

2. *Rice-Evans C. A. et al.* The relative antioxidant activities of plant-derived polyphenolic flavonoids // *Free Radical Research*. 1995. vol. 22. P. 375–383.
3. *Shadyro O. I. et al.* Quinones as Free-radical Fragmentation Inhibitors in Biologically Important Molecules // *Free Radical Research*. 2002. v. 36. P. 859–867.
4. *Shadyro O. I. et al.* Radiation-induced peroxidation and fragmentation of lipids in a model membrane // *International Journal of Radiation Biology*. 2002. v. 78. P. 211–217.
5. *von Sonntag C., Henryk Zegota.* OH-Radical Induced Scission of the Glycosidic Bond in Disaccharides // *Z. Naturforsch.* 1977. v. 32. P. 1063.
6. *Hryntsevich I. B., Shadyro O. I.* Reactions of α -hydroxyethyl radicals with flavonoids of various structures. // *Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters*. 2005. (accepted).

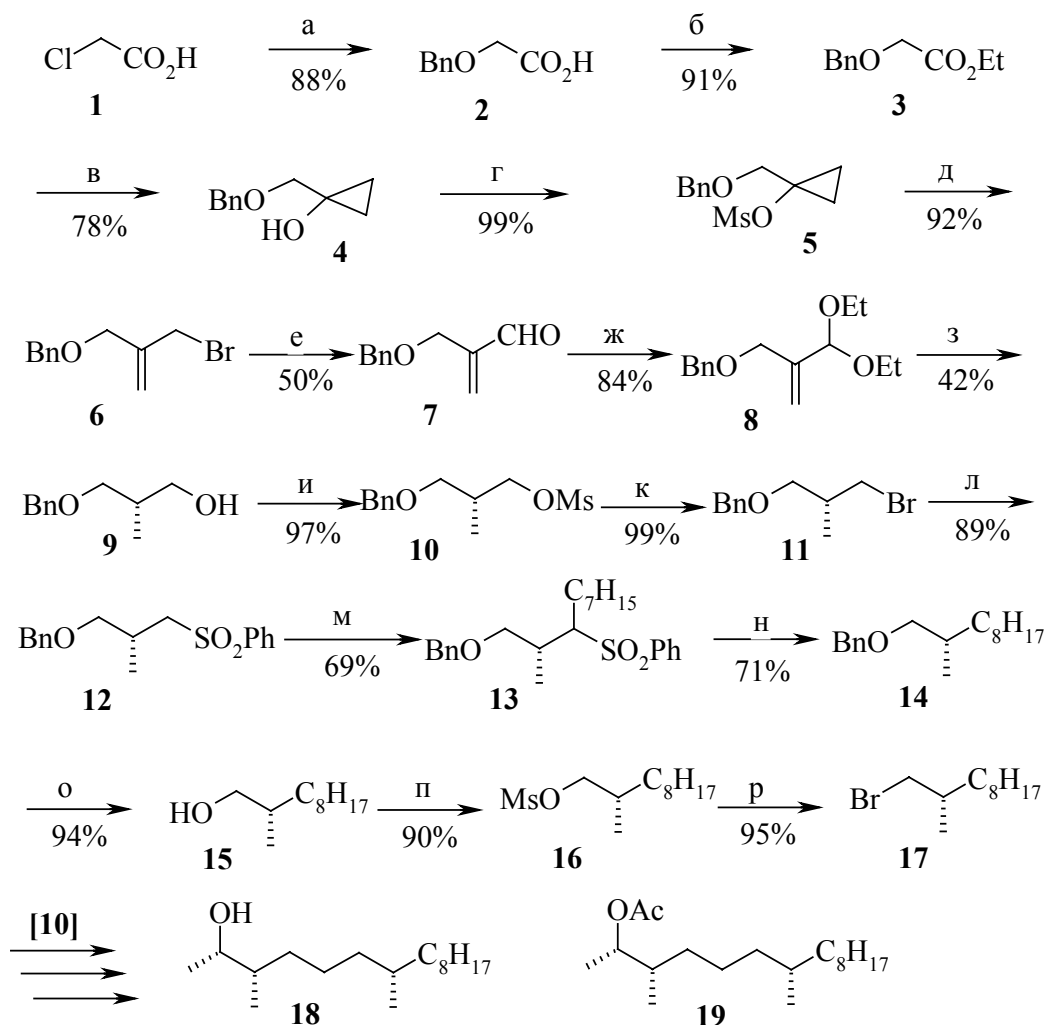
**УДОБНЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ
(S)-3-БЕНЗИЛОКСИ-2-МЕТИЛ-ПРОПАНОЛА-1.
ФОРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ АЦЕТАТА ЭРИТРО-(2S,3S,7S)-3,7-
ДИМЕТИЛПЕНТАДЕКАН-2-ОЛА – ПОЛОВОГО ФЕРОМОНА
РЫЖЕГО СОСНОВОГО ПИЛИЛЬЩИКА *NEODIPRION SERTIFER***

К. Н. Прохоревич, Ю. Г. Кожемякин, О. Г. Куликович

В настоящее время одним из основных направлений органического синтеза является получение хиральных биологически активных соединений. Доступность и энантиомерная чистота таких веществ напрямую зависит от доступности хиральных строительных блоков в необходимых количествах и с высоким энантиомерным избытком.

