

УДК 542.97 : 547.36

СИНТЕЗ ФЕРОМОНОВ *LEPIDOPTERA**Матвеева Е. Д., Курц А. Л., Бундель Ю. Г.*

В обзоре обобщены данные многочисленных публикаций по синтезу феромонов насекомых чешуекрылых (*Lepidoptera*). Основное внимание уделено проблемам стереонаправленного синтеза феромонов.

Библиография — 217 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Моноолефиновые спирты и ацетаты	1199
II. Диспарлур	1205
III. Ненасыщенные кетоны	1208
IV. Сопряженные диеновые спирты, ацетаты, альдегиды	1211
V. Несопряженные диеновые спирты и ацетаты	1222

За последние годы наметилось несколько новых перспективных направлений в борьбе с вредными видами насекомых, в основе которых лежит высокая избирательность действия, а также практически полная безопасность для человека и теплокровных животных.

В первую очередь сюда относятся методы, основанные на использовании биологически активных веществ — феромонов. Феромоны — химические вещества, выделяемые насекомыми и вызывающие специфические поведенческие и физиологические реакции у воспринимающих насекомых. Из известных в настоящее время феромонов (феромоны половые, следовые, агрегационные, пищевые, феромоны тревоги) наиболее перспективными являются половые. Исключительно высокая биологическая активность и видовая избирательность позволяют надеяться на их использование для активного подавления процесса размножения популяции вредителей без загрязнения биосфера и нарушений биологического равновесия в природе, а также в качестве средства для оперативного учета численности вредителей. За последние 10 лет накоплен большой экспериментальный материал, посвященный идентификации, синтезу и применению феромонов насекомых. Этот материал обобщен в обзорах [1, 2, 3, 4] и монографии [5], однако, наибольшее число работ появилось уже за последние 4 года.

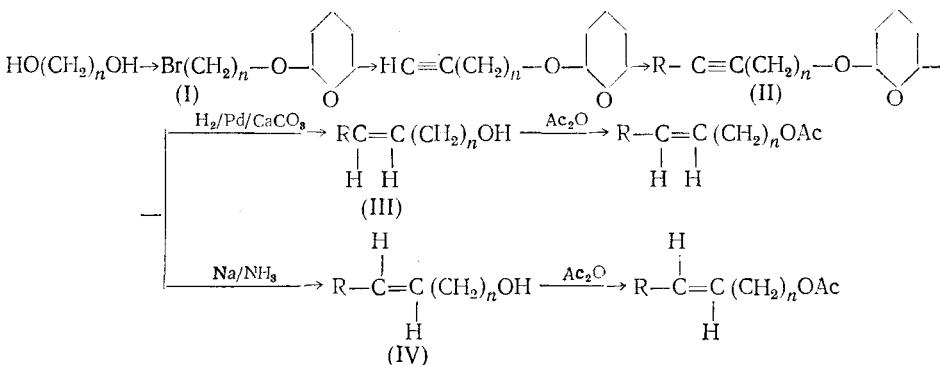
Настоящий обзор посвящен синтезу половых феромонов насекомых и охватывает главным образом работы 70—83 гг. Все рассматриваемые в обзоре феромоны принадлежат насекомым, относящимся к отряду чешуекрылых (*Lepidoptera*). Эти соединения представляют собой ненасыщенные алифатические спирты, ацетаты, альдегиды [1, 2, 5], в последнее время выделены и идентифицированы кетоны [6]. Различие структур — один из главных факторов в репродуктивной изоляции насекомых. Недавно найдено, что феромоны *Lepidoptera* представляют собой многокомпонентные смеси соединений [7]: некоторые виды насекомых выделяют в качестве феромонов смесь *цис*- и *транс*-изомеров [8], другие — смесь альдегидов [9], ацетат-альдегидную смесь [10] или другие смеси [11]. Аттрактант для одного вида насекомых может быть ингибитором для другого; так, аттрактант *Paralobesia viteana* — *цис*-9-додецинацетат — ингибирует привлекающее действие *Phyacionia buolianana* [12]. Количественное соотношение компонентов в таких смесях является важным фактором, который позволяет симпатическим видам насекомых (оби-

тающим в одной и той же области) не скрещиваться между собой [13].

Для большинства представителей *Lepidoptera* очень важным является соотношение *цис*- и *транс*-изомеров в смеси. Например, для восточной плодожорки *Grapholita molesta* *цис*-8-додецилацетат является привлекающим средством, но наибольшая аттрактивность обнаружена в присутствии 7% *транс*-изомера [14, 15]; для самцов зимующего побеговьюна *Phyacionia buolianana* наибольшая активность обнаружена у смеси *транс*-9-додецилацетата и 1,1% его *цис*-изомера [16]. Высокая видовая специфичность феромонов достигается прецизионно точным соотношением геометрических изомеров, это требует соответствующих методов синтеза и высокой степени химической, геометрической и стереохимической чистоты.

I. МОНООЛЕФИНОВЫЕ СПИРТЫ И АЦЕТАТЫ

Один из наиболее распространенных методов синтеза феромонов включает использование в качестве ключевых соединений моно- или дизамещенных ацетиленов. Так, около 100 незамещенных неразветвленных C_{10} — C_{16} -соединений, содержащих концевую тройную связь и ацетатную группу, было синтезировано японскими исследователями [17]. При скрининге обнаружены вещества, специфично привлекавшие 93 вида насекомых, принадлежащих к 15 семействам *Lepidoptera* Японии, (семейства *Torticidas*, *Noctuidas* и др.). Все образцы синтезированы по следующей схеме:



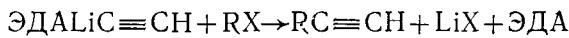
Комплекс ацетиленода лития с этилендиамином конденсировали в ТГФ, ГМФТ, ГМФТ/ТГФ с соответствующим тетрагидропирианилоксиалкилбромидом (I) для получения с почти количественным выходом ключевого соединения — дизамещенного ацетиlena (II), которое далее гидрировали над катализатором Линдлара и получали продукт, содержащий более 95% *цис*-изомера (III). Соответствующие *транс*-изомеры (IV) получены при восстановлении литием в жидким аммиаке.

