



УДК 547.395.057:595.78-114.7

СТЕРЕОСЕЛЕКТИВНЫЙ СИНТЕЗ 9Z,12E-ТЕТРАДЕКАДИЕНИЛАЦЕТАТА — ПОЛОВОГО ФЕРОМОНА МЕЛЬНИЧНОЙ ОГНЕВКИ *PLODIA INTERPUNCTELLA*

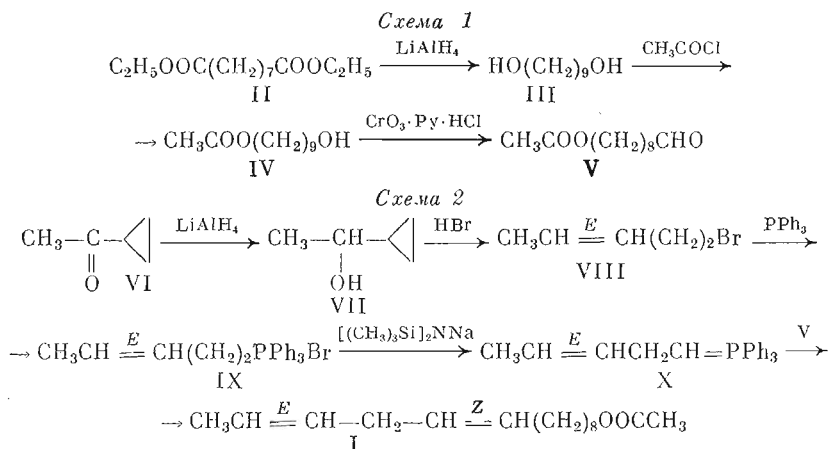
Матвеева Е. Д., Кури А. Л., Блохин А. В., Сергеев Н. М.,
Болжунов И. А., Ситицына Е. Е., Бурдель Ю. Г.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова,
химический и биологический факультеты

Осуществлен стереонаправленный синтез 9Z,12E-тетрадекадиенилацетата — полового феромона *Plodia interpunctella*, обладающего привлекающим действием, сравнимым с природным феромоном. Для доказательства геометрии двойных связей использована спектроскопия ^{13}C -ЯМР, а также метод моделирования спектров ^1H -ЯМР.

При синтезе сопряженных и метиленразделенных диеновых спиртов, ацетатов и альдегидов используется ряд общих подходов. Однако наличие метиленразделенной системы двойных связей предъявляет особые требования как к выбору метода синтеза, так и к методам доказательства геометрии этой системы.

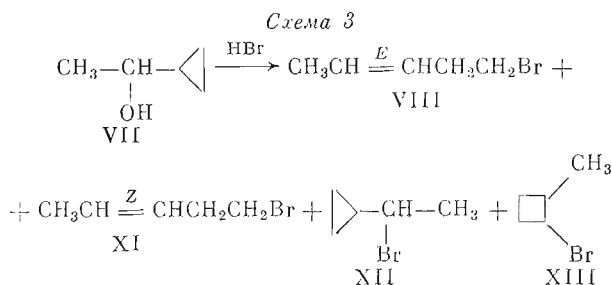
Стереонаправленный синтез 9Z,12E-тетрадекадиенилацетата (I) — главного компонента полового феромона мельничной огневки *Plodia interpunctella* [1, 2] — основан на получении двух синтонов: ацетоксиноналя (V) и фосфониевой соли E-5-бромпентена-2 (IX) (схемы 1, 2).



Синтез осуществлен из коммерчески доступных азелаановой кислоты и метилциклопропилкетона (VI). Этерификация азелаановой кислоты в хлороформе с азеотропной отгонкой воды приводит к диэтиловому эфиру азелаановой кислоты (II) с выходом 80%. Восстановлением алюмогидридом лития в эфире получен нонандиол (III) с выходом 90%. Строение диола (III) подтверждено ИК-спектром, в котором имеется широкая полоса поглощения при 3420 см^{-1} , характерная для OH-группы. Превращение диола (III) в моноацетилированный спирт (IV) осложняется образованием диацетата нонандиола. Мы нашли, что оптимальный выход моноацетата (IV) достигается проведением реакции при 0°C , недостатке хлористого ацетила и сильном разбавлении реагентов в эфире. Для связывания образующегося в реакции хлористого водорода в реакционную смесь прибавляли триэтиламин. Несмотря на недостаток ацетилхлорида, в ре-