С целью получения ключевого хирального бифункционального синтона **9** нами была предложена схема, включающая синтез этилового эфира бензилоксиуксусной кислоты (**3**) [1], его последующее циклопропанирование [2], раскрытие мезилата циклопропанола **5** в аллилбромид **6** [3]. Дальнейшее окисление бромида **6** по Корнблему в мягких условиях [4] привело к альдегиду **7** с выходом 28 % на 6 стадий, начиная с хлоруксусной кислоты (**1**). Ранее альдегид **7** был получен в 7 стадий с выходом 19 % значительно более трудоемким путем [5,6]. Затем, воспользовавшись результатами работы [6], мы получили диэтилацеталь **8** и энантиоселективно восстановили его до хирального спирта **9** при помощи пекарских дрожжей *Saccharomyces cerevisiae*. В отличие от упомянутой методики [6] для восстановления ацетала **8** нами был получен более низкий выход (42 % вместо 60 %) с $ee=97$ % вместо $ee>98$ %. В этой связи следует отметить некоторые примечания к способу дрожжевого восстановления, не указанные в работе [6], такие как постоянный pH=5.3, поддержание температуры 30–36 °С, более высокий темп прибавления субстрата и регулярное добавление сахара. Без учета этих важных особенностей при воспроизведении методики выход падал до 25 % с $ee=87$ %. Известную

роль в синтезах с использованием пекарских дрожжей играет также фактор различия рас этих микроорганизмов у разных производителей, что приводит к плохой воспроизводимости результатов экспериментов разных групп ученых.



а: BnONa ; б: EtOH , H^+ ; в: EtMgBr , $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$; г: MsCl , Et_3N ; д: MgBr_2 ; е: DMSO , NaHCO_3 ; ж: $\text{HC}(\text{OEt})_3$, H^+ ; з: пекарские дрожжи; и: MsCl , Et_3N ; к: Bu_4NBr ; л: $\text{Bu}_4\text{NPhSO}_2$; м: 1: BuLi ; 2: $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{I}$; н: Na/Hg , EtOH ; о: H_2 , Pd/C ; п: MsCl , Et_3N ; р: Bu_4NBr .

Таким образом, нами был осуществлен препаративный синтез в граммовых количествах (*S*)-3-бензилокси-2-метил-пропанола-1 (9). Спирт 9 был переведен в мезитат 10, а затем в бромид 11 [7] для получения сульфона 12 [8]. Алкилирование сульфона 12 с последующим удалением сульфоновой группы привело к эфиру 14 [9]. После удаления бензильной защиты со спирта 15, его мезилирования и превращения в бромид 17 [7] выход на 16 стадиях синтеза составил 3.4 %. Полученный бромид 17 был использован в синтезе эритро-(2*S*,3*S*,7*S*)-3,7-диметилпентадекан-2-ола (18) [10], ацетат которого 19 является половым

(18) [10], ацетат которого 19 является половым феромоном рыжего соснового пилильщика *Neodiprion sertifer* – опасного вредителя хвойных лесов.

Литература

1. Rule H. G., Tod H. Optical activity and the polarity of substituent groups. Part XX. Some aliphatic and aromatic ethers of 1-menthol. // J. Chem. Soc. 1931. №8. 1929–1936.
2. Шевчук Т. А., Кулинкович О. Г. Удобный метод синтеза 2-замещенных циклобутанов из эфиров 2-алкоксиалкановых кислот. // ЖОрХ. 2000. Т. 36. Вып. 4. 515–520.
3. Kozyrkov Yu. Yu., Kulinkovich O. G. A simple and efficient conversion of tertiary cyclopropanols to 2-substituted allyl halides. // Synlett. 2002. №3. 443–446.
4. Babler J. H., Coghlan M. J., Feng M., Fries P. Facile synthesis of 4-acetoxy-2-methyl-2-butenal, a vitamin A precursor, from isoprene chlorohydrin. // J. Org. Chem. 1979. 44. №10. 1716–1717.
5. Ferraboschi P., Reza-Elahi S., Verza E., Rivolta F. M., Santaniello E. Baker's yeast mediated biohydrogenation of 2-substituted allyl alcohols: synthesis of enantiomerically pure (2S)-3-benzyloxy-2-methyl-1-propanol. // Synlett. 1996. №12. 1176–1178.
6. Ferraboschi P., Reza-Elahi S., Verza E., Santaniello E. Baker's yeast mediated biohydrogenation of unsaturated compounds containing a methylene group: enantioselective preparation of 2-methyl alkanols from 2-substituted acrolein acetals. // Tetrahedron: Asymmetry. 1999. 10. №14. 2639–2642.
7. Binkley R. W., Ambrose M. G., Hehemann D. G. Synthesis of deoxyhalogeno sugars. Displacement of the (trifluoromethanesulfonyl)oxy (triflyl) group by halide ion. // J. Org. Chem. 1980. 45. №22. 4387–4391.
8. Vennstra G. E., Zwaneburg B. An improved synthesis of sulfones using tetrabutylammonium sulfinates. // Synthesis. 1975. №8. 519–520.
9. Mori K., Harada H., Zagatti P., Cork A., Hall D. R. Synthesis and biological activity of four stereoisomers of 6,10,14-trimethyl-2-pentadecanol, the female-produced sex pheromone of rice moth (*Corcyra cephalonica*). // Liebigs Ann. Chem. 1991. №3. 259–267.
10. Bystrom S., Hogberg H.-E., Norin T. Chiral synthesis of (2S,3S,7S)-3,7-dimethylpentadecan-2-yl acetate and propionate, potential sex pheromone components of the pine saw-fly *Neodiprion sertifer* (Geoff.). // Tetrahedron. 1981. 37. №12. 2249–2254.

СИНТЕЗ (4E,9Z)-ТЕТРАДЕКА-4,9-ДИЕНАЛЯ – ПОЛОВОГО ФЕРОМОНА БАБОЧЕК РОДА *SATURNIA*

И. С. Стреха, Е. А. Матюшенков

Несколько лет назад на кафедре органической химии Белгосуниверситета было найдено, что взаимодействие аллиловых спиртов и их простых эфиров с титанациклопропановыми реагентами 1, генерируемыми из