



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl. 3: C 07 C 69/145
A 01 N 37/02

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑪

626 041

⑳① Gesuchsnummer: 11509/74

⑳② Anmeldungsdatum: 23.08.1974

⑳③ Priorität(en): 31.08.1973 US 393360

⑳④ Patent erteilt: 30.10.1981

⑳⑤ Patentschrift
veröffentlicht: 30.10.1981

⑳⑦ Inhaber:
Research Corporation, New York/NY (US)

⑳⑦② Erfinder:
Wendell Roelofs, Geneva/NY (US)
Jan Kochansky, Geneva/NY (US)
Ring Cardé, Geneva/NY (US)

⑳⑦④ Vertreter:
Jean Hunziker, Zürich

⑵④ **Verfahren zur Bekämpfung von Insekten.**

⑵⑦ Insekten der Art *Lobesia botrana* werden mit Insektenfallen bekämpft, die als Lockmittel für die Männchen dieser Insektenart trans-7-cis-9-Dodecadien-1-yl-acetat enthalten, z.B. in Mengen von 1 bis 10'000 µg, insbesondere 10 bis 100 µg, Lockmittel pro Falle. Allgemein hat sich trans-7-cis-9-Dodecadien-1-yl-acetat zum Anlocken von Männchen der Art *Lobesia botrana* geeignet erwiesen und kann z.B. als Mittel mit diesem Wirkstoff in einem viskosen, praktisch geruchsfreien, inerten Lösungsmittel oder/und einem flüchtigen, inerten Lösungsmittel als Träger verwendet werden.

Der Wirkstoff kann aus einer 9-cis, trans-Isomerenmischung von trans-7-Dodecadiensäure gewonnen werden, indem man diese zu entsprechenden Alkoholverbindungen reduziert, diese dann acetyliert und aus dem erhaltenen Acetat gewünschtenfalls das trans-7-cis-9-Dodecadien-1-yl-acetat isoliert bzw. anreichert.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Bekämpfung von Insekten der Art *Lobesia botrana* mit Hilfe von ein Lockmittel für die Männchen der genannten Art enthaltenden Insektenfallen, dadurch gekennzeichnet, dass als Lockmittel trans-7-cis-9-Dodecadien-1-yl-acetat verwendet wird.

2. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass pro Falle 1 bis 10 000 μg des Lockmittels, insbesondere zwischen 10 und 1000 μg pro Falle, verwendet werden.

3. Mittel zum Anlocken von Männchen der Art *Lobesia botrana*, dadurch gekennzeichnet, dass es trans-7-cis-9-Dodecadien-1-yl-acetat als wirksame Komponente enthält.

4. Mittel nach Patentanspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass es ein viskoses, praktisch geruchfreies, inertes Lösungsmittel als Träger enthält.

5. Mittel nach Patentanspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass es ein flüchtiges, inertes Lösungsmittel als Träger enthält.

6. Mittel nach Patentanspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich ein viskoses, praktisch geruchfreies inertes Lösungsmittel als Träger enthält.

7. Mittel nach Patentanspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Lösungsmittel Glycerintrioctanoat, Olivenöl oder Mineralöl ist.

8. Mittel nach Patentanspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Lösungsmittel ein Niederalkanol, ein Äther oder ein Alkylketon ist.

9. Mittel nach Patentanspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich Glycerintrioctanoat, Olivenöl oder Mineralöl enthält.

10. Mittel nach Patentanspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass es als Falle ausgebildet ist und zum Einfangen der Männchen der Art *Lobesia botrana* dient, welche Falle als wirksame Komponente trans-7-cis-9-Dodecadien-1-yl-acetat enthält.

11. Mittel nach Patentanspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Falle 1–10 000 μg , vorzugsweise 10–1000 μg , der wirksamen Komponente enthält.

12. Mittel nach Patentanspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Falle trans-7-cis-9-Dodecadien-1-yl-acetat in Mischung mit einem Träger enthält.

13. Mittel nach Patentanspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass der Träger mindestens teilweise aus einem viskosen, praktisch geruchlosen, inertem Lösungsmittel besteht.

