

## Síntesis de los componentes de la feromona sexual de *Agrotis segetum*

M. MEDARDE, M. GORDALIZA, M.A. CASTRO, M.A. SALINERO,  
A. SAN FELICIANO y J.M. MIGUEL DEL CORRAL

Se ha efectuado la preparación de los acetatos de (Z)-dec-5-en-1-ilo, (Z)-dodec-7-en-1-ilo y (Z)-tetradec-9-en-1-ilo, que son los componentes activos de la feromona sexual emitida por las hembras de *Agrotis segetum*, por una ruta que se puede extender a la preparación de otros acetatos de (Z)-alquenoles.

M. MEDARDE, M. GORDALIZA, M.A. CASTRO, M.A. SALINERO, A. SAN FELICIANO y J.M. MIGUEL DEL CORRAL. Departamento de Química Orgánica. Facultad de Farmacia. 37007 Salamanca.

**Palabras clave:** feromona, *Agrotis segetum*, síntesis.

### INTRODUCCION

La producción sintética de los componentes de feromonas de insectos tiene gran interés en agricultura como consecuencia de su aplicación contra plagas que afectan a los cultivos y a la producción agraria en general.

*Agrotis segetum* (*Scotia segetum*, *Euxoa segetum*) es una polilla (Fam. Noctuidae) que en su fase larvaria produce daños considerables en cultivos de huerta: patata, remolacha, pimiento y otras plantas.

Como en la mayoría de los insectos del orden Lepidóptera, la hembra de *A. segetum* emite una mezcla de compuestos lineales, que actúa como feromona sexual, cuya composición ha sido estudiada por varios autores (BESTMANN, 1978; TOTH, 1980; ARN, 1980; LEONHARDT, 1982). Los componentes activos principales de esta feromona son los acetatos de (Z)-dec-5-en-1-ilo (5Z-DA) **6a**, (Z)-dodec-7-en-1-ilo (7Z-DDA) **6b** y en menor proporción el de (Z)-tetradec-9-en-1-ilo (9Z-TDA) **6c** y sus mezclas en composición adecuada muestran un poder de atracción sobre los machos

similar al de la feromona natural (VAN DER PERS, 1983). Estas sustancias son activas, además de en *A. segetum*, en otras especies de Lepidópteros; así, el acetato de (Z)-dec-5-en-1-ilo es activo en las siguientes especies: *A. venerabilis*, *A. fucosa*, *Rhyacia baja*, *Euxoa ochrogaster*, *E. declarata*, *E. campestris*, *E. rockburnei*, *E. albipennis*, *E. nigricans*, *Malacosoma neustria*, *Haplodrina superstes* y *Emmelia trabealis* (UNDERHILL, 1981; SZOCS, 1983; PALANISWAMY, 1983; WAKAMURA, 1984). El acetato de (Z)-dodec-7-en-1-ilo es activo, sólo o en combinación, en las especies siguientes: *A. ypsilon*, *A. exclamationis*, *A. orthogonia*, *A. crassa*, *Plusia gamma*, *P. confusa*, *P. chalcites*, *Trichoplusia ni*, *Pseudoplusia includens*, *Agonopteryx alstroemeriana*, *Athetis lepigone*, *Caradrina clavipalpis*, *Syngrapha circumflexa*, *Euxoa ridgiana*, *E. pleuritica*, *E. ochrogaster*, *Zygaena carniolica*, *Z. viciae*, *Z. filipendulae*, *Z. purpuralis*, *Oncocnemis cibalis*, *Mamestra configurata*, *Chrisodis eriosoma*, *Scirtes orbiculatus*, *Leucania loreyi*, *Polia pisi*, *Rhyacionia neomexicana*, *Spodoptera frugiperda*, *Scotogramma trifoli*, *Haplodrina*

*alsines*, *H. superstes* y *Macdunnoughia confusa* (SZOCS, 1983; PALANISWAMY, 1983; HILL, 1979; PRIESNER, 1984). El acetato de (Z)-tetradec-9-en-1-ilo es activo en: *A. epsilon*, *A. exclamationis*, *Adoxophyes fasciata*, *A. orana*, *Brytopha similis*, *Eucosoma sonomana*, *Homona magnanima*, *Pandemis pyrusana*, *Panolis flamnea* *Prodenia eridiana*, *Spodoptera exempta*, *Spodoptera frugiperda*, *S. littoralis* y *S. litura* (HILL, 1979; SEKUL, 1967).

