



УДК 547.364+547.365+547.9

© 1992 г. А. П. Хрилян, А. Л. Ованесян, Л. Штрайнуц*,
А. Сватош*, Э. П. Хрилян, Г. М. Макарян,
Ш. О. Баданян

(2E)-4,4-ДИМТОКСИ-2-БУТЕНАЛЬ И ЕГО ПРОИЗВОДНЫЕ — УДОБНЫЕ И МНОГОЦЕЛЕВЫЕ РЕАГЕНТЫ В СИНТЕЗЕ ФЕРОМОНОВ

Институт органической химии АН Армении, Ереван;
* Институт органической химии и биохимии АН Чехо-Словакии, Прага

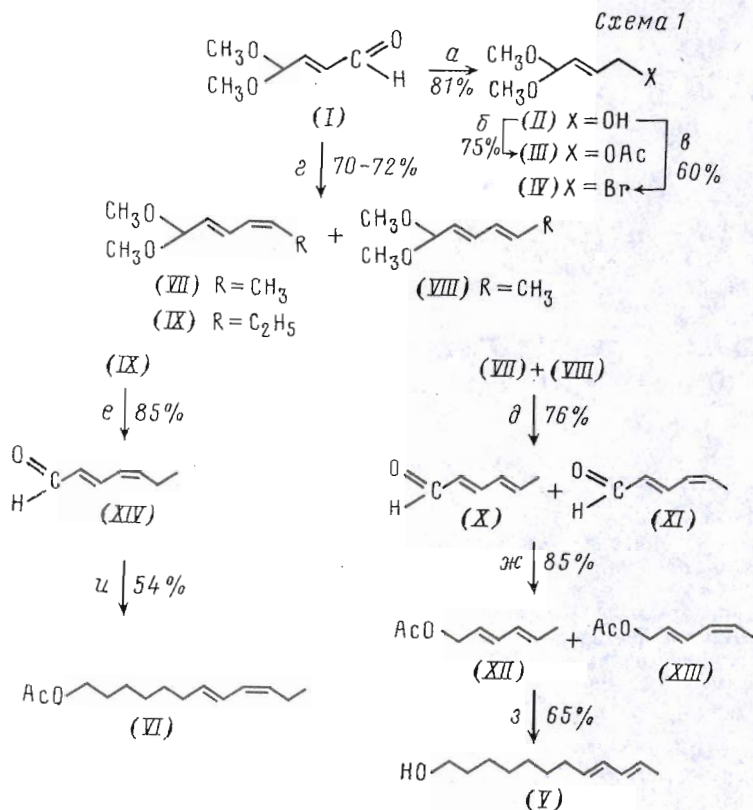
В качестве удобных строительных блоков в синтезе феромонов предложены (2E)-4,4-диметокси-2-бутеналь и легко синтезируемые на его основе (2E)-4,4-диметокси-2-бутен-1-ол, (2E)-4,4-диметокси-2-бутиллацетат и (2E)-1-бром-4,4-диметокси-2-бутен. Разработаны методы синтеза феромонов яблонной плодовой гнили (*Cydia pomonella*), гроздовой листовертки (*Lobesia botrana*) и оптически активного феромона паразитной фасолевой зерновки (*Acanthoscelides obtectus*).

Небольшие полифункциональные молекулы являются удобными интермедиатами в органическом синтезе. Содержащий E-двойную связь и альдегидную группу (2E)-4,4-диметокси-2-бутеналь (I) [1, 2] кажется весьма привлекательным в синтезе феромонов насекомых. Однако этот альдегид получил ограниченное применение в органическом синтезе [3] и лишь однажды был использован в химии феромонов [4]. Недавнее усовершенствование метода синтеза альдегида (I) [3] позволяет надеяться, что интерес к этому продукту возрастет. При реализации программы по поиску новых многоцелевых исходных материалов в синтезе феромонов мы попытались показать возможное применение функционализированных алкенов (I) — (IV), о чем частично сообщалось ранее [5].

Восстановление (2E)-4,4-диметокси-2-бутенала (I) боргидридом натрия привело к (2E)-4,4-диметокси-2-бутен-1-олу (II), а последний превращен в (2E)-4,4-диметокси-2-бутиллацетат (III) и (2E)-1-бром-4,4-диметокси-2-бутен обычными способами (схема 1). Все четыре соединения весьма перспективны для синтеза феромонов путем их олефинирования по Виттигу или сочетания с подходящими металлорганическими производными. Применение соединений (I) и (II) демонстрируется ниже синтезом феромонов яблонной плодовой гнили — (8E,10E)-додекадиен-1-ола (V) и гроздовой листовертки — (7E,9Z)-додекадиен-1-ола (VI) (схема 1).

Реакцией Виттига альдегида (I) с трифенилэтилендифосфораном, генерированным из соответствующей соли амидом натрия, с выходом 70% получена смесь изомерных диметоксидиенов 2E,4Z-(VII) (85%) и 2E,4E-(VIII) (15%). Соотношение найдено из ¹H-ЯМР-спектра интегрированием сигналов H3 при 6,84 (E, Z) и 6,44 м. д. (E, E). Дезацетализация диенов (VII) и (VIII) в присутствии каталитического количества *n*-толуолсульфокислоты (TSA) и перегонка продуктов реакции сопровождалась значительным изменением конфигурации 4Z-двойной связи. Полученная таким образом с выходом 70% смесь альдегидов (X) и (XI) содержала 83%

Сокращения: THF — тетрагидрофуран, THp — тетрагидропиравал, DiPrT — диизопротилтертрат, TSA — толуолсульфокислота.



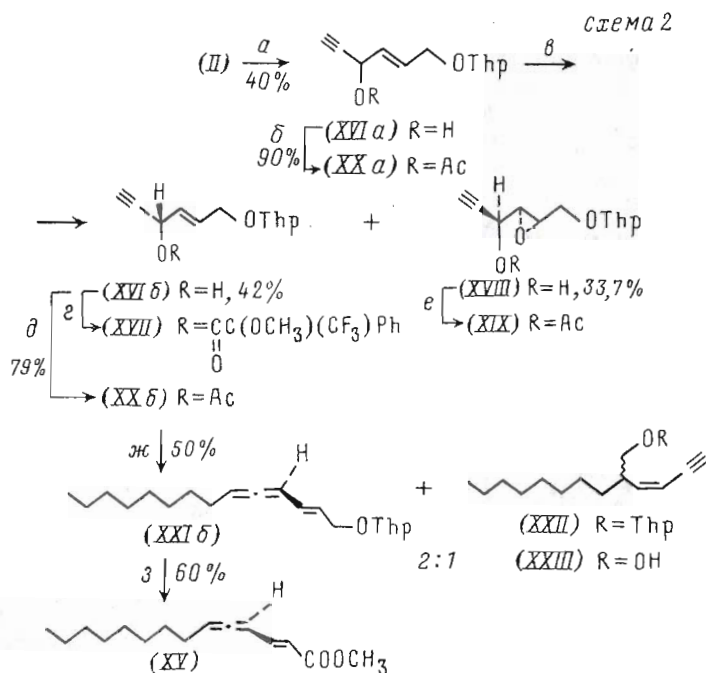
а) NaBH_4 , эфир/ CH_3OH ; б) $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}/\text{Py}$; в) 1. *p*-TsCl/KOH, 2. LiBr/ацетон; г) $\text{Rh}_3\text{P}^+\text{CH}_2\text{RBr}^-/\text{NaNH}_2$ или $\text{NaN}[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2$, THF, -70°C ; д) H_3O^+ , перегонка; е) H_3O^+ , 0°C ; ж) 1. NaBH_4 , эфир, 0°C , 2. $\text{CH}_3\text{COCl}/\text{Py}$; з) 1. $\text{Thp}(\text{CH}_2)_5\text{MgBr}/\text{Li}_2\text{CuCl}_4$, 2. $\text{H}_3\text{O}^+/\text{CH}_3\text{OH}$; и) 1. NaBH_4 , эфир, 2. $\text{CH}_3\text{COCl}/\text{Py}$, 3. $\text{Thp}(\text{CH}_2)_5\text{MgBr}/\text{Li}_2\text{CuCl}_4$, 4. $\text{CH}_3\text{COCl}/\text{Py}$.