14. Mittel nach Patentanspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass der Träger mindestens teilweise aus einem flüchtigen, inertem Lösungsmittel besteht.

15. Verfahren zur Herstellung von trans-7-cis-9-Dodecadien-1-yl-acetat, dadurch gekennzeichnet, dass man trans-7-cis-9-Dodecadiensäure in Form einer Mischung der cis-, trans-9-Isomeren mit einem organometallischen Reduktionsmittel zur Bildung von trans-7-cis-9-Dodecadien-1-ol, ebenfalls in Form einer Mischung der cis,trans-9-Isomeren, reduziert und diese mit Acetylierungsmittel zur entsprechenden Acetatverbindung umsetzt.

Ein bekanntes Verfahren zur Bekämpfung von Insekten beruht auf der Verwendung von Insektenfallen, die ein beispielsweise nur die männlichen Tiere der zu bekämpfenden Insektenart anziehendes Material, ein sogenanntes Lockmittel bzw. Pheromon, enthält.

Der Einsatz von solchen für das Anlocken nur der männlichen oder nur der weiblichen Insekten einer gegebenen Insektenart geeigneten Lockmittel hat insbesondere bei Verwendung der Lockmittel in an sich bekannten Insektenfallen den Vorteil, dass dabei praktisch keine Umweltschäden verursacht werden, d. h. sowohl eine allgemeine Umweltvergiftung als auch die Ausrottung ganz verschiedener und zum Teil unschädlicher oder sogar nützlicher Insekten vermieden wird. Durch das gezielte Anlocken und Vernichten der männlichen oder weiblichen Tiere einer zu bekämpfenden Insektenart kann der Vermehrungszyklus unterbrochen und die Zahl der im folgenden Jahr auftretenden Schädlinge dieser Art erheblich verringert werden.

Eine bekannte Methode beruht darauf, entweder das männliche oder das weibliche Pheromon zu isolieren und es in einer Insektenfalle einzusetzen, die dort angeordnet wird, wo die Insekten bekämpft werden sollen. Das in der Falle ver-

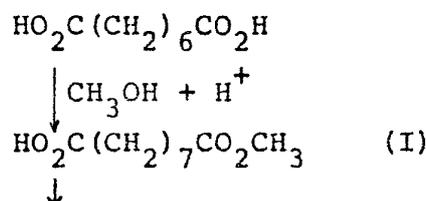
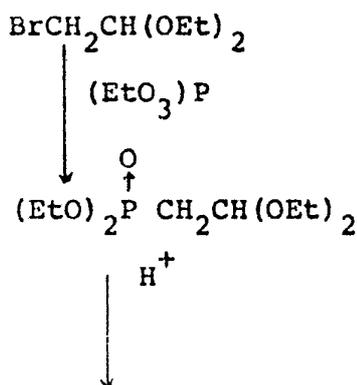
dampfende Lockmittel zieht die Insekten in die Falle, wo sie gefangen oder getötet werden. Nachteilig an dieser Insektenbekämpfungsmethode ist in erster Linie die schwierige Zugänglichkeit der Lockmittel aus grossen Mengen von eigens hierzu im Labor aufgezogenen Insekten.

