

# Identifizierung und Synthese von Insektenpheromonen

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades  
des Fachbereichs Chemie  
der Universität Hamburg

vorgelegt von

**Ernst Plaß**

aus Hamburg

Hamburg 1999

1. Gutachter: Prof. Dr. W. Francke

2. Gutachter: Prof. Dr. W. A. König

Die vorliegende Arbeit wurde von September 1995 bis Oktober 1999 im Institut für Organische Chemie der Universität Hamburg durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. W. Francke danke ich für die Überlassung des Themas, stete Diskussionsbereitschaft und die freundschaftliche Zusammenarbeit.

Desgleichen danke ich allen Entomologen, die an der erfolgreichen Bearbeitung der dieser Arbeit zugrundeliegenden Fragestellungen einen wesentlichen Anteil haben. Dies sind Herr Dr. Gabor Szöcs und Herr Prof. Dr. Miklos Tóth, *Plant Protection Institute, Hung. Acad. Sciences, Budapest* (betr. *Agriopsis bajaria*, *Theria rupicapraria*, *Alsophila aescularia*, *Operophtera fagata* und *Bupalus piniarius*), Herr Dr. Gerhard Gries und Frau Dr. Regine Gries, *Simon Fraser University, Dept. of Biological Sciences, Burnaby* (betr. *Bupalus piniarius*), Herr Dr. Mitko Subchev, *Inst. of Zoology, Sofia* (betr. *Scoliopteryx libatrix*), Herr Prof. Dr. John Pickett, *IACR, Dept. Insecticides & Fungicides, Harpenden/Herfordshire* (betr. *Scoliopteryx libatrix*), Herr Dr. Vidmantas Karalius, *Institute of Ecology, Wilna* (betr. *Sesia apiformis*), Herr Prof. Dr. Peter Esbjerg, *The Royal Veterinary and Agricultural University, Dept. of Ecol. and Mol. Biol., Frederiksberg* (betr. *Sesia apiformis*), Frau Ylva Hillbur und Herr Prof. Dr. Jan Löfqvist, *Swedish University of Agricultural Sciences, Dept. of Plant Protection, Alnarp* (betr. *Contarinia pisi*), Herr Prof. Dr. Christer Löfstedt, *Dept. of Ecology, Ecology Building, Lund* (betr. *Lampronia capitella*), Frau Dr. Katrin Möller und Herr D. Häußler, *Fachhochschule Eberswalde, Abt. für Forstwirtschaft* (betr. *Bupalus piniarius*).

Für die Unterstützung und Diskussionen bei der Durchführung massenspektrometrischer Analysen danke ich besonders Herrn Dr. Stephan Franke.

Herrn Prof. Dr. Wilfried A. König danke ich für die Enantiomerentrennungen der Verbindungen **(206 A+B)** und **(214 A+B)** sowie seiner Arbeitsgruppe für die große Hilfsbereitschaft.

Herrn Dr. Volker Sinnwell und seinen Mitarbeiterinnen danke ich für die rasche und sorgfältige Durchführung aller NMR-spektroskopischen Untersuchungen.

Allen Mitgliedern des Arbeitskreises gilt mein herzlicher Dank für viele Anregungen und ein fortwährend gutes Arbeitsklima. Insbesondere gilt mein Dank den Herren Dipl. Chem. Michael Specht und Torsten Keim für die jahrelange fürsorgliche Wartung der Quadrupol-Massenspektrometer, Herrn Dipl. Chem. Till Tolasch für GC-EAD-Untersuchungen an *Scoliopteryx libatrix* und *Dermestes maculatus*, Herrn Jochen Titze für seine im Rahmen eines Schwerpunktspraktikums geleisteten synthetischen Arbeiten und Frau Melanie Mosler für die gute Organisation aller benötigten Arbeitsmaterialien.

Schließlich gilt mein besonderer Dank Frau Dr. Aurélia Reckziegel für ihre großartige Geduld und Unterstützung trotz aller Belastungen, die diese Arbeit mit sich gebracht hat.

In der Liebesnächte Kühlung,  
Die dich zeugte, wo du zeugtest,  
Überfällt dich fremde Fühlung,  
Wenn die stille Kerze leuchtet.

Nicht mehr bleibest du umfangen  
In der Finsternis Beschattung,  
Und dich reißet neu Verlangen  
Auf zu höherer Begattung.

Keine Ferne macht dich schwierig,  
Kommst geflogen und gebannt,  
Und zuletzt, des Lichts begierig,  
Bist du, Schmetterling verbrannt.

(Aus: „Selige Sehnsucht“ aus dem „West-Östlichen Divan“ von Johann Wolfgang v. Goethe)

## Abkürzungsverzeichnis

[ $\alpha$ ] <sub>D</sub>	Drehwert bei Bestrahlung mit Natrium-Licht ( $\lambda=589$ nm)
Abb.	Abbildung
abs.	absolut
Ac	Acetyl
aq	in Wasser gelöst
ar.	Aromatisch
Bn	Benzyl
br	breit
Bu	Butyl
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
c	Konzentration
d	Dublett
$\delta$	chem. Verschiebung
$\Delta$	Siedehitze
DEPT	distortionless enhancement by polarisation transfer
DET	Diethyltartrat
DHP	3,4-Dihydro-(2 <i>H</i> )-pyran
Diglyme	Diethylenglycoldimethylether
DIPT	Diisopropyltartrat
DMAP	4-Dimethylaminopyridin
DMF	N,N-Dimethylformamid
DMDS	Dimethyldisulfid
EAD	Elektroantennographischer Detektor
ee	Enantiomerenüberschuß
EI	Elektronenstoßionisation
Et	Ethyl
FD	Filmdicke
FID	Flammenionisationsdetektor
GC	Gaschromatographie
GC/MS	Gekoppelte Gaschromatographie/ Massenspektrometrie
ges.	gesättigt
ID	Innendurchmesser
Int.	Intensität
IR	Infrarot
HMPT	Hexamethylphosphorsäuretriamid
J	Kopplungskonstante

m	Multipllett
M <sup>+</sup>	Molekularion
m/z	Masse/Ladung
Me	Methyl
m.p.	Smelzpunkt
MS	Massenspektrometrische Fragmentierung
N	normal ( $c = 1 \text{ mol/l}$ )
NMR	Kernmagnetische Resonanz
PDC	Pyridiniumdichromat
Ph	Phenyl
PPh <sub>3</sub>	Triphenylphosphin
Pr	Propyl
q	Quadrublett/Quartett
quin	Quintuplett/Quintett
rac.	Racemisch
RT	Retentionszeit
s	Singulett
sept	Septett
sext	Sextett
t	Tripllett
t <sub>R</sub>	Retentionszeit
T <sub>s</sub>	Siedepunkt
Tab.	Tabelle
TBHP	<i>tert</i> -Butylhydroperoxid
THF	Tetrahydrofuran
THP	2-Tetrahydropyranyl
TMS	Tetramethylsilan
Ts	<i>p</i> -Toluolsulfonyl
TsCl	<i>p</i> -Toluolsulfonylchlorid
TsOH	<i>p</i> -Toluolsulfonsäure
UV	Ultraviolett

Für Aurélia  
und meine Eltern

## Inhaltsverzeichnis

	<u>Seite</u>
1. Einleitung	9
2. Aufgabenstellung	16
3.1. <i>Erannis (Agriopsis) bajaran</i>	17
3.2. <i>Theria rupicapraria</i>	21
3.3. <i>Operophtera fagata</i>	30
3.4. <i>Alsophila aescularia</i>	38
3.5. <i>Bupalus piniarius</i>	49
3.5.1. Gaschromatographisch-massenspektrometrische Untersuchungen von Vinyloxiranen	62
3.6. <i>Sesia apiformis</i>	66
3.7. <i>Theresimima (Ino) ampellophaga</i>	79
3.8. <i>Lampronia capitella</i>	86
3.9. <i>Scoliopteryx libatrix</i>	96
3.10. <i>Contarinia pisi</i>	108
4. Zusammenfassung	124
5. Experimenteller Teil	128
5.1. Allgemeines	128
5.2. Derivatisierung der Naturextrakte	129
5.2.1. Derivatisierung mit Dimethyldisulfid (DMDS)	129
5.2.2. Katalytische Hydrierung	129
5.3. Synthesen	129
6. Literatur	241
7. Sicherheitshinweise	250

## 1. Einleitung

Im Jahr 1970 wurde für das Aufgabenfeld der Chemie, das sich allgemein mit der Untersuchung chemischer Wechselwirkungen von Lebewesen mit ihrer Umwelt befaßt, der Begriff »Chemische Ökologie« geprägt <sup>[1]</sup>, der sich seitdem zunehmend etabliert hat. Im Rahmen dieses Fachgebietes ist die Identifizierung von chemischen Signalsubstanzen, die von Lebewesen zum Zweck der Kommunikation an die Umgebung abgegeben werden, sog. »Semiochemikalien«, ein Bereich stetig wachsenden Forschungsinteresses.

Diese Verbindungen können eingeteilt werden in *interspezifisch* wirksame Substanzen, sog. »Allelochemikalien« <sup>[2]</sup>, und in Substanzen, die der Kommunikation von Individuen *derselben* Art dienen, sog. »Pheromone« <sup>[3, 4]</sup>.

Bezüglich der Aufklärung von chemischen Signalstrukturen und deren Wirkungsweisen bilden Insekten die weitaus am besten erforschte Klasse von Lebewesen. Ein Grund hierfür sind die weitaus geringeren experimentellen Schwierigkeiten im Vergleich zu denen, die beispielsweise bei der Untersuchung von Vertebraten auftreten. Dies gilt sowohl für die Probenahme als auch für die Isolierung von Substanzen aus Sekreten und betrifft auch die Entwicklung aussagekräftiger Biotests. Letzteres insbesondere, weil bei Lebewesen höherer Klassen häufig erst durch das Zusammenwirken verschiedener Sinnesreize ein bestimmtes Verhalten ausgelöst wird und weil sie verstärkt durch assoziatives Lernen bestimmt sind <sup>[5, 6]</sup>. Ein weiterer Faktor, der die Intensität der Erforschung von Insektenpheromonen gegenüber Pheromonen anderer Lebewesen begünstigt hat, liegt in der möglichen kommerziellen Anwendbarkeit von Insektenpheromonen im Bereich des Pflanzenschutzes <sup>[7, 8]</sup>.

Als Ursprung der Pheromonforschung wird allgemein die Identifizierung von (10*Z*,12*E*)-Hexadecadien-1-ol, sog. »Bombykol« **(1)** (Abb.1) durch BUTENANDT <sup>[9]</sup> im Jahr 1959 angesehen.

**Abbildung 1:** Pheromonkomponenten des Seidenspinners *Bombyx mori*



Um für die Strukturaufklärung dieses von weiblichen Seidenspinnern *Bombyx mori* produzierten Sexuallockstoffes ausreichende Substanzmengen zu gewinnen, mußte BUTENANDT in zwanzigjähriger Arbeit die Extrakte von 500 000 Duftdrüsen von *Bombyx mori* Weibchen vereinigen. Die damaligen Schwierigkeiten bei der Isolierung solcher Signalsubstanzen aus den komplexen Naturstoffgemischen lassen sich eindrucksvoll dadurch belegen, daß BUTENANDT aus 280 g Rohextrakt unter Ausnutzung der zu dieser Zeit bekannten chromatographischen und Derivatisierungsmethoden nur etwa 12 mg eines reinen Bombykol-Derivates erhalten konnte. Wenn man zusätzlich die heutzutage weitaus größeren Möglichkeiten moderner Mikroanalytik zur Strukturidentifizierung in Betracht zieht, bildet die Konstitutionsaufklärung von Bombykol mit Hilfe von Elementaranalysen, UV- und IR-Spektroskopie, katalytischer Hydrierung und oxidativer Spaltung eine bewundernswerte Leistung.

In dem erst nahezu 20 Jahre später von BESTMANN <sup>[10]</sup> ebenfalls aus Duftdrüsen von *Bombyx mori* Weibchen identifiziertem (10*Z*,12*E*)-Hexadecadienal (»Bombykal«) **(2)** (Abb.1) spiegelt sich gewissermaßen auch der Fortschritt der chemischen Mikroanalytik durch eine stetig wachsende Zahl an Analysetechniken und Steigerung der Leistungsfähigkeit analytischer Geräte wieder. So konnte BESTMANN zusätzlich auf elektrophysiologische Einzelzellableitungen und gekoppelte Gaschromatographie-Massenspektrometrie zurückgreifen, weshalb der Extrakt von 460 Abdominalspitzen von *Bombyx mori* zur Strukturidentifizierung des Bombykals ausreichte.

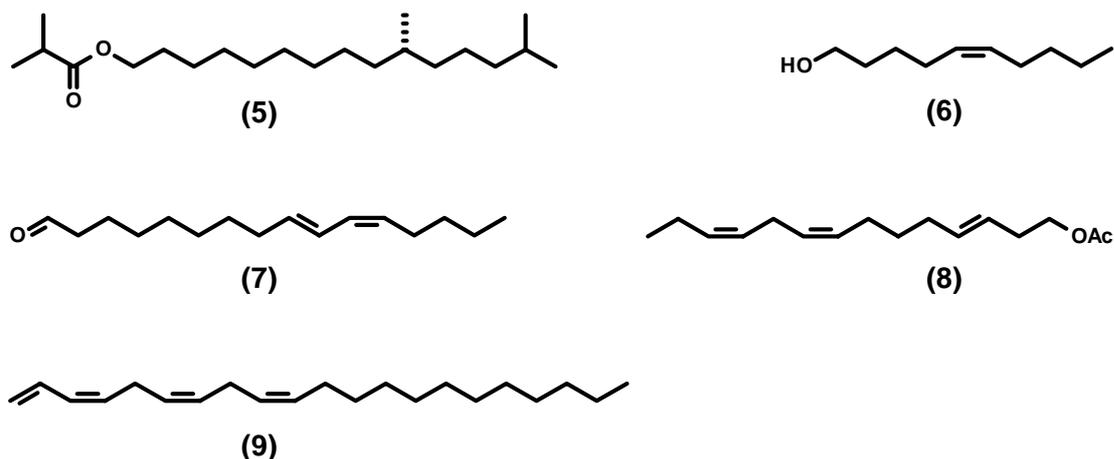
Mit dem Nachweis von Bombykal als zusätzlichem, physiologisch aktivem Inhaltsstoff, der die attraktive Wirkung von Bombykol abschwächt und in den Duftdrüsen ungefähr in einem Verhältnis Bombykal zu Bombykol von 1 zu 10 vorliegt <sup>[11]</sup>, zeigt sich gleichzeitig ein weiterer Aspekt. Häufig besteht eine chemische Botschaft nicht nur aus einer einzelnen Substanz, sondern setzt sich aus mehreren Komponenten in bestimmten Mengenverhältnissen zusammen (»Bouquet«), und erst die Summe der verschiedenen Einzelkomponenten wirkt verhaltensmodifizierend. Beispielsweise besteht das optimale Pheromonbouquet für *Adoxophyes orana* aus einem 85:15-Gemisch aus (9*Z*)-Tetradecenylacetat **(3)** und (11*Z*)-Tetradecenylacetat **(4)** (Abb. 2), wohingegen beide Substanzen allein unwirksam sind <sup>[12,13]</sup>.

**Abbildung 2:** Pheromonkomponenten von *Adoxophyes orana*



Bei den Verbindungen **(1)** bis **(4)** handelt es sich um typische Strukturen von Lepidopteren-Pheromonen. Diese enthalten in der Regel langkettige, ein- bis mehrfach ungesättigte Kohlenstoffketten, häufig mit einer endständigen Sauerstoff-Funktion, d.h., primäre Alkohole, Aldehyde oder Acetate (Ester). Abbildung 3 zeigt einige Sexuallockstoffe unterschiedlicher Struktur von Lepidopteren-Weibchen. Den hier ausgewählten Pheromonen ist gemeinsam, daß sie bereits ohne Zusatz weiterer Komponenten in biologischen Feldversuchen auf die Männchen attraktiv wirken.

**Abbildung 3:** Einige ausgewählte Lepidopterenpheromon-Strukturen

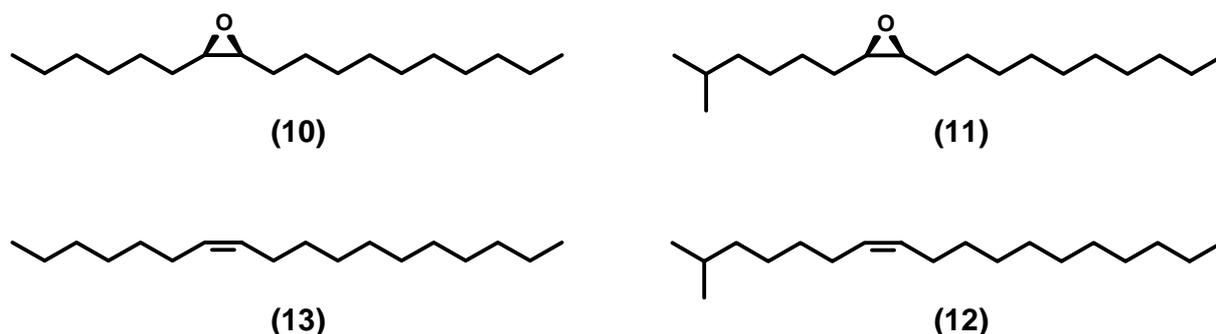


Die in Abb. 3 angeführten Strukturen unterschiedlichen Grades an Unsattheit und unterschiedlicher Funktionalität konnten jeweils für die folgenden Arten als Pheromonhauptkomponenten identifiziert werden:

(*R*)-10,14-Dimethyl-1-pentadecylisobutyrat (**5**) für *Euproctis pseudoconspersa* (Lepidoptera: Lymantriidae) <sup>[14, 15]</sup>, (*Z*)-5-Decenol (**6**) für einige Coleophoriden-Arten, beispielsweise *Coleophora laricella* <sup>[16]</sup>, (*9E,11Z*)-Hexadecadienal (**7**) für *Acrobasis nuxvorella* (Lepidoptera: Pyralidae, Phycitinae) <sup>[17]</sup>, (*3E,8Z,11Z*)-Tetradecatrienylacetat (**8**) für *Tuta absoluta* (Lepidoptera: Gelechiidae, Gelechiinae) <sup>[18, 19]</sup> und (*1,3Z,6Z,9Z*)-Heneicosatetraen (**9**) für *Epirrita autumnata* <sup>[20]</sup> (Lepidoptera: Geometridae).

Ebenfalls relativ häufig anzutreffende Lepidopterenpheromone sind ein- oder mehrfach ungesättigte Strukturen, bei denen eine Doppelbindung zu einem Epoxid oxidiert worden ist (Abb. 4). Beispielsweise besteht ein optimiertes Pheromonbouquet für *Lymantria monacha* (Lepidoptera: Lymantriidae) aus einem 10:10:1-Gemisch aus (*7R,8S*)-7,8-Epoxyoctadecan («[+]-Monachalur») (**10**), (*7R,8S*)-7,8-Epoxy-2-methyloctadecan («[+]-Disparlur») (**11**) und dessen biosynthetischem Precursor (*7Z*)-2-Methyloctadec-7-en (**12**) <sup>[21]</sup>. In Extrakten von *Lymantria dispar* (Lepidoptera: Lymantriidae) konnte außerdem noch (*7Z*)-Octadecen (**13**), der biosynthetische Precursor zu (+)-Monachalur identifiziert werden <sup>[21]</sup>.

**Abbildung 4:** Ausgewählte Epoxide und die entsprechenden Kohlenwasserstoffe als Lepidopterenpheromonstrukturen

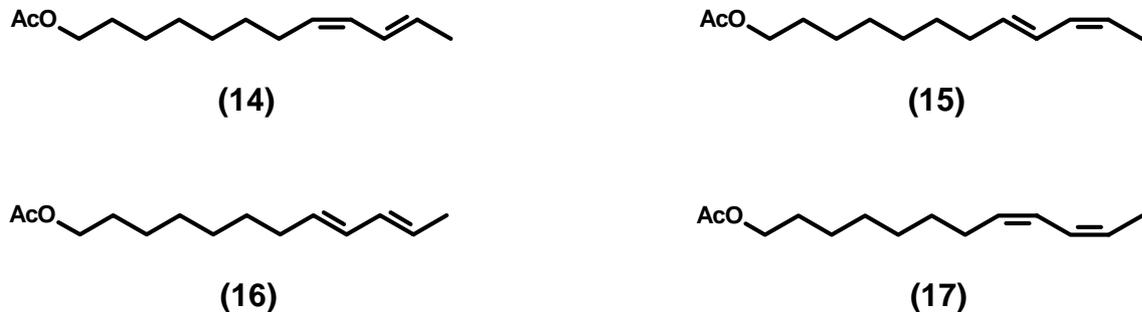


Für die zweifelsfreie Strukturzuordnung ungesättigter Strukturen ist in jedem Fall die chemische Synthese von Vergleichsverbindungen notwendig: Zwar kann die Position von Doppelbindungen häufig noch durch geeignete Derivatisierung eines Naturextraktes bestimmt werden, beispielsweise durch Addition von Dimethyldisulfid (DMDS) an die Doppelbindungen <sup>[22]</sup> und Interpretation der Massenspektren der DMDS-Addukte, aber die Geometrie der Doppelbindungen kann nur durch genauen Vergleich des Naturstoffes mit allen synthetischen geometrischen Isomeren ermittelt werden (beispielsweise über deren gaschromatographisches Retentionsverhalten). Die genaue Kenntnis der Doppelbindungsgeometrien ist aber für das Erzielen einer möglichst hohen biologischen Attraktivität Voraussetzung, da bereits die Anwesenheit kleiner Mengen falscher Doppelbindungsisomere («Antagonisten») häufig die Wirksamkeit der Pheromonhauptkomponenten drastisch herabsetzt. Dies wurde beispielsweise detailliert untersucht bezüglich der Doppelbindungsisomeren von 8,10-Dodecadienylacetat <sup>[23, 24]</sup> (s. Abb. 5), die als Lepidopterenpheromone bei den *Tortricidae*, *Olethreutinae* weitverbreitet sind.

(*8Z,10E*)-Dodecadienylacetat (**14**) ist die Pheromonhauptkomponente für *Cydia leucostoma* <sup>[24]</sup>, (*8E,10Z*)-Dodecadienylacetat (**15**) die für *Cydia toreuta* <sup>[25]</sup>, (*8E,10E*)-Dodecadienylacetat (**16**) die für *Cydia nigricana* <sup>[23]</sup>. Auf *Hedya ochroleucana*

Männchen übt ein 1:10-Gemisch von (8*Z*,10*Z*)-Dodecadienylacetat (**17**) und (8*Z*,10*E*)-Dodecadienylacetat (**14**) die größte Attraktivität aus <sup>[26]</sup>.

**Abbildung 5:** 8,10-Dodecadienylacetate

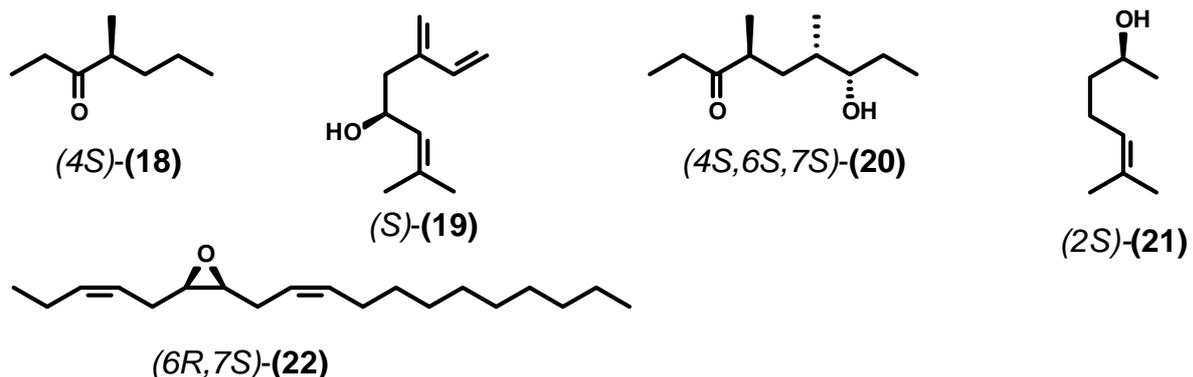


In Feldversuchen konnte gezeigt werden, daß das Hinzufügen weiterer Doppelbindungsisomere zu den oben angegebenen Pheromonhauptkomponenten eine drastische Abschwächung von deren Attraktivität auf die jeweiligen Tortriciden-Männchen zur Folge hatte.

Mit (*R*)-10,14-Dimethyl-1-pentadecylisobutyrat (**5**) wurde bereits ein chirales Lepidopterenpheromon vorgestellt. Enthält eine Verbindung ein oder mehrere Stereozentren, ist die Synthese reiner Stereoisomere notwendig. Die Bestimmung der absoluten Konfiguration eines Naturstoffes kann dann z.B. durch Gaschromatographie an einer chiralen Trennflüssigkeit und Vergleich dessen Retentionsverhaltens mit dem synthetischer Enantiomerer / Diastereomerer erfolgen <sup>[27]</sup>. Wie auch bei den Doppelbindungsisomeren kann das Beimischen weiterer Stereoisomere zu einer optisch aktiven Pheromonhauptkomponente unterschiedliche Konsequenzen auf deren verhaltensmodifizierende Wirksamkeit haben:

Deren Attraktivität kann unbeeinflusst bleiben, gesteigert werden (»Synergismus«) oder abgeschwächt werden (»Antagonismus«). Manchmal ist erst ein Gemisch aus Stereoisomeren in einem bestimmten Mengenverhältnis biologisch aktiv. Wie schon für Doppelbindungsisomere geschildert (s.o.), sind auch bei chiralen Pheromonen manchmal zwei oder mehr Stereoisomere einer Verbindung als Naturstoffe bekannt. Einige chirale Pheromone, die in die obigen Kategorien eingeordnet werden können, zeigt Abbildung 6:

**Abbildung 6:** Einige ausgewählte chirale Pheromone



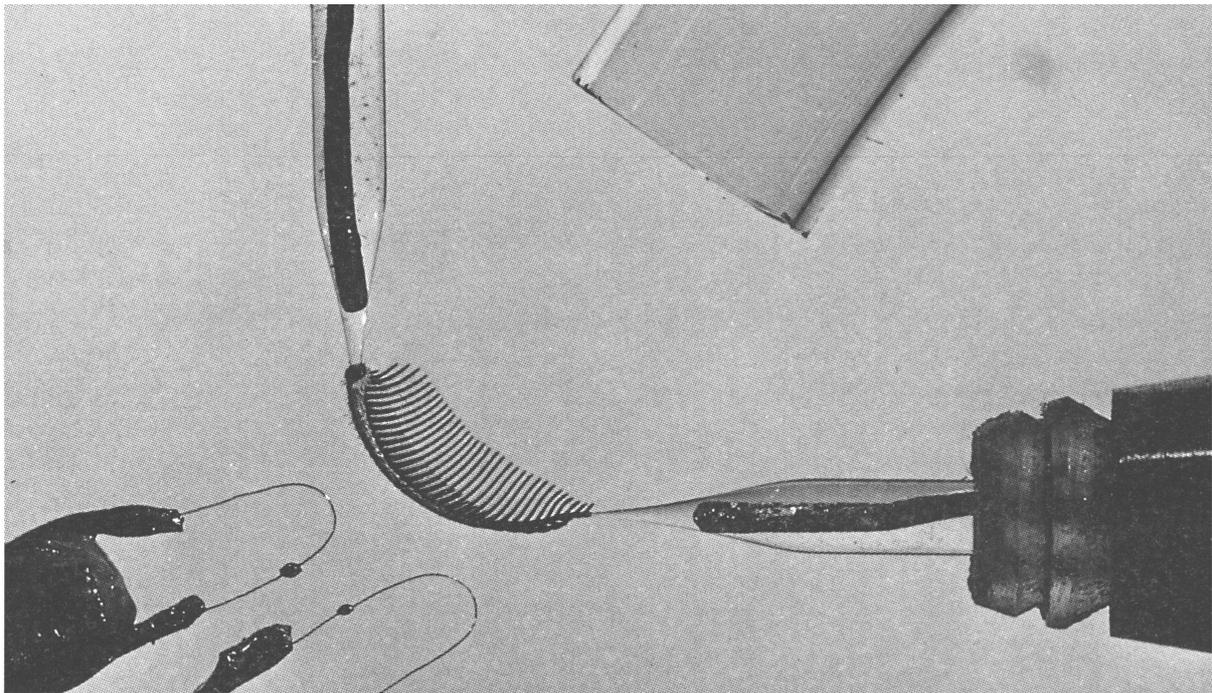
(4S)-Methylheptan-3-on (4S)-(18) ist das Alarmpheromon der Blattschneiderameise *Atta texana* [28], und Zusatz von synthetischem (4R)-(18) hat keinen Einfluß auf dessen biologische Aktivität [29]. Im Fall der im Osten der USA beheimateten Kiefernborckenkäfer *Ips pini* beinhaltet das von den Männchen abgegebene Aggregationspheromon ein 65:35-Gemisch aus (S)-2-Methyl-6-methylen-2,7-octadien-4-ol »(+)-Ipsdienol« und dem (R)-Enantiomer »(-)-Ipsdienol« [30]. Beide Enantiomere sind zwar - jeweils einzeln getestet - im Verhaltenstest aktiv, aber das Racemat ist weitaus effektiver, d.h., (-)-Ipsdienol wirkt synergistisch zur Hauptkomponente (+)-Ipsdienol [31]. Im umgekehrten Fall führt schon eine geringe Verunreinigung von (4S,6S,7S)-4,6-Dimethyl-7-hydroxynonan-3-on (4S,6S,7S)-(20) »Serricornin«, dem Sexuallockstoff weiblicher Tabakkäfer *Lasioderma serricornis* [32], mit dem (4S,6S,7R)-Isomer zu einer drastischen Abnahme von dessen Bioaktivität [33]. Männchen des Ambrosiakäfers *Gnathotrichus sulcatus* produzieren ein 65:35-Gemisch aus (S)-6-Methyl-5-hepten-2-ol (S)-(21) (+)-Sulcatol und dem (R)-Enantiomer (-)-Sulcatol als Aggregationspheromon [34]. Im Verhaltenstest zeigte sich, daß beide Enantiomere isoliert inaktiv sind und nur als Mischung eine verhaltensmodifizierende Wirkung entfalten [35]. Schließlich wird (3Z,6Z,6R,7S)-6,7-Epoxyonadeca-3,9-dien (6R,7S)-(22) von Weibchen der Motte *Colotois pennaria* als Pheromon eingesetzt und die enantiomere Verbindung (6S,7R)-(22) von der nahe verwandten Art *Erannis defoliaria* [36]. Beide Kleinschmetterlinge haben ihre Flugzeiten im Herbst, und ihre Habitate überlappen, was die Unterscheidbarkeit ihrer Sexuallockstoffe für sie biologisch notwendig macht. Dies geschieht hier durch die unterschiedliche Stereochemie.

Eine Technik, die das Aufspüren verhaltensmodifizierender Wirkstoffe aus den häufig sehr komplex zusammengesetzten Drüsensekreten und Oberflächenextrakten von Insekten wesentlich erleichtert und auch bei der Identifizierung aller in dieser Dissertation beschriebenen Signalstoffe zum Einsatz kam, ist die sog. »Elektroantennographie«: Bei dieser Technik wird ausgenutzt, daß die Rezeptoren von Insekten für olfaktorische Reize, die in der Regel in den Antennen (Fühlern) lokalisiert sind, bereits auf das Auftreffen geringster Mengen von bestimmten chemischen Verbindungen, beispielsweise den von ihrer Art produzierten Pheromonen, ansprechen, während sie sich gegenüber dem weitaus überwiegenden Anteil anderer Inhaltsstoffe als nahezu inaktiv erweisen. Beim Auftreffen weniger Moleküle eines verhaltensmodifizierenden Wirkstoffes auf solche Rezeptoren wird jedoch ein durch Änderung von Membranpotentialen und dadurch verursachtem Ionentransport hervorgerufener, meßbarer elektrischer Impuls erzeugt. Ein typischer experimenteller Aufbau, der die Anwendung eines Fühlers als Elektroantennographischen Detektor (EAD) beschreibt [37], ist in Abbildung 7 [38] am Beispiel eines *Bombyx mori* Männchens wiedergegeben:

Der frisch präparierte Insektenfühler wird, wenn es - wie in diesem Fall - seine Größe zuläßt, zwischen zwei mit Elektrolytlösung gefüllte Glaskapillaren eingespannt. Beide Halbelektroden sind über einen Verstärker mit einem Oszilloskop o.ä. verbunden. Der Fühler befindet sich vor dem Ende einer gaschromatographischen Kapillarsäule. Nun kann ein Substanzgemisch, beispielsweise der Duftdrüsenextrakt von *Bombyx mori* Weibchen, über die Kapillarsäule gaschromatographisch getrennt und als Elektroantennogramm (EAG), d.h. Funktion der Fühlerspannung gegen die Zeit, aufgezeichnet werden. In diesem Fall erhält man z.B. beim Eluieren des Bombykols (1) einen Spannungsausschlag. Parallel kann ein Flammenionisationsdetektor (FID) ein FID-Chromatogramm aufnehmen [39], das eine genaue Zuordnung der elektroantennographisch aktiven Verbindung neben allen weiteren Verbindungen

des Gesamtextraktes zuläßt. Durch Anwendung von gekoppelter Gaschromatographie-Massenspektrometrie können auf diese Weise für die Identifikation einer unbekanntes Verbindung erste wichtige strukturelle Informationen gewonnen werden.

**Abbildung 7:** Typischer Aufbau für die Aufnahme eines Elektroantennogramms (EAG); rechts oben: Ende einer Kapillarsäule; Mitte: Fühler eines *Bombyx mori* Männchens zwischen zwei Ag/AgCl-Elektroden; (links unten: Zwei Thermistoren zum Messen von Temperatur und Luftstromgeschwindigkeit); aus: K.-E. Kaißling: "R.H. Wright Lectures on Insect Olfaction", Lit. [38]



Wie ein auf diese Weise parallel erzeugtes Elektroantennogramm und FID-Chromatogramm aussehen können, sei am Beispiel des Rhombenspanners *Peribatodes rhomboidaria* (Lepidoptera: Geometridae) gezeigt:

Dessen Sexualpheromon konnte als ein Gemisch aus (3Z,6Z,9Z)-Nonadecatrien (**23**) und (6Z,9Z)-Nonadecadien-3-on (**24**) identifiziert werden (Abb. 8) <sup>[40]</sup>.

**Abbildung 8:** Pheromonkomponenten des Rhombenspanners *Peribatodes rhomboidaria*

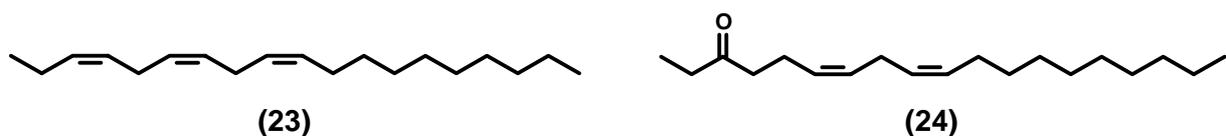
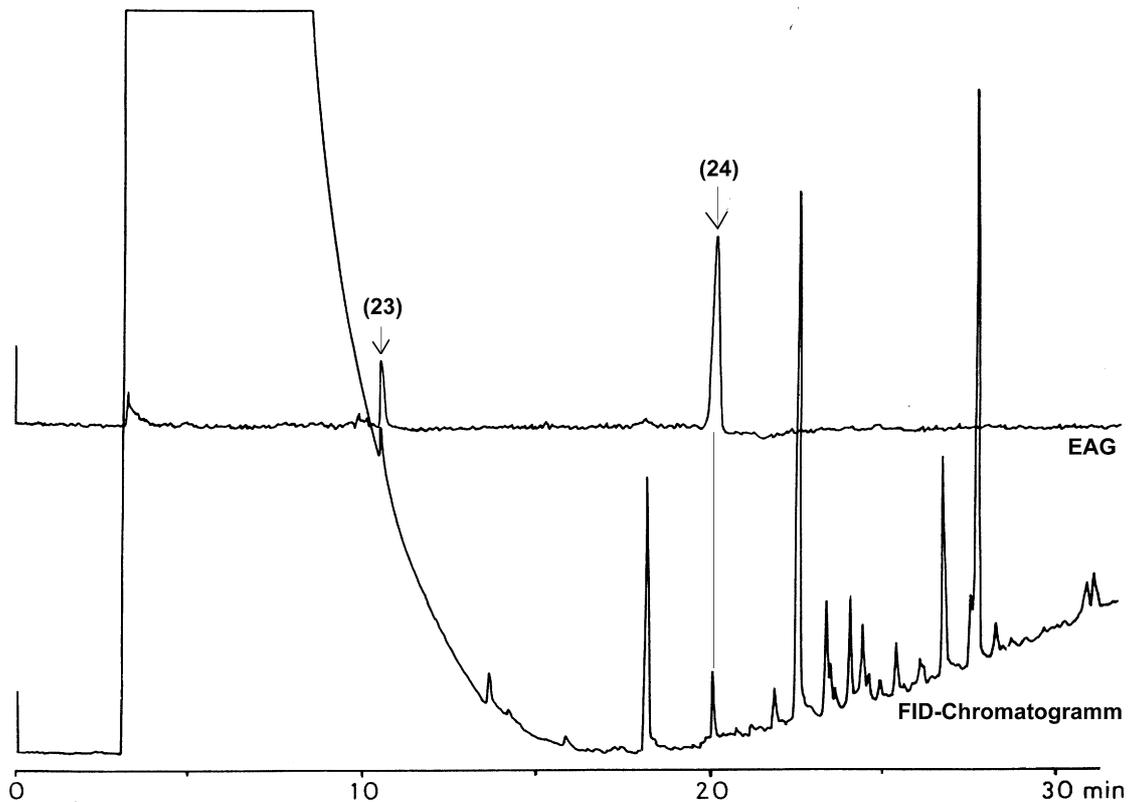


Abbildung 9 zeigt, daß von allen flüchtigen Inhaltsstoffen der Ovipositorextrakte von *Peribatodes rhomboidaria* Weibchen lediglich diese beiden Verbindungen ein EAD-Signal liefern, d.h. von der Antenne wahrgenommen werden.

**Abbildung 9:** Elektroantennogramm und FID-Chromatogramm von Ovipositor-extrakten von *Peribatodes rhomboidaria* mit (3Z,6Z,9Z)-Nonadecatrien (**23**) und (6Z,9Z)-Nonadecadien-3-on (**24**) als Pheromonkomponenten; aus: Ref. 40



Die biologische Funktion einer elektroantennographisch aktiven Verbindung kann allerdings erst durch Verhaltenstests mit isolierten bzw. synthetischen Verbindungen im Labor oder Freiland ermittelt werden.

Eine typische Sequenz bei der Erforschung von Insektenpheromonen ist daher:

- 1) Herstellung von Extrakten (beispielsweise von Duftdrüsen bzw. Ovipositoren von Weibchen im Zustand maximaler Pheromonemission [“Calling“])
- 2) Prüfung des Extraktes auf das Vorhandensein elektroantennographisch aktiver Verbindungen (in obigem Fall an männlichen Antennen) und parallele Aufnahme eines FID-Chromatogramms
- 3) Strukturidentifizierung der EAD-aktiven Verbindungen über gaschromatographische Retentionszeiten und spektroskopische Techniken, beispielsweise Massenspektrometrie; nötigenfalls Derivatisierungen (katalytische Hydrierung, Umsetzung mit Dimethyldisulfid [s.o.], Ozonolyse usw.)
- 4) Chemische Synthese; Beweis der Identität der synthetischen Verbindungen mit den Naturstoffen
- 5) Biotests der synthetischen Verbindungen (EAG, Windtunnel-Tests, Feldexperimente usw.)

## 2. Aufgabenstellung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollten verschiedene Insekten auf ihre Inhaltsstoffe hin untersucht werden. Von diesen gehört die Erbsengallmücke *Contarinia pisi* als einzige zur Ordnung der Diptera (Zweiflügler), während alle übrigen Insekten der Ordnung der Lepidoptera (Schmetterlinge) angehören. Von den untersuchten Schmetterlingen wiederum gehört der Hornissenschwärmer *Sesia apiformis* zur Familie der *Aegeriidae* (Glasflügler), die Zimteule/Zackeneule *Scoliopteryx libatrix* zur Familie der *Noctuidae* (Eulenfalter), die Johannisbeermotte *Lampronia capitella* zur Familie der *Prodoxidae* (Miniersackmotten) und die Weinknospenmotte *Theresimima (Ino) ampellophaga* zur Familie der *Zygaenidae* (Widderchen), während es sich bei *Erannis bajoria*, *Theria rupicaprararia*, *Operophtera fagata*, dem Roßkastanien-Frostspanner *Alsophila aescularia* und dem Kiefernspanner *Bupalus piniarius* um *Geometridae* (Spanner) handelt.

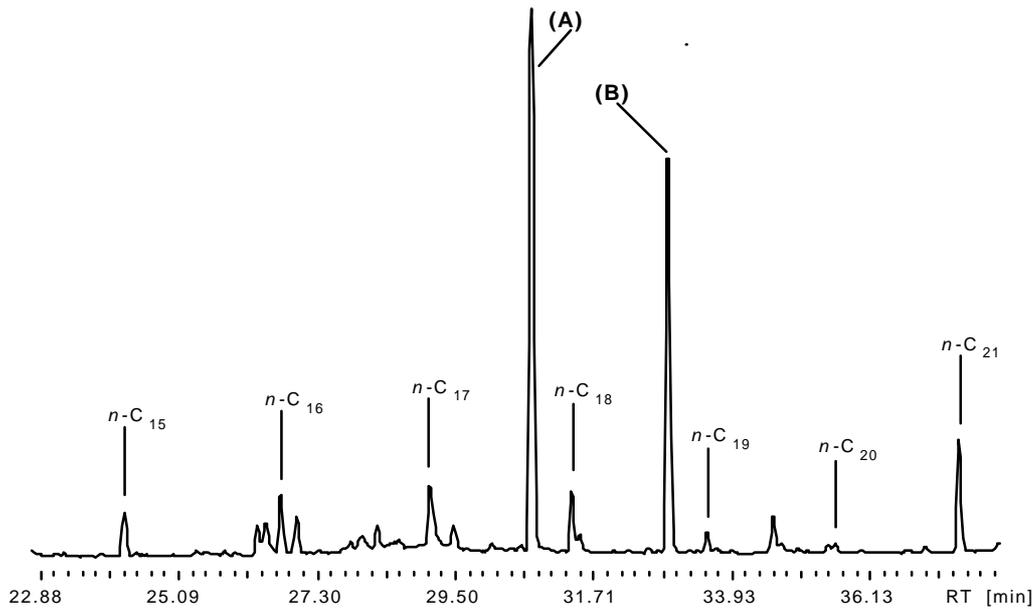
Ziel der vorliegenden Arbeit war es, mittels gekoppelter Gaschromatographie-Massenspektrometrie und gegebenenfalls geeigneter Derivatisierungstechniken die Sexuallockstoffe obiger Insekten zu isolieren und zu identifizieren. Die identifizierten Strukturen sollten dann durch Synthese verifiziert werden und die synthetischen Substanzen auf ihre verhaltensmodifizierende Wirksamkeit in Biotests geprüft werden.

Diese Aufgabe sollte in Zusammenarbeit mit Biologen aus dem In- und Ausland gelöst werden, die sowohl Laborpopulationen der betreffenden Insekten etablieren sowie die Bereitstellung der Extrakte von Insektenweibchen gewährleisten, als auch diese Extrakte anschließend elektroantennographisch untersuchen sollten. Im Fall der Anwesenheit elektroantennographisch aktiver, identifizierbarer Substanzen sollten zusätzlich die daraufhin synthetisierten Substanzen bezüglich ihrer physiologischen Wirkung auf die jeweiligen Insektenmännchen durch die Kooperationspartner getestet werden.

### 3.1. *Erannis (Agriopsis) bajoria*

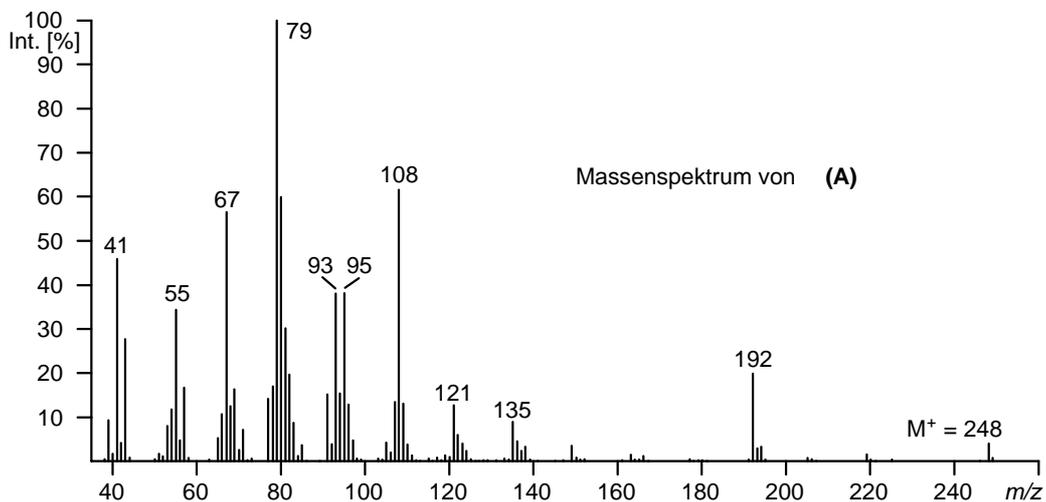
Aus Pentanextrakten der Abdominaldrüsen von *Erannis bajoria* Weibchen (Lepidoptera: Geometridae) konnten zwei elektroantennographisch aktive Verbindungen A und B isoliert werden. Diese zwei Substanzen, die ungefähr in denselben Konzentrationen vorliegen, eluierten bei Verwendung einer unpolaren Säule (DB5MS, 30m, 0.25mm iD, 0.25µm FD) jeweils kurz vor den Alkanen *n*-Octadecan und *n*-Nonadecan. Abbildung 10 zeigt den relevanten Ausschnitt dieses Chromatogramms.

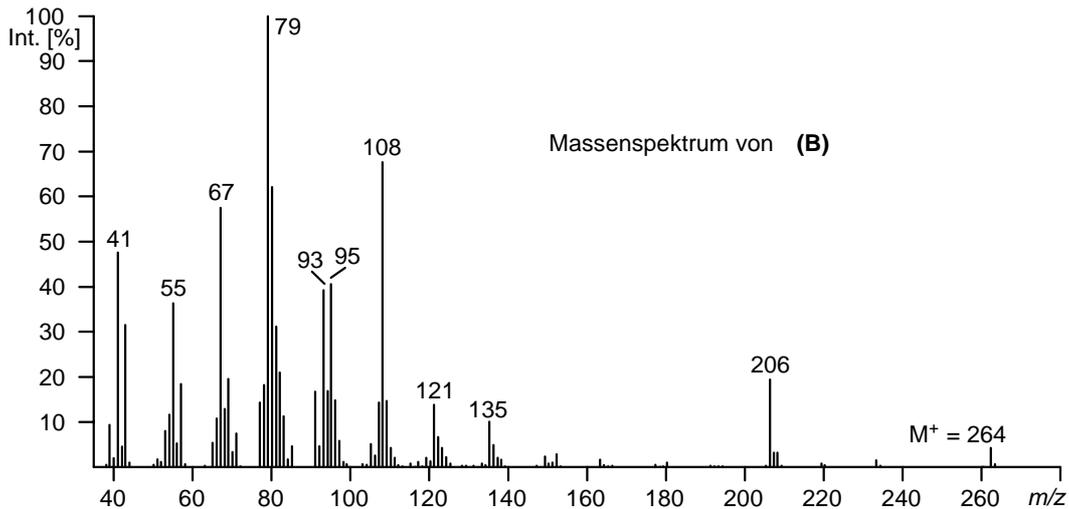
**Abbildung 10:** Elektroantennographisch aktive Verbindungen A und B aus *Erannis bajoria*



Die massenspektroskopische Analyse der beiden Verbindungen A und B lieferte Molekularionen von  $m/z = 248$  und  $m/z = 262$ , was den Strukturen eines Octadecatriens bzw. Nonadecatriens entspricht (Abbildung 11). Ferner sind beide Massenspektren derart ähnlich, daß man auf das Vorliegen zweier homologer Strukturen schließen kann.

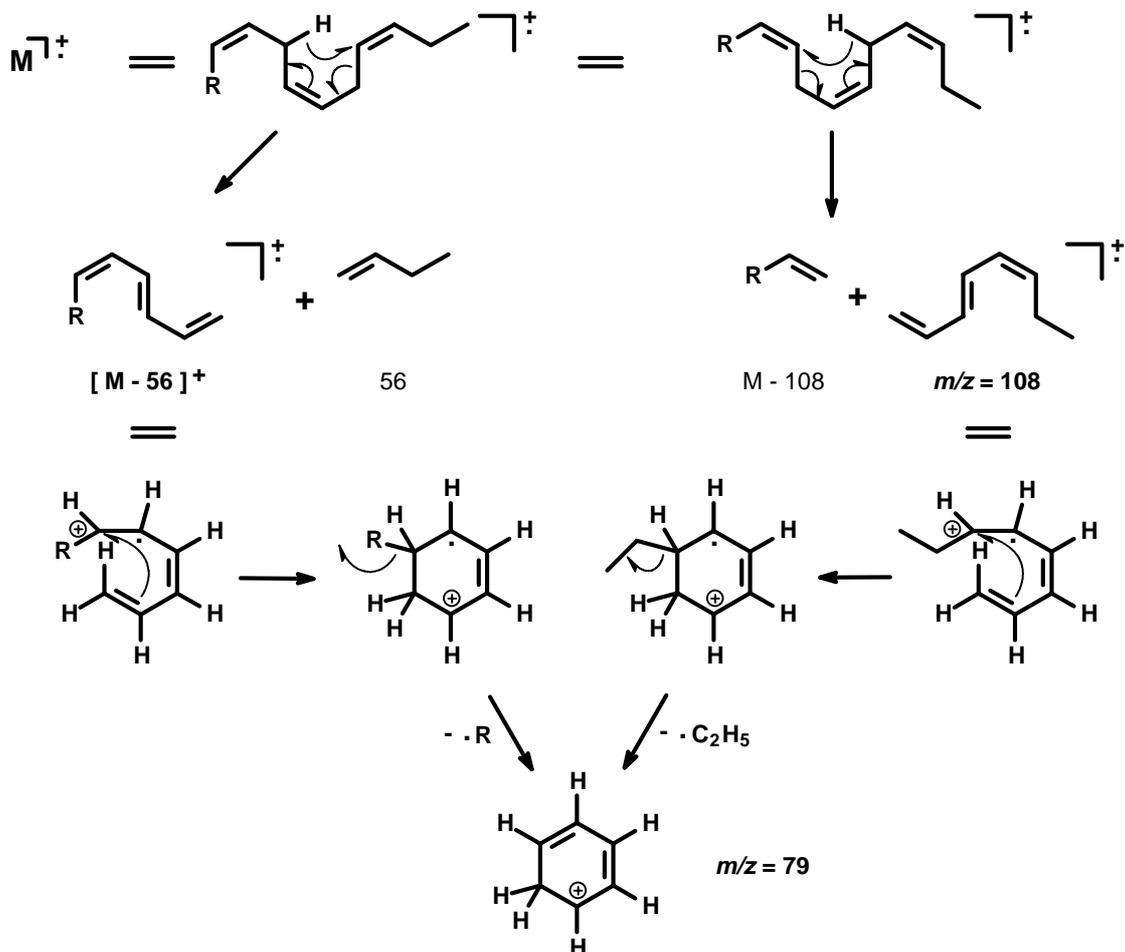
**Abbildung 11:** Massenspektren der unbekannteten Verbindungen A und B aus *Erannis bajoria*





Auffällig sind an beiden Massenspektren die relativ intensiven Fragmente  $[M-56]^+$ ,  $m/z = 108$  und  $m/z = 79$ . Diese Fragmentierung ist typisch für 3,6,9-Trien-Strukturen und lässt sich folgendermaßen erklären (Abb.12):

**Abbildung 12:** Fragmentierungsschema der 3,6,9-Triene <sup>(x)</sup>



<sup>(x)</sup> Die hier und in späteren Fragmentierungsschemata aufgeführten Strukturen von Ionen sind hypothetisch und dienen lediglich zur prinzipiellen Verdeutlichung von Zerfallsmechanismen

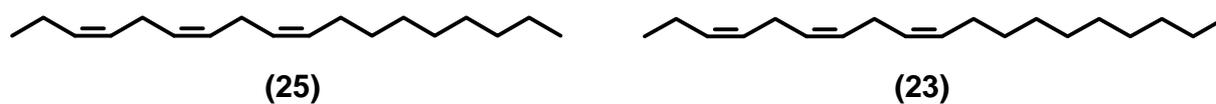
Ausgehend von einem Wasserstoffradikal an 5-C und der Doppelbindung an 9-C bzw. einem Wasserstoffradikal an 8-C und der Doppelbindung an 4-C findet eine McLafferty-Umlagerung statt, die die Fragmente  $m/z = 108$  bzw.  $[M-56]^+$  liefert. Diese Trienylkationen können cyclisieren und durch Abspaltung von Alkylradikalen in die energetisch sehr günstige Struktur von protoniertem Benzol übergehen ( $m/z = 79$ ).

Bei katalytischer Hydrierung des Abdominaldrüsenextraktes wurden beide Triene **A** und **B** zu *n*-Octadecan bzw. *n*-Nonadecan umgesetzt, woraus auf das Vorliegen unverzweigter Strukturen geschlossen werden konnte.

Unverzweigte Triene mit Kettenlängen von 17 bis zu 25 Kohlenstoffatomen als Komponenten von Lepidopterenpheromonbouquets sind bekannt und insbesondere bei den Geometriden weit verbreitet<sup>[36, 41-47]</sup>. Mit Ausnahme eines einzigen Triens, des (1,12*Z*,15*Z*)-Heneicosatriens, das in *Panaxia quadripunctaria* (Lepidoptera: Arctiidae) gefunden wurde<sup>[48]</sup>, besitzen alle bislang identifizierten, dreifach ungesättigten Kohlenwasserstoffe die Struktur von (3*Z*,6*Z*,9*Z*)-Trienen.

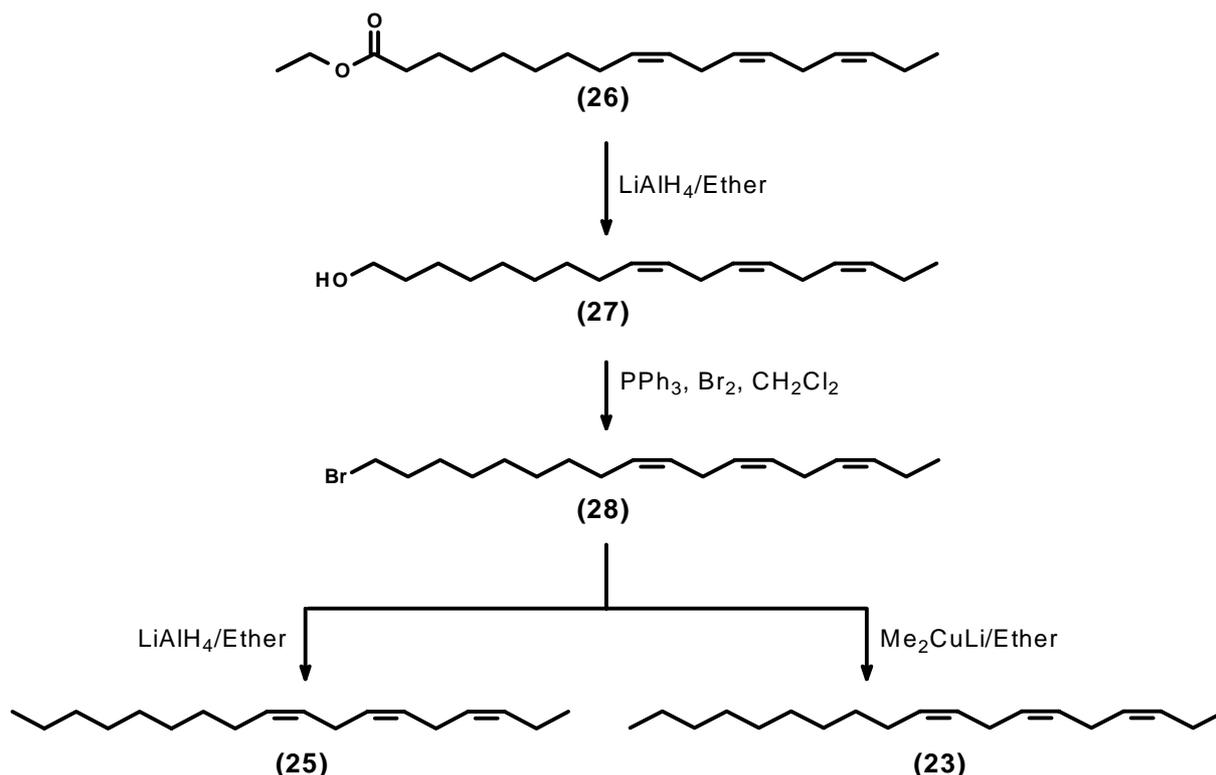
Zusammenfassend handelte es sich bei den elektroantennographisch aktiven Verbindungen aus *Erannis bajaria* also mit größter Wahrscheinlichkeit um (3*Z*,6*Z*,9*Z*)-Octadecatrien (**25**) und (3*Z*,6*Z*,9*Z*)-Nonadecatrien (**23**) (Abb. 13).

**Abbildung 13:** Pheromonkomponenten von *Erannis bajaria*



Die Synthese dieser beiden Substanzen geht von käuflichem Linolensäureethylester (**26**) aus (Abbildung 14)<sup>[46]</sup>:

**Abbildung 14:** Darstellung von (3*Z*,6*Z*,9*Z*)-Octadecatrien (**25**) und -Nonadecatrien (**23**)



Der Linolensäureester (**26**) kann problemlos zum Alkohol (**27**) reduziert werden. Dieser kann zum Bromid (**28**) oder dem entsprechenden Tosylat umgesetzt und dann entweder mit Lithiumaluminiumhydrid zum Kohlenwasserstoff (**25**) reduziert werden oder mit einem Cuprat zu einem homologen Trien - hier Nonadecatrien (**23**) - verlängert werden. Die obige Reaktionssequenz liefert sehr gute Gesamtausbeuten (>90%).

In Feldversuchen (25.10.-16.11.1995, Julianna-major bei Budapest, Ungarn) wurden beide synthetischen Verbindungen in verschiedenen Mischungsverhältnissen auf ihre verhaltensmodifizierende Wirkung getestet. Wie man aus Tabelle 1 entnehmen kann, handelt es sich bei der Kombination der Triene (**25**) und (**23**) tatsächlich um den Sexuallockstoff der *Erannis bajoria* Weibchen. Die maximale Anzahl an gefangenen Männchen und damit größte Bioaktivität erzielte dabei eine 2:1-Mischung von (3Z,6Z,9Z)-Nonadecatrien (**23**) zu (3Z,6Z,9Z)-Octadecatrien (**25**). Der geringe Fangerfolg bei Fallen, die jeweils nur eines der Triene enthielten, beweist eindrucksvoll den Synergismus beider Substanzen und unterstreicht die Rolle des Bouquets.

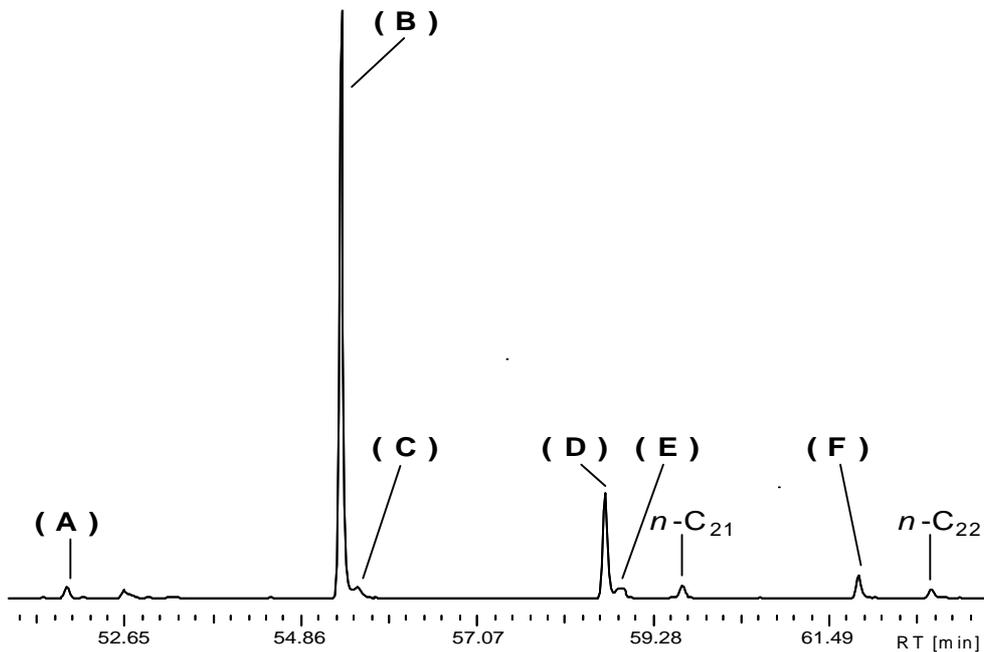
**Tabelle 1:** Gefangene *Erannis bajoria* Männchen mit Gemischen aus (3Z,6Z,9Z)-Octadecatrien (**25**) und (3Z,6Z,9Z)-Nonadecatrien (**23**).

Verbindung (3Z,6Z,9Z)-C <sub>18</sub>	[µg] (3Z,6Z,9Z)-C <sub>19</sub>	Anzahl gefangener Männchen pro Falle
100	-	3
100	20	2
100	40	11
100	60	14
100	80	12
100	100	35
100	120	30
100	200	55
-	100	1

### 3.2. *Theria rupicapraria*

In Pentanextrakten der Abdominaldrüsen von 50 *Theria rupicapraria* Weibchen (Lepidoptera: Geometridae) konnten sechs elektroantennographisch aktive Verbindungen A bis F nachgewiesen werden. Diese sechs Substanzen eluierten unter Verwendung einer unpolaren Säule (DB5MS, 30 m, 0.25 mm iD, 0.25 µm FD) zwischen den Alkanen *n*-Octadecan und *n*-Docosan. Abbildung 15 zeigt den relevanten Ausschnitt dieses Chromatogramms.

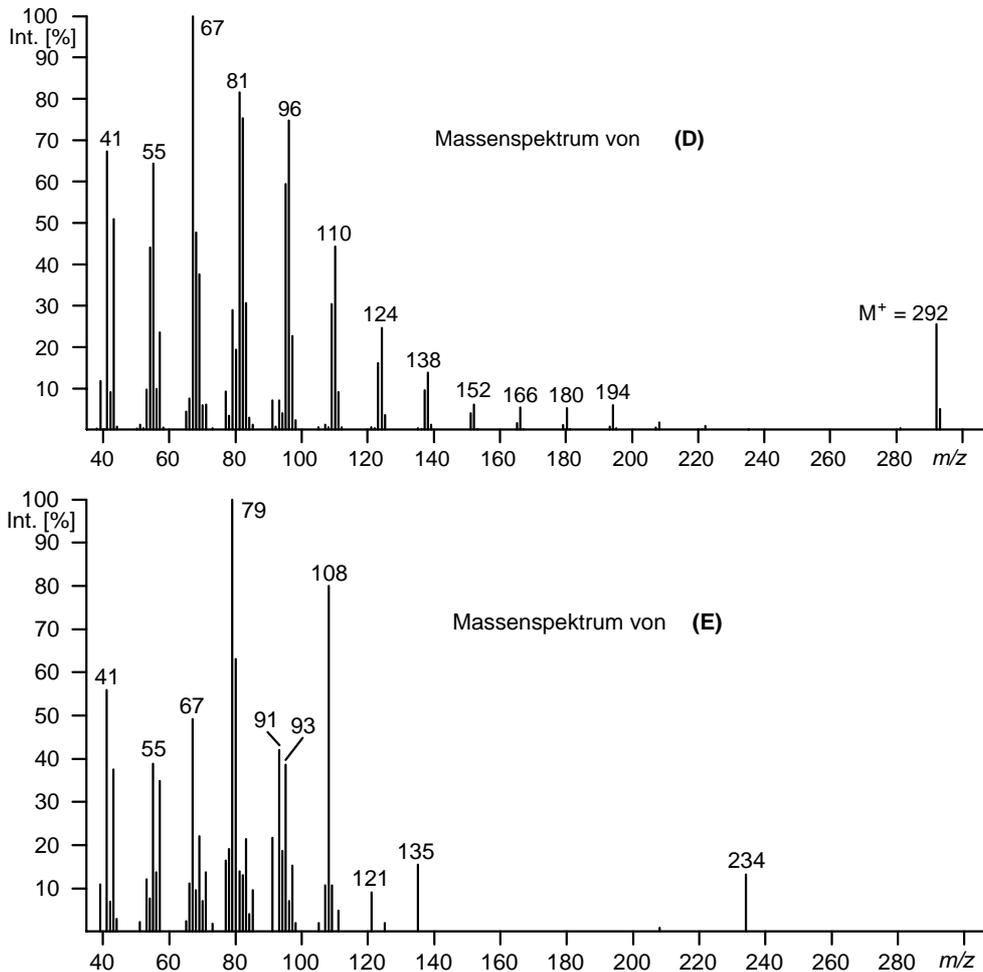
**Abbildung 15:** Unbekannte, elektroantennographisch aktive Verbindungen aus *Theria rupicapraria*



Die massenspektroskopische Analyse lieferte drei Verbindungen B, D und E mit den Molekularionen  $m/z = 278$ ,  $m/z = 292$  und  $m/z = 306$ , was den Strukturen eines Eicosa-, Heneicosa- und Docosadiens entspricht. Abgesehen von den unterschiedlichen Molekularionen waren die drei Massenspektren quasi identisch. Auch die Differenzen der Retentionszeiten der Diene zu den jeweiligen gesättigten *n*-Alkanen waren ungefähr gleich (ca. 53 Sekunden), was das Vorliegen von homologen Verbindungen nahelegte. Der Anteil dieser Diene nahm dabei vom Eicosadien B bis zum Docosadien F stark ab.

Die Verbindungen C und E eluierten jeweils sehr kurz nach dem Eicosa- bzw. Heneicosadien, die dritte Verbindung A jedoch an der Stelle, wo ein entsprechendes Nonadecadien zu erwarten gewesen wäre. Auch von A, C und E waren die Massenspektren fast identisch, und die relative Retention ließ wiederum das Vorliegen dreier homologer Substanzen vermuten. Die Molekularionen dieser in wesentlich geringerer Konzentration auftretenden Verbindungen konnten nicht erhalten werden. Abbildung 16 zeigt exemplarisch das Massenspektrum des Heneicosadiens und der kurz darauf eluierenden Verbindung:

**Abbildung 16:** Massenspektren der unbekannt Verbindungen **D** und **E** aus *Theria rupicapraria*



Die Massenspektren der Diene **B**, **D** und **E** ließen im Gegensatz zu den Massenspektren der 3,6,9-Triene (**23**) und (**25**) aus *Erannis bajaria* (Abbildung 11), anfangs keinen Rückschluß auf die Position der Doppelbindungen im Molekül zu.

Die Lage der Doppelbindungen durch Derivatisierung zu bestimmen, wäre an dieser Stelle beispielsweise durch Ozonolyse<sup>[49]</sup> des Extraktes möglich gewesen: Hierbei hätte die Kettenlänge der aus der Ozonolyse resultierenden Aldehyde zumindest für die Position einer der beiden Doppelbindungen der Diene wichtige Hinweise geliefert; z.B. hätte aus dem Auftreten von Undecanal als anteilig größtem Spaltungsprodukt im derivatisierten Extrakt das Eicosadien, das den Hauptanteil der ungesättigten Verbindungen in dem Abdominaldrüsen-Extrakt ausmacht, als (x,9)-Dien ( $x \leq 7$ ) identifiziert werden können.

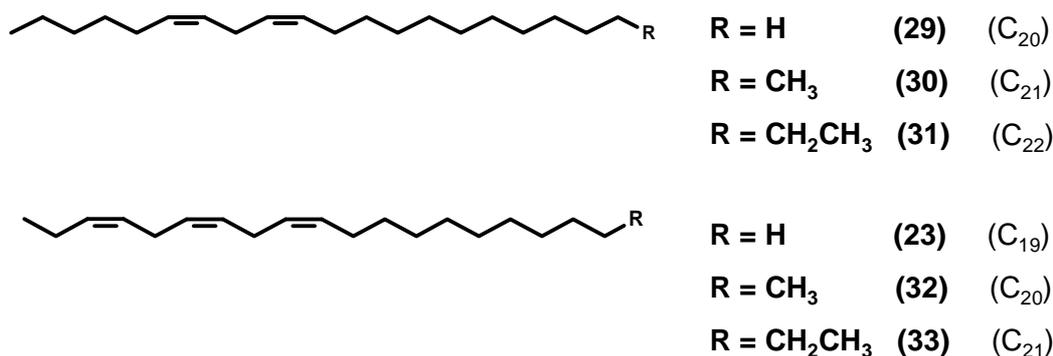
Eine weitere Derivatisierungsmöglichkeit wäre die bei der Identifizierung des (3E,8Z,11Z)-Tetradecatrienylacetates (**8**) angewandte Methode der partiellen Reduktion und anschließenden Umsetzung des Monoen-Gemisches mit Dimethyldisulfid<sup>[18, 19]</sup>.

Wie auch im Falle der 3,6,9-Triene wurde aber auch hier die Identifizierung durch Vergleich mit bereits bekannten Dienen aus Lepidopteren erleichtert. Wiederum mit einer Ausnahme, einem Gemisch von (1,11E)- und (1,11Z)-Pentadecadien, das aus *Christoneura fumiferana* (Lepidoptera: Tortricidae) isoliert wurde<sup>[50]</sup>, handelt es sich

bei allen bislang als Lepidopterenpheromonkomponenten identifizierten, zweifach ungesättigten Kohlenwasserstoffen um (6Z,9Z)-Diene. Die üblichen Kettenlängen reichen dabei von 17 bis zu 23 Kohlenstoffatomen <sup>[42, 47, 48, 51-53]</sup>. Mit allergrößter Wahrscheinlichkeit lagen also im *Theria rupicapraria*-Extrakt (6Z,9Z)-Eicosadien (**29**), (6Z,9Z)-Heneicosadien (**30**) und (6Z,9Z)-Docosadien (**31**) vor.

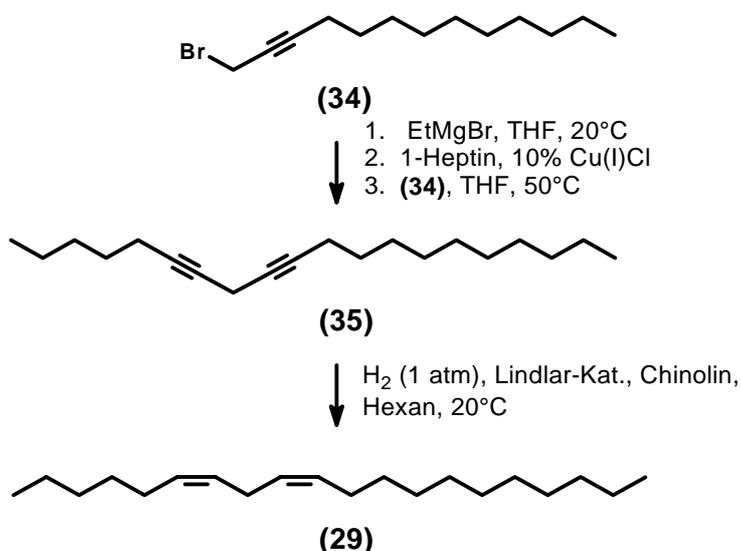
Die Massenspektren der drei übrigen Verbindungen A, C und E wiesen eine große Ähnlichkeit mit den Massenspektren des (3Z,6Z,9Z)-Octadecatriens (**25**) bzw. -nonadecatriens (**23**) aus *Erannis bajaria* auf. Alle Spektren enthielten die markanten Fragmentationen  $m/z = 108$  und  $m/z = 79$ . Die für 3,6,9-Triene ebenfalls zu erwartenden Fragmentationen  $[M-56]^+$ , die einer Abspaltung von Buten aus den jeweiligen Molekularionen entsprechen (s. Abschnitt 3.1., Abb. 12), waren in den Massenspektren von A ( $m/z = 206$ ) und E ( $m/z = 234$ ) gut erkennbar. Unter der Annahme, daß es sich bei den drei noch zu identifizierenden Verbindungen aus *Theria rupicapraria* also auch um (3Z,6Z,9Z)-Triene handelte, legten die Retentionszeiten für A, C und E die Strukturen (3Z,6Z,9Z)-Nonadecatrien (**23**), (3Z,6Z,9Z)-Eicosatrien (**32**) und (3Z,6Z,9Z)-Heneicosatrien (**33**) nahe. Abbildung 17 zeigt die als Pheromonkomponenten für *Theria rupicapraria* postulierten Verbindungen in der Übersicht:

**Abbildung 17:** Pheromonkomponenten aus *Theria rupicapraria*



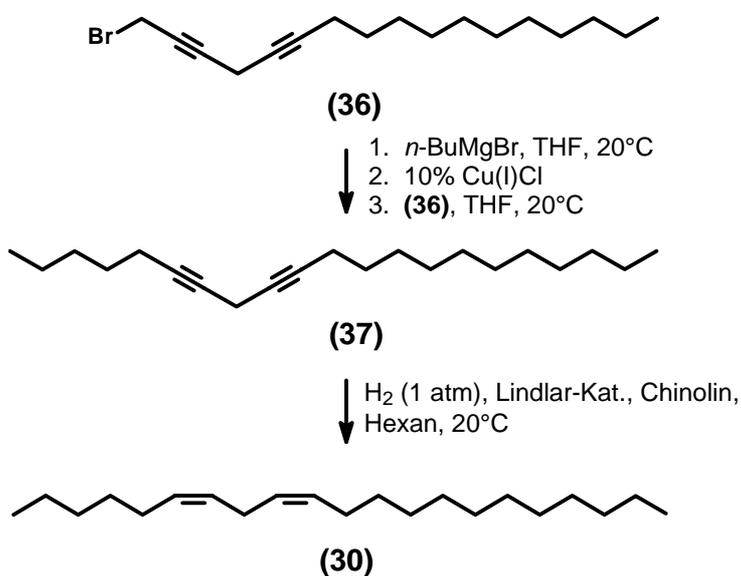
Die Synthesen aller sechs Pheromonkomponenten können auf dem in Abschnitt 3.1. Abb. 14 skizzierten Weg erfolgen, wobei die Synthese der Triene von Linolensäureethylester (**26**) ausgeht und die Synthese der Diene mit der Reduktion von Linolsäureethylester (**38**) beginnt. Tatsächlich wurden aber sehr unterschiedliche Darstellungswege beschrieben, teils, weil entsprechende Edukte zu schnelleren Synthesen bereits vorhanden waren, teils, um die Qualität anderer Strategien mit dem bereits erprobten Darstellungsverfahren (s. 3.1., Abb. 14) zu vergleichen.

Bei der Darstellung von (6Z,9Z)-Eicosadien (**29**) wurde von 1-Bromtridec-2-in (**34**) ausgegangen, welches im Rahmen der vorliegenden Arbeit für ein anderes Projekt, der Darstellung von (1,3Z,6Z,9Z)-Eicosatetraen, synthetisiert worden war. Dessen durch Kupfer(I)salze katalysierte Kupplung mit 1-Heptin liefert Eicosa-6,9-diin (**35**), das durch katalytische Hydrierung mit Lindlar-Katalysator in das gewünschte Dien (**29**) überführt werden kann (Abb. 18).

**Abbildung 18:** Darstellung von (6Z,9Z)-Eicosadien (**29**)

Ein derartiger Synthesepfad wurde bereits in der Literatur beschrieben<sup>[51]</sup> und ist für die Darstellung von (6Z,9Z)-Dienen mit weniger als 18 Kohlenstoffatomen wichtig, da hier nicht auf den Grundkörper des Linolsäureesters (**38**) zurückgegriffen werden kann. Die Ausbeute bei der Verlängerung des Propargylbromids zum Diin (63%; Lit.<sup>[51]</sup>: 80%) ist allerdings deutlich schlechter als die auf dem Linolsäureesterweg (Abb. 20) erzielte Ausbeute.

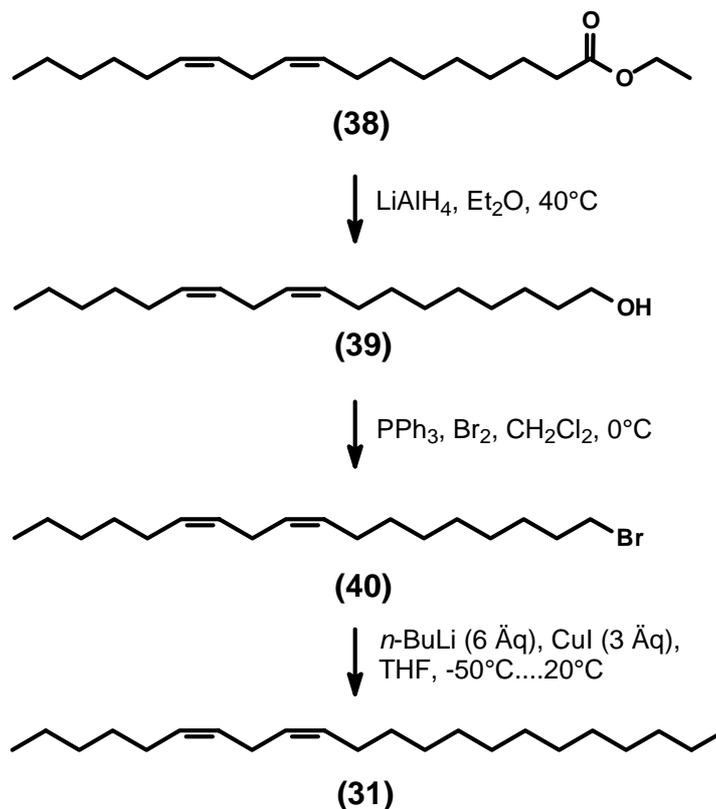
Das um eine Methylengruppe längere (6Z,9Z)-Heneicosadien (**30**) wurde durch Kupplung von 1-Bromheptadeca-2,5-diin (**36**) mit Butylmagnesiumbromid und anschließender Hydrierung des Diins (**37**) mit Lindlar-Katalysator dargestellt. Dieser in Abb. 19 skizzierte Syntheseweg bot sich an, da auf das Diinylbromid (**36**) zurückgegriffen werden konnte, das bereits aufgrund eines weiteren, im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Projektes, der Darstellung von (1,3Z,6Z,9Z)-Heneicosatetraen (**9**), zur Verfügung stand.

**Abbildung 19:** Darstellung von (6Z,9Z)-Heneicosadien (**30**)

Zwar konnte auf diesem Syntheseweg eine ausreichend große Menge an reinem Dien **(30)** erhalten werden, dennoch ist die Ausbeute des ersten Reaktionsschrittes vom *Wurtz*-Typ mit 6% so schlecht, daß ein derartiger Reaktionsweg für die Synthese eines Diens ungeeignet ist.

Mit einer sehr guten Gesamtausbeute konnte hingegen (6*Z*,9*Z*)-Docosadien **(31)** auf einem zu Abschnitt 3.1., Abb.14 analogen Weg aus Linolsäureethylester **(38)** dargestellt werden (Abbildung 20).

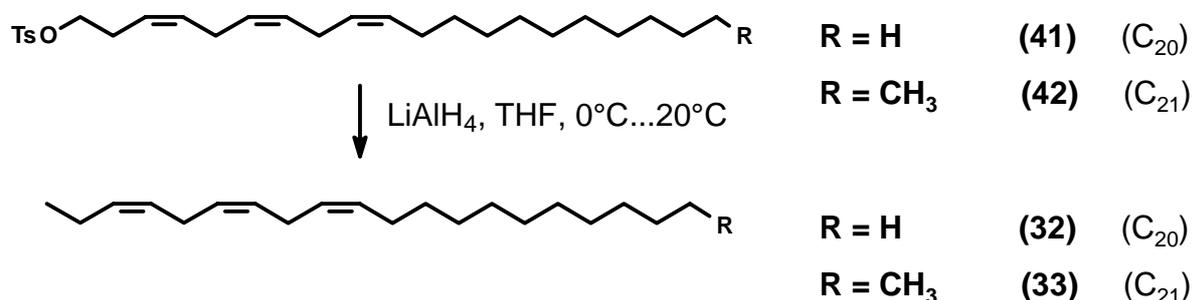
**Abbildung 20:** Darstellung von (6*Z*,9*Z*)-Docosadien **(31)**



Auch hier liefert die Verwendung des Bromides **(40)** als Reagenz für die Cuprat-Kupplung eine vergleichbar hohe Ausbeute wie der Einsatz des entsprechenden Tosylates.

Die Darstellung von (3*Z*,6*Z*,9*Z*)-Nonadecatrien **(23)** aus Linolensäureethylester **(26)** wurde bereits für *Erannis bajoria* beschrieben (Abschnitt 3.1, Abb. 14). Die homologen Verbindungen (3*Z*,6*Z*,9*Z*)-Eicosatrien **(32)** und (3*Z*,6*Z*,9*Z*)-Heneicosatrien **(33)** konnten durch Reduktion der Trienyltosylate **(41)** und **(42)** dargestellt werden (Abbildung 21).

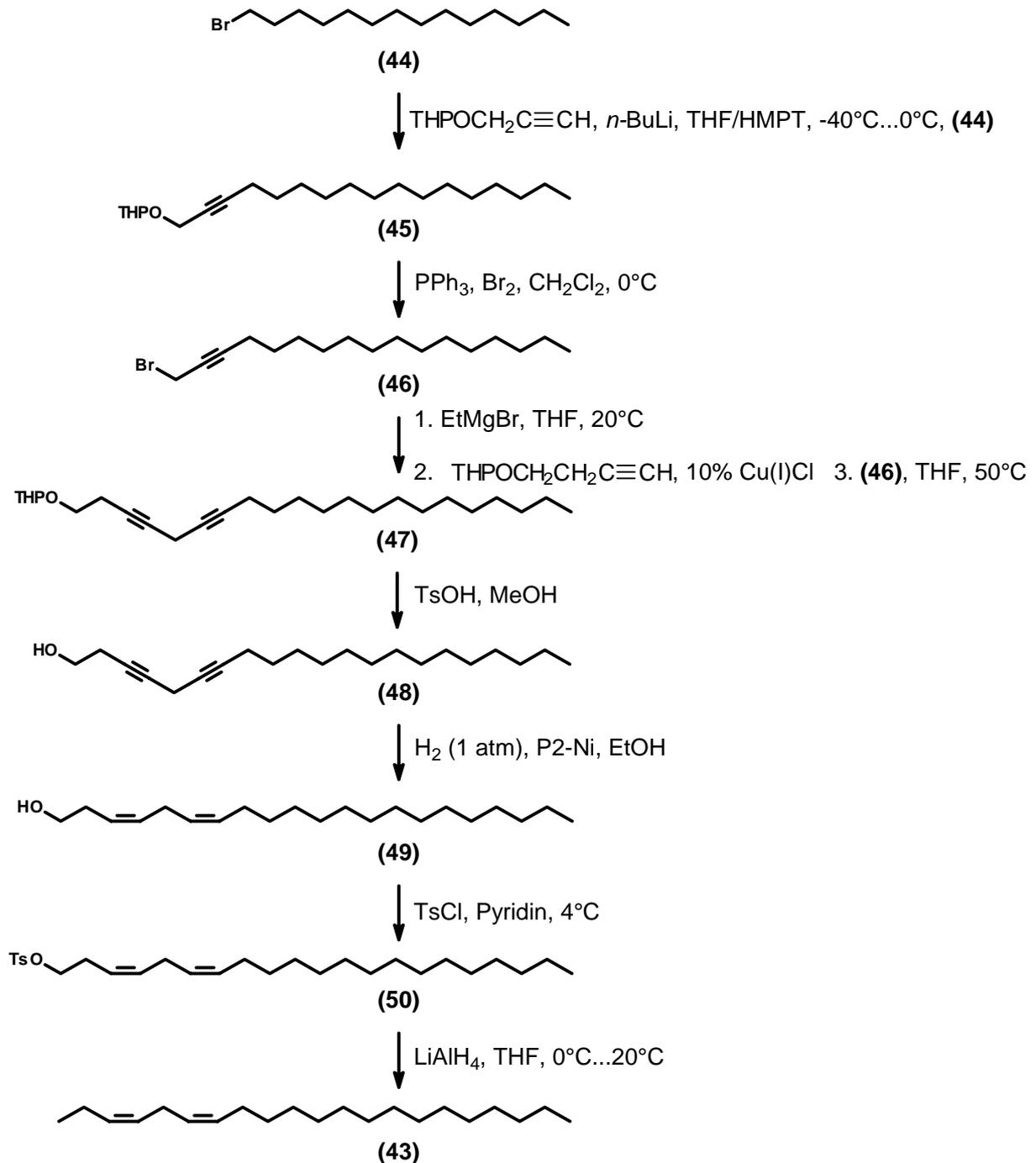
**Abbildung 21:** Darstellung von (3Z,6Z,9Z)-Eicosatrien (**32**) und (3Z,6Z,9Z)-Heneicosatrien (**33**)



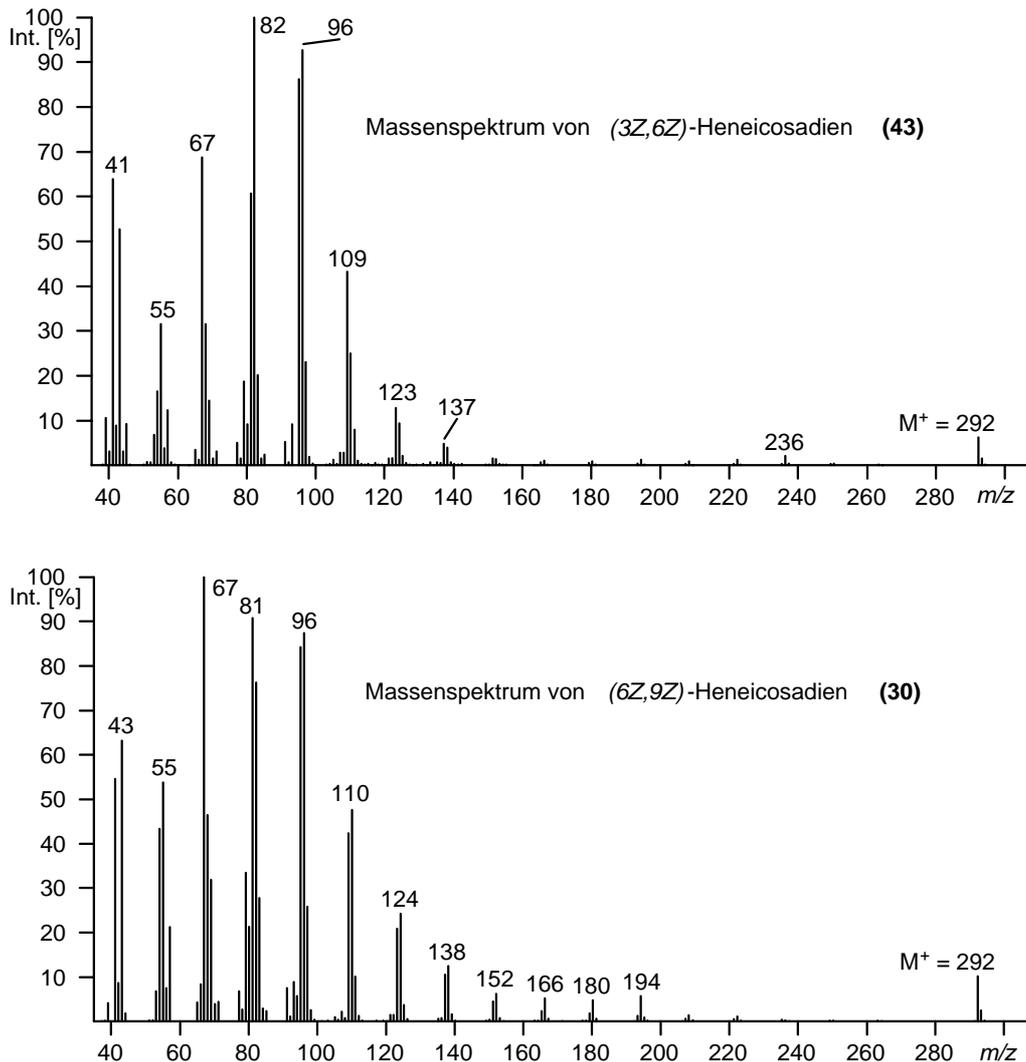
Die beiden Tosylate (**41**) und (**42**) waren Edukte für die bereits erwähnten, im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Synthesen von (1,3Z,6Z,9Z)-Eicosatetraen und -Heneicosatetraen (**9**). Zwar sind die Ausbeuten für die obigen Reduktionen mit Lithiumaluminiumhydrid sehr gut, aber die Darstellung der Tosylate (**41**) und (**42**) ist mit einem derart hohen Zeitaufwand verbunden, daß einer Synthese von (**32**) bzw. (**33**) analog der Darstellung des Nonadecatriens (**23**) (3.1., Abb. 14) unter Verwendung von Ethyllithium bzw. Propyllithium anstelle von Methyllithium eindeutig der Vorzug zu geben ist.

Gaschromatographische und massenspektroskopische Untersuchungen zeigten, daß die synthetischen Substanzen bezüglich ihres Retentionsverhaltens und ihrer Massenspektren mit den natürlichen Pheromonkomponenten identisch waren.

Dennoch wurde an diesem Punkt auch die Synthese eines (3Z,6Z)-Diens durchgeführt, und zwar exemplarisch die Darstellung von (3Z,6Z)-Heneicosadien (**43**). Ein solches Dien ist, ausgehend von biosynthetischen Überlegungen, eine sinnvolle Struktur für einen Naturstoff und wurde als Lepidopterenpheromon bisher noch nicht beschrieben, d.h., sein Retentionsverhalten und seine Fragmentierung unter massenspektroskopischen Bedingungen waren unbekannt. Der ausgewählte Syntheseweg ist in Abbildung 22 skizziert:

**Abbildung 22:** Darstellung von (3Z,6Z)-Heneicosadien (**43**)

Es zeigte sich, daß das (3Z,6Z)-Heneicosadien (**43**) massenspektroskopisch sehr ähnlich wie das (6Z,9Z)-Heneicosadien (**30**) fragmentiert (Abbildung 23), jedoch signifikant später eluiert, was für ein Strukturisomer mit weiter zum Molekülende verschobenen Doppelbindungen zu erwarten ist. Das Massenspektrum des (3Z,6Z)-Heneicosadiens (**43**) weicht jedoch stark vom Massenspektrum des etwa zeitgleich eluierenden (3Z,6Z,9Z)-Heneicosatriens (**33**) ab. Aus diesem Grund kann die Anwesenheit von (3Z,6Z)-Dienen als Pheromonkomponenten von *Theria rupicaprararia* ausgeschlossen werden.

**Abbildung 23:** Massenspektren von (3Z,6Z)- und (6Z,9Z)-Heneicosadien **(43)**/**(30)** <sup>(x)</sup>

Wie schon für *Erannis bajaria* in Abschnitt 3.1. beschrieben, wurden auch für *Theria rupicaprararia* unter Verwendung der synthetischen Substanzen **(29)**-**(31)**, **(23)**, **(32)** und **(33)** Tests über deren verhaltensmodifizierende Wirkung durchgeführt. Dabei zeigte sich, daß bereits die beiden Hauptkomponenten (6Z,9Z)-Eicosadien **(29)** und (6Z,9Z)-Heneicosadien **(30)** als Sexuallockstoffgemisch sehr aktiv waren (Tabelle 2) und die Attraktivität durch Beimengung kleiner Mengen der übrigen Substanzen nicht mehr wesentlich gesteigert werden konnte (Tabelle 3):

<sup>(x)</sup> Ein wichtiger Unterschied der massenspektroskopischen Fragmentierung beider Verbindungen besteht in dem ausgeprägten Fragmentation  $m/z = 236$  des (3Z,6Z)-Diens **(43)** und dem ausgeprägten Fragmentation  $m/z = 194$  des (6Z,9Z)-Diens **(30)**. An diesen Fragmentationen  $[M-56]^+$  bzw.  $[M-98]^+$ , deren Entstehung sich in Analogie zu der Bildung des Fragmentations  $[M-56]^+$  der 3,6,9-Triene erklären läßt (Abschnitt 3.1., Abb. 12), sollten künftig 3,6-Diene und 6,9-Diene in Naturproben unterscheidbar sein.

**Tabelle 2:** Gefangene *Theria rupicapraria* Männchen mit Gemischen von (6Z,9Z)-Eicosadien (**29**) und (6Z,9Z)-Heneicosadien (**30**) (17.2.-22.2.1997, Julianna-major bei Budapest, Ungarn).

Verbindung [ $\mu\text{g}$ ]		Anzahl gefangener Männchen pro Falle
(6Z,9Z)-C <sub>20</sub>	(6Z,9Z)-C <sub>21</sub>	
100	-	9
-	100	0
100	1	17
100	3	18
100	10	42
100	30	64
100	100	97

**Tabelle 3:** Gefangene *Theria rupicapraria* Männchen mit Gemischen aller (6Z,9Z)-Diene und (3Z,6Z,9Z)-Triene (**29**)-(31), (**23**), (**32**) und (**33**) (22.2.-28.2.1997, Julianna-major bei Budapest, Ungarn).

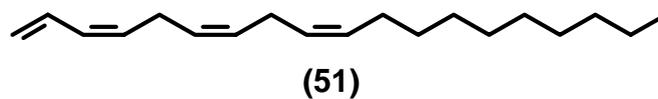
(6Z,9Z)-C <sub>20</sub>	(6Z,9Z)-C <sub>21</sub>	(3Z,6Z,9Z)-C <sub>19</sub>	(3Z,6Z,9Z)-C <sub>20</sub>	(3Z,6Z,9Z)-C <sub>21</sub>	(6Z,9Z)-C <sub>22</sub>	Anzahl gefangener Männchen
50	50	-	-	-	-	65
50	100	-	-	-	-	39
50	50	2	2	5	15	70
50	50	-	2	5	15	71
50	50	2	-	5	15	73
50	50	2	2	-	15	76
50	50	2	2	5	-	124

### 3.3. *Operophtera fagata*

Während der eng verwandte Frostspanner *Operophtera brumata* (Lepidoptera: Geometridae) gut untersucht ist, was einerseits auf seine weite Verbreitung zurückzuführen ist und andererseits damit zusammenhängt, daß seine Raupen u.a. die Knospen von Obstbäumen befallen und die Obsternte reduzieren, liegen über den jahreszeitlich etwas früher fliegenden Buchenfrostspanner *Operophtera fagata* bislang noch keine Daten vor.

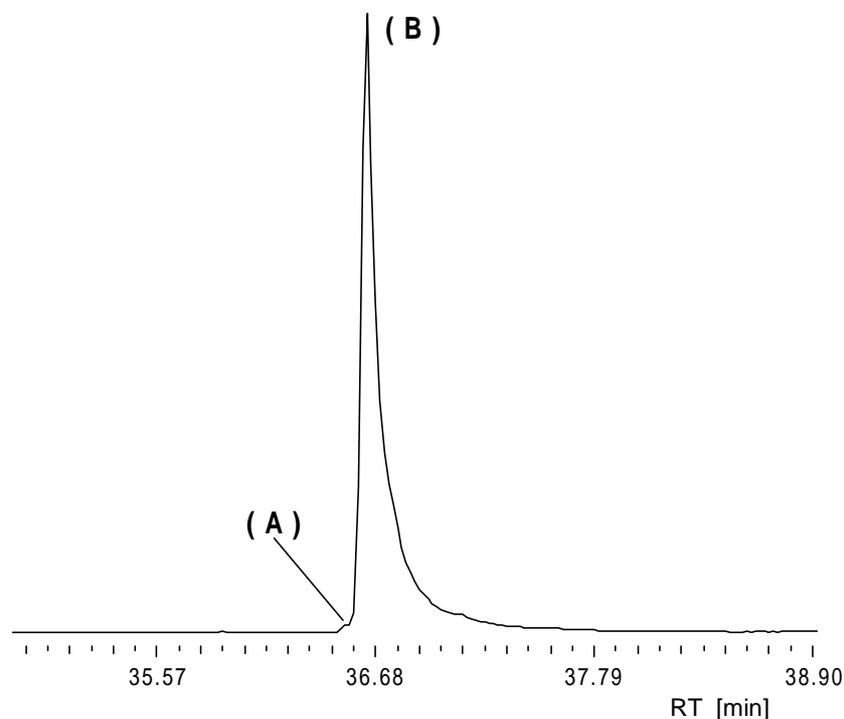
Das Pheromon von *Operophtera brumata* konnte als (1,3Z,6Z,9Z)-Nonadecatetraen (51) (Abb. 24) identifiziert werden <sup>[54, 55]</sup>.

**Abbildung 24:** Pheromon des Frostspanners *Operophtera brumata*



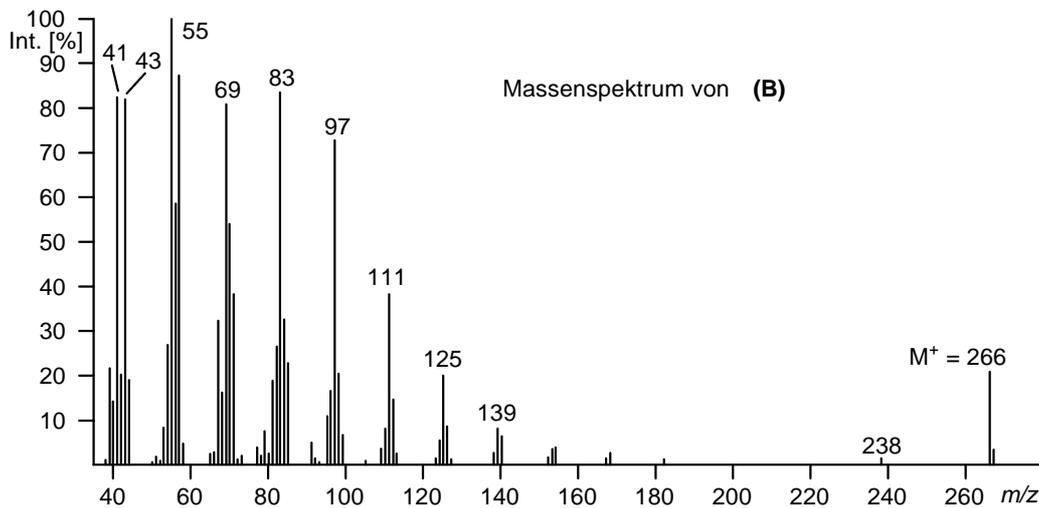
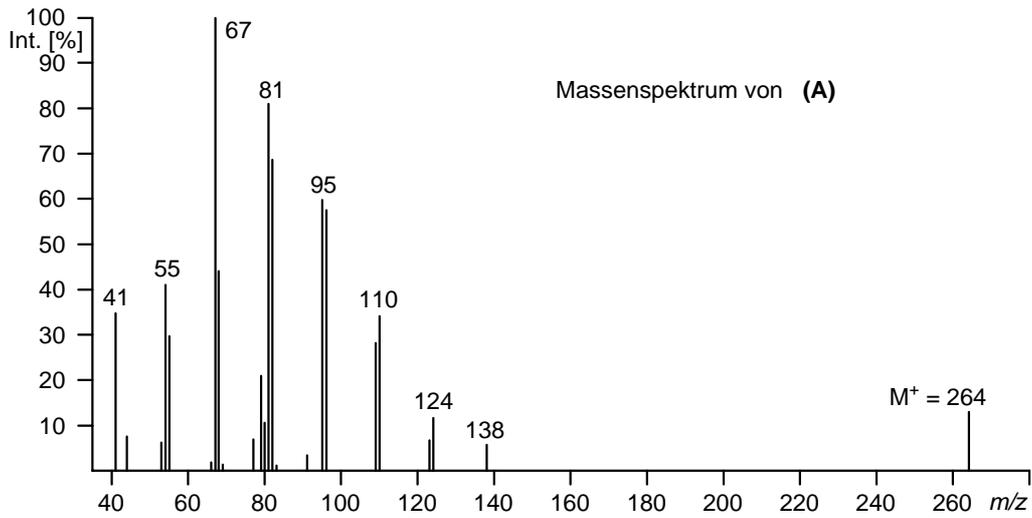
Pentanextrakte der Abdominaldrüsen von *Operophtera fagata* Weibchen zeigten die Anwesenheit von zwei sehr kurz nacheinander eluierenden elektroantennographisch aktiven Substanzen A und B (Abbildung 25), deren Retentionszeiten unter Verwendung einer unpolaren Säule (BPX5, 50 m, 0.25 mm iD) etwa im Bereich von *n*-Nonadecan lagen.

**Abbildung 25:** Elektroantennographisch aktive Substanzen A und B aus *Operophtera fagata*



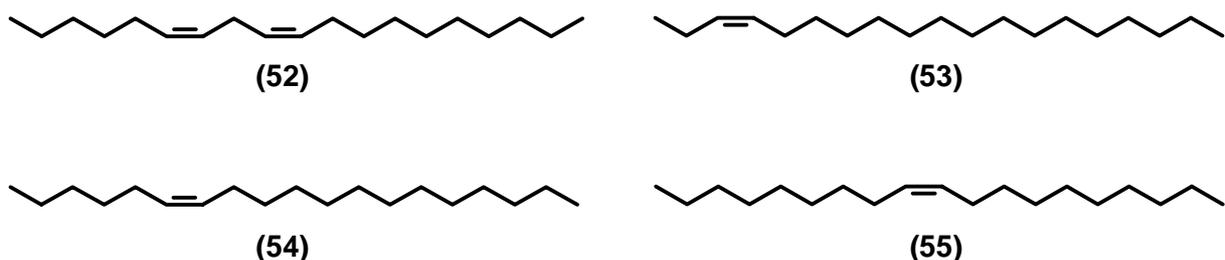
Die Massenspektren der zwei Verbindungen zeigten Molekularionen von  $M^+ = 264$  für die zuerst eluierende Substanz und  $M^+ = 266$  für die später eluierende Substanz (Abbildung 26).

**Abbildung 26:** Massenspektren der elektroantennographisch aktiven Substanzen A und B aus *Operophtera fagata*



Diese Molekulargewichte entsprechen den Strukturen eines Nonadecadiens bzw. Nonadecens. Aus den bereits in Abschnitt 3.2. für *Theria rupicapraria* dargelegten Gründen der Häufigkeit des natürlichen Vorkommens wurde für die zuerst eluierende Verbindung die Struktur (6Z,9Z)-Nonadecadien (**52**) postuliert. Für das Nonadecen B boten sich unter Beibehaltung der typischen Doppelbindungspositionen und -geometrien drei Verbindungen an: (3Z)-Nonadecen (**53**), (6Z)-Nonadecen (**54**) und (9Z)-Nonadecen (**55**). Abbildung 27 zeigt die vermuteten Strukturen im Überblick.

**Abbildung 27:** Postulierte Sexualpheromonkomponenten von *Operophtera fagata*

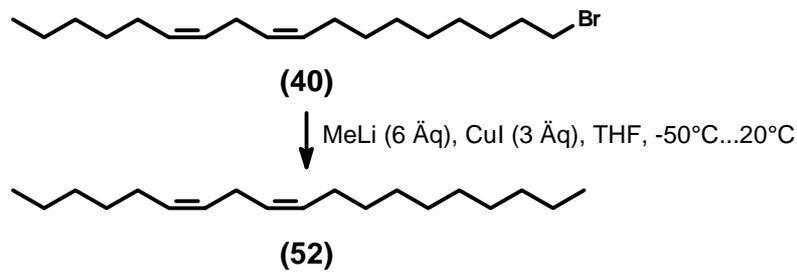


Wenn zu dem Zeitpunkt der ersten Analysen dieses Pentanextraktes ausreichende Substanzmengen zur Verfügung gestanden hätten, wäre es leicht gewesen,

zwischen den Strukturen **(53)**, **(54)** und **(55)** durch Derivatisierung mit Dimethyldisulfid zu unterscheiden <sup>[22]</sup>. Dies war jedoch nicht der Fall. Wegen der relativ leichten synthetischen Zugänglichkeit wurden deswegen alle obigen Strukturen dargestellt.

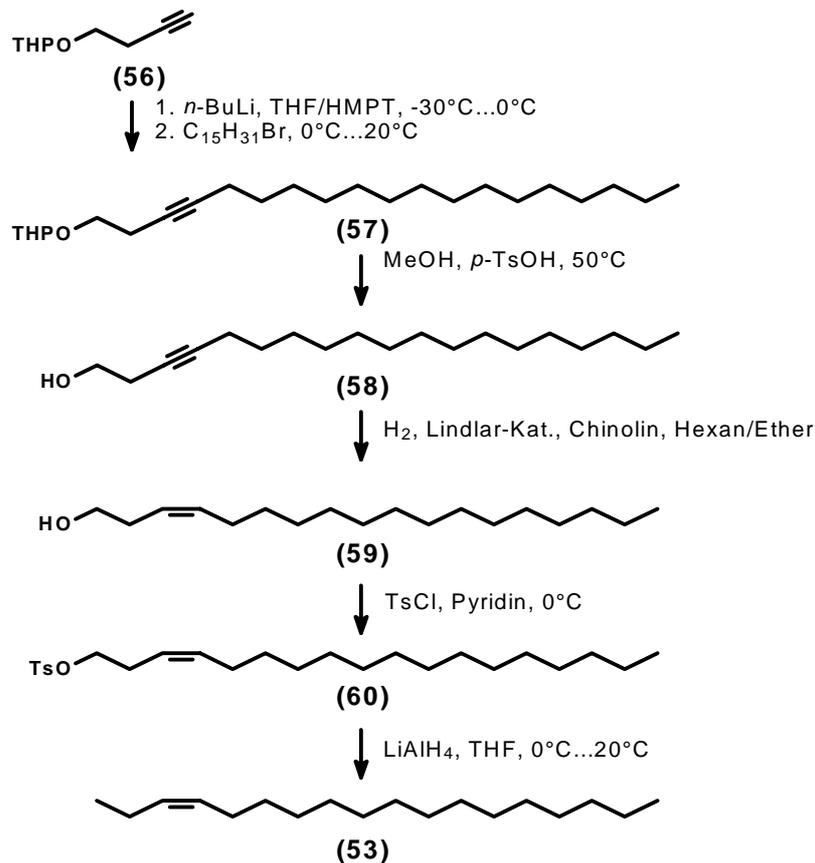
Das (6*Z*,9*Z*)-Nonadecadien **(52)** ist dabei in einem Reaktionsschritt aus dem bereits zur Darstellung des (6*Z*,9*Z*)-Docosadiens **(32)** eingesetzten (9*Z*,12*Z*)-1-Bromoctadecadien **(40)** erhältlich (Abbildung 28):

**Abbildung 28:** Darstellung von (6*Z*,9*Z*)-Nonadecadien **(52)**



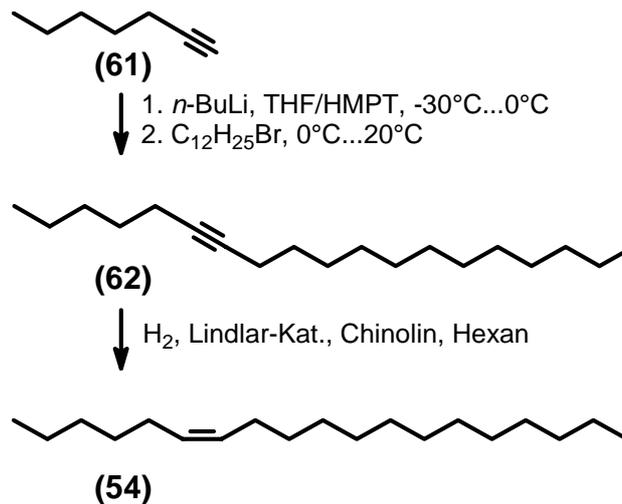
Für die Darstellung von (3*Z*)-Nonadecen **(53)** wurde der Alkylierung von 2-(3-Butin-1-yloxy)-tetrahydro-2*H*-pyran **(56)** mit 1-Brompentadecan gegenüber der Alkylierung von 1-Butin aus Gründen der schlechten Handhabbarkeit dieses Reagenzes der Vorzug gegeben (Abbildung 29):

**Abbildung 29:** Darstellung von (3*Z*)-Nonadecen **(53)**

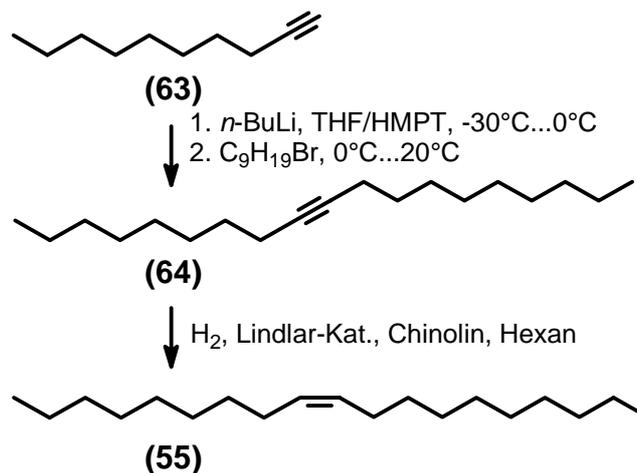


Vergleichsweise wenig aufwendig sind die Synthesen von (6Z)-Nonadecen (**54**) und (9Z)-Nonadecen (**55**) (Abb. 30 / Abb. 31): Alkylierung von 1-Heptin (**61**) bzw. 1-Decin (**63**) mit anschließender katalytischer Hydrierung (Lindlar) liefert die gewünschten Zielverbindungen (**54**) und (**55**).

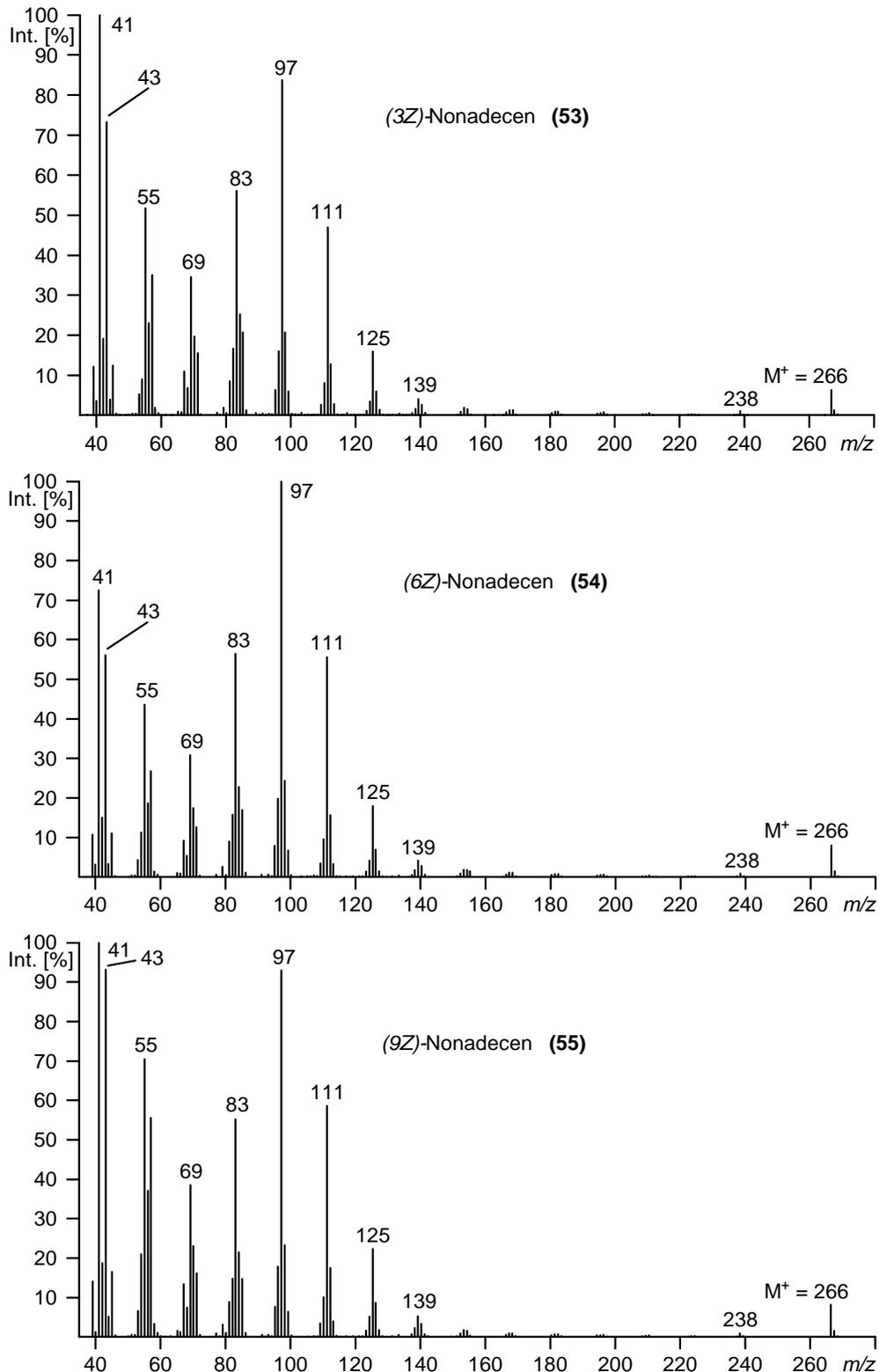
**Abbildung 30:** Darstellung von (6Z)-Nonadecen (**54**)



**Abbildung 31:** Darstellung von (9Z)-Nonadecen (**55**)



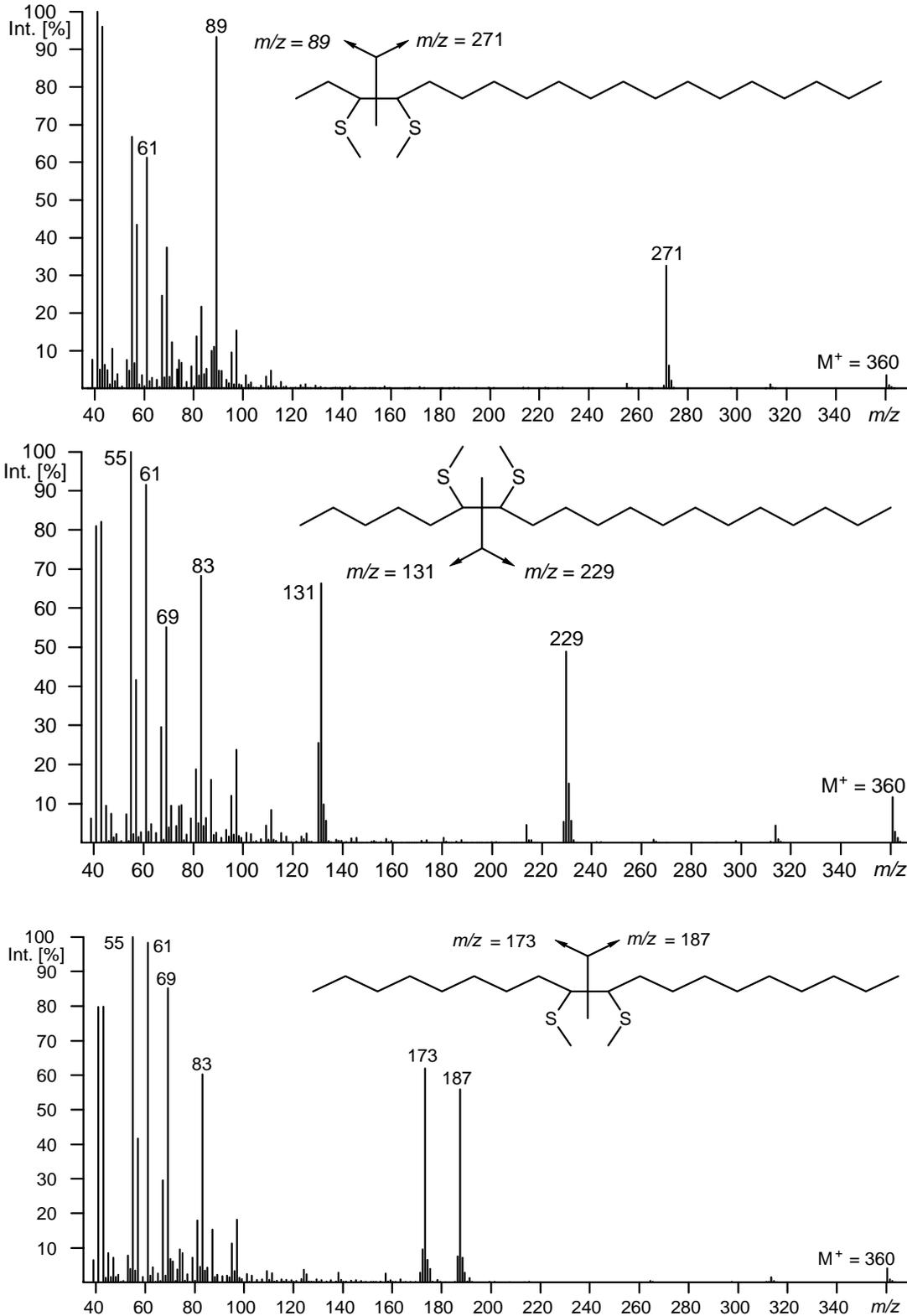
Die gaschromatographische Elutionsreihenfolge der drei Nonadecene an einer unpolaren Trennflüssigkeit (BPX5, s.o.) ist erwartungsgemäß: (9Z)-Nonadecen (**55**) eluiert vor (6Z)-Nonadecen (**54**), welches wiederum eine kürzere Retentionszeit besitzt als (3Z)-Nonadecen (**53**). Die Retentionszeit des synthetischen (9Z)-Nonadecens (**55**) war mit der des natürlichen Nonadecens aus *Operophtera fagata* fast identisch. Die Massenspektren der drei synthetischen Nonadecene (Abbildung 32) sind derart ähnlich, daß diese keine Identifizierung des Naturproduktes möglich machen.

**Abbildung 32:** Massenspektren von (3Z)-, (6Z)- und (9Z)-Nonadecen

Im Verlauf der Arbeit wurde ein weiterer Abdominaldrüsenextrakt von *Operophtera fagata* Weibchen angefertigt und mit Dimethyldisulfid derivatisiert <sup>[22]</sup>. Es war zu erwarten, daß die Identifizierung des Nonadecens über das DMDS-Derivat noch viel einfacher gelingen würde als über dessen Retentionszeit, d.h. durch Coinjektion mit den synthetischen Nonadecenen. Wie erwartet zeigte sich, daß die DMDS-Derivate

sehr unterschiedlich fragmentierten (Abbildung 33) und das DMDS-Derivat des Naturstoffes mit dem von (9Z)-Nonadecen (**55**) identisch war.

**Abbildung 33:** Massenspektren der DMDS-Derivate der Nonadecene (**53**) - (**55**)



Als Pheromonkomponenten von *Operophtera fagata* waren somit (6Z,9Z)-Nonadecadien (**52**) und (9Z)-Nonadecen (**55**) identifiziert.

Als Lepidopterenpheromonkomponente ist (9Z)-Nonadecen (**55**) auch das einzige, bisher identifizierte Nonadecen: Es kommt außerdem noch in *Pareuchaetes pseudoinsulata* (Lepidoptera: Arctiidae) <sup>[56]</sup> und in *Sabulodes caberata* (Lepidoptera: Geometridae) <sup>[52]</sup> vor, dort sogar ebenfalls in Kombination mit (6Z,9Z)-Nonadecadien (**52**), wobei der Biotest jedoch ergab, daß die verhaltensmodifizierende Wirkung allein von dem Dien ausgeht.

Die Ergebnisse der Freilandversuche (26.10.-9.11.1998 in Ketbukkfanyereg, Ungarn) mit binären Gemischen aus (6Z,9Z)-Nonadecadien (**52**) und (9Z)-Nonadecen (**55**) waren zunächst enttäuschend (Tabelle 4).

**Tabelle 4:** Gefangene *Operophtera fagata* Männchen mit Gemischen aus (6Z,9Z)-Nonadecadien (**52**) und (9Z)-Nonadecen (**55**)

Verbindung (9Z)-C <sub>19</sub>	[µg] (6Z,9Z)-C <sub>19</sub>	Anzahl gefangener Männchen pro Falle
100	0	1
100	1	1
100	3	2
100	10	4
100	30	10
100	100	11
1	100	8
3	100	16
10	100	4
30	100	5
0	100	10
0	0	2

Addition sehr kleiner Mengen (0.2 Gew.%, bezogen auf (**55**)) von (1,3Z,6Z,9Z)-Nonadecatetraen (**51**), dem Sexuallockstoff des artverwandten Frostspanners *Operophtera brumata*, zu diesen Gemischen ergab jedoch sofort eine sehr große Attraktivität des Dreistoff-Systems (Tabelle 5; 5.11.-13.11.1998 in Ketbukkfanyereg, Ungarn). Zwar konnte (1,3Z,6Z,9Z)-Nonadecatetraen (**51**) noch nicht massenspektrometrisch als Inhaltsstoff von *Operophtera fagata* nachgewiesen werden, was möglicherweise auf dessen sehr geringe Konzentration im Abdominaldrüsenextrakt zurückzuführen ist, aber die Fangergebnisse weisen eindeutig auf eine Anwesenheit dieser Substanz im Pheromonbouquet des Buchenfrostspanners hin.

**Tabelle 5:** Zahl von *Operophtera fagata* Männchen, die mit Gemischen aus (6Z,9Z)-Nonadecadien (**52**), (9Z)-Nonadecen (**55**) und (1,3Z,6Z,9Z)-Nonadecatetraen (**51**) gefangen wurden

Verbindung		[ $\mu\text{g}$ ]	Anzahl gefangener Männchen pro Falle
(9Z)-C <sub>19</sub>	(6Z,9Z)-C <sub>19</sub>	(1,3Z,6Z,9Z)-C <sub>19</sub>	
500	100	-	1
500	100	1	334

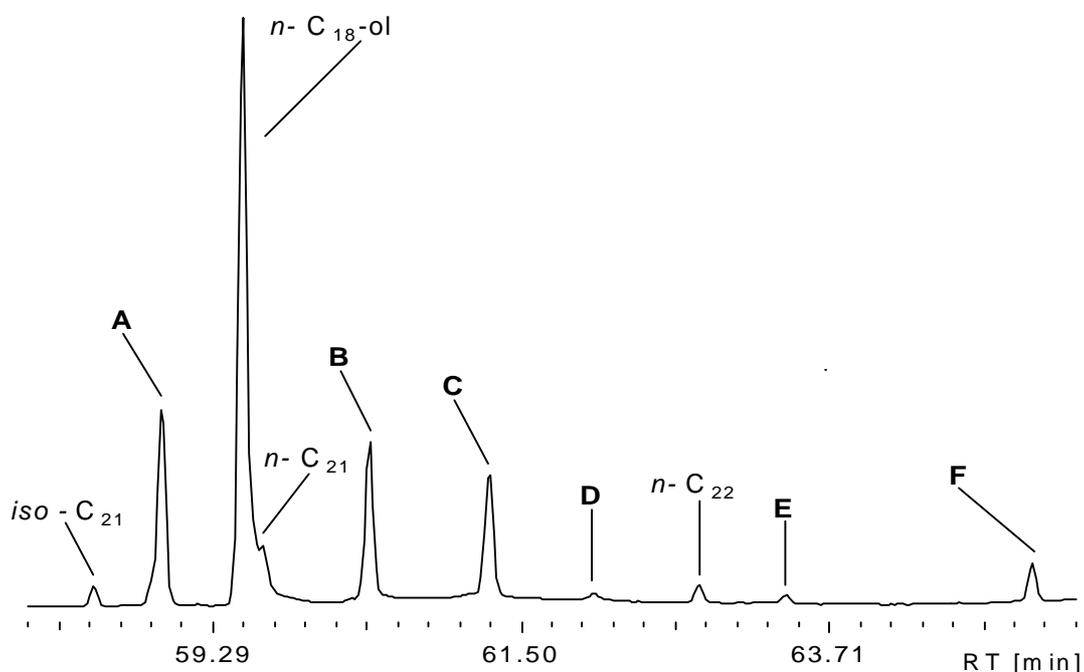
Das Tetraen (**51**) auch in den Extrakten der Weibchen nachzuweisen, wird eine der Aufgaben sein, die sich an die vorliegende Arbeit anschließt.

Die Vermutung der Gegenwart von (1,3Z,6Z,9Z)-Nonadecatetraen (**51**) in *Operophtera fagata* Extrakten war nicht unberechtigt: Dieser Inhaltsstoff wurde außer in *O. brumata* <sup>[54, 55]</sup> auch in anderen *Operophtera*-Arten gefunden, beispielsweise in *O. bruceata* <sup>[54, 57]</sup> und *O. occidentalis* <sup>[54]</sup>. Die Tatsache, daß dieses Tetraen erst in Kombination mit (6Z,9Z)-Nonadecadien (**52**) und (9Z)-Nonadecen (**55**) gezielt seine verhaltensmodifizierende Wirkung auf *Operophtera fagata* Männchen entfalten kann, unterstreicht die in der Einleitung bereits erwähnte Bedeutung eines Bouquets: *Operophtera brumata* und *Operophtera fagata* überlappen sowohl in ihren Habitaten (Laubwälder, Mischwälder) als auch in ihren Flugzeiten (z.B. in Mitteleuropa: *O. fagata*: Anfang Oktober bis Anfang Dezember; *O. brumata*: Mitte Oktober bis Ende Dezember). Wenn *Operophtera fagata* Weibchen also gezielt Männchen der eigenen Art anlocken wollen, was zur Arterhaltung notwendig ist, muß sich ihr Pheromonbouquet von dem der *Operophtera brumata* Weibchen unterscheiden, in denen das (1,3Z,6Z,9Z)-Nonadecatetraen (**51**) bislang der einzig nachgewiesene Sexuallockstoff ist <sup>[54, 55]</sup>.

### 3.4. *Alsophila aescularia*

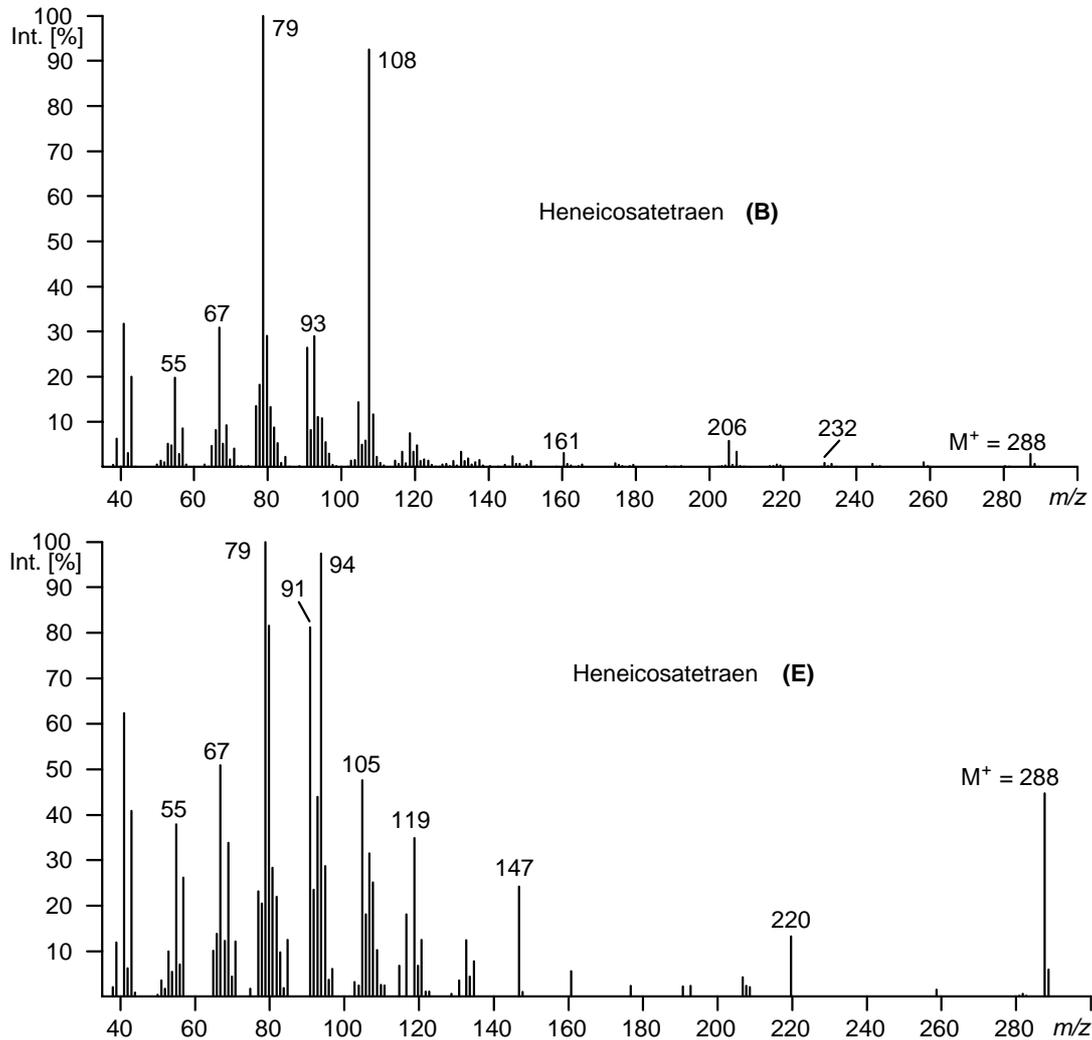
Pentanextrakte der Abdominaldrüsen von Weibchen des Roßkastanien-Frostspanners *Alsophila aescularia* (Lepidoptera: Geometridae) zeigten im Flüchtigkeitsbereich zwischen *n*-Eicosan und *n*-Tricosan sechs Verbindungen A bis E, deren Massenspektren auf das Vorliegen von drei- bis vierfach ungesättigten Kohlenwasserstoffen hindeuteten. Derartige Strukturen erschienen als sehr naheliegende Kandidaten für Sexualpheromonkomponenten von *Alsophila aescularia*. Abbildung 34 zeigt den relevanten Ausschnitt dieses Chromatogramms (BPX-5, 50 m, 0.25 mm iD).