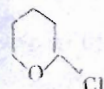
(*E,E*)-изомера (сорбиновый альдегид) и 17% (*E,Z*)-изомера. Соотношение изомеров определено по ^1H -ЯМР-спектру сравнением сигналов H_3 при 6,45 (*E,E*) и 6,90 м. д. (*E,Z*). Далее альдегиды были восстановлены в соответствующие спирты, которые затем ацетилировали. Полученные ацетаты (XII) и (XIII) вводили в реакцию сочетания известным способом [6]. Суммарный выход феромона (V) (85% *E,E*) в пересчете на альдегид (I) составил 29%. Чистый (8*E*,10*E*)-додекадиен-1-ол (V) получен низкотемпературной кристаллизацией из пентана.

Олефинирование альдегида (I) трифенилпропилиденфосфораном, полученным силизидным способом, привело к диметоксидиену (IX) с выходом 72%. ГЖХ-анализом и данными ^1H -ЯМР-спектра установлено, что продукт содержит 95% (*E,Z*)-изомера. Снятие ацетальной защиты в мягких условиях не сопровождалось изомеризацией 4*Z*-двойной связи и привело к диеналу (XIV) (2*E*,4*Z* : 2*E*,4*E* = 95 : 5). Восстановлением диенала (XIV) получен соответствующий диенол, переведенный далее в три стадии по методике [7] в (7*E*,9*Z*)-додекаденилацетат (VI) с содержанием основного изомера 83%. Выход феромона (VI) в расчете на исходный альдегид составил 33%.

(2*E*)-4,4-Диметокси-2-бутенол (II) был применен для синтеза оптически активного феромона паразитной фасоловой зерновки, идентифицированного как метиловый эфир (*R,E*)-(-)-2,4,5-тетрадекатриеновой кислоты

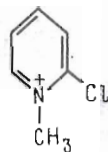
(XV) [8]. Описаны три варианта синтеза хирального феромона, основанных на применении оптически активных ацетиленовых интермедиатов [9–11]. Противоречивые данные относительно аттрактивности хирального эфира (XV) [8, 12] явились дополнительным стимулом к разработке метода синтеза этого соединения. Прототипом послужила схема синтеза рацемического феромона, в котором еналеновая группировка создавалась сочетанием купратного реагента с ениновым ацетатом [4]. Мы модифицировали известный вариант синтеза и в качестве ключевого хирального интермедиата применили (*S,E*)-(+)-6-(тетрагидропиранил-2-окси)-4-гексен-1-ин-3-ол (XVIб) (схема 2).



а) 1. , Et_3N , $0^\circ \text{C} \rightarrow -5^\circ \text{C}$, 2. H_3O^+ , 0°C , 3. $\text{HC}\equiv\text{CLi}$, THF, -70°C ;

б) CH_3COCl , Py, 20°C ; в) $t\text{-BuO}_2\text{H}$ (0,6 экв.), (+)-DIPPT (2,2 экв.), $\text{Ti}(\text{O-}i\text{Pr})_4$ (2,0 экв.),

CH_2Cl_2 , -23°C ; г) (*S*)- $\text{PhC}(\text{OCH}_3)(\text{CF}_3)\text{COOH}$.



1. $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}$

CH_2Cl_2 ; д) 1. BuLi, эфир, -70°C , 2. CH_3COCl ; е) $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$, Py; ж) $(\text{C}_8\text{H}_{17})_2\text{Cu}(\text{CN})\text{Li}_2$, эфир, -70°C ; з) 1. H_3O^+ , CH_3OH , 2. MnO_2 , гексан, 0°C , 3. MnO_2 , NaCN, CH_3OH , CH_3COOH

Тетрагидропиранильная защита (*2E*)-4,4-диметокси-2-бутен-1-ола (II), осуществленная с помощью α -хлорпирана, последующая деацетализация и конденсация промежуточного (*2E*)-4-(тетрапиранил-2-окси)бутеналия с ацетиленидом лития привели к енинолу (\pm)-(XVIa) с выходом 40%. Защита дигидропираном при кислотном катализе сопровождалась деацетализацией и осмолением полученного альдегида. Для получения хирального

спирта (+)-(XVIb) была применена кинетически контролируемая реакция асимметрического эпоксицирования [13]. Необходимо отметить, что в стандартных условиях, т. е. при использовании 1,1 экв. (+)-диизопротилтартата (DIPТ) и 1,0 экв. тетраизопротилтата титана реакция практически прерывалась при 50% конверсии взятой гидроперекиси *трет*-бутила. Для завершения реакции потребовалось добавление еще 1,1 экв. (+)-DIPТ и 1,0 экв. тетраизопротилтата титана или однократное применение указанных избытков реагентов. Подобный вариант асимметрического эпоксицирования отмечался в работе [14].

Выделенному с 42% выходом енинолу (XVIb) ($[\alpha]_D +15,95^\circ$, CHCl_3 , c 0,84) была приписана *S*-конфигурация на основе правила Шарплесса [13] и недавней публикации по асимметрическому эпоксицированию енинолов [15]. Энантиомерный избыток енинола (XVIb) оказался равным 95%, что было доказано ^1H -ЯМР и ВЭЖХ-анализом соответствующего эфира Мошера (XVII). Конфигурация *эритро*-(3*S*), (4*S*)-эпоксициспирта (XVIII) ($[\alpha]_D -15,52^\circ$, CHCl_3 , c 1,34), выделенного в качестве побочного продукта, определена данными ^1H -ЯМР-спектра соответствующего ацетата (XIX): соотношение площадей сигнала НЗ *эритро*-изомера (XIX), проявляющегося при 5,65 м. д. ($J_{2,3}$ 3,5 Гц), и сигнала НЗ *трео*-изомера (XIX), проявляющегося при 5,35 м. д. ($J_{2,3}$ 6,0 Гц), составило 96 : 4, что согласуется с указанной стереоселективностью эпоксицирования (\pm)-карбинола (XVIa).

