

(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 циклобутанонов 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.

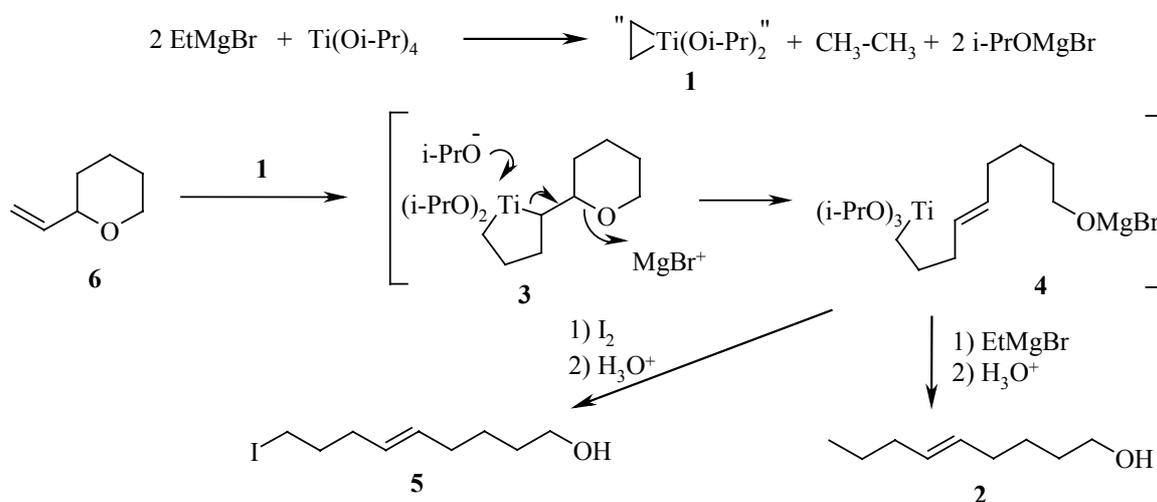
СИНТЕЗ (4E,9Z)-ТЕТРАДЕКА-4,9-ДИЕНАЛЯ – ПОЛОВОГО ФЕРОМОНА БАБОЧЕК РОДА *SATURNIA*

И. С. Стреха, Е. А. Матюшенков

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

этилмагнийбромид и изопропоксид титана(IV) (Схема 1), ведет к образованию соответствующих олефинов – продуктов формального S_N2' замещения гидрокси- (алкокси-) группы на этильный радикал [1]. Вовлечение в эту реакцию 2-алкенилзамещенных тетрагидрофуранов и тетрагидропиранов открыло рациональный путь к полезным для органического синтеза *транс*-ненасыщенным спиртам, например, ноненолу **2** (Схема 1) [2].

Предполагаемый механизм реакции включает промежуточное образование титанапятичленных и алкенилтитановых производных **3** и **4** [1; 2]. Недавно было обнаружено, что последние относительно устойчивы и могут быть вовлечены в реакцию с иодом с образованием соответствующих иодпроизводных. Так, из 2-винилтетрагидропирана был получен ненасыщенный иодоспирт **5** в одну препаративную стадию.



Найденная реакция β-иодэтилирования открывает удобный путь к синтезу функционально замещенных ненасыщенных соединений. В настоящей работе была продемонстрирована возможность эффективного использования этого превращения в направленном органическом синтезе на примере получения (4E,9Z)-тетрадека-4,9-диенала – полового феромона бабочек рода *Saturnia*, который был выделен и охарактеризован в 2001 году [3]. В литературе опубликована лишь одна схема синтеза этого природного соединения [3].

Исходный 2-винилтетрагидропиран **6** получали по известной схеме [4] из 3,4-дигидро-2H-пирана **7** присоединением хлороводорода по двойной связи и последующим замещением атома хлора в образующемся 2-хлортетрагидропиране на винильную группу с помощью винилмагнийбромид (Схема 2). Затем 2-винилтетрагидропиран **6** вовлекали в ме-

дилируемую изопропоксидом титана(IV) реакцию β -иодэтилирования. Добавление двух эквивалентов этилмагнийбромида к эфирному раствору 2-винилтетрагидропирана **6** и изопропоксида титана(IV) при $-80\text{ }^\circ\text{C}$, последующее отогревание реакционной массы до $0\text{ }^\circ\text{C}$ и обработка иодом привели после кислотного гидролиза к образованию ненасыщенного спирта **5**, содержащего около 10% примесного ненасыщенного спирта **2**. Смесь спиртовых продуктов реакции была выделена колоночной хроматографией на силикагеле с выходом 45%. Соотношение стереоизомеров ненасыщенного спирта **5** составляло 5:1 в пользу *транс*-изомера, что оценивали по интенсивности сигналов атомов углерода двойной связи в спектре ЯМР ^{13}C .