**Abbildung 34:** Mehrfach ungesättigte Kohlenwasserstoffe A bis E im Pentanextrakt von *Alsophila aescularia* Weibchen



Die zuerst eluierende Substanz A aus dieser Gruppe ungesättigter Verbindungen wies ein Molekularion von  $M^+ = 290$  auf entsprechend der Struktur eines Heneicosatriens. Der zuletzt eluierenden Substanz E war ein Molekularion von  $M^+ = 318$  zuzuordnen, was auf ein Tricosatrien hinwies. Anhand der bereits in Abschnitt 3.1., Abb. 12, bzw. in Abschnitt 3.2. diskutierten Charakteristika der Massenspektren dieser zwei Substanzen konnten sie als (3Z,6Z,9Z)-Heneicosatrien (**33**) und (3Z,6Z,9Z)-Tricosatrien (**65**) identifiziert werden. Zwischen diesen beiden Trienen eluieren vier Substanzen B, C, D und E mit einem Molekulargewicht von 288, d.h. der Struktur von Heneicosatetraenen. Während die Massenspektren der ersten drei dieser Tetraene B bis D fast identisch waren, unterschied sich das Massenspektrum des zuletzt eluierenden Tetraens E erheblich. Abbildung 35 zeigt exemplarisch die Massenspektren des zuerst und des zuletzt eluierenden Tetraens B und E.

**Abbildung 35:** Massenspektren von zwei Heneicosatetraenen **B** und **E** aus *Alsophila aescularia*



In dem Massenspektrum der ersten drei Heneicosatetraene **B** bis **D** fallen die intensiven Fragmentationen von  $m/z = 79$  und  $m/z = 108$  auf. Ferner sieht man zumindest in den Massenspektren von **B** und **C** ein Signal bei  $m/z = 232 = [M-56]^+$ . Diese Fragmente wurden schon für die (3Z,6Z,9Z)-Triene diskutiert (Abschnitt 3.1., Abb. 12) und liefern einen Hinweis darauf, daß sich drei der vier Doppelbindungen der Verbindungen **B**, **C** und **D** in 3,6,9-Position befinden und die vierte zwischen 11-C und 20-C liegt. Die 1-Position konnte ausgeschlossen werden, da die Massenspektren von (1,3Z,6Z,9Z)-Tetraenen bekannt sind<sup>[20, 54, 55]</sup> und von denen der Tetraene **B**, **C** und **D** stark abweichen. Wesentliche Unterschiede bestehen beispielsweise darin, daß in Übereinstimmung mit dem in Abb. 12 dargestellten Zerfallsschema die signifikanten Fragmentationen  $m/z = 108$  bzw.  $[M-56]^+$  der Triene in die Fragmentationen  $m/z = 106$  bzw.  $[M-54]^+$  der 1,3,6,9-Tetraene übergehen (vgl.<sup>[20]</sup>).

Eine analytische Möglichkeit, die Position der vierten Doppelbindung der Heneicosatetraene **B** bis **D** aus *Alsophila aescularia* zu identifizieren, bestand in der Ozonolyse des Pentanextraktes<sup>[49]</sup>. Diese hätte als Ergebnis neben *n*-Tetradecanal und *n*-Dodecanal, den Spaltungsprodukten von (3Z,6Z,9Z)-Tricosatrien (**65**) und (3Z,6Z,9Z)-Heneicosatrien (**33**), einen kürzerkettigen Aldehyd ergeben müssen, dessen Kettenlänge dann einen Rückschluß auf die Position der vierten

Doppelbindung zugelassen hätte. Der Rückgriff auf diese analytische Methode erwies sich jedoch als überflüssig.

Zusätzlich zu den bereits erwähnten (1,3Z,6Z,9Z)-Tetraenen [20, 54, 55] ist nämlich die massenspektroskopische Fragmentierung von (3Z,6Z,9Z,11E)-Nonadecatetraen (**66**), das zusammen mit dessen geometrischen (3Z,6Z,9Z,11Z)-Isomer (**67**) aus *Alsophila pometaria*, einer verwandten Art, identifiziert werden konnte (Abb. 36), bekannt [58, 59].

**Abbildung 36:** Nonadecatetraene aus *Alsophila pometaria*



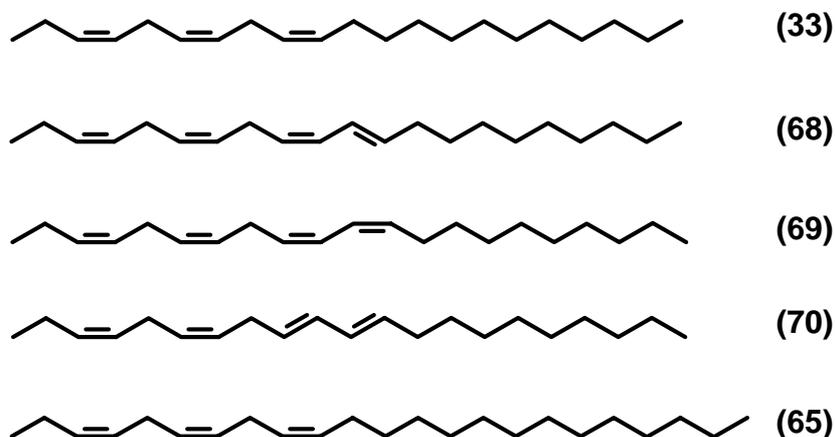
Das publizierte Massenspektrum des (3Z,6Z,9Z,11E)-Nonadecatetraens (**66**) wies dabei eine sehr große Ähnlichkeit mit den Massenspektren der Heneicosatetraene **B** bis **D** aus *Alsophila aescularia* auf. Die einzigen wesentlichen Unterschiede bestanden in der Masse des Molekularions ( $M^+ = 260$  für (**66**) anstelle von  $M^+ = 288$  für **B** bis **D**) und in den im Massenspektrum von (**66**) auftretenden Fragmentationen  $m/z = 178$  und  $m/z = 180$ , die im Falle der Heneicosatetraene **B** bis **D** zu  $m/z = 206$  und  $m/z = 208$  verschoben waren. Daher lag es nahe, daß es sich bei den Tetraenen **B** bis **D** aus *Alsophila aescularia* um homologe Tetraene, also um 3,6,9,11-Heneicosatetraene handelte. Dieser Strukturvorschlag stand auch im Einklang mit den gegenüber dem (3Z,6Z,9Z)-Heneicosatrien (**33**) relativ langen Retentionszeiten von **B** bis **D**: Ein Tetraen ohne wenigstens eine konjugierte Doppelbindung würde vermutlich ungefähr zeitgleich mit dem eine Unsatigung weniger enthaltenden Trien eluieren; diese Annahme wurde im weiteren Verlauf der Untersuchungen bestätigt.

Irritierend war auf den ersten Blick, daß in *Alsophila aescularia* drei 3,6,9,11-Heneicosatetraene vorlagen, wovon die zuerst eluierenden **B** und **C** in ungefähr gleichen Mengen auftraten und das dritte **D** als Spurenkomponente. Unter der Annahme, daß bei den Hauptkomponenten **B** und **C** die natürliche (3Z,6Z,9Z)-Doppelbindungsgeometrie erhalten blieb, wurden diese als (3Z,6Z,9Z,11E)-Heneicosatetraen (**68**) und (3Z,6Z,9Z,11Z)-Heneicosatetraen (**69**) postuliert. Diese Strukturen standen im Einklang mit den identifizierten Naturstoffen aus *Alsophila pometaria* [58, 59]. Bei dem dritten Tetraen **D** mußte zusätzlich noch die Geometrie von einer der drei Doppelbindungen in 3-, 6- oder 9-Position verändert sein. Wegen des damit verbundenen, relativ großen Einflusses auf die Retentionszeit wurde vermutet, daß sich hinter dieser Struktur (3Z,6Z,9E,11E)-Heneicosatetraen (**70**) verbarg. Die gaschromatographische Elutionsreihenfolge konjugierter Verbindungen mit ansteigender Retentionszeit für {Z/E bzw. E/Z} zu {Z/Z} zu {E/E} sowohl auf unpolaren als auch auf polaren Trennflüssigkeiten ist typisch und wurde im Verlauf der vorliegenden Arbeit noch mehrfach gefunden. Die obigen Strukturvorschläge erwiesen sich als zutreffend, wie sich später zeigte.

Für das ebenfalls nur in sehr kleiner Menge vorliegende vierte Tetraen **E** existierte kein vergleichbares Massenspektrum einer natürlichen Verbindung. Ein Strukturvorschlag für diese Substanz, der das ungewöhnlich intensive Fragment  $m/z = 94$  im Massenspektrum und die relativ lange Retentionszeit berücksichtigt, wäre der eines 3,5,9,12-Tetraens (**71**). Das Fragment  $m/z = 94$  wäre in diesem Fall durch besonders begünstigte Allylsplaltung zu erklären und die Verschiebung der konjugierten Einheit in Richtung Molekülende gegenüber den Tetraenen **B** bis **D** könnte dessen längere Retentionszeit verursachen. Da in Biotests mit *Alsophila pometaria* aber bereits das

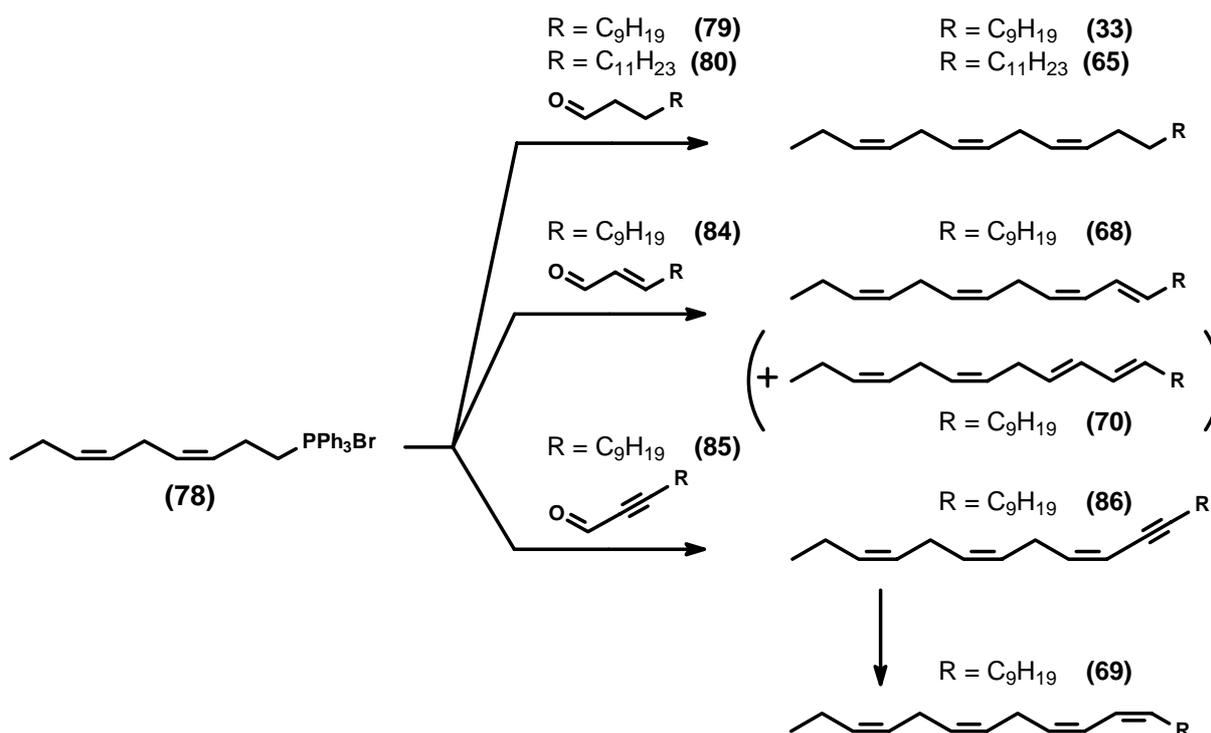
(3*Z*,6*Z*,9*Z*,11*E*)-Nonadecatetraen (**66**) ein sehr großes attraktives Potential besaß, wurde auf eine synthetische Verifizierung des Strukturvorschlages für E im folgenden verzichtet. Abbildung 37 zeigt zusammenfassend die als Inhaltsstoffe von *Alsophila aescularia* vermuteten Verbindungen:

**Abbildung 37:** Strukturvorschläge für die Sexuallockstoffe von *Alsophila aescularia*



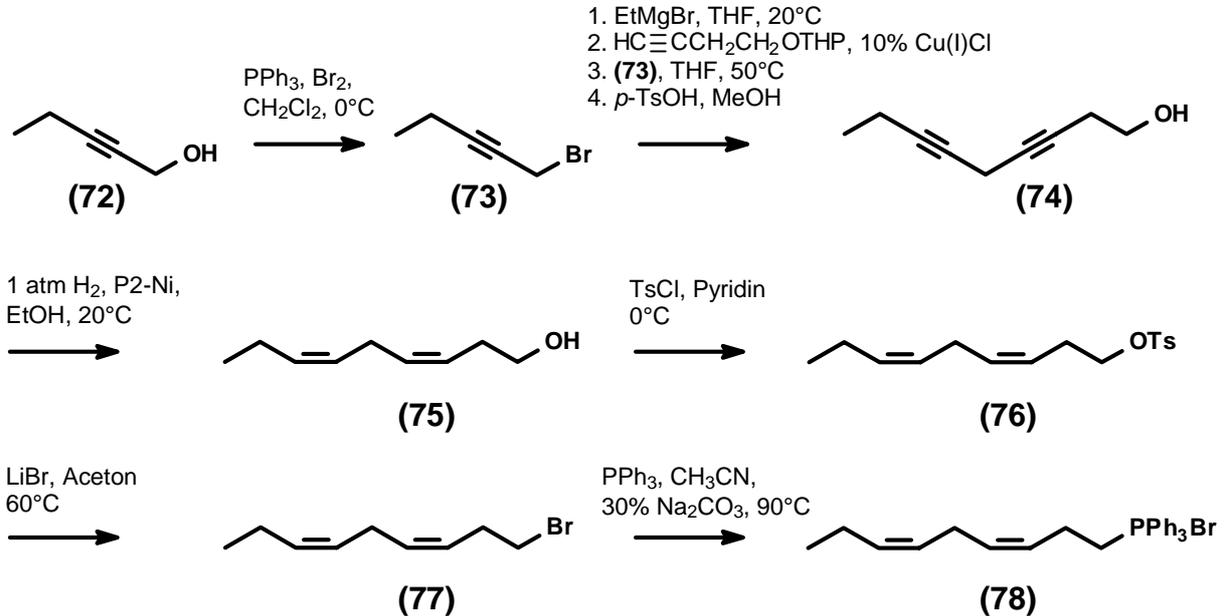
Die Synthese der Verbindungen (**33**), (**65**) und (**68**) bis (**70**) wurde unter geringen Modifikationen auf dem für die Nonadecatetraene aus *Alsophila pometaria* beschriebenen Weg <sup>[59]</sup> durchgeführt. Hierbei war von großem Nutzen, daß - ausgehend von (3*Z*,6*Z*)-Nonadienyltriphenylphosphoniumbromid (**78**) - alle Verbindungen im Sinne einer konvergenten Syntheseplanung leicht zugänglich sind (Abbildung 38):

**Abbildung 38:** Vielseitige Einsetzbarkeit des Synthesebausteins (3*Z*,6*Z*)-Nonadienyltriphenylphosphoniumbromid (**78**)



Die Darstellung des Wittig-Salzes (**78**) erfolgte dabei ausgehend von kommerziell erhältlichem 2-Pentin-1-ol (**72**) (Abbildung 39):

**Abbildung 39:** Darstellung von (3Z,6Z)-Nonadienyltriphenylphosphoniumbromid (**78**)



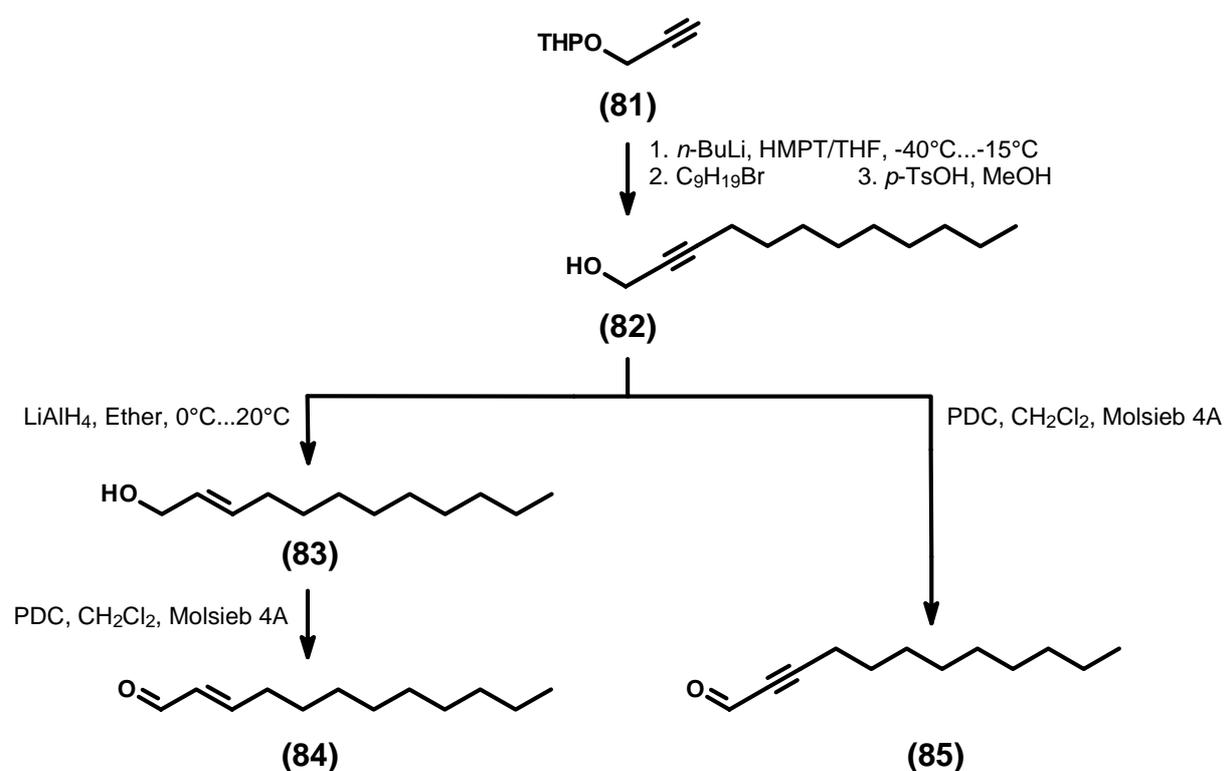
Gegenüber dem in der Literatur <sup>[59]</sup> beschriebenen Syntheseweg wurden dabei folgende Veränderungen vorgenommen:

- Das Pentinol (**72**) wurde in ein Bromid (**73**) anstelle eines Tosylates überführt. Diese Abweichung ist aber dem publizierten Darstellungsverfahren eindeutig unterlegen: Während dort Tosylierung von (**72**) und anschließende Cupratkupplung zu (**74**) mit einer Gesamtausbeute von ca 70% abliefen, kommt es bei der obigen Bromierung zu erheblich größeren Einbußen, da das 1-Brom-2-pentin (**73**) eine starke Tendenz zeigt, Bromwasserstoff an die Dreifachbindung zu addieren.
- In der vorliegenden Arbeit wurde das Nonadiinol (**74**) mit P2-Nickel in Ethanol anstelle von Lindlar-Katalysator hydriert. Dies geschah mit einer Ausbeuteverbesserung gegenüber der Literaturvorschrift (94% statt 90%). In vielen anderen Fällen hatte sich gezeigt, daß Hydrierungen von Diinolen/Triinolen mit P2-Nickel problemloser abliefen, da sich dieser Katalysator als nicht so empfindlich gegenüber im Verlaufe der Synthesen mitgeschleppten Verunreinigungen erwies wie der Lindlar-Katalysator.
- Um mögliche Doppelbindungsisomerisierungen zu vermeiden, wurde das Dienol (**75**) nicht direkt in das Bromid (**77**) überführt sondern über den Umweg des Tosylates (**76**). Dies verursachte zwar zusätzlichen Arbeitsaufwand und geringere Gesamtausbeuten (77% anstelle von 99%), bedeutete aber eine maximale Fixierung der Doppelbindungen, da im Gegensatz zur Bromierung mit Triphenylphosphin/Tetrabromkohlenstoff <sup>[59]</sup> zu keinem Zeitpunkt der Umsetzung saure Bedingungen vorlagen. Andernfalls wäre an dieser Stelle der Synthese zu befürchten gewesen, daß Verunreinigungen, verursacht durch Umlagerungsprodukte von (**77**), bis zum Erreichen der Zielverbindungen nicht mehr abgetrennt werden könnten.
- Das Wittig-Salz (**78**) wurde nicht in einer zugeschmolzenen Glasampulle unter Argon aus dem Bromid (**77**) und einer Schmelze von Triphenylphosphin

dargestellt, sondern als Lösung in Acetonitril <sup>[60]</sup>. Dieses apparativ wesentlich weniger aufwendige Verfahren, das gemäß der Literatur <sup>[59]</sup> nach drei Stunden zu vollständiger Isomerisierung des Produktes führen sollte, lieferte hier quantitativ ein isomerenreines Wittigsalz (**78**).

Zur Darstellung der Polyene aus *Alsophila aescularia* mußte anschließend das (3*Z*,6*Z*)-Nonadienyltriphenylphosphoniumbromid (**78**) in einer stereoselektiven Wittigreaktion jeweils mit den entsprechenden Aldehyden umgesetzt werden (s.o.). In diesem Schritt wurde durch den Einsatz von Natriumbistrimethylsilylamid als Base („salzfreie“ Ylide) ein Optimum an (*Z*)-Selektivität erzielt <sup>[61]</sup>. Während die zur Darstellung von (3*Z*,6*Z*,9*Z*)-Heneicosatrien (**33**) und (3*Z*,6*Z*,9*Z*)-Tricosatrien (**65**) (s. Abb. 38) benötigten Aldehyde *n*-Dodecanal (**79**) und *n*-Tetradecanal (**80**) kommerziell erhältlich sind, mußten die als Vorstufen für die Tetraene (**68**) bis (**70**) benötigten Aldehyde (**84**) und (**85**) zuvor synthetisiert werden (Abbildung 40):

**Abbildung 40:** Darstellung von (2*E*)-Dodecenal (**84**) und 2-Dodecinal (**85**)

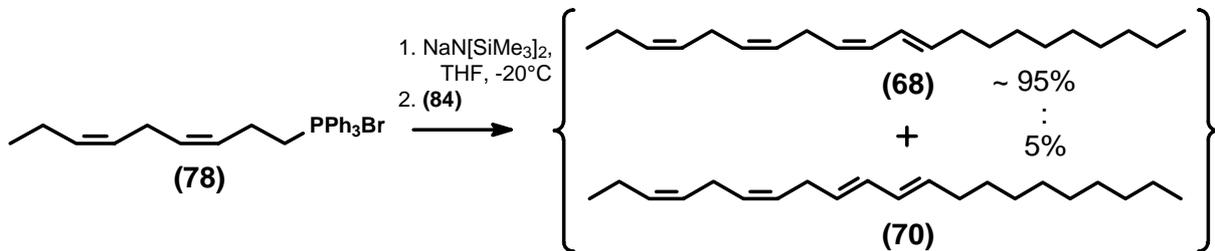


Unterschiede zu den in der Literatur gewählten Darstellungsweisen <sup>[59]</sup> bestanden in der hier bevorzugten Reduktion des Dodecinsols (**82**) zum (2*E*)-Dodecenol (**83**) mit Lithiumaluminiumhydrid und anschließender PDC-Oxidation zum (2*E*)-Dodecenal (**84**) anstelle einer Reduktion von (**82**) zum (2*Z*)-Dodecenol mit anschließender PCC-Oxidation (Isomerisierung). Auch die Oxidation des Inols (**82**) zum Inal (**85**) wurde mit Pyridiniumdichromat anstelle von Pyridiniumchlorchromat durchgeführt.

Die stereoselektive Wittigreaktion des (2*E*)-Dodecenals (**84**) mit dem Wittigsalz (**78**) lieferte das (3*Z*,6*Z*,9*Z*,11*E*)-Heneicosatetraen (**68**) als Hauptprodukt. Bei dieser Umsetzung wurde gegenüber den Literaturverfahren <sup>[59, 60]</sup> auf den Zusatz von Hexamethylphosphorsäuretriamid verzichtet. Dadurch wurde eine leichte Abschwä-

chung der (*Z*)-Selektivität der Reaktion bewirkt, weshalb bei der Umsetzung auch ca. 5% (*3Z,6Z,9E,11E*)-Heneicosatetraen (**70**) entstanden (Abbildung 41):

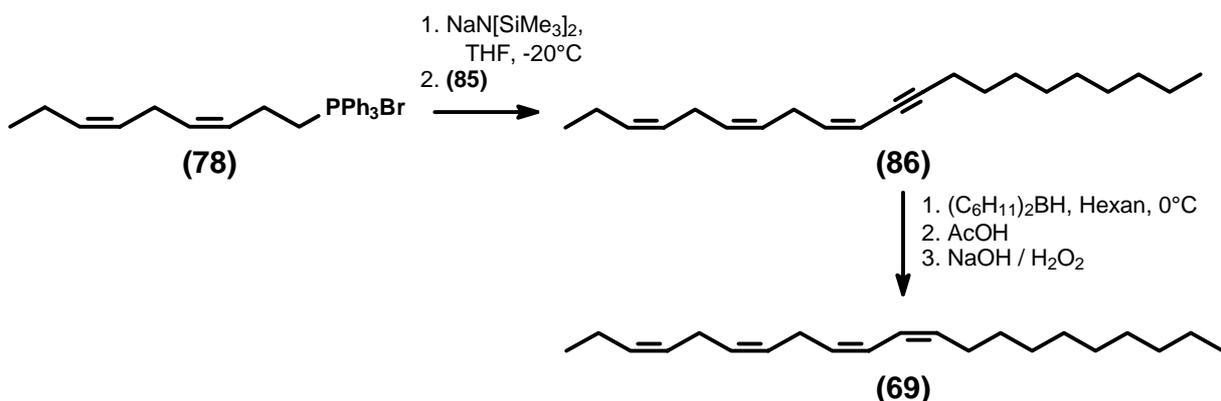
**Abbildung 41:** Darstellung von (*3Z,6Z,9Z,11E*)-Heneicosatetraen (**68**)



Da ein Vergleich mit den Komponenten des Naturextraktes jedoch ergab, daß es sich bei (**70**) tatsächlich um das Tetraen D handelte (vgl. Abb. 34), das im Abdominaldrüsenextrakt von *Alsophila aescularia* etwa in demselben Mengenverhältnis (4.2%) zu (*3Z,6Z,9Z,11E*)-Heneicosatetraen (**68**) auftrat wie im Syntheseprodukt (ca. 5%), konnte von einer weiteren Reinigung von (**68**) abgesehen werden.

Nur selten sind (*2Z*)-Enale als Synthesebausteine in der Literatur angegeben (wie beispielsweise {*2Z,5Z*}-Octadienal <sup>[62]</sup>), da sie normalerweise sehr instabil sind. Daher ist der für *Alsophila pometaria* eingeschlagene Weg zur Darstellung des (*3Z,6Z,9Z,11Z*)-Nonadecatetraens (**67**) über das (*3Z,6Z,9Z*)-Nonadecatrien-11-in <sup>[59]</sup> durchaus sinnvoll und wurde für die in der vorliegenden Arbeit durchgeführte Synthese des (*3Z,6Z,9Z,11Z*)-Heneicosatetraens (**69**) direkt übernommen. Das (*3Z,6Z,9Z*)-Heneicosatrien-11-in (**86**) konnte mit sehr guter Stereoselektivität durch Reduktion mit Dicyclohexylboran <sup>[63]</sup> in das (*3Z,6Z,9Z,11Z*)-Heneicosatetraen (**69**) überführt werden (Abbildung 42):

**Abbildung 42:** Darstellung von (*3Z,6Z,9Z,11Z*)-Heneicosatetraen (**69**)



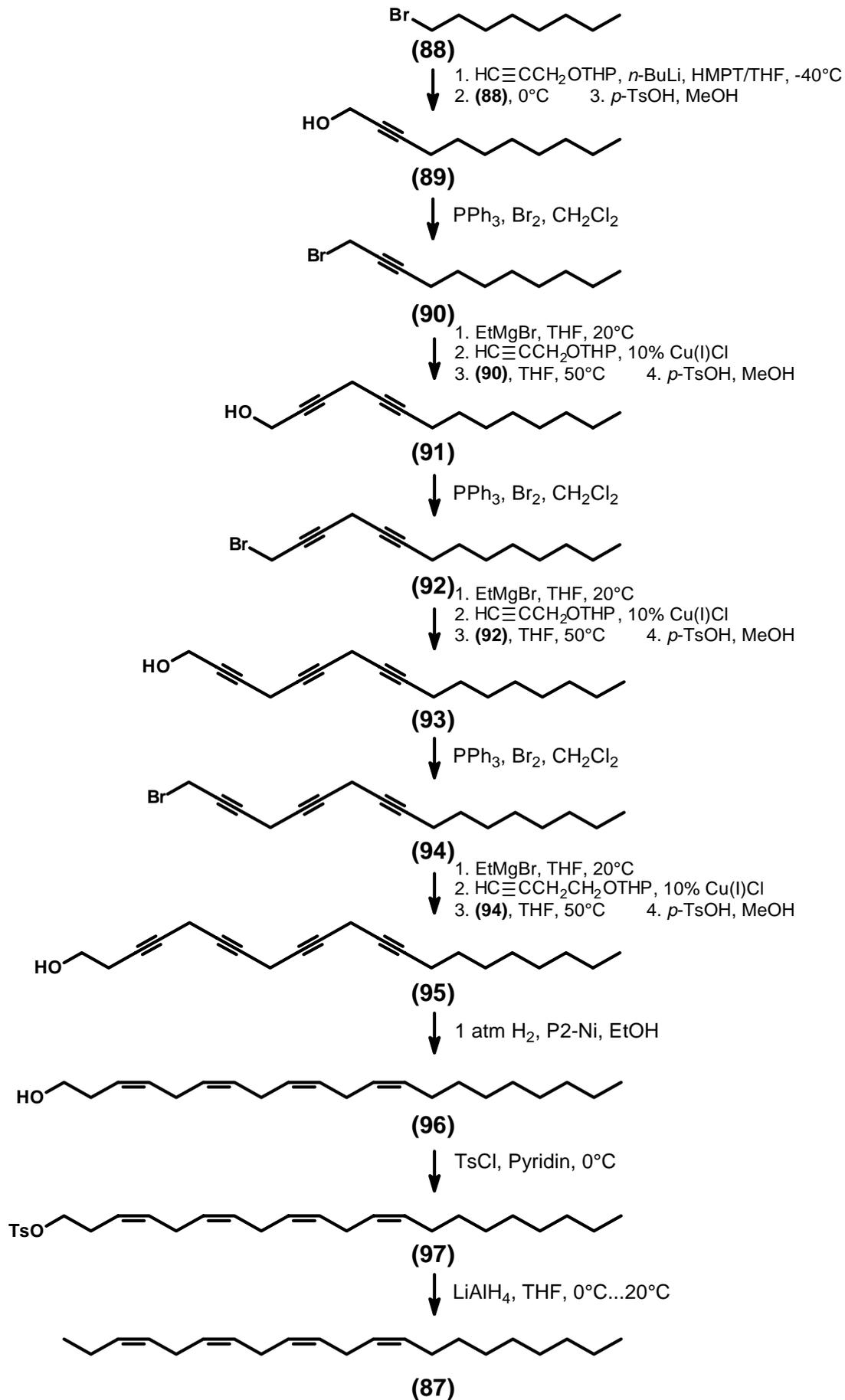
Auf diese Weise konnten mit Ausnahme der unbekanntnen Struktur (**71**) alle Polyene aus *Alsophila aescularia* dargestellt werden.

Es stellte sich nun die Frage nach dem biogenetischen Ursprung des (*3Z,6Z,9Z,11E*)- und des (*3Z,6Z,9Z,11Z*)-Heneicosatetraens. Prinzipiell gibt es hierzu zwei verschiedene Ansätze: Einerseits erscheint die Decarboxylierung einer

längerkettigen homokonjugierten Polyencarbonsäure wie z.B. (10Z,13Z,16Z,19Z)-Docosatetraensäure mit nachfolgender Isomerisierung einer Doppelbindung möglich. Andererseits wäre denkbar, daß die Isomerisierung bereits im Doppelbindungssystem einer kürzerkettigen Polyencarbonsäure stattfindet und dieses umgelagerte Produkt im Verlauf von mehreren Zyklen um jeweils zwei Kohlenstoffeinheiten verlängert wird. Den Abschluß der Biogenese der Heneicosatetraene (**68**) und (**69**) würde hier ebenfalls die Decarboxylierung der resultierenden Carbonsäure bilden. Der Angriff einer Lipoxygenase auf eine homokonjugierte Polyencarbonsäure wie z.B. (10Z,13Z,16Z,19Z)-Dodecatetraensäure sollte Kettenspaltung nach sich ziehen und kommt daher für Polyen-Biosynthesen weniger in Betracht.

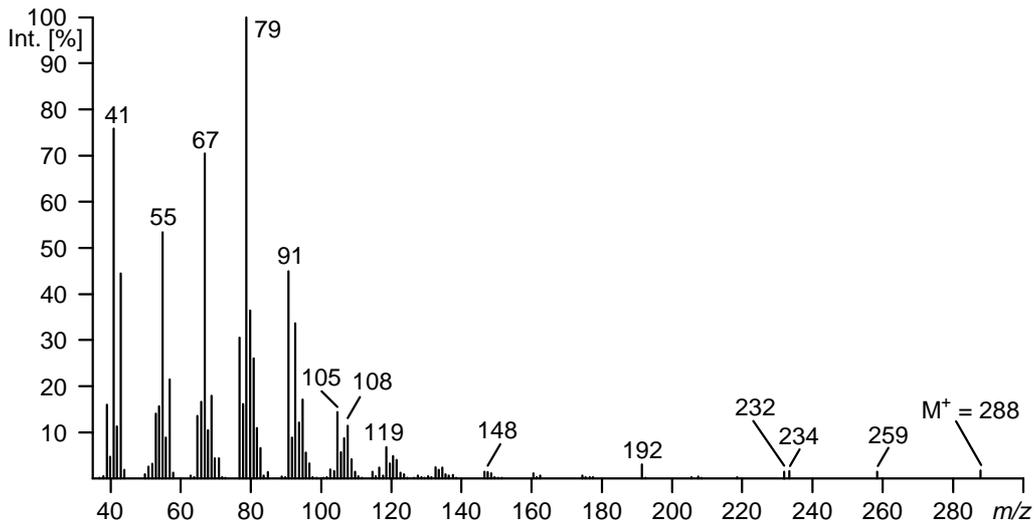
Im ersten der oben angeführten Biogenesewege wäre (3Z,6Z,9Z,12Z)-Heneicosatetraen (**87**) der unmittelbare biosynthetische Precursor der Tetraene (**68**) und (**69**). Ein derartiges 3,6,9,12-Alkatetraen besäße eine als Naturstoff bislang noch nicht identifizierte Polyenstruktur.

Um die Retentionszeit und das Massenspektrum eines solchen Tetraens zu kennen und möglicherweise Spuren davon in den Abdominaldrüsenextrakten von *Alsophila aescularia* identifizieren zu können, wurde (3Z,6Z,9Z,12Z)-Heneicosatetraen (**87**) synthetisch dargestellt. Abbildung 43 zeigt hierzu das Syntheschema:

**Abbildung 43:** Darstellung von (3Z,6Z,9Z,12Z)-Heneicosatetraen (**87**)

Wie erwartet eluiert das (3Z,6Z,9Z,12Z)-Heneicosatetraen (**87**) durch das Wegfallen der Konjugation wesentlich früher als die 3,6,9,11-Tetraene, d.h. fast genau zeitgleich mit dem (3Z,6Z,9Z)-Heneicosatrien (**33**). Das Massenspektrum hat ebenfalls einen Base-Peak von  $m/z = 79$  und zeigt neben den erwarteten Fragmentationen  $m/z = 108$  und  $[M-56]^+ = 232$  auch die analogen, um eine Propenyleinheit (40 Masseneinheiten) verschobenen Fragmente  $m/z = 148$  und  $[M-96]^+ = 192$  (Abbildung 44):

**Abbildung 44:** Massenspektrum von (3Z,6Z,9Z,12Z)-Heneicosatetraen (**87**)



Eine gezielte gaschromatographisch-massenspektrometrische Analyse der Naturprobe ergab jedoch, daß das Tetraen (**87**) im Extrakt der Roßkastanien-Frostspanner nicht enthalten war.

Auch für *Alsophila aescularia* wurde die verhaltensmodifizierende Wirkung der synthetischen Substanzen in Feldtests ermittelt. Erste Versuche ergaben, daß Zusatz der Triene (**33**) und (**65**) zu den Tetraenen / -gemischen keinen synergistischen Effekt hatte. Daher wurden die Tests in der Folge auf Gemische der Tetraene (**68**) und (**69**) beschränkt. Die Fangergebnisse (4.3.-16.3. 1999 in Budapest, Ungarn) zeigt Tabelle 6:

**Tabelle 6:** Gefangene *Alsophila aescularia* Männchen mit (3Z,6Z,9Z,11E)- und (3Z,6Z,9Z,11Z)-Heneicosatetraen-Gemischen (**68**) und (**69**)

Verbindung [ $\mu\text{g}$ ] (3Z,6Z,9Z,11E)-C <sub>21</sub>	(3Z,6Z,9Z,11Z)-C <sub>21</sub>	Anzahl gefangener Männchen pro Falle
1000	-	47
300	-	91
100	-	12
30	-	28
10	-	9
3	-	5
1	-	3
-	1000	217
-	300	203
-	100	179
-	30	74
-	10	19
-	3	14
-	1	3
600	600	324
300	300	338
100	100	196
30	30	53
10	10	23
3	3	33
1	1	4
0	0	1

Das Resultat dieser Fangversuche ist, daß beide Tetraene allein bereits als Sexuallockstoffe auf *Alsophila aescularia* Männchen attraktiv wirken. Das isoliert getestete (3Z,6Z,9Z,11Z)-Heneicosatetraen (**69**) ist dabei wirksamer als das isoliert getestete (3Z,6Z,9Z,11E)-Heneicosatetraen (**68**). Bei einer Dosis von weniger als 100  $\mu\text{g}$  pro Köder nimmt dessen Wirksamkeit aber rasch ab; bei einer Dosis über 100  $\mu\text{g}$  tritt ein Sättigungseffekt ein.

Ein 1:1-Gemisch beider Tetraene (**68**) und (**69**), wie es etwa im natürlichen Abdominaldrüsenextrakt vorliegt (s. Abb. 34), ist allerdings noch einmal um ca 50% attraktiver als das isolierte (3Z,6Z,9Z,11Z)-Heneicosatetraen (**69**). Ferner kann man aus einer zeitlichen Auswertung der Fänge (4.3. / 8.3. / 12.3. und 16.3.1999) entnehmen, daß die Haupt-Flugzeit für *Alsophila aescularia* im Jahr 1999 zwischen dem 8. und 12. März lag.

Bemerkenswert ist auch der Vergleich mit der verwandten Art *Alsophila pometaria*: Hier wirkt das ebenfalls identifizierte (3Z,6Z,9Z)-Nonadecatrien (**23**)<sup>[58]</sup> eindeutig synergistisch zu den beiden einzelnen Tetraenen (**66**) und (**67**) bzw. deren binären Gemischen. Weiterhin ist hier das (3Z,6Z,9Z,11E)-Nonadecatetraen (**66**) allein aktiver als das (3Z,6Z,9Z,11Z)-Nonadecatetraen (**67**) bzw. eine Mischung aus beiden<sup>[59]</sup>. Die „biologische Antwort“ der Männchen beider *Alsophila* Arten auf die sehr ähnlichen Substanzen fällt also recht unterschiedlich aus.

### 3.5. *Bupalus piniarius*

Der Kiefernspanner *Bupalus piniarius* gehört wie die in Abschnitt 3.1. bis 3.4. vorgestellten Motten *Erannis bajaria*, *Theria rupicaprararia*, *Operophtera fagata* und *Alsophila aescularia* ebenfalls zur Familie der Geometriden. Er unterscheidet sich aber in zweifacher Hinsicht von den anderen, im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersuchten Spannern: Während diese ihre Flugzeiten in den Wintermonaten haben („Winter-Geometriden“), fliegt der Kiefernspanner *Bupalus piniarius* von Ende April bis Ende Juli. Ferner haben die bereits vorgestellten Wintergeometriden in keinem Fall eine größere ökologische oder ökonomische Bedeutung. Der Kiefernspanner *Bupalus piniarius* ist hingegen ein gefürchteter Schädling, da er lokal in mehr oder weniger langen Zeitabständen massenhaft auftreten kann und seine Raupen dann verheerende Fraßschäden in Kiefernwäldern anrichten.

Identifizierte Sexuallockstoffe von Kiefernspanner-Weibchen könnten also eine sinnvolle Anwendung im Bereich des ökologischen Pflanzenschutzes ermöglichen (Monitoring der lokalen Populationsdichte; gezieltes Fangen der Männchen bei Massenbefall eines Kiefernwaldes).

Die erste Identifikation einer Pheromonkomponente von *Bupalus piniarius* Weibchen gelang bereits 1982 mit der Isolierung von (6Z,9Z)-Nonadecadien (**52**)<sup>[64]</sup> (Abb. 45).

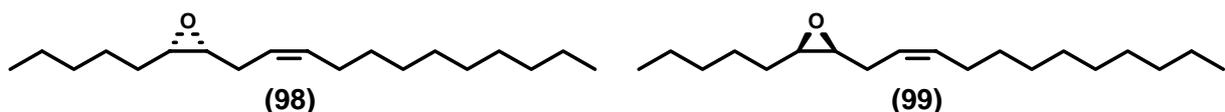
**Abbildung 45:** (6Z,9Z)-Nonadecadien (**52**), Pheromonkomponente von *Bupalus piniarius*



Biologische Tests ergaben jedoch, daß von dieser Verbindung *per se* keine signifikante Attraktivität ausgeht.

Die nächste Pheromonkomponente, die aus Abdominaldrüsenextrakten von *Bupalus piniarius* isoliert und identifiziert werden konnte, war (9Z,6S,7R)-6,7-Epoxynonadec-9-en (**98**)<sup>[65]</sup>. Wie bereits in der Einleitung am Beispiel von Monachalur (**10**) und Disparlur (**11**) gezeigt wurde, ist es für Lepidopterenpheromone nicht ungewöhnlich, neben ungesättigten Kohlenwasserstoffen auch entsprechende epoxydierte Strukturen vorzufinden. Beide Enantiomere des (9Z)-*cis*-6,7-Epoxynonadec-9-ens (Abb. 46) sind bei anderen Motten als Pheromone bekannt<sup>[66]</sup> und wirken bereits als Einzelkomponenten in Fallen-Experimenten attraktiv: (9Z,6S,7R)-6,7-Epoxynonadec-9-en (**98**) für *Palthis angulalis* (Lepidoptera: Noctuidae, Heminiinae) und (9Z,6R,7S)-6,7-Epoxynonadec-9-en (**99**) für *Anacamptodes humaria* (Lepidoptera: Geometridae, Ennominae).

**Abbildung 46:** 6,7-Epoxynonadec-9-ene. Epoxydierungsprodukte von (6Z,9Z)-Nonadecadien (**52**) als Lepidopterenpheromone

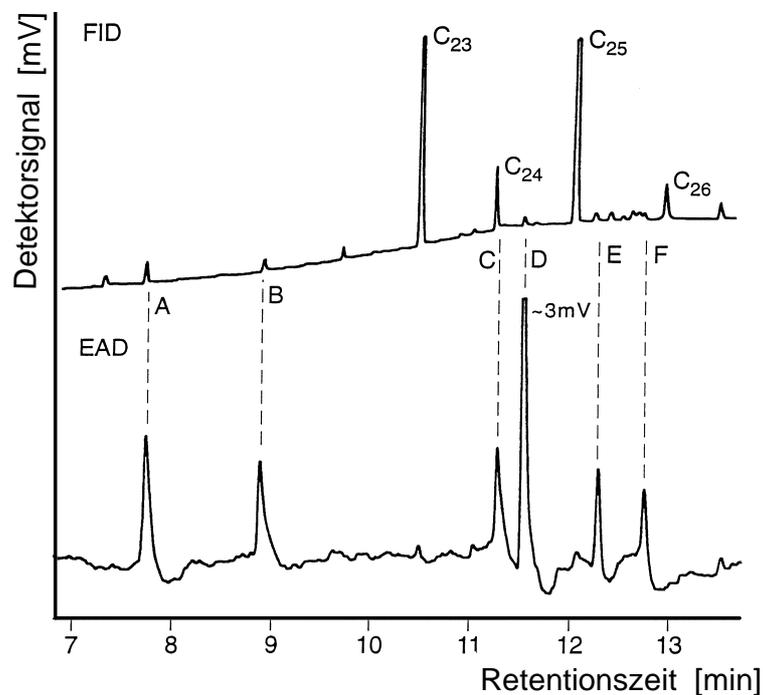


Im Fall von *Bupalus piniarius* zeigte sich jedoch, daß (6Z,9Z)-Nonadecadien (**52**) sowie (9Z,6S,7R)-6,7-Epoxynonadec-9-en (**98**) bzw. binäre Gemische aus beiden Verbindungen zwar eine gewisse Fernwirkung erzielten, d.h. Männchen in die Nähe der Fallen lockten, aber die Nahwirkung so gering war, daß fast keine der

angelockten Männchen direkt zu den Ködern weiterflogen <sup>[65]</sup>. Daraus war zu schließen, daß es noch mindestens eine weitere Komponente geben mußte, damit beide Substanzen als Bestandteile eines Pheromonbouquets ihre vollständige verhaltensmodifizierende Wirkung entfalten konnten.

Der Erfolg bei der Suche nach dieser Komponente stellte sich 1996 ein, als G. GRIES aus Abdominaldrüsenextrakten von *Bupalus piniarius* Weibchen zwei weitere EAD-aktive Verbindungen nachweisen konnte, von denen die eine auf drei unterschiedlichen Kapillarsäulen (DB-5, DB-23 und DB-210) eine ähnliche Retentionszeit wie (6Z,9Z)-Nonadecadien (**52**) und die andere eine ähnliche Retentionszeit wie (9Z,6S,7R)-6,7-Epoxyonadec-9-en (**98**) aufwies (Abb. 47).

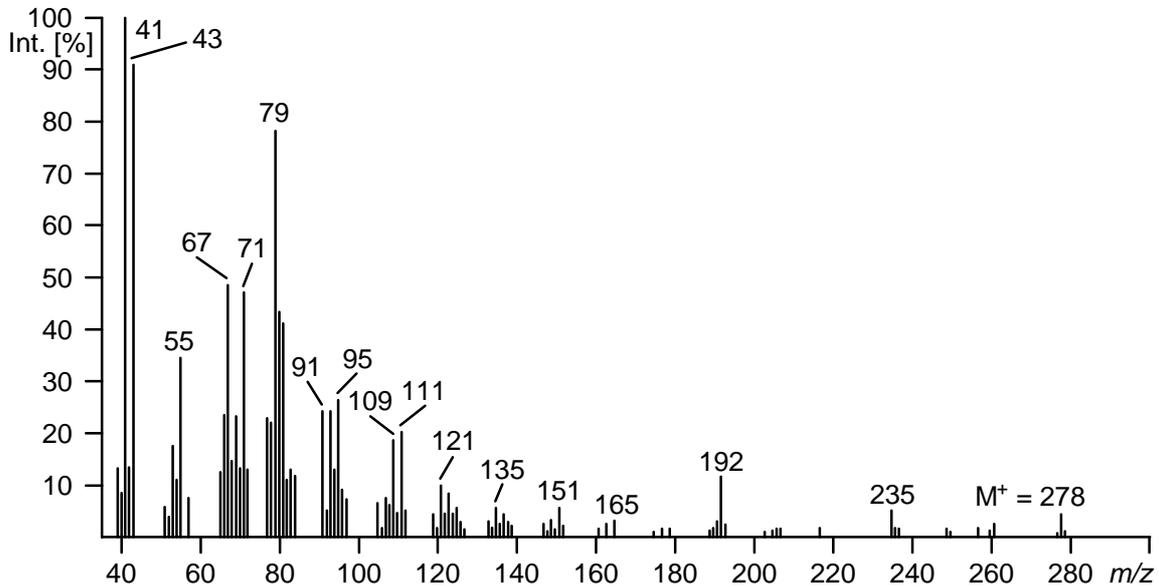
**Abbildung 47:** FID- und EAD-Spur von Inhaltsstoffen aus Abdominaldrüsen von *Bupalus piniarius* Weibchen



Bei der Komponente A (Abb. 47) handelt es sich um (6Z,9Z)-Nonadecadien (**52**), Komponente C ist identisch mit (9Z,6S,7R)-6,7-Epoxyonadec-9-en (**98**), und die Komponenten B und D stellen die neuen Verbindungen dar. Die ebenfalls EAD-aktiven Komponenten E und F traten bei Wiederholungsexperimenten nicht bzw. an abweichenden Stellen und in unterschiedlichen Konzentrationen auf. Daher wurde vermutet, daß es sich hierbei um Artefakte handeln könnte. Dies wurde im weiteren Verlauf der Untersuchungen bestätigt.

Die neue Verbindung B lieferte aufgrund ihrer geringen Konzentration kein aussagekräftiges Massenspektrum. Aus dem Retentionsverhalten auf den verschiedenen Kapillarsäulen konnte jedoch abgeleitet werden, daß es sich möglicherweise um einen ungesättigten Kohlenwasserstoff handelte. Das Massenspektrum der neuen Verbindung D wies ein Molekularion von  $M^+ = 278$  auf, was zusammen mit deren Retentionsverhalten die Struktur eines Epoxyonadecadiens nahelegte. Abbildung 48 zeigt das Massenspektrum dieser Verbindung.

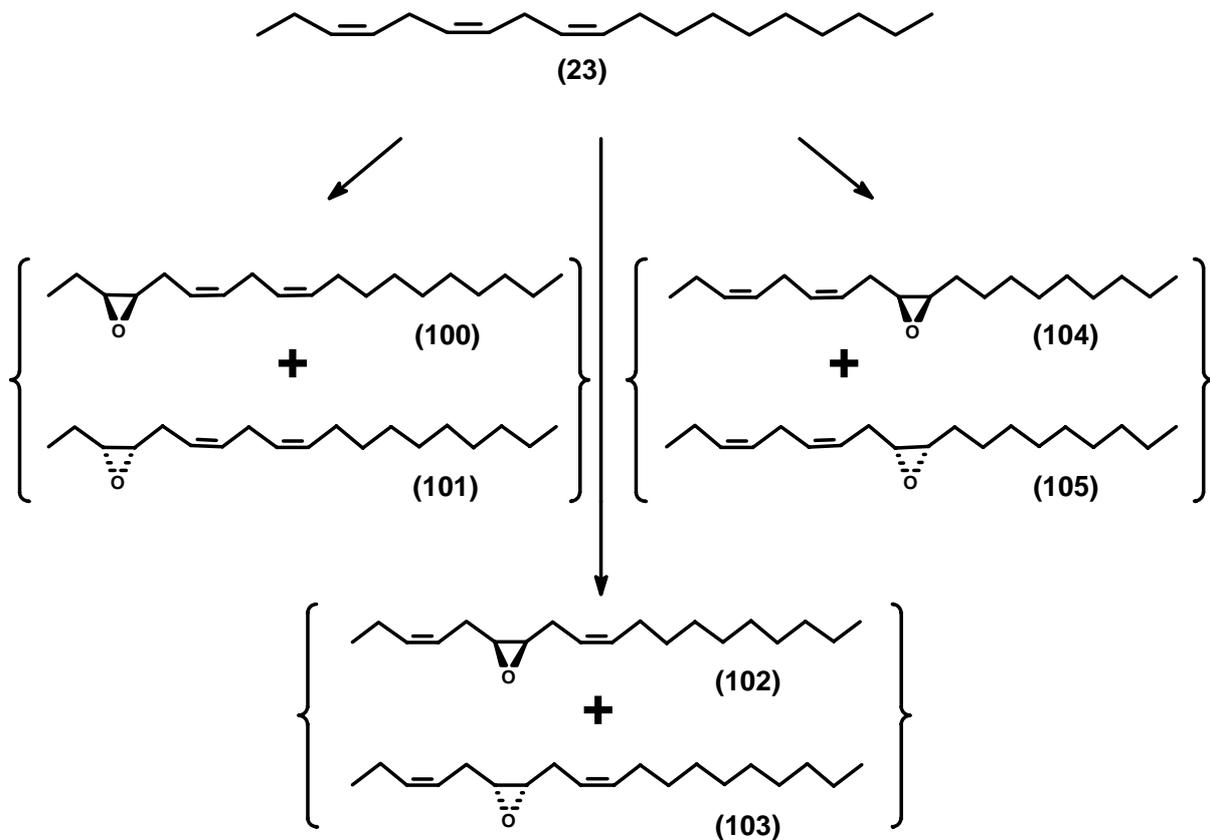
**Abbildung 48:** Massenspektrum der Verbindung mit der höchsten EAD-Aktivität an männlichen Antennen aus Abdominaldrüsenextrakten von *Bupalus piniarius* Weibchen



Aus diesem Massenspektrum ging hervor, daß es sich um eine bislang noch nicht als Lepidopterenpheromon identifizierte Substanz handeln mußte.

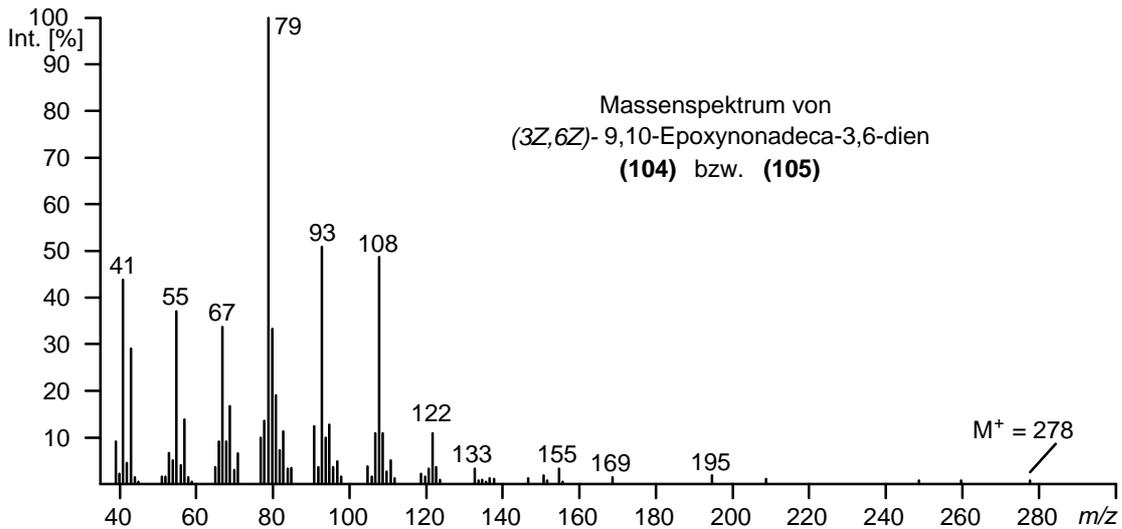
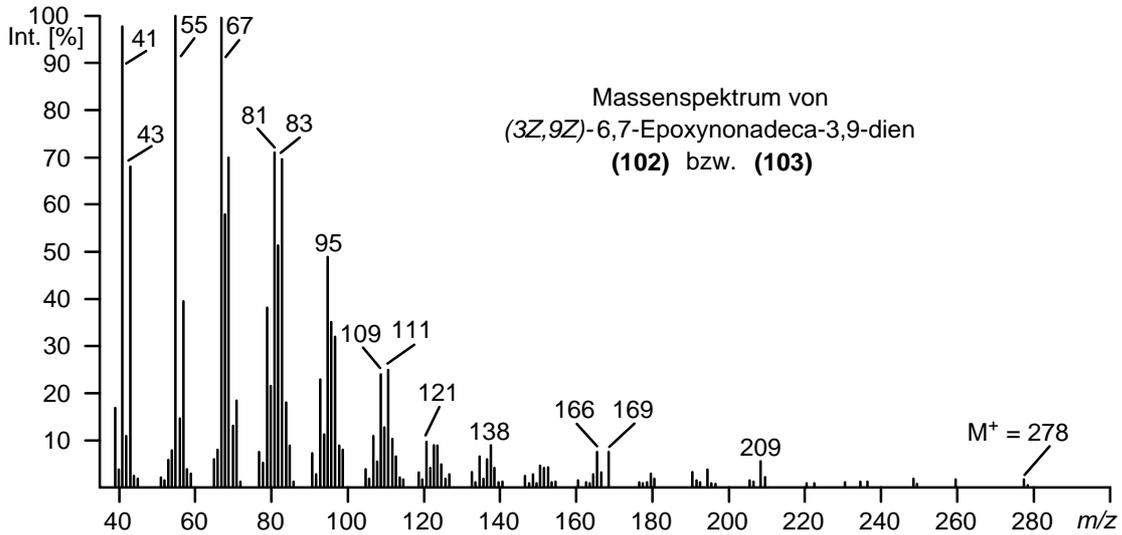
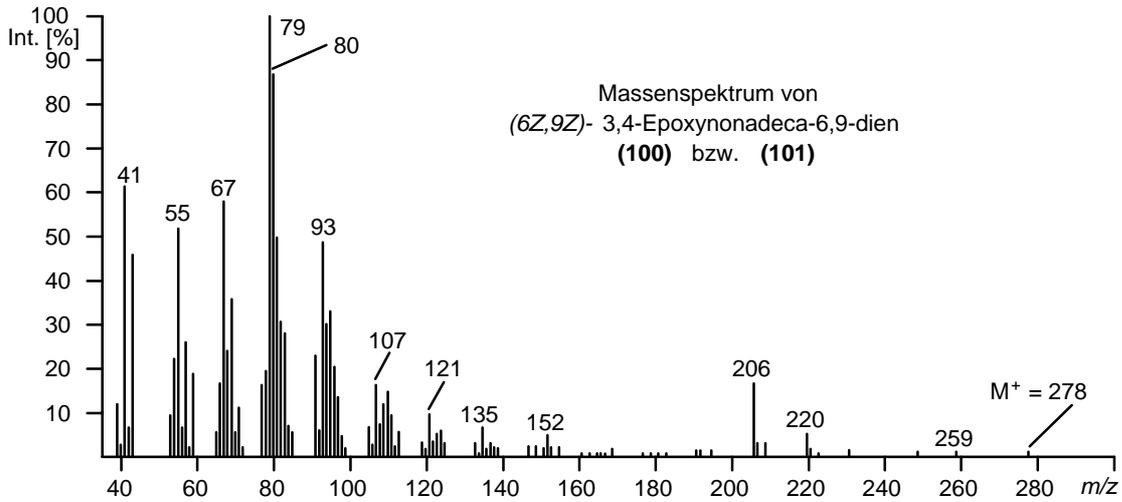
Alle bislang in diesem Zusammenhang bekannten Epoxydiene leiten sich von den (3Z,6Z,9Z)-Trienen ab.

Bei einem C<sub>19</sub>-Grundkörper sind dies also (6Z,9Z)-3,4-Epoxynonadeca-6,9-diene, (3Z,9Z)-6,7-Epoxynonadeca-3,9-diene und (3Z,6Z)-9,10-Epoxynonadeca-9,10-diene. Diese Strukturen wurden tatsächlich auch bereits als Naturstoffe identifiziert (Abbildung 49), und ihre massenspektroskopische Fragmentierung ist bekannt (Abbildung 50).

**Abbildung 49:** Als Lepidopterenpheromone identifizierte Epoxy-nonadecadiene

(6Z,9Z,3S,4R)-3,4-Epoxy-nonadeca-6,9-dien (**100**) wurde in *Agriopsis aurantiaria* gefunden<sup>[36]</sup>, (6Z,9Z,3R,4S)-3,4-Epoxy-nonadeca-6,9-dien (**101**) in *Ascotis selenaria cretacea*<sup>[67]</sup>, (3Z,9Z,6S,7R)-6,7-Epoxy-nonadeca-3,9-dien (**102**) in *Erannis defoliaria*<sup>[36]</sup>, (3Z,9Z,6R,7S)-6,7-Epoxy-nonadeca-3,9-dien (**103**) in *Colotois pennaria*<sup>[36]</sup>, (3Z,6Z,9S,10R)-9,10-Epoxy-nonadeca-3,6-dien (**104**) in *Prochoerodes transversata*<sup>[45]</sup> und schließlich (3Z,6Z,9R,10S)-9,10-Epoxy-nonadeca-3,6-dien (**105**) in *Metanema inatomaria*<sup>[45]</sup>. Alle oben angeführten Motten, deren Weibchen eines dieser Epoxy-nonadecadiene als Pheromonhauptkomponenten produzieren, gehören zur Familie der *Geometridae*, *Ennominae*.

**Abbildung 50:** Massenspektren der in der Literatur beschriebenen Epoxy-nonadecadiene

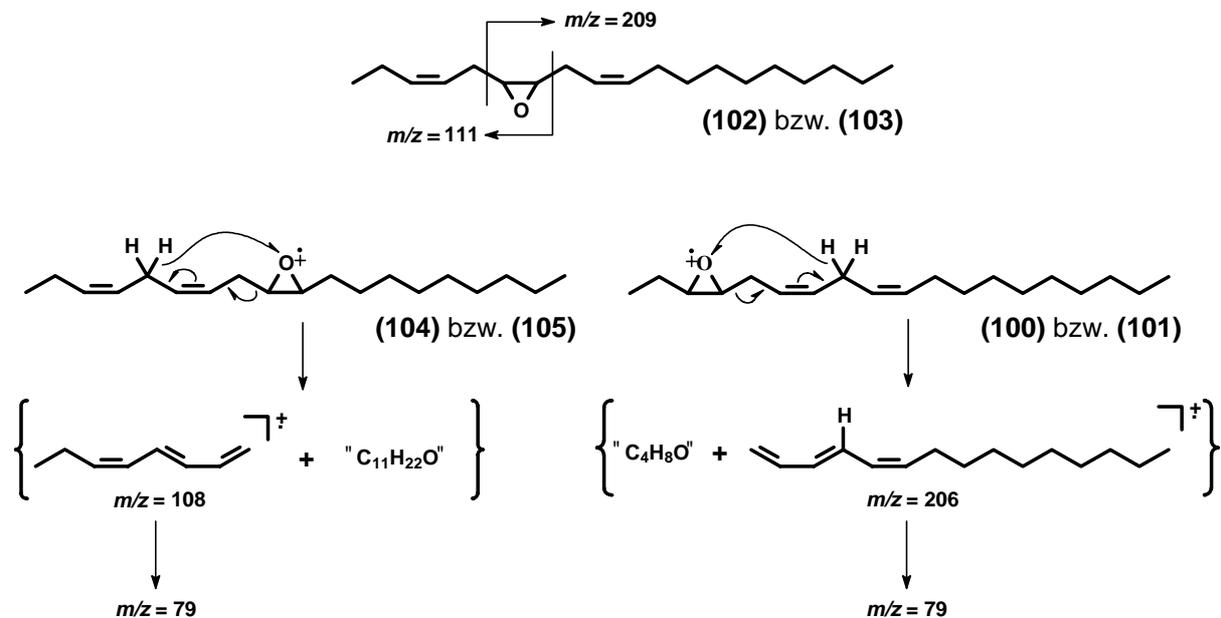


Jedes der oben gezeigten Massenspektren besitzt Schlüssel-Fragmente, die für die Position des Oxiranrings und der Doppelbindungen charakteristisch sind:

Im Fall des (3Z,9Z)-6,7-Epoxy-nonadeca-3,9-diens (102) bzw. (103) verursacht die  $\alpha$ -Spaltung des Oxirans, die zusätzlich eine Allylspaltung zur Doppelbindung darstellt,

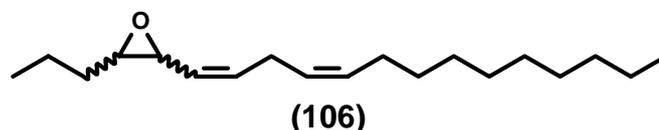
signifikante Fragmentationen  $m/z = 209$  und  $m/z = 111$ . Im Fall des (6Z,9Z)-3,4-Epoxy-nonadeca-6,9-diens (**100**) bzw. (**101**) befindet sich in  $\delta$ -Position zum Oxiranring (d.h., an C-8) eine durch die flankierenden Doppelbindungen aktivierte Methylengruppe. Begünstigt ist deshalb eine Wasserstoff-Verschiebung zum Oxiransauerstoff, die nach Wanderung einer Doppelbindung und Fragmentierung der Bindung zwischen C-4 und C-5 ein relativ intensives Fragmentation  $m/z = 206$  erzeugt. Eine entsprechende Umlagerung kann beim (3Z,6Z)-9,10-Epoxy-nonadeca-3,6-dien (**104**) bzw. (**105**) zur anderen Richtung stattfinden, da hier der Wasserstoff an C-5 leicht übertragen werden kann. Dadurch wird ein intensives Signal bei  $m/z = 108$  erzeugt. Wie bereits in Abb. 12 (Abschnitt 3.1.) für solche Trienylfragmente gezeigt wurde, können diese durch Sekundärfragmentierung zu der energetisch sehr günstigen Struktur von protoniertem Benzol weiterreagieren, weshalb in den Massenspektren von (**100**) bzw. (**101**) und (**104**) bzw. (**105**) das Fragmentation  $m/z = 79$  den Basepeak darstellt. Diese Fragmentierungen sind in Abbildung 51 noch einmal graphisch wiedergegeben:

**Abbildung 51:** Schlüsselfragmentierungen der Epoxy-nonadecadiene



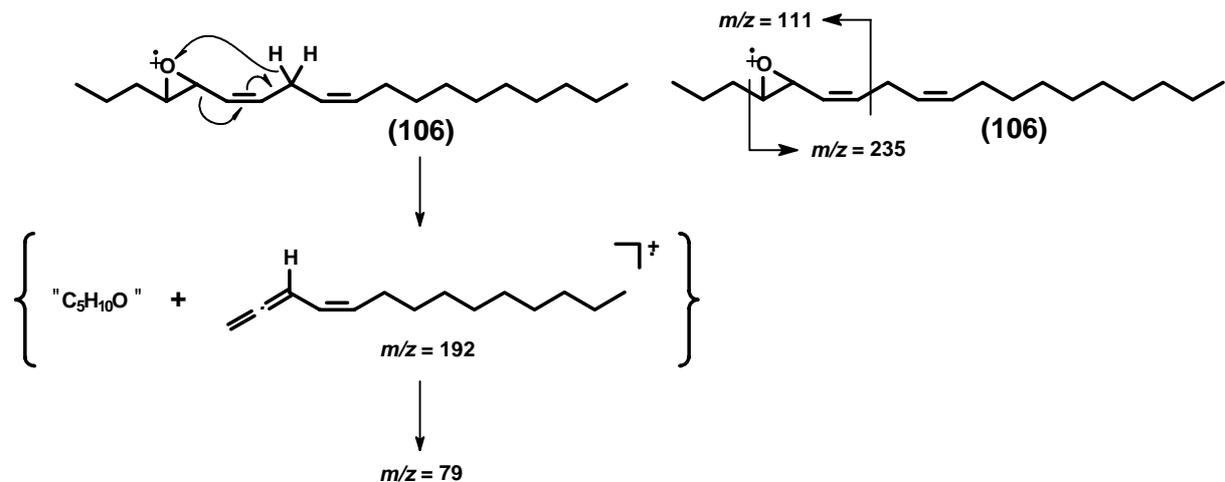
Im Massenspektrum des Epoxy-nonadecadiens **D** aus *Bupalus piniarius* (Abb. 48) fielen die signifikanten Fragmentationen  $m/z = 235$ ,  $m/z = 192$ ,  $m/z = 111$  und  $m/z = 79$  auf. Durch Übertragung der obigen Fragmentierungs-Schemata auf das Massenspektrum der unbekanntes Verbindung ließ sich hieraus die Struktur eines 4,5-Epoxy-nonadeca-6,9-diens (**106**) ableiten (Abb.52). Unter der Voraussetzung, daß bei homokonjugierten Doppelbindungssystemen die Biogenese stets konservativen Prinzipien folgt, sollten die Doppelbindungen in (**106**) (Z)-Konfiguration aufweisen.

**Abbildung 52:** Postulierte Pheromonkomponente von *Bupalus piniarius*: (6Z,9Z)-4,5-Epoxy-nonadeca-6,9-dien (**106**)



Das Fragment  $m/z = 235$  wäre in diesem Fall durch Abspaltung des Propylrestes ( $\alpha$ -Spaltung) erklärbar,  $m/z = 192$  käme durch denselben Umlagerungstyp zustande wie das Fragment  $m/z = 206$  bei **(100)** bzw. **(101)**, jedoch um eine Methylengruppe verkürzt aufgrund der verschobenen Position des Oxiranringes,  $m/z = 111$  durch Abspaltung eines Dodecenyrestes (Allylspaltung) und  $m/z = 79$  durch Bildung von protoniertem Benzol aus dem Trienyl-Fragment  $m/z = 192$ . Abbildung 53 zeigt dieses Zerfallsschema:

**Abbildung 53:** Fragmentierungsschema eines (6Z,9Z)-4,5-Epoxynonadeca-6,9-diens (**106**)



Von (6Z,9Z)-4,5-Epoxynonadeca-6,9-dien (**106**) existieren vier Stereoisomere. Um weitere Informationen über die Struktur zu gewinnen, wurde ein Teil der Naturprobe katalytisch hydriert. Die Hydrierungsprodukte der unbekanntes Verbindung **D** waren aufgrund ihrer charakteristischen Massenspektren leicht als 4,5-Epoxynonadecan und 4-Nonadecanon zu identifizieren, was den Strukturvorschlag (**106**) für die Pheromonkomponente **D** bestätigte; es ist nicht ungewöhnlich, daß Ketone als Umlagerungsprodukte bei Hydrierungen ungesättigter Oxirane entstehen.

Synthetische Proben von *cis*-4,5-Epoxynonadecan und *trans*-4,5-Epoxynonadecan konnten sehr gut gaschromatographisch mit Hilfe einer unpolaren Trennflüssigkeit (DB-5) getrennt werden. Dabei zeigte sich, daß das Hydrierungsprodukt von **D** mit synthetischem *trans*-4,5-Epoxynonadecan koeluierte. Dadurch konnte der Naturstoff auf zwei Stereoisomere eingegrenzt werden: (6Z,9Z,4S,5S)-4,5-Epoxynonadeca-6,9-dien (**106 A**) und (6Z,9Z,4R,5R)-4,5-Epoxynonadeca-6,9-dien (**106 B**) (Abb. 54).

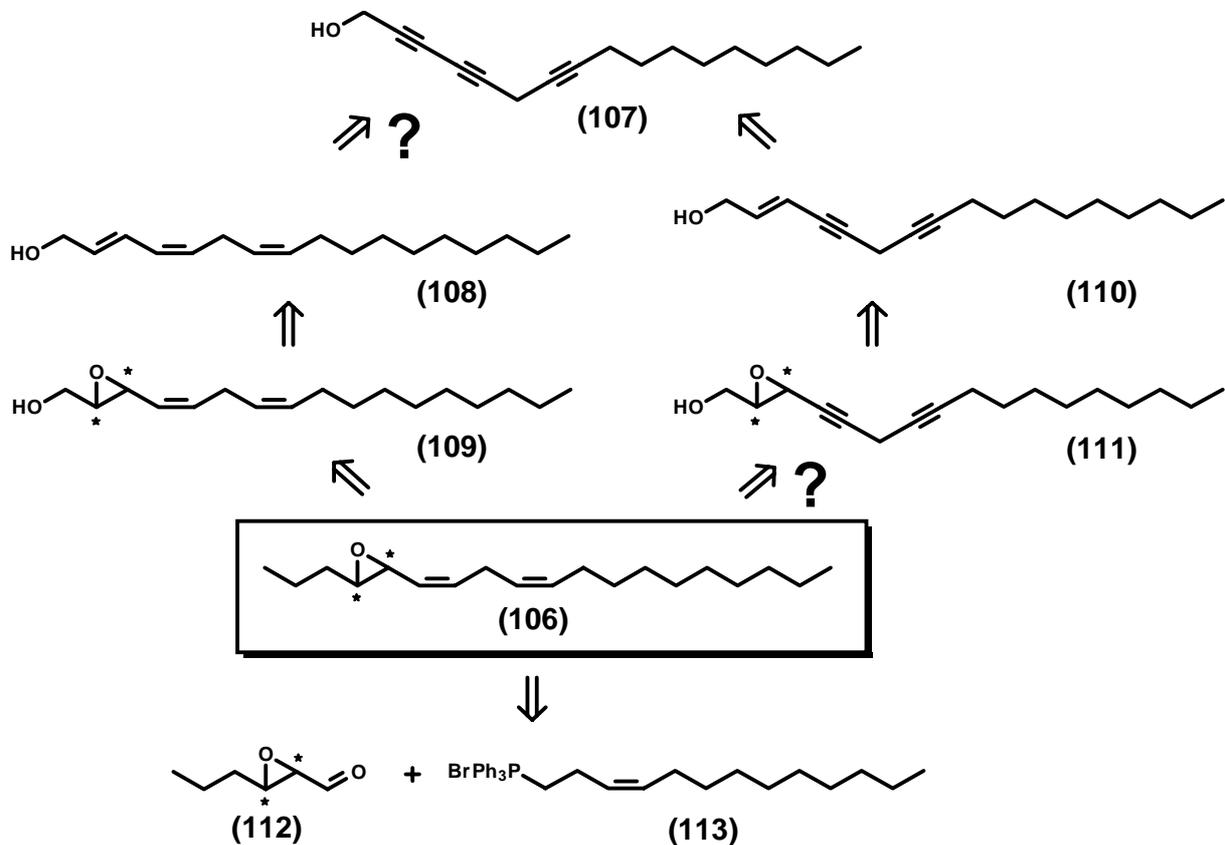
**Abbildung 54:** Stereoisomere von (6Z,9Z)-*trans*-4,5-Epoxynonadeca-6,9-dien



Während im gängigen Verfahren zur Darstellung von Monoepoxiden der 3,6,9-Triene [36, 43, 66, 68] in einer linearen Synthese ein Allylalkohol-Grundkörper aufgebaut, die chirale Epoxy-Funktionalität durch Sharpless-Epoxidierung eingeführt und anschließend der Alkohol in das Tosylat überführt wird, welches dann mit einem

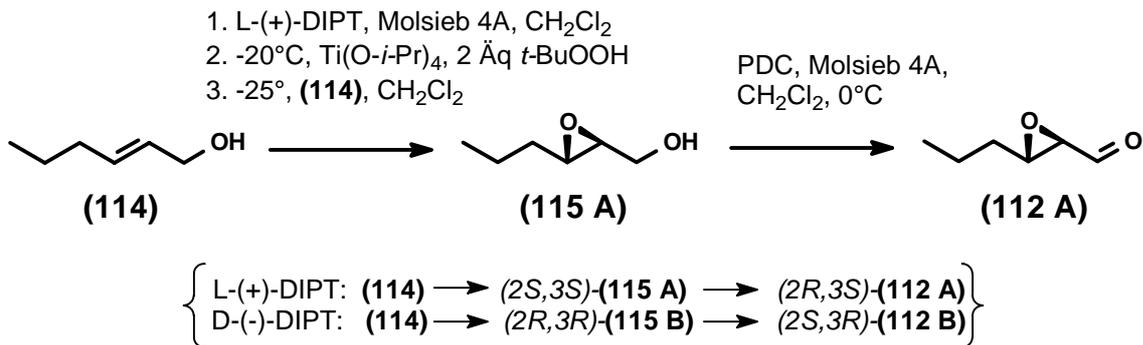
Alkylcuprat zur gewünschten Zielverbindung verlängert werden kann, wäre ein derartiger Synthesepfad zur Darstellung von Vinylloxiranen - wie beispielsweise **(106)** - problematisch: Hier hätte ein 2,4,7-Heptadecatriin-1-ol **(107)** dargestellt und dann selektiv zu einem  $(2E,4Z,7Z)$ -Heptadecatrien-1-ol **(108)** reduziert werden müssen. Eine alternative Sharpless-Epoxidierung eines  $(2E)$ -Heptadecen-4,7-diin-1-ols **(110)** und anschließende  $(Z)$ -selektive Reduktion der Dreifachbindungen bot sich ebenfalls nicht an, da hierbei leicht die Oxiranfunktion zum Keton umlagert (s.o.). Deshalb wurde ein Weg gewählt, der bereits in einigen Leukotrien-Synthesen bei der Darstellung von Vinylloxiran-Strukturen beschrieben wurde<sup>[69-72]</sup>: Hierbei wurde jeweils ein 2,3-Epoxyalkanal durch Wittigreaktion mit einem Alkyltriphenylphosphoniumsalz umgesetzt. Die retrosynthetischen Überlegungen zur Darstellung von **(106)** sind noch einmal in Abbildung 55 zusammengefaßt.

**Abbildung 55:** Retrosynthetische Überlegungen bezüglich der Verbindung **(106)**

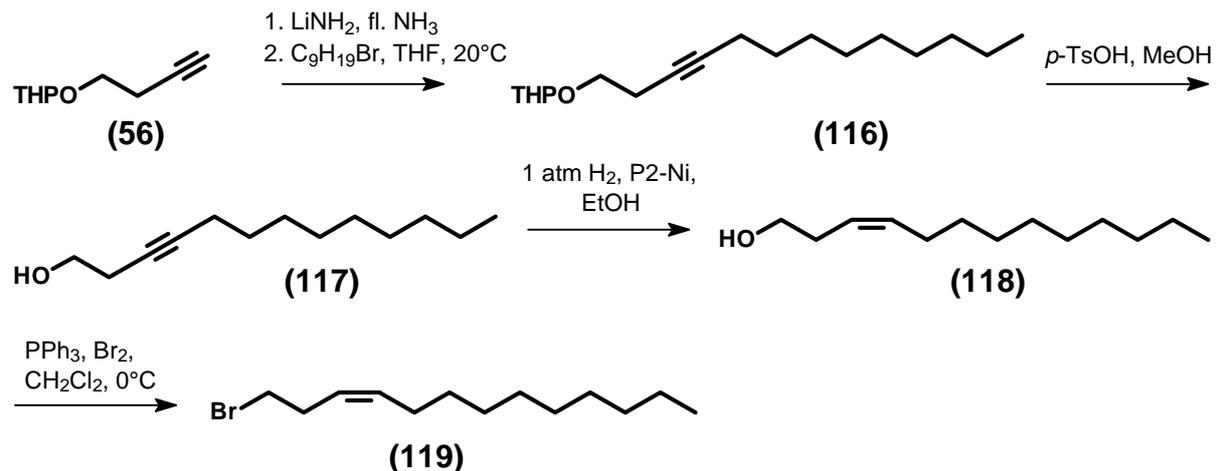


Übertragen auf die Darstellung von  $(6Z,9Z,4S,5S)$ -4,5-Epoxy-nonadeca-6,9-dien **(106 A)** und  $(6Z,9Z,4R,5R)$ -4,5-Epoxy-nonadeca-6,9-dien **(106 B)** bedeutete dies also, daß zuvor konfigurationsreines  $(3Z)$ -Tridecenytriphenylphosphoniumbromid **(121)** und stereoisomerenreines  $(2R,3S)$ -2,3-Epoxyhexanal **(120 A)** bzw.  $(2S,3R)$ -2,3-Epoxyhexanal **(120 B)** synthetisiert werden mußten.

Das gewählte Darstellungsverfahren der Epoxyhexanale ging von der Oxidation der optisch aktiven Epoxyhexanole **(123 A)** bzw. **(123 B)** aus<sup>[73, 74, 75]</sup>, die wiederum durch Sharpless-Epoxidierung von  $(2E)$ -Hexen-1-ol **(122)** zugänglich waren (Abbildung 56)<sup>[76]</sup>.

**Abbildung 56:** Darstellung von (2*R*,3*S*)-Epoxyhexanal (**120 A**)

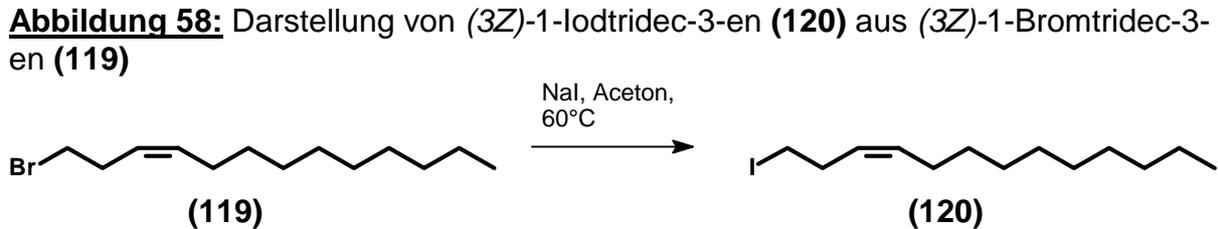
Das für die Darstellung des (3*Z*)-Tridecenyldiphenylphosphoniumbromids (**113**) benötigte (3*Z*)-1-Brom-3-tridecen (**119**) war leicht aus 2-(3-Butin-1-yloxy)-tetrahydro-2*H*-pyran (**56**) und 1-Bromnonan zugänglich (Abbildung 57):

**Abbildung 57:** Darstellung von (3*Z*)-1-Brom-3-tridecen (**119**)

Die nachfolgende Umsetzung von (**119**) mit Triphenylphosphin in Benzol<sup>[77]</sup> lieferte ein Wittigsalz, dessen Reinheit aufgrund der C-P-Kopplungen und dadurch zusätzlichen Signale <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopisch nur schwer zu bestimmen war. Deshalb sollte die spektroskopische Charakterisierung der nach Wittigreaktion von (**113**) mit 2,3-Epoxyhexanal (**112**) erhaltenen Zielverbindung (**106**) Aufschluß über die Reinheit des Triphenylphosphoniumsalzes (**119**) geben.

Hier zeigte sich im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von (**106**) durch das Vorhandensein von mindestens 19 olefinischen Kohlenstoffatomen, daß bei der Umsetzung von (**119**) mit Triphenylphosphin eine unspezifische Isomerisierung der (3*Z*)-Doppelbindung des Tridecenyldibromids eingetreten sein mußte: Als Resultat der nachfolgenden Wittig-Reaktion hätten höchstens 8 olefinische Kohlenstoffatome erscheinen dürfen, nämlich C-6, C-7, C-9 und C-10 von (6*Z*,9*Z*)-*trans*-4,5-Epoxyonadeca-6,9-dien (6*Z*)-(**106**) bzw. von (6*E*,9*Z*)-*trans*-4,5-Epoxyonadeca-6,9-dien (6*E*)-(**106**). Eine genaue Analyse des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums zeigte aber durch die Anwesenheit eines Triplets bei 2.96 ppm, welches charakteristisch für eine von zwei Doppelbindungen flankierte Methylengruppe homokonjugierter Diene ist (in diesem Fall für das 8-CH<sub>2</sub>), daß das gewünschte Produkt zumindest zum Teil entstanden sein mußte.

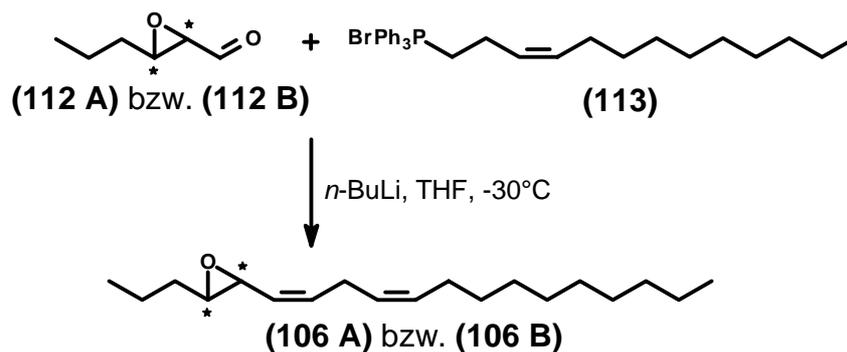
Neben der Umsetzung von Alkenylbromiden mit Triphenylphosphin in siedendem Benzol<sup>[77]</sup> sind Verfahren zur Darstellung von Alkenyltriphenylphosphoniumbromiden in siedendem Acetonitril<sup>[78]</sup> bzw. lösungsmittelfrei<sup>[79]</sup> in der Literatur beschrieben. Dieselben Möglichkeiten zur Wittigsalz-Bildung sind auch nach vorheriger Umwandlung in die Iodide bekannt<sup>[80, 81, 82]</sup>. Daher wurde nach vergeblichen Versuchen der Darstellung von isomerenreinem **(113)** aus dem Bromid **(119)** dieses in das Iodid **(122)** umgewandelt (Abb. 58):



Allerdings traten auch bei den anschließenden Umsetzungen des Iodids mit Triphenylphosphin Umlagerungen der Doppelbindung auf. Erfolgreich verlief schließlich die bereits bei der Darstellung des (3Z,6Z)-Nonadienyltriphenylphosphoniumbromids **(78)** angewandte Umsetzung des Bromids mit Triphenylphosphin in siedendem Acetonitril unter Zusatz von 30% Natriumcarbonat<sup>[60]</sup>. Hierdurch wird der im Verlauf der Reaktion gebildete Bromwasserstoff abgefangen, sodaß Isomerisierungen des Doppelbindungssystems unterbunden werden.

Auf dem nun vollständig erprobten Syntheseweg wurden die Zielverbindungen (6Z,9Z,4S,5S)-4,5-Epoxyonadeca-6,9-dien **(106 A)** bzw. (6Z,9Z,4R,5R)-4,5-Epoxyonadeca-6,9-dien **(106 B)** zunächst jeweils durch Wittigreaktion mit geringer (Z)-Selektivität (*n*-Butyllithium als Base) dargestellt (Abbildung 59):

**Abbildung 59:** Darstellung von (6Z,9Z,4S,5S)-4,5-Epoxyonadeca-6,9-dien **(106 A)** und (6Z,9Z,4R,5R)-4,5-Epoxyonadeca-6,9-dien **(106 B)**



Als Resultat dieser Umsetzung wurde in beiden Fällen ein NMR-spektroskopisch eindeutig identifizierbares 3:1-Gemisch aus dem jeweiligen (6Z)- und (6E)-Doppelbindungsisomer erhalten.

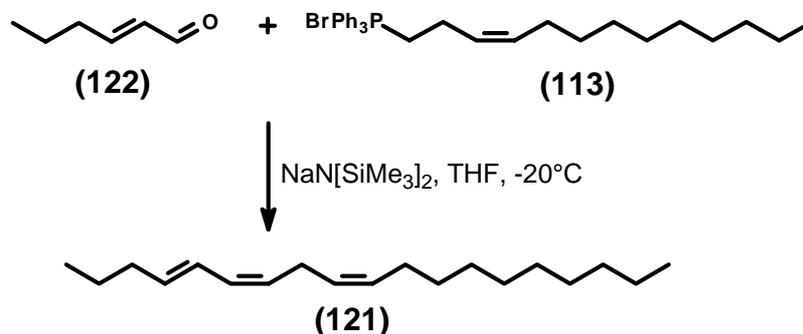
Eine vergleichende Analyse des synthetischen 3:1-Gemisches aus (6Z)-**(106 B)** (6E)-**(106 B)** mit dem Naturextrakt aus *B. piniarius* unter identischen gaschromatographisch-massenspektrometrischen Bedingungen wurde von G. GRIES in Kanada durchgeführt und zeigte, daß das synthetische (6Z,9Z,4R,5R)-4,5-Epoxyonadeca-6,9-dien (6Z)-**(106 B)** mit dem Naturstoff D (Abb. 47) koeluierte und ein identisches Massenspektrum (Abb. 48) lieferte.

Da die Identität von **(106)** mit der Pheromonhauptkomponente aus *Bupalus piniarius* nun feststand, mußten (6Z,9Z,4S,5S)-4,5-Epoxy-nonadeca-6,9-dien (**106 A**) und (6Z,9Z,4R,5R)-4,5-Epoxy-nonadeca-6,9-dien (**106 B**) in stereoisomerenreiner Form dargestellt werden. Diese Synthese folgt dem Reaktionsschema aus Abb. 59, jedoch unter Verwendung von Natriumbis(trimethylsilyl)amid als Base <sup>[61]</sup> und in stark verdünnter Lösung in Tetrahydrofuran. Entsprechend den in Abschnitt 3.4. beschriebenen Synthesen von **(65)**, **(68)** und **(69)** konnten auf diese Weise 97%iges (6Z,9Z,4S,5S)-4,5-Epoxy-nonadeca-6,9-dien (**106 A**) und (6Z,9Z,4R,5R)-4,5-Epoxy-nonadeca-6,9-dien (**106 B**) erhalten werden.

Zuletzt stellte sich die Frage nach der vierten EAD-aktiven Verbindung **B** (Abb. 47) aus *Bupalus piniarius*. Da die Struktur **D** als Epoxy-nonadecadien (**106**) identifiziert war und das schwache, fragmentarische Massenspektrum von **B** auf ein Polyen hinwies, lag es nahe, für die Struktur von **B** den entsprechenden Kohlenwasserstoff, nämlich (4E,6Z,9Z)-Nonadecatrien (**121**) in Betracht zu ziehen. Dies stünde auch in guter Übereinstimmung mit dem beobachteten Retentionsverhalten.

Die Synthese von (4E,6Z,9Z)-Nonadecatrien (**121**) wurde analog zur Darstellung der oxygenierten Verbindung (**106**) (s. Abb. 59) aus (3Z)-Tridecenyldiphenylphosphoniumbromid (**113**) und (2E)-Hexenal (**122**) durchgeführt (Abbildung 60):

**Abbildung 60:** Darstellung von (4E,6Z,9Z)-Nonadecatrien (**121**)



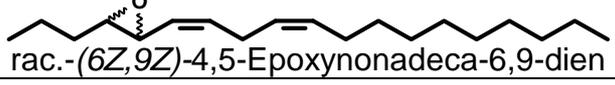
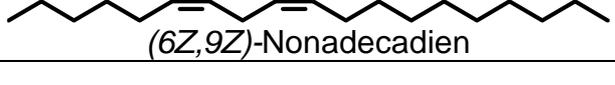
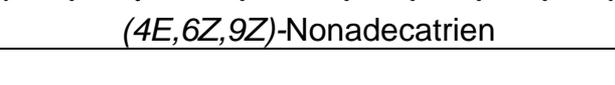
Die gaschromatographische Analyse und die entsprechenden elektrophysiologischen Untersuchungen zeigten, daß es sich bei der unbekannt, EAD-aktiven Verbindung aus *Bupalus piniarius* tatsächlich um (4E,6Z,9Z)-Nonadecatrien (**121**) handelte.

Als Ergebnis der Untersuchungen der Abdominaldrüsenextrakte von *Bupalus piniarius* Weibchen wurde mit vier signifikant elektroantennographisch aktiven Verbindungen (6Z,9Z)-Nonadecadien (**52**), (4E,6Z,9Z)-Nonadecatrien (**121**), (9Z,6S,7R)-6,7-Epoxy-nonadec-9-en (**98**) und (6Z,9Z,4S,5S)-4,5-Epoxy-nonadeca-6,9-dien (**106 A**) bzw. (6Z,9Z,4R,5R)-4,5-Epoxy-nonadeca-6,9-dien (**106 B**) ein sehr komplexes Pheromonbouquet identifiziert. Daher war es äußerst wichtig, in Feldtests die verhaltensmodifizierende Wirkung der Einzelkomponenten und der Mischungen aus den identifizierten Inhaltsstoffen herauszufinden. Schließlich sollten die biologischen Tests auch die Frage klären, welches Enantiomer (**106 A**) bzw. (**106 B**) das physiologisch wirksame darstellt. Versuche, diese Frage durch Gaschromatographie der Naturproben unter Verwendung von chiralen Trennflüssigkeiten <sup>[27]</sup> zu beantworten sowie bei erfolgreicher Enantiomerentrennung Aussagen über die

optische Reinheit der Pheromonhauptkomponente (**106**) aus *Bupalus piniarius* machen zu können, werden gegenwärtig in Kanada durchgeführt.

Tabelle 7 zeigt das Ergebnis umfangreicher Feldtests der synthetischen Verbindungen als Einzelkomponenten, Tabelle 8 zeigt das Ergebnis von Feldtests mit unterschiedlichen Mischungen der Einzelkomponenten:

**Tabelle 7:** Fangergebnisse für *Bupalus piniarius* Männchen mit den Pheromonkomponenten als Einzelsubstanzen

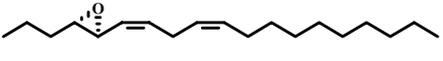
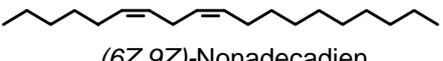
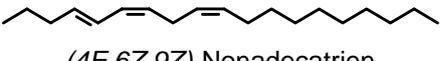
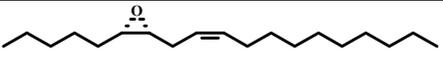
Nummer	Verbindung (100 µg/Falle)	Anzahl gefangener Männchen
106 A	 (6Z,9Z,4S,5S)-4,5-Epoxynonadeca-6,9-dien	100
106 B	 (6Z,9Z,4R,5R)-4,5-Epoxynonadeca-6,9-dien	0
106 A+B	 rac.-(6Z,9Z)-4,5-Epoxynonadeca-6,9-dien	0
52	 (6Z,9Z)-Nonadecadien	2
121	 (4E,6Z,9Z)-Nonadecatrien	6
98	 (9Z,6S,7R)-6,7-Epoxynonadec-9-en	0
99	 (9Z,6R,7S)-6,7-Epoxynonadec-9-en	0
98 + 99	 rac.-(9Z)-6,7-Epoxynonadec-9-en	2
	„Blank“ (Kontrolle)	0

Aus der obigen Tabelle kann man entnehmen, daß nur das (6Z,9Z,4S,5S)-4,5-Epoxynonadeca-6,9-dien (**106 A**) als Einzelkomponente ein attraktives Potential als Sexualpheromon von *Bupalus piniarius* besitzt. Das (4R,5R)-Enantiomer (**106 B**) besitzt dieses Potential nicht. Aufgrund der unterschiedlichen biologischen Aktivität der zwei Enantiomere ist zu vermuten, daß der Naturstoff zumindest überwiegend ebenfalls (4S,5S)-Konfiguration besitzt.

Die zweite wichtige Information, die man aus obiger Tabelle entnehmen kann, ist, daß Fallen, die Köder mit racemischem (6Z,9Z)-trans-4,5-Epoxynonadeca-6,9-dien (**106 A+B**) enthielten, keine Fänge erzielen konnten. Offensichtlich handelt es sich also bei (6Z,9Z,4R,5R)-4,5-Epoxynonadeca-6,9-dien (**106 B**) um einen potenten Inhibitor, der die verhaltensmodifizierende Wirkung von (6Z,9Z,4S,5S)-4,5-Epoxynonadeca-6,9-dien (**106 A**) gänzlich aufzuheben vermag.

Die Frage, um welches Enantiomer (**98**) bzw. (**99**) es sich bei dem natürlich vorkommenden (9Z)-6,7-Epoxynonadec-9-en handelt, konnte anhand dessen biologischer Aktivität nicht geklärt werden, war aber bereits vorher durch Gaschromatographie an einer chiralen Trennflüssigkeit bestimmt worden (s.o.)<sup>[65]</sup>.

**Tabelle 8:** Fangergebnisse für *Bupalus piniarius* Männchen mit den unterschiedlichen Mischungen der einzelnen Pheromonkomponenten

Nummer	Verbindung	Menge [µg]							
<b>106 A</b>	 (6Z,9Z,4S,5S)-4,5-Epoxynonadeca-6,9-dien	100	100	100	100	100	100	100	100
<b>52</b>	 (6Z,9Z)-Nonadecadien	-	5	-	5	-	5	-	5
<b>121</b>	 (4E,6Z,9Z)-Nonadecatrien	-	-	5	5	-	-	5	5
<b>98</b>	 (9Z,6S,7R)-6,7-Epoxynonadec-9-en	-	-	-	-	5	5	5	5
Gefangene <i>Bupalus piniarius</i> Männchen pro Falle		85	82	120	235	200	295	325	475

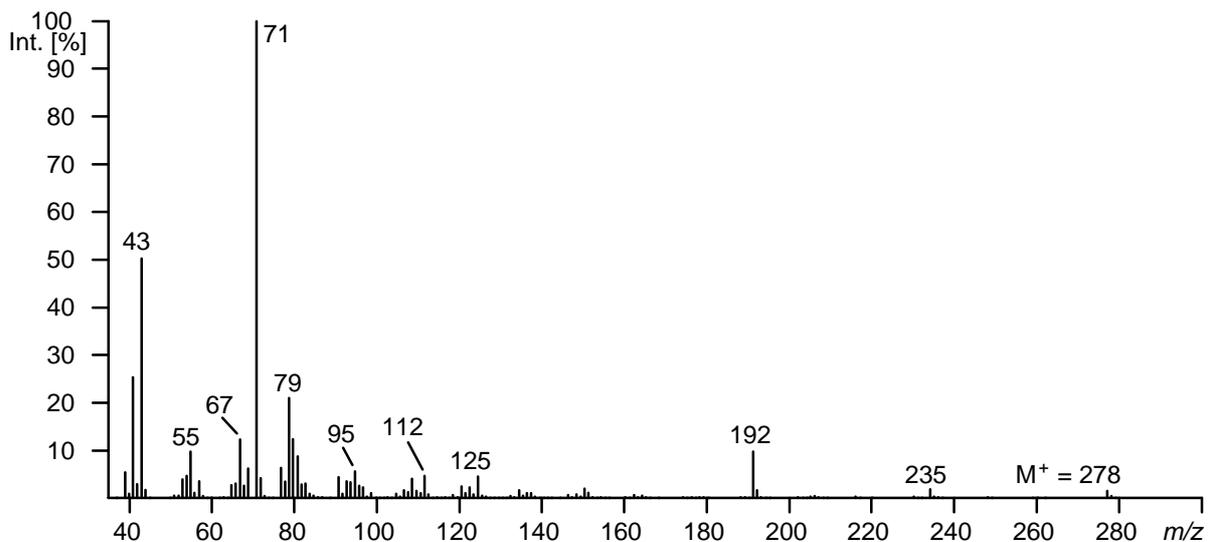
Aus Tabelle 8 sieht man, daß der Zusatz kleiner Mengen (~5%) der Begleitkomponenten (9Z,6S,7R)-6,7-Epoxynonadec-9-en (**98**), (6Z,9Z)-Nonadecadien (**52**) und (4E,6Z,9Z)-Nonadecatrien (**121**) zur Pheromonhauptkomponente (6Z,9Z,4S,5S)-4,5-Epoxynonadeca-6,9-dien (**106 A**) einen bemerkenswert synergistischen Effekt auf deren Attraktivität ausübt. Diese kann bei einem 100:5:5:5-Gemisch (s.o.) gegenüber isoliert angewendetem Epoxid (**106 A**) auf mehr als das Fünffache gesteigert werden.

### 3.5.1. Gaschromatographisch-massenspektrometrische Untersuchungen von Vinyloxiranen

Die Bereitstellung von synthetischem *(6Z,9Z)-trans*-4,5-Epoxynonadeca-6,9-dien (**106**) für Biotests an *Bupalus piniarius* Männchen wurde lange verzögert aufgrund von Schwierigkeiten bei der gaschromatographisch-massenspektrometrischen Analyse dieser Verbindung.

Selbst zu dem Zeitpunkt, als es bereits gelungen war, NMR-spektroskopisch eindeutig identifizierbare 3:1-Gemische aus *(6Z,9Z,4S,5S)*-4,5-Epoxynonadeca-6,9-dien (*6Z*)-(**106 A**) und *(6E,9Z,4S,5S)*-4,5-Epoxynonadeca-6,9-dien (*6E*)-(**106 A**) bzw. aus (*6Z*)-(**106 B**) und (*6E*)-(**106 B**) darzustellen (Abschnitt 3.5., Abb. 59), lieferten die gaschromatographisch-massenspektrometrischen Untersuchungen in Hamburg lediglich zwei kurz hintereinander eluierende Substanzen im Verhältnis 3:1; deren Massenspektren waren sehr ähnlich, wichen jedoch stark von dem der natürlichen Verbindung D (Abbildung 48) aus *Bupalus piniarius* ab. Abbildung 61 zeigt das Massenspektrum eines solchen Elutionsprodukts.

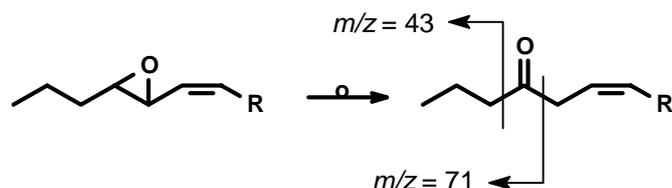
**Abbildung 61:** Massenspektrum des gaschromatographischen Elutionsprodukts von synthetischem *(6Z,9Z)-trans*-4,5-Epoxynonadeca-6,9-dien (**106**)



Trotz dieses abweichenden Massenspektrums schien jedoch die Struktur des *(6Z,9Z)-trans*-4,5-Epoxynonadeca-6,9-diens (**106**) für den Naturstoff D (Abb. 47) durch die Überlegungen zu dessen massenspektrometrischer Fragmentierung (Abb. 53) und das Ergebnis der katalytischen Hydrierung des Naturextrakts (3.5., S. 47) gesichert. Dies konnte nur bedeuten, daß es sich bei den Elutionsprodukten der gaschromatographisch-massenspektrometrischen Analyse der Epoxynonadecadiene (**106**) in Hamburg um deren Umlagerungsprodukte handelte.

Diese Annahme wurde insbesondere durch die in allen Massenspektren sehr intensiven Fragmentationen  $m/z = 43$  und  $m/z = 71$  erhärtet, die charakteristisch für  $\alpha$ -Spaltungsfragmente von Alkan-4-onen sind (Abb. 62):

**Abbildung 62:** Mögliche Strukturen der Artefakte von **(106)**, die sich bei gaschromatographischer Analyse bilden und deren Massenspektren berücksichtigen

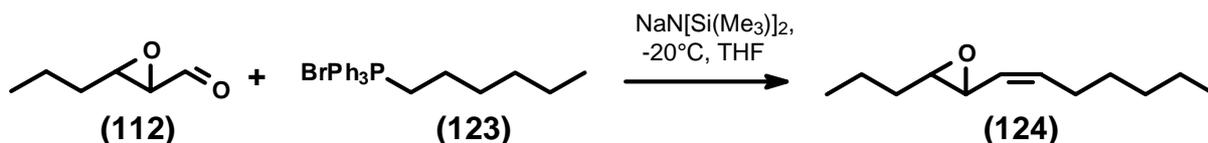


Im folgenden Verlauf wurde daher zuerst versucht, gaschromatographische Bedingungen zu finden, die ein umlagerungsfreies Eluieren der Vinyloxirane während der Trennung ermöglichen sollten. Diese Versuche beinhalteten:

- Trennung der Proben mit Hilfe verschiedener gaschromatographischer Trennflüssigkeiten, verschiedener Säulenlängen und -durchmesser (am besten geeignet schienen hier kurze, unpolare Säulen mit relativ großem Innendurchmesser)
- On-Column-Injektion, Split-/Splitless-Injektion bei „kaltem“ Injektor
- möglichst „schonende“ Temperaturprogramme, bei denen auf ein schnelles Eluieren zugunsten einer möglichst niedrigen Maximaltemperatur verzichtet wurde

Es zeigte sich jedoch, daß die Variation der gaschromatographischen Bedingungen keinen Einfluß auf das Ergebnis der Analyse hatte. Daraufhin wurde versucht, eine wesentlich leichtflüchtigere, weniger kompliziert gebaute Modellverbindung für das Vinyloxiran **(106)** zu synthetisieren. Hierzu bot sich (6Z)-4,5-Epoxydodec-6-en **(124)** an, das gemäß Abb. 59 durch Reaktion von *trans*-2,3-Epoxyhexanal **(112)** mit Hexyltriphenylphosphoniumbromid **(123)** darstellbar war (Abbildung 63):

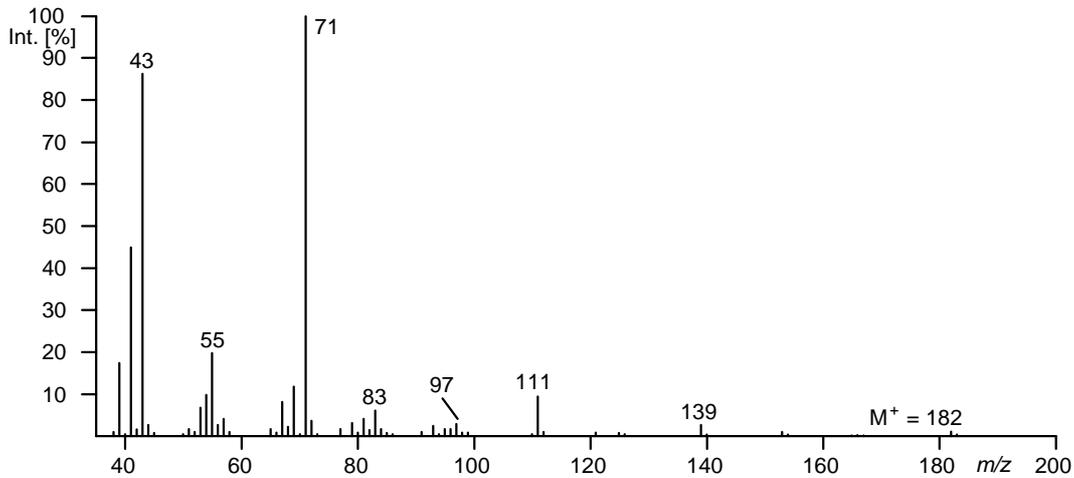
**Abbildung 63:** Darstellung der Modellverbindung (6Z)-4,5-Epoxydodec-6-en **(124)**



Bei der gaschromatographischen Untersuchung sollte die Modellverbindung **(124)** aufgrund ihrer größeren Flüchtigkeit bereits bei viel niedrigerer Temperatur als **(106)** eluieren und daher eine geringere Tendenz zeigen, umzulagern. Es wurde erhofft, daß das daraufhin erhaltene Massenspektrum von **(124)** durch Abweichung von dem in Abbildung 61 wiedergegebenen Fragmentierungsverhalten die dort zugrundeliegende Struktur als die eines Umlagerungsproduktes von **(106)** entlarven könnte.

Die NMR-spektroskopische Analyse des Syntheseproduktes aus Abb. 63 bestätigte das Vorliegen von isomerenreinem (6Z)-4,5-Epoxydodec-6-en **(124)**, und unter gaschromatographischen Bedingungen eluierte die Substanz als ein einziger, scharfer Peak. Abbildung 64 zeigt das Massenspektrum dieser Verbindung:

**Abbildung 64:** Massenspektrum des gaschromatographischen Elutionsprodukts von (6Z)-4,5-Epoxydodec-6-en (**124**)

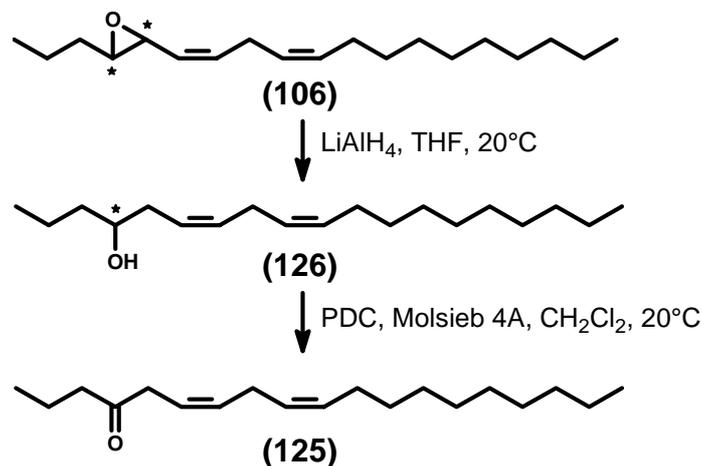


Die in diesem Spektrum ebenfalls dominierenden Signale bei  $m/z = 43$  und  $m/z = 71$  waren entweder tatsächlich charakteristisch für die Fragmentierung von 4,5-Epoxy-6-alkenylverbindungen, oder es war auch hier im Verlauf der gaschromatographischen Analyse zu einer Umlagerung des (6Z)-4,5-Epoxydodec-6-ens (**124**) gekommen, so daß das in Abb. 64 gezeigte Massenspektrum in Wirklichkeit die Fragmentierung von (6Z)-Dodecen-4-on wiedergab.

Die beste Möglichkeit, sich hierüber Klarheit zu verschaffen, bestand in der Synthese von (6Z,9Z)-Nonadeca-6,9-dien-4-on (**125**), der Struktur, die in einem solchen Fall dem in Abb. 61 gezeigten Massenspektrum zugrundeliegen mußte. Eine Übereinstimmung von dessen Retentionszeit sowie massenspektrometrischer Fragmentierung mit den Daten des (6Z,9Z)-*trans*-4,5-Epoxynonadeca-6,9-diens (**106**) sollte dann den Beweis der unter gaschromatographischen Bedingungen stattfindenden Umlagerung von Vinyloxiranen erbringen.

Während die Totalsynthese des Ketons (**125**) mit erheblichem Zeitaufwand verbunden gewesen wäre, eröffnete sich eine viel kürzere Darstellungsmöglichkeit aus dem 3:1-Gemisch von (6Z)-(**106 A**) und (6E)-(**106 A**) durch Reduktion zum sekundären Alkohol und anschließende Oxidation (Abb. 65).

**Abbildung 65:** Darstellung von (6Z,9Z)-Nonadeca-6,9-dien-4-on (**125**)



Hierbei zeigte sich, daß die Ringöffnung des Oxirans sehr regioselektiv verläuft: Die nucleophile Substitution durch das Hydridion findet nur an dem den Vinylrest tragenden Kohlenstoffatom C-5 statt, als Ringöffnungsprodukt entsteht also ausschließlich das gewünschte Nonadeca-6,9-dien-4-ol (**126**). Dies ist bereits von ähnlichen Reaktionen der Leukotriene mit Thio-Nucleophilen bekannt <sup>[70, 71, 73, 80]</sup>.

Das entscheidende Ergebnis der Darstellung dieses 3:1-Gemisches aus (6Z,9Z)-Nonadeca-6,9-dien-4-on (6Z)-(**125**) und (6E,9Z)-Nonadeca-6,9-dien-4-on (6E)-(**125**) war jedoch die Tatsache, daß die Analyse der gaschromatographischen Retentionszeiten und Massenspektren dieser Substanzen exakt mit den Daten des als Edukt eingesetzten 3:1-Gemisches aus (6Z)-(**106**) und (6E)-(**106**) übereinstimmte. Somit konnte die Vermutung bestätigt werden, daß es sich bei den in Hamburg bislang erhaltenen Massenspektren von (**106**) (Abb. 61) lediglich um Spektren der unter gaschromatographischen Bedingungen entstehenden Artefakte handelte.

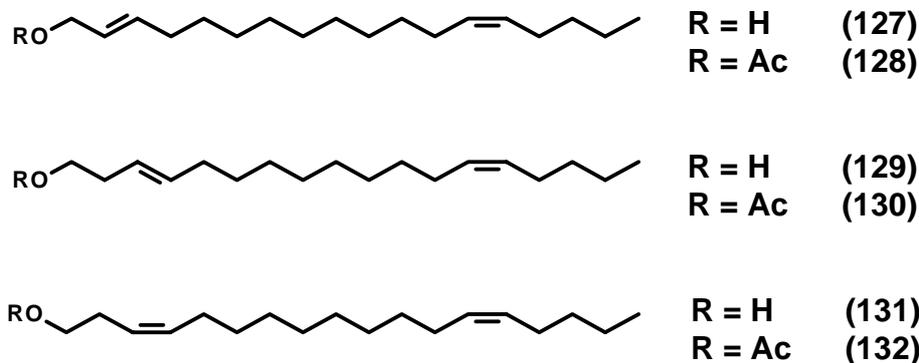
Wie man aus der Bildung der elektroantennographisch aktiven Verbindungen E und F in Abb. 47 ersehen kann, verliefen allerdings auch unter den gaschromatographischen Bedingungen in Kanada die Untersuchungen nicht vollständig umlagerungsfrei.

### 3.6. *Sesia apiformis*

Der Hornissenschwärmer *Sesia apiformis* gehört zur Familie der *Sesiidae* (Glasflügler). Seinen Namen verdankt er seiner typischen, schwarz-gelben Wespenfärbung, die das ansonsten wehrlose Insekt zum Schutz vor Freißfeinden einsetzt (Mimikry).

Ebenso wie die Familie der Geometriden ist auch die Familie der Sesiiden bezüglich der Sexualpheromone gut untersucht; die Anzahl der dabei bislang identifizierten Strukturen ist jedoch sehr gering. Für alle Glasflügler-Arten wurden immer wieder Einzelkomponenten bzw. definierte Mischungen von Verbindungen aus den in Abb. 66 gezeigten sechs Komponenten gefunden:

**Abbildung 66:** Bekannte Sesiidenpheromon-Strukturen

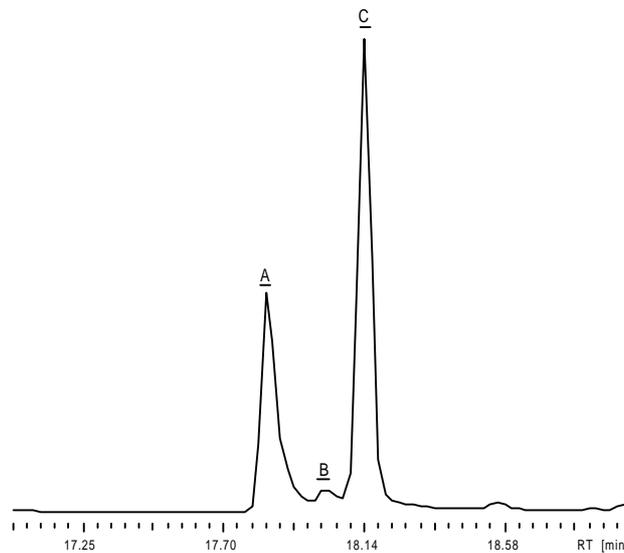


Beispielsweise hat auf Männchen von *Synanthedon caucasicum* ein 9:1-Gemisch aus (130):(132) die größte Attraktivität<sup>[83]</sup>, für *Bembecia scopigera* ein 9:1-Gemisch aus (132):(127)<sup>[83]</sup>, für *Synanthedon tipuliformis* (128)<sup>[84]</sup>, bzw. Gemische von (128) mit (130)/(132) oder (13Z)-Octadecenylacetat<sup>[85]</sup>, für *Bembecia puella* ein 9:1-Gemisch aus (132):(131)<sup>[83]</sup>, für *Synasphacia triannuliformis* ein 9:1-Gemisch aus (131):(129)<sup>[83]</sup>. Alle dieser o.g. Lepidopteren gehören zur Familie der Sesiiden.

Auch von *Sesia apiformis* konnte bereits (3Z,13Z)-Octadeca-3,13-dien-1-ol (131) als Bestandteil des Pheromonbouquets nachgewiesen werden<sup>[86]</sup>. Diese Substanz allein zeigt allerdings keine attraktive Wirkung in Feldtests.

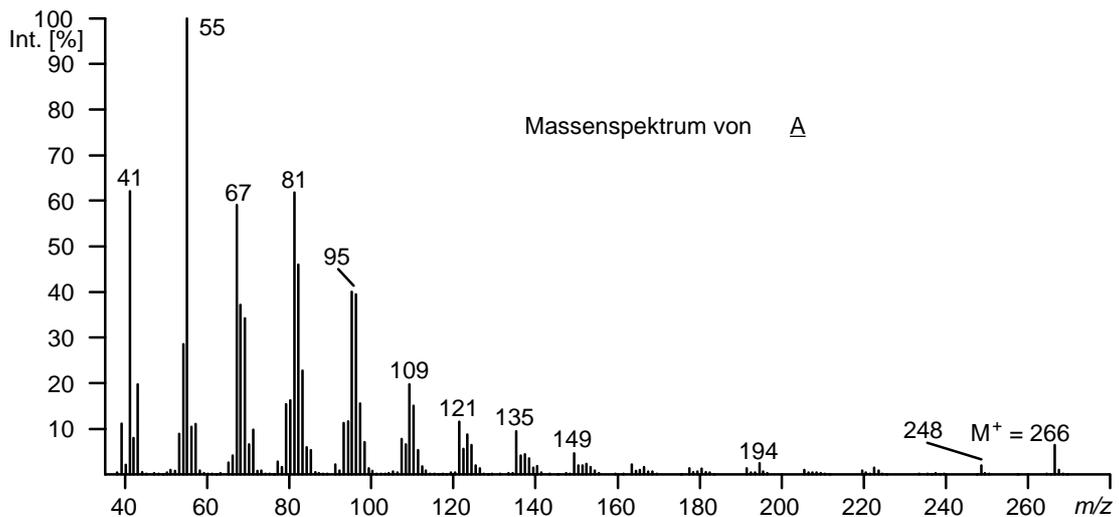
Aus Pentanextrakten der Abdominaldrüsen von *Sesia apiformis* Weibchen konnten im Rahmen der vorliegenden Arbeit drei gaschromatographisch kurz hintereinander eluierende Substanzen A, B und C isoliert werden (Abb. 67), die elektroantennographisch an männlichen Antennen aktiv waren.

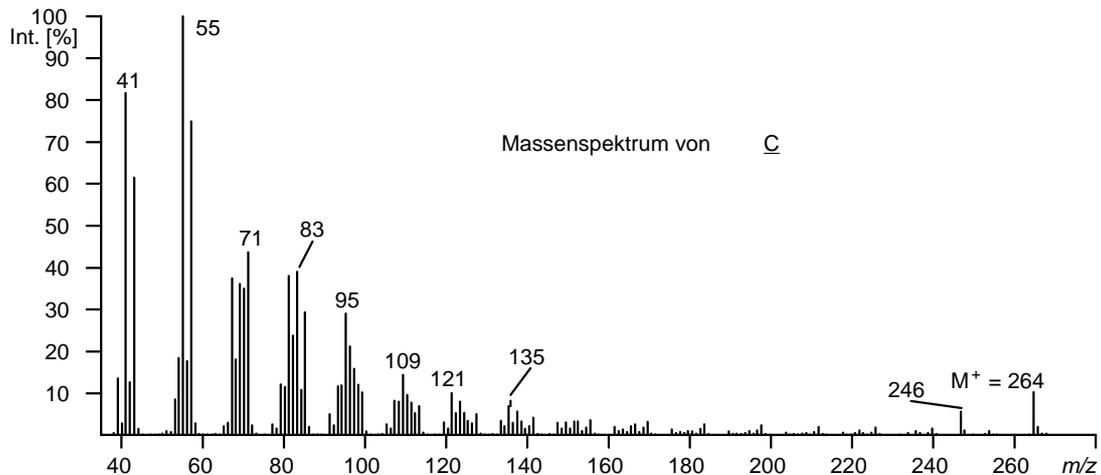
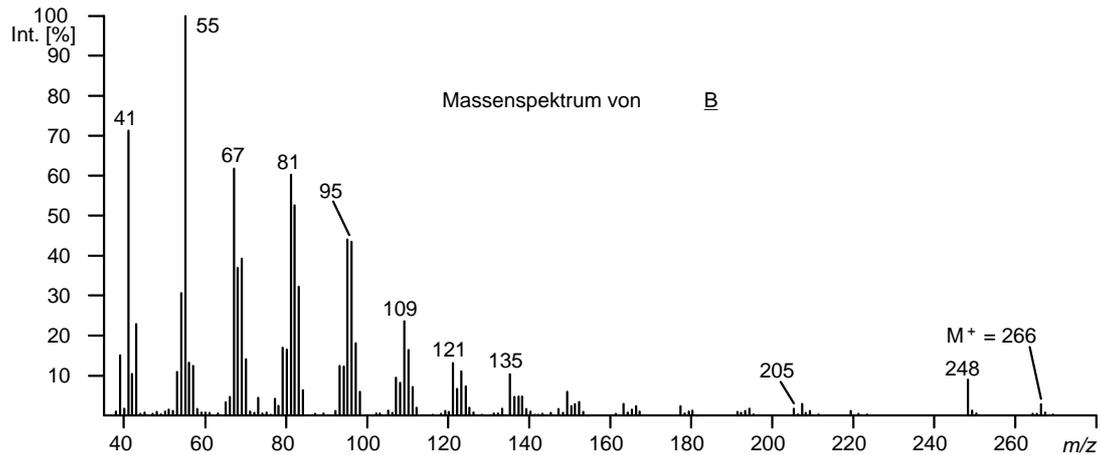
**Abbildung 67:** FID-Gaschromatogramm der elektroantennographisch aktiven Substanzen aus Abdominalextrakten von *Sesia apiformis* Weibchen



Die Massenspektren der drei Substanzen (Abbildung 68) zeigten Molekularionen von  $M^+ = 266$  für die beiden zuerst eluierenden und  $M^+ = 264$  für die zuletzt eluierende Verbindung. Für die Verbindungen mit dem Molekulargewicht von 266 (A und B) waren in Übereinstimmung mit den bereits vorausgegangenen Untersuchungen <sup>[86]</sup> Octadecadienole (**(127)**, **(129)** oder **(131)**) sinnvolle Strukturvorschläge, bei Substanz C mußte es sich auf jeden Fall um eine als Inhaltsstoff von Sesiiden noch nicht identifizierte Verbindung handeln. Die um zwei Wasserstoffatome geringere Masse legte für C die Struktur eines Octadeceninols, eines Octadecatrienols oder eines Octadecadienals nahe.

**Abbildung 68:** Massenspektren der elektroantennographisch aktiven Verbindungen A, B und C aus *Sesia apiformis*





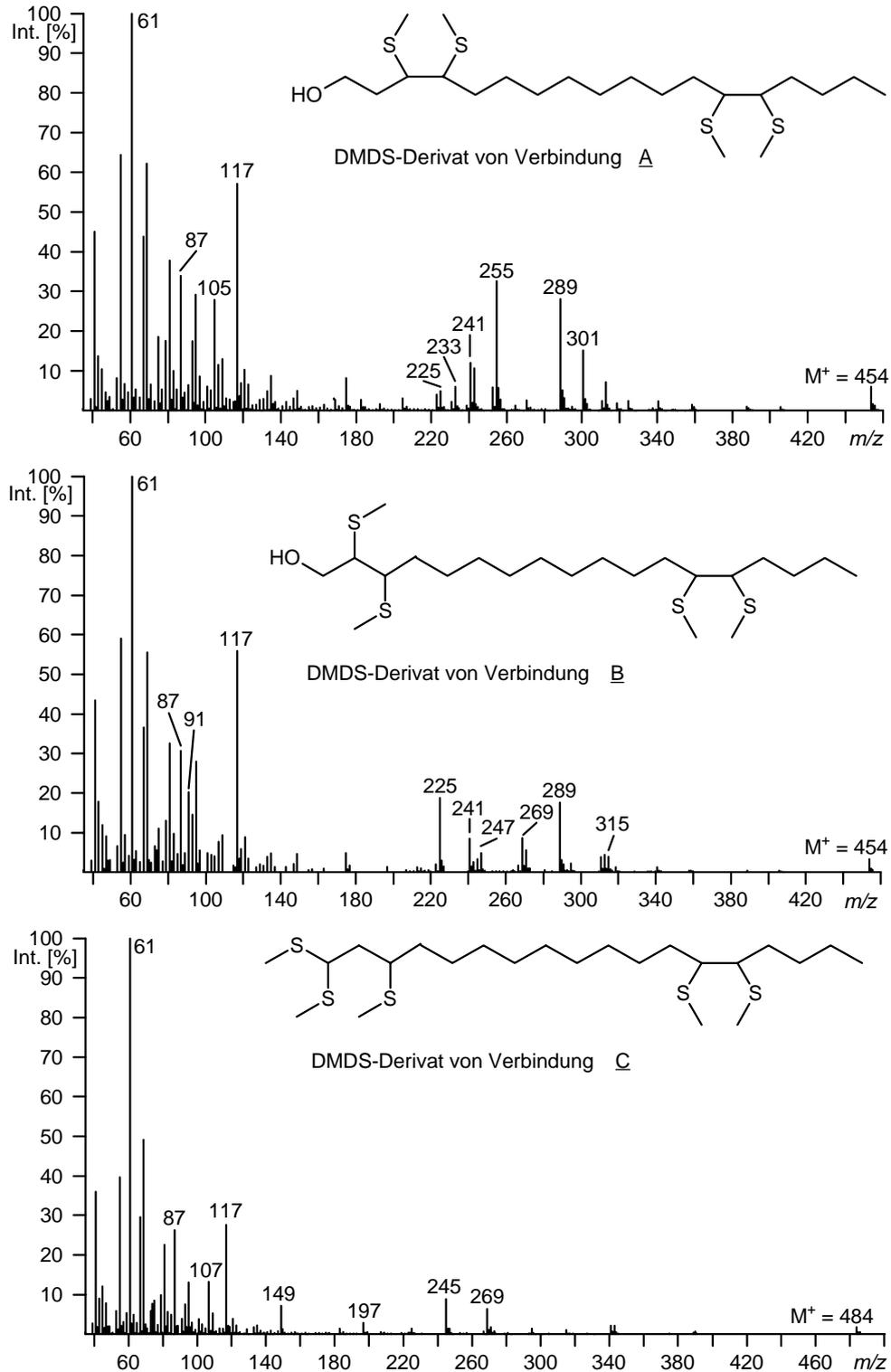
Das Massenspektrum von *(3E,13Z)*-Octadeca-3,13-dien-1-ol (**129**) ist beschrieben<sup>[87]</sup> und sehr ähnlich wie das der zuerst eluierenden Verbindung. Vermutlich handelte es sich bei A also um das bereits aus *Sesia apiformis* identifizierte *(3Z,13Z)*-Octadeca-3,13-dien-1-ol (**131**)<sup>[86]</sup>. Der wesentliche Unterschied der Massenspektren von A und B besteht in der Intensität des Signals bei  $m/z = 248 = [M-18]^+ = [M-H_2O]^+$ . Die wesentlich günstigere Abspaltung von Wasser aus der Verbindung B ließe sich erklären, wenn es sich bei B um ein *(2,x)*-Alkadien-1-ol, beispielsweise (**127**) handelte: Hier wäre die Dehydratisierung unter massenspektroskopischen Bedingungen durch die allylständige Doppelbindung gegenüber A wesentlich erleichtert.

Um weitere Informationen über die Struktur der Verbindung C zu gewinnen, wurde der Abdominaldrüsenextrakt mit Dimethyldisulfid (DMDS) derivatisiert<sup>[22]</sup>. Für den Fall, daß es sich bei C um ein Octadecenin-1-ol handelte, mußte im Gegensatz zum *(3Z,13Z)*-Octadeca-3,13-dien-1-ol (**131**) die Addition von höchstens einem Äquivalent DMDS  $[M+94]^+$  erwartet werden. Von einem Octadecadienal konnte man die Addition von bis zu zwei DMDS-Äquivalenten erwarten, und ein Octadecatrienol, bei dem wahrscheinlich mindestens zwei der Doppelbindungen durch weniger als drei Methylengruppen voneinander getrennt wären, hätte nach DMDS-Derivatisierung ein Molekularion von maximal  $M^+ = 484 = [M+94+94+32]^+$  aufweisen können, was durch Addition von 3 Äquivalenten DMDS und Cyclisierung unter Abspaltung von einem Äquivalent Dimethylsulfid zustandekäme<sup>[88]</sup>.

Gleichzeitig sollte die Derivatisierung die für B vermutete Struktur eines *(2E,13Z)*-Octadeca-2,13-dien-1-ols (**127**) bestätigen.