зультате реакции образовывалась смесь трех продуктов: исходного диола (III), диацетата нонандиола и 9-ацетоксинонанола (IV). Последний был выделен хроматографированием на колонке с носителем Silpearl при элюировании системой этилацетат — гексан. Контроль при хроматографировании осуществляли методом ТСХ на силуфоле в системе этилацетат — гексан, 1 : 3. При этом диацетилнонандиол имеет R_f 0,53, 9-ацетоксинонанола (IV) 0,27 и исходный диол (III) 0,06. Выход диацетоксинонандиола и 9-ацетоксинонанола составил 20 и 62% соответственно. В ИК-спектре 9-ацетоксинонанола имеются полосы поглощения при 3420 и 1745 см^{-1} , характерные для OH- и сложноэфирной карбонильной групп соответственно. Окисление спирта (IV) хлорхроматом пиридиния в хлористом метиле при 20° С приводит к 9-ацетоксинонанолю (V) с выходом 71%. Строение альдегида (V) подтверждено ^1H -ЯМР- и ИК-спектрами. В ИК-спектре имеется полоса поглощения при 3010 см^{-1} , характерная для связи C—H альдегидной группы, и полосы при 1745 и 1710 см^{-1} , соответствующие сложноэфирной и карбонильной группам. В ^1H -ЯМР-спектре сигнал при 1,9 м. д. соответствует метилу сложноэфирной группы, сигнал альдегидного протона проявляется синглетом при 9,1 м. д. 1-Циклопропилэтанол (VII) получен при восстановлении кетона (VI) литийалюминийгидридом с последующим разложением реакционной смеси 20% раствором гидроксида натрия, поскольку циклопропановое кольцо в кислых средах склонно к раскрытию. Спирт (VII), чистота которого контролировалась ГЖХ, получен с выходом 75%.

Ранее было показано, что спирт (VII), реагируя с бромистоводородной кислотой, превращается с раскрытием цикла в гомоаллильный бромид *E*-5-бромпентен-2 (VIII) [3]. При обработке спирта (VII) 47% бромистоводородной кислотой мы получили смесь четырех продуктов: бромида (VIII), *Z*-5-бромпентена-2 (XI), 1-бром-1-циклопропилэтана (XII) и 1-бром-2-метилциклобутана (XIII), которые были выделены в индивидуальном виде с помощью препаративной ГЖХ (схема 3).



Строение этих соединений подтверждено данными ^1H -, ^{13}C -ЯМР-, ИК- и масс-спектроскопии. В спектре ^1H -ЯМР соединения (XIII) имеется дублет с константой спин-спинового взаимодействия J 7,5 Гц при 1,09 м. д., относящийся к метильной группе, две группы характерных мультиплетов при 1,26—1,90 и 1,94—3,00 м. д., относящихся к протонам циклобутанового кольца; четыре линии при 3,73—4,26 м. д. с J 8 Гц соответствуют сигналам протона при С1 циклобутанового кольца. В спектре ^{13}C -ЯМР без развязки от протонов наблюдается квартет метильной группы при 18,61 м. д., триплеты при 26,83 и 31,92 м. д., дублеты при 48,97 и 44,61 м. д. двух вторичных и двух третичных атомов углерода. Отсутствие эквивалентных ядер свидетельствует об отсутствии симметрии в молекуле. Данная ситуация может реализовываться только в 1,2-дизамещенном циклобутане. Строение бромида (XIII) подтверждается и масс-спектром, в котором молекулярный ион имеет массу 148 и 150.

В спектре ^1H -ЯМР соединения (XII) имеется дублет при 1,83 м. д. (J 7 Гц), соответствующий протонам метильной группы, протоны циклопропанового кольца проявляются в виде мультиплетов при 0,16—0,46; 0,46—1,00; 1,00—1,60 м. д., метильный протон дает мультиплет в области 3,20—3,83 м. д. В ИК-спектре бромида (VIII) имеется полоса поглощения

Содержание продуктов реакции спирта (VII) с бромистоводородной кислотой через 10 мин после начала реакции при различных температурах

Температура реакции, °C	Содержание продуктов реакции, %			
	VIII	XI	XII	XIII
20 *	70	7	13	9
20 **	60	5	27,5	7,5
-60 ***	14	2	81	2,5

* Прибавление спирта к кислоте.

** Прибавление кислоты к спирту.

*** Встряхивание кислоты со спиртом.

при 972 см^{-1} , характерная для C—H при *E*-замещенной двойной связи. В ^1H -ЯМР-спектре бромида (VIII) метильная группа дает дублет при 1,66 м. д. ($J\ 4\ \text{Гц}$), метиленовая группа при кратной связи проявляется в виде мультиплета при 2,26–2,83 м. д., протоны метиленовой группы при броме — в виде триплета при 3,47 м. д. ($J\ 7\ \text{Гц}$), водороды при двойной связи — в виде мультиплета при 5,30–5,70 м. д.

Для оптимизации выхода бромида (VIII) мы изучили реакцию раскрытия циклопропанового кольца спирта (VII) при действии бромистоводородной кислоты. Реакционную смесь анализировали методом ГЖХ через 10 мин после начала реакции, варьируя температуру реакции и порядок прибавления реагентов (результаты представлены в табл. 1). При низкой температуре (-60°C) содержание бромида (XII) составляет 81%, повышение температуры до комнатной приводит к увеличению содержания бромида (VIII) до 60–70%. Очевидно, при действии бромистоводородной кислоты на спирт (VII) первоначально образуется бромид (XII), который при повышении температуры превращается в смесь неопредельных бромидов (VIII) и (XI) в результате раскрытия пропанового цикла. Бромид (XII) медленно, в течение 1 мес, при 20°C полностью превращается в бромиды (VIII) и (XI). Смесь четырех бромидов при нагревании до 80°C в течение 1 ч и в присутствии силикагеля превращается в смесь бромидов (VIII), (XI) и (XII). Продолжительное перемешивание спирта (VII) с бромистоводородной кислотой также приводит к исчезновению бромида (XII), однако при этом увеличивается содержание *Z*-изомера (XI). С наиболее высоким выходом (81%) бромид (VIII) получали медленным прибавлением 47% бромистоводородной кислоты к спирту (VII) при 20°C . Образующуюся смесь соединений перегоняли при пониженном давлении, выделяя *E*-5-бромпентен-2 (VIII), содержащий 7% примеси *Z*-изомера (XI).

