



зация мезилата **4** под действием  $MgBr_2$  в смеси эфир–хлороформ [3] сопровождалась одновременным снятием тетрагидропиранильной защиты со спиртовой группы [4] и дала (2*S*)-3-бромметил-3-бутен-2-ол (**5**). Последующая постановка ТГП-защиты на спирт **5** и взаимодействие полученного аллилбромида **6** с избытком 3-метилнонилмагнийбромидом в присутствии каталитических количеств  $CuI$  привело к продукту сочетания **7**. Снятие ТГП-защиты со спирта **7** дало аллиловый спирт **8**. Восстановлением двойной связи аллилового спирта **8** системой  $NaBH_4/NiCl_2 \cdot 6H_2O$ /метанол [5] была получена эквимолярная смесь *эритро*- и *трео*- спиртов **9** (анализ смеси проведен методом ГЖХ).

Целевой *трео*-(2*S*,3*R*,7*R/S*)-3,7-диметилтридекан-2-ол (**1**) был выделен кристаллизацией с (*S*)-1-фенилэтиламином в ацетоне кислых фталатов *эритро*- и *трео*- **10**, полученных действием на спирты **9** фталевого ангидрида и триэтиламина в бензоле [6,7]. Соотношение *эритро*-/*трео*- спиртов **9** в виде солей кислых фталатов **10** с амином в ряду последовательных кристаллизаций определялось методом  $^1H$  ЯМР-спектроскопии по относительной интегральной интенсивности дублетов метильных групп у  $C_3$  атома – *эритро*-(0,92 м. д.) и *трео*- (0,90 м. д.) и составило соответственно 1:2,5, 1:5, 1:8, 1:13, 1:20. Таким образом, после четырех перекристаллизаций полученной соли содержание *трео*-диастереомера достигло 95 % с выходом на этой стадии 33 % (66 % в расчете на содержание в исходной смеси 50 % нужного диастереомера). Спирт (2*S*,3*R*,7*R/S*)-**1** был выделен щелочным гидролизом кислого фталата, общий выход последовательности реакций составил 14 % исходя из сложного эфира **2**, соотношение диастереомеров подтверждено ГЖХ. Спектры ИК,  $^1H$ ,  $^{13}C$  ЯМР полученного спирта полностью согласуются с литературными данными и соответствуют *трео*-диастереомеру [1].

Оптическая чистота второго углеродного атома была установлена методом  $^1H$  ЯМР-спектроскопии после получения производного *R*(+) кислоты Мошера [8]. Сложный эфир спирта (2*S*,3*R*,7*R/S*)-**1** с рацемической кислотой дал в спектре два уширенных синглета метоксигруппы (3,58 м.д. и 3,54 м. д.), а сложный эфир *R*(+) энантиомера кислоты Мошера – только один синглет (3,58 м. д.). Остаточный сигнал (3,54 м. д.), соответствующий *2R* конфигурации молекулы, не превысил 0,25 % от суммарной интегральной интенсивности. Исходя из этого, энантиомерный избыток *2S* у  $C_2$ -атома спирта **1** составил > 99,5 % при диастереомерном избытке *2S3R*-конфигурации *de* > 90 %. Возможность выделения и очистки индивидуального диастереомера спирта (2*S*,3*R*,7*R/S*)-**1** чрезвычайно важна при составлении эффективных феромонных составов, так как другие изомеры этого соединения могут сильно ингибировать его актив-

ность [1]. Ацетат и пропионат (2*S*,3*R*,7*R/S*)-3,7-диметилтридекан-2-ола (**1**) были получены действием на спирт соответствующего хлорангидрида карбоновой кислоты в присутствии триэтиламина.

Таким образом нами были синтезированы как эквимольная смесь *эритро*- и *трео*- диастереомеров (2*S*,3*R/S*,7*R/S*)-3,7-диметилтридекан-2-ола (**9**), так и индивидуальный *трео*-(2*S*,3*R*,7*R/S*)-3,7-диметилтридекан-2-ол (**1**) с энантиомерным избытком 2*S* конфигурации > 99,5 % и диастереомерным избытком 2*S*3*R* конфигурации > 90 %.

### Литература

1. Bergstrom G., Wassgren A. B., Anderbrant O., Fagerhag J., Edlund H., Hedenstrom E., Hogberg H. E., Geri C., Auger M. A., Varama M., Hansson B. S., Lofqvist J. Sex pheromone of the pine sawfly *Diprion pini* (Hymenoptera: Diprionidae): chemical identification, synthesis and biological activity. // *Experientia*. 1995. 51. pp. 370–380.
2. Esposito A., Taddei M. The Kulinkovich reaction on lactones. A convenient approach to functionalized cyclopropanols. // *J. Org. Chem.* 2000. 65. № 26. pp. 9245–9248.
3. Kozyrkov Yu. Yu., Kulinkovich O. G. A simple and efficient conversion of tertiary cyclopropanols to 2-substituted allyl halides. // *Synlett*. 2002. № 3. pp. 443–446.
4. Kim S., Park J. H. Selective removal of tetrahydropyranyl ethers in the presence of tertbutyldimethylsilyl ethers with magnesium bromide in ether. // *Tetrahedron Letters*. 1987. 28. № 4. pp. 439–440.
5. Russel T. W., Hoy R. G. A facile reduction of unsaturated compounds containing oxygen. // *J. Org. Chem.* 1971. 36. № 14. pp. 2018–2019.
6. Дунина В. В., Рухадзе Е. Г., Потанов В. М. Получение и исследование оптически активных веществ. Учебное пособие. М., Изд-во Моск. ун-та, 1979. С. 296–298.
7. Ault A. R(+)- and S(-)- $\alpha$ -phenylethylamines. // *Org. Syn.* 1969. 49. pp. 93–98.
8. Dale J. A., Dull D. L., Mosher H. S.  $\alpha$ -Methoxy- $\alpha$ -trifluoromethylphenylacetic acid, a versatile reagent for the determination of enantiomeric composition of alcohols and amines. // *J. Org. Chem.* 1969. 34. № 9. pp. 2543–2549.

## ВЛИЯНИЕ ФЛАВОНОИДОВ НА РАДИАЦИОННО-ИНДУЦИРОВАННУЮ ФРАГМЕНТАЦИЮ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ В ВОДНЫХ ДЕАЭРИРОВАННЫХ И N<sub>2</sub>O-НАСЫЩЕННЫХ РАСТВОРАХ

И. Б. Гринцевич

### ВВЕДЕНИЕ

Флавоноиды (ФЛ) относятся к классу фармакологически активных полифенолов растительного происхождения. Во многих случаях эту активность связывают с их антиоксидантными свойствами, которые до недавнего времени связывали с их способностью восстанавливать кисло-