Для разработки ключевой стадии синтеза — заместительной перегруппировки с созданием еналленовой системы было изучено взаимодействие рацемического ацетата (XXa) с купратными реагентами. Реакция замещения с участием диоктилкупрата лития протекала региоселективно (~90%), но приводила к рацемическому еналленовому производному (XXIa) с низким выходом (~27%), что полностью соответствует литературным данным [4]. Применение дилитийдиоктилцианокупрата [17, 18] позволило увеличить выход продукта (~50%), однако региоселективность при этом уменьшилась: соотношение еналлена (XXIb) и енина (XXII) составило 2 : 1, что определено интегрированием сигналов при 6,06 м. д. (НЗ, XXIb) и 3,03 м. д. (НС=C, XXII) ЯМР-спектра продукта реакции.

Поскольку стереохимия 1,3-пропаргильного замещения с цианокупратными реагентами не изучена, мы повторили эту реакцию с использованием хирального енинола (XVIb). Это соединение было превращено в соответствующий ацетат (XXb) ($[\alpha]_D +19,25^\circ$, CHCl_3 , c 1,30), и последний введен в реакцию с дилитийдиоктилцианокупратом. Аналогично ситуации с ахиральным ацетатом (XXa) наряду с пропаргильной перегруппировкой происходило γ -аллильное замещение с образованием смеси *Тhr*-производных еналленового (XXIb) и енинового (XXII) спиртов с общим выходом 50% и соотношением 2 : 1. Дальнейшее превращение еналлена (XXIb) осуществляли в смеси с соединением (XXII) из-за трудности разделения как указанных производных, так и соответствующих им спиртов. После удаления тетрагидропиранильной группировки кислотным гидролизом смесь еналленового и енинового спиртов окисляли двуокисью марганца в гексане, а образовавшийся α,β -непределемый альдегид этерифицировали по методу Кори с образованием феромона (XV), который легко очищали от примесей енинола (XXIII). Последние три стадии с выходом на рацемический феромон описаны в литературе [19].

Полученный эфир (XV), по данным ^1H -ЯМР- и ИК-спектров, идентичен описанному в литературе и имеет удельное вращение $[\alpha]_D^{20} -60^\circ$ (гексан, c 0,35). Отрицательный знак вращения указывает на *R*-конфигурацию, а ее величина — на оптическую чистоту эфира (XV), составившую ~50% от природного образца ($[\alpha]_D -128^\circ$, гексан, [8]). В соответствии с этим промежуточный еналленовый спирт обладает *R*-конфигурацией,

а стереоселективность анти- S_N2' -замещения винного ацетата (XXб) составляет ~50%. Эпинол (XXIII), выделенный в качестве побочного продукта в результате аллильного замещения ($[\alpha]_D^{25} +28^\circ$, гексан, c 0,34), имеет Z-конфигурацию двойной связи, что согласуется со стереоселективностью аллильного замещения подобных систем [4].

Экспериментальная часть

Спектры ^1H -ЯМР соединений (II)–(IV) записаны на приборе Perkin – Elmer R-12B (рабочая частота 100 МГц), соединений (XV), (XVI), (XVIII), (XIX) – на приборе Tesla BS-497 (рабочая частота 100 МГц). ^1H - и ^{13}C -ЯМР-спектры остальных соединений получены на приборе Varian VXR-300; приведены δ (м. д.) относительно Me_4Si в КССВ (Гц). ИК-спектры сняты на приборе UR-20. Масс-спектры получены на приборе ZAB EQ с прямым вводом образца в область ионизации при 30°C и энергии ионизирующих электронов 70 эВ. ГЖХ-анализ соединений (V), (VI) осуществлен на приборе ЛХМ-80 с пламенно-ионизационным детектором, колонка стеклянная (3 мм×2 м), 10% жидкого кристалла Н-158 на хроматоне N-AW DMCS (0,125–0,160 мм), газ-носитель – гелий, скорость 30 мл/мин, температура 160°C . Для ГЖХ-анализа соединений (IX), (XIV) использован прибор Hewlett–Packard 5890 с пламенно-ионизационным детектором, стеклянная капиллярная колонка (0,3 мм×25 м), стационарная фаза ПР-5, газ-носитель – азот, скорость 3 мл/мин. ВЭЖХ эфира Мошера эпинола (XVI) осуществлен на приборе Hewlett – Packard 1090, UV-детектор типа DAD, λ 230 нм, две колонки (3×150 мм), наполнитель – силикагель SGX (5 мкм), TESSEK (ЧСФР), подвижная фаза – гексан/эфир/этанол – 85 : 15 : 0,5, скорость 0,40 мл/мин. Удельные углы вращения измерены на поляриметре Perkin – Elmer 141. Для колоночной хроматографии использованы силикагель L 40/100 и в случае соединения (IX) – нейтральная окись алюминия L 40/250 (ЧСФР). ТСХ проведена на пластинках Silufol-254 (ЧСФР), обнаружение с помощью УФ, паровода и раствора перманганата калия. Альдегид (I) приготовлен по известной методике [3].

(2E)-4,4-Диметокси-2-бутен-1-ол (II). К перемешиваемому раствору 13,7 г (105 ммоль) альдегида (I) в смеси 200 мл эфира и 8 мл метанола при $0-5^\circ\text{C}$ добавляли 4,3 г (113 ммоль) боргидрида натрия в течение 20 мин. Перемешивание продолжали 6 ч при 20°C . Полученную суспензию охлаждали (-5°C), обрабатывали 20 мл воды и экстрагировали эфиром. Экстракт высушивали K_2CO_3 , унаривали и остаток перегоняли. Получили 11,2 г (81%) (2E)-4,4-диметокси-2-бутен-1-ола (II), т. кип. $80-82^\circ\text{C}$ при 2–3 мм рт. ст. Спектр ^1H -ЯМР (CD_3OD): 2,95 [6H, с, $(\text{OCH}_3)_2$], 3,75 (2H, д, J 6,0, CH_2), 4,4 (1H, д, J 5,0, H4), 4,5 (1H, уш. с, OH), 5,30 (1H, дд, J 16,0 и 5,0, H3), 5,70 (1H, дт, H2). ИК-спектр (ν , см^{-1}): 1050, 1070, 1110, 1140, 1190 (OCO), 970, 1670 (C=C), 3400 (OH). Найдено, %: C 54,22; H 9,12. $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3$. Вычислено, %: C 54,54; H 9,09.

(2E)-4,4-Диметокси-2-бутенилацетат (III). Смесь 9,9 г (75 ммоль) диметоксибутенола (II), 9,7 г (95 ммоль) уксусного ангидрида, 8,8 г (112 ммоль) пиридина и 50 мл сухого эфира перемешивали 8 ч при комнатной температуре. Затем смесь охлаждали до -5°C , обрабатывали 50 мл ледяной воды и разбавляли 100 мл эфира. Органический слой отделяли, тщательно промывали водой (7×10 мл), высушивали Na_2SO_4 , растворитель унаривали и остаток перегоняли. Получили 9,8 г (75%) ацетата (III), т. кип. $71-72^\circ\text{C}$ при 3 мм рт. ст. Спектр ^1H -ЯМР (CCl_4): 2,0 (3H, с, CH_3CO), 3,22 [6H, с, $(\text{OCH}_3)_2$], 4,55 (2H, дд, J 6,0 и 1,0, CH_2),

4,75 (1Н, дд, J 5,0 и 1,0, Н4), 5,65 (1Н, дд, $J_{2,3}$ 16,0, Н3), 5,85 (дт, Н2).
Найдено, %: С 54,88; Н 8,11. $C_8H_{14}O_4$. Вычислено, %: С 55,17; Н 8,05.