Полученный бромид (VIII) обрабатывали трифенилфосфином в диметилформамиде (DMF) при 120°C . Непрореагировавший трифенилфосфин и DMF удаляли экстракцией кипящим бензолом. Остаток — фосфониевая соль (IX) медленно закристаллизовывается, ее перекристаллизовывали из смеси хлористого метилена и эфира (1 : 1), выход 52%. В спектре ^{31}P -ЯМР соли (IX) имеется сигнал при 22 м. д., что подтверждает наличие в молекуле кватернизованного атома фосфора. Наличие в ИК-спектре полосы при 980 см^{-1} и отсутствие полос поглощения при 3028 и 715 см^{-1} подтверждает *E*-конфигурацию двойной связи соли (IX). В спектре ^{13}C -ЯМР имеется полоса при 17,83 м. д., соответствующая сигналу метильного атома углерода при двойной связи, и отсутствует сигнал в области 11 м. д., что также подтверждает *E*-конфигурацию двойной связи.

Ключевой стадией синтеза феромона (I) была реакция Виттига [4]. В настоящее время разработаны условия стереоселективного проведения этой реакции. Решающим условием для получения алкенов *Z*- или *E*-конфигурации является выбор основания и природы прогенона [5–7]. Образованию *Z*-изомера способствует применение пространственно затруд-

Данные химических сдвигов (δ , м. д.) атомов ядер ^{13}C
 $9Z, 12E$ -тетрадекадиен-1-ил-ацетата (I) и близких ему структур [10]

Соединение	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7
Нонанол-1	62,3	33,2	26,5	30,1	30,2	29,9	32,5
Тетрадецил-1-ацетат	64,5	28,8	26,1	29,4			29,8
4Z, 7E-Нонадиен-1-ол	62,2	32,5	23,5	129,3	128,3	30,4	129,3
9Z, 11E-Тетрадекадиен-1-ил-ацетат	64,5	28,6	25,9	29,4	29,7	29,2	30,1
9E-Тетрадецен-1-ил-ацетат	64,5	28,6	25,9	29,2	29,4	29,6	29,0
9Z-Тетрадецен-1-ил-ацетат	64,6	28,7	26,0	29,8	29,3	29,4	
9Z, 12E-Тетрадекадиен-1-ил-ацетат (I) *	64,6	28,7	25,9	29,6	29,2	29,4	29,2

Соединение	C8	C9	C10	C11	C12	C13	C14
Нонанол-1	23,2	14,3					
Тетрадецил-1-ацетат				29,5	32,0	22,8	14,1
4Z, 7E-Нонадиен-1-ол	125,0	17,8					
9Z, 11E-Тетрадекадиен-1-ил-ацетат	27,6	129,8	128,5	124,5	135,9	25,9	13,7
9E-Тетрадецен-1-ил-ацетат	32,0	130,1	130,1	32,3	31,8	22,9	13,9
9Z-Тетрадецен-1-ил-ацетат	27,2	129,8	129,7	27,0	32,0	22,4	14,0
9Z, 12E-Тетрадекадиен-1-ил-ацетат (I) *	27,1	130,4	127,8	30,5	129,7	125,1	18,1

* Приведены экспериментальные данные, растворитель — CDCl_3 .

Таблица 3

Химические сдвиги δ_{H} и константы спин-спинового взаимодействия
 J_{HH} (KCCB) в системе $ABDE X_2 Y_2 Z_3$ (рис. 1).

Химические сдвиги, м. д.	KCCB, Гц
δ_{H_A} 5,444	$J_{AB} \approx 15$ Гц
δ_{H_B} 5,404	$J_{DE} \approx 10$ Гц
δ_{H_D} 5,398	Остальные вицинальные KCCB ~ 6 Гц
δ_{H_E} 5,364	
δ_X 2,717	Дальние KCCB ~ 0
δ_Y 2,011	
δ_Z 1,653	

ненных оснований с противоионом натрия или калия в условиях, когда образующиеся галогениды натрия или калия удаляются из сферы реакции [8]. Наилучшие результаты достигаются при использовании в качестве основания бис(триметилсилил)амида натрия в условиях так называемого бессолевого варианта реакции Виттига при температурах ниже -60°C [9].

K соли (IX) прибавляли раствор бис(триметилсилил)амида натрия в эфире при 20°C , отфильтровывали образовавшийся бромистый натрий и к полученному илиду (X) медленно прибавляли при -70°C раствор альдегида (V) в ТНФ. Реакционную смесь для удаления трифенилфосфина обрабатывали метанольным раствором нитрата серебра, после чего хроматографировали на колонке с силикагелем, элюируя смесью пентана и этилацетата. Феромон (I) получен с выходом 65%.

