, bei Berührung mit der Haut und durch Verschlucken
 - R 48/23 Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen
 - R 48/24 Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Berührung mit der Haut

- R 48/25 Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Verschlucken
- R 48/23/24 Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen und bei Berührung mit der Haut
- R 48/23/25 Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen und durch Verschlucken
- R 48/24/25 Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Berührung mit der Haut und durch Verschlucken
- R 48/23/24/25 Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen, Berührung mit der Haut und durch Verschlucken
- R 50/53 Sehr giftig für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben
- R 51/53 Giftig für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben
- R 52/53 Schädlich für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben

S-Sätze: Sicherheitsratschläge

- S 1 Unter Verschluss aufbewahren
- S 2 Darf nicht in die Hände von Kindern gelangen
- S 3 Kühl aufbewahren
- S 4 Von Wohnplätzen fernhalten
- S 5 Unter... aufbewahren (geeignete Flüssigkeit vom Hersteller anzugeben)
- S 5.1 Unter Wasser aufbewahren
- S 5.2 Unter Petroleum aufbewahren
- S 5.3 Unter Paraffinöl aufbewahren
- S 6 Unter... aufbewahren (inertes Gas vom Hersteller anzugeben)
- S 6.1 Unter Stickstoff aufbewahren
- S 6.2 Unter Argon aufbewahren
- S 7 Behälter dicht geschlossen halten
- S 8 Behälter trocken halten
- S 9 Behälter an einem gut belüfteten Ort aufbewahren
- S 12 Behälter nicht gasdicht verschließen
- S 13 Von Nahrungsmitteln, Getränken und Futtermitteln fernhalten
- S 14 Von ... fernhalten (inkompatible Substanzen sind vom Hersteller anzugeben)
- S 14.1 Von Reduktionsmitteln, Schwermetallverbindungen, Säuren und Alkalien fernhalten
- S 14.2 Von oxidierenden und sauren Stoffen sowie Schwermetallverbindungen fernhalten
- S 14.3 Von Eisen fernhalten
- S 14.4 Von Wasser und Laugen fernhalten
- S 14.5 Von Säuren fernhalten
- S 14.6 Von Laugen fernhalten
- S 14.7 Von Metallen fernhalten
- S 14.8 Von oxidierenden und sauren Stoffen fernhalten
- S 14.9 Von brennbaren organischen Substanzen fernhalten
- S 14.10 Von Säuren, Reduktionsmitteln und brennbaren Materialien fernhalten
- S 14.11 Von brennbaren Stoffen fernhalten
- S 15 Vor Hitze schützen

- S 16 Von Zündquellen fernhalten - Nicht rauchen
- S 17 Von brennbaren Stoffen fernhalten
- S 18 Behälter mit Vorsicht öffnen und handhaben
- S 20 Bei der Arbeit nicht essen und trinken
- S 21 Bei der Arbeit nicht rauchen
- S 22 Staub nicht einatmen
- S 23 Gas/Rauch/Dampf/Aerosol nicht einatmen
- S 23.1 Gas nicht einatmen
- S 23.2 Dampf nicht einatmen
- S 23.3 Aerosol nicht einatmen
- S 23.4 Rauch nicht einatmen
- S 23.5 Dampf/Aerosol nicht einatmen
- S 24 Berührung mit der Haut vermeiden
- S 25 Berührung mit den Augen vermeiden
- S 26 Bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren
- S 27 Beschmutzte, getränkte Kleidung sofort ausziehen
- S 28 Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel ... (Vom Hersteller anzugeben)
- S 28.1 Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel Wasser
- S 28.2 Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel Wasser und Seife
- S 28.3 Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel Wasser und Seife, möglichst auch mit Polyethylenglycol 400
- S 28.4 Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel Polyethylenglycol 300 und Ethanol und anschließend mit viel Wasser und Seife
- S 28.5 Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel Polyethylenglycol 400
- S 28.6 Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel Polyethylenglycol 400 und anschließend Reinigung mit viel Wasser
- S 28.7 Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel Wasser und saurer Seife
- S 29 Nicht in die Kanalisation gelangen lassen
- S 30 Niemals Wasser hinzu gießen
- S 33 Maßnahmen gegen elektrostatische Aufladungen treffen
- S 35 Abfälle und Behälter müssen in gesicherter Weise beseitigt werden
- S 35.1 Abfälle und Behälter müssen durch Behandeln mit 2%-iger Natronlauge beseitigt werden
- S 36 Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung tragen
- S 37 Geeignete Schutzhandschuhe tragen
- S 38 Bei unzureichender Belüftung Atemschutzgerät anlegen
- S 39 Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen
- S 40 Fußboden und verunreinigte Gegenstände mit ... reinigen
- S 40.1 Fußboden und verunreinigte Gegenstände mit viel Wasser reinigen (Material vom Hersteller anzugeben)
- S 41 Explosions- und Brandgase nicht einatmen
- S 42 Bei Räuchern/Versprühen geeignetes Atemschutzgerät anlegen und ... (geeignete Bezeichnungen vom Hersteller anzugeben)
- S 43 Zum Löschen ... (vom Hersteller anzugeben) verwenden (wenn Wasser die Gefahr erhöht, anfügen: "Kein Wasser verwenden")
- S 43.1 Zum Löschen Wasser verwenden
- S 43.2 Zum Löschen Wasser oder Pulverlöschmittel verwenden
- S 43.3 Zum Löschen Pulverlöschmittel, kein Wasser verwenden
- S 43.4 Zum Löschen Kohlendioxid, kein Wasser verwenden