(2E)-1-Бром-4,4-Диметокси-2-бутен (IV). К раствору 22,0 г (0,115 моль) *n*-толуолсульфохлорида в 150 мл абс. эфира при -60°C прибавляли при перемешивании 38,0 г (0,67 моль) тщательно измельченного КОН. Далее при -50 – -60°C прибавляли по каплям раствор 13,0 г (0,098 моль) спирта (II) в 50 мл эфира, повышали температуру до 0°C и перемешивали 1 ч. Затем смесь выливали в ледяную воду (250 мл), эфирный слой отделяли, водный слой экстрагировали эфиром и объединенные эфирные экстракты высушивали Na_2SO_4 . После удаления растворителя получали 25,2 г (90%) тозилата спирта (II), который растворяли в 50 мл ацетона и 0,1 мл пиридина. Полученный раствор по каплям прибавляли при 20 – 25°C к раствору, полученному из 9,6 г (0,11 моль) бромистого лития, 200 мл ацетона и 0,8 мл пиридина. Смесь перемешивали 1,5 ч и выделившийся осадок отделяли. От фильтрата отгоняли большую часть (200 мл) растворителя при пониженном давлении и остаток обрабатывали смесью эфир – гексан, 1 : 1 (100 мл). Выделившийся осадок вновь отфильтровывали и операцию повторяли 2 раза до полного удаления неорганических солей. Растворитель удаляли, к остатку добавляли 0,05 мл пиридина и перегоняли с дефлегматором (15 см). Выделяли 11,6 г (60%) бромида (IV), т. кип. 50 – 51°C при 2 мм рт. ст. Спектр $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): 3,18 [6Н, с, $(OCH_3)_2$], 3,87 (2Н, д, J 6,0, CH_2), 4,72 (1Н, д, J 4,5, Н4), 5,62 (1Н, дд, J 16,0 и 4,5, Н3), 5,95 (1Н, дт, Н2). Найдено, %: С 37,36; Н 5,39; Br 41,42. $C_8H_{11}BrO_2$. Вычислено, %: С 36,92; Н 5,64; Br 41,02.

(2E,4Z)-Диметилацеталь 2,4-гексадиеналей (VII). В раствор амида натрия в жидком аммиаке, полученный из 2,5 г (0,11 моль) натрия и 100 мл аммиака в присутствии $Fe(NO_3)_3$, при -30°C вносили порциями в атмосфере аргона 37,3 г (0,1 моль) трифенилэтилфосфонийбромида. Аммиак удаляли, прибавляли 60 мл THF, смесь кипятили 1 ч, а затем охлаждали до -70°C и прибавляли по каплям раствор 13,0 г (0,1 моль) альдегида (I) в 50 мл THF. Смесь выдерживали 2 ч при -60°C и 12 ч при 20°C , выливали в 350 мл ледяной воды и экстрагировали смесью эфир – гексан, 1 : 1. Экстракт уваривали, остаток обрабатывали 350 мл гексана и отфильтровывали на короткой колонке с Al_2O_3 . Фильтрат упаривали и остаток (свободный от оксида трифенилфосфина) перегоняли в вакууме. Получили 9,9 г (70%) (2E,4Z)-ацеталей (VII) 85% чистоты, т. кип. 53 – 54°C при 3 мм рт. ст. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 970, 1620, 1660 ($C=C=C$), 1065, 1080, 1130, 1160, 1195 (COC). Спектр $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): (E,Z)-ацеталь (VII) – 1,55 (3Н, дд, J 7,1 и 1,7, CH_3), 3,18 [6Н, с, $(OCH_3)_2$], 4,89 (1Н, д, J 4,4, Н1), 5,42 (1Н, дкв, J 10,5 и 7,1, Н5), 5,70 (1Н, дд, J 15,6 и 4,4, Н2), 6,02 (1Н, ддд, J 11,0, 10,5 и 1,6, Н4), 6,84 (1Н, дд, J 15,4 и 11,2, Н3); (E,E)-ацеталь (VIII) – 1,54 (дд, J 7,0 и 1,0, CH_3), 3,14 [с, $(OCH_3)_2$], 4,86 (д, J 4,8, Н1), 5,56 (дкв, J 15,0 и 7,1, Н5), 5,60 (дд, J 15,1 и 4,3, Н2), 5,96 (дд, J 15,1 и 10,5, Н4), 6,44 (дд, J 15,3 и 10,5, Н3). Найдено, %: С 67,39; Н 10,00. $C_8H_{14}O_2$. Вычислено, %: С 67,60; Н 9,86.

(2E,4Z)-Гексадиеналей (X). В перегонную колбу поместили 3,0 г (21 ммоль) смеси ацеталей (VII) и (VIII) и 15 мг (0,082 ммоль) TSA в 0,38 мл воды. При пониженном давлении в течение 15 мин отгоняли выделившийся метанол, по мере удаления которого окраска смеси становилась темно-красной. Затем содержимое колбы быстро перегоняли в вакууме 2–3 мм рт. ст. при температуре бани 60°C . Выделили 1,5 г (76%) гексадиеналей (X) и (XI) с соотношением 83 : 17, т. кип. 45°C при 2 мм рт. ст. Спектр $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): 1,39 [ддд, J 6,5, 1,5 и 0,8, CH_3 - (X)], 1,38 [ддд, J 7,0, 1,5 и 0,4, CH_3 - (XI)], 5,61 [дквт, J 14,8, 6,5 и 0,8, Н5- (X)], 5,74 [дквт, J 14,8, 10,5 и 1,5, Н4- (X)], 5,88 [дткв, J 15,3, 7,9, 0,8 и 0,5, Н2- (X)], 6,45 [ддд, Н3- (X)], 6,90 [ддд, J 15,4, 11,4 и 1,1, Н3-

(XI)], 9,38 [д, J 7,9, H1-(X)], 9,39 [д, J 7,9, H1-(XI)]. Спектр соответствует литературным данным [20]. Спектр ^{13}C -ЯМР (C_6D_6): (X) — 18,46 (C6), 126,85, 130,32, 140,48 и 151,45 (C_2 — C_5), 192,67 (C1).

(2E, 4E)-Гексадиенилацетат (XII). К раствору 1,5 г (15,6 ммоль) гексадиеналей (X) и (XI) в смеси 40 мл абс. эфира и 0,61 мл метанола при 0° С прибавляли порциями 0,76 г (20 ммоль) боргидрида натрия. Через 1,5 ч к смеси прибавляли 2,5 мл воды и отделяли эфирный слой. Водный слой экстрагировали эфиром, объединенные эфирные экстракты высушивали Na_2SO_4 , растворитель упаривали и получали неочищенные (2E, 4E)- и (2E, 4Z)-гексадиен-1-олы, которые растворяли в 20 мл эфира, раствор охлаждали до 0° С и прибавляли 1,36 мл пиридина, а затем 1,3 г (17 ммоль) хлористого ацетила. Смесь выдерживали при 0° С 4 ч и после обычной обработки выделили 1,85 г (85%) ацетатов (XII) и (XIII) с соотношением 86 : 14, т. кип. 75° С при 3 мм рт. ст. Спектр ^1H -ЯМР (CDCl_3): (E,E)-ацетат (XII) — 1,70 (дд, J 7,0 и 1,7, H6), 1,98 (с, CH_3CO), 4,50 (д, J 6,0, H1), 5,58 (дкв, J 15,1 и 7,0, H5), 5,70 (дт, J 15,0 и 6,0, H2), 5,98 (дд, J 15,1 и 10,5, H4), 6,19 (дд, J 15,0 и 10,5, H3); (E,Z)-ацетат (XIII) — 1,71 (дд, J 7,0 и 1,5, H6), 2,05 (с, CH_3CO), 4,55 (д, J 6,0, H1), 5,50 (дкв, J 10,6 и 7,0, H5), 5,67 (дт, J 15,1 и 6,0, H2), 5,96 (дд, J 10,7 и 10,6, H4), 6,54 (дкв, J 15,1, 10,5 и 1,0, H3).