Для подтверждения конфигурации метиленразделенных двойных связей соединения (I) был использован метод ^{13}C -ЯМР. Согласно литературным данным, в соединении с сопряженными двойными связями $\text{C}_4\text{—C}_5=$

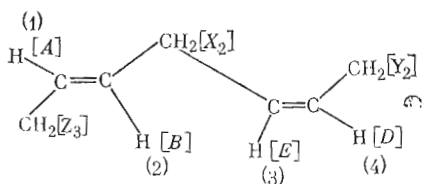


Рис. 1

Рис. 1. Спиновая система винильных протонов феромона (I)

Рис. 2. Спектр ^1H -ЯМР феромона (I) (360 МГц); а - область винильных протонов

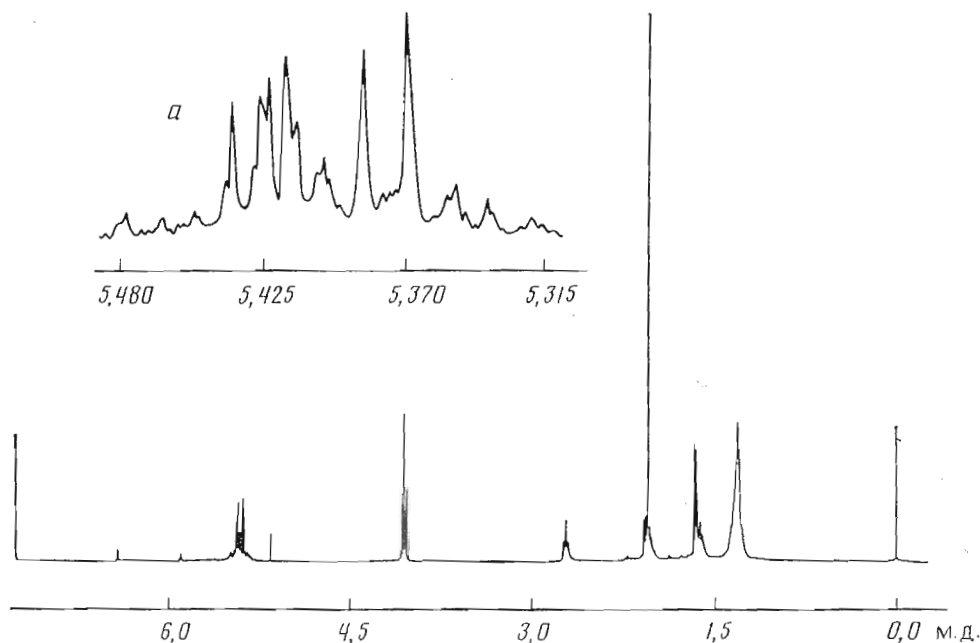


Рис. 2

$=\text{C}_6-\text{C}_7=\text{C}_8-\text{C}_9$ по сдвигу сигнала аллильного углерода C_4 или C_9 в спектрах ^{13}C -ЯМР по сравнению со сдвигом этих углеродов в соответствующем насыщенном соединении можно судить о конфигурации двойной связи. Сдвиг на $2,4 \pm 0,5$ м.д. в более сильное поле указывает на *Z*-конфигурацию, а сдвиги на $2,8 \pm 0,5$ м.д. в более слабое поле — на *E*-конфигурацию [10]. Химические сдвиги аллильных углеродов в спектре ^{13}C -ЯМР ацетата (I) мы сравнивали с химическими сдвигами аллильных углеродов близких по строению структур. Химический сдвиг углерода метильной группы при двойной связи 18,07 м.д. близок по значению к химическому сдвигу аналогичного атома углерода фосфониевой соли (IX) (17,83 м.д.), что свидетельствует о сохранении *E*-конфигурации связи у C_{12} . Значения химических сдвигов углерода 9*Z*,12*E*-тетрадекаденилацетата (I) и литературные данные химических сдвигов близких по строению соединений приведены в табл. 2.

При сопоставлении спектров нонанола-1 и ацетата тетрадеканола-1 видно, что влияние функциональных групп на химические сдвиги углерода ^{13}C не распространяется дальше атома C_3 . Следовательно, правомерно сравнение химических сдвигов ^{13}C аллильных атомов C_{11} и C_{14} феромона (I) и C_6 и C_9 модельного соединения 4*Z*,7*E*-нонаден-1-ола. В обоих случаях наблюдается практически полное соответствие значений химических сдвигов C_{11} и C_6 , а также C_{14} и C_9 . Корректно сравнивать химический сдвиг аллильного углерода C_8 соединения (I) с химическим сдвигом C_8 в 9*Z*-тетрадецен-1-ил-ацетате. Из табл. 2 видно, что значение сдвига C_8 в соединении (I) значительно ближе к значению химического сдвига C_8 в соединении с 9*Z*-, а не с 9*E*-конфигурацией двойной связи. С другой стороны, при сравнении химических сдвигов ядер C_8 и C_{14} соединения (I) и 1-тетрадецилацетата соблюдается общее правило об изменении зна-