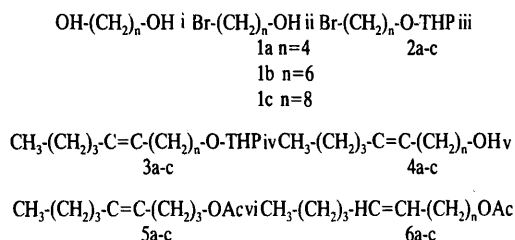
En este trabajo se describe la preparación de los tres componentes a través de un procedimiento que puede extenderse a la síntesis estereoselectiva de derivados de (Z)-alquenos de diferente tamaño molecular, lo que constituye uno de los objetivos de un proyecto en realización para la creación de un banco de sustancias de esta naturaleza, cuya actividad biológica podrá ser posteriormente probada con el fin de aplicarlas en la lucha integral contra las plagas de nuestros cultivos.

## METODOS Y RESULTADOS

De las posibles rutas para la preparación de estos compuestos, basadas en el acoplamiento entre un haluro de alquilo y un alquinuro de litio, se ha elegido la de mayor accesibilidad y menor coste de los reactivos y productos utilizados (ROSSI, 1980). Según se describe en el Esquema I, los,  $\alpha,\omega$ -alcanodiolos se transforman en los correspondientes bromoalcoholes **1a-c** por tratamiento con HBr concentrado bajo condiciones de extracción continua con tolueno (MIYASHITA, 1977). Una vez protegidos como derivados tetrahidropiránicos, estos bromoalcoholes son acoplados con 1-hexinuro de litio, preparado "in situ" a partir de 1-hexino y *n*-butil-litio (FIESHER, 1967; MIYASHITA, 1977), y después de desprotección ácida dan los alquinos **4a-c** que son acetilados e hidrogenados sobre catalizador Lindlar para producir los acetatos de (Z)-alquenos **6a-c**. Las sustancias se han identificado espectroscópicamente (ver parte experimental y Cuadro 1) (BREITMAIER, 1978; PRETSCH, 1980) y su pu-

reza se ha controlado mediante cromatografía de gases.

Aunque no se han hecho intensos para la optimización de las condiciones y rendimientos de cada etapa, que serán objeto de estudios posteriores, los resultados obtenidos pueden considerarse satisfactorios, especialmente en lo relativo a la estereoselectividad de la hidrogenación de los alquinos, debido a que el análisis CG de los productos finales no indicaba impurificación con los correspondientes isómeros *E*.



Esquema I

i. HBr/H<sub>2</sub>O/Tolueno. ii. DHP/TsOH/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. iii. CH<sub>3</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-C=CLi/THF, HMPT. iv. TsOH/MeOH. v. Ac<sub>2</sub>O/Piridina. vi. H<sub>2</sub>/Lindlar.