(8E, 10E)-Додекадиен-1-ол (V). Реактив Гриньяра, приготовленный из 3,71 г (14 ммоль) 6-(тетрагидропиранилокси)гексилбромида, 0,51 г (21 ммоль) магния в 15 мл THF, прибавляли по каплям в атмосфере аргона при 0—(-10)° С к раствору 1,3 г (9,3 ммоль) ацетатов (XII) и (XIII) в 5 мл THF в присутствии 0,35 ммоль дилитийтетрахлорокупрата. Через 2 ч смесь выливали в 40 мл водного раствора хлористого аммония, экстрагировали эфиром. Экстракт высушивали Na_2SO_4 , растворитель упаривали, остаток хроматографировали на колонке (гексан → гексан — эфир 20 : 1). Выделили 1,7 г Тпр-производного додекадиенола, который нагревали 1 ч при 50° С в присутствии 0,11 мл (6,4 ммоль) воды, 20 мл метанола и 87 мг (0,48 ммоль) TSA и после обработки получили 1,1 г (65%) (8E, 10E)-додекадиен-1-ола (V). Соотношение (E, E)- : (E, Z)-изомера — 86 : 14. Спектр ^1H -ЯМР (CDCl_3): 1,25—1,40 (8H, м, H3—H6), 1,48 (OH), 1,49—1,60 (2H, м, H2), 1,71 (3H, д, J 6,7, CH_3), 1,98—2,07 (2H, кв. уш, H7), 3,61 (2H, т, J 6,5, H1), 5,54 (дт, J 14,4 и 6,8, H8), 5,57 (дкв, J 14,3 и 6,7, H11), 5,92—6,04 (2H, м, H9, H10), а также 6,31 [дкв, J 15,1, 10,7 и 1,3, H9, (E,Z)-(VI)]. Спектр ^{13}C -ЯМР (CDCl_3): 8,92 (C12), 26,60, 30,04, 30,10, 30,26, 33,43, 33,69 (C2—C7), 63,98 (C1), 127,5 (C10), 131,06 (C9), 132,49 (C8), 132,85 (C11). Данные ^1H - и ^{13}C -ЯМР-спектров соответствуют описанным [21, 22]. Низкотемпературной перекристаллизацией из пентава получили чистый (8E, 10E)-додекадиен-1-ол (V), т. пл. 28—29° С [4].

Диметилацеталь (2E, 4Z)-гептадиеналей (IX). К суспензии 3,03 г (7,87 ммоль) пропилтрифенилфосфонийбромида в 5 мл THF прибавляли в атмосфере аргона при 20° С раствор 1,44 г (7,86 ммоль) силзида натрия в 20 мл THF [23]. Смесь нагревали 2 ч при 40—50° С, охлаждали до -75° С и прибавляли по каплям раствор 1,0 г (7,69 ммоль) альдегида (I) в 4 мл THF. Смесь выдерживали 2 ч при -70° С, затем 1 ч при 20° С, выливали в ледяную воду (150 мл) и экстрагировали смесью эфир — пентан (1 : 1). После высушивания Na_2SO_4 и отгонки растворителя остаток хроматографировали на колонке (элюент — гексан). Выделили 0,9 г (72%) ацетала (IX) с 95% содержанием (E, Z)-изомера (по данным ГЖХ-анализа). Спектр ^1H -ЯМР (CDCl_3): 1,0 (3H, т, J 7,5, H7), 2,21 (2H, квад, J 7,5 и 1,6, H6), 3,24 [6H, с, (OCH_3)₂], 4,81 (1H, дд, J 4,2 и 1,3, H1), 5,45 (дт, J 10,5 и 7,5, H5), 5,49 (дд, J 15,5 и 4,3, H2), 5,92 (1H, дд, J 11,1 и 10,5, H4), 6,57 (1H, ддт, J 15,4, 11,1 и 1,2, H3), а также 6,25 [ддд, J

15,0, 14,0 и 1,2, H₃, (E, E)-(IX)]. Найдено, %: С 69,04; Н 10,41. С₉H₁₆O. Вычислено, %: С 69,23; Н 10,26.

(2E, 4Z)-Гептадиеналь (XIV). 900 мг (5,8 ммоль) ацетала (IX) перемешивали 1 ч со смесью 29 мг (0,16 ммоль) TSA, 0,1 г (5,6 ммоль) воды и 5 мл ацетона при 0° С. Конец реакции фиксировали по ТСХ. Далее смесь нейтрализовали поташом, удаляли ацетон, добавляли 3 мл воды и экстрагировали эфиром. После высушивания Na₂SO₄ и удаления эфира остаток хроматографировали на колонке (гексан→гексан—эфир, 10:1). Выделили 542 мг (85%) гептадиенала (XIV) с 94% содержанием (E, Z)-изомера (по данным ГЖХ-анализа). Спектр ¹H-ЯМР (CDCl₃): 1,11 (3H, т, J 7,5, H7), 2,35 (2H, квдд, J 7,58, 7,5 и 1,5, H6), 5,90 (дт, J 10,7 и 7,5, H5), 6,07 (дд, J 15,2 и 7,8, H2), 6,20 (1H, ддм, J 11,5 и 10,5, H4), 7,41 (1H, ддд, J 15,2, 11,5 и 1,4, H3), 9,55 (1H, д, J 7,8, H1), а также сигналы (E, E)-(XIV) при 7,01 (дд, J 15,2 и 9,7, H3), 9,47 (д, J 7,9, H1). Спектр ¹H-ЯМР соответствует описанному [24].

(7E, 9Z)-Додекадиенилацетат (VI). 990 мг (9 ммоль) (2E, 4Z)-гептадиенала (XIV) восстанавливали 470 мг (12 ммоль) боргидрида натрия, как и гексадиеналь (X), и полученный неочищенный (2E, 4Z)-гептадиен-1-ол ацетилировали 0,92 г (12 ммоль) хлористого ацетила в 5 мл эфира в присутствии 1,05 мл (0,13 ммоль) пиридина. После перегонки выделили 1,2 г (7,8 ммоль) (2E, 4Z)-гептадиенилацетата (т. кип. 65–70° С при 4–5 мм рт. ст.), который вводили в реакцию с 5-(тетрагидропиранилокси)пентилмагнийбромидом (12 ммоль) в 15 мл THF в присутствии дилитийтетрахлорокупрата (0,29 ммоль) аналогично вышеописанному для соединения (V); после стандартной обработки и хроматографирования на колонке (гексан→гексан—эфир, 20:1) выделили 1,44 г (5,4 ммоль) Трп-производного (7E, 9Z)-додекадиен-1-ола. После снятия защитной группировки и ацетилирования образовавшегося карбинола 0,54 г (7 ммоль) хлористого ацетила в 5 мл эфира в присутствии 0,65 мл (8 ммоль) пиридина продукт обрабатывали водой, экстрагировали эфиром, экстракт высушивали Na₂SO₄ и очищали на колонке (гексан—эфир, 15:1). Выделили 1,088 г (54%) 7,9-додекадиенилацетата, состоящего из смеси (E, Z)-(E, E)-: (Z, E+Z, Z)-изомеров с соотношением 83:16:1 (по данным ГЖХ-анализа).