Классический метод получения монозамещенных ацетиленов — отщепление галогеноводородов от соответствующих галогенсодержащих этиленовых соединений [18]. Для отщепления чаще всего применяют раствор едкого кали в абсолютном этаноле, этиленгликоле, целлозольве, а также расплав едкого кали [19], либо натрий в жидким аммиаке или в виде суспензии в минеральном масле [20—22]. При этом следует учитывать, что классический вариант дегидрогалогенирования приводит к миграции тройной связи внутрь молекулы [23], применение амида натрия в минеральном масле, напротив, смешает тройную связь к концу цепи [23]. Более эффективен модифицированный метод, основанный на применении суспензии мелко раздробленного KOH в ДМСО. При этом с выходом 50—100% образуется терминальный ацетилен [24].

В последние годы разработан метод дегидрогалогенирования в двухфазной катализитической системе водный NaOH — гептан или хлористый метилен с использованием гидросульфата тетрабутиламмония как катализатора межфазного переноса. Реакция протекает с почти количествен-

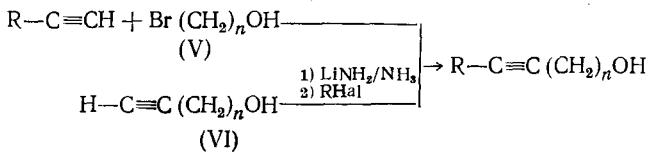
ным выходом для низших членов ряда, однако, для соединений, содержащих длинные алифатические цепи, выходы резко падают из-за плохой растворимости соединений [25].

Ввиду низкой растворимости высших алкилгалогенидов и щелочных солей ацетиленов в жидким аммиаке, алкилирование литиевых производных терминальных алкинов проводят в диполярных аprotонных растворителях: ДМСО [26], ГМФТ [27], ДМФА [28], а также в смесях этих растворителей в ТГФ [29, 30]. Выходы алкилацетиленов увеличиваются при применении комплекса ацетиленида лития с этилендиамином (ЭДА) [17, 31].

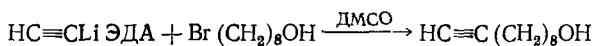


Однако даже в этом случае выход продуктов реакции очень сильно зависит от концентрации реагирующих веществ и порядка смешения реагентов [31].

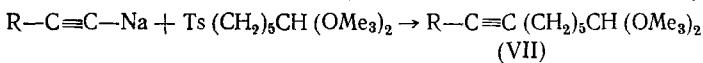
Для получения высших ацетиленовых спиртов из алкилацетиленов в качестве алкилирующего агента используют оксиалкилгалогениды с защищенной спиртовой группой [32]. Для проведения таких реакций ГМФТ является наиболее подходящим растворителем, поскольку выходы дизамещенных ацетиленов достигают 60—80% [33]. Замена хлора на бром в тетрагидропираноловых (ТГП) эфирах приводит к повышению выхода на 10—15%. Незамещенные ω -бромалканолы-1 (V) или терминальные ацетиленовые спирты (VI) могут также с успехом применяться для синтеза оксиалкилацетиленов [34—36]:



В последнем случае образуется смесь дизамещенного ацетиlena и простого эфира — продуктов С- и О-алкилирования соответственно [37]. Доля продукта С-алкилирования может быть резко увеличена при проведении реакции в диполярных аprotонных растворителях [38], в которых резко возрастает нуклеофильная реакционная способность карбанионов. Выходы дизамещенных ацетиленов при использовании в качестве растворителей жидкого аммиака, ТГФ и ДМФА резко снижаются до 28—33% из-за плохой растворимости исходных реагентов [1, 39—41]. Лучших результатов удается добиться при использовании ДМСО [26, 42] и комплекса с ЭДА [43]:



В качестве алкилирующих агентов можно использовать тозилаты или брозилаты соответствующих ацеталей, что облегчает проведение реакций в жидким аммиаке, поскольку эфиры арилсульфокислот хорошо в нем растворимы и довольно устойчивы к аммонолизу [44]:

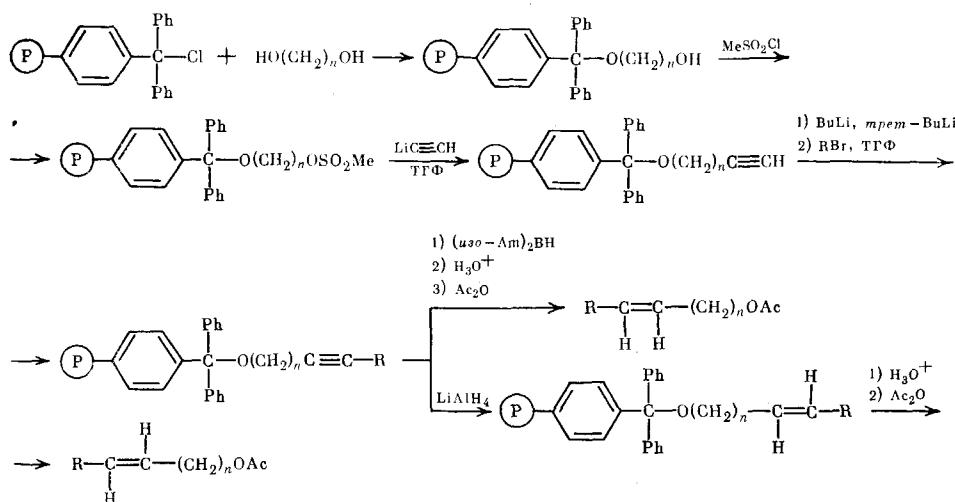


Однако выходы ацеталей (VII) резко падают до 2—10% при переходе к высшим ацетиленам или при применении в этой реакции высших алкилбромидов [45].

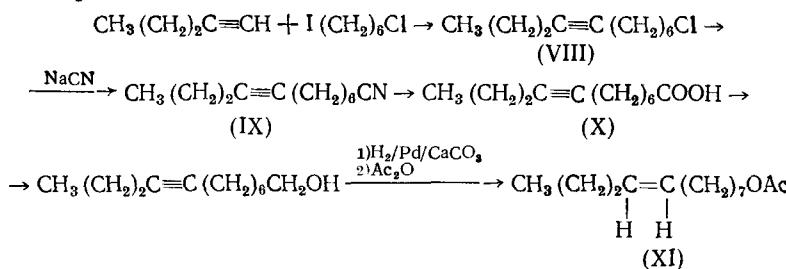
Переход от ацетиленовых спиртов к олефиновым с цис-конфигурацией двойной связи осуществляется парциальным гидрированием над катализатором Линдлара. Реакция проходит с высоким суммарным выходом. В качестве растворителя предпочтительно используется петролейный эфир [46]. При гидрировании при 20° примесь транс-изомера составляет 1,5—3%, при повышении температуры содержание транс-изомера увеличивается [47]. При низких температурах ($-10 \div -30^\circ$) степень селективности выше и примесь транс-изомера не превышает 0,5% [1]. Использовались и другие катализаторы — Pd/BaSO₄ [35, 48], никелевые катализаторы [43] и др. [49], однако, они менее стереоселективны.