- S 43.6 Zum Löschen Sand, kein Wasser verwenden
- S 43.7 Zum Löschen Metallbrandpulver, kein Wasser verwenden
- S 43.8 Zum Löschen Sand, Kohlendioxid oder Pulverlöschmittel, kein Wasser verwenden
- S 45 Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt hinzuziehen (wenn möglich dieses Etikett vorzeigen)
- S 46 Bei Verschlucken sofort ärztlichen Rat einholen und Verpackung oder Etikett vorzeigen
- S 47 Nicht bei Temperaturen über ... °C aufbewahren (vom Hersteller anzugeben)
- S 48 Feucht halten mit ... (geeignetes Mittel vom Hersteller anzugeben)
- S 49 Nur in Originalbehälter aufbewahren
- S 50 Nicht mischen mit ... (vom Hersteller anzugeben)
- S 50.1 Nicht mischen mit Säuren
- S 50.2 Nicht mischen mit Laugen
- S 50.3 Nicht mischen mit starken Säuren, starken Basen, Buntmetallen und deren Salzen
- S 51 Nur in gut gelüfteten Bereichen verwenden
- S 52 Nicht großflächig für Wohn- und Aufenthaltsräume zu verwenden
- S 53 Exposition vermeiden - vor Gebrauch besondere Anweisungen einholen
- S 56 Diesen Stoff und seinen Behälter der Problemabfallentsorgung zuführen
- S 57 Zur Vermeidung einer Kontamination der Umwelt geeigneten Behälter verwenden
- S 59 Information zur Wiederverwendung/ Wiederverwertung beim Hersteller/Lieferanten erfragen
- S 60 Dieser Stoff und sein Behälter sind als gefährlicher Abfall zu entsorgen
- S 61 Freisetzung in die Umwelt vermeiden. Besondere Anweisungen einholen/ Sicherheitsdatenblatt zu Rate ziehen
- S 62 Bei Verschlucken kein Erbrechen herbeiführen. Sofort ärztlichen Rat einholen und Verpackung oder das Etikett vorzeigen.
- S 63 Bei Unfall durch Einatmen: Verunfallten an die frische Luft bringen und ruhig stellen
- S 64 Bei Verschlucken Mund mit Wasser ausspülen (nur wenn Verunfallter bei Bewusstsein ist)

Kombinationen der S-Sätze

S	1/2	Unter Verschuß und für Kinder unzugänglich aufbewahren
S	3/7	Behälter dicht geschlossen halten und an einem kühlen Ort aufbewahren
S	3/9	Behälter an einem kühlen, gut gelüfteten Ort aufbewahren
S	3/9/14	An einem kühlen, gut belüfteten Ort entfernt von ... aufbewahren (inkompatible Substanzen sind vom Hersteller anzugeben)
S	3/9/14.1	An einem kühlen, gut belüfteten Ort, entfernt von Reduktionsmitteln, Schwermetallverbindungen, Säuren und Alkalien aufbewahren
S	3/9/14.2	An einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von oxidierenden und sauren Stoffen sowie Schwermetallverbindungen aufbewahren
S	3/9/14.3	An einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von Eisen aufbewahren
S	3/9/14.4	An einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von Wasser und Laugen aufbewahren
S	3/9/14.5	An einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von Säuren aufbewahren
S	3/9/14.6	An einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von Laugen aufbewahren
S	3/9/14.7	An einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von Metallen aufbewahren
S	3/9/14.8	An einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von oxidierenden und sauren Stoffen aufbewahren
S	3/9/14/49	Nur im Originalbehälter an einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von ... aufbewahren (inkompatible Substanzen sind vom Hersteller anzugeben)
S	3/9/49	Nur im Originalbehälter an einem kühlen, gut gelüfteten Ort aufbewahren
S	3/14	An einem kühlen, von ... entfernten Ort aufbewahren (inkompatible Substanzen sind vom Hersteller anzugeben)
S	7/8	Behälter trocken und dicht geschlossen halten
S	7/9	Behälter dicht geschlossen an einem gut gelüfteten Ort aufbewahren
S	7/47	Behälter dicht geschlossen und nicht bei Temperaturen über ... °C aufbewahren (vom Hersteller anzugeben)
S	20/21	Bei der Arbeit nicht essen, trinken und Rauchen
S	24/25	Berührung mit den Augen und der Haut vermeiden
S	29/56	Nicht in die Kanalisation gelangen lassen und diesen Stoff und seinen Behälter der Problemabfallentsorgung zuführen
S	36/37	Bei der Arbeit geeignete Schutzhandschuhe und Schutzkleidung tragen
S	36/37/39	Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung, Schutzhandschuhe und Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen
S	36/39	Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung und Schutzbrille/ Gesichtsschutz tragen
S	37/39	Bei der Arbeit geeignete Schutzhandschuhe und Schutzbrille/ Gesichtsschutz tragen
S	47/49	Nur im Originalbehälter bei einer Temperatur nicht über ... °C aufbewahren (vom Hersteller anzugeben)