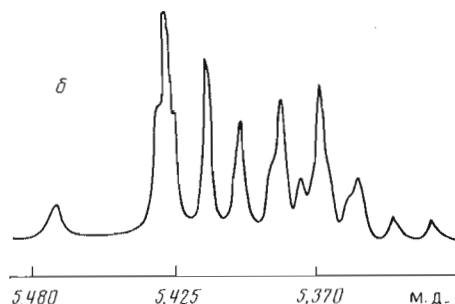
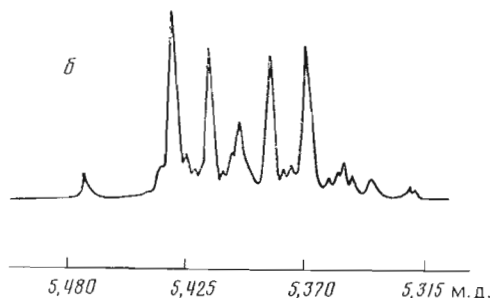
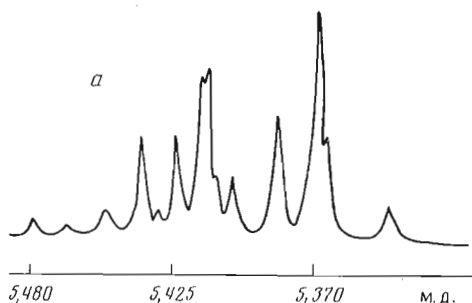
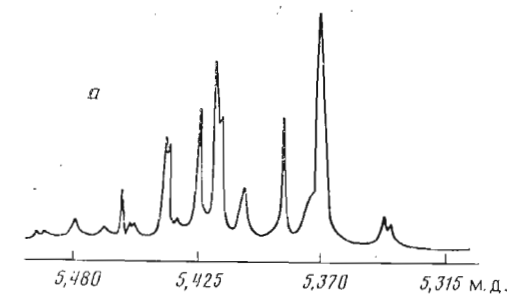


Рис. 3

Рис. 4

Рис. 3. Область винильных протонов спектра ^1H -ЯМР феромона (I) с развязкой от X_2 (а) и Z_3 (б)

Рис. 4. Область винильных протонов спектра ^1H -ЯМР, моделированного с помощью программы «PANIC» с развязкой от X_2 (а), Z_3 (б) для 9,12-дневной системы с Z,E -геометрией

чения химического сдвига аллильного ядра по сравнению с насыщенной структурой в зависимости от геометрии двойных связей [10]. Весь этот ход рассуждений подтверждает геометрию двойных связей полученного нами феромона (I).

Дополнительное подтверждение геометрии двойных связей соединения (I) возможно с помощью спектроскопии ^1H -ЯМР. Спиновую систему винильных протонов можно рассматривать как $ABDE$ -часть системы $ABDEX_2Y_2Z_3$ (рис. 1). На рис. 2 приведены обзорный протонный спектр и область винильных протонов спектра феромона (I). Задача определения конфигурации винильных протонов с точки зрения ЯМР — это задача определения констант спин-спинового взаимодействия J_{AB} и J_{DE} . Анализ спектра винильных протонов сложен даже при высоких значениях напряженности поля (360 МГц). Несколько упрощает задачу применение двойного резонанса. Значения констант были определены из модельных спектров, которые соответствовали экспериментальному. Моделирование спектров проводилось с помощью программы «PANIC» (Bruker Software). «PANIC» позволяет моделировать спиновые системы, содержащие до шести групп магнитно-неэквивалентных ядер. С помощью двумерной гетерокорреляционной спектроскопии ^{13}C - ^1H удалось предварительно оценить химические сдвиги винильных протонов. Уточнение спектральных параметров проводилось путем сравнения теоретических спектров с экспериментальными спектрами двойного резонанса (развязка от X_2 , Y_2 , Z_3). На рис. 3 приведены спектры области винильных протонов с развязкой от X_2 и Z_3 . На рис. 4 приведены соответствующие теоретические спектры. В табл. 3 приведены параметры рассчитанных спектров.

Сравнение теоретических и экспериментальных спектров (рис. 3, 4) показывает, что существует качественное и удовлетворительное количественное соответствие. Отметим, что изменение спектральных параметров на величину, большую 1 Гц, приводит к резкому различию модельного и

экспериментального спектров. Найденное значение $J_{AB}=15$ Гц и $J_{DE}=-10$ Гц соответствует $9Z,12E$ -расположению двойных связей.

Эффективность синтетического полового феромона определяли на 4–6-дневных самцах *P. interpunctella* методом визуальной регистрации поведенческих реакций (тренировки крыльев). Опыты проводили в вечерне-ночное время (22–24 ч). За сутки до опытов самцов отсаживали из маточной культуры и помещали по 3–4 особи в стеклянные сосуды. Растворы феромона в хлористом метиле готовили в диапазоне концентраций 10^{-1} – 10^{-8} мг/мл за 1 ч до опыта. Стеклянную палочку смачивали в растворе и после испарения растворителя подносили к антеннам самцов на расстояние 1 см.

В результате проведенных экспериментов было установлено, что самцы становятся восприимчивы к запаху феромона через несколько суток после выхода имаго. Так, эффективная доза для 50% особей (ED_{50}) синтетического феромона для самцов 2–3-дневного возраста составила 100 мг/мл, для 3–4-дневного возраста — $3,7 \cdot 10^{-3}$ мг/мл; для самцов 4–6-дневного возраста $ED_{50} = 2,6 \cdot 10^{-5}$ мг/мл, а $ED_{90} = 4,8 \cdot 10^{-3}$ мг/мл.

