

УДК 547.313+542.943.5

**(S)-(+)-Дигидромирцен в направленном синтезе феромонов насекомых**О. С. КУКОВИНЕЦ<sup>1</sup>, В. Г. КАСРАДЗЕ<sup>2</sup>, В. Н. ОДИНОКОВ<sup>3</sup>, Г. А. ТОЛСТИКОВ<sup>4</sup><sup>1</sup>Башкирский государственный университет,  
ул. Мингажева, 100, Уфа 450014 (Россия)

E-mail: kukovinets@mail.ru

<sup>2</sup>Институт органической химии Уфимского научного центра РАН,  
проспект Октября, 71, Уфа 450054 (Россия)

E-mail: kasradzevg@anrb.ru

<sup>3</sup>Институт нефтехимии и катализа Уфимского научного центра РАН,  
проспект Октября, 141, Уфа 450075 (Россия)<sup>4</sup>Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова Сибирского отделения РАН,  
проспект Академика Лаврентьева, 9, Новосибирск 630090 (Россия)

(Поступила 29.03.12; после доработки 15.06.12)

**Аннотация**

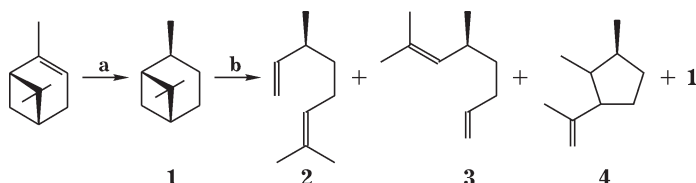
Путем селективных окислительных трансформаций двойных связей (+)-(3*S*)-3,7-диметилгекта-1,6-диена (дигидромирцена) – основного продукта термоллиза (+)-*цис*-пинана – разработаны эффективные схемы синтеза ряда оптически активных феромонов насекомых.

**Ключевые слова:** (S)-(+)-дигидромирцен, феромоны, окисление, озонлиз

Продукт термоллиза (+)-*цис*-пинана **1** содержит смесь изомерных углеводородов в соотношении **2** : **3** : **4** : **1** ≈ 55 : 7 : 10 : 28 (схема 1), среди которых наиболее важен (+)-(3*S*)-3,7-диметилгекта-1,6-диен (дигидромирцен) **2**, используемый в синтезах *эндо*- и *экзо*-гормонов насекомых [1].

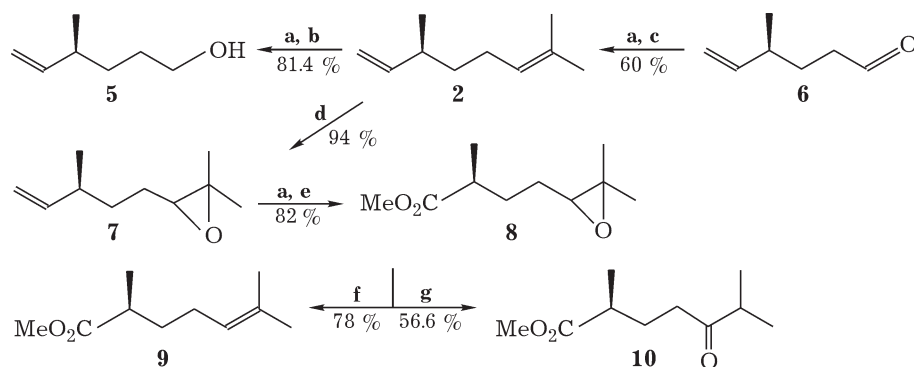
Извлечение диена **2** в чистом виде из изомерной смеси с помощью ректификации – процесс трудоемкий. Нами предложен альтер-