Cuadro 1.—Asignaciones de RMN<sup>13</sup>C para los compuestos 4a-c y 6a-c

| n°C                   | 4a   | 4b   | 4c   | 6a    | 6b    | 6c    |
|-----------------------|------|------|------|-------|-------|-------|
| 1                     | 62.2 | 62.7 | 62.8 | 64.0  | 64.7  | 64.4  |
| 2                     | 31.8 | 32.7 | 32.7 | 28.0  | 29.8  | 29.6  |
| 3                     | 25.4 | 25.5 | 25.7 | 25.8  | 26.0  | 29.3  |
| 4                     | 18.5 | 28.7 | 29.3 | 26.5  | 28.9  | 29.1  |
| 5                     | 79.7 | 29.2 | 29.1 | 130.2 | 29.0  | 29.1  |
| 6                     | 80.5 | 18.8 | 29.1 | 128.8 | 27.3  | 28.5  |
| 7                     | 18.3 | 80.1 | 28.7 | 26.7  | 129.8 | 29.2  |
| 8                     | 31.2 | 80.3 | 18.7 | 31.7  | 130.2 | 27.0  |
| 9                     | 21.9 | 18.5 | 80.1 | 22.0  | 27.1  | 129.6 |
| 10                    | 13.8 | 31.4 | 80.2 | 13.6  | 32.2  | 129.7 |
| 11                    |      | 22.0 | 18.3 |       | 22.5  | 26.8  |
| 12                    |      | 16.6 | 31.3 |       | 14.1  | 31.8  |
| 13                    |      |      | 21.9 |       |       | 22.2  |
| 14                    |      |      | 13.5 |       |       | 13.8  |
| CH <sub>3</sub> -COO- |      |      |      | 20.4  | 21.0  | 20.7  |
| CH <sub>3</sub> -COO- |      |      |      | 170.3 | 171.1 | 170.8 |

CDCl<sub>3</sub>, Ref. TMS. & ppm.

## PARTE EXPERIMENTAL

Los espectros IR fueron realizados en un espectrómetro Beckman (AcuLab VIII) en película; los valores de  $\nu_{\text{máx}}$  se expresan en cm<sup>-1</sup>. Los espectros de RMN <sup>13</sup>C se realizan en

aparatos HITACHI PERKIN-ELMER R-24B (60 MHz) y BRUKER WP 200 SY (200 MHz) en  $\text{CDCl}_3$  como disolvente y TMS como referencia interna, los  $\delta$  se dan en ppm y las J en Hz. Los espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  se realizaron en un aparato BRUKER WP 200 SY (50.3 MHz) en  $\text{CDCl}_3$  usando TMS como referencia interna. Los cromatografías de flash se efectuaron en un aparato EYELA mod. EF-10 utilizando gel de sílice MERCK 60 (0.040-0.063 mm), para CC se utilizó gel de sílice MERCK 60 (0.060-0.2 mm) y para CCF se utilizaron láminas de poliéster prefabricadas de FEROSA con recubrimiento de gel de sílice con indicador fluorescente UV<sub>234</sub>, el revelado se hace con una disolución alcoholíca al 7% de ácido fosfomolibdico en etanol. Para cromatografía de gases se empleó un aparato SHIMADZU-RIA con detector de llama de hidrógeno, utilizando como gas portador  $\text{N}_2$  y flujo 30 ml/min; la columna utilizada es una columna capilar tipo CLH-702 y las condiciones de trabajo son: T<sup>a</sup> de inyección 200° C y T<sup>a</sup> de la columna 180° C.