(4E)-6-(Тетрагидропиранилокси)-4-гексен-1-ин-3-ол (XVIa). Раствор α-хлорпирана, полученный по известной методике [25] пропусканием 1,59 г (43,5 ммоль) хлористого водорода при –20° С в 20 мл эфирного раствора 3,68 г (43,8 ммоль) дигидропирана, прибавляли по каплям в атмосфере аргона при –60° С в смесь 5,7 г (43,2 ммоль) бутенола (II), 4,44 г (44 ммоль) триэтиламина и 300 мл абс. эфира. Смесь перемешивали 1 ч при –10° С и 4 ч при 20° С, отфильтровывали от хлоридрата триэтиламина, охлаждали до 0° С и интенсивно взбалтывали в течение 3 мин с 2 мл раствора соляной кислоты. Затем водный слой отделяли, эфирный слой промывали раствором соды до нейтральной реакции и высушивали Na₂SO₄. После удаления эфира получили 6,9 г неочищенного (2E)-4-(тетрагидропиранилокси)-2-бутенала, содержащего небольшие примеси (по ТСХ).

К раствору ацетиленида лития в THF, приготовленному прикапыванием в атмосфере аргона при –78° С 18 мл 2,5 М гексанового раствора бутyllития (45 ммоль) к раствору 1,56 г (60 ммоль) ацетилена в 100 мл THF, прибавляли 7,8 мл 3 М раствора бромистого лития (23,4 ммоль) в THF при –78° С и далее при той же температуре 6,9 г неочищенного (2E)-4-(тетрагидропиранилокси)-2-бутенала. Смесь выдерживали 1 ч при –78° С, 1 ч при 15° С, выливали в 150 мл ледяной воды и экстрагировали эфиром. Эфирный экстракт промывали рассолом, высушивали Na₂SO₄ и после удаления эфира остаток хроматографировали на колонке (гек-

сан — эфир, от 5 : 1 до 1 : 1). Выделили 3,4 г (40%) енинола (XVIa) [26]. Спектр ¹H-ЯМР (CDCl₃): 1,4—1,8 [6H, м, (CH₂)₃ в цикле], 2,0 (OH), 2,56 (1H, д, J 3,0, H1), 3,55 (1H, м, OCH₂H₃), 3,80 (1H, м, OCH₂H₃ в цикле), 4,15 (2H, J 14 и 4,8, H₂-6), 4,64 (1H, т, J 2,0, OCHO), 4,92 (1H, м, H3), 5,92 (дд, J 16,0 и 4,2, H4), 6,05 (дт, J 16,0 и 4,7, H5).

(S, E)-(+)-6-(тетрагидропиранилокси)-4-гексен-1-ин-3-ол (XVIb).

В реакционную колбу в атмосфере аргона при -20° С шприцем вводили 50 мл хлористого метилена, а затем следующие реагенты: 4,17 мл (14 ммоль) тетраизопробилата титана, 3,53 мл (16,8 ммоль) (+)-DIPF, растворенного в 10 мл хлористого метилена, 1,37 г (7 ммоль) раствора енинола (XVIa) в 10 мл хлористого метилена и, наконец, 1,456 мл 3 M раствора гидроперекиси трет-бутила (4,2 ммоль) в толуоле. Полученный раствор выдерживали 4 дня при -23° С, контролируя титрованием расход гидроперекиси [27]. Далее реакционную смесь выливали в охлажденный до -20° С раствор 175 мл ацетона и 5 мл воды, перемешивали 1 ч при комнатной температуре и отфильтровывали. От фильтрата отгоняли ацетон, остаток растворяли в 50 мл эфира, охлаждали до 0° С и прибавляли 3,54 мл 1,54 M раствора гидроксида натрия (5,45 ммоль) и интенсивно перемешивали 1 ч при 0° С. Эфирный слой отделяли, промывали раствором, высушивали Na₂SO₄, концентрировали и остаток хроматографировали на колонке (гексан — этилацетат, от 10 : 1 до 2 : 1). Выделили две фракции.

I фракция — 580 мг (42%) (S, E)-(+)-6-(тетрагидропиранилокси)-4-гексен-1-ин-3-ола (XVIb), [α]_D²⁰ +15,95° (CHCl₃, c 0,84). Спектр ¹H-ЯМР идентичен приведенному выше.

Для определения оптической чистоты по известной методике [28] приготавливали эфир Мошера из 5,88 мг (0,03 ммоль) енинола (XVIb) действием 20,1 мг (0,09 ммоль) (S)-(-)-α-метокси-α-трифторметилфенилуксусной кислоты в присутствии 27,6 мг (0,108 ммоль) α-хлор-N-метилилидилийиодида и 25,3 мг (0,207 ммоль) *n*-(N, N-диметиламино)-пиридина в 2 мл хлористого метилена. Выделили 7,1 мг эфира Мошера (XVII). Спектр ¹H-ЯМР мажорного (S, S)-диастереомера: 1,48—1,85 [м, (CH₂)₃ в цикле], 2,67 (дд, J 2,2 и 0,8, HC≡C), 3,50 (м, OCH₂H₃), 3,60 (с, OCH₃), 3,80 (м, OCH₂H₃), 4,0 (1H, дд, J 15,0 и 5,0, H_A-6), 4,25 (1H, дм, H_B-6), 4,60 (1H, т, J 3,0, OCHO), 5,78 (1H, дд, J 16,0 и 5,0, H4), 6,10 (м, H3), 6,11 (дт, J 16,0 и 4,7, H5), 7,4 (3H, м, аром.), 7,53 (2H, м, аром.); минорный (S, R)-диастереомер: 2,62 (дд, C≡CH), 3,48 (с, OCH₃). Соотношение площадей интегрированных сигналов при 2,67 и 2,62 составило 97,5 : 2,5, что соответствует энантиомерному 95% избытку енинола (XVIb). Аналогичный результат получили при анализе ВЭЖХ эфира Мошера енинола (XVI).

II фракция — 500 мг (33,7%) (3S, 4S, 5S)-(-)-4,5-эпокси-6-(тетрагидропиранилокси)-1-гексин-3-ола (XVIII); [α]_D²⁰ -15,52° (CHCl₃, c 1,34). ИК-спектр (CCl₄, ν, см⁻¹): 1040, 1076, 1131, 1270 (C—O—C), 3315 (C≡C), 3620 (OH). Спектр ¹H-ЯМР (CDCl₃): 1,3—1,8 [6H, м, (CH₂)₃ в цикле], 2,3 (OH), 2,5 (1H, д, J 2,3, H1), 3,2—4,1 (6H, м, H4—H6, OCH₂ в цикле), 4,66 (2H, м, H3, OCHO). Масс-спектр (*m/e*, %): 211 (M⁺, 0,4%), 101 (40), 85 (100), 55 (67), 43 (60).