12 Abkürzungsverzeichnis

$[\alpha]_D$	spezifischer Drehwert
Abb.	Abbildung
abs.	absolut
Ac	Acetyl / Acetat
eq	Äquivalent(e)
Aq.	wässrig
Ac ₂ O	Acetanhydrid
br. s	breites Singulett
Bu	Butyl / Butanoat
bzw.	beziehungsweise
But ₂ O	Buttersäureanhydrid
Butyr	Butyryl / Butyrat
C	Celsius
c	Konzentration
ca.	circa
CI	Chemische Ionisation
CI-MS	Chemische Ionisation-Massenspektrometrie
CoA	Coenzym A
COSY	correlation spectroscopy
δ	chemische Verschiebung
Δ	Hitze
d	Dublett
DC	Dünnschichtchromatographie
DEPT	distortionless enhancement by polarisation transfer
DHP	2,3-Dihydropyran
DMAP	<i>N,N</i> -4-Dimethylaminopyridin
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
EAD	Elektroantennographische Detektion
<i>E</i>	Entgegen
<i>ee</i>	enantiomeric excess / Enantiomerenüberschuss
EE	Ethylacetat
Et	Ethyl
et al.	(lat.) und weitere
etc.	(lat.) et cetera
eV	Elektronenvolt
EI	Elektronenstoßionisation
EI-MS	Elektronenstoßionisation-Massenspektrometrie

FE	female equivalents
FFAP	free fatty acid phase
FID	Flammenionisationsdetektor
fl.	flüssig
°	Grad
g	Gramm
GC	Gaschromatographie
GC-MS	Gaschromatographie-Massenspektrometrie
GC-EAD	Gaschromatographie-Elektroantennographie
ges.	gesättigt
H	Hauptkomponente
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
HR	High Resolution
HR-MS	High Resolution-Mass Spektrometry
HR-SIM	High Resolution-Selected Ion Monitoring
Hz	Hertz
J	Kopplungskonstante
K	Kontamination / Kontaminante
Kat.	Katalysator
Lsg.	Lösung
m	Multipllett
M ⁺	Molekülion
M	Molar (c = 1 mol/L)
Me	Methyl
mg	Milligramm
mL	Milliliter
µL	Mikroliter
mmol	Millimol
MS	Massenspektrometrie
m/z	Masse / Ladungs-Verhältnis
N	Nebenkomponente
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
NMR	Kernresonanzspektroskopie
NOE	Nuclear Overhauser Effect
PE	Petrolether
Ph	Phenyl
ppm	parts per million
Pr	Propyl / Propanoat
PTSA	<i>p</i> -Toluolsulfonsäure / 4-Toluolsulfonsäure
Pyr.	Pyridin
q	Quartett
quin	Quintett

R	Rest
Rt	Retentionszeit
<i>rac</i>	racemisch
s	Singulett
s.	siehe
S	Spurenkomponente
Sdp.	Siedepunkt
sext.	Sextett
sp. / spp.	Spezies (Einzahl / Mehrzahl)
SV	Strukturvorschlag
t	Triplett
TBDM	<i>tert</i> -Butyldimethylsilyl
tert.	tertiär
THF	Tetrahydrofuran
THP	Tetrahydropyranyl
TIC	Totalionenchromatogramm
Ts	<i>p</i> -Toluolsulfonyl
u.a.	unter anderen / anderem
Z	Zusammen
z. B.	zum Beispiel

FFAP, DB und OV sind Handelsnamen von Kapillarsäulen für die GC

13 Literatur

- ¹ D. A. Nordlund, R. L. Jones, W. J. Lewis, *Semiochemicals: Their Role in Pest Control*, (eds.) Wiley, New York **1981**, 13-28.
- ² J. B. Harborne, *Ökologische Biochemie, eine Einführung*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg **1995**, 251-260.
- ³ E. O. Wilson, *Science* **1965**, *149* (3688), 1064-1071.
- ⁴ B. P. Oldroyd, T. C. Wossler, F. L. W. Ratnieks, *Behav. Ecol. Sociobiol.* **2001**, *50*, 366-370.
- ⁵ T. Katzav-Gozansky, V. Soroker, F. Ibarra, W. Francke, A. Hefez, *Behav. Ecol. Sociobiol.* **2001**, *51*, 76-86.
- ⁶ D. Babendreier, U. Kuhlmann, „European apple sawfly“ (*Hoplocampa testudinea*), *Annual Report 1997-1998*, CABI Bioscience Centre Switzerland.
- ⁷ E. M. Pettersson, W. Boland, *Chemoecology* **2003**, *13*, 27-37.
- ⁸ A. R. Jutsum, R. F. S. Gordon, *Insect Pheromones in Plant Protection*, (eds.) John Wiley & Sons, Chichester, New York, Brisbane, Toronto, Singapore **1989**.
- ⁹ A. Butenandt, R. Beckmann, D. Stamm, E. Hecker, *Z. Naturforsch.* **1959**, *14b*, 283-284.
- ¹⁰ R. A. Steinbrecht, *Z. Zellforsch.* **1973**, *139* (4), 533-565.
- ¹¹ G. Kasang, K.-E.-Kaißling, O. Vostrowsky, H. J. Bestmann, *Angew. Chem.* **1978**, *90* (1), 74-75.
- ¹² W. Francke, V. Heemann, B. Gerken, J. A. A. Renwick, J. P. Vité, *Naturwissenschaften* **1977**, *64* (11), 590-591.