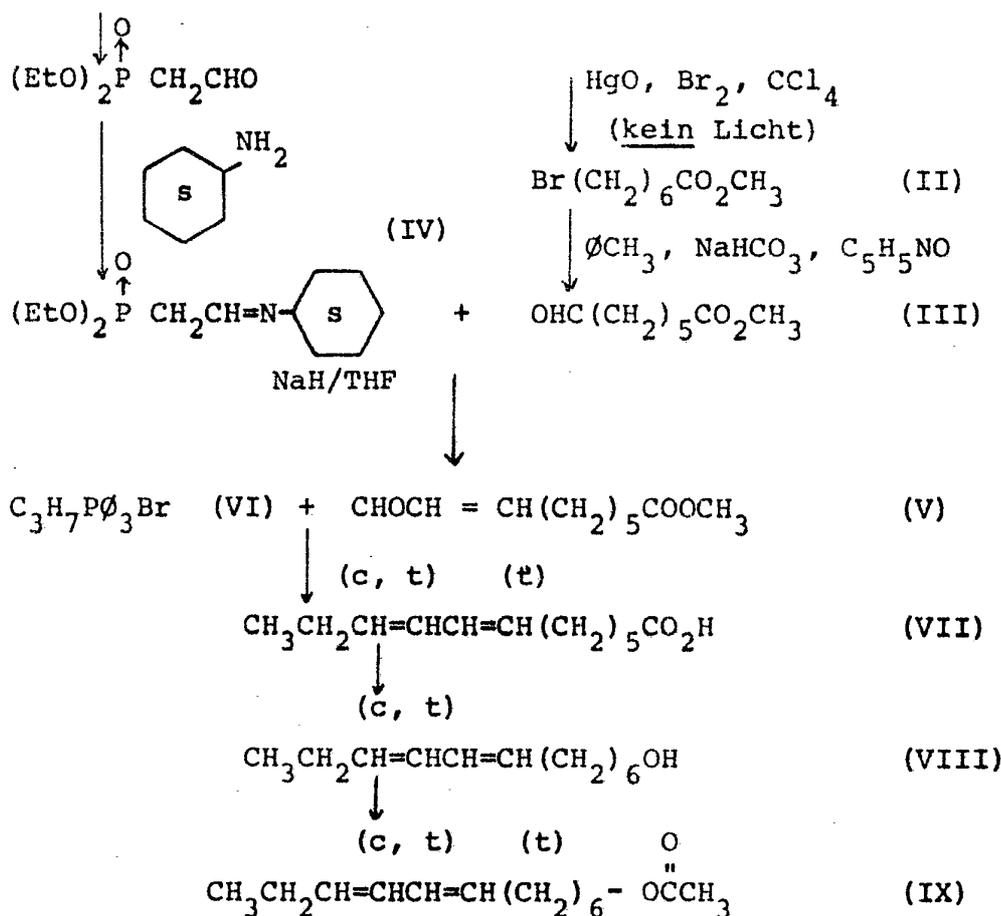
Es wurde gefunden, dass das trans-7-cis-9-Dodecadien-1-yl-acetat – im folgenden auch kurz «Acetat» genannt – ein hervorragendes Lockmittel für die Männchen der Insektenart *Lobesia botrana* ist, einer auch als Traubenwickler bekannten Art aus der Gattung Tortricidae der Familie Lepidoptera (siehe z. B. B. Götz in «Wein Rebe», Band 23, Seiten 75–89 und 207–228, sowie Chaboussou et al in Revue Zool. Agric. et Appl., Band 61, Seiten 81–98).

Gegenstand des Patentes ist daher ein Verfahren gemäss Patentanspruch 1 und ein Mittel gemäss Patentanspruch 3.

Ferner wurde gefunden, dass das obengenannte Acetat synthetisch gut zugänglich ist. Gegenstand des Patentes ist daher auch ein Verfahren gemäss Patentanspruch 15.

Eine zweckmässige Gesamtsynthese, welche das erfindungsgemässe Herstellungsverfahren des Acetats umfasst, lässt sich durch folgendes Schema darstellen:





Das erfindungsgemäss als Lockmittel verwendete trans-7-cis-9-Dodecadien-1-yl-acetat (IX) hat sich sowohl in in vitro als auch in in vivo Tests als aktiv erwiesen.

Da Lobesia (Polychrosis) botrana im europäischen Weinbau grosse Schäden verursacht, bedeutet die Verfügbarkeit einer die Männchen dieser Insektenart anziehenden Verbindung, dass man diese Schädlinge in ökologisch zweckmässiger Weise und ohne das bisher hierzu erforderliche Besprühen der ganzen Anbaufläche mit Insektizid wirksam bekämpfen kann.