Из 53,4 мг (0,25 ммоль) эпокси спирта (XVIII) действием 40 мг (0,4 ммоль) уксусного ангидрида в 1 мл эфира в присутствии 38 мг (0,5 ммоль) пиридина был приготовлен соответствующий ацетат (XIX). Спектр ¹H-ЯМР (C₆D₆): 1,1—1,8 [м, (CH₂)₃ в цикле], 1,55 (с, CH₃CO), 2,95—3,87 (6H, м), 4,51 (1H, т, J 2,5, OCHO), 5,65 (1H, дд, J 3,5, 2,5 и 1,0, H3), а также 5,35 [дд, J 6,0 и 2,5, H3, *трео*-(XIX)].

Ацетат (S, E)-(+)-6-(тетрагидропиранилокси)-4-гексен-1-ин-3-ола (XXb). К раствору 177 мг (0,9 ммоль) енинола (XVIb) в 2 мл абс. эфи-

ра при -60°C прибавляли 0,36 мл 2,5 М раствора бутиллития в гексане (0,9 ммоль), а затем 70,7 мг (0,9 ммоль) хлористого ацетила. Реакционной смеси позволяли нагреваться до $\sim 20^{\circ}\text{C}$, прибавляли воду, экстрагировали эфиром, высушивали Na_2SO_4 , концентрировали и продукт очищали хроматографически (эфир – гексан, 1 : 10). Выделили 170 мг (79%) ацетата (XXб), $[\alpha]_D +19,25^{\circ}$ (CHCl_3 , с 1,30). Спектр ^1H -ЯМР (C_6D_6): 1,1–1,85 [6H, м. (CH_2)₂ в цикле], 1,60 (3H, с, CH_3CO), 2,18 (2H, д, J 2,2, $\text{C}=\text{CH}$), 3,39 (1H, м, OCH_2H_2), 3,70 (1H, м, OCH_2H_2), 3,78 и 4,18 (2H, H_2-6), 4,53 (1H, т, OCHO), 5,70–6,21 (3H, м, H_3-H_5).

Ацетат 6-(тетрагидропирипилокси)-4-гексен-1-ин-3-ола (XXa). К раствору 308 мг (1,6 ммоль) еинола (XVIa) в 4 мл абс. эфира и 0,5 мл пиридина при -30°C прибавляли 240 мг (3,03 ммоль) хлористого ацетила. Реакционной смеси позволяли нагреваться до $\sim 20^{\circ}\text{C}$ и оставляли на ночь. Затем прибавляли воду, экстрагировали эфиром, эфирный слой высушивали Na_2SO_4 , концентрировали и остаток хроматографировали на колонке (гексан → гексан – эфир, 20 : 1). Выделили 336 мг (90%) ацетата (XXa), спектр ^1H -ЯМР которого идентичен ^1H -ЯМР-спектру ацетата (XXб).

Тетрагидропирипиловый эфир (E)-(2,4,5)-тетрадекатриен-1-ола (XXIa). К смеси 113 мг (0,59 ммоль) иодистой меди в 8 мл эфира при -35° – -40°C в атмосфере аргона прибавляли по каплям 0,61 М раствор октиллития (1,96 мл, 1,19 ммоль) в гексане. К полученной суспензии при -70°C прибавляли 140 мг (0,59 ммоль) ацетата (XXa), выдерживали 1 ч при этой температуре и выливали в 20 мл насыщенного раствора хлористого аммония. Экстрагировали смесью эфир – гексан (1 : 1), органический слой отфильтровывали, высушивали Na_2SO_4 , концентрировали и остаток хроматографировали на колонке (гексан → гексан – эфир, 20 : 1). Выделили: 238 мг пептидифицированного продукта (фракция I) и 46 мг (26,4%) соединения (XXIa), R_f 0,50 (гексан – эфир, 10 : 1) (фракция II). ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 880, 975, 1005, 1640, 1950. ^1H -ЯМР-спектр (CDCl_3): 0,85 (3H, т, J 7,0, CH_3), 1,2–1,9 [18H, м, $\text{H}_2-8-\text{H}_2-13$, (CH_2)₂ в цикле], 1,98 (2H, дтд, J 7,1, 7,1 и 3,0, H7), 3,5 (1H, м, OCH_2H_2), 3,84 (1H, м, OCH_2H_2), 3,96 (1H, дд, J 12,7 и 6,0, H1), 4,21 (1H, дд, J 12,7 и 6,0, H1), 4,61 (1H, т, J 3,4, OCHO), 5,27 (1H, дт, $J_1 \approx J_2$ 6,7, H6), 5,69 (дт, J 15,2 и 6,2, H2), 5,77 (ддт, J 10,3, 6,7 и 3,0, H4), 6,06 (1H, дд, J 15,1 и 10,4, H3). Найдено, %: С 77,85; Н 10,66. $\text{C}_{19}\text{H}_{32}\text{O}_2$. Вычислено, %: С 78,08; Н 10,95.

Метилловый эфир (R,E)-(-)-(2,4,5)-тетрадекатриеновой кислоты (XV). К смеси 121 мг (1,34 ммоль) цианистой меди в 18 мл абс. эфира при -78°C в атмосфере аргона прибавляли по каплям 0,42 М раствор октиллития (6,4 мл, 2,68 ммоль) в гексане. Температуру реакционной смеси поднимали до -35°C , выдерживали 10 мин, затем снова охлаждали до -78°C и прибавляли раствор 318 мг (1,34 ммоль) (S)-(+)-ацетата (XXб) в 5 мл эфира. Смесь выдерживали 1 ч при этой температуре, причем конец реакции определяли по ТСХ (эфир – гексан, 1 : 1). Реакционную смесь выливали в 50 мл насыщенного раствора хлористого аммония, содержащего 1 г цианистого калия, экстрагировали смесью эфир – гексан (1 : 1). Экстракт высушивали Na_2SO_4 , отфильтровывали, фильтрат упаривали и остаток хроматографировали на колонке (гексан → гексан – эфир, 20 : 1). Выделили 198 мг (50%) смеси еналлена (XXIб) и енина (XXII) в соотношении 2 : 1. После снятия тетрагидропирипиловой защитной группы (12 мл воды, 1 мг TSA, 5 мл CH_3OH , 3 ч, 30°C) остаток перемешивали 3 ч при 0°C с 796 мг (9 ммоль) двуокиси марганца в 10 мл гексана [19]. Полученный после стандартной обработки альдегид прибавляли при 20°C к смеси 155 мг (3,16 ммоль) цианистого натрия, 80,6 мг (1,34 ммоль) уксусной кислоты и 8 мл метанола. Затем к реакционной смеси прибавляли 639 мг (7,26 ммоль) двуокиси марганца и смесь пере-

мешивали 24 ч при 20° С, отфильтровывали, фильтрат упаривали, к остатку прибавляли 5 мл воды и экстрагировали эфиром. Экстракт высушивали Na₂SO₄, фильтровали, упаривали, остаток хроматографировали на колонке (гексан – эфир, 20:1). Выделили две фракции.