нативный путь, основанный на селективных окислительных трансформациях двойных связей. Установлено, что дигидромирцен **2** можно подвергнуть селективной трансформации в смеси соединений **1–4** путем парциального озонлиза продукта термоллиза (+)-*цис*-пинана **1**, приводящего к расщеплению тризамещенной двойной связи в данном диене (схема 2). Дальнейшее восстановление пероксидных продуктов озонлиза NaBH<sub>4</sub> приводит



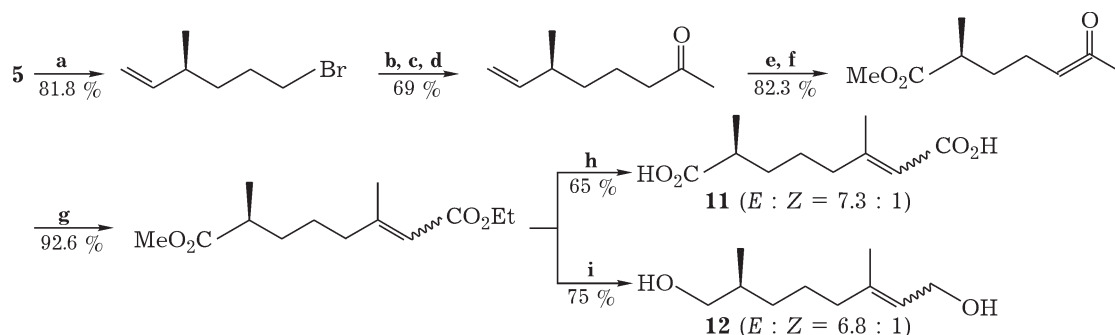
Реагенты и условия: **a.** H<sub>2</sub>/Ni. **b.** 510–550 °С.

Схема 1.



Условия: а.  $O_3$ ,  $CH_2Cl_2$ -MeOH,  $-70^\circ C$ ; б.  $NaBH_4$ ; в.  $Me_2S$ ; д.  $t-BuOOH$ ,  $Mo(CO)_6$ ; е.  $Et_3N$ ,  $Ac_2O$ ; ф.  $AlI_3$ , PhH; г.  $MgI_2$ ,  $CH_3CN$ .

Схема 2.



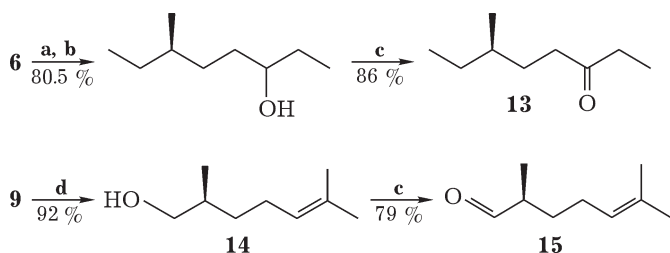
Условия: а.  $PBr_3$ , Py; б. Mg, THF; в.  $CH_3CHO$ ; д. PCC; е.  $O_3$ ,  $CH_2Cl_2$ -MeOH; ф.  $Et_3N$ ,  $Ac_2O$ ; г.  $(MeO)_2P(O)CH_2CO_2Et$ ,  $EtONa$ , THF; h. NaOH,  $H_2O$ ; i. DIBAL.

Схема 3.

к образованию спирта **5**, а  $Me_2S$  – альдегида **6**. В ряде случаев для получения нужных хиральных блок-синтонов из диена **2** требуется расщепить терминальную двойную связь с сохранением изопропенильного фрагмента. Селективная защита тризамещенной двойной связи в этом фрагменте обеспечивается за счет ее окисления до эпоксида **7**. Соединения **5–7** легко извлекаются с чистотой 94–97% из смеси изомерных углеводородов фракционной перегонкой при пониженном давлении.