Zur Herstellung von trans-7-cis-9-Dodecadien-1-yl-acetat (IX) nach dem obigen Schema kann zunächst ein Monoalkylester der Korksäure, zweckmässigerweise den Methylester (I) dadurch hergestellt werden, dass Korksäure mit dem entsprechenden Alkanol verestert wird, zweckmässigerweise mit einem Niederalkanol, wie Methanol. Der Ester (I) kann dann durch die Hunsdiecker-Reaktion oder vorzugsweise durch Einwirkung von Brom in Gegenwart von rotem Quecksilberoxid in Abwesenheit von Licht in Alkyl-7-bromheptanoat umgewandelt werden. Durch Einwirkung eines entsprechenden Oxidationsmittels in Gegenwart einer milden Base auf das Alkyl-7-bromheptanoat (II), zweckmässigerweise Pyridin-N-oxid in Gegenwart von Natriumbicarbonat, erhält man das entsprechende Alkyl-7-oxoheptanoat (III).

Die Verbindung (III) kann dann mit Diethyl-2-(cyclohexylimino)-ethanophosphonat (IV) behandelt werden. Die Verbindung (IV) kann ihrerseits nach der Methode von Nagata und Hayase (J. Chem. Soc. (c) 1969, 460) unter Verwendung von Diethylformylmethanphosphonat hergestellt werden, das seinerseits nach der Methode von Dawson and Burger (JACS 74, 5312, 1952) erhältlich ist.

Das Iminophosphat (IV) und der Ester (III) können in Gegenwart von Natriumhydrid in Tetrahydrofuran zum Alkyl-9-oxo-oct-7-enoat (V) umgesetzt werden. Dann folgt die Reaktion von Propyltriphenyl-phosphoniumbromid (VI) (hergestellt

aus Propylbromid und Triphenylphosphin) mit dem Alkyl-9-oxo-oct-7-enoat (V); die folgende Verseifung ergibt die trans-7-cis,trans-9-Dodecadiensäure (VII). Die Bezeichnung «trans-7-cis,trans-9» bedeutet eine Mischung der entsprechenden trans-7-cis-9-Verbindung und der trans-7-trans-9-Verbindung. Die Säure (VII) wird dann zum entsprechenden Alkohol (VIII) reduziert, zweckmässigerweise mit einem organometallischen Reduktionsmittel, wie Lithiumaluminiumhydrid oder Natriumdihydro-bis-(2-methoxyethoxy)-aluminat («Red-Al»^(R)). Der so erhaltene Alkohol (VIII), das trans-7-cis,trans-9-Dodecadien-1-ol, wird schliesslich durch Behandlung mit einem Acetylierungsmittel, wie Essigsäureanhydrid in Pyridin, zum trans-7-cis,trans-9-Dodecadien-1-yl-acetat (IX) verestert.

Das so erhaltene Isomerengemisch des Acetats (IX) kann zur Reinigung oder/und Isolierung bzw. Anreicherung von trans-7-cis-9-Dodecadien-1-yl-acetat einer gaschromatografischen Behandlung unterzogen werden, z. B. durch präparative Gas/Flüssig-Chromatografie, um beispielsweise ein Gemisch aus trans-7-trans-9-Dodecadienyl- und trans-7-cis-9-Dodecadienyl-acetat zu bilden, das mindestens 80% des genannten trans-7/cis-9-Isomeren enthält. Da das entsprechende trans/trans-Isomer keinen nennenswerten abstossenden oder anziehenden Effekt hat, ist dessen Vorhandensein in technischen Produkten nicht störend.

Die biologische Wirksamkeit des synthetischen Lockmittels (IX) wurde sowohl im praktischen Einsatz als auch durch Elektroantennogramme getestet. Die Elektroantennogramme wurden unter Abwandlung des Verfahrens und der Vorrichtung nach Schnieder aufgenommen (First Int. Symp. on Olfaction and Taste, Oxford, 1963, Seite 85). In diesem Test werden die Fühler des Insektes, die nach der Methode von Schnieder präpariert und an ein Oszilloskop angeschlossen worden waren, einem Luftstrom mit dem Lockmittel ausge-

setzt. In den Luftstrom werden Luftstöße von 1 ml eingespritzt, die durch ein Stück Filterpapier geleitet worden waren, das mit kleinen Mengen des zu testenden Materials gesättigt worden war. Die Stromstöße der Fühler wurden mit dem Oszilloskop gemessen. Die Methode ist im einzelnen in der GB-PS 1 299 691 beschrieben. Typische Gegenwindorientierung zur Geruchsquelle wurden mit der synthetischen Verbindung (IX) beobachtet. Die Orientierung des männlichen Tieres war noch mit 100 Picogramm quantitativ. Mit 10 Pg wurde noch quantitative Erregung, aber praktisch keine Orientierung beobachtet.