**4-bromobutanol 1a** 25 g de 1,4-butanodiol en 55 ml de HBr acuoso del 48% se mantiene a 90° C con extracción continua por tolueno durante 4 horas y se separan las fases acuosa y orgánica. La fase orgánica se neutraliza con  $\text{NaHCO}_3$ , se lava, se deseca y se destila el tolueno obteniéndose 18 g (42.4%) de **1a**. IR: 3350, 1445, 1250, 1060, 1030, 750, 640. RMN  $^1\text{H}$ : 1.67-2.08 (4H,*m*), 3.47 (2H,*t*,J=6,H-4) y 3.76 (2H,*t*,J=6.5,H-1). RMN  $^{13}\text{C}$ : 29.0(C<sub>2</sub>), 30.1(C<sub>3</sub>), 33.4(C<sub>4</sub>) y 61.8(C<sub>1</sub>). De la misma forma se obtiene **6-Bromohexanol 1b** (58.5%) a partir de 1,6-hexanodiol. IR: 3340, 1460, 1440, 1250, 1050, 720, 640. RMN  $^1\text{H}$ : 1.25-1.85 (8H,*m*), 3.40 (2H,*t*,J=6.5,H-6) y 3.60 (2H,*t*,J=6.5,H-1). RMN  $^{13}\text{C}$ : 24.7(C<sub>3</sub>), 27.7(C<sub>4</sub>), 32.2(C<sub>2</sub>), 32.5(C<sub>5</sub>), 33.6(C<sub>6</sub>) y 62.0(C<sub>1</sub>). A partir de 1,8-octanodiol se obtiene **8-bromooctanal 1c** (59.5%). IR: 3350, 1470, 1440, 1050, 725, 640. RMN  $^1\text{H}$ : 1.35-2.0 (12H,*m*), 3.35(2H,*t*,J=6.5,H-8) y 3.37 (2H,*t*,J=6.5,H-1).

**2-(4-bromobutiloxi) tetrahidropirano 2a**. So-

bre 12 g. de **1a** disueltos en 500 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  se adicionan 16.2 g de 2 *H*-dihidropirano y 1.78 g de ácido *p*-toluensulfónico. La disolución permanece con agitación magnética 4 horas, se lava con una disolución saturada de NaCl, se seca y se destila el disolvente orgánico obteniéndose 22.6 g (96.0%) de **2a** que se purifica por CC. IR: 1470, 1460, 1450, 1350, 1260, 1200, 1135. 1120, 1070, 1035, 990, 900, 870, 810, 750, 640. RMN  $^1\text{H}$ : 1.48-2.1(10H,*m*), 3.25-3.95 (4H,*m*,H-1 y H-6'), 3.45 (2H,*t*,J=6.7,H-4) y 4.57 (1H,*t*,J=3.5,H-2'). RMN  $^{13}\text{C}$ : 19.4 (C<sub>4</sub>), 27.3(C<sub>5</sub>), 28.2(C<sub>3</sub>), 29.7(C<sub>2</sub>), 30.5(C<sub>3</sub>), 33.3(C<sub>4</sub>), 62.0(C<sub>1</sub>), 66.2(C<sub>6</sub>) y 98.6(C<sub>2</sub>). A partir de **1b** se obtiene **2-(6-bromohexiloxi) tetrahidropirano 2b** (95.0%). IR: 1470, 1460, 1450, 1350, 1330, 1260, 1200, 1140, 1120, 1080, 1040, 990, 870, 820, 720, 640. RMN  $^1\text{H}$ : 1.38-1.90 (14H,*m*), 3.39 (2H,*t*,J=6.8,H-6), 3.50-3.80 (4H,*m*H-1 y H-6') y 4.55 (1H,*t*,J=3.6,H-2'). RMN  $^{13}\text{C}$ : 19.6(C<sub>4</sub>), 25.5(C<sub>5</sub>), 25.5(C<sub>5</sub>), 27.8(C<sub>3</sub>), 28.1(C<sub>3</sub>), 29.6(C<sub>4</sub>), 30.8(C<sub>2</sub>), 32.9(C<sub>5</sub>), 33.5(C<sub>6</sub>), 62.0(C<sub>1</sub>), 67.2(C<sub>6</sub>) y 98.6(C<sub>2</sub>). A partir de **1c** se obtiene **2-(8-bromooctiloxi) tetrahidropirano 2c** (95.1%). IR: 1460, 1450, 1440, 1350, 1260, 1200, 1130, 1120, 1070, 1030, 960, 900, 865, 810, 730, 700, 640, RMN  $^1\text{H}$ : 1.37-1.57 (18H,*m*), 3.25-3.95 (4H,*m*H-1 y H-6'), 3.35 (2H,*t*,J=6.5,H-8) y 4.50 (1H,*s*,H-2').