Экспериментальная часть

Спектры 1H -ЯМР снимали на спектрометрах Bruker AM-360 (ФРГ) и Tesla BS 467 (ЧССР), внутренний стандарт — тетраметилсилан. Спектры ^{13}C -ЯМР снимали на приборе Varian FT-80A (США). ИК-спектры снимали на спектрофотометре UR-20 фирмы Carl Zeiss (ГДР), призмы NaCl, LiF, кюветы NaCl, скорость сканирования 160 см $^{-1}$ /мин. ГЖХ-анализ проводили на хроматографе Varian-6000 (США), колонка кварцевая капиллярная $25 \times 0,15$ мм, фаза BP-225, детектор ПИД, скорость газ-носителя 1,2 мл/мин, температура колонки 150 – $190^\circ C$. Смесь алкилбромидов разделяли на препаративном хроматографе ПАХВ-08 (СССР), колонка 2×10 мм, фаза 3% OV-17 на сорбенте Chromaton N-Super (ЧССР), газ-носитель — гелий, скорость 70 мл/мин, температура колонки $70^\circ C$, температура испарителя $80^\circ C$. Масс-спектры снимали на приборе Finnigan MAT-112S (США) при энергии ионизации 80 эВ. Хроматографический контроль за ходом реакций осуществлялся на пластинках Silufol, размеры 50×150 мм (ЧССР). Для хроматографического разделения использовали колонки 1×30 мм, в качестве сорбента применили Silpearl UV $_{254}$ (Sklaryn Kavalier Votice, ЧССР).

Диэтиловый эфир азелаиновой кислоты (II). Смесь 0,5 моль (87 г) азелаиновой кислоты, 1,75 моль (160 мл) абс. этилового спирта, 3 г конц. H_2SO_4 и 50 мл хлороформа кипятили с паялкой Дина-Старка. Охлаждали, промывали водой, раствором $NaHCO_3$, сушили Na_2SO_4 . Растворитель отфильтровывали, отгоняли, остаток перегоняли в вакууме. Получили 87 г (80%) диэтилового эфира азелаиновой кислоты, т. кип. 153 – $156^\circ C/10$ мм рт. ст., $n_D^{20} = 1,4380$ ([11]; т. кип. $148^\circ C/7,5$ мм рт. ст., $n_D^{20} = 1,4385$).

Нонадиол-1,9 (III). К суспензии 12 г (0,32 моль) алюмогидрида лития в 450 мл абс. эфира по каплям прибавляли раствор 40 г (0,135 моль) диэтилового эфира азелаиновой кислоты в 300 мл абс. эфира при интенсивном перемешивании при $0^\circ C$. Реакционную смесь кипятили 2 ч, разлагали 50% H_2SO_4 . Эфирный слой отделяли, водный экстрагировали эфиром. Эфирные вытяжки объединяли, промывали 50% $NaHCO_3$, водой, сушили Na_2SO_4 . Растворитель упаривали, остаток перегоняли. Получили 23,79 г (90%) диола (III), т. кип. 150 – $151^\circ C/8$ мм рт. ст., т. пл. $47^\circ C$, ([12]; т. кип. $154^\circ C/10$ мм рт. ст.).

9-Ацетоксинонанол (IV). К смеси 3 г (0,019 моль) диола (III) и 2,1 мл (0,015 моль) триэтиламина в 225 мл абс. эфира по каплям прибавляли 1,07 мл (0,015 моль) ацетиляторида в 65 мл абс. эфира при перемешивании и охлаждении до -5 – $6^\circ C$. Смесь перемешивали 20 мин, образовавшийся осадок отфильтровывали, фильтрат упаривали, остаток хроматографировали на колонке (сорбент Silpearl), элюируя раствором этилацетата в гексане, постепенно повышая содержание этилацетата с 25 до 40%. Получили 2,4 г (62%) моноацетата (IV), т. пл. 28 – $29^\circ C$, т. кип. 158 – $160^\circ C/10$ мм рт. ст. ([13]; т. кип. $160^\circ C/10$ мм рт. ст.). Спектр 1H -ЯМР (CCl_4 , δ , м. д.): 1,17–1,83 (м, 14H, $(CH_2)_7$), 1,97 (с, 3H, CH_3CO), 2,57 (с, 1H, OH), 3,30–3,70 (м, 2H, CH_2OH); 4,00 (т, 2H, CH_2OCO). ИК-спектр (пленка, ν , см $^{-1}$): 3420 (OH), 1745 (C=O).

9-Ацетоксинонаналь (V). К суспензии 6,39 г (0,03 моль) хлорхромата пиридина в 42,5 мл сухого хлористого метилена в токе аргона быстро прибавляли раствор 3,56 г (0,017 моль) ацетата (IV) в 6 мл сухого хлористого метилена. Смесь перемешивали 2 ч. Добавляли 100 мл абс. эфира, раствор декантировали. Осадок промывали абс. эфиром (3×50 мл). Органические вытяжки объединяли, растворитель упаривали, остаток хроматографировали на колонке с Silpearl. Элюировали смесью этилацетат — пентан, 1:3. При этом комплекс хрома и продукты осмоления необратимо сорбировались на носителе. Получили 2,5 г (71%) альдегида (V). 1H -ЯМР-спектр

(CCl₄, δ, м. д.): 1,1–1,8 (м, 12H, (CH₂)₆), 1,9 (с, 3H, CH₃CO), 2,2–2,5 (м, 2H, CH₂O), 3,8–4,1 (м, 2H, CH₂CHO), 9,1 (с, 1H, CHO).