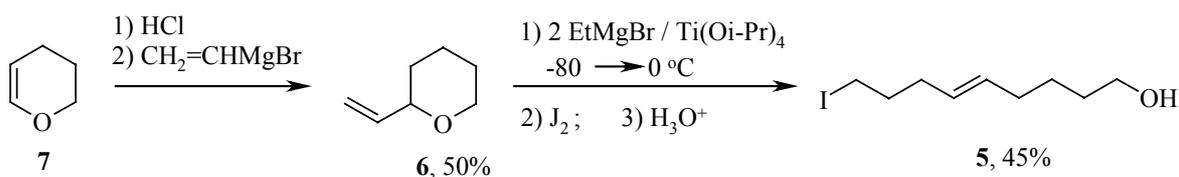


Схема 2

Дальнейшее окисление иодоспирта **5** пиридинийхлорхроматом в дихлорметане приводило к ненасыщенному альдегиду **8** с выходом 84% (Схема 3). Для формирования углеродного скелета целевого феромона альдегид **8** вводили в реакцию Виттига с илидом, генерированным из амилтрифенилфосфонийбромида и *n*-бутиллития. Диеновый иодид **9** был выделен колоночной хроматографией с выходом 49%. Стереоселективность образования двойной связи при этом составила 4:1 в пользу *цис*-изомера (по данным спектра ЯМР ^{13}C).

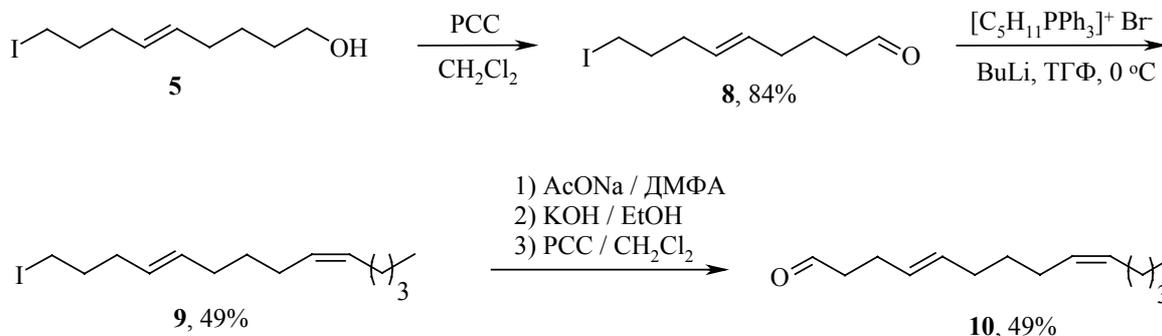


Схема 3

Диеновый иодид **9** превращали в феромон **10** через стадии замещения атома иода на ацетатную группу ацетатом натрия в диметилформамиде, щелочного гидролиза сложноэфирной группы в полученном ацетате и последующего окисления гидрокси-группы в образующемся ненасыщенном спирте пиридинийхлорхроматом в дихлорметане. Следует отметить, что получаемый промежуточно (4*E*,9*Z*)-тетрадека-4,9-диенилацетат яв-

ляется компонентом полового феромона еще одной бабочки — *Antheraea pernyi* — которую в Китае используют в качестве шелкопряда [5]. Структура конечного продукта **10** и промежуточных веществ согласуется с данными спектров ПМР, ЯМР ¹³C и ИК.

Таким образом, с использованием на ключевой стадии реакции аллильного β-иодэтилирования 2-винилтетрагидропирана **6** нами был разработан простой метод получения (4E,9Z)-тетрадека-4,9-диеналя **10**, полового феромона бабочек рода *Saturnia*.

Литература

1. Kulinkovich O. G., Epstein O. L., Isakov V.E., Khmel'nitskaya E. A. Regioselective Carbon-Carbon Bond Formation in Titanium Mediated Reaction of Ethylmagnesium Bromide with Allylic Alcohols and Allylic Ethers // Synlett. 2001. №1. P. 49–52.
2. Матюшенко Е. А., Чуриков Д. Г., Соколов Н. А., Кулинкович О. Г. Катализируемое изопропоксидом титана(IV) этилирование 2-алкенилтетрагидрофуранов и 2-алкенилтетрагидропиранов. Приложение к синтезу феромонов сливовой плодовой жорки и чайной листовертки // ЖОрХ. 2003. Т. 39. Вып. 4. С. 514–521.
3. McElfresh J. S., Millar J. G., Rubino D. (E4,Z9)-Tetradecadienal, a sex pheromone for three North American moth species in the genus *Saturnia* // J. Chem. Ecol. 2001. V. 27. № 4. P. 791 – 806.
4. Ficini J. N° 21. – Recherches sur les magnésiens vinyliques. VIII. – Préparation des alcools δ et γ éthyléniques // Bull. Soc. Chim. Fr. 1956. Fasc. 1. P. 119–124.
5. Bestmann H. J., Attygalle A. B., Brosche T. e.a. Identification of three sex pheromone components of the female Saturniid moth *Antheraea pernyi* (Lepidoptera: Saturniidae) // Z. Naturforsch. 1987. V.42. P. 631 – 636.