**2-(5-decniloxi) tetrahidropirano 3a**. 12 ml de 1-hexino en 72 ml de HMPT reaccionan con 56 ml de *n*-butillitio (15% en hexano) a 0° C, en atmósfera de  $\text{N}_2$  y con agitación durante 30 minutos. Se elimina el hexano y se añaden 20 g de **2a** en 36 ml de THF, manteniéndose a temperatura ambiente y en atmósfera de  $\text{N}_2$  durante 12 horas. Se adiciona hielo, se extrae con hexano, se lava con NaCl, se seca y se destila el disolvente orgánico obteniéndose 12.3 g (61.0%) de **3a** que se purifica por CC. IR: 1460, 1445, 1350, 1200, 1140, 1120, 1045, 990, 900, 870, 810, 745. RMN  $^1\text{H}$ : 0.90 (3H,*t*H-10), 1.10-2.00(14H,*m*), 2.20(4H,*m*,H-4 y H-7), 3.10-4.10 (4H,*m*,H-1 y H-6') y 4.52 (1H,*s*,H-2'). RMN  $^{13}\text{C}$ : 13.6(C<sub>10</sub>), 18.5(C<sub>7</sub>),

18.7(C<sub>4</sub>), 19.7(C<sub>4</sub>), 22.0(C<sub>9</sub>), 25.6(C<sub>5</sub>), 26.1(C<sub>3</sub>), 29.0(C<sub>4</sub>), 30.9(C<sub>2</sub>), 31.3(C<sub>8</sub>), 62.3(C<sub>1</sub>), 67.1(C<sub>6</sub>), 80.1(C<sub>5</sub>), 80.5(C<sub>6</sub>) y 98.82(C<sub>2</sub>). A partir de **2b** se obtiene 2-(7-dodecinilo) tetrahidropirano **3b** (31.4%). IR: 1460, 1440, 1380, 1350, 1260, 1200, 1180, 1135, 1115, 1075, 1030, 990, 900, 870, 810. RMN <sup>1</sup>H: 0.90 (3H,t,H-12) 1.37-1.74 (18H,m), 2.10 (4H,t,J=6, H-6 y H-9), 3.34-3.85 (4H,m,H-1 y H-6') y 4.56 (1H,t,J=3.3,H-2'). RMN <sup>13</sup>C: 13.6 (C<sub>12</sub>), 18.5(C<sub>9</sub>), 19.7(C<sub>4</sub>), 19.8(C<sub>6</sub>), 22.0(C<sub>11</sub>), 25.7(C<sub>5</sub>), 25.9(C<sub>3</sub>), 28.8(C<sub>4</sub>), 29.3(C<sub>5</sub>), 29.8(C<sub>3</sub>), 30.9(C<sub>2</sub>), 31.4(C<sub>10</sub>), 62.2(C<sub>1</sub>), 67.6(C<sub>6</sub>), 80.1(C<sub>7</sub>), 80.2(C<sub>8</sub>) y 98.8(C<sub>2</sub>). A partir de **2c** se obtiene 2-(9-tetradecinilo) tetrahidropirano **3c** (82.6%). IR: 1460, 1380, 1365, 1350, 1200, 1135, 1120, 1075, 1040, 985, 970, 900, 870, 810, 720. RMN <sup>1</sup>H: 0.92 (3H,t,J=6,H-14), 1.35-1.65 (22H,m), 2.17 (4H,m,H-8 y H-11), 3.20-4.00 (4H,m,H-1 y H-6') y 4.57 (1H,s,H-2').