1-Циклопропилэтанол-1 (VII). К смеси 9 г (0,24 моль) LiAlH₄ и 200 мл абс. эфира при 0°С прибавляли раствор 25,2 г (0,3 моль) метилдихлопропилкетона (VI) в 66 мл абс. эфира, кипятили 20 мин. Охлаждали, прибавляли 30 мл эфира, насыщенного водой, затем 30 мл 20% NaOH. Осадок отфильтровывали, промывали эфиром, фильтрат сушили Na₂SO₄, растворитель отгоняли в вакууме, остаток перегоняли. Получили 19,3 г (75%) 1-циклопропилэтанола-1, т. кип. 74–76°С/100 мм рт. ст. (125°С/760 мм рт. ст.), $n_D^{20}=1,4319$ ([14]: т. кип. 122,5°С, $n_D^{20}=1,4316$).

Е-5-Бромпентен-2 (VIII). К 18,9 г (0,22 моль) карбинола (VII) медленно прибавляли 20 мл 47% HBr при интенсивном перемешивании в течение 40 мин и 20°С. Реакционную смесь экстрагировали пентаном, экстракт промывали водным раствором NaHCO₃, водой, сушили Na₂SO₄. Пентан упаривали, остаток нагревали 1 ч с 50 мг силикагеля (L 100×400) при 80°С и перегоняли. Получили две фракции: из первой с т. кип. 45–68°С/100 мм рт. ст. выделяли бромид (XIII); вторая с т. кип. 68°С/100 мм рт. ст. содержала 26,52 г (81%) *Е-5-бромпентена-2* (VIII) (ГЖХ, *Е*: *Z*=100:7), $n_D^{20}=1,4708$. Спектр ¹H-ЯМР (CD₃CN, δ, м. д.): 1,66 (д, 3H, J 4 Гц, CH₃CH=), 2,26–2,83 (м, 2H, CH₂CH=), 3,47 (т, 2H, J 7 Гц, CH₂Br), 5,30–5,70 (м, 2H, CH=CH). ИК-спектр (пленка, ν, см⁻¹): 972 (*транс*-CH=CH-).

1-Бромциклопропилэтан (XII). Интенсивно встряхивали 1,9 г (0,02 моль) спирта (VII) с 9 мл 47% HBr при –60°С в течение 5 мин. Смесь экстрагировали холодным пентаном, промывали водным раствором NaHCO₃, сушили Na₂SO₄, растворитель упаривали. Остаток перегоняли в вакууме. Получили 2,62 г (81%) 1-бромциклопропилэтана, т. кип. 57–58°С/70 мм рт. ст. (чистота, согласно ГЖХ, составляла 81%), $n_D^{20}=1,4689$. Спектр ¹H-ЯМР (CDCl₃, δ, м. д.): 0,16–0,46; 0,46–1,0; 1,0–1,60 (м, 5H, циклопропановое кольцо), 1,83 (д, 3H, J 7 Гц, CH₃), 3,20–3,83 (м, 1H, CHBr).

1-Бром-2-метициклобутан (XIII). Фракцию с т. кип. 45–68°С/100 мм рт. ст., полученную при перегонке бромида (VIII), хроматографировали на препаративном хроматографе. Выделили 200 мг 1-бром-2-метициклобутана в индивидуальном виде.

(Е-3-Пентенил)трифенилфосфонийбромид (IX). Раствор 12,8 г (0,086 моль) *Е-5-бромпентена-2* (VIII) и 22,52 г (0,086 моль) трифенилфосфина в 100 мл абс. DMF нагревали с обратным холодильником 3 ч при 120°С. Растворитель упаривали. Непрореагировавший трифенилфосфин многократно экстрагировали горячим бензолом. Остаток растворяли в минимальном количестве хлористого метилена и оставляли на 3 сут при комнатной температуре. Выпавшие кристаллы отфильтровывали и перекристаллизовывали из 50% раствора хлористого метилена в эфире, сушили при 60°С/1 мм рт. ст. Получили 18,2 г (52%) соли (IX), т. пл. 124°С. Спектр ¹³C-ЯМР (CD₃CN, δ, м. д.): 17,83 (CH₃C=); 21,37; 23,83 (CH₂-P); 25,75, 25,92 (CH₂C=); 117,12 (=CHCH₃); 128,26; 128,51 (=CHCH₂); 121,41; 129,02; 130,71; 131,34; 134,36; 134,87; 135,75; 135,85 (Ph₃P). Спектр ¹H-ЯМР (DMF-*d*₇, δ, м. д.): 1,6 (д, 3H, J 3 Гц, CH₃CH=); 2,1–2,6 (м, 2H, CH₂CH=), 3,6–4,2 (м, 2H, CH₂-P); 7,7–8,3 (м, 15H, PPh₃). ИК-спектр (вазелиновое масло, ν, см⁻¹): 980 (*Е*-CH=CH-), 3000, 2850 (CH), 1435 (CH₂), 1110, 751, 689 (Ph).