Tatsächlich konnten massenspektroskopisch drei Dimethyldisulfidaddukte identifiziert werden, die aus den Verbindungen A, B und C hervorgegangen sein mußten. Abbildung 69 zeigt die Massenspektren dieser drei Addukte:

**Abbildung 69:** Massenspektren der DMDS-Derivate der Verbindungen A, B und C

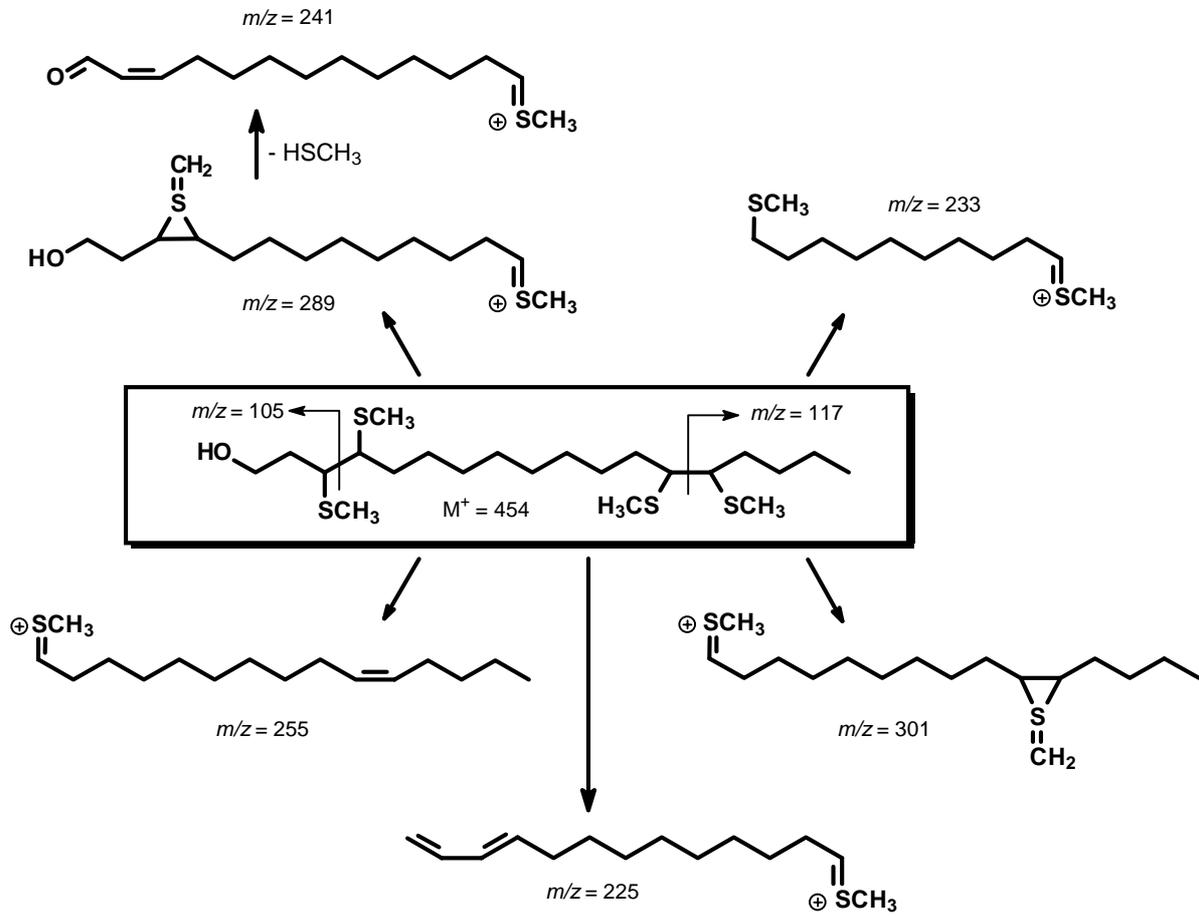


Die Massenspektren der DMDS-Addukte von A und B zeigen beide Molekularionen von  $M^+ = [266+188]^+ = 454$ , was der Addition von zwei Molekülen Dimethyldisulfid entspricht und für zweifach ungesättigte Verbindungen mit isolierten Doppelbindun-

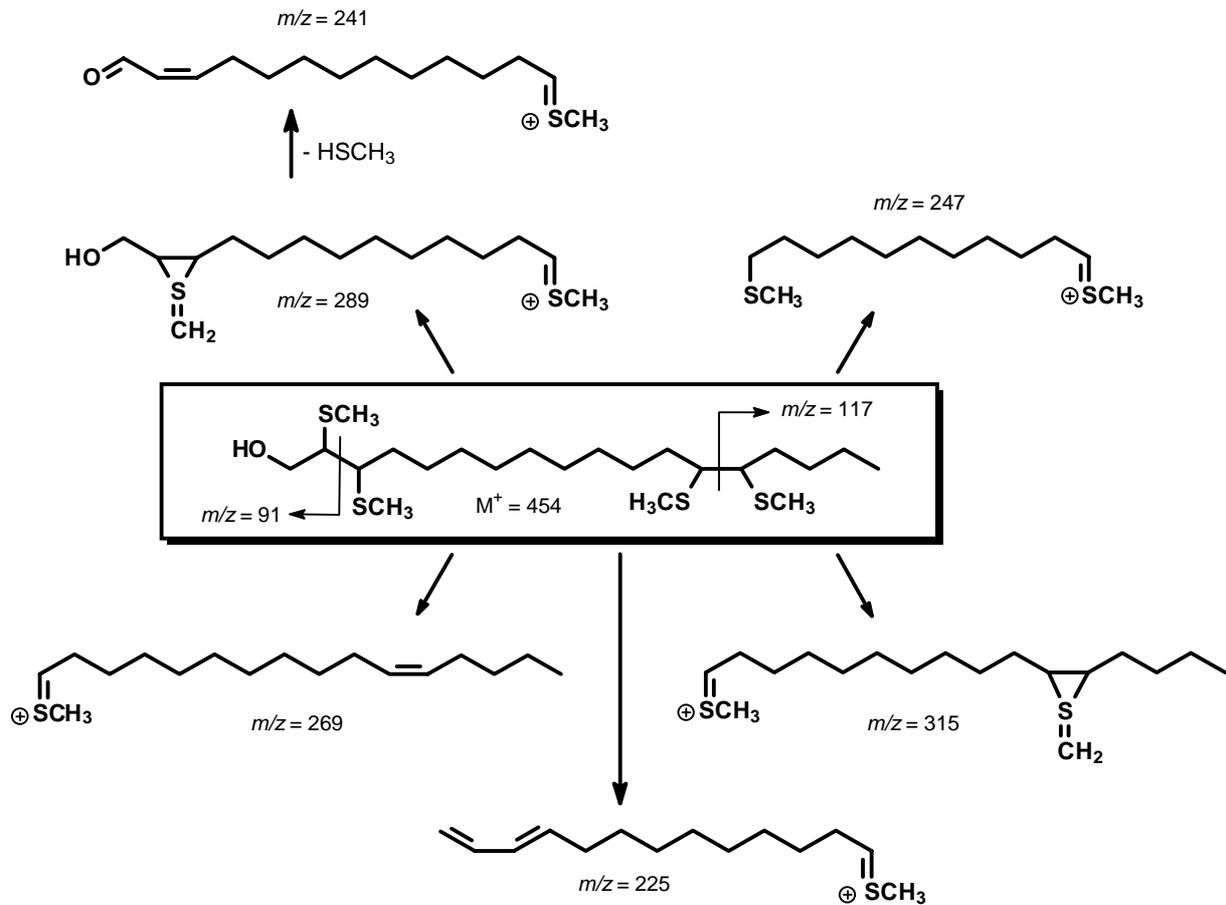
gen zu erwarten war. Ferner besitzen beide Massenspektren gemeinsame Schlüsselfragmentationen  $m/z = 117 = [\text{H}_3\text{CS}=\text{CH}-\text{C}_4\text{H}_9]^+$ ,  $m/z = 289 = [\text{M}-117-48]^+$  und  $m/z = 241 = [\text{M}-117-48-48]^+$ , die anzeigen, daß es sich bei beiden Verbindungen um  $\Delta^{13}$ -Octadecadienole handelt. Aus den Unterschieden in der Fragmentierung beider Verbindungen läßt sich jeweils die Position der zweiten Doppelbindung ableiten. Im DMDS-Derivat des (3Z,13Z)-Octadeca-3,13-dien-1-ols (**131**)<sup>[88]</sup> fallen die Fragmente  $m/z = 105 = [\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{S}-\text{CH}_3]^+$ ,  $m/z = 233 = [\text{H}_3\text{CS}-(\text{CH}_2)_9-\text{CH}=\text{S}-\text{CH}_3]^+$ ,  $m/z = 255 = [\text{H}_3\text{C}-\text{S}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_8-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_4\text{H}_9]^+$  und  $m/z = 301 = [\text{M}-105-48]^+$  auf, die im DMDS-Derivat von **B** wesentlich weniger intensive Signale liefern. Diese Fragmente lassen sich nur sinnvoll unter Zugrundelegung der Struktur eines (3,4,13,14)-Tetrakis-methylthiooctadecan-1-ols interpretieren, dem DMDS-Derivat eines Octadeca-3,13-dien-1-ols. Die für das DMDS-Derivat von **A** charakteristischen Fragmentationen (s.o.) sind im DMDS-Derivat von **B** um 14 Masseneinheiten (d.h., um eine Methylengruppe) verschoben. Statt  $m/z = 105, 233, 255$  und  $301$  treten hier auf:  $m/z = 91 = [\text{HOCH}_2\text{CH}=\text{S}-\text{CH}_3]^+$ ,  $m/z = 247 = [\text{H}_3\text{CS}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{CH}=\text{S}-\text{CH}_3]^+$ ,  $m/z = 269 = [\text{H}_3\text{C}-\text{S}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_9-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_4\text{H}_9]^+$  und  $m/z = 315 = [\text{M}-91-48]^+$ , was die bereits oben postulierte Struktur eines Octadeca-2,13-dien-1-ols bestätigt. In dem drastischen Intensitätsunterschied des beiden DMDS-Derivaten gemeinsamen Fragments  $m/z = 225 = [\text{M}-117-94-18]^+$  bzw.  $[\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_8-\text{CH}=\text{S}-\text{CH}_3]^+$  spiegelt sich die oben bereits für die Massenspektren der Naturstoffe auffällige, leichtere massenspektrometrische Dehydratisierbarkeit des Allylalkohols gegenüber dem Homoallylalkohol wieder.

Das Massenspektrum des DMDS-Derivates von **C** lieferte einen im ersten Moment erstaunlichen Befund: Dieses Derivat wies ein Molekularion von  $\text{M}^+ = 484$   $[\text{M}+220]^+$  auf. Ein Octadecenin-1-ol schied damit als Strukturvorschlag für **C** aus (s.o.). Ein Octadecadienal dürfte infolge der Derivatisierung höchstens zwei Moleküle Dimethyldisulfid addieren  $[\text{M}+188]^+$ , und für ein Octadecatrienol wäre es ungewöhnlich, daß durch die Derivatisierung nicht mehrere, gaschromatographisch gut trennbare Stereoisomere entstehen, was bei der Ringbildung zu mehrfach substituierten Tetrahydrothiopyranen bzw. -thiofuranen<sup>[88]</sup> fast immer der Fall ist. Es gelang allerdings aufgrund des Massenspektrums, das Derivat als 1,1,3,13,14-Pentakis-methylthiooctadecan zu identifizieren: In diesem Fall sind die Schlüsselfragmentationen  $m/z = 107 = [\text{H}_3\text{C}-\text{S}-\text{CH}=\text{S}-\text{CH}_3]^+$ ,  $m/z = 117 = [\text{H}_3\text{CS}=\text{CH}-\text{C}_4\text{H}_9]^+$ ,  $m/z = 269 = [\text{H}_3\text{C}-\text{S}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_9-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_4\text{H}_9]^+$ ,  $m/z = 245 = [\text{H}_2\text{C}=\text{S}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_9-\text{CH}=\text{S}-\text{CH}_3]^+$ ,  $m/z = 197 = [245-48]^+$  und  $m/z = 149 = [197-48]^+$ . Bei dem Naturstoff **C** mußte es sich also um ein 2,13-Octadecadienal handeln. Die Abbildungen 70, 71 und 72 zeigen noch einmal graphisch die Schlüsselfragmentierungen der DMDS-Derivate der Octadecadienylverbindungen **A**, **B** und **C** aus *Sesia apiformis*.

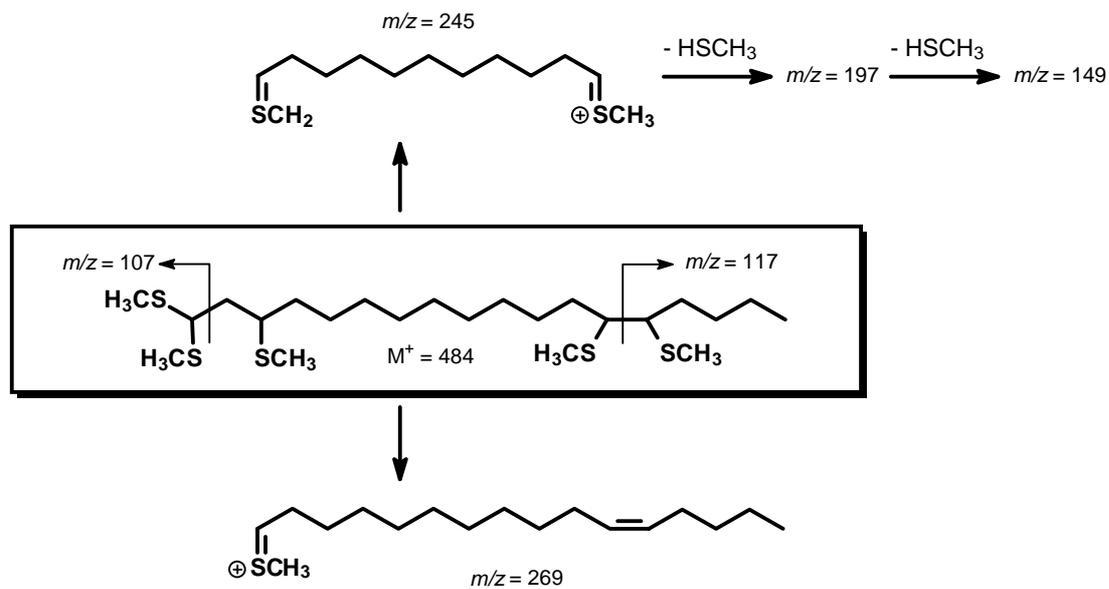
**Abbildung 70:** Schlüsselfragmentierungen von (3,4,13,14)-Tetrakis-methylthiooctadecan-1-ol<sup>[88]</sup>



**Abbildung 71:** Schlüsselfragmentierungen von (2,3,13,14)-Tetrakis-methylthiooctadecan-1-ol

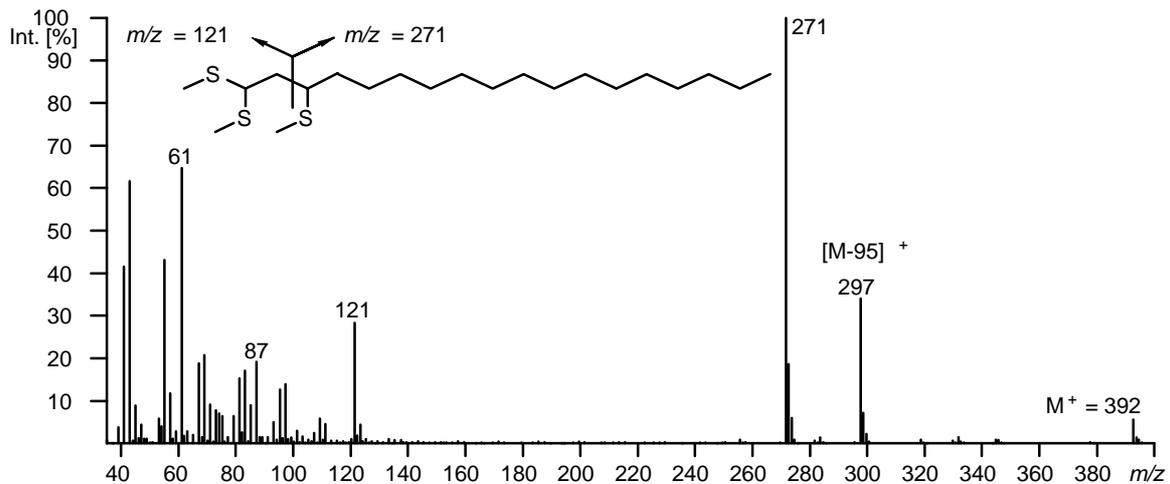


**Abbildung 72:** Schlüsselfragmentierungen von (1,1,3,13,14)-Pentakis-methylthiooctadecan



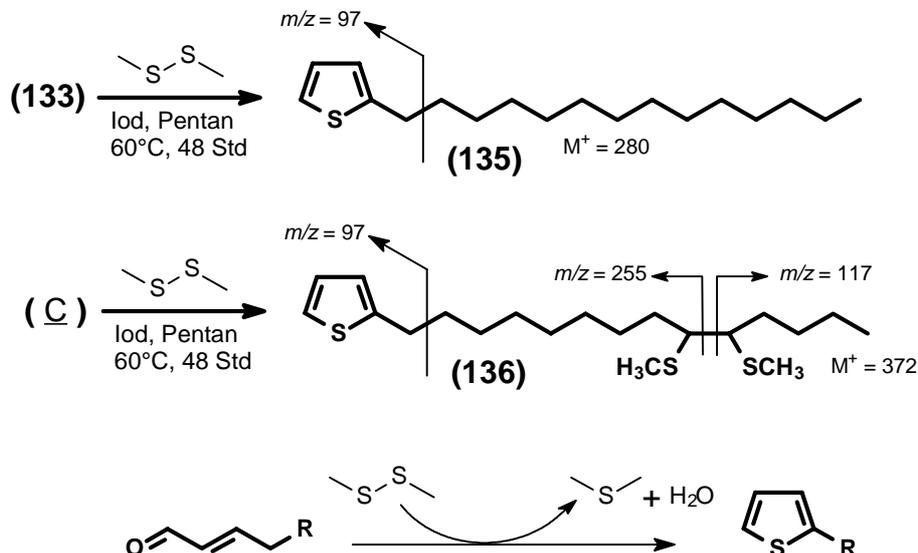
DMDS-Derivate von 2-Alkenalen sind bisher in der Literatur nicht beschrieben. Das identifizierte Derivat des 2,13-Octadecadienals stellte insofern ein überraschendes Ergebnis dar, als eine Reaktion an der Enal-Gruppe unwahrscheinlich schien. Um die Reproduzierbarkeit dieses Ergebnisses zu überprüfen, wurde synthetisches (2*E*)-Octadecenal (**133**) auf dieselbe Weise mit Dimethyldisulfid derivatisiert. Tatsächlich konnte analog zur Derivatisierung des doppelt ungesättigten Aldehydes aus *Sesia apiformis* 1,1,3-Tris-methylthiooctadecan (**134**) als Hauptprodukt erhalten werden. Abbildung 73 zeigt das Massenspektrum von (**134**).

**Abbildung 73:** Massenspektrum von 1,1,3-Tris-methylthiooctadecan (**134**)

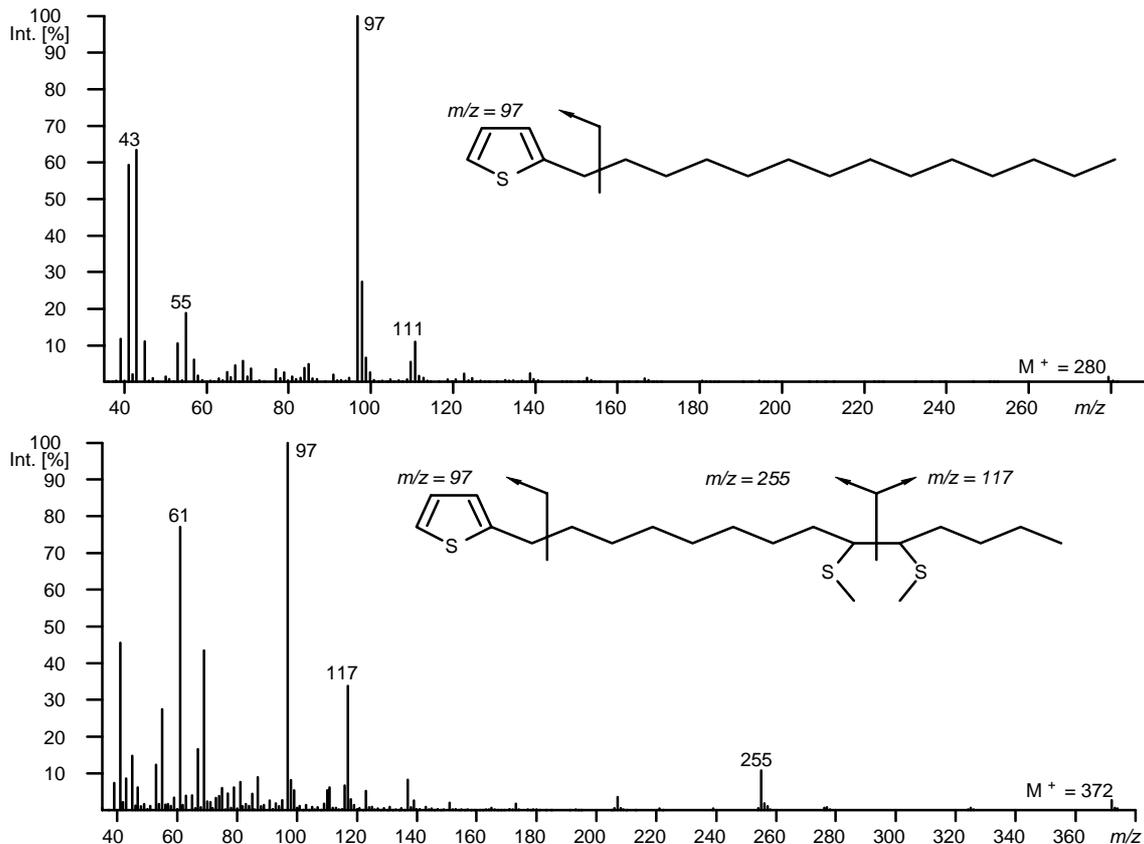


Daneben trat als weiteres Derivat 2-Tetradecylthiophen (**135**) auf. Bei erneuter Untersuchung des derivatisierten Naturextraktes von *Sesia apiformis* konnte ebenfalls 2-(9,10-Bis-methylthiotetradecyl)-thiophen (**136**) identifiziert werden (Abbildung 74). Abbildung 75 zeigt die zugehörigen Massenspektren.

**Abbildung 74:** Thiophenbildung der 2-Alkenale und mögliche Bruttoreaktion

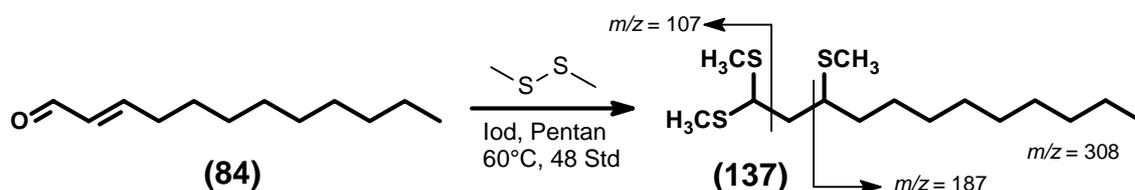


**Abbildung 75:** Massenspektren von 2-Tetradecylthiophen (**135**) und 2-(9,10-Bis-methylthiotetradecyl)-thiophen (**136**)



Mit der Synthese und Derivatisierung von (*2E*)-Octadecenal (**133**) zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit derartiger Derivate von 2-Alkenalen wurde bereits eine Vereinfachung durch Verzicht auf die  $\Delta^{13}$ -Doppelbindung gegenüber dem Dienal **C** aus *Sesia apiformis* vorgenommen. Da aber ein weiterer Strukturbeweis für die Struktur der 1,1,3-Tris-methylthioalkane notwendig schien, wurde in größerer Menge (*2E*)-Dodecenal (**84**) mit Dimethyldisulfid umgesetzt. Durch Verzicht auf weitere sechs Methylengruppen gegenüber (**133**) sollte eine  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopisch leicht charakterisierbare Probe erhalten werden. Tatsächlich konnte das Derivat auf diese Weise eindeutig als 1,1,3-Tris-methylthiododecan (**137**) (Abb.76) in Übereinstimmung mit Literaturdaten ähnlicher Verbindungen<sup>[89]</sup> identifiziert werden. Bei dieser Derivatisierung entstand ebenfalls parallel das entsprechende Thiophenderivat (2-Octylthiophen).

**Abbildung 76:** Derivatisierung von (*2E*)-Dodecenal (**84**)



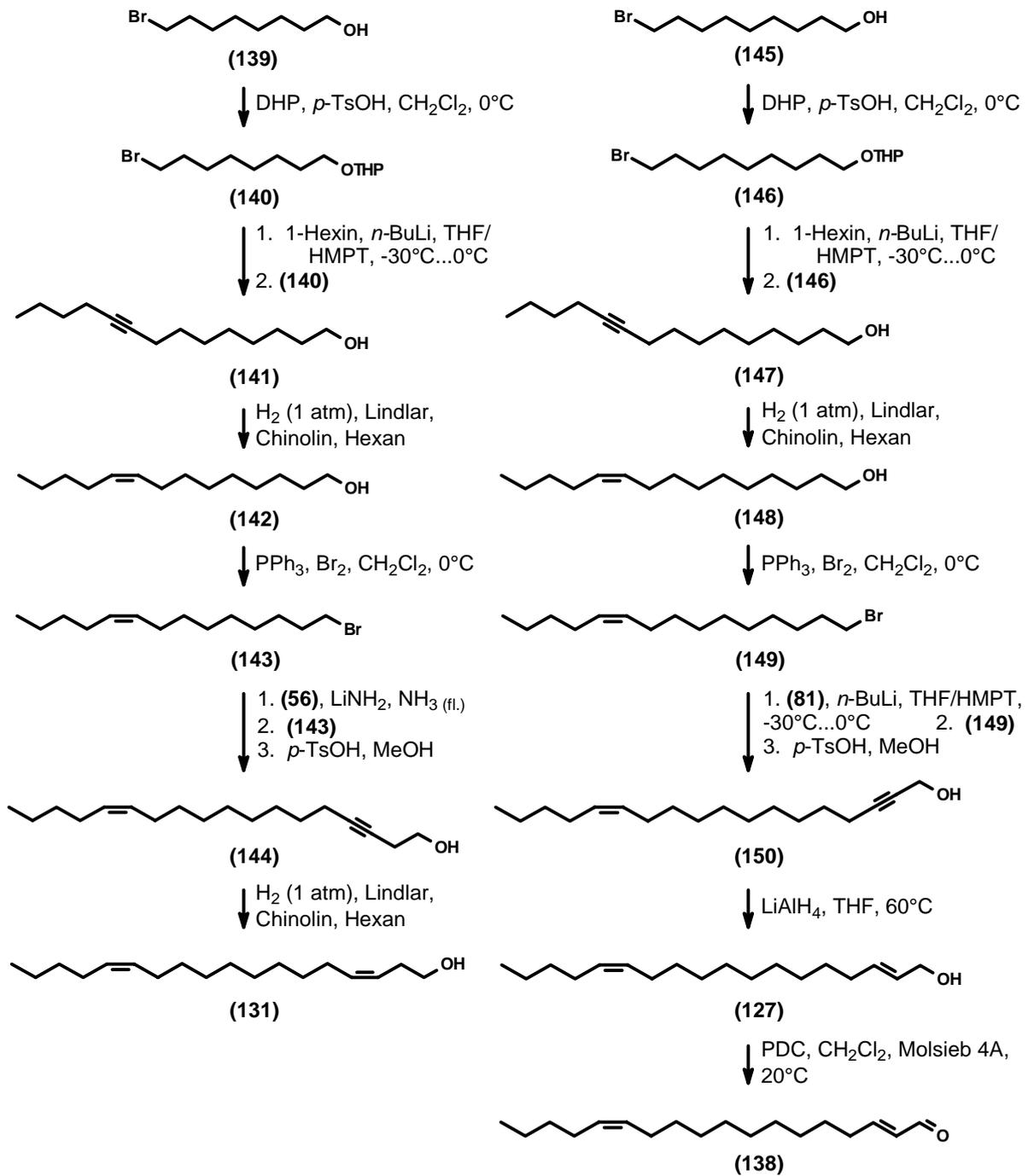
Für die Bildung von **(137)** aus **(84)** ist es schwieriger, eine Bruttoreaktion aufzustellen als beispielsweise für die Bildung von **(135)** aus **(133)** (Abb. 74). Insbesondere stellt sich hier die Frage nach dem Ursprung des zweiten Wasserstoffatoms der Methylengruppe an 2-C. Eine mögliche Erklärung bestünde in der Verunreinigung von käuflichem Dimethyldisulfid (ALDRICH) durch Methanthiol. Dieses könnte aus der Carbonylgruppe des Enals ein Thioacetal bilden und ein drittes Molekül Methanthiol würde sich dann regioselektiv an die zwischen 2-C und 3-C verbleibende Doppelbindung addieren. Um diese Frage zu klären, wurde eine konzentrierte NMR-Probe (50 mg) von Dimethyldisulfid relativ lange vermessen. Dabei hätte eine Verunreinigung mit Methanthiol durch abweichende Signalverschiebungen sowohl im  $^1\text{H}$ - als auch im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum sichtbar werden müssen. Es zeigte sich aber, daß das käufliche Dimethyldisulfid chemisch sehr rein war. Dieses Ergebnis wird gestützt durch die Tatsache, daß bei der Derivatisierung des Naturproduktes eine Addition von Methanthiol anstelle von Dimethyldisulfid an die Doppelbindung zwischen 13-C und 14-C nicht einmal in Spuren zu beobachten war. Die Frage nach dem Ursprung des Reduktionsmittels, das zur Erzeugung der 1,1,3-Tris-methylthio-Derivate aus 2-Alkenalen notwendig ist, bleibt also ungeklärt.

Die Identifizierung der unbekanntenen Komponente C aus dem Abdominaldrüsenextrakt der *Sesia apiformis* Weibchen als 2,13-Octadecadienal über dessen DMDS-Derivat (s.o.) erlaubte den Vergleich mit den massenspektroskopischen Daten einer bereits bekannten Verbindung: (2*E*,13*Z*)-Octadecadienal (**138**) wurde 1985 als Komponente des Sexualpheromons der Kleidermotte *Tineola bisselliella* (Lepidoptera: *Tineidae*) identifiziert<sup>[90]</sup>. Das publizierte Massenspektrum dieser Verbindung<sup>[90]</sup> stimmte sehr gut mit dem Massenspektrum der unbekanntenen Substanz C aus *Sesia apiformis* überein.

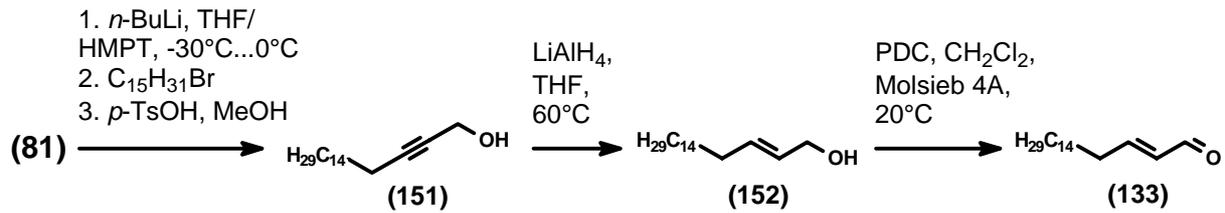
Als nächste Schritte wurden die Synthesen von (3*Z*,13*Z*)-Octadeca-3,13-dien-1-ol (**131**), (2*E*,13*Z*)-Octadeca-2,13-dien-1-ol (**127**) und (2*E*,13*Z*)-Octadecadienal (**138**) in Angriff genommen. Zwar war die Doppelbindungsisomerie von B an 2-C/3-C nicht bewiesen, aber da bis zu diesem Zeitpunkt keine verhaltensmodifizierende Wirksamkeit eines (2*Z*,13*Z*)-Octadecadien-1-ols bekannt war, wurde der Darstellung des *trans*-Isomeren (**127**) der Vorzug gegeben. Ein Vergleich der Retentionszeiten der synthetischen Verbindungen mit den Inhaltsstoffen von *Sesia apiformis* mußte in diesem Fall Aufschluß über die Richtigkeit der postulierten Stereochemie geben.

Es sind zahlreiche Synthesen der 2,13- und 3,13-Octadecadienole und -acetate beschrieben<sup>[83, 84, 91-98]</sup>. Den meisten Darstellungen ist gemeinsam, daß sie von einem bisfunktionalisierten Mittelstück der Zielverbindung ausgehen, dieses zuerst einseitig verlängern zu dem Kohlenwasserstoffrest, der später die  $\Delta$ 13-Doppelbindung der Zielverbindung enthält, und anschließend durch Umsetzung dieses Bausteins mit Propargylalkohol bzw. Butinol oder Lithiumacetylid/Ethylenoxid das an den gewünschten Positionen ungesättigte Grundgerüst des Octadecadienols erzeugen. (*E*)-Spezifische Reduktionen der Acetylene werden dabei mit Lithiumaluminiumhydrid in Ether bzw. Natrium in Ammoniak erzielt, (*Z*)-spezifische Reduktionen mit P2-Nickel, Lindlar-Katalysator, 9-BBN, Disiamylboran oder Addition eines Organocuprats. Das in der vorliegenden Arbeit angewandte Darstellungsverfahren (Abbildung 77) folgt eng den Literaturvorschriften<sup>[97, 98]</sup>.

**Abbildung 77:** Darstellung von (3*Z*,13*Z*)-Octadecadien-1-ol (**131**), (2*E*,13*Z*)-Octadecadien-1-ol (**127**) und (2*E*,13*Z*)-Octadecadienal (**138**)



Die Synthese von (2*E*)-Octadecenal (**133**) folgt demselben Prinzip (Abbildung 78):

**Abbildung 78:** Darstellung von (2*E*)-Octadecenal (**133**)

Die synthetischen Verbindungen (**138**), (**131**) und (**127**), die in *Sesia apiformis* im Mengenverhältnis von ca. 150:100:1 vorliegen, wiesen mit den Naturstoffen identische gaschromatographische Retentionszeiten und Massenspektren auf. Auf eine Darstellung von (2*Z*,13*Z*)-Octadecadien-1-ol aus (**148**) wurde aus diesem Grund verzichtet. Die identifizierten Substanzen wurden anschließend vom 23. Juli bis 1. August 1996 in Dänemark und vom 29. Juli bis 15. August 1996 in Litauen auf ihre verhaltensmodifizierende Wirksamkeit in Feldtests getestet (Tabelle 9).

**Tabelle 9:** Fangergebnisse im Jahr 1996 für *Sesia apiformis* Männchen mit Gemischen aus (**138**), (**131**) und (**127**)

Verbindung [µg]			Anzahl gefangener Männchen pro Falle	
(2 <i>E</i> ,13 <i>Z</i> )-C <sub>18</sub> -al ( <b>138</b> )	(3 <i>Z</i> ,13 <i>Z</i> )-C <sub>18</sub> -ol ( <b>131</b> )	(2 <i>E</i> ,13 <i>Z</i> )-C <sub>18</sub> -ol ( <b>127</b> )	Dänemark	Litauen
300	200	2	19	24
300	200	0	17	17
300	0	2	0	0
300	0	0	0	0
0	200	2	0	0
0	200	0	0	0
0	0	2	0	0
0	0	0	0	0

Aus der Tabelle kann man entnehmen, daß ein Gemisch von (3*Z*,13*Z*)-Octadecadien-1-ol (**131**) und (2*E*,13*Z*)-Octadecadienal (**138**) nötig ist, um eine attraktive Wirkung auf *Sesia apiformis* Männchen zu entfalten. Einzeln getestet sind beide Substanzen unattraktiv. Die Addition kleiner Mengen an (2*E*,13*Z*)-Octadecadien-1-ol (**127**) zu diesem binären Gemisch konnte dessen Attraktivität nicht wesentlich steigern.

In Wiederholungstests zwischen dem 16. Juni und 15. Juli 1997 konnten die obigen Ergebnisse bestätigt werden (Tabelle 10):

**Tabelle 10:** Fangergebnisse im Jahr 1997 für *Sesia apiformis* Männchen mit Gemischen aus **(138)**, **(131)** und **(127)**

Verbindung [µg]			Anzahl gefangener Männchen pro Falle Litauen
(2E,13Z)-C <sub>18</sub> -al <b>(138)</b>	(3Z,13Z)-C <sub>18</sub> -ol <b>(131)</b>	(2E,13Z)-C <sub>18</sub> -ol <b>(127)</b>	
300	0	-	0
300	30	-	26
300	90	-	38
300	200	-	42
300	300	-	28
90	300	-	3
30	300	-	0
0	300	-	0
300	200	0	47
300	200	2	61
300	200	20	38
300	200	200	25

Aus dieser Tabelle kann man entnehmen, daß diverse binäre Gemische aus **(138)** und **(131)** auf *Sesia apiformis* Männchen attraktiv wirken mit einem leichten Maximum bei dem natürlich vorliegenden Mengenverhältnis von ca. 3:2. Die Attraktivität dieses binären Gemisches kann noch einmal leicht durch Zusatz von 1% **(127)**, bezogen auf **(131)**, gesteigert werden, was etwa dem natürlichen Anteil an **(127)** in den Abdominaldrüsen der *Sesia apiformis* Weibchen entspricht (s.o.).

Jedoch wird das binäre Gemisch bei Zufügen größerer Mengen an (2E,13Z)-Octadecadien-1-ol **(127)** merklich unattraktiver.

Durch die Identifizierung des bisher nur aus der Kleidermotte *Tineola bisselliella* bekannten (2E,13Z)-Octadecadienals **(138)** als Sexualpheromonkomponente von *Sesia apiformis* erhält die bereits zuvor aufgrund diverser gemeinsam genutzter Substanzen <sup>[83]</sup> dokumentierte, „chemische Verwandtschaft“ der Sesiidae und Tineidae einen weiteren Beleg.

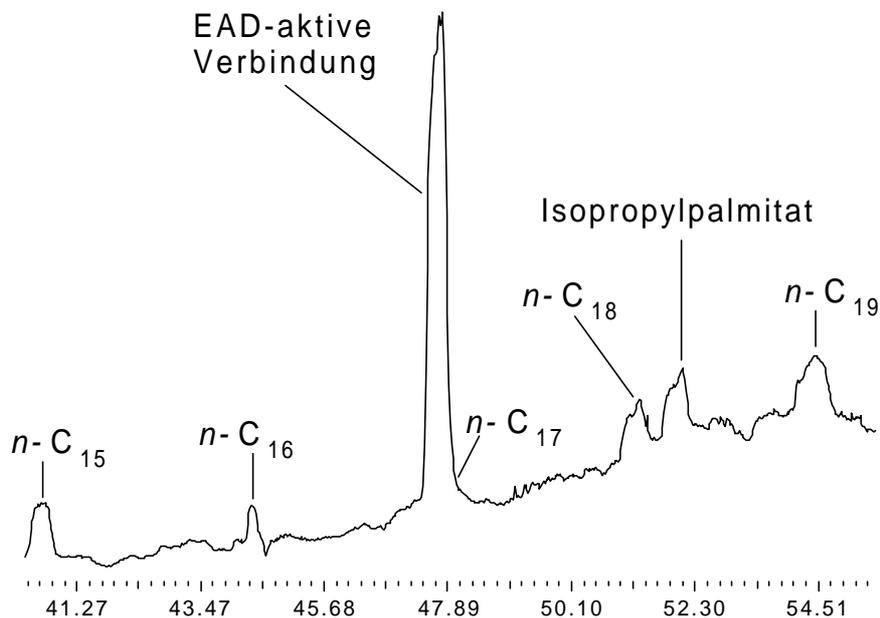
### 3.7. *Theresimima ampellophaga*

Die Motte *Theresimima ampellophaga* (Lepidoptera: Zygaenidae) tritt verstärkt in Süd- und Südosteuropa auf, wo die Raupen in bestimmten Jahren regional größere Schäden im Weinanbau durch Fraß an den Weinknospen verursachen.

Zur Gewinnung von *T. ampellophaga* Extrakten wurden jeweils 20 Weibchen aus Laborzuchten im Stadium des „Callings“, d.h., einer auf die Anlockung von Männchen ausgerichteten Zeitphase, eingefroren und anschließend die Duftdrüsen aus den betreffenden Abdominalsegmenten seziiert und mit insgesamt 500 µl Hexan extrahiert. Die Extrakte wurden auf 100 µl (für GC-EAD) bzw. 1-5 µl (für GC-MS und chemische Derivatisierung) eingengt.

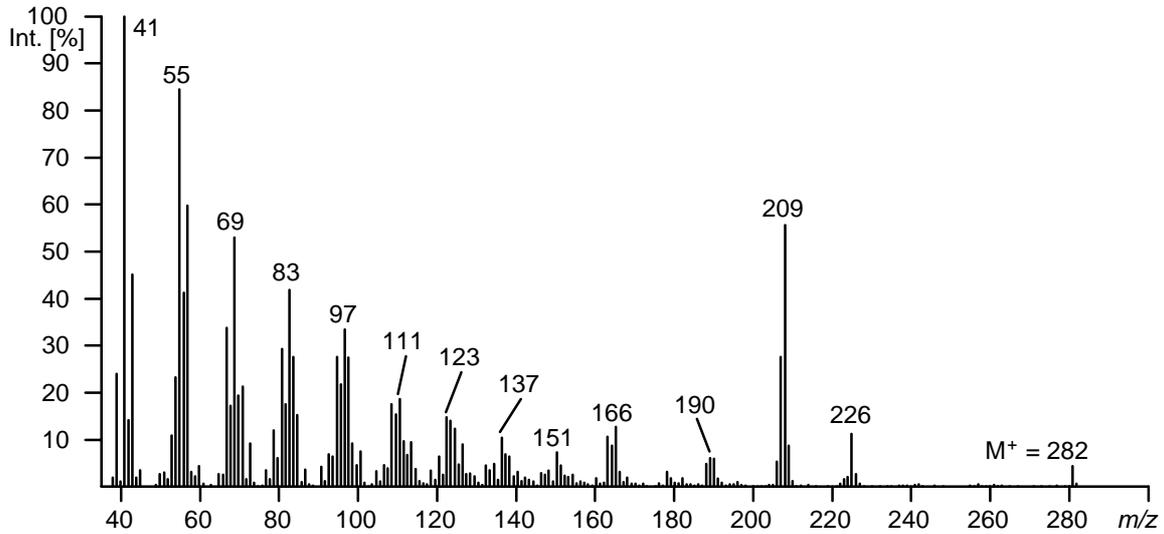
Die GC-EAD-Analyse (HP-1, 50 m x 0.32 mm ID, 40°C für eine Minute, danach mit einer Rate von 5°C/min bis 100°C, anschließend mit 10°C/min bis 200°C; on-column-Injektion; Wasserstoff als Trägergas) von einem Mikroliter Extrakt lieferte eine auf männlichen Antennen aktive Substanz, die zwischen 17 und 18 Minuten eluierte. Abbildung 79 zeigt den Ausschnitt des zugehörigen FID-Chromatogramms (DB5MS, 30 m x 0.25 mm ID, 50°C für drei Minuten, danach mit einer Rate von 5°C/min bis 300°C; on-column-Injektion; Helium als Trägergas).

**Abbildung 79:** FID-Chromatogramm eines Duftdrüsen-Extraktes von *Theresimima ampellophaga* Weibchen mit elektroantennographisch aktiver Verbindung



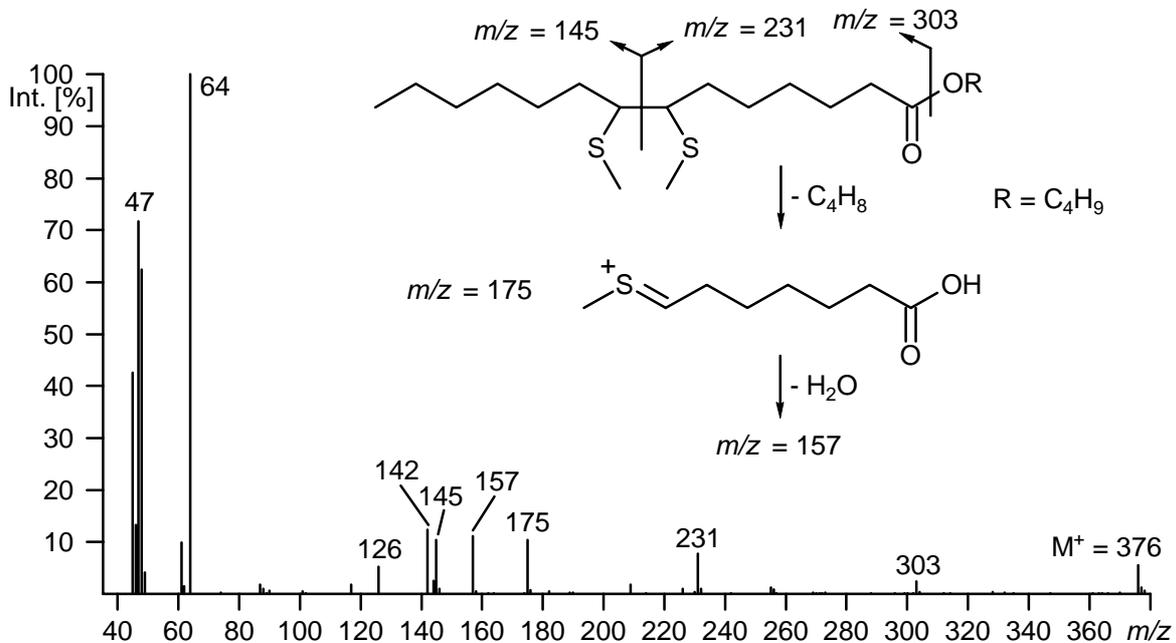
Das Massenspektrum der elektroantennographisch aktiven Verbindung (Abbildung 80) wies ein Molekularion von  $M^+ = 282$  auf und entsprach einer atomaren Zusammensetzung von  $C_{18}H_{34}O_2$  (hochaufgelöste MS). Dieses Massenspektrum deutete in Verbindung mit den schwersten intensiv auftretenden Fragmenten von  $m/z = 226 = [M-56]^+ = C_{13}H_{25}COOH^+$  und  $m/z = 209 = [M-73]^+ = C_{13}H_{25}CO^+$  auf das Vorliegen eines Butylesters einer Tetradecencarbonsäure hin.

**Abbildung 80:** Massenspektrum der elektroantennographisch aktiven Verbindung aus *Theresimima ampellophaga* Weibchen



Um die Position der Doppelbindung analytisch zu bestimmen, wurde ein Extrakt (s.o.) mit Dimethyldisulfid umgesetzt <sup>[22]</sup>. Wie erwartet, konnte im derivatisierten Extrakt ein Derivat mit einem Molekularion von  $m/z = 376 = [M+94]^+$  detektiert werden, dessen Fragmentierung die Identifizierung des Naturstoffes einen  $\Delta 7$ -Tetradecensäurebutylester ermöglichte (Abbildung 81).

**Abbildung 81:** Massenspektrum des DMDS-Derivates der elektroantennographisch aktiven Verbindung aus *Theresimima ampellophaga* Weibchen



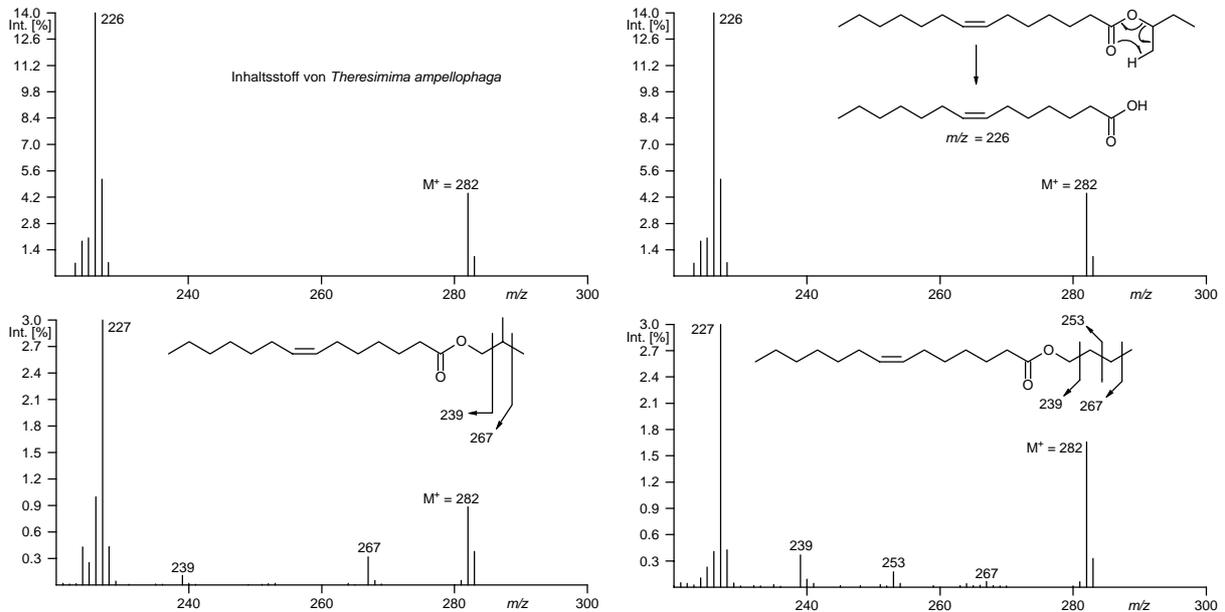
Als nächstes stellte sich die Frage nach der Struktur des Butylrestes: Es kamen sowohl *n*-Butylester als auch Isobutyl- und *sek*-Butylester in Frage. Die Intensität des McLafferty-Fragments  $m/z = 226$  im Massenspektrum des Naturstoffes (Abb. 80) legte die Struktur eines *sek*-Butylesters nahe, da in diesem durch das Vorliegen von

5 leicht übertragbaren Protonen im Alkanolrest in  $\gamma$ -Position zur Carbonylgruppe diese Fragmentierungsreaktion besonders begünstigt ist. In Isobutyl- bzw. *n*-Butylestern sollte das Signal bei  $m/z = 226$  von dem Signal bei  $m/z = 227 = [\text{H}_{25}\text{C}_{13}\text{C}(\text{OH})_2]^+$  bei weitem dominiert werden<sup>[99]</sup>.

Dennoch bot es sich wegen des geringen synthetischen Mehraufwands an, *n*-Butylester und Isobutylester ebenfalls darzustellen und durch Vergleich ihres Retentionsverhaltens und ihrer Massenspektren mit dem Naturstoff diese Verbindungen als mögliche Kandidaten für das *T. ampellophaga* Pheromon auszuschließen.

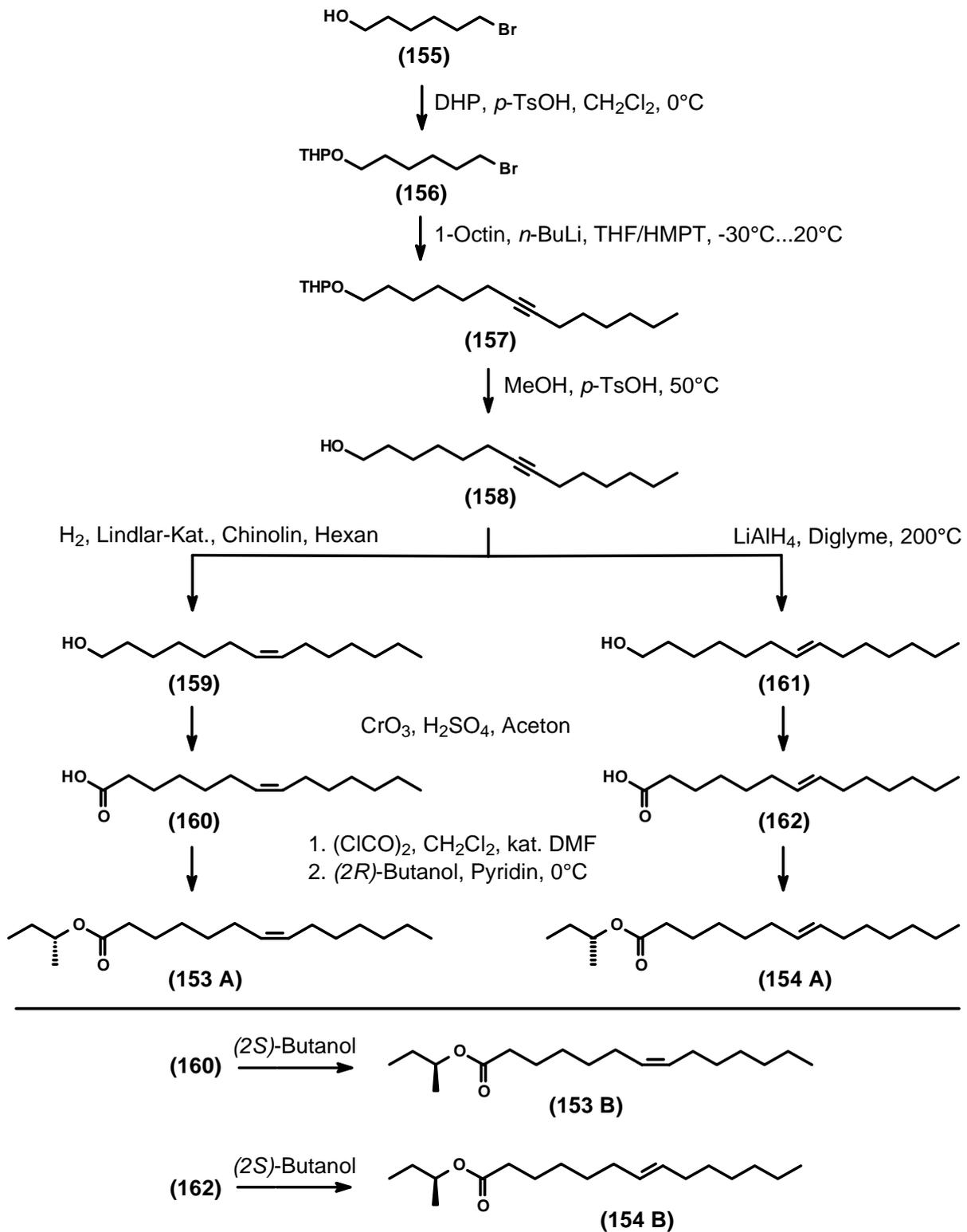
Dabei zeigten in Übereinstimmung mit den Literaturangaben<sup>[99]</sup> die Massenspektren der beiden Ester der primären Alkohole bei  $m/z = 227$  ein charakteristisches Signal für die protonierte Carbonsäure, während das Spektrum des *sek*-Butylesters ebenso wie der Naturstoff bei  $m/z = 226$  das Signal für die Carbonsäure aufwies (Abb. 82):

**Abbildung 82:** Ausschnitte aus den Massenspektren strukturisomerer (7*Z*)-Tetradecensäurebutylester



Die nächste Aufgabe bestand nun in der Darstellung von 1'-Methylpropyl-(7*Z*)-tetradecenoat und -(7*E*)-tetradecenoat und dem Vergleich der gaschromatographischen Retentionszeiten mit dem Naturprodukt. Da beide Verbindungen ein Stereozentrum besitzen, mußten jeweils die (1'*S*)-Methylpropylester und die (1'*R*)-Methylpropylester stereoselektiv dargestellt werden. Dies bedeutet jedoch gegenüber der Synthese der Racemate keinen zusätzlichen Aufwand, da (2*R*)-Butanol und (2*S*)-Butanol jeweils kommerziell erhältlich sind. Abbildung 83 zeigt den hierfür beschriebenen Darstellungsweg:

**Abbildung 83:** Darstellung von (1'*R*)-Methylpropyl-(7*Z*)-tetradecenoat (**153 A**), (1'*S*)-Methylpropyl-(7*Z*)-tetradecenoat (**153 B**), (1'*R*)-Methylpropyl-(7*E*)-tetradecenoat (**154 A**) und (1'*S*)-Methylpropyl-(7*E*)-tetradecenoat (**154 B**)

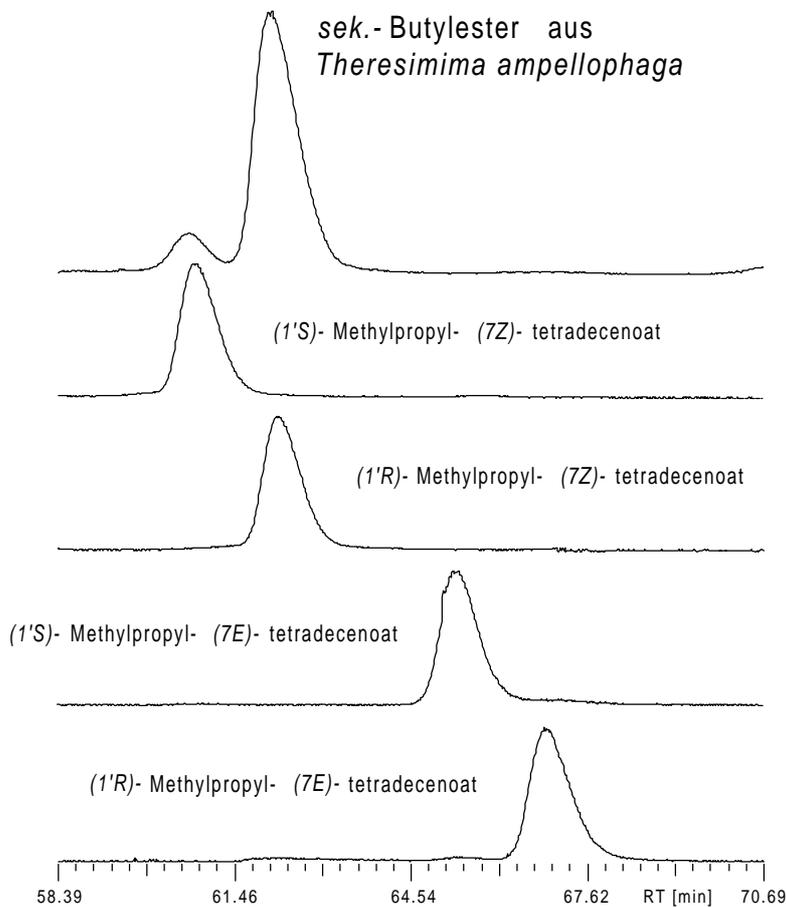


Auf analoge Weise wurden - wie oben bereits erwähnt - aus (7*Z*)-Tetradecensäure (**160**) durch Veresterung mit *n*-Butanol bzw. Isobutanol der *n*-Butylester (**163**) bzw. der Isobutylester (**164**) dargestellt. Der Vergleich von deren Retentionszeiten und

Massenspektren (s. Abb. 82) mit denen der Verbindung aus *Theresimima ampellophaga* Weibchen bewies jedoch eindeutig, daß keiner von diesen beiden Estern in dem Naturextrakt enthalten war.

Nachdem auf dem in Abb. 83 gezeigten Syntheseweg alle vier möglichen doppelbindungs- und stereoisomeren sek. Butylester erhalten werden konnten, stellte sich die Frage nach der absoluten Konfiguration des Naturstoffes. Diese konnte durch Gaschromatographie an einer chiralen Trennflüssigkeit<sup>[27]</sup> - 15m x 0.25 mm ID Heptakis-(6-*O-tert*-butyldimethylsilyl-2,3-di-*O*-methyl)- $\beta$ -cyclodextrin; 130°C isotherm - eindeutig geklärt werden (Abb. 84).

**Abbildung 84:** Identifizierung der absoluten Konfiguration des *Theresimima ampellophaga* Pheromons durch chirale Gaschromatographie



Wie man aus obiger Abbildung entnehmen kann, ließen sich alle vier Isomere problemlos trennen. Dabei konnten den einzelnen Verbindungen folgende Retentionszeiten zugeordnet werden:

(1'S,7Z) : 60 min 39 sek **(153 B)**

(1'R,7Z) : 62 min 5 sek **(153 A)**

(1'S,7E) : 65 min 17 sek **(154 B)**

(1'R,7E) : 66 min 51 sek **(154 A)**

Die beiden (7E)-Doppelbindungsisomere **(154 A)** und **(154 B)** eluieren also wesentlich später als der Naturstoff, was sich bereits auf unpolaren Säulen leicht

feststellen läßt. Hingegen sind sowohl der (1'R,7Z)- als auch der (1'S,7Z)-Ester (**153 A**) und (**153 B**) in der Naturprobe enthalten, und zwar in einem Mengenverhältnis von (R) : (S) = 91% : 9%.

Feldtests (Tabelle 11) wurden zunächst nur mit der Pheromonhauptkomponente (**153 A**) in Korten (14.6.-14.7.1996; Versuch 1), Shivachevo (21.6.-14.7.1996; Versuch 2) und Rupki (14.6.-14.7.1996; Versuch 3) (Südbulgarien) durchgeführt. Alle drei Tests erzielten ein gut übereinstimmendes Ergebnis. Fallen mit einem Köder, der 10 µg des Pheromons enthielt, waren deutlich attraktiver als Fallen, deren Köder keinen Lockstoff enthielten. Die Attraktivität konnte durch das Auftragen der zehnfachen Menge (100 µg) an (1'R)-Methylpropyl-(7Z)-tetradecenoat (**153 A**) noch signifikant gesteigert werden.

**Tabelle 11:** Fangergebnisse für *Theresimima ampellophaga* Männchen mit synthetischem (1'R)-Methylpropyl-(7Z)-tetradecenoat (**153 A**)

Menge [µg] (1'R)-(153 A)	Anzahl gefangener Männchen pro Falle (Versuch Nr.)		
	I.	II.	III.
0	1	4	2
10	497	567	363
100	1208	972	1261

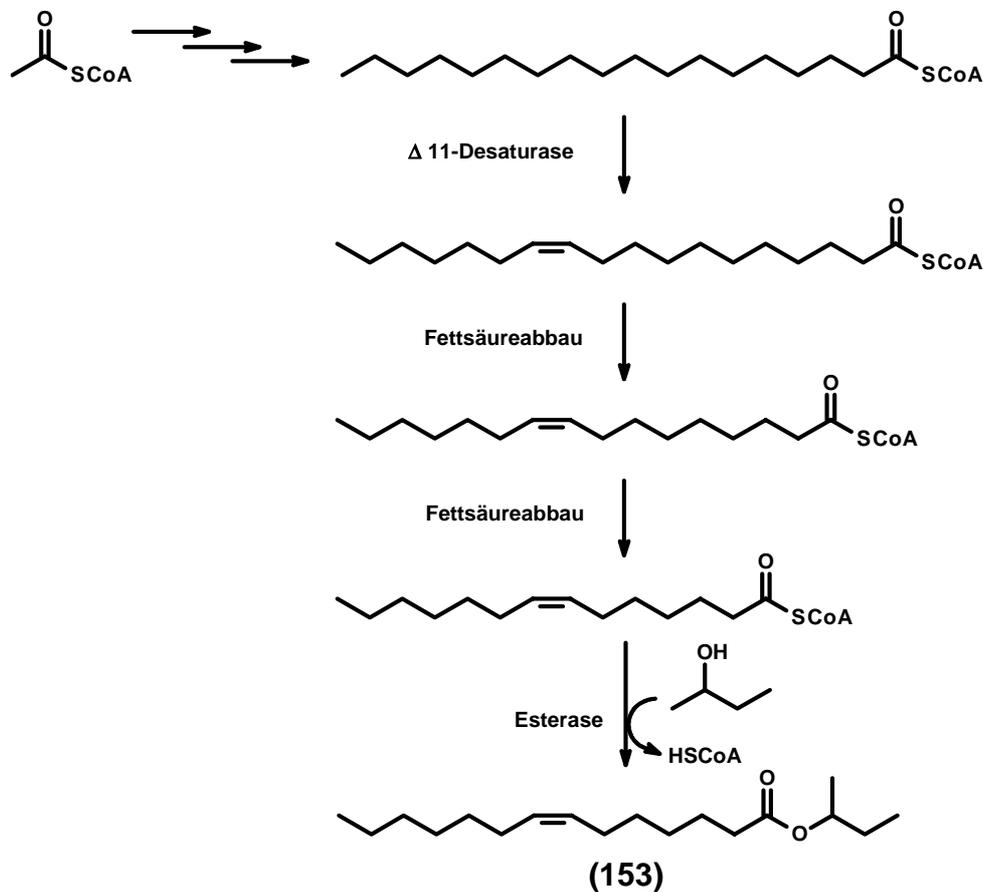
Die nächste Frage stellte sich bezüglich der verhaltensmodifizierenden Rolle der Pheromonnebenkomponente. Der Anteil von 9% (1'S)-Methylpropyl-(7Z)-tetradecenoat (**153 B**) könnte sowohl physiologisch inaktiv sein als auch synergistisch oder antagonistisch zur Hauptkomponente (1'R)-Methylpropyl-(7Z)-tetradecenoat (**153 A**) wirken (s. Abschnitt 1., Einleitung). Freiland-Tests, die 1998 in Italien, Ungarn und Bulgarien durchgeführt wurden, ergaben, daß Gemische von (**153 A**) und (**153 B**) vergleichbar attraktiv waren wie enantiomerenreines (1'R)-Methylpropyl-(7Z)-tetradecenoat (**153 A**)<sup>[100]</sup>; mit der Pheromonnebenkomponente (1'S)-Methylpropyl-(7Z)-tetradecenoat (**153 B**) *allein* konnten jedoch deutlich weniger *Theresimima ampellophaga* Männchen gefangen werden. Die Fangergebnisse lagen hier in der Größenordnung der Fallen mit unimprägnierten Ködern<sup>[100]</sup>.

Die Struktur des aus Duftdrüsen von *Theresimima ampellophaga* Weibchen isolierten Pheromons, 1-Methylpropyl-(7Z)-tetradecenoat, ist für Lepidopteren eher ungewöhnlich: Wenn Ester als Lepidopterenpheromone auftreten, handelt es sich normalerweise um Acetate langkettiger, ungesättigter Alkohole (s. Abschnitt 1, Einleitung). Dennoch ist genau diese identifizierte Struktur bereits bekannt: Aus *Harrisina brillians* BARNES & McDUNNOUGH, einer eng verwandten Motte (Lepidoptera: Zygenidae; Unterfamilie ebenfalls: Procridinae) konnte 1982 ebenfalls 1-Methylpropyl-(7Z)-tetradecenoat (**153**) als Pheromonhauptkomponente nachgewiesen werden<sup>[99]</sup>. In den folgenden Jahren wurde gezeigt, daß von verschiedenen Arten der Zygaenidae: Procridinae die zwei Enantiomere (**153 A**) und (**153 B**) als Pheromone genutzt werden. Hierbei erwies sich der (R)-Ester als aktiv bei *Harrisina americana* GUERIN-MENEVILES und *Acoloithus falsarius* CLEMENS, während der (S)-Ester auf

*Harrisina metallica* STRETCH, *Harrisina coracina* CLEMENS, *Harrisina guatemalena* DRUCE und *Acolobithus novaricus* BARNES & McDUNNOUGH attraktiv wirkte <sup>[101-103]</sup>.

Die Biosynthese einer derartigen Pheromonstruktur ist leicht aus Stearoyl-CoA erklärbar. Mithilfe eines in Lepidopteren weitverbreiteten Enzyms, der  $\Delta 11$ -Desaturase <sup>[104-106]</sup>, kann dieses Derivat zu (11Z)-Octadecenyl-CoA umgesetzt werden. Durch zweimaligen Kettenabbau um eine Acetyl-CoA-Einheit durch  $\beta$ -Oxidation entsteht hieraus über (9Z)-Hexadecenyl-CoA die aktivierte (7Z)-Tetradecensäure. Diese muß nur noch von einer Esterase spezifisch mit optisch aktivem 2-Butanol verestert werden (Abb. 85).

**Abbildung 85:** Möglicher Biosyntheseweg für 1-Methylpropyl-(7Z)-tetradecenoat (**153**), dem Pheromon von *Theresimima ampellophaga*



In der Zukunft sind weitere Freilandversuche mit dem Ziel geplant, ein für die kommerzielle Anwendung optimales Enantiomergemisch aus (*R*)-Ester (**153 A**) und (*S*)-Ester (**153 B**) zu ermitteln.

### 3.8. *Lampronia capitella*

Die Johannisbeermotte *Lampronia capitella* (Lepidoptera: Prodoxidae) ist in Asien, Mittel- und vor allem Nordeuropa weit verbreitet. Sie fliegt im Mai und Juni, zu der Zeit, wo sich die grünen Johannisbeeren ausbilden. Die Weibchen legen ihre Eier mitten in den Beeren ab, woraufhin sich die jungen Raupen von deren Samen ernähren, in Kokons am Fuß der Sträucher überwintern und im darauffolgenden Frühling die Blütenknospen der Johannisbeersträucher ausfressen. Deshalb fällt besonders in Nordeuropa diesem Schädling häufig der gesamte Ernteertrag zum Opfer.

Die terminalen Abdominalsegmente von 50 *L. capitella* Weibchen wurden mit insgesamt ca. 500 µl Hexan extrahiert und auf 50 µl eingengt. Die gaschromatographisch-elektroantennographische Analyse von 1 µl dieses Extraktes (= 1 „Weibchenequivalent“) ergab drei elektroantennographisch aktive Substanzen A, B und C mit Retentionszeiten zwischen *n*-Hexadecan und *n*-Nonadecan auf einer unpolaren Trennflüssigkeit (BPX5, 50m x 0.25 mm ID; Temperaturprogramm: 3 min bei 60°C isotherm, gefolgt von einer Aufheizrate von 3°C/min bis 300°C).

Für die gaschromatographisch-massenspektroskopische Analyse wurde das restliche Volumen des Extraktes auf 3 µl eingengt und die gesamte Probenmenge injiziert. Abbildung 86 zeigt den relevanten Ausschnitt des Chromatogramms, das die drei EAD-aktiven Verbindungen enthält.

**Abbildung 86:** Ausschnitt aus einem Chromatogramm von Abdominalsegment-Extrakten von *Lampronia capitella* Weibchen mit drei EAD-aktiven Verbindungen A, B und C

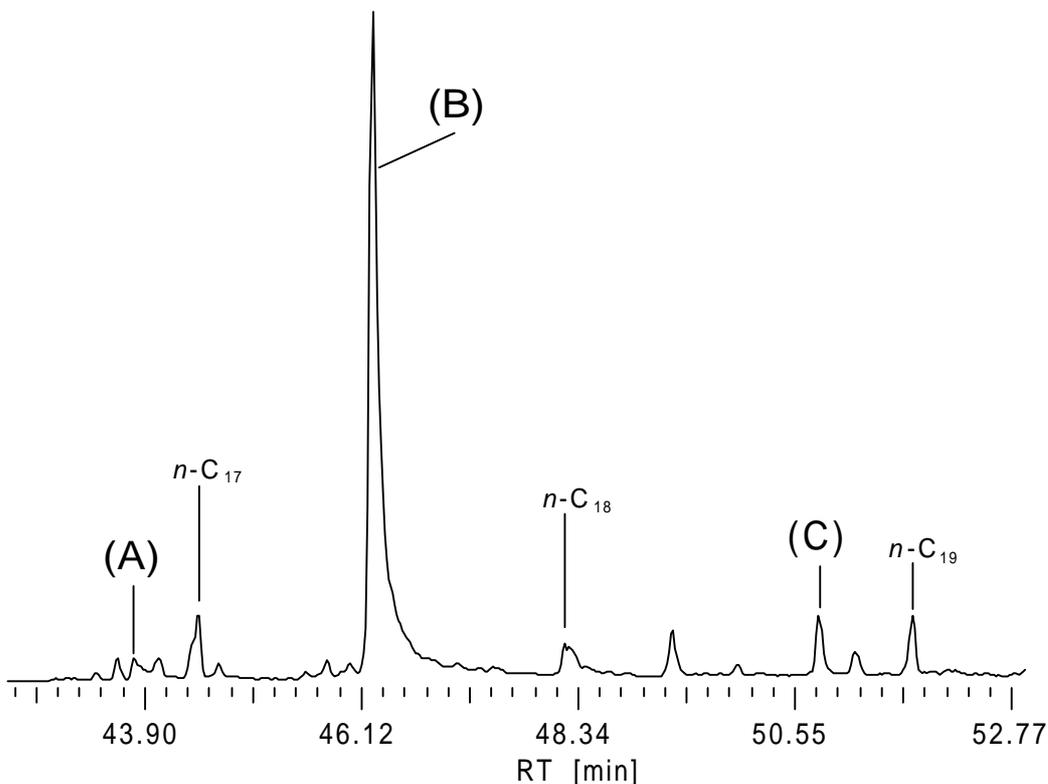
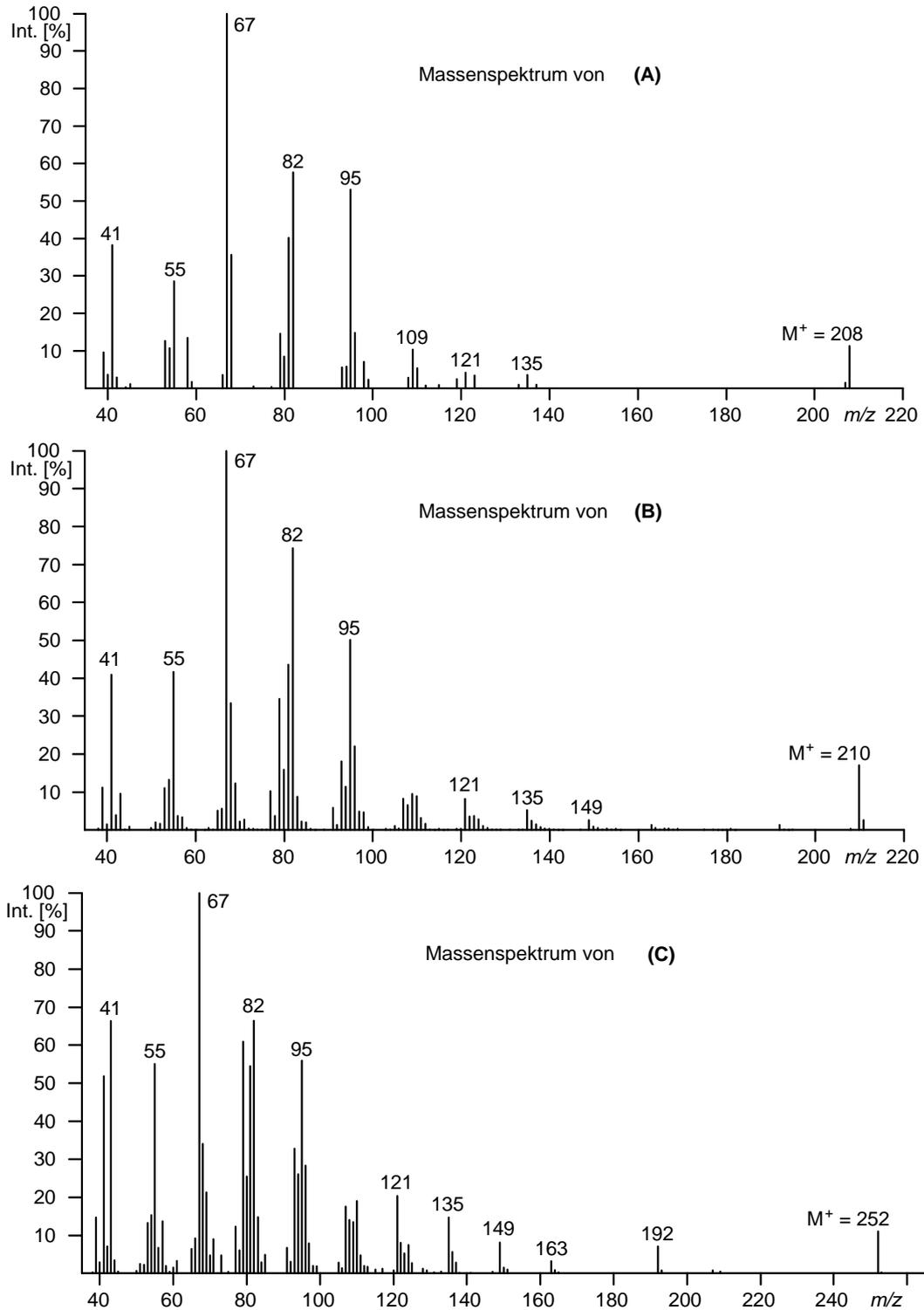


Abbildung 87 zeigt die zu den Verbindungen A, B und C zugehörigen Massenspektren:

**Abbildung 87:** Massenspektren der drei EAD-aktiven Verbindungen A, B und C



Die Retentionszeiten und Massenspektren der drei Verbindungen legten die Strukturen eines Tetradecadienals, Tetradecadienols und Tetradecadienylacetates nahe. Dies steht im Einklang mit dem im Massenspektrum von B auftretendem Fragmentation  $m/z = 192 = [M-H_2O]^+$ , was für Alkohole typisch ist und den im

Massenspektrum von C auftretenden Fragmentionen  $m/z = 61 = [\text{H}_3\text{CC}(\text{OH})_2]^+$  und  $m/z = 192 = [\text{M}-\text{HOAc}]^+$ , was für Acetate typisch ist.

Die ungewöhnlich langen Retentionszeiten sprachen für Konjugation des Doppelbindungssystems.

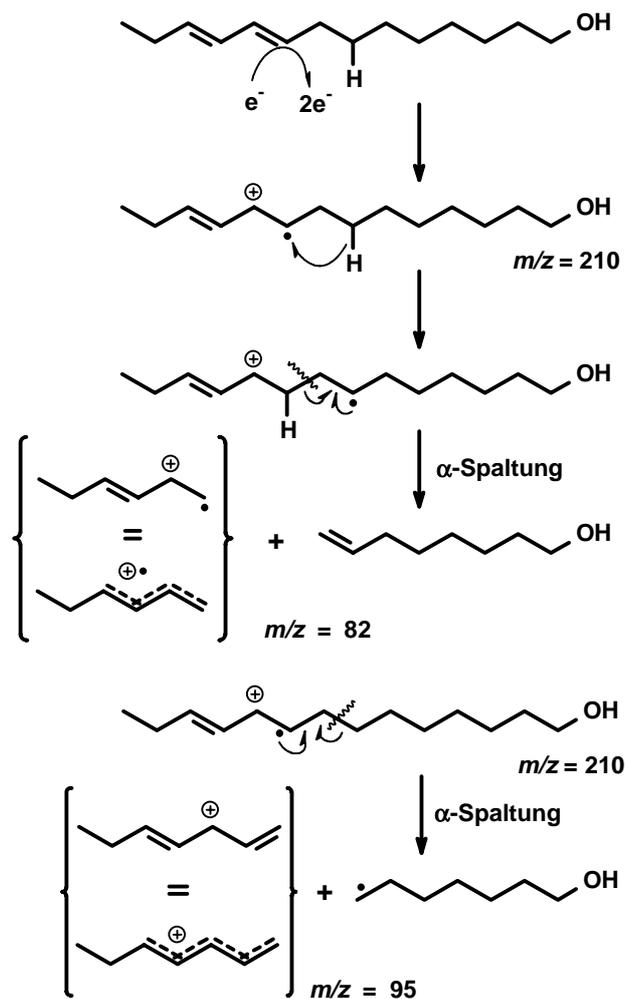
Konjugierte, terminal oxygenierte Tetradecadienylverbindungen als Lepidopterenpheromone sind weit verbreitet. Im folgenden sollen daher nur exemplarisch einige der bisher identifizierten Inhaltsstoffe mit jeweils unterschiedlichen Doppelbindungspositionen angeführt werden:

(3Z,5E)-Tetradecadienylacetat wurde als Pheromon von *Prionoxystus robiniae* PECK (Lepidoptera: Cossidae) identifiziert <sup>[107]</sup>, ein 1:1-Gemisch aus (8E,10Z)-Tetradecadien-1-ol und -dienylacetat als Pheromon von *Acria ceramitis* MEYRICK (Lepidoptera: Oecophoridae) <sup>[108]</sup>, (9Z,11E)-Tetradecadienylacetat als Pheromonhauptkomponente von *Spodoptera littoralis* BOISDUVAL (Lepidoptera: Noctuidae) <sup>[109]</sup>, (10E,12E)-Tetradecadien-1-ol als Bestandteil des Pheromonbouquets von *Maliarpha separatella separatella* RAGONOT (Lepidoptera: Pyralidae) <sup>[110]</sup> und (E)-11,13-Tetradecadien-1-ol als Pheromonhauptkomponente von *Acleris variana* FERNALD (Lepidoptera: Tortricidae) <sup>[111]</sup>.

Die bisher identifizierten Doppelbindungspositionen von Tetradecadienylverbindungen sind also (3/5), (8/10), (9/11), (10/12) und (11/13). Von jedem dieser Strukturisomere sind zusätzlich verschiedene geometrische Doppelbindungsisomere bekannt.

Während für *Lampronia capitella* eine Identifizierung der Doppelbindungspositionen durch Derivatisierung der Naturprobe - beispielsweise durch Ozonolyse <sup>[49]</sup> - schwierig gewesen wäre, da der Anteil der drei Substanzen am Gesamtextrakt gering war und mehrere Aldehyde von vorneherein vorhanden waren, gelang sie hier durch Interpretation der EI-Massenspektren von A, B und C (Abb. 87).

T. ANDO et al. <sup>[112]</sup> stellten durch Vergleich der (70 eV)-EI-Massenspektren mehrerer synthetischer konjugierter Dienylverbindungen fest, daß bei diesen unter massenspektrometrischen Bedingungen bestimmte Vorzugs-Fragmentierungsreaktionen ablaufen: Dieses ist in Abb. 88 am Beispiel eines 9,11-Tetradecadien-1-ols gezeigt:

**Abbildung 88:** Vorzugsfragmentierungen eines 9,11-Tetradecadien-1-ols (70 eV EI)

Aus diesem Grund sind also die Fragmentionen  $m/z = 82$  und  $m/z = 95$  besonders intensiv im Massenspektrum einer 9,11-Tetradecadienylverbindung. Entsprechend sind stark ausgeprägte Fragmentionen  $m/z = 68$  und  $m/z = 81$  charakteristisch für eine 10,12-Tetradecadienylverbindung,  $m/z = 96$  und  $m/z = 109$  für eine 8,10-Tetradecadienylverbindung usw.

Anders ausgedrückt, da in den Massenspektren von Dienylverbindungen fast immer die ungeraden gegenüber den benachbarten geraden Massen dominieren, ist das Intensitätsverhältnis von  $\{m/z = 82\}/\{m/z = 81\} > 1$  in den Massenspektren der Tetradecadienylverbindungen **A**, **B** und **C** aus *Lampronia capitella* (Abb. 87) als Indiz zu werten, daß hier 9,11-Tetradecadienylverbindungen vorliegen. Bei allen anderen bisher untersuchten Tetradecadienylverbindungen ist  $\{m/z = 82\}/\{m/z = 81\} < 1$  <sup>[112]</sup>.

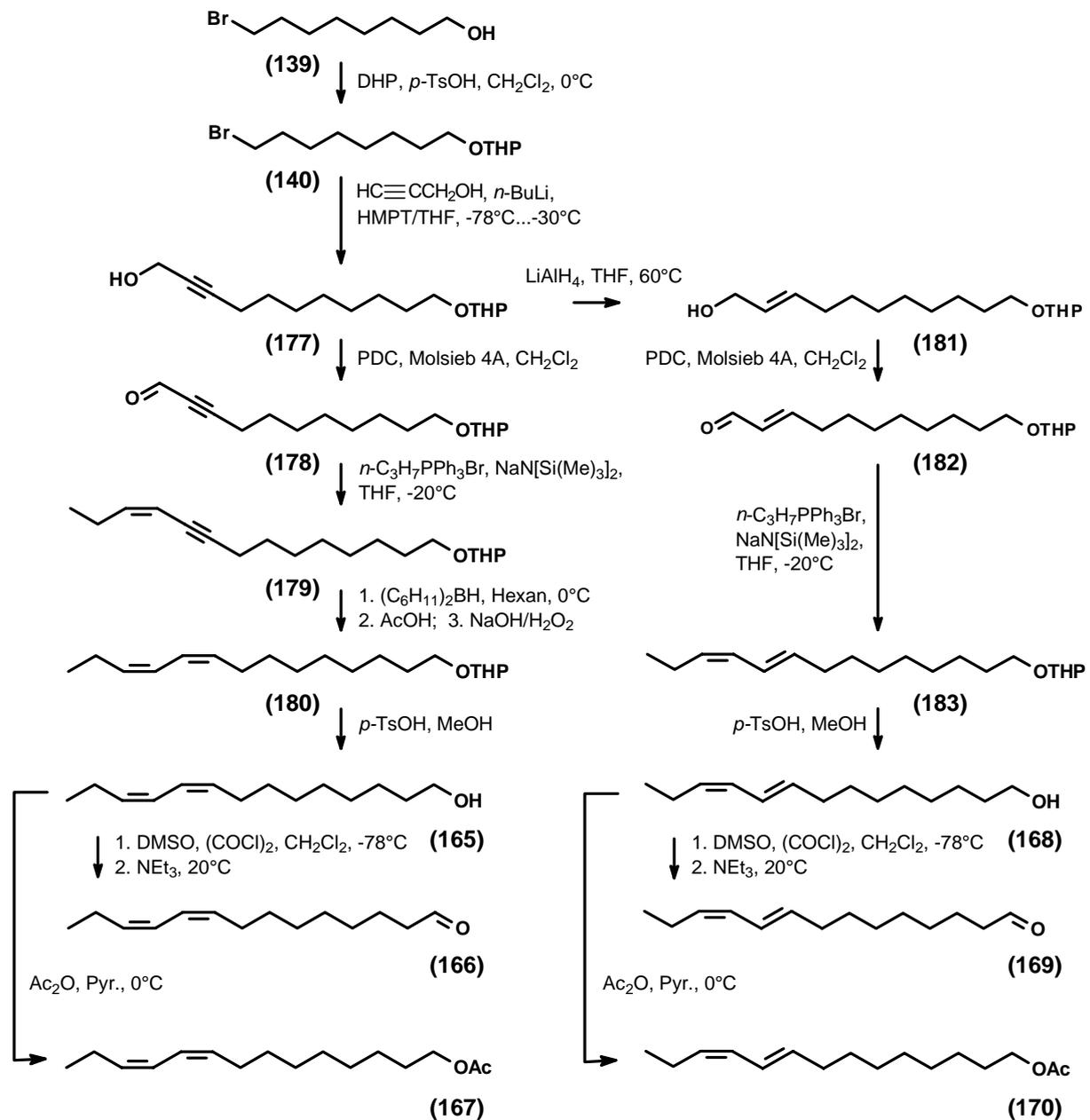
Die Aufgabe bestand also in der Synthese aller vier doppelbindungsisomeren 9,11-Tetradecadien-1-ole, -ale und -ylacetate, d.h.

- (9*Z*,11*Z*)-Tetradecadien-1-ol (**165**), (9*Z*,11*Z*)-Tetradecadienal (**166**) und (9*Z*,11*Z*)-Tetradecadienylacetat (**167**),
- (9*E*,11*Z*)-Tetradecadien-1-ol (**168**), (9*E*,11*Z*)-Tetradecadienal (**169**) und (9*E*,11*Z*)-Tetradecadienylacetat (**170**),
- (9*E*,11*E*)-Tetradecadien-1-ol (**171**), (9*E*,11*E*)-Tetradecadienal (**172**) und (9*E*,11*E*)-Tetradecadienylacetat (**173**) sowie

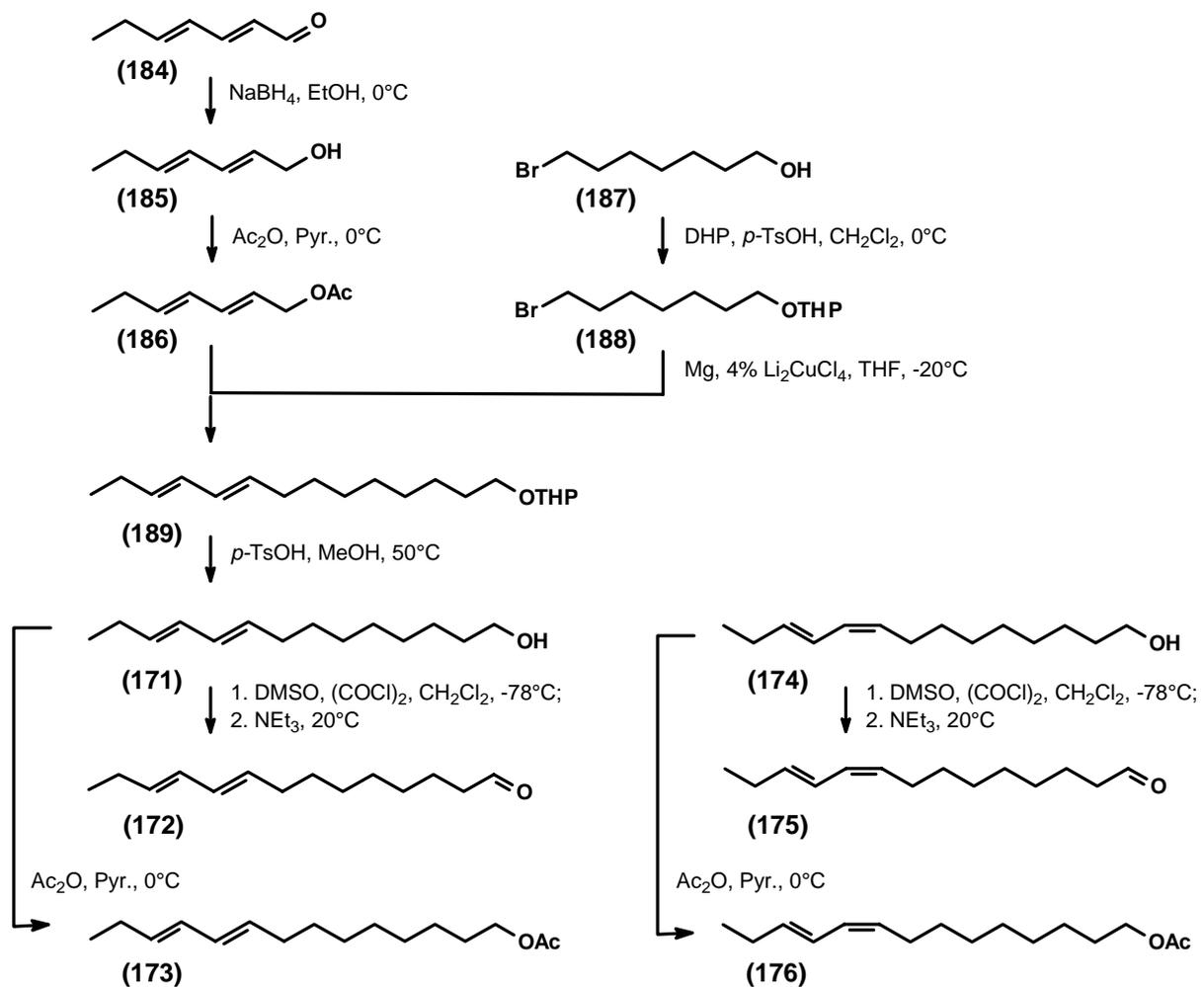
– (9*Z*,11*E*)-Tetradecadien-1-ol (**174**), (9*Z*,11*E*)-Tetradecadienal (**175**) und (9*Z*,11*E*)-Tetradecadienylacetat (**176**).

Es sind viele Darstellungsmöglichkeiten der Doppelbindungssysteme konjugierter Dienylverbindungen in der Literatur beschrieben. Die in dieser Arbeit gewählten Darstellungsverfahren orientieren sich eng an den erfolgreich durchgeführten Darstellungsverfahren der beiden Tetraene (**68**) und (**69**) aus *Alsophila aescularia* (Abschnitt 3.4.). Die in Abb. 89 und Abb. 90 graphisch wiedergegebenen, erfolgreich angewendeten Synthesepäne lassen sich gleichermaßen nach einem >Baukastenprinzip< auf die Synthesen anderer konjugierter Dienylverbindungen übertragen.

**Abbildung 89:** Darstellung der (9*Z*,11*Z*)-Tetradecadienylverbindungen (**165**), (**166**) und (**167**) sowie der (9*E*,11*Z*)-Tetradecadienylverbindungen (**168**), (**169**) und (**170**)



**Abbildung 90:** Darstellung der (9*E*,11*E*)-Tetradecadienylverbindungen (171), (172) und (173) sowie der (9*Z*,11*E*)-Tetradecadienylverbindungen (174), (175) und (176)



Bei derartigen Synthesen sind konjugierte (*Z,E*)-Isomere wie (168) - (170) oder (174) - (176) darstellbar, indem die (*E*)-Doppelbindung aus einem 2-Alkenal übernommen wird, welches anschließend in einer (*Z*)-selektiven Wittigreaktion<sup>[61]</sup> zur Dienylverbindung umgesetzt wird. Hierbei wird die Tatsache ausgenutzt, daß die stabilen 2-Alkenale (*2E*)-Konfiguration besitzen. Diese 2-Alkenale sind vielfach kommerziell erhältlich oder können, wie hier bei der Umsetzung von (177) zu (182), leicht aus den entsprechenden Propargylalkoholen dargestellt werden.

Konjugierte (*Z,Z*)-Dienylverbindungen wie (165) - (167) können sehr gut durch (*Z*)-selektive Wittigreaktion<sup>[61]</sup> mit einem 2-Alkinal und anschließender (*Z*)-selektiven Reduktion der Dreifachbindung mit Dicyclohexylboran<sup>[63]</sup> synthetisiert werden. Die in diesem Fall herrschende Unsicherheit, ob ein Tetrahydropyranylether wie (180) sich für die drastischen Aufarbeitungsbedingungen dieser Reaktion ( $\text{AcOH}$ ,  $50^\circ\text{C}$ , gefolgt von  $\text{NaOH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) als stabil genug erweisen oder nach Spaltung mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  unerwünschte Oxidationsprodukte liefern würde, erwies sich als grundlos.

Konjugierte (*E,E*)-Dienylverbindungen wie (171) - (173) sind sehr gut durch ein Verfahren synthetisch darstellbar, das bei der Optimierung der Darstellung von

(8*E*,10*E*)-Dodecadien-1-ol, dem Pheromon des Apfelwicklers *Cydia pomonella* LINNAEUS (Lepidoptera: Tortricidae) zur Anwendung kam <sup>[113]</sup>. Hier wurde zur Darstellung des Pheromons 6-(Tetrahydropyran-2-yloxy)-hexylmagnesiumchlorid mit acetyliertem Sorbylalkohol in einer Schlosser-Kupplung <sup>[114]</sup> umgesetzt. Die gewünschte (*E,E*)-Geometrie der Doppelbindung wird hier aus einem kürzeren Baustein übernommen.

Der Alkohol (9*Z*,11*E*)-Tetradecadien-1-ol (**174**) zur Darstellung der (9*Z*,11*E*)-Tetradecadienylverbindungen (**174**) - (**176**) ist kommerziell erhältlich (SIGMA).

Grundsätzlich erwies sich die Swern-Oxidation <sup>[115]</sup> der Tetradecadienole gegenüber einer Oxidation mit Pyridiniumdichromat <sup>[116]</sup> als überlegen. Zwar zeigten auch die durch PDC-Oxidation erhältlichen Aldehyde bei gaschromatographischer Analyse keine Isomerisierung der Doppelbindungen gegenüber den eingesetzten Edukten, aber die NMR-Spektren dieser Verbindungen bewiesen, daß hier zusätzlich ein nicht unerheblicher Teil an offensichtlich schwerflüchtigen Nebenprodukten entstanden sein mußte. Diese konnten säulenchromatographisch aufgrund eines sehr ähnlichen Laufverhaltens nicht abgetrennt werden. Die Swern-Oxidation hingegen lieferte in sehr guter Ausbeute und Reinheit die gewünschten Aldehyde (**166**), (**169**), (**172**) und (**175**).

Mit Hilfe der synthetischen Verbindungen (**165**) - (**176**) mußte nun die Doppelbindungsgeometrie der Naturstoffe A, B und C identifiziert werden. Der natürliche Aldehyd A (Abb. 78) ist überlagert von einer (Dimethylbenzyl)phenol-Kontamination ( $M^+ = 212$ ;  $m/z = 197$  {100%}), was eine unbekannt große Verschiebung des Peak-Maximums von A zur Folge haben konnte. Unter dem Substanzpeak des Alkohols B wurden ebenfalls derartige Kontaminationen gefunden. Außerdem wies der Alkohol aufgrund seiner hohen Polarität ein unbefriedigendes chromatographisches Verhalten (Tailing) auf, weshalb schließlich das Acetat C für den Strukturbeweis herangezogen wurde.

Das analytische Resultat ist in Abbildung 91 wiedergegeben: Die vier stereoisomeren Acetate (**167**), (**170**), (**173**) und (**176**) konnten mit Hilfe einer unpolaren Säule (BPX5, 50m x 0.25 mm ID; Temperaturprogramm: 3 min bei 50°C isotherm, gefolgt von einer Aufheizrate von 3°C/min bis 300°C) gut getrennt werden. Es ergaben sich Retentionszeiten von

50 min 6 sek für (9*Z*,11*E*)-Tetradecadienylacetat (**176**)

50 min 26 sek für (9*E*,11*Z*)-Tetradecadienylacetat (**170**)

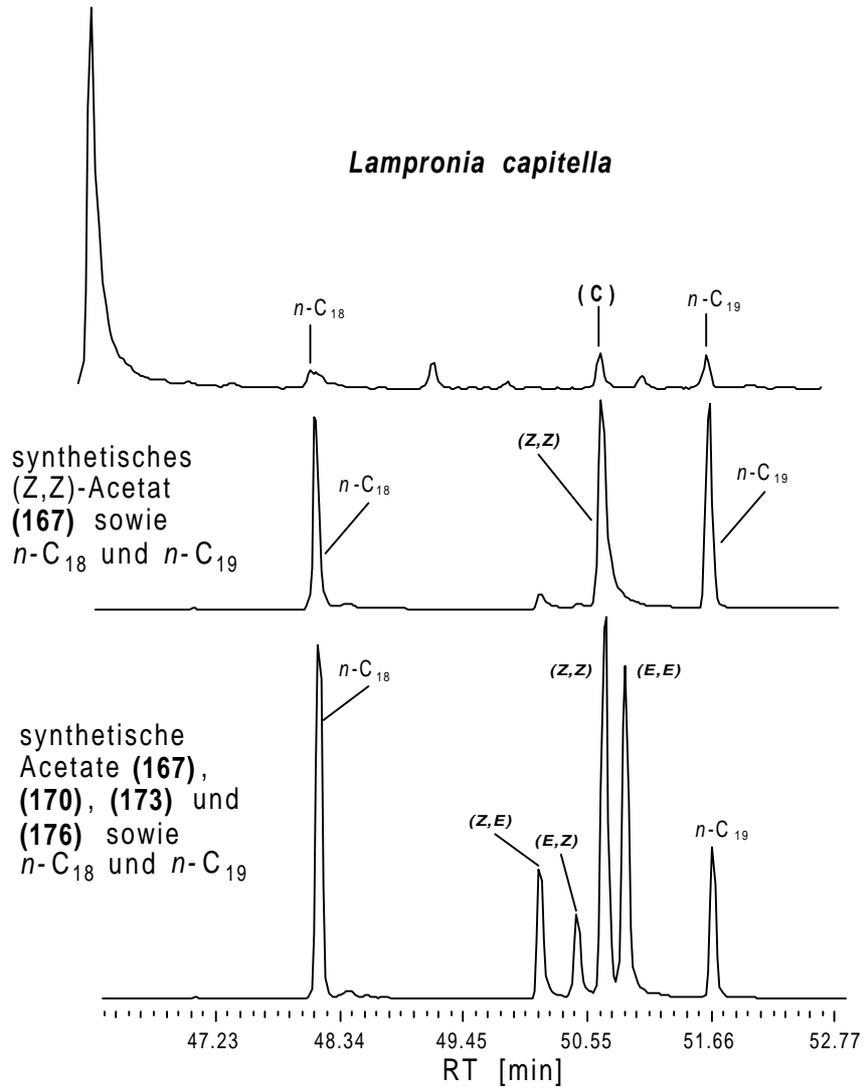
50 min 42 sek für (9*Z*,11*Z*)-Tetradecadienylacetat (**167**)

50 min 53 sek für (9*E*,11*E*)-Tetradecadienylacetat (**173**).

Diese Elutionsreihenfolge ist typisch für Dienylverbindungen <sup>[122]</sup>. Es zeigte sich, daß die Verbindung C aus *Lampronia capitella* eine mit dem synthetischen (9*Z*,11*Z*)-Tetradecadienylacetat (**167**) identische Retentionszeit besaß, was nahelegte, daß alle drei Verbindungen A, B und C (*Z,Z*)-Konfiguration besaßen. Diese Annahme wurde durch EAG-Tests jeweils derselben Mengen synthetischer Proben mit unterschiedlicher Doppelbindungsgeometrie unterstützt, bei denen von den (*Z,Z*)-Verbindungen jeweils die höchste Aktivität ausging.

Die Biotests im Freiland (18.6.-10.7.98 in Sörfors bei Umeå, Nordschweden; Tabelle 12) ergaben, daß von einem ternären 8:2:1-Gemisch von (**165**) : (**167**) : (**166**) die größte Attraktivität ausging, gefolgt von einem binären 8:1-Gemisch aus (**165**) : (**166**) und einem binären 4:1-Gemisch aus (**165**) : (**167**). Auch bei *Lampronia capitella* scheint das Vorliegen eines exakt zusammengesetzten Bouquets für eine optimale Pheromonwirkung wichtig zu sein, da die Attraktivität der Einzelsubstanzen (**165**), (**166**) und (**167**) merklich geringer ist.

**Abbildung 91:** Zuordnung der Doppelbindungsgeometrie der Tetradecadienylverbindungen aus *Lampronia capitella* aufgrund des Retentionsverhaltens der synthetischen Acetate **(167)**, **(170)**, **(173)** und **(176)**.

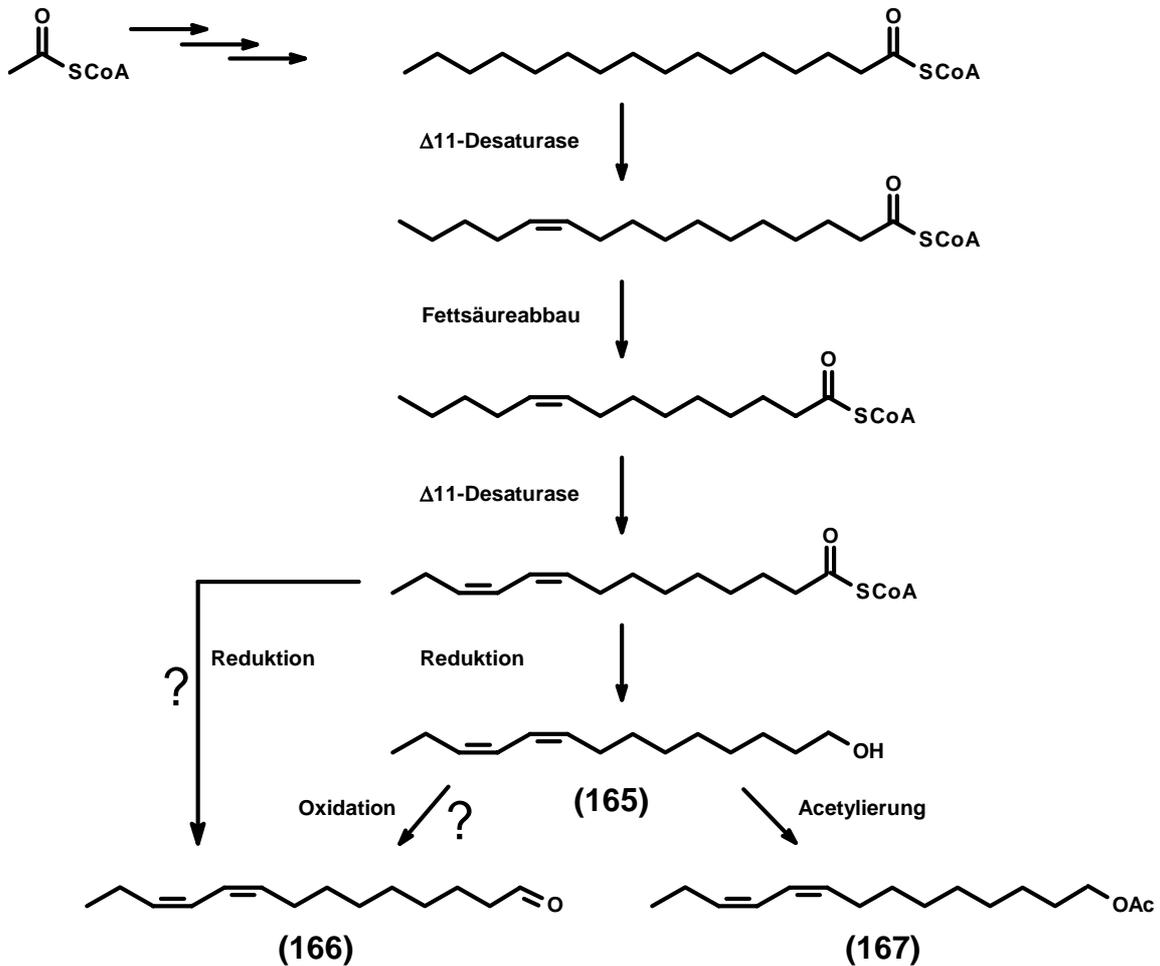


**Tabelle 12:** Gefangene *Lampronia capitella* Männchen mit Gemischen aus (9Z,11Z)-Tetradecadien-1-ol (**165**), (9Z,11Z)-Tetradecadienal (**166**) und (9Z,11Z)-Tetradecadienylacetat (**167**)

Verbindung			Anzahl gefangener Männchen pro Falle  (Durchschnitt von 5 Versuchen)
(9Z,11Z)-C <sub>14</sub> :OH [µg]	(9Z,11Z)-C <sub>14</sub> :Al [µg]	(9Z,11Z)-C <sub>14</sub> :OAc [µg]	
100	13	26	280
100	13	-	100.6
100	-	26	31.2
0	13	26	0.4
0	13	0	1
0	0	0	0.4

Über die Biosynthese der drei Tetradecadienylverbindungen aus *Lampronia capitella* gibt es noch keine Anhaltspunkte. Eine andere Motte, *Epiphyas postvittana* WALKER (Lepidoptera: Tortricidae), produziert mit (9E,11E)-Tetradecadienylacetat (**173**) jedoch ein sehr ähnliches Pheromon <sup>[117]</sup>, dessen Biosynthese eingehender untersucht wurde <sup>[118]</sup>. Hier deuten die experimentellen Befunde darauf hin, daß im ersten Schritt unter Einwirkung einer  $\Delta$ 11-Desaturase auf Palmitinsäure (11E)-Hexadecensäure gebildet wird. Nach  $\beta$ -Oxidation wird diese zu (9E)-Tetradecensäure verkürzt und nach erneuter Einwirkung desselben Enzyms entsteht (9E,11E)-Tetradecensäure, die anschließend reduziert <sup>[119]</sup> und acetyliert werden kann <sup>[120]</sup>. Ein analoger Biogeneseweg für die Alkadienylverbindungen (**165**), (**166**) und (**167**) aus *Lampronia capitella* unter Einführung von Doppelbindungen mit (Z)-Geometrie erscheint durchaus möglich (Abbildung 92). Ob dabei ein Aldehyd wie (9Z,11Z)-Tetradecadienal (**166**) biosynthetisch direkt durch Reduktion eines Carbonsäurederivats oder durch enzymatische Oxidation des Alkohols (**165**) gebildet wird <sup>[121]</sup>, ist ebenfalls unklar.

**Abbildung 92:** Hypothetischer Biosyntheseweg der *Lampronia capitella* Pheromonkomponenten



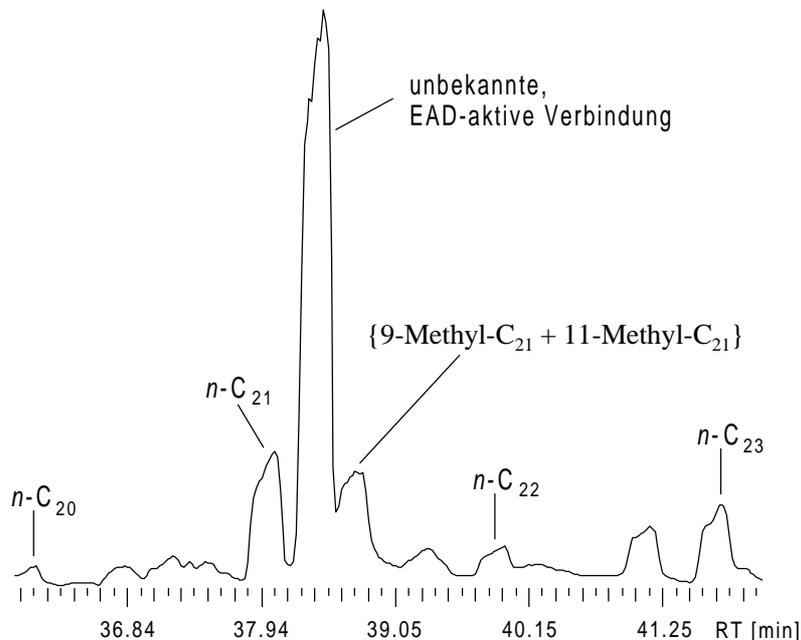
(9Z,11Z)-Tetradecadienylverbindungen als Lepidopterenpheromone sind bereits bekannt: Während ein 10:1-Gemisch aus (9Z,11Z)-Tetradecadienal (**166**) und (9Z,11Z)-Tetradecadienol (**165**) auf Männchen von *Leptostales ferruminaria* PACKARD (Lepidoptera: Geometridae) attraktiv wirkt <sup>[122]</sup>, gehört (9Z,11Z)-Tetradecadienylacetat (**167**) neben dessen  $\beta$ -Oxidationsprodukt (7Z,9Z)-Dodecadienylacetat zum Pheromonbouquet von *Idea aversata* LINNAEUS (Lepidoptera: Geometridae) <sup>[123]</sup>.

### 3.9. *Scoliopteryx libatrix*

Die Zimteule (Zackeneule/Krebssuppe) *Scoliopteryx libatrix* (Lepidoptera: Noctuidae) ist in ganz Europa weit verbreitet. Ihre vorwiegenden Habitate sind feuchte Wald-ränder, Bach- und Flußniederungen sowie besonders größere Weidenbestände. Die Raupen ernähren sich von Weide und Pappel, dennoch richtet dieser Eulenfalter nie größere Schäden an.

Abdominalextrakte von *Scoliopteryx libatrix* Weibchen in Hexan zeigten auf Antennen 1-2 Tage alter Männchen die Anwesenheit eines EAD-aktiven Inhaltsstoffes mit einer Retentionszeit an einer unpolaren Trennflüssigkeit zwischen *n*-Heneicosan und *n*-Docosan (DB5MS, 30m x 0.25 mm ID; 3 min bei 50°C isotherm, anschließend mit einer Aufheizrate von 5°C/min bis 300°C; Trägergas: Helium; on-column Injektion). Abbildung 93 zeigt den betreffenden Ausschnitt des Chromatogramms.

**Abbildung 93:** Elektroantennographisch aktive Substanz aus Abdominalextrakten von *Scoliopteryx libatrix* Weibchen

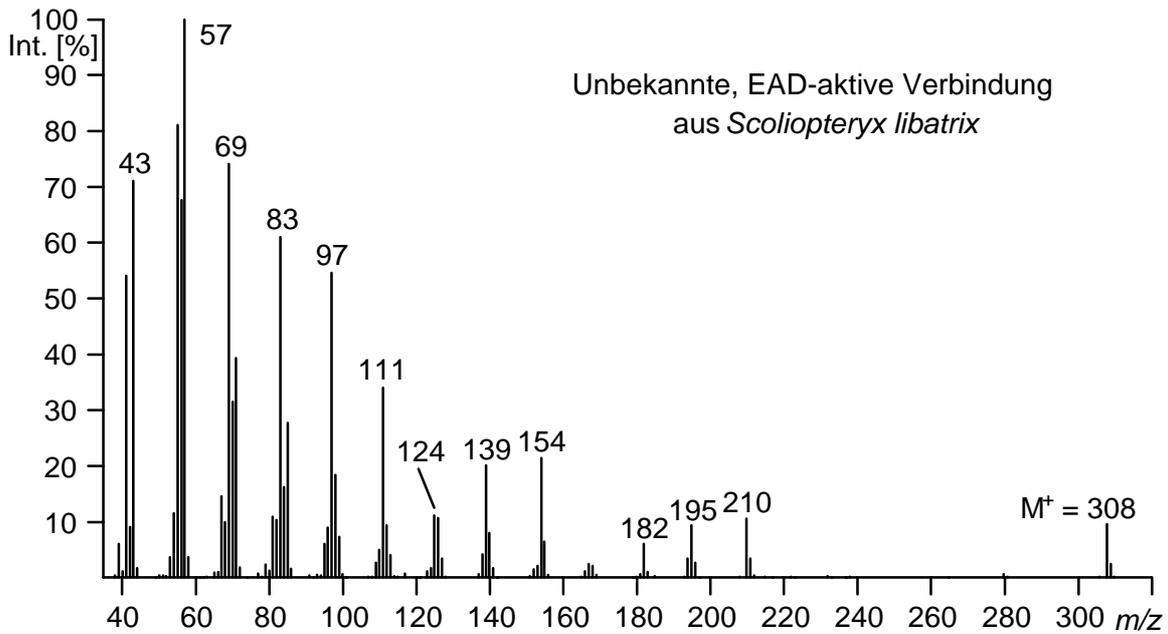


Das zugehörige Massenspektrum (Abb.94) wies die unbekannte Substanz als einen Kohlenwasserstoff der Zusammensetzung C<sub>22</sub>H<sub>44</sub> aus. Sowohl das Retentionsverhalten als auch einzelne aus dem Massenspektrum herausragende, ungewöhnlich intensive Fragmentationen ( $m/z = 139/154/182/195/210$ ) legten nahe, daß es sich um einen verzweigten Kohlenwasserstoff, also ein Methylheneicosen, handelte. Es mußte daher analytisch sowohl die Position der Methylverzweigung als auch der Doppelbindung geklärt werden. Zur Bestimmung der Doppelbindungsposition wurde das im Rahmen der vorliegenden Arbeit bereits mehrfach beschriebene Verfahren der Derivatisierung mit Dimethyldisulfid <sup>[22]</sup> angewendet. Das Massenspektrum des auf diese Weise erhaltenen Dimethyldisulfid-Adduktes (Abb. 95) wies den Naturstoff als einen  $\Delta 6$ -Kohlenwasserstoff aus.

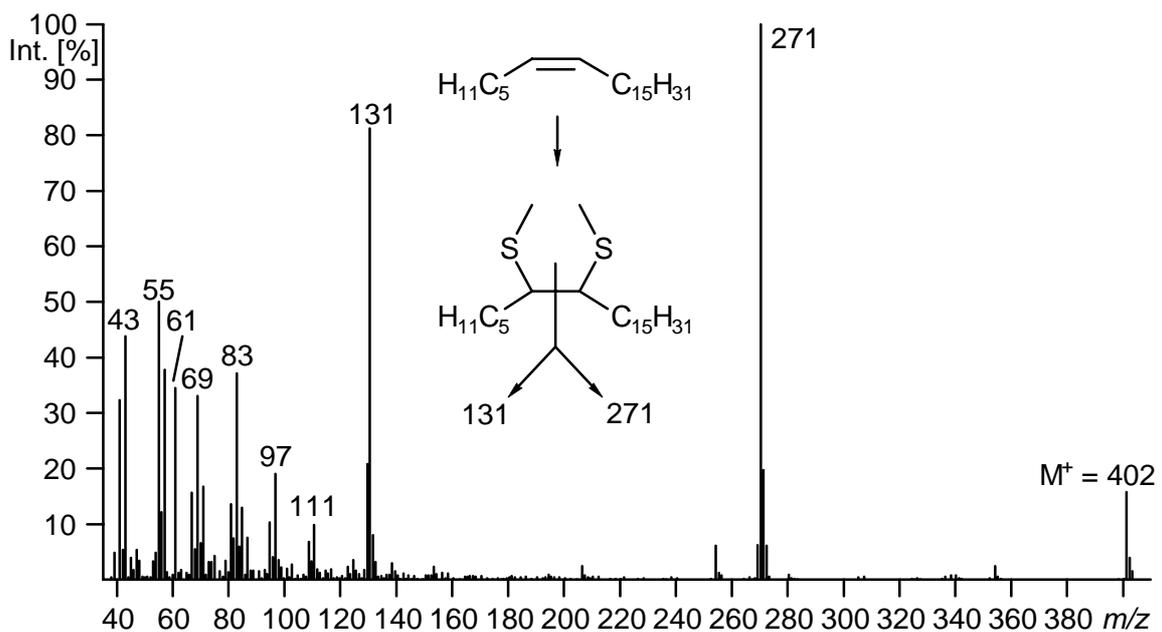
Um die Position der Methylverzweigung zu ermitteln, wurde der Hexanextrakt der *Scoliopteryx libatrix* Weibchen katalytisch hydriert: Gesättigte, verzweigte Kohlenwasserstoffe besitzen durch die bevorzugten massenspektroskopischen Fragmenten-

tierungsreaktionen am Verzweigungspunkt gegenüber den unverzweigten Kohlenwasserstoffen herausragende Fragmentationen, anhand derer sie leicht zu identifizieren sind [124, 125]. In diesem Fall konnte das hydrierte Naturprodukt massenspektroskopisch als 11-Methylheneicosan identifiziert werden (Abb. 96).

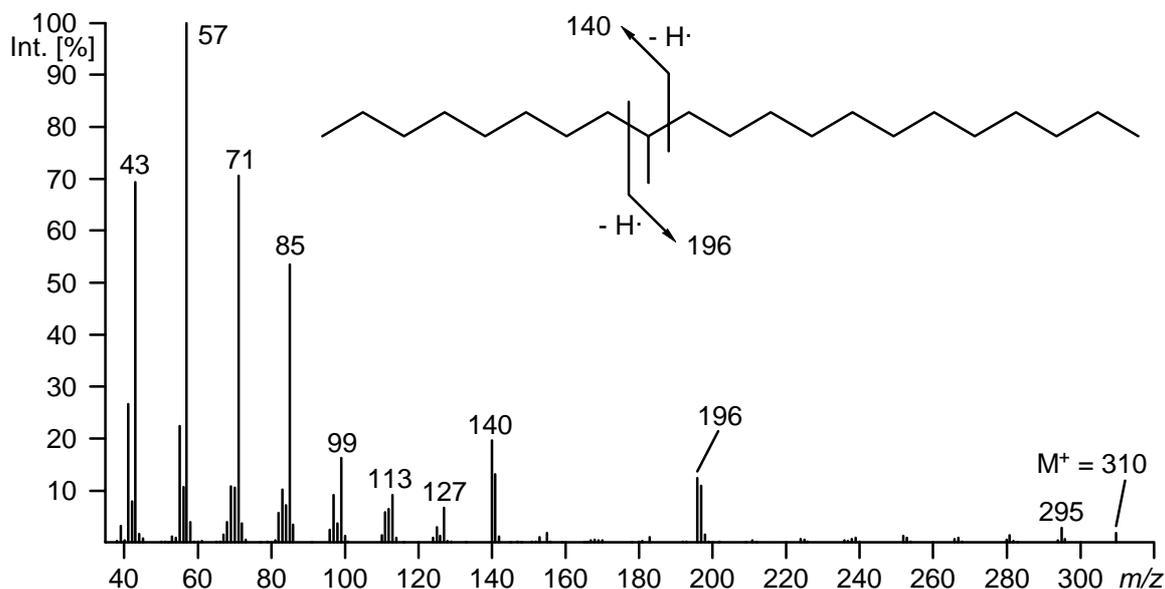
**Abbildung 94:** Massenspektrum der EAD-aktiven Verbindung aus *Scoliopteryx libatrix*



**Abbildung 95:** Massenspektrum des DMDS-Derivates des Naturstoffs aus *Scoliopteryx libatrix*

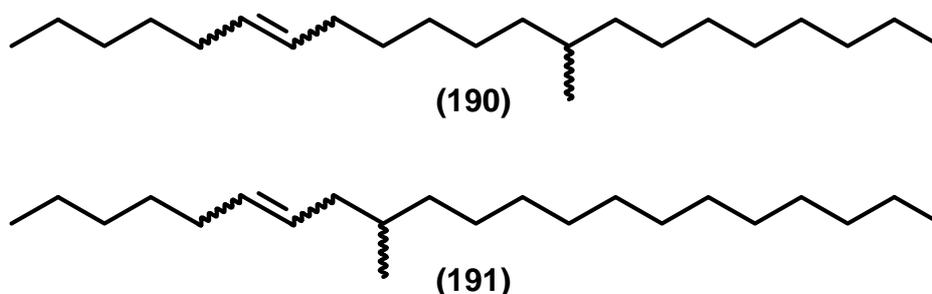


**Abbildung 96:** Massenspektrum des Hydrierungsproduktes des Naturstoffs aus *Scoliopteryx libatrix*



Mit diesem analytischen Resultat kamen für den Naturstoff zwei Strukturisomere, nämlich 13-Methylheneicos-6-en (**190**) oder 9-Methylheneicos-6-en (**191**), in Frage (Abb. 97). Von diesen zwei Strukturisomeren existieren wiederum jeweils vier Stereoisomere.

**Abbildung 97:** 13-Methylheneicos-6-en (**190**) und 9-Methylheneicos-6-en (**191**)



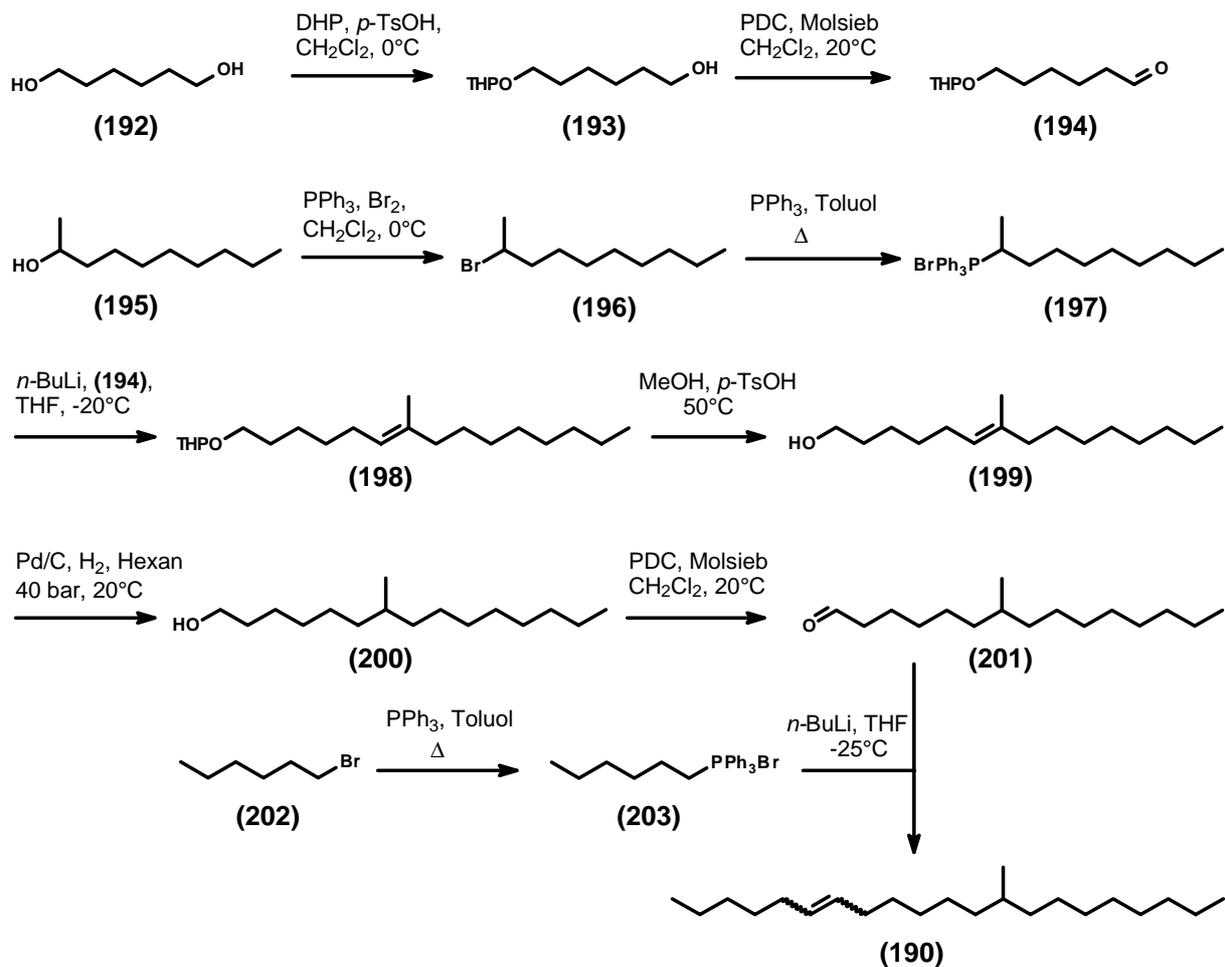
Die Aufgabe bestand also darin, durch Bereitstellung synthetischer Vergleichsproben zuerst das richtige Strukturisomer (**190**) bzw. (**191**) zu ermitteln und daraufhin von diesem sowohl die (*Z*)/(*E*)-Doppelbindungsisomere als auch die (*R*)/(*S*)-Stereoisomere darzustellen.

Synthetisches 9-Methylheneicos-6-en (**191**) zeigte deutliche Unterschiede des Massenspektrums der Zielverbindung im Vergleich zu dem Massenspektrum des Naturstoffes <sup>[126]</sup>. Das bedeutete, daß es sich bei dem Naturstoff um ein Stereoisomer von 13-Methylheneicos-6-en (**190**) handeln mußte. Um das zu überprüfen, wurde das Alken (**190**) zuerst als racemisches *cis/trans*-Gemisch dargestellt (Abb. 98). Es zeigte sich, daß die Zielverbindung ein mit dem Naturstoff identisches Massenspektrum lieferte.

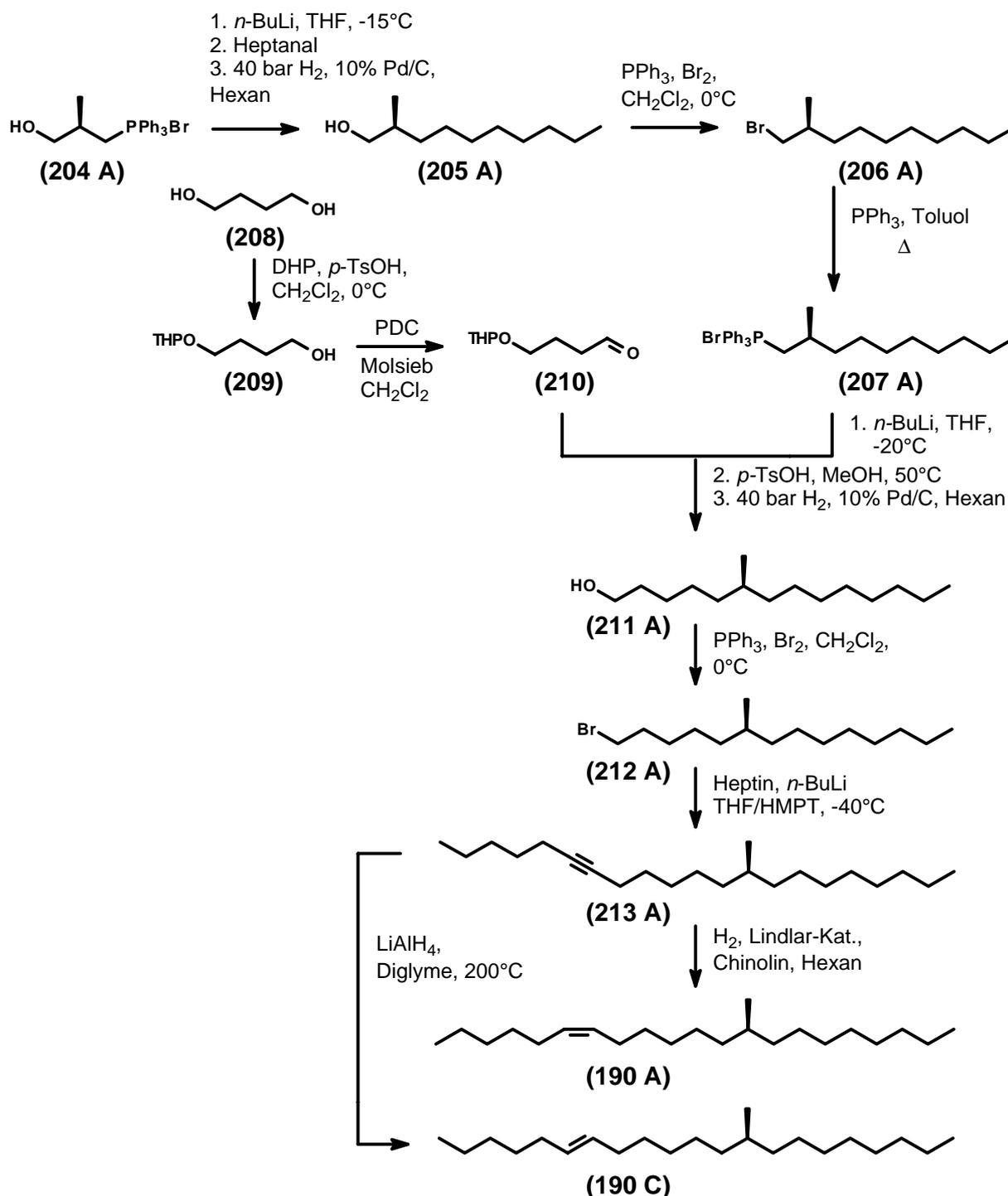
Nun mußten (13*S*)-Methyl-(6*Z*)-heneicosen (**190 A**), (13*R*)-Methyl-(6*Z*)-heneicosen (**190 B**), (13*S*)-Methyl-(6*E*)-heneicosen (**190 C**) und (13*R*)-Methyl-(6*E*)-heneicosen (**190 D**) als Reinsubstanzen dargestellt werden.

Die (6*Z*)-/(6*E*)-Doppelbindungsisomere sollten dabei durch spezifische Reduktion des entsprechenden Alkins zugänglich sein. Als Quelle für die chirale Methylgruppe wurden die kommerziell erhältlichen Wittigsalze [(*S*)- bzw. (*R*)-3-Hydroxy-2-methylpropyl]-triphenylphosphoniumbromid (**204 A**) bzw. (**204 B**) ausgewählt. Abbildung 99 zeigt das vollständige Syntheschema.

**Abbildung 98:** Darstellung von racemischem *cis/trans*-13-Methylheneicos-6-en (**190**)



**Abbildung 99:** Darstellung von (13*S*)-Methyl-(6*Z*)-heneicosen (**190 A**) und (13*S*)-Methyl-(6*E*)-heneicosen (**190 C**)



Analog erhält man aus [(*S*)-3-Hydroxy-2-methylpropyl]-triphenylphosphoniumbromid (**204 B**) (13*R*)-Methyl-(6*Z*)-heneicosen (**190 B**) und (13*R*)-Methyl-(6*E*)-heneicosen (**190 D**).

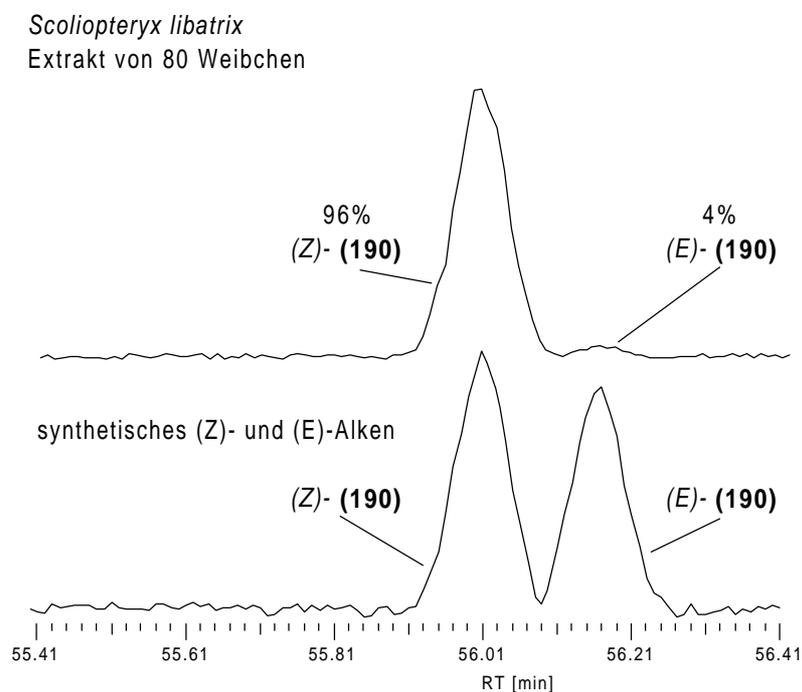
Bemerkenswert ist, daß die Reduktion des Alkins (**213 A**) zum (*E*)-Alken (**190 C**) nach dem gängigen Verfahren mit Natrium in flüssigem Ammoniak<sup>[127]</sup> zu keinerlei Umsetzung führte. Der Grund hierfür liegt offenbar in einer zu geringen Löslichkeit unpolarer, langkettiger Alkine in diesem Lösungsmittel<sup>[128]</sup>. Deshalb mußte auf die

bereits bei der Darstellung von (7*E*)-Tetradecen-1-ol (**161**) aus 7-Tetradecin-1-ol (**158**) (Abschnitt 3.7.) angewendete Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid in Diglyme<sup>[128]</sup> zurückgegriffen werden.

