

# СИНТЕЗ (3Z,6Z,9Z)-1,3,6,9-НОНАДЕКАТЕТРАЕНА – ПОЛОВОГО ФЕРОМОНА ЗИМНЕЙ ПЯДЕНИЦЫ (*OPEROPHTERA BRUMATA*)

А. В. Швайба, В. Е. Исаков

Белорусский государственный университет, г. Минск;  
*shvaiba.nastya@gmail.com*  
науч. рук. – В. Е. Исаков, доц.

В настоящей работе предложен новый подход к синтезу полового феромона зимней пяденицы (*Operophtera brumata*) с использованием реакций Виттига и восстановления титанацклопропановыми реагентами для стереоселективного формирования кратных связей в молекуле целевого соединения. Разработанный способ синтеза предполагает применение доступных реагентов, растворителей и пригоден для обработки мультиграммовых количеств целевого продукта.

**Ключевые слова:** феромоны, метилен разделённые диены, кросс-сочетание

Феромоны насекомых используют для мониторинга численности насекомых-вредителей. Применение феромонов позволяет значительно сократить объём обработки инсектицидами и сохранить многие полезные виды насекомых. Феромоны видоспецифичны, не загрязняют окружающую среду, безвредны для человека и животных, применяются в небольших количествах, что делает их использование экологически безопасным и экономически выгодным.

Зимняя пяденица (*Operophtera brumata*) – опасный листогрызущий вредитель-полифаг, повреждающий как ряд плодовых культур, так и лиственных древесных пород в Евразии и Северной Америке [1].

Половой феромон зимней пяденицы идентифицирован как (3Z,6Z,9Z)-1,3,6,9-нонадекатетраен (**1**) [2,3]. В настоящее время существует достаточно много подходов к синтезу данного соединения, однако описанные в литературе методы достаточно трудоёмкие, а общий выход продукта в большинстве схем небольшой.

Целью настоящей работы являлась разработка эффективной схемы синтеза тетраена **1** с использованием коммерчески доступных реагентов.

Для синтеза соединения **1** мы использовали последовательность превращений, см. схему 1, которая предполагает стереоселективное парциальное восстановление ацетиленового полупродукта с помощью титанацклопропановых реагентов.