*Dec-5-in-l-al 4a.* 12.3 g de **3a** se disuelven en 200 ml de MeOH que contiene 2 g de ácido *p*-toluensulfónico, manteniéndose a reflujo 4 horas. Se obtienen 8 g (78.1%) de producto de reacción que se purifica por cromatografía de flash. **4a**: IR: 3350, 1470, 1445, 1390, 1340, 1070, RMN <sup>1</sup>H: 0.90 (3H,t,J=6.8,H-10), 1.20-1.70 (8H,m,H-2,H-3,H-8 y H-9), 2.16 (4H,m,H-4 y H-7) y 3.64 (2H,t,J=6.5,H-1). RMN <sup>13</sup>C: Cuadro 1. A partir de **3b** se obtiene dodec-7-in-l-ol **4b** (99%). IR: 3340, 1465, 1440, 1380, 1335, 1060, 1030, 910. RMN <sup>1</sup>H: 0.90 (3H,t,J=6.8,H-12), 1.35-1.60 (12H,m), 2.13 (4H,t,J=6.7,H-6 y H-9) y 3.59 (2H,t,J=6.6,H-1). RMN <sup>13</sup>C: Cuadro 1. A partir de **3c** se obtiene tetradec-9-in-l-al **4c** (71.3%). IR: 3350, 1480, 1445, 1390, 1340, 1070, 800, 770, 740. RMN <sup>1</sup>H: 0.90 (3H,t,J=6.8,H-14), 1.31-1.42 (16H,m), 2.12 (4H,m,H-8 y H-11) y 3.56 (2H,t,J=6.5,H-1). RMN <sup>13</sup>C: Cuadro 1.

*Acetato de dec-5-in-l-ilo 5a.* Sobre 700 mg de **4a** en 18.5 ml de piridina se añaden 9.2 ml de Ac<sub>2</sub>O, se mantiene 24 horas a temperatura ambiente y se procede por el método habitual

obteniéndose 724 mg de **5a** (81.4%). IR: 1750, 1475, 1440, 1370, 1240, 1050, 760, RMN <sup>1</sup>H: 0.94 (3H,t,J=6.8,H-10), 1.25-1.80 (8H,m,H-2,H-3,H-8 y H-9), 2.04 (3H,s,-OAc), 2.15 (4H,m,H-4 y H-7) y 4.08 (2H,t,J=6.8,H-1) RMN <sup>13</sup>C: 13.6(C<sub>10</sub>), 18.5(C<sub>4</sub> y C<sub>7</sub>), 20.9(CH<sub>3</sub>-COO-), 22.0(C<sub>9</sub>), 25.7(C<sub>3</sub>), 27.9(C<sub>2</sub>), 31.3(C<sub>8</sub>), 64.1(C<sub>1</sub>), 79.4(C<sub>5</sub>), 80.9(C<sub>6</sub>) y 171.1(CH<sub>3</sub>-COO-). A partir de **4b** se obtiene acetato de dodec-7-in-l-ilo **5b** (82%). IR: 1740, 1475, 1440, 1370, 1240, 1050. RMN <sup>1</sup>H: 0.90 (3H,t,J=7.1,H-14), 1.33-1.70 (12H,m), 2.13 (4H,t,J=6.4,H-6 y H-9), 2.03 (3H,s,-OAc) y 4.08 (2H,t,J=6.8,H-1). RMN <sup>13</sup>C: 13.6(C<sub>12</sub>), 18.5(C<sub>9</sub>), 18.8(C<sub>6</sub>), 20.9(CH<sub>3</sub>-COO-), 22.0(C<sub>11</sub>), 25.8(C<sub>3</sub>), 28.5(C<sub>4</sub>), 28.7(C<sub>5</sub>), 29.1(C<sub>10</sub>), 31.4(C<sub>2</sub>), 64.5(C<sub>1</sub>), 79.9(C<sub>7</sub>), 80.4(C<sub>8</sub>) y 170.9(CH<sub>3</sub>-COO-). A partir **4c** se obtiene acetato de tetradec-9-in-l-ilo **5c** (99%). IR: 1750, 1475, 1395, 1375, 1245, 1045, 790, 760. RMN <sup>1</sup>H: 0.90 (3H,t,J=6.7,H-14), 1.30-1.60 (16H,m), 2.3 (3H,s-OAc), 2.14 (4H,t8,J=6,H-8 y H-11) y 4.05 (2H,t,J=6.7,H-1). RMN <sup>13</sup>C: 13.4(C<sub>14</sub>), 18.3(C<sub>8</sub>), 18.6(C<sub>11</sub>), 20.7(CH<sub>3</sub>-COO-), 21.8(C<sub>13</sub>), 25.8(C<sub>3</sub>), 28.6(C<sub>6</sub> y C<sub>7</sub>), 28.9(C<sub>4</sub>), 29.1(C<sub>2</sub> y C<sub>5</sub>), 31.2(C<sub>12</sub>), 64.5(C<sub>1</sub>), 79.9(C<sub>9</sub>), 80.0(C<sub>10</sub>) u 170.9(CH<sub>3</sub>-COO-).