Степень стереоселективности при гидрировании дизоамилбораном с последующей обработкой карбоновой кислотой составляет 98% [50]. Этот метод требует использования свежеприготовленного дизоамилборана, в противном случае выходы *cis*-изомера падают до 5% [1].

Соответствующий *транс*-изомер получают при восстановлении алкина металлическим натрием или литием в жидком аммиаке [51]. Однако при этом в реакционной смеси остается исходный алкин, что связано с ограниченной растворимостью высших ацетиленовых соединений в аммиаке. Реакция проходит строго стереоспецифично, примесь *цис*-изомера не обнаруживается [52]. С высоким выходом проходит восстановление тройной связи до двойной связи *транс*-конфигурации алюмогидридом лития [53]. Восстановление алкинов алюмогидридом лития в присутствии четыреххлористого титана приводит к смеси изомеров, соотношение которых зависит от температуры, причем доля *транс*-изомера снижается при понижении температуры [54]. Разработан метод синтеза *транс*-изомеров атTRACTантов на полимерной подложке, которая блокирует одну из спиртовых групп исходного диола или спиртовую группу галогеноспирта. Полимер можно использовать неоднократно, избегая таким образом трудоемких процессов выделения. Установлено, что восстановление тройной связи на полимерной подложке натрием в аммиаке не идет. Для получения *цис*-изомера в качестве восстанавливающего агента использовали дилизоамилборан [55—57]:

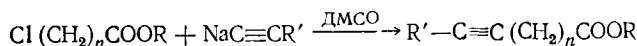


Модификацией вышеописанной схемы является синтез *цис*-8-додеценилацетата — феромона фруктовой и восточных плодожорок *Grapholitha molesta* и *Cydia molesta*:

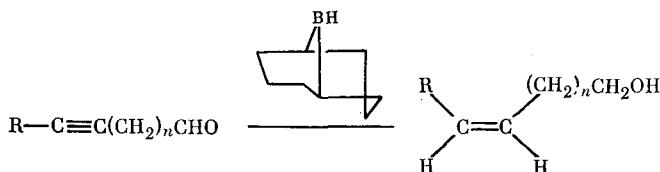


Литиевая соль пентина-1 алкилируется 1-хлор-6-иодгексаном, полученный хлорацетилен (VIII) через нитрил (IX) превращается в кислоту (X). Гидрирование над катализатором Линдлара с последующим восстановлением карбонильной группы и ацетилированием дает 46% цис-8-додецинилацетата (XI) [50, 58]. Ацетилениды натрия алкилировали хлор- и бромалканами в ДМСО [59] или эфирами ω -хлоркарбоновых

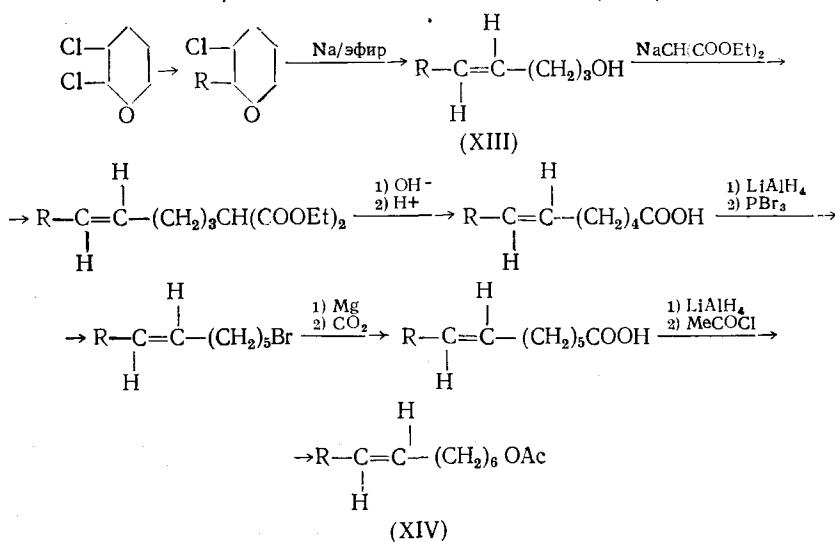
кислот в тех же условиях [60], что привело к соответствующей кислоте (XII) с выходом 70%:



Алкенолы-1 — активные компоненты половых феромонов — получают восстановлением ацетиленовых альдегидов комплексными гидридами щелочных металлов с последующим частичным гидрированием тройной связи над катализатором Линдлара [60, 61]. При этом наряду с *цикло*-изомером получают до 10% *транс*-изомера. Разработан метод получения *цикло*-алкенолов с высоким выходом с помощью 9-борабицикло [3.3.1] нонана — эффективного восстановителя карбонильных соединений, способного одновременно стереоселективно восстанавливать тройную связь до двойной связи *цикло*-конфигурации [62].



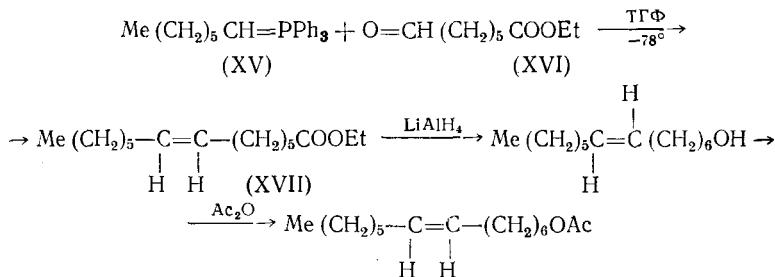
Стереоселективный метод получения *транс*-ацетатов включает раскрытие кольца 2-бутил-3-хлортетрагидропирана натрием в эфире с образованием *транс*-4-ноненола-1 (XIII); далее цепь удлиняют с помощью диэтилмалоната. Содержание *цикло*-изомера составляет 1,3% [63]. Метод применен в синтезе *транс*-7-додецинил-1-ацетата (XIV):



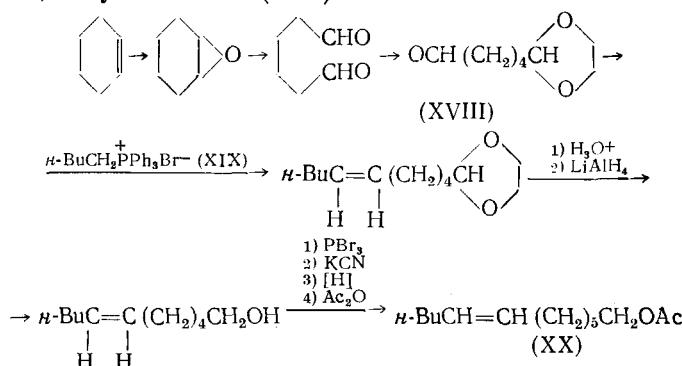
Однако выход ацетата (XIV) составлял всего 10%, а полученный аттрактант, очевидно из-за примесей проявлял малую активность при биоиспытаниях.