I фракция – 63,1 мг эфира (XV) (60%) выхода в расчете на смаллен (XXI6), $[\alpha]_D^{20} -60^\circ$ (гексан, с 1,3). ИК-спектр, ν , см⁻¹ (CCl₄): 985. 1625 (C=C), 1715 (C=O), 1950 (C=C=C). Спектр ¹H-ЯМР (CCl₄): 0,87 (3H, т, H₃-14), 1,35 (12H, м, H₂-8--H₂-13), 2,05 (2H, м, H7), 3,71 (3H, с, OCH₃), 5,43 (1H, дт, J₁=J₂ 6,5, H6), 5,75 (1H, ддт, J 10,5, 6,5 и 3,0, H4), 5,80 (1H, уш.д, J 15,5, H2), 7,05 (1H, дд, J 15,5 и 10,5, H3). Спектральные данные совпадают с описанными в литературе [8, 18].

II фракция – 30 мг (3Z)-(+)-2-октил-3-гексен-5-ин-1-ола (XXIII), $[\alpha]_D^{20} +28^\circ$ (гексан, с 0,60). Спектр ¹H-ЯМР (CDCl₃): 0,87 (3H, т, CH₃), 1,27 (14H, м), 2,92 (1H, м, H2), 3,06 (1H, дд, J 2,3 и 0,8, H6), 3,49 (1H, дд, J 10,5 и 7,7, H1a), 3,64 (1H, дд, J 10,5 и 5,3, H1b), 5,62 (1H, дд, J 10,9 и 2,3, H4), 5,80 (дд, J 10,9 и 10,2, H3, 1H). Масс-спектр (m/z, %): 208 (M⁺, 3%), 207 (2), 177 (9), 95 (55), 79 (100).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Маяки С. М., Телегина Н. Н.* // Журн. общей химии. 1962. Т. 32. № 4. С. 1104–1111.
2. *Яновская Л. А., Руденко Б. А., Кучеров В. Ф., Степанова Р. П., Козан Г. А.* // Изв. АН СССР. Отд. хим. наук. 1962. № 12. С. 2189–2196.
3. *Gree R., Tourbah H., Carrie R.* // Tetrahedron Lett. 1986. V. 27. № 41. P. 4983–4986.
4. *Descouins C., Henrick C. A., Siddall J. B.* // Tetrahedron Lett. 1972. № 36. P. 3777–3780.
5. *Khrimian A. P., Ovanesian A. L., Streinz L., Svatos A., Romanuk M., Badonican Sh. H.* // Conference on Insect Chemical Ecology, Abstracts of Papers Tabor. Czechoslovakia. 1990. P. 15.
6. *Henrick C. A.* // Tetrahedron. 1977. V. 33. № 12. P. 1845–1847.
7. *Cassani G., Massardo P., Piccardi P.* // Tetrahedron Lett. 1980. V. 21. № 36. P. 3497–3498.
8. *Horler D. F.* // J. Chem. Soc. (C). 1970. V. 6. P. 859–862.
9. *Pirkle W. H., Boeder C. W.* // J. Org. Chem. 1978. V. 43. № 11. P. 2091–2093.
10. *Mori K., Nakada T., Ebata T.* // Tetrahedron. 1981. V. 37. № 7. P. 1343–1347.
11. *Oehlschlager A. C., Czyszewska E.* // Tetrahedron Lett. 1983. V. 24. № 50. P. 5587–5590.
12. *Mori K.* // Tetrahedron. 1989. V. 45. № 11. P. 3233–3298.
13. *Marlin V. S., Woodward S. C., Katsuki T., Yamada Y., Ikeda M., Sharpless K. B.* // J. Amer. Chem. Soc. 1981. V. 103. № 20. P. 6237–6240.
14. *Bernet B., Vasella A.* // Tetrahedron Lett. 1983. V. 24. № 49. P. 5491–5494.
15. *Rama Rao A. V., Khrimian A. P., Radha Krishna P., Yadagiri P., Yadav J. S.* // Synthetic Commun. 1988. V. 18. № 16. P. 2325–2331.
16. *Mihelich E. D.* // Tetrahedron Lett. 1979. V. 20. № 49. P. 4729–4732.
17. *Lipshutz B. H., Wilhelm R. S., Floyd D. M.* // J. Amer. Chem. Soc. 1981. V. 103. № 25. P. 7672–7674.
18. *Huces A., van Kruchten Eugene M. G. A., Okamura W. H.* // Isr. J. Chem. 1985. V. 26. P. 140–146.
19. *Baudiny R., Gore J.* // Synthesis. 1974. № 8. P. 573–574.
20. *Viola A., Macmillan J. H.* // J. Amer. Chem. Soc. 1970. V. 92. № 8. P. 2404–2410.
21. *Penhoat C. H., Julia M.* // Tetrahedron. 1986. V. 42. № 17. P. 4807–4816.
22. *Rossi B., Carpita A., Quirici M. G.* // Tetrahedron. 1982. V. 38. № 5. P. 639–644.
23. *Wannagat H., Niederprüm H.* // Chem. Ber. 1961. V. 94. № 5. P. 1540–1547.
24. *Tsuboi S., Masuda T., Takeda A.* // J. Org. Chem. 1982. V. 47. № 23. P. 4478–4482.
25. *Braundtsma L., Verkruijsse H. D.* // Synthesis of Acetylenes, Allenes and Cumulenes. Elsevier Publishing Company. Amsterdam, London, New York, 1981. P. 172.
26. *Bisacchi G. S., Koster W. H.* US Pat. 4588828. C. A. 105. P. 133736c.
27. *Sharpless K. B., Verhoeven T. R.* // Aldrichim. acta. 1979. V. 12. № 4. P. 63–73.
28. *Streinz L., Valterova I., Wimmer Z., Badesinsky M., Saman D., Kohoutova I., Romanuk M., Vrkoč J.* // Coll. Czech. Chem. Commun. 1986. V. 51. P. 2207–2213.

Поступила в редакцию

17.VII.1991

После доработки

5.II.1992

A. P. KHRIMIAN, A. L. OYANESSIAN, L. STREINZ*, A. SVATOS[§],
E. P. KHRIMIAN, G. M. MAKARIAN, Sh. O. BADANIAN

**(2E)-4,4-DIMETHOXY-2-BUTENAL AND ITS DERIVATIVES:
ACCESSIBLE AND VERSATILE REAGENTS
IN THE PHEROMONE SYNTHESIS**

Institute of Organic Chemistry, Armenian Academy of Sciences, Yerevan;

**Institute of Organic Chemistry and Biochemistry, Czechoslovak Academy
of Sciences, Prague*

(2E)-4,4-Dimethoxy-2-butenal and its easily accessible derivatives (2E)-4,4-dimethoxy-2-buten-1-ol, (2E)-4,4-dimethoxy-2-butenyl acetate and (2E)-1-bromo-4,4-dimethoxy-2-butene proved to be useful building blocks in the pheromone synthesis. Syntheses of pheromones of codling moth (*Cydia pomonella*), grave vine moth (*Lobesia botrana*) and a chiral pheromone of dried bean beetle (*Acanthoscelides obtectus*) have been developed.