Die weiter unten beschriebenen Feldtests wurden mit «Sector»-Insektenfallen (Markenbezeichnung) in Pflanzungen durchgeführt, die stark mit Lobesia botrana befallen waren.

Die Verbindung (IX) kann als solche als Lockmittel eingesetzt werden. Zur besseren Verteilung kann diese Verbindung in einem flüchtigen Streckmittel aufgenommen werden, wofür sich alle inerten flüchtigen organischen Lösungsmittel eignen. Niederkalkole, wie Methanol oder Ethanol, Äther, wie Diethyläther, Halogenkohlenwasserstoffe, wie Methylenchlorid, und Alkylketone, wie Aceton, können verwendet werden. Solche Lösungsmittel verdampfen sehr schnell, so dass nur das Lockmittel in der Falle bleibt und dort langsam verdampft.

Die Verdampfungsgeschwindigkeit der Verbindung (IX) kann dadurch verringert werden, dass man diese in einer praktisch geruchlosen reaktionsinerten viskosen Flüssigkeit auflöst. Die Art dieser viskosen Flüssigkeit ist nicht entscheidend; Olivenöl ist ein Beispiel für einen solchen Lockmittelträger, ferner Glycerintrioctanoat, Mineralöl und Nujol (Markenbezeichnung für Paraffinöl). Bei Verwendung solcher Träger kann die Dosierung pro Falle auf etwa 10 000 µg erhöht und die Wirkungsdauer der Fallen vergrößert werden, ohne dass abstossende Effekte als Folge von zu hohen Konzentrationen des Lockmittels zu befürchten sind.

Das Lockmittel kann mit besonderem Vorteil zusammen mit einem Träger und einem Verdünnungsmittel verwendet werden, wobei die Konzentration der Komponenten einer solchen Mischung nicht kritisch und der bestimmende Faktor die Menge an Lockmittel ist, die in einer Falle enthalten ist. Wenn z. B. pro Falle 1 ml Mischung mit 10 mg Lockmittel verwendet werden soll, kann ein geeignetes Mittel folgende Zusammensetzung haben:

trans-7-cis-9-Dodecadien-1-yl-acetat	10 g
Olivenöl	100 ml
Ethanol	900 ml

Im folgenden wird ein Beispiel für die Synthese der Lockmittelverbindung (IX) entsprechend den Stufen des obigen Reaktionsschemas gegeben. Die Bezeichnung «Suberinsäure» bzw. «Suberate» wird für Korksäure bzw. Korksäureester verwendet.

Beispiel

(a) Monoalkylester von Suberinsäure (I)

Suberinsäure (348,2 g, 2 mol; technisches Produkt der Firma Eastman), Methanol (120 ml) und konzentrierte Salzsäure (120 ml, 36%) wurden gemischt und über Nacht unter Rückfluss gehalten. Durch Destillation unter Unterdruck wurde nichtumgesetztes Methanol sowie wässrige Säure und dann Dimethylsuberat (Kp 120 °C/6 mm Hg) entfernt und schliesslich das gewünschte Monomethylsuberat (I), Kp 140–150 °C/0,1 mm, gewonnen. Nach diesem Verfahren, jedoch mit Ethanol, Propanol oder Butanol anstelle von Methanol, erhält man das entsprechende Ethyl-, Propyl- oder Butylsuberat.