Большое количество *цикло*-моноолефиновых спиртов и их ацетатов было синтезировано с помощью реакции Виттига. Обычный вариант этого процесса — взаимодействие алкилидентрифенилfosфоранов с карбонильными соединениями — позволяет получать олефины в виде смесей *цикло*- и *транс*-изомеров. Высокая стереоспецифичность этой реакции с целью получения *цикло*-изомера достигается при использовании алифатических фосфоранов и алифатических альдегидов в неполярных растворителях в отсутствие литиевых солей [64] и в диполярных аprotонных растворителях [65—68]. Получение илидов фосфора из соответствующих фосфониевых солей действием *bis*(trimетилсилил)амида щелочного металла с последующим взаимодействием с альдегидами приводит к *цикло*-алкенам с 98% стереохимической чистотой [69]. Этот метод применен

для синтеза атTRACTантов, содержащих одну непредельную связь — *цис*-7-и *цис*-9-додецинацетатов, *цис*-7-тетрадецинацетата и др. [69—72]. Так, например, конденсация илида (XV) с альдегидом (XVI) в тетрагидрофуране при -78° приводит к ненасыщенному эфиру (XVII) с соотношением *цис*:*транс* 98:2 [72]:

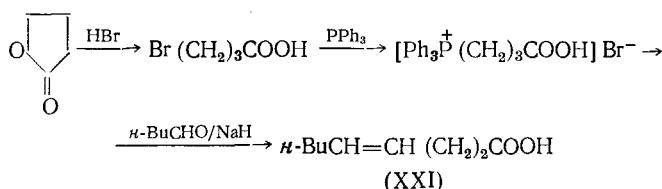


Геометрические изомеры 7-додекен-1-илацетата (XX) являются феромонами капустной совки *Trichoplusia ni* и листовертки *Argyroploce leucotreta*. Синтез этих изомеров осуществлен с выходом 27%, исходя из циклогексена. 6-Этилендиоксигексаналь-1 (XVIII) конденсировали с фосфораном, полученным из (XIX):



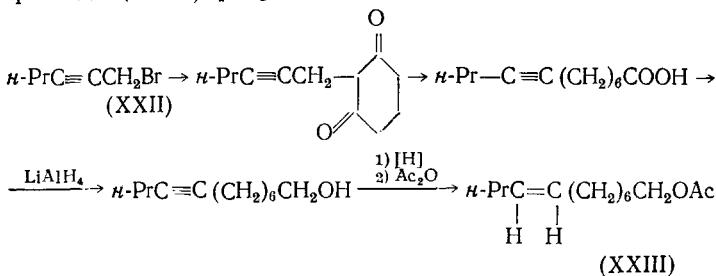
Смесь *цис*- и *транс*-изомеров разделяли хроматографически на силикагеле, импрегнированном нитратом серебра [73].

Выходы и соотношение изомеров в реакции Виттига различны в зависимости от природы растворителя; так в ДМСО выход 4-ноневой кислоты (XXI) составлял 46% (при соотношении *цикло-транс*-изомеров 86 : 14), в ГМФТ соответственно 21% (91 : 9) [74].

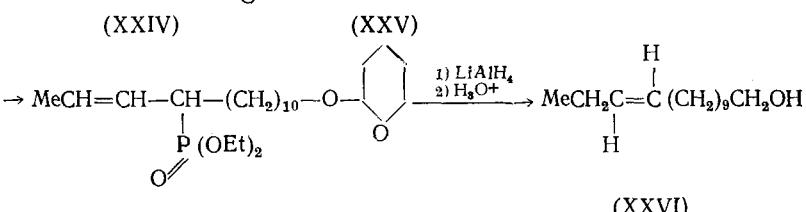
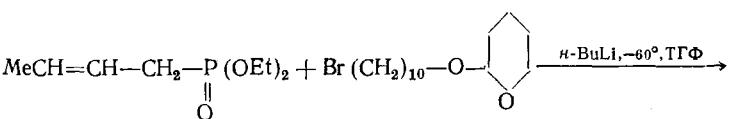


Наиболее высокая стереоспецифичность наблюдается в ДМСО, ДМСО/ТГФ, ДМФА или ацетонитриле, где доля *цис*-изомера превышает 90% [75].

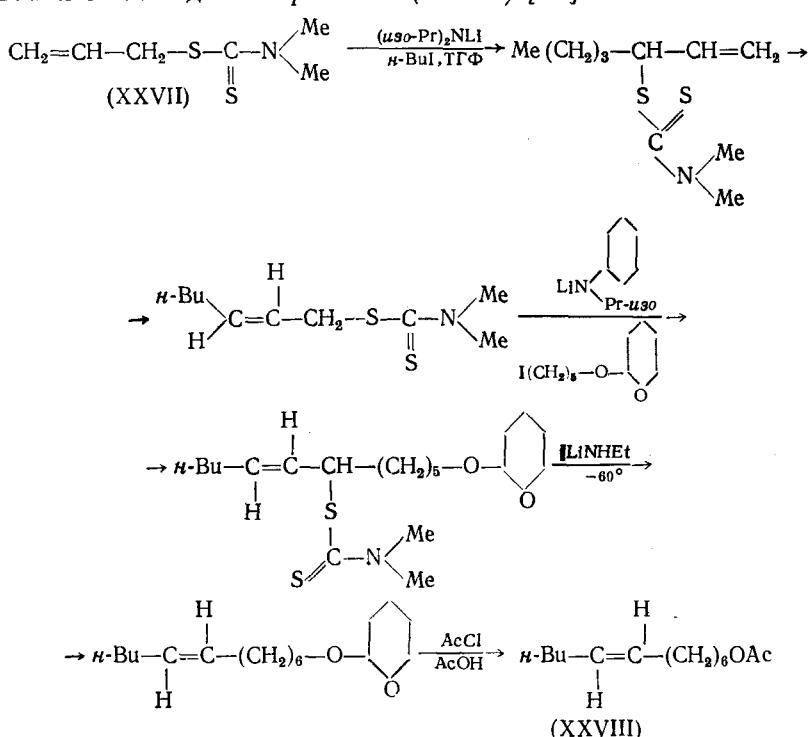
цис-8-Додеценилацетат (XXIII) получен на основе 1,3-циклогександиона и бромида (XXII) [76]:



Алкилирование литиевых производных γ -аллилфосфонатов (XXIV) в α -положении различными ω -замещенными алкилгалогенидами, например (XXV), с последующим восстановлением LiAlH_4 приводит исключительно к транс-изомеру (XXVI) [77]:

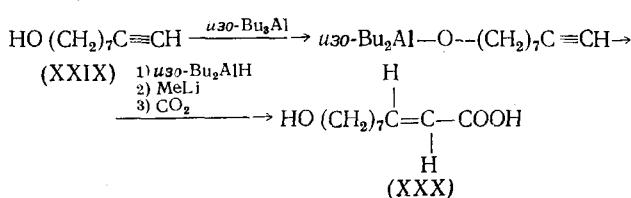


Стереоселективный синтез *транс*-7-додецинилацетата (XXVIII) осуществлен с помощью 3,3-сигматропной перегруппировки продукта алкилирования S-аллилдитиокарбамата (XXVII) [78]:

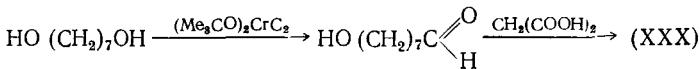


Смешанный электролиз солей карбоновых кислот по Кольбе также использован для получения ацетата (XXVIII), однако побочно образуется большое количество продуктов димеризации, переэтерификации и диспропорционирования [74].

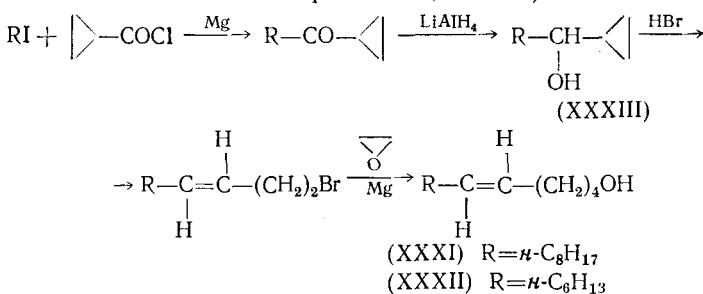
транс-10-Оксиден-2-овая кислота (XXX) является компонентом маточного молока и феромоном пчел. Синтез ее осуществлен, исходя из 8-нониноола (XXIX) [79].



Гидроксильную группу в иоле (XXIX) защищают введением остатка длизобутилалюминия, после чего обрабатывают реакционную смесь длизобутилалюминийгидридом. Образующийся винилалан обрабатывают метиллитием, последующее карбоксилирование приводит к кислоте (XXX). Выход 80%, метод строго стереоспецичен. Предложен более простой метод получения кислоты (XXX) с меньшим числом стадий из доступных исходных веществ путем конденсации малоновой кислоты с 8-оксиоктаналем [80]:



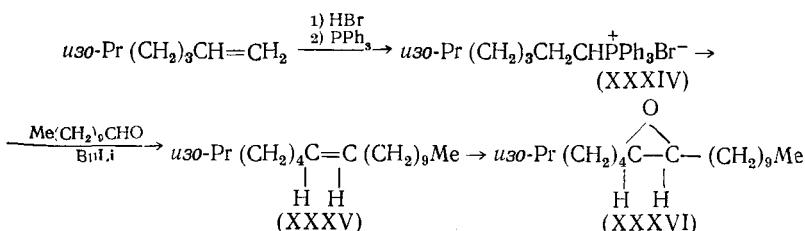
Осуществлен интересный стереоселективный синтез непредельных спиртов $\text{C}_{12} - \text{C}_{15}$, их ацетатов и эпоксидов, из которых *транс*-5-тетрадеценол (XXXI) является «имитатором феромона» (имитирует действие природного феромона) выемчатокрылой моли *Pyncho pocha*, а *транс*-5-додеценол (XXXII) — феромоном злаковой мухи *Tricimba cinctra* [81]. Особенность этого метода заключается в том, что этиленовая связь в конечном соединении образуется при раскрытии циклопропанового кольца, содержащегося в исходном карбиноле (XXXIII)



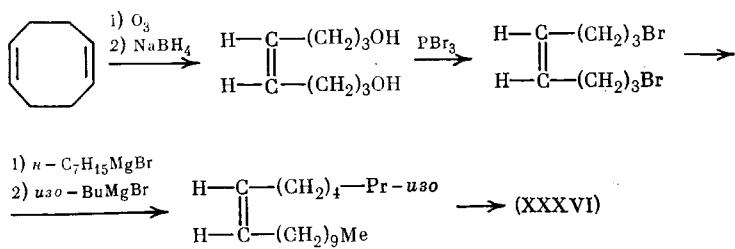
II. ДИСПАРЛУР

Эпоксид в качестве феромона обнаружен к настоящему времени только у непарного шелкопряда *Porthetria dispar*, он имеет строение *цик*-7,8-эпокси-2-метилоктадекана — диспарлур (XXXVI) [82]. Биоиспытания энантиомеров (XXXVI) показали, что природный феромон представляет собой *цик*-(+)-изомер, а *транс*-изомер (XXXVII) и *цик*-(-)-изомер неактивны [83]. Эти данные указывают на хиральный характер рецепторной системы непарного шелкопряда [84, 85].