-
- ¹³ J. A. Byers, G. Birgersson, J. Löfqvist, G. Bergström, *Naturwissenschaften* **1988**, 75 (3), 153-155.
- ¹⁴ J. A. Byers, H.-E. Högberg, C. R. Unelius, G. Birgersson, J. Löfqvist, *J. Chem. Ecol.* **1989**, 15 (2), 685-695.
- ¹⁵ Y. Kuwahara, L. Thi My Yen, Y. Tominaga, K. Matsumoto, Y. Wada, *Agric. Biol. Chem.* **1982**, 46 (9), 2283-2291.
- ¹⁶ K. Mori, S. Kuwahara, *Tetrahedron* **1986**, 42 (20), 5545-5550.
- ¹⁷ R. Tang, F. X. Webster, D. Müller-Schwarze, *J. Chem. Ecol.* **1993**, 19 (7), 1491-1500.
- ¹⁸ L. E. L. Rassmussen, B. A. Schulte, *Animal Reproduct. Science* **1998**, 53 (1-4), 19-34.
- ¹⁹ T. Ando, Y. Katagiri, M. Uchiyama, *Agric. Biol. Chem.* **1985**, 49 (2), 413-421.
- ²⁰ D. G. Mueller, *Pure Appl. Chemistry* **1979**, 51 (9), 1885-1891.
- ²¹ M. Slattery, J. Starmer, V. J. Paul, *Marine Biol.* **2001**, 138, 1183-1193.
- ²² D. P. Wiesler, F. J. Schwende, M. Carmack, M. Novotny, *J. Org. Chem.* **1984**, 49, 882-884.
- ²³ T. Tashiro, K. Mori, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 9, 2167-2173.
- ²⁴ H. Arn, E. Staedler, S. Rauscher, *Z. Naturforsch. C: J. Biosci.* **1975**, 30C (11-12), 722-725.
- ²⁵ D. L. Struble, H. Arn, *Combined Gas „Chromatography and Electroantennogramm Recording of Insect Olfactory Responses“* in *„Techniques in Pheromone Research“*, (eds.) H. E. Hummel, T. A. Miller, Springer-Verlag New York, Berlin, Heidelberg, Tokyo **1984**, 161-178.
- ²⁶ H. Schumann, R. Bährmann, A. Stark (Hrsg.), *Entomofauna Germanica - Studia dipterologica Supplement - Halle (Saale)* **1999**, 2, 1-345.

-
- ²⁷ R. Baker, R. Herbert, P. E. Howse, O. T. Jones, W. Francke, W. Reith, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1980**, 2, 52-53.
- ²⁸ G. Haniotakis, W. Francke, K. Mori, H. Redlich, V. Schurig, *J. Chem. Ecol.* **1986**, 12, 6, 1559-1568.
- ²⁹ T. Chuman, P. J. Landolt, R. R. Heath, J. H. Tumlinson, *J. Chem. Ecol.* **1987**, 13 (9), 1979-1992.
- ³⁰ Y. Oguma, T. Nemoto, Y. Kuwahara, *Chemoecology* **1992**, 3, 60-64.
- ³¹ T. Nemoto, M. Doi, K. Oshio, H. Matsubayashi, Y. Oguma, T. Suzuki, Y. Kuwahara, *J. Chem. Ecol.* **1994**, 20 (12), 3029-3037.
- ³² M. Jacobsen, K. Ohinata, D. L. Chambers, W. A. Jones, M. S. Fujimoto, *J. Med. Chem.* **1973**, 16, 248-251.
- ³³ W. B. Cartwright, *Can. Entomol.* **1922**, 54, 154-155.
- ³⁴ K. M. Harris *Ann. Appl. Biol.* **1976**, 84, 114-118.
- ³⁵ R. Gries, G. Gries, G. Khaskin, S. King, O. Olfert, L.-A. Kaminski, R. Lamb, R. Bennett, *Naturwissenschaften* **2000**, 87, 450-454.
- ³⁶ R. Gries, G. Khaskin, G. Gries, R. G. Bennett, G. G. S. King, P. Morewood, K. N. Slesor, W. D. Morewood, *J. Chem. Ecol.* **2002**, 28 (11), 2283-2296.
- ³⁷ L. A. Gilkeson, *Can. Entomol.* **1987**, 12, 1145-1146.
- ³⁸ J. C. Van Lenteren, J. Woets, *Annu. Rev. Entomol.* **1988**, 33, 239-269.
- ³⁹ M.-Y. Choi, G. Khaskin, R. Gries, G. Gries, B. D. Roitberg, D. A. Raworth, D.-H. Kim, R. G. Bennet, *J. Chem. Ecol.* **2004**, 30 (3), 659-670.