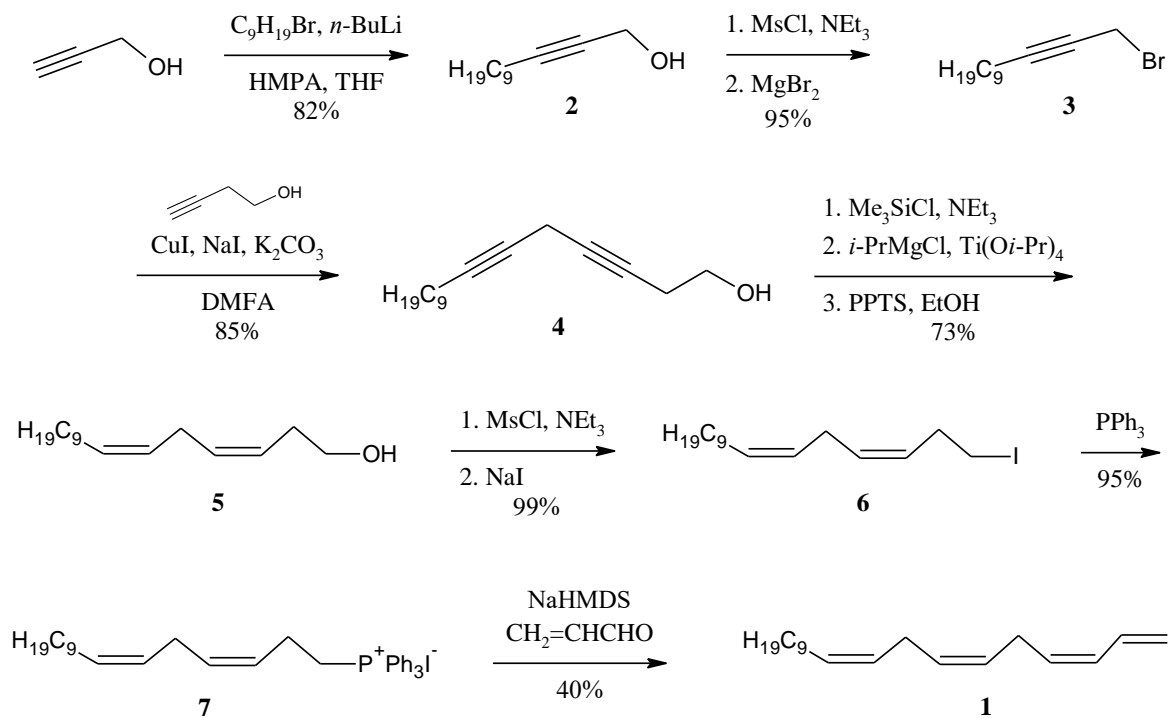


Схема 1

В качестве исходного соединения нами был выбран доступный пропаргиловый спирт, который алкилировали нонилбромидом в смеси гексаметапол - тетрагидрофуран с использованием *n*-бутиллития в качестве основания. При наработке значительных количеств спирта **2** более экономичным может быть применение в этой реакции амида лития в жидком аммиаке, несмотря на то, что выход продукта **2** при этом составляет 62 %. Обработка спирта **2** метансульфохлоридом, а затем эфирным раствором бромида магния в одну синтетическую стадию давала бромид **3**, который использовали в медь(I)-катализируемой реакции кросс-сочетания с гомопропаргиловым спиртом. Диенол **4** далее стандартным образом переводили в соответствующий ТМС-эфир и восстанавливали путем обработки избытком изопропилмагнийхлорида в присутствии изопропоксида титана(IV) при температуре  $-78 \rightarrow -40$  °C (*Z/E* > 99 : 1). Удаление защитной группы давало диенол **5**, который в две стадии переводили соответствующий йодид **6**. Из йодида **6** получали соль фосфония **7**, которую использовали в реакции Виттига с акролеином. Для достижения высокой стереоселективности в реакции олефинирования в качестве основания использовался NaHMDS.

Следует отметить, что нами также отработаны способы превращения спирта **4** в диенол **5** и спирта **5** в соль фосфония **7** без очистки промежуточных продуктов.

Разработанная схема синтеза позволяет получать тетраен **1** с высоким общим выходом (18 %), предполагает применение доступных реагентов

и растворителей и пригодна для наработки мультиграммовых количеств целевого продукта.

#### Библиографические ссылки

1. *Е.Н. Усанова, Н.С. Блинова, Е.А. Матюшенко, Ю.Ю. Козырьков, В.Е. Исаков, Ю.А. Коник.* Создание синтетических феромонных препаратов для мониторинга численности зеленой дубовой листовёртки и зимней пяденицы // Проблемы лесоведения и лесоводства: Сб. научн. трудов ИЛ НАН Беларуси, Выпуск 73. - Гомель: Институт леса НАН Беларуси, 2013. – 620 с. С. 562-571.
2. *R. Albert, H. Bogenschütz, E. König.* Untersuchungen zum Einsatz von Sexuallockstoff – Fallen zur Überwachung des Massenwechsels von *Operophtera brumata* L (Lepid, Geometridae) // Zeitschrift für angew. entomol.-1984.-V. 98, № 3.-P. 286-298.
3. *W.L. Roelofs, A.S. Hill, C.E. Linn, J. Meinwald, S.C. Jain, H.J. Herbert, R.F. Smith.* Sex pheromone of the winter moth, a geometrid with unusually low temperature pre-copulatory responses // Science.-1982.-V. 217, №. 13.-P. 657-659.