(b) Methyl-7-bromheptanoat (II)

Monomethylsuberat (55,8 g, 0,30 mol), rotes Quecksilberoxid (120 g, 0,55 mol) und Kohlenstofftetrachlorid (1 Liter)

wurden gemischt und zum Rückfluss erhitzt. Der Reaktionskolben wurde durch Umwickeln gegen Lichteinstrahlung abgeschirmt. Dann wurden Brom (72 g, 0,45 mol) in Kohlenstofftetrachlorid (350 ml) langsam zugesetzt. Das Gemisch wurde auf Rückfluss erhitzt und 2 Std. gerührt, filtriert und eingedampft. Um Rückstände von Quecksilbersalzen zu entfernen, wurde das Filtrat jeweils mit destilliertem Wasser, verdünnter Salpetersäure und nochmals mit destilliertem Wasser extrahiert. Nach Filtrieren der organischen Schicht durch eine zusammengepresste Schicht aus wasserfreiem Magnesiumsulfat und Eindampfen des Filtrates wurde ein Material mit ausreichender Reinheit für die nächste Synthesestufe erhalten.

Nach diesem Verfahren, jedoch mit Ethyl-, Propyl- oder Butylsuberat anstelle von Methylsuberat erhält man das entsprechende Ethyl-, Propyl- oder Butyl-7-bromheptanoat.

(c) Methyl-7-oxoheptanoat (III)

Methyl-7-bromheptanoat (23 g, 103 mol), Pyridin-N-oxid (20 g, 210 m-mol), Natriumbicarbonat (18 g, 212 m-mol) und Toluol (250 ml) wurden gemischt und mit Heissdampf von 110 °C erhitzt, um Wasser azeotrop abzudestillieren; der Rückstand wurde 4 Std. unter Stickstoff auf Rückfluss gehalten. Das Gemisch wurde gekühlt und in Eiswasser gegossen (500 ml). Die organische Schicht wurde abgetrennt und die wässrige Phase zweimal mit Petroläther (30–60°) extrahiert. Die vereinigten organischen Schichten wurden eingedampft und der Rückstand destilliert, was 18,5 g Produkt ergab, das etwa 50% Methyl-7-oxoheptanoat (III) enthielt. Das Produkt konnte durch Gas/Flüssig-Chromatografie zu praktisch reinem Methyl-7-oxoheptanoat behandelt werden.

(d) Methyl-9-oxo-oct-7-enoat (V)

Diethyl-2-(cyclohexylimino)-ethanphosphonat (V) (6,0 g) in Tetrahydrofuran (75 ml) wurde mit einer eisgekühlten Suspension von Natriumhydrid in Tetrahydrofuran unter Stickstoffatmosphäre versetzt. Die Natriumhydrid-Suspension wurde zubereitet, indem eine Natriumhydrid/Mineralöl-Suspension (1,25 g, 57%) dreimal mit Tetrahydrofuran (25 ml) gewaschen wurde und die ersten beiden Waschflüssigkeiten weggegossen wurden, um damit das Mineralöl zu entfernen. Das Gemisch wurde 15 Min. gerührt. Methyl-7-oxoheptanoat (III) (4,2 g, 26 m-mol) in Tetrahydrofuran (25 ml) wurde zugesetzt und das Gemisch 2 Std. bei 25 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde in kaltes Wasser gegossen und mit Petroläther («Skellysolve» B) extrahiert. Die Extrakte wurden mit gesättigtem wässrigem Natriumchlorid gewaschen; das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in Benzol (100 ml) gelöst. Der Benzollösung wurde Oxalsäure (400 ml, 1%ige wässrige Lösung) zugesetzt und das Gemisch 48 Std. bei 25 °C unter Stickstoffatmosphäre gerührt. Die Benzolschicht wurde abgetrennt und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abdampfen des Lösungsmittels blieb Methyl-9-oxo-oct-7-enoat (V) zurück, das ohne Reinigung für die nächste Synthesestufe verwendet werden konnte.