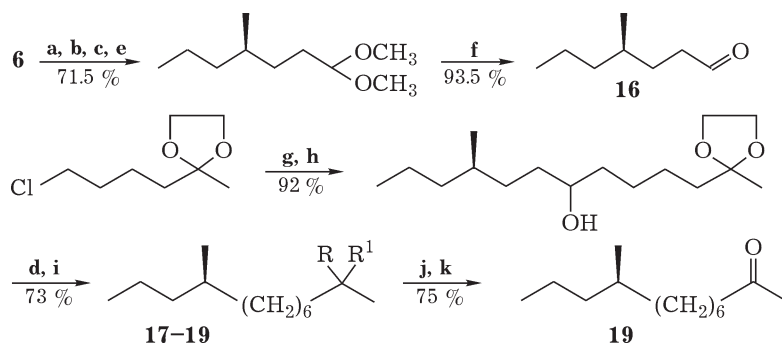
Дальнейшее озонолитическое расщепление терминальной двойной связи в соединении **7** и снятие эпоксидной защиты в образовавшемся эфире **8** действием  $AlI_3$  приводит к образованию эфира **9**. Замена  $AlI_3$  на  $MgI_2$  дает кетозфир **10**.

Спирт **5** послужил синтоном в синтезе феромонов китайской фасоловой зерновки – (2*E*,7*S*)-3,7-диметил-окт-2-ендиовой кислоты **11** и бабочки африканского монарха – (2*E*,7*S*)-3,7-диметил-окт-2-ен-1,8-диола **12** (схема 3) [2].



Условия: а.  $EtMgBr$ ,  $Et_2O$ ; б.  $H_2$ , Pd-C; в. PCC; д. DIBAL.

Схема 4.



$R + R^1 = \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$  (**17**);  $R = \text{H}$ ,  $R^1 = \text{OH}$  (**18**);  $R + R^1 = \text{O}$  (**19**). **17** : **18** : **19** = 1 : 2 : 1.

Условия: **a.** TsOH, MeOH; **b.**  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ ,  $\text{NaBH}_4$ ; **c.**  $\text{H}_2\text{O}_2$ -NaOH; **d.** TsCl, Py; **e.**  $\text{MeMgI}$ ,  $\text{Li}_2\text{CuCl}_4$ ,  $\text{Et}_2\text{O}$ -THF; **f.** HCl, MeOH- $\text{H}_2\text{O}$ ; **g.** Mg; **h.** **16**; **i.**  $\text{LiAlH}_4$ ; **j.** HCl,  $\text{Me}_2\text{CO}$ ; **k.** PCC.

Схема 5.

На основе соединений **6** и **9** разработаны схемы синтеза феромонов муравьев рода *Crematogaster* и *Myrmica* – (6*R*)-6-метилоктан-3-она **13**, (2*S*)-2,6-диметилгепт-5-ен-1-ола **14** и соответствующего ему альдегида **15** (схема 4) [3].

Альдегид **6** также использован в синтезе (*R*)-(-)-метилтридекан-2-она **19** (схема 5), являющегося половым феромоном вредителя зерновых культур – жука листоеда одиннадцатиточечного [4].

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, на основе продуктов селективных окислительных трансформации

(*S*)-(+)-дигидромирцена разработаны эффективные пути синтеза ряда оптически активных феромонов насекомых.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Серебряков Э. П. // Журн. Всесоюз. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева. 1991. Т. 36, № 4 С. 476.
- 2 Одинокое В. Н., Куковинец О. С., Касрадзе В. Г., Дольдзе А. В., Ахметова В. Р., Серебряков Э. П., Толстиков Г. А. // ЖОрХ. 1993. Т. 29, № 1. С. 39.
- 3 Одинокое В. Н., Куковинец О. С., Касрадзе В. Г., Дольдзе А. В., Серебряков Э. П., Спирихин Л. В., Толстиков Г. А. // ЖОрХ. 1993. Т. 29, № 10. С. 1936.
- 4 Одинокое В. Н., Куковинец О. С., Касрадзе В. Г., Цыглинцева Е. Ю., Серебряков Э. П., Толстиков Г. А. // Химия природ. соед. 1992. № 1. С. 125.