Nachdem gemäß obigem Syntheschema (Abb. 99) alle möglichen Stereoisomere von 13-Methylheneicos-6-en (**190**) dargestellt werden konnten, mußte sowohl die Identität eines Isomers mit dem Inhaltsstoff aus *Scoliopteryx libatrix* Weibchen bestätigt als auch die stereochemische Reinheit der Syntheseprodukte überprüft werden.

Es zeigte sich, daß die synthetischen (*Z*)-Alkene (**190 A**)/(**190 C**) von den synthetischen (*E*)-Alkenen (**190 B**)/(**190 D**) bei Wahl eines speziellen Temperaturprogramms (50°C für drei Minuten, Erwärmung auf 190°C mit 3°C/min, anschließende Verringerung der Aufheizrate auf 1°C/min bis 220°C) an einer unpolaren Trennflüssigkeit (Optima5MS 30m x 0.25 mm ID) gerade eben grundliniengetrennt werden konnten. Auch polare Trennflüssigkeiten (FFAP) oder unpolare 50m Kapillarsäulen zeigten diesbezüglich keine besseren Trennleistungen. Für die Abschätzung des (*Z*)/(*E*)-Verhältnisses im Naturextrakt verlief die Trennung jedoch ausreichend. Injektion des Abdominalextraktes von 80 *Scoliopteryx libatrix* Weibchen unter denselben gaschromatographischen Bedingungen lieferte ein Verhältnis von 96% (*Z*)-(**190**) zu 4% (*E*)-(**190**) (Abbildung 100).

**Abbildung 100:** Natürliches Verhältnis von 13-Methyl-(6*Z*)-heneicosen zu 13-Methyl-(6*E*)-heneicosen in *Scoliopteryx libatrix*

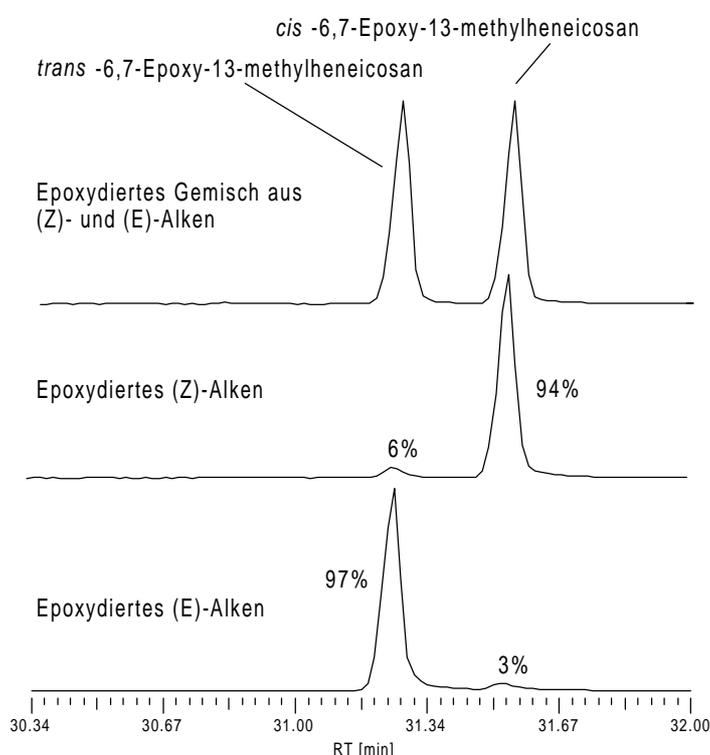


Auf analoge Weise hätte die Doppelbindungsisomeren-Reinheit der synthetischen Verbindungen bestimmt werden können. Um aber eine noch bessere Trennung der synthetischen (*Z*)- und (*E*)-Alkene zu erzielen, wurden analytische Mengen mit *m*-Chlorperbenzoesäure in Dichlormethan umgesetzt, da zu erwarten war, daß die resultierenden Epoxide weitaus leichter gaschromatographisch getrennt werden könnten. Diese Vermutung wurde bestätigt (Abb. 101). Auf derselben Trennflüssig-

keit (Optima5MS, s.o.) waren *trans*-6,7-Epoxy-13-methylheneicosan und *cis*-6,7-Epoxy-13-methylheneicosan bei einer Aufheizrate von 5°C/min um ca. 20 Sekunden voneinander getrennt. Wie auch im Falle des 4,5-Epoxyonadecans (s. Abschnitt 3.5.) eluiert das *trans*-Epoxid vor dem *cis*-Epoxid; hingegen eluiert 13-Methyl-(6*Z*)-heneicosen vor 13-Methyl-(6*E*)-heneicosen.

Das Ergebnis für die Doppelbindungsisomeren-Reinheit der synthetischen Verbindungen erwies sich erwartungsgemäß als unabhängig von der Konfiguration der Methylgruppe {(190 A) bzw. (190 C) oder (190 B) bzw. (190 D)} und betrug 94% für die (*Z*)-Verbindungen und 97% für die (*E*)-Verbindungen (s. Abb. 101).

**Abbildung 101:** Analyse der Doppelbindungsisomeren-Reinheit der synthetischen Alkene (190)



Da die restliche Naturprobe für weitere Biotests verwendet wurde, wurde darauf verzichtet, das Doppelbindungsisomeren-Verhältnis des Methylheneicosens aus *Scoliopteryx libatrix* noch einmal durch Epoxidierung der Naturprobe zu bestätigen.

Optisch aktive Trennflüssigkeiten oder chemische Derivatisierungsmethoden, mit denen chirale Kohlenwasserstoffe wie (190 A) und (190 C) bzw. (190 B) und (190 D) getrennt werden können, sind bisher noch nicht bekannt. Aus diesem Grund wurde der Versuch, die absolute Konfiguration des Naturstoffes gaschromatographisch zu ermitteln, nicht weiter verfolgt.

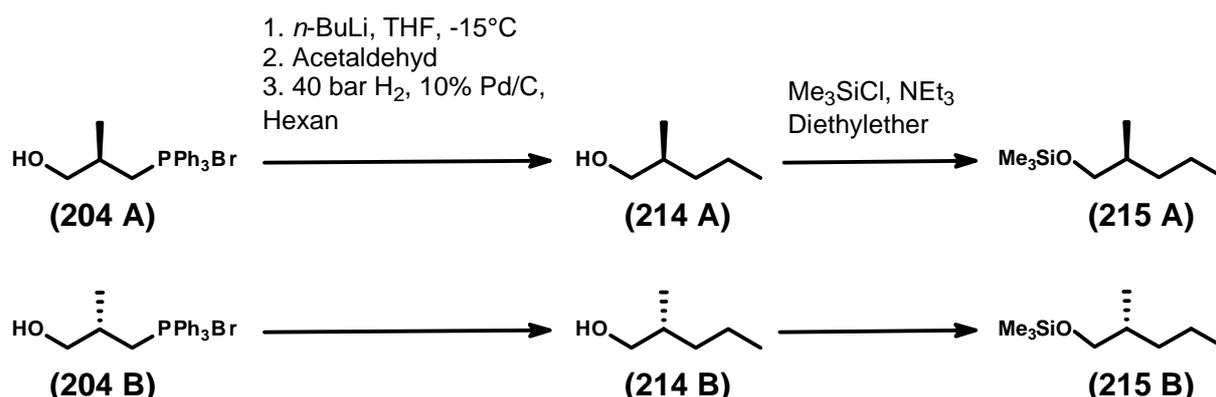
Dennoch mußte wenigstens die optische Reinheit der Syntheseprodukte überprüft werden, um eindeutige Aussagen über Struktur-Aktivitätsbeziehungen der verschiedenen Isomere des 13-Methyl-6-heneicosens machen zu können.

Während bei den Enantiomeren des 6-Methyltetradecan-1-ols (211) bzw. des 1-Brom-6-methyltetradecans (212) die funktionelle Gruppe für eine erfolgreiche gaschromatographische Trennung an einer optisch aktiven Trennflüssigkeit zu weit

von dem Stereozentrum entfernt schien, versprach die Enantiomertrennung von 2-Methyldecan-1-ol (**205**) und 1-Brom-2-methyldecan (**206**) Aussicht auf Erfolg. Deren Enantiomerenüberschuß sollte dann durch Übertragung eine Abschätzung der optischen Reinheit der synthetischen Methylalkene (**190 A-D**) zulassen.

Gaschromatographische Trennversuche mit Gemischen von (**205 A**) und (**205 B**), Trifluoracetaten von (**205 A**) und (**205 B**), Trimethylsilylderivaten von (**205 A**) und (**205 B**) sowie den Bromiden (**206 A**) und (**206 B**) an diversen Cyclodextrin-Phasen verliefen jedoch zuerst erfolglos. Eine weitere Idee war nun, unter analogen Reaktionsbedingungen (Wittig-Reaktion; katalytische Hydrierung) bedeutend leichtflüchtigere, besser trennbare Verbindungen zu erhalten. Daher wurden in einer zum Syntheschema der 13-Methyl-6-heneicosene (**190**) (Abb. 99) analogen Reaktionssequenz [(*R*)- und (*S*)-3-Hydroxy-2-methylpropyl]-triphenylphosphoniumbromid (**204 A**) und (**204 B**) mit Acetaldehyd zu (*S*)- und (*R*)-2-Methylpentan-1-ol (**214 A**) und (**214 B**) umgesetzt; durch deren Reaktion mit Trimethylsilylchlorid konnten die Trimethylsilylderivate (**215 A**) und (**215 B**) erhalten werden (Abb. 102).

**Abbildung 102:** Darstellung von optisch aktivem 2-Methylpentanol (**214**) und 2-Methyl-1-trimethylsilyloxypentan (**215**)

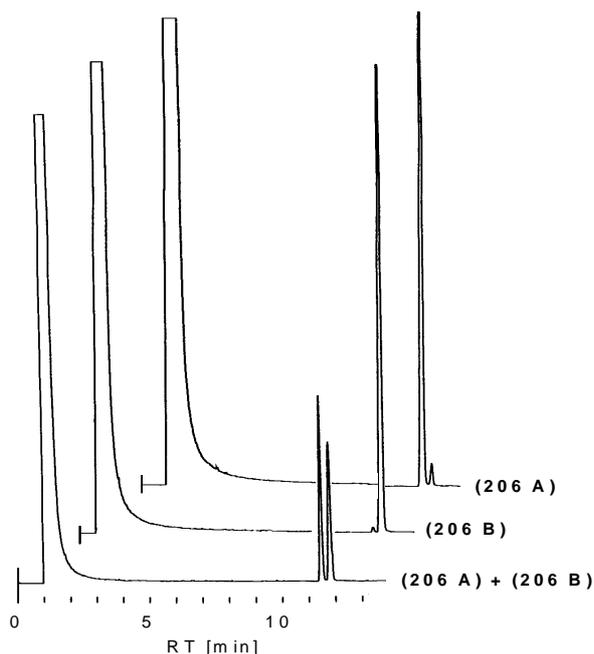


Es zeigte sich, daß die Alkohole (**214 A**) und (**214 B**) an einer optisch aktiven Trennflüssigkeit (70% Lip. E, 25m x 0.25 mm ID, 30°C isotherm) getrennt werden konnten (Retentionszeit von (**214 B**): 67 min 37 sek; Retentionszeit von (**214 A**): 68 min 38 sek). Während das Enantiomerenverhältnis des synthetischen (*S*)-2-Methylpentan-1-ols (**214 A**) durch Integration als (*S*) : (*R*) = 97.3 : 2.7 ermittelt werden konnte (95% ee), ließ sich die Enantiomerenzusammensetzung von (**214 B**) lediglich als ähnlich gut abschätzen, da das (*R*)-Enantiomer in diesem Fall als kleine Schulter auf dem Peak des vorher eluierenden (*S*)-Enantiomers erscheint.

Letztendlich gelang jedoch eine wesentlich bessere Trennung der 1-Brom-6-methyl-tetradecane (**206**) an einer Heptakis-(6-*O*-*tert*-butyldimethylsilyl-2,3-di-*O*-acetyl)- $\beta$ -cyclodextrin-Phase (25m x 0.25mm ID; 50% in PS086; 110°C isotherm). Unter diesen Bedingungen ergaben sich Retentionszeiten von 11 min 35 sek für das (*S*)-Bromid (**206 A**) und 11 min 52 sek für das (*R*)-Bromid (**206 B**) (Abbildung 103).

Integration ergab eine Enantiomerenzusammensetzung von 97% (*S*) : 3% (*R*) für (*S*)-1-Brom-6-methyltetradecan (**206 A**) (d.h.: ee = 94%) und 99% (*R*) : 1% (*S*) für (*R*)-1-Brom-6-methyltetradecan (**206 B**) (d.h.: ee = 98%).

**Abbildung 103:** Gaschromatographisch ermittelte Enantiomerenreinheiten der synthetischen, optisch aktiven Bromverbindungen **(206 A)** und **(206 B)**



Multipliziert man die gemessenen Zusammensetzungen der Doppelbindungsisomere mit den von den Bromiden **(206 A+B)** übertragenen Enantiomerenzusammensetzungen (Abb. 101 und Abb. 103), erhält man den prozentualen Anteil der synthetischen Verbindungen **(190 A-D)** an unerwünschten Isomeren, der durch mangelnde Selektivität bei Reduktion der Dreifachbindung von **(213 A+B)** bzw. durch enantiomere Verunreinigungen der Edukte **(204 A+B)** zustandekommt (Tabelle 13).

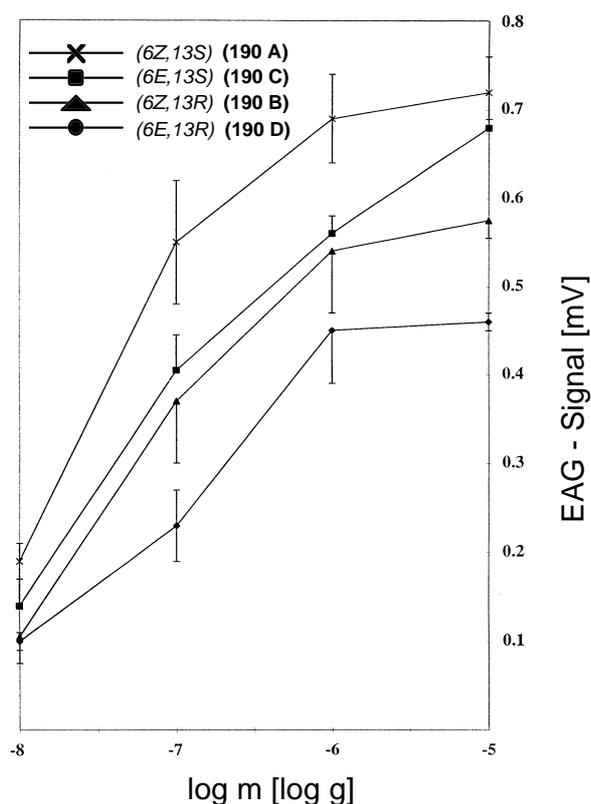
**Tabelle 13:** Reinheit der synthetischen Methylalkene **(190 A-D)** in der Übersicht

Probe	Zusammensetzung der Probe [%]			
	(6Z,13S) (190 A)	(6E,13S) (190 C)	(6Z,13R) (190 B)	(6E,13R) (190 D)
(6Z,13S)	92	3	1	< 0.1
(6E,13S)	5	94	< 0.1	1
(6Z,13R)	3	< 0.2	93	3.5
(6E,13R)	< 0.2	3	6	95.5

Weil es aussichtslos erschien, die absolute Konfiguration des Naturstoffes durch Gaschromatographie an chiralen Trennflüssigkeiten zu ermitteln, mußte die unterschiedliche biologische Aktivität der jeweiligen Enantiomere entscheiden. Hierzu wurden sowohl Elektroantennogramme mit standardisierten Mengen der synthetischen Verbindungen **(190 A-D)** an männlichen Antennen aufgenommen und miteinander verglichen, als auch Pheromonfallen mit diesen Substanzen im Freiland getestet.

Das Ergebnis der elektroantennographischen Aktivitäten der synthetischen Methylalkene (**190 A-D**) ist in Abbildung 104 wiedergegeben. Aus der Graphik kann man entnehmen, daß alle Stereoisomere von (**190**) physiologisch aktiv sind, wobei die Aktivität von (*13S*)-Methyl-(*6Z*)-heneicosen (**190 A**) über (*13S*)-Methyl-(*6E*)-heneicosen (**190 C**) und (*13R*)-Methyl-(*6Z*)-heneicosen (**190 B**) bis zum (*13R*)-Methyl-(*6E*)-heneicosen (**190 D**) eindeutig abnimmt.

**Abbildung 104:** Elektroantennographische Aktivitäten der synthetischen Stereoisomere von (**190**) (EAG-Signal [mV] / log m [log g])



Dieses Resultat steht in Übereinstimmung mit dem ermittelten (*Z*)-/(*E*)-Verhältnis in der Naturprobe (s.o., Abb. 100): Als Hauptkomponente (96%) war gaschromatographisch ein (*Z*)-Alken ermittelt worden [(**190 A**) bzw. (**190 C**)]. Unter Berücksichtigung der unterschiedlichen elektroantennographischen Aktivitäten von (**190 A**) bzw. (**190 C**) (Abb. 104) handelt es sich bei dem Pheromon ausschließlich bzw. vorrangig um (*13S*)-Methyl-(*6Z*)-heneicosen (**190 A**). Da jedoch gaschromatographisch in der Naturprobe auch ein Anteil von 4% (*E*)-Alken [(**190 B**) bzw. (**190 D**)] nachgewiesen wurde (s.o.), ist es nicht verwunderlich, daß auch dieser Kohlenwasserstoff auf Antennen der *Scoliopterix libatrix* Männchen einen Reiz auslöst. Die geringste Aktivität besitzt das Alken (**190 D**), bei dem sowohl die Geometrie der Doppelbindung als auch die Konfiguration des chiralen Zentrums von der Pheromonhauptkomponente (**190 A**) abweicht.

Wie hoch der natürliche Anteil der (*13R*)-Methylalkene (**190 B**) und (**190 D**) gemessen an der Pheromonhauptkomponente (**190 A**) ist, läßt sich nicht entscheiden. Sicherlich wirken sich auch die geringen Beimengungen der anderen Isomere in

den synthetischen Proben (s.o., Tabelle 13) in einer bestimmten, nicht vorher-sagbaren Weise auf die Aktivität des jeweils untersuchten Isomers aus. Wesentlich eindeutiger verliefen die Freilandtests der Pheromonfallen mit Ködern der unterschiedlichen synthetischen Methylalkene (**190**) (Tabelle 14):

**Tabelle 14:** Gefangene *Scoliopteryx libatrix* Männchen mit synthetischen Methylalkenen (**190**)

	Verbindung				Anzahl gefangener Männchen				
	(6Z,13S)	(6E,13S)	(6Z,13R)	(6E,13R)	pro Falle; Versuch Nr.				
	(190 A)	(190 C)	(190 B)	(190 D)	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>
	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	10	0	0	0	-	-	0	-	-
	100	0	0	0	42	28	49	24	40
	0	10	0	0	-	-	0	-	-
	0	100	0	0	1	7	1	-	-
	0	0	10	0	-	-	0	-	-
Menge	0	0	100	0	8	2	1	-	-
	0	0	0	10	-	-	0	-	-
[µg]	0	0	0	100	0	0	0	-	-
	100	10	0	0	-	-	-	20	54
	100	30	0	0	-	-	-	-	39
	100	0	10	0	-	-	-	20	58
	100	0	30	0	-	-	-	-	56
	100	0	0	10	-	-	-	19	48
	100	0	0	30	-	-	-	-	56

Die Tests wurden durchgeführt in Gintzi (09.07.-31.07.1996, Versuch 1), Pasarel (09.07.-31.07.1996; Versuch 2; 20.06.-11.07.1997, Versuch 3; 15.07.-01.08.1997, Versuch 4 und 02.07.-03.08.1998, Versuch 5).

Der Tabelle läßt sich entnehmen, daß nur (13S)-Methyl-(6Z)-heneicosen (**190 A**) eine verhaltensmodifizierende Wirkung auf *Scoliopteryx libatrix* Männchen ausübt. Die Fänge, die im Jahr 1996 mit (13S)-Methyl-(6E)-heneicosen (**190 C**) und (13R)-Methyl-(6Z)-heneicosen (**190 B**) erzielt wurden (Versuche 1 und 2), konnten bei den folgenden Versuchen durch größere Entfernungen zwischen den einzelnen Pheromonfallen noch deutlich reduziert werden. Offensichtlich waren bei den ersten Versuchen *Scoliopteryx libatrix* Männchen durch den Köder mit dem richtigen Pheromon (**190 A**) angelockt wurden und verfangen sich dann in einer der nahestehenden Fallen mit dem falschen Köder. Aus Tabelle 14 ersieht man ferner,

daß bei Addition von 10-30% der Stereoisomere (**190 B-D**) zur Hauptkomponente (**190 A**) deren Wirksamkeit nicht beeinflußt, d.h., weder gesteigert, noch abgeschwächt wird.

Lepidopterenpheromone mit der Struktur eines verzweigten und zugleich ungesättigten Kohlenwasserstoffs sind sehr selten. Beispiele sind (14S)-Methyl-1-octadecen für *Lyonetia clerkella* LINNAEUS (Lepidoptera: Lyonetiidae) <sup>[129]</sup>, 10,14-Dimethyl-1-octadecen für die verwandte Art *Lyonetia prunifoliella* HÜBNER (Lepidoptera: Lyonetiidae) <sup>[130]</sup> und das bereits in der Einleitung (Abschnitt 1.) als Precursor von (+)-Monachalur (**11**) erwähnte 2-Methyl-(7Z)-octadecen (**12**) aus *Lymantria monacha* LINNAEUS (Lepidoptera: Lyonetiidae) <sup>[21]</sup>.

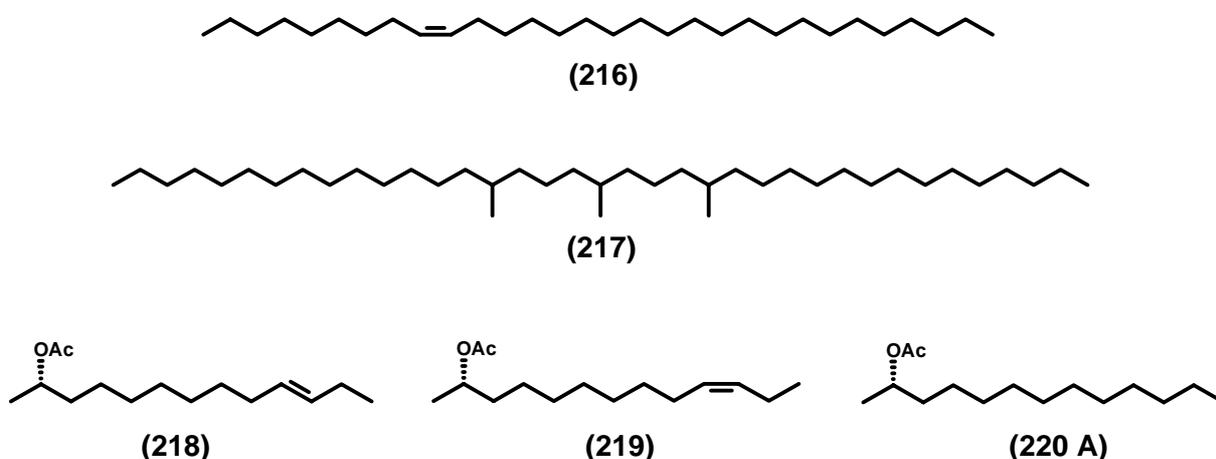
Die ungewöhnliche Pheromon-Struktur (13S)-Methyl-(6Z)-heneicosen (**190 A**), die bisher einzigartig in der Familie der *Noctuidae* ist, bekräftigt eine Sonderstellung der Zimteule *Scoliopteryx libatrix* innerhalb der Eulenfalter, was aufgrund besonderer morphologischer Merkmale bereits mehrfach postuliert worden war.

### 3.10. *Contarinia pisi*

Die Erbsengallmücke *Contarinia pisi* gehört im Gegensatz zu den übrigen im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersuchten Insekten nicht zur Ordnung der Schmetterlinge (Lepidoptera), sondern zu den Zweiflüglern (Diptera). Obwohl die Ordnung der Diptera in Bezug auf ihre weltweite Artenvielfalt ähnlich groß ist wie die der Lepidoptera, ist sie chemisch weitaus weniger untersucht. Relativ wenige Strukturen von Dipterenpheromonen sind bisher bekannt, obwohl es sich bei diesen häufig um bedeutende Nutzpflanzenschädlinge oder Überträger von Krankheiten handelt.

Beispiele für identifizierte Pheromonstrukturen prominenter Dipteren sind (9Z)-Tricosen (**216**), das Sexualpheromon der Stubenfliege *Musca domestica* <sup>[131]</sup> und 15,19,23-Trimethylheptatriacontan (**217**), das Sexualpheromon der Tsetsefliege *Glossina morsitans morsitans* <sup>[132]</sup>. Noch weniger ist bekannt über Inhaltsstoffe von Zweiflüglern der Familie *Cecidomyidae* (Gallmücken). Am besten untersucht ist hier bisher der Weizenschädling *Mayetola destructor* SAY. In dieser Gallmücke konnten aus Extrakten weiblicher Ovipositoren (10E,2S)-Tridec-10-en-2-ylacetat (**218**) und (10Z,2S)-Tridec-10-en-2-ylacetat (**219**) in einem Verhältnis von 9:1 sowie (2S)-Tridecylacetat (**220 A**) nachgewiesen werden <sup>[133]</sup> (Abb. 105). Das gesättigte Acetat (**220 A**) spielt ebenfalls beim Aggregationspheromon von *Drosophila mulleri* eine synergistische Rolle <sup>[134]</sup>.

**Abbildung 105:** Ausgewählte Dipterenpheromone



In Windtunneltests mit synthetischen Substanzen <sup>[135]</sup> konnte gezeigt werden, daß es sich bei dem Acetat (**218**) um die Pheromonhauptkomponente handelte, wohingegen Addition des (Z)-Isomers (**219**) oder der gesättigten Verbindung (**220 A**) zu (**218**) das Flugverhalten der Männchen nur unwesentlich beeinflusste <sup>[136]</sup>. Da die volle Aktivität weiblicher Ovipositoren-Extrakte jedoch nicht erreicht wurde, liegt es nahe, daß es sich bei dem Sexualpheromon der *Mayetiola destructor* Weibchen um ein Bouquet aus (**218**) und mindestens einer weiteren, bisher unbekanntem Verbindung handeln muß <sup>[136]</sup>. Gleichzeitig wurde auch die Attraktivität von verschiedenen Fraktionen von Weizen-, Roggen-, Gerste- und Haferextrakten auf begattete *Mayetiola destructor* Weibchen untersucht <sup>[137]</sup>. Das Ergebnis dieser Tests bestätigte eindeutig eine über chemische Substanzen vermittelte Stimulation der Weibchen zur Eiablage, die bevorzugt von Weizen oder Roggen ausgeht <sup>[137]</sup>.

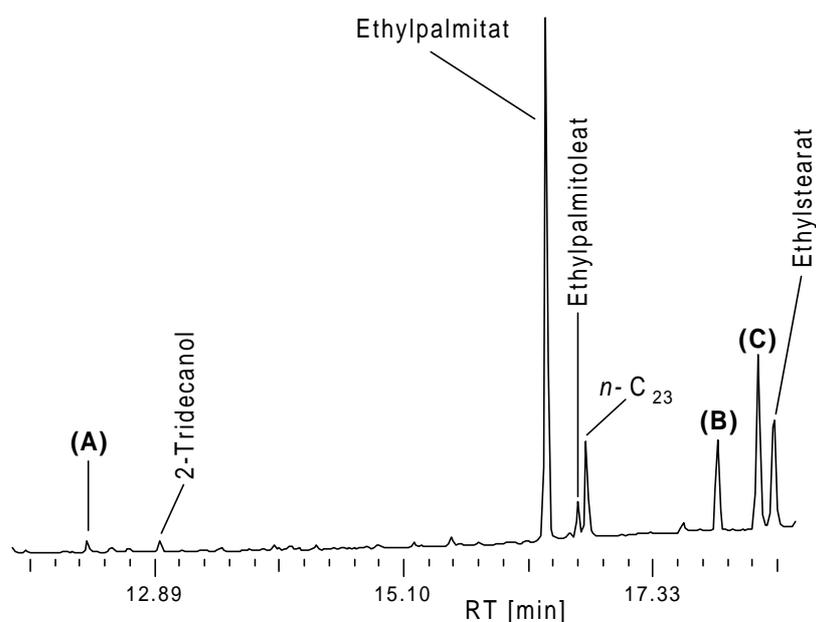
Kürzlich wurde in Extrakten von Ovipositoren der Reis-Gallmückenweibchen *Pachydiplosis oryzae* 2,6-Diacetoxyheptan (**221**) als elektroantennographisch aktive Verbindung identifiziert und stereoselektiv synthetisiert <sup>[138]</sup>. Neuesten Untersuchungen zufolge besitzt das (2*S*,6*S*)-Isomer von (**221**) die größte biologische Aktivität <sup>[139]</sup> (Abb. 106):

**Abbildung 106:** Pheromonkomponente von *Pachydiplosis oryzae*



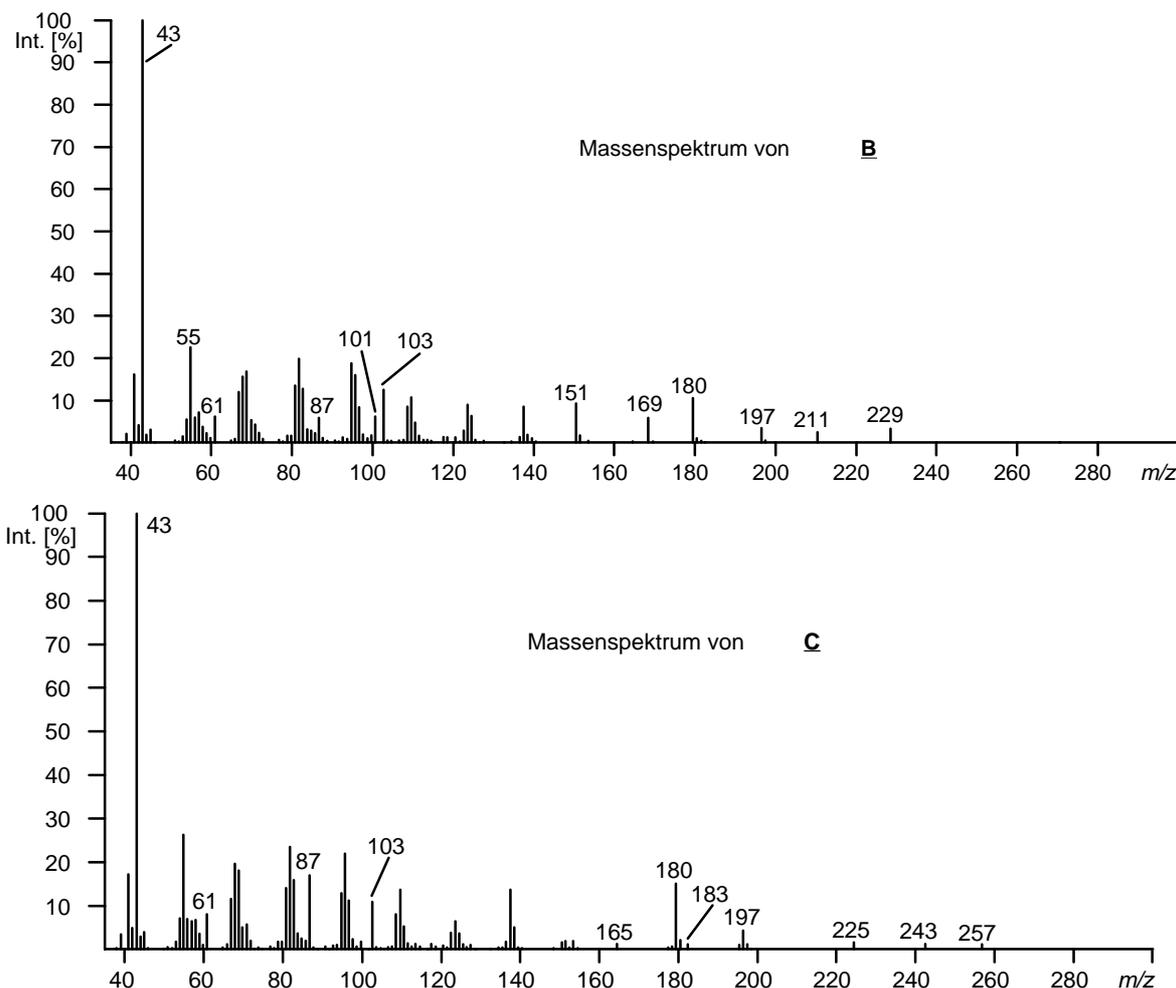
Es zeigte sich in Windtunneltests, daß sowohl die Weibchen der Erbsen-Gallmücken während des „Callings“ als auch deren aufgefangene, flüchtige Absonderungen als auch Hexan-Extrakte von deren Ovipositoren eine hohe Attraktivität auf *Contarinia pisi* Männchen ausübten <sup>[140]</sup>. Elektroantennographisch-gaschromatographische Untersuchungen bestätigten die Anwesenheit von mindestens zwei auf männlichen Antennen aktiven Substanzen sowohl in den Head-space-Proben als auch in den Hexanextrakten der Ovipositoren (Retentionszeiten: 17 min 54 sek für Verbindung **B**, 18 min 15 sek für Verbindung **C**; INNOWAX 30m x 0.25 mm ID x 0.25 µm Filmdicke, 80°C für 2 min, dann Aufheizen mit einer Rate von 10°C/min auf 230°C). Später konnte noch eine dritte elektroantennographisch aktive, wesentlich früher eluierende Verbindung **A** isoliert werden (Retentionszeit: 12 min 17 sek). Abbildung 107 zeigt den entsprechenden Ausschnitt aus dem FID-Chromatogramm.

**Abbildung 107:** Hexan-Extrakt der Ovipositoren von *C. pisi* Weibchen; Ausschnitt mit drei elektroantennographisch aktiven Substanzen **A**, **B** und **C**



Die massenspektroskopische Analyse eines Extraktes von 100 Ovipositoren in Hexan, eingengt auf 1 µl, lieferte zunächst für die Verbindungen **B** und **C** die folgenden Massenspektren (Abb. 108):

**Abbildung 108:** Massenspektren der elektroantennographisch aktiven Verbindungen B und C aus *Contarinia pisi*

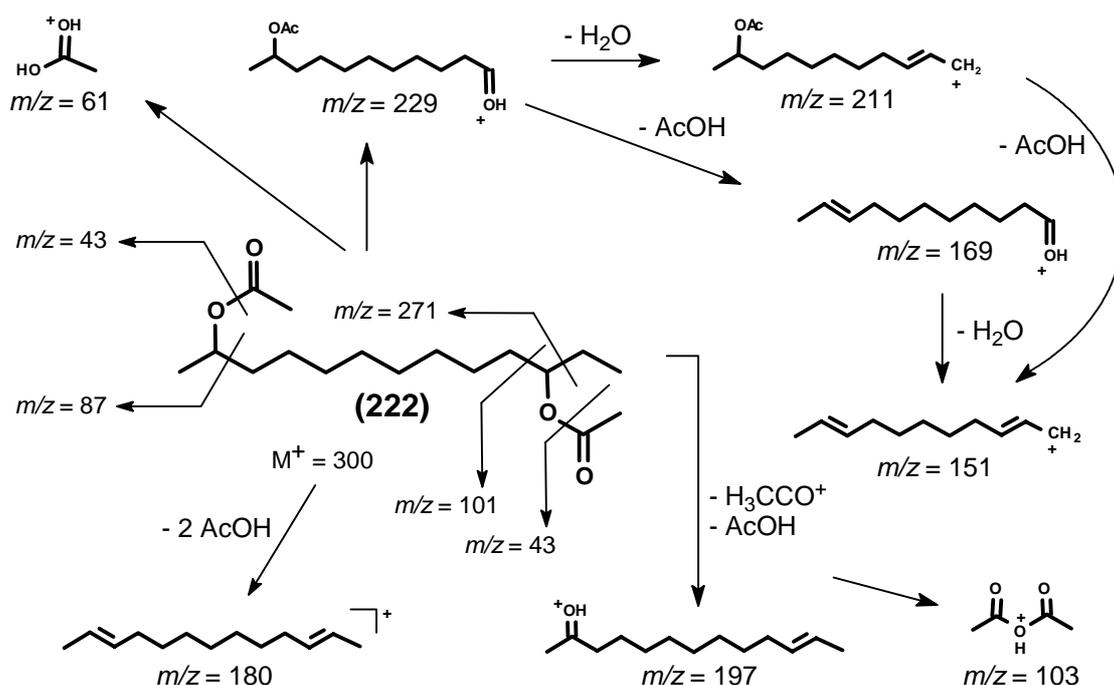


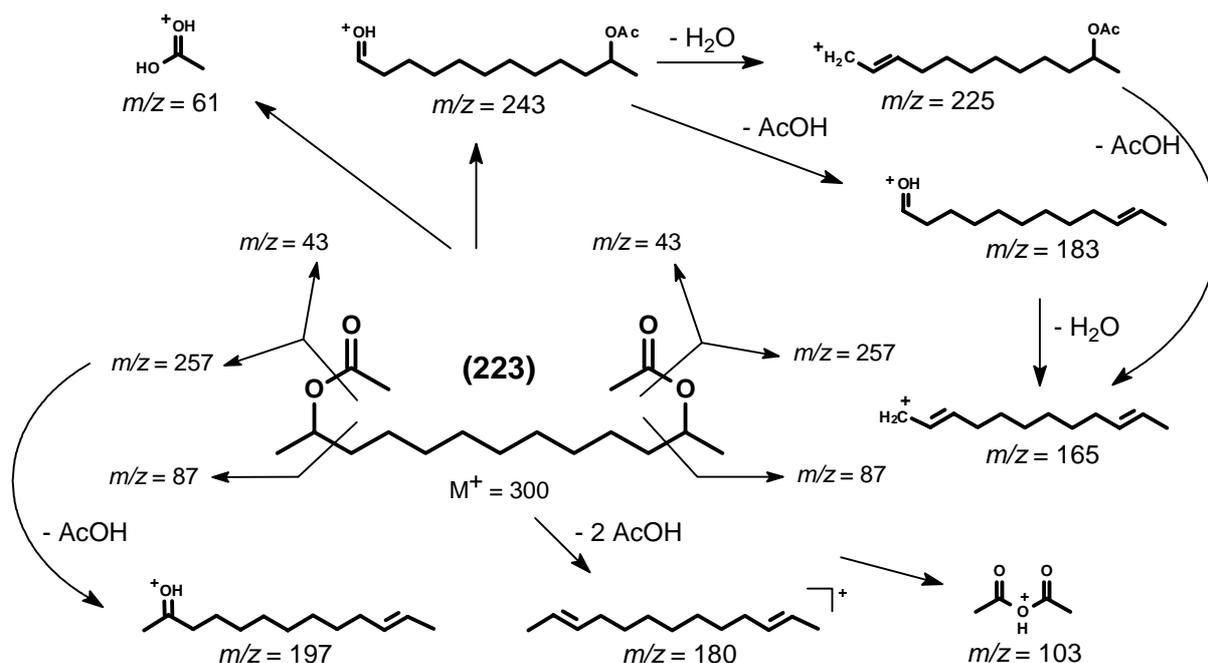
Die in beiden Massenspektren auftretenden Fragmentionen  $m/z = 43$  [B: 100%; C: 100%;  $\text{CH}_3\text{CO}^+$ ],  $m/z = 61$  [B: 6%; C: 8%;  $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})_2^+$ ] und  $m/z = 87$  [B: 7%; C: 16%;  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OAc})^+$ ] sind typisch für 2-Acetoxyalkane. Ebenfalls auffällig sind die in beiden Massenspektren enthaltenen Fragmentionen  $m/z = 197$  [B: 4%; C: 3%] und  $m/z = 103$  [B: 14%; C: 10%]. Letzteres war für die Strukturaufklärung von entscheidender Bedeutung. 1967 entdeckten SASAKI et al. <sup>[141]</sup>, daß bei der massenspektroskopischen Fragmentierung von 1,2-Diacetoxyethan ( $M^+ = 146$ ) ein intensives Fragmention  $m/z = 103$  gebildet wird. Dieser Befund hätte als Abspaltung von  $\text{CH}_3\text{CO}^+$  aus dem Molekularion und daher ausschließlich charakteristisch für das Diacetat des Ethylenglycols interpretiert werden können. Durch Deuterierungsexperimente konnten SASAKI et al. <sup>[141]</sup> jedoch beweisen, daß es sich bei dem Fragment  $m/z = 103$  um protoniertes Acetanhydrid  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{OH}^+$  handelte, was nahelegte, daß dieses Fragment auch bei anderen Diacetaten als dem des Ethylenglycols gebildet wird.

Betrachtet man nun das Fragmention  $m/z = 197$  als komplementäres Bruchstück zu  $m/z = 103$ , besäßen beide unbekanntes Verbindungen B und C aus *Contarinia pisi* ein Molekulargewicht von 300. Dies wäre in sinnvoller Übereinstimmung mit dem in den Massenspektren beider Verbindungen ebenfalls auftretenden Fragmention  $m/z = 180$  [B: 12%; C: 12%;  $\text{C}_{13}\text{H}_{24}^+$ ], das sich dann leicht durch zweifache Abspaltung von Essigsäure aus dem jeweiligen Molekularion erklären ließe.

Unter der Voraussetzung, daß es sich bei beiden elektroantennographisch aktiven Verbindungen **B** und **C** aus *Contarinia pisi* um Tridecyldiacetate handelte, wobei sich jeweils eine Acetylgruppe in 2-Position des Tridecangerüsts befinden mußte, stellte sich in beiden Fällen die Frage nach der Position des zweiten Acetylsubstituenten. Einen wichtigen Hinweis hierfür liefern die Fragmentationen  $m/z = 271$  und  $m/z = 101$  im Massenspektrum von **B**, die im Massenspektrum von **C** nicht vorhanden sind: Diese Bruchstücke sind das Ergebnis einer  $\alpha$ -Spaltung eines 2,11-Diacetoxytridecans (**222**)  $\{m/z = 271 = [M-C_2H_5]^+$ ;  $m/z = 101 = C_2H_5CH(OAc)^+\}$ . Im Massenspektrum von **C** treten keine zu  $m/z = 87$  homologen  $\alpha$ -Spaltungsfragmente auf, die auf eine weitere Acetylsubstitution als in 2-Position schließen ließen. Gleichzeitig ist das hierfür signifikante Fragmentation  $m/z = 87$  wesentlich intensiver als im Massenspektrum von **B** (s.o.). Deshalb mußte es sich bei Verbindung **C** um 2,12-Diacetoxytridecan (**223**) handeln. Beide Strukturen und ihre charakteristischen massenspektroskopischen Fragmentierungsreaktionen sind in Abb. 109 dargestellt.

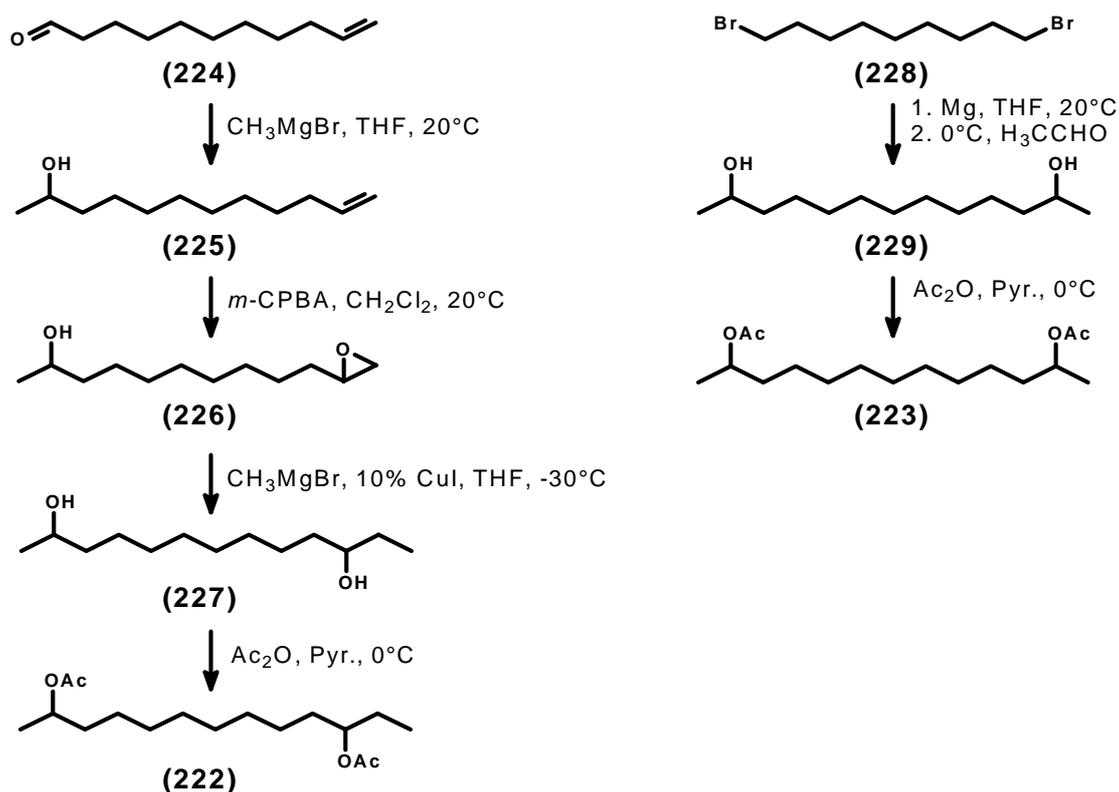
**Abbildung 109:** Fragmentierung von 2,11-Diacetoxytridecan (**222**) und 2,12-Diacetoxytridecan (**223**)





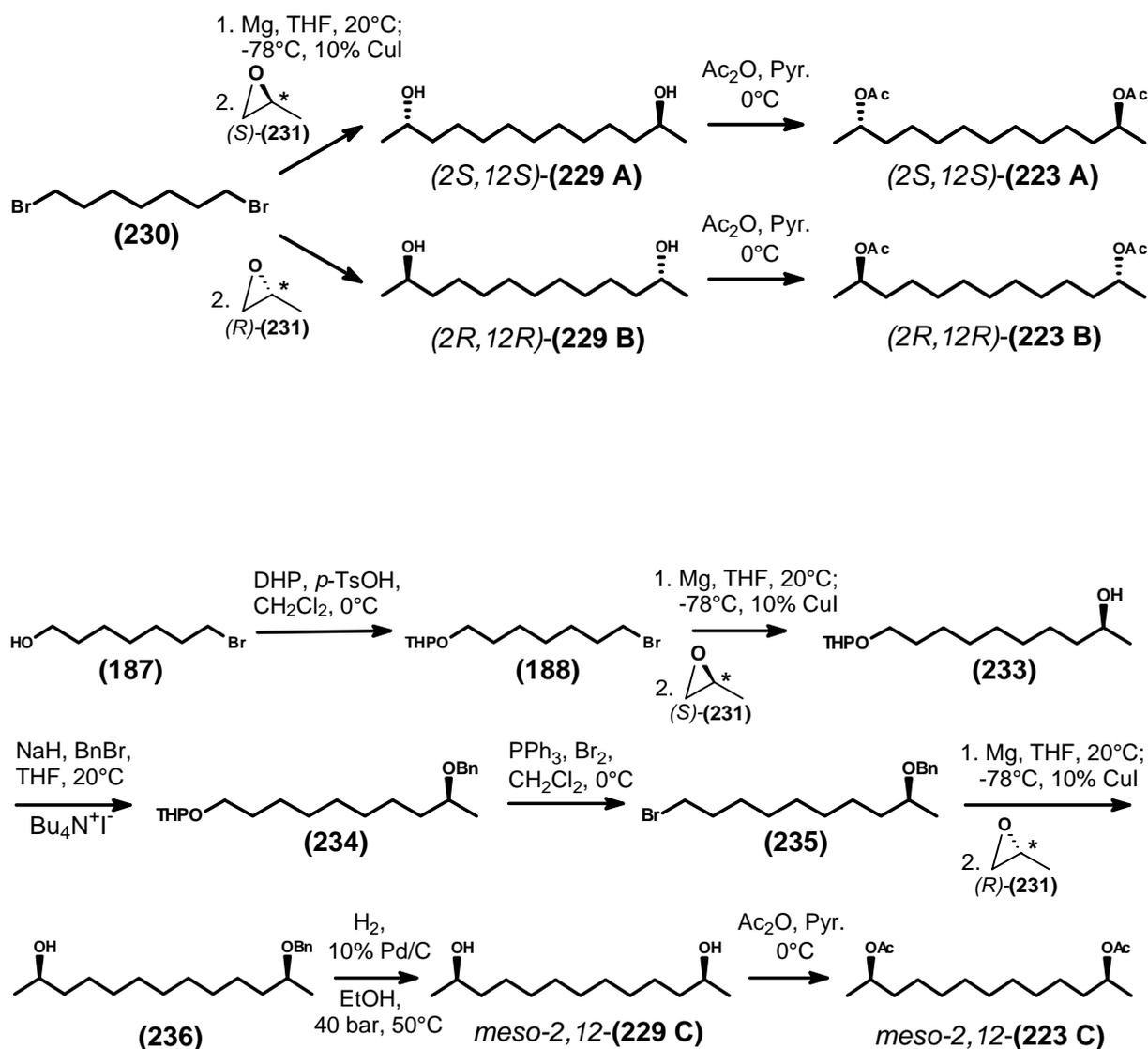
Die Aufgabe bestand also in der Darstellung von 2,11-Diacetoxytridecan (**222**) und 2,12-Diacetoxytridecan (**223**). Von Verbindung (**222**) existieren vier Diastereomere, von Verbindung (**223**) nur drei, da die (2*R*,12*S*)- und die (2*S*,12*R*)-Form identisch sind (*meso*-2,12). Da die enantioselektiven Synthesen sehr aufwendig sind, wurden zur grundsätzlichen Verifizierung der postulierten Strukturen zunächst die racemischen Diacetate (**222**) und (**223**) dargestellt. Das Syntheschema für die racemischen Diacetate zeigt Abb. 110:

**Abbildung 110:** Racemische Synthesen von 2,11-Diacetoxytridecan (**222**) und 2,12-Diacetoxytridecan (**223**)



Es zeigte sich, daß die synthetischen Diacetate **(222)** und **(223)** in Bezug auf ihr Retentionsverhalten und ihre Massenspektren mit den Naturstoffen aus *Contarinia pisi* übereinstimmten, aber beim direkten Aufspritzen auf männliche Fühler nur ca. 1% der biologischen Aktivität eines Ovipositoren-Extraktes besaßen, der vergleichbare Substanzmengen von **(222)** und **(223)** enthielt. Dies konnte entweder bedeuten, daß man ein Gemisch von stereoselektiv synthetisierten Diastereomeren von **(222)** und **(223)** mit der absoluten Konfiguration des jeweiligen natürlichen Diacetates hätte anwenden müssen, um die volle physiologische Wirksamkeit zu erzielen, oder daß im Naturextrakt noch weitere, bislang unentdeckte Synergisten vorhanden waren, oder daß beiden Faktoren Rechnung getragen werden mußte. Da sowohl 2-Tridecanol (s. Abb. 107) als auch Verbindung **A** zu diesem Zeitpunkt noch nicht identifiziert waren, wurde zuerst mit der stereoselektiven Synthese von 2,11-Diacetoxytridecan **(222)** und 2,12-Diacetoxytridecan **(223)** begonnen. Abbildung 111 zeigt den zugehörigen Synthesepfad für die Enantiomere von 2,12-Diacetoxytridecan **(223 A-C)**.

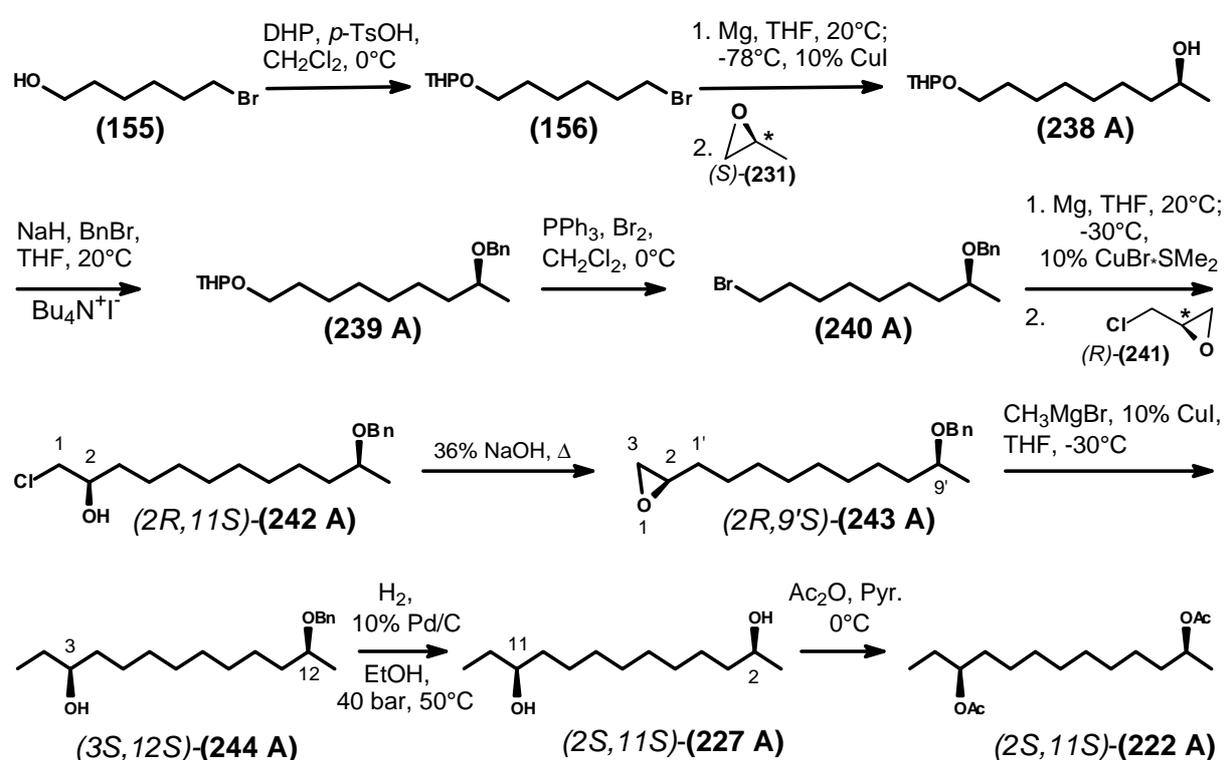
**Abbildung 111:** Synthesepfad zur stereoselektiven Darstellung der Enantiomere von 2,12-Diacetoxytridecan **(223 A-C)**



Die Darstellung der 2,12-Diacetoxytridecane (**223 A-C**) verlief problemlos gemäß dem in Abb. 111 dargestellten Synthesepfad.

Die Synthese der 2,11-Diacetoxytridecane (**222 A-D**) hätte nach dem in Abb. 111 skizzierten Verfahren den Einsatz von optisch aktivem Butylenoxid (**237**) erfordert. Dieses ist im Gegensatz zu optisch aktivem Propylenoxid (*S*)- und (*R*)-(**231**) kommerziell nicht erhältlich und synthetisch nur unter größerem Aufwand zugänglich. Aus diesem Grund wurde das in Abb. 111 skizzierte Darstellungsverfahren modifiziert (Abbildung 112). Die Synthese von (*2S,11S*)-Diacetoxytridecan (**222 A**) ist dabei stellvertretend für die drei weiteren geplanten Stereoisomere von (**222**) abgebildet.

**Abbildung 112:** Synthesepfad zur stereoselektiven Darstellung der Enantiomere von 2,11-Diacetoxytridecan (**222 A-D**)

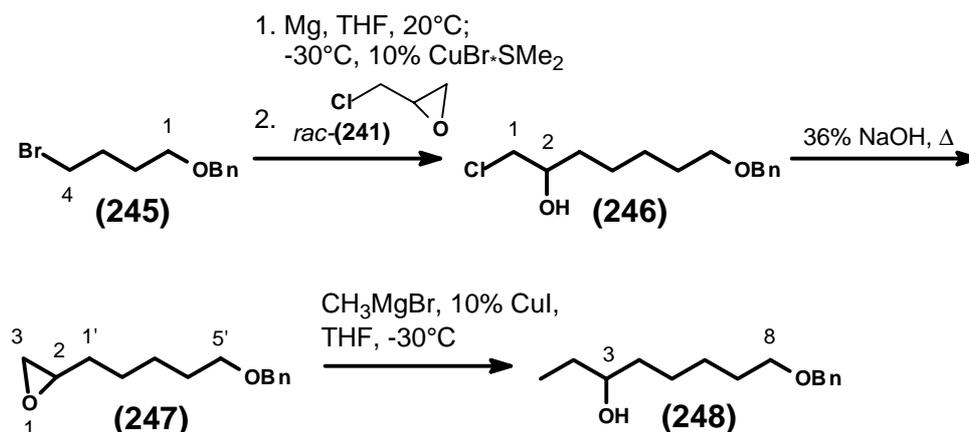


Der in Abb. 112 skizzierte Synthesepfad verläuft bis zur Darstellung des Bromids (**240 A**) analog dem Verfahren der stereoselektiven Synthese des *meso*-2,12-Diacetoxytridecans (**223 C**) (Abb. 111). Anschließend soll jedoch eine Kupplung mit optisch aktivem Epichlorhydrin (**241**) anstelle von optisch aktivem Butylenoxid (**237**) durchgeführt werden. Eine derartige Reaktion, bei der das optisch aktive Epichlorhydrin (**241**) selektiv unter Erhalt der Chlormethylgruppe am Oxiraning anglykiert wird, wurde bereits bei einigen Synthesen chiraler, sekundärer Alkanolderivate angewendet<sup>[142-147]</sup>. Übertragen auf die Darstellung der Enantiomere von 2,11-Diacetoxytridecan (**222 A-D**) (Abb. 112) sollte die Tatsache ausgenutzt werden, daß sowohl (*R*)-Epichlorhydrin (**241 A**) als auch (*S*)-Epichlorhydrin (**241 B**) kommerziell erhältlich sind.

Da der in Abb. 112 beschriebene Synthesepfad gegenüber dem in Abb. 111 beschriebenen Verfahren zur Darstellung von *meso*-2,12-Diacetoxytridecan (**223 C**) bisher noch nicht erprobte Syntheseschritte enthält und in den Enantiomeren des 2-

Benzyloxy-9-bromnonans (**240 A+B**) erheblicher synthetischer Aufwand steckt, wurden vor Durchführung des obigen Synthesplans die neuen Reaktionsschritte an einer Modellverbindung geprobt. Hierfür wurde optisch inaktives Epichlorhydrin (**241**) mit 1-Benzyloxy-4-brombutan (**245**)<sup>[148]</sup> umgesetzt, das sich chemisch ähnlich verhalten sollte wie die Bromverbindungen (**240 A+B**), aber wesentlich billiger und leichter zugänglich ist. Abbildung 113 zeigt die mit dem Bromid (**245**) durchgeführte Reaktionssequenz.

**Abbildung 113:** Testreaktionssequenz für das Darstellungsverfahren der optisch aktiven 2,11-Diacetoxytridecane (**222 A-D**) mit 1-Benzyloxy-4-brombutan (**245**)



Die Testsequenz ergab, daß die Öffnung des Oxiranringes von (**241**) mit befriedigenden Ausbeuten durchgeführt werden kann und insbesondere keine Konkurrenzreaktion des Cuprats an der Chlormethylgruppe von (**241**) stattfand. Dies hätte nämlich, auf die Umsetzung von (**241 A**) mit (**240 A**) übertragen, bedeutet, daß man dort (*2S,9'S*)-(**243 C**) als chromatographisch eventuell schlecht abtrennbares Nebenprodukt erhalten hätte, was die am Oxiranring umgekehrte Konfiguration zu der gewünschten Verbindung (*2R,9'S*)-(**243 A**) besäße und deshalb die Stereoselektivität der Gesamtsynthese verschlechtern würde.

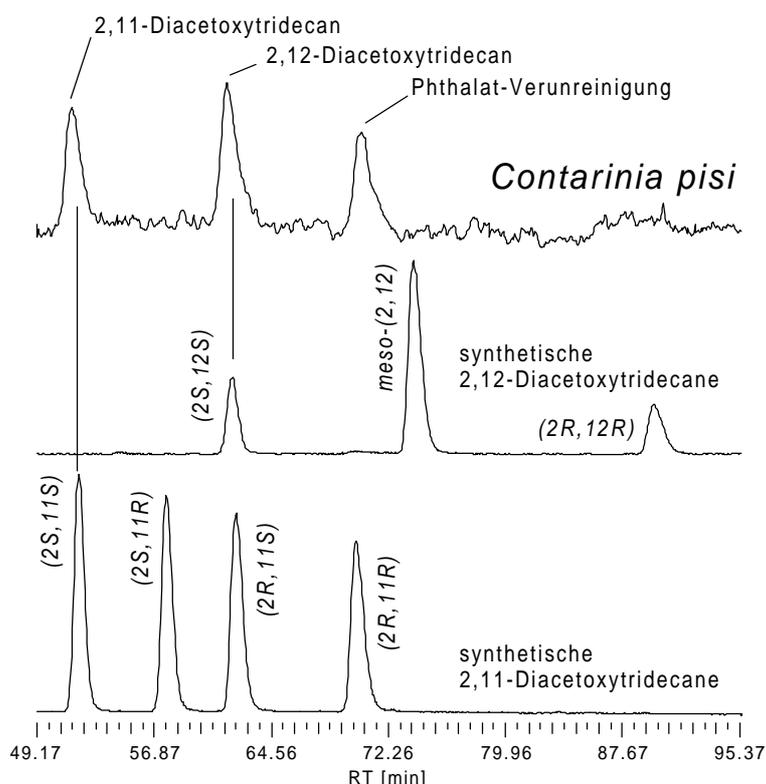
Bei dem erneuten Ringschluß von (**246**) zum Oxiran (**247**) kann erst in heißer, konzentrierter Natronlauge ein merklicher Umsatz erreicht werden. Lösungsmittelkombinationen bei niedriger Temperatur von Natronlauge oder wäßriger Kaliumcarbonatlösung mit Ether oder THF, die bei diesem Reaktionstyp manchmal angewendet werden, um die Löslichkeit der organischen Verbindung in der wäßrigen Phase zu erhöhen, führten hier nur zu sehr langsamer Reaktion.

Insgesamt ließ die Testsequenz erwarten, daß dieser Weg auf die Darstellung der Stereoisomere des 2,11-Diacetoxytridecans (**222 A-D**) gemäß Abb. 112 übertragen werden konnte. Dies wurde in den anschließend durchgeführten Synthesen bestätigt. Ausgehend von (*2S*)-Benzyloxy-9-bromnonan (**240 A**), (*2R*)-Benzyloxy-9-bromnonan (**240 B**), (*R*)-Epichlorhydrin (**241 A**) und (*S*)-Epichlorhydrin (**241 B**) ließen sich alle Stereoisomere von 2,11-Diacetoxytridecan (**222**) darstellen:

(*2S,11S*)-Diacetoxytridecan (**222 A**) aus (*R*)-Epichlorhydrin (**241 A**) und (**240 A**),  
 (*2R,11S*)-Diacetoxytridecan (**222 B**) aus (*R*)-Epichlorhydrin (**241 A**) und (**240 B**),  
 (*2S,11R*)-Diacetoxytridecan (**222 C**) aus (*S*)-Epichlorhydrin (**241 B**) und (**240 A**),  
 (*2R,11R*)-Diacetoxytridecan (**222 D**) aus (*S*)-Epichlorhydrin (**241 B**) und (**240 B**).

Anschließend stellte sich die Frage nach der optischen Reinheit der synthetischen Diacetate und der absoluten Konfiguration des natürlichen 2,11-Diacetoxytridecans **B** und des natürlichen 2,12-Diacetoxytridecans **C** aus *Contarinia pisi*. Dieses Problem konnte durch gaschromatographische Trennung an einer Heptakis-(6-*O*-*tert*-butyldimethylsilyl-2,3-di-*O*-methyl)- $\beta$ -cyclodextrin-Phase gelöst werden (25m x 0.25 mm ID; 135°C isotherm; Helium als Trägergas). Abbildung 114 zeigt die erfolgreiche Enantiomerentrennung sowie die Identifizierung der absoluten Konfiguration der natürlichen Diastereomere aufgrund ihrer Retentionszeit.

**Abbildung 114:** Enantiomerentrennung der Diacetate (**222**) und (**223**) durch chirale Gaschromatographie; Identifizierung der natürlichen Stereoisomere



Aus Abb. 114 kann man entnehmen, daß alle Diacetoxytridecane sehr gut getrennt werden. Den einzelnen Stereoisomeren können dabei folgende Retentionszeiten zugeordnet werden:

- (2S,11S)-Diacetoxytridecan (**222 A**): 51 min 51 sek
- (2R,11S)-Diacetoxytridecan (**222 B**): 62 min 12 sek
- (2S,11R)-Diacetoxytridecan (**222 C**): 57 min 35 sek
- (2R,11R)-Diacetoxytridecan (**222 D**): 70 min 3 sek
- (2S,12S)-Diacetoxytridecan (**223 A**): 61 min 59 sek
- (2R,12R)-Diacetoxytridecan (**223 B**): 90 min 10 sek
- meso-2,12-Diacetoxytridecan (**223 C**): 73 min 53 sek

Die natürlichen Diacetate besitzen (2S,11S)- bzw. (2S,12S)-Konfiguration (s. Abb. 114). Ein *Single Ion Monitoring* des für die Diacetate charakteristischen Ions  $m/z = 43$  ergab keinen Hinweis auf Spuren anderer Enantiomere in der Naturprobe. Dennoch können wegen der geringen Substanzmengen Anteile von bis zu 5%

zusätzlicher Stereoisomere, die sich dann nur unwesentlich vom Grundrauschen abheben würden, nicht ausgeschlossen werden.

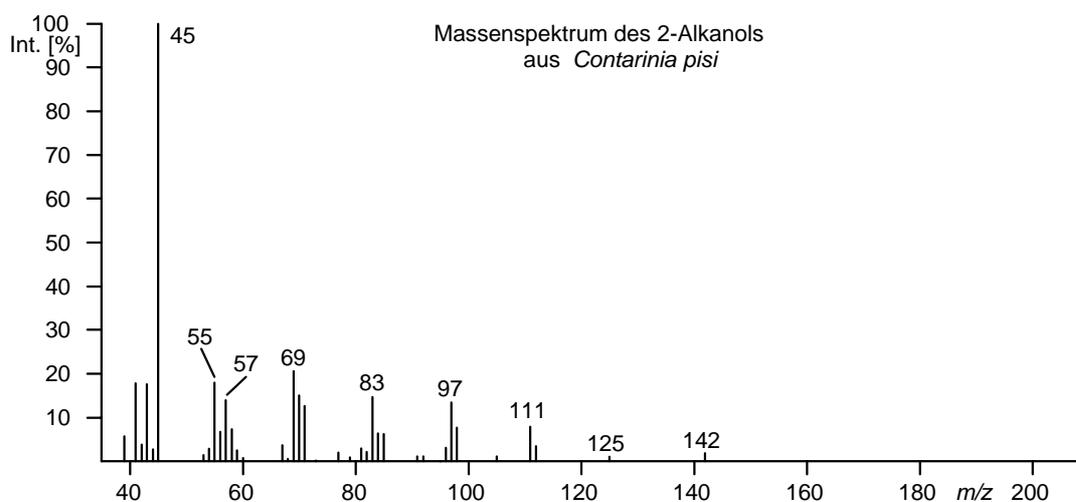
Die Kontrolle der optischen Reinheit der synthetischen Diacetate ergab ebenfalls keine Anzeichen für die Anwesenheit weiterer Stereoisomere. Hier können Verunreinigungen von bis zu 1% durch unerwünschte Stereoisomere nicht ausgeschlossen werden (d.h., ee > 98%).

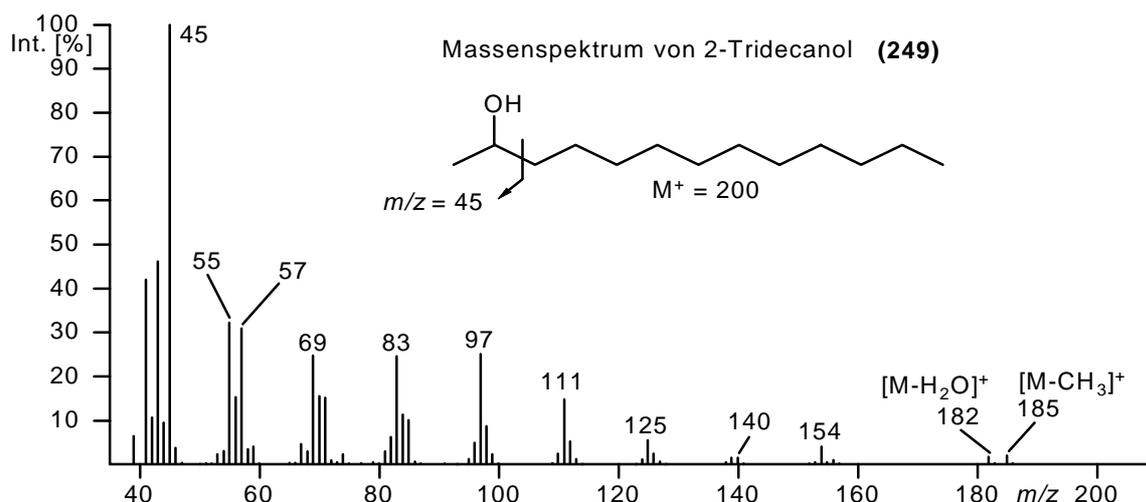
An diesem Punkt war es interessant, zu sehen, ob ein Gemisch von (2*S*,11*S*)-Diacetoxytridecan (**222 A**) und (2*S*,12*S*)-Diacetoxytridecan (**223 A**) auf *Contarinia pisi* Männchen eine ähnlich große Attraktivität besäße, wie ein Ovipositor-Extrakt von Weibchen mit (**222 A**) und (**223 A**) in vergleichbarer Konzentration.

Das Resultat der biologischen Versuche war jedoch, daß sowohl beim Aufspritzen der Proben von (**222 A**) und (**223 A**) auf männliche Fühler als auch bei Windtunneltests mit diesen Substanzen ein deutlich gesteigertes Potential gegenüber dem Gemisch der racemischen Diacetate festgestellt werden konnte, dieses aber immer noch eine weitaus geringere verhaltensmodifizierende Wirkung ausübte als die Extrakte aus Erbsen-Gallmücken Weibchen.

Aufgrund dieses Befundes schien es sinnvoll, nach weiteren EAD-aktiven Substanzen im Ovipositor-Extrakt der *Contarinia pisi* Weibchen zu suchen. Gleichzeitig wurden die Massenspektren der Inhaltsstoffe erneut sorgfältig auf das Vorhandensein strukturell mit den Diacetaten verwandter Verbindungen geprüft. Dabei wurde zuerst das 2-Tridecanol (**249**) (Abb. 107) identifiziert. Das Massenspektrum dieser Substanz im Ovipositor-Extrakt ließ anfangs nur die Interpretation eines unbestimmten 2-Alkanols { $m/z = 45$  (100%)} zu, da aufgrund der geringen Menge keine der höheren, für diese Verbindung charakteristischen Fragmentationen sichtbar waren (Abb. 115).

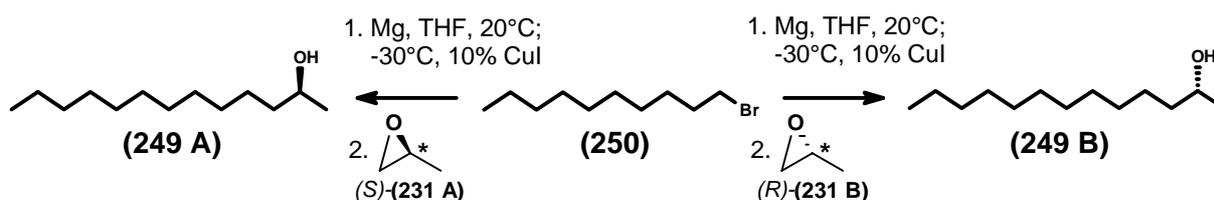
**Abbildung 115:** Massenspektrum von synthetischem 2-Tridecanol (**249**) im Vergleich mit dem Naturstoff aus *Contarinia pisi*





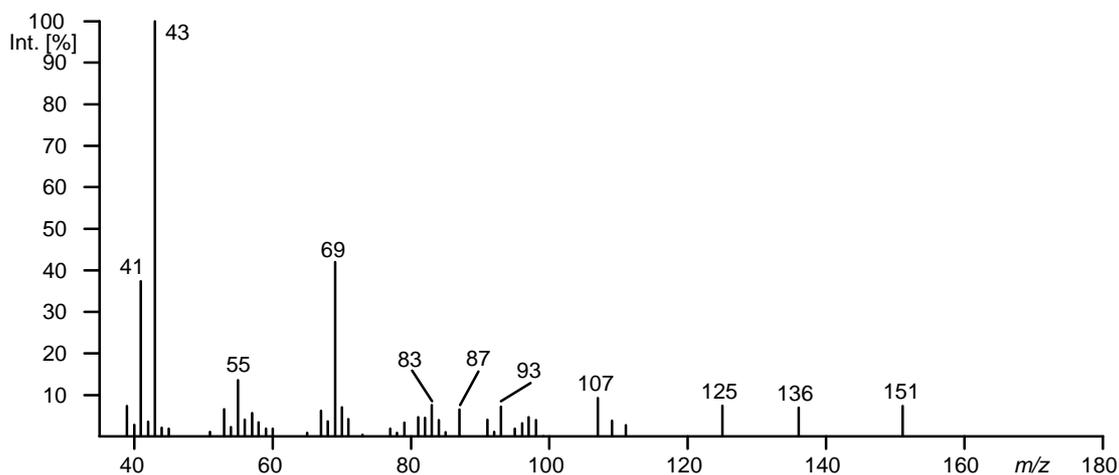
Synthetische Proben von optisch aktivem 2-Tridecanol (**249 A+B**), das durch Reaktion von Decylmagnesiumbromid mit (*S*)- und (*R*)-Propylenoxid (**231 A+B**) dargestellt wurde (Abb. 116), wurden daraufhin auf ihre EAD-Aktivität untersucht; das Ergebnis fiel allerdings negativ aus.

**Abbildung 116:** Darstellung von optisch aktivem 2-Tridecanol



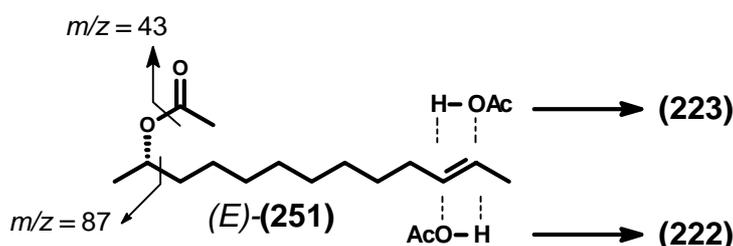
Bei der genauen massenspektroskopischen Analyse des Naturextraktes fiel ebenfalls die Verbindung A (s. Abb. 107) auf, da sie ebenfalls die für die Diacetate (**222**) und (**223**) typischen Fragmentationen  $m/z = 43$  und  $m/z = 87$  enthielt. Interessanterweise stellte sich bei den etwa zeitgleich durchgeführten Wiederholungsuntersuchungen der EAD-Aktivität der Ovipositoren-Extrakte heraus, daß diese Verbindung eine auf männlichen Antennen reproduzierbare physiologische Antwort hervorrief. Abbildung 117 zeigt das Massenspektrum dieser Verbindung.

**Abbildung 117:** Massenspektrum der unbekanntem Verbindung A aus *Contarinia pisi*



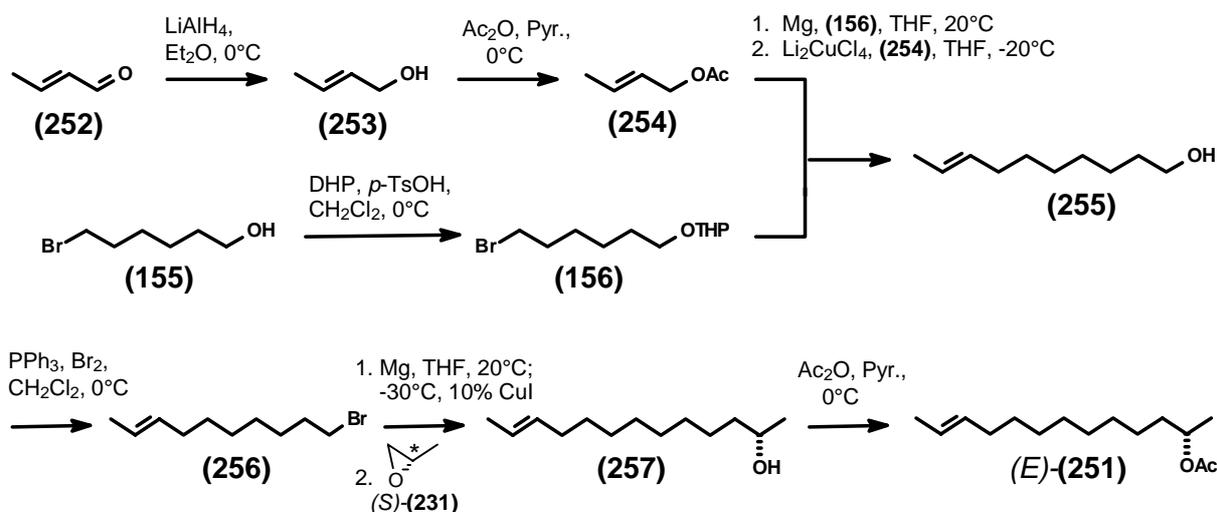
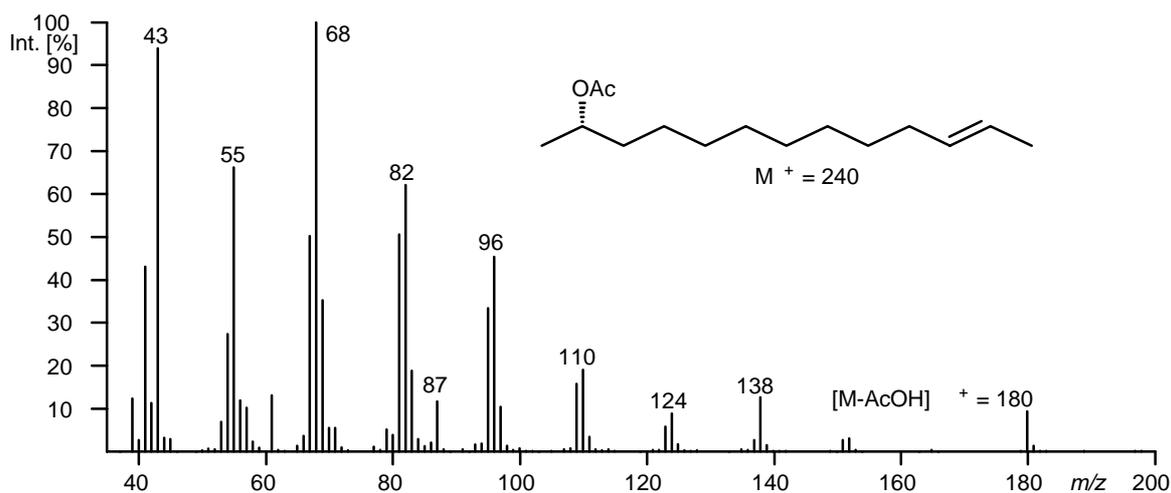
Offensichtlich handelte es sich bei dieser Verbindung um das Acetat eines sekundären Alkohols. Das ausgeprägte Fragmentation  $m/z = 69$  legte zunächst die Struktur eines ungesättigten Acetats nahe. Bereits zuvor waren (11*E*,2*S*)-Tridec-11-en-2-ylacetat (*E*)-(251) bzw. (11*Z*,2*S*)-Tridec-11-en-2-ylacetat (*Z*)-(251) als mögliche biosynthetische Vorstufen der Diacetate (222 A) und (223 A) vermutet worden. Die Diacetate wären dann die schlichte Folge einer unspezifischen Addition von Essigsäure an die Doppelbindung (Abb. 118). Außerdem stände eine solche biosynthetische Vorstufe in enger Verbindung mit den aus *Mayetiola destructor* isolierten Acetaten (218) und (219)<sup>[133]</sup> (s. Abb. 105).

**Abbildung 118:** Möglicher Biogeneseweg der Verbindungen (222) und (223) aus einer gemeinsamen Vorstufe, (2*S*)-Tridec-11-en-2-ylacetat (251)



Aus diesem Grund schien es sinnvoll, die Verbindung (251) darzustellen, um Informationen über deren Retentionszeit, Massenspektrum und eventuelle EAD-Aktivität zu erhalten. Abbildung 119 zeigt das diesbezügliche Reaktionsschema, das sich eng an dem bereits für (9*E*,11*E*)-Tetradecadienol (171) angewandten Synthesepfad<sup>[113]</sup> orientiert (s. Abschnitt 3.8., Abb. 90): Die Reduktion von Crotonaldehyd (252) zu Crotylalkohol (253) wurde durchgeführt, weil das auf diese Weise erhaltene Produkt sehr viel reiner ist als kommerziell erhältliches (2*E*)-Buten-1-ol. In Übereinstimmung mit der Literatur<sup>[149]</sup> entstand bei der Umsetzung von 2-(6-Bromhexyl-1-oxo)-tetrahydro-2*H*-pyran (156) mit Crotylacetat (254) 7-Methyl-8-nonen-1-ol als Nebenprodukt (14%:86%). Dieses konnte jedoch auf der Stufe der Acetate (251) problemlos durch Chromatographie an silbernitratimprägniertem Kieselgel (15% vs/vs; 5% Ethylacetat in Hexan) abgetrennt werden.

Gaschromatographische Untersuchungen des Syntheseproduktes (11*E*,2*S*)-Tridec-11-en-2-ylacetat (*E*)-(251) zeigten jedoch, daß die Verbindung erstens wesentlich später eluierte als die unbekannte 2-Acetoxyverbindung A aus *Contarinia pisi*, zweitens ein anderes Massenspektrum (Abb. 120) ergab und drittens EAD-inaktiv war. In dem zu erwartenden Bereich des Chromatogramms von der Naturprobe eluierte außerdem keine Substanz, die ein dem Acetat (251) ähnliches Fragmentierungsmuster besaß. Deshalb kann die Anwesenheit von (2*S*)-Tridec-11-en-2-ylacetat (251) in dem Extrakt von *Contarinia pisi* ausgeschlossen werden.

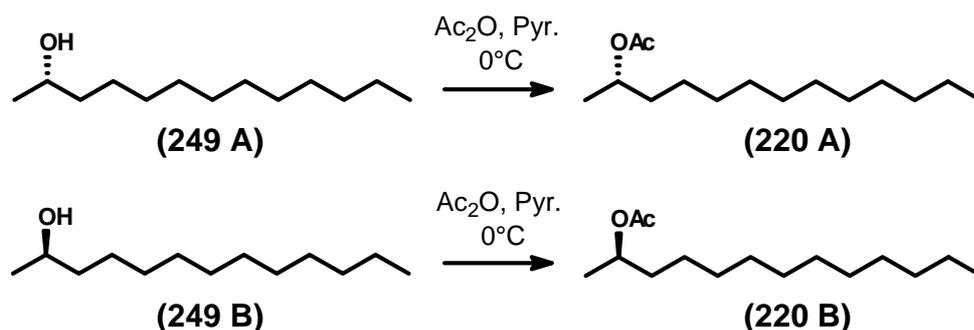
**Abbildung 119:** Darstellung von (11*E*,2*S*)-Tridec-11-en-2-ylacetat (*E*)-(251)**Abbildung 120:** Massenspektrum von (11*E*,2*S*)-Tridec-11-en-2-ylacetat (*E*)-(251)

Obgleich es sich bei (*E*)-(251) nicht um einen Inhaltsstoff von *C. pisi* handelte, erleichterte der Vergleich der Retentionszeiten von (11*E*,2*S*)-Tridec-11-en-2-ylacetat (*E*)-(251) und (11*E*,2*S*)-Tridec-11-en-2-ol (257) wesentlich die Identifizierung der Verbindung A. Der Alkohol (257) eluiert unter denselben gaschromatographischen Bedingungen, unter denen die Naturprobe gemessen wurde (INNOWAX 30m x 0.25 mm ID x 0.25 $\mu\text{m}$  Filmdicke,  $80^\circ\text{C}$  für 2 min, dann Aufheizen mit einer Rate von  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  auf  $230^\circ\text{C}$ ), kurz nach 2-Tridecanol (249). Die Differenz der Retentionszeiten zwischen dem ungesättigten Alkohol (257) ( $t_R = 13$  min 34 sek) und dessen Acetat (*E*)-(251) ( $t_R = 13$  min 01 sek;  $\Delta t = 33$  sek) entsprach ungefähr der Differenz der Retentionszeiten zwischen gesättigtem Alkohol (249) ( $t_R = 12$  min 56 sek) und der unbekanntem Acetylverbindung A ( $t_R = 12$  min 16 sek;  $\Delta t = 40$  sek). Desweiteren wurde eine Reihe von synthetischen 2-Acetoxyalkanen gaschromatisch untersucht, deren extrapolierte Retentionszeiten für 2-Tridecylacetat (220) eine Retentionszeit voraussagten, die ziemlich genau der Retentionszeit der Verbindung A entsprechen mußte:

2-Pentadecylacetat: 14 min 19 sek  
 2-Hexadecylacetat: 15 min 15 sek  
 2-Heptadecylacetat: 16 min 8 sek  
 2-Octadecylacetat: 17 min 0 sek

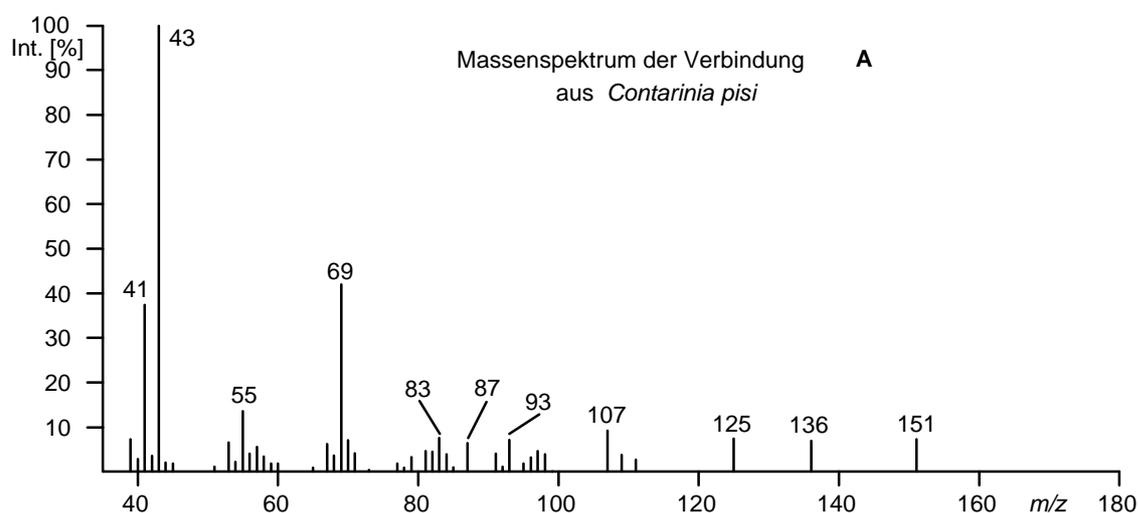
Deshalb wurden (2*S*)-Tridecylacetat (**220 A**) und (2*R*)-Tridecylacetat (**220 B**) durch Acetylierung der optisch aktiven Alkohole (**249 A**) und (**249 B**) (s. Abb. 116) dargestellt (Abb. 121).

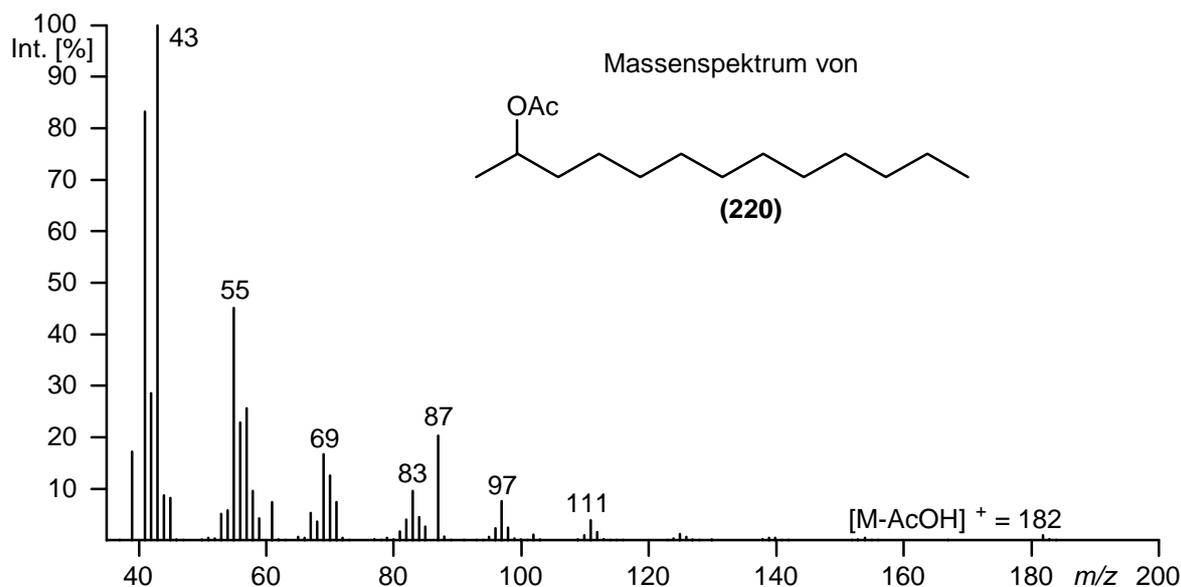
**Abbildung 121:** Darstellung der optisch aktiven 2-Tridecylacetate



Es zeigte sich, daß die Verbindung (**220**) zur selben Zeit eluierte wie die unbekannte Verbindung A aus *Contarinia pisi*. In Abbildung 122 sind vergleichend die beiden Massenspektren des synthetischen 2-Tridecylacetates und des Naturstoffes A dargestellt.

**Abbildung 122:** Massenspektren von 2-Tridecylacetat (**220**) und der Verbindung A aus den Ovipositoren-Extrakten der Erbsen-Gallmückenweibchen





Beide Massenspektren weisen bezüglich der Fragmentationen  $m/z = 69, 93, 107, 125, 136$  und  $151$  signifikante Unterschiede auf, wobei nach Auswertung der Ionenspuren alle dieser Fragmente dem Naturstoff zuzugehören schienen. Diese Fragmentationen sind typisch für einige terpenoide Verbindungen, in diesem Fall höchstwahrscheinlich Geranylacetone <sup>[150]</sup>.

Das Massenspektrum des Naturstoffes **A** aus *Contarinia pisi* setzt sich also aus zwei Verbindungen zusammen, die unter den gewählten chromatographischen Bedingungen zufällig genau zeitgleich eluieren. Eine gaschromatographische Isolierung des 2-Tridecylacetates (**220**) beispielsweise durch Wahl einer unpolaren Trennflüssigkeit bzw. die Bestätigung von dessen (2S)-Konfiguration durch Gaschromatographie an einer Cyclodextrin-Phase konnten mangels Substanzmenge bisher noch nicht durchgeführt werden.

Nach der Identifizierung von 2-Tridecylacetat als weiterer EAD-aktiver Verbindung aus *Contarinia pisi* Weibchen mußten nun Biotests durchgeführt werden, die zeigen sollten, ob Addition des 2-Tridecylacetates (**220**) zu binären Mischungen der Diacetate (**222 A**) und (**223 A**) die erhoffte Steigerung der verhaltensmodifizierenden Wirkung erzielen könnte.

Das erste positive Ergebnis war, daß beim direkten Aufspritzen eines 100:100:1-Gemisches der Diacetate (**222 A**) und (**223 A**) und des racemischen 2-Tridecylacetates (**220**) auf männliche Antennen ein mit den Hexan-Extrakten der weiblichen Ovipositorer vergleichbar intensives elektroantennographisches Signal gemessen wurde. Ferner gelang es mit diesem synthetischen Bouquet erstmals, eine Anzahl von mehr als 50% der Männchen über die gesamte Distanz eines Windtunnels bis zur künstlichen Duftquelle anzulocken. Dies war zuvor nur mit lebenden, „callenden“ Weibchen bzw. deren Extrakten erreicht worden.

Erste Feldtests mit Gemischen von Monoacetat und Diacetaten wurden vom 11.6.-25.6.1999 in Little Hunsley/Walkington und Hessleskew/Market Weighton (Yorkshire, Großbritannien; Versuch 1, s.u.) und vom 17.5.-25.5.1999 in Somme-Vesle und Sogny (Champagne, Frankreich; Versuch 2) durchgeführt. Tabelle 15 zeigt das Ergebnis dieser Tests im Überblick.

**Tabelle 15:** Gefangene *Contarinia pisi* Männchen mit Gemischen aus 2-Tridecylacetat (**220**), (2*S*,11*S*)-Diacetoxytridecan (**222**) und (2*S*,12*S*)-Diacetoxytridecan (**223**)

	Verbindung					Anzahl gefangener Männchen	
	(2 <i>S</i> ,11 <i>S</i> ) ( <b>222 A</b> )	(2 <i>S</i> ,12 <i>S</i> ) ( <b>223 A</b> )	<i>rac.</i> ( <b>220</b> )	<i>rac</i> ( <b>222</b> )	<i>rac.</i> ( <b>223</b> )	pro Falle; Versuch Nr.	
						<u>1</u>	<u>2</u>
Menge [μg]	-	-	0	0	0	5	-
	-	-	10	10	10	3	-
	0	0	0	-	-	-	265
	10	10	0	-	-	-	1276
	10	10	10	-	-	-	14997

Aus der Tabelle kann man erstens bei Vergleich der "Blanks" beider Versuche entnehmen, daß zu dem Zeitpunkt der Tests in Frankreich eine viel höhere Populationsdichte an *Contarinia pisi* herrschte als in England. Desweiteren zeigte sich, daß ein Gemisch der racemischen Verbindungen (**220**), (**222**) und (**223**) inaktiv war.

Ein binäres Gemisch der natürlichen Diastereomere (**222 A**) und (**223 A**) hingegen erzielte schon deutlich höhere Fänge als eine Falle mit einem leeren Köder; die maximale Attraktivität wurde hingegen erreicht, wenn man zu diesem Gemisch racemisches Tridecylacetat zufügte. Zwar wiesen Windtunneltests und elektroantennographische Untersuchungen darauf hin, daß ein Anteil von 1% Tridecylacetat (**220**) - bezogen auf die Diacetate (**222 A**) und (**223 A**) - bereits zum Erzielen großer Attraktivität ausreichte, aber aufgrund der Flüchtigkeit des Monoacetates und des Alterns der Köder vor dem Aufstellen der Fallen (4 Tage) wurden die Tests mit einem 1:1:1-Gemisch durchgeführt. Detailliertere Tests mit unterschiedlichen Kombinationen der Enantiomere von (**220**), (**222**) und (**223**), die u.U. Klarheit über die absolute Konfiguration des Tridecylacetats (**220**) bringen und die antagonistisch wirkenden Diastereomere von (**222**) und (**223**) identifizieren könnten, müssen noch durchgeführt werden. In Hinblick auf eine kommerzielle Anwendung wäre es ebenfalls interessant zu wissen, ob entweder die Verbindung (**222 A**) oder die Verbindung (**223 A**) durch ihr Racemat ersetzbar wäre; dies würde eventuelle Produktionskosten drastisch senken.

Neben den bereits erwähnten Verbindungen (10*E*,2*S*)-Tridec-10-en-2-ylacetat (**218**), (10*Z*,2*S*)-Tridec-10-en-2-ylacetat (**219**) und (2*S*)-Tridecylacetat (**220 A**) aus *Mayetiola destructor*<sup>[133]</sup> (s. Abb. 105) sowie (2*S*,6*S*)-Diacetoxyheptan (2*S*,6*S*)-(**221**) aus *Pachydiplosis oryzae*<sup>[138, 139]</sup> (s. Abb. 106) ist als weiterer Dipteren-Inhaltsstoff mit ähnlicher Struktur 2-Tridecanon (**258**) aus mehreren *Drosophila* Arten bekannt<sup>[151-153]</sup>. Bei *Drosophila hydei* und *Drosophila malerkotliana* kommt dieser Verbindung eine synergistische Funktion innerhalb des Aggregationspheromons zu<sup>[152, 153]</sup>. Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit aus *Contarinia pisi* identifizierten Verbindungen (2*S*,11*S*)-Diacetoxytridecan (**222 A**), (2*S*,12*S*)-Diacetoxytridecan (**223 A**) und (2*S*)-Tridecylacetat (**220 A**) liefern somit einen weiteren Beleg für die häufig anzutreffende Ähnlichkeit chemischer Strukturen innerhalb einer Insektenordnung.

## 4. Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden in Zusammenarbeit mit biologisch orientierten Kooperationspartnern Sexuallockstoffe mehrerer Lepidopteren sowie einer Gallmücke (Diptera) isoliert, identifiziert und synthetisiert.

Die Isolierung erfolgte durch gaschromatographische Trennung von flüchtigen Inhaltsstoffen aus Extrakten, die in dem physiologischen Zustand maximaler Pheromonproduktion der jeweiligen Insektenweibchen gewonnen wurden.

Die Identifizierung der verhaltensmodifizierenden Wirkstoffe aus den Extrakten gelang durch Gaschromatographie mit elektroantennographischer Detektion (EAD). Die Strukturaufklärung erfolgte durch gekoppelte Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS).

Die identifizierten, weiblichen Signalsubstanzen wurden synthetisch dargestellt und auf ihre verhaltensmodifizierende Wirksamkeit getestet. Dabei konnten mit den synthetischen Verbindungen in allen Fällen sehr gute Fangergebnisse in Freiland-Tests erzielt werden. Zwar kann die Anwesenheit weiterer, schwach synergistisch wirkender Inhaltsstoffe in keinem Fall ganz ausgeschlossen werden, aber die Effizienz der synthetischen Verbindungen hinsichtlich ihrer Pheromonwirkung ist derart groß, daß bei keinem der untersuchten Insekten ein konkreter Verdacht auf die Existenz zusätzlicher Sexualpheromonkomponenten bestehen bleibt.

Mit Ausnahme des Pheromons der Weinknospen-Motte *Theresimima ampellophaga* (Lepidoptera: Zygaenidae), das als (1'R)-Methylpropyl-(7Z)-tetradecenoat (**153 A**) identifiziert werden konnte, und des Pheromons der Zimtleule *Scoliopteryx libatrix* (Lepidoptera: Noctuidae), das mit (13S)-Methyl-(6Z)-heneicosen (**190 A**) eine neuartige Pheromonstruktur repräsentiert, bestanden alle weiteren identifizierten Sexuallockstoffe aus Mehrkomponentensystemen.

Als Pheromonbouquets von *Erannis (Agriopis) bajaria*, *Theria rupicapraria* und *Alsophila aescularia* und *Operophtera fagata* (Lepidoptera: Geometridae) konnten Gemische mehrfach ungesättigter Kohlenwasserstoffe identifiziert werden:

*Erannis bajaria* Weibchen produzieren ein 1:1-Gemisch aus (3Z,6Z,9Z)-Octadecatrien (**25**) und (3Z,6Z,9Z)-Nonadecatrien (**23**) als Sexualpheromon. Während beide Triene jeweils in Bouquets mit weiteren Substanzen als Geometriden-Pheromonkomponenten bekannt sind, bildet hier erstmals eine Kombination *beider* Kohlenwasserstoffe das Sexuallockstoffgemisch.

Ein Gemisch dreier homologer Alkadiene und Alkatriene konnten aus Ovipositor-Extrakten von *Theria rupicapraria* Weibchen identifiziert werden: Bei den beiden Hauptkomponenten handelte es sich um (6Z,9Z)-Eicosadien (**29**) und (6Z,9Z)-Heneicosadien (**30**), als Nebenkomponten traten (6Z,9Z)-Docosadien (**31**), (3Z,6Z,9Z)-Nonadecatrien (**23**), (3Z,6Z,9Z)-Eicosatrien (**32**) und (3Z,6Z,9Z)-Heneicosatrien (**33**) auf. Bereits ein binäres Gemisch der beiden Hauptkomponenten (**29**) und (**30**) übte eine sehr starke verhaltensmodifizierende Wirkung aus. Eine Kombination dieser zwei Diene als Pheromonhauptkomponenten ist bisher ebenfalls noch nicht bekannt.

Das Pheromonbouquet des Roßkastanien-Frostspanners *Alsophila aescularia* besteht aus einem 1:1-Gemisch von (3Z,6Z,9Z,11E)-Heneicosatetraen (**68**) und (3Z,6Z,9Z,11Z)-Heneicosatetraen (**69**). Damit wird die biologisch enge Verwandt-

schaft mit der Motte *Alsophila pometaria*, die die homologen 3,6,9,11-Nonadecatetraene **(66)** und **(67)** produziert <sup>[58, 59]</sup>, chemisch bestätigt. Während jedoch bei *Alsophila pometaria* das (3Z,6Z,9Z,11E)-Nonadecatetraen **(66)** das eigentliche Pheromon zu sein scheint, ist bei *Alsophila aescularia* das all-(Z)-Tetraen **(69)** deutlich aktiver; eine noch größere Attraktivität besitzt allerdings das Gemisch beider Tetraene **(68)** und **(69)**. Die ebenfalls aus *Alsophila aescularia* identifizierten Triene (3Z,6Z,9Z)-Heneicosatrien **(33)** und (3Z,6Z,9Z)-Tricosatrien **(65)** unterstützen die verhaltensmodifizierende Wirkung der beiden Tetraene nicht. Bei dem in Spuren auftretenden (3Z,6Z,9E,11E)-Heneicosatetraen **(70)** handelt es sich möglicherweise um ein Artefakt, das im Verlauf der gaschromatographischen Analysen entsteht.

Aus Extrakten der Ovipositoren von *Operophtera fagata* (Buchenfrostspanner-) Weibchen konnte ein Gemisch aus (9Z)-Nonadecen **(55)** und (6Z,9Z)-Nonadecadien **(52)** identifiziert werden. Die Doppelbindungsposition der Hauptkomponente **(55)** konnte über dessen DMDS-Derivat identifiziert werden. Binäre Gemische aus dem Alken **(55)** und dem Alkadien **(52)** üben keine Attraktivität auf *Operophtera fagata* Männchen aus. Diese wird allerdings schlagartig hergestellt, wenn man Spuren (0.2%) des *Operophtera brumata*- (Frostspanner-) Pheromons (1,3Z,6Z,9Z)-Nonadecatetraen **(51)** <sup>[54, 55]</sup> zufügt. Da sich die eng verwandten Spanner *Operophtera fagata* und *Operophtera brumata* in ihren Habitaten und teilweise in ihren Flugzeiten überschneiden, bildet die Anwesenheit von (9Z)-Nonadecen **(55)** und (6Z,9Z)-Nonadecadien **(52)** im Pheromonbouquet von *Operophtera fagata* ein wichtiges Unterscheidungsmerkmal für die Männchen beider Arten.

Der Kiefernspanner *Bupalus piniarius* gehört ebenfalls zu den *Geometridae*, fliegt aber im Unterschied zu den anderen, im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersuchten Spannern nicht während der Winterzeit. Seine Raupen können in bestimmten Jahren regional größere Fraßschäden an Kiefernwäldern verursachen. Neben den bereits bekannten, aber allein wirkungslosen Inhaltsstoffen (6Z,9Z)-Nonadecadien **(52)** <sup>[64]</sup> und (9Z,6S,7R)-6,7-Epoxynonadec-9-en **(98)** <sup>[65]</sup> konnten (4E,6Z,9Z)-Nonadecatrien **(121)** und (6Z,9Z,4S,5S)-4,5-Epoxynonadeca-6,9-dien **(106 A)** als weitere verhaltensmodifizierende Inhaltsstoffe isoliert und identifiziert werden. Bei dem Epoxid **(106 A)**, einem Vinyloxiran, handelt es sich um eine neue Pheromonstruktur. Diese Substanz ist als einzige der oben beschriebenen vier Inhaltsstoffe in der Lage, *allein* eine größere Anzahl an Männchen in Pheromonfallen im Freiland zu fangen. Dennoch kann sein attraktives Potential noch wesentlich durch Beimengung kleinerer Anteile der drei übrigen Substanzen gesteigert werden. Maximale Attraktivität scheint ein 100:5:5:5-Gemisch aus **(106 A):(52):(98):(121)** zu besitzen. Das so erhaltene, hoch komplexe Pheromonbouquet kann derart effizient zum Fang der Männchen dieses Schädling eingesetzt werden, daß mit ihm langfristig eine gute, ökologisch unbedenkliche Möglichkeit sowohl zum Screening, als auch zur Kontrolle von *Bupalus piniarius*-Plagen besteht.

Aus Abdominalextrakten von Weibchen der Johannisbeermotte *Lampronia capitella* (Lepidoptera: Incurvariidae) konnten (9Z,11Z)-Tetradecadien-1-ol **(165)**, (9Z,11Z)-Tetradecadienal **(166)** und (9Z,11Z)-Tetradecadienylacetat **(167)** isoliert und identifiziert werden. Es wurden alle vier geometrischen Doppelbindungsisomere der drei 9,11-Dienylverbindungen synthetisch dargestellt. Die Identifizierung der natürlichen Doppelbindungsgeometrie erfolgte durch gaschromatographische Trennung der Acetate und Zuordnung zu dem Naturstoff **(167)**. Während die Einzelkomponenten **(165)**, **(166)** und **(167)** bereits als Lepidopterenpheromone

bekannt sind, entfaltet für *Lampronia capitella* in Biotests im Freiland erst das Gemisch der drei Verbindungen seine maximale verhaltensmodifizierende Wirksamkeit.

Bereits vor Beginn der vorliegenden Dissertation war (3Z,13Z)-Octadecadien-1-ol (**131**) als Sexualpheromonkomponente des Hornissenschwärmers *Sesia apiformis* (Lepidoptera: Sesiidae) bekannt<sup>[86]</sup>. Feldtests mit dieser Substanz zeigten jedoch, daß ihre Attraktivität auf Hornissenschwärmer-Männchen derart gering war, daß es mindestens noch eine weitere Komponente im Pheromonbouquet der *Sesia apiformis* Weibchen geben mußte. Mit (2E,13Z)-Octadecadien-1-ol (**127**) und (2E,13Z)-Octadecadienal (**138**) konnten in dieser Arbeit zwei weitere Pheromonkomponenten identifiziert werden. Der Aldehyd (**138**) war bisher nur als Pheromonkomponente der Kleidermotte *Tineola bisselliella* bekannt<sup>[90]</sup>. Hier tritt er erstmalig als Sesiidenpheromonkomponente auf. Ein 150:100:1-Gemisch aus (**138**):(**131**):(**127**) besitzt eine maximale verhaltensmodifizierende Wirksamkeit und ist in der Lage, selektiv Männchen der Art *S. apiformis* anzulocken; dies ist bemerkenswert, weil Feldtests mit synthetischen, für Sesiiden typischen (2,13)- bzw. (3,13)-Octadecadienolen bzw. deren Acetaten häufig neben der vorwiegenden Anlockung einer bestimmten Art relativ große Mengen an Beifängen anderer Arten ergaben. Die Gegenwart des Aldehyds (**138**) scheint somit sehr spezifisch für die Art *S. apiformis* zu sein.

Die Identifizierung der Sexuallockstoffe (**131**), (**127**) und (**138**) erfolgte über deren DMDS-Derivate. Bei der Umsetzung mit Dimethyldisulfid entstehen aus (2E,13Z)-Octadecadienal (**138**) bei genügend langer Reaktionsdauer (1,1,3,13,14)-Pentakis-methylthiooctadecan und 2-(9,10-Bis-methylthiotetradecyl)-thiophen als Derivate, was durch NMR-spektroskopische Untersuchungen an Vergleichsverbindungen bestätigt werden konnte. Dies ist ein neuer Befund, da bisher 2-Alkenale als mit Dimethyldisulfid nicht derivatisierbar galten.

Das zuletzt untersuchte Insekt, die Erbsengallmücke *Contarinia pisi*, gehört im Gegensatz zu den oben beschriebenen Lepidopteren zur Ordnung der Diptera.

Daher ist es nicht verwunderlich, daß sich die aus weiblichen Ovipositoren isolierten, elektroantennographisch aktiven Verbindungen 2-Tridecylacetat (**220**), (2S,11S)-Diacetoxytridecan (**222 A**) und (2S,12S)-Diacetoxytridecan (**223 A**) strukturell grundlegend von den identifizierten Pheromonen der Lepidopteren (s.o.) unterscheiden. Bei den Diacetaten (**222 A**) und (**223 A**) handelt es sich um eine neue Klasse von Naturstoffen. Ausschlaggebend für deren Identifizierung war ein gemeinsames, massenspektroskopisches Fragmentation von  $m/z = 103$ , dem die Struktur von protoniertem Essigsäureanhydrid zukommt; dieses ist offenbar generell charakteristisch für Diacetate<sup>[141]</sup>. Während sich ein racemisches Gemisch der Verbindungen (**220**), (**222**) und (**223**) in Windtunnel- und Feldtests als inaktiv erwies, war ein Gemisch der synthetischen, enantiomerenreinen Diacetate (**222 A**) und (**223 A**) mit racemischem Monoacetat (**220**) sehr attraktiv. Das spricht dafür, daß eines oder mehrere der unnatürlichen Diastereomere der Diacetate eine stark inhibitorische Wirkung haben. Dieses Resultat war zuvor bereits bei Lockstoff-Fallen mit dem Pheromonbouquet des Kiefernspanners *Bupalus piniarius* beobachtet worden, wo das (4R,5R)-Enantiomer (**106 B**) des natürlichen (4S,5S,6Z,9Z)-4,5-Epoxynonadeca-6,9-diens (**106 A**) dessen Wirkung nahezu aufhebt.

Die absolute Konfiguration des 2-Tridecylacetates (**220**), bei dem es sich vermutlich um die (2S)-Verbindung (**220 A**) handelt, konnte noch nicht geklärt werden.

Insgesamt liefern die in der vorliegenden Arbeit isolierten und identifizierten Insektenpheromone sowohl die Möglichkeit, biologisch/morphologisch vergleichende Betrachtungen zwischen verschiedenen Insektenarten durch Vergleich deren chemischer Inhaltsstoffe zu unterstützen. So erhärtet beispielsweise die Einzigartigkeit des *Scoliopteryx libatrix* Pheromons (13S)-Methyl-(6Z)-heneicosen **(190 A)** die Sonderstellung dieses Eulenfalters innerhalb der Familie der *Noctuidae*. Gleichzeitig eröffnen sich bezüglich der Schädlinge *Bupalus piniarius*, *Contarinia pisi* und *Lampronia capitella* Möglichkeiten zur ökologischen Schadensbekämpfung, den diese Insekten an Kiefern-, Erbsen- und Johannisbeer-Monokulturen anrichten.

## 5. Experimenteller Teil

### 5.1. Allgemeines

Alle Umsetzungen, bei denen hydrolyse- oder oxidationsempfindliche Reagenzien eingesetzt wurden, wurden in ausgeheizten Apparaturen unter Argon durchgeführt. Mit Ausnahme von Diethylether, welcher über Kaliumhydroxid vorgetrocknet, über Lithiumaluminiumhydrid destilliert und über Molekularsieb gelagert wurde sowie von Dichlormethan, welches über Calciumhydrid getrocknet und destilliert und ebenfalls über Molekularsieb aufbewahrt wurde, waren alle eingesetzten, wasserfreien Lösungsmittel kommerziell erhältlich. Wasserfreie Lösungen von TBHP in Dichlormethan wurden nach *Sharpless* <sup>[154]</sup> aus kommerziell erhältlichen, 70%igen wäßrigen Lösungen (MERCK) hergestellt. Tetraisopropylorthotitanat wurde ebenfalls von der Firma MERCK bezogen und nach Umkondensation im Ölpumpenvakuum unter Argon aufbewahrt. Nichtkristalline Wittigsalze wurden in ausgeheizten Zweihalskolben als Lösungen definierter Konzentration in absolutem Tetrahydrofuran unter Argon gelagert, von denen für die Wittig-Reaktionen jeweils Aliquots entnommen wurden.

**NMR-Spektren** wurden an Spektrometern AMX-400 (400 MHz für <sup>1</sup>H; 101 MHz für <sup>13</sup>C) sowie DRX500 (500 MHz für <sup>1</sup>H; 126 MHz für <sup>13</sup>C) der Firma BRUKER aufgenommen. Alle Messungen wurden bei 20°C durchgeführt. Als interner Standard wurde Tetramethylsilan (TMS,  $\delta = 0$ ) eingesetzt. Die Zuordnung der <sup>13</sup>C-Signale wurde durch DEPT-Experimente ermöglicht. Als Abkürzungen für die Signal-Multiplizitäten werden im experimentellen Teil verwendet: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett/Quadruplett, quin = Quintett/Quintuplett, sext = Sextett, sept = Septett, m = Multiplett, br = breit.

**Gaschromatographische Trennungen** mit FID-Detektion wurden an einem Gaschromatographen FTV4300 (CARLO ERBA) an einer Fused Silica Kapillarsäule DB1, 25 m, 0.25 mm ID, 0.25  $\mu$ m Filmdicke durchgeführt. Als Trägergas wurde Wasserstoff eingesetzt (ca. 2 ml / min). Die Verwendung weiterer, beispielsweise opt. aktiver Trennflüssigkeiten ist den entsprechen Abschnitten zu entnehmen.

Die **gaschromatographisch-massenspektroskopischen Analysen** wurden an GC/MS-Kopplungen HP5985 / HP5970MSD (HEWLTT-PACKARD), HP5790A / VG 70-70, HP5985A / VG 70-250SE (beide HEWLETT-PACKARD bzw. VG-ANALYTICAL) und GC8008 / MD800 (FISONS) mit Elektronenstoßionisation (EI) bei einer Beschleunigungsspannung von 70 eV durchgeführt. Als Trägergas diente Helium. Die für die Trennungen eingesetzten stationären Phasen wurden vom jeweiligen Trennproblem abhängig gemacht (s. Abschnitt 3.1. bis 3.10.).

**Drehwerte** optisch aktiver Substanzen wurden an einem PERKIN-ELMER-Polarimeter 341 in 10 cm Küvetten bei 589 nm oder 578 nm bestimmt.

**Dünnschichtchromatographische Untersuchungen** wurden an Kieselgelfolien 60 F<sub>254</sub> der Firma Merck durchgeführt. Die nicht durch ultraviolettes Licht detektierbaren Substanzen wurden entweder mit einem Tauchreagenz aus Ethanol, Anisaldehyd, Eisessig und konz. Schwefelsäure im Verhältnis 1:1:1:50 oder mit einem Tauchreagenz aus 2% Molybdatphosphorsäure-Hydrat in 250 Ethanol und jeweils anschließend Erhitzen mit einem Heißluftfön sichtbar gemacht. Die **säulenchromatographischen Trennungen** wurden an Kieselgel 60, 230-400 mesh, der Firma MERCK bei einem Überdruck von 0.5 bar durchgeführt. Die jeweiligen Elutionsmittel (in der Regel Hexan/Ethylacetat-Gemische bzw. Pentan/Diethylether-Gemische für leichtflüchtige Verbindungen) sind den einzelnen Versuchsvorschriften

zu entnehmen. **Silbernitrat-imprägniertes Kieselgel** wurde durch Aufschlänmen von Kieselgel 60 (s.o.) in einer Lösung von Silbernitrat in entionisiertem Wasser (10 Gew%  $\text{AgNO}_3$  bezogen auf Kieselgel) und anschließendes Abziehen des Lösungsmittels gewonnen.

**Schmelzpunkte** wurden mit einer ELEKTROTHERMAL Schmelzpunkt-Apparatur bestimmt.

## 5.2. Derivatisierung der Naturextrakte

### 5.2.1. Derivatisierung mit Dimethyldisulfid (DMDS)

10-20  $\mu\text{l}$  des Naturextraktes werden mit 50  $\mu\text{l}$  Schwefelkohlenstoff, 50  $\mu\text{l}$  Dimethyldisulfid und 5  $\mu\text{l}$  Iodlösung (60 mg  $\text{I}_2$  in 1 ml Diethylether) versetzt und 48 Stunden in einem gasdichten Schraubdeckelgläschen auf  $60^\circ\text{C}$  erwärmt. Nach Abkühlung auf  $20^\circ\text{C}$  werden anschließend 300  $\mu\text{l}$  Pentan zugegeben und das überschüssige Iod unter guter Durchmischung mit 50-100  $\mu\text{l}$  Natriumthiosulfatlösung (0.5 g in 10 ml  $\text{H}_2\text{O}$ ) reduziert. Dabei tritt eine weitgehende Entfärbung der zuvor tiefbraunen Lösung ein. Nun werden sovielen Spatelspitzen Natriumchlorid zugefügt, bis die wäßrige Phase vollständig mit ungelöstem Kochsalz durchsetzt ist. Die organische Phase wird vorsichtig mit einer Pipette abgenommen und weitgehend in einem Kapillarkolben eingeeengt.

Bei Anwesenheit ungesättigter Verbindungen mit polaren funktionellen Gruppen (Alkohole, Carbonsäuren, Aldehyde etc.) im Naturextrakt empfiehlt es sich u.U., statt der 300  $\mu\text{l}$  Pentan (s.o.) 300  $\mu\text{l}$  Diethylether zuzusetzen. In diesem Fall ist das anschließende Aussalzen aus der wäßrigen Phase von besonderer Bedeutung.

### 5.2.2. Katalytische Hydrierung

Der zu hydrierende Naturextrakt wird in 1-2 ml Pentan aufgenommen und zusammen mit wenigen Milligramm 10% Pd/C in ein mit Magnetrührfisch und Septumdeckel ausgestattetes Präparategläschen gegeben. Anschließend wird das Glas bei nicht vollständig geschlossenem Deckel mit Hilfe einer durch das Septum gestochenen Nadel innerhalb von 30 sek unter eine Wasserstoffatmosphäre gesetzt. Der Deckel wird nun geschlossen und bei ca 0.5 bar Überdruck eine Stunde hydriert. Nach Reaktionsende wird über Watte und etwas Magnesiumsulfat vom Katalysator abfiltriert und in einem Kapillarkolben bei  $40^\circ\text{C}$  eingeeengt.

## 5.3. Synthesen

### (9Z,12Z,15Z)-Octadecatrien-1-ol (Linolenol) (27)

Eine Suspension von 106 mg (2.8 mmol)  $\text{LiAlH}_4$  in 20 ml abs. Diethylether unter Argon wird auf  $0^\circ\text{C}$  gekühlt. Anschließend werden 870 mg (2.84 mmol) Ethyllinolenat (**26**) (FLUKA) zugegeben und die Eiskühlung entfernt. Das Reaktionsgemisch wird noch 2 Stunden bei  $40^\circ\text{C}$  gerührt. Nach erneuter Kühlung auf  $0^\circ\text{C}$  werden vorsichtig zuerst 200 mg (11.2 mmol) Wasser und anschließend 1.4 ml (2.8 mmol) 2N Kaliumhydroxidlösung zugesetzt. Das als grobkörniger Niederschlag ausfallende Aluminat

wird auf einem Büchnertrichter abgesogen und mit mehreren kleinen Portionen Diethylether gewaschen. Das Filtrat wird mit jeweils 50 ml gesättigter Ammoniumchloridlösung und Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt. Säulenchromatographische Fraktionierung (50 g Kieselgel; 15% Ethylacetat in Hexan) ergibt 722 mg (2.73 mmol; 96%) (9Z,12Z,15Z)-Octadecatrien-1-ol (**27**) als farbloses Öl.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  [ppm] = 0.98 (t, 3H, J = 7.6 Hz, 18-H), 1.20-1.41 (m, 10H, 3-H bis 7-H), 1.52-1.61 (m, 3H, 2-H und OH), 2.02-2.13 (m, 4H, 8-H und 17-H), 2.81 (br t, 4H, J = 6.1 Hz, 11-H und 14-H), 3.64 (t, 2H, J = 6.9 Hz, 1-H), 5.28-5.44 (m, 6H, 9-H/10-H/12-H/13-H/15-H und 16-H)

**<sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  [ppm] = 14.69 (q, 18-C), 20.97 / 25.95 / 26.04 / 26.15 / 27.65 / 29.65 / 29.82 / 29.91 / 30.05 / 33.22 (t, 2-C bis 8-C, 11-C, 14-C und 17-C), 63.51 (t, 1-C), 127.54 / 128.10 / 128.69 (2C) / 130.76 / 132.39 (d, 9-C/10-C/12-C/ 13-C/15-C und 16-C)

**MS ( 70 eV ): m/z [%] = 246 (1; M<sup>+</sup>-H<sub>2</sub>O), 208 (5), 135 (7), 121 (12), 109 (9), 108 (33), 107 (14), 95 (37), 94 (17), 93 (43), 91 (33), 82 (14), 81 (30), 80 (48), 79 (100), 77 (21), 69 (16), 68 (13), 67 (68), 55 (49), 54 (7), 53 (7), 43 (30), 41 (61), 39 (13)**

#### (9Z,12Z,15Z)-1-Bromooctadecatrien (28)

Eine Lösung von 716 mg (2.73 mmol) Triphenylphosphin in 8 ml abs. Dichlormethan unter Argon wird auf -10°C gekühlt. Anschließend werden vorsichtig 0.14 ml (436 mg; 2.73 mmol) Brom zugetropft, bis das Reaktionsgemisch gerade eben eine bleibende Gelbfärbung annimmt. Nun werden unter Rühren einige Triphenylphosphin-Kristalle zugesetzt, bis die Gelbfärbung gerade eben verschwindet. Zu der farblosen Suspension werden 722 mg (2.73 mmol) (9Z,12Z,15Z)-Octadecatrien-1-ol (**27**) zugegeben, das Kältebad entfernt und für zwei Stunden bei 20°C gerührt. Anschließend wird vorsichtig mit 40 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung neutralisiert und mit 40 ml Hexan verdünnt. Die Phasen werden getrennt und die wäßrige Phase dreimal mit je 40 ml Hexan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt. Der Rückstand wird in 10 ml Hexan aufgenommen und auf 4°C gekühlt. Es wird von ausgefallenem Triphenylphosphinoxid abfiltriert, der Filtrerrückstand mit wenig Hexan gewaschen und das Filtrat erneut eingeengt. Säulenchromatographische Fraktionierung (20 g SiO<sub>2</sub>; Hexan) ergibt 877 mg (2.68 mmol; 98%) (9Z,12Z,15Z)-1-Bromooctadecatrien (**28**) als farbloses Öl.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  [ppm] = 0.98 (t, 3H, J = 7.6 Hz, 18-H), 1.24-1.46 (m, 10H, 3-H bis 7-H), 1.85 (br quin, 2H, J = 7.1 Hz, 2-H), 2.02-2.13 (m, 4H, 8-H und 17-H), 2.81 (br t, 4H, J = 6.1 Hz, 11-H und 14-H), 3.41 (t, 2H, J = 6.9 Hz, 1-H), 5.28-5.44 (m, 6H, 9-H/10-H/12-H/13-H/15-H und 16-H)

**<sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  [ppm] = 14.71 (q, 18-C), 20.98 / 25.96 / 26.05 / 27.63 / 28.59 / 29.16 / 29.60 / 29.75 / 30.01 / 33.25 / 34.42 (t, 1-C bis 8-C, 11-C, 14-C und 17-C), 127.54 / 128.16 / 128.68 / 128.70 / 130.70 / 132.38 (d, 9-C/10-C/12-C/ 13-C/ 15-C und 16-C)

(3Z,6Z,9Z)-Octadecatrien (25)

Zu einer Suspension von 38 mg (1.0 mmol)  $\text{LiAlH}_4$  in 5 ml abs. THF unter Argon werden 300 mg (0.92 mmol) (9Z,12Z,15Z)-1-Bromooctadecatrien (**28**) gegeben und 2 Stunden bei 60°C gerührt. Nach Kühlung auf 0°C werden vorsichtig zuerst 72  $\mu\text{l}$  (72 mg; 4 mmol) Wasser und anschließend 0.5 ml (1.0 mmol) 2N Kaliumhydroxidlösung zugesetzt. Das als grobkörniger Niederschlag ausfallende Aluminat wird auf einem Büchnertrichter abgesogen und mit mehreren kleinen Portionen Hexan gewaschen. Das Filtrat wird mit jeweils 20 ml gesättigter Ammoniumchloridlösung und Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Säulenchromatographische Fraktionierung (20 g Kieselgel; Hexan) ergibt 184 mg (0.74 mmol; 81%) (3Z,6Z,9Z)-Octadecatrien (**25**) als farbloses Öl.

**$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  [ppm] = 0.88 (t, 3H, J = 7.0 Hz, 18-H), 0.98 (t, 3H, J = 7.6 Hz, 1-H), 1.22-1.39 (m, 12H, 12-H bis 17-H), 2.02-2.12 (m, 4H, 2-H und 11-H), 2.81 (br t, 4H, J = 6.0 Hz, 5-H und 8-H), 5.28-5.43 (m, 6H, 3-H / 4-H / 6-H / 7-H / 9-H und 10-H)

**$^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  [ppm] = 14.52 / 14.68 (q, 1-C und 18-C), 20.96 / 23.10 / 25.95 / 26.04 / 27.68 / 29.73 / 29.75 / 29.93 / 30.08 / 32.32 (t, 2-C / 5-C / 8-C und 11-C bis 17-C), 127.55 / 128.03 / 128.66 / 128.72 / 130.84 / 132.37 (d, 3-C / 4-C / 6-C / 7-C / 9-C und 10-C)

**MS (70 eV):** m/z [%] = 248 (4;  $\text{M}^+$ ), 219 (2), 192 (20;  $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_8$ ), 163 (2), 149 (4), 135 (9), 121 (13), 109 (13), 108 (62), 107 (13), 95 (38), 94 (15), 93 (38), 91 (15), 82 (20), 81 (30), 80 (60), 79 (100), 69 (16), 67 (56), 57 (17), 55 (34), 43 (28), 41 (46)

(3Z,6Z,9Z)-Nonadecatrien (23)

3.43 ml einer 1.6 M Lösung von Methyllithium in Diethylether (5.49 mmol MeLi; 6 Äq) werden mit 17 ml abs. THF unter Argon verdünnt und auf -50°C gekühlt. Anschließend werden 522 mg wasserfreies Kupfer(I)iodid (2.74 mmol; 3 Äq) zugegeben. Zu dieser gut gerührten Suspension werden 300 mg (0.92 mmol) (9Z,12Z,15Z)-1-Bromooctadecatrien (**28**) getropft, das Kältebad entfernt und zwei Stunden bei 20°C gerührt. Anschließend wird die Suspension mit 30 ml Hexan verdünnt und mit 30 ml gesättigter Ammoniumchloridlösung versetzt. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase viermal mit jeweils 30 ml Hexan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 30 ml gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Säulenchromatographische Fraktionierung (20 g  $\text{SiO}_2$ ; Hexan) ergibt 228 mg (0.87 mmol; 95%) (3Z,6Z,9Z)-Nonadecatrien (**23**) als farbloses Öl.

**$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  [ppm] = 0.88 (t, 3H, J = 7.0 Hz, 19-H), 0.98 (t, 3H, J = 7.6 Hz, 1-H), 1.22-1.39 (m, 14H, 12-H bis 18-H), 2.02-2.12 (m, 4H, 2-H und 11-H), 2.81 (br t, 4H, J = 6.0 Hz, 5-H und 8-H), 5.28-5.43 (m, 6H, 3-H / 4-H / 6-H / 7-H / 9-H und 10-H)

**$^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  [ppm] = 14.12 / 14.28 (q, 1-C und 19-C), 20.56 / 22.70 / 25.55 / 25.64 / 27.28 / 29.35 (2C) / 29.58 / 29.62 / 29.68 / 31.93 (t, 2-C / 5-C /

8-C und 11-C bis 18-C), 127.15 / 127.64 / 128.26 / 128.31 / 130.43 / 131.96 (d, 3-C / 4-C / 6-C / 7-C / 9-C und 10-C)

**MS (70 eV):** m/z [%] = 262 (4; M<sup>+</sup>), 233 (2), 206 (20; M<sup>+</sup>-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>), 163 (2), 149 (4), 135 (10), 121 (14), 109 (15), 108 (68), 107 (14), 95 (41), 94 (17), 93 (39), 91 (17), 82 (21), 81 (31), 80 (62), 79 (100), 69 (19), 67 (57), 57 (19), 55 (36), 43 (31), 41 (47)

### 1-Brom-2-tridecin (34)

Die Darstellung von 1-Brom-2-tridecin (**34**) erfolgt analog der in [68] beschriebenen Synthesen von Propargylbromiden durch Alkylierung von Propargylalkohol mit 1-Bromdecan und anschließender Bromierung.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 0.88 (t, 3H, J = 6.8 Hz, 13-H), 1.20-1.42 (m, 14H, 6-H bis 12-H), 1.46-1.54 (m, 2H, 5-H), 2.23 (tdd, 2H, J = 7.1 Hz / 2.5 Hz / 2.0 Hz, 4-H), 3.93 (dd, 2H, J = 2.5 Hz / 2.0 Hz, 1-H)

**<sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 14.12 (q, 13-C), 15.78 / 18.98 / 22.71 / 28.40 / 28.85 / 29.12 / 29.34 / 29.52 / 29.59 / 31.93 (t, 1-C und 4-C bis 12-C), 75.27 / 88.37 (s, 2-C und 3-C)

### Eicosa-6,9-diin (35)

Aus 0.92 ml (1.35 g; 12.4 mmol) Ethylbromid und 0.30 g (12.3 mmol) Magnesiumspänen in 15 ml abs. THF unter Argon wird eine Grignard-Lösung bereitet. Zu dieser wird unter Rühren eine Lösung von 1.18 g (12.26 mmol) 1-Heptin (FLUKA) in 30 ml abs. THF zugegeben und die Mischung 45 Minuten bei 40°C gerührt. Nach Abkühlung auf 20°C werden 120 mg (1.2 mmol) Kupfer(I)chlorid zugegeben und die Suspension 30 Minuten bei 20°C gerührt. Anschließend wird eine Lösung von 3.0 g (11.6 mmol) 1-Brom-2-tridecin (**34**) in 5 ml abs. THF zugetropft und nach beendetem Zutropfen 2 Stunden auf 50°C erwärmt.

