

## ФАРМАЛЬНЫ СІНТЭЗ РАЦЭМІЧНАЙ ФОРМЫ ФЕРАМОНА КАЛАРАДСКАГА ЖУКА

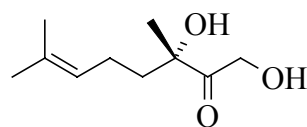
А. Л. Гурскі, Дз. А. Асташка

Атрыманне ферамонаў з'яўляецца важнай галіною прыкладнага арганічнага сінтэзу. Выкарыстанне ферамонных пастак дазваляе змагацца са шкоднымі насякомымі без чынення шкоды навакольнаму асяроддзю і без выкарыстання вялікіх колькасцяў інсектыцыдаў.

Ня так даўно на катэдрах арганічнай хіміі БДУ быў вынайзены спосаб атрымання  $\alpha,\beta$ -эпоксикетонаў праз затляняльнае раскрыццё цыклапрапанолаў пад уздзеяннем тлэну паветра ў прысутнасці 1 – 1,5 % аб'ёмату марганца(II) з наступным перагрупаваннем атрыманых пераксідаў [1]. Тым жа часам не была даследавана магчымасць затлянення ў апісаных умовах цыклапрапанолаў, што змяшчаюць падвойны звязак у вуглявадародным ланцугу. Гэткае даследаванне было вырашана правесці адначасова з фармальным сінтэзам ферамону каларадскага жука *Leptinotarsa decemlineata*, якім з'яўляецца злучэнне з падвойным звязкам (S)-3,7-дыметыл-2-окса-6-актэн-1,3-дыол (**1**) (схема 1) [2,3].

Сінтэз аптычнаактыўнага злучэння **1** быў прапанаваны сыходзячы з цяжкадасяжнага (S)-ліналулу [3], сінтэз рацэмічнай формы ферамону быў праведзены сыходзячы з гераніолу [3]. Намі прапанаваны альтэрнатыўны падыход да сінтэзу рацэмічнай формы ферамону каларадскага жука сыходзячы з лёгкадасяжнага праз стадыі алкілявання/дэкарбаксылявання дыэтылмаланату складанага этару **2** (схема 2).

Цыклапрапанаванне складанага этару **2** праводзілі трыма эквівалентамі этылмагнэзбраміду ў прысутнасці 10 % ізапрапаксіду тытану(IV) (схема 2) [4,5]. Выхад склаў 97 % і атрыманы цыклапрапанол **3** быў выкарыстаны ў наступнай стадыі без дадатковай ачысткі. Цыклапрапанол **3**, што змяшчае падвойны звязак, затлянялі дзеяннем паветра ў прысутнасці 1,5 % аб'ёмату марганца(II), пасля чаго праводзілі перагрупаванне пераксідаў дзеяннем гідраксіду калю. У выпадку спынення прагону паветра адразу пасля знікнення з рэакцыйнай сумесі зыходнага цыклапрапанолу **3**, чаканы эпоксикетон **4** быў выдзелены з выходам 55 %. Падвойная сувязь засталася некранутай – у ПМР спектры рэакцыйнай сумесі не было знойдзена сігналаў прадуктаў затлянення менавіта яе, алільных пазіцыяў або прадуктаў цыклізацыі. Далучэнне да эпоксикетону **4** ме-



**1**

Схема 1

тылліту пры  $-90^{\circ}\text{C}$  давала эпоксіспірт **5** з выхадам 75 % (суадносіна ды-ястэрыямераў 1:1), тым часам як рэакцыя з метылмагнэзэдыдам давала складаную сумесь прадуктаў. Сыходзячы з аптычнаактыўнага злучэння **5** у літаратуры апісаны сінтэз ферамону каларадскага жука *Leptinotarsa decemlineata* [3].

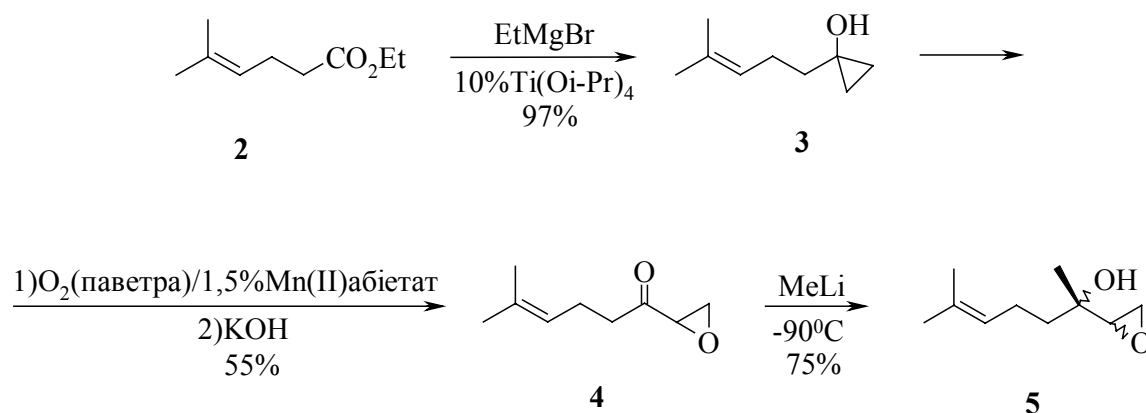


Схема 2

Такім чынам, мы правялі фармальны сінтэз рацэмічнай формы ферамону каларадскага жука сыходзячы з лёгкадасяжных рэчываў, скарыстаўшы адносна простыя методы. Тым жа часам упершыню як субстрат для затляняльнага раскрыцця цыклапрапанолаў пад уздзеяннем паветра ў прысутнасці абіетату марганца(II) паспяхова быў скарыстаны алкенілзамешчаны цыклапрапанол.

### Літаратура

1. Kulinkovich O. G., Astashko D. A., Tyvorskii V. I., Ilyina N. A. Synthesis of  $\alpha,\beta$ -Epoxy Ketones from Alkyl- and Arylsubstituted Cyclopropanols // *Synthesis*. 2001. №10 P.1453 – 1455.
2. Dickens J. C., Oliver J. E., Hollister B., Davis J. C., Klun J. A. Breaking a paradigm: male-produced aggregation pheromone for the Colorado potato beetle // *J. Exp. Biol.* 2002. V.205. № 17. P.1925–1933.
3. Oliver J. E., Dickens J. C., Glass T. E. (S)-3,7-Dimethyl-2-oxo-6-Octene-1,3-diol: an aggregation pheromone of the Colorado potato beetle, *Leptinotarsa decemlineata* (Say) // *Tetrahedron Lett.* 2002. V. 43. №14. P.2641 – 2643.
4. Кулинкович О. Г., Свиридов С. В., Василевский Д. А., Притыцкая Т. С. Реакции этилмагнийбромида с эфирами карбоновых кислот в присутствии тетраизопророксититана // *ЖОрХ*. 1989. Т. 25. Вып. 10. С. 2244 – 2245.
5. Kulinkovich O. G., Sviridov S. V., Vasilevskii D. A. Titanium(IV) Isopropoxide-Catalyzed Formation of 1-Substituted Cyclopropanols in the Reaction of Ethylmagnesium Bromide with Methyl Alkanecarboxylates // *Synthesis*. 1991. №3. P.234 – 236.