Рацемический *цик*-диспарлур синтезирован различными путями. Конденсацией фосфониевой соли (XXXIV) с 1-ундеканалем в ДМСО в присутствии бутиллития по Виттигу получен олефин (XXXV) с соотношением *цик*-*транс*-изомеров 88 : 12 [82]. Проведение этой же реакции в ГМФТ привело к соотношению изомеров 96 : 6 [86]. Снизив температуру реакции до минус 78°, удалось получить олефин (XXXV) и из него эпоксид (XXXVI) с выходом 75%, причем содержание *транс*-изомера не превышало 2% [87]:

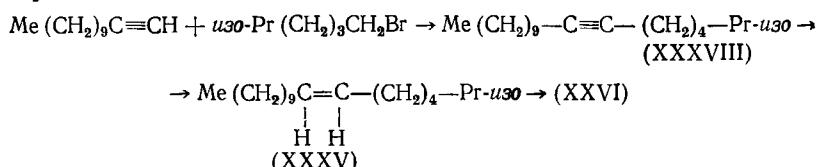


Рацемический диспарлур синтезирован из циклооктадиена. Необходимая *цик*-геометрия двойной связи определяется стереохимией исходного циклооктадиена. Селективный озонолиз с последующей обработкой озонарида борогидридом натрия, реакция Гриньяра и эпоксидирование приводят к диспарлуре с выходом 25% [88]:



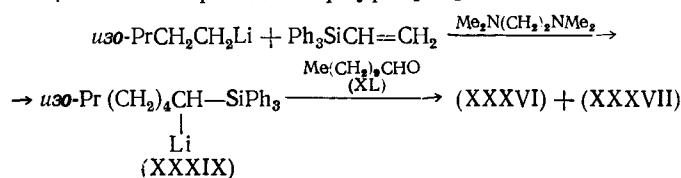
Диспарлур (XXXVI) получен также из линейных олигомеров бутадиена и изопрена с метилакрилатом. В основу синтеза положена реакция Виттига, которая проходит с выходом 85—94 % при соотношении *цикло-транс*-изомеров в полученном продукте 3 : 1 [89].

Ключевая стадия для другого способа получения рацемического эпоксида (XXXVI) — получение цисоидной двойной связи, что достигается контролируемым гидрированием 2-метил-7-октадецина (XXXVIII) [90—93]:

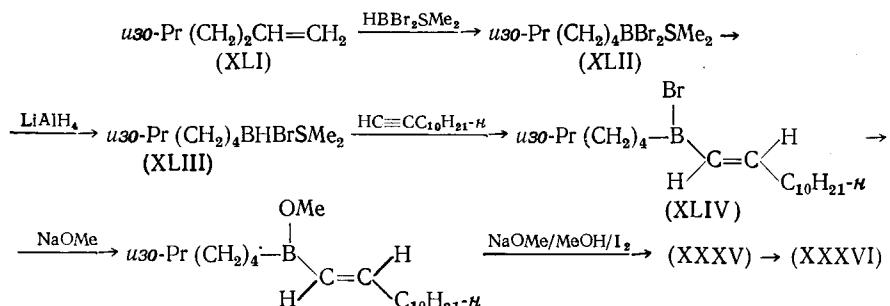


Для большой серии соединений разработан метод алкилирования со слей ацетиленов в ГМФТ с выходом диалкилацетиленов 35—45% [93]. Гидрирование алкина (XXXVIII) над катализатором Линдлара приводит к *цикло*-олефину, восстановление натрием в жидким аммиаке — к *транс*-изомеру. Чистота полученных *цикло*-олефинов 99 %.

При конденсации 1-трифенилсилил-6-метилгептиллития (XXXIX) и 1-ундеканаля (XL) с последующим эпоксидированием получена смесь (1 : 1) *цикло*- и *транс*-изомеров диспарлура [94]:

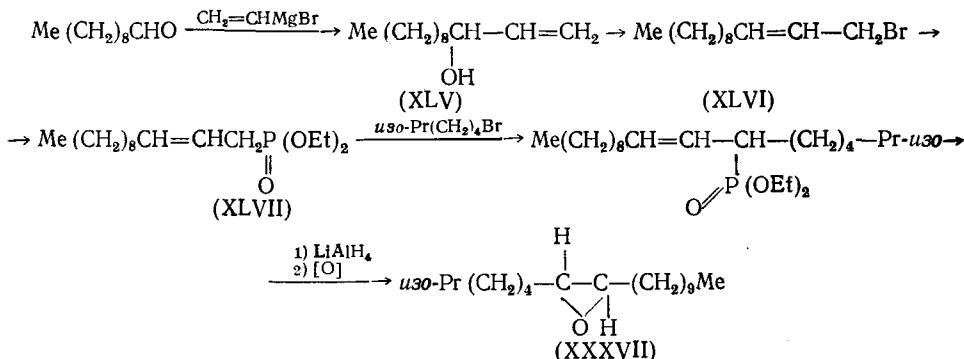


Предложен удобный стереоспецифический синтез рацемического диспарлура с использованием органоборанов [95]. 5-Метил-1-гексен (XLI) превратили в 5-метил-1-гексилдибромборан-диметилсульфид (XLII), который обрабатывали алюмогидридом лития, а полученный бромборан (XLIII) присоединяли к 1-додецину:

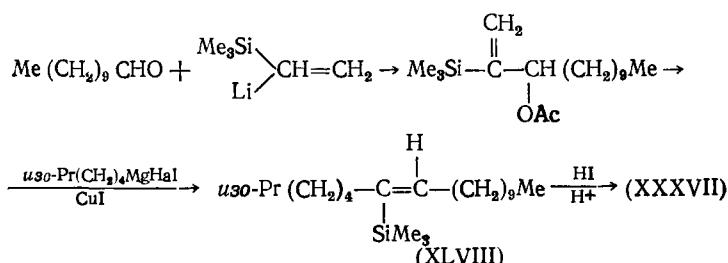


Обработка бороганического соединения (XLIV) метилатом натрия с последующим иодированием в присутствии метилата натрия в метаноле приводит к *цикло*-изомеру олефина (XXXV) с выходом 55% (изомерная чистота больше 99%). Окислением *m*-хлорнадбензойной кислотой получен диспарлур (XXXVI). С целью тестирования феромона-ингибитора