*Acetato de (Z)-dec-5-en-l-ilo 6a.* Sobre 420 mg de **5a** disueltos en 15 ml de MeOH se adicionan 40 mg de catalizador de Lindlar, manteniéndose en atmósfera de H<sub>2</sub> durante 24 horas. Se evapora el MeOH obteniéndose 360 mg de **6a** (84.9%) que se purifican por CC. IR: 3010, 1745, 1370, 1245, 1040, 730. RMN <sup>1</sup>H: 0.89 (3H,t,J=6.7,H-10), 1.37 (8H,m,H-2,H-3,H-8 y H-9), 2.01 (3H,s,-OAc), 2.02 (4H,m,H-4 y H-7), 4.05 (2H,t,J=6.7,H-1) y 5.34 (2H,m,H-5 y H-6). RMN <sup>13</sup>C: Cuadro 1. A partir de **5b** se obtiene acetato de (Z)-dodec-7-en-l-ilo **6b** (89.3%). IR: 3010, 1745, 1470, 1370, 1240, 1030, 735. RMN <sup>1</sup>H: 0.89 (3H,t,J=6.9,H-14), 1.25-1.65 (12H,m), 1.98 (4H,m,H-6 y H-9), 2.03 (3H,s,-OAc), 4.05 (2H,t,H-1) y 5.34 (2H,t,J=5.8,H-7 y H-8). RMN <sup>13</sup>C: Cuadro 1. A partir de **5b** se obtiene acetato de (Z)-dodec-7-en-l-ilo **6b** (89.3%).

IR: 3010, 1745, 1470, 1370, 1240, 1030, 735. RMN <sup>1</sup>H: 0.89 (3H,t,J=6.9,H-14), 1.25-1.65 (12H,m), 1.98 (4H,m,H-6 y H-9), 2.03 (3H,s,-OAc), 4.05 (2H,t,H-1) y 5.34 (2H,t,J=5.8,H-7 y H-8). RMN <sup>13</sup>C: Cuadro 1. A partir de **5c** se obtiene *acetato de(Z)-tetradec-9-en-1-ilo* **6c** (99%). IR: 3020, 1745, 1390, 1370, 1245, 1040, 730. RMN <sup>1</sup>H: 0.90 (3H,t,J=6.7,H-16), 1.30 (16H,m), 2.01 (4H,m, H-8 y H-11), 2.04

(3H,s-OAc), 4.05 (2H,t,J=6.7,H-1) y 5.35 (2Hh,t,J=6.7,H-1) y 5.35 (2h,m,H-9 y H-10). RMN <sup>13</sup>C: Cuadro 1.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la C.A.I.C.Y.T. la financiación del proyecto (PA 85-224).

## ABSTRACT

MEDARDE, M., GORDALIZA, M., CASTRO, M.A., SALINERO, M.A., SAN FELICIANO, A. y MIGUEL DEL CORRAL, J.M., 1988: Síntesis de los componentes de la feromona sexual de *Agrotis segetum*. *Bol. San. Veg. Plagas*. 14 (2): 313-317.