Nach Abkühlung auf 20°C wird das Gemisch auf 50 ml eiskalte, gesättigte Ammoniumchloridlösung gegossen, die Phasen getrennt und die wäßrige Phase viermal mit je 50 ml einer 10%igen Lösung von Ethylacetat in Hexan extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte werden mit jeweils 50 ml Wasser und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und eingeengt. Nach säulenchromatographischer Fraktionierung (50 g SiO<sub>2</sub>; Hexan) erhält man 2.0 g (7.26 mmol; 63%) Eicosa-6,9-diin (**35**) als farbloses Öl.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 0.88 (t, 3H, J = 7.0 Hz, 20-H), 0.89 (t, 3H, J = 7.0 Hz, 1-H), 1.23-1.39 (m, 18H, 2-H/3-H und 13-H bis 19-H), 1.44-1.53 (m, 4H, 4-H und 12-H), 2.15 (tdd, 4H, J = 7.1 Hz / 2.5 Hz / 2.0 Hz, 5-H und 11-H), 3.12 (dd, 2H, J = 2.5 Hz / 2.0 Hz, 8-H)

**<sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 9.74 (t, 8-C), 14.00 / 14.12 (q, 1-C und 20-C), 18.74 / 18.77 / 22.25 / 22.71 / 28.50 / 28.81 / 28.93 / 29.19 / 29.38 / 29.57 / 29.61 / 31.11 / 31.93 (t, 2-C bis 5-C und 11-C bis 19-C), 74.51 (2C) / 80.53 (2C) (s, 6-C / 7-C und 9-C / 10-C)

**MS ( 70 eV ):** m/z [%] = 274 (0.3; M<sup>+</sup>), 259 (0.3), 245 (0.8), 231 (1), 217 (3), 203 (7), 189 (10), 175 (5), 165 (5), 161 (11), 147 (23), 133 (48), 119 (55), 105 (84), 95 (48), 93 (51), 92 (44), 91 (100), 82 (28), 81 (53), 79 (63), 77 (32), 69 (24), 67 (74), 65 (22), 57 (22), 55 (59), 43 (76), 41 (89), 39 (20)

### (6Z,9Z)-Eicosadien (29)

Zu einer Lösung von 530 mg (1.93 mmol) Eicosa-6,9-diin (**35**) in 20 ml Hexan werden 300 mg Lindlar-Katalysator und 0.5 ml (545 mg; 4.2 mmol) frisch destilliertes Chinolin gegeben. Das Gemisch wird 3 Stunden bei 1 atm und 20°C hydriert. Anschließend wird der Katalysator abfiltriert, mit mehreren kleinen Portionen Hexans gewaschen und das Filtrat eingeeengt. Das chinolinhaltige Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt (25 g SiO<sub>2</sub>; Hexan). Man erhält 511 mg (1.83 mmol; 95%) (6Z,9Z)-Eicosadien (**29**) als farblose Flüssigkeit.

**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 0.88 (t, 3H, J = 6.9 Hz, 20-H), 0.89 (t, 3H, J = 7.0 Hz, 1-H), 1.23-1.39 (m, 22H, 2-H bis 4-H und 12-H bis 19-H), 2.05 (br q, 4H, J = 6.9 Hz, 5-H und 11-H), 2.77 (br t, 2H, J = 6.7 Hz, 8-H), 5.30-5.42 (m, 4H, 6-H / 7-H und 9-H / 10-H)

**<sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 14.48 / 14.52 (q, 1-C und 20-C), 23.00 / 23.11 / 26.05 / 27.63 / 27.66 / 29.78 (2C) / 29.99 / 30.07 (2C) / 30.11 / 31.96 / 32.16 / 32.35 (t, 2-C bis 5-C, 8-C und 11-C bis 19-C), 128.35 / 128.37 / 130.59 (2C) (d, 6-C / 7-C und 9-C / 10-C)

**MS ( 70 eV ):** m/z [%] = 278 (26; M<sup>+</sup>), 152 (8), 138 (13), 124 (22), 123 (15), 110 (41), 109 (29), 97 (20), 96 (69), 95 (57), 83 (28), 82 (72), 81 (79), 79 (28), 68 (46), 67 (100), 57 (19), 55 (60), 54 (43), 43 (45), 41 (63)

### 1-Brom-2,5-heptadecadiin (36)

Die Darstellung von 1-Brom-2,5-heptadiin (**36**) erfolgt gemäß der in [68] beschriebenen Synthese.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 0.88 (t, 3H, J = 6.9 Hz, 17-H), 1.21-1.39 (m, 16H, 9-H bis 16-H), 1.43-1.52 (m, 2H, 8-H), 2.15 (tdd, 2H, J = 7.1 Hz / 2.5 Hz / 2.0 Hz, 7-H), 3.21 (tt, 2H, J = 2.5 Hz / 2.0 Hz, 4-H), 3.91 (dd, 2H, J = 2.5 Hz / 2.0 Hz, 1-H)

**<sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 10.12 (t, 4-C), 14.12 (q, 17-C), 14.83 / 18.70 / 22.71 / 28.69 / 28.91 / 29.18 / 29.37 / 29.56 / 29.65 (2C) / 31.94 (t, 1-C und 7-C bis 16-C), 72.76 / 75.23 / 81.46 / 82.15 (s, 2-C / 3-C und 5-C / 6-C)

### Heneicosa-6,9-diin (37)

Aus 5.64 g (41.16 mmol) *n*-Butylbromid und 1.0 g (41.14 mmol) Magnesiumspänen in 150 ml abs. THF unter Argon wird eine Grignard-Lösung bereitet. Zu dieser

werden 407 mg (4.1 mmol) Kupfer(I)chlorid zugegeben und die Suspension 10 Minuten bei 20°C gerührt. Anschließend wird eine Lösung von 6.40 g (20.6 mmol) 1-Brom-2,5-heptadiin (**36**) in 10 ml abs. THF zugetropft und nach beendetem Zutropfen 2 Stunden auf 50°C erwärmt.

Nach Abkühlung auf 20°C wird das Gemisch auf 100 ml eiskalte, gesättigte Ammoniumchloridlösung gegossen, die Phasen getrennt und die wäßrige Phase viermal mit je 100 ml einer 10%igen Lösung von Ethylacetat in Hexan extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte werden mit jeweils 100 ml Wasser und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und eingeeengt. Nach säulenchromatographischer Fraktionierung (100 g SiO<sub>2</sub>; Hexan) erhält man 331 mg (1.15 mmol; 6%) Heneicosa-6,9-diin (**37**) als farbloses Öl.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 0.88 (t, 3H, J = 7.0 Hz, 21-H), 0.89 (t, 3H, J = 7.0 Hz, 1-H), 1.23-1.39 (m, 20H, 2-H/3-H und 13-H bis 20-H), 1.44-1.53 (m, 4H, 4-H und 12-H), 2.15 (tdd, 4H, J = 7.1 Hz / 2.5 Hz / 2.0 Hz, 5-H und 11-H), 3.12 (dd, 2H, J = 2.5 Hz / 2.0 Hz, 8-H)

**<sup>13</sup>C-NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 9.75 (t, 8-C), 13.99 / 14.12 (q, 1-C und 21-C), 18.74 / 18.77 / 22.24 / 22.71 / 28.51 / 28.82 / 28.93 / 29.20 / 29.38 / 29.57 / 29.66 (2C) / 31.12 / 31.95 (t, 2-C bis 5-C und 11-C bis 20-C), 74.51 (2C) / 80.51 / 80.53 (s, 6-C / 7-C und 9-C / 10-C)

**MS ( 70 eV ): m/z [%] =** 288 (0.3; M<sup>+</sup>), 273 (0.3), 259 (0.3), 245 (0.8), 231 (2), 217 (3), 203 (5), 189 (5), 179 (2), 175 (3), 161 (7), 147 (13), 133 (28), 119 (33), 105 (60), 95 (32), 93 (37), 92 (32), 91 (100), 82 (22), 81 (42), 79 (52), 77 (26), 69 (18), 67 (56), 65 (18), 57 (23), 55 (53), 43 (64), 41 (76), 39 (15)

### (6Z,9Z)-Heneicosadien (30)

Zu einer Lösung von 331 mg (1.15 mmol) Heneicosa-6,9-diin (**37**) in 20 ml Hexan werden 300 mg Lindlar-Katalysator und 0.5 ml (545 mg; 4.2 mmol) frisch destilliertes Chinolin gegeben. Das Gemisch wird 3 Stunden bei 1 atm und 20°C hydriert. Anschließend wird der Katalysator abfiltriert, mit mehreren kleinen Portionen Hexans gewaschen und das Filtrat eingeeengt. Das chinolinhaltige Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt (25 g SiO<sub>2</sub>; Hexan). Man erhält 318 mg (1.09 mmol; 95%) (6Z,9Z)-Heneicosadien (**30**) als farblose Flüssigkeit.

**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 0.88 (t, 3H, J = 6.9 Hz, 21-H), 0.89 (t, 3H, J = 7.0 Hz, 1-H), 1.23-1.39 (m, 24H, 2-H bis 4-H und 12-H bis 20-H), 2.05 (br q, 4H, J = 6.9 Hz, 5-H und 11-H), 2.77 (br t, 2H, J = 6.7 Hz, 8-H), 5.30-5.42 (m, 4H, 6-H / 7-H und 9-H / 10-H)

**<sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 14.48 / 14.53 (q, 1-C und 21-C), 23.00 / 23.11 / 26.05 / 27.63 / 27.66 / 29.76 / 29.79 (2C) / 29.99 / 30.08 (2C) / 30.11 (2C) / 31.96 / 32.35 (t, 2-C bis 5-C, 8-C und 11-C bis 20-C), 128.35 / 128.37 / 130.59 / 130.61 (d, 6-C / 7-C und 9-C / 10-C)

**MS ( 70 eV ): m/z [%] =** 292 (26; M<sup>+</sup>), 152 (6), 138 (14), 124 (25), 123 (16), 110 (45), 109 (31), 97 (23), 96 (75), 95 (60), 83 (31), 82 (75), 81 (82), 79 (29), 68 (48), 67 (100), 57 (23), 55 (64), 54 (44), 43 (51), 41 (67)

(9Z,12Z)-Octadecadien-1-ol (39)

Eine Suspension von 1.50 g (39.5 mmol)  $\text{LiAlH}_4$  in 250 ml abs. Diethylether unter Argon wird auf  $0^\circ\text{C}$  gekühlt. Anschließend werden 10.0 g (32.4 mmol) Ethyllinolat **(38)** (FLUKA) zugegeben und die Eiskühlung entfernt. Das Reaktionsgemisch wird noch 2 Stunden bei  $40^\circ\text{C}$  gerührt. Nach erneuter Kühlung auf  $0^\circ\text{C}$  werden vorsichtig zuerst 2.87 g (159 mmol) Wasser und anschließend 20 ml (40 mmol) 2N Kaliumhydroxidlösung zugesetzt. Das als grobkörniger Niederschlag ausfallende Aluminat wird auf einem Büchnertrichter abgesogen und mit mehreren kleinen Portionen Diethylether gewaschen. Das Filtrat wird mit jeweils 250 ml gesättigter Ammoniumchloridlösung und Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt. Säulenchromatographische Fraktionierung (100 g Kieselgel; 15% Ethylacetat in Hexan) ergibt 8.50 g (31.9 mmol; 98%) (9Z,12Z)-Octadecadien-1-ol **(39)** als farbloses Öl.

**$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  [ppm] = 0.89 (t, 3H,  $J = 6.9$  Hz, 18-H), 1.25-1.40 (m, 17H, 3-H bis 7-H, 15-H bis 17-H und OH), 1.53-1.60 (m, 2H, 2-H), 2.05 (br q, 4H,  $J = 6.9$  Hz, 8-H und 14-H), 2.77 (br t, 2H,  $J = 6.6$  Hz, 11-H), 3.64 (t, 2H,  $J = 6.6$  Hz, 1-H), 5.30-5.42 (m, 4H, 9-H/10-H und 12-H/13-H)

**$^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  [ppm] = 14.48 (q, 18-C), 22.99 / 26.04 / 26.16 / 27.63 (2C) / 29.66 / 29.77 / 29.82 / 29.92 / 30.07 / 31.95 / 33.22 (t, 2-C bis 8-C, 11-C und 14-C bis 17-C), 63.45 (t, 1-C), 128.33 / 128.41 / 130.52 / 130.61 (d, 9-C / 10-C und 12-C / 13-C)

(9Z,12Z)-1-Bromooctadecadien (40)

Eine Lösung von 3.94 g (15 mmol) Triphenylphosphin in 40 ml abs. Dichlormethan unter Argon wird auf  $-10^\circ\text{C}$  gekühlt. Anschließend werden vorsichtig 0.77 ml (2.40 g; 15 mmol) Brom zugetropft, bis das Reaktionsgemisch gerade eben eine bleibende Gelbfärbung annimmt. Nun werden unter Rühren einige Triphenylphosphin-Kristalle zugesetzt, bis die Gelbfärbung gerade eben verschwindet. Zu der farblosen Suspension werden 4.0 g (15 mmol) (9Z,12Z)-Octadecadien-1-ol **(39)** zugegeben, das Kältebad entfernt und für zwei Stunden bei  $20^\circ\text{C}$  gerührt. Anschließend wird vorsichtig mit 150 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung neutralisiert und mit 150 ml Hexan verdünnt. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase dreimal mit je 100 ml Hexan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt. Der Rückstand wird in 50 ml Hexan aufgenommen und auf  $4^\circ\text{C}$  gekühlt. Es wird von ausgefallenem Triphenylphosphinoxid abfiltriert, der Filtrückstand mit wenig Hexan gewaschen und das Filtrat erneut eingeengt. Säulenchromatographische Fraktionierung (50 g  $\text{SiO}_2$ ; Hexan) ergibt 4.88 g (14.8 mmol; 99%) (9Z,12Z)-1-Bromooctadecadien **(40)** als farbloses Öl.

**$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  [ppm] = 0.89 (t, 3H,  $J = 6.9$  Hz, 18-H), 1.25-1.46 (m, 16H, 3-H bis 7-H und 15-H bis 17-H), 1.85 (br quin, 2H,  $J = 6.9$  Hz, 2-H), 2.05 (br q, 4H,  $J = 6.9$  Hz, 8-H und 14-H), 2.77 (br t, 2H,  $J = 6.6$  Hz, 11-H), 3.40 (t, 2H,  $J = 6.9$  Hz, 1-H), 5.29-5.42 (m, 4H, 9-H / 10-H und 12-H / 13-H)

**$^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  [ppm] = 14.50 (q, 18-C), 23.00 / 26.05 / 27.62 / 27.63 / 28.59 / 29.16 / 29.60 / 29.75 / 29.78 / 30.03 / 31.96 / 33.25 / 34.42 (t, 1-C bis 8-C, 11-C und 14-C bis 17-C), 128.32 / 128.46 / 130.47 / 130.63 (d, 9-C / 10-C und 12-C / 13-C)

**MS (70 eV):**  $m/z$  [%] = 330 / 328 (3;  $\text{M}^+$ ), 218 (1), 217 (1), 216 (1), 215 (1), 204 (2), 202 (2), 190 (2), 188 (2), 151 (3), 138 (3), 137 (7), 124 (9), 123 (12), 110 (24), 109 (33), 96 (50), 95 (74), 83 (20), 82 (67), 81 (90), 79 (63), 77 (23), 69 (43), 68 (59), 67 (100), 55 (90), 54 (80), 53 (23), 43 (30), 41 (87), 39 (22)

### (6Z,9Z)-Docosadien (31)

6.25 ml einer 1.6 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan (10.0 mmol *n*-BuLi; 6 Äq) werden mit 30 ml abs. Diethylether unter Argon verdünnt und auf  $-50^\circ\text{C}$  gekühlt. Anschließend werden 952 mg wasserfreies Kupfer(I)iodid (5.0 mmol; 3 Äq) zugegeben. Zu dieser gut gerührten Suspension werden 549 mg (1.67 mmol) (9Z,12Z)-1-Bromoctadecadien (**40**) getropft, das Kältebad entfernt und zwei Stunden bei  $20^\circ\text{C}$  gerührt. Anschließend wird die Suspension mit 60 ml Hexan verdünnt und mit 60 ml gesättigter Ammoniumchloridlösung versetzt. Die Phasen werden getrennt und die wäßrige Phase viermal mit jeweils 50 ml Hexan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 50 ml gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Säulenchromatographische Fraktionierung (50 g  $\text{SiO}_2$ ; Hexan) ergibt 490 mg (1.60 mmol; 96%) (3Z,6Z)-Docosadien (**31**) als farbloses Öl.

**$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  [ppm] = 0.88 (t, 3H,  $J = 6.9$  Hz, 22-H), 0.89 (t, 3H,  $J = 7.0$  Hz, 1-H), 1.23-1.39 (m, 26H, 2-H bis 4-H und 12-H bis 21-H), 2.05 (br q, 4H,  $J = 6.9$  Hz, 5-H und 11-H), 2.77 (br t, 2H,  $J = 6.7$  Hz, 8-H), 5.30-5.42 (m, 4H, 6-H / 7-H und 9-H / 10-H)

**$^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  [ppm] = 14.48 / 14.53 (q, 1-C und 22-C), 23.00 / 23.11 / 26.05 / 27.63 / 27.66 / 29.76 / 29.79 (2C) / 29.99 / 30.08 (2C) / 30.11 (3C) / 31.96 / 32.35 (t, 2-C bis 5-C, 8-C und 11-C bis 21-C), 128.35 / 128.37 / 130.59 / 130.61 (d, 6-C / 7-C und 9-C / 10-C)

**MS (70 eV):**  $m/z$  [%] = 306 (22;  $\text{M}^+$ ), 152 (4), 138 (12), 124 (23), 123 (14), 110 (44), 109 (28), 97 (22), 96 (73), 95 (58), 83 (30), 82 (75), 81 (77), 79 (30), 68 (46), 67 (100), 57 (28), 55 (65), 54 (39), 43 (51), 41 (64)

### (3Z,6Z,9Z)-Eicosatrienyl-*p*-toluolsulfonat (41)

(3Z,6Z,9Z)-Eicosatrienyl-*p*-toluolsulfonat (**41**) wird, wie für die homologe  $\text{C}_{21}$ -Verbindung beschrieben <sup>[20]</sup>, in mehreren Schritten - ausgehend von 1-Bromdecan - dargestellt.

**$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  [ppm] = 0.88 (t, 3H,  $J = 6.9$  Hz, 20'-H), 1.20-1.38 (m, 16H, 12'-H bis 19'-H), 2.04 (br q, 2H,  $J = 7.1$  Hz, 11'-H), 2.37-2.45 (m, 2H, 2'-H), 2.45 (s, 3H, 4- $\text{CH}_3$ ), 2.75 (br t, 2H,  $J = 7.1$  Hz, 8'-H), 2.77 (br t, 2H,  $J = 7.1$  Hz, 5'-H), 4.02

(t, 2H,  $J = 6.8$  Hz, 1'-H), 5.18-5.51 (m, 6H, 3'-H / 4'-H, 6'-H / 7'-H und 9'-H / 10'-H), 7.34 (d, 2H,  $J = 8.1$  Hz, 2-H), 7.78 (d, 2H,  $J = 8.1$  Hz, 3-H)

**$^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  [ppm] = 14.13 (q, 20'-C), 21.64 (q, 4- $\text{CH}_3$ ), 22.70 / 25.63 / 25.67 / 27.12 / 27.28 / 29.33 / 29.36 / 29.58 / 29.65 (3C) / 31.93 (t, 2'-C / 5'-C, 8'-C und 11'-C bis 19'-C), 69.59 (t, 1'-C), 123.26 / 127.25 / 127.35 / 128.93 / 130.62 / 131.74 (d, 3'-C / 4'-C, 6'-C / 7'-C und 9'-C / 10'-C), 127.92 (2C, d, 2-C), 129.82 (2C, d, 3-C), 133.23 (s, 4-C), 144.71 (s, 1-C)

### (3Z,6Z,9Z)-Eicosatrien (32)

Eine Suspension von 80 mg (2.1 mmol)  $\text{LiAlH}_4$  in 15 ml abs. THF unter Argon wird auf 0°C gekühlt. Anschließend werden 500 mg (1.12 mmol) (3Z,6Z,9Z)-Eicosatrienyl-*p*-toluolsulfonat (**41**) zugegeben und die Eiskühlung entfernt. Das Reaktionsgemisch wird noch 1 Stunde bei 20°C gerührt. Nach erneuter Kühlung auf 0°C werden vorsichtig zuerst 151 mg (8.4 mmol) Wasser und anschließend 1.05 ml (2.1 mmol) 2N Kaliumhydroxidlösung zugesetzt. Das als grobkörniger Niederschlag ausfallende Aluminat wird auf einem Büchnertrichter abgesogen und mit mehreren kleinen Portionen Hexan gewaschen. Das Filtrat wird mit jeweils 30 ml gesättigter Ammoniumchloridlösung und Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt. Säulenchromatographische Fraktionierung (25 g Kieselgel; Hexan) ergibt 290 mg (1.05 mmol; 94%) (3Z,6Z,9Z)-Eicosatrien (**32**) als farbloses Öl.

**$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  [ppm] = 0.88 (t, 3H,  $J = 6.9$  Hz, 20-H), 0.98 (t, 3H,  $J = 7.6$  Hz, 1-H), 1.22-1.39 (m, 16H, 12-H bis 19-H), 1.98-2.12 (m, 4H, 2-H und 11-H), 2.81 (br t, 4H,  $J = 6.0$  Hz, 5-H und 8-H), 5.28-5.44 (m, 6H, 3-H / 4-H / 6-H / 7-H / 9-H und 10-H)

**$^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  [ppm] = 14.12 / 14.28 (q, 1-C und 20-C), 20.57 / 22.70 / 25.55 / 25.64 / 27.28 / 29.35 / 29.36 (2C) / 29.57 / 29.66 (2C) / 31.93 (t, 2-C / 5-C / 8-C und 11-C bis 19-C), 127.15 / 127.63 / 128.26 / 128.32 / 130.43 / 131.96 (d, 3-C / 4-C / 6-C / 7-C / 9-C und 10-C)

**MS (70 eV):**  $m/z$  [%] = 276 (4;  $\text{M}^+$ ), 247 (2), 220 (20;  $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_8$ ), 163 (2), 149 (3), 135 (6), 121 (9), 109 (9), 108 (37), 107 (10), 95 (25), 94 (11), 93 (32), 91 (25), 82 (12), 81 (25), 80 (50), 79 (100), 69 (15), 67 (59), 57 (10), 55 (20), 43 (29), 41 (38)

### (3Z,6Z,9Z)-Heneicosatrienyl-*p*-toluolsulfonat (42)

Die Synthese von (3Z,6Z,9Z)-Heneicosatrienyl-*p*-toluolsulfonat (**42**) erfolgt in mehreren Schritten aus 1-Bromundecan gemäß den Literaturverfahren<sup>[20, 155]</sup>, wo diese Verbindung bzw. das Mesylat als Vorstufe zur Darstellung von (1,3Z,6Z,9Z)-Heneicosatetraen, dem Sexuallockstoff von *Epirrita autumnata* bzw. *Utetheisa ornatix* eingesetzt wird.

**$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  [ppm] = 0.88 (t, 3H,  $J = 6.9$  Hz, 21'-H), 1.20-1.38 (m, 18H, 12'-H bis 20'-H), 2.04 (br q, 2H,  $J = 7.1$  Hz, 11'-H), 2.37-2.45 (m, 2H, 2'-H), 2.45 (s, 3H, 4- $\text{CH}_3$ ), 2.75 (br t, 2H,  $J = 7.1$  Hz, 8'-H), 2.77 (br t, 2H,  $J = 7.1$  Hz, 5'-H), 4.02

(t, 2H,  $J = 6.8$  Hz, 1'-H), 5.18-5.51 (m, 6H, 3'-H / 4'-H, 6'-H / 7'-H und 9'-H / 10'-H), 7.34 (d, 2H,  $J = 8.1$  Hz, 2-H), 7.78 (d, 2H,  $J = 8.1$  Hz, 3-H)

**$^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  [ppm] = 14.13 (q, 21'-C), 21.63 (q, 4- $\text{CH}_3$ ), 22.70 / 25.62 / 25.67 / 27.12 / 27.27 / 29.33 / 29.36 / 29.58 / 29.66 (3C) / 29.70 / 31.93 (t, 2'-C / 5'-C, 8'-C und 11'-C bis 20'-C), 69.60 (t, 1'-C), 123.27 / 127.25 / 127.35 / 128.92 / 130.60 / 131.74 (d, 3'-C / 4'-C, 6'-C / 7'-C und 9'-C / 10'-C), 127.91 (2C, d, 2-C), 129.82 (2C, d, 3-C), 133.23 (s, 4-C), 144.71 (s, 1-C)

### (3Z,6Z,9Z)-Heneicosatrien (33)

Eine Suspension von 80 mg (2.1 mmol)  $\text{LiAlH}_4$  in 15 ml abs. THF unter Argon wird auf  $0^\circ\text{C}$  gekühlt. Anschließend werden 500 mg (1.08 mmol) (3Z,6Z,9Z)-Heneicosatrienyl-*p*-toluolsulfonat (**42**) zugegeben und die Eiskühlung entfernt. Das Reaktionsgemisch wird noch 1 Stunde bei  $20^\circ\text{C}$  gerührt. Nach erneuter Kühlung auf  $0^\circ\text{C}$  werden vorsichtig zuerst 151 mg (8.4 mmol) Wasser und anschließend 1.05 ml (2.1 mmol) 2N Kaliumhydroxidlösung zugesetzt. Das als grobkörniger Niederschlag ausfallende Aluminat wird auf einem Büchnertrichter abgesogen und mit mehreren kleinen Portionen Hexan gewaschen. Das Filtrat wird mit jeweils 30 ml gesättigter Ammoniumchloridlösung und Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Säulenchromatographische Fraktionierung (25 g Kieselgel; Hexan) ergibt 300 mg (1.03 mmol; 95%) (3Z,6Z,9Z)-Heneicosatrien (**33**) als farbloses Öl.

**$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  [ppm] = 0.88 (t, 3H,  $J = 7.0$  Hz, 21-H), 0.98 (t, 3H,  $J = 7.6$  Hz, 1-H), 1.22-1.39 (m, 18H, 12-H bis 20-H), 2.00-2.12 (m, 4H, 2-H und 11-H), 2.81 (br t, 4H,  $J = 6.0$  Hz, 5-H und 8-H), 5.28-5.43 (m, 6H, 3-H / 4-H / 6-H / 7-H / 9-H und 10-H)

**$^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  [ppm] = 14.13 / 14.28 (q, 1-C und 21-C), 20.57 / 22.72 / 25.56 / 25.65 / 27.29 / 29.36 / 29.39 / 29.59 / 29.70 (3C) / 29.72 / 31.96 (t, 2-C / 5-C / 8-C und 11-C bis 20-C), 127.17 / 127.66 / 128.28 / 128.33 / 130.43 / 131.96 (d, 3-C / 4-C / 6-C / 7-C / 9-C und 10-C)

**MS (70 eV):**  $m/z$  [%] = 290 (5;  $\text{M}^+$ ), 261 (2), 234 (20;  $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_8$ ), 163 (2), 149 (5), 135 (12), 121 (16), 109 (16), 108 (80), 107 (15), 95 (41), 94 (19), 93 (39), 91 (17), 82 (21), 81 (32), 80 (64), 79 (100), 69 (17), 67 (57), 57 (18), 55 (34), 43 (35), 41 (46)

### 2-(Heptadec-2-in-1-yloxy)-tetrahydro-2H-pyran (45)

Es werden 5.0 g (35.7 mmol) 2-(Propargyloxy)-tetrahydro-2H-pyran (ALDRICH) in einem Gemisch aus 25 ml abs. THF und 25 ml Hexamethylphosphorsäuretriamid unter Argon auf  $-40^\circ\text{C}$  gekühlt. Unter Rühren werden 23.4 ml einer 1.6-molaren Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan (entsprechend 37.4 mmol *n*-Butyllithium) rasch zugegeben. Es wird auf  $-15^\circ\text{C}$  erwärmt, eine Viertelstunde gerührt und anschließend erneut auf  $-40^\circ\text{C}$  gekühlt. Dann werden 9.87 g (35.6 mmol) 1-Bromtetradecan (**44**) zugetropft, 30 Minuten bei  $-40^\circ\text{C}$ , weitere 30 Minuten bei  $-5^\circ\text{C}$  und schließlich 90 Minuten bei  $20^\circ\text{C}$  gerührt.

Zur Aufarbeitung werden 50 ml Hexan und 100 ml Wasser zugesetzt, die Phasen getrennt und die wäßrige Phase noch viermal mit jeweils 50 ml einer Lösung von 20% Ethylacetat in Hexan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit jeweils 50 ml gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt. Säulenchromatographische Fraktionierung (200 g Kieselgel; 5-15% Ethylacetat in Hexan) ergibt 9.87 g (29.3 mmol; 82%) 2-(Heptadec-2-in-1-yloxy)-tetrahydro-2*H*-pyran (**45**) als farbloses Öl.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 0.88 (t, 3H, J = 6.9 Hz, 17'-H), 1.23-1.40 (m, 22H, 6'-H bis 16'-H), 1.56-1.67 (m, 6H) / 1.70-1.78 (m, 1H) / 1.79-1.90 (m, 1H) (3-H bis 5-H und 5'-H), 2.21 (tt, 2H, J = 7.1 Hz / 2.0 Hz, 4'-H), 3.49-3.56 (m, 1H, 6-H<sub>a</sub>), 3.81-3.88 (m, 1H, 6-H<sub>b</sub>), 4.20 (dt, 1H, J = 15.3 Hz / 2.0 Hz, 1'-H<sub>a</sub>), 4.29 (dt, 1H, J = 15.3 Hz / 2.0 Hz, 1'-H<sub>b</sub>), 4.81 (dd, 1H, J = 3.5 Hz / 3.1 Hz, 2-H)

**<sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 14.13 (q, 17'-C), 18.85 / 19.17 / 22.71 / 25.43 / 28.64 / 28.91 / 29.16 / 29.38 / 29.56 / 29.65 / 29.69 (3C) / 29.71 / 30.33 / 31.94 (t, 3-C bis 5-C und 4'-C bis 16'-C), 54.67 (t, 1'-C), 62.00 (t, 6-C), 75.73 / 86.79 (s, 2'-C und 3'-C), 96.64 (d, 2-C)

#### 1-Brom-2-heptadecin (**46**)

Eine Lösung von 3.90 g (14.86 mmol) Triphenylphosphin in 35 ml abs. Dichlormethan unter Argon wird auf -10°C gekühlt. Anschließend werden vorsichtig 0.76 ml (2.37 g; 14.86 mmol) Brom zugetropft, bis das Reaktionsgemisch gerade eben eine bleibende Gelbfärbung annimmt. Nun werden unter Rühren einige Triphenylphosphin-Kristalle zugesetzt, bis die Gelbfärbung gerade eben verschwindet. Zu der farblosen Suspension werden 5.0 g (14.86 mmol) 2-(Heptadec-2-in-1-yloxy)-tetrahydro-2*H*-pyran (**45**) zugegeben, das Kältebad entfernt und für zwei Stunden bei 20°C gerührt. Anschließend wird vorsichtig mit 150 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung neutralisiert und mit 150 ml Hexan verdünnt. Die Phasen werden getrennt und die wäßrige Phase dreimal mit je 100 ml Hexan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt. Der Rückstand wird in 50 ml Hexan aufgenommen und auf 4°C gekühlt. Es wird von ausgefallenem Triphenylphosphinoxid abfiltriert, der Filtrückstand mit wenig Hexan gewaschen und das Filtrat erneut eingeengt. Säulenchromatographische Fraktionierung (100 g SiO<sub>2</sub>; Hexan) ergibt 4.43 g (14.05 mmol; 95%) 1-Brom-2-heptadecin (**46**) als farbloses Öl.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 0.88 (t, 3H, J = 6.6 Hz, 17-H), 1.19-1.40 (m, 22H, 6-H bis 16-H), 1.51 (br quin, 2H, J = 7.1 Hz, 5-H), 2.23 (tdd, 2H, J = 7.1 Hz / 2.5 Hz / 2.0 Hz, 4-H), 3.93 (dd, 2H, J = 2.5 Hz / 2.0 Hz, 1-H)

**<sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 14.13 (q, 17-C), 15.78 / 18.98 / 22.72 / 28.40 / 28.85 / 29.12 / 29.39 / 29.52 / 29.63 / 29.68 (2C) / 29.70 (2C) / 31.95 (t, 1-C und 4-C bis 16-C), 75.26 / 88.38 (s, 2-C und 3-C)

2-(Heneicosa-3,6-diin-1-yloxy)-tetrahydro-2H-pyran (47)

Aus 0.51 g (21.1 mmol) Magnesiumspänen und 2.42 g (1.66 ml; 22.2 mmol) Ethylbromid in 20 ml abs. THF unter Argon wird eine Grignard-Lösung bereitet. Zu dieser Lösung werden langsam unter Rühren 3.0 g (19.45 mmol) 2-(3-Butin-1-yloxy)-tetrahydro-2H-pyran (ALDRICH), gelöst in 50 ml abs. THF, getropft und eine Stunde bei 40°C gerührt. Nach Abkühlung auf 20°C werden 209 mg (2.11 mmol) Kupfer(I)chlorid zugesetzt und weitere 30 Minuten bei 20°C gerührt. Anschließend wird eine Lösung von 4.10 g (13.0 mmol) 1-Brom-2-heptadecin (**46**) in 30 ml abs. THF rasch zugetropft und das Reaktionsgemisch vier Stunden bei 45°C gerührt. Nach erneuter Abkühlung auf 20°C wird mit 100 ml gesättigter Ammoniumchloridlösung hydrolysiert, die organische Phase abgetrennt und die wäßrige Phase viermal mit je 100 ml eines 1:1-Gemisches aus Hexan und Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit jeweils 100 ml Wasser und gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und eingeeengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt (150 g SiO<sub>2</sub>; 5-25% Ethylacetat in Hexan). Man erhält 5.05 g (13.0 mmol; 100%) 2-(Heneicosa-3,6-diin-1-yloxy)-tetrahydro-2H-pyran (**47**) als farbloses Öl.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 0.88 (t, 3H, J = 6.9 Hz, 21'-H), 1.19-1.40 (m, 22H, 10'-H bis 20'-H), 1.43-1.64 (m, 6H) / 1.67-1.75 (m, 1H) / 1.78-1.90 (m, 1H) (3-H bis 5-H und 9'-H), 2.14 (tdd, 2H, J = 7.1 Hz / 2.5 Hz / 2.0 Hz, 8'-H), 2.47 (tdd, 2H, J = 7.1 Hz / 2.5 Hz / 2.0 Hz, 2'-H), 3.11 (tt, 2H, J = 2.5 Hz / 2.0 Hz, 5'-H), 3.47-3.54 (m, 1H, 6-H<sub>a</sub>), 3.54 (dt, 1H, J = 9.6 Hz / 7.1 Hz, 1'-H<sub>a</sub>), 3.80 (dt, 1H, J = 9.6 Hz / 7.1 Hz, 1'-H<sub>b</sub>), 3.47-3.54 (m, 1H, 6-H<sub>b</sub>), 4.64 (dd, 1H, J = 4.0 Hz / 3.0 Hz, 2-H)

**<sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 9.77 (t, 5'-C), 14.13 (q, 21'-C), 18.75 / 19.44 / 20.24 / 22.71 / 25.47 / 28.80 / 28.94 / 29.19 / 29.38 / 29.56 / 29.68 (2C) / 29.71 (3C) / 30.59 / 31.95 (t, 3-C bis 5-C, 2'-C und 8'-C bis 20'-C), 62.20 (t, 6-C), 65.82 (t, 1'-C), 74.13 / 75.70 / 77.11 / 80.67 (s, 3'-C / 4'-C und 6'-C / 7'-C), 98.74 (d, 2-C)

Heneicosa-3,6-diin-1-ol (48)

Eine Lösung von in 5.05 g (13.0 mmol) 2-(Heneicosa-3,6-diin-1-yloxy)-tetrahydro-2H-pyran (**47**) in 150 ml trockenem Methanol wird mit 0.3 g (1.6 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat versetzt und eine Stunde bei 40°C gerührt. Nach Zugabe von 2.0 g (23.8 mmol) Natriumhydrogencarbonat wird bis zur Trockene eingeeengt und der Rückstand mit 100 ml Wasser und 100 ml Diethylether aufgenommen. Die organische Phase wird abgetrennt und die wäßrige Phase wird noch dreimal mit jeweils 100 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit jeweils 50 ml gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Säulenchromatographische Fraktionierung (100 g SiO<sub>2</sub>; 30% Ethylacetat in Hexan) ergibt 3.96 g (13.0 mmol; 100%) Heneicosa-3,6-diin-1-ol (**48**) als farbloses Öl.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 0.88 (t, 3H, J = 6.9 Hz, 21-H), 1.19-1.39 (m, 22H, 10-H bis 20-H), 1.48 (br quin, 2H, J = 7.1 Hz, 9-H), 1.94 (br s, 1H, OH), 2.14 (tdd, 2H, J = 7.1 Hz / 2.5 Hz / 2.0 Hz, 8-H), 2.44 (tdd, 2H, J = 7.1 Hz / 2.5 Hz / 2.0 Hz, 2-H), 3.14 (tt, 2H, J = 2.5 Hz / 2.0 Hz, 5-H), 3.70 (t, 2H, J = 6.1 Hz, 1-H)

**<sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  [ppm] = 9.78 (t, 5-C), 14.13 (q, 21-C), 18.74 / 22.72 / 23.17 / 28.77 / 28.94 / 29.19 / 29.39 / 29.57 / 29.66 / 29.68 / 29.70 (3C) / 31.95 (t, 2-C und 8-C bis 20-C), 61.13 (t, 1-C), 73.97 / 76.79 / 76.98 / 80.90 (s, 3-C / 4-C und 6-C / 7-C)

**(3Z,6Z)-Heneicosadien-1-ol (49)**

Es werden 2.80 g (11.2 mmol) Nickel(II)acetat-Tetrahydrat in 110 ml 95%igen Ethanols unter Rühren und Erwärmung auf 40°C gelöst. Parallel werden eine Suspension von 2.24 g (40 mmol) feingemörsertem Kaliumhydroxid in 20 ml abs. Ethanol unter Argon und eine Suspension von 2.0 g (52.9 mmol) Natriumborhydrid in 47.5 ml abs. Ethanol unter Argon hergestellt. Nach jeweils 15minütigem Rühren werden 2.5 ml der Kaliumhydroxidsuspension entnommen und der Natriumborhydridsuspension zugesetzt. Die so erhaltenen 50 ml Reduktionsmischung werden zwei Stunden unter Argon gerührt und anschließend im leichten Argon-Gegenstrom rasch über einen Faltenfilter filtriert. Von dem Filtrat (c ~ 1 mol/l) werden 6.4 ml (ca. 6.4 mmol NaBH<sub>4</sub>) zu 60 ml der Nickelacetat-Lösung (~ 6.1 mmol Ni[OAc]<sub>2</sub>) gegeben, woraufhin sich die grüne Lösung sofort tiefschwarz färbt, und bis zum Ende der Wasserstoffentwicklung gerührt. Daraufhin werden noch 0.9 ml (0.81 g; 13.8 mmol) Ethylendiamin und anschließend 2.0 g (6.57 mmol) Heneicosa-3,6-dien-1-ol (**48**), gelöst in 15 ml abs. Ethanol, zugesetzt. Es wird bei 20°C und 1013 mbar hydriert, bis ca 300 ml Wasserstoff (~ 13.4 mmol) verbraucht sind.

Das Reaktionsgemisch wird nun bei 40°C im Vakuum bis fast zur Trockene eingeeengt und in 100 ml Diethylether aufgenommen. Durch Filtration über eine Glasfritte G6 wird der Katalysator abgetrennt und mit mehreren kleinen Portionen Diethylethers gewaschen. Die vereinigten Filtrate werden bis zur Trockene eingeeengt und das Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt (150 g SiO<sub>2</sub>; 10-20% Ethylacetat in Hexan). Man erhält 1.94 g (6.29 mmol; 96%) (3Z,6Z)-Heneicosadien-1-ol (**49**) als farblose Flüssigkeit.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  [ppm] = 0.88 (t, 3H, J = 6.9 Hz, 21-H), 1.21-1.40 (m, 24H, 9-H bis 20-H), 1.43 (br s, 1H, OH), 2.05 (br q, 2H, J = 7.1 Hz, 8-H), 2.36 (br q, 2H, J = 6.6 Hz, 2-H), 2.82 (br t, 2H, J = 7.1 Hz, 5-H), 3.66 (t, 2H, J = 6.6 Hz, 1-H), 5.28-5.44 (m, 3H, 4-H und 6-H / 7-H), 5.50-5.59 (m, 1H, 3-H)

**<sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  [ppm] = 14.13 (q, 21-C), 22.71 / 25.77 / 27.31 / 29.35 / 29.39 / 29.59 / 29.66 / 29.68 (2C) / 29.71 (4C) / 30.84 / 31.95 (t, 2-C / 5-C und 8-C bis 20-C), 62.27 (t, 1-C), 125.34 / 127.37 / 130.68 / 131.60 (d, 3-C / 4-C und 6-C / 7-C)

**(3Z,6Z)-Heneicosadienyl-p-toluolsulfonat (50)**

Es werden 1.68 g (5.44 mmol) (3Z,6Z)-Heneicosadien-1-ol (**49**) in 10 ml abs. Pyridin unter Argon vorgelegt und unter Rühren auf 0°C gekühlt. Dann wird eine Lösung von 1.87 g (9.79 mmol) *p*-Toluolsulfonylchlorid in 3 ml abs. Pyridin rasch zugegeben. Nach fünfzehnminütigem Rühren wird das Kältebad entfernt und das Reaktionsgemisch 24 Stunden bei +4°C gelagert. Anschließend wird mit 50 ml Hexan verdünnt und auf 50 ml eiskalte, gesättigte Natriumhydrogencarbonatlösung gegossen. Nach beendeter Hydrolyse werden die Phasen getrennt und die wäßrige

Phase viermal mit je 50 ml einer 25%igen Lösung von Ethylacetat in Hexan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit jeweils 100 ml gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt (50 g Kieselgel; 10% Ethylacetat in Hexan). Man erhält 1.91 g (4.12 mmol; 76%) (3Z,6Z)-Heneicosadienyl-*p*-toluolsulfonat (**50**) als farbloses Öl.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 0.88 (t, 3H, J = 6.9 Hz, 21'-H), 1.22-1.38 (m, 24H, 9'-H bis 20'-H), 2.01 (br q, 2H, J = 6.6 Hz, 8'-H), 2.43 (br q, 2H, J = 7.1 Hz, 2'-H), 2.45 (s, 3H, 4-CH<sub>3</sub>), 2.72 (br t, 2H, J = 7.3 Hz, 5'-H), 4.02 (t, 2H, J = 6.8 Hz, 1'-H), 5.20-5.28 (m, 2H) / 5.33-5.42 (m, 1H) / 5.42-5.50 (m, 1H) (3'-H / 4'-H und 6'-H / 7'-H), 7.34 (d, 2H, J = 8.1 Hz, 3-H), 7.79 (d, 2H, J = 8.1 Hz, 2-H)

**<sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 14.13 (q, 21'-C), 21.64 (q, 4-CH<sub>3</sub>), 22.71 / 25.68 / 27.12 / 27.26 / 29.33 / 29.38 / 29.58 / 29.62 / 29.67 (2C) / 29.71 (4C) / 31.94 (t, 2'-C / 5'-C und 8'-C bis 20'-C), 69.64 (t, 1'-C), 122.99 / 126.91 / 130.85 / 132.07 (d, 3'-C / 4'-C und 6'-C / 7'-C), 127.93 (2C, d, 2-C), 129.81 (2C, d, 3-C), 133.26 (s, 4-C), 144.69 (s, 1-C)

#### (3Z,6Z)-Heneicosadien (43)

Eine Suspension von 240 mg (6.48 mmol) LiAlH<sub>4</sub> in 50 ml abs. THF unter Argon wird auf 0°C gekühlt. Anschließend werden 1.50 g (3.24 mmol) (3Z,6Z)-Heneicosadienyl-*p*-toluolsulfonat (**50**) zugegeben und die Eiskühlung entfernt. Das Reaktionsgemisch wird noch 1 Stunde bei 20°C gerührt. Nach erneuter Kühlung auf 0°C werden vorsichtig zuerst 467 mg (25.9 mmol) Wasser und anschließend 3.24 ml (6.48 mmol) 2N Kalium-hydroxidlösung zugesetzt. Das als grobkörniger Niederschlag ausfallende Aluminat wird auf einem Büchnertrichter abgesogen und mit mehreren kleinen Portionen Hexan gewaschen. Das Filtrat wird mit jeweils 50 ml gesättigter Ammoniumchloridlösung und Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Säulenchromatographische Fraktionierung (25 g Kieselgel; Hexan) ergibt 918 mg (3.14 mmol; 97%) (3Z,6Z)-Heneicosadien (**43**) als farbloses Öl.

**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 0.88 (t, 3H, J = 6.9 Hz, 21-H), 0.98 (t, 3H, J = 7.6 Hz, 1-H), 1.23-1.39 (m, 24H, 9-H bis 20-H), 2.00-2.12 (m, 4H, 2-H und 8-H), 2.78 (br t, 2H, J = 6.7 Hz, 5-H), 5.27-5.42 (m, 4H, 3-H / 4-H und 6-H / 7-H)

**<sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 14.54 / 14.71 (q, 1-C und 21-C), 20.96 / 23.12 / 25.95 / 27.64 / 29.75 / 29.80 / 29.99 / 30.13 (3C) / 30.74 (4C) / 32.36 (t, 2-C/5-C und 8-C bis 20-C), 127.86 / 128.35 / 130.64 / 132.15 (d, 3-C / 4-C und 6-C / 7-C)

**MS (70 eV):** m/z [%] = 292 (6; M<sup>+</sup>), 152 (2), 138 (4), 124 (9), 123 (13), 110 (25), 109 (43), 97 (23), 96 (93), 95 (86), 83 (20), 82 (100), 81 (61), 79 (19), 68 (31), 67 (69), 57 (12), 55 (32), 54 (17), 43 (53), 41 (64)

(6Z,9Z)-Nonadecadien (52)

6.25 ml einer 1.6 M Lösung von Methyllithium in Diethylether (10.0 mmol MeLi; 6 Äq) unter Argon werden mit 30 ml abs. Diethylether verdünnt und auf -50°C gekühlt. Anschließend werden 952 mg wasserfreies Kupfer(I)iodid (5.0 mmol; 3 Äq) zugegeben. Zu dieser gut gerührten Suspension werden 549 mg (1.67 mmol) (9Z,12Z)-1-Bromooctadecadien (**40**) getropft, das Kältebad entfernt und zwei Stunden bei 20°C gerührt. Anschließend wird die Suspension mit 60 ml Hexan verdünnt und mit 60 ml gesättigter Ammoniumchloridlösung versetzt. Die Phasen werden getrennt und die wäßrige Phase viermal mit jeweils 50 ml Hexan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 50 ml gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt. Säulenchromatographische Fraktionierung (25 g SiO<sub>2</sub>; Hexan) ergibt 423 mg (1.60 mmol; 96%) (6Z,9Z)-Nonadecadien (**52**) als farbloses Öl.

**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 0.88 (t, 3H, J = 6.9 Hz, 19-H), 0.89 (t, 3H, J = 7.0 Hz, 1-H), 1.23-1.39 (m, 20H, 2-H bis 4-H und 12-H bis 18-H), 2.05 (br q, 4H, J = 6.9 Hz, 5-H und 11-H), 2.78 (br t, 2H, J = 6.7 Hz, 8-H), 5.30-5.42 (m, 4H, 6-H / 7-H und 9-H / 10-H)

**<sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 14.08 / 14.13 (q, 1-C und 19-C), 22.60 / 22.70 / 25.65 / 27.23 / 27.26 / 29.36 (2C) / 29.38 / 29.58 / 29.63 / 29.70 / 31.55 / 31.93 (t, 2-C bis 5-C, 8-C und 11-C bis 18-C), 127.97 (2C) und 130.21 (2C) (2d, 6-C / 7-C und 9-C / 10-C)

**MS (70 eV):** m/z [%] = 264 (25; M<sup>+</sup>), 152 (8), 138 (14), 124 (21), 123 (14), 110 (37), 109 (30), 97 (19), 96 (65), 95 (56), 83 (28), 82 (71), 81 (78), 79 (29), 68 (47), 67 (100), 57 (33), 55 (71), 54 (47), 43 (50), 41 (82)

2-(Nonadec-3-in-1-yloxy)-tetrahydro-2H-pyran (57)

Es werden 3.0 g (19.45 mmol) 2-(3-Butin-1-yloxy)-tetrahydro-2H-pyran (**56**) (ALDRICH) in einem Gemisch aus 25 ml abs. THF und 25 ml Hexamethylphosphorsäuretriamid unter Argon auf -30°C gekühlt. Unter Rühren werden 13.4 ml einer 1.6 molaren Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan (21.4 mmol *n*-Butyllithium; 1.1 Äq) rasch zugetropft. Es wird auf -10°C erwärmt, eine Viertelstunde gerührt und anschließend erneut auf -30°C gekühlt. Dann werden 1.57 g (5.38 mmol) geschmolzenes 1-Brompentadecan zugetropft, 30 Minuten bei -40°C, weitere 30 Minuten bei -5°C und schließlich 90 Minuten bei 20°C gerührt.

Zur Aufarbeitung werden 75 ml Hexan und 100 ml Wasser zugesetzt, die Phasen getrennt und die wäßrige Phase noch viermal mit jeweils 75 ml einer Lösung von 20% Ethylacetat in Hexan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit jeweils 50 ml gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt. Säulenchromatographische Fraktionierung (150 g Kieselgel; 5-15% Ethylacetat in Hexan) ergibt 1.10 g (3.01 mmol; 56%) 2-(Nonadec-3-in-1-yloxy)-tetrahydro-2H-pyran (**57**) als farbloses Öl.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 0.88 (t, 3H, J = 6.9 Hz, 19'-H), 1.19-1.41 (m, 24H, 7'-H bis 18'-H), 1.43-1.64 (m, 6H) / 1.67-1.75 (m, 1H) / 1.78-1.90 (m, 1H) (3-H bis 5-H und 5'-H), 2.16 (tdd, 2H, J = 7.1 Hz / 2.5 Hz / 2.0 Hz, 4'-H), 2.46 (tdd, 2H, J =

7.1 Hz / 2.5 Hz / 2.0 Hz, 2'-H), 3.47-3.54 (m, 1H, 6-H<sub>a</sub>), 3.54 (dt, 1H, J = 9.6 Hz / 7.1 Hz, 1'-H<sub>a</sub>), 3.80 (dt, 1H, J = 9.6 Hz / 7.1 Hz, 1'-H<sub>b</sub>), 3.47-3.54 (m, 1H, 6-H<sub>b</sub>), 4.64 (dd, 1H, J = 4.0 Hz / 3.0 Hz, 2-H)

### 3-Nonadecin-1-ol (**58**)

Eine Lösung von in 450 mg (1.23 mmol) 2-(Nonadec-3-in-1-yloxy)-tetrahydro-2H-pyran (**57**) in 120 ml trockenem Methanol wird mit 0.2 g (1.05 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat versetzt und eine Stunde bei 50°C gerührt. Nach Zugabe von 1.60 g (19 mmol) Natriumhydrogencarbonat wird bis zur Trockene eingeeengt und der Rückstand mit 75 ml Wasser und 75 ml Diethylether aufgenommen. Die organische Phase wird abgetrennt und die wäßrige Phase wird noch dreimal mit jeweils 75 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit jeweils 50 ml gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Säulenchromatographische Fraktionierung (40 g SiO<sub>2</sub>; 25% Ethylacetat in Hexan) ergibt 339 mg (1.21 mmol; 98%) 3-Nonadecin-1-ol (**58**) als farbloses Öl.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 0.88 (t, 3H, J = 6.9 Hz, 19-H), 1.20-1.41 (m, 24H, 7-H bis 18-H), 1.49 (br quin, 2H, J = 7.1 Hz, 6-H), 1.94 (br s, 1H, OH), 2.16 (tdd, 2H, J = 7.1 Hz / 2.5 Hz / 2.0 Hz, 5-H), 2.43 (tdd, 2H, J = 6.2 Hz / 2.5 Hz / 2.0 Hz, 2-H), 3.68 (t, 2H, J = 6.5 Hz, 1-H)

### (3Z)-Nonadecen-1-ol (**59**)

Zu einer Lösung von 339 mg (1.21 mmol) 3-Nonadecin-1-ol (**58**) in 25 ml eines 1:1-Gemisches aus Diethylether und Hexan werden 300 mg Lindlar-Katalysator und 0.5 ml (339 mg; 4.2 mmol) frisch destilliertes Chinolin gegeben. Das Gemisch wird 3 Stunden bei 1 atm und 20°C hydriert. Anschließend wird der Katalysator abfiltriert, mit mehreren kleinen Portionen Diethylether gewaschen und das Filtrat eingeeengt. Das chinolinhaltige Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt (25 g Kieselgel; 15% Ethylacetat in Hexan). Man erhält 343 mg (1.21 mmol; 100%) (3Z)-Nonadecen-1-ol (**59**) als farblose Flüssigkeit.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 0.88 (t, 3H, J = 6.9 Hz, 19-H), 1.20-1.38 (m, 26H, 6-H bis 18-H), 1.56 (br s, 1H, OH), 2.05 (br q, 2H, J = 7.1 Hz, 5-H), 2.32 (br q, 2H, J = 7.1 Hz, 2-H), 3.63 (t, 2H, J = 6.5 Hz, 1-H), 5.35 (dtt, 1H, J = 11.7 Hz / 7.1 Hz / 1.0 Hz, 3-H), 5.55 (dtt, 1H, J = 11.7 Hz / 7.1 Hz / 1.0 Hz, 4-H)

### (3Z)-Nonadecenyl-*p*-toluolsulfonat (**60**)

Es werden 343 mg (1.21 mmol) (3Z)-Nonadecen-1-ol (**59**) in 5 ml abs. Pyridin unter Argon vorgelegt und unter Rühren auf 0°C gekühlt. Dann wird eine Lösung von 540 mg (2.83 mmol) *p*-Toluolsulfonylchlorid in 1 ml abs. Pyridin rasch zugegeben. Nach fünfzehnminütigem Rühren wird das Kältebad entfernt und das Reaktionsgemisch 24 Stunden bei +4°C gelagert. Anschließend wird mit 25 ml Hexan verdünnt und auf 30 ml eiskalte, gesättigte Natriumhydrogencarbonatlösung gegossen. Nach beendeter Hydrolyse werden die Phasen getrennt und die wäßrige Phase viermal mit je 30 ml

einer 25%igen Lösung von Ethylacetat in Hexan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit jeweils 30 ml gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt (25 g Kieselgel; 10% Ethylacetat in Hexan). Man erhält 477 mg (1.09 mmol; 90%) (3Z)-Nonadecenyl-*p*-toluolsulfonat (**60**) als farbloses Öl.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 0.88 (t, 3H, J = 6.9 Hz, 19'-H), 1.20-1.38 (m, 26H, 6'-H bis 18'-H), 2.04 (br q, 2H, J = 7.1 Hz, 5'-H), 2.37-2.45 (m, 2H, 2'-H), 2.45 (s, 3H, 4-CH<sub>3</sub>), 4.02 (t, 2H, J = 6.8 Hz, 1'-H), 5.24 (dtt, 1H, J = 11.7 Hz / 7.1 Hz / 1.0 Hz, 3-H), 5.46 (dtt, 1H, J = 11.7 Hz / 7.1 Hz / 1.0 Hz, 4-H), 7.35 (d, 2H, J = 8.1 Hz, 2-H), 7.78 (d, 2H, J = 8.1 Hz, 3-H)

### (3Z)-Nonadecen (**53**)

Eine Suspension von 80 mg (2.11 mmol) LiAlH<sub>4</sub> in 15 ml abs. THF unter Argon wird auf 0°C gekühlt. Anschließend werden 477 mg (1.09 mmol) (3Z)-Nonadecenyl-*p*-toluolsulfonat (**60**) zugegeben und die Eiskühlung entfernt. Das Reaktionsgemisch wird noch 1 Stunde bei 20°C gerührt. Nach erneuter Kühlung auf 0°C werden vorsichtig zuerst 0.15 ml (152 mg; 8.44 mmol) Wasser und anschließend 1.05 ml (2.11 mmol) 2N Kaliumhydroxidlösung zugesetzt. Das als grobkörniger Niederschlag ausfallende Aluminat wird auf einem Büchnertrichter abgesogen und mit mehreren kleinen Portionen Hexan gewaschen. Das Filtrat wird mit jeweils 25 ml gesättigter Ammoniumchloridlösung und Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Säulenchromatographische Fraktionierung (25 g Kieselgel; Hexan) ergibt 215 mg (0.81 mmol; 74%) (3Z)-Nonadecen (**53**) als farbloses Öl.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 0.88 (t, 3H, J = 6.9 Hz, 19-H), 0.96 (t, 3H, J = 7.3 Hz, 1-H), 1.23-1.36 (m, 26H, 6-H bis 18-H), 2.015 (br q, 2H, J = 6.9 Hz, 5-H), 2.045 (br q, 2H, J = 7.3 Hz, 2-H), 5.29-5.39 (m, 2H, 3-H und 4-H)

**<sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 14.14 / 14.41 (q, 1-C und 19-C), 20.53 / 22.72 / 27.12 / 29.33 / 29.39 / 29.58 / 29.72 (6C) / 29.81 / 31.95 (2C) (t, 2-C und 5-C bis 18-C), 129.39 / 131.51 (d, 3-C und 4-C)

**MS (70 eV):** m/z [%] = 266 (6; M<sup>+</sup>), 154 (2), 139 (4), 126 (6), 125 (16), 112 (13), 111 (47), 98 (21), 97 (83), 85 (21), 84 (25), 83 (56), 71 (15), 70 (19), 69 (34), 57 (35), 55 (52), 45 (13), 43 (73), 41 (100)

### 6-Nonadecin (**62**)

Es werden 770 mg (8.0 mmol) 1-Heptin (**61**) (FLUKA) in einem Gemisch aus 8 ml abs. THF und 8 ml Hexamethylphosphorsäuretriamid unter Argon gelöst und auf -30°C gekühlt. Zu der Lösung werden unter Rühren 4.54 ml einer 1.6 molaren Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan (7.3 mmol *n*-BuLi) rasch zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 10 Minuten bei 0°C gerührt. Anschließend werden 905 mg (3.63 mmol) 1-Bromdodecan zugegeben, das Kältebad entfernt und 1 Stunde bei 20°C gerührt.

Es wird nun mit 30 ml Hexan verdünnt und mit 50 ml Wasser hydrolysiert. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase wird dreimal mit je 30 ml Hexan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit je 30 ml gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingengt. Nach säulenchromatographischer Reinigung des Rohproduktes (100 g Kieselgel; Hexan) erhält man 701 mg (2.63 mmol; 73%) 6-Nonadecin (**62**) als farblose Flüssigkeit.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  [ppm] = 0.88 (t, 3H, J = 7.1 Hz, 19-H), 0.89 (t, 3H, J = 7.1 Hz, 1-H), 1.22-1.41 (m, 22H, 2-H/3-H und 10-H bis 18-H), 1.42-1.52 (m, 4H, 4-H und 9-H), 2.14 (tdd, 4H, J = 7.1 Hz / 2.5 Hz / 2.0 Hz, 5-H und 8-H)

**<sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  [ppm] = 14.03 / 14.13 (q, 1-C und 19-C), 18.78 / 18.80 / 22.28 / 22.73 / 28.92 (2C) / 29.23 (2C) / 29.41 / 29.62 / 29.68 / 29.70 / 29.73 / 31.13 / 31.97 (t, 2-C bis 5-C und 8-C bis 18-C), 80.24 (2C, s, 6-C und 7-C)

### (6Z)-Nonadecen (54)

Zu einer Lösung von 418 mg (1.58 mmol) 6-Nonadecin (**62**) in 20 ml Hexan werden 300 mg Lindlar-Katalysator und 0.5 ml (545 mg; 4.2 mmol) frisch destilliertes Chinolin gegeben. Das Gemisch wird 3 Stunden bei 1 atm und 20°C hydriert. Anschließend wird der Katalysator abfiltriert, mit mehreren kleinen Portionen Hexans gewaschen und das Filtrat eingengt. Das chinolinhaltige Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt (25 g Kieselgel; Hexan). Man erhält 420 mg (1.58 mmol; 100%) (6Z)-Nonadecen (**54**) als farblose Flüssigkeit.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  [ppm] = 0.880 (t, 3H, J = 6.9 Hz) / 0.887 (t, 3H, J = 6.9 Hz) (1-H und 19-H), 1.22-1.37 (m, 26 H, 2-H bis 4-H und 9-H bis 18-H), 2.02 (br q, 4H, J = 6.4 Hz, 5-H und 8-H), 5.31-5.38 (m, 2H, 6-H und 7-H)

**<sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  [ppm] = 14.09 / 14.13 (q, 1-C und 19-C), 22.61 / 22.72 / 27.20 / 27.23 / 29.34 / 29.39 / 29.49 / 29.59 / 29.68 (2C) / 29.71 (2C) / 29.80 / 31.54 / 31.95 (t, 2-C bis 5-C und 8-C bis 18-C), 129.92 (2C, d, 6-C und 7-C)

**MS (70 eV):** m/z [%] = 266 (8; M<sup>+</sup>), 154 (2), 139 (4), 126 (7), 125 (18), 112 (16), 111 (55), 98 (24), 97 (100), 85 (17), 84 (23), 83 (56), 71 (13), 70 (18), 69 (31), 57 (27), 55 (43), 45 (12), 43 (56), 41 (72)

### 9-Nonadecin (64)

Es werden 1.11 g (8.0 mmol) 1-Decin (**63**) (FLUKA) in einem Gemisch aus 8 ml abs. THF und 8 ml Hexamethylphosphorsäuretriamid unter Argon gelöst und auf -30°C gekühlt. Zu der Lösung werden unter Rühren 4.54 ml einer 1.6 molaren Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan (7.3 mmol *n*-BuLi) rasch zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 10 Minuten bei 0°C gerührt. Anschließend werden 752 mg (3.63 mmol) 1-Bromnonan zugegeben, das Kältebad entfernt und 1 Stunde bei 20°C gerührt.

Es wird nun mit 30 ml Hexan verdünnt und mit 50 ml Wasser hydrolysiert. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase wird dreimal mit je 30 ml Hexan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit je 30 ml

gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Nach säulenchromatographischer Reinigung des Rohproduktes (100 g Kieselgel; Hexan) erhält man 720 mg (2.72 mmol; 75%) 9-Nonadecin (**64**) als farblose Flüssigkeit.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  [ppm] = 0.88 (t, 6H, J = 6.9 Hz, 1-H und 19-H), 1.22-1.41 (m, 22H, 2-H bis 6-H und 13-H bis 18-H), 1.42-1.52 (m, 4H, 7-H und 12-H), 2.14 (tdd, 4H, J = 7.1 Hz / 2.5 Hz / 2.0 Hz, 8-H und 11-H)

**<sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  [ppm] = 14.12 (q, 2C, 1-C und 19-C), 18.79 (2C) / 22.70 (2C) / 28.91 (2C) / 29.11 / 29.18 / 29.21 (2C) / 29.27 / 29.33 / 29.56 / 31.89 / 31.93 (t, 2-C bis 8-C und 11-C bis 18-C), 80.26 (2C, s, 9-C und 10-C)

### (9Z)-Nonadecen (55)

Zu einer Lösung von 418 mg (1.58 mmol) 9-Nonadecin (**64**) in 20 ml Hexan werden 300 mg Lindlar-Katalysator und 0.5 ml (545 mg; 4.2 mmol) frisch destilliertes Chinolin gegeben. Das Gemisch wird 3 Stunden bei 1 atm und 20°C hydriert. Anschließend wird der Katalysator abfiltriert, mit mehreren kleinen Portionen Hexans gewaschen und das Filtrat eingeeengt. Das chinolinhaltige Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt (25 g Kieselgel; Hexan). Man erhält 400 mg (1.50 mmol; 95%) (9Z)-Nonadecen (**55**) als farblose Flüssigkeit.

**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  [ppm] = 0.88 (t, 6H, J = 6.9 Hz, 1-H und 19-H), 1.22-1.36 (m, 26 H, 2-H bis 7-H und 12-H bis 18-H), 2.01 (br q, 4H, J = 6.4 Hz, 8-H und 11-H), 5.31-5.38 (m, 2H, 9-H und 10-H)

**<sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  [ppm] = 14.13 (2C, q, 1-C und 19-C), 22.71 (2C) / 27.23 (2C) / 29.35 (2C) / 29.38 / 29.55 / 29.60 / 29.64 / 29.69 / 29.80 (2C) / 31.94 (2C) (t, 2-C bis 8-C und 11-C bis 18-C), 129.92 (2C, d, 9-C und 10-C)

**MS (70 eV):** m/z [%] = 266 (8; M<sup>+</sup>), 154 (2), 139 (5), 126 (9), 125 (22), 112 (17), 111 (58), 98 (23), 97 (92), 85 (15), 84 (21), 83 (55), 71 (16), 70 (23), 69 (38), 57 (56), 55 (70), 45 (16), 43 (93), 41 (100)

1-Brom-2-pentin (73)

17.1 g (65 mmol) Triphenylphosphin werden in 150 ml Dichlormethan unter Argon gelöst und unter Rühren auf 0°C gekühlt. Dann werden 3.4 ml (10.39 g, 65 mmol) Brom zugetropft. Anschließend werden rasch 5.0 g (60 mmol) 2-Pentin-1-ol (**72**) zugegeben und das Kältebad entfernt. Nach zweistündigem Rühren bei 20°C werden 300 ml Pentan zugesetzt und vorsichtig mit 150 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung neutralisiert. Die Phasen werden getrennt und die wäßrige Phase wird noch zweimal mit je 150 ml Pentan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit jeweils 100 ml gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Der Rückstand wird in ca 100 ml Pentan aufgenommen und auf -18°C gekühlt. Dann wird vom ausgefallenen Triphenylphosphinoxid abfiltriert, der Filtrerrückstand mit mehreren kleinen Portionen Pentans gewaschen und erneut eingeeengt. Das Rohprodukt wird zuerst säulenchromatographisch (100 g Kieselgel, 10% Diethylether in Pentan) und darauf destillativ gereinigt. Man erhält 6.7 g (45.6 mmol, 76%) 1-Brom-2-pentin (**73**) als farblose Flüssigkeit.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 1.14 (t, 3H, J=7.4 Hz, 5-H), 2.26 (tq, 2H, J = 7.4 Hz / 2.3 Hz, 4-H), 3.93 (t, 2H, J = 2.3 Hz, 2-H)

**<sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 12.67 (t, 4-C), 13.49 (q, 5-C), 15.72 (t, 1-C), 74.65 (s, 3-C), 89.44 (s, 2-C)

**MS (70 eV):** m/z [%] = 148 (5; M<sup>+</sup>), 146 (5; M<sup>+</sup>), 133 (0.5), 131 (0.5), 119 (0.4), 117 (0.4), 81 (2), 79 (2), 68 (5), 67 (100), 65 (18), 52 (11), 51 (22), 50 (12), 41 (70), 39 (34)

3,6-Nonadiin-1-ol (74)

Aus 1.34 g (55.1 mmol) Magnesiumspänen und 6.0 g (55.1 mmol) Ethylbromid in 55 ml abs. THF unter Argon wird eine Grignard-Lösung bereit. Zu dieser Lösung werden langsam unter Rühren 7.71 g (50.2 mmol) 2-(3-Butin-1-yloxy)-tetrahydro-2H-pyran (kommerziell erhältlich bei ALDRICH), gelöst in 100 ml abs. THF, getropft und eine Stunde bei 40°C gerührt. Nach Abkühlung auf 20°C werden 500 mg (5 mmol) Kupfer(I)chlorid zugesetzt und weitere 30 Minuten bei 20°C gerührt. Anschließend wird eine Lösung von 6.70 g (45.6 mmol) 1-Brom-2-pentin (**73**) in 25 ml abs. THF rasch zugetropft und das Reaktionsgemisch vier Stunden bei 45°C gerührt. Nach erneuter Abkühlung auf 20°C wird mit 150 ml gesättigter Ammoniumchloridlösung hydrolysiert, die organische Phase abgetrennt und die wäßrige Phase viermal mit je 75 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit jeweils 100 ml gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Das Rohprodukt wird in 150 ml trockenem Methanol aufgenommen, mit 0.3 g (1.6 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat versetzt und eine Stunde bei 40°C gerührt. Nach Zugabe von 2.0 g (23.8 mmol) Natriumhydrogencarbonat wird bis zur Trockene eingeeengt und der Rückstand mit 100 ml Wasser und 100 ml Diethylether aufgenommen. Die organische Phase wird abgetrennt und die wäßrige Phase wird noch dreimal mit jeweils 100 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit jeweils 50 ml gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und

eingengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt (200 g Kieselgel, 20% Ethylacetat in Hexan). Man erhält 5.10 g (36.7 mmol, 79%) 3,6-Nonadiin-1-ol (**74**) als farbloses Öl.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 1.12 (t, 3H, J = 7.6 Hz, 9-H), 2.18 (tq, 2H, J = 7.6 Hz / 2.5 Hz, 8-H), 2.31 (br s, 1H, OH), 2.45 (tt, 2H, J = 6.4 Hz / 2.5 Hz, 2-H), 3.14 (quin, 2H, J = 2.5 Hz, 5-H), 3.71 (t, 2H, J = 6.4 Hz, 1-H)

**<sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 9.73 und 12.38 (t, 2-C und 8-C), 13.86 (q, 9-C), 23.11 (t, 5-C), 61.11 (t, 1-C), 73.44 / 76.82 / 76.90 / 82.14 (s, 3-C / 4-C / 6-C und 7-C)

**MS (70 eV):** m/z [%] = 135 (2; M<sup>+</sup>-1), 121 (8), 107 (13), 105 (23), 103 (18), 93 (27), 91 (100), 79 (39), 78 (25), 77 (70), 66 (8), 65 (22), 63 (18), 51 (24), 43 (4), 41 (22), 39 (27)

### (3Z,6Z)-Nonadien-1-ol (75)

Es werden 2.80 g (11.2 mmol) Nickel(II)acetat-Tetrahydrat in 110 ml 95%igen Ethanols unter Rühren und Erwärmung auf 40°C gelöst. Parallel wird eine Suspension von 2.24 g (40 mmol) feingemörserterem Kaliumhydroxid in 20 ml abs. Ethanol unter Argon und eine Suspension von 2.0 g (52.9 mmol) Natriumborhydrid in 47.5 ml abs. Ethanol unter Argon dargestellt. Nach jeweils 15minütigem Rühren werden 2.5 ml der Kaliumhydroxidsuspension entnommen und der Natriumborhydridsuspension zugesetzt. Die so erhaltenen 50 ml Reduktionsmischung werden zwei Stunden unter Argon gerührt und anschließend im leichten Argon-Gegenstrom rasch über einen Faltenfilter filtriert. Von dem Filtrat (c ~ 1 mol/l) werden 11.5 ml (ca. 11.5 mmol NaBH<sub>4</sub>) zu der Nickelacetat-Lösung gegeben, woraufhin sich die grüne Lösung sofort tiefschwarz färbt, und bis zum Ende der Wasserstoffentwicklung gerührt. Daraufhin werden noch 1.5 ml (1.35 g, 23 mmol) Ethylendiamin und anschließend 5.07 g (37.2 mmol) 3,6-Nonadiin-1-ol (**74**), gelöst in wenig abs. Ethanol, zugesetzt. Es wird bei 20°C und 1013 mbar hydriert, bis ca. 1.7 l Wasserstoff (~ 75 mmol) verbraucht sind.

Das Reaktionsgemisch wird nun bei 40°C im Vakuum bis fast zur Trockene eingengt und in 100 ml Diethylether aufgenommen. Durch Filtration über eine Glasfritte G6 wird der Katalysator abgetrennt und mit mehreren kleinen Portionen Diethylethers gewaschen. Die vereinigten Filtrate werden bis zur Trockene eingengt und das Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt (150 g Kieselgel; 20% Ethylacetat in Hexan). Man erhält 4.6 g (34.8 mmol; 94%) (3Z,6Z)-Nonadien-1-ol (**75**) als farblose Flüssigkeit.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 0.97 (t, 3H, J = 7.6 Hz, 9-H), 2.05 (quin, 2H, J = 7.6 Hz, 8-H), 2.35 (q, 2H, J = 6.7 Hz, 2-H), 2.75 (br s, 1H, OH), 2.80 (t, 2H, J = 7.1 Hz, 5-H), 3.65 (t, 2H, J = 6.7 Hz, 1-H), 5.26-5.35 (m, 1H, 7-H), 5.35-5.45 (m, 2H, 4-H und 6-H), 5.50-5.59 (m, 1H, 3-H)

**<sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 14.26 (q, 9-C), 20.59 / 25.67 / 30.81 (t, 2-C / 5-C und 8-C), 62.23 (t, 1-C), 125.39 / 126.88 / 131.48 / 132.20 (d, 3-C / 4-C / 6-C und 7-C)

**MS ( 70 eV ): m/z [%] = 125 (0.1; M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>), 122 (1; M<sup>+</sup>-H<sub>2</sub>O), 107 (3), 93 (16), 91 (9), 81 (7), 80 (5), 79 (24), 77 (13), 68 (7), 67 (41), 65 (10), 55 (27), 53 (21), 43 (17), 41 (76), 39 (100)**

**(3Z,6Z)-3,6-Nonadienyl-*p*-toluolsulfonat (76)**

Es werden 3.90 g (27.8 mmol) (3Z,6Z)-Nonadien-1-ol (**75**) in 90 ml abs. Pyridin unter Argon vorgelegt und unter Rühren auf 0°C gekühlt. Dann wird eine Lösung von 10.71 g (56.2 mmol) *p*-Toluolsulfonylchlorid in 20 ml abs. Pyridin rasch zugegeben. Nach fünfzehnminütigem Rühren wird das Kältebad entfernt und das Reaktionsgemisch 24 Stunden bei +4°C gelagert. Anschließend wird mit 100 ml Diethylether verdünnt und auf 200 ml eiskalte, gesättigte Natriumhydrogencarbonatlösung gegossen. Nach beendeter Hydrolyse werden die Phasen getrennt und die wässrige Phase viermal mit je 100 ml Hexan extrahiert.

Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit jeweils 100 ml gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt (150 g Kieselgel; 10% Ethylacetat in Hexan). Man erhält 6.75 g (22.9 mmol; 82%) (3Z,6Z)-3,6-Nonadienyl-*p*-toluolsulfonat (**76**) als farbloses Öl.

**<sup>1</sup>H-NMR ( 400 MHz, CDCl<sub>3</sub> ):** δ [ppm] = 0.96 (t, 3H, J = 7.6 Hz, 9'-H), 2.02 (quin, 2H, J = 7.6 Hz, 8'-H), 2.39-2.46 (m, 2H, 2'-H), 2.45 (s, 3H, 4-CH<sub>3</sub>), 2.72 (t, 2H, J = 7.1 Hz, 5'-H), 4.02 (t, 2H, J = 6.8 Hz, 1'-H), 5.17-5.28 (m, 2H) und 5.33-5.42 (m, 1H) und 5.42-5.51 (m, 1H) (3'-H / 4'-H / 6'-H und 7'-H), 7.34 (d, 2H, J = 8.1 Hz, 3-H), 7.79 (d, 2H, J = 8.1 Hz, 2-H)

**<sup>13</sup>C-NMR ( 101 MHz, CDCl<sub>3</sub> ):** δ [ppm] = 14.22 (q, 9'-C), 20.54 (t, 8'-C), 21.64 (q, 4-CH<sub>3</sub>), 25.55 (t) und 27.10 (t) (2'-C und 5'-C), 69.64 (t, 1'-C), 122.99 (d) / 126.39 (d) / 132.06 (d) und 132.37 (d) (3'-C / 4'-C / 6'-C und 7'-C), 127.92 (d, 2C, 2-C), 129.82 (d, 2C, 3-C), 133.21 (s, 4-C), 144.73 (s, 1-C)

**(3Z,6Z)-1-Brom-3,6-nonadien (77)**

Es werden 6.75 g (22.9 mmol) (3Z,6Z)-3,6-Nonadienyl-*p*-toluolsulfonat (**76**) in 50 ml abs. Aceton gelöst, 2.98 g (34.3 mmol) wasserfreies Lithiumbromid zugesetzt und unter heftigem Rühren 2 Stunden zum Sieden erhitzt. Anschließend wird das Aceton im Vakuum abgezogen und der Rückstand in 100 ml Hexan und 100 ml Wasser aufgenommen. Die klaren Phasen werden getrennt und die wässrige Phase wird noch dreimal mit je 50 ml Hexan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt (100 g Kieselgel, Hexan). Man erhält 4.58 g (22.6 mmol; 94%) (3Z,6Z)-1-Brom-3,6-nonadien (**77**) als farblose Flüssigkeit.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 0.98 (t, 3H, J = 7.6 Hz, 9-H), 2.07 (quin, 2H, J = 7.6 Hz, 8-H), 2.64 (q, 2H, J = 7.1 Hz, 2-H), 2.79 (t, 2H, J = 7.1 Hz, 5-H), 3.38 (t, 2H, J = 6.7 Hz, 1-H), 5.25-5.34 (m, 1H, 7-H), 5.34-5.45 (m, 2H, 4-H und 6-H), 5.47-5.57 (m, 1H, 3-H)

**<sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  [ppm] = 14.24 (q, 9-C), 20.59 / 25.71 / 30.82 (t, 2-C / 5-C und 8-C), 32.38 (t, 1-C), 126.09 / 126.55 / 131.29 / 132.33 (d, 3-C / 4-C / 6-C und 7-C)

**MS ( 70 eV ): m/z [%] = 119 (0.1), 117 (0.1), 84 (99), 81 (7), 79 (13), 77 (17), 70 (28), 69 (71), 67 (43), 65 (21), 54 (99), 52 (25), 51 (34), 50 (40), 39 (100)**

**(3Z,6Z)-Nonadienyltriphenylphosphoniumbromid (78)**

Ein Gemisch aus 4.58 g (22.6 mmol) (3Z,6Z)-1-Brom-3,6-nonadien (**77**), 11.79 g (45.0 mmol) Triphenylphosphin und 715 mg (6.7 mmol) wasserfreiem Natriumcarbonat in 100 ml abs. Acetonitril wird 72 Stunden unter heftigem Rühren und unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in wenig Dichlormethan aufgenommen. Die Suspension (Natriumcarbonat bleibt ungelöst) wird säulenchromatographisch filtriert (150 g Kieselgel; 1.) Dichlormethan zum Eluieren des unumgesetzten Triphenylphosphins; 2.) 50% Methanol in Dichlormethan zum Eluieren des Wittig-Salzes). Nach Entfernen des Lösungsmittels und Trocknung bei 0.1 Torr erhält man 10.51 g (22.6 mmol; 100%) (3Z,6Z)-Nonadienyltriphenylphosphoniumbromid (**78**) als klebrigen, leicht gelblichen, amorphen Feststoff. Zur besseren Handhabung wird das Wittigsalz für die folgenden Wittigreaktionen in einem ausgeheizten 500 ml-Stickstoffkolben unter Argon in 140 ml abs. THF aufgenommen, woraus eine 0.162 molare Lösung resultiert, von der die jeweils gewünschte Menge unter Argon entnommen werden kann.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  [ppm] = 0.88 (t, 3H, J = 7.6 Hz, 9-H), 1.88 (quin, 2H, J = 7.1 Hz, 8-H), 2.42-2.53 (m, 2H, 2-H), 2.55 (t, 2H, J = 7.6 Hz, 5-H), 3.78-3.87 (m, 2H, 1-H), 5.09-5.18 (m, 1H) und 5.28-5.43 (m, 1H) und 5.55-5.64 (m, 1H) (3-H / 4-H / 6-H und 7-H), 7.70-7.89 (m, 15H, H<sub>arom.</sub>)

**<sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  [ppm] =  
 aliphatische Kohlenstoffatome: 14.16 (q, 9-C), 20.41 (t, J<sub>C-P</sub> = 3.8 Hz) / 20.50 (t) / 23.03 (t, J<sub>C-P</sub> = 48.6 Hz) / 25.48 (t) (1-C, 2-C, 5-C und 8-C)  
 olefinische Kohlenstoffatome: 126.32 (d, J<sub>C-P</sub> = 15.3), 128.53 (d, J<sub>C-P</sub> = 12.4 Hz), 132.05 (d, J<sub>C-P</sub> = 9.5 Hz), 132.40 (d) (3-C / 4-C / 6-C und 7-C)  
 aromatische Kohlenstoffatome: 118.13 (d, 3C, J<sub>C-P</sub> = 85.8 Hz, 1'-C), 130.61 (d, 6C, J<sub>C-P</sub> = 13.4 Hz, 3'-C), 133.68 (d, 6C, J<sub>C-P</sub> = 10.5 Hz, 2'-C), 135.20 (d, 3C, J<sub>C-P</sub> = 2.9 Hz, 4'-C)

**2-Dodecin-1-ol (82)**

Es werden 5.0 g (35.7 mmol) 2-(Propargyloxy)-tetrahydro-2H-pyran (**81**) (kommerziell erhältlich bei ALDRICH) in einem Gemisch aus 30 ml abs. THF und 20 ml Hexamethylphosphorsäuretriamid unter Argon auf -40°C gekühlt. Unter Rühren werden 23.4 ml einer 1.6-molaren Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan (entsprechend 37.5 mmol *n*-Butyllithium) rasch zugegeben. Es wird auf -15°C erwärmt, eine Viertelstunde gerührt und anschließend erneut auf -40°C gekühlt. Dann werden 7.40 g (35.7 mmol) *n*-Bromnonan zugetropft, 30 Minuten bei -40°C, weitere 30 Minuten bei -5°C und schließlich 90 Minuten bei 20°C gerührt.

Zur Aufarbeitung werden 50 ml Hexan und 100 ml Wasser zugesetzt, die Phasen getrennt und die wäßrige Phase noch viermal mit jeweils 50 ml einer Lösung von 20% Ethylacetat in Hexan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit jeweils 50 ml gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt. Säulenchromatographische Fraktionierung (200 g Kieselgel, 5% Ethylacetat in Hexan bis 15% Ethylacetat in Hexan) ergibt 8.56 g (32.1 mmol; 90%) 2-(2-Dodecin-1-yloxy)-tetrahydro-2H-pyran als farbloses Öl. Das geschützte Dodecinol wird in 400 ml Methanol gelöst, mit 0.3 g (1.6 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat versetzt und eine Stunde bei 50°C gerührt. Nach Zugabe von 2.0 g (23.8 mmol) Natriumhydrogencarbonat wird bis zur Trockene eingeengt und der Rückstand mit 80 ml Wasser und 80 ml Diethylether aufgenommen. Die organische Phase wird abgetrennt und die wäßrige Phase wird noch dreimal mit jeweils 80 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit jeweils 40 ml gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt (100 g Kieselgel, 20% Ethylacetat in Hexan). Man erhält 5.68 g (31.1 mmol; 87% bez. auf C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>Br) 2-Dodecin-1-ol (**82**) als farbloses Öl.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 0.88 (t, 3H, J = 6.8 Hz, 12-H), 1.23-1.41 (m, 12H, 6-H bis 11-H), 1.50 (quin., 2H, J = 7.2 Hz, 5-H), 1.85 (br s, 1H, OH), 2.21 (tt, 2H, J = 7.2 Hz / 2.3 Hz, 4-H), 4.25 (t, 2H, J = 2.3 Hz, 1-H)

**<sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 14.12 (q, 12-C), 18.74 / 22.65 / 28.62 / 28.88 / 29.15 / 29.29 / 29.48 (t, 5-C bis 11-C), 31.88 (t, 4-C), 51.42 (t, 1-C), 78.29 (s, 3-C), 86.66 (s, 2-C)

**MS (70 eV):** m/z [%] = 151 (2; M<sup>+</sup>-31), 135 (4), 121 (8), 111 (14), 109 (7), 108 (5), 107 (9), 95 (30), 93 (39), 83 (37), 82 (20), 81 (55), 79 (52), 70 (60), 69 (50), 68 (20), 67 (74), 57 (35), 56 (19), 55 (87), 54 (18), 53 (20), 43 (68), 42 (23), 41 (100), 39 (46)

### (2E)-Dodecen-1-ol (83)

Es werden 1.56 g (41.1 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 100 ml abs. Diethylether unter Argon suspendiert. Die Suspension wird unter Rühren auf 0°C gekühlt. Dann werden vorsichtig 4.15 g (22.8 mmol) 2-Dodecin-1-ol (**82**) zugetropft. Nach Ende der Wasserstoffentwicklung wird das Kältebad entfernt und 6 Stunden bei 20°C gerührt. Anschließend wird durch vorsichtige Zugabe von 50 ml Eiswasser hydrolysiert, der Aluminiumhydroxid-Niederschlag abfiltriert und mit mehreren kleinen Portionen Diethylether gewaschen. Die wäßrige Phase des Filtrates wird noch dreimal mit je 30 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit jeweils 30 ml gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt (150 g Kieselgel; 20% Ethylacetat in Hexan). Man erhält 4.12 g (22.35 mmol; 98%) (2E)-Dodecen-1-ol (**83**) als farblose Flüssigkeit.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 0.88 (t, 3H, J = 6.9 Hz, 12-H), 1.20-1.42 (m, 15H, 5-H bis 11-H und OH), 2.04 (q, 2H, J = 7.1 Hz, 4-H), 4.08 (d, 2H, J = 5.1 Hz, 1-H), 5.63 (dt, 1H, J = 15.5 Hz / 5.1 Hz, 2-H), 5.70 (dt, 1H, J = 15.5 Hz / 6.1 Hz, 3-H)

**<sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  [ppm] = 14.12 (q, 12-C), 22.70 / 29.16 / 29.21 / 29.34 / 29.52 / 29.58 / 31.92 / 32.23 (t, 4-C bis 11-C), 63.87 (t, 1-C), 128.82 (d, 2-C), 133.62 (d, 3-C)

**MS (70 eV):**  $m/z$  [%] = 184 (0.2; M<sup>+</sup>), 166 (1; M<sup>+</sup>-H<sub>2</sub>O), 138 (3), 137 (2), 124 (4), 123 (4), 110 (10), 109 (12), 96 (24), 95 (26), 83 (21), 82 (47), 81 (36), 71 (22), 70 (19), 69 (31), 68 (38), 67 (41), 57 (100), 55 (55), 43 (77), 41 (78), 39 (23)

#### (2E)-Dodecenal (84)

Es werden 3.0 g pulverisiertes Molekularsieb 4A in einer Lösung von 4.0 g (21.7 mmol) (2E)-Dodecen-1-ol (**83**) in 120 ml abs. Dichlormethan unter Argon suspendiert. Die Suspension wird unter Rühren auf 0°C gekühlt. In kleinen Portionen werden insgesamt 12.25 g (32.6 mmol) Pyridiniumdichromat zugesetzt. Das Kältebad wird entfernt und es wird noch vier Stunden bei 20°C gerührt. Die Suspension wird über eine Glasfritte, die mit einer 4 cm hohen Celite-Schicht bedeckt ist, filtriert. Der Filterkuchen wird mit mehreren kleinen Portionen Diethylether gewaschen. Das Filtrat wird eingeeengt und säulenchromatographisch gereinigt (100 g Kieselgel, 20% Ethylacetat in Hexan). Man erhält 3.36 g (18.4 mmol; 85%) (2E)-Dodecenal (**84**) als farblose Flüssigkeit.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  [ppm] = 0.88 (t, 3H, J = 6.6 Hz, 12-H), 1.19-1.42 (m, 12H, 6-H bis 11-H), 1.51 (quin, 2H, J = 7.1 Hz, 5-H), 2.33 (dq, 2H, J = 6.9 Hz / 1.5 Hz, 4-H), 6.12 (ddt, 1H, J = 15.3 Hz / 8.1 Hz / 1.5 Hz, 2-H), 6.86 (dt, 1H, J = 15.3 Hz / 6.9 Hz, 3-H), 9.51 (d, 1H, J = 8.1 Hz, 1-H)

**<sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  [ppm] = 14.10 (q, 12-C), 22.67 / 27.87 / 29.16 / 29.29 / 29.37 / 29.48 / 31.88 / 32.75 (t, 4-C bis 11-C), 133.01 (d, 2-C), 159.03 (d, 3-C), 194.14 (d, 1-C)

**MS (70 eV):**  $m/z$  [%] = 164 (0.3; M<sup>+</sup>-18), 139 (1), 135 (3), 121 (5), 111 (5), 98 (10), 97 (15), 96 (11), 95 (9), 84 (20), 83 (50), 82 (22), 81 (22), 79 (13), 70 (64), 69 (33), 68 (15), 67 (21), 57 (36), 56 (14), 55 (45), 43 (65), 41 (100), 39 (40)

#### (3Z,6Z,9Z,11E)-Heneicosatetraen (68)

Es werden 23.9 ml einer 0.162 molaren Lösung von (3Z,6Z)-Nonadienyltriphenylphosphoniumbromid (**78**) (entspricht 3.87 mmol (**78**)) in abs. THF unter Argon mit 125 ml abs. THF verdünnt und unter Rühren auf -20°C gekühlt. Anschließend werden rasch 3.87 ml einer kommerziell (ALDRICH) erhältlichen, 1 molaren Lösung von Natriumbis(trimethylsilyl)amid in abs. THF zugegeben (entsprechend 3.87 mmol NaN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) und 10 Minuten bei dieser Temperatur gerührt. Dann werden rasch 910 mg (5 mmol) (2E)-Dodecenal (**84**) zugegeben, das Kältebad entfernt und noch 30 Minuten bei 20°C gerührt. Zur Aufarbeitung wird mit 100 ml Hexan verdünnt, 100 ml Wasser zugesetzt, die Phasen getrennt und die wäßrige Phase zweimal mit je 50 ml Hexan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Das Rohprodukt wird in Hexan aufgenommen, das ausgefallene Triphenylphosphinoxid abfiltriert und mit kleinen Portionen Hexans gewaschen. Das Filtrat wird eingeeengt und

säulenchromatographisch gereinigt (100 g Kieselgel; Hexan). Man erhält 620 mg (2.15 mmol; 56 %) eines 95:5-Gemisches aus (3*Z*,6*Z*,9*Z*,11*E*)-Heneicosatetraen (**68**) und (3*Z*,6*Z*,9*E*,11*E*)-Heneicosatetraen (**70**) als farbloses Öl.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 0.87 (t, 3H, J = 6.9 Hz, 21-H), 0.98 (t, 3H, J = 7.4 Hz, 1-H), 1.19-1.34 (m, 12H, 15-H bis 20-H), 1.34-1.43 (m, 2H, 14-H), 2.02-2.14 (m, 4H, 2-H und 13-H), 2.82 (t, 2H, J = 6.1 Hz, 5-H), 2.91-2.97 (m, 2H, 8-H), 5.22-5.44 (m, 5H, 3-H / 4-H / 6-H / 7-H und 9-H), 5.69 (dt, 1H, J = 14.7 Hz / 7.1 Hz, 12-H), 5.97 (t, 1H, J = 10.7 Hz, 10-H), 6.32 (ddq, 1H, J = 14.7 Hz / 10.7 Hz / 1.0 Hz, 11-H)

**<sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 14.12 und 14.28 (q, 1-C und 21-C), 20.59 / 22.71 / 25.58 / 26.06 / 29.29 / 29.36 / 29.40 / 29.55 / 29.60 / 31.93 / 32.95 (t, 2-C / 5-C / 8-C und 13-C bis 20-C), 125.30 / 127.07 / 127.41 / 127.86 / 128.61 / 128.95 / 132.04 / 135.61 (d, 3-C / 4-C / 6-C / 7-C und 9-C bis 12-C)

**MS (70 eV):** m/z [%] = 288 (3; M<sup>+</sup>), 259 (1), 245 (1), 232 (1), 208 (4), 207 (4), 206 (6), 161 (3), 147 (3), 135 (2), 133 (4), 121 (5), 119 (8), 117 (3), 109 (11), 108 (94), 105 (14), 93 (28), 91 (27), 81 (12), 80 (29), 79 (100), 78 (19), 77 (13), 69 (9), 67 (29), 57 (9), 55 (20), 43 (20), 41 (31), 39 (7)

### 2-Dodecinal (85)

Es werden 1.5 g pulverisiertes Molekularsieb 4A in einer Lösung von 2.0 g (11.0 mmol) 2-Dodecin-1-ol (**82**) in 60 ml abs. Dichlormethan unter Argon suspendiert. Die Suspension wird unter Rühren auf 0°C gekühlt. In kleinen Portionen werden insgesamt 6.19 g (16.4 mmol) Pyridiniumdichromat zugesetzt. Das Kältebad wird entfernt und es wird noch vier Stunden bei 20°C gerührt. Die Suspension wird über eine Glasfritte, die mit einer 4 cm hohen Celite-Schicht bedeckt ist, filtriert. Der Filterkuchen wird mit mehreren kleinen Portionen Diethylether gewaschen. Das Filtrat wird eingeeengt und säulenchromatographisch gereinigt (60 g Kieselgel, 20% Ethylacetat in Hexan). Man erhält 1.27 g (7.04 mmol; 85%) 2-Dodecinal (**85**) als intensiv gelbe Flüssigkeit.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 0.88 (t, 3H, J = 6.9 Hz, 12-H), 1.20-1.35 (m, 10H, 7-H bis 11-H), 1.36-1.45 (m, 2H, 6-H), 1.60 (quin, 2H, J = 7.1 Hz, 5-H), 2.41 (t, 2H, J = 7.1 Hz, 4-H), 9.18 (s, 1H, 1-H)

**<sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 14.10 (q, 12-C), 19.15 / 22.67 / 27.58 / 28.86 / 29.03 / 29.25 / 29.40 / 31.87 (t, 4-C bis 11-C), 81.74 (s, 2-C), 99.39 (s, 3-C), 177.22 (d, 1-C)

**MS (70 eV):** m/z [%] = 137 (0.1; M<sup>+</sup>-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), 124 (0.1), 123 (0.4), 110 (1), 109 (5), 96 (6), 95 (26), 82 (24), 81 (83), 79 (21), 69 (26), 68 (23), 67 (79), 57 (19), 56 (14), 53 (24), 43 (65), 41 (100), 39 (54)

(3Z,6Z,9Z)-Heneicosa-3,6,9-trien-11-in (86)

Es wird analog zur Darstellung von (3Z,6Z,9Z,11E)-Heneicosatetraen (68) verfahren. Anstelle von (2E)-Dodecenal (84) werden 900 mg (5.00 mmol) 2-Dodecinal (85) eingesetzt.

Man erhält 565 mg (1.97 mmol; 51%) (3Z,6Z,9Z)-Heneicosa-3,6,9-trien-11-in (86) als farblose Flüssigkeit.

**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 0.88 (t, 3H, J = 6.9 Hz, 21-H), 0.97 (t, 3H, J = 7.6 Hz, 1-H), 1.20-1.35 (m, 10H, 16-H bis 20-H), 1.35-1.45 (m, 2H, 15-H), 1.54 (m, 2H, 14-H), 2.08 (quin, 2H, J = 7.1 Hz, 2-H), 2.34 (dt, 2H, J = 7.1 Hz / 2.0 Hz, 13-H), 2.84 (t, 2H, J = 6.1 Hz, 5-H), 3.07 (dd, 2H, J = 6.6 Hz / 6.1 Hz, 8-H), 5.28-5.49 (m, 5H, 3-H / 4-H / 6-H / 7-H und 10-H), 5.75 (dt, 1H, J = 10.7 Hz / 7.1 Hz)

**<sup>13</sup>C-NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 14.12 und 14.30 (q, 1-C und 21-C), 19.59 / 20.57 / 22.70 / 25.65 / 28.53 / 28.92 / 28.97 / 29.20 / 29.33 / 29.54 / 31.92 (t, 2-C, 5-C, 8-C und 13-C bis 20-C), 77.14 und 95.18 (s, 11-C und 12-C), 109.71 / 126.57 / 127.07 / 129.42 / 132.04 und 139.94 (d, 3-C / 4-C / 6-C / 7-C / 9-C und 10-C)

**MS (70 eV):** m/z [%] = 257 (0.3; M<sup>+</sup>-29), 243 (0.4), 173 (2), 159 (10), 145 (8), 131 (21), 117 (33), 108 (20), 105 (20), 95 (11), 93 (29), 92 (13), 91 (79), 81 (13), 80 (17), 79 (100), 78 (19), 77 (32), 71 (13), 69 (15), 67 (41), 65 (18), 57 (21), 55 (43), 53 (14), 43 (61), 41 (81), 39 (18)

(3Z,6Z,9Z,11Z)-Heneicosatetraen (69)

Eine Lösung von 2.02 ml (1.64 g; 20.0 mmol) Cyclohexen in 7.0 ml Pentan unter Argon wird unter Rühren auf 0°C gekühlt. Dann werden 0.95 ml (0.76 g; 10.0 mmol) Boran-Dimethylsulfid-Komplex (kommerziell erhältlich bei ALDRICH) zugegeben und 10 Minuten bei 0°C gerührt, wobei ein weißer Niederschlag ausfällt. Von dieser 1 molaren Suspension werden 2.0 ml entnommen (entsprechend 2.0 mmol Dicyclohexylboran) und zu einer ebenfalls auf 0°C gekühlten Lösung von 530 mg (1.85 mmol) (3Z,6Z,9Z)-Heneicosa-3,6,9-trien-11-in (86) in 11 ml Pentan unter Argon gegeben. Das Gemisch wird 2 Stunden bei 0°C gerührt. Anschließend wird mit 15 ml abs. THF verdünnt und nach Zugabe von 0.55 ml (576 mg; 9.6 mmol) Eisessig unter Rühren 3 Stunden auf 50°C erwärmt. Danach wird auf 20°C abkühlen gelassen, mit 3.7 ml 5 molarer Natronlauge (18.5 mmol NaOH) alkalisch gemacht, 0.80 ml 30%ige Wasserstoffperoxid-Lösung zugesetzt und 30 Minuten bei 20°C gerührt. Zur Aufarbeitung werden noch 15 ml Wasser zugesetzt, die Phasen getrennt und die wäßrige Phase viermal mit je 30 ml Hexan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit jeweils 30 ml Wasser und einmal 30 ml gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch gereinigt (100 g Kieselgel; Hexan). Man erhält 300 mg (1.04 mmol; 56%) (3Z,6Z,9Z,11Z)-Heneicosatetraen (69) als farblose Flüssigkeit.

**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 0.88 (t, 3H, J = 6.9 Hz, 21-H), 0.97 (t, 3H, J = 7.6 Hz, 1-H), 1.20-1.34 (m, 12H, 15-H bis 20-H), 1.34-1.42 (m, 2H, 14-H), 2.07 (quin, 2H, J = 7.6 Hz, 2-H), 2.17 (q, 2H, J = 7.3 Hz, 13-H), 2.81 (t, 2H, J = 6.0 Hz, 5-H),

2.91-2.99 (m, 2H, 8-H), 5.28-5.53 (m, 6H, 3-H / 4-H / 6-H / 7-H / 9-H und 12-H), 6.26 (t, 1H,  $J = 10.0$  Hz, 11-H), 6.28 (t, 1H,  $J = 10.0$  Hz, 10-H)

**$^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  [ppm] = 14.12 und 14.27 (q, 1-C und 21-C), 20.57 / 22.70 / 25.58 / 25.87 / 27.56 / 29.32 / 29.34 / 29.54 / 29.59 / 29.64 / 31.92 (t, 2-C / 5-C / 8-C und 13-C bis 20-C), 123.27 / 123.88 / 127.02 / 127.65 / 128.75 / 129.42 / 132.06 / 132.87 (d, 3-C / 4-C / 6-C / 7-C und 9-C bis 12-C)

**MS (70 eV):**  $m/z$  [%] = 288 (3;  $\text{M}^+$ ), 259 (1), 245 (1), 232 (1), 208 (2), 207 (1), 206 (2), 161 (3), 147 (3), 135 (2), 133 (4), 121 (6), 119 (8), 117 (4), 109 (11), 108 (97), 105 (16), 93 (30), 91 (30), 81 (12), 80 (31), 79 (100), 78 (18), 77 (14), 69 (9), 67 (30), 57 (8), 55 (20), 43 (20), 41 (33), 39 (7)

### (3Z,6Z,9Z)-Heneicosatrien (33)

Es wird analog zur Darstellung von (3Z,6Z,9Z,11E)-Heneicosatetraen (**68**) verfahren. Anstelle von (2E)-Dodecenal (**84**) werden 922 mg (5.00 mmol) frisch destilliertes *n*-Dodecanal (**79**) eingesetzt.

Man erhält 675 mg (2.32 mmol; 60%) (3Z,6Z,9Z)-Heneicosatrien (**33**) als farblose Flüssigkeit.

**$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  [ppm] = 0.88 (t, 3H,  $J = 6.9$  Hz, 21-H), 0.97 (t, 3H,  $J = 7.6$  Hz, 1-H), 1.22-1.39 (m, 18H, 12-H bis 20-H), 2.00-2.12 (m, 4H, 2-H und 11-H), 2.77-2.85 (m, 4H, 5-H und 8-H), 5.28-5.43 (m, 6H, 3-H / 4-H / 6-H / 7-H / 9-H und 10-H)

**$^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  [ppm] = 14.13 und 14.28 (q, 1-C und 21-C), 20.58 / 22.72 / 25.57 / 25.65 / 27.29 / 29.36 / 29.39 / 29.59 / 29.69 (3C) / 29.72 / 31.96 (t, 2-C / 5-C / 8-C / 11-C bis 20-C), 127.17 / 127.66 / 128.28 / 128.33 / 130.43 und 131.96 (d, 3-C / 4-C / 6-C / 7-C / 9-C und 10-C)

**MS (70 eV):**  $m/z$  [%] = 290 (5;  $\text{M}^+$ ), 234 (19), 180 (2), 166 (2), 163 (2), 149 (5), 135 (12), 121 (16), 109 (17), 108 (79), 107 (15), 95 (41), 93 (39), 82 (23), 81 (33), 80 (65), 79 (100), 71 (10), 69 (23), 67 (59), 57 (26), 55 (43), 43 (43), 41 (54), 39 (10)

### (3Z,6Z,9Z)-Tricosatrien (65)

Es wird analog zur Darstellung von (3Z,6Z,9Z,11E)-Heneicosatetraen (**68**) verfahren. Anstelle von (2E)-Dodecenal (**84**) werden 1.06 g (5.00 mmol) frisch destilliertes *n*-Tetradecanal (**80**) eingesetzt.

Man erhält 638 mg (2.00 mmol; 52%) (3Z,6Z,9Z)-Tricosatrien (**65**) als farblose Flüssigkeit.

**$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  [ppm] = 0.88 (t, 3H,  $J = 6.9$  Hz, 21-H), 0.97 (t, 3H,  $J = 7.6$  Hz, 1-H), 1.22-1.39 (m, 22H, 12-H bis 22-H), 2.00-2.12 (m, 4H, 2-H und 11-H), 2.75-2.86 (m, 4H, 5-H und 8-H), 5.27-5.44 (m, 6H, 3-H / 4-H / 6-H / 7-H / 9-H und 10-H)

**$^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  [ppm] = 14.12 und 14.28 (q, 1-C und 23-C), 20.58 / 22.72 / 25.57 / 25.65 / 27.29 / 29.37 / 29.40 / 29.59 / 29.69 (6C) / 31.96 (t, 2-C / 5-C / 8-C / 11-C bis 22-C), 127.17 / 127.65 / 128.28 / 128.33 / 130.44 und 131.97 (d, 3-C / 4-C / 6-C / 7-C / 9-C und 10-C)

**MS (70 eV):**  $m/z$  [%] = 318 (6;  $\text{M}^+$ ), 262 (19), 194 (1), 191 (1), 163 (2), 149 (6), 135 (14), 121 (18), 109 (20), 108 (96), 107 (17), 95 (45), 93 (40), 82 (25), 81 (36), 80 (67), 79 (100), 71 (17), 69 (22), 67 (61), 57 (36), 55 (46), 43 (53), 41 (53), 39 (10)

## 2-Undecin-1-ol (89)

Es werden 25.0 g (178 mmol) 2-(Propargyloxy)-tetrahydro-2*H*-pyran (ALDRICH) (**81**) in einem Gemisch aus 140 ml abs. THF und 100 ml Hexamethylphosphorsäuretriamid unter Argon auf  $-40^\circ\text{C}$  gekühlt. Unter Rühren werden 118 ml einer 1.6-molaren Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan (entsprechend 189 mmol *n*-Butyllithium) rasch zugegeben. Es wird auf  $-15^\circ\text{C}$  erwärmt, eine Viertelstunde gerührt und anschließend erneut auf  $-40^\circ\text{C}$  gekühlt. Dann werden 34.38 g (178 mmol) 1-Bromooctan (**88**) zugetropft, 30 Minuten bei  $-40^\circ\text{C}$ , weitere 30 Minuten bei  $-5^\circ\text{C}$  und schließlich 2 Stunden bei  $20^\circ\text{C}$  gerührt.

Zur Aufarbeitung werden 250 ml Hexan und 500 ml Wasser zugesetzt, die Phasen getrennt und die wässrige Phase noch viermal mit jeweils 250 ml einer Lösung von 20% Ethylacetat in Hexan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit jeweils 250 ml gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Säulenchromatographische Fraktionierung (400 g Kieselgel; 5-20% Ethylacetat in Hexan) ergibt 41.40 g (164 mmol; 92%) 2-(Undec-2-in-1-yloxy)-tetrahydro-2*H*-pyran als farbloses Öl; **MS (70 eV):**  $m/z$  [%] = 137 (1), 135 (1), 121 (5), 111 (11), 109 (6), 107 (7), 101 (14), 95 (43), 93 (38), 91 (14), 85 (70), 84 (55), 83 (58), 82 (21), 81 (76), 79 (59), 77 (18), 70 (55), 69 (45), 67 (82), 57 (31), 56 (27), 55 (100), 43 (32), 41 (56), 39 (30).

Der THP-Ether wird in 500 ml trockenem Methanol gelöst, mit 0.6 g (3.2 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat versetzt und eine Stunde bei  $50^\circ\text{C}$  gerührt. Nach Zugabe von 4.0 g (47.6 mmol) Natriumhydrogencarbonat wird bis zur Trockene eingeeengt und der Rückstand mit 200 ml Wasser und 200 ml Diethylether aufgenommen. Die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige Phase wird noch dreimal mit jeweils 150 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit jeweils 150 ml gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Säulenchromatographische Fraktionierung (200 g  $\text{SiO}_2$ ; 30% Ethylacetat in Hexan) ergibt 27.60 g (164 mmol; 100%) 2-Undecin-1-ol (**89**) als farbloses Öl.

**$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  [ppm] = 0.88 (t, 3H,  $J = 6.9$  Hz, 11-H), 1.23-1.41 (m, 10H, 6-H bis 10-H), 1.50 (br quin, 2H,  $J = 7.1$  Hz, 5-H), 1.83 (br s, 1H, OH), 2.21 (tdd, 2H,  $J = 7.1$  Hz / 2.5 Hz / 2.0 Hz, 4-H), 4.25 (dd, 2H,  $J = 2.5$  Hz / 2.0 Hz, 1-H)

**$^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  [ppm] = 14.09 (q, 11-C), 18.75 / 22.65 / 28.63 / 28.87 / 29.09 / 29.18 / 31.80 (t, 4-C bis 10-C), 51.46 (t, 1-C), 78.29 / 86.67 (s, 2-C und 3-C)

1-Brom-2-undecin (90)

Eine Lösung von 41.97 g (160 mmol) Triphenylphosphin in 300 ml abs. Dichlormethan unter Argon wird auf -10°C gekühlt. Anschließend werden vorsichtig 8.2 ml (25.57 g; 160 mmol) Brom zugetropft, bis das Reaktionsgemisch gerade eben eine bleibende Gelbfärbung annimmt. Nun werden unter Rühren einige Triphenylphosphin-Kristalle zugesetzt, bis die Gelbfärbung gerade eben verschwindet. Zu der farblosen Suspension werden 26.92 g (160 mmol) 2-Undecin-1-ol (**89**) zugegeben, das Kältebad entfernt und für zwei Stunden bei 20°C gerührt. Anschließend wird vorsichtig mit 500 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung neutralisiert und mit 800 ml Hexan verdünnt. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase dreimal mit je 250 ml Hexan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Der Rückstand wird in 150 ml Hexan aufgenommen und auf 4°C gekühlt. Es wird von ausgefallenem Triphenylphosphinoxid abfiltriert, der Filtrerrückstand mit wenig Hexan gewaschen und das Filtrat erneut eingeeengt. Säulenchromatographische Fraktionierung (200 g SiO<sub>2</sub>; Hexan) ergibt 36.49 g (158 mmol; 99%) 1-Brom-2-undecin (**90**) als farbloses Öl.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 0.88 (t, 3H, J = 6.9 Hz, 11-H), 1.20-1.45 (m, 10H, 6-H bis 10-H), 1.51 (br quin, 2H, J = 7.1 Hz, 5-H), 2.23 (tdd, 2H, J = 7.1 Hz, 2.5 Hz / 2.0 Hz, 4-H), 3.93 (dd, 2H, J = 2.5 Hz / 2.0 Hz, 1-H)

**<sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 14.11 (q, 11-C), 15.78 / 18.98 / 22.67 / 28.40 / 28.86 / 29.08 / 29.18 / 31.84 (t, 1-C und 4-C bis 10-C), 75.27 / 88.37 (s, 2-C und 3-C)

2,5-Tetradecadiin-1-ol (91)

Aus 3.25 g (134 mmol) Magnesiumspänen und 15.35 g (10.51 ml; 141 mmol) Ethylbromid in 160 ml abs. THF unter Argon wird eine Grignard-Lösung bereitet. Zu dieser Lösung werden langsam unter Rühren 17.05 g (122 mmol) 2-(2-Propin-1-yloxy)-tetrahydro-2H-pyran (ALDRICH), gelöst in 450 ml abs. THF, getropft und eine Stunde bei 40°C gerührt. Nach Abkühlung auf 20°C werden 1.30 g (13 mmol) Kupfer(I)chlorid zugesetzt und weitere 30 Minuten bei 20°C gerührt. Anschließend wird eine Lösung von 25.66 g (111 mmol) 1-Brom-2-undecin (**90**) in 70 ml abs. THF rasch zugetropft und das Reaktionsgemisch vier Stunden bei 45°C gerührt. Nach erneuter Abkühlung auf 20°C wird mit 500 ml gesättigter Ammoniumchloridlösung hydrolysiert, die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase viermal mit je 250 ml eines 1:1-Gemisches aus Hexan und Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit jeweils 400 ml Wasser und gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt (400 g SiO<sub>2</sub>; 5-30% Ethylacetat in Hexan). Man erhält 20.28 g (70 mmol; 63%) 2-(Tetradeca-2,5-diin-1-yloxy)-tetrahydro-2H-pyran als farbloses Öl. Eine Lösung von 9.10 g (31.3 mmol) des Thp-Ethers in 170 ml trockenem Methanol wird mit 0.2 g (1.05 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat versetzt und eine Stunde bei 50°C gerührt. Nach Zugabe von 0.5 g (6 mmol) Natriumhydrogencarbonat wird bis zur Trockene eingeeengt und der Rückstand mit 100 ml Wasser und 100 ml Diethylether aufgenommen. Die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige Phase wird

noch viermal mit jeweils 100 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit jeweils 50 ml gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt. Säulenchromatographische Fraktionierung (100 g SiO<sub>2</sub>; 30% Ethylacetat in Hexan) ergibt 6.46 g (31.3 mmol; 100%) 2,5-Tetradecadiin-1-ol (**91**) als farbloses Öl.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 0.88 (t, 3H, J = 6.9 Hz, 14-H), 1.21-1.38 (m, 10 H, 9-H bis 13-H), 1.48 (br quin, 2H, J = 7.1 Hz, 8-H), 1.97 (br s, 1H, OH), 2.14 (tdd, 2H, J = 7.1 Hz / 2.5 Hz / 2.0 Hz, 7-H), 3.18 (tt, 2H, J = 2.5 Hz / 2.0 Hz, 4-H), 4.25 (dd, 2H, J = 2.5 Hz / 2.0 Hz, 1-H)

**<sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 9.84 (t, 4-C), 14.10 (q, 14-C), 18.69 / 22.65 / 28.69 / 28.90 / 29.12 / 29.25 / 31.85 (t, 7-C bis 13-C), 51.31 (t, 1-C), 73.25 / 78.31 / 80.91 / 81.24 (s, 2-C / 3-C und 5-C / 6-C)

### 1-Brom-2,5-tetradecadiin (92)

Eine Lösung von 7.82 g (29.08 mmol) Triphenylphosphin in 100 ml abs. Dichlormethan unter Argon wird auf -10°C gekühlt. Anschließend werden vorsichtig 1.49 ml (4.64 g; 29.08 mmol) Brom zugetropft, bis das Reaktionsgemisch gerade eben eine bleibende Gelbfärbung annimmt. Nun werden unter Rühren einige Triphenylphosphin-Kristalle zugesetzt, bis die Gelbfärbung gerade eben verschwindet. Zu der farblosen Suspension werden 6.0 g (29.08 mmol) 2,5-Tetradecadiin-1-ol (**91**) zugegeben, das Kältebad entfernt und für zwei Stunden bei 20°C gerührt. Anschließend wird vorsichtig mit 300 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung neutralisiert und mit 300 ml Hexan verdünnt. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase dreimal mit je 150 ml einer 10%igen Lösung von Ethylacetat in Hexan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt. Der Rückstand wird in 100 ml Hexan aufgenommen und auf 4°C gekühlt. Es wird von ausgefallenem Triphenylphosphinoxid abfiltriert, der Filtrerrückstand mit wenig Hexan gewaschen und das Filtrat erneut eingeengt. Säulenchromatographische Fraktionierung (100 g SiO<sub>2</sub>; Hexan) ergibt 6.89 g (25.6 mmol; 88%) 1-Brom-2,5-tetradecadiin (**92**) als farbloses Öl.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 0.88 (t, 3H, J = 6.9 Hz, 14-H), 1.20-1.40 (m, 10H, 9-H bis 13-H), 1.49 (br quin, 2H, J = 7.1 Hz, 8-H), 2.15 (tdd, 2H, J = 7.1 Hz / 2.5 Hz / 2.0 Hz, 7-H), 3.21 (tt, 2H, J = 2.5 Hz / 2.0 Hz, 4-H), 3.91 (dd, 2H, J = 2.5 Hz / 2.0 Hz, 1-H)

**<sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 10.11 (t, 4-C), 14.11 (q, 14-C), 14.85 / 18.69 / 22.68 / 28.68 / 28.90 / 29.12 / 29.20 / 31.85 (t, 1-C und 7-C bis 13-C), 72.75 / 75.22 / 81.47 / 82.15 (s, 2-C / 3-C und 5-C / 6-C)

### 2,5,8-Heptadecatriin-1-ol (93)

Aus 167 mg (6.87 mmol) Magnesiumspänen und 792 mg (0.54 ml; 7.27 mmol) Ethylbromid in 10 ml abs. THF unter Argon wird eine Grignard-Lösung bereitet. Zu dieser Lösung werden langsam unter Rühren 880 mg (6.27 mmol) 2-(2-Propin-1-

loxy)-tetrahydro-2*H*-pyran (ALDRICH), gelöst in 17 ml abs. THF, getropft und eine Stunde bei 40°C gerührt. Nach Abkühlung auf 20°C werden 69 mg (0.69 mmol) Kupfer(I)chlorid zugesetzt und weitere 30 Minuten bei 20°C gerührt. Anschließend wird eine Lösung von 1.50 g (5.57 mmol) 1-Brom-2,5-tetradecadiin (**92**) in 10 ml abs. THF rasch zugetropft und das Reaktionsgemisch zwei Stunden bei 50°C gerührt. Nach erneuter Abkühlung auf 20°C wird mit 40 ml gesättigter Ammoniumchloridlösung hydrolysiert, die organische Phase abgetrennt und die wäßrige Phase viermal mit je 40 ml eines 1:1-Gemisches aus Hexan und Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit jeweils 50 ml Wasser und gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt (75 g SiO<sub>2</sub>; 5-30% Ethylacetat in Hexan). Man erhält 1.19 g (3.62 mmol; 65%) 2-(2,5,8-Heptadecatriin-1-yloxy)-tetrahydro-2*H*-pyran als farbloses Öl. Eine Lösung von 615 mg (1.87 mmol) des Thp-Ethers in 50 ml trockenem Methanol wird mit 0.15 g (0.8 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat versetzt und 30 Minuten bei 50°C gerührt. Nach Zugabe von 1.0 g (11.9 mmol) Natriumhydrogencarbonat wird bis zur Trockene eingeeengt und der Rückstand mit 50 ml Wasser und 50 ml Diethylether aufgenommen. Die organische Phase wird abgetrennt und die wäßrige Phase wird noch dreimal mit jeweils 50 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit jeweils 30 ml gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Säulenchromatographische Fraktionierung (50 g SiO<sub>2</sub>; 35% Ethylacetat in Hexan) ergibt 433 mg (1.78 mmol; 95%) 2,5,8-Heptadecatriin-1-ol (**93**) als farblose Kristalle, m.p. 43°C.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 0.88 (t, 3H, J = 6.6 Hz, 17-H), 1.20-1.40 (m, 10H, 12-H bis 16-H), 1.48 (br quin, 2H, J = 7.1 Hz, 11-H), 2.14 (tdd, 2H, J = 7.1 Hz / 2.5 Hz / 2.0 Hz, 10-H), 3.13 (tt, 2H, J = 2.5 Hz / 2.0 Hz, 7-H), 3.20 (tt, 2H, J = 2.5 Hz / 2.0 Hz, 4-H), 4.25 (dd, 2H, J = 2.5 Hz / 2.0 Hz, 1-H)

#### 1-Brom-2,5,8-heptadecatriin (94)

Eine Lösung von 465 mg (1.78 mmol) Triphenylphosphin in 5 ml abs. Dichlormethan unter Argon wird auf -10°C gekühlt. Anschließend werden vorsichtig 0.09 ml (283 mg; 1.78 mmol) Brom zugetropft, bis das Reaktionsgemisch gerade eben eine bleibende Gelbfärbung annimmt. Nun werden unter Rühren einige Triphenylphosphin-Kristalle zugesetzt, bis die Gelbfärbung gerade eben verschwindet. Zu der farblosen Suspension werden 433 mg (1.78 mmol) 2,5,8-Heptadecatriin-1-ol (**93**) zugegeben, das Kältebad entfernt und für zwei Stunden bei 20°C gerührt. Anschließend wird vorsichtig mit 25 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung neutralisiert und mit 25 ml Hexan verdünnt. Die Phasen werden getrennt und die wäßrige Phase dreimal mit je 25 ml einer 15%igen Lösung von Ethylacetat in Hexan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Der Rückstand wird in 10 ml Hexan aufgenommen und auf 4°C gekühlt. Es wird von ausgefallenem Triphenylphosphinoxid abfiltriert, der Filtrerrückstand mit wenig Hexan gewaschen und das Filtrat erneut eingeeengt. Säulenchromatographische Fraktionierung (50 g SiO<sub>2</sub>; 10% Ethylacetat in Hexan) ergibt 403 g (1.31 mmol; 74%) 1-Brom-2,5,8-heptadecatriin (**94**) als farblose Kristalle, m.p. 28°C.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  [ppm] = 0.88 (t, 3H,  $J$  = 6.6 Hz, 17-H), 1.20-1.40 (m, 10H, 12-H bis 16-H), 1.48 (br quin, 2H,  $J$  = 7.1 Hz, 11-H), 2.15 (tdd, 2H,  $J$  = 7.1 Hz / 2.5 Hz / 2.0 Hz, 10-H), 3.13 (tt, 2H,  $J$  = 2.5 Hz / 2.0 Hz, 7-H), 3.23 (tt, 2H,  $J$  = 2.5 Hz / 2.0 Hz, 4-H), 3.91 (dd, 2H,  $J$  = 2.5 Hz / 2.0 Hz, 1-H)

**<sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  [ppm] = 9.77 / 10.15 (t, 4-C und 7-C), 14.12 (q, 17-C), 14.68 / 18.72 / 22.68 / 28.73 / 28.92 / 29.12 / 29.21 / 31.85 (t, 2-C / 10-C bis 16-C), 73.14 / 73.44 / 75.58 / 75.82 / 81.10 / 81.35 (s, 2-C / 3-C, 5-C / 6-C und 8-C / 9-C)

**MS ( 70 eV ): m/z [%] =** 251 / 249 (1; M<sup>+</sup>-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 170 (4), 169 (8), 155 (19), 153 (10), 143 (17), 142 (16), 141 (42), 137 (11), 129 (39), 128 (81), 127 (35), 117 (15), 115 (48), 105 (13), 102 (20), 95 (32), 91 (48), 89 (19), 82 (21), 81 (83), 79 (39), 77 (40), 75 (17), 69 (16), 67 (58), 65 (20), 63 (32), 57 (31), 55 (67), 53 (16), 51 (33), 43 (70), 41 (100), 39 (32)

### 3,6,9,12-Heneicosatetrain-1-ol (95)

Aus 40 mg (1.62 mmol) Magnesiumspänen und 186 mg (0.13 ml; 1.71 mmol) Ethylbromid in 2.5 ml abs. THF unter Argon wird eine Grignard-Lösung bereitet. Zu dieser Lösung werden langsam unter Rühren 227 mg (1.47 mmol) 2-(3-Butin-1-yloxy)-tetrahydro-2*H*-pyran (ALDRICH), gelöst in 4 ml abs. THF, getropft und 30 min bei 40°C gerührt. Nach Abkühlung auf 20°C werden 16 mg (0.16 mmol) Kupfer(I)chlorid zugesetzt und weitere 30 Minuten bei 20°C gerührt. Anschließend wird eine Lösung von 403 mg (1.31 mmol) 1-Brom-2,5,8-heptadecatriin (**94**) in 2.5 ml abs. THF rasch zugetropft und das Reaktionsgemisch zwei Stunden bei 60°C gerührt. Nach erneuter Abkühlung auf 20°C wird mit 10 ml gesättigter Ammoniumchloridlösung hydrolysiert, die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase viermal mit je 10 ml eines 1:1-Gemisches aus Hexan und Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit jeweils 15 ml Wasser und gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt (30 g SiO<sub>2</sub>; 5-30% Ethylacetat in Hexan). Man erhält 381 mg (1.00 mmol; 76%) 2-(3,6,9,12-Heneicosatetrain-1-yloxy)-tetrahydro-2*H*-pyran als farbloses Öl. Der Thp-Ether wird in 50 ml trockenem Methanol wird mit 100 mg (0.5 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat versetzt und 30 Minuten bei 50°C gerührt. Nach Zugabe von 670 mg (7.9 mmol) Natriumhydrogencarbonat wird bis zur Trockene eingeengt und der Rückstand mit 20 ml Wasser und 20 ml Diethylether aufgenommen. Die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige Phase wird noch dreimal mit jeweils 15 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit jeweils 30 ml gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt. Säulenchromatographische Fraktionierung (25 g SiO<sub>2</sub>; 35% Ethylacetat in Hexan) ergibt 245 mg (0.83 mmol; 83%) 3,6,9,12-Heneicosatetrain-1-ol (**95**) als farblose Kristalle, m.p. 64°C.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  [ppm] = 0.88 (t, 3H,  $J$  = 6.7 Hz, 21-H), 1.20-1.40 (m, 10H, 16-H bis 20-H), 1.48 (br quin, 2H,  $J$  = 7.1 Hz, 15-H), 1.69 (br s, 1H, OH), 2.13 (tdd, 2H,  $J$  = 7.1 Hz / 2.5 Hz / 2.0 Hz, 14-H), 2.43 (tdd, 2H,  $J$  = 6.2 Hz / 2.5 Hz / 2.0 Hz, 2-H), 3.10-3.16 (m, 6H, 5-H, 8-H und 11-H), 3.69 (dt, 2H,  $J$  = 6.2 Hz, 1-H)

**MS ( 70 eV ):** m/z [%] = 197 (1), 193 (1), 192 (1), 191 (1), 181 (3), 179 (5), 178 (9), 167 (7), 166 (9), 165 (21), 155 (7), 154 (10), 153 (16), 152 (21), 141 (23), 139 (8), 129 (17), 128 (21), 127 (11), 117 (10), 115 (39), 105 (8), 103 (8), 102 (8), 91 (26), 89 (10), 82 (11), 81 (10), 79 (17), 77 (24), 67 (17), 65 (14), 63 (16), 57 (18), 55 (46), 53 (19), 51 (21), 43 (66), 41 (100), 39 (30)

(3Z,6Z,9Z,12Z)-Heneicosatetraen-1-ol (96)

Es werden 2.80 g (11.2 mmol) Nickel(II)acetat-Tetrahydrat in 110 ml 95%igen Ethanols unter Rühren und Erwärmung auf 40°C gelöst. Parallel werden eine Suspension von 2.24 g (40 mmol) feingemörsertem Kaliumhydroxid in 20 ml abs. Ethanol unter Argon und eine Suspension von 2.0 g (52.9 mmol) Natriumborhydrid in 47.5 ml abs. Ethanol unter Argon hergestellt. Nach jeweils 15minütigem Rühren werden 2.5 ml der Kaliumhydroxidsuspension entnommen und der Natriumborhydridsuspension zugesetzt. Die so erhaltenen 50 ml Reduktionsmischung werden zwei Stunden unter Argon gerührt und anschließend im leichten Argon-Gegenstrom rasch über einen Faltenfilter filtriert. Von dem Filtrat (c ~ 1 mol/l) werden 1.0 ml (ca. 1.0 mmol NaBH<sub>4</sub>) zu 10 ml der Nickelacetat-Lösung (~ 1.0 mmol Ni[OAc]<sub>2</sub>) gegeben, woraufhin sich die grüne Lösung sofort tiefschwarz färbt, und bis zum Ende der Wasserstoffentwicklung gerührt. Daraufhin werden noch 0.15 ml (135 mg; 2.3 mmol) Ethylendiamin und anschließend 245 mg (0.83 mmol) 3,6,9,12-Heneicosatetraen-1-ol (**95**), gelöst in 3 ml abs. Ethanol, zugesetzt. Es wird bei 20°C und 1013 mbar hydriert, bis ca 75 ml Wasserstoff (~ 3.35 mmol) verbraucht sind.