(e) Propyltriphenyl-phosphoniumbromid (VI)

n-Propylbromid (10,2 g, 0,083 mol), Triphenylphosphin (23 g, 0,088 mol) und Benzol (60 ml) wurden gemischt und unter Stickstoff über Nacht auf Rückflusstemperatur gehalten. Das Gemisch wurde gekühlt und gerührt. Die Feststoffe wurden auf einem Filter mit Benzol und Diethyläther gewaschen und dann unter Vakuum über Phosphorpentoxid getrocknet; das so erhaltene Propyltriphenyl-phosphoniumbromid (VI) (8,7 g, 27%) konnte ohne weitere Reinigung für die nachfolgende Stufe verwendet werden. Bei längerem Erhitzen des Filtrates auf Rückflusstemperatur konnten zusätzliche Mengen der Verbindung (VI) erhalten werden.

(f) trans-7-cis,trans-9-Dodecadiensäure (VII)

Natriumamid wurde frisch zubereitet, indem metallisches Natrium (750 mg) in flüssigem Ammoniak (300 ml) (FeCl_3 , N_2 -Atmosphäre) gelöst wurde. Propyltriphenyl-phosphoniumbromid (VI) (10,5 g), das nach Abschnitt (e) hergestellt worden war, wurde zugesetzt und die Mischung während des Verdampfens des Ammoniaks kräftig bewegt. Der Ammoniak wurde während etwa 4 Std. auf diese Weise abgedampft und die letzten Ammoniakspuren durch Eintauchen des Kolbens in warmes Wasser entfernt. Dann wurde Benzol (150 ml) zugesetzt, das Gemisch 30 Min. unter Rückfluss gehalten und abgekühlt. Eine Benzollösung von Methyl-9-oxo-oct-7-enoat (V), das nach Abschnitt (e) hergestellt worden war, wurde dann während 2 Std. unter Stickstoffatmosphäre zugesetzt. Dann wurde noch 60 Min. bei 25 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde in kaltes Wasser gegossen und die Lösungsmittelschicht gründlich mit Wasser gewaschen. Das Lösungsmittel wurde dann in einem Rotationsverdampfer unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand durch Erhitzen unter Rückfluss mit Ethanol-Kaliumhydroxid (9:1, 50 ml) 2 Std. verseift. Das Gemisch wurde erneut in kaltes Wasser gegossen und anschliessend mit Petroläther («Skellysolve» B) und Benzol extrahiert. Die organischen Extrakte wurden verworfen, die wässrige Schicht mit wässriger Salzsäure angesäuert und mit Benzol extrahiert. Der Benzolextrakt wurde mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Als Rückstand verblieb trans-7-cis,trans-9-Dodecadiensäure (VII), die ohne weitere Verarbeitung in der nächsten Stufe verwendet werden konnte.

(g) trans-7-cis,trans-9-Dodecadien-1-ol (VIII)

10 g (35 mol) einer 70%igen Lösung von Natrium-dihydro-bis-(2-methoxyethoxy)-aluminat in Benzol (Markenprodukt «Red-Al») wurde in einem Kolben unter Stickstoff vorgelegt und langsam mit trans-7-cis,trans-9-Dodecadiensäure (VII) (Abschnitt f) in Benzol (50 ml) versetzt. Das Gemisch wurde etwa 1 Std. auf Rückfluss erwärmt, dann abgekühlt und tropfenweise mit 10%igem Natriumhydroxid (100 ml) unter Stickstoff versetzt. Dann wurde dreimal mit Petroleumäther (Kp 30–60 °C) extrahiert, die vereinigten Extrakte mit wässrigem Natriumchlorid bis zur Neutralität gewaschen, über wasserfreiem Magnesiumsulfat filtriert und eingedampft. Dies ergab rohes trans-7-cis,trans-9-Dodecadien-1-ol.

(h) trans-7-cis,trans-9-Dodecadien-1-yl-acetat (IX)

Der gemäss Abschnitt (g) erhaltene rohe Alkohol (VIII) wurde in einer Mischung aus Essigsäureanhydrid und Pyridin (10 ml + 10 ml) aufgenommen und 45 Min. auf dem Dampfbad erhitzt. Das rohe Reaktionsgemisch wurde in kaltes Wasser gegossen und mit Petroläther extrahiert. Der organische Extrakt wurde dann in der Folge mit Wasser, eiskaltem wässriger Salzsäure (10%), gesättigtem wässrigem Natriumbicarbonat und gesättigtem wässrigem Natriumchlorid gewaschen. Dann wurde der Extrakt über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter Unterdruck entfernt. Dadurch wurde trans-7-cis,trans-9-Dodecadien-1-yl-acetat (IX) (1,8 g, 30% aus III, etwa 70% rein) erhalten.