9Z,12E-Тетрадекадиен-1-ил-ацетат (I). К раствору 7 г (0,017 моль) соли (IX) в 55 мл абс. THF в токе аргона прибавляли 37 мл (0,017 моль) 0,46 M раствора бис(триметилсилил)амида натрия в абс. эфире. Реакционную смесь перемешивали 30 мин при 20°С, нагревали 1 ч при 80°С. Бромистый натрий отфильтровывали в токе аргона, фильтрат упаривали при пониженном давлении, остаток сушили 1 ч при 80°С/1 мм рт. ст. К полученному таким образом илиду (X) прибавляли 50 мл абс. THF, смесь охлаждали до –70°С и при перемешивании прибавляли по каплям 1,7 г (8,5 ммоль) альдегида (V). Реакционную смесь перемешивали 1 ч при –70°С, оставляли на 8 ч при 20°С. Растворитель упаривали, к остатку прибавляли 100 мл пентана, выпавший трифенилфосфин оксид отфильтровывали. Пентан упаривали, остаток обрабатывали раствором нитрата серебра в метаноле. Раствор декантировали, растворитель упаривали в вакууме, остаток хроматографировали на колонке с Silpearl, элюируя 5% раствором этилацетата в пентане. Получили 1,3 г (65%) ацстата (I), $n_D^{20}=1,4570$. Спектр ¹H-ЯМР (CDCl₃, δ, м. д.): 1,25–1,35 (м, 12H, (CH₂)₆), 1,57–1,69 (м, 3H, CH₃CH=), 1,98–2,04 (м, 2H, CH₂CH=), 2,02 (3H, CH₃CO), 2,70–2,72 (м, 2H, =CHCH₂-CH=), 4,05 (т, 2H, CH₂O), 5,35–5,44 (м, CH=CH). Спектр ¹³C-ЯМР (CD₃CN, δ, м. д.): 18,07 (CH₃-C=); 21,11 (CH₃C=O); 26,62 (CH₂-C=); 27,71 (=C-CH₂-C=); 29,42; 29,95; 30,09; 30,36; 31,09 (CH₂); 125,84; 128,59; 130,62; 131,25 (HC=CH), 171,65 (C=O). Спектр ИК (пленка, ν, см⁻¹): 3010 (=CH, *Z*-конюгурация), 1745 (OOCCH₃), 975 (=CH, *E*-конюгурация). ГЖХ-анализ на Varian-6000 при температуре испарителя и детектора 250°С, термостата 190°С (время выхода (мин), изомер, содержание (%)): 8,83; 9E, 12E, 1,6; 9,00, 9Z, 12E, 97,4; 9,50; 9E, 12Z, 1,0.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kuwahara Y., Kitamura C., Takahashi S., Hara H., Ishii S., Fukami H. // Science. 1971. V. 171. P. 801–802.
2. Bestmann H. J., Vostrowsky O., Plenchette A. // Tetrahedron Lett. 1974. № 9. P. 779–780.

3. Julia M., Julia S., Song Vu. T. // Bull. Soc. chim. France. 1961. P. 1849–1853.
4. Маеркер А. Органические реакции. Т. 14. М.: Мир. 1967. С. 287.
5. Schlosser M. // Topics stereochem. 1970. V. 5. P. 1–30.
6. Bestmann H. J. // Pure Appl. Chem. 1980. V. 52. № 4. P. 771–788.
7. Bestmann H. J., Range P., Kunstmann R. // Chem. Ber. 1971. B. 104. № 1. S. 65–70.
8. Bestmann H. J., Stransky W., Vostrowsky O., Range P. // Chem. Ber. 1975. B. 108. № 11. S. 3582–3595.
9. Bestmann H. J., Stransky W., Vostrowsky O. // Chem. Ber. 1976. B. 109. № 5. S. 1694–1700.
10. Rossi R., Carpita A., Quirici M., Veracini C. // Tetrahedron. 1982. V. 38. № 5. P. 639–644.
11. Carmichael C. // J. Chem. Soc. 1922. V. 121. Part 11. P. 2545.
12. Sieber G., Stehfest I. // J. Pract. Chem. 1961. V. 15. P. 118–120.
13. Chuit P., Hausser J. // Helv. chim. acta. 1929. № 3. P. 463–492.
14. Hwang Y., Flower F. // J. Org. Chem. 1985. V. 50. № 15. P. 2719–2726.

Поступила в редакцию
10.VII.1987

После доработки
25.XI.1987

**STEREOSELECTIVE SYNTHESIS OF 9Z,12E-TETRADECADIENYL
ACETATE, SEX PHEROMONE OF *PLODIA INTERPUNCTELLA***

MATVEEVA E. D., KURTS A. L., BLOKHIN A. V., SERGEEV N. M.,
BOLKUNOV I. A., SINITSYNA E. E., BUNDEL Yu. G.

*M. V. Lomonosov Moscow State University, Department of Chemistry
and Biology*

A stereoselective synthesis of 9Z,12E-tetradecadienyl acetate, sex pheromone of *Plodia interpunctella*, has been performed. The synthetic pheromone caused the same behavioural response as the natural compound. The geometry of double bonds was demonstrated by means of ¹H and ¹³C NMR spectra.