Das Reaktionsgemisch wird nun bei 40°C im Vakuum bis fast zur Trockene eingeeengt und in 15 ml Diethylether aufgenommen. Durch Filtration über eine Glasfritte G6 wird der Katalysator abgetrennt und mit mehreren kleinen Portionen Diethylethers gewaschen. Die vereinigten Filtrate werden bis zur Trockene eingeeengt und das Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt (25 g SiO<sub>2</sub>; 10-20% Ethylacetat in Hexan). Man erhält 127 mg (0.42 mmol; 51%) (3Z,6Z,9Z,12Z)-Heneicosatetraen-1-ol (**96**) als farblose Flüssigkeit.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 0.88 (t, 3H, J = 6.9 Hz, 21-H), 1.20-1.38 (m, 12H, 15'-H bis 20-H), 1.43 (br s, 1H, OH), 2.04 (br q, 2H, J = 7.1 Hz, 14-H), 2.31-2.43 (m, 2H, 2-H), 2.78-2.88 (m, 6H, 5-H, 8-H und 11-H), 3.66 (t, 2H, J = 6.5 Hz, 1-H), 5.30-5.45 (m, 7H, 3-H, 6-H / 7-H, 9-H / 10-H und 12-H / 13-H), 5.51-5.62 (m, 1H, 4-H)

**MS ( 70 eV ):** m/z [%] = 206 (1), 192 (2), 161 (1), 159 (1), 149 (2), 145 (2), 135 (3), 133 (4), 131 (4), 119 (6), 117 (7), 107 (7), 106 (7), 105 (19), 94 (13), 93 (25), 92 (15), 91 (51), 81 (32), 80 (43), 79 (100), 78 (21), 77 (39), 69 (18), 67 (78), 65 (17), 57 (28), 55 (61), 53 (19), 43 (60), 41 (98), 39 (20)

(3Z,6Z,9Z,12Z)-Heneicosatetraenyl-*p*-toluolsulfonat (97)

Es werden 127 mg (0.42 mmol) (3Z,6Z,9Z,12Z)-Heneicosatetraen-1-ol (**96**) in 2.5 ml abs. Pyridin unter Argon vorgelegt und unter Rühren auf 0°C gekühlt. Dann wird eine Lösung von 160 mg (0.84 mmol) *p*-Toluolsulfonylchlorid in 1 ml abs. Pyridin rasch zugegeben. Nach fünfzehnminütigem Rühren wird das Kältebad entfernt und das Reaktionsgemisch 24 Stunden bei +4°C gelagert. Anschließend wird mit 10 ml

Hexan verdünnt und auf 15 ml eiskalte, gesättigte Natriumhydrogencarbonatlösung gegossen. Nach beendeter Hydrolyse werden die Phasen getrennt und die wäßrige Phase viermal mit je 15 ml einer 25%igen Lösung von Ethylacetat in Hexan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit jeweils 20 ml gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt (25 g Kieselgel; 10% Ethylacetat in Hexan). Man erhält 169 mg (0.37 mmol; 88%) (3Z,6Z,9Z,12Z)-Heneicosatetraenyl-*p*-toluolsulfonat (**97**) als farbloses Öl.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 0.88 (t, 3H, J = 6.9 Hz, 21'-H), 1.20-1.38 (m, 12H, 15'-H bis 20'-H), 2.04 (br q, 2H, J = 7.1 Hz, 14'-H), 2.37-2.45 (m, 2H, 2'-H), 2.45 (s, 3H, 4-CH<sub>3</sub>), 2.72-2.80 (m, 6H, 5'-H, 8'-H und 11'-H), 4.02 (t, 2H, J = 6.8 Hz, 1'-H), 5.18-5.51 (m, 8H, 3'-H / 4'-H, 6'-H / 7'-H, 9'-H / 10'-H und 12'-H / 13'-H), 7.34 (d, 2H, J = 8.1 Hz, 2-H), 7.78 (d, 2H, J = 8.1 Hz, 3-H)

(3Z,6Z,9Z,12Z)-Heneicosatetraen (**87**)

Eine Suspension von 27 mg (0.7 mmol) LiAlH<sub>4</sub> in 5 ml abs. THF unter Argon wird auf 0°C gekühlt. Anschließend werden 169 mg (0.37 mmol) (3Z,6Z,9Z,12Z)-Heneicosatetraenyl-*p*-toluolsulfonat (**97**) zugegeben und die Eiskühlung entfernt. Das Reaktionsgemisch wird noch 1 Stunde bei 20°C gerührt. Nach erneuter Kühlung auf 0°C werden vorsichtig zuerst 51 µl (51 mg; 2.85 mmol) Wasser und anschließend 0.35 ml (0.7 mmol) 2N Kaliumhydroxidlösung zugesetzt. Das als grobkörniger Niederschlag ausfallende Aluminat wird auf einem Büchnertrichter abgesogen und mit mehreren kleinen Portionen Hexan gewaschen. Das Filtrat wird mit jeweils 10 ml gesättigter Ammoniumchloridlösung und Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Säulenchromatographische Fraktionierung (25 g Kieselgel; Hexan) ergibt 94 mg (0.33 mmol; 88%) (3Z,6Z,9Z,12Z)-Heneicosatetraen (**87**) als farbloses Öl.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 0.88 (t, 3H, J = 6.9 Hz, 21-H), 0.98 (t, 3H, J = 7.6 Hz, 1-H), 1.21-1.40 (m, 12H, 15-H bis 20-H), 1.98-2.12 (m, 4H, 2-H und 13-H), 2.75-2.89 (m, 6H, 5-H, 8-H und 11-H), 5.28-5.44 (m, 8H, 3-H/4-H, 6-H/7-H, 9-H/10-H und 12-H/13-H)

**<sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 14.11 (q, 21-C), 14.26 (q, 1-C), 20.57 / 22.70 / 25.56 / 25.63 / 25.66 / 27.28 / 29.33 / 29.35 / 29.53 / 29.68 / 31.91 (t, 2-C, 5-C, 8-C, 11-C und 14-C bis 20-C), 127.07 / 127.58 / 127.96 / 128.00 / 128.49 / 128.52 / 130.48 / 132.01 (d, 3-C / 4-C, 6-C / 7-C, 9-C / 10-C und 12-C / 13-C)

**MS (70 eV):** m/z [%] = 288 (0.1; M<sup>+</sup>), 259 (0.2), 234 (0.3), 219 (0.3), 208 (0.5), 206 (0.4), 192 (2), 175 (1), 161 (1), 148 (1.4), 147 (1.4), 135 (2), 133 (3), 121 (5), 119 (7), 108 (11), 107 (9), 105 (14), 95 (17), 93 (34), 91 (45), 81 (26), 80 (36), 79 (100), 78 (16), 77 (30), 69 (18), 67 (70), 66 (17), 57 (22), 55 (53), 54 (16), 43 (44), 41 (76), 39 (16)

(2S,3S)-2,3-Epoxyhexan-1-ol (115 A)

Zu einer Suspension von 4.0 g aktiviertem, gepulvertem Molekularsieb 4A in 200 ml abs. Dichlormethan unter Argon werden 1.41 g (6.0 mmol) (+)-Diisopropyltartrat gegeben. Das Gemisch wird 10 min bei 20°C gerührt und anschließend auf -20°C gekühlt. Dann werden 1.42 g (5.0 mmol) Titan(IV)tetra-*iso*-propylat hinzugegeben, 20 Minuten gerührt, 33 ml einer 6-molaren Lösung von *tert*-Butylhydroperoxid (200 mmol) in abs. Dichlormethan zugesetzt und weitere 20 Minuten gerührt. Anschließend wird das Gemisch auf -25°C gekühlt und eine Lösung von 10.0 g (100 mmol) frisch destilliertem (2*E*)-2-Hexen-1-ol (**114**) in 33 ml abs. Dichlormethan innerhalb von 10 Minuten zugetropft. Nach zweistündigem Rühren bei -25°C wird das Reaktionsgemisch langsam in eine auf 0°C gekühlte, intensiv gerührte Lösung von 30.0 g (200 mmol) Weinsäure und 33.3 g (120 mmol) Eisen(II)-sulfat-Heptahydrat in 200 ml Wasser gegossen. Die organische Phase wird abgetrennt und die wäßrige Phase noch dreimal mit je 35 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt. Säulenchromatographische Fraktionierung des Rückstands (600 g Kieselgel, 30%-70% Ethylacetat in Hexan) und nachfolgende Destillation ergeben 9.20 g (79 mmol, 79%) (2*S*,3*S*)-2,3-Epoxyhexan-1-ol (**115 A**); Kp. 83°C/13 mbar,  $[\alpha]_D^{23} = -45.7$  ( $c = 2.5$  in Chloroform).

**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):**  $\delta$  [ppm] = 0.95 (t, 3H, J = 7.2 Hz, 6-H), 1.4-1.6 (m, 4H, 4-H und 5-H), 2.31 (br s, 1H, OH), 2.92 (dt, 1H, J = 4.6 Hz / 2.4 Hz, 2-H), 2.96 (dt, 1H, J = 5.4 Hz / 2.4 Hz, 3-H), 3.61 (dd, 1H, J = 12.7 Hz / 4.6 Hz, 1-H<sub>a</sub>), 3.90 (dd, 1H, J = 12.7 Hz / 2.4 Hz, 1-H<sub>b</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 101 MHz):**  $\delta$  [ppm] = 13.9 (q, C-6), 19.3 (t, C-5), 33.6 (t, C-4), 55.9 / 58.6 (d, C-2 und C-3), 61.8 (t, C-1).

**MS (70 eV):** m/z [%] = 98 (1; M<sup>+</sup> - H<sub>2</sub>O), 83 (1), 73 (2), 72 (2), 71 (3), 57 (3), 56 (9), 55 (100; C<sub>4</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>), 45 (10), 44 (25), 44 (25), 43 (57), 41 (46), 39 (21).

Die Bestimmung der optischen Reinheit erfolgte über die gaschromatographische Trennung der Trifluoracetate: Säule: 80% Lipodex E und 20% OV1701, 0.25 mm i.D., 25 m; Temperaturprogramm: 55 °C isotherm; R<sub>t</sub> = 19.7 min für (2*R*,3*R*)-2,3-Epoxy-1-trifluoracetoxyhexan und und R<sub>t</sub> = 20.1 min für (2*S*,3*S*)-2,3-Epoxy-1-trifluoracetoxyhexan; ee = 97%.

(2R,3R)-2,3-Epoxyhexan-1-ol (115 B)

Die Synthese wird analog zur Darstellung von (2*S*,3*S*)-2,3-Epoxyhexan-1-ol (**115 A**) unter Verwendung von (-)-DIPT anstelle von (+)-DIPT durchgeführt. Man erhält 8.90 g (77 mmol; 77%) (2*R*,3*R*)-2,3-Epoxyhexan-1-ol (**115 B**);  $[\alpha]_D^{23} = +47.1$  ( $c = 3.2$  in Chloroform).

(2R,3S)-2,3-Epoxyhexanal (112 A)

Eine Suspension von 5.0 g (43 mmol) (2*S*,3*S*)-2,3-Epoxyhexan-1-ol (**115 A**) und 2.5 g pulverisiertem Molekularsieb 4A in 220 ml abs. Dichlormethan unter Argon wird

unter Rühren auf 0°C gekühlt. Anschließend werden portionsweise 29.15 g (77 mmol) Pyridiniumdichromat zugegeben, so daß die Innentemperatur 5°C nicht übersteigt. Das Reaktionsgemisch wird weitere 6 Stunden bei 20°C gerührt.

Das Oxidationsprodukt wird durch eine säulenchromatographische Filtration (200 g Kieselgel, Dichlormethan) vom Molekularsieb und von chromhaltigen Rückständen befreit. Eine anschließende Destillation ergibt 1.50 g (13 mmol, 31%) (2*R*,3*S*)-2,3-Epoxyhexanal (**112 A**); Kp. 50°C/12 mbar,  $[\alpha]_D^{23} = + 77.0$  ( $c = 3.7$  in Chloroform).

**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):**  $\delta$  [ppm] = 0.99 (t, 3H,  $J = 7.0$  Hz, 6-H), 1.42-1.72 (m, 4H, 4-H und 5-H), 3.14 (dd, 1H,  $J = 6.6$  Hz / 2.0 Hz, 2-H), 3.23 (ddd, 1H,  $J = 6.1$  Hz / 5.1 Hz / 2.0 Hz, 3-H), 9.02 (d, 1H,  $J = 6.6$  Hz, 1-H)

**<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 101 MHz):**  $\delta$  [ppm] = 13.7 (q, C-6), 19.2 (t, C-5), 33.2 (t, C-4), 56.7 / 59.13 (d, C-2 und C-3), 198.6 (d, C-1)

**MS (70 eV):**  $m/z$  [%] = 114 (1; M<sup>+</sup>), 113 (4), 85 (2), 83 (2), 72 (10), 71 (100), 69 (4), 67 (8), 60 (9), 57 (16), 55 (24), 43 (39), 41 (88), 39 (58)

#### (2*S*,3*R*)-2,3-Epoxyhexanal (112 B)

Die Synthese wird analog zur Darstellung von (2*R*,3*S*)-2,3-Epoxyhexanal (**112 A**) unter Verwendung von (2*R*,3*R*)-2,3-Epoxyhexan-1-ol (**115 B**) anstelle von (2*S*,3*S*)-2,3-Epoxyhexan-1-ol (**115 A**) durchgeführt. Man erhält 1.43 g (12.5 mmol; 29%) (2*S*,3*R*)-2,3-Epoxyhexanal (**112 B**);  $[\alpha]_D^{23} = - 85.9$  ( $c = 4.7$  in Chloroform).

#### 2-(3-Butin-1-yloxy)-tetrahydro-2*H*-pyran (56)

3.20 g (17 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat und 58.4 g (833 mmol) 3-Butin-1-ol (ALDRICH) werden in 200 ml abs. Dichlormethan unter Rühren auf -10°C gekühlt. Dann werden langsam 70.0 g (75.3 ml, 833 mmol) 3,4-Dihydro-2*H*-pyran so zugetropft, daß die Innentemperatur 0°C nicht übersteigt. Nach Reaktionsende werden 800 ml Hexan sowie 200 ml gesättigte Natriumcarbonatlösung zugesetzt. Die wäßrige Phase wird abgetrennt und noch dreimal mit jeweils 200 ml Hexan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Die nachfolgende Destillation des Rohproduktes ergibt 119.5 g (775 mmol; 93%) 2-(3-Butin-1-yloxy)-tetrahydro-2*H*-pyran (**56**) als farbloses Öl; Kp. 84°C/15 mbar.

**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):**  $\delta$  [ppm] = 1.48-1.89 (m, 6H, 3-H / 4-H / 5-H), 1.98 (t, 1H,  $J = 2.5$  Hz, 4'-H), 2.49 (dt, 2H,  $J = 6.6$  Hz / 2.5 Hz, 2'-H), 3.47-3.55 (m, 1H, 6-H<sub>a</sub>), 3.57 (dt, 1H,  $J = 9.7$  Hz / 7.1 Hz, 1'-H<sub>a</sub>), 3.84 (dt, 1H,  $J = 9.7$  Hz / 7.1 Hz, 1'-H<sub>b</sub>), 3.84-3.92 (m, 1H, 6-H<sub>b</sub>), 4.65 (dd, 1H,  $J = 4.1$  Hz / 3.0 Hz, 2-H)

**<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 101 MHz):**  $\delta$  [ppm] = 19.41 / 19.97 / 25.44 / 30.56 (t, C-2' / C-3 / C-4 / C-5), 62.23 / 65.55 (t, C-2 und C-1'), 69.21 (d, C-4'), 81.45 (s, C-3'), 98.79 (d, C-2)

**MS ( 70 eV ): m/z [%] = 153 (2; M<sup>+</sup>-1), 125 (4), 115 (2), 101 (7), 99 (17), 96 (13), 86 (11), 85 (100), 79 (14), 67 (25), 57 (17), 55 (21), 53 (45), 43 (13), 41 (33), 39 (16)**

### 2-(3-Tridecin-1-yloxy)-tetrahydro-2H-pyran (116)

10.0 g (64.8 mmol) 2-(3-Butin-1-yloxy)-tetrahydro-2H-pyran (**56**) werden unter heftigem Rühren zu einer Suspension von 2.23 g (97.3 mmol) Lithiumamid in 120 ml flüssigem Ammoniak gegeben. Nach 15 Minuten werden 20.15 g (97.3 mmol) 1-Bromnonan zugetropft. Nach beendeter Zugabe werden 75 ml abs. Tetrahydrofuran auf einmal zugegeben, das Ammoniak wird verdampft und das Reaktionsgemisch noch eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Die Mischung wird mit 400 ml Eiswasser hydrolysiert und sechsmal mit je 50 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden dreimal mit je 50 ml gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Nach säulenchromatographischer Fraktionierung des Rohproduktes (600 g Kieselgel, 10% Ethylacetat in Hexan) erhält man 16.27 g (58 mmol; 60%) 2-(3-Tridecin-1-yloxy)-tetrahydro-2H-pyran (**116**) als gelbliches Öl.

**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):** δ [ppm] = 0.88 (t, 3H, J = 6.9 Hz, 13'-H), 1.20-1.89 (m, 20H, 3-H / 4-H / 5-H und 6'-H bis 12'-H), 2.13 (tt, 2H, J = 7.1 Hz / 1.5 Hz, 5'-H), 2.45 (tt, 2H, J = 7.1 Hz / 1.5 Hz, 2'-H), 3.47-3.55 (m, 1H, 6-H<sub>a</sub>), 3.52 (dt, 1H, J = 9.7 Hz / 7.1 Hz, 1'-H<sub>a</sub>), 3.79 (dt, 1H, J = 9.7 Hz / 7.1 Hz, 1'-H<sub>b</sub>), 3.85-3.92 (m, 1H, 6-H<sub>b</sub>), 4.64 (dd, 1H, J = 4.1 Hz / 3.0 Hz, 2-H)

**<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 126 MHz):** δ [ppm] = 14.12 (q, C-13'), 18.77 / 19.45 / 20.27 / 22.70 / 25.50 / 28.88 / 29.04 / 29.21 / 29.32 / 29.53 / 30.62 / 31.91 (t, C-3 bis C-5 / C-2' und C-5' bis C-12'), 62.16 und 66.28 (t, C-6 und C-1'), 76.73 (s, C-4'), 81.40 (s, C-3'), 98.72 (d, C-2)

**MS ( 70 eV ): m/z [%] = 280 (0.01; M<sup>+</sup>), 209 (1), 153 (2), 123 (2), 115 (5), 109 (5), 101 (11), 95 (9), 85 (100), 81 (16), 79 (15), 67 (32), 57 (13), 55 (16), 43 (13), 41 (19), 39 (4)**

### 3-Tridecin-1-ol (117)

16.27 g (58 mmol) 2-(3-Tridecin-1-yloxy)-tetrahydro-2H-pyran (**116**) und 1.0 g (5.3 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat werden in 800 ml Methanol gelöst und bei 50°C eine Stunde gerührt. Anschließend werden 6.0 g (71 mmol) Natriumhydrogencarbonat zugesetzt, weitere 15 Minuten gerührt und bei 13 mbar bis zur Trockene eingeeengt. Der Rückstand wird in einem Gemisch aus 75 ml Wasser und 75 ml Diethylether aufgenommen. Die wäßrige Phase wird dreimal mit je 50 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten Etherphasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Nach säulenchromatographischer Fraktionierung (200 g Kieselgel, 30% Ethylacetat in Hexan) erhält man 11.19 g (57 mmol; 99%) 3-Tridecin-1-ol (**117**) als farblose Kristalle, m.p. 22°C.

**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):** δ [ppm] = 0.88 (t, 3H, J = 6.9 Hz, 13-H), 1.20-1.41 (m, 12H, 7-H bis 12-H), 1.44-1.53 (m, 2H, 6-H), 1.94 (br s, 1H, OH), 2.15 (tt, 2H, J = 7.1 Hz / 2.6 Hz, 5-H), 2.43 (tt, 2H, J = 6.1 Hz / 2.5 Hz, 2-H), 3.67 (t, 2H, J = 6.1 Hz, 1-H)

**<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 126 MHz):**  $\delta$  [ppm] = 14.12 (q, C-13), 18.77 / 22.70 / 23.22 / 28.93 / 29.04 / 29.19 / 29.31 / 29.52 / 31.91 (t, C-2 und C-5 bis C-12), 61.42 (t, C-1), 76.29 (s, C-4), 82.80 (s, C-3)

**MS ( 70 eV ): m/z [%] =** 196 (0.08; M<sup>+</sup>), 153 (2), 135 (3), 121 (7), 109 (17), 107 (26), 97 (57), 95 (52), 93 (45), 91 (27), 84 (60), 81 (74), 79 (85), 77 (33), 69 (100), 67 (67), 55 (92), 43 (41), 39 (25)

### (3Z)-Tridecen-1-ol (118)

Darstellung der P2-Nickel-Katalysatorlösung:

1.33 g (5.34 mmol) Nickel(II)acetat-Tetrahydrat werden in 40 ml 95%igen Ethanols unter Rühren und Erwärmung auf 45°C gelöst. Anschließend wird die klare, grüne Lösung auf 25°C abkühlen gelassen. Gleichzeitig werden 2.24 g (40 mmol) pulverisiertes Kaliumhydroxid in 20 ml abs. Ethanol suspendiert, 2.5 ml dieser Suspension (entsprechend 5 mmol Kaliumhydroxid) entnommen und zu einer Suspension von 2.0 g (52.9 mmol) Natriumborhydrid in 47.5 ml abs. Ethanol gegeben. Nach sechsständigem Rühren bei 25°C wird diese Reduktionslösung durch Filtration über einen Faltenfilter von ungelösten Bestandteilen befreit. 5.3 ml des Filtrats (entsprechend 5.6 mmol Natriumborhydrid) werden auf einmal zu der Nickel(II)acetat-Tetrahydrat-Lösung gegeben, woraufhin diese sich sofort tief schwarz färbt. Abschließend werden noch 0.71 ml (640 mg, 10.6 mmol) Ethylen-diamin zugesetzt.

Zu dieser P2-Nickel-Katalysatorlösung werden 11.19 g (57 mmol) 3-Tridecin-1-ol (**117**) gegeben und bei 25°C und 1013 mbar hydriert, bis 1270 cm<sup>-3</sup> (57 mmol) Wasserstoff aufgenommen sind. Anschließend wird der kolloidal gelöste Katalysator auf einer Glasfritte (Porengröße 6) abgetrennt, mehrfach mit Diethylether gewaschen und das schwach rosafarbene Filtrat bei etwa 50°C im Vakuum eingeengt. Der Rückstand wird mit 75 ml Wasser und 75 ml eines 1:1-Gemisches aus Hexan und Diethylether aufgenommen. Die wäßrige Phase wird dreimal mit je 50 ml desselben 1:1-Gemisches extrahiert, mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt. Nach säulenchromatographischer Fraktionierung (200 g Kieselgel, 20% Ethylacetat in Hexan) erhält man 10.11 g (51.0 mmol; 90%) (3Z)-3-Tridecen-1-ol (**118**) als farbloses Öl.

**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):**  $\delta$  [ppm] = 0.88 (t, 3H, J = 6.9 Hz, 13-H), 1.20-1.39 (m, 14H, 6-H bis 12-H), 1.56 (br s, 1H, OH), 2.06 (dtd, 2H, J = 7.6 Hz / 6.6 Hz / 1.5 Hz, 5-H), 2.33 (qd, 2H, J = 6.6 Hz / 1.5 Hz, 2-H), 3.64 (t, 2H, J = 6.6 Hz, 1-H), 5.36 (dtt, 1H, J = 11.0 Hz / 7.6 Hz / 1.5 Hz, 4-H), 5.56 (dtt, 1H, J = 11.0 Hz / 6.6 Hz / 1.5 Hz, 3-H)

**<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 126 MHz):**  $\delta$  [ppm] = 14.12 (q, C-13), 22.70 / 27.41 / 29.35 (2C) / 29.57 / 29.62 / 29.74 / 30.83 / 31.93 (t, C-2 und C-5 bis C-12), 62.36 (t, C-1), 124.96 (d, C-4), 133.55 (d, C-3)

**MS ( 70 eV ): m/z [%] =** 180 (2; M<sup>+</sup>-18), 152 (3), 138 (3), 137 (3), 124 (8), 123 (8), 110 (11), 109 (16), 96 (33), 95 (39), 82 (54), 81 (68), 68 (62), 67 (58), 55 (55), 43 (59), 41 (100), 39 (41)

(3Z)-1-Brom-3-tridecen (119)

Eine Lösung von 14.43 g (55 mmol) Triphenylphosphin in 100 ml abs. Dichlormethan unter Argon wird unter Rühren auf 0°C gekühlt. Anschließend werden 8.79 g (2.8 ml; 55 mmol) Brom tropfenweise zugegeben, wobei kurz vor Ende der Zugabe ein weißer Niederschlag ausfällt. Es wird nun vorsichtig solange weiter zugetropft, bis an der Eintropfstelle gerade keine Entfärbung der typischen Bromfarbe mehr eintritt. Durch Zugabe weniger Triphenylphosphin-Kristalle entfärbt sich die Mischung schlagartig. Nun werden rasch 9.91 g (50.0 mmol) (3Z)-3-Tridecen-1-ol (**118**) zugegeben und daraufhin das Kältebad entfernt. Nach vierstündigem Rühren bei 25°C wird das Reaktionsgemisch mit 300 ml Hexan verdünnt und mit 300 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung versetzt. Es wird solange heftig gerührt, bis keine Kohlendioxidentwicklung mehr zu beobachten ist. Die wäßrige Phase wird noch dreimal mit je 100 ml Hexan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Das dabei ausfallende Triphenylphosphinoxid wird auf einem Büchner-Trichter abfiltriert und mehrmals mit kleinen Portionen Hexan gewaschen. Das Filtrat wird erneut eingeeengt und säulenchromatographisch fraktioniert. Man erhält 12.93 g (49.5 mmol; 99%) (3Z)-1-Brom-3-tridecen (**119**) in Form eines farblosen Öls.

**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):**  $\delta$  [ppm] = 0.88 (t, 3H, J = 6.9 Hz, 13-H), 1.19-1.42 (m, 14H, 6-H bis 12-H), 2.03 (q, 2H, J = 7.1 Hz, 5-H), 2.61 (q, 2H, J = 7.1 Hz, 2-H), 3.36 (t, 2H, J = 7.3 Hz, 1-H), 5.35 (dt, 1H, J = 10.7 Hz / 7.1 Hz / 1.5 Hz, 4-H), 5.53 (dt, 1H, J=10.7 Hz / 7.1 Hz / 1.5 Hz, 3-H)

**<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 101 MHz):**  $\delta$  [ppm] = 14.1 (q, C-13), 22.7 / 27.5 / 29.3 / 29.4 / 29.55 (2C) / 29.6 / 30.9 / 31.9 / 32.6 (t, C-1 / C-2 und C-5 bis C-12), 125.7 (d, C-4), 133.2 (d, C-3)

**MS ( 70 eV ): m/z [%] = 262 (3) und 260 (3; M<sup>+</sup>), 164 (14), 162 (16), 150 (63), 148 (59), 111 (27), 109 (23), 97 (69), 95 (23), 83 (82), 81 (41), 70 (40), 69 (70), 67 (61), 57 (53), 56 (53), 55 (68), 43 (69), 41 (100), 39 (64)**

(3Z)-3-Tridecenyltriphenylphosphoniumbromid (113)

Zu einem Gemisch von 4.02 g (15.31 mmol; 2 Äquivalenten) Triphenylphosphin und 243 mg (2.30 mmol; 0.3 Äquivalenten) Natriumcarbonat in 15 ml abs. Acetonitril werden 2.0 g (7.66 mmol) (3Z)-1-Brom-3-tridecen (**119**) gegeben. Die Suspension wird 24 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird eingeeengt, der Rückstand in wenig Dichlormethan aufgenommen und durch säulenchromatographische Filtration (100 g Kieselgel; 1.) Dichlormethan; 2.) 50% Methanol in Dichlormethan) von unumgesetztem Triphenylphosphin und Natriumcarbonat befreit. Die Lösung des Wittigsalzes wird eingeeengt und das Produkt im Ölpumpenvakuum getrocknet. Man erhält 4.01 g (7.66 mmol; 100%) (3Z)-3-Tridecenyltriphenylphosphoniumbromid (**113**) in Form eines amorphen, gelblichen Feststoffes.

**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):**  $\delta$  [ppm] = 0.86 (t, 3H, J = 6.9 Hz, 13-H), 1.08-1.32 (m, 14H, 6-H bis 12-H), 1.74 (q, 2H, J = 7 Hz, 5-H), 2.39-2.48 (m, 2H, 2-H), 3.82 (dt, 2H, J = 12.6 Hz / 7.6 Hz, 1-H), 5.33-5.41 und 5.51-5.59 (je 1m, je 1H, 3-H und 4-H), 7.68-7.74 (m, 6H) und 7.78-7.88 (m, 9H) (H<sub>arom.</sub>)

(6Z,9Z,4S,5S)-4,5-Epoxyonadeca-6,9-dien (106 A)

1.33 g (2.54 mmol) (3Z)-3-Tridecenyldiphenylphosphoniumbromid (**113**) werden in 125 ml abs. Tetrahydrofuran unter Argon gelöst und unter Rühren auf -20°C gekühlt. Dann werden 2.54 ml einer kommerziell erhältlichen, 1molaren Lösung von Natriumbis(trimethylsilyl)amid in Tetrahydrofuran (ALDRICH; entsprechend 2.54 mmol Natriumbis(trimethylsilyl)amid) zugegeben und das Ylid weitere 15 Minuten bei -20°C gerührt. Anschließend werden rasch 500 mg (4.38 mmol) (2R,3S)-2,3-Epoxyhexanal (**112 A**) zugegeben, wobei sich die tiefrote Lösung schlagartig entfärbt. Das Kältebad wird entfernt und noch eine Stunde bei 20°C gerührt. Anschließend werden 100 ml Wasser zugesetzt. Die Phasen werden getrennt und die wäßrige Phase wird dreimal mit je 50 ml Hexan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit je 50 ml gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und bis auf wenige ml eingeeengt. Die so erhaltene Suspension von Triphenylphosphinoxid in einer Lösung des Produktes in Tetrahydrofuran/Hexan wird durch säulenchromatographische Filtration (100 g Kieselgel, 10% Ethylacetat in Hexan) vollständig von Triphenylphosphinoxid befreit.

Das Filtrat wird eingeeengt und das Rohprodukt durch säulenchromatographische Fraktionierung (100 g Kieselgel, 5% Ethylacetat in Hexan) gereinigt. Man erhält 574 mg (2.06 mmol; 81%) (6Z,9Z,4S,5S)-4,5-Epoxyonadeca-6,9-dien (**106 A**) als farbloses Öl;  $[\alpha]_D^{23} = -12.5$  ( $c = 4.1$  in Chloroform). Der Anteil an (6E,9Z,4S,5S)-4,5-Epoxyonadeca-6,9-dien am Produkt beträgt 3%.

**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz):**  $\delta$  [ppm] = 0.88 (t, 3H, J = 7 Hz, 19-H), 0.97 (t, 3H, J=7.1 Hz, 1-H), 1.22-1.40 (m, 14H, 12-H bis 18-H), 1.45-1.61 (m, 4H, 2-H und 3-H), 2.06 (q, 2H, J = 7.1 Hz, 11-H), 2.83 (dt, 1H, J = 5.6 Hz / 2.0 Hz, 4-H), 2.96 (t, 2H, J = 6.9 Hz, 8-H), 3.37 (dd, 1H, J = 8.7 Hz / 2.0 Hz, 5-H), 5.07 (ddt, 1H, J = 10.7 Hz / 8.7 Hz / 1.5 Hz, 6-H), 5.31-5.48 (m, 2H, 9-H und 10-H), 5.66 (dt, 1H, J = 10.7 Hz / 7.6 Hz, 7-H)

**<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 126 MHz):**  $\delta$  [ppm] = 13.95 und 14.11 (q, C-1 und C-19), 19.27 / 22.69 / 26.10 / 27.31 / 29.35 (2C) / 29.58 / 29.61 / 30.34 / 31.93 / 34.13 (t, C-2 / C-3 und C-11 bis C-18), 54.29 (d, C-4), 59.96 (d, C-5), 126.78 / 127.32 / 131.16 / 134.36 (d, C-6 / C-7 / C-9 und C-10)

(Einige charakteristische, abweichende <sup>1</sup>H-Resonanz-Signale für das Doppelbindungsisomer (6E,9Z,4S,5S)-4,5-Epoxyonadeca-6,9-dien, die zur quantitativen Abschätzung dessen Anteils am Reaktionsprodukt herangezogen werden können, liegen bei:

**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):**  $\delta$  [ppm] = 2.01 (q, 2H, J = 7.1 Hz, 11-H), 3.07 (dd, 1H, J = 8.2 Hz / 1.9 Hz, 5-H), 5.20 (ddt, 1H, J = 15.7 Hz / 8.2 Hz / 1.5 Hz, 6-H), 5.88 (dt, 1H, J = 15.8 Hz / 6.3 Hz, 7-H).

Einige charakteristische, abweichende <sup>13</sup>C-Resonanz-Signale für das Doppelbindungsisomer (6E,9Z,4S,5S)-4,5-Epoxyonadeca-6,9-dien liegen bei:

**<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 101 MHz):**  $\delta$  [ppm] = 58.66 (d, C-4), 60.24 (d, C-5), 126.04 / 127.89 / 131.60 / 134.50 (d, C-6 / C-7 / C-9 und C-10). )

**MS ( 70 eV ):**  $m/z$  [%] = 278 (6;  $M^+$ ), 235 (4;  $M^+ - C_3H_7$ ), 192 (10), 165 (2), 151 (4), 135 (5), 121 (8), 111 (34), 109 (16), 107 (7), 105 (6), 95 (21), 93 (21), 91 (18), 81 (33), 80 (42), 79 (55), 71 (100;  $C_3H_7CO^+$ ), 69 (21), 67 (41), 57 (26), 55 (43), 43 (79), 41 (60), 39 (21)

(6Z,9Z,4R,5R)-4,5-Epoxyonadeca-6,9-dien (106 B)

Die Synthese wird analog zur Darstellung von (6Z,9Z,4S,5S)-4,5-Epoxyonadeca-6,9-dien (**106 A**) unter Verwendung von (2S,3R)-2,3-Epoxyhexanal (**112 B**) anstelle von (2R,3S)-2,3-Epoxyhexanal (**112 A**) durchgeführt. Man erhält 537 mg (1.93 mmol; 79%) (6Z,9Z,4R,5R)-4,5-Epoxyonadeca-6,9-dien (**106 B**)  $[\alpha]_D^{23} = + 12.6$  ( $c = 2.3$  in Chloroform). Der Anteil an (6E,9Z,4R,5R)-4,5-Epoxyonadeca-6,9-dien an diesem Produkt beträgt 4%.

(3Z)-1-Iod-3-tridecen (120)

Es werden 3.44 g (22.96 mmol) wasserfreies Natriumiodid in einer Lösung von 3.0 g (11.48 mmol) (3Z)-1-Brom-3-tridecen (**119**) in 10 ml abs. Aceton suspendiert und 3 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlung auf 20°C wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und der Rückstand in einem Gemisch aus 25 ml Wasser und 25 ml Hexan aufgenommen. Die organische Phase wird abgetrennt und die wäßrige Phase noch dreimal mit jeweils 25 ml Hexan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt. Man erhält 3.36 g (10.9 mmol; 95%) gaschromatographisch reines (3Z)-1-Iod-3-tridecen (**120**).

**$^1H$ -NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):**  $\delta$  [ppm] = 0.88 (t, 3H,  $J = 6.9$  Hz, 13-H), 1.08-1.32 (m, 14H, 6-H bis 12-H), 2.05 (q, 2H,  $J = 7$  Hz, 5-H), 2.67 (q, 2H,  $J = 7.1$  Hz, 2-H), 3.13 (t, 2H,  $J = 7.6$  Hz, 1-H), 5.26-5.34 und 5.49-5.59 (je 1m, je 1H, 3-H und 4-H)

**MS ( 70 eV ):**  $m/z$  [%] = 308 (0.1;  $M^+$ ), 196 (2), 181 (1), 167 (1), 155 (5), 141 (2), 125 (17), 111 (44), 97 (67), 85 (12), 83 (81), 81 (17), 79 (6), 71 (15), 69 (73), 67 (38), 57 (43), 55 (59), 53 (20), 43 (56), 41 (100), 39 (39)

(4E,6Z,9Z)-Nonadeca-4,6,9-trien (121)

300 mg (0.57 mmol) (3Z)-3-Tridecenyldiphenylphosphoniumbromid (**113**) werden in 25 ml abs. Tetrahydrofuran unter Argon gelöst und unter Rühren auf -20°C gekühlt. Dann werden 0.57 ml einer kommerziell erhältlichen, 1molaren Lösung von Natriumbis(trimethylsilyl)amid in Tetrahydrofuran (entsprechend 0.57 mmol Natriumbis(trimethylsilyl)amid) zugegeben und das Ylid weitere 15 Minuten bei -20°C gerührt. Anschließend werden rasch 100 mg (1.0 mmol) (2E)-2-Hexenal (**122**) zugegeben, wobei sich die tiefrote Lösung schlagartig entfärbt. Das Kältebad wird entfernt und noch eine Stunde bei 20°C gerührt. Anschließend werden 20 ml Wasser zugesetzt. Die Phasen werden getrennt und die wäßrige Phase wird dreimal mit je 10 ml Hexan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit je 10 ml gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und fast bis zur Trockene eingeengt. Die so erhaltene Suspension von Triphenylphosphinoxid in einer Lösung des Produktes in Tetrahydrofuran/Hexan wird

durch säulenchromatographische Filtration (20 g Kieselgel, 10% Ethylacetat in Hexan) vollständig von Triphenylphosphinoxid befreit.

Das Filtrat wird eingengt und das Rohprodukt durch säulenchromatographische Fraktionierung (20 g Kieselgel, 5% Ethylacetat in Hexan) gereinigt. Man erhält 71 mg (0.27 mmol; 47%) (4*E*,6*Z*,9*Z*)-Nonadeca-4,6,9-trien (**121**) als farbloses Öl.

**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz):** δ [ppm] = 0.91 (t, 3H, J = 7.1 Hz, 19-H), 0.95 (t, 3H, J = 7.3 Hz, 1-H), 1.24-1.41 (m, 14H, 12-H bis 18-H), 1.46 (sext., 2H, J = 7.3 Hz, 2-H), 2.05-2.15 (m, 4H, 3-H und 11-H), 2.94 (t, 2H, J = 7.1 Hz, 8-H), 5.29 (dt, 1H, J = 10.4 Hz / 7.6 Hz, 7-H), 5.35-5.47 (m, 2H, 9-H und 10-H), 5.71 (dt, 1H, J = 15.1 Hz / 6.9 Hz, 4-H), 5.99 (t, 1H, J = 10.7 Hz, 6-H), 6.36 (ddq, 1H, J = 15.1 Hz / 11.0 Hz / 1.25 Hz, 5-H)

**<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 126 MHz):** δ [ppm] = 13.7 (q, C-19), 14.1 (q, C-1), 22.5 / 22.7 / 26.0 / 27.3 / 29.35 (2C) / 29.58 / 29.64 / 29.69 / 31.9 / 35.0 (t, C-2 / C-3 / C-8 und C-11 bis C-18), 125.6 / 127.5 / 127.9 / 128.7 / 130.6 / 135.0 (d, C-4 bis C-7 und C-9 / C-10)

**MS (70 eV):** m/z [%]: 262 (2; M<sup>+</sup>), 219 (2), 149 (3), 135 (10), 121 (24), 109 (13), 107 (16), 105 (11), 96 (30), 95 (22), 93 (52), 91 (43), 81 (35), 80 (43), 79 (100), 77 (30), 67 (75), 57 (46), 55 (50), 54 (29), 43 (76), 41 (82), 39 (14)

(4*Z*,2*S*,3*S*)-2,3-Epoxy-6-dodecen (Z)-(124) und (4*E*,2*S*,3*S*)-2,3-Epoxy-6-dodecen (E)-(124)

Die Darstellung der Epoxydodecene (Z)- und (E)-(124) wird wie die Darstellung von (106 A) unter Verwendung von n-Hexyltriphenylphosphoniumbromid (123) anstelle von (3*Z*)-3-Tridecenytriphenylphosphoniumbromid (113) durchgeführt. Aus 749 mg (1.75 mmol) n-Hexyltriphenylphosphoniumbromid (123) in 30 ml THF, 1.33 ml 1N Natriumbis(trimethylsilylamid)-Lösung (= 1.33 mmol Base) und 100 mg (0.88 mmol) (2*R*,3*S*)-2,3-Epoxyhexanal (112 A) erhält man auf diese Weise ein Gemisch aus 97 mg (0.53 mmol; 60%) (4*Z*,2*S*,3*S*)-2,3-Epoxy-6-dodecen (Z)-(124) und 19 mg (0.11 mmol; 13%) (4*E*,2*S*,3*S*)-2,3-Epoxy-6-dodecen (E)-(124) als farblose Flüssigkeit. Der Drehwert wurde nicht bestimmt.

**(Z)-(124):** **<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):** δ [ppm] = 0.90 (t, 3H, J = 7.0 Hz, 12-H), 0.95 (t, 3H, J = 7.3 Hz, 1-H), 1.25-1.60 (m, 10H, 2-H / 3-H und 9-H bis 11-H), 2.01 (br q, 2H, J = 7.1 Hz, 8-H), 2.80 (dt, 1H, J = 5.6 Hz / 1.9 Hz, 4-H), 3.35 (dd, 1H, J = 8.7 Hz / 2.0 Hz, 5-H), 5.05 (ddt, 1H, J = 10.7 Hz / 8.7 Hz / 1.5 Hz, 6-H), 5.66 (dt, 1H, J = 10.7 Hz / 7.1 Hz, 7-H)

**(E)-(124):** **<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):** δ [ppm] = 0.90 (t, 3H, J = 7.0 Hz, 12-H), 0.95 (t, 3H, J = 7.3 Hz, 1-H), 1.25-1.60 (m, 10H, 2-H / 3-H und 9-H bis 11-H), 2.06 (br q, 2H, J = 7.1 Hz, 8-H), 2.80 (dt, 1H, J = 5.6 Hz / 1.9 Hz, 4-H), 3.05 (dd, 1H, J = 8.2 Hz / 1.9 Hz, 5-H), 5.15 (ddt, 1H, J = 15.7 Hz / 8.2 Hz / 1.5 Hz, 6-H), 5.88 (dt, 1H, J = 15.7 Hz / 6.3 Hz, 7-H)

**MS (70 eV):** m/z [%] = 182 (1; M<sup>+</sup>), 153 (1), 139 (3), 125 (0.5), 121 (0.5), 111 (10), 97 (2), 96 (1), 95 (1), 93 (2), 83 (6), 81 (4), 79 (3), 77 (2), 71 (100), 69 (12), 67 (9), 55 (20), 54 (10), 53 (7), 43 (86), 41 (45), 39 (18)

(Wahrscheinlich handelt es sich bei diesem Massenspektrum um das Massenspektrum des Artefaktes 6-Dodecen-4-on, das man bei gaschromatographischer Untersuchung erhält, s. 3.5.1.)

(6Z,9Z,4S)-Nonadeca-6,9-dien-4-ol (6Z)-(126) und (6E,9Z,4S)-Nonadeca-6,9-dien-4-ol (6E)-(126)

Zu einer Suspension von 24 mg (0.64 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 5 ml abs. Diethylether werden 89 mg (0.32 mmol) eines 3:1-Gemisches aus (6Z,9Z,4S,5S)-4,5-Epoxynonadeca-6,9-dien (6Z)-(106 A) und (6E,9Z,4S,5S)-4,5-Epoxynonadeca-6,9-dien (6E)-(106 A) zugegeben. Es wird 30 min bei 20°C gerührt. Anschließend werden 46 µl (46 mg; 2.56 mmol) Wasser sowie 0.32 ml einer wäßrigen, 2 molaren Kaliumhydroxidlösung (entsprechend 0.64 mmol KOH) zugetropft und weitere 15 min gerührt. Der grobkörnig ausfallende Aluminat-Niederschlag wird abfiltriert und mit mehreren kleinen Portionen Diethylethers gewaschen. Das Filtrat wird über Magnesiumsulfat getrocknet, eingeeengt und säulenchromatographisch gereinigt (20 g SiO<sub>2</sub>; 10% Ethylacetat in Hexan). Man erhält 88 mg (0.31 mmol; 97%) eines 3:1-Gemisches aus (6Z,9Z,4S)-Nonadeca-6,9-dien-4-ol (6Z)-(126) und (6E,9Z,4S)-Nonadeca-6,9-dien-4-ol (6E)-(126) als farblose Flüssigkeit;  $[\alpha]_D = -3.4$  ( $c = 3.4$  in CHCl<sub>3</sub>).

(6Z)-(126): <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta$  [ppm] = 0.88 (t, 3H, J = 6.9 Hz, 19-H), 0.94 (t, 3H, J = 7.1 Hz, 1-H), 1.20-1.51 (m, 18H, 2-H / 3-H und 12-H bis 18-H), 1.63 (br s, 1H, OH), 2.04 (br q, 2H, J = 6.6 Hz, 11-H), 2.24 (br t, 2H, J = 6.6 Hz, 5-H), 2.81 (br t, 2H, J = 7.1 Hz, 8-H), 3.65 (quin, 1H, J = 6.1 Hz, 4-H), 5.28-5.60 (m, 4H, 6-H / 7-H und 9-H / 10-H)

(6Z)-(126): <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 101 MHz):  $\delta$  [ppm] = 14.11 / 14.12 (2q, 1-C und 19-C), 18.95 / 22.70 / 25.81 / 27.31 / 29.35 (2C) / 29.58 / 29.62 / 29.66 / 31.93 / 35.39 / 39.07 (t, 2-C / 3-C / 5-C / 8-C und 11-C bis 18-C), 71.18 (d, 1-C), 125.49 / 127.35 / 130.65 / 131.53 (d, 6-C / 7-C und 9-C / 10-C)

**MS ( 70 eV ):**  $m/z$  [%] = 262 (4; M<sup>+</sup>-H<sub>2</sub>O), 237 (1), 208 (2), 206 (1), 153 (3), 149 (3), 137 (2), 136 (4), 135 (9), 123 (5), 122 (4), 121 (11), 110 (6), 109 (11), 108 (8), 107 (10), 97 (9), 96 (21), 95 (29), 94 (10), 93 (26), 91 (19), 83 (11), 82 (25), 81 (32), 80 (32), 79 (56), 78 (9), 77 (18), 73 (19), 71 (15), 69 (19), 68 (32), 67 (58), 57 (30), 55 (100), 54 (23), 43 (70), 41 (73), 39 (16)

(6Z,9Z)-Nonadecadien-4-on (6Z)-(125) und (6E,9Z)-Nonadecadien-4-on (6E)-(125)

Die Darstellung der Ketone (6Z)-(125) und (6E)-(125) wird wie die Darstellung von (85) durchgeführt. Aus 35 mg (0.125 mmol) eines 3:1-Gemisches aus (6Z,9Z,4S)-Nonadeca-6,9-dien-4-ol (6Z)-(126) und (6E,9Z,4S)-Nonadeca-6,9-dien-4-ol (6E)-(126) erhält man 24 mg (0.088 mmol; 70%) eines 3:1-Gemisches aus (6Z,9Z)-Nonadecadien-4-on (6Z)-(125) und (6E,9Z)-Nonadecadien-4-on (6E)-(125) als farblose Flüssigkeit.

**(6Z)-(125):  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz):**  $\delta$  [ppm] = 0.91 (t, 3H,  $J$  = 6.9 Hz, 19-H), 0.94 (t, 3H,  $J$  = 7.6 Hz, 1-H), 1.24-1.40 (m, 14H, 12-H bis 18-H), 1.61 (qt, 2H,  $J$  = 7.6 Hz / 7.3 Hz, 2-H), 2.07 (br q, 2H,  $J$  = 6.9 Hz, 11-H), 2.45 (t, 2H,  $J$  = 7.3 Hz, 3-H), 2.81 (br t, 2H,  $J$  = 6.0 Hz, 8-H), 3.21 (d, 2H,  $J$  = 5.0 Hz, 5-H), 5.30-5.49 (m, 2H, 9-H und 10-H), 5.53-5.64 (m, 2H, 6-H und 7-H)

**(6E)-(125):  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz):**  $\delta$  [ppm] = 0.91 (t, 3H,  $J$  = 6.9 Hz, 19-H), 0.93 (t, 3H,  $J$  = 7.6 Hz, 1-H), 1.24-1.40 (m, 14H, 12-H bis 18-H), 1.63 (qt, 2H,  $J$  = 7.6 Hz / 7.3 Hz, 2-H), 2.03 (br q, 2H,  $J$  = 6.9 Hz, 11-H), 2.42 (t, 2H,  $J$  = 7.3 Hz, 3-H), 2.81 (br t, 2H,  $J$  = 6.0 Hz, 8-H), 3.12 (d, 2H,  $J$  = 5.6 Hz, 5-H), 5.30-5.49 (m, 2H, 9-H und 10-H), 5.53-5.64 (m, 2H, 6-H und 7-H)

**MS (70 eV):**  $m/z$  [%] = 278 (2;  $M^+$ ), 235 (2), 192 (10), 125 (5), 123 (3), 121 (3), 112 (21), 109 (5), 95 (6), 94 (4), 93 (4), 91 (5), 81 (9), 80 (13), 79 (21), 71 (100), 69 (14), 67 (13), 55 (14), 43 (50), 41 (26), 39 (6)

1,1,3-Tris-methylthiododecan (137)

Unter den in 5.1. beschriebenen Bedingungen werden 100 mg (0.55 mmol) (2*E*)-Dodecenal (**84**) mit einem Überschuß von Dimethyldisulfid in Hexan umgesetzt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt (30 g SiO<sub>2</sub>; 5%-30% Ethylacetat in Hexan). Man erhält 75 mg (0.26 mmol; 47%) 1,1,3-Tris-methylthiododecan (**137**) als bräunliches Öl.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 0.88 (t, 3H, J = 6.9 Hz, 12-H), 1.20-1.51 (m, 14H, 5-H bis 11-H), 1.54 (dt, 2H, J = 8.6 Hz / 6.1 Hz, 4-H), 1.885 (dd, 1H, J = 8.1 Hz / 6.1 Hz, 2-H<sub>a</sub>), 1.89 (dd, 2H, J = 8.1 Hz / 6.1 Hz, 2-H<sub>b</sub>), 2.015 (s, 3H, 3-CH<sub>3</sub>), 2.09 (s, 3H) und 2.13 (s, 3H) (1<sub>a</sub>-CH<sub>3</sub> und 1<sub>b</sub>-CH<sub>3</sub>), 2.85 (tt, 1H, J = 8.1 Hz / 6.1 Hz, 3-H), 4.02 (dd, 1H, J = 8.1 Hz / 6.1 Hz, 1-H)

**<sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 11.99 / 12.03 / 12.99 / 14.12 (q, 2x 1-CH<sub>3</sub>, 3-CH<sub>3</sub> und 12-C), 22.69 / 26.87 / 29.33 / 29.52 / 29.58 (2C) / 31.90 / 34.40 / 39.11 (t, 2-C und 4-C bis 11-C), 44.23 (d, 3-C), 52.22 (d, 1-C)

**MS (70 eV):** m/z [%] = 308 (10; M<sup>+</sup>), 293 (1; M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>), 261 (2), 245 (4), 213 (15; M<sup>+</sup>-SCH<sub>3</sub> - HSCH<sub>3</sub>), 189 (5), 188 (12), 187 (100), 133 (5), 121 (1), 109 (6), 107 (13), 97 (13), 95 (10), 87 (19), 83 (29), 81 (12), 79 (5), 75 (7), 74 (10), 73 (5), 71 (5), 69 (22), 67 (17), 61 (51), 57 (10), 55 (37), 53 (5), 45 (11), 43 (20), 41 (30), 39 (4)

2-(8-Bromooct-1-yloxy)-tetrahydro-2*H*-pyran (140)

600 mg (3.2 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat und 30.80 g (147 mmol) 8-Bromooctan-1-ol (**139**) (ALDRICH) werden in 120 ml abs. Dichlormethan unter Rühren auf -10°C gekühlt. Dann werden langsam 12.37 g (13.3 ml; 147 mmol) 3,4-Dihydro-2*H*-pyran so zugetropft, daß die Innentemperatur 0°C nicht übersteigt. Nach Reaktionsende werden 400 ml Hexan sowie 400 ml gesättigte Natriumhydrogencarbonatlösung zugesetzt. Die wäßrige Phase wird abgetrennt und noch dreimal mit jeweils 200 ml eines 5:1-Gemisches aus Hexan und Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt (200 g Kieselgel; 10% Ethylacetat in Hexan). Man erhält 42.68 g (145 mmol; 99%) 2-(8-Bromooct-1-yloxy)-tetrahydro-2*H*-pyran (**140**) als farbloses Öl.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 1.25-1.90 (m, 18H, 2'-H bis 7'-H und 3-H bis 5-H), 3.38 (dt, 1H, J = 9.6 Hz / 6.6 Hz, 1'-H<sub>a</sub>), 3.41 (t, 2H, J = 6.9 Hz, 8'-H), 3.47-3.54 (m, 1H, 6-H<sub>a</sub>), 3.73 (dt, 1H, J = 9.6 Hz / 6.6 Hz, 1'-H<sub>b</sub>), 3.83-3.91 (m, 1H, 6-H<sub>b</sub>), 4.57 (dd, 1H, J = 4.6 Hz / 2.5 Hz, 2-H)

**<sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 19.73 / 25.53 / 26.15 / 28.13 / 28.70 / 29.27 / 29.72 / 30.81 / 32.82 (t, 2'-C bis 7'-C und 3-C bis 5-C), 33.97 (t, 8'-C), 62.38 / 67.62 (t, 1'-C und 6-C), 98.89 (d, 2-C)

**MS (70 eV):** m/z [%] = 293 / 291 (1; M<sup>+</sup>-1), 221 (1), 219 (1), 151 (1), 150 (2), 149 (1), 148 (2), 137 (3), 135 (3), 115 (4), 111 (8), 101 (16), 85 (100), 69 (35), 67 (13), 57 (30), 56 (46), 55 (39), 43 (34), 41 (62)

9-Tetradecin-1-ol (141)

Es werden 5.0 g (60.9 mmol) 1-Hexin (FLUKA) in einem Gemisch aus 40 ml abs. THF und 40 ml Hexamethylphosphorsäuretriamid gelöst und unter Argon auf -30°C gekühlt. Unter Rühren werden 40.0 ml einer 1.6-molaren Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan (entsprechend 63.9 mmol *n*-Butyllithium) rasch zugegeben. Es wird 10 Minuten bei 0°C gerührt. Anschließend werden 17.85 g (60.9 mmol) 2-(8-Bromooct-1-yloxy)-tetrahydro-2*H*-pyran (**140**) rasch zugegeben, das Kältebad entfernt und 1 Stunde bei 20°C gerührt. Zur Aufarbeitung werden 100 ml Hexan und 100 ml Wasser zugesetzt, die Phasen getrennt und die wäßrige Phase noch dreimal mit jeweils 100 ml eines 3:1-Gemisches aus Hexan und Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit jeweils 50 ml gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Säulenchromatographische Fraktionierung (100 g Kieselgel; 10% Ethylacetat in Hexan) ergibt 11.58 g (39.3 mmol; 65%) 2-(9-Tetradecin-1-yloxy)-tetrahydro-2*H*-pyran als farbloses Öl; <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 0.90 (t, 3H, J = 7.1 Hz, 14'-H), 1.25-1.62 (m, 20H) und 1.67-1.75 (m, 1H) und 1.78-1.88 (m, 1H) (3-H bis 5-H, 2'-H bis 7'-H, 12'-H und 13'-H), 2.10-2.17 (m, 4H, 8'-H und 11'-H), 3.37 (dt, 1H, J = 9.6 Hz / 6.6 Hz, 1'-H<sub>a</sub>), 3.46-3.53 (m, 1H, 6-H<sub>a</sub>), 3.73 (dt, 1H, J = 9.6 Hz / 7.1 Hz, 1'-H<sub>b</sub>), 3.83-3.91 (m, 1H, 6-H<sub>b</sub>), 4.57 (dd, 1H, J = 4.6 Hz / 2.5 Hz, 2-H) <sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 13.64 (q, 14'-C), 18.46 / 18.77 / 19.72 / 21.95 / 25.55 / 26.23 / 28.82 / 29.13 / 29.18 / 29.40 / 29.78 / 30.82 / 31.30 (t, 3-C bis 5-C, 2'-C bis 8'-C und 11'-C bis 13'-C), 62.33 (t, 1'-C), 67.68 (6-C), 80.17 (s, 2C, 9'-C und 10'-C), 98.85 (d, 2-C).

Es werden 5.0 g (17.0 mmol) des THP-Ethers in 150 ml trockenem Methanol aufgenommen, mit 0.15 g (0.87 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat versetzt und eine Stunde bei 40°C gerührt. Nach Zugabe von 0.5 g (6.0 mmol) Natriumhydrogencarbonat wird bis zur Trockene eingeeengt und der Rückstand mit 100 ml Wasser und 100 ml Diethylether aufgenommen. Die organische Phase wird abgetrennt und die wäßrige Phase wird noch dreimal mit jeweils 100 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit jeweils 50 ml gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Säulenchromatographische Fraktionierung (50 g SiO<sub>2</sub>; 30% Ethylacetat in Hexan) ergibt 3.57 g (17.0 mmol; 100%) 9-Tetradecin-1-ol (**141**) als farbloses Öl.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 0.88 (t, 3H, J = 7.1 Hz, 14-H), 1.25-1.56 (m, 17H, 2-H bis 7-H, 12-H, 13-H und OH), 2.10-2.17 (m, 4H, 8-H und 11-H), 3.60 (t, 2H, J = 6.6 Hz, 1-H)

<sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 13.93 (q, 14-C), 18.23 / 18.52 / 21.73 / 25.57 / 28.62 / 28.96 (2C) / 29.20 / 31.09 / 32.50 (t, 2-C bis 8-C und 11-C bis 13-C), 62.39 (t, 1-C), 79.91 (2C, s, 9-C und 10-C)

(9*Z*)-Tetradecen-1-ol (142)

Es werden 3.57 g (16.97 mmol) 9-Tetradecin-1-ol (**141**) in 10 ml Hexan gelöst, mit 100 mg Lindlar-Katalysator und 130 µl Chinolin versetzt und 4 Stunden bei einem Wasserstoff-Druck von 30 bar bei 20°C hydriert. Anschließend wird vom Katalysator abfiltriert, der Filtrerrückstand mit mehreren kleinen Portionen Diethylether gewaschen und das Filtrat eingeeengt. Das Reaktionsgemisch wird säulenchromato-

graphisch filtriert (50 g Kieselgel; 15% Ethylacetat in Hexan). Man erhält 2.82 g (13.3 mmol; 78%) (9Z)-Tetradecen-1-ol (**142**) als farblose Flüssigkeit.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  [ppm] = 0.89 (t, 3H, J = 7.1 Hz, 14-H), 1.24-1.41 (m, 15H, 3-H bis 7-H, 12-H, 13-H und OH), 1.57 (br quin, 2H, J = 7.1 Hz, 2-H), 1.98-2.05 (m, 4H, 8-H und 11-H), 3.64 (t, 2H, J = 6.6 Hz, 1-H), 5.30-5.40 (m, 2H, 9-H und 10-H)

**<sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  [ppm] = 14.01 (q, 14-C), 22.36 / 25.76 / 26.93 / 27.20 / 29.24 / 29.42 / 29.51 / 29.76 / 31.98 / 32.82 (t, 2-C bis 8-C und 11-C bis 13-C), 63.07 (t, 1-C), 129.85 / 129.91 (d, 9-C und 10-C)

### (9Z)-1-Bromtetradecen (**143**)

Eine Lösung von 2.47 g (9.42 mmol) Triphenylphosphin in 25 ml abs. Dichlormethan unter Argon wird auf -10°C gekühlt. Anschließend werden vorsichtig 0.48 ml (1.50 g; 9.42 mmol) Brom zugetropft, bis das Reaktionsgemisch gerade eben eine bleibende Gelbfärbung annimmt. Nun werden unter Rühren einige Triphenylphosphin-Kristalle zugesetzt, bis die Gelbfärbung gerade eben verschwindet. Zu der farblosen Suspension werden 2.0 g (9.42 mmol) (9Z)-Tetradecen-1-ol (**142**) zugegeben, das Kältebad entfernt und für zwei Stunden bei 20°C gerührt. Anschließend wird vorsichtig mit 100 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung neutralisiert und mit 100 ml Hexan verdünnt. Die Phasen werden getrennt und die wäßrige Phase dreimal mit je 50 ml Hexan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Der Rückstand wird in 20 ml Hexan aufgenommen und auf 4°C gekühlt. Es wird von ausgefallenem Triphenylphosphinoxid abfiltriert, der Filtrerrückstand mit wenig Hexan gewaschen und das Filtrat erneut eingeeengt. Säulenchromatographische Fraktionierung (50 g SiO<sub>2</sub>; Hexan) ergibt 2.28 g (8.29 mmol; 88%) (9Z)-1-Bromtetradecen (**143**) als farbloses Öl.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  [ppm] = 0.89 (t, 3H, J = 7.1 Hz, 14-H), 1.24-1.41 (m, 14H, 3-H bis 7-H, 12-H und 13-H), 1.95 (br quin, 2H, J = 7.1 Hz, 2-H), 1.98-2.05 (m, 4H, 8-H und 11-H), 3.41 (t, 2H, J = 6.9 Hz, 1-H), 5.30-5.40 (m, 2H, 9-H und 10-H)

**<sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  [ppm] = 14.01 (q, 14-C), 22.37 / 26.94 / 27.17 / 28.19 / 28.76 / 29.18 / 29.34 / 29.72 / 31.98 / 32.86 / 33.98 (t, 1-C bis 8-C und 11-C bis 13-C), 129.78 / 129.95 (d, 9-C und 10-C)

**MS ( 70 eV ): m/z [%] = 276/274 (1; M<sup>+</sup>), 164 (1), 162 (1), 150 (2), 148 (2), 137 (1), 135 (1), 125 (1), 123 (1), 111 (2), 109 (2), 97 (10), 95 (4), 83 (15), 81 (7), 70 (11), 69 (33), 68 (6), 67 (18), 57 (17), 56 (30), 55 (100), 54 (24), 53 (11), 43 (24), 41 (64), 39 (15)**

### (13Z)-Octadecen-3-in-1-ol (**144**)

Zu einer Suspension von 0.15 g (6.54 mmol) Lithiumamid in 20 ml flüssigem Ammoniak unter Argon werden unter heftigem Rühren 0.95 g (6.17 mmol) 2-(3-Butin-1-yloxy)-tetrahydro-2H-pyran (**56**) (ALDRICH) und gegeben nach 15 min 1.50 g (5.45 mmol) (9Z)-1-Bromtetradecen (**143**) zugetropft. Dann werden 15 ml abs.

Tetrahydrofuran auf einmal zugegeben. Man läßt das Ammoniak abdampfen, und rührt noch 1 Stunde bei 20°C. Die Mischung wird mit 20 ml eines 1:1-Gemisches aus Diethylether und Hexan verdünnt und mit 50 ml Wasser hydrolysiert. Die Phasen werden getrennt und die wäßrige Phase wird viermal mit jeweils 30 ml der 50%igen Mischung aus Ether und Hexan extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden zweimal mit jeweils 30 ml gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Das Rohprodukt wird in 50 ml wasserfreiem Methanol aufgenommen, mit 100 mg (0.5 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat versetzt und 30 min bei 50°C gerührt. Anschließend werden 600 mg (7.1 mmol) Natriumhydrogencarbonat zugegeben und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wird in 20 ml Wasser und 20 ml Diethylether aufgenommen, die Phasen getrennt und die wäßrige Phase dreimal mit je 20 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch gereinigt (50 g Kieselgel; 15% Ethylacetat in Hexan). Man erhält 312 mg (1.18 mmol; 22%) (13*Z*)-Octadecen-3-in-1-ol (**144**) als farblose Flüssigkeit.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 0.90 (t, 3H, J = 6.9 Hz, 18-H), 1.25-1.40 (m, 14H, 7-H bis 11-H, 16-H und 17-H), 1.48 (br quin, 2H, J = 6.9 Hz, 6-H), 1.94-2.06 (m, 5H, 12-H/15-H und OH), 2.16 (tt, 2H, J = 6.9 Hz / 2.4 Hz, 5-H), 2.43 (tt, 2H, J = 6.2 Hz / 2.4 Hz, 2-H), 3.68 (t, 2H, J = 6.2 Hz, 1-H), 5.31-5.39 (m, 2H, 13-H und 14-H)

**<sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 14.02 (q, 18-C), 18.76 / 22.37 / 23.20 / 26.94 / 27.20 / 28.92 / 29.02 / 29.15 / 29.27 / 29.44 / 29.77 / 31.99 (t, 2-C, 5-C bis 12-C und 15-C bis 17-C), 61.40 (t, 1-C), 76.30 / 82.74 (s, 3-C und 4-C), 129.78 / 129.95 (d, 13-C und 14-C)

**MS ( 70 eV ): m/z [%] =** 264 (0.2; M<sup>+</sup>), 246 (0.1; M<sup>+</sup>-H<sub>2</sub>O), 219 (1), 179 (1), 175 (1), 165 (2), 161 (2), 151 (2), 149 (3), 147 (2), 139 (3), 137 (3), 135 (4), 133 (3), 123 (4), 121 (7), 119 (4), 109 (7), 107 (10), 105 (7), 97 (83), 95 (27), 93 (24), 91 (19), 84 (65), 81 (51), 79 (45), 77 (15), 69 (35), 67 (66), 55 (100), 54 (26), 53 (21), 43 (26), 41 (79), 39 (18)

#### (3*Z*,13*Z*)-Octadecadien-1-ol (131)

Es werden 312 mg (1.18 mmol) (13*Z*)-Octadecen-3-in-1-ol (**144**) in 2 ml Hexan gelöst, mit 20 mg Lindlar-Katalysator und 25 µl Chinolin versetzt, und 4 Stunden bei einem Wasserstoff-Druck von 30 bar bei 20°C hydriert. Anschließend wird vom Katalysator abfiltriert, der Filtrerrückstand mit mehreren kleinen Portionen Diethylether gewaschen und das Filtrat eingeeengt. Das Reaktionsgemisch wird säulenchromatographisch filtriert (50 g Kieselgel; 15% Ethylacetat in Hexan). Man erhält 299 mg (1.12 mmol; 95%) (3*Z*,13*Z*)-Octadecadien-1-ol (**131**) als farblose Flüssigkeit.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 0.90 (t, 3H, J = 6.9 Hz, 18-H), 1.25-1.38 (m, 16H, 6-H bis 11-H, 16-H und 17-H), 1.55 (br s, 1H, OH), 1.97-2.06 (m, 4H, 12-H und 15-H), 2.06 (br q, 2H, J = 6.9 Hz / 5-H), 2.33 (br q, 2H, J = 6.3 Hz, 2-H), 3.64 (t, 2H, J = 6.5 Hz, 1-H), 5.31-5.39 (m, 3H, 3-H, 13-H und 14-H), 5.53-5.59 (m, 1H, 4-H)

**$^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  [ppm] = 14.01 (q, 18-C), 22.36 / 26.93 / 27.21 / 27.40 / 29.31 (2C) / 29.52 (2C) / 29.72 / 29.77 / 30.82 / 31.99 (t, 2-C, 5-C bis 12-C und 15-C bis 17-C), 62.36 (t, 1-C), 124.95 / 129.89 (2C) / 133.57 (d, 3-C / 4-C und 13-C / 14-C)

**MS (70 eV):**  $m/z$  [%] = 266 (1;  $\text{M}^+$ ), 163 (1), 149 (3), 135 (7), 123 (6), 121 (10), 110 (10), 109 (17), 107 (8), 97 (17), 96 (36), 95 (46), 93 (16), 83 (27), 82 (55), 81 (81), 80 (23), 79 (29), 69 (44), 68 (52), 67 (83), 57 (12), 55 (100), 54 (32), 43 (18), 41 (59), 39 (13)

### 2-(9-Bromnon-1-yloxy)-tetrahydro-2H-pyran (146)

600 mg (3.2 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat und 32.80 g (147 mmol) 9-Bromnonan-1-ol (**145**) (ALDRICH) werden in 120 ml abs. Dichlormethan unter Rühren auf  $-10^\circ\text{C}$  gekühlt. Dann werden langsam 12.37 g (13.3 ml; 147 mmol) 3,4-Dihydro-2H-pyran so zugetropft, daß die Innentemperatur  $0^\circ\text{C}$  nicht übersteigt. Nach Reaktionsende werden 400 ml Hexan sowie 400 ml gesättigte Natriumhydrogencarbonatlösung zugesetzt. Die wäßrige Phase wird abgetrennt und noch dreimal mit jeweils 200 ml eines 5:1-Gemisches aus Hexan und Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt (200 g Kieselgel; 10% Ethylacetat in Hexan). Man erhält 41.56 g (135 mmol; 92%) 2-(9-Bromnon-1-yloxy)-tetrahydro-2H-pyran (**146**) als farbloses Öl.

**$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  [ppm]= 1.25-1.90 (m, 20H, 2'-H bis 8'-H und 3-H bis 5-H), 3.38 (dt, 1H,  $J = 9.6 \text{ Hz} / 6.6 \text{ Hz}$ , 1'-H<sub>a</sub>), 3.41 (t, 2H,  $J = 6.9 \text{ Hz}$ , 9'-H), 3.47-3.54 (m, 1H, 6-H<sub>a</sub>), 3.73 (dt, 1H,  $J = 9.6 \text{ Hz} / 6.6 \text{ Hz}$ , 1'-H<sub>b</sub>), 3.83-3.91 (m, 1H, 6-H<sub>b</sub>), 4.57 (dd, 1H,  $J = 4.6 \text{ Hz} / 2.5 \text{ Hz}$ , 2-H)

**$^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  [ppm]= 19.72 / 25.53 / 26.18 / 28.15 / 28.72 / 29.31 / 29.45 / 29.72 / 30.81 / 32.83 (t, 2'-C bis 8'-C und 3-C bis 5-C), 33.99 (t, 9'-C), 62.38 / 67.62 (t, 1'-C und 6-C), 98.87 (d, 2-C)

### 10-Pentadecin-1-ol (147)

Es werden 5.0 g (60.9 mmol) 1-Hexin (FLUKA) in einem Gemisch aus 40 ml abs. THF und 40 ml Hexamethylphosphorsäuretriamid gelöst und unter Argon auf  $-30^\circ\text{C}$  gekühlt. Unter Rühren werden 40.0 ml einer 1.6-molaren Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan (entsprechend 63.9 mmol *n*-Butyllithium) rasch zugegeben. Es wird 10 Minuten bei  $0^\circ\text{C}$  gerührt. Anschließend werden 18.71 g (60.9 mmol) 2-(9-Bromnon-1-yloxy)-tetrahydro-2H-pyran (**146**) rasch zugegeben, das Kältebad entfernt und 1 Stunde bei  $20^\circ\text{C}$  gerührt. Zur Aufarbeitung werden 100 ml Hexan und 100 ml Wasser zugesetzt, die Phasen getrennt und die wäßrige Phase noch dreimal mit jeweils 100 ml eines 3:1-Gemisches aus Hexan und Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit jeweils 50 ml gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt. Säulenchromatographische Fraktionierung (100 g Kieselgel; 10% Ethylacetat in Hexan) ergibt 13.15 g (42.6 mmol; 70%) 2-(10-Pentadecin-1-yloxy)-tetrahydro-2H-pyran als farbloses Öl. Es werden 5.25 g (17.0 mmol) des THP-Ethers in 150 ml

trockenem Methanol aufgenommen, mit 0.15 g (0.87 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat versetzt und eine Stunde bei 40°C gerührt. Nach Zugabe von 0.5 g (6.0 mmol) Natriumhydrogencarbonat wird bis zur Trockene eingeeengt und der Rückstand mit 100 ml Wasser und 100 ml Diethylether aufgenommen. Die organische Phase wird abgetrennt und die wäßrige Phase wird noch dreimal mit jeweils 100 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit jeweils 50 ml gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Säulenchromatographische Fraktionierung (50 g SiO<sub>2</sub>; 30% Ethylacetat in Hexan) ergibt 3.66 g (16.3 mmol; 96%) 10-Pentadecin-1-ol (**147**) als farbloses Öl.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 0.88 (t, 3H, J = 7.1 Hz, 15-H), 1.25-1.56 (m, 19H, 2-H bis 8-H, 13-H, 14-H und OH), 2.10-2.17 (m, 4H, 9-H und 12-H), 3.60 (t, 2H, J = 6.6 Hz, 1-H)

**<sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 13.93 (q, 15-C), 18.39 / 18.69 / 21.87 / 25.69 / 28.77 / 29.04 / 29.10 / 29.33 / 29.44 / 31.22 / 32.72 (t, 2-C bis 9-C und 12-C bis 14-C), 62.94 (t, 1-C), 80.13 (2C, s, 10-C und 11-C)

#### (10Z)-Pentadecen-1-ol (148)

Es werden 3.81 g (16.97 mmol) 10-Pentadecin-1-ol (**147**) in 10 ml Hexan gelöst, mit 100 mg Lindlar-Katalysator und 130 µl Chinolin versetzt und 4 Stunden bei einem Wasserstoff-Druck von 30 bar bei 20°C hydriert. Anschließend wird vom Katalysator abfiltriert, der Filtrerrückstand mit mehreren kleinen Portionen Diethylether gewaschen und das Filtrat eingeeengt. Das Reaktionsgemisch wird säulenchromatographisch filtriert (50 g Kieselgel; 15% Ethylacetat in Hexan). Man erhält 3.31 g (14.6 mmol; 86%) (10Z)-Pentadecen-1-ol (**148**) als farblose Flüssigkeit.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 0.89 (t, 3H, J = 7.1 Hz, 15-H), 1.24-1.41 (m, 17H, 3-H bis 8-H, 13-H, 14-H und OH), 1.57 (br quin, 2H, J = 7.1 Hz, 2-H), 1.98-2.05 (m, 4H, 9-H und 12-H), 3.64 (t, 2H, J = 6.6 Hz, 1-H), 5.30-5.40 (m, 2H, 10-H und 11-H)

**<sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 13.92 (q, 15-C), 22.28 / 25.72 / 26.86 / 27.13 / 29.23 / 29.40 / 29.43 / 29.54 / 29.70 / 31.91 / 32.72 (t, 2-C bis 9-C und 12-C bis 14-C), 62.84 (t, 1-C), 129.76 / 129.81 (d, 10-C und 11-C)

#### (10Z)-1-Brompentadecen (149)

Eine Lösung von 2.47 g (9.42 mmol) Triphenylphosphin in 25 ml abs. Dichlormethan unter Argon wird auf -10°C gekühlt. Anschließend werden vorsichtig 0.48 ml (1.50 g; 9.42 mmol) Brom zugetropft, bis das Reaktionsgemisch gerade eben eine bleibende Gelbfärbung annimmt. Nun werden unter Rühren einige Triphenylphosphin-Kristalle zugesetzt, bis die Gelbfärbung gerade eben verschwindet. Zu der farblosen Suspension werden 2.13 g (9.42 mmol) (10Z)-Pentadecen-1-ol (**148**) zugegeben, das Kältebad entfernt und für zwei Stunden bei 20°C gerührt. Anschließend wird vorsichtig mit 100 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung neutralisiert und mit 100 ml Hexan verdünnt. Die Phasen werden getrennt und die wäßrige Phase

dreimal mit je 50 ml Hexan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt. Der Rückstand wird in 20 ml Hexan aufgenommen und auf 4°C gekühlt. Es wird von ausgefallenem Triphenylphosphinoxid abfiltriert, der Filtrückstand mit wenig Hexan gewaschen und das Filtrat erneut eingeengt. Säulenchromatographische Fraktionierung (50 g SiO<sub>2</sub>; Hexan) ergibt 2.37 g (8.20 mmol; 87%) (10Z)-1-Brompentadecen (**149**) als farbloses Öl.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 0.89 (t, 3H, J = 7.1 Hz, 15-H), 1.24-1.40 (m, 16H, 3-H bis 8-H, 13-H und 14-H), 1.95 (br quin, 2H, J = 7.1 Hz, 2-H), 1.98-2.05 (m, 4H, 9-H und 12-H), 3.41 (t, 2H, J = 6.9 Hz, 1-H), 5.30-5.40 (m, 2H, 10-H und 11-H)

**<sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 14.03 (q, 15-C), 22.38 / 26.95 / 27.20 / 28.21 / 28.79 / 29.26 / 29.43 (2C) / 29.76 / 31.99 / 32.86 / 33.98 (t, 1-C bis 9-C und 12-C bis 14-C), 129.83 / 129.91 (d, 10-C und 11-C)

### (13Z)-Octadecen-2-in-1-ol (**150**)

Es werden 255 mg (1.82 mmol) 2-(2-Propin-1-yloxy)-tetrahydro-2H-pyran (**81**) (ALDRICH) in einem Gemisch aus 5 ml abs. THF und 5 ml Hexamethylphosphorsäuretriamid gelöst und unter Argon auf -30°C gekühlt. Unter Rühren werden 1.2 ml einer 1.6-molaren Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan (entsprechend 1.92 mmol *n*-Butyllithium) rasch zugegeben. Es wird 10 Minuten bei 0°C gerührt. Anschließend werden 527 mg (1.82 mmol) (10Z)-1-Brompentadecen (**149**) rasch zugegeben, das Kältebad entfernt und 1 Stunde bei 20°C gerührt. Zur Aufarbeitung werden 10 ml Hexan und 10 ml Wasser zugesetzt, die Phasen getrennt und die wäßrige Phase noch viermal mit jeweils 10 ml eines 1:1-Gemisches aus Hexan und Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit jeweils 10 ml gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt. Säulenchromatographische Fraktionierung (50 g Kieselgel; 10-20% Ethylacetat in Hexan) ergibt 526 mg (1.51 mmol; 83%) 2-[(13Z)-Octadecen-2-in-1-yloxy]-tetrahydro-2H-pyran als farbloses Öl. Es werden 486 mg (1.39 mmol) des THP-Ethers in 50 ml wasserfreiem Methanol aufgenommen, mit 100 mg (0.5 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat versetzt und 30 min bei 50°C gerührt. Anschließend werden 600 mg (7.1 mmol) Natriumhydrogencarbonat zugegeben und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wird in 20 ml Wasser und 20 ml Diethylether aufgenommen, die Phasen getrennt und die wäßrige Phase dreimal mit je 20 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch gereinigt (50 g Kieselgel; 15% Ethylacetat in Hexan). Man erhält 350 mg (1.32 mmol; 95%) (13Z)-Octadecen-2-in-1-ol (**150**) als farblose Flüssigkeit.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 0.90 (t, 3H, J = 7.0 Hz, 18-H), 1.25-1.40 (m, 16H, 6-H bis 11-H, 16-H und 17-H), 1.49 (br quin, 2H, J = 7.0 Hz, 5-H), 1.85 (br s, 1H, OH), 1.94-2.06 (m, 4H, 12-H und 15-H), 2.20 (tt, 2H, J = 7.0 Hz / 2.2 Hz, 4-H), 4.24 (t, 2H, J = 2.2 Hz, 1-H), 5.31-5.39 (m, 2H, 13-H und 14-H)

**<sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 13.96 (q, 18-C), 18.70 / 22.31 / 26.88 / 27.15 / 28.58 / 28.85 / 29.10 / 29.24 / 29.42 (2C) / 29.72 / 31.93 (t, 4-C bis 12-C und 15-C)

bis 17-C), 51.33 (t, 1-C), 78.25 / 86.55 (s, 2-C und 3-C), 129.78 / 129.82 (d, 13-C und 14-C)

(2E,13Z)-Octadecadien-1-ol (127) <sup>[159]</sup>

Es werden 125 mg (3.3 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 10 ml abs. Tetrahydrofuran unter Argon suspendiert. Die Suspension wird unter Rühren auf 0°C gekühlt. Dann werden vorsichtig 300 mg (1.13 mmol) (13Z)-Octadecen-2-in-1-ol (150) zugegeben. Nach Ende der Wasserstoffentwicklung wird das Kältebad entfernt und 1 Stunde bei 60°C gerührt. Nach Abkühlung auf 20°C wird durch vorsichtige Zugabe von 0.24 ml (238 mg; 13.2 mmol) Wasser hydrolysiert, anschließend werden 1.65 ml 2N Kaliumhydroxidlösung (3.3 mmol KOH) zugesetzt, der ausfallende, voluminöse Aluminat-Niederschlag abfiltriert und mit mehreren kleinen Portionen Diethylether gewaschen. Das Filtrat wird zweimal mit jeweils 10 ml gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt (25 g Kieselgel; 10-15% Ethylacetat in Hexan). Man erhält 286 mg (1.07 mmol; 95%) (2E,13Z)-Octadecadien-1-ol (127) als farblose Flüssigkeit.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 0.90 (t, 3H, J = 7.1 Hz, 18-H), 1.24-1.42 (m, 19H, 5-H bis 11-H, 16-H, 17-H und OH), 1.97-2.07 (m, 6H, 4-H, 12-H und 15-H), 4.08 (br d, 2H, J = 5.6 Hz, 1-H), 5.30-5.40 (m, 2H, 13-H und 14-H), 5.63 (dt, 1H, J = 15.3 Hz / 5.6 Hz, 3-H), 5.70 (dt, 1H, J = 15.3 Hz / 5.6 Hz, 2-H)

**<sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 14.01 (q, 18-C), 22.36 / 26.93 / 27.21 / 29.15 / 29.20 / 29.31 / 29.50 / 29.54 / 29.58 / 29.78 / 31.98 / 32.23 (t, 4-C bis 12-C und 15-C bis 17-C), 63.88 (t, 1-C), 128.82 / 129.87 / 129.90 / 133.62 (d, 3-C / 4-C und 13-C / 14-C)

**MS (70 eV):** m/z [%] = 248 (1; M<sup>+</sup>-H<sub>2</sub>O), 177 (1), 163 (1), 149 (3), 135 (4), 123 (4), 121 (5), 110 (5), 109 (10), 107 (5), 97 (7), 96 (21), 95 (28), 93 (10), 83 (21), 82 (40), 81 (55), 80 (16), 79 (22), 69 (37), 68 (37), 67 (74), 57 (34), 55 (100), 54 (37), 43 (31), 41 (80), 39 (18)

(2E,13Z)-Octadecadienal (138)

Es werden 400 mg pulverisiertes Molekularsieb 4A in einer Lösung von 190 mg (0.71 mmol) (2E,13Z)-Octadecadien-1-ol (127) in 10 ml abs. Dichlormethan unter Argon suspendiert. Die Suspension wird unter Rühren auf 0°C gekühlt. In kleinen Portionen werden insgesamt 400 mg (1.06 mmol) Pyridiniumdichromat zugegeben. Das Kältebad wird entfernt und es wird noch 3 Stunden bei 20°C gerührt. Die Suspension wird über Celite filtriert. Der Filterkuchen wird mit mehreren kleinen Portionen Diethylether gewaschen. Das Filtrat wird eingeeengt und säulenchromatographisch gereinigt (25 g Kieselgel; 10% Ethylacetat in Hexan). Man erhält 146 mg (0.55 mmol; 77%) (2E,13Z)-Octadecadienal (138) als farblose Flüssigkeit.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 0.90 (t, 3H, J = 7.1 Hz, 18-H), 1.23-1.38 (m, 16H, 6-H bis 11-H, 16-H und 17-H), 1.46-1.55 (m, 2H, 5-H), 1.97-2.06 (m, 4H, 12-H und 15-H), 2.33 (tdd, 2H, J = 7.1 Hz / 6.6 Hz / 1.5 Hz, 4-H), 5.30-5.40 (m, 2H, 13-H

und 14-H), 6.11 (ddt, 1H,  $J = 15.7 \text{ Hz} / 8.2 \text{ Hz} / 1.5 \text{ Hz}$ , 2-H), 6.85 (dt, 1H,  $J = 15.7 \text{ Hz} / 6.6 \text{ Hz}$ , 3-H), 9.50 (d, 1H,  $J = 8.2 \text{ Hz}$ , 1-H)

**$^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  [ppm] = 14.01 (q, 18-C), 22.36 / 26.93 / 27.19 / 27.86 / 29.16 / 29.27 / 29.35 / 29.49 (2C) / 29.75 / 31.98 / 32.75 (t, 4-C bis 12-C und 15-C bis 17-C), 129.84 / 129.91 (d, 13-C und 14-C), 132.99 (d, 2-C), 159.05 (d, 3-C), 194.16 (d, 1-C)

**MS (70 eV):**  $m/z$  [%] = 264 (1;  $\text{M}^+$ ), 246 (1;  $\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$ ), 175 (1), 166 (2), 161 (2), 151 (3), 149 (3), 147 (3), 137 (4), 135 (5), 133 (3), 123 (6), 121 (8), 110 (7), 109 (13), 107 (9), 97 (15), 96 (22), 95 (57), 93 (17), 91 (9), 83 (60), 82 (38), 81 (70), 70 (70), 69 (61), 68 (37), 67 (77), 57 (51), 55 (100), 54 (38), 43 (39), 41 (91), 39 (29)

### 2-Octadecin-1-ol (151)

Es werden 2.41 g (17.2 mmol) 2-(2-Propin-1-yloxy)-tetrahydro-2H-pyran (ALDRICH) (**81**) in einem Gemisch aus 14 ml abs. THF und 10 ml Hexamethylphosphorsäuretriamid gelöst und unter Argon auf  $-30^\circ\text{C}$  gekühlt. Unter Rühren werden 11.3 ml einer 1.6-molaren Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan (entsprechend 18 mmol *n*-Butyllithium) rasch zugegeben. Es wird 10 Minuten bei  $0^\circ\text{C}$  gerührt. Anschließend werden 5.0 g (17.2 mmol) 1-Brompentadecan rasch zugegeben, das Kältebad entfernt und 1 Stunde bei  $20^\circ\text{C}$  gerührt. Zur Aufarbeitung werden 80 ml Hexan und 80 ml Wasser zugesetzt, die Phasen getrennt und die wäßrige Phase noch viermal mit jeweils 80 ml eines 1:1-Gemisches aus Hexan und Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit jeweils 50 ml gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Säulenchromatographische Fraktionierung (100 g Kieselgel; 10-20% Ethylacetat in Hexan) ergibt 4.76 g (13.6 mmol; 79%) 2-(2-Octadecin-1-yloxy)-tetrahydro-2H-pyran als farbloses Öl. Der THP-Ether wird in 250 ml wasserfreiem Methanol aufgenommen, mit 300 mg (1.6 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat versetzt und 30 min bei  $50^\circ\text{C}$  gerührt. Anschließend werden 2.0 g (23.8 mmol) Natriumhydrogencarbonat zugegeben und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wird in 100 ml Wasser und 100 ml Diethylether aufgenommen, die Phasen getrennt und die wäßrige Phase dreimal mit je 50 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch gereinigt (50 g Kieselgel; 15% Ethylacetat in Hexan). Man erhält 3.62 g (13.6 mmol; 100%) 2-Octadecin-1-ol (**151**) als farblose Kristalle, m.p.  $61^\circ\text{C}$ .

**$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  [ppm] = 0.88 (t, 3H,  $J = 7.0 \text{ Hz}$ , 18-H), 1.25-1.40 (m, 24H, 6-H bis 11-H, 16-H und 17-H), 1.50 (br quin, 2H,  $J = 7.1 \text{ Hz}$ , 5-H), 1.55 (br s, 1H, OH), 2.21 (tt, 2H,  $J = 7.1 \text{ Hz} / 2.0 \text{ Hz}$ , 4-H), 4.24 (br s, 2H, 1-H)

**$^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  [ppm] = 14.13 (q, 18-C), 18.75 / 22.71 / 28.63 / 28.90 / 29.17 / 29.38 / 29.54 / 29.65 / 29.68 (2C) / 29.71 (3C) / 31.95 (t, 4-C bis 17-C), 51.47 (t, 1-C), 78.25 / 86.71 (s, 2-C und 3-C)

(2E)-Octadecen-1-ol (152)

Es werden 400 mg (10.5 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 40 ml abs. Tetrahydrofuran unter Argon suspendiert. Die Suspension wird unter Rühren auf 0°C gekühlt. Dann werden vorsichtig 1.0 g (3.75 mmol) 2-Octadecin-1-ol (**151**), gelöst in 1 ml abs. THF, zugetropft. Nach Ende der Wasserstoffentwicklung wird das Kältebad entfernt und 1 Stunde bei 60°C gerührt. Nach Abkühlung auf 20°C wird durch vorsichtige Zugabe von 0.76 ml (760 mg; 42.2 mmol) Wasser hydrolysiert, anschließend werden 5.25 ml 2N Kaliumhydroxidlösung (10.5 mmol KOH) zugesetzt, der ausfallende, voluminöse Aluminat-Niederschlag abfiltriert und mit mehreren kleinen Portionen Diethylether gewaschen. Das Filtrat wird zweimal mit jeweils 30 ml gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt (50 g Kieselgel; 10-15% Ethylacetat in Hexan). Man erhält 968 mg (3.61 mmol; 96%) (2E)-Octadecen-1-ol (**152**) als farblose Flüssigkeit.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 0.88 (t, 3H, J = 6.9 Hz, 18-H), 1.23-1.43 (m, 27H, 5-H bis 17-H und OH), 2.04 (br q, 4H, J = 6.8 Hz, 4-H), 4.08 (dd, 2H, J = 5.6 Hz / 1.0 Hz, 1-H), 5.62 (tdd, 1H, J = 15.3 Hz / 5.6 Hz / 1.0 Hz, 3-H), 5.70 (tdd, 1H, J = 15.3 Hz / 5.6 Hz / 1.0 Hz, 2-H)

**<sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 14.13 (q, 18-C), 18.76, 22.72 / 28.65 / 28.91 / 29.18 / 29.23 / 29.39 / 29.53 / 29.64 / 29.72 (3C) / 31.96 / 32.25 (t, 4-C bis 17-C), 63.87 (t, 1-C), 128.84 / 133.61 (d, 2-C und 3-C)

**MS ( 70 eV ): m/z [%] = 250 (1; M<sup>+</sup>-H<sub>2</sub>O), 138 (1), 137 (1), 124 (1), 123 (1), 110 (3), 109 (3), 97 (5), 96 (10), 95 (7), 82 (14), 81 (15), 69 (16), 68 (22), 67 (27), 57 (33), 55 (57), 54 (25), 53 (12), 43 (100), 41 (88), 39 (15)**

(2E)-Octadecenal (133)

Es werden 1.0 g pulverisiertes Molekularsieb 4A in einer Lösung von 500 mg (1.86 mmol) (2E)-Octadecen-1-ol (**152**) in 20 ml abs. Dichlormethan unter Argon suspendiert. Die Suspension wird unter Rühren auf 0°C gekühlt. In kleinen Portionen werden insgesamt 1.30 g (3.46 mmol) Pyridiniumdichromat zugegeben. Das Kältebad wird entfernt und es wird noch 3 Stunden bei 20°C gerührt. Die Suspension wird über Celite filtriert. Der Filterkuchen wird mit mehreren kleinen Portionen Diethylether gewaschen. Das Filtrat wird eingeeengt und säulenchromatographisch gereinigt (25 g Kieselgel; 10% Ethylacetat in Hexan). Man erhält 400 mg (1.5 mmol; 81%) (2E)-Octadecenal (**133**) als farblose Kristalle, m.p. 46°C.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 0.88 (t, 3H, J = 6.9 Hz, 18-H), 1.23-1.38 (m, 24H, 6-H bis 17-H), 1.50 (br quin, 2H, J = 7.1 Hz, 5-H), 2.33 (qd, 2H, J = 7.1 Hz / 1.5 Hz, 4-H), 6.12 (ddt, 1H, J = 15.8 Hz / 7.6 Hz / 1.5 Hz, 2-H), 6.85 (dt, 1H, J = 15.8 Hz / 6.6 Hz, 3-H), 9.50 (d, 1H, J = 7.7 Hz, 1-H)

**<sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 14.13 (q, 18-C), 22.71 / 27.87 / 29.04 / 29.17 / 29.38 (2C) / 29.53 / 29.64 / 29.68 (2C) / 29.71 (2C) / 31.95 / 32.76 (t, 4-C bis 17-C), 132.99 (d, 2-C), 159.09 (d, 3-C), 194.19 (d, 1-C)

**MS ( 70 eV ): m/z [%] =** 266 (1; M<sup>+</sup>), 248 (1; M<sup>+</sup>-H<sub>2</sub>O), 166 (2), 163 (2), 152 (2), 149 (3), 135 (5), 123 (4), 121 (8), 111 (11), 109 (9), 98 (15), 97 (23), 96 (18), 95 (16), 84 (20), 83 (53), 82 (26), 81 (24), 79 (12), 70 (72), 69 (34), 67 (27), 57 (72), 56 (19), 55 (84), 43 (92), 41 (100), 39 (20)

2-(6-Bromhex-1-yloxy)-tetrahydro-2H-pyran (156)

60 mg (0.33 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat und 3.0 g (16.6 mmol) 6-Bromhexan-1-ol (**155**) (ALDRICH) werden in 20 ml abs. Dichlormethan unter Rühren auf -10°C gekühlt. Dann werden langsam 1.39 g (1.5 ml; 16.6 mmol) 3,4-Dihydro-2H-pyran so zugetropft, daß die Innentemperatur 0°C nicht übersteigt. Nach Reaktionsende werden 60 ml Hexan sowie 60 ml gesättigte Natriumhydrogencarbonatlösung zugesetzt. Die wäßrige Phase wird abgetrennt und noch dreimal mit jeweils 60 ml eines 5:1-Gemisches aus Hexan und Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt (50 g Kieselgel; 10% Ethylacetat in Hexan). Man erhält 4.20 g (15.8 mmol; 97%) 2-(6-Bromhex-1-yloxy)-tetrahydro-2H-pyran (**156**) als farbloses Öl.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 1.35-1.91 (m, 14H, 2'-H bis 5'-H und 3-H bis 5-H), 3.39 (dt, 1H, J = 9.4 Hz / 6.3Hz, 1'-H<sub>a</sub>), 3.41 (t, 2H, J = 6.9 Hz, H-6'), 3.47-3.54 (m, 1H, 6-H<sub>a</sub>), 3.74 (dt, 1H, J = 9.4 Hz / 6.8 Hz, 1'-H<sub>b</sub>), 3.83-3.90 (m, 1H, 6-H<sub>b</sub>), 4.57 (dd, 1H, J = 4.4 Hz / 2.5 Hz, 2-H)

**<sup>13</sup>C-NMR (101MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 19.71 / 25.49 / 28.02 / 29.57 / 30.71 / 30.78 / 32.76 / 33.86 (t, 2'-C bis 6'-C, 9'-C und 3-C bis 5-C), 62.38 (t, 6-C), 67.41 (t, 1'-C), 98.91 (d, 2-C)

2-(Tetradec-7-in-1-yloxy)-tetrahydro-2H-pyran (157)

Es werden 2.58 g (3.46 ml; 23.5 mmol) 1-Octin (FLUKA) in einem Gemisch aus 25 ml abs. THF und 25 ml Hexamethylphosphorsäuretriamid gelöst und unter Argon auf -30°C gekühlt. Unter Rühren werden 13.7 ml einer 1.6-molaren Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan (entsprechend 21.9 mmol *n*-Butyllithium; 2.4) rasch zugegeben. Es wird 15 Minuten bei 0°C gerührt. Anschließend werden 4.10 g (15.6 mmol) 2-(6-Bromhex-1-yloxy)-tetrahydro-2H-pyran (**156**) rasch zugegeben, das Kältebad entfernt und 1 Stunde bei 20°C gerührt. Zur Aufarbeitung werden 25 ml Hexan und 50 ml Wasser zugesetzt, die Phasen getrennt und die wäßrige Phase dreimal mit jeweils 30 ml eines 9:1-Gemisches aus Hexan und Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 20 ml gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt.

Säulenchromatographische Fraktionierung (100 g SiO<sub>2</sub>; 12% Ethylacetat in Hexan) ergibt 3.52 g (12.0 mmol; 77%) 2-(Tetradec-7-in-1-yloxy)-tetrahydro-2H-pyran (**157**) als farbloses Öl.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 0.89 (t, 3H, J = 6.9 Hz, 14'-H), 1.20-1.90 (m, 22H, 2'-H bis 5'-H, 10'-H bis 13'-H und 3-H bis 5-H), 2.10-2.22 (m, 4H, 6-H und 9-H), 3.38 (dt, 1H, J = 9.7 Hz / 6.6Hz, 1'-H<sub>a</sub>), 3.46-3.54 (m, 1H, 6-H<sub>a</sub>), 3.73 (dt, 1H, J = 9.7 Hz / 6.6 Hz, 1'-H<sub>b</sub>), 3.83-3.90 (m, 1H, 6-H<sub>b</sub>), 4.57 (dd, 1H, J = 4.0 Hz / 2.5 Hz, 2-H)

**<sup>13</sup>C-NMR (101MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  [ppm] = 14.06 (q, 14'-C), 18.74 / 18.79 / 19.71 / 22.59 / 25.54 / 25.85 / 28.57 / 28.72 / 29.14 / 29.16 / 29.71 / 30.81 / 31.40 (t, 2'-C bis 6'-C, 9'-C bis 13'-C und 3-C bis 5-C), 62.33 (t, 6-C), 67.60 (t, 1'-C), 80.12 / 80.33 (s, 7'-C und 8'-C), 98.86 (d, 2-C)

### Tetradec-7-in-1-ol (158)

3.50 g (11.9 mmol) 2-(Tetradec-7-in-1-yloxy)-tetrahydro-2H-pyran (157) und 300 mg (1.6 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat werden in 200 ml Methanol gelöst und bei 50°C eine halbe Stunde gerührt. Anschließend werden 2.0 g (23.8 mmol) Natriumhydrogencarbonat zugesetzt, weitere 15 Minuten gerührt und bei 13 mbar bis zur Trockene eingeeengt. Der Rückstand wird in einem Gemisch aus 30 ml Wasser und 60 ml Diethylether aufgenommen. Die wäßrige Phase wird viermal mit je 30 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten Etherphasen werden mit 20 ml gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Nach säulenchromatographischer Fraktionierung (50 g Kieselgel; 20% Ethylacetat in Hexan) erhält man 2.16 g (10.3 mmol; 86%) Tetradec-7-in-1-ol (158) als farblose Flüssigkeit.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  [ppm] = 0.89 (t, 3H, J = 6.9 Hz, 14-H), 1.20-1.53 (m, 14H, 3-H bis 5-H und 10-H bis 13-H), 1.57 (quin, 2H, J = 6.6 Hz, 2-H), 1.76 (br s, 1H, OH), 2.11-2.18 (m, 4H, 6-H und 9-H), 3.63 (t, 2H, J = 6.6 Hz, 1-H)

**<sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  [ppm] = 14.06 (q, 14-C), 18.72 / 18.79 / 22.61 / 25.34 / 28.57 / 28.64 / 29.12 / 29.17 / 31.41 / 32.70 (t, 2-C bis 6-C und 9-C bis 13-C), 62.88 (t, 1-C), 80.06 / 80.41 (s, 7-C und 8-C)

### (7Z)-Tetradecen-1-ol (159)

Zu einer Lösung von 1.80 g (8.56 mmol) Tetradec-7-in-1-ol (158) in 10 ml Hexan werden 300 mg Lindlar-Katalysator und 0.5 ml (545 mg; 4.2 mmol) frisch destilliertes Chinolin gegeben. Das Gemisch wird 3 Stunden bei 30 bar und 20°C hydriert. Anschließend wird der Katalysator abfiltriert, mit mehreren kleinen Portionen Diethylether gewaschen und das Filtrat eingeeengt. Das chinolinhaltige Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt (50 g SiO<sub>2</sub>; 15% Ethylacetat in Hexan). Man erhält 1.80 g (8.48 mmol; 99%) (7Z)-Tetradecen-1-ol (159) als farblose Flüssigkeit.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  [ppm] = 0.88 (t, 3H, J = 6.9 Hz, 14-H), 1.20-1.42 (m, 15H, 3-H/4-H/5-H/10-H/11-H/12-H/13-H und OH), 1.57 (quin, 2H, J = 6.6 Hz, 2-H), 1.93-2.08 (m, 4H, 6-H und 9-H), 3.64 (t, 2H, J = 6.6 Hz, 1-H), 5.30-5.40 (m, 2H, 7-H und 8-H)

**<sup>13</sup>C-NMR (101MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  [ppm] = 14.10 (q, 14-C), 22.68 / 25.68 / 27.16 / 27.26 / 29.01 / 29.10 / 29.74 / 29.76 / 31.81 / 32.81 (t, 2-C bis 6-C und 9-C bis 13-C), 63.02 (t, 1-C), 129.71 / 130.08 (d, 7-C und 8-C)

**MS (70 eV):** m/z [%] = 212 (0.2; M<sup>+</sup>), 194 (4; M<sup>+</sup>-H<sub>2</sub>O), 166 (3), 152 (1), 151 (1), 138 (5), 137 (4), 110 (18), 109 (25), 97 (15), 96 (57), 95 (62), 83 (32), 82 (90), 81 (89), 80

(7), 79 (15), 77 (5), 69 (53), 68 (59), 67 (100), 66 (9), 57 (20), 56 (17), 55 (78), 54 (43), 43 (42), 41 (90), 39 (22)

### (7Z)-Tetradecensäure (160)

Es werden in einem 50 ml Becherglas 7.0 g (70 mmol) Chrom(III)oxid in 10 ml dest. Wasser gelöst. Unter Rühren wird die Lösung auf 0°C gekühlt. Dann werden 6.1 ml (11.2 g; 110 mmol) 18N Schwefelsäure langsam zugetropft, wobei ein Niederschlag ausfällt, der sich bei weiterer Zugabe von 20 ml dest. Wasser und Entfernen des Eisbades wieder auflöst.

Ein paar Tropfen dieser Lösung werden zu einer auf 0°C gekühlten, gut gerührten Lösung von 1.80 g (8.48 mmol) (7Z)-Tetradecen-1-ol (**159**) in 50 ml Aceton zugegeben. Dabei bildet sich ein voluminöser, schwarz-grüner Niederschlag. Nun wird in kurzen Abständen weiteres JONES-Reagenz zugetropft, bis nach Absetzen des Niederschlages eine sichtbare Gelbfärbung des Überstandes bestehen bleibt. Daraufhin wird von dem Niederschlag abfiltriert, der Filtrückstand mit mehreren kleinen Portionen Acetons gewaschen und das Filtrat eingeeengt. Der Rückstand wird in 50 ml 1N Natronlauge aufgenommen und die wäßrige Phase zweimal mit jeweils 20 ml Diethylether extrahiert<sup>[161]</sup>. Anschließend wird die wäßrige Phase vorsichtig mit 2N Salzsäure schwach angesäuert und viermal mit jeweils 50 ml einer 25%igen Lösung von Hexan in Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte werden mit 50 ml gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch gereinigt (50 g Kieselgel; 33% Ethylacetat in Hexan). Man erhält 1.70 g (7.52 mmol; 89%) (7Z)-Tetradecensäure (**160**) als farbloses Öl.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  [ppm] = 0.88 (t, 3H, J = 6.9 Hz, 14-H), 1.24-1.40 (m, 12H, 4-H/5-H und 10-H bis 13-H), 1.59-1.70 (m, 2H, 3-H), 1.95-2.08 (m, 4H, 6-H und 9-H), 2.35 (t, 2H, J = 6.9 Hz, 2-H), 5.30-5.40 (m, 2H, 7-H und 8-H), > 10 (br s, 1H, OH)

**<sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  [ppm] = 14.10 (q, 14-C), 22.67 / 24.61 / 26.99 / 27.27 / 28.73 / 29.01 / 29.37 / 29.74 / 31.80 / 34.09 (t, 2-C bis 6-C und 9-C bis 13-C), 129.41 / 130.29 (d, 7-C und 8-C), 180.33 (s, 1-C)

**MS (70 eV):** m/z [%] = 226 (2; M<sup>+</sup>), 208 (9; M<sup>+</sup>-H<sub>2</sub>O), 190 (3), 179 (2), 166 (7), 165 (4), 164 (6), 151 (5), 139 (3), 138 (6), 137 (8), 124 (11), 123 (11), 111 (13), 110 (16), 109 (11), 98 (22), 97 (30), 96 (28), 95 (24), 84 (27), 83 (37), 82 (20), 81 (25), 79 (14), 73 (15), 70 (20), 69 (55), 68 (21), 67 (41), 60 (16), 57 (15), 56 (26), 55 (100), 54 (30), 43 (48), 41 (82), 39 (27)

### (7Z)-[(1R)-Methylpropyl]-tetradec-7-enoat (153 A)

Zu einer Lösung von 700 mg (3.1 mmol) (7Z)-Tetradecensäure (**160**) und 0.6  $\mu$ l DMF in 0.8 ml abs. Dichlormethan unter Argon werden 0.3 ml (450 mg; 3.55 mmol) Oxalylchlorid gegeben. Es wird 2 Stunden bei 20°C gerührt, anschließend wird im Vakuum eingeengt. Der Rückstand wird rasch in 2 ml abs. Dichlormethan aufgenommen und zu einer gut gerührten, auf 0°C gekühlten Lösung von 0.28 ml

(0.23 g; 3.1 mmol) (2*R*)-Butanol (ALDRICH) in 0.8 ml abs. Pyridin unter Argon getropft. Das Kältebad wird entfernt und es wird weitere 20 min bei 20°C gerührt. Darauf wird mit 20 ml einer 33%igen Lösung von Ethylacetat in Hexan verdünnt und mit 15 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung hydrolysiert. Die Phasen werden getrennt und die wäßrige Phase dreimal mit jeweils 20 ml des 3:1 Gemisches von Hexan:Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch fraktioniert (25 g Kieselgel; 10% Ethylacetat in Hexan). Man erhält 800 mg (2.83 mmol; 92%) (7*Z*)-[(1*R*)-Methylpropyl]-tetradec-7-enoat (**153 A**) als farblose Flüssigkeit;  $[\alpha]_D = -9.60$  ( $c = 3.5$  in  $\text{CHCl}_3$ ).

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  [ppm] = 0.88 (t, 3H,  $J = 7.2$  Hz), 0.89 (t, 3H,  $J = 7.2$  Hz,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 1.20 (d, 3H,  $J = 6.3$  Hz,  $\text{OCHCH}_3$ ), 1.24-1.40 (m, 12H) und 1.48-1.66 (m, 4H) (3-H bis 5-H, 10-H bis 13-H und  $\text{OCHCH}_2$ ), 1.95-2.07 (m, 4H, 6-H und 9-H), 2.28 (t, 2H,  $J = 7.6$  Hz, 2-H), 4.84 (sext., 1H,  $J = 6.3$  Hz, O-CH), 5.33-5.40 (m, 2H, 7-H und 8-H)

**<sup>13</sup>C-NMR (101MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  [ppm] = 8.68 / 13.08 / 18.49 (q, 14-C /  $\text{OCHCH}_3$  und  $\text{OCHCH}_2\text{CH}_3$ ), 21.63 / 24.00 / 26.00 / 26.21 / 27.77 / 27.81 / 27.97 / 28.37 / 28.70 / 30.76 / 33.69 (t, 2-C bis 6-C, 9-C bis 13-C und  $\text{OCHCH}_2\text{CH}_3$ ), 70.88 (d, OCH), 128.41 / 129.18 (d, 7-C und 8-C), 172.51 (s, 1-C)

**MS ( 70 eV ):  $m/z$  [%] =** 282 (7;  $M^+$ ), 226 (14), 210 (11), 209 (77), 208 (37), 207 (8), 191 (7), 190 (6), 189 (5), 166 (16), 165 (10), 161 (14), 137 (12), 124 (17), 123 (17), 111 (21), 110 (18), 109 (24), 98 (33), 97 (39), 96 (26), 95 (35), 84 (32), 83 (51), 81 (36), 79 (15), 73 (12), 70 (22), 69 (66), 68 (21), 67 (42), 60 (6), 57 (58), 56 (39), 55 (100), 54 (29), 43 (41), 41 (99), 39 (24)

#### (7*Z*)-[(1*S*)-Methylpropyl]-tetradec-7-enoat (153 B)

Die Darstellung erfolgt gemäß der Darstellung von (**153 A**) aus (**160**) unter Verwendung von (2*S*)-Butanol anstelle von (2*R*)-Butanol (ebenfalls kommerziell erhältlich bei ALDRICH). Aus 700 mg (3.1 mmol) (7*Z*)-Tetradecensäure (**160**) erhält man ebenfalls 800 mg (2.83 mmol; 92%) (7*Z*)-[(1*S*)-Methylpropyl]-tetradec-7-enoat (**153 B**) als farblose Flüssigkeit;  $[\alpha]_D = +9.30$  ( $c = 3.9$  in  $\text{CHCl}_3$ ). Die spektroskopischen Daten sind identisch mit denen der Verbindung (**153 A**).

#### (7*E*)-Tetradecen-1-ol (161)

Es werden 300 mg (1.43 mmol) Tetradec-7-in-1-ol (**158**) in 20 ml abs. Diethylenglycoldimethylether gelöst, 900 mg (23.72 mmol) Lithiumaluminiumhydrid zugesetzt und 5 Stunden auf 200°C erhitzt<sup>[127]</sup>. Anschließend wird auf 20°C abkühlen gelassen, mit 50 ml Hexan verdünnt und vorsichtig mit Eiswasser und anschließend mit 20 ml verdünnter Salzsäure hydrolysiert. Die Phasen werden getrennt und die wäßrige Phase wird noch fünfmal mit jeweils 20 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit jeweils 30 ml gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt (25 g Kieselgel; 15% Ethyl-

acetat in Hexan). Man erhält 300 mg (1.41 mmol; 99%) (*7E*)-Tetradecen-1-ol (**161**) als farblose Flüssigkeit.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  [ppm] = 0.88 (t, 3H, J = 6.9 Hz, 14-H), 1.20-1.43 (m, 15H, 3-H bis 5-H, 10-H bis 13-H und OH), 1.57 (quin, 2H, J = 6.6 Hz, 2-H), 1.90-2.20 (m, 4H, 6-H und 9-H), 3.63 (t, 2H, J = 6.6 Hz, 1-H), 5.35-5.44 (m, 2H, 7-H und 8-H)

**<sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  [ppm] = 14.10 (q, 14-C), 22.68 / 25.63 / 28.86 / 28.93 / 29.59 / 29.63 / 31.78 / 32.52 / 32.63 / 32.79 (t, 2-C bis 6-C, 9-C bis 13-C), 63.06 (t, 1-C), 130.17 / 130.56 (d, 7-C und 8-C)

### (7E)-Tetradecensäure (162)

Die Darstellung erfolgt analog der Darstellung von (**160**) aus (**159**). Es werden 300 mg (1.42 mmol) (*7E*)-Tetradecen-1-ol (**161**) eingesetzt. Man erhält 220 mg (0.97 mmol; 69%) (*7E*)-Tetradecensäure (**162**) als farbloses Öl.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  [ppm] = 0.88 (t, 3H, J = 6.9 Hz, 14-H), 1.24-1.40 (m, 12H, 4-H/5-H und 10-H bis 13-H), 1.59-1.70 (m, 2H, 3-H), 1.92-2.02 (m, 4H, 6-H und 9-H), 2.35 (t, 2H, J = 6.9 Hz, 2-H), 5.33-5.45 (m, 2H, 7-H und 8-H), > 10 (br s, 1H, OH)

**<sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  [ppm] = 14.10 (q, 14-C), 22.65 / 24.56 / 28.53 / 28.85 / 29.21 / 29.60 / 31.75 / 32.33 / 32.59 / 33.86 (t, 2-C bis 6-C und 9-C bis 13-C), 129.88 / 130.77 (d, 7-C und 8-C), 179.22 (s, 1-C)

### (7E)-[(1R)-Methylpropyl]-tetradec-7-enoat (154 A)

Die Darstellung erfolgt analog zur Darstellung von (*7Z*)-[(1R)-Methylpropyl]-tetradec-7-enoat (**153 A**) unter Verwendung von (*7E*)-Tetradecensäure (**162**) anstelle von (*7Z*)-Tetradecensäure (**160**). Ausgehend von 110 mg (0.49 mmol) (*7E*)-Tetradecensäure (**162**) erhält man 125 mg (0.46 mmol; 94%) (*7E*)-[(1R)-Methylpropyl]-tetradec-7-enoat (**154 A**) als farblose Flüssigkeit;  $[\alpha]_D = -9.75$  ( $c = 5.4$  in CHCl<sub>3</sub>).

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  [ppm] = 0.875 (t, 3H, J = 7.2 Hz), 0.89 (t, 3H, J = 7.2 Hz, 1.19 (d, 3H, J = 6.3 Hz, OCHCH<sub>3</sub>); 1.22-1.41 (m, 12H) und 1.48-1.66 (m, 4H) (3-H/ 4-H/5-H/10-H/11-H/12-H/13-H / OCHCH<sub>2</sub>); 1.95-2.07 (m, 4H, 6-H + 9-H); 2.30 (t, 2H, J = 7.6 Hz, O=CCH<sub>2</sub>); 4.85 (sext, 1H, J = 6.3 Hz, O-CH); 5.33-5.40 (m, 2H, 7-H + 8-H)

**<sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  [ppm] = 9.70 / 14.10 / 19.51 (q, 14-C / OCHCH<sub>3</sub> und OCHCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 22.65 / 25.00 / 28.64 / 28.86 / 29.16 / 29.27 / 29.62 / 31.77 / 32.39 / 32.61 / 34.73 (t, 2-C bis 6-C, 9-C bis 13-C und OCHCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 71.90 (d, OCH), 129.98 / 130.68 (d, 7-C und 8-C), 173.56 (s, 1-C)

**MS (70 eV):** m/z [%] = 282 (7; M<sup>+</sup>), 226 (10), 210 (7), 209 (62), 208 (27), 207 (6), 191 (3), 190 (5), 189 (4), 166 (13), 165 (6), 161 (9), 137 (9), 124 (12), 123 (13), 111 (15), 110 (14), 109 (16), 98 (25), 97 (29), 96 (19), 95 (26), 84 (26), 83 (38), 81 (28),

79 (13), 73 (8), 70 (19), 69 (54), 68 (17), 67 (36), 60 (4), 57 (49), 56 (39), 55 (84), 54 (25), 43 (35), 41 (100), 39 (31)

(7E)-[(1S)-Methylpropyl]-tetradec-7-enoat (154 B)

Die Darstellung erfolgt gemäß der Darstellung von **(154 A)** aus **(162)** unter Verwendung von (2S)-Butanol anstelle von (2R)-Butanol (ebenfalls kommerziell erhältlich bei ALDRICH). Aus 110 mg (0.44 mmol) (7E)-Tetradecensäure **(162)** erhält man 120 mg (0.44 mmol; 90%) (7E)-[(1S)-Methylpropyl]-tetradec-7-enoat **(154 B)** als farblose Flüssigkeit;  $[\alpha]_D = +9.50$  ( $c = 7.3$  in  $\text{CHCl}_3$ ). Die spektroskopischen Daten sind identisch mit denen der Verbindung **(154 A)**.

( (7Z)-n-Butyltetradec-7-enoat (163): Wie **(153 A)** aus (7Z)-Tetradecensäure **(160)** und n-Butanol. **MS ( 70 eV )**:  $m/z$  [%] = 282 (3;  $\text{M}^+$ ), 267 (0.2;  $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ ), 253 (0.3), 227 (3), 226 (0.5), 210 (3), 209 (21), 208 (17), 207 (2), 191 (3), 190 (4), 189 (6), 166 (23), 165 (9), 161 (2), 137 (13), 124 (21), 123 (20), 111 (20), 110 (22), 109 (22), 98 (39), 97 (40), 96 (36), 95 (34), 84 (41), 83 (45), 81 (32), 79 (17), 73 (15), 70 (16), 69 (57), 68 (17), 67 (42), 60 (8), 57 (49), 56 (49), 55 (99), 54 (27), 43 (48), 41 (100), 39 (18)

(7Z)-(2-Methylpropyl)-tetradec-7-enoat (164): Wie **(153 A)** aus (7Z)-Tetradecensäure **(160)** und Isobutanol. **MS ( 70 eV )**:  $m/z$  [%] = 282 (1;  $\text{M}^+$ ), 267 (0.3;  $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ ), 227 (3), 226 (0.9), 210 (3), 209 (18), 208 (10), 207 (2), 191 (3), 190 (3), 189 (5), 166 (8), 165 (6), 164 (6), 152 (3), 151 (5), 137 (7), 124 (10), 123 (12), 111 (13), 110 (11), 109 (14), 98 (21), 97 (26), 96 (18), 95 (21), 84 (22), 83 (32), 81 (24), 79 (13), 73 (8), 70 (12), 69 (45), 68 (13), 67 (33), 60 (5), 57 (100), 56 (28), 55 (75), 54 (20), 43 (50), 41 (78), 39 (15) )

11-(Tetrahydropyran-2-yloxy)-undec-2-in-1-ol (177)

Es werden 1.84 g (32.7 mmol) frisch destilliertes Propinol (MERCK) in einem Gemisch aus 30 ml abs. THF und 30 ml Hexamethylphosphorsäuretriamid gelöst und unter Argon auf  $-80^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Unter Rühren werden 40.9 ml einer 1.6-molaren Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan (entsprechend 65.5 mmol *n*-Butyllithium; 2.4 Äq) rasch zugegeben. Es wird 45 min bei  $-30^{\circ}\text{C}$  gerührt. Anschließend werden 8.0 g (27.3 mmol) 2-(8-Bromooct-1-yloxy)-tetrahydro-2*H*-pyran (**140**) rasch zugegeben, das Kältebad entfernt und 3 Stunden bei  $20^{\circ}\text{C}$  gerührt. Zur Aufarbeitung werden 100 ml eines 1:1-Gemisches aus Hexan und Ethylacetat und 100 ml Wasser zugesetzt, die Phasen getrennt und die wäßrige Phase noch dreimal mit jeweils 100 ml eines 1:1-Gemisches aus Hexan und Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden dreimal mit jeweils 50 ml gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Säulenchromatographische Fraktionierung (150 g Kieselgel; 10% bis 50% Ethylacetat in Hexan) ergibt 4.88 g (18.2 mmol; 67%) 11-(Tetrahydropyran-2-yloxy)-undec-2-in-1-ol (**177**) als farbloses Öl.

**$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  [ppm] = 1.26-1.90 (m, 19H, 3'-H bis 5'-H, 5-H bis 10-H und OH), 2.21 (tdd, 2H,  $J = 7.1 \text{ Hz} / 2.5 \text{ Hz} / 2.0 \text{ Hz}$ , 4-H), 3.38 (dt, 1H,  $J = 9.7 \text{ Hz} / 7.1 \text{ Hz}$ , 11- $\text{H}_a$ ), 3.47-3.54 (m, 1H, 6'- $\text{H}_a$ ), 3.73 (dt, 1H,  $J = 9.7 \text{ Hz} / 7.1 \text{ Hz}$ , 11- $\text{H}_b$ ), 3.84-3.91 (m, 1H, 6'- $\text{H}_b$ ), 4.22-4.26 (m, 2H, 1-H), 4.58 (dd, 1H,  $J = 4.0 \text{ Hz} / 2.5 \text{ Hz}$ , 2'-H)

**$^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  [ppm] = 18.72 / 19.69 / 25.52 / 26.16 / 28.55 / 28.75 / 29.00 / 29.29 / 29.69 / 30.79 (t, 3'-C bis 5'-C und 4-C bis 10-C), 51.34 (t, 1-C), 62.37 / 67.68 (t, 11-C und 6'-C), 78.43 / 86.45 (s, 2-C und 3-C), 98.86 (d, 2'-C)

**MS (70 eV):**  $m/z$  [%] = 267 (0.3;  $\text{M}^+-1$ ), 237 (0.6), 183 (0.5), 149 (1), 135 (1), 121 (3), 119 (1), 107 (7), 101 (46), 95 (10), 93 (13), 91 (7), 85 (100), 83 (13), 81 (16), 79 (15), 69 (12), 67 (29), 57 (21), 56 (22), 55 (44), 43 (18), 41 (33)

11-(Tetrahydropyran-2-yloxy)-undec-2-inal (178)

Es werden 2.5 g pulverisiertes Molekularsieb 4A in einer Lösung von 3.50 g (13.0 mmol) 11-(Tetrahydropyran-2-yloxy)-undec-2-in-1-ol (**177**) in 50 ml abs. Dichlormethan unter Argon suspendiert. Die Suspension wird unter Rühren auf  $0^{\circ}\text{C}$  gekühlt. In kleinen Portionen werden insgesamt 9.80 g (26.0 mmol; 2 Äq) Pyridiniumdichromat zugesetzt. Das Kältebad wird entfernt und es wird noch 12 Stunden bei  $20^{\circ}\text{C}$  gerührt. Die Suspension wird über Celite filtriert. Der Filterkuchen wird mit mehreren kleinen Portionen Diethylether gewaschen. Das Filtrat wird eingeeengt und säulenchromatographisch gereinigt (50 g Kieselgel; 20% Ethylacetat in Hexan). Man erhält 2.17 g (8.1 mmol; 63%) 11-(Tetrahydropyran-2-yloxy)-undec-2-inal (**178**) als farblose Flüssigkeit.

**$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  [ppm] = 1.25-1.87 (m, 18H, 5-H bis 10-H und 3'-H bis 5'-H), 2.41 (t, 2H,  $J = 7.1 \text{ Hz}$ , 4-H), 3.35 (dt, 1H,  $J = 9.7 \text{ Hz} / 7.1 \text{ Hz}$ , 11- $\text{H}_a$ ), 3.46-3.53 (m, 1H, 6'- $\text{H}_a$ ), 3.73 (dt, 1H,  $J = 9.7 \text{ Hz} / 7.1 \text{ Hz}$ , 11- $\text{H}_b$ ), 3.83-3.90 (m, 1H, 6'- $\text{H}_b$ ), 4.57 (dd, 1H,  $J = 4.6 \text{ Hz} / 2.5 \text{ Hz}$ , 2'-H), 9.17 (s, 1H, 1-H)

**<sup>13</sup>C-NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  [ppm] = 19.13 / 19.75 / 25.53 / 26.18 / 27.54 / 28.78 / 28.94 / 29.25 / 29.72 / 30.81 (t, 3'-C bis 5'-C und 4-C bis 10-C), 62.41 / 67.62 (t, 11-C und 6'-C), 81.74 (s, 2-C), 98.91 (d, 2'-C), 99.31 (s, 3-C), 177.22 (s, 1-C)

**MS ( 70 eV ): m/z [%] = 265 (0.1; M<sup>+</sup>-1), 137 (2), 135 (1), 124 (4), 119 (3), 109 (5), 105 (5), 101 (35), 95 (10), 93 (6), 91 (6), 86 (5), 85 (100), 84 (11), 81 (16), 79 (13), 77 (4), 67 (25), 57 (21), 56 (26), 55 (45), 53 (10), 43 (22), 41 (46), 39 (11)**

**2-[(11Z)-Tetradec-11-en-9-in-1-yloxy]-tetrahydro-2H-pyran (179)**

5.0 g (12.96 mmol; 1.6 Äq) *n*-Propyltriphenylphosphoniumbromid (ALDRICH) werden in 600 ml abs. Tetrahydrofuran unter Argon gelöst und unter Rühren auf -20°C gekühlt. Dann werden 12.1 ml einer 1molaren Lösung von Natriumbis(trimethylsilyl)amid in Tetrahydrofuran (ALDRICH; entsprechend 2.54 mmol Natriumbis(trimethylsilyl)amid; 1.5 Äq) zugegeben und das Ylid weitere 15 Minuten bei -20°C gerührt. Anschließend werden rasch 2.17 g (8.1 mmol) 11-(Tetrahydropyran-2-yloxy)-undec-2-inal (**178**) zugegeben, wobei sich die tiefrote Lösung schlagartig entfärbt. Das Kältebad wird entfernt und noch eine Stunde bei 20°C gerührt. Anschließend werden 100 ml Wasser und 300 ml Hexan zugesetzt. Die Phasen werden getrennt und die wäßrige Phase wird dreimal mit je 100 ml einer 10%igen Lösung von Ethylacetat in Hexan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit je 50 ml gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt. Der Rückstand wird in 50 ml Hexan aufgenommen und auf 4°C gekühlt. Das ausgefallene Triphenylphosphinoxid wird abfiltriert und mit mehreren kleinen Portionen Hexans gewaschen. Das Filtrat wird erneut eingeengt und säulenchromatographisch (50g Kieselgel; 10% Ethylacetat in Hexan) gereinigt. Man erhält 1.95 g (6.67 mmol; 82%) 2-[(11Z)-Tetradec-11-en-9-in-1-yloxy]-tetrahydro-2H-pyran (**179**) als farbloses Öl.

**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  [ppm] = 1.01 (t, 3H, J = 7.6 Hz, 14'-H), 1.27-1.87 (m, 18H, 2'-H bis 7'-H und 3-H bis 5-H), 2.26-2.35 (m, 4H, 8'-H und 13'-H), 3.38 (dt, 1H, J = 9.8 Hz / 6.9 Hz, 1'-H<sub>a</sub>), 3.47-3.53 (m, 1H, 6-H<sub>a</sub>), 3.73 (dt, 1H, J = 9.8 Hz / 6.9 Hz, 1'-H<sub>b</sub>), 3.83-3.90 (m, 1H, 6-H<sub>b</sub>), 4.57 (dd, 1H, J = 4.1 Hz / 3.1 Hz, 2-H), 5.40 (dt, 1H, J = 10.4 Hz / 1.5 Hz, 11'-H), 5.79 (dt, 1H, J = 10.4 Hz / 7.2 Hz, 12'-H)

**<sup>13</sup>C-NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  [ppm] = 13.46 (q, 14'-C), 19.53 / 19.72 / 23.43 / 25.54 / 26.22 / 28.83 / 28.88 / 29.10 / 29.39 / 29.77 / 30.82 (t, 3-C bis 5-C und 2'-C bis 8'-C und 13'-C), 62.35 / 67.67 (t, 6-C und 1'-C), 77.25 / 94.50 (s, 9'-C und 10'-C), 98.87 (d, 2-C), 108.76 / 144.05 (d, 11'-C und 12'-C)

**MS ( 70 eV ): m/z [%] = 292 (1; M<sup>+</sup>), 277 (0.2), 263 (1), 248 (1), 219 (1), 208 (2), 178 (1), 149 (2), 147 (3), 145 (3), 135 (5), 133 (6), 121 (6), 119 (11), 107 (12), 105 (17), 101 (15), 95 (21), 94 (41), 93 (29), 91 (34), 86 (12), 85 (100), 84 (23), 79 (39), 77 (21), 67 (34), 57 (18), 56 (14), 55 (44), 43 (21), 41 (36)**

**2-[(9Z,11Z)-Tetradecadien-1-yloxy]-tetrahydro-2H-pyran (180)**

Eine Lösung von 6.06 ml (4.92 g; 60.0 mmol) Cyclohexen in 21.0 ml Hexan unter Argon wird unter Rühren auf 0°C gekühlt. Dann werden 2.85 ml (2.28 g; 30.0 mmol)

Boran-Dimethylsulfid-Komplex (ALDRICH) zugegeben und 10 Minuten bei 0°C gerührt, wobei ein weißer Niederschlag ausfällt. Von dieser 1 molaren Suspension werden 7.2 ml entnommen (entsprechend 7.2 mmol Dicyclohexylboran) und zu einer ebenfalls auf 0°C gekühlten Lösung von 1.95 g (6.67 mmol) 2-[(11Z)-Tetradec-11-en-9-in-1-yloxy)-tetrahydro-2H-pyran (**179**) in 40 ml Hexan unter Argon gegeben. Das Gemisch wird 2 Stunden bei 0°C gerührt. Anschließend wird mit 54 ml abs. THF verdünnt und nach Zugabe von 2.0 ml ( 2.08 g; 34.6 mmol ) Eisessig unter Rühren 3 Stunden auf 50°C erwärmt. Danach wird auf 20°C abkühlen gelassen, mit 13.3 ml 5 molarer Natronlauge (66.7 mmol NaOH) alkalisch gemacht, 2.9 ml 30%ige Wasserstoffperoxid-Lösung zugesetzt und 30 Minuten bei 20°C gerührt <sup>[59]</sup>. Zur Aufarbeitung werden noch 54 ml Wasser zugesetzt, die Phasen getrennt und die wässrige Phase viermal mit je 100 ml einer Lösung von 10% Ethylacetat in Hexan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit jeweils 100 ml Wasser und einmal 100 ml gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch gereinigt (50 g Kieselgel; 5% Ethylacetat in Hexan). Man erhält 1.15 g (3.9 mmol; 58%) 2-[(9Z,11Z)-Tetradecadien-1-yloxy)-tetrahydro-2H-pyran (**180**) als farblose Flüssigkeit.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 0.99 (t, 3H, J = 7.3 Hz, 14'-H), 1.25-1.87 (m, 18H, 2'-H bis 7'-H und 3-H bis 5-H), 2.13-2.23 (m, 4H, 8'-H und 13'-H), 3.38 (dt, 1H, J = 9.6 Hz / 6.9 Hz, 1'-H<sub>a</sub>), 3.47-3.53 (m, 1H, 6-H<sub>a</sub>), 3.73 (dt, 1H, J = 9.6 Hz / 6.9 Hz, 1'-H<sub>b</sub>), 3.84-3.90 (m, 1H, 6-H<sub>b</sub>), 4.57 (dd, 1H, J = 4.6 Hz / 2.5 Hz, 2-H), 5.44 (dt, 2H, J = 9.6 Hz / 7.6 Hz, 9-H und 12-H), 6.17-6.28 (m, 2H, 10'-H und 11'-H)

**MS ( 70 eV ): m/z [%] =** 294 (1; M<sup>+</sup>), 276 (4; M<sup>+</sup>-H<sub>2</sub>O), 210 (1), 208 (0.4), 192 (0.4), 163 (1), 149 (2), 135 (3), 124 (3), 121 (2), 110 (6), 101 (11), 96 (6), 95 (20), 93 (8), 86 (7), 85 (100), 82 (11), 81 (11), 79 (16), 77 (5), 67 (40), 57 (11), 56 (10), 55 (27), 43 (11), 41 (32)

#### (9Z,11Z)-Tetradecadien-1-ol (165)

1.15 g (3.9 mmol) 2-[(9Z,11Z)-Tetradecadien-1-yloxy)-tetrahydro-2H-pyran (**180**) und 0.3 g (1.6 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat werden in 100 ml Methanol gelöst und bei 50°C eine halbe Stunde gerührt. Anschließend werden 2.0 g (23.8 mmol) Natriumhydrogencarbonat zugesetzt, weitere 15 Minuten gerührt und bei 13 mbar bis zur Trockene eingeeengt. Der Rückstand wird in einem Gemisch aus 25 ml Wasser und 25 ml Diethylether aufgenommen. Die wässrige Phase wird dreimal mit je 25 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten Etherphasen werden zweimal mit jeweils 10 ml gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Nach säulenchromatographischer Fraktionierung (50 g Kieselgel, 25% Ethylacetat in Hexan) erhält man 800 mg (3.8 mmol; 97%) (9Z,11Z)-Tetradecadien-1-ol (**165**) als farblose Flüssigkeit. Reinheit: 91%, verunreinigt mit 9% (9Z,11E)-Tetradecadien-1-ol (**174**).

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 0.99 (t, 3H, J = 7.3 Hz, 14-H), 1.25-1.43 (m, 10H, 3-H bis 7-H), 1.51-1.60 (m, 3H, 2-H und OH), 2.13-2.23 (m, 4H, 8-H und 13-H), 3.63 (t, 2H, J = 6.6 Hz, 1-H), 5.44 (dt, 2H, J = 9.6 Hz / 7.6 Hz, 9-H und 12-H), 6.17-6.28 (m, 2H, 10-H und 11-H)

**<sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  [ppm] = 14.21 (q, 14-C), 20.81 / 25.74 / 27.47 / 29.22 / 29.39 / 29.46 / 29.63 / 32.81 (t, 2-C bis 8-C und 13-C), 63.05 (t, 1-C), 123.04 / 123.51 (d, 9-C und 12-C), 132.09 / 133.64 (d, 10-C und 11-C)

**MS (70 eV):** m/z [%] = 210 (2; M<sup>+</sup>), 192 (1; M<sup>+</sup>-H<sub>2</sub>O), 149 (1), 135 (2), 121 (3), 109 (4), 107 (4), 96 (9), 95 (21), 93 (13), 91 (7), 82 (35), 81 (27), 79 (35), 77 (14), 68 (22), 67 (92), 55 (57), 53 (22), 43 (23), 41 (100), 39 (46)

### (9Z,11Z)-Tetradecadienal (166)

Eine Lösung von 0.21 ml (230 mg; 3.0 mmol) abs. Dimethylsulfoxid in 0.9 ml abs. Dichlormethan wird unter Argon langsam zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 0.13 ml (190 mg; 1.5 mmol) Oxalylchlorid in 2.9 ml abs. Dichlormethan getropft und anschließend 20 Minuten bei -78°C gerührt. Anschließend wird eine Lösung von 200 mg (0.95 mmol) (9Z,11Z)-Tetradecadien-1-ol (**165**) in 7 ml abs. Dichlormethan zugetropft, eine Stunde bei -78°C gerührt und daraufhin 0.84 ml (612 mg; 6.05 mmol) Triethylamin zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird eine Stunde auf 20°C erwärmt. Zur Aufarbeitung werden 25 ml gesättigte Ammoniumchloridlösung und 40 ml Hexan zugesetzt. Die wäßrige Phase wird dreimal mit jeweils 40 ml einer Lösung von 10% Ethylacetat in Hexan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit jeweils 20 ml gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt (25 g Kieselgel; 5% Ethylacetat in Hexan). Man erhält 133 mg (0.64 mmol; 67%) (9Z,11Z)-Tetradecadienal (**166**) als farblose Flüssigkeit. Reinheit: Wie (**165**).