Das in dieser Weise hergestellte rohe trans-7-cis, trans-9-Dodecadien-1-yl-acetat enthielt unerwünschte, niedrigsie-

dende Anteile, die durch präparative Gas/Flüssig-Chromatografie entfernt wurden. Die Chromatografie erfolgte mit 3% Phenyldiethanolaminsuccinat (PDEAS) auf einem handelsüblichen Chromatografiematerial («60/80-mesh-Gas chrom Z», Markenprodukt) bei 120 °C.

Das durch präparative Chromatografie erhaltene Produkt ist zur direkten Verwendung als Lockmittel ausreichend rein. Durch eine weitere analytisch-chromatografische Behandlung auf einer Säule mit 3% PDEAS auf «100/120-Chromosorb W» (einem Markenprodukt für Chromatografie) bei 150 °C im Stickstoffstrom von 40 ml/Min. wurde das trans-7-cis-9-Isomer bei 8,75 min und das trans-7-trans-9-Isomer bei 9,7 min (Verhältnis 9:1) erhalten.

Die IR-Analyse (Film) der trans-7-cis-9-Dodecadien-1-yl-acetatfraktion (aus GLC) zeigte λ_{max} 3350, 2980, 2950, 2870, 1700, 1245, 900 und 956 cm^{-1} .

Die IR-Analyse (Film) der trans-7-trans-9-Dodecadien-1-yl-acetatfraktion (aus GLC) zeigte λ_{max} 2980, 2950, 2870, 1700, 1245, 996 cm^{-1} .

Anwendungsbeispiele

Es wurden Tests durchgeführt, indem bestimmte Mengen Lockmittel mit einem Gehalt von mindestens 80 Gew.-% cis-9-trans-7-Dodecadien-1-yl-acetat in Insektenfallen gebracht wurden. Die Ergebnisse sind nachstehend zusammengefasst:

Substrat ¹	Lockmittel	Mittlere Zahl	
		Männchen/Falle ² wild ³	freigelassen ⁴
30 Polyethylenkappe, gross	5 mg	4,3 de	
	1 mg	8,0 bc	
	0,2 mg	10,0 b	
	0,05 mg	5,8 cde	
	0,01 mg	3,0 ef	
35 Polyethylenkappe, klein	0 mg	0 f	
	1 mg	5,5 cde	
	0,1 mg	12,8 a	22,4 g
40 Gummiseptum	0,01 mg	3,3 e	
	0,1 mg	10,8 ab	
	0,01 mg	6,3 cd	
	5 unbegattete Weibchen	2,8 ef	3,0 h

¹ Grosse Polyethylenkappe und Gummiseptum, wie von Roelofs et al. in *Envir. Ent.* 2:25B (1973) beschrieben. Die kleine Polyethylenkappe hat einen Durchmesser von 10 mm und ist mit einer Kappe von 8,5 mm Durchmesser als Deckel besetzt (Semadeni & Co., Bern).

² Mittelwerte: gleiche Buchstaben bedeuten keine signifikante Abweichung vom 5%-Wert.

³ Wilde Männchen, die während des ersten Fluges zwischen 17. Mai und 3. Juni 1973 in Stäfa (ZH) gefangen wurden; Behandlungen viermal reproduziert mit achtmaliger Probennahme unter Drehung.

⁴ Einfangen von freigelassenen, im Labor aufgezogenen Männchen zwischen 28. und 30. Mai 1973 in Wädenswil; Behandlungen fünfmal reproduziert.

Die vorstehende Zusammenfassung zeigt die Ergebnisse des Einfangens von *Lobesia botrana* mit trans-7-cis-9-Dodecadien-1-yl-acetat und mit unbegatteten weiblichen Insekten dieser Art.