-
- ⁴⁰ R. Gries, G. Khaskin, R. G. Bennett, A. Miroshnychenko, K. Burden, G. Gries, *J. Chem. Ecol.* **2005**, *31* (12), 2933-2946.
- ⁴¹ H. F. Barnes, *Ann. Appl. Biol.* **1950**, *37*, 241-248.
- ⁴² J. P. Rogerson, *Plant Pathology London* **1963**, *12* (4), 161-171.
- ⁴³ Canadian Food Inspection Agency 2002, Directive D-02-06. www.inspection.gc.ca/english/plaveg/protect/dir/d-02-06e.html
- ⁴⁴ na/news aktuell schweiz/presseportal schweiz, www.presseportalschweiz.ch, FAW: Mit Lockstoff gegen die Mückenplage im Gemüsebau.
- ⁴⁵ R. H. Hallet, *Can. Entomol.* **2001**, *133*, 713-715.
- ⁴⁶ Y. Hillbur, A. El-Sayed, M. Bengtsson, J. Löfqvist, A. Biddle, E. Plass, W. Francke, *J. Chem. Ecol.* **2000**, *26*, 1941-1952.
- ⁴⁷ Y. Hillbur, M. Bengtsson, J. Löfqvist, A. Biddle, O. Pillon, E. Plass, W. Francke, E. Hallberg, *J. Chem. Ecol.* **2001**, *27*, 1391-1407.
- ⁴⁸ J. Haftmann, *Diplomarbeit* **2002**, 13-17.
- ⁴⁹ M. Runge, G. Haufe, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 8737-8742.
- ⁵⁰ R. Tanikaga, N. Shibata, T. Yoneda, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1997**, 2253-2257.
- ⁵¹ N. Krause, A. Gerold, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 194-213.
- ⁵² R. A. Johnson, K. B. Sharpless, *Catalytic Asymmetric Synthesis* VCH New York **1993**, 227-268.
- ⁵³ S. Li, J. Pang, W. K. Wilson, G. J. Schroepfer Jr., *Tetrahedron: Asymmetry* **1999**, *10*, 1697-1707.

-
- ⁵⁴ Y. Hillbur, M. Celander, R. Baur, S. Rauscher, J. Haftmann, S. Franke, W. Francke, *J. Chem. Ecol.* **2005**, *31* (8), 1807-1828.
- ⁵⁵ M. B. Sarkate, A. K. Raodeo, *Indian J. Plant Prot.* **1978**, *6* (1), 67-69.
- ⁵⁶ Y. M. Taley, B. P. Deore, K. R. Thakare, *Ind. J. Ent.* **1971**, *33*, 202-8.
- ⁵⁷ P. D. Rossiter, *Queensl. J. Agric. An. Sciences* **1977**, *34* (2), 147-150.
- ⁵⁸ J. M. MacQuillan, A. R. Badley, P. J. Hodgson, *J. Econ. Entomol.* **1975**, *68* (5), 713-715.
- ⁵⁹ H. C. Sharma, B. A. Franzmann, *J. Appl. Entomol.* **2001**, *125* (3), 109-114.
- ⁶⁰ H. C. Sharma, B. A. Franzmann, *J. Agric. Urban Entomol.* **2001**, *18* (4), 237-248.
- ⁶¹ S. Sasaki, H. Abe, Y. Itagaki, K. Nakanishi, *Tetrahedron Lett.* **1967**, *25*, 2357-2361
- ⁶² A. Reckziegel, „*Identificação Estrutural e Síntese de Compostos Biologicamente Ativos*”, Dissertation **1998**, São Carlos, São Paulo, Brasilien.
- ⁶³ B. S. Middleditch, D. M. Desiderio, *Anal. Chem.* **1973**, *45* (4), 806-808.
- ⁶⁴ G. C. Thorne, S. J. Gaskell, P. A. Payne, *Biom. Mass. Spectrom.* **1984**, *11* (8), 415-420.
- ⁶⁵ M. O. Harris, J. J. Stuart, M. Mohan, S. Nair, R. J. Lamb, O. Rohfritsch, *Annu. Rev. Entomol.* **2003**, *48*, 549-577.
- ⁶⁶ D. E. Cervantes, S. D. Eigenbrode, H.-J. Ding, N. A. Bosque-Pérez, *J. Chem. Ecol.* **2002**, *28* (1), 193-210.
- ⁶⁷ H. Kanno, M. O. Harris, *J. Chem. Ecol.* **2000**, *26* (10), 2335-54.
- ⁶⁸ S. P. Foster, M. O. Harris, *J. Chem. Ecol.* **1992**, *18* (11), 1965-1980.