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  [ppm] = 1.00 (t, 3H, J = 7.6 Hz, 14-H), 1.25-1.41 (m, 8H, 4-H bis 7-H), 1.58-1.67 (m, 2H, 3-H), 2.11-2.23 (m, 4H, 8-H und 13-H), 2.42 (dt, 2H, J = 7.3 Hz / 2.0 Hz, 2-H), 5.40-5.49 (m, 2H, 9-H und 12-H), 6.16-6.29 (m, 2H, 10-H und 11-H), 9.76 (t, 1H, J = 2.0 Hz, 1-H)

**<sup>13</sup>C-NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  [ppm] = 14.20 (q, 14-C), 20.81 / 22.07 / 27.40 / 29.02 / 29.12 / 29.20 / 29.54 (t, 3-C bis 8-C und 13-C), 43.91 (t, 2-C), 122.99 / 123.59 (d, 9-C und 12-C), 131.94 / 133.72 (d, 10-C und 11-C), 202.85 (d, 1-C)

**MS (70 eV):** m/z [%] = 208 (2; M<sup>+</sup>), 152 (0.4), 151 (0.7), 137 (0.7), 135 (1), 121 (1), 110 (2), 109 (3), 98 (4), 96 (5), 95 (19), 93 (7), 91 (7), 82 (20), 81 (19), 79 (25), 77 (14), 68 (18), 67 (65), 65 (10), 57 (10), 55 (34), 53 (20), 43 (37), 41 (100), 39 (57)

### (9Z,11Z)-Tetradecadienylacetat (167)

Eine Lösung von 100 mg (0.47 mmol) (9Z,11Z)-Tetradecadien-1-ol (**165**) und einer Spatelspitze 4-Dimethylaminopyridin in 3 ml abs. Pyridin unter Argon wird auf 0°C gekühlt. Anschließend werden 0.2 ml (216 mg; 2.1 mmol) Essigsäureanhydrid zugegeben und 2 Stunden bei 20°C gerührt. Zur Aufarbeitung werden vorsichtig 20 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung zugesetzt und nach 15minütigem Rühren mit 20 ml Hexan verdünnt. Die Phasen werden getrennt und die wäßrige Phase noch dreimal mit jeweils 20 ml einer 10%igen Lösung von Ethylacetat in Hexan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit jeweils 10

ml gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch gereinigt (25 g Kieselgel; 5% Ethylacetat in Hexan). Man erhält 119 mg (0.47 mmol; 100%) (9Z,11Z)-Tetradecadienylacetat (**167**) als farblose Flüssigkeit. Reinheit: Wie (**165**).

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 1.00 (t, 3H, J = 7.6 Hz, 14-H), 1.24-1.41 (m, 10H, 3-H bis 7-H), 1.57-1.65 (m, 2H, 2-H), 2.04 (s, 3H, COCH<sub>3</sub>), 2.13-2.23 (m, 4H, 8-H und 13-H), 4.05 (t, 2H, J = 6.9 Hz, 1-H), 5.44 (dt, 2H, J = 9.6 Hz / 7.1 Hz, 9-H und 12-H), 6.16-6.28 (m, 2H, 10-H und 11-H)

**<sup>13</sup>C-NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 14.20 (q, 14-C), 21.02 (q, COCH<sub>3</sub>), 20.80 / 25.90 / 27.45 / 28.61 / 29.18 / 29.20 / 29.37 / 29.61 (t, 2-C bis 8-C und 13-C), 64.45 (t, 1-C), 123.02 / 123.52 (d, 9-C und 12-C), 132.05 / 133.66 (d, 10-C und 11-C), 171.22 (s, C=O)

**MS ( 70 eV ): m/z [%] = 252 (0.4; M<sup>+</sup>), 192 (0.7; M<sup>+</sup>-AcOH), 163 (0.2), 149 (0.5), 135 (1), 121 (2), 110 (2), 109 (1), 108 (2), 107 (2), 95 (7), 93 (7), 91 (3), 82 (9), 81 (10), 79 (16), 77 (5), 68 (6), 67 (28), 61 (4), 55 (17), 53 (7), 43 (100), 41 (32), 39 (12)**

(2E)-11-(Tetrahydropyran-2-yloxy)-undec-2-en-1-ol (**181**)

Es werden 380 mg (10.0 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 30 ml abs. Tetrahydrofuran unter Argon suspendiert. Die Suspension wird unter Rühren auf 0°C gekühlt. Dann werden vorsichtig 805 mg (3.0 mmol) 11-(Tetrahydropyran-2-yloxy)-undec-2-in-1-ol (**177**) zugetropft. Nach Ende der Wasserstoffentwicklung wird das Kältebad entfernt und 2 Stunden bei 60°C gerührt. Anschließend wird durch vorsichtige Zugabe von 50 ml Eiswasser hydrolysiert, der Aluminiumhydroxid-Niederschlag abfiltriert und mit mehreren kleinen Portionen Diethylether gewaschen. Die wäßrige Phase des Filtrates wird noch dreimal mit je 30 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit jeweils 30 ml gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt (50 g Kieselgel; 20%-50% Ethylacetat in Hexan). Man erhält 770 mg (2.85 mmol; 95%) (2E)-11-(Tetrahydropyran-2-yloxy)-undec-2-en-1-ol (**181**) als farblose Flüssigkeit.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 1.26-1.87 (m, 19H, 3'-H bis 5'-H, 5-H bis 10-H und OH), 2.03 (q, 2H, J = 7.1 Hz, 4-H), 3.38 (dt, 1H, J = 9.6 Hz / 6.6 Hz, 11-H<sub>a</sub>), 3.46-3.53 (m, 1H, 6'-H<sub>a</sub>), 3.73 (dt, 1H, J = 9.6 Hz / 6.6 Hz, 11-H<sub>b</sub>), 3.83-3.90 (m, 1H, 6'-H<sub>b</sub>), 4.04-4.11 (m, 2H, 1-H), 4.57 (dd, 1H, J = 4.6 Hz / 2.5 Hz, 2'-H), 5.62 (tt, 1H, J = 15.8 Hz / 5.1 Hz) und 5.69 (tt, 1H, J = 15.8 Hz / 5.1 Hz) (2-H und 3-H)

**<sup>13</sup>C-NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 19.70 / 25.52 / 26.21 / 29.11 (2C) / 29.41 (2C) / 29.74 / 30.79 / 32.19 (t, 3'-C bis 5'-C und 4-C bis 10-C), 62.35 / 63.80 / 67.69 (t, 1-C, 11-C und 6'-C), 98.86 (d, 2'-C), 128.93 / 133.44 (d, 2-C und 3-C)

**MS ( 70 eV ): m/z [%] = 269 (0.1; M<sup>+</sup>-1), 253 (0.1; M<sup>+</sup>-OH), 239 (0.1; M<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>OH), 121 (1), 109 (2), 101 (11), 95 (10), 85 (100), 81 (12), 69 (12), 67 (24), 57 (25), 56 (16), 55 (32), 43 (18), 41 (36), 39 (6)**

(2E)-11-(Tetrahydropyran-2-yloxy)-undec-2-enal (182)

Es werden 500 mg pulverisiertes Molekularsieb 4A in einer Lösung von 740 mg (2.74 mmol) (2E)-11-(Tetrahydropyran-2-yloxy)-undec-2-en-1-ol (**181**) in 10 ml abs. Dichlormethan unter Argon suspendiert. Die Suspension wird unter Rühren auf 0°C gekühlt. In kleinen Portionen werden insgesamt 2.14 g (5.7 mmol; 2.1 Äq) Pyridiniumdichromat zugesetzt. Das Kältebad wird entfernt und es wird noch 12 Stunden bei 20°C gerührt. Die Suspension wird über Celite filtriert. Der Filterkuchen wird mit mehreren kleinen Portionen Diethylether gewaschen. Das Filtrat wird eingeeengt und säulenchromatographisch gereinigt (50 g Kieselgel; 20% Ethylacetat in Hexan). Man erhält 520 mg (1.94 mmol; 68%) (2E)-11-(Tetrahydropyran-2-yloxy)-undec-2-enal (**182**) als farblose Flüssigkeit.

**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 1.28-1.87 (m, 18H, 5-H bis 10-H und 3'-H bis 5'-H), 2.33 (dq, 2H, J = 7.0 Hz / 1.26 Hz, 4-H), 3.38 (dt, 1H, J = 9.8 Hz / 6.6 Hz, 11-H<sub>a</sub>), 3.47-3.53 (m, 1H, 6'-H<sub>a</sub>), 3.73 (dt, 1H, J = 9.8 Hz / 6.6 Hz, 11-H<sub>b</sub>), 3.84-3.90 (m, 1H, 6'-H<sub>b</sub>), 4.57 (dd, 1H, J = 4.4 Hz / 2.5 Hz, 2'-H), 6.12 (ddt, 1H, J = 15.8 Hz / 7.9 Hz / 1.26 Hz, 2-H), 6.85 (dt, 1H, J = 15.8 Hz / 6.9 Hz, 3-H), 9.51 (d, 1H, J = 7.9 Hz, 1-H)

**<sup>13</sup>C-NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 19.74 / 25.52 / 26.20 / 27.84 / 29.09 / 29.28 / 29.33 / 29.72 / 30.80 / 32.72 (t, 3'-C bis 5'-C und 4-C bis 10-C), 62.40 / 67.64 (t, 11-C und 6'-C), 98.91 (d, 2'-C), 133.00 (d, 2-C), 158.96 (d, 3-C), 194.13 (s, 1-C)

**MS (70 eV):** m/z [%] = 267 (0.4; M<sup>+</sup>-1), 149 (2), 135 (1), 125 (2), 124 (3), 123 (3), 111 (7), 107 (6), 101 (48), 86 (6), 85 (100), 84 (12), 79 (5), 70 (6), 69 (11), 67 (22), 57 (34), 56 (25), 55 (60), 54 (15), 53 (10), 43 (24), 41 (73), 39 (18)

2-[(9E,11Z)-Tetradecadien-1-yloxy]-tetrahydro-2H-pyran (183)

894 mg (2.3 mmol; 1.2 Äq) *n*-Propyltriphenylphosphoniumbromid (ALDRICH) werden in 150 ml abs. Tetrahydrofuran unter Argon gelöst und unter Rühren auf -20°C gekühlt. Dann werden 2.3 ml einer 1molaren Lösung von Natriumbistrimethylsilylamid in Tetrahydrofuran (ALDRICH; entsprechend 2.3 mmol Natriumbistrimethylsilylamid; 1.2 Äq) zugegeben und das Ylid weitere 15 Minuten bei -20°C gerührt. Anschließend werden rasch 520 mg (1.94 mmol) (2E)-11-(Tetrahydropyran-2-yloxy)-undec-2-enal (**182**) zugegeben, wobei sich die tiefrote Lösung schlagartig entfärbt. Das Kältebad wird entfernt und noch eine Stunde bei 20°C gerührt. Anschließend werden 30 ml Wasser und 100 ml Hexan zugesetzt. Die Phasen werden getrennt und die wäßrige Phase wird dreimal mit je 50 ml einer 10%igen Lösung von Ethylacetat in Hexan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit je 50 ml gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Der Rückstand wird in 50 ml Hexan aufgenommen und auf 4°C gekühlt. Das ausgefallene Triphenylphosphinoxid wird abfiltriert und mit mehreren kleinen Portionen Hexans gewaschen. Das Filtrat wird erneut eingeeengt und säulenchromatographisch (50 g Kieselgel; 10% Ethylacetat in Hexan) gereinigt. Man erhält 560 mg (1.9 mmol; 98%) 2-[(9E,11Z)-Tetradecadien-1-yloxy]-tetrahydro-2H-pyran (**183**) als farbloses Öl.

**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 0.99 (t, 3H, J = 7.6 Hz, 14'-H), 1.24-1.88 (m, 18H, 2'-H bis 7'-H und 3-H bis 5-H), 2.09 (q, 2H, J = 7.3 Hz, 8'-H), 2.18 (dquin, 2H, J

= 7.6 Hz / 1.26 Hz, 13'-H), 3.38 (dt, 1H, J = 9.8 Hz / 6.6 Hz, 1'-H<sub>a</sub>), 3.47-3.53 (m, 1H, 6-H<sub>a</sub>), 3.73 (dt, 1H, J = 9.8 Hz / 6.6 Hz, 1'-H<sub>b</sub>), 3.84-3.90 (m, 1H, 6-H<sub>a</sub>), 4.57 (dd, 1H, J = 4.4 Hz / 2.9 Hz, 2-H), 5.29 (dt, 1H, J = 10.7 Hz / 7.6 Hz, 12'-H), 5.65 (dt, 1H, J = 15.1 Hz / 6.9 Hz, 9'-H), 5.91 (dd, 1H, J = 11.0 Hz / 10.7 Hz, 11'-H), 6.30 (ddq, 1H, J = 15.1 Hz / 11.0 Hz / 1.26 Hz, 10'-H)

**<sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 14.32 (q, 14'-C), 19.71 / 21.01 / 25.53 / 26.24 / 29.19 / 29.40 / 29.43 / 29.45 / 29.75 / 30.80 / 32.87 (t, 2'-C bis 8'-C, 13'-C und 3-C bis 5-C), 62.36 / 67.69 (t, 1'-C und 6-C), 98.86 (d, 2-C), 125.50 / 128.05 (d, 9'-C und 12'-C), 131.64 / 134.70 (d, 10'-C und 11'-C)

**MS (70 eV):** m/z [%] = 294 (0.8; M<sup>+</sup>), 276 (2; M<sup>+</sup>-H<sub>2</sub>O), 210 (1), 208 (0.3), 192 (0.3), 163 (1), 149 (1), 135 (2), 124 (3), 121 (3), 110 (5), 101 (9), 96 (5), 95 (19), 93 (6), 86 (7), 85 (100), 82 (11), 81 (11), 79 (16), 77 (5), 67 (38), 57 (11), 56 (9), 55 (26), 43 (11), 41 (32)

### (9E,11Z)-Tetradecadien-1-ol (168)

530 mg (1.8 mmol) 2-[(9E,11Z)-Tetradecadien-1-yloxy]-tetrahydro-2H-pyran (**183**) und 0.1 g (0.5 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat werden in 30 ml Methanol gelöst und bei 50°C eine halbe Stunde gerührt. Anschließend werden 0.7 g (8.3 mmol) Natriumhydrogencarbonat zugesetzt, weitere 15 Minuten gerührt und bei 13 mbar bis zur Trockene eingeeengt. Der Rückstand wird in einem Gemisch aus 15 ml Wasser und 15 ml Diethylether aufgenommen. Die wäßrige Phase wird dreimal mit je 15 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten Etherphasen werden zweimal mit jeweils 10 ml gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Nach säulenchromatographischer Fraktionierung (25 g Kieselgel, 25% Ethylacetat in Hexan) erhält man 350 mg (1.66 mmol; 88%) (9E,11Z)-Tetradecadien-1-ol (**168**) als farblose Flüssigkeit. Reinheit: 92%, verunreinigt mit 8% (9E,11E)-Tetradecadien-1-ol (**171**).

**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 0.99 (t, 3H, J = 7.4 Hz, 14-H), 1.25-1.44 (m, 11H, 3-H bis 7-H und OH), 1.53-1.59 (m, 2H, 2-H), 2.09 (q, 2H, J = 7.5 Hz, 8-H), 2.18 (dquin, 2H, J = 7.5 Hz / 1.26 Hz, 13-H), 3.63 (t, 2H, J = 6.8 Hz, 1-H), 5.30 (dt, 1H, J = 10.7 Hz / 7.6 Hz, 12-H), 5.65 (dt, 1H, J = 15.1 Hz / 6.9 Hz, 9-H), 5.91 (dd, 1H, J = 11.0 Hz / 10.7 Hz, 11-H), 6.30 (ddq, 1H, J = 15.1 Hz / 11.0 Hz / 1.26 Hz, 10-H)

**<sup>13</sup>C-NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 14.32 (q, 14-C), 21.02 / 25.73 / 29.16 / 29.38 (2C) / 29.45 / 32.80 / 32.86 (t, 2-C bis 8-C und 13-C), 63.07 (t, 1-C), 125.54 / 128.04 (d, 9-C und 12-C), 131.67 / 134.67 (d, 10-C und 11-C)

**MS (70 eV):** m/z [%] = 210 (7; M<sup>+</sup>), 192 (1; M<sup>+</sup>-H<sub>2</sub>O), 149 (2), 135 (3), 121 (6), 109 (6), 107 (6), 96 (16), 95 (34), 93 (18), 91 (8), 82 (46), 81 (35), 79 (34), 77 (11), 68 (31), 67 (100), 55 (48), 53 (16), 43 (10), 41 (45), 39 (15)

### (9E,11Z)-Tetradecadienal (169)

Eine Lösung von 53.2 µl (58 mg; 0.75 mmol) abs. Dimethylsulfoxid in 0.25 ml abs. Dichlormethan wird unter Argon langsam zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von

32  $\mu$ l (47.6 mg; 0.375 mmol) Oxalylchlorid in 1 ml abs. Dichlormethan getropft und danach 20 Minuten bei  $-78^{\circ}\text{C}$  gerührt. Anschließend wird eine Lösung von 50 mg (0.24 mmol) (9*E*,11*Z*)-Tetradecadien-1-ol (**168**) in 2 ml abs. Dichlormethan zugegeben, eine Stunde bei  $-78^{\circ}\text{C}$  gerührt und daraufhin 0.21 ml (153 mg; 1.51 mmol) Triethylamin zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird eine Stunde auf  $20^{\circ}\text{C}$  erwärmt. Zur Aufarbeitung werden 10 ml gesättigte Ammoniumchloridlösung und 10 ml Hexan zugesetzt. Die wässrige Phase wird dreimal mit jeweils 10 ml einer Lösung von 10% Ethylacetat in Hexan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit jeweils 5 ml gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt (25 g Kieselgel; 5% Ethylacetat in Hexan). Man erhält 50 mg (0.24 mmol; 100%) (9*E*,11*Z*)-Tetradecadienal (**169**) als farblose Flüssigkeit. Reinheit: Wie (**168**).

**$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  [ppm] = 0.99 (t, 3H,  $J = 7.4$  Hz, 14-H), 1.22-1.42 (m, 8H, 4-H bis 7-H), 1.59-1.66 (m, 2H, 3-H), 2.09 (q, 2H,  $J = 7.5$  Hz, 8-H), 2.18 (dquin, 2H,  $J = 7.5$  Hz / 1.26 Hz, 13-H), 2.42 (dt, 2H,  $J = 7.4$  Hz / 1.9 Hz, 2-H), 5.30 (dt, 1H,  $J = 10.7$  Hz / 7.6 Hz, 12-H), 5.65 (dt, 1H,  $J = 15.1$  Hz / 6.9 Hz, 9-H), 5.91 (dd, 1H,  $J = 11.0$  Hz / 10.7 Hz, 11-H), 6.30 (ddq, 1H,  $J = 15.1$  Hz / 11.0 Hz / 1.26 Hz, 10-H), 9.76 (t, 1H,  $J = 1.9$  Hz, 1-H)

**$^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  [ppm] = 14.31 (q, 14-C), 21.01 / 22.07 / 28.98 / 29.10 / 29.20 / 29.30 / 32.81 (t, 3-C bis 8-C und 13-C), 43.90 (t, 2-C), 125.60 / 128.00 (d, 9-C und 12-C), 131.74 / 134.51 (d, 10-C und 11-C), 202.88 (d, 1-C)

**MS (70 eV):**  $m/z$  [%] = 208 (8;  $\text{M}^+$ ), 152 (1), 151 (3), 137 (2), 135 (4), 121 (6), 110 (5), 109 (20), 98 (8), 96 (10), 95 (37), 93 (12), 91 (10), 82 (32), 81 (29), 79 (26), 77 (13), 68 (31), 67 (100), 65 (10), 57 (7), 55 (44), 53 (19), 43 (15), 41 (49), 39 (17)

#### (9*E*,11*Z*)-Tetradecadienylacetat (**170**)

Eine Lösung von 56 mg (0.27 mmol) (9*E*,11*Z*)-Tetradecadien-1-ol (**168**) und einer Spatelspitze 4-Dimethylaminopyridin in 1.5 ml abs. Pyridin unter Argon wird auf  $0^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Anschließend werden 0.12 ml (130 mg; 1.3 mmol) Essigsäureanhydrid zugegeben und 2 Stunden bei  $20^{\circ}\text{C}$  gerührt. Zur Aufarbeitung werden vorsichtig 20 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung zugesetzt und nach 15minütigem Rühren mit 10 ml Hexan verdünnt. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase noch dreimal mit jeweils 10 ml einer 10%igen Lösung von Ethylacetat in Hexan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit jeweils 5 ml gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch gereinigt (25 g Kieselgel; 5% Ethylacetat in Hexan). Man erhält 66.9 mg (0.27 mmol; 100%) (9*E*,11*Z*)-Tetradecadienylacetat (**170**) als farblose Flüssigkeit. Reinheit: Wie (**168**).

**$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  [ppm] = 1.00 (t, 3H,  $J = 7.6$  Hz, 14-H), 1.24-1.41 (m, 10H, 3-H bis 7-H), 1.57-1.65 (m, 2H, 2-H), 2.04 (s, 3H,  $\text{COCH}_3$ ), 2.13-2.23 (m, 4H, 8-H und 13-H), 4.05 (t, 2H,  $J = 6.9$  Hz, 1-H), 5.44 (dt, 2H,  $J = 9.6$  Hz / 7.1 Hz, 9-H und 12-H), 6.16-6.28 (m, 2H, 10-H und 11-H)

**$^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  [ppm] = 14.33 (q, 14-C), 21.02 (q,  $\text{COCH}_3$ ), 25.91 / 28.62 / 29.14 / 29.20 / 29.37 (3C) / 32.86 (t, 2-C bis 8-C und 13-C), 64.66 (t, 1-C),

125.56 / 128.04 (d, 9-C und 12-C), 131.70 / 134.63 (d, 10-C und 11-C), 171.23 (s, C=O)

**MS ( 70 eV ):** m/z [%] = 252 (9; M<sup>+</sup>), 192 (7; M<sup>+</sup>-AcOH), 163 (3), 149 (6), 135 (13), 121 (17), 110 (15), 109 (9), 108 (12), 107 (17), 95 (46), 93 (36), 91 (10), 82 (46), 81 (47), 79 (66), 77 (13), 68 (28), 67 (100), 61 (5), 55 (48), 53 (13), 43 (87), 41 (30), 39 (8)

### (2E,4E)-Heptadien-1-ol (185)

Es werden 770 mg (20.4 mmol) Natriumborhydrid in 50 ml abs. Ethanol unter Argon auf 0°C gekühlt. Anschließend werden 5.0 g (45.4 mmol) (2E,4E)-Heptadienal (**184**) (ALDRICH) zugetropft, das Kältebad entfernt und 30 Minuten bei 0°C gerührt. Anschließend wird tropfenweise unter Eiskühlung mit 6 N HCl neutralisiert, über Celite filtriert und der Filterkuchen mit mehreren kleinen Portionen Diethylether gewaschen. Das Filtrat wird vorsichtig eingeengt und der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (100 g Kieselgel, 33% Ethylacetat in Hexan). Das Lösungsmittel wird erneut vorsichtig abgezogen und der Rückstand destilliert (T<sub>S</sub> = 94°C [20 mbar]). Man erhält 4.31 g (38.4 mmol; 85%) (2E,4E)-Heptadien-1-ol (**185**) als farblose Flüssigkeit.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 1.01 (t, 3H, J = 7.6 Hz, 7-H), 1.51 (br.s, 1H, OH), 2.11, dq, 2H, J = 6.6 Hz / 7.6 Hz, 6-H), 4.16 (d, 2H, J = 6.1 Hz, 1-H), 5.72 (dt, 1H, J = 15.2 Hz / 6.6 Hz) / 5.76 (dt, 1H, J = 15.2 Hz / 6.6 Hz) (2-H und 5-H), 6.04 (dd, 1H, J = 15.2 Hz / 10.2 Hz) / 6.22 (dd, 1H, J = 15.2 Hz / 10.2 Hz) (3-H und 4-H)

**<sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 13.45 (q, 7-C), 25.64 (t, 6-C), 63.54 (t, 1-C), 128.40 / 129.40 / 132.12 / 137.23 (d, 2-C bis 5-C)

**MS ( 70 eV ):** m/z [%] = 112 (25; M<sup>+</sup>), 94 (22; M<sup>+</sup>-H<sub>2</sub>O), 84 (36), 83 (88), 81 (21), 79 (41), 77 (24), 70 (25), 69 (25), 68 (55), 67 (42), 65 (18), 57 (25), 56 (33), 55 (100), 53 (36), 51 (18), 43 (18), 41 (51), 39 (51)

### (2E,4E)-Heptadienylacetat (186)

Eine Lösung von 4.31 g (38.4 mmol) (2E,4E)-Heptadien-1-ol (**185**) und einer Spatelspitze 4-Dimethylaminopyridin in 15 ml abs. Pyridin unter Argon wird auf 0°C gekühlt. Anschließend werden 5.66 ml (6.13 g; 60 mmol) Essigsäureanhydrid zugegeben und 2 Stunden bei 20°C gerührt. Zur Aufarbeitung werden vorsichtig unter Eiskühlung 200 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung zugesetzt und nach 15minütigem Rühren mit 200 ml einer 33%igen Lösung von Ethylacetat in Hexan verdünnt. Die Phasen werden getrennt und die wäßrige Phase noch dreimal mit jeweils 100 ml einer 33%igen Lösung von Ethylacetat in Hexan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit jeweils 50 ml gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch gereinigt (25 g Kieselgel; 15% Ethylacetat in Hexan). Man erhält 5.92 g (38.4 mmol; 100%) (2E,4E)-Heptadienylacetat (**186**) als farblose Flüssigkeit.

**$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  [ppm] = 1.01 (t, 3H,  $J = 7.4$  Hz, 7-H), 2.06 (s, 3H,  $\text{COCH}_3$ ), 2.11 (dq, 2H,  $J = 6.6$  Hz / 7.4 Hz, 6-H), 4.57 (d, 2H,  $J = 6.6$  Hz, 1-H), 5.65 (dt, 1H,  $J = 15.2$  Hz / 6.6 Hz) / 5.80 (dt, 1H,  $J = 15.2$  Hz / 6.6 Hz) (2-H und 5-H), 6.03 (dd, 1H,  $J = 15.2$  Hz / 10.2 Hz) / 6.26 (dd, 1H,  $J = 15.2$  Hz / 10.2 Hz) (3-H und 4-H)

**$^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  [ppm] = 13.36 (q, 7-C), 21.01 (q,  $\text{COCH}_3$ ), 25.65 (t, 6-C), 65.00 (t, 1-C), 123.90 / 128.10 / 135.11 / 138.31 (d, 2-C bis 5-C), 170.85 (s, CO)

**MS (70 eV):**  $m/z$  [%] = 154 (35), 125 (2), 112 (9), 111 (8), 95 (27), 94 (19), 93 (11), 91 (9), 84 (12), 83 (22), 81 (9), 80 (8), 79 (63), 77 (26), 68 (12); 67 (25), 65 (9), 57 (7), 55 (33), 53 (14), 51 (8), 43 (100), 41 (22), 39 (23)

### 2-(7-Bromhept-1-yloxy)-tetrahydro-2H-pyran (188)

150 mg (0.8 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat und 7.70 g (39.5 mmol) 7-Bromheptan-1-ol (**187**) (ALDRICH) werden in 35 ml abs. Dichlormethan unter Rühren auf  $-10^\circ\text{C}$  gekühlt. Dann werden langsam 4.0 g (32.2 ml; 44.2 mmol; 1.2 Äq) 3,4-Dihydro-2H-pyran so zugetropft, daß die Innentemperatur  $0^\circ\text{C}$  nicht übersteigt. Nach Reaktionsende werden 300 ml Hexan sowie 100 ml gesättigte Natriumhydrogencarbonatlösung zugesetzt. Die wäßrige Phase wird abgetrennt und noch dreimal mit jeweils 150 ml eines 5:1-Gemisches aus Hexan und Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt (100 g Kieselgel; 10% Ethylacetat in Hexan). Man erhält 10.89 g (39.0 mmol; 99%) 2-(7-Bromhept-1-yloxy)-tetrahydro-2H-pyran (**188**) als farbloses Öl.

**$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  [ppm] = 1.30-1.90 (m, 16H, 3-H bis 5-H und 2'-H bis 6'-H), 3.38 (dt, 1H,  $J = 9.2$  Hz / 7.1 Hz, 1'-H<sub>a</sub>), 3.41 (t, 2H,  $J = 6.6$  Hz, 7'-H), 3.46-3.55 (m, 1H, 6-H<sub>a</sub>), 3.73 (dt, 1H,  $J = 9.2$  Hz / 7.1 Hz, 1'-H<sub>b</sub>), 3.83-3.91 (m, 1H, 6-H<sub>b</sub>), 4.57 (dd, 1H,  $J = 4.6$  Hz / 2.5 Hz, 2-H)

**$^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  [ppm] = 19.72 / 25.51 / 26.09 / 28.12 / 28.61 / 29.65 / 30.79 / 32.76 (t, 3-C bis 5-C und 2'-C bis 6'-C), 33.96 (t, 7'-C), 62.38 / 67.54 (t, 1'-C und 6-C), 98.89 (d, 2-C)

**MS (70 eV):**  $m/z$  [%] = 279 / 277 (2;  $\text{M}^+\text{-H}$ ), 225 (0.2), 223 (0.2), 207 (1), 205 (1), 179 (2), 177 (2), 150 (2), 148 (2), 137 (3), 135 (3), 123 (2), 121 (2), 115 (4), 109 (2), 107 (2), 101 (14), 97 (41), 86 (18), 85 (100), 84 (10), 69 (14), 67 (20), 57 (26), 56 (49), 55 (62), 43 (25), 41 (50)

### 2-[(9E,11E)-Tetradecadien-1-yloxy]-tetrahydro-2H-pyran (189)

Aus 5.44 g (19.5 mmol; 1.5 Äq) 2-(7-Bromhept-1-yloxy)-tetrahydro-2H-pyran (**188**) und 570 mg (23.4 mmol; 1.8 Äq) Magnesiumspänen in 20 ml abs. Tetrahydrofuran unter Argon wird eine Grignard-Lösung bereitet. Diese Lösung wird langsam zu einem auf  $-20^\circ\text{C}$  gekühlten Gemisch aus 2.0 g (13.0 mmol) (2E,4E)-Heptadienylacetat (**186**) und 5.2 ml einer 0.1 molaren Lösung von Lithiumtetrachlorocuprat in THF (ALDRICH; entsprechend 0.52 mmol bzw. 4%  $\text{Li}_2\text{CuCl}_4$ ), verdünnt mit 10 ml abs. Tetrahydrofuran, zugetropft. Das resultierende Reaktionsgemisch wird drei

Stunden bei 0°C gerührt und anschließend mit 20 ml gesättigter Ammoniumchloridlösung und 30 ml Wasser hydrolysiert<sup>[113]</sup>. Die organische Phase wird mit 50 ml Hexan verdünnt, die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase wird noch viermal mit einer Lösung von 25% Ethylacetat in Hexan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit jeweils 20 ml 25%iger Ammoniaklösung, 20 ml Wasser und 20 ml gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch gereinigt (100 g Kieselgel; 5% Ethylacetat in Hexan). Man erhält 2.66 g (9.03 mmol; 69%) 2-[(9*E*,11*E*)-Tetradecadien-1-yloxy]-tetrahydro-2*H*-pyran (**189**) als farbloses Öl.

**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 0.99 (t, 3H, J = 7.6 Hz, 14'-H), 1.24-1.88 (m, 18H, 2'-H bis 7'-H und 3-H bis 5-H), 2.00-2.12 (m, 4H, 8'-H und 13'-H), 3.37 (dt, 1H, J = 9.6 Hz / 6.6 Hz, 1'-H<sub>a</sub>), 3.47-3.53 (m, 1H, 6-H<sub>a</sub>), 3.73 (dt, 1H, J = 9.6 Hz / 6.6 Hz, 1'-H<sub>b</sub>), 3.84-3.90 (m, 1H, 6-H<sub>a</sub>), 4.57 (dd, 1H, J = 4.6 Hz / 2.9 Hz, 2-H), 5.51-5.66 (m, 2H, 9'-H und 12'-H), 5.95-6.04 (m, 2H, 10'-H und 11'-H)

**MS (70 eV):** m/z [%] = 294 (0.5; M<sup>+</sup>), 276 (3; M<sup>+</sup>-H<sub>2</sub>O), 210 (1), 208 (0.3), 192 (0.3), 163 (1), 149 (1), 135 (2), 124 (2), 121 (3), 110 (4), 101 (8), 96 (5), 95 (18), 93 (2), 86 (6), 85 (100), 82 (10), 81 (10), 79 (16), 77 (4), 67 (37), 57 (12), 56 (9), 55 (24), 43 (11), 41 (32)

#### (9*E*,11*E*)-Tetradecadien-1-ol (171)

2.66 g (9.0 mmol) 2-[(9*E*,11*E*)-Tetradecadien-1-yloxy]-tetrahydro-2*H*-pyran (**189**) und 0.3 g (1.6 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat werden in 120 ml Methanol gelöst und bei 50°C eine halbe Stunde gerührt. Anschließend werden 2.0 g (23.8 mmol) Natriumhydrogencarbonat zugesetzt, weitere 15 Minuten gerührt und bei 13 mbar bis zur Trockene eingeengt. Der Rückstand wird in einem Gemisch aus 25 ml Wasser und 25 ml Diethylether aufgenommen. Die wässrige Phase wird dreimal mit je 25 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten Etherphasen werden zweimal mit jeweils 10 ml gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt. Nach säulenchromatographischer Fraktionierung (50 g Kieselgel, 25% Ethylacetat in Hexan) erhält man 1.71 g (8.13 mmol; 90%) (9*E*,11*E*)-Tetradecadien-1-ol (**171**) als farblose Flüssigkeit. Reinheit: 86%, verunreinigt mit 14% (9*E*)-8-Ethyl-dodeca-9,11-dien-1-ol<sup>[149]</sup>.

**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 1.00 (t, 3H, J = 7.2 Hz, 14-H), 1.20-1.44 (m, 11H, 3-H bis 7-H und OH), 1.53-1.59 (m, 2H, 2-H), 2.00-2.12 (m, 4H, 8-H und 13-H), 3.63 (t, 2H, J = 6.6 Hz, 1-H), 5.51-5.66 (m, 2H, 9-H und 12-H), 5.95-6.04 (m, 2H, 10-H und 11-H)

**<sup>13</sup>C-NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 13.66 (q, 14-C), 25.60 / 25.74 / 29.13 / 29.38 / 29.42 / 29.47 / 32.59 / 32.81 (t, 2-C bis 8-C und 13-C), 63.07 (t, 1-C), 129.40 / 130.36 (d, 9-C und 12-C), 132.43 / 133.89 (d, 10-C und 11-C)

**MS (70 eV):** m/z [%] = 210 (8; M<sup>+</sup>), 192 (1; M<sup>+</sup>-H<sub>2</sub>O), 149 (1), 135 (3), 121 (7), 109 (7), 107 (7), 96 (19), 95 (58), 93 (22), 91 (8), 82 (64), 81 (41), 79 (39), 77 (13), 68 (30), 67 (100), 55 (39), 53 (13), 43 (11), 41 (39), 39 (11)

(9E,11E)-Tetradecadienal (172)

Eine Lösung von 0.21 ml (230 mg; 3.0 mmol) abs. Dimethylsulfoxid in 0.9 ml abs. Dichlormethan wird unter Argon langsam zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 0.13 ml (190 mg; 1.5 mmol) Oxalylchlorid in 2.9 ml abs. Dichlormethan getropft und anschließend 20 Minuten bei -78°C gerührt. Anschließend wird eine Lösung von 200 mg (0.95 mmol) (9E,11E)-Tetradecadien-1-ol (**171**) in 7 ml abs. Dichlormethan zugetropft, eine Stunde bei -78°C gerührt und daraufhin 0.84 ml (612 mg; 6.05 mmol) Triethylamin zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird eine Stunde auf 20°C erwärmt. Zur Aufarbeitung werden 25 ml gesättigte Ammoniumchloridlösung und 40 ml Hexan zugesetzt. Die wäßrige Phase wird dreimal mit jeweils 40 ml einer Lösung von 10% Ethylacetat in Hexan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit jeweils 20 ml gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt (25 g Kieselgel; 5% Ethylacetat in Hexan). Man erhält 141 mg (0.68 mmol; 71%) (9E,11E)-Tetradecadienal (**172**) als farblose Flüssigkeit. Reinheit: Wie (**171**).

**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 1.00 (t, 3H, J = 7.2 Hz, 14-H), 1.24-1.41 (m, 8H, 4-H bis 7-H), 1.58-1.66 (m, 2H, 3-H), 2.01-2.11 (m, 4H, 8-H und 13-H), 2.41 (dt, 2H, J = 7.6 Hz / 1.9 Hz, 2-H), 5.52-5.65 (m, 2H, 9-H und 12-H), 5.96-6.03 (m, 2H, 10-H und 11-H), 9.76 (t, 1H, J = 1.9 Hz, 1-H)

**<sup>13</sup>C-NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 13.64 (q, 14-C), 22.07 / 25.59 / 28.94 / 29.11 / 29.21 / 29.34 / 32.54 (t, 3-C bis 8-C und 13-C), 43.91 (t, 2-C), 129.37 / 130.45 (d, 9-C und 12-C), 132.25 / 133.95 (d, 10-C und 11-C), 202.87 (d, 1-C)

**MS (70 eV):** m/z [%] = 208 (14; M<sup>+</sup>), 152 (1), 151 (2), 137 (2), 135 (4), 121 (4), 110 (4), 109 (8), 98 (10), 96 (15), 95 (57), 93 (18), 91 (11), 82 (50), 81 (39), 79 (34), 77 (12), 68 (30), 67 (100), 65 (7), 57 (4), 55 (31), 53 (19), 43 (15), 41 (49), 39 (10)

(9E,11E)-Tetradecadienylacetat (173)

Eine Lösung von 200 mg (0.95 mmol) (9E,11E)-Tetradecadien-1-ol (**171**) und einer Spatelspitze 4-Dimethylaminopyridin in 5 ml abs. Pyridin unter Argon wird auf 0°C gekühlt. Anschließend werden 0.4 ml (433 mg; 4.2 mmol) Essigsäureanhydrid zugegeben und 2 Stunden bei 20°C gerührt. Zur Aufarbeitung werden vorsichtig 80 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung zugesetzt und nach 15minütigem Rühren mit 40 ml Hexan verdünnt. Die Phasen werden getrennt und die wäßrige Phase noch dreimal mit jeweils 40 ml einer 10%igen Lösung von Ethylacetat in Hexan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit jeweils 20 ml gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch gereinigt (25 g Kieselgel; 5% Ethylacetat in Hexan). Man erhält 235 mg (0.93 mmol; 98%) (9E,11E)-Tetradecadienylacetat (**173**) als farblose Flüssigkeit. Reinheit: Wie (**171**).

**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 0.99 (t, 3H, J = 6.6 Hz, 14-H), 1.24-1.40 (m, 10H, 3-H bis 7-H), 1.57-1.66 (m, 2H, 2-H), 2.04 (s, 3H, COCH<sub>3</sub>), 2.01-2.12 (m, 4H, 8-H und 13-H), 4.05 (t, 2H, J = 6.6 Hz, 1-H), 5.50-5.65 (m, 2H, 9-H und 12-H), 5.95-6.04 (m, 2H, 10-H und 11-H)

**<sup>13</sup>C-NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  [ppm] = 13.65 (q, 14-C), 21.02 (q, COCH<sub>3</sub>), 25.59 / 25.91 / 28.62 / 29.10 / 29.20 / 29.37 / 29.41 / 32.58 (t, 2-C bis 8-C und 13-C), 64.65 (t, 1-C), 129.40 / 130.40 (d, 9-C und 12-C), 132.37 / 133.91 (d, 10-C und 11-C), 171.24 (s, C=O)

**MS ( 70 eV ): m/z [%] =** 252 (10; M<sup>+</sup>), 192 (7; M<sup>+</sup>-AcOH), 163 (3), 149 (5), 135 (11), 121 (17), 110 (15), 109 (2), 108 (11), 107 (17), 95 (56), 93 (37), 91 (11), 82 (61), 81 (51), 79 (74), 77 (14), 68 (31), 67 (100), 61 (5), 55 (41), 53 (12), 43 (71), 41 (37), 39 (9)

(9Z,11E)-Tetradecadien-1-ol (174) (kommerziell erhältlich bei SIGMA)

**Reinheit:** 96%, verunreinigt mit ca. 1% (9Z,11Z)-Tetradecadien-1-ol (**165**) und ca. 1% (9E,11E)-Tetradecadien-1-ol (**171**)

**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  [ppm] = 1.02 (t, 3H, J = 7.4 Hz, 14-H), 1.26-1.41 (m, 11H, 3-H bis 7-H und OH), 1.53-1.59 (m, 2H, 2-H), 2.00-2.19 (m, 4H, 8-H und 13-H), 3.63 (t, 2H, J = 6.6 Hz, 1-H), 5.30 (dt, 1H, J = 10.7 Hz / 7.6 Hz, 9-H), 5.69 (dt, 1H, J = 15.1 Hz / 6.6 Hz, 12-H), 5.94 (dd, 1H, J = 11.0 Hz / 10.7 Hz, 10-H), 6.30 (ddq, 1H, J = 15.1 Hz / 11.0 Hz / 1.0 Hz, 11-H)

**<sup>13</sup>C-NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  [ppm] = 13.67 (q, 14-C), 25.74 / 25.89 / 27.68 / 29.19 / 29.39 / 29.47 / 29.72 / 32.81 (t, 2-C bis 8-C und 13-C), 63.07 (t, 1-C), 124.71 / 128.63 (d, 9-C und 12-C), 130.11 / 136.15 (d, 10-C und 11-C)

**MS ( 70 eV ): m/z [%] =** 210 (6; M<sup>+</sup>), 192 (1; M<sup>+</sup>-H<sub>2</sub>O), 149 (1), 135 (3), 121 (6), 109 (6), 107 (6), 96 (14), 95 (36), 93 (15), 91 (7), 82 (49), 81 (34), 79 (33), 77 (11), 68 (23), 67 (100), 55 (45), 53 (10), 43 (12), 41 (39), 39 (11)

(9Z,11E)-Tetradecadienal (175)

Eine Lösung von 53  $\mu$ l (58 mg; 0.75 mmol) abs. Dimethylsulfoxid in 0.25 ml abs. Dichlormethan wird unter Argon langsam zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 32  $\mu$ l (47.6 mg; 0.375 mmol) Oxalylchlorid in 1 ml abs. Dichlormethan getropft und anschließend 20 Minuten bei -78°C gerührt. Anschließend wird eine Lösung von 50 mg (0.24 mmol) (9Z,11E)-Tetradecadien-1-ol (**174**) in 2 ml abs. Dichlormethan zugetropft, eine Stunde bei -78°C gerührt und daraufhin 0.21 ml (153 mg; 1.51 mmol) Triethylamin zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird eine Stunde auf 20°C erwärmt. Zur Aufarbeitung werden 10 ml gesättigte Ammoniumchloridlösung und 10 ml Hexan zugesetzt. Die wässrige Phase wird dreimal mit jeweils 10 ml einer Lösung von 10% Ethylacetat in Hexan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit jeweils 5 ml gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt (25 g Kieselgel; 5% Ethylacetat in Hexan). Man erhält 35 mg (0.17 mmol; 70%) (9Z,11E)-Tetradecadienal (**175**) als farblose Flüssigkeit. Reinheit: Wie (**174**).

**$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  [ppm] = 1.02 (t, 3H,  $J = 7.5$  Hz, 14-H), 1.24-1.40 (m, 8H, 4-H bis 7-H), 1.59-1.66 (m, 2H, 3-H), 2.09-2.19 (m, 4H, 8-H und 13-H), 2.42 (dt, 2H,  $J = 7.6$  Hz / 1.9 Hz, 2-H), 5.29 (dt, 1H,  $J = 10.7$  Hz / 7.6 Hz, 9-H), 5.70 (dt, 1H,  $J = 15.1$  Hz / 6.6 Hz, 12-H), 5.95 (dd, 1H,  $J = 11.0$  Hz / 10.7 Hz, 10-H), 6.28 (ddq, 1H,  $J = 15.1$  Hz / 11.0 Hz / 1.3 Hz, 11-H), 9.76 (t, 1H,  $J = 1.9$  Hz, 1-H)

**$^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  [ppm] = 13.67 (q, 14-C), 22.07 / 25.89 / 27.62 / 29.00 / 29.12 / 29.21 / 29.62 (t, 3-C bis 8-C und 13-C), 43.90 (t, 2-C), 124.66 / 128.70 (d, 9-C und 12-C), 129.96 / 136.23 (d, 10-C und 11-C), 202.89 (d, 1-C)

**MS ( 70 eV ): m/z [%] = 208 (6;  $\text{M}^+$ ), 152 (2), 151 (2), 137 (1), 135 (3), 121 (3), 110 (4), 109 (14), 98 (8), 96 (10), 95 (40), 93 (12), 91 (9), 82 (38), 81 (33), 79 (26), 77 (11), 68 (30), 67 (100), 65 (8), 57 (1), 55 (36), 53 (14), 43 (12), 41 (45), 39 (15)**

### (9Z,11E)-Tetradecadienylacetat (176)

Eine Lösung von 63.0 mg (0.30 mmol) (9Z,11E)-Tetradecadien-1-ol (**174**) und einer Spatelspitze 4-Dimethylaminopyridin in 1.5 ml abs. Pyridin unter Argon wird auf 0°C gekühlt. Anschließend werden 0.15 ml (162 mg; 1.6 mmol) Essigsäureanhydrid zugegeben und 2 Stunden bei 20°C gerührt. Zur Aufarbeitung werden vorsichtig 20 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung zugesetzt und nach 15minütigem Rühren mit 10 ml Hexan verdünnt. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase noch dreimal mit jeweils 10 ml einer 10%igen Lösung von Ethylacetat in Hexan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit jeweils 5 ml gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch gereinigt (25 g Kieselgel; 5% Ethylacetat in Hexan). Man erhält 67.2 mg (0.26 mmol; 88%) (9Z,11E)-Tetradecadienylacetat (**176**) als farblose Flüssigkeit. Reinheit: Wie (**174**).

**$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  [ppm] = 1.02 (t, 3H,  $J = 7.4$  Hz, 14-H), 1.25-1.40 (m, 10H, 3-H bis 7-H), 1.58-1.65 (m, 2H, 2-H), 2.04 (s, 3H,  $\text{COCH}_3$ ), 2.09-2.19 (m, 4H, 8-H und 13-H), 4.05 (t, 2H,  $J = 6.8$  Hz, 1-H), 5.29 (dt, 1H,  $J = 10.7$  Hz / 7.6 Hz, 9-H), 5.70 (dt, 1H,  $J = 15.1$  Hz / 6.6 Hz, 12-H), 5.95 (dd, 1H,  $J = 11.0$  Hz / 10.7 Hz, 10-H), 6.30 (ddq, 1H,  $J = 15.1$  Hz / 11.0 Hz / 1.3 Hz, 11-H)

**$^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  [ppm] = 13.67 (q, 14-C), 21.02 (q,  $\text{COCH}_3$ ), 25.90 / 25.91 / 27.67 / 28.62 / 29.16 / 29.22 / 29.38 / 29.70 (t, 2-C bis 8-C und 13-C), 64.66 (t, 1-C), 124.71 / 128.66 (d, 9-C und 12-C), 130.07 / 136.18 (d, 10-C und 11-C), 171.23 (s, C=O)

**MS ( 70 eV ): m/z [%] = 252 (4;  $\text{M}^+$ ), 192 (4;  $\text{M}^+$ -AcOH), 163 (2), 149 (4), 135 (9), 121 (13), 110 (10), 109 (7), 108 (9), 107 (13), 95 (41), 93 (28), 91 (9), 82 (51), 81 (53), 79 (65), 77 (13), 68 (28), 67 (96), 61 (5), 55 (49), 53 (12), 43 (100), 41 (42), 39 (11)**

6-(Tetrahydropyran-2-yloxy)-hexan-1-ol (193)

1.30 g (6.8 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat und 40.20 g (340 mmol) Hexan-1,6-diol (**192**) werden in 150 ml abs. Dichlormethan unter Rühren auf -10°C gekühlt. Dann werden langsam 27.76 g (30.0 ml, 330 mmol) 3,4-Dihydro-2*H*-pyran so zugetropft, daß die Innentemperatur 0°C nicht übersteigt. Nach Reaktionsende werden 300 ml Hexan sowie 100 ml gesättigte Natriumcarbonatlösung zugesetzt. Die wäßrige Phase wird abgetrennt und noch dreimal mit jeweils 200 ml eines 1:1-Gemisches aus Hexan und Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt (300 g Kieselgel; 10% bis 50% Ethylacetat in Hexan). Man erhält 23.10 g (114 mmol; 34%) 6-(Tetrahydropyran-2-yloxy)-hexan-1-ol (**193**) als farbloses Öl

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)**: δ [ppm] = 1.35-1.66 (m, 12H) / 1.66-1.76 (m, 1H) / 1.78-1.88 (m, 1H) (2-H bis 5-H und 3'-H / 4'-H / 5'-H), 2.01 (br s, 1H, OH), 3.44 (dt, 1H, J = 9.6 Hz / 6.9 Hz, 6-H<sub>a</sub>), 3.47-3.55 (m, 1H, 6'-H<sub>a</sub>), 3.64 (t, 2H, J = 7.1 Hz, 1-H), 3.74 (dt, 1H, J = 9.6 Hz / 6.9 Hz, 6-H<sub>b</sub>), 3.87 (ddd, 1H, J = 11.2 Hz / 7.6 Hz / 3.5 Hz, 6'-H<sub>b</sub>), 4.58 (dd, 1H, J = 4.6 Hz / 2.5 Hz, 2'-H)

**<sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>)**: δ [ppm] = 19.70 / 25.43 / 25.53 / 26.00 / 29.64 / 30.72 / 32.66 (t, 2-C bis 5-C und 3'-C / 4'-C und 5'-C), 62.42 / 62.70 / 67.58 (t, 1-C / 6-C und 6'-C), 98.92 (d, 2'-C)

**MS (70 eV)**: m/z [%] = 201 (1; M<sup>+</sup>-1), 117 (3), 115 (2), 101 (42), 85 (100), 83 (20), 67 (18), 57 (17), 55 (70), 41 (51)

6-(Tetrahydropyran-2-yloxy)-hexanal (194)

Es werden 5.0 g pulverisiertes Molekularsieb 4A in einer Lösung von 20.20 g (100 mmol) 6-(Tetrahydropyran-2-yloxy)-hexan-1-ol (**193**) in 250 ml abs. Dichlormethan unter Argon suspendiert. Die Suspension wird unter Rühren auf 0°C gekühlt. In kleinen Portionen werden insgesamt 61.0 g (160 mmol) Pyridiniumdichromat zugesetzt. Das Kältebad wird entfernt und es wird noch 12 Stunden bei 20°C gerührt. Die Suspension wird über eine Glasfritte, die mit einer 6 cm hohen Celite-Schicht bedeckt ist, filtriert. Der Filterkuchen wird mit mehreren kleinen Portionen Diethylether gewaschen. Das Filtrat wird eingeeengt und säulenchromatographisch gereinigt (300 g Kieselgel; 20% Ethylacetat in Hexan). Man erhält 13.0 g (65.0 mmol; 65%) 6-(Tetrahydropyran-2-yloxy)-hexanal (**194**) als farblose Flüssigkeit.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)**: δ [ppm] = 1.37-1.75 (m, 11H) / 1.77-1.88 (m, 1H) (3-H bis 5-H und 3'-H bis 5'-H), 2.44 (tt, 2H, J = 7.1 Hz / 1.8 Hz, 2-H), 3.39 (dt, 1H, J = 9.7 Hz / 6.6 Hz, 6-H<sub>a</sub>), 3.46-3.53 (m, 1H, 6'-H<sub>a</sub>), 3.74 (dt, 1H, J = 9.7 Hz / 6.6 Hz, 6-H<sub>b</sub>), 3.86 (ddd, 1H, J = 11.5 Hz / 7.0 Hz / 3.0 Hz, 6'-H<sub>b</sub>), 4.57 (dd, 1H, J = 4.0 Hz / 3.0 Hz, 2'-H), 9.77 (t, 1H, J = 1.8 Hz, 1-H)

**<sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>)**: δ [ppm] = 19.65 / 21.91 / 25.43 / 25.86 / 29.45 / 30.70 / 43.80 (t, 2-C bis 5-C und 3'-C / 4'-C / 5'-C), 62.36 (t, 6'-C), 67.20 (t, 6-C), 98.94 (d, 2'-C), 202.62 (s, 1-C)

**MS ( 70 eV ):** m/z [%] = 199 (1; M<sup>+</sup>-1), 156 (1), 115 (2), 101 (40), 99 (37), 98 (8), 86 (13), 85 (100), 84 (20), 67 (22), 57 (38), 55 (80), 41 (73)

### 2-Bromdecan (196)

Wie **(206 A)** unter Verwendung von 2-Decanol **(195)** anstelle von (2S)-2-Methyldecan-1-ol **(205 A)**. Ausgehend von 2.0 g (12.6 mmol) **(195)** erhält man 1.63 g (7.37 mmol; 58%) 2-Bromdecan **(196)** als farblose Flüssigkeit.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 0.89 (t, 3H, J = 6.9 Hz, 10-H), 1.21-1.38 (m, 10H, 5-H bis 9-H), 1.37-1.45 (m, 1H, 4-H<sub>a</sub>), 1.45-1.55 (m, 1H, 4-H<sub>b</sub>), 1.71 (d, 3H, J = 6.6 Hz, 1-H), 1.72-1.89 (m, 2H, 3-H<sub>a</sub> und 3-H<sub>b</sub>), 4.13 (ddsext, 1H, J = 1.0 Hz / 1.5 Hz / 6.6 Hz, 2-H)

**<sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 14.12 (q, 10-C), 22.66 / 27.78 / 29.00 / 29.23 / 29.45 / 31.85 (t, 4-C bis 9-C), 26.46 (q, 1-C), 41.20 (t, 3-C), 52.07 (d, 2-C)

**MS ( 70 eV ):** 142 (2), 141 (20; M<sup>+</sup>-Br), 109 (3), 107 (3), 100 (2), 99 (33), 97 (4), 86 (6), 85 (100), 83 (6), 72 (4), 71 (87), 69 (21), 67 (4), 58 (4), 57 (96), 56 (15), 55 (41), 53 (5), 43 (79), 42 (18), 41 (68), 39 (17)

### (1-Methylnonyl)-triphenylphosphoniumbromid (197)

Wie **(203)** unter Verwendung von 1.63 g (7.37 mmol) 2-Bromdecan **(196)** anstelle von 1-Bromhexan **(202)**. Ausgehend von 1.63 g (7.37 mmol) **(196)** erhält man 2.48 g (5.13 mmol; 70%) (1-Methylnonyl)-triphenylphosphoniumbromid **(197)** als viskoses Öl. Umkristallisationsversuche verliefen erfolglos.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):** δ [ppm] = 1.06 (t, 3H, J = 7.1 Hz, 10'-H), 1.20-1.35 (m, 1H, 3'-H<sub>a</sub>), 1.35-1.80 (m, 12H, 4'-H bis 9'-H) und darunter 1.48 (dd, 3H, J = 19.5 Hz / 6.6 Hz, 1'-CH<sub>3</sub>), 1.95-2.07 (m, 1H, 3'-H<sub>b</sub>), 4.44-4.56 (m, 1H, 2'-H), 7.96-8.03 (m, 6H, H<sub>ar</sub>), 8.08-8.18 (m, 9H, H<sub>ar</sub>)

### 2-(7-Methylpentadec-6-en-1-yloxy)-tetrahydro-2H-pyran (198)

Es werden 1.93 g (4.0 mmol) (1-Methylnonyl)-triphenylphosphoniumbromid **(197)** in 25 ml abs. THF unter Argon gelöst und unter Rühren auf -20°C gekühlt. Dann werden 2.38 ml einer 1.6 molaren Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan (entsprechend 3.8 mmol *n*-BuLi) rasch zugegeben und 15 Minuten bei -15°C gerührt. Anschließend werden 400 mg (2.0 mmol) 6-(Tetrahydropyran-2-yloxy)-hexanal **(194)** rasch zugegeben, das Kältebad entfernt und 30 Minuten bei 20°C gerührt. Das Reaktionsgemisch wird mit 20 ml Hexan verdünnt und mit 40 ml Wasser hydrolysiert. Die Phasen werden getrennt und die wäßrige Phase wird noch dreimal mit je 30 ml eines 1:1-Gemisches aus Hexan und Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und bis zur Trockene eingeengt. Der Rückstand wird in 40 ml Hexan aufgenommen, auf -18°C gekühlt und filtriert. Das ausgefallene Triphenylphosphinoxid wird mit mehreren

kleinen Portionen Hexans gewaschen. Das Filtrat wird erneut eingeeengt und säulenchromatographisch gereinigt (50 g Kieselgel; 5% bis 10% Ethylacetat in Hexan). Man erhält 240 mg (0.74 mmol; 37%) eines 1:1-Gemisches aus (*Z*)- und (*E*)-2-(7-Methylpentadec-6-en-1-yloxy)-tetrahydro-2*H*-pyran (**198**) als farblose Flüssigkeit.

**MS ( 70 eV ):** 324 (0.1; M<sup>+</sup>), 222 (2; M<sup>+</sup>-THPOH), 110 (3), 109 (10), 97 (4), 96 (2), 95 (6), 85 (100), 84 (18), 83 (14), 82 (7), 81 (14), 69 (24), 68 (11), 67 (26), 57 (26), 56 (25), 55 (78), 43 (25), 41 (41), 39 (16)

### 7-Methylpentadec-6-en-1-ol (199)

Es werden 240 mg (0.74 mmol) eines 1:1-Gemisches aus (*Z*)- und (*E*)-2-(7-Methylpentadec-6-en-1-yloxy)-tetrahydro-2*H*-pyran (**198**) in 20 ml Methanol aufgenommen, mit 50 mg (0.26 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat versetzt und 30 Minuten bei 50°C gerührt. Anschließend werden 400 mg (4.7 mmol) Natriumhydrogencarbonat zugegeben und weitere 10 Minuten bei 50°C gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels bis zur Trockene wird der Rückstand in 25 ml Wasser und 25 ml Diethylether aufgenommen. Die Phasen werden getrennt und die wäßrige Phase wird noch zweimal mit je 25 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Man erhält 170 mg (0.70 mmol; 96%) eines 1:1-Gemisches aus (*Z*)- und (*E*)-7-Methylpentadec-6-en-1-ol (**199**) als farblose Flüssigkeit.

**MS ( 70 eV ):** 240 (1; M<sup>+</sup>), 222 (1; M<sup>+</sup>-H<sub>2</sub>O), 154 (2), 139 (2), 124 (2), 123 (2), 110 (6), 109 (29), 97 (10), 96 (7), 95 (17), 85 (8), 83 (25), 82 (20), 81 (43), 70 (17), 69 (65), 68 (40), 67 (54), 57 (51), 56 (50), 55 (100), 43 (32), 41 (46), 39 (8)

### 7-Methylpentadecan-1-ol (200)

170 mg (0.70 mmol) eines 1:1-Gemisches aus (*Z*)- und (*E*)-7-Methylpentadec-6-en-1-ol (**199**) werden in 5 ml Hexan gelöst, mit 25 mg Katalysator (10% Palladium auf Kohlenstoff) versetzt und 2 Stunden bei 40 bar Wasserstoffatmosphäre hydriert. Das Reaktionsgemisch wird säulenchromatographisch gereinigt (25 g Kieselgel; 20% Ethylacetat in Hexan). Man erhält 170 mg (0.69 mmol; 99%) 7-Methylpentadecan-1-ol (**200**) als farblose Flüssigkeit.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 0.84 (d, 3H, J = 6.6 Hz, 7-CH<sub>3</sub>), 0.88 (t, 3H, J = 7.1 Hz, 15-H), 1.03-1.40 (m, 24H, 3-H bis 14-H und OH), 1.51-1.62 (m, 2H, 2-H), 3.64 (t, 2H, J = 6.6 Hz, 1-H)

**MS ( 70 eV ):** 224 (0.1; M<sup>+</sup>-H<sub>2</sub>O), 154 (1), 140 (2), 139 (2), 126 (2), 112 (4), 111 (20), 110 (4), 98 (7), 97 (11), 85 (18), 84 (11), 83 (28), 82 (13), 71 (31), 70 (26), 69 (100), 57 (94), 56 (54), 55 (91), 43 (75), 41 (59), 39 (7)

7-Methylpentadecanal (201)

Wie **(194)** unter Verwendung von 7-Methylpentadecan-1-ol **(200)** anstelle von 6-(Tetrahydropyran-2-yloxy)-hexan-1-ol **(193)**. Ausgehend von 170 mg (0.69 mmol) **(221)** erhält man 150 mg (0.62 mmol; 89%) 7-Methylpentadecanal **(201)** als farblose Flüssigkeit.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  [ppm] = 0.84 (d, 3H, J = 6.6 Hz, 7-CH<sub>3</sub>), 0.88 (t, 3H, J = 7.1 Hz, 15-H), 1.03-1.42 (m, 21H, 4-H bis 14-H), 1.60 (br quin, 2H, J = 7.1 Hz, 3-H), 2.44 (td, 2H, J = 7.1 Hz / 1.8 Hz, 2-H), 9.77 (t, 1H, J = 1.8 Hz, 1-H)

**MS ( 70 eV ):** 222 (0.5; M<sup>+</sup>-H<sub>2</sub>O), 207 (0.5), 155 (1), 154 (2), 140 (2), 139 (3), 124 (3), 123 (3), 111 (4), 110 (6), 109 (24), 97 (6), 96 (5), 95 (7), 85 (13), 83 (20), 82 (16), 81 (16), 71 (28), 70 (14), 69 (26), 68 (14), 67 (34), 57 (100), 56 (37), 55 (69), 43 (75), 41 (57), 39 (8)

*n*-Hexyltriphenylphosphoniumbromid (203)

Ein Gemisch aus 4.95 g (30.0 mmol) 1-Bromhexan **(202)** und 7.87 g (30.0 mmol) Triphenylphosphin in 50 ml abs. Toluol wird 72 Stunden auf 140°C erhitzt und anschließend im Vakuum eingeengt. Der Rückstand wird in wenig abs. Dichlormethan aufgenommen und über Kieselgel filtriert [50 g SiO<sub>2</sub>; 1.) Dichlormethan 2.) nach Elution der Edukte und Eliminierungsprodukte 20% Methanol in Dichlormethan]. Nach Einengen wird das Wittigsalz aus Dichlormethan/Toluol umkristallisiert. Man erhält 10.25 g (24 mmol; 80%) *n*-Hexyltriphenylphosphoniumbromid **(203)** in Form farbloser Kristalle, m.p. 201°C.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  [ppm] = 0.82 (t, 3H, J = 6.9 Hz, 6'-H), 1.17-1.30 (m, 4H, 4'-H und 5'-H), 1.57-1.70 (m, 2'-H und 3'-H), 3.64-3.74 (m, 2H, 1'-H), 7.70-7.76 (m, 6H, H<sub>ar</sub>), 7.79-7.87 (m, 9H, H<sub>ar</sub>)

(6*Z*/E,13*R*/S)-13-Methylheneicos-6-en (190)

Wie **(198)** unter Verwendung von *n*-Hexyltriphenylphosphoniumbromid **(203)** anstelle von (1-Methylnonyl)-triphenylphosphoniumbromid **(197)** sowie 7-Methylpentadecanal **(201)** anstelle von 6-(Tetrahydropyran-2-yloxy)-hexanal **(194)**. Ausgehend von 1.33 g (3.12 mmol) **(203)** in 15 ml abs. THF, 1.20 ml einer 1.6molaren Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan (entsprechend 1.92 mmol *n*-BuLi) und 150 mg (0.62 mmol) **(201)** erhält man 91 mg (0.29 mmol; 47%) eines 1:1-Gemisches aus (6*Z*)- und (6*E*)-13-Methylheneicos-6-en als Racemat. Die spektroskopischen Daten dieser farblosen Flüssigkeit setzen sich aus den Daten von **(190 A)** und **(190 B)** zusammen.

(2*S*)-2-Methyldecan-1-ol (205 A)

Es werden 10.0 g (24.06 mmol) [(*R*)-(+)-3-Hydroxy-2-methylpropyl]-triphenylphosphoniumbromid **(204 A)** (kommerziell erhältlich bei ALDRICH) in 200 ml abs. THF unter Argon gelöst und unter Rühren auf -20°C gekühlt. Dann werden 30.0 ml

einer 1.6 molaren Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan (entsprechend 48.0 mmol *n*-BuLi) rasch zugegeben und 15 Minuten bei -15°C gerührt. Anschließend werden 2.74 g (24.0 mmol) frisch destilliertes *n*-Heptanal rasch zugegeben, das Kältebad entfernt und 30 Minuten bei 20°C gerührt. Das Reaktionsgemisch wird mit 100 ml Hexan verdünnt und mit 200 ml Wasser hydrolysiert. Die Phasen werden getrennt und die wäßrige Phase wird noch dreimal mit je 100 ml eines 1:1-Gemisches aus Hexan und Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und bis zur Trockene eingeeengt. Der Rückstand wird in 100 ml Hexan aufgenommen, auf -18°C gekühlt und filtriert. Das ausgefallene Triphenylphosphinoxid wird mit mehreren kleinen Portionen Hexans gewaschen. Das Filtrat wird erneut eingeeengt und säulenchromatographisch gereinigt (150 g Kieselgel; 10% bis 30% Ethylacetat in Hexan). Man erhält 3.56 g (21.0 mmol; 87%) eines Gemisches aus (3*Z*,2*S*)- und (3*E*,2*S*)-2-Methyldec-3-en-1-ol. Dieses Gemisch wird in 30 ml Hexan gelöst, mit 100 mg Katalysator (10% Palladium auf Kohlenstoff) versetzt und 2 Stunden bei 40 bar Wasserstoffatmosphäre hydriert. Das Reaktionsgemisch wird säulenchromatographisch gereinigt (30 g Kieselgel; 30% Ethylacetat in Hexan). Man erhält 3.28 g (19.0 mmol; 91%) (2*S*)-2-Methyldecan-1-ol (**205 A**) als farbloses Öl;  $[\alpha]_D = -7.80$  ( $c = 4.0$  in  $\text{CHCl}_3$ ).

**$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  [ppm] = 0.88 (t, 3H,  $J = 7.1$  Hz, 10-H), 0.91 (d, 3H,  $J = 7.1$  Hz, 2- $\text{CH}_3$ ), 1.18-1.44 (m, 14H, 3-H / 4-H / 5-H / 6-H / 7-H / 8-H und 9-H), 1.44-1.55 (br s, 1H, OH), 1.55-1.66 (m, 1H, 2-H), 3.41 (dd, 1H,  $J = 6.6$  Hz / 10.2 Hz, 1- $\text{H}_a$ ), 3.50 (dd, 1H,  $J = 6.6$  Hz / 10.2 Hz, 1- $\text{H}_b$ )

**$^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  [ppm] = 14.11 und 16.60 (q, 2- $\text{CH}_3$  und 10-C), 22.70 / 27.06 / 29.35 / 29.62 / 29.97 / 31.93 / 33.19 (t, 3-C bis 9-C), 35.80 (d, 2-C), 68.45 (t, 1-C)

**MS (70 eV):**  $m/z$  [%] = 154 (0.3;  $\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$ ), 126 (1), 125 (1), 112 (2), 111 (2), 98 (6), 97 (11), 85 (17), 83 (17), 71 (30), 70 (35), 69 (48), 57 (100), 56 (67), 55 (52), 45 (2), 43 (60), 41 (40)

#### (2*R*)-2-Methyldecan-1-ol (**205 B**)

Die Darstellung des (*R*)-Alkanols erfolgt in analoger Weise zur Darstellung von (**205 A**) unter Verwendung von 10.0 g (24.06 mmol) [(*S*)-(-)-3-Hydroxy-2-methylpropyl]-triphenylphosphoniumbromid (**204 B**) (ebenfalls kommerziell erhältlich bei ALDRICH) anstelle von (**204 A**). Man erhält 3.83 g (22.5 mmol; 93%) eines Gemisches aus (3*Z*,2*R*)- und (3*E*,2*R*)-2-Methyldec-3-en-1-ol und nach Hydrierung 3.56 g (20.66 mmol; 92%) (2*R*)-2-Methyldecan-1-ol (**205 B**);  $[\alpha]_D = +7.75$  ( $c = 3.8$  in  $\text{CHCl}_3$ ). Die spektroskopischen Daten sind identisch mit denen von (**205 A**).

#### (2*S*)-2-Methyl-1-bromdecan (**206 A**)

Eine Lösung von 4.98 g (19.0 mmol) Triphenylphosphin in 50 ml abs. Dichlormethan unter Argon wird unter Rühren auf 0°C gekühlt. Anschließend werden 3.04 g (0.97 ml; 19 mmol) Brom tropfenweise zugegeben, wobei kurz vor Ende der Zugabe ein weißer Niederschlag ausfällt. Es wird nun vorsichtig solange weiter zugetropft, bis an der Eintropfstelle gerade keine Entfärbung der typischen Bromfarbe mehr eintritt.

Durch Zugabe weniger Triphenylphosphin-Kristalle entfärbt sich die Mischung schlagartig. Nun werden rasch 3.28 g (19.0 mmol) (2S)-2-Methyldecan-1-ol (**205 A**) zugegeben und daraufhin das Kältebad entfernt. Nach vierstündigem Rühren bei 25°C wird das Reaktionsgemisch mit 120 ml Hexan verdünnt und mit 120 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung versetzt. Es wird solange heftig gerührt, bis keine Kohlendioxidentwicklung mehr zu beobachten ist. Die wässrige Phase wird noch dreimal mit je 60 ml Hexan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Das dabei ausfallende Triphenylphosphinoxid wird auf einem Büchner-Trichter abfiltriert und mehrmals mit kleinen Portionen Hexan gewaschen. Das Filtrat wird erneut eingeeengt und säulenchromatographisch fraktioniert. Man erhält 4.47 g (19.0 mmol; 100%) (2S)-2-Methyl-1-bromdecan (**206 A**) in Form eines farblosen Öls;  $[\alpha]_D = -0.30$  ( $c = 15.6$  in  $\text{CHCl}_3$ ).

**$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  [ppm] = 0.88 (t, 3H,  $J = 7.1$  Hz, 10-H), 1.01 (d, 3H,  $J = 7.1$  Hz, 2- $\text{CH}_3$ ), 1.18-1.36 (m, 13H, 3- $\text{H}_a$  und 4-H bis 9-H), 1.39-1.47 (m, 1H, 3- $\text{H}_b$ ), 1.73-1.83 (m, 1H, 2-H), 3.32 (dd, 1H,  $J = 6.3$  Hz / 9.8 Hz, 1- $\text{H}_a$ ), 3.39 (dd, 1H,  $J = 5.0$  Hz / 9.8 Hz, 1- $\text{H}_b$ )

**$^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  [ppm] = 14.13 und 18.83 (q, 2- $\text{CH}_3$  und 10-C), 22.70 / 26.91 / 29.31 / 29.57 / 29.74 / 31.91 / 34.92 (t, 3-C bis 9-C), 35.26 (d, 2-C), 41.63 (t, 1-C)

**MS (70 eV):**  $m/z$  [%] = 151 (6;  $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{13}$ ), 149 (6;  $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{13}$ ), 123 (2), 121 (2), 113 (1), 99 (4), 85 (21), 71 (42), 69 (34), 57 (100), 56 (30), 55 (51), 53 (7), 43 (65), 41 (65)

#### (2R)-2-Methyl-1-bromdecan (**206 B**)

Die Darstellung der (*R*)-Bromverbindung erfolgt in analoger Weise zur Darstellung von (**206 A**) unter Verwendung von 3.56 g (20.66 mmol) (2R)-2-Methyldecan-1-ol (**205 B**) anstelle von (**205 A**). Man erhält 4.30 g (18.3 mmol; 89%) (2R)-2-Methyl-1-bromdecan (**206 B**);  $[\alpha]_D = +0.32$  ( $c = 10.1$  in  $\text{CHCl}_3$ ). Die spektroskopischen Daten sind identisch mit denen von (**206 A**).

#### (2S)-2-Methyldecyltriphenylphosphoniumbromid (**207 A**)

Es werden 4.47 g (19.0 mmol) (2S)-2-Methyl-1-bromdecan (**206 A**) und 9.97 g (38.0 mmol) Triphenylphosphin in 20 ml Toluol gelöst und 72 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird eine Spatelspitze Natriumcarbonat zugesetzt, das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand in wenig abs. Dichlormethan aufgenommen und säulenchromatographisch gereinigt (150 g Kieselgel; 1.) abs. Dichlormethan zum Eluieren von Triphenylphosphin, unumgesetztem Bromid und Eliminierungsprodukt; 2.) 50% abs. Methanol in abs. Dichlormethan zum Eluieren des Wittig-Salzes). Man erhält 6.36 g (12.8 mmol; 67%) (2S)-2-Methyldecyltriphenylphosphoniumbromid (**207 A**) in Form eines farblosen, hochviskosen Öls.

(2R)-2-Methyldecyltriphenylphosphoniumbromid (207 B)

Wie **(207 A)** ausgehend von 4.30 g (18.3 mmol) (2R)-2-Methyl-1-bromdecan **(206 B)** anstelle von **(206 A)**. Man erhält 7.41 g (14.9 mmol; 81%) (2R)-2-Methyldecyltriphenylphosphoniumbromid **(207 B)**.

4-(Tetrahydropyran-2-yloxy)-butan-1-ol (209)

1.30 g (6.8 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat und 30.64 g (340 mmol) Butan-1,4-diol **(208)** werden in 150 ml abs. Dichlormethan unter Rühren auf -10°C gekühlt. Dann werden langsam 27.76 g (30.0 ml, 330 mmol) 3,4-Dihydro-2*H*-pyran so zugetropft, daß die Innentemperatur 0°C nicht übersteigt. Nach Reaktionsende werden 300 ml Hexan sowie 100 ml gesättigte Natriumcarbonatlösung zugesetzt. Die wäßrige Phase wird abgetrennt und noch dreimal mit jeweils 200 ml eines 1:1-Gemisches aus Hexan und Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt (300 g Kieselgel; 10% bis 50% Ethylacetat in Hexan). Man erhält 26.49 g (152 mmol; 46%) 4-(Tetrahydropyran-2-yloxy)-butan-1-ol **(209)** als farbloses Öl

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)**: δ [ppm] = 1.48-1.87 (m, 10H, 2-H / 3-H / 3'-H / 4'-H / 5'-H), 2.59 (br s, 1H, OH), 3.44 (dt, 1H, J = 9.7 Hz / 5.6 Hz, 4-H<sub>a</sub>), 3.47-3.55 (m, 1H, 6'-H<sub>a</sub>), 3.66 (t, 2H, J = 7.1 Hz, 1-H), 3.80 (dt, 1H, J = 9.7 Hz / 5.6 Hz, 4-H<sub>b</sub>), 3.83-3.90 (m, 1H, 6'-H<sub>b</sub>), 4.60 (dd, 1H, J = 4.6 Hz / 2.5 Hz, 2'-H)

**<sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>)**: δ [ppm] = 19.59 / 25.43 / 26.54 / 30.06 / 30.07 (t, 2-C / 3-C / 3'-C / 4'-C und 5'-C), 62.38 / 62.64 / 67.56 (t, 1-C / 4-C und 6'-C), 98.94 (d, 2'-C)

**MS (70 eV)**: m/z [%] = 126 (1), 116 (2), 102 (1), 101 (10), 85 (72), 84 (49), 83 (22), 73 (77), 71 (22), 69 (9), 57 (23), 56 (32), 55 (100), 45 (3), 43 (19), 42 (25), 41 (30)

4-(Tetrahydropyran-2-yloxy)-butanal (210)

Es werden 5.0 g pulverisiertes Molekularsieb 4A in einer Lösung von 17.59 g (101 mmol) 4-(Tetrahydropyran-2-yloxy)-butan-1-ol **(209)** in 250 ml abs. Dichlormethan unter Argon suspendiert. Die Suspension wird unter Rühren auf 0°C gekühlt. In kleinen Portionen werden insgesamt 60.80 g (162 mmol) Pyridiniumdichromat zugesetzt. Das Kältebad wird entfernt und es wird noch 12 Stunden bei 20°C gerührt. Die Suspension wird über eine Glasfritte, die mit einer 6 cm hohen Celite-Schicht bedeckt ist, filtriert. Der Filterkuchen wird mit mehreren kleinen Portionen Diethylether gewaschen. Das Filtrat wird eingeeengt und säulenchromatographisch gereinigt (300 g Kieselgel; 20% Ethylacetat in Hexan). Man erhält 11.02 g (64.0 mmol; 63%) 4-(Tetrahydropyran-2-yloxy)-butanal **(210)** als farblose Flüssigkeit.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)**: δ [ppm] = 1.46-1.87 (m, 6H, 3-H / 4'-H / 5'-H), 1.95 (quin, 2H, J = 6.4 Hz, 3'-H), 2.54 (tt, 2H, J = 7.1 Hz / 1.5 Hz, 2-H), 3.42 (dt, 1H, J = 9.7 Hz / 6.1 Hz, 4-H<sub>a</sub>), 3.46-3.54 (m, 1H, 6'-H<sub>a</sub>), 3.78 (dt, 1H, J = 9.7 Hz / 6.1 Hz, 4-H<sub>b</sub>), 3.76-3.86 (m, 1H, 6'-H<sub>b</sub>), 4.57 (dd, 1H, J = 4.0 Hz / 3.0 Hz, 2'-H), 9.79 (t, 1H, J = 1.5 Hz, 1-H)

**<sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  [ppm] = 19.55 / 22.74 / 25.49 / 30.65 / 41.17 (t, 2-C / 3-C / 3'-C / 4'-C und 5'-C), 62.36 / 66.47 (t, 4-C und 6'-C), 98.93 (d, 2'-C), 202.42 (s, 1-C)

**MS (70 eV):** m/z [%] = 154 (1; M<sup>+</sup>-H<sub>2</sub>O), 128 (1), 102 (1), 101 (5), 85 (44), 84 (22), 83 (11), 71 (100), 70 (15), 69 (12), 57 (25), 56 (30), 55 (60), 43 (38), 41 (55)

(6S)-6-Methyltetradecan-1-ol (211 A)

Es werden 6.36 g (12.8 mmol) (2S)-2-Methyldecyltriphenylphosphoniumbromid (**207 A**) in 80 ml abs. THF unter Argon gelöst und unter Rühren auf -20°C gekühlt. Dann werden 8.0 ml einer 1.6 molaren Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan (entsprechend 12.8 mmol *n*-BuLi) rasch zugegeben und 15 Minuten bei -15°C gerührt. Anschließend werden 2.20 g (12.8 mmol) 4-(Tetrahydropyran-2-yloxy)-butanal (**210**) rasch zugegeben, das Kältebad entfernt und 30 Minuten bei 20°C gerührt. Das Reaktionsgemisch wird mit 40 ml Hexan verdünnt und mit 80 ml Wasser hydrolysiert. Die Phasen werden getrennt und die wäßrige Phase wird noch dreimal mit je 50 ml eines 1:1-Gemisches aus Hexan und Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und bis zur Trockene eingeeengt. Der Rückstand wird in 40 ml Hexan aufgenommen, auf -18°C gekühlt und filtriert. Das ausgefallene Triphenylphosphinoxid wird mit mehreren kleinen Portionen Hexans gewaschen. Das Filtrat wird erneut eingeeengt und säulenchromatographisch gereinigt (100 g Kieselgel; 5% bis 20% Ethylacetat in Hexan). Man erhält 1.92 g (6.2 mmol; 48%) eines Gemisches aus 2-[(4Z)- und (4E)- (6S)-6-Methyltetradec-4-en-1-yloxy]-tetrahydro-2H-pyran; **MS (70 eV):** m/z [%] = 310 (0.1; M<sup>+</sup>), 208 (2; M<sup>+</sup>-THPOH), 123 (3), 111 (4), 110 (4), 109 (6), 97 (10), 96 (13), 95 (52), 85 (100), 84 (38), 83 (22), 82 (27), 81 (24), 71 (15), 69 (38), 68 (27), 67 (57), 57 (40), 56 (27), 55 (85), 43 (41), 41 (58), 39 (14).

Dieses Gemisch wird in 100 ml Methanol aufgenommen, mit 200 mg (1.05 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat versetzt und 30 Minuten bei 60°C gerührt. Anschließend werden 1.60 g (19 mmol) Natriumhydrogencarbonat zugegeben und weitere 15 Minuten bei 60°C gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels bis zur Trockene wird der Rückstand in 80 ml Wasser und 80 ml Diethylether aufgenommen. Die Phasen werden getrennt und die wäßrige Phase wird noch zweimal mit je 50 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Man erhält 1.22 g (5.4 mmol; 87%) eines Gemisches aus (4Z,6S)- und (4E,6S)-6-Methyltetradec-4-en-1-ol; **MS (70 eV):** m/z [%] = 226 (0.3; M<sup>+</sup>), 208 (1; M<sup>+</sup>-H<sub>2</sub>O), 180 (2), 154 (2), 139 (3), 123 (4), 111 (6), 110 (7), 109 (9), 97 (15), 96 (26), 95 (100), 93 (11), 83 (27), 82 (61), 81 (44), 79 (17), 71 (28), 69 (63), 68 (41), 67 (78), 57 (49), 56 (35), 55 (90), 43 (43), 41 (60), 39 (12).

Dieses Gemisch wird in 30 ml Hexan gelöst, mit 100 mg Katalysator (10% Palladium auf Kohlenstoff) versetzt und 2 Stunden bei 40 bar Wasserstoffatmosphäre hydriert. Das Reaktionsgemisch wird säulenchromatographisch gereinigt (80 g Kieselgel; 20% Ethylacetat in Hexan). Man erhält 0.93 g (4.1 mmol; 76%) (6S)-6-Methyltetradecan-1-ol (**211 A**) als farbloses Öl;  $[\alpha]_D = +0.39$  (c = 19.1 in CHCl<sub>3</sub>).

**$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  [ppm] = 0.84 (d, 3H,  $J = 6.6$  Hz, 6- $\text{CH}_3$ ), 0.88 (t, 3H,  $J = 7.1$  Hz, 14-H), 1.03-1.40 (m, 22H, 3-H bis 13-H und OH), 1.51-1.62 (m, 2H, 2-H), 3.64 (t, 2H,  $J = 6.6$  Hz, 1-H)

**$^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  [ppm] = 14.12 und 19.71 (q, 6- $\text{CH}_3$  und 14-C), 32.73 (d, 6-C), 22.70 / 26.10 / 26.87 / 27.10 / 29.38 / 29.70 / 30.05 / 31.95 / 32.87 / 37.03 / 37.10 (t, 2-C bis 5-C und 7-C bis 13-C), 63.10 (t, 1-C)

**MS (70 eV):**  $m/z$  [%] = 210 (1;  $\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$ ), 154 (1), 140 (2), 139 (2), 126 (3), 112 (10), 111 (10), 98 (21), 97 (71), 96 (30), 85 (36), 83 (38), 71 (57), 69 (77), 57 (81), 56 (70), 55 (100), 45 (1), 43 (68), 41 (60)

### (6R)-6-Methyltetradecan-1-ol (211 B)

Die Darstellung des (*R*)-Alkohols erfolgt in analoger Weise zur Darstellung von **(211 A)** unter Verwendung von 7.41 g (14.89 mmol) (*2R*)-2-Methyldecyltriphenylphosphoniumbromid **(207 B)** anstelle von **(207 A)**. Man erhält 2.30 g (7.4 mmol; 50%) eines Gemisches aus 2-[(*4Z,6R*)- und (*4E,6R*)-6-Methyltetradec-4-enyl]-tetrahydropyran, nach Abspaltung der Schutzgruppe 2.0 g (6.4 mmol; 86%) eines Gemisches aus (*4Z,6R*)- und (*4E,6R*)-6-Methyltetradec-4-en-1-ol und nach Hydrierung 1.40 g (6.22 mmol; 97%) (*6R*)-6-Methyltetradecan-1-ol **(211 B)**;  $[\alpha]_D = -0.38$  ( $c = 20.8$  in  $\text{CHCl}_3$ ). Die spektroskopischen Daten sind identisch mit denen von **(211 A)**.

### (6S)-6-Methyl-1-bromtetradecan (212 A)

Eine Lösung von 1.07 g (4.1 mmol) Triphenylphosphin in 10 ml abs. Dichlormethan unter Argon wird unter Rühren auf 0°C gekühlt. Anschließend werden 0.65 g (0.21 ml; 4.1 mmol) Brom tropfenweise zugegeben, wobei kurz vor Ende der Zugabe ein weißer Niederschlag ausfällt. Es wird nun vorsichtig solange weiter zugetropft, bis an der Eintropfstelle gerade keine Entfärbung der typischen Bromfarbe mehr eintritt. Durch Zugabe weniger Triphenylphosphin-Kristalle entfärbt sich die Mischung schlagartig. Nun werden rasch 900 mg (3.94 mmol) (*6S*)-6-Methyltetradecan-1-ol **(211 A)** zugegeben und daraufhin das Kältebad entfernt. Nach vierstündigem Rühren bei 25°C wird das Reaktionsgemisch mit 20 ml Hexan verdünnt und mit 25 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung versetzt. Es wird solange heftig gerührt, bis keine Kohlendioxidentwicklung mehr zu beobachten ist. Die wässrige Phase wird noch dreimal mit je 20 ml Hexan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Das dabei ausfallende Triphenylphosphinoxid wird auf einem Büchner-Trichter abfiltriert und mehrmals mit kleinen Portionen Hexan gewaschen. Das Filtrat wird erneut eingeeengt und säulenchromatographisch fraktioniert. Man erhält 1.09 g (3.74 mmol; 95%) (*6S*)-6-Methyl-1-bromtetradecan **(212 A)** in Form eines farblosen Öls;  $[\alpha]_D = +0.82$  ( $c = 20.7$  in  $\text{CHCl}_3$ ).

**$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  [ppm] = 0.84 (d, 3H,  $J = 6.6$  Hz, 6- $\text{CH}_3$ ), 0.88 (t, 3H,  $J = 7.1$  Hz, 14-H), 1.04-1.46 (m, 21H, 3-H bis 13-H), 1.86 (quin, 2H, 2-H), 3.40 (t, 2H,  $J = 6.9$  Hz, 1-H)

**<sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  [ppm] = 14.12 und 19.68 (q, 6-CH<sub>3</sub> und 14-C), 32.69 (d, 6-C), 22.71 / 26.24 / 27.09 / 28.54 / 29.38 / 29.70 / 30.04 / 31.95 / 32.91 / 33.99 / 36.85 / 37.06 (t, 1-C bis 5-C und 7-C bis 13-C)

**MS ( 70 eV ): m/z [%] =** 179 (2; M<sup>+</sup>-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>), 177 (2; M<sup>+</sup>-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>), 151 (11), 149 (13), 140 (4), 135 (4), 111 (4), 99 (8), 97 (44), 85 (54), 83 (10), 71 (77), 69 (48), 67 (8), 57 (100), 55 (96), 53 (8), 43 (86), 41 (74)

(6R)-6-Methyl-1-bromtetradecan (212 B)

Wie **(212 A)** unter Verwendung von 1.40 g (6.22 mmol) (6R)-6-Methyltetradecan-1-ol **(211 B)** anstelle von **(211 A)**. Man erhält 1.77 g (6.08 mmol; 98%) (6R)-6-Methyl-1-bromtetradecan **(212 B)**;  $[\alpha]_D = -0.84$  ( $c = 22.0$  in CHCl<sub>3</sub>). Die spektroskopischen Daten sind identisch mit denen von **(212 A)**.

(13S)-13-Methylheneicos-6-in (213 A)

Es werden 0.77 g (8.0 mmol) 1-Heptin (kommerziell erhältlich bei FLUKA) in einem Gemisch aus 8 ml abs. THF und 8 ml Hexamethylphosphorsäuretriamid unter Argon auf -40°C gekühlt. Unter Rühren werden 4.54 ml einer 1.6-molaren Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan (entsprechend 7.3 mmol *n*-Butyllithium) rasch zugegeben. Es wird auf -5°C erwärmt und eine Viertelstunde gerührt. Anschließend werden 1.06 g (3.63 mmol) (6S)-6-Methyl-1-bromtetradecan **(212 A)** rasch zugegeben, das Kältebad entfernt und 30 Minuten bei 20°C gerührt. Zur Aufarbeitung werden 30 ml Hexan und 50 ml Wasser zugesetzt, die Phasen getrennt und die wäßrige Phase noch dreimal mit jeweils 30 ml Hexan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden dreimal mit jeweils 30 ml gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Säulenchromatographische Fraktionierung (100 g Kieselgel; Hexan) ergibt 830 mg (2.71 mmol; 72%) (13S)-13-Methylheneicos-6-in **(213 A)** als farbloses Öl;  $[\alpha]_D = +0.39$  ( $c = 11.6$  in CHCl<sub>3</sub>).

**<sup>1</sup>H -NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  [ppm] = 0.84 (d, 3H, J = 6.6 Hz, 13-CH<sub>3</sub>), 0.88 (t, 3H, J = 7.1 Hz) und 0.90 (t, 3H, J = 7.1 Hz) (1-H und 21-H), 1.04-1.40 (m, 25H, 2-H / 3-H / 10-H bis 20-H), 1.43-1.52 (m, 4H, 4-H und 9-H), 2.11-2.17 (m, 4H, 5-H und 8-H)

**<sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  [ppm] = 14.02 / 14.13 / 19.71 (q, 1-C / 13-CH<sub>3</sub> und 21-C), 32.75 (d, 13-C), 18.77 / 18.79 / 22.26 / 22.72 / 26.63 / 27.12 / 28.92 / 29.24 (2C) / 29.40 / 29.73 / 30.07 / 31.11 / 31.96 / 37.13 / 37.43 (t, 2-C bis 5-C / 8-C bis 12-C und 14-C bis 20-C), 80.26 (2C, s, 6-C und 7-C)

**MS ( 70 eV ): m/z [%] =** 306 (1; M<sup>+</sup>), 221 (2), 208 (2), 193 (2), 152 (3), 137 (3), 124 (3), 123 (7), 110 (11), 109 (26), 96 (40), 95 (72), 83 (35), 82 (61), 81 (100), 79 (20), 71 (16), 69 (43), 67 (73), 57 (35), 55 (48), 43 (38), 41 (34)

(13R)-13-Methylheneicos-6-in (213 B)

Das Alkin **(213 B)** wird analog zu **(213 A)** unter Verwendung von 1.77 g (6.08 mmol) (6R)-6-Methyl-1-bromtetradecan **(212 B)** anstelle von **(212 A)** dargestellt. Man erhält

1.65 g (5.38 mmol; 88%) (13*R*)-13-Methylheneicos-6-in (**213 B**);  $[\alpha]_D = -0.37$  ( $c = 13.4$  in  $\text{CHCl}_3$ ). Die spektroskopischen Daten sind identisch mit denen von (**213 A**).

(6*Z*,13*S*)-13-Methylheneicos-6-en (**190 A**)

Es werden 400 mg (1.30 mmol) (13*S*)-13-Methylheneicos-6-in (**213 A**) in 5 ml Hexan gelöst, mit 100 mg Lindlar-Katalysator und 75  $\mu\text{l}$  Chinolin versetzt und 4 Stunden bei einem Wasserstoff-Druck von 30 bar hydriert. Das Reaktionsgemisch wird säulenchromatographisch filtriert (50 g Kieselgel; Hexan). Man erhält 340 mg (1.10 mmol; 84%) (6*Z*,13*S*)-13-Methylheneicos-6-en (**190 A**) als farblose Flüssigkeit;  $[\alpha]_D = +0.21$  ( $c = 15.9$  in  $\text{CHCl}_3$ ).

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  [ppm] = 0.84 (d, 3H,  $J = 6.6$  Hz, 13- $\text{CH}_3$ ), 0.86-0.92 (m, 6H, 1-H und 21-H), 1.02-1.42 (m, 29H, 2-H bis 4-H und 9-H bis 20-H), 1.97-2.07 (m, 4H, 5-H und 8-H), 5.30-5.40 (m, 2H, 6-H und 7-H)

**<sup>13</sup>C-NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  [ppm] = 14.08 und 14.12 (q, 1-C und 21-C), 19.73 (q, 13- $\text{CH}_3$ ), 32.78 (d, 13-C), 22.61 / 22.72 / 26.98 / 27.12 / 27.20 / 27.23 / 29.40 / 29.49 / 29.67 / 29.72 / 29.82 / 30.07 / 31.96 / 31.57 / 37.57 / 37.13 (t, 2-C bis 5-C / 8-C bis 12-C und 14-C bis 20-C), 129.91 (2C, d, 6-C und 7-C)

**MS (70 eV):**  $m/z$  [%] = 308 (1;  $\text{M}^+$ ), 210 (2), 195 (2), 182 (3), 154 (5), 139 (10), 126 (8), 125 (9), 111 (33), 98 (24), 97 (67), 85 (58), 83 (85), 81 (32), 72 (81), 71 (86), 69 (100), 67 (65), 57 (96), 56 (93), 55 (96), 43 (80), 41 (76)

(6*Z*,13*R*)-13-Methylheneicos-6-en (**190 B**)

Wie (**190 A**) unter Verwendung von 400 mg (1.30 mmol) (13*R*)-13-Methylheneicos-6-in (**213 B**) anstelle von (**213 A**). Man erhält 260 mg (0.84 mmol; 65%) (6*Z*,13*R*)-13-Methylheneicos-6-en (**190 B**);  $[\alpha]_D = -0.20$  ( $c = 15.4$  in  $\text{CHCl}_3$ ). Die spektroskopischen Daten sind identisch mit denen von (**190 A**).

(6*E*,13*S*)-13-Methylheneicos-6-en (**190 C**)

Es werden 390 mg (1.27 mmol) (13*S*)-13-Methylheneicos-6-in (**213 A**) in 20 ml abs. Diethylglycoldimethylether gelöst, 800 mg (21.08 mmol) Lithiumaluminiumhydrid zugesetzt und 5 Stunden auf 200°C erhitzt. Anschließend wird auf 20°C abkühlen gelassen, mit 50 ml Hexan verdünnt und vorsichtig mit 20 ml Eiswasser und anschließend mit 20 ml verdünnter Salzsäure hydrolysiert. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase wird noch dreimal mit jeweils 20 ml Hexan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit jeweils 30 ml Wasser und einmal mit 30 ml gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt (50 g Kieselgel; Hexan). Man erhält 290 mg (0.94 mmol; 74%) (6*E*,13*S*)-13-Methylheneicos-6-en (**190 C**) als farblose Flüssigkeit;  $[\alpha]_D = +0.23$  ( $c = 9.1$  in  $\text{CHCl}_3$ ).

**$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  [ppm] = 0.84 (d, 3H,  $J = 6.6$  Hz, 13- $\text{CH}_3$ ), 0.89 (t, 6H,  $J = 7.1$  Hz, 1-H und 21-H), 1.02-1.40 (m, 29H, 2-H / 3-H / 4-H / 9-H / 10-H / 11-H / 12-H / 13-H / 14-H / 15-H / 16-H / 17-H / 18-H / 19-H / 20-H), 1.92-2.02 (m, 4H, 5-H und 8-H), 5.33-5.44 (m, 2H, 6-H und 7-H)

**$^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  [ppm] = 14.08 und 14.12 (q, 1-C und 21-C), 19.73 (q, 13- $\text{CH}_3$ ), 32.76 (d, 13-C), 22.57 / 22.71 / 26.95 / 27.11 / 29.37 / 29.40 / 29.53 / 29.72 (2C) / 30.07 / 31.43 / 31.96 / 32.60 / 32.64 / 37.08 / 37.12 (t, 2-C bis 5-C / 8-C bis 12-C und 14-C bis 20-C), 130.39 (d, 2C, 6-C und 7-C)

**MS (70 eV):**  $m/z$  [%] = 308 (1;  $\text{M}^+$ ), 210 (1), 195 (1), 182 (1), 154 (3), 139 (7), 126 (5), 111 (19), 97 (19), 97 (36), 83 (53), 71 (46), 70 (40), 69 (90), 57 (100), 56 (80), 55 (92), 43 (48), 41 (40)

### (6E,13R)-13-Methylheneicos-6-en (190 D)

Das (*E*)-Alken (**190 D**) wird analog zu (**190 C**) unter Verwendung von 400 mg (1.30 mmol) (*13R*)-13-Methylheneicos-6-in (**213 B**) anstelle von (**213 A**) dargestellt. Man erhält 223 mg (0.72 mmol; 56%) (*6E,13R*)-13-Methylheneicos-6-en (**190 D**);  $[\alpha]_D = -0.23$  ( $c = 10.0$  in  $\text{CHCl}_3$ ). Die spektroskopischen Daten sind identisch mit denen von (**190 C**).

### (2S)-2-Methylpentan-1-ol (214 A)

Die Darstellung des (*S*)-Alkanols erfolgt in analoger Weise zur Darstellung von (**205 A**), ausgehend von 1.0 g (2.41 mmol) [*R*]-(-)-3-Hydroxy-2-methylpropyl]-triphenylphosphoniumbromid (**204 A**) unter Verwendung von frisch destilliertem Acetaldehyd anstelle von *n*-Heptanal. Bei der Aufarbeitung und Reinigung werden die Lösungsmittel Hexan und Ethylacetat durch Pentan und Diethylether in denselben Mengenverhältnissen ersetzt; die Lösungsmittel werden jeweils vorsichtig über eine 10 cm Vigreux-Kolonnen abdestilliert. Man erhält 162 mg (1.62 mmol; 67%) eines Gemisches aus (*3Z,2S*)- und (*3E,2S*)-2-Methylpent-3-en-1-ol; **MS (70 eV):**  $m/z$  [%] = 82 (9;  $\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$ ), 71 (7), 70 (12), 69 (65), 68 (5), 67 (15), 58 (5), 57 (5), 56 (4), 55 (11), 43 (8), 42 (10), 41 (100), 39 (19).

Nach Hydrierung und Destillation des Rohproduktes ( $T_S = 142^\circ\text{C}$ ) verbleiben 160 mg (1.57 mmol; 97%) (*2S*)-2-Methylpentan-1-ol (**214 A**);  $[\alpha]_D = -13.6$  ( $c = 2.1$  in Methanol). Die Enantiomerenreinheit konnte durch gaschromatographische Trennung an einer opt. aktiven Trennflüssigkeit (70% Lip. E, 25m x 0.25 mm I.D.,  $30^\circ\text{C}$  isotherm) als (*S*) : (*R*) = 97.3 : 2.7 bestimmt werden ( $ee = 95\%$ ; s. 3.9.).

**$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  [ppm] = 0.905 (t, 3H,  $J = 6.9$  Hz, 5-H), 0.915 (d, 3H,  $J = 6.6$  Hz, 2- $\text{CH}_3$ ), 1.04-1.14 (m, 1H, 3- $\text{H}_a$ ), 1.23-1.44 (m, 3H, 3- $\text{H}_b$  und 4-H), 1.57-1.69 (m, 1H, 2-H), 2.10 (s, 1H, OH), 3.41 (dd, 1H,  $J = 10.7$  Hz / 6.6 Hz, 1- $\text{H}_a$ ), 3.51 (dd, 1H,  $J = 10.7$  Hz / 6.6 Hz, 1- $\text{H}_b$ )

**$^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  [ppm] = 14.34 / 16.56 (q, 2- $\text{CH}_3$  und 5-C), 20.09 (t, 4-C), 35.46 (t, 3-C), 35.50 (d, 2-C), 68.41 (t, 1-C)

**MS ( 70 eV ):** m/z [%] = 102 (0.02; M<sup>+</sup>), 101 (0.2), 85 (2), 84 (14; M<sup>+</sup>-H<sub>2</sub>O), 71 (35), 70 (33), 69 (30), 58 (1), 57 (4), 56 (18), 55 (25), 53 (2), 43 (100), 42 (19), 41 (36), 39 (12)

(2R)-2-Methylpentan-1-ol (214 B)

Wie **(214 A)** unter Verwendung von 1.0 g (2.41 mmol) [(S)-(-)-3-Hydroxy-2-methylpropyl]-triphenylphosphoniumbromid **(204 B)** anstelle von **(204 A)**. Man erhält 190 mg (1.90 mmol; 79%) eines Gemisches aus (3Z,2R)- und (3E,2R)-2-Methylpent-3-en-1-ol und nach Hydrierung 184 mg (1.81 mmol; 95%) (2R)-2-Methylpentan-1-ol **(214 B)**;  $[\alpha]_D = +14.0$  ( $c = 2.4$  in Methanol). Die spektroskopischen Daten sind identisch mit denen von **(214 A)**. Der Enantiomerenüberschuß konnte durch Gaschromatographie an einer opt. aktiven Trennflüssigkeit (70% Lip. E, 25m x 0.25 mm I.D., 30°C isotherm) als >95% lediglich geschätzt werden (s. 3.9.).

(2S)-Trimethyl-(2-methylpent-1-yloxy)-silan (215 A)

Eine Lösung von 158 mg (1.55 mmol) (2S)-2-Methylpentan-1-ol **(214 A)** und 314 mg (3.1 mmol; 0.43 ml) Triethylamin in 5 ml Diethylether wird auf -10°C gekühlt. Dann werden vorsichtig 337 mg (3.0 mmol; 0.39 ml) Chlortrimethylsilan zugetropft und 12 Stunden bei 20°C gerührt. Anschließend werden vorsichtig jeweils 10 ml Wasser und 5 ml Pentan zugesetzt und die wäßrige Phase noch zweimal mit jeweils 10 ml Pentan extrahiert. Die vereinigten Pentanextrakte werden über Magnesiumsulfat getrocknet und vorsichtig eingeeengt. Destillation des Rohproduktes ergibt 143 mg (0.82 mmol; 53%) (2S)-Trimethyl-(2-methylpent-1-yloxy)-silan **(215 A)** als farblose Flüssigkeit;  $T_S = 157^\circ\text{C}$ . Der Drehwert wurde nicht bestimmt.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  [ppm] = 0.10 (s, 9H, SiCH<sub>3</sub>), 0.865 (d, 3H, J = 6.6 Hz, 2-CH<sub>3</sub>), 0.895 (t, 3H, J = 7.1 Hz, 5-H), 0.97-1.08 (m, 1H, 3-H<sub>a</sub>), 1.20-1.43 (m, 2H, 4-H), 1.55-1.66 (m, 1H, 3-H<sub>b</sub>), 3.31 (dd, 1H, J = 9.6 Hz / 6.6 Hz, 1-H<sub>a</sub>), 3.42 (dd, 1H, J = 9.6 Hz / 6.1 Hz, 1-H<sub>b</sub>)

**<sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  [ppm] = -0.42 (q, 3C, SiCH<sub>3</sub>), 14.42 / 16.75 (q, 5-C und 2-CH<sub>3</sub>), 20.18 (t, 4-C), 35.48 (d, 2-C), 35.63 (t, 3-C), 68.21 (t, 1-C)

**MS ( 70 eV ):** m/z [%] = 174 (1; M<sup>+</sup>), 161 (4), 160 (11), 159 (92; M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>), 117 (1), 115 (2), 105 (4), 104 (6), 103 (73; M<sup>+</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>), 89 (8), 88 (4), 83 (5), 76 (6), 75 (100; [H<sub>3</sub>C]<sub>2</sub>SiOH<sup>+</sup>), 73 (75; Si[CH<sub>3</sub>]<sub>2</sub><sup>+</sup>), 61 (7), 59 (6), 55 (6), 47 (6), 45 (14), 43 (15), 41 (12)

(2R)-Trimethyl-(2-methylpent-1-yloxy)-silan (215 B)

Wie **(215 A)** unter Verwendung von 180 mg (1.76 mmol) (2R)-2-Methylpentan-1-ol **(214 B)** anstelle von **(214 A)**. Man erhält 184 mg (1.06 mmol; 60%) (2R)-Trimethyl-(2-methylpent-1-yloxy)-silan **(215 B)** als farblose Flüssigkeit. Der Drehwert wurde nicht bestimmt.

11-Dodecen-2-ol (225)

20 ml einer 20%igen (etwa 3 molaren) Lösung von Methylmagnesiumchlorid in THF (kommerziell erhältlich bei MERCK; entsprechend 60 mmol MeMgCl) unter Argon werden unter heftigem Rühren auf 0°C gekühlt. Dann wird vorsichtig eine Lösung von 4.57 g (27.2 mmol) 10-Undecenal (**224**) (ALDRICH) in 20 ml abs. THF zugetropft. Nach Erwärmung des Reaktionsgemisches auf Raumtemperatur wird vorsichtig mit 100 ml eiskalter Ammoniumchloridlösung hydrolysiert. Es wird solange 4N Salzsäure zugesetzt, bis der Magnesiumhydroxid-Niederschlag aufgelöst ist. Die Phasen werden getrennt und die wäßrige Phase wird noch dreimal mit je 60 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit je 100 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und 100 ml gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt. Man erhält 4.97 g (27.0 mmol; 99%) gaschromatographisch reines 11-Dodecen-2-ol (**225**) als farbloses Öl. Der Alkohol wird ohne weitere Reinigung für den folgenden Reaktionsschritt eingesetzt.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 1.18 (d, 3H, J = 6.3 Hz, 1-H), 1.24-1.50 (m, 14H, 4-H bis 10-H), 1.52-1.64 (br s, 1H, OH), 2.01-2.07 (m, 2H, 3-H), 3.75-3.82 (m, 1H, 2-H), 4.92 (dq, 1H, J = 10.1 Hz / 1.9 Hz, 12-H<sub>a</sub>), 4.99 (dq, 1H, J = 17.0 Hz / 1.9 Hz, 12-H<sub>b</sub>), 5.81 (ddt, 1H, J = 17.0 Hz / 10.1 Hz / 6.3 Hz, 11-H)

**<sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 23.48 (q, 1-C), 25.78 / 28.94 / 29.14 / 29.45 / 29.58 / 29.65 / 33.82 / 39.38 (t, 3-C bis 10-C), 68.16 (d, 2-C), 114.13 (t, 12-C), 139.22 (d, 11-C)

**MS (70 eV):** m/z [%] = 169 (0.1; M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>), 166 (0.2; M<sup>+</sup>-H<sub>2</sub>O), 138 (1), 124 (2), 110 (3), 109 (5), 96 (11), 95 (16), 83 (11), 82 (20), 81 (23), 69 (22), 67 (30), 55 (52), 45 (100; CH<sub>3</sub>CHOH<sup>+</sup>), 43 (30), 41 (69), 39 (23)

1,2-Epoxydodecan-11-ol (226)

Eine Lösung von 3.50 g (19.0 mmol) 11-Dodecen-2-ol (**225**) und 7.02 g (40.7 mmol) *m*-Chlorperbenzoesäure in 50 ml abs. Dichlormethan unter Argon wird 12 Stunden bei 20°C gerührt. Anschließend wird mit 100 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung neutralisiert. Es werden 150 ml eines 1:1-Gemisches aus Diethylether und Hexan zugesetzt. Die Phasen werden getrennt und die wäßrige Phase wird noch dreimal mit jeweils 100 ml eines 1:1-Gemisches aus Diethylether und Hexan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt. Das Rohprodukt, das noch *m*-Chlorperbenzoesäure enthält, wird säulenchromatographisch gereinigt (200 g SiO<sub>2</sub>; 10% bis 30% Ethylacetat in Hexan; die Peroxycarbonsäure eluiert vor dem Epoxyalkohol). Man erhält 3.24 g (16.2 mmol; 85%) 1,2-Epoxydodecan-11-ol (**226**) als farbloses Öl.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 1.18 (d, 3H, J = 6.3 Hz, 12-H), 1.25-1.56 (m, 16H, 3-H bis 10-H), 2.27 (br s, 1H, OH), 2.46 (dd, 1H, J = 5.0 Hz / 2.5 Hz, 1-H<sub>a</sub>), 2.75 (dd, 1H, J = 5.0 Hz / 4.5 Hz, 1-H<sub>b</sub>), 2.88-2.93 (m, 1H, 2-H), 3.75-3.83 (m, 1H, 11-H)

**$^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  [ppm] = 23.84 (q, 12-C), 26.13 / 26.35 / 29.80 / 29.87 / 29.88 / 29.99 / 32.86 / 39.71 (t, 3-C bis 10-C), 47.55 (t, 1-C), 52.86 (d, 2-C), 68.54 (d, 11-C)

**MS (70 eV):**  $m/z$  [%] = 125 (0.2;  $\text{C}_9\text{H}_{17}^+$ ), 121 (0.5), 97 (2), 96 (2), 95 (3), 83 (3), 82 (6), 81 (7), 71 (12), 69 (9), 68 (9), 67 (21), 57 (14), 55 (33), 45 (100;  $\text{CH}_3\text{CHOH}^+$ ), 43 (33), 41 (59), 39 (20)

#### rac-2,11-Tridecandiol **rac-(227)**

10 ml einer 20%igen (etwa 3 molaren) Lösung von Methylmagnesiumchlorid in THF (MERCK; entsprechend 30 mmol Methylmagnesiumchlorid) unter Argon wird mit 20 ml abs. THF verdünnt und unter heftigem Rühren auf  $-30^\circ\text{C}$  gekühlt. Dann wird vorsichtig eine Lösung von 1.50 g (7.5 mmol) 1,2-Epoxydodecan-11-ol (**226**) in 10 ml abs. THF zugetropft. Das Kältebad wird entfernt. Anschließend werden 143 mg (0.75 mmol; 0.1 Äq) Kupfer(I)iodid zugesetzt. Nach 10 min wird das Reaktionsgemisch vorsichtig mit 100 ml eiskalter Ammoniumchloridlösung hydrolysiert. Es wird solange 4N Salzsäure zugesetzt, bis der Magnesiumhydroxid-Niederschlag aufgelöst ist. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase wird noch fünfmal mit je 60 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Das Filtrat wird durch zweimalige Extraktion mit je 70 ml 10%iger Ammoniaklösung von Kupfersalzen befreit. Anschließend wird zweimal mit je 50 ml Wasser und 50 ml gesättigter Natriumchloridlösung neutral gewaschen und erneut über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Einengen erhält man 1.63 g (7.5 mmol; 100%) gaschromatographisch reines *rac*-2,11-Tridecandiol **rac-(227)** als schwach gelbliche Flüssigkeit. Die Diastereomere können NMR-spektroskopisch nicht voneinander unterschieden werden. Die spektroskopischen Daten von *rac*-**(227)** sind deshalb identisch mit denen von **(227 A)**.

#### rac-2,11-Diacetoxytridecan **rac-(222)**

Es werden 1.0 g (4.6 mmol) *rac*-2,11-Tridecandiol **rac-(227)** in 10 ml abs. Pyridin unter Argon gelöst und auf  $0^\circ\text{C}$  gekühlt. Dann werden 5.0 ml (5.40 g; 53 mmol) Essigsäureanhydrid und eine Spatelspitze 4-Dimethylaminopyridin zugegeben und das Kältebad entfernt. Das Reaktionsgemisch wird 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird vorsichtig mit 100 ml eiskalter Natriumhydrogencarbonatlösung hydrolysiert und mit 100 ml Diethylether versetzt. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase wird noch dreimal mit je 70 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und bei  $50^\circ\text{C}$  bis zu einem Vakuum von 17 mbar eingengt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch fraktioniert (150 g  $\text{SiO}_2$ ; 10% Ethylacetat in Hexan). Man erhält 1.27 g (4.23 mmol; 92%) *rac*-2,11-Diacetoxytridecan **rac-(222)** als farbloses Öl. Die Diastereomere können NMR-spektroskopisch nicht voneinander unterschieden werden. Die spektroskopischen Daten von *rac*-**(222)** sind deshalb identisch mit denen von **(222 A)**.

rac-2,12-Tridecandiol **rac-(229)**

Aus 255 mg (10.5 mmol) Magnesiumspänen und 1.50 g (5.24 mmol) 1,9-Dibromnonan (**228**) (ALDRICH) in 30 ml abs. THF unter Argon wird eine Grignard-Lösung bereitet. Die Lösung wird unter Rühren auf 0°C gekühlt. Dann wird vorsichtig eine Lösung von 1.0 g (22.7 mmol) frisch destilliertem Acetaldehyd in 10 ml abs. THF zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird mit 40 ml eiskalter Ammoniumchloridlösung hydrolysiert. Es wird solange 4N Salzsäure zugegeben, bis der Magnesiumhydroxid-Niederschlag aufgelöst ist. Die Phasen werden getrennt und die wäßrige Phase wird noch fünfmal mit je 60 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit je 100 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und 100 ml gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch fraktioniert (200 g Kieselgel, 50% Ethylacetat in Hexan). Man erhält 600 mg (2.77 mmol; 53%) *rac*-2,12-Tridecandiol **rac-(229)** als schwach gelbliche Kristalle. Die Diastereomere können NMR-spektroskopisch nicht voneinander unterschieden werden. Die spektroskopischen Daten von *rac*-**(229)** sind deshalb identisch mit denen von **(229 A)**.

rac-2,12-Diacetoxytridecan **rac-(223)**

Es werden 405 mg (1.87 mmol) *rac*-2,12-Dihydroxytridecan **rac-(229)** in 5 ml abs. Pyridin unter Argon gelöst und auf 0°C gekühlt. Dann werden 2.5 ml (2.70 g; 26.5 mmol) Essigsäureanhydrid und eine Spatelspitze 4-Dimethylaminopyridin zugegeben und das Kältebad entfernt. Das Reaktionsgemisch wird 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird vorsichtig mit 50 ml eiskalter Natriumhydrogencarbonatlösung hydrolysiert und mit 50 ml Diethylether versetzt. Die Phasen werden getrennt und die wäßrige Phase wird noch dreimal mit je 50 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und bei 50°C bis zu einem Vakuum von 17 mbar eingeeengt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch fraktioniert (10% Ethylacetat in Hexan). Man erhält 535 mg (1.78 mmol; 95%) *rac*-2,12-Diacetoxytridecan **rac-(223)** als farbloses Öl. Die Diastereomere können NMR-spektroskopisch nicht voneinander unterschieden werden. Die spektroskopischen Daten von *rac*-**(223)** sind deshalb identisch mit denen von **(223 A)**.

(2S,12S)-Tridecandiol **(229 A)**

Aus 500 mg (21 mmol) Magnesiumspänen und 1.80 g (7 mmol) 1,7-Dibromheptan (**230**) in 20 ml abs. THF wird bei 20°C eine Grignardlösung bereitet. Diese wird zu einem auf -78°C gekühltem Gemisch aus 1 ml (14 mmol) (S)-Propylenoxid (S)-**(231)** und 270 mg (1.4 mmol) CuI in 10 ml abs. THF langsam zugetropft<sup>[160]</sup>. Anschließend wird das Reaktionsgemisch 1 Stunde bei 20°C gerührt. Zur Aufarbeitung werden 50 ml gesättigte Ammoniumchloridlösung und 20 ml Ethylacetat zugesetzt. Die Phasen werden getrennt und die wäßrige Phase viermal mit jeweils 50 ml einer Lösung von 50% Ethylacetat in Hexan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Nach säulenchromatographischer Fraktionierung des Rohproduktes (50 g SiO<sub>2</sub>; 33% Ethylacetat in Hexan) erhält man

0.19 g (0.88 mmol, 13 %) (2*S*,12*S*)-Tridecandiol (**229 A**) als farbloses Öl;  $[\alpha]_{578}^{20} = +10.5$  ( $c = 3.2$  in  $\text{CHCl}_3$ ).

**$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  [ppm] = 1.18 (d, 6H,  $J = 6.1$  Hz, 1-H und 13-H), 1.24-1.50 (m, 18H, 3-H bis 11-H), 1.52 (s, 2H, OH), 3.79 (sext, 2H,  $J = 6.1$  Hz, 2-H und 12-H)

**$^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  [ppm] = 23.49 (2C, q, 1-C und 13-C), 25.76 (t, 7-C), 29.50 (2C) / 29.58 (2C) / 29.62 (2C) (t, 4-C bis 6-C und 8-C bis 10-C), 39.36 (2C, t, 3-C und 11-C), 68.16 (2C, d, 2-C und 12-C)

**MS (70eV):**  $m/z$  [%] = 183 (0.1;  $\text{M}^+\text{-OH-CH}_3$ ), 154 (1), 138 (0.5), 126 (1), 109 (4), 97 (7), 96 (6), 95 (8), 83 (11), 82 (9), 81 (8), 70 (9), 69 (18), 67 (11), 57 (15), 56 (17), 55 (41), 45 (100;  $\text{CH}_3\text{CHOH}^+$ ), 43 (48), 41 (43)

#### (2*R*,12*R*)-Tridecandiol (229 B)

Wie (**229 A**) unter Verwendung von (*R*)-Propylenoxid (*R*)-(**231**) anstelle von (*S*)-Propylenoxid (*S*)-(**231**). Ausgehend von 1 ml (14 mmol) (*R*)-(**231**) erhält man 780 mg (3.6 mmol, 51%) (2*R*,12*R*)-Tridecandiol (**229 B**) als farblose Flüssigkeit;  $[\alpha]_{578}^{20} = -10.9$  ( $c = 3.1$  in  $\text{CHCl}_3$ ). Die spektroskopischen Daten stimmen mit denen von (**229 A**) überein.

#### (2*S*,12*S*)-Diacetoxytridecan (223 A)

Eine Lösung von 130 mg (0.6 mmol) (2*S*,12*S*)-Tridecandiol (**229 A**) in 2 ml abs. Pyridin unter Argon wird unter Rühren auf 0°C gekühlt. Anschließend werden 180 mg (1.8 mmol) Acetanhydrid und eine Spatelspitze 4-Dimethylaminopyridin (DMAP) zugegeben und die Lösung 1 Stunde bei 20°C gerührt. Die Reaktionslösung wird nun auf 20 ml gesättigte Natriumhydrogencarbonatlösung gegossen und mit 20 ml Hexan verdünnt. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase dreimal mit einem 3:1-Gemisch aus Hexan und Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt (25 g  $\text{SiO}_2$ ; 10% Ethylacetat in Hexan). Man erhält 180 mg (0.6 mmol, 99 %) (2*S*,12*S*)-Diacetoxytridecan (**223 A**) als farblose Flüssigkeit;  $[\alpha]_{578}^{20} = +2.04$  ( $c = 4.4$  in  $\text{CHCl}_3$ ).

**$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  [ppm] = 1.20 (d, 6H,  $J = 6.6$  Hz, 1-H und 13-H), 1.35-1.62 (m, 18H, 3-H bis 11-H), 2.02 (s, 6H,  $\text{COCH}_3$ ), 4.88 (sext., 2H,  $J = 6.6$  Hz, 2-H und 12-H)

**$^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  [ppm] = 19.97 (2C, q, 1-C und 13-C), 21.39 (2C, q,  $\text{COCH}_3$ ), 25.41 (t, 7-C), 29.44 (2C) / 29.48 (2C) / 29.50 (2C) (t, 4-C bis 6-C und 8-C bis 10-C), 35.94 (2C, t, 3-C und 11-C), 71.06 (2C, t, 2-C und 12-C), 170.77 (2C, s, CO)

**MS ( 70 eV ):**  $m/z$  [%] = 257 (0.1;  $M^+$ -COCH<sub>3</sub>), 225 (0.3), 197 (2), 180 (5), 138 (9), 124 (5), 110 (12), 103 (10), 97 (12), 96 (23), 95 (15), 87 (26), 83 (18), 82 (26), 81 (19), 71 (7), 69 (21), 68 (23), 67 (17), 61 (12; H<sub>3</sub>CC(OH)<sub>2</sub><sup>+</sup>), 59 (3; H<sub>2</sub>CCOOH<sup>+</sup>), 55 (42), 43 (100; COCH<sub>3</sub><sup>+</sup>), 41 (32)

(2R,12R)-Diacetoxytridecan (223 B)

Wie **(223 A)** unter Verwendung von (2R,12R)-Tridecandiol **(229 B)** anstelle von (2S,12S)-Tridecandiol **(229 A)**. Ausgehend von 730 mg (3.4 mmol) **(229 B)** und 1.02 g Acetanhydrid erhält man 990 mg (3.3 mmol, 97%) (2R,12R)-Diacetoxytridecan **(223 B)** als farblose Flüssigkeit;  $[\alpha]_{578}^{20} = -2.01$  ( $c = 3.6$  in CHCl<sub>3</sub>). Die spektroskopischen Daten stimmen mit denen von **(223 A)** überein.

(2S)-10-(Tetrahydropyran-2-yloxy)-decan-2-ol (233)

Wie **(229 A)** unter Verwendung von 2-(7-Bromheptyloxy)-tetrahydro-2H-pyran **(188)** anstelle von 1,7-Dibromheptan **(230)**. Ausgehend von 3.91 g (14 mmol) **(188)**, 500 mg (21 mmol) Magnesiumspänen, 270 mg (1.4 mmol) CuI und 1 ml (14 mmol) (S)-Propylenoxid (S)-**(231)** erhält man 1.96 g (7.6 mmol, 54%) (2S)-10-(Tetrahydropyran-2-yloxy)-decan-2-ol **(233)** als farblose Flüssigkeit. Ein Drehwert des (2S,2'S)- und (2S,2'R)-Diastereomerenmischung wird nicht bestimmt.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  [ppm] = 1.18 (d, 3H,  $J = 6.1$  Hz, 1-H), 1.22-1.88 (m, 21H, 3-H bis 9-H, 3'-H bis 5'-H und OH), 3.38 (dt, 1H,  $J = 9.7$  Hz / 6.6 Hz, 10-H<sub>a</sub>), 3.46-3.54 (m, 1H, 6'-H<sub>a</sub>), 3.73 (dt, 1H,  $J = 9.7$  Hz / 6.6 Hz, 10-H<sub>b</sub>), 3.74-3.82 (m, 1H, 2-H), 3.83-3.92 (m, 1H, 6'-H<sub>b</sub>), 4.58 (dd, 1H,  $J = 4.0$  Hz / 3.0 Hz, 2'-H)

**<sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  [ppm] = 23.49 (q, 1-C), 19.69 / 25.52 / 25.76 / 26.23 / 29.42 / 29.55 / 29.59 / 29.74 / 30.79 / 39.37 (t, 3-C bis 9-C und 3'-C bis 5'-C), 62.40 / 67.68 (t, 10-C und 6'-C), 68.12 (d, 2-C), 98.85 (d, 2'-C)

**MS ( 70 eV ):**  $m/z$  [%] = 257 (0.6;  $M^+$ -H), 101 (66), 97 (33), 86 (16), 85 (100), 84 (14), 83 (74), 81 (13), 71 (12), 69 (52), 67 (35), 57 (46), 56 (45), 55 (48), 45 (62), 43 (50), 41 (65)

2-[(9S)-Benzyloxydec-1-yloxy]-tetrahydro-2H-pyran (234)

Es werden 540 mg einer 60%igen Suspension von Natriumhydrid in Paraffin (entsprechend 324 mg [14 mmol] NaH) unter Argon dreimal mit Hexan paraffinfrei gewaschen, anschließend in 20 ml abs. THF suspendiert und auf 0°C gekühlt. Zu dieser Suspension werden 1.96 g (7.6 mmol) (2S)-10-(Tetrahydropyran-2-yloxy)-decan-2-ol **(233)** zugegeben und 2 Stunden bei Eiskühlung gerührt. Anschließend werden 2.40 g (14 mmol) Benzylbromid und 99 mg (0.25 mmol) Tetra-*n*-butylammoniumiodid zugegeben. Die Eiskühlung wird entfernt und die Lösung 12 Stunden bei 20°C gerührt <sup>[161]</sup>. Zur Aufarbeitung werden 40 ml einer gesättigten, auf 0°C gekühlten Ammoniumchloridlösung zugesetzt und mit 20 ml Hexan verdünnt. Die Phasen werden getrennt und die wäßrige Phase wird viermal mit einer 4:1-

Mischung von Hexan und Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt (50g SiO<sub>2</sub>; 5% Ethylacetat in Hexan). Man erhält 1.56 g (4.4 mmol, 58 %) 2-[(9*S*)-Benzyloxydec-1-yloxy]-tetrahydro-2*H*-pyran (**234**) als farblose Flüssigkeit. Ein Drehwert des (2*S*,9'*S*)- und (2*R*,9'*S*)-Diastereomeren-gemisches wird nicht bestimmt.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 1.18 (d, 3H, J = 6.1 Hz, 10'-H), 1.22-1.90 (m, 20H, 2'-H bis 8'-H und 3-H bis 5-H), 3.37 (dt, 1H, J = 9.7 Hz / 6.6 Hz, 1'-H<sub>a</sub>), 3.44-3.54 (m, 1H, 6-H<sub>a</sub>), 3.73 (dt, 1H, J = 9.7 Hz / 6.6 Hz, 1'-H<sub>b</sub>), 3.84-3.92 (m, 1H, 6-H<sub>b</sub>), 4.45 (d, 1H, J = 11.7 Hz, OCH<sub>a</sub>-Ph), 4.56 (d, 1H, J = 11.7 Hz, OCH<sub>b</sub>-Ph), 4.58 (dd, 1H, J = 4.6 Hz / 2.5 Hz, 2-H), 7.23-7.37 (m, 5H, H<sub>ar</sub>)

**<sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 19.64 (q, 10'-C), 19.71 / 25.52 / 25.54 / 26.24 / 29.45 / 29.57 / 29.67 / 29.76 / 30.80 / 36.66 (t, 2'-C bis 8'-C und 3-C bis 5-C), 62.34 / 67.69 (t, 1'-C und 6-C), 70.27 (t, OCH<sub>2</sub>-Ph), 74.91 (d, 9'-C), 98.85 (d, 2-C), 127.34 (d) / 127.62 (2C, d) / 128.28 (2C, d) / 139.19 (s) (C<sub>ar</sub>)

**MS (70 eV):** m/z [%] = 348 (1.4; M<sup>+</sup>), 164 (7), 263 (39), 157 (14), 135 (17), 108 (23), 107 (76), 105 (11), 104 (22), 101 (30), 97 (14), 95 (9), 92 (60), 91 (91), 86 (17), 85 (100), 84 (24), 83 (46), 81 (14), 79 (16), 77 (12), 69 (45), 67 (45), 65 (32), 57 (46), 56 (49), 55 (80), 43 (73), 41 (70), 39 (13)

#### (2*S*)-Benzyloxy-10-bromdecan (235)

Eine Lösung von 1.13 g (4.3 mmol) Triphenylphosphin in 20 ml abs. Dichlormethan unter Argon wird auf 0°C gekühlt. Dazu werden 690 mg (0.22 ml, 4.3 mmol) Brom getropft, bis eine schwache Gelbfärbung bestehen bleibt. Nach Zugabe einer weiteren Spatelspitze Triphenylphosphin tritt wieder Entfärbung ein. Zu dieser Suspension werden 1.50 g (4.3 mmol) 2-[(9*S*)-Benzyloxydec-1-yloxy]-tetrahydro-2*H*-pyran (**234**) zugetropft, die Lösung 2.5 Stunden bei 20°C gerührt, anschließend mit 100 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung versetzt und mit 150 ml Hexan verdünnt. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase dreimal mit einem 10:1-Gemisch von Hexan und Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt. Der Rückstand wird in 200 ml Hexan aufgenommen und auf 4°C gekühlt. Das ausgefallene Triphenylphosphinoxid wird abfiltriert und mit mehreren kleinen Portionen Hexans gewaschen. Das Filtrat wird erneut eingeengt und säulenchromatographisch fraktioniert (50 g SiO<sub>2</sub>; 5% Ethylacetat in Hexan). Man erhält 1.15 g (3.5 mmol, 81%) (2*S*)-Benzyloxy-10-bromdecan (**235**) als farblose Flüssigkeit.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 1.18 (d, 3H, J = 6.1 Hz, 1-H), 1.22-1.64 (m, 12H, 4-H bis 9-H), 1.80-1.89 (m, 2H, 3-H<sub>a</sub> und 3-H<sub>b</sub>), 3.40 (t, 2H, J = 6.9 Hz, 10-H), 3.50 (sext, 1H, J = 6.1 Hz, 2-H), 4.44 (d, 1H, J = 12.0 Hz, OCH<sub>a</sub>-Ph), 4.57 (d, 1H, J = 12.0 Hz, OCH<sub>b</sub>-Ph), 7.23-7.37 (m, 5H, H<sub>ar</sub>)

**<sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 19.64 (q, 1-C), 25.49 / 28.16 / 28.72 / 29.40 / 29.59 / 32.83 / 34.03 / 36.65 (t, 3-C bis 10-C), 70.29 (t, OCH<sub>2</sub>-Ph), 74.88 (d, 2-C), 127.36 (d) / 127.62 (2C, d) / 128.30 (2C, d) / 139.17 (s) (C<sub>ar</sub>)

**MS ( 70 eV ):** m/z [%] = 237 (5), 135 (69), 108 (11), 107 (13), 92 (72), 91 (100), 79 (20), 77 (14), 69 (21), 65 (39), 57 (11), 55 (47), 43 (41), 54 (41), 39 (16)

(2R,12S)-12-Benzyloxytridecan-2-ol (236)

Wie **(229 A)** unter Verwendung von (2S)-Benzyloxy-10-bromdecan **(235)** anstelle von 1,7-Dibromheptan **(230)** und (R)-Propylenoxid (R)-**(231)** anstelle von (S)-Propylenoxid (S)-**(231)**. Ausgehend von 130 mg (5.55 mmol) Magnesiumspänen, 1.15 g (3.5 mmol) **(235)**, 1 ml (14 mmol) (R)-**(231)** und 66 mg (0.35 mmol) CuI erhält man nach säulenchromatographischer Fraktionierung (25 g SiO<sub>2</sub>; 20% Ethylacetat in Hexan) 109 mg (0.36 mmol, 10%) (2R,12S)-12-Benzyloxytridecan-2-ol **(236)** als farblose Flüssigkeit;  $[\alpha]_{578}^{20} = +4.8$  (c = 1.7 in CHCl<sub>3</sub>).