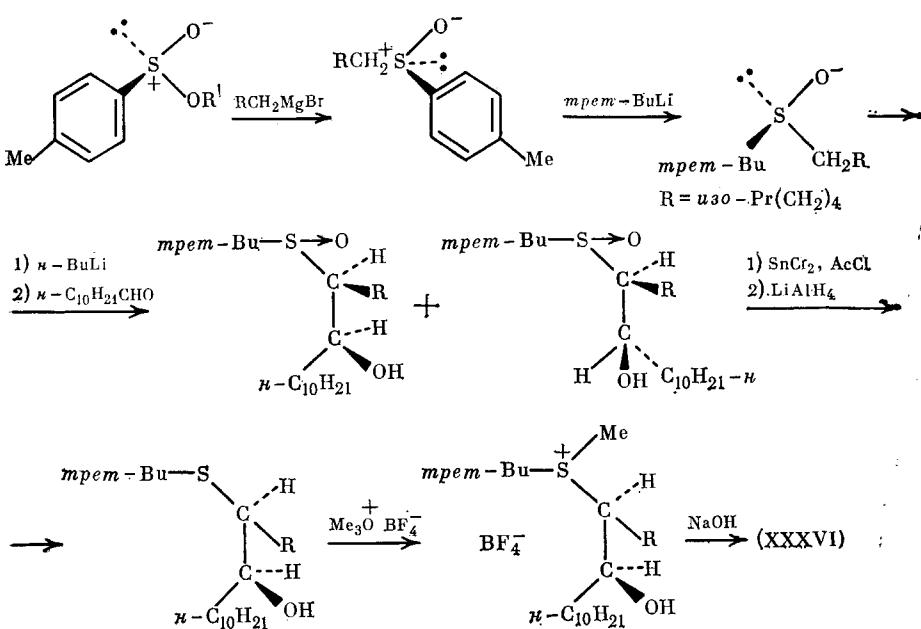
осуществлен синтез рацемического транс-изомера диспарлура (XXXVII) [96]. Нонилвинилкарбинол (XLV), полученный при взаимодействии *n*-деканаля с винилмагнийбромидом, обрабатывали концентрированной HBr. Полученный бромид (XLVI) нагревали с триэтилfosфитом, а соответствующий фосфонат (XLVII) алкилировали 5-метилгексилбромидом. Последующее восстановление алюмогидридом лития и окисление *m*-хлорнадбензойной кислотой приводит к транс-изомеру (XXXVII) с выходом 81 %:



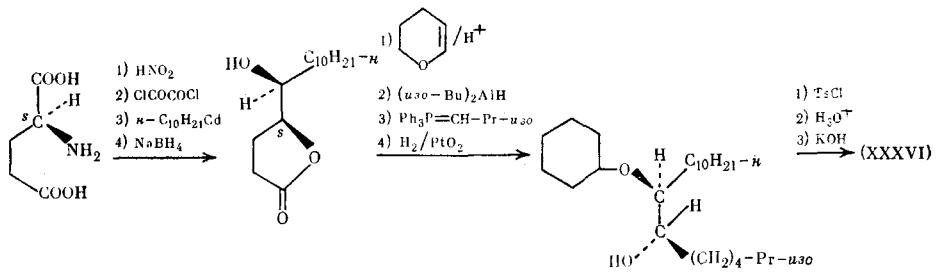
транс-Изомер (XXXVII) получен с выходом 65% протодесилирированием соответствующего винилсилина (XLVIII) [97].



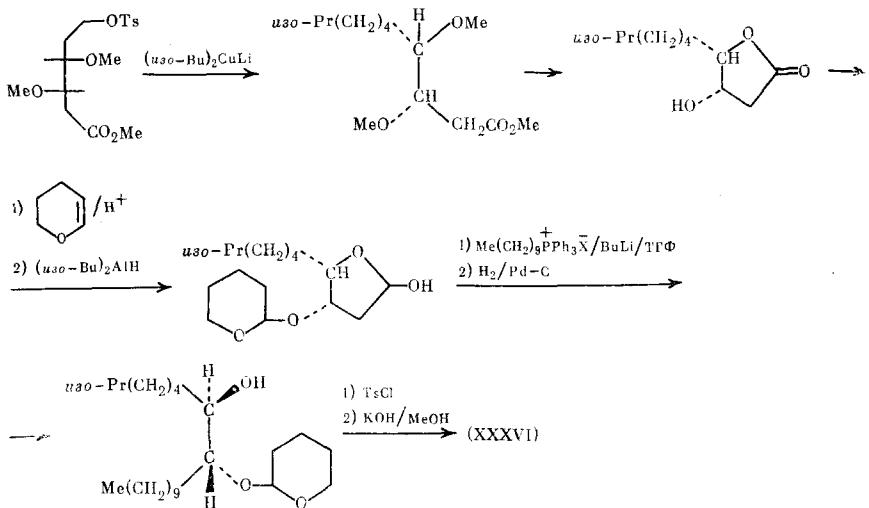
Предложен шестистадийный синтез оптически активного *cis*- $(+)$ -диспарлура с выходом 15% [98]:



Изящный синтез *цис*-(+)-диспарлура осуществлен через (*s*)-(+)-глутаминовую кислоту [99]:

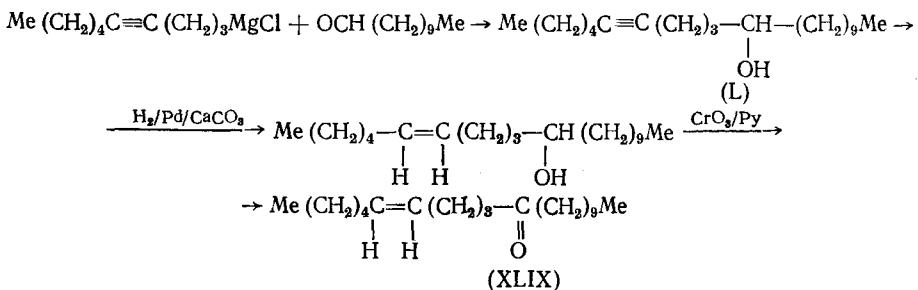


Это же соединение получено с высокой оптической чистотой (98%), исходя из (*L*)-(+)-винной кислоты [100]:

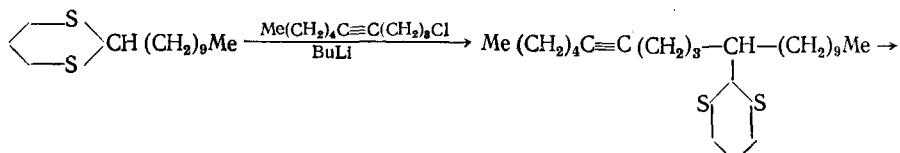


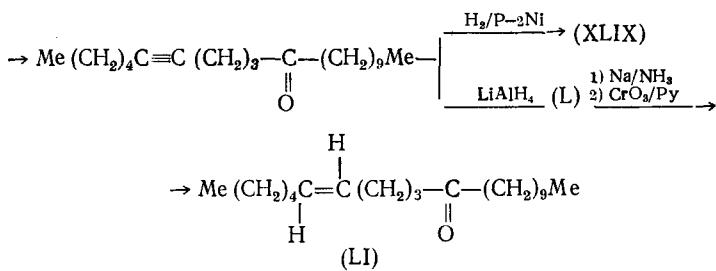
III. НЕНАСЫЩЕННЫЕ КЕТОНЫ

Кетоны крайне редки среди известных феромонов *Lepidoptera*. *цис*-6-Генейкозен-11-он (XLIX) был идентифицирован у мотылька огненного кистехвоста *Orgyia pseudotsugata* [101]. Синтез его осуществлен с использованием реакции Гриньяра из 1-ундеканаля и 1-хлордодецина-4; гидрирование тройной связи полученного спирта (*L*) и окисление спиртовой группы приводит к феромону (XLIX) с примесью 4% *транс*-изомера [1]:



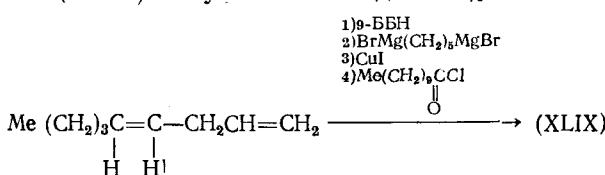
транс-Изомер (*LI*), получен по приведенной ниже схеме [101]:



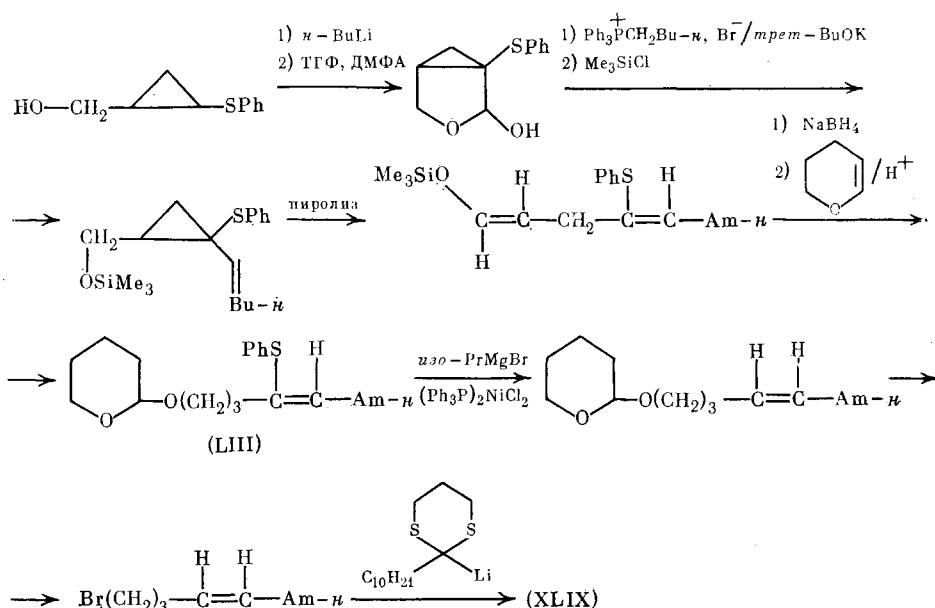


При алкилировании литиевой соли 2-*n*-декил-1,3-дитиана с последующим гидролизом образуется кетон (LII), в котором карбонильная группа восстанавливается алюмогидридом лития, а тройная связь восстанавливается до *транс*-олефина натрием в жидким амиаке. Катализическое гидрирование над никелевым катализатором в присутствии ЭДА дает (XLIX) (стереохимическая чистота 97%) [101].

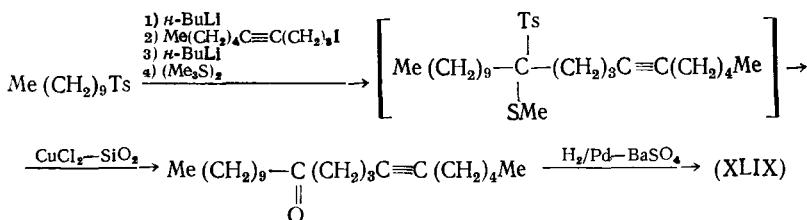
Превращение триалкилборанов в алкилмагнийбромиды также использовано для синтеза (XLIX) [102]. *цис*-1,4-Декадиен гидроборируют 9-борабицикло[3.3.1]октаном (9-ББН), прибавляют пентаметилен-1,5-ди(магнийбромид), образующийся *in situ* 4-деценил-9-ББН-магнийбромид обрабатывают иодистой медью, а затем ундеканоилхлоридом, в результате чего кетон (XLIX) получают с выходом 78%:



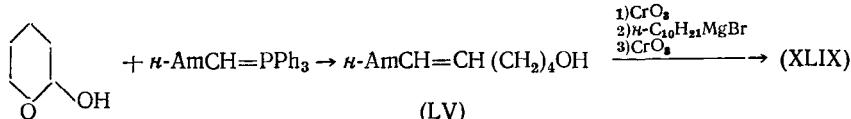
Изопропилмагнийбромид в присутствии хлорида *бис*(трифенилfosfin)никеля стереоспецифично восстанавливает винилсульфид (LII) в соответствующий олефин. Этот процесс использован в качестве ключевой стадии синтеза ненасыщенного кетона (XLIX) [103].



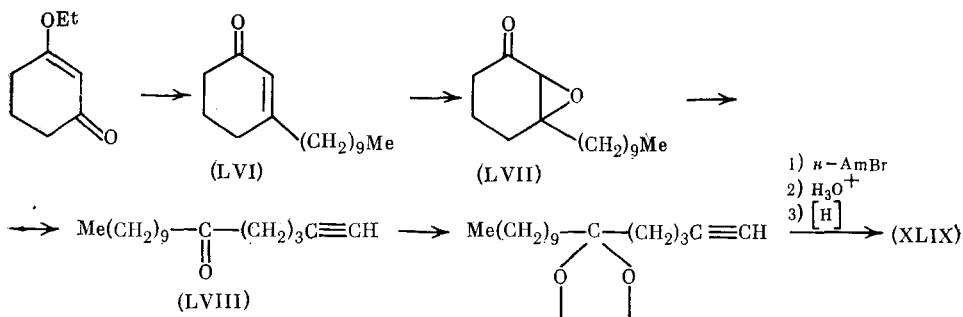
Ниже приведен альтернативный метод получения феромона (XLIX), основанный на получении диалкилацетилена (LIV) с последующим восстановлением по Линдлару [104]:



Взаимодействие 2-оксипирана с гексилидентрифенилfosфораном