-
- ⁶⁹ B. D. Morris, S. P. Foster, M. O. Harris, *J. Chem. Ecol.* **2000**, 26 (4), 859-873.
- ⁷⁰ F. A. Macías, D. Marín, A. Oliveros-Bastidas, D. Chinchilla, A. M. Simonet, J. M. G. Molinillo, *J. Agric. Food. Chem.* **2006**, 54, 991-1000.
- ⁷¹ G. D. Buntin, *J. Agric. Entomol.* **1990**, 7 (4), 321-331.
- ⁷² S. P. Foster, M. O. Harris, J. G. Millar, *Naturwissenschaften* **1991**, 78, 130-131.
- ⁷³ R. J. Bartelt, A. M. Schaner, L. L. Jackson, *J. Chem. Ecol.* **1989**, 15 (1), 399-411.
- ⁷⁴ J. G. Millar, S. P. Foster, M. O. Harris, *J. Chem. Ecol.* **1991**, 17 (12), 2437-2447.
- ⁷⁵ R. Y. Kharisov, N. I. Petukhova, A. R. Davletova, N. M. Ishmuratova, V. V. Zorin, G. Y. Ishmuratov, G. A. Tolstikov, *Chem. Nat. Comp.* **2000**, 36 (2), 210-212.
- ⁷⁶ M. O. Harris, S. P. Foster, *J. Chem. Ecol.* **1991**, 17 (12), 2421-2435.
- ⁷⁷ C. Löfstedt, G. Odham, *Biomed. Mass Spectrom.*, **1984**, 11 (3), 106-113.
- ⁷⁸ S. Hanessian, P. Lavalley, *Can. J. Chem.* **1975**, 53 (19), 2975-2977.
- ⁷⁹ S. R. Abrams, A. C. Shaw, *Organic Synthesis* **1988**, 66, 127-131.
- ⁸⁰ M. J. Cryle, P. R. Ortiz de Monellano, J. J. De Coss, *J. Org. Chem.* **2005**, 70 (7), 2455-2469.
- ⁸¹ J. Cossy, C. Meyer, M. Defosseux, N. Blanchard, *Pure Appl. Chem.* **2005**, 77 (7), 1131-1137.
- ⁸² J.-M. Jallon, C. Wicker-Thomas, *Insect Pheromone Biochemistry and Molecular Biology* **2003**, Elsevier Academic Press, 9, 253-281.
- ⁸³ G. Arsequell, G. Fabriàs, F. Camps, *Arch. Insect Biochem. Physiol.* **1990**, 14 (1), 47-56.

-
- ⁸⁴ W. O. De Sousa, G. H. Rosado-Neto, M. A. B. Moreira, P. H. G. Zarbin, *Rev. Bras. de Entomol.* **2004**, *48* (2), 331-334.
- ⁸⁵ W. O. De Sousa, G. B. Dos Santos, G. H. Rosado-Neto, *Acta Biol. Par.*, Curitiba **2004**, *33* (1, 2, 3, 4), 167-179.
- ⁸⁶ J. H. Tumlinson, R. C. Gueldner, D. D. Hardee, A. C. Thompson, P. A. Hedin, J. P. Minyard, *J. Org. Chem.* **1971**, *36* (18), 2616-2621.
- ⁸⁷ J. H. Tumlinson, D. D. Hardee, R. C. Gueldner, A. C. Thompson, P. A. Hedin, J. P. Minyard, *Science* **1969**, *166* (3908), 1010-1012.
- ⁸⁸ K. Mori, *Tetrahedron* **1978**, *34*, 915-920.
- ⁸⁹ P. D. Hobbs, P. D. Magnus, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98* (15), 4594-4600.
- ⁹⁰ J. C. Dickens, K. Mori, *J. Chem. Ecol.* **1989**, *15* (2), 517-528.
- ⁹¹ P. A. Hedin, D. A. Dollar, J. K. Collins, J. G. Dubois, P. G. Mulder, G. H. Hedger, M. W. Smith, R. D. Eikenbary, *J. Chem. Ecol.* **1997**, *23* (4), 965-977.
- ⁹² P. J. Innocenzi, D. R. Hall, J. V. Cross, *J. Chem. Ecol.* **2001**, *27* (6), 1203-1218.
- ⁹³ T. W. Phillips, J. R. West, J. L. Foltz, R. M. Silverstein, G. N. Lanier, *J. Chem. Ecol.* **1984**, *10* (10), 1417-1423.
- ⁹⁴ B. E. Hibbard, F. X. Webster, *J. Chem. Ecol.* **1993**, *19* (10), 2129-2141.
- ⁹⁵ D. C. Booth, T. W. Phillips, A. Claesson, R. M. Silverstein, G. N. Lanier, J. R. West, *J. Chem. Ecol.* **1983**, *9* (1), 1-12.
- ⁹⁶ D. Vanderwel, G. Gries, S. M. Singh, J. H. Borden, A. C. Oehlschlager, *J. Chem. Ecol.* **1992**, *18* (8), 1389-1404.

-
- ⁹⁷ W. Francke, *Mitt. Dtsch. Ges. Allg. Angew. Ent.* **1981**, 2, 248-251.
- ⁹⁸ D. Vanderwel, A. C. Oehlschlager, *J. Am. Soc.* **1992**, 114, 5081-5086.
- ⁹⁹ R. A. White Jr., M. Agosin, R. T. Franklin, J. W. Webb, *Z. Angew. Entomol.* **1980**, 90, 255-274.
- ¹⁰⁰ R. Belshaw, M. Dowton, D. L. J. Quicke, A. D. Austin, *Proc. R. Soc. Lond. B* **2000**, 267, 491-496.
- ¹⁰¹ R. Mexzón, C. Ml. Chinchilla, *ASD Oil Palm Papers* **1996**, 13, 9-33.
- ¹⁰² http://www.faunistik.net/PONLINE/_EINFUEHRUNG/sammlung_zucht.html, **21.06.2006**.
- ¹⁰³ V. K. Yadav, A. G. Fallis, *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 3372-3374.
- ¹⁰⁴ J. P. Marino, M. B. Rubio, G. Cao, A. de Dios, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 13398-13399.
- ¹⁰⁵ J. D. White, P. R. Blakemore, E. A. Korf, A. F. T. Yokochi, *Organic Letters* **2001**, 3 (3), 413-415.
- ¹⁰⁶ M. T. B. da Silva, N. Neto, C. B. Hoffmann-Campo, *Brasil An. Soc. Entomol.* **1998**, 27 (4), 513-518.
- ¹⁰⁷ C. B. Hoffmann-Campo, L. J. Oliveira, C. A. Gaudêncio, *Res. Pesq. Soja* **1996**, 99, 428-432.
- ¹⁰⁸ M. T. B. da Silva, *Ciência rural* **1997**, 26, 1-5.
- ¹⁰⁹ I. Lorini, J. R. Salvadori, E. R. Bonato, *EMBRAPA-CNPT. Documentos* **1997**, 40, 38.
- ¹¹⁰ A. R. Panizzi, B. S. Corrêa-Ferreira, *Trends Entomol.* **1997**, 1, 72-88.