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 1.182 (d, 6H, J = 6.1 Hz) / 1.185 (d, 6H, J = 6.1 Hz) (1-H und 13-H), 1.22-1.64 (m, 19H, 3-H bis 11-H und OH), 3.45-3.54 (m, 1H, 12-H), 3.73-3.82 (m, 1H, 2-H), 4.45 (d, 1H, J = 11.7 Hz, OCH<sub>a</sub>-Ph), 4.57 (d, 1H, J = 11.7 Hz, OCH<sub>b</sub>-Ph), 7.23-7.37 (m, 5H, H<sub>ar</sub>)

**<sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 19.64 / 23.49 (q, 1-C und 13-C), 25.55 / 25.77 / 29.55 / 29.60 / 29.64 / 29.72 / 36.66 / 39.37 / 41.46 (t, 3-C bis 11-C), 68.19 (d, 2-C), 70.27 (t, OCH<sub>2</sub>-Ph), 74.94 (d, 12-C), 127.34 (d) / 127.63 (2C, d) / 128.29 (2C, d) / 139.18 (s) (C<sub>ar</sub>)

**MS ( 70 eV ):** m/z [%] = 306 (0.2; M<sup>+</sup>), 135 (6), 108 (11), 107 (45), 104 (12), 92 (24), 91 (100), 79 (9), 69 (14), 65 (15), 55 (27), 45 (50), 43 (21), 41 (23)

meso-2,12-Tridecandiol (229 C)

Zu einer Lösung von 93 mg (0.3 mmol) (2R,12S)-12-Benzyloxytridecan-2-ol **(236)** in 4 ml Ethanol werden 4 Spatelspitzen Katalysator (10% Palladium auf Aktivkohle) gegeben und 27 Stunden bei 50°C und einem Wasserstoffdruck von 40 hydriert. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch filtriert (25 g SiO<sub>2</sub>; 50% Ethylacetat in Hexan). Man erhält 51 mg (0.24 mmol, 78%) meso-2,12-Tridecandiol **(229 C)** als farblose, optisch inaktive Flüssigkeit.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 1.18 (d, 6H, J = 6.1 Hz, 1-H und 13-H), 1.24-1.50 (m, 18H, 3-H bis 11-H), 1.52 (s, 2H, OH), 3.79 (sext, 2H, J = 6.1 Hz, 2-H und 12-H)

**<sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 23.49 (2C, q, 1-C und 13-C), 25.76 (t, 7-C), 29.50 (2C) / 29.58 (2C) / 29.62 (2C) (t, 4-C bis 6-C und 8-C bis 10-C), 39.36 (2C, t, 3-C und 11-C), 68.16 (2C, d, 2-C und 12-C)

**MS ( 70 eV ):** m/z [%] = 183 (0.1; M<sup>+</sup>-OH-CH<sub>3</sub>), 154 (1), 138 (0.5), 126 (1), 109 (4), 97 (7), 96 (6), 95 (8), 83 (11), 82 (9), 81 (8), 70 (9), 69 (18), 67 (11), 57 (15), 56 (17), 55 (41), 45 (100; CH<sub>3</sub>CHOH<sup>+</sup>), 43 (48), 41 (43)

meso-2,12-Diacetoxytridecan (223 C)

Wie **(223 A)** unter Verwendung von *meso*-2,12-Tridecandiol **(229 C)** anstelle von (2*S*,12*S*)-Tridecandiol **(229 A)**. Ausgehend von 51 mg (0.24 mmol) **(229 C)** und 80 mg (0.8 mmol) Acetanhydrid erhält man 49.5 mg (0.16 mmol, 67%) *meso*-2,12-Diacetoxytridecan **(223 C)** als farblose, optisch nahezu inaktive Flüssigkeit;  $[\alpha]_{578}^{20} = 0.13$  ( $c = 2.0$  in  $\text{CHCl}_3$ ).

**$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  [ppm] = 1.20 (d, 6H,  $J = 6.6$  Hz, 1-H und 13-H), 1.35-1.62 (m, 18H, 3-H bis 11-H), 2.02 (s, 6H,  $\text{COCH}_3$ ), 4.88 (sext, 2H,  $J = 6.6$  Hz, 2-H und 12-H)

**$^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  [ppm] = 19.97 (2C, q, 1-C und 13-C), 21.39 (2C, q,  $\text{COCH}_3$ ), 25.41 (t, 7-C), 29.44 (2C) / 29.48 (2C) / 29.50 (2C) (t, 4-C bis 6-C und 8-C bis 10-C), 35.94 (2C, t, 3-C und 11-C), 71.06 (2C, t, 2-C und 12-C), 170.77 (2C, s, CO)

**MS (70 eV):**  $m/z$  [%] = 257 (0.1;  $\text{M}^+ - \text{COCH}_3$ ), 225 (0.3), 197 (2), 180 (5), 138 (9), 124 (5), 110 (12), 103 (10), 97 (12), 96 (23), 95 (15), 87 (26), 83 (18), 82 (26), 81 (19), 71 (7), 69 (21), 68 (23), 67 (17), 61 (12;  $\text{H}_3\text{CC}(\text{OH})_2^+$ ), 59 (3;  $\text{H}_2\text{CCOOH}^+$ ), 55 (42), 43 (100;  $\text{COCH}_3^+$ ), 41 (32)

(2*S*)-9-(Tetrahydropyran-2-yloxy)-nonan-2-ol (238 A)

Wie **(229 A)** unter Verwendung von 2-(7-Bromhexyloxy)-tetrahydro-2*H*-pyran **(156)** anstelle von 1,7-Dibromheptan **(230)**. Ausgehend von 6.25 g (23 mmol) **(156)**, 850 mg (35 mmol) Magnesiumspänen, 430 mg (2.3 mmol) CuI und 2 ml (28 mmol) (*S*)-Propylenoxid (*S*)-**(231)** erhält man 3.55 g (14.5 mmol, 63%) (2*S*)-9-(Tetrahydropyran-2-yloxy)-nonan-2-ol **(238 A)** als farblose Flüssigkeit. Ein Drehwert des (2*S*,2'*S*)- und (2*S*,2'*R*)-Diastereomeregemisches wird nicht bestimmt.

**$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  [ppm] = 1.18 (d, 3H,  $J = 6.6$  Hz, 1-H), 1.22-1.90 (m, 19H, 3'-H bis 5'-H / 3-H bis 8-H und OH), 3.37 (dt, 1H,  $J = 9.6$  Hz / 6.6 Hz, 9-H<sub>a</sub>), 3.46-3.54 (m, 1H, 6'-H<sub>a</sub>), 3.73 (dt, 1H,  $J = 9.6$  Hz / 6.6 Hz, 9-H<sub>b</sub>), 3.78 (m, 1H, 2-H), 3.83-3.91 (m, 1H, 6'-H<sub>b</sub>), 4.57 (dd, 1H,  $J = 4.6$  Hz / 2.5 Hz, 2'-H)

**$^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  [ppm] = 23.49 (q, 1-C), 19.69 / 25.51 / 25.72 / 26.18 / 29.44 / 29.58 / 29.73 / 30.79 / 39.34 (t, 3-C bis 8-C und 3'-C bis 5'-C), 62.34 / 67.66 (t, 9-C und 6'-C), 68.10 (d, 2-C), 98.85 (d, 2'-C)

**MS (70 eV):**  $m/z$  [%] = 243 (0.2;  $\text{M}^+ - 1$ ), 125 (3), 101 (34), 85 (100), 84 (8), 83 (36), 70 (7), 69 (66), 67 (25), 57 (37), 56 (28), 55 (65), 45 (52), 43 (35), 42 (12), 41 (62), 39 (10)

(2*R*)-9-(Tetrahydropyran-2-yloxy)-nonan-2-ol (238 B)

Wie **(238 A)** unter Verwendung von (*R*)-Propylenoxid (*R*)-**(231)** anstelle von (*S*)-Propylenoxid (*S*)-**(231)**. Ausgehend von 6.25 g (23 mmol) **(156)** und 2 ml (28 mmol)

(*R*)-**(231)** erhält man 4.26 g (17 mmol, 73%) (*2R*)-9-(Tetrahydropyran-2-yloxy)-nonan-2-ol (**(238 B)**) als farblose Flüssigkeit. Ein Drehwert des (*2R,2'S*)- und (*2R,2'R*)-Diastereomerenmischung wird nicht bestimmt. Die spektroskopischen Daten stimmen mit denen von (**(238 A)**) überein.

#### 2-[(8*S*)-Benzyloxynon-1-yloxy]-tetrahydropyran (**(239 A)**)

Wie (**(234)**) unter Verwendung von (*2S*)-9-(Tetrahydropyran-2-yloxy)-nonan-2-ol (**(238 A)**) anstelle von (*2S*)-10-(Tetrahydropyran-2-yloxy)-decan-2-ol (**(233)**). Ausgehend von 3.55 g (14.5 mmol) (**(238 A)**), 2.0 g (51 mmol) Natriumhydrid, 4.96 g (29 mmol) Benzylbromid und 170 mg (0.48 mmol) Tetra-*n*-butylammoniumiodid erhält man 3.78 g (11.3 mmol, 78%) 2-[(8*S*)-Benzyloxynon-1-yloxy]-tetrahydropyran (**(239 A)**) als farblose Flüssigkeit. Ein Drehwert des (*2S,8'S*)- und (*2R,8'S*)-Diastereomerenmischung wird nicht bestimmt.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  [ppm] = 1.18 (d, 3H,  $J = 6.1$  Hz, 9'-H), 1.22-1.90 (m, 18H, 3-H bis 5-H und 2'-H bis 7'-H), 3.37 (dt, 1H,  $J = 9.6$  Hz / 6.6 Hz, 1'-H<sub>a</sub>), 3.45-3.54 (m, 2H, 6-H<sub>a</sub> und 8'-H), 3.74 (dt, 1H,  $J = 9.6$  Hz / 6.6 Hz, 1'-H<sub>b</sub>), 3.84-3.92 (m, 1H, 6-H<sub>b</sub>), 4.45 (d, 1H,  $J = 11.7$  Hz, OCH<sub>a</sub>-Ph), 4.56 (d, 1H,  $J = 11.7$  Hz, OCH<sub>b</sub>-Ph), 4.57 (dd, 1H,  $J = 4.6$  Hz, 2.5 Hz, 2-H), 7.23-7.37 (m, 5H, H<sub>ar</sub>)

**<sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  [ppm] = 19.64 (q, 9'-C), 19.71 / 25.51 (2C) / 26.21 / 29.48 / 29.67 / 29.75 / 30.80 / 36.66 (t, 3-C bis 5-C und 2'-C bis 7'-C), 62.34 / 67.69 (t, 1'-C und 6-C), 70.27 (t, OCH<sub>2</sub>-Ph), 74.91 (d, 8'-C), 98.85 (d, 2-C), 127.34 (d) / 127.62 (2C, d) / 128.28 (2C, d) / 139.18 (s) (C<sub>ar</sub>)

**MS ( 70 eV ): m/z [%] =** 334 (0.2; M<sup>+</sup>), 249 (12), 143 (10), 108 (11), 107 (70), 104 (11), 101 (14), 92 (30), 91 (100), 85 (99), 84 (13), 83 (17), 69 (26), 67 (20), 65 (14), 57 (20), 56 (19), 55 (44), 43 (36), 41 (40)

#### 2-[(8*R*)-Benzyloxynon-1-yloxy]-tetrahydropyran (**(239 B)**)

Wie (**(239 A)**) unter Verwendung von (*2R*)-9-(Tetrahydropyran-2-yloxy)-nonan-2-ol (**(238 B)**) anstelle von (*2S*)-9-(Tetrahydropyran-2-yloxy)-nonan-2-ol (**(238 A)**).

Ausgehend von 4.26 g (17 mmol) (**(238 B)**), 2.30 g (60 mmol) Natriumhydrid, 5.82 g (34 mmol) Benzylbromid und 200 mg (0.56 mmol) Tetra-*n*-butylammoniumiodid erhält man 4.28 g (12.8 mmol, 75%) 2-[(8*R*)-Benzyloxynon-1-yloxy]-tetrahydropyran (**(239 B)**) als farblose Flüssigkeit. Ein Drehwert des (*2S,8'R*)- und (*2R,8'R*)-Diastereomerenmischung wird nicht bestimmt. Die spektroskopischen Daten stimmen mit denen von (**(239 A)**) überein.

#### (2*S*)-Benzyloxy-9-bromnonan (**(240 A)**)

Eine Lösung von 3.78 g (11.3 mmol) 2-[(8*R*)-Benzyloxynon-1-yloxy]-tetrahydropyran (**(239 A)**) und 265 mg (1.4 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure in 200 ml Methanol wird 30 min bei 60°C gerührt. Anschließend werden 2.0 g (24 mmol) Natriumhydrogencarbonat zugegeben, weitere 15 min gerührt und eingengt. Der Rückstand wird in einem

Gemisch aus 100 ml Wasser, 50 ml Hexan und 50 ml Ethylacetat aufgenommen. Die Phasen werden getrennt und die wäßrige Phase wird viermal mit einer Lösung von 50% Ethylacetat in Hexan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und eingengt. Man erhält 2.99 g (11 mmol, 98 %) (8*S*)-Benzyloxynonan-1-ol als farblose Flüssigkeit.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 1.18 (d, 3H, J = 6.1 Hz, 9-H), 1.24-1.64 (m, 13 H, 2-H bis 7-H und OH), 3.50 (sext, 1H, J = 6.1 Hz, 8-H), 3.61 (t, 2H, J = 6.6 Hz, 1-H), 4.45 (d, 1H, J = 12.0 Hz, OCH<sub>a</sub>-Ph), 4.56 (d, 1H, J = 12.0 Hz, OCH<sub>b</sub>-Ph), 7.23-7.36 (m, 5H, H<sub>ar</sub>)

**<sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 19.63 (q, 9-C), 25.47 / 25.70 / 29.39 / 29.66 / 32.75 / 36.63 (t, 2-C bis 7-C), 62.95 (t, 1-C), 70.27 (t, OCH<sub>2</sub>-Ph), 74.90 (d, 8-C), 127.36 (d) / 127.63 (2C, d) / 128.29 (2C, d), 139.13 (s) (C<sub>ar</sub>)

**MS ( 70 eV ): m/z [%] =** 250 (1.4, M<sup>+</sup>), 135 (16), 108 (39), 107 (75), 105 (11), 104 (26), 92 (67), 91 (100), 79 (18), 77 (14), 69 (17), 65 (38), 55 (55), 43 (27), 41 (44), 39 (14)

Die Darstellung von (2*S*)-Benzyloxy-9-bromnonan (**240 A**) aus dem Alkohol erfolgt analog zur Darstellung von (**235**) unter Verwendung von (8*S*)-Benzyloxynonan-1-ol anstelle von 2-[(9*S*)-Benzyldec-1-yloxy]-tetrahydro-2*H*-pyran (**234**). Ausgehend von 2.99 g (11 mmol) (8*S*)-Benzyloxynonan-1-ol, 2.96 g (11.3 mmol) Triphenylphosphin und 0.58 ml (1.80 g; 11.3 mmol) Brom erhält man 2.96 g (9.4 mmol, 85%) (2*S*)-Benzyloxy-9-bromnonan (**240 A**) als farblose Flüssigkeit; [α]<sub>D</sub> = +20.9 (c = 3.1 in CHCl<sub>3</sub>).

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 1.18 (d, 3H, J = 6.1 Hz, 1-H), 1.24-1.64 (m, 10H, 4-H bis 8-H), 1.79-1.88 (m, 2H, 3-H), 3.39 (t, 2H, J = 6.9 Hz, 9-H), 3.50 (sext, 1H, J = 6.1 Hz, 2-H), 4.45 (d, 1H, J = 12.0 Hz, OCH<sub>a</sub>-Ph), 4.56 (d, 1H, J = 12.0 Hz, OCH<sub>b</sub>-Ph), 7.23-7.36 (m, 5H, H<sub>ar</sub>)

**<sup>13</sup>C-NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 19.63 (q, 1-C), 25.42 / 28.12 / 28.73 / 29.49 / 29.81 / 32.81 / 36.63 (t, 3-C bis 9-C), 70.29 (t, OCH<sub>2</sub>-Ph), 74.83 (d, 2-C), 127.36 (d) / 127.62 (2C, d) / 128.30 (2C, d) / 139.15 (s) (C<sub>ar</sub>)

**MS ( 70 eV ): m/z [%] =** 135 (36), 92 (58), 91 (100), 79 (15), 77 (12), 65 (29), 55 (31), 43 (23), 41 (38), 39 (14)

#### (2*R*)-Benzyloxy-9-bromnonan (240 B)

Wie (**240 A**) unter Verwendung von 2-[(8*R*)-Benzyloxynon-1-yloxy]-tetrahydropyran (**239 B**) anstelle von (**239 A**). Ausgehend von 4.28 g (12.8 mmol) (**239 B**) und 300 mg (1.58 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure in 200 ml Methanol erhält man zunächst 3.18 g (12 mmol, 95%) (8*R*)-Benzyloxynonan-1-ol als farblose Flüssigkeit. Die spektroskopischen Daten sind identisch mit denen von (8*S*)-Benzyloxynonan-1-ol. Der Alkohol wird, wie für (**240 A**) beschrieben, mit 3.15 g (12 mmol) Triphenylphosphin und 0.62 ml (1.92 g, 12 mmol) Brom umgesetzt. Man erhält 3.13 g (10 mmol, 83 %) (2*R*)-Benzyloxy-9-bromnonan (**240 B**) als farblose Flüssigkeit; [α]<sub>D</sub> = -22.42 (c = 2.1 in CHCl<sub>3</sub>). Die spektroskopischen Daten sind identisch mit denen von (**240 A**).

(2R,11S)-11-Benzyloxy-1-chlordodecan-2-ol (242 A)

Aus 1.50 g (4.79 mmol) (2S)-Benzyloxy-9-bromnonan (**240 A**) und 130 mg (5.4 mmol) Magnesiumspänen in 7 ml abs. THF unter Argon wird eine Grignardlösung bereitet. Diese wird langsam zu einer auf -30°C gekühlten Suspension von 97 mg (0.48 mmol) Kupfer(I)-bromid-Dimethylsulfid-Komplex in 5 ml abs. THF getropft. Anschließend werden 901 mg (9.7 mmol, 0.76 ml) (*R*)-Epichlorhydrin (*R*)-(**241**) mit einer Spritze tropfenweise zugegeben <sup>[142]</sup>. Es wird 5 Stunden bei -30°C und 1 Std bei 20°C gerührt. Zur Aufarbeitung werden 20 ml Hexan zugesetzt, mit 20 ml gesättigter Ammoniumchloridlösung hydrolysiert und das Gemisch mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Die Phasen werden getrennt und die wäßrige Phase dreimal mit jeweils 20 ml eines 1:1-Gemisches aus Hexan und Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch fraktioniert (40 g SiO<sub>2</sub>; 12% Ethylacetat in Hexan). Man erhält 1.12 g (3.43 mmol, 72%) (2*R*,11*S*)-11-Benzyloxy-1-chlordodecan-2-ol (**242 A**) als farblose Flüssigkeit;  $[\alpha]_D = +6.5$  ( $c = 7.3$  in CHCl<sub>3</sub>).

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  [ppm] = 1.18 (d, 3H,  $J = 6.1$  Hz, 12-H), 1.22-1.65 (m, 17H, 3-H bis 10-H und OH), 3.48 (dd, 1H,  $J = 10.7$  Hz / 7.1 Hz, 1-H<sub>a</sub>), 3.47-3.54 (m, 1H, 11-H), 3.64 (dd, 1H,  $J = 10.7$  Hz / 3.3 Hz, 1-H<sub>b</sub>), 3.76-3.84 (m, 1H, 2-H), 4.45 (d, 1H,  $J = 11.7$  Hz, OCH<sub>a</sub>-Ph), 4.57 (d, 1H,  $J = 11.7$  Hz, OCH<sub>b</sub>-Ph), 7.24-7.36 (m, 5H, H<sub>ar</sub>)

**<sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  [ppm] = 19.64 (q, 12-C), 25.52 (2C) / 29.45 / 29.48 / 29.51 / 29.68 / 34.23 / 36.67 (t, 3-C bis 10-C), 50.62 (t, 1-C), 70.29 (t, OCH<sub>2</sub>-Ph), 74.46 / 74.93 (d, 2-C und 11-C), 127.36 (d) / 127.62 (2C, d) / 128.30 (2C, d) / 139.18 (s) (C<sub>ar</sub>)

**MS (70 eV):**  $m/z$  [%] = 328 (0.13; M<sup>+</sup>), 326 (0.4; M<sup>+</sup>), 135 (9), 108 (13), 107 (36), 92 (24), 91 (100), 81 (12), 79 (24), 67 (11), 65 (17), 57 (11), 55 (25), 43 (31), 41 (26)

(2R,11R)-11-Benzyloxy-1-chlordodecan-2-ol (242 B)

Wie (**242 A**) unter Verwendung von (2*R*)-Benzyloxy-9-bromnonan (**240 B**) anstelle von (2*S*)-Benzyloxy-9-bromnonan (**240 A**). Ausgehend von 1.55 g (4.9 mmol) (**240 B**), 130 mg (5.4 mmol) Magnesiumspänen, 100 mg (0.49 mmol) Kupfer(I)-bromid-dimethylsulfid-Komplex und 901 mg (9.7 mmol; 0.76 ml) (*R*)-Epichlorhydrin (*R*)-(**241**) erhält man 477 mg (1.46 mmol, 30%) (2*R*,11*R*)-11-Benzyloxy-1-chlordodecan-2-ol (**242 B**) als farblose Flüssigkeit;  $[\alpha]_D = -8.7$  ( $c = 2.1$  in CHCl<sub>3</sub>). Die spektroskopischen Daten sind identisch mit denen von (**242 A**).

(2S,11S)-11-Benzyloxy-1-chlordodecan-2-ol (242 C)

Wie (**242 A**) unter Verwendung von (*S*)-Epichlorhydrin (*S*)-(**241**) anstelle von (*R*)-Epichlorhydrin (*R*)-(**241**). Ausgehend von 1.42 g (4.53 mmol) (**240 A**), 120 mg (5.0 mmol) Magnesiumspänen, 93 mg (0.45 mmol) Kupfer(I)-bromid-Dimethylsulfid-Komplex und 833 mg (9.0 mmol; 0.70 ml) (*S*)-Epichlorhydrin (*S*)-(**241**) erhält man

730 mg (2.23 mmol, 49%) (2*S*,11*S*)-11-Benzyloxy-1-chlordodecan-2-ol (**242 C**) als farblose Flüssigkeit;  $[\alpha]_D = +8.7$  ( $c = 5.5$  in  $\text{CHCl}_3$ ). Die spektroskopischen Daten sind identisch mit denen von (**242 A**).

(2*S*,11*R*)-11-Benzyloxy-1-chlordodecan-2-ol (**242 D**)

Wie (**242 A**) unter Verwendung von (*S*)-Epichlorhydrin (*S*)-(**241**) anstelle von (*R*)-Epichlorhydrin (*R*)-(**241**) und (*2R*)-Benzyloxy-9-bromnonan (**240 B**) anstelle von (*2S*)-Benzyloxy-9-bromnonan (**240 A**). Ausgehend von 1.54 g (4.9 mmol) (**240 B**), 130 mg (5.4 mmol) Magnesiumspänen, 100 mg (0.49 mmol) Kupfer(I)-bromid-Dimethylsulfid-Komplex und 901 mg (9.7 mmol; 0.76 ml) (*S*)-Epichlorhydrin (*S*)-(**241**) erhält man 272 mg (0.83 mmol, 17%) (2*S*,11*R*)-11-Benzyloxy-1-chlordodecan-2-ol (**242 D**) als farblose Flüssigkeit;  $[\alpha]_D = -6.6$  ( $c = 2.8$  in  $\text{CHCl}_3$ ). Die spektroskopischen Daten sind identisch mit denen von (**242 A**).

(2*R*,9'*S*)-2-(9-Benzyloxydecyl)-oxiran (**243 A**)

Zu einer Lösung von 1.12 g (3.43 mmol) (2*R*,11*S*)-11-Benzyloxy-1-chlordodecan-2-ol (**242 A**) in 5 ml Diethylether werden langsam 16 ml einer 36%igen Natronlauge gegeben und 24 Stunden bei 60°C gerührt<sup>[146]</sup>. Nach dem Abkühlen wird die Lösung mit 40 ml Wasser und 40 ml Diethylether verdünnt, die Phasen werden getrennt und die wäßrige Phase dreimal mit jeweils 40 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit jeweils 50 ml gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch fraktioniert (30 g  $\text{SiO}_2$ ; 17% Ethylacetat in Hexan). Man erhält 470 mg (1.62 mmol, 47%) (2*R*,9'*S*)-2-(9-Benzyloxydecyl)-oxiran (**243 A**) als farblose Flüssigkeit;  $[\alpha]_D = +18.5$  ( $c = 2.4$  in  $\text{CHCl}_3$ ).

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  [ppm] = 1.18 (d, 3H,  $J = 6.1$  Hz, 10'-H), 1.22-1.64 (m, 16H, 1'-H bis 8'-H), 2.46 (dd, 1H,  $J = 5.1$  Hz / 3.0 Hz, 3-H<sub>a</sub>), 2.75 (dd, 1H,  $J = 5.1$  Hz / 4.1 Hz, 3-H<sub>b</sub>), 2.88-2.93 (m, 1H, 2-H), 3.46-3.54 (m, 1H, 9'-H), 4.46 (d, 1H,  $J = 11.7$  Hz, OCH<sub>a</sub>-Ph), 4.57 (d, 1H,  $J = 11.7$  Hz, OCH<sub>b</sub>-Ph), 7.23-7.37 (m, 5H, H<sub>ar</sub>)

**<sup>13</sup>C-NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  [ppm] = 19.64 (q, 10'-C), 25.54 / 25.97 / 29.44 / 29.52 (2C) / 29.69 / 32.50 / 36.67 (t, 1'-C bis 8'-C), 47.15 (t, 3-C), 52.42 (d, 2-C), 70.28 (t, OCH<sub>2</sub>-Ph), 74.93 (d, 9'-C), 127.35 (d) / 127.63 (2C, d) / 128.30 (2C, d) / 139.18 (s) (C<sub>ar</sub>)

**MS ( 70 eV ): m/z [%] = 135 (7), 108 (13), 107 (54), 105 (10), 104 (15), 95 (12), 92 (32), 91 (100), 81 (13), 79 (16), 71 (11), 67 (16), 65 (20), 55 (33), 43 (23), 41 (43), 39 (12)**

(2*R*,9'*R*)-2-(9-Benzyloxydecyl)-oxiran (**243 B**)

Wie (**243 A**) unter Verwendung von (2*R*,11*R*)-11-Benzyloxy-1-chlordodecan-2-ol (**242 B**) anstelle von (2*R*,11*S*)-11-Benzyloxy-1-chlordodecan-2-ol (**242 A**).

Ausgehend von 455 mg (1.39 mmol) **(242 B)** in 6.6 ml einer 36%igen Natronlauge erhält man 393 mg (1.35 mmol, 97%) **(2R,9'R)-2-(9-Benzyloxydecyl)-oxiran (243 B)** als farblose Flüssigkeit;  $[\alpha]_D = -9.9$  ( $c = 1.9$  in  $\text{CHCl}_3$ ). Die spektroskopischen Daten sind identisch mit denen von **(243 A)**.

**(2S,9'S)-2-(9-Benzyloxydecyl)-oxiran (243 C)**

Wie **(243 A)** unter Verwendung von **(2S,11S)-11-Benzyloxy-1-chlordodecan-2-ol (242 C)** anstelle von **(2R,11S)-11-Benzyloxy-1-chlordodecan-2-ol (242 A)**.

Ausgehend von 730 mg (2.23 mmol) **(242 C)** in 10.6 ml einer 36%igen Natronlauge erhält man 490 mg (1.69 mmol, 76%) **(2S,9'S)-2-(9-Benzyloxydecyl)-oxiran (243 C)** als farblose Flüssigkeit;  $[\alpha]_D = +9.4$  ( $c = 3.0$  in  $\text{CHCl}_3$ ). Die spektroskopischen Daten sind identisch mit denen von **(243 A)**.

**(2S,9'R)-2-(9-Benzyloxydecyl)-oxiran (243 D)**

Wie **(243 A)** unter Verwendung von **(2S,11R)-11-Benzyloxy-1-chlordodecan-2-ol (242 D)** anstelle von **(2R,11S)-11-Benzyloxy-1-chlordodecan-2-ol (242 A)**.

Ausgehend von 272 mg (0.83 mmol) **(242 D)** in 4 ml einer 36%igen Natronlauge erhält man 205 mg (0.71 mmol, 85%) **(2S,9'R)-2-(9-Benzyloxydecyl)-oxiran (243 D)** als farblose Flüssigkeit;  $[\alpha]_D = -18.6$  ( $c = 5.3$  in  $\text{CHCl}_3$ ). Die spektroskopischen Daten sind identisch mit denen von **(243 A)**.

**(3S,12S)-12-Benzyloxytridecan-3-ol (244 A)**

Es werden 1.6 ml einer 3 molaren Lösung von Methylmagnesiumchlorid in THF (entsprechend 4.8 mmol  $\text{MeMgCl}$ ; kommerziell erhältlich bei MERCK) mit 3.5 ml abs. THF verdünnt und auf  $-30^\circ\text{C}$  gekühlt. Nach Zugabe von 91 mg (0.48 mmol)  $\text{CuI}$  wird 5 min bei  $-30^\circ\text{C}$  gerührt. Anschließend werden 470 mg (1.62 mmol, 47%) **(2R,9'S)-2-(9-Benzyloxydecyl)-oxiran (243 A)** in 3.5 ml THF zugetropft, das Kältebad entfernt und das Reaktionsgemisch 2 Stunden bei  $20^\circ\text{C}$  gerührt. Zur Aufarbeitung wird mit 15 ml gesättigter Ammoniumchloridlösung hydrolysiert und mit 10 ml Ether verdünnt. Die Phasen werden getrennt und die wäßrige Phase wird dreimal mit jeweils 15 ml Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit 20 ml gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt. Nach säulenchromatographischer Fraktionierung des Rohproduktes (30 g  $\text{SiO}_2$ ; 20% Ethylacetat in Hexan) erhält man 497 mg (1.62 mmol; 100%) **(3S,12S)-12-Benzyloxytridecan-3-ol (244 A)** als farblose Flüssigkeit;  $[\alpha]_D = +17.3$  ( $c = 2.5$  in  $\text{CHCl}_3$ )

**$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  [ppm] = 0.94 (t, 3H,  $J = 7.3$  Hz, 1-H), 1.18 (d, 3H,  $J = 6.1$  Hz, 13-H), 1.22-1.64 (m, 19H, 2-H / 4-H bis 11-H und OH), 3.45-3.55 (m, 2H, 3-H und 12-H), 4.45 (d, 1H,  $J = 11.7$  Hz,  $\text{OCH}_a\text{-Ph}$ ), 4.56 (d, 1H,  $J = 11.7$  Hz,  $\text{OCH}_b\text{-Ph}$ ), 7.23-7.37 (m, 5H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ )

**$^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  [ppm] = 9.89 (q, 1-C), 19.65 (q, 13-C), 25.55 / 25.66 / 29.59 (2C) / 29.71 (2C) / 30.16 / 36.68 / 36.97 (t, 2-C und 4-C bis 11-C), 70.28 (t,

OCH<sub>2</sub>-Ph), 73.35 / 74.94 (d, 3-C und 12-C), 127.35 (d) / 127.63 (2C, d) / 128.30 (2C, d) / 139.20 (s) (C<sub>ar</sub>)

**MS (70 eV):** m/z [%] = 135 (12), 108 (22), 107 (74), 104 (21), 97 (8), 95 (9), 92 (43), 91 (100), 79 (13), 69 (17), 67 (11), 65 (18), 59 (37), 57 (19), 55 (39), 43 (29), 41 (39).

(3S,12R)-12-Benzyloxytridecan-3-ol (244 B)

Wie **(244 A)** unter Verwendung von (2R,9'R)-2-(9-Benzyloxydecyl)-oxiran **(243 B)** anstelle von (2R,9'S)-2-(9-Benzyloxydecyl)-oxiran **(243 A)**.

Ausgehend von 385 mg (1.33 mmol) **(243 B)**, 0.9 ml 3 molarer Methylmagnesiumchloridlösung (2.7 mmol MeMgCl) und 51 mg (0.27 mmol) CuI erhält man 351 mg (1.14 mmol, 86%) (3S,12R)-12-Benzyloxytridecan-3-ol **(244 B)** als farblose Flüssigkeit; [α]<sub>D</sub> = -8.82 (c = 1.7 in CHCl<sub>3</sub>). Die spektroskopischen Daten sind identisch mit denen von **(244 A)**.

(3R,12S)-12-Benzyloxytridecan-3-ol (244 C)

Wie **(244 A)** unter Verwendung von (2S,9'S)-2-(9-Benzyloxydecyl)-oxiran **(243 C)** anstelle von (2R,9'S)-2-(9-Benzyloxydecyl)-oxiran **(243 A)**.

Ausgehend von 490 mg (1.69 mmol) **(243 C)**, 1.2 ml 3 molarer Methylmagnesiumchloridlösung (3.6 mmol MeMgCl) und 68 mg (0.36 mmol) CuI erhält man 440 mg (1.44 mmol, 85%) (3R,12S)-12-Benzyloxytridecan-3-ol **(244 C)** als farblose Flüssigkeit; [α]<sub>D</sub> = +8.31 (c = 3.9 in CHCl<sub>3</sub>). Die spektroskopischen Daten sind identisch mit denen von **(244 A)**.

(3R,12R)-12-Benzyloxytridecan-3-ol (244 D)

Wie **(244 A)** unter Verwendung von (2S,9'R)-2-(9-Benzyloxydecyl)-oxiran **(243 D)** anstelle von (2R,9'S)-2-(9-Benzyloxydecyl)-oxiran **(243 A)**.

Ausgehend von 205 mg (0.71 mmol) **(243 D)**, 0.5 ml 3 molarer Methylmagnesiumchloridlösung (1.5 mmol MeMgCl) und 28 mg (0.15 mmol) CuI erhält man 185 mg (0.60 mmol, 85%) (3R,12R)-12-Benzyloxytridecan-3-ol **(244 D)** als farblose Flüssigkeit; [α]<sub>D</sub> = -17.5 (c = 3.6 in CHCl<sub>3</sub>). Die spektroskopischen Daten sind identisch mit denen von **(244 A)**.

(2S,11S)-Tridecandiol (227 A)

Wie **(229 C)** unter Verwendung von (3S,12S)-12-Benzyloxytridecan-3-ol **(244 A)** anstelle von (2R,12S)-12-Benzyloxytridecan-2-ol **(236)**. Ausgehend von 497 mg (1.62 mmol) **(244 A)** erhält man 325 mg (1.50 mmol; 93%) (2S,11S)-Tridecandiol **(227 A)** als farblose Flüssigkeit; [α]<sub>D</sub> = +11.6 (c = 2.8 in CHCl<sub>3</sub>).

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 0.94 (t, 3H, J = 7.5 Hz, 13-H), 1.18 (d, 3H, J = 6.3 Hz, 1-H), 1.24-1.57 (m, 20H, 3-H bis 10-H / 12-H und OH), 3.49-3.55 (m, 1H, 11-H), 3.74-3.83 (m, 1H, 2-H)

**<sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  [ppm] = 9.90 (q, 13-C), 23.48 (q, 1-C), 25.65 / 25.76 / 29.56 (2C) / 29.63 / 29.70 / 30.15 / 36.94 / 39.36 (t, 3-C bis 10-C und 12-C), 68.15 (d, 2-C), 73.31 (d, 11-C)

**MS ( 70 eV ): m/z [%] =** 169 (0.2; M<sup>+</sup>-H<sub>2</sub>O-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 151 (1), 109 (2), 95 (7), 83 (5), 81 (6), 69 (10), 67 (9), 59 (38; CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CHOH<sup>+</sup>), 57 (18), 55 (25), 45 (100; CH<sub>3</sub>CHOH<sup>+</sup>), 43 (34), 41 (41).

**(2R,11S)-Tridecandiol (227 B)**

Wie **(229 C)** unter Verwendung von (3S,12R)-12-Benzyloxytridecan-3-ol **(244 B)** anstelle von (2R,12S)-12-Benzyloxytridecan-2-ol **(236)**. Ausgehend von 331 mg (1.08 mmol) **(244 B)** erhält man 227 mg (1.05 mmol, 97%) (2R,11S)-Tridecandiol **(227 B)** als farblose Flüssigkeit;  $[\alpha]_D = +0.8$  ( $c = 2.1$  in CHCl<sub>3</sub>). Die spektroskopischen Daten stimmen mit denen von **(227 A)** überein.

**(2S,11R)-Tridecandiol (227 C)**

Wie **(229 C)** unter Verwendung von (3R,12S)-12-Benzyloxytridecan-3-ol **(244 C)** anstelle von (2R,12S)-12-Benzyloxytridecan-2-ol **(236)**. Ausgehend von 440 mg (1.44 mmol) **(244 C)** erhält man 309 mg (1.43 mmol, 99%) (2S,11R)-Tridecandiol **(227 C)** als farblose Flüssigkeit;  $[\alpha]_D = -1.1$  ( $c = 6.3$  in CHCl<sub>3</sub>). Die spektroskopischen Daten stimmen mit denen von **(227 A)** überein.

**(2R,11R)-Tridecandiol (227 D)**

Wie **(229 C)** unter Verwendung von (3R,12R)-12-Benzyloxytridecan-3-ol **(244 D)** anstelle von (2R,12S)-12-Benzyloxytridecan-2-ol **(236)**. Ausgehend von 185 mg (0.60 mmol) **(244 D)** erhält man 119 mg (0.55 mmol, 92%) (2R,11R)-Tridecandiol **(227 D)** als farblose Flüssigkeit;  $[\alpha]_D = -11.9$  ( $c = 5.3$  in CHCl<sub>3</sub>). Die spektroskopischen Daten stimmen mit denen von **(227 A)** überein.

**(2S,11S)-Diacetoxytridecan (222 A)**

Wie **(223 A)** unter Verwendung von (2S,11S)-Tridecandiol **(227 A)** anstelle von (2S,12S)-Tridecandiol **(229 A)**. Ausgehend von 325 mg (1.50 mmol) **(227 A)** und 0.46 g (4.46 mmol) Acetanhydrid erhält man 450 mg (1.50 mmol; 100%) (2S,11S)-Diacetoxytridecan **(222 A)** als farblose Flüssigkeit;  $[\alpha]_D = -4.3$  ( $c = 2.7$  in CHCl<sub>3</sub>).

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  [ppm] = 0.88 (t, 3H, J = 7.2 Hz, 13-H), 1.20 (d, 3H, J = 6.3 Hz, 1-H), 1.22-1.35 (m, 12H, 4-H bis 9-H), 1.41-1.61 (m, 6H, 3-H, 10-H und 12-H), 2.02 (s, 3H, COCH<sub>3</sub>), 2.04 (s, 3H, COCH<sub>3</sub>), 4.80 (quin, 1H, J = 6.2 Hz, 11-H), 4.88 (sext, 1H, J = 6.3 Hz, 2-H)

**<sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  [ppm] = 9.59 (q, 13-C), 19.97 (q, 1-C), 21.25 (q, 1C, COCH<sub>3</sub>), 21.38 (q, COCH<sub>3</sub>), 25.32 / 25.40 / 26.97 / 29.44 (3C) / 29.50 / 33.61 / 35.93 (t, 3-C bis 10-C und 12-C), 71.04 (d, 2-C), 75.51 (d, 11-C), 170.76 (s, CO), 170.95 (s, CO)

**MS ( 70 eV ):** m/z [%] = 271 (0.1; M<sup>+</sup>-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), 257 (0.1; M<sup>+</sup>-COCH<sub>3</sub>), 229 (0.2), 197 (0.4), 180 (1), 169 (1), 151 (2), 138 (2), 124 (2), 110 (3), 103 (5), 97 (3), 96 (7), 95 (9), 87 (3), 83 (6), 82 (9), 81 (8), 71 (3), 69 (11), 68 (8), 67 (10), 61 (6; H<sub>3</sub>CC(OH)<sub>2</sub><sup>+</sup>), 59 (2; H<sub>2</sub>CCOOH<sup>+</sup>), 55 (22), 43 (100; COCH<sub>3</sub><sup>+</sup>), 41 (20).

(2R,11S)-Diacetoxytridecan (222 B)

Wie **(223 A)** unter Verwendung von (2R,11S)-Tridecandiol **(227 B)** anstelle von (2S,12S)-Tridecandiol **(229 A)**. Ausgehend von 223 mg (1.03 mmol) **(227 B)** und 0.32 g (3.06 mmol) Acetanhydrid erhält man 267 mg (0.89 mmol, 86%) (2R,11S)-Diacetoxytridecan **(222 B)** als farblose Flüssigkeit;  $[\alpha]_D = -6.4$  ( $c = 2.9$  in CHCl<sub>3</sub>). Die spektroskopischen Daten stimmen mit denen von **(222 A)** überein.

(2S,11R)-Diacetoxytridecan (222 C)

Wie **(223 A)** unter Verwendung von (2S,11R)-Tridecandiol **(227 C)** anstelle von (2S,12S)-Tridecandiol **(229 A)**. Ausgehend von 309 mg (1.43 mmol) **(227 C)** und 0.44 g (4.24 mmol) Acetanhydrid erhält man 340 mg (1.13 mmol, 79%) (2S,11R)-Diacetoxytridecan **(222 C)** als farblose Flüssigkeit;  $[\alpha]_D = +6.5$  ( $c = 4.4$  in CHCl<sub>3</sub>). Die spektroskopischen Daten stimmen mit denen von **(222 A)** überein.

(2R,11R)-Diacetoxytridecan (243 D)

Wie **(223 A)** unter Verwendung von (2R,11R)-Tridecandiol **(227 D)** anstelle von (2S,12S)-Tridecandiol **(229 A)**. Ausgehend von 119 mg (0.55 mmol) **(227 D)** und 0.17 g (1.63 mmol) Acetanhydrid erhält man 140 mg (0.47 mmol, 85%) (2R,11R)-Diacetoxytridecan **(222 D)** als farblose Flüssigkeit;  $[\alpha]_D = +4.1$  ( $c = 4.4$  in CHCl<sub>3</sub>). Die spektroskopischen Daten stimmen mit denen von **(222 A)** überein.

1-Chlor-7-benzyloxyheptan-2-ol (246)

Wie **(242 A)** unter Verwendung von 1-Brom-4-benzyloxybutan **(245)** <sup>[148]</sup> anstelle von (2S)-Benzyloxy-9-bromnonan **(240 A)** und racemischem Epichlorhydrin *rac*-**(241)** anstelle von (*R*)-Epichlorhydrin (*R*)-**(241)**. Ausgehend von 2.0 g (8.2 mmol) **(245)**, 220 mg (9.0 mmol) Magnesiumspänen in 8 ml abs. THF, 169 mg (0.82 mmol) Kupfer(I)bromid-Dimethylsulfid-Komplex in 8 ml abs. THF und 680 mg (7.38 mmol, 0.58 ml) *rac*-**(241)** erhält man 740 mg (2.1 mmol, 35%) 1-Chlor-7-benzyloxyheptan-2-ol **(246)** als farblose Flüssigkeit.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  [ppm] = 1.32-1.68 (m, 8H, 3-H bis 6-H), 2.17 (br d, 1H, OH), 3.46 (dd, 1H, J = 11.2 Hz / 7.1 Hz, 1-H<sub>a</sub>), 3.47 (t, 2H, J = 6.6 Hz, 7-H), 3.62 (dd,

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 11.2 (s, 1H,  $\text{H}_b$ ), 3.75-3.83 (m, 1H, 2-H), 4.50 (s, 2H,  $\text{OCH}_2\text{-Ph}$ ), 7.25-7.36 (m, 5H,  $\text{H}_{ar}$ )

$^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 25.34 / 26.11 / 29.61 / 34.15 (t, 3-C bis 6-C), 50.54 (t, 1-C), 70.21 (t,  $\text{OCH}_2\text{-Ph}$ ), 71.35 (d, 2-C), 72.91 (t, 7-C), 127.53 (d) / 127.65 (2C, d) / 128.37 (2C, d) / 138.61 (s) ( $\text{C}_{ar}$ )

**MS (70 eV):**  $m/z$  [%] = 256 (2;  $\text{M}^+$ ), 108 (19), 107 (81), 93 (11), 92 (52), 91 (100), 79 (32), 77 (14), 65 (28), 57 (12), 55 (21), 43 (22), 41 (22), 39 (12).

### 2-(5-Benzyloxypentyl)-oxiran (247)

Wie **(243 A)** unter Verwendung von 1-Chlor-7-benzyloxyheptan-2-ol **(246)** anstelle von *(2R,11S)*-11-Benzyloxy-1-chlordodecan-2-ol **(242 A)**. Ausgehend von 360 mg (1.4 mmol) **(246)** in 2 ml Diethylether und 6.6 ml einer 36 %igen Natronlauge erhält man 241 mg (1.1 mmol, 78%) 2-(5-Benzyloxypentyl)-oxiran **(247)** als farblose Flüssigkeit.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 1.39-1.68 (m, 8H, 1'-H bis 4'-H), 2.45 (dd, 1H,  $J = 5.1$  Hz / 2.8 Hz, 3- $\text{H}_a$ ), 2.74 (dd, 1H,  $J = 5.1$  Hz / 4.1 Hz, 3- $\text{H}_b$ ), 2.87-2.92 (m, 1H, 2-H), 3.47 (t, 2H,  $J = 6.6$  Hz, 5'-H), 4.50 (s, 2H,  $\text{OCH}_2\text{-Ph}$ ), 7.25-7.36 (m, 5H,  $\text{H}_{ar}$ )

$^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 25.82 / 26.06 / 29.68 / 32.43 (t, 1'-C bis 4'-C), 47.11 (t, 3-C), 52.29 (d, 2-C), 70.25 / 77.90 (t, 5'-C und  $\text{OCH}_2\text{-Ph}$ ), 127.50 (d) / 127.63 (2C, d) / 128.35 (2C, d) / 138.63 (s) ( $\text{C}_{ar}$ )

**MS (70 eV):**  $m/z$  [%] = 219 (0.1;  $\text{M}^+-1$ ), 161 (3), 133 (3), 129 (3), 120 (4), 117 (4), 111 (5), 108 (19), 107 (87), 105 (52), 99 (11), 93 (14), 92 (60), 91 (100), 89 (11), 83 (8), 81 (50), 79 (54), 77 (26), 71 (16), 69 (14), 68 (18), 67 (36), 65 (53), 57 (21), 55 (64), 54 (12), 51 (12), 43 (25), 41 (54), 39 (26).

### 8-Benzyloxyoctan-3-ol (248)

Wie **(244 A)** unter Verwendung von 2-(5-Benzyloxypentyl)-oxiran **(247)** anstelle von *(2R,9'S)*-2-(9-Benzyloxydecyl)-oxiran **(243 A)**. Ausgehend von 220 mg (1 mmol) 2-(5-Benzyloxypentyl)-oxiran **(247)** in 2 ml THF und 1 ml einer 3 molaren Lösung von Methylmagnesiumchlorid in THF (3 mmol  $\text{MeMgCl}$ ) sowie 57 mg (0.3 mmol)  $\text{CuI}$  erhält man 202 mg (0.85 mmol, 85%) 8-Benzyloxyoctan-3-ol **(248)** als farblose Flüssigkeit.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 0.92 (t, 3H,  $J = 7.6$  Hz, 1-H), 1.24-1.68 (m, 11H, 2-H, 4-H bis 7-H und OH), 3.46 (t, 2H,  $J = 6.3$  Hz, 8-H), 3.47-3.55 (m, 1H, 3-H), 4.49 (s, 2H,  $\text{OCH}_2\text{-Ph}$ ), 7.24-7.37 (m, 5H,  $\text{H}_{ar}$ )

$^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 9.88 (d, 1-C), 25.48 / 26.27 / 29.72 / 30.14 / 36.84 (t, 2-C und 4-C bis 7-C), 70.35 (t,  $\text{OCH}_2\text{-Ph}$ ), 72.87 (t, 8-C), 73.19 (d, 3-C), 127.49 (d) / 127.64 (2C, d) / 128.34 (2C, d) / 138.63 (s) ( $\text{C}_{ar}$ )

**MS ( 70 eV ):** m/z [%] = 218 (2), 161 (3), 132 (5), 127 (11), 111 (9), 109 (30), 108 (15), 107 (81), 105 (15), 104 (16) 92 (61), 91 (100), 79 (24), 77 (14), 69 (30), 67 (24), 65 (36), 59 (41), 57 (33), 55 (37), 43 (17), 41 (43).

(2S)-Tridecanol (249 A)

Aus 6.33 g (28.6 mmol; 2 Äq) 1-Bromdecan (**250**) und 729 mg (30 mmol; 2.1 Äq) Magnesiumspänen in 30 ml abs. THF unter Argon wird eine Grignard-Lösung hergestellt. Diese wird unter heftigem Rühren auf -30°C gekühlt. Zu der Suspension werden 2.72 g (14.3 mmol) wasserfreies Kupfer(I)iodid gegeben. Anschließend werden 1.0 ml (830 mg; 14.3 mmol) (S)-Propylenoxid (S)-(**231**) (MERCK) rasch zugetropft. Das Kältebad wird nach 15 Minuten Rührens bei -30°C entfernt und noch eine Stunde bei 20°C gerührt. Dann wird mit 30 ml gesättigter Ammoniumchloridlösung hydrolysiert und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wird noch dreimal mit jeweils 20 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 50 ml gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesium-sulfat getrocknet und eingeeengt. Säulenchromatographische Fraktionierung (50 g Kieselgel; 20% Ethylacetat in Hexan) des Rückstands ergibt 2.31 g (11.5 mmol; 80%) (2S)-Tridecanol (**249 A**) als farblose Kristalle, m.p. 27°C;  $[\alpha]_D^{20} = +5.78$  (c = 6.2 in Chloroform).

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  [ppm] = 0.88 (t, 3H, J = 6.6 Hz, 13-H), 1.18 (d, 3H, J = 6.1 Hz, 1-H), 1.22-1.49 (m, 21H, 3-H bis 12-H und OH), 3.79 (sext, 1H, J = 6.1 Hz, 2-H)

**<sup>13</sup>C-NMR (101MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  [ppm] = 14.13 (q, 13-C), 23.49 (q, 1-C), 22.71 / 25.80 / 29.37 / 29.63 (2C) / 29.65 (2C) / 29.68 / 31.94 / 39.41 (t, 3-C bis 12-C), 68.20 (d, 2-C)

**MS ( 70 eV ): m/z [%] =** 199 (0.2; M<sup>+</sup>-1), 185 (2; M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>), 182 (2; M<sup>+</sup>-H<sub>2</sub>O), 154 (4), 140 (1), 139 (1), 126 (2), 125 (5), 112 (5), 111 (15), 98 (9), 97 (25), 96 (5), 85 (10), 84 (11), 83 (25), 71 (15), 70 (16), 69 (25), 57 (31), 56 (15), 55 (32), 45 (100), 43 (46), 41 (42), 39 (6)

(2R)-Tridecanol (249 B)

Wie (**249 A**) unter Verwendung von (R)-Propylenoxid (R)-(**231**) anstelle von (S)-Propylenoxid (S)-(**231**). Ausgehend von 6.33 g (28.6 mmol) 1-Bromdecan (**250**), 729 mg (30 mmol) Mg, 2.72 g (14.3 mmol) CuI und 1.0 ml (830 mg; 14.3 mmol) (R)-(**231**) erhält man 2.52 g (12.6 mmol; 88%) (2R)-Tridecanol (**249 B**) als farblose Kristalle, m.p. 26°C;  $[\alpha]_D^{20} = -5.78$  (c = 3.9 in Chloroform). Die spektroskopischen Daten sind identisch mit denen von (**249 A**).

(2E)-Buten-1-ol (Crotylalkohol) (253)

Eine Suspension von 16.20 g (427 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 400 ml abs. Diethylether unter Argon wird auf 0°C gekühlt. Dann wird unter Rühren vorsichtig eine Lösung von 35.3 ml (30.0 g; 428 mmol) Crotonaldehyd (**252**) in 100 ml abs. Diethylether zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird noch eine Stunde bei 20°C gerührt, anschließend erneut auf 0°C gekühlt und tropfenweise mit insgesamt 30.8 ml (30.8 g; 1.71 mol) Wasser hydrolysiert. Zu der erhaltenenen Aluminiumhydroxid-Suspension werden 71 ml 6N Kaliumhydroxidlösung (427 mmol KOH) zugefügt. Das

als grobkörniger Niederschlag ausgefallene Aluminat wird auf einem Büchnertrichter abgesogen und der Filterkuchen mit mehreren kleinen Portionen Diethylether gewaschen. Dem Filtrat werden 200 ml gesättigte Natriumchloridlösung zugesetzt. Die Phasen werden getrennt und die wäßrige Phase noch dreimal mit jeweils 50 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und vorsichtig bei 45°C/1013 mbar eingeengt. Der Rückstand wird über eine Vigreux-Kolonnen fraktioniert. Man erhält 21.60 g (300 mmol; 70°) (*2E*)-Buten-1-ol (**253**) als farblose Flüssigkeit, b.p. 122°C.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 1.71 (d, 3H, J = 5.1 Hz, 4-H), 2.16 (br s, 1H, OH), 4.05 (d, 2H, J = 5.1 Hz, 1-H), 5.59-5.75 (m, 2H, 2-H und 3-H)

**<sup>13</sup>C-NMR (101MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 17.68 (q, 4-C), 63.50 (t, 1-C), 127.92 und 130.28 (d, 2-C und 3-C)

#### (2E)-Butenylacetat (Crotylacetat) (254)

Eine Lösung von 5.0 g (69 mmol) (*2E*)-Buten-1-ol (**253**) und einer Spatelspitze 4-Dimethylaminopyridin in 25 ml abs. Pyridin unter Argon wird auf 0°C gekühlt. Anschließend werden 9.8 ml (10.62 mg; 105 mmol) Essigsäureanhydrid zugegeben und 2 Stunden bei 20°C gerührt. Zur Aufarbeitung werden vorsichtig 200 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung zugesetzt und nach 15minütigem Rühren mit 200 ml Pentan verdünnt. Die Phasen werden getrennt und die wäßrige Phase noch dreimal mit jeweils 20 ml einer 10%igen Lösung von Diethylether in Pentan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit jeweils 10 ml gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und vorsichtig eingeengt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch fraktioniert (100 g Kieselgel; 20% Diethylether in Pentan). Es wird erneut vorsichtig eingeengt und anschließend destilliert. Man erhält 4.50 g (39.4 mmol; 57%) (*2E*)-Butenylacetat (**254**) als farblose Flüssigkeit, b.p. 137°C.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 1.73 (dd, 3H, J = 6.6 Hz / 1.0 Hz, 4'-H), 2.06 (s, 1H, COCH<sub>3</sub>), 4.50 (dd, 2H, J = 1.0 Hz, 1'-H), 5.59 (dtq, 1H, J = 15.3 Hz / 6.6 Hz / 1.0 Hz, 2'-H), 5.80 (dt, 1H, J = 15.3 Hz / 6.6 Hz / 1.0 Hz, 3'-H)

**<sup>13</sup>C-NMR (101MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 17.78 (q, 4'-C), 21.03 (q, COCH<sub>3</sub>), 65.25 (t, 1'-C), 125.11 / 131.48 (d, 2'-C und 3'-C), 170.89 (s, CO)

#### (8E)-Decen-1-ol (255)

Aus 3.0 g (11.3 mmol; 1.5 Äq) 2-(6-Bromhexyl-1-oxy)tetrahydro-2H-pyran (**156**) und 330 mg (13.6 mmol; 1.8 Äq) Magnesiumspänen in 12 ml abs. Tetrahydrofuran unter Argon wird eine Grignard-Lösung bereitet. Diese Lösung wird langsam zu einer auf -20°C gekühlten Lösung von 860 mg (7.5 mmol) (*2E*)-Butenylacetat (**254**) und 3.0 ml einer 0.1 molaren Lösung von Lithiumtetrachlorocuprat(II) in THF (ALDRICH; entsprechend 0.3 mmol bzw. 4% Li<sub>2</sub>CuCl<sub>4</sub>), verdünnt mit 6 ml abs. Tetrahydrofuran, zugegeben. Das resultierende Reaktionsgemisch wird drei Stunden bei 0°C gerührt und anschließend mit 20 ml gesättigter Ammoniumchloridlösung und 30 ml Wasser hydrolysiert. Die organische Phase wird mit 50 ml Hexan verdünnt, die Phasen

werden getrennt und die wäßrige Phase wird noch viermal mit einer Lösung von 25% Ethylacetat in Hexan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit jeweils 20 ml 25%iger Ammoniaklösung, 20 ml Wasser und 20 ml gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch gereinigt (50 g Kieselgel; 5% Ethylacetat in Hexan). Man erhält 906 mg (3.77 mmol; 50%) 2-[(8*E*)-Decen-1-yloxy]-tetrahydro-2*H*-pyran als farbloses Öl. Der THP-Ether und 0.3 g (1.6 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat werden in 120 ml Methanol gelöst und bei 50°C eine halbe Stunde gerührt. Anschließend werden 2.0 g (23.8 mmol) Natriumhydrogencarbonat zugesetzt, weitere 15 Minuten gerührt und bei 13 mbar bis zur Trockene eingeeengt. Der Rückstand wird in einem Gemisch aus 25 ml Wasser und 25 ml Diethylether aufgenommen. Die wäßrige Phase wird dreimal mit je 25 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten Etherphasen werden zweimal mit jeweils 10 ml gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Nach säulenchromatographischer Fraktionierung (50 g Kieselgel, 20% Ethylacetat in Hexan) erhält man 560 mg (3.58 mmol; 95%) (8*E*)-Decen-1-ol (**255**) als farblose Flüssigkeit. Das Produkt ist mit 14% 7-Methyl-8-nonen-1-ol verunreinigt<sup>[149]</sup>. Diese Verunreinigung von sehr ähnlichem chromatographischem Verhalten wird erst auf der Stufe des (11*E*,2*S*)-Tridec-11-en-2-ylacetates (*E*)-(**251**) abgetrennt.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 1.23-1.40 (m, 8H, 3-H bis 6-H), 1.40 (br s, 1H, OH), 1.56 (br quin, 2H, J = 6.6 Hz, 2-H), 1.64 (dd, 3H, J = 4.6 Hz / 1.5 Hz, 10-H), 1.93-2.00 (m, 2H, 7-H), 3.64 (t, 2H, J = 6.6 Hz, 1-H), 5.35-5.47 (m, 2H, 8-H und 9-H)

**<sup>13</sup>C-NMR (101MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ [ppm] = 17.92 (q, 10-C), 25.72 / 29.13 / 29.31 / 29.54 / 32.57 / 32.81 (t, 2-C bis 7-C), 63.07 (t, 1-C), 124.64 / 131.59 (d, 8-C und 9-C)

**MS ( 70 eV ): m/z [%] =** 138 (1; M<sup>+</sup>-H<sub>2</sub>O), 123 (0.3), 110 (3), 109 (5), 96 (9), 95 (9), 83 (4), 82 (22), 81 (22), 69 (14), 68 (50), 67 (56), 57 (12), 56 (13), 55 (100), 54 (34), 53 (17), 43 (22), 42 (20), 41 (99), 39 (48)

#### (8*E*)-1-Bromdecen (**256**)

Eine Lösung von 1.13 g (4.3 mmol) Triphenylphosphin in 8 ml abs. Dichlormethan unter Argon wird auf -10°C gekühlt. Anschließend werden vorsichtig 0.22 ml (688 mg; 4.3 mmol) Brom zugetropft, bis das Reaktionsgemisch gerade eben eine bleibende Gelbfärbung annimmt. Nun werden unter Rühren einige Triphenylphosphin-Kristalle zugesetzt, bis die Gelbfärbung gerade eben verschwindet. Zu der farblosen Suspension werden 560 mg (3.58 mmol) (8*E*)-Decen-1-ol (**255**) zugegeben, das Kältebad entfernt und für zwei Stunden bei 20°C gerührt. Anschließend wird vorsichtig mit 40 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung neutralisiert und mit 40 ml Hexan verdünnt. Die Phasen werden getrennt und die wäßrige Phase dreimal mit je 40 ml Hexan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Der Rückstand wird in 20 ml Hexan aufgenommen und auf 4°C gekühlt. Es wird von ausgefallenem Triphenylphosphinoxid abfiltriert, der Filtrückstand mit wenig Hexan gewaschen und das Filtrat erneut eingeeengt. Säulenchromatographische Fraktionierung (50 g SiO<sub>2</sub>; Hexan) ergibt 560 mg (2.56 mmol; 71%) (8*E*)-1-Bromdecen (**256**) als farbloses Öl.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)**:  $\delta$  [ppm] = 1.23-1.37 (m, 6H, 4-H bis 6-H), 1.37-1.46 (m, 2H, 3-H), 1.64 (dd, 3H,  $J = 4.6$  Hz / 1.5 Hz, 10-H), 1.85 (tt, 2H,  $J = 7.1$  Hz / 6.6 Hz, 2-H), 1.93-2.00 (m, 2H, 7-H), 3.40 (t, 2H,  $J = 6.9$  Hz, 1-H), 5.35-5.47 (m, 2H, 8-H und 9-H)

**<sup>13</sup>C-NMR (101MHz, CDCl<sub>3</sub>)**:  $\delta$  [ppm] = 17.94 (q, 10-C), 28.15 / 28.87 / 28.95 / 29.47 / 32.53 / 32.83 (t, 2-C bis 7-C), 34.03 (t, 1-C), 124.71 / 131.49 (d, 8-C und 9-C)

**MS ( 70 eV )**:  $m/z$  [%] = 220 (1; M<sup>+</sup>), 218 (1; M<sup>+</sup>), 190 (0.1), 178 (0.2), 176 (0.2), 150 (4), 148 (4), 135 (2), 109 (3), 97 (10), 83 (18), 69 (31), 67 (15), 56 (21), 55 (100), 54 (14), 53 (15), 43 (16), 42 (19), 41 (97), 39 (50)

### (11E,2S)-Tridecen-2-ol (257)

Aus 520 mg (2.37 mmol) (8E)-1-Bromdecen (**256**) und 73 mg (3.0 mmol) Magnesiumspänen in 5 ml abs. THF unter Argon wird eine Grignard-Lösung hergestellt. Diese wird unter heftigem Rühren auf -30°C gekühlt. Zu der Suspension werden 227 mg (1.19 mmol) wasserfreies Kupfer(I)iodid gegeben. Anschließend werden 0.21 ml (174 mg; 3.0 mmol) (S)-Propylenoxid (S)-(**231**) (MERCK) rasch zugetropft. Das Kältebad wird nach 15 Minuten Rührens bei -30°C entfernt und noch eine Stunde bei 20°C gerührt. Dann wird mit 5 ml gesättigter Ammoniumchloridlösung hydrolysiert und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wird noch dreimal mit jeweils 5 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 5 ml gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Säulenchromatographische Fraktionierung (25 g Kieselgel; 20% Ethylacetat in Hexan) des Rückstands ergibt 350 mg (1.76 mmol; 74%) (11E,2S)-Tridecenol (**257**) als farblose Flüssigkeit,  $[\alpha]_D^{20} = +6.05$  ( $c = 2.4$  in Chloroform).

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)**:  $\delta$  [ppm] = 1.18 (d, 3H,  $J = 6.1$  Hz, 1-H), 1.22-1.50 (m, 15H, 3-H bis 9-H und OH), 1.64 (dd, 3H,  $J = 4.6$  Hz / 1.5 Hz, 13-H), 1.92-1.99 (m, 2H, 10-H), 3.79 (sext, 1H,  $J = 6.1$  Hz, 2-H), 5.35-5.47 (m, 2H, 11-H und 12-H)

**<sup>13</sup>C-NMR (101MHz, CDCl<sub>3</sub>)**:  $\delta$  [ppm] = 17.93 (q, 13-C), 23.49 (q, 1-C), 25.78 / 29.19 / 29.47 / 29.59 / 29.62 / 29.65 / 32.61 / 39.39 (t, 3-C bis 10-C), 68.20 (d, 2-C), 124.56 / 131.67 (2d, 11-C und 12-C)

**MS ( 70 eV )**:  $m/z$  [%] = 198 (1; M<sup>+</sup>), 180 (4; M<sup>+</sup>-H<sub>2</sub>O), 152 (3), 151 (2), 138 (8), 124 (7), 123 (6), 110 (16), 109 (21), 97 (12), 96 (48), 95 (41), 83 (26), 82 (62), 81 (60), 70 (14), 69 (49), 68 (89), 67 (60), 57 (18), 56 (23), 55 (100), 54 (36), 45 (84), 43 (34), 41 (63), 39 (19)

### (11E,2S)-Tridecenylacetat (251)

Eine Lösung von 320 mg (1.61 mmol) (11E,2S)-Tridecen-2-ol (**257**) und einer Spatelspitze 4-Dimethylaminopyridin in 3 ml abs. Pyridin unter Argon wird auf 0°C gekühlt. Anschließend werden 0.19 ml (210 mg; 2.05 mmol) Essigsäureanhydrid zugegeben und 2 Stunden bei 20°C gerührt. Zur Aufarbeitung werden vorsichtig 30 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung zugesetzt und nach 15minütigem

Rühren mit 30 ml Hexan verdünnt. Die Phasen werden getrennt und die wäßrige Phase noch dreimal mit jeweils 30 ml einer 10%igen Lösung von Ethylacetat in Hexan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit jeweils 10 ml gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch gereinigt (25 g Kieselgel; 5% Ethylacetat in Hexan). Man erhält 375 mg (1.56 mmol; 97%) (11*E*,2*S*)-Tridecenylnacetat (**251**), das mit 14% (2*S*)-10-Methyldodec-11-en-2-ylacetat verunreinigt ist. Die Verunreinigung wird durch erneute säulenchromatographische Fraktionierung (15%-silbernitratimprägniertes Kieselgel; 5% Ethylacetat in Hexan) abgetrennt. Man erhält daraufhin 230 mg (0.96 mmol; 61%) reines (11*E*,2*S*)-Tridecenylnacetat (**251**) als farblose Flüssigkeit,  $[\alpha]_D^{20} = +1.10$  ( $c = 4.3$  in Chloroform).

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  [ppm] = 1.20 (d, 3H,  $J = 6.1$  Hz, 1'-H), 1.22-1.50 (m, 12H, 4'-H bis 9'-H), 1.40-1.51 (m, 1H, 3'-H<sub>a</sub>), 1.52-1.62 (m, 1H, 3'-H<sub>b</sub>), 1.64 (dd, 3H,  $J = 4.6$  Hz / 1.5 Hz, 13'-H), 1.92-1.99 (m, 2H, 10'-H), 2.02 (s, 3H, COCH<sub>3</sub>), 4.88 (sext, 1H,  $J = 6.1$  Hz, 2'-H), 5.35-5.47 (m, 2H, 11'-H und 12'-H)

**<sup>13</sup>C-NMR (101MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  [ppm] = 17.93 (q, 13'-C), 19.97 / 21.41 (q, 1'-C und COCH<sub>3</sub>), 25.41 / 29.16 / 29.44 / 29.45 / 29.50 / 29.61 / 32.60 / 35.94 (t, 3'-C bis 10'-C), 71.10 (d, 2'-C), 124.56 / 131.66 (d, 11'-C und 12'-C), 170.81 (s, CO)

**MS ( 70 eV ): m/z [%] = 225 (0.3; M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>), 180 (9; M<sup>+</sup>-HOAc), 152 (3), 151 (3), 138 (13), 124 (9), 123 (6), 110 (19), 109 (16), 97 (10), 96 (45), 95 (33), 82 (62), 81 (51), 69 (39), 68 (100), 67 (50), 57 (10), 56 (12), 55 (66), 54 (27), 43 (94), 41 (43), 39 (12)**

### (2*S*)-Tridecylacetat (220 A)

Eine Lösung von 500 mg (2.5 mmol) (2*S*)-Tridecanol (**249 A**) und einer Spatelspitze 4-Dimethylaminopyridin in 5 ml abs. Pyridin unter Argon wird auf 0°C gekühlt. Anschließend werden 0.47 ml (510 mg; 5.0 mmol) Essigsäureanhydrid zugegeben und 2 Stunden bei 20°C gerührt. Zur Aufarbeitung werden vorsichtig 50 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung zugesetzt und nach 15 minütigem Rühren mit 50 ml Hexan verdünnt. Die Phasen werden getrennt und die wäßrige Phase noch dreimal mit jeweils 50 ml einer 10%igen Lösung von Ethylacetat in Hexan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit jeweils 30 ml gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch gereinigt (25 g Kieselgel; 5% Ethylacetat in Hexan). Man erhält 590 mg (2.43 mmol; 97%) (2*S*)-Tridecylacetat (**220 A**) als farblose Flüssigkeit;  $[\alpha]_D^{20} = +1.55$  ( $c = 3.2$  in CHCl<sub>3</sub>).

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  [ppm] = 0.88 (t, 3H,  $J = 6.6$  Hz, 13'-H), 1.20 (d, 3H,  $J = 6.1$  Hz, 1'-H), 1.22-1.39 (m, 18H, 4'-H bis 12'-H), 1.40-1.51 (m, 1H, 3'-H<sub>a</sub>), 1.52-1.63 (m, 1H, 3'-H<sub>b</sub>), 2.02 (s, 3H, COCH<sub>3</sub>), 4.89 (sext, 1H,  $J = 6.1$  Hz, 2'-H)

**<sup>13</sup>C-NMR (101MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  [ppm] = 14.12 (q, 13'-C), 19.97 / 21.39 (q, 1'-C und COCH<sub>3</sub>), 22.70 / 25.43 / 29.36 / 29.49 / 29.56 / 29.60 / 29.64 / 29.66 / 31.94 / 35.96 (t, 3'-C bis 12'-C), 71.10 (d, 2'-C), 170.79 (s, CO)

**MS ( 70 eV ): m/z [%] = 182 (0.3; M<sup>+</sup>-HOAc), 154 (0.2), 140 (0.2), 126 (0.2), 125 (0.5), 112 (0.5), 111 (1.4), 110 (0.4), 98 (1), 97 (3), 96 (1), 87 (11), 85 (1), 84 (2), 83**

(5), 82 (2), 71 (4), 70 (7), 69 (9), 67 (3), 61 (5), 57 (16), 56 (16), 55 (28), 43 (100), 41 (68), 39 (12)

(2R)-Tridecylacetat **(220 B)**

Wie **(220 A)** unter Verwendung von **(249 B)** anstelle von **(249 A)**. Ausgehend von 500 mg (2.49 mmol) **(249 B)** erhält man 580 mg (2.39 mmol; 96%) *(2R)*-Tridecylacetat **(220 B)** als farblose Flüssigkeit,  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -1.62$  ( $c = 4.9$  in Chloroform). Die spektroskopischen Daten sind mit denen von **(220 A)** identisch.

## 6. Literatur

- [1] E. Sondheimer, J.B. Simeone, „Chemical Ecology“, Academic Press, New York 1970
- [2] W. Brown, T. Eisner, R.H. Whittacker, *BioSci.* **1970**, 20, 21
- [3] P. Karlson, M. Lüscher, *Nat.wiss.* **1959**, 46, 63-64
- [4] D.A. Nordlund in „Semiochemicals: Their Role in Pest Control“, eds. D.A. Nordlund, R.L. Jones, W.J. Lewis, Wiley, New York 1981, 13-28
- [5] G. Preti, A.B. Smith III, G.K. Beauchamp, „Chemical and Behavioural Complexity in Mammalian Chemical Communication Systems“ in „Chemical Signals in Vertebrates“, eds. D. Müller-Schwarze, M.M. Mozell, Plenum Press, New York, London 1977, 95-114
- [6] E.S. Albone, „Mammalian Semiochemistry. The Investigation of Chemical Signals Between Mammals“, John Wiley & Sons, Chichester, New York, Brisbane, Toronto, Singapore 1984, 5 ff.
- [7] F.J. Ritter, „Chemical Ecology. Odour Communication in Animals“, ed. F.J. Ritter, Elsevier, Amsterdam 1979, 6-7
- [8] „Insect Pheromones in Plant Protection“, eds. A.R. Jutsum, R.F.S. Gordon, John Wiley & Sons, Chichester, New York, Brisbane, Toronto, Singapore 1989
- [9] A. Butenandt, R. Beckmann, D. Stamm, E.Z. Hecker, *Z. Naturforsch.* **1959**, 14b, 283-284
- [10] G. Kasang, K.E. Kaißling, O. Vostrowsky, H.J. Bestmann, *Angew. Chemie* **1978**, 90, 74-75
- [11] K.E. Kaißling, G. Kasang, H.J. Bestmann, W. Stansky, O. Vostrowsky, *Nat.wiss.* **1978**, 65, 382-384
- [12] P.M. Guerin, H. Arn, H.R. Buser, P.J. Charmillot, *J. Chem. Ecol.* **1986**, 12, 763-772
- [13] G.M. Meijer, F.J. Ritter, C.J. Persoons, A.K. Minks, S. Voerman, *Science* **1972**, 175, 1469-1470
- [14] S. Wakamura, T. Yasuda, A. Ichikawa, T. Fukumoto, F. Mochizuki, *Appl. Ent. Zool.* **1994**, 29, 403-411
- [15] A. Ichikawa, T. Yasuda, S. Wakamura, *J. Chem. Ecol.* **1995**, 21, 627-634
- [16] E. Priesner, W. Altenkirch, W. Baltensweiler, H. Bogenschütz, *Z. Naturforsch.* **1982**, 37c, 953-966

- [17] J.G. Millar, A.E. Knudson, J.S. McElfresh, R. Gries, G. Gries, J.H. Davis, *Bioorg. Med. Chem. I*, **1996**, 4, 331-339
- [18] A.B. Attygalle, G.N. Jham, A. Svatoš, R.T.S. Frighetto, J. Meinwald, E.F. Vilela, F.A. Ferrara, M.A. Uchôa-Fernandes, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 5471-5474
- [19] A.B. Attygalle, G.N. Jham, A. Svatoš, R.T.S. Frighetto, E.F. Vilela, F.A. Ferrara, M.A. Uchôa-Fernandes, J. Meinwald, *Bioorg. Med. Chem. I*, **1996**, 4, 305-314
- [20] J.W. Zhu, C. Löfstedt, P. Philipp, W. Francke, T. Tammaru, E. Haukioja, *Ent. Exp. Appl.* **1995**, 75, 159-164
- [21] G. Gries, R. Gries, G. Khaskin, K.N. Slessor, G.G. Grant, J. Liška, P. Kapitola, *Nat. wiss.* **1996**, 83, 382-385
- [22] G.W. Francis, K. Veland, *J. Chromatogr.* **1981**, 219, 379-384
- [23] P. Witzgall, M. Bengtsson, C.R. Unelius, J. Löfqvist, *J. Chem. Ecol.* **1993**, 19, 1917-1928
- [24] P. Witzgall, J.-P. Chambon, M. Bengtsson, C.R. Unelius, M. Appelgren, G. Makranczy, N. Muraleedharan, D.W. Reed, K. Hellrigl, H.-R. Buser, E. Hallberg, G. Bergström, M. Tóth, C. Löfstedt, J. Löfqvist, *Chemoecology* **1996**, 7, 13-23
- [25] S.A. Katovich, P.D. Swedenborg, M. Giblin, E.W. Underhill, *J. Chem. Ecol.* **1989**, 15, 581-590
- [26] M.D. Chisholm, D.W. Reed, E.W. Underhill, P. Palaniswamy, J.W. Wong, *J. Chem. Ecol.* **1985**, 11, 217-230
- [27] W.A. König, B. Gehrke, D. Icheln, P. Evers, J. Dönnecke, W. Wang, *J. High Resol. Chromatogr.* **1992**, 15, 367-372
- [28] J.C. Moser, R.G. Brownlee, R.M. Silverstein, *J. Insect Physiol.* **1968**, 14, 529-535
- [29] R.G. Riley, R.M. Silverstein, J.C. Moser, *Science* **1974**, 183, 760-762
- [30] T.E. Stewart, „Identification, biological activity, and the enantiomeric composition of insect pheromones“, MSc thesis, State University of New York College of Environmental Science and Forestry, Syracuse, New York 1975
- [31] G.N. Lanier, A. Classon, T. Stewart, J.J. Piston, R.M. Silverstein, *J. Chem. Ecol.* **1980**, 6, 677-687
- [32] T. Chuman, M. Kohno, K. Kato, M. Noguchi, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 25, 2361-2364

- [33] M. Mori, K. Mochizuki, M. Kohno, T. Chuman, A. Ohnishi, H. Watanabe, K. Mori, *J. Chem. Ecol.* **1986**, 12, 83-89
- [34] E.L. Plummer, T.E. Stewart, K. Byrne, G.T. Pearce, R.M. Silverstein, *J. Chem. Ecol.* **1976**, 2, 307-331
- [35] J.H. Borden, L. Chong, J.A. McLean, K.N. Slessor, K. Mori, *Science* **1976**, 192, 894-896
- [36] G. Szöcs, M. Tóth, W. Francke, F. Schmidt, P. Philipp, W.A. König, K. Mori, B.S. Hansson, C. Löfstedt, *J. Chem. Ecol.* **1993**, 19, 2721-2735
- [37] D. Schneider, *Z. Vergl. Physiol.* **1957**, 40, 8-41
- [38] K.-E. Kaißling, „R.H. Wright Lectures on Insect Olfaction“, ed. K. Colbow, Simon Fraser University, Burnaby, B.C., Canada 1987
- [39] D.L. Struble, H. Arn, „Combined Gas Chromatography and Electroantennogram 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
- [40] H.R. Buser, P.M. Guerin, M. Tóth, G. Szöcs, A. Schmid, W. Francke, H. Arn, *Tetrahedron Lett.* **1985**, 26, 403-406
- [41] J.G. Millar, M. Giblin, D. Barton, E.W. Underhill, *J. Chem. Ecol.* **1990**, 16, 2307-2316
- [42] J.G. Millar, M. Giblin, D. Barton, E.W. Underhill, *J. Chem. Ecol.* **1992**, 18, 1057-1068
- [43] A.A. Cossé, R. Cyjon, I. Moore, M. Wysoki, D. Becker, *J. Chem. Ecol.* **1992**, 18, 165-181
- [44] J.G. Millar, M. Giblin, D. Barton, D.A. Reynard, G.B. Neill, E.W. Underhill, *J. Chem. Ecol.* **1990**, 16, 3393-3409
- [45] J.W. Wong, E.W. Underhill, S.L. MacKenzie, M.D. Chisholm, *J. Chem. Ecol.* **1985**, 11, 727-756
- [46] T.W. Bell, J. Meinwald, *J. Chem. Ecol.* **1986**, 12, 385-409
- [47] C. Descoins, B. Lalanne-Cassou, B. Frérot, C. Malosse, M. Renou, *C.R. Acad. Sci. Paris* **1989**, 309, Série III, 577-581
- [48] D. Schneider, S. Schulz, E. Priesner, J. Ziesmann, W. Francke, *J. Compar. Physiol. A* **1998**, 182, 153-161
- [49] M. Beroza, B.A. Bierl, *Anal. Chem.* **1967**, 39, 1131-1135

- [50] P.J. Silk, L.P.S. Kuenen, G.C. Lonergan, *Can. Entomologist* **1985**, 117, 257-260
- [51] T. Ando, H. Kishi, N. Akashio, X.-R. Qin, N. Saito, H. Abe, S. Hashimoto, *J. Chem. Ecol.* **1995**, 21, 299-311
- [52] L.M. McDonough, J.B. Bailey, M.P. Hoffmann, B.A. Leonhardt, D.F. Brown, C.L. Smithhisler, K. Olsen, *J. Chem. Ecol.* **1986**, 12, 2107-2116
- [53] T. Ando, H. Ohsawa, T. Ueno, H. Kishi, Y. Okamura, S. Hashimoto, *J. Chem. Ecol.* **1993**, 19, 787-798
- [54] W.L. Roelofs, A.S. Hill, C.E. Linn, J. Meinwald, S.C. Jain, H.J. Herbert, R.F. Smith, *Science* **1982**, 217, 657-659
- [55] H.J. Bestmann, T. Brosche, K.H. Koschätzky, K. Michaelis, H. Platz, K. Roth, J. Süß, O. Vostrowsky, W. Knauf, *Tetrahedron Lett.* **1982**, 23, 4007-4010
- [56] B. Frérot, C. Malosse, R.D. de Chenon, P.H. Ducrot, A.-H. Cain, *C.R. Acad. Sci. Paris* **1993**, 317, Série II, 1045-1050
- [57] E.W. Underhill, J.G. Millar, R.A. Ring, J.W. Wong, D. Barton, M. Giblin, *J. Chem. Ecol.* **1987**, 13, 1319-1330
- [58] J.W. Wong, P. Palaniswamy, E.W. Underhill, W.F. Steck, M.D. Chisholm, *J. Chem. Ecol.* **1984**, 10, 463-473
- [59] J.W. Wong, P. Palaniswamy, E.W. Underhill, W.F. Steck, M.D. Chisholm, *J. Chem. Ecol.* **1984**, 11, 1579-1596
- [60] E.J. Corey, P.T. Lansbury Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 4093-4904
- [61] H.J. Bestmann, W. Stransky, O. Vostrowsky, *Chem. Ber.* **1976**, 109, 1694-1700
- [62] W. Boland, N. Schroer, C. Sieler, M. Feigel, *Helv. Chim. Acta* **1987**, 70, 1025-1040
- [63] H.C. Brown, A.K. Mandal, S.U. Kulkarni, *J. Org. Chem.* **1977**, 42, 1392-1398
- [64] H.J. Bestmann, O. Vostrowsky, *Nat.wiss.* **1982**, 69, 457-471
- [65] W. Francke, unveröffentlichte Ergebnisse **1989**
- [66] J.G. Millar, M. Giblin, D. Barton, E.W. Underhill, *J. Chem. Ecol.* **1991**, 17, 911-929
- [67] T. Ando, K. Ohtani, M. Yamamoto, T. Miyamoto, X.-R. Qin, Witjaksono, *J. Chem. Ecol.* **1997**, 23, 2413-2423

- [68] P. Philipp, „Identifizierung und Synthese optisch aktiver Insektenpheromone“, Dissertation, Universität Hamburg **1993**
- [69] E.J. Corey, A. Marfat, G. Goto, F. Brion, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 7984-7985
- [70] E.J. Corey, D.A. Clark, G. Goto, A. Marfat, C. Mioskowski, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 1436-1439
- [71] P.R. Bernstein, D.W. Snyder, E.J. Adams, R.D. Krell, E.P. Vacek, A.K. Willard, *J. Med. Chem.* **1986**, 29, 2477-2483
- [72] T.W. Ku, M.E. McCarthy, B.M. Weichmann, J.G. Gleason, *J. Med. Chem.* **1985**, 28, 1847-1853
- [73] V. Nair, T.S. Jahnke, *Tetrahedron* **1987**, 43, 4257-4264
- [74] A. De Mico, R. Margarita, L. Parlanti, A. Vescovi, G. Piancatelli, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 6974-6977
- [75] J. Ipaktschi, A. Heydari, H.-O. Kalinowski, *Chem. Ber.* **1994**, 127, 905-909
- [76] F. Schröder, R. Fettköther, U. Noldt, K. Dettner, W.A. König, W. Francke, *Liebigs Ann. Chem.* **1994**, 1211-1218
- [77] H.J. Bestmann, K.-H. Koschätzky, A. Plenchette, J. Süß, O. Vostrowsky, *Liebigs Ann. Chem.* **1982**, 536-544
- [78] C.D. Perchonok, J.A. Finkelstein, I. Uzinskas, J.G. Gleason, H.M. Sarau, L.B. Cieslinski, *Tetrahedron Lett.* **1983**, 24, 2457-2460
- [79] T. Bär, R.R. Schmidt, *Liebigs Ann. Chem.* **1988**, 669-674
- [80] N. Cohen, B.L. Banner, R.J. Lopresti, F. Wong, M. Rosenberger, Y.-Y. Liu, E. Thom, A.A. Liebman, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 3661-3672
- [81] P.H. Dussault, T.A. Anderson, M.R. Hayden, K.J. Koeller, Q.J. Niu, *Tetrahedron* **1996**, 12381-12398
- [82] H.J. Bestmann, K. Roth, K. Michaelis, O. Vostrowsky, H.J. Schäfer, R. Michaelis, *Liebigs Ann. Chem.* **1987**, 417-422
- [83] V. Buda, U. Mäeorg, V. Karalius, G.H.L. Rothschild, S. Kolonistova, P. Ivinskis, R. Mozuraitis, *J. Chem. Ecol.* **1993**, 19, 799-813
- [84] S. Voerman, C.J. Persoons, E. Priesner, *J. Chem. Ecol.* **1984**, 10, 1371-1376
- [85] G. Szöcs, L.A. Miller, W. Thomas, R.A. Vickers, G.H.L. Rothschild, M. Schwarz, M. Tóth, *J. Chem. Ecol.* **1990**, 16, 1289-1305

- [86] B.G. Kovalev, D.N. Tumlinson, T.S. Bolgar, T.P. Kolomoets, V.M. Kovalenko, R.R. Heath, *Khimiya Prirodnykh Soedinenii* **1988**, 1, 126-128
- [87] Z. Xue-Hai, G. Guang-Zhong, L. Guo-Qiang, W. Yuan-Wie, W. Pei-Heng, L. Zhen-Yu, W. Kang-Nian, *J. Chem. Ecol.* **1986**, 12, 1263-1271
- [88] M. Vincenti, G. Guglielmetti, G. Cassani, C. Tonini, *Anal. Chem.* **1987**, 59, 694-699
- [89] C. Srinivasa, M. Chandrasekharam, B. Patro, H. Ila, H. Junjappa, *Tetrahedron* **1994**, 50, 5783-5794
- [90] R. Yamaoka, Y. Shiraishi, T. Ueno, Y. Kuwahara, H. Fukami, *Mass Spectroscopy* **1985**, 33, 189-195
- [91] J.H. Tumlinson, C.E. Yonce, R.E. Doolittle, R.R. Heath, C.R. Gentry, E.R. Mitchell, *Science* **1974**, 185, 614-616
- [92] S. Voerman, *J. Chem. Ecol.* **1979**, 5, 759-766
- [93] R.E. Doolittle, A.T. Proveaux, R.R. Heath, *J. Chem. Ecol.* **1980**, 6, 271-284
- [94] M. Gardette, A. Alexakis, J.F. Normant, *J. Chem. Ecol.* **1983**, 9, 225-233
- [95] M. Schwarz, J.A. Klun, B.A. Leonhardt, D.T. Johnson, *Tetr. Lett.* **1983**, 24, 1007-1010
- [96] P. Vinczer, G. Baán Z. Juvancz, L. Novák, C. Szántay, *Synth. Commun.* **1985**, 15, 1257-1270
- [97] F. Ramiandrasoa, C. Descoins, *Synth. Commun.* **1989**, 19, 2703-2712
- [98] M. Hoskovec, D. Šaman, B. Koutek, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1990**, 55, 2270-2281
- [99] J. Myerson, W.F. Haddon, E.L. Soderstrom, *Tetrahedron Lett.* **1982**, 23, 2757-2760
- [100] M. Subchev, persönliche Mitteilung
- [101] P.J. Landolt, R.R. Heath, P.E. Sonnet, K. Matsumoto, *Environ. Entomol.* **1986**, 15, 959-962
- [102] E.L. Soderstrom, D.G. Brandl, J. Myerson, R.G. Buttery, B.E. Mackey, *J. Econ. Entomol.* **1985**, 78, 799-801
- [103] P.J. Landolt, R.R. Heath, *J. Lepidopt. Soc.* **1991**, 45, 63-65
- [104] L.B. Bjostad, W.L. Roelofs, *Science* **1983**, 220, 1387-1389

- [105] W. Boland, C. Frössl, M. Schöttler, M. Tóth, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 1155-1157
- [106] I. Navarro, I. Font, G. Fabriàs, F. Camps, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 11335-11336
- [107] R.E. Doolittle, W.L. Roelofs, J.D. Solomon, R.T. Cardé, M. Beroza, *J. Chem. Ecol.* **1976**, 2, 399-410
- [108] T. Ando, M. Koike, M. Uchiyama, H. Kuroko, *Agric. Biol. Chem.* **1987**, 51, 2691-2694
- [109] C. Quero, P. Lucas, M. Renou, A. Guerrero, *J. Chem. Ecol.* **1996**, 22, 1087-1102
- [110] A. Cork, M. Agyen-Sampong, S.J. Fannah, P.S. Beevor, D.R. Hall, *J. Chem. Ecol.* **1991**, 17, 1205-1219
- [111] G. Gries, J. Li, R. Gries, W.W. Bowers, R.J. West, P.D.C. Wimalaratne, G. Khaskin, G.G.S. King, K.N. Slessor, *J. Chem. Ecol.* **1994**, 20, 1-8
- [112] T. Ando, Y. Ogura, M. Uchiyama, *Agric. Biol. Chem.* **1988**, 52, 1415-1423
- [113] D. Samain, C. Descoins, *Synthesis* **1978**, 388-389
- [114] G. Fouquet, M. Schlosser, *Angew. Chem.* **1974**, 86, 50-51
- [115] K. Mori, S. Harashima, *Liebigs Ann. Chem.* **1993**, 993-1001
- [116] E.J. Corey, G. Schmidt, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 5, 399-402
- [117] T.E. Bellas, R.J. Bartell, A. Hill, *J. Chem. Ecol.* **1983**, 9, 503-512
- [118] S.P. Foster, W.L. Roelofs, *Experientia* **1990**, 46, 269-273
- [119] W.A. Wolf, L.B. Bjostad, W.L. Roelofs, *Environ. Entomol.* **1981**, 10, 943-946
- [120] H.J. Bestmann, M. Herrig, A.B. Attygalle, *Experientia* **1987**, 43, 1033-1034
- [121] P.E.A. Teal, J.H. Tumlinson, *J. Chem. Ecol.* **1986**, 12, 353-366
- [122] D.W. Reed, M.D. Chisholm, *J. Chem. Ecol.* **1985**, 11, 1645-1657
- [123] J. Zhu, N. Ryrholm, H. Ljungberg, B.S. Hansson, D. Hall, D. Reed, C. Löfstedt, *J. Chem. Ecol.* **1996**, 22, 1505-1526
- [124] J.G. Pomonis, C.F. Fatland, D.R. Nelson, R.G. Zaylskie, *J. Chem. Ecol.* **1978**, 4, 27-39

- [125] R.E. Doolittle, A.T. Proveaux, H.T. Alborn, R.R. Heath, *J. Chem. Ecol.* **1995**, 21, 1677-1695
- [126] H. Tietgen, "Enantioselektive Synthese methylverzweigter Kohlenwasserstoffe und Untersuchung ihrer absoluten Konfiguration", Diplomarbeit, Universität Hamburg 1996
- [127] J.D. Warthen Jr., M. Jacobson, *Synthesis* **1973**, 616-617
- [128] R. Rossi, A. Carpita, *Synthesis* **1977**, 561-562
- [129] R.Sato, N. Abe, P. Sonnet, H. Sugie, Y. Tamaki, *Appl. Ent. Zool.* **1985**, 20, 411-415
- [130] R. Gries, G. Gries, G.G. Skip King, C.T. Maier, *J. Chem. Ecol.* **1997**, 23, 1119-1130
- [131] D.A. Carlson, M.S. Mayer, D.L. Silhacek, J.D. James, M. Beroza, B.A. Bierl, *Science* **1971**, 174, 76-78
- [132] D.A. Carlson, P.A. Langley, P. Huyton, *Science* **1978**, 201, 750-753
- [133] S.P. Foster, M.O. Harris, J.G. Millar, *Nat.wiss.* **1991**, 78, 130-131
- [134] R.J. Bartelt, A.M. Schaner, L.L. Jackson, *J. Chem. Ecol.* **1989**, 15, 399-411
- [135] J.G. Millar, S.P. Foster, M.O. Harris, *J. Chem. Ecol.* **1991**, 17, 2437-2447
- [136] M.O. Harris, S.P. Foster, *J. Chem. Ecol.* **1991**, 17, 2421-2435
- [137] S.P. Foster, M.O. Harris, *J. Chem. Ecol.* **1992**, 18, 1965-1980
- [138] A. Reckziegel, "Identificação Estrutural e Síntese de Compostos Biologicamente Ativos", Dissertation, São Carlos, São Paulo, Brasilien 1998
- [139] Zhao Cheng-Hua, persönliche Mitteilung
- [140] Y. Hillbur, J. Löfqvist, "Progress in the identification of the sex pheromone of the pea midge *Contarinia pisi* (Diptera: Cecidomyidae)", in: Proceedings of International Society of Chemical Ecology, 13<sup>th</sup> Annual Meeting, Prag 1996
- [141] S. Sasaki, H. Abe, Y. Itagaki, K. Nakanishi, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 25, 2357-2361
- [142] H. Ohta, S. Matsumoto, T. Sugai, *Tetrahedron Lett.* **1990**, 31, 2895-2898
- [143] Y. Kobayashi, K. Kishihara, K. Watatani, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 4385-4388
- [144] M.K. Kabat, A.R. Daniewsky, W. Burger, *Tetrahedron Asymm.* **1997**, 8, 2663-2665

- [145] A. de Camp Schuda, P.H. Mazzocchi, G. Fritz, T. Morgan, *Synthesis* **1986**, 309-312
- [146] N. Choukchou-Braham, Y. Asakawa, J.-P. Lepoittevin, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 3949-3952
- [147] T. Sakai, K. Wada, T. Murakami, K. Kohra, N. Imajo, Y. Ooga, S. Tsuboi, A. Takeda, M. Utaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1992**, 65, 631-638
- [148] U. Papke, "*Identifizierung und Synthese biologisch aktiver Substanzen aus aquatischen Organismen*", Dissertation, Universität Hamburg 1997
- [149] B.V. Burger, M. le Roux, W.M. Mackenroth, H.S.C. Spies, J.H. Hofmeyr, *Tetrahedron Lett.* **1990**, 31, 5771-5772
- [150] P. Cazenave, I. Horman, *Helv. Chim. Acta* **1974**, 57, 209-211
- [151] A.M. Schaner, L.J. Jackson, *J. Chem. Ecol.* **1992**, 18, 53-64
- [152] R.A. Moats, R.J. Bartelt, L.L. Jackson, A.M. Schaner, *J. Chem. Ecol.* **1987**, 13, 451-462
- [153] A.M. Schaner, L.J. Jackson, K.J. Graham, R.D. Leu, *J. Chem. Ecol.* **1989**, 15, 265-273
- [154] R. M. Hanson, K. B. Sharpless, *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 1922-1925
- [155] W. Huang, S. P. Pulaski, J. Meinwald, *J. Org. Chem.* **1983**, 48, 2270-2275
- [156] H. Onuki, K. Ito, Y. Kobayashi, N. Matsumori, K. Tachibana, *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 3925-3932
- [157] K. Mori, H. Takikawa, *Tetrahedron* **1990**, 46, 4473-4486
- [158] J.G. Millar, A.C. Oehlschlager, J.W. Wong, *J. Org. Chem.* **1983**, 48, 4404-4407
- [159] H. Takikawa, M. Takenaka, K. Mori, *Liebigs Ann./Recueil.* **1997**, 139-140
- [160] R. Tanikaga, N. Shibata, T. Yoneda, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1997**, 2253-2257
- [161] J.M. Chong, S. Wong, *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 2596-2598

## 7. Sicherheitshinweise für besonders häufig eingesetzte bzw. besonders gefährliche Chemikalien

### Lösungsmittel:

**Aceton:** Gefahrgutkennzeichnung: **F** (leichtentzündlich). **R:** 11 (Leichtentzündlich). **S:** 9-16-23-33 (Behälter an einem gut gelüfteten Ort aufbewahren; von Zündquellen fernhalten - nicht rauchen; Dampf nicht einatmen; Maßnahmen gegen elektrostatische Aufladungen treffen)

**Acetonitril:** Gefahrgutkennzeichnung: **F** (leichtentzündlich), **T** (giftig). **R:** 11-23/24/25 (Leichtentzündlich; giftig beim Einatmen, Verschlucken und Berührung mit der Haut). **S:** 16-27-45 (Von Zündquellen fernhalten - nicht rauchen; beschmutzte, getränkte Kleidung sofort ausziehen; bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt zuziehen (wenn möglich dieses Etikett vorzeigen))

**Chloroform:** Gefahrgutkennzeichnung: **X<sub>n</sub>** (gesundheitsschädlich). **R:** 22-38-40-48/20/22 (Gesundheitsschädlich beim Verschlucken; reizt die Haut; irreversibler Schaden möglich; gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen und durch Verschlucken). **S:** 36/37 (bei der Arbeit geeignete Schutzhandschuhe und Schutzkleidung tragen)

**Dichlormethan:** Gefahrgutkennzeichnung: **X<sub>n</sub>** (gesundheitsschädlich). **R:** 40 (Irreversibler Schaden möglich). **S:** 23-24/25-36/37 (Dampf nicht einatmen; Berührung mit den Augen und der Haut vermeiden; bei der Arbeit geeignete Schutzhandschuhe und Schutzkleidung tragen)

**Diethylenglycoldimethylether (Diglyme):** Gefahrgutkennzeichnung: **T** (giftig). **R:** 60-61-10-19 (Kann die Fortpflanzungsfähigkeit beeinträchtigen; kann das Kind im Mutterleib schädigen; entzündlich; kann explosionsfähige Peroxide bilden). **S:** 53-37-45 (Exposition vermeiden - vor Gebrauch besondere Anweisungen einholen; geeignete Schutzhandschuhe tragen; bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt zuziehen (wenn möglich dieses Etikett vorzeigen))

**Diethylether:** Gefahrgutkennzeichnung: **F<sup>+</sup>** (hochentzündlich). **R:** 12-19 (Hochentzündlich; kann explosionsfähige Peroxide bilden). **S:** 9-16-29-33 (Behälter an einem gut gelüfteten Ort aufbewahren; von Zündquellen fernhalten - nicht rauchen; nicht in die Kanalisation gelangen lassen; Maßnahmen gegen elektrostatische Aufladungen treffen)

**Dimethylformamid:** Gefahrgutkennzeichnung: **T** (giftig). **R:** 61-E20/21-36 (Kann das Kind im Mutterleib schädigen; auch gesundheitsschädlich beim Einatmen und bei Berührung mit der Haut; reizt die Augen). **S:** 53-45 (Exposition vermeiden - vor Gebrauch besondere Anweisungen einholen; bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt zuziehen (wenn möglich dieses Etikett vorzeigen))

**Dimethylsulfoxid:** Gefahrgutkennzeichnung: **X<sub>i</sub>** (reizend). **R:** 36/38 (Reizt die Augen und die Haut). **S:** 26 (bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren)

**Ethanol:** Gefahrgutkennzeichnung: **F** (leichtentzündlich). **R:** 11 (Leichtentzündlich). **S:** 7-16 (Behälter dicht geschlossen halten; von Zündquellen fernhalten - nicht rauchen)

**Ethylacetat:** Gefahrgutkennzeichnung: **F** (leichtentzündlich). **R:** 11 (Leichtentzündlich). **S:** 16-23.2-29-33 (Von Zündquellen fernhalten - nicht rauchen; Dampf nicht einatmen; nicht in die Kanalisation gelangen lassen; Maßnahmen gegen elektrostatische Aufladungen treffen)

**Hexamethylphosphorsäuretriamid:** Gefahrgutkennzeichnung: **T** (giftig). R: 45-46-36/37/38 (Kann Krebs erzeugen; kann vererbare Schäden verursachen; reizt die Augen, Atmungsorgane und die Haut). S: 23-45-26-36/37/39 (Dampf nicht einatmen; bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt zuziehen (wenn möglich dieses Etikett vorzeigen); bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren; bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung, Schutzhandschuhe und Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen)

**Hexan:** Gefahrgutkennzeichnung: **F** (leichtentzündlich), **X<sub>n</sub>** (gesundheitsschädlich). R: 11-48/20 (Leichtentzündlich; gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen). S: 9-16-24/25-29-51 (Behälter an einem gut gelüfteten Ort aufbewahren; von Zündquellen fernhalten - nicht rauchen; Berührung mit den Augen und der Haut vermeiden; nicht in die Kanalisation gelangen lassen; nur in gut gelüfteten Bereichen verwenden)

**Methanol:** Gefahrgutkennzeichnung: **F** (leichtentzündlich), **T** (giftig). R: 11-23/25 (Leichtentzündlich; giftig beim Einatmen und Verschlucken). S: 7-16-24-45 (Behälter dicht geschlossen halten; von Zündquellen fernhalten - nicht rauchen; Berührung mit der Haut vermeiden; bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt zuziehen (wenn möglich, dieses Etikett vorzeigen))

**36%ige Natronlauge:** Gefahrgutkennzeichnung: **C** (ätzend). R: 35 (Verursacht schwere Verätzungen). S: 26-36/37/39-45 (Bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren; bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung, Schutzhandschuhe und Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen; bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt zuziehen (wenn möglich, dieses Etikett vorzeigen))

**Pentan:** Gefahrgutkennzeichnung: **F** (leichtentzündlich). R: 11 (Leichtentzündlich). S: 9-16-29-33 (Behälter an einem gut gelüfteten Ort aufbewahren; von Zündquellen fernhalten - nicht rauchen; nicht in die Kanalisation gelangen lassen; Maßnahmen gegen elektrostatische Aufladungen treffen)

**Pyridin:** Gefahrgutkennzeichnung: **F** (leichtentzündlich), **X<sub>n</sub>** (gesundheitsschädlich). R: 11-20/21/22 (Leichtentzündlich; gesundheitsschädlich beim Einatmen, Verschlucken und Berührung mit der Haut). S: 26-28 (Bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren; bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel Wasser)

**Schwefelkohlenstoff:** Gefahrgutkennzeichnung: **F** (leichtentzündlich), **T** (giftig). R: 11-36/38-48/23-62-63 (Leichtentzündlich; reizt die Augen und die Haut; giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen; kann möglicherweise die Fortpflanzungsfähigkeit beeinträchtigen; kann das Kind im Mutterleib möglicherweise schädigen). S: 16-33-36/37-45 (Von Zündquellen fernhalten - nicht rauchen; Maßnahmen gegen elektrostatische Aufladungen treffen; bei der Arbeit geeignete Schutzhandschuhe und Schutzkleidung tragen; bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt zuziehen (wenn möglich, dieses Etikett vorzeigen))

**Tetrahydrofuran:** Gefahrgutkennzeichnung: **F** (leichtentzündlich), **X<sub>i</sub>** (reizend). R: 11-19-36/37 (Leichtentzündlich; kann explosionsfähige Peroxide bilden; reizt die Augen und die Atmungsorgane). S: 16-29-33 (Von Zündquellen fernhalten - nicht rauchen; nicht in die Kanalisation gelangen lassen; Maßnahmen gegen elektrostatische Aufladungen treffen)

**Toluol:** Gefahrgutkennzeichnung: **F** (leichtentzündlich), **X<sub>n</sub>** (gesundheitsschädlich). R: 11-20 (Leichtentzündlich; gesundheitsschädlich beim Einatmen). S: 16-25-29-33 (Von Zündquellen fernhalten - nicht rauchen; Berührung mit den Augen vermeiden; nicht in die Kanalisation gelangen lassen; Maßnahmen gegen elektrostatische Aufladungen treffen)

## Reagenzien:

**Acetaldehyd:** Gefahrgutkennzeichnung: **F<sup>+</sup>** (hochentzündlich), **X<sub>n</sub>** (gesundheitsschädlich). R: 12-36/37-40 (hochentzündlich; reizt die Augen und die Atmungsorgane; irreversibler Schaden möglich). S: 16-33-36/37 (Von Zündquellen fernhalten - nicht rauchen; Maßnahmen gegen elektrostatische Aufladungen treffen; bei der Arbeit geeignete Schutzhandschuhe und Schutzkleidung tragen)

**Ammoniak:** Gefahrgutkennzeichnung: **T** (giftig), **N** (umweltgefährlich). R: 10-23-34-50 (Entzündlich; giftig beim Einatmen; verursacht Verätzungen; sehr giftig für Wasserorganismen). S: 9-16-26-36/37/39-45-61 (Behälter an einem gut gelüfteten Ort aufbewahren; von Zündquellen fernhalten - nicht rauchen; bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren; bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung, Schutzhandschuhe und Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen; bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt zuziehen (wenn möglich, dieses Etikett vorzeigen); Freisetzung in die Umwelt vermeiden. Besondere Anweisungen einholen/Sicherheitsdatenblatt zu Rate ziehen)

**Benzylbromid:** Gefahrgutkennzeichnung: **X<sub>i</sub>** (reizend). R: 36/37/38 (Reizt die Augen, Atmungsorgane und die Haut). S: 39 (Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen)

**Boran-Dimethylsulfid-Komplex:** Gefahrgutkennzeichnung: **F** (leichtentzündlich), **X<sub>i</sub>** (reizend). R: 11-14/15-36/37/38 (Leichtentzündlich; reagiert heftig mit Wasser unter Bildung hochentzündlicher Gase; reizt die Augen, Atmungsorgane und die Haut). S: 16-26-36/37/39-43.11 (Von Zündquellen fernhalten - nicht rauchen; bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren; bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung, Schutzhandschuhe und Schutzbrille / Gesichtsschutz tragen; zum Löschen Trockenlöschmittel verwenden)

**Brom:** Gefahrgutkennzeichnung: **T<sup>+</sup>** (sehr giftig), **C** (ätzend). R: 26-35 (Sehr giftig beim Einatmen; verursacht schwere Verätzungen). S: 7/9-26-45 (Behälter dicht geschlossen an einem gut gelüfteten Ort aufbewahren; bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren; bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt zuziehen (wenn möglich, dieses Etikett vorzeigen))

**tert-Butylhydroperoxid (4-6M Lösung in Dichlormethan/70%ige Lsg. in Wasser):** Gefahrgutkennzeichnung: **O** (brandfördernd), **T** (giftig), **C** (ätzend), **N** (umweltgefährlich). R: 7-8-10-34-21/22-23-44-52/53 (Kann Brand verursachen; Feuergefahr bei Berührung mit brennbaren Stoffen; entzündlich; verursacht Verätzungen; gesundheitsschädlich beim Verschlucken und bei Berührung mit der Haut; giftig beim Einatmen; Explosionsgefahr bei Erhitzen unter Einschluß; schädlich für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben). S: 3/7-14.11-16-26-27-36/37/39-45-61 (Behälter dicht geschlossen halten und an einem kühlen Ort aufbewahren; von brennbaren Stoffen fernhalten; von Zündquellen fernhalten - nicht rauchen; bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren; beschmutzte, getränkte Kleidung sofort ausziehen; bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung, Schutzhandschuhe und Schutzbrille / Gesichtsschutz tragen; bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt zuziehen (wenn möglich, dieses Etikett vorzeigen); Freisetzung in die Umwelt vermeiden. Besondere Anweisungen einholen/Sicherheitsdatenblatt zu Rate ziehen)

**n-Butyllithium (15%ige Lösung in n-Hexan):** Gefahrgutkennzeichnung: **F** (leichtentzündlich), **C** (ätzend). R: 14/15-17-34-48/20 (Reagiert heftig mit Wasser unter Bildung hochentzündlicher Gase; selbstentzündlich an der Luft; verursacht Verätzungen; gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen). S: 6.1-26-36/37/39-45 (Unter Stickstoff aufbewahren; bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser abspülen)

und Arzt konsultieren; bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung, Schutzhandschuhe und Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen; bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt zuziehen (wenn möglich, dieses Etikett vorzeigen))

**m-Chlorperbenzoesäure:** Gefahrgutkennzeichnung: **O** (brandfördernd), **X<sub>i</sub>** (reizend). R: 7-36/37/38 (Kann Brand verursachen; reizt die Augen, Atmungsorgane und die Haut). S: 3/7-14.10-36/37/39 (Behälter dicht geschlossen halten und an einem kühlen Ort aufbewahren; von Säuren, Reduktionsmitteln und brennbaren Materialien fernhalten; bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung, Schutzhandschuhe und Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen)

**Chromtrioxid:** Gefahrgutkennzeichnung: **O** (brandfördernd), **T** (giftig), **C** (ätzend), **N** (umweltgefährlich). R: 49-8-E25-35-43-50/53 (Kann Krebs erzeugen beim Einatmen; Feuergefahr bei Berührung mit brennbaren Stoffen; auch giftig beim Verschlucken; verursacht schwere Verätzungen; Sensibilisierung durch Hautkontakt möglich; sehr giftig für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben). S: 53-45-60-61 (Exposition vermeiden - vor Gebrauch besondere Anweisungen einholen. Nur für den berufsmäßigen Verwender; bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt zuziehen (wenn möglich, dieses Etikett vorzeigen); dieser Stoff und/oder sein Behälter sind als gefährlicher Abfall zu entsorgen; Freisetzung in die Umwelt vermeiden. Besondere Anweisungen einholen/Sicherheitsdatenblatt zu Rate ziehen)

**Crotonaldehyd:** Gefahrgutkennzeichnung: **F** (leichtentzündlich), **T** (giftig). R: 11-23-36/37/38 (Leichtentzündlich; Dampf nicht einatmen; reizt die Augen, Atmungsorgane und die Haut). S: 29-33-45 (Nicht in die Kanalisation gelangen lassen; Maßnahmen gegen elektrostatische Aufladungen treffen; bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt zuziehen (wenn möglich, dieses Etikett vorzeigen))

**Crotylalkohol:** Gefahrgutkennzeichnung: **X<sub>n</sub>** (gesundheitsschädlich). R: 10-21/22 (Entzündlich; gesundheitsschädlich bei Berührung mit der Haut und beim Verschlucken). S: 36/37 (Bei der Arbeit geeignete Schutzhandschuhe und Schutzkleidung tragen)

**3,4-Dihydro-2H-pyran:** Gefahrgutkennzeichnung: **F** (leichtentzündlich), **X<sub>i</sub>** (reizend). R: 11-19-36/38 (Leichtentzündlich; kann explosionsfähige Peroxide bilden; reizt die Augen und die Haut). S: 9-16-29-43.3 (Behälter an einem gut gelüfteten Ort aufbewahren; von Zündquellen fernhalten - nicht rauchen; nicht in die Kanalisation gelangen lassen; zum Löschen Pulverlöschmittel, kein Wasser verwenden)

**Dimethyldisulfid (DMDS):** Gefahrgutkennzeichnung: **F** (leichtentzündlich), **X<sub>n</sub>** (gesundheitsschädlich). R: 11-20-36/37/38 (Leichtentzündlich; gesundheitsschädlich beim Einatmen; reizt die Augen, Atmungsorgane und die Haut). S: 16-33 (Von Zündquellen fernhalten - nicht rauchen; Maßnahmen gegen elektrostatische Aufladungen treffen)

**Epichlorhydrin:** Gefahrgutkennzeichnung: **T** (giftig). R: 45-10-E23/24/25-34-43 (Kann Krebs erzeugen; entzündlich; auch giftig beim Einatmen, Verschlucken und bei Berührung mit der Haut; verursacht Verätzungen; Sensibilisierung durch Hautkontakt möglich). S: 53-45 (Exposition vermeiden - vor Gebrauch besondere Anweisungen einholen. Nur für den berufsmäßigen Verwender; bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt zuziehen (wenn möglich, dieses Etikett vorzeigen))

**Essigsäureanhydrid:** Gefahrgutkennzeichnung: **C** (ätzend). R: 10-34 (Entzündlich; verursacht Verätzungen). S: 26-45 (bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren; bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt zuziehen (wenn möglich, dieses Etikett vorzeigen))

**Ethylbromid:** Gefahrgutkennzeichnung: **X<sub>n</sub>** (gesundheitsschädlich). R: 20/21/22 (Gesundheitsschädlich beim Einatmen, Verschlucken und Berührung mit der Haut). S: 28.1 (Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel Wasser)

**Iod:** Gefahrgutkennzeichnung: **X<sub>n</sub>** (gesundheitsschädlich). R:20/21 (Gesundheitsschädlich beim Einatmen und bei Berührung mit der Haut). S: 23.2-25 (Dampf nicht einatmen; Berührung mit den Augen vermeiden)

**Lithiumaluminiumhydrid:** Gefahrgutkennzeichnung: **F** (leichtentzündlich). R: 15 (Reagiert mit Wasser unter Bildung hochentzündlicher Gase). S: 7/8-24/25-43.6 (Behälter trocken und dicht geschlossen halten; Berührung mit den Augen und der Haut vermeiden; zum Löschen Sand, kein Wasser verwenden)

**Lithiumamid:** Gefahrgutkennzeichnung: **C** (ätzend). R: 14-34 (Reagiert heftig mit Wasser; verursacht Verätzungen). S: 26-36/37/39-45 (Bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren; bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung, Schutzhandschuhe und Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen; bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt zuziehen (wenn möglich, dieses Etikett vorzeigen))

**Magnesium:** Gefahrgutkennzeichnung: **F** (leichtentzündlich). R:11-15 (Leichtentzündlich; reagiert mit Wasser unter Bildung hochentzündlicher Gase). S: 7/8-43.6 (Behälter trocken und dicht geschlossen halten; zum Löschen Sand, kein Wasser verwenden)

**Methylithium (5%ige Lösung in Diethylether):** Gefahrgutkennzeichnung: **C** (ätzend), **F<sup>+</sup>** (hochentzündlich). R: 12-14/15-17-34 (hochentzündlich; reagiert heftig mit Wasser unter Bildung hochentzündlicher Gase; selbstentzündlich an der Luft; verursacht Verätzungen). S: 6.1-7/9-26-33-36/37/39-45 (Unter Stickstoff aufbewahren; Behälter dicht geschlossen an einem gut gelüfteten Ort aufbewahren; bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren; Maßnahmen gegen elektrostatische Aufladungen treffen; bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung, Schutzhandschuhe und Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen; bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt zuziehen (wenn möglich, dieses Etikett vorzeigen))

**Methylmagnesiumchlorid (20%ige Lösung in Tetrahydrofuran):** Gefahrgutkennzeichnung: **F** (leichtentzündlich), **C** (ätzend). R: 11-15-19-34-37 (Leichtentzündlich; reagiert mit Wasser unter Bildung hochentzündlicher Gase; kann explosionsfähige Peroxide bilden; verursacht Verätzungen; reizt die Atmungsorgane). S: 7/8-26-36/37/39-45 (Behälter trocken und dicht geschlossen halten; bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren; bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung, Schutzhandschuhe und Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen; bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt zuziehen (wenn möglich, dieses Etikett vorzeigen))

**Natriumbistrimethylsilylamid (1 molare Lösung in Tetrahydrofuran):** Gefahrgutkennzeichnung: **F** (leichtentzündlich), **C** (ätzend). R: 11-34 (Leichtentzündlich; verursacht Verätzungen). S: 16-26-29-33-36/37/39-45 (Von Zündquellen fernhalten - nicht rauchen; bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren; nicht in die Kanalisation gelangen lassen; Maßnahmen gegen elektrostatische Aufladungen treffen; bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung, Schutzhandschuhe und Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen; bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt zuziehen (wenn möglich, dieses Etikett vorzeigen))

**Natriumborhydrid:** Gefahrgutkennzeichnung: **F** (leichtentzündlich), **T** (giftig). R:15-25-34 (Reagiert mit Wasser unter Bildung hochentzündlicher Gase; giftig beim Verschlucken; verursacht Verätzungen). S: 14.2-26-36/37/39-43.6-45 (Von oxidierenden und sauren Stoffen sowie Schwermetallverbindungen fernhalten; bei

Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren; bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung, Schutzhandschuhe und Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen; zum Löschen Sand, kein Wasser verwenden; bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt zuziehen (wenn möglich, dieses Etikett vorzeigen))

**Natriumhydrid (60%ige Suspension in Paraffinöl):** Gefahrgutkennzeichnung: **F** (leichtentzündlich), **C** (ätzend). **R:** 15-34 (Reagiert mit Wasser unter Bildung hochentzündlicher Gase; verursacht Verätzungen). **S:** 7/8-26-36/37/39-43.6-45 (Behälter trocken und dicht geschlossen halten; bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren; bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung, Schutzhandschuhe und Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen; zum Löschen Sand, kein Wasser verwenden; bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt zuziehen (wenn möglich, dieses Etikett vorzeigen))

**Oxalylchlorid:** Gefahrgutkennzeichnung: **T** (giftig). **R:** 14-23-34-37 (Reagiert heftig mit Wasser; giftig beim Einatmen; verursacht Verätzungen; reizt die Atmungsorgane). **S:** 26-36/37/39-45 (Bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren; bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung, Schutzhandschuhe und Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen; bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt zuziehen (wenn möglich, dieses Etikett vorzeigen))

**Propargylalkohol:** Gefahrgutkennzeichnung: **T** (giftig). **R:** 10-23/24/25-34 (Entzündlich; giftig beim Einatmen, Verschlucken und Berührung mit der Haut; verursacht Verätzungen). **S:** 26-28.1-36-45 (Bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren; bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel Wasser; bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung tragen; bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt zuziehen (wenn möglich, dieses Etikett vorzeigen))

**Propylenoxid:** Gefahrgutkennzeichnung: **F<sup>+</sup>** (hochentzündlich), **T** (giftig). **R:** 45-12-E20/21/22-36/37/38 (Kann Krebs erzeugen; hochentzündlich; auch gesundheitsschädlich beim Einatmen, beim Verschlucken und beim Berührung mit der Haut; Reizt die Augen, Atmungsorgane und die Haut). **S:** 53-45 (Exposition vermeiden - vor Gebrauch besondere Anweisungen einholen. - Nur für den berufsmäßigen Verwender -. Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt zuziehen (wenn möglich, dieses Etikett vorzeigen))

**Pyridiniumdichromat:** Gefahrgutkennzeichnung: **T** (giftig). **R:** 8-45-36/38-23/24/25 (Feuerefahr bei Berührung mit brennbaren Stoffen; kann Krebs erzeugen; reizt die Augen und die Haut; giftig beim Einatmen, Verschlucken und Berührung mit der Haut). **S:** 53-17-26-27-36/37/39 (Exposition vermeiden - vor Gebrauch besondere Anweisungen einholen. - Nur für den berufsmäßigen Verwender -. Von brennbaren Stoffen fernhalten; bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren; beschmutzte, getränkte Kleidung sofort ausziehen; bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung, Schutzhandschuhe und Schutzbrille / Gesichtsschutz tragen; bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt zuziehen (wenn möglich, dieses Etikett vorzeigen))

**p-Toluolsulfonsäure-Monohydrat:** Gefahrgutkennzeichnung: **X<sub>i</sub>** (reizend). **R:** 36/37/38 (Reizt die Augen, Atmungsorgane und die Haut). **S:** 26-37 (Bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren; geeignete Schutzhandschuhe tragen)

**p-Toluolsulfonylchlorid:** Gefahrgutkennzeichnung: **C** (ätzend). **R:** 34 (Verursacht Verätzungen). **S:** 26-36/37/39-45 (Bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren; bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung,

Schutzhandschuhe und Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen; bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt zuziehen (wenn möglich, dieses Etikett vorzeigen))

**Tetra-*n*-butylammoniumiodid:** Gefahrgutkennzeichnung: **X<sub>n</sub>** (gesundheitsschädlich) **R: 22-36/37/38-41** (Gesundheitsschädlich beim Verschlucken; reizt die Augen, Atmungsorgane und die Haut; Gefahr ernster Augenschäden). **S: 26-36** (Bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren; bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung tragen)

**Tetraisopropylorthotitanat:** Gefahrgutkennzeichnung: **X<sub>i</sub>** (reizend). **R: 10-36** (Entzündlich; reizt die Augen). **S: 24** (Berührung mit der Haut vermeiden).

**Triethylamin:** Gefahrgutkennzeichnung: **F** (leichtentzündlich), **C** (ätzend). **R: 11-36/37** (Leichtentzündlich; reizt die Augen und die Atmungsorgane). **S: 3-16-26-29** (Kühl aufbewahren; von Zündquellen fernhalten - nicht rauchen; bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren; nicht in die Kanalisation gelangen lassen)

**Triphenylphosphin:** Gefahrgutkennzeichnung: **X<sub>n</sub>** (gesundheitsschädlich), **N** (umweltgefährlich). **R: 43-48/20/22-50-53** (Sensibilisierung durch Hautkontakt möglich; gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen und durch Verschlucken; sehr giftig für Wasserorganismen; kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben). **S: 22-24-37** (Staub nicht einatmen; Berührung mit der Haut vermeiden; geeignete Schutzhandschuhe tragen)

## Abstract

Pheromones of nine moth species (Lepidoptera) and one gall midge (Diptera) have been isolated, identified and synthesized. The investigations have been carried out in close cooperation with biologists.

Isolation of compounds was executed by extraction of pheromone glands from calling females or by head space collections and subsequent separation of the volatiles by gas chromatography.

Identification of active components of the extracts was achieved with the aid of coupled gas chromatography-electroantennography (GC-EAD), followed by coupled gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS).

The identified female sex attractants were synthesized and tested both in electroantennographic and field trapping experiments. Concerning each of the investigated insects convincing results of biological tests could be obtained. Although presence of weak synergists in each blend cannot be totally excluded, the high attractivity of the identified substances strongly indicates completeness of the blends.

With the exception of the pheromone of the vine bud moth *Theresimima ampellophaga* (Lepidoptera: Zygaenidae), (*1'R*)-methylpropyl (*7Z*)-tetradecenoate (**153 A**), and the attractant of *Scoliopteryx libatrix* females, (*13S*)-methyl (*6Z*)-heneicosene (**190 A**), which represents an entirely new structure in pheromone chemistry, all other identified attractants consisted of blends of at least two components.

Extracts of pheromone glands of *Erannis (Agriopis) bajaria*, *Theria rupicaprararia*, *Alsophila aescularia* and *Operophtera fagata* females (Lepidoptera: Geometridae) contained mixtures of highly unsaturated hydrocarbons:

Females of *Erannis bajaria* produce a 1:1-mixture of (*3Z,6Z,9Z*)-octadecatriene (**25**) and (*3Z,6Z,9Z*)-nonadecatriene (**23**). While the two compounds have been known as pheromone components of several Geometrid moths, the binary mixture of (**23**) and (**25**) forms a unique pheromone blend in *Erannis bajaria*.

A mixture of three alkadienes and alkatrienes could be identified from ovipositor extracts of *Theria rupicaprararia* females. The main components proved to be (*6Z,9Z*)-eicosadiene (**29**) and (*6Z,9Z*)-heneicosadiene (**30**). (*6Z,9Z*)-Docosadiene (**31**), (*3Z,6Z,9Z*)-nonadecatriene (**23**), (*3Z,6Z,9Z*)-eicosatriene (**32**) and (*3Z,6Z,9Z*)-heneicosatriene (**33**) were found as trace components. Already a binary mixture of the main components (**29**) and (**30**) showed high attractivity for males of *Theria rupicaprararia*. A pheromone blend containing these both substances is also new for moths.

The optimized pheromone blend of *Alsophila aescularia* females consists of a 1:1-mixture of (*3Z,6Z,9Z,11E*)-heneicosatetraene (**68**) and (*3Z,6Z,9Z,11Z*)-heneicosatetraene (**69**). This underlines close biological relationships with the moth *Alsophila pometaria*, which produces the 3,6,9,11-nonadecatetraenes (**66**) and (**67**) as sex attractants. While the attractivity of (*3Z,6Z,9Z,11E*)-nonadecatetraene (**66**) for *A. pometaria* males is much higher than that of the (*11Z*)-isomer (**67**), (*3Z,6Z,9Z,11Z*)-heneicosatetraene (**69**) seems to possess more attractive potential for *A. aescularia* males than the (*11E*)-isomer (**68**); this potential can be enhanced by

application of a 1:1-mixture of **(68)** and **(69)**. The additionally identified polyenes (3Z,6Z,9Z)-heneicosatriene **(33)** and (3Z,6Z,9Z)-tricosatriene **(65)** from gland extracts of *Alsophila aescularia* females did not seem to act synergistically to the tetraenes **(68)** and **(69)**. The trace compound, (3Z,6Z,9E,11E)-heneicosatetraene **(70)**, may be an artefact produced during gas chromatography.

From ovipositor extracts of *Operophtera fagata* females a mixture of (9Z)-nonadecene **(55)** and (6Z,9Z)-nonadecadiene **(52)** could be identified. The doublebond position of the main component **(55)** could be determined by investigation of its dimethyl disulphide (DMDS) derivate. In field tests binary mixtures of **(52)** and **(55)** did not cause attraction of *Operophtera fagata* males, but a highly attractive blend was obtained by mixing these two compounds with traces of (1,3Z,6Z,9Z)-nonadecatetraene **(51)**, the pheromone of *Operophtera brumata* (0.2% **(51)**/**(55)** v/v). Because flight periods of the closely related and sympatrically distributed moths *O. fagata* and *O. brumata* overlap, the presence of (9Z)-nonadecene **(55)** and (6Z,9Z)-nonadecadiene **(52)** in the *O. fagata* pheromone blend is an important characteristic for the males to differentiate between species.

In contrast to the above mentioned species, the pine looper moth *Bupalus piniarius*, which also belongs to the family *Geometridae*, has a flight period during summer months. While (6Z,9Z)-nonadecadiene **(52)** and (9Z,6S,7R)-6,7-epoxynonadec-9-ene **(98)**, previously described as pheromone components, failed to catch *B. piniarius*, addition of the natural products (4E,6Z,9Z)-nonadecatriene **(121)** and (6Z,9Z,4S,5S)-4,5-epoxynonadeca-6,9-diene **(106 A)**, identified within the context of this dissertation, made up a highly attractive blend. The latter epoxide **(106 A)** represents a new and highly sensitive vinyloxirane structure and of the four components **(52)**, **(98)**, **(106 A)** and **(121)** only this single compound is able to catch a large number of *B. piniarius* males in the field. The (4R,5R)-enantiomer **(106 B)** proved to show a repellent effect. The optimized blend seems to consist of a 100:5:5:5-mixture of **(106 A)**:**(121)**:**(98)**:**(52)**, which is five times more attractive than pure **(106 A)**.

From extracts of abdominal glands of females of the currant shoot borer *Lampronia capitella* (Lepidoptera: Prodoxidae), (9Z,11Z)-tetradecadien-1-ol **(165)**, (9Z,11Z)-tetradecadienal **(166)** and (9Z,11Z)-tetradecadienyl acetate **(167)** could be isolated and identified. All four possible isomers of the three different functionalized 9,11-tetradecadienyl compounds have been synthesized. The double bond geometry of the natural compounds was shown to be (9Z,11Z) by gas chromatographic separation of the acetates and comparison of retention times with that of the natural acetate **(167)**. While each of the compounds **(165)**, **(166)** and **(167)** is known as a component of some Lepidoptera pheromone blends, for *Lampronia capitella* males just a ternary mixture of the three compounds shows maximal attractivity.

Unsatisfying field trapping results with (3Z,13Z)-octadecadien-1-ol **(131)** suggested the pheromone of *Sesia apiformis* (Lepidoptera: Sesiidae) to contain at least one additional component. Now (2E,13Z)-octadecadien-1-ol **(127)** and (2E,13Z)-octadecadienal **(138)** could be identified as two additional electroantennographically active compounds. An optimized, highly attractive blend consists of a 150:100:1-mixture of **(138)**:**(131)**:**(127)**.

Identification of the sex attractants **(131)**, **(127)** and **(138)** based on mass spectrometric fragmentation of DMDS adducts. During derivatization *(2E,13Z)*-octadecadienal **(138)** was converted to (1,1,3,13,14)-pentakis methylthiooctadecan and 2-(9,10-bis methylthiotetradecyl)-thiophen, which was supported by NMR investigation of related compounds. This is a new and surprising result, because 2-alkenals have been regarded as inert against derivatization with DMDS.

The finally investigated insect, the pea midge *Contarinia pisi*, belongs to the order Diptera. Therefore, the compounds isolated from female ovipositors, 2-tridecyl acetate **(220)**, *(2S,11S)*-diacetoxytridecane **(222 A)** and *(2S,12S)*-diacetoxytridecane **(223 A)** differ structurally from the pheromone components of Lepidoptera. The diacetates **(222 A)** and **(223 A)** represent a new class of natural products. Decisive for their identification was a fragment ion  $m/z = 103$  occurring in both mass spectra, which represents protonated acetic acid anhydride and therefore was indicative for a diacetate substructure.

A tripartite mixture of **(220)** as well as **(222 A)** and **(223 A)** proved to be highly attractive both in windtunnel and field experiments.

The absolute configuration of 2-tridecyl acetate **(220)**, which is suggested to be *(2S)*-**(220 A)**, could not yet be identified.

The insect pheromones, isolated and identified in this dissertation, may support investigations of biological / morphological relationships between various insect species. The uniqueness of the *Scoliopteryx libatrix* pheromone structure *(13S)*-methyl *(6Z)*-heneicosene **(190 A)** is in line with the exceptional position of this insect within the family of *Noctuidae*. In contrast, the coherency of moth pheromones and relations within the Geometrid family can be underlined by corresponding polyenes like **(23)** (*E. bajaria*, *T. rupicapraria*), **(33)** (*A. aescularia*, *T. rupicapraria*) and **(52)** (*O. fagata*, *B. piniarius*). The structures of these unsaturated hydrocarbons are also in line with previously described pheromone compounds of other Geometrid moths.

## Lebenslauf

### Persönliche Daten

Name:	Ernst Plaß
Geburtsdatum:	25. 01. 1968 in Hamburg
Familienstand:	Verheiratet
Staatsangehörigkeit:	Deutsch

### Ausbildungsdaten

#### Schulbildung

1974-1978	Grundschule Hamburg-Tonndorf
1978-1987	Matthias-Claudius-Gymnasium Hamburg
Mai 1987	Abitur

#### Grundwehrdienst

Juli 1987 - September 1988

#### Studium

Oktober 1988 - August 1994	Grund- und Hauptstudium im Fachbereich Chemie an der Universität Hamburg
April 1991	Diplomvorprüfung
September 1994 - Juli 1995	Diplomarbeit bei Prof. Dr. W. Francke im Institut für Organische Chemie der Universität Hamburg. Thema: „Darstellung von Indolizidin- und Chinolizidin-Alkaloiden aus 6-Methylpyridin-2-carbaldehyd“
Juli 1995	Diplomhauptprüfung

#### Promotion

August 1995	Beginn der Dissertation bei Prof. Dr. W. Francke im Institut für Organische Chemie der Universität Hamburg. Thema: "Identifizierung und Synthese von Insektenpheromonen"
-------------	--

### Beschäftigungsverhältnisse

September 1995 - März 2000	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Organische Chemie der Universität Hamburg, darunter Assistent im Praktikum für Organische Chemie im Hauptstudium für Studierende in Chemie
April 1997 - März 1999	