The active components of the sex-pheromone from *Agrotis segetum*, namely (Z)-dec-5-en-1-yl acetate, (Z)-dodec-7-en-1-yl acetate and (Z)-tetradec-9-en-1-yl acetate, have been prepared through a route which could be applied to the syntheses of other (Z)-alkenyl derivatives.

**Key words:** Sex-pheromone, *Agrotis segetum*.

## REFERENCIAS

- BESTMANN H.J.; VOTROWSKY, O.; KOSCHATZK, Y.H.; PLATZ, H.; BROCHE, T.; KANTARDJIEW, I.; RHEINWALD, M. y KNAUF, W. (1978): *Angew. Chem Int. Ed* 17, 768.
- TOTH, M.; JAKAB, J. y NOVAK, L. (1980): *Z. Angew. Entomol.* 90, 505.
- ARN, H.; STADLER, E.; RAUSCHER, S.; BUSER, H.R.; MUSTAPARTA, H.; ESBJERG, P.; PHILIPSEN, H.; ZETHNER, O.; STRUBLE, D.L. y BUES, R. (1980): *Z. Naturforsch* 35C, 986.
- LEONHARDT, B.A. y BEROZA, M. *Insect Pheromone Technology: Chemistry and applications*. ACS Symposium series 190. *Am. Chem. Soc.* 1982.
- VAN DER PERS, J.N.C. y LÖFSTEDT, C. (1983): *Physiological Entomology* 8, 203.
- UNDERHILL, E.W.; E.W.; STECK, W.F.; BYERS, J.R. y CHISHOLM, M.D. (1981): *Can Entomol.* 113, 245.
- SZOCs, G., TOTH, M. y NOVAK, L. (1983): *Z. Angew. Entomol.* 96, 56.
- PALANISWAMY, P.; UNDERHILL, E.W.; STECK, W.F. y CHISHOLM, M.D. (1983): *Environ. Entomol.* 12, 748.
- WAKAMURA, E. (1984): *Z. Naturforsch, C. Biosci* 39C, 845.
- HILL, A.S.; RINGS, R.W.; SWIER, S.R. y ROELOFS, W.L. (1979): *J. Chem. Ecol.* 5, 439.
- SZOCs, G., TOTH, M. y NOVAK, L. (1981): *Z. Angew. Entomol.* 91, 272.
- DUNKELBLUM, E.; GOTHILS, S. y KEHAT, M. (1982): *Collog. INRA* 7, 271.
- PRIESNER, E., NAUMNN, C.M. y STERTENBRINK, J. (1984): *Z. Naturforsch, C. Biosci* 39C, 841.
- SEKUL, A.A. y SPARKS, A.N. (1967): *J. Econ. Entomol.* 60, 1270.
- ROSSI, R.; CARPITA, A.; LORETTA, G. y QUIRICI, M.G. (1980): *Gazz. Chim. Ital.* 110, 237.
- CAMPS, F.; CASAMOR, J.M.; COLL, J.; GUERRERO, A. y RIBA, M. (1983): *Org. Prep. Proc. Int.* 15 (1-2), 63.
- FIESHER, L.F. y FIESHER, M. *Reagents for organic synthesis*. Wiley Interscience. New York. 1967.
- MIYASHITA, M.; YOSHIKOSHI, A. y GRIP, P.A. (1977): *J. Org., Chem.* 42, 3772.
- BREITMAIER, E. y WOELTER, W. "13C-NMR Spectroscopy". 2ª Ed. Verlag Chemie. Weinheim. 1978.
- PRETSCH, E.; CLERC, T.; SEIBL, J. y SIMON, W. "Tablas para la elucidación estructural de compuestos orgánicos por métodos espectroscópicos". Ed. Alhambra. S.A. Madrid. 1980.