-
- ¹¹¹ G. H. Rosado Neto, *Brasil. An. Soc. Entomol.* **1987**, *16*, 199-204.
- ¹¹² C. B. Hoffmann-Campo, J. R. P. Parra, R. M. Mazzarin, *Rev. Bras. Biol.* **1991**, *51*, 615-621.
- ¹¹³ W. Francke, J. Bartels, H. Meyer, F. Schröder, U. Kohnle, E. Baader, J.-P. Vité, *J. Chem. Ecol.* **1995**, *21* (7), 1043-1063.
- ¹¹⁴ F. Bohlmann, C. Zdero, U. Faass, *Chem. Ber.* **1973**, *106*, 2904-2909.
- ¹¹⁵ A. Zhang, D. Amalin, S. Shirali, M. S. Serrano, R. A. Franqui, J. E. Oliver, J. A. Klun, J. R. Aldrich, D. E. Meyerdirk, S. L. Lapointe, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2004**, *101* (26), 9601-9606.
- ¹¹⁶ J. Einhorn, A. Guerrero, P.-H. Ducrot, F.-D. Boyer, M. Gieselmann, W. Roelofs, *Proc. Natl. Acad. Sci USA* **1998**, *95*, 9867-9872
- ¹¹⁷ I. Petschen, A. Parrilla, M. P. Bosch, C. Amela, A. A. Botar, F. Camps, A. Guerrero, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5* (11), 3299-3309.
- ¹¹⁸ R. D. Henson, D. L. Bull, R. L. Ridgway, G. W. Ivie, *J. Agric. Food Chem.* **1976**, *24* (2), 228-231.
- ¹¹⁹ H. Bichão, A.-K. Borg-Karlson, A. Wibe, J. Araújo, H. Mustaparta, *Chemoecology* **2005**, *15* (4), 211-226.
- ¹²⁰ D. D. Hardee, E. B. Mitchell, *Southwest. Entomol.* **1997**, *22* (4), 466-491.
- ¹²¹ S. A. Cameron, *Annu. Rev. of Entomol.* **2004**, *49*, 377-404.
- ¹²² C. H. Dodson, R. L. Dressler, H. C. Hills, R. M. Adams, N. H. Williams, *Science* **1969**, *164*, 1243-1249.
- ¹²³ B. J. Borrell, *Proc. Biol. Sci. / The Royal Society* **2004**, *271* (4), 164-166.

-
- ¹²⁴ N. H. Williams, M. Whitten, *Biol. Bull.* **1983**, *164*, 355-395.
- ¹²⁵ T. Eltz, D. W. Roubik, M. W. Whitten, *Physiol. Entomol.* **2003**, *28*, 251-260.
- ¹²⁶ W. M. Whitten, A. M. Young, D. L. Stern, *J. Chem. Ecol.* **1993**, *19* (12), 3017-3027.
- ¹²⁷ D. R. Roberts, W. D. Alecrim, J. M. Heller, S. R. Ehrhardt, J. B. Lima, *Nature* **1982**, *297*, 62-63.
- ¹²⁸ D. H. Janzen, *Science* **1971**, *171*, 203-205.
- ¹²⁹ R. L. Dressler, *Evolution* **1968**, *22*, 202-210.
- ¹³⁰ R. L. Dressler, *Evolution* **1971**, *26*, 84-95.
- ¹³¹ T. Eltz, D. W. Roubik, K. Lunau, *J. Chem. Ecol.*, submitted **2005**.
- ¹³² T. Eltz, *mündliche Mitteilung* **2004**.
- ¹³³ W. M. Whitten, A. M. Young, N. H. Williams, *J. Chem. Ecol.* **1989**, *15* (4), 1285-1295.
- ¹³⁴ T. Eltz, W. M. Whitten, D. W. Roubik, K. E. Linsenmair, *J. Chem. Ecol.* **1999**, *25* (1), 157-176.
- ¹³⁵ T. Eltz, A. Sager, K. Lunau, *J. Comp. Physiol. A.* **2005**, *191*, 575-581.
- ¹³⁶ B. Bembé, *Apidologie* **2004**, *35*, 283-291.
- ¹³⁷ L. S. Kimsey, *Anim. Behav.* **1980**, *28*, 996-1004.
- ¹³⁸ T. Eltz, K. Lunau, *Chemoecology* **2005**, *15*, 135-138.
- ¹³⁹ T. Eltz, *mündliche Mitteilung* **2003**.

-
- ¹⁴⁰ C. A. Brown, A. Yamashita, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 891-892.
- ¹⁴¹ S. R. Abrams, A. C. Shaw, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 1835-1839.
- ¹⁴² Y. Hillbur, P. Anderson, H. Arn, M. Bengtsson, J. Löfqvist, *Naturwissenschaften* **1999**, *86*, 292-294.
- ¹⁴³ M. Andersson, *mündliche Mitteilung* Juni **2006**.
- ¹⁴⁴ J. M. Chong, S. Wong, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 2596-2598.
- ¹⁴⁵ L. A. Paquette, S. Nakatani, T. M. Zydowsky, S. D. Edmondson, L.-Q. Sun, R. Skerlj, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 3244-3254.
- ¹⁴⁶ J. B. P. A. Wijnberg, P. G. Wiering, H. Steinberg, *Synthesis* **1981**, 901-903.
- ¹⁴⁷ E. Vedejs, P. L. Fuchs, *J. Org. Chem.* **1971**, *36* (2), 366-367.
- ¹⁴⁸ J. D. Roberts, W. T. Moreland Jr., W. Frazer, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 637-640.
- ¹⁴⁹ J. M. Bernassau, M. Bertranne, C. Collongues, M. Fetizon, *Tetrahedron* **1985**, *41* (15), 3063-3069.
- ¹⁵⁰ M. Buck, J. M. Chong, *Tetrahedron Letters* **2001**, *42* (34), 5825-5827.
- ¹⁵¹ K. A. Tallman, B. Roschek Jr., N. A. Porter, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (30), 9240-9247.
- ¹⁵² F. Nicotra, L. Panza, F. Ronchetti, G. Rosso, L. Toma, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 1272-1276.
- ¹⁵³ L. A. Filippin, D. W. Gallagher, K. Jalali-Araghi, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 1430-1432.
- ¹⁵⁴ D. Samain, C. Descoins, *Synthesis* **1978**, 388-389.

-
- ¹⁵⁵ H. Guo, G. A. O'Doherty, *Organic Letters* **2005**, 7 (18), 3921-3924.
- ¹⁵⁶ A. Carpita, S. Braconi, R. Rossi, *Tetrahedron Asymmetry* **2005**, 16, 2501-2509.
- ¹⁵⁷ J. D. Winkler, J. Axten, A. H. Hammach, Y.-S. Kwak, U. Lengweiler, M. J. Lucero, K. N. Houk, *Tetrahedron* **1998**, 54, 7045-7056.
- ¹⁵⁸ S. I. Odejinmi, D. F. Wiemer, *J. Nat. Prod.* **2005**, 68, 1375-1379.
- ¹⁵⁹ C. Harcken, R. Brückner, E. Rank, *Chemistry - A European Journal* **1998**, 4 (11), 2342-2352.
- ¹⁶⁰ T. Kawabata, P. A. Grieco, H.-L. Sham, H. Kim, J. Y. Jaw, S. Tu, *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 3346-3354.
- ¹⁶¹ J. M. Chong, M. A. Heuft, P. Rabbat, *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 5837-5838.
- ¹⁶² D. M. Hodgson, A. H. Labande, F. Y. M. Pierard, M. Á. E. Castro, *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 6153-6159.
- ¹⁶³ Uzi Ravid, Robert M. Silverstein, Leverett R. Smith, *Tetrahedron* **1978**, 34, 1449-1452.
- ¹⁶⁴ A. Alexakis, G. Cahiez, J.F. Normant, *J. Organometal. Chem.* **1979**, 177, 293-298.

Lebenslauf

Persönliche Daten:

Name:	Jenny Haftmann
Geburtsdatum:	07.11.1972 in Bremen
Familienstand:	Ledig
Staatsangehörigkeit	Deutsch

Ausbildung

Schulbildung:

09 / 1978 - 07 / 1982	Grundschule Am Baumschulenweg in Bremen
09 / 1982 - 07 / 1988	Gymnasium Am Barkhof in Bremen
09 / 1988 - 06 / 1991	Kippenberg - Gymnasium mit Abschluss Abitur

Berufsausbildung:

09/1992 - 06/1995	Zur Chemielaborantin an der Universität Bremen
-------------------	--

Studium:

10/1995 - 05/1998	Grundstudium Chemie, Universität zu Köln
18.05.1998	Diplomvorprüfung Chemie
10/1998 - 01/2002	Hauptstudium Chemie, Schwerpunktfach Organische Chemie
01/2000 - 06/2000	Studienaufenthalt an der University of Southampton, United Kingdom im Arbeitskreis von Prof. Jeremy Kilburn, Organische Chemie
03/2002 - 12/2002	Diplomarbeit im Arbeitskreis von Prof. Dr. Dr. h.c. mult. W. Francke, Thema: „Identifikation und Synthese von Pheromonen aus Gallmücken“
18.12.2002	Diplomhauptprüfung Chemie

Promotion:

Seit 01/2003	Bei Prof. Dr. Dr. h.c. mult. W. Francke, Thema: „Identifikation und Synthese von Signalstoffen aus Insekten“
--------------	--

Beschäftigungsverhältnis

04/2003 - 09/2009	Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Organische Chemie als Assistentin im Organisch - chemischen Praktikum für Biologen und Lehramts- Studenten
-------------------	---

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich bisher keine Promotionsversuche unternommen habe. Ich versichere weiterhin, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig durchgeführt habe und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel verwendet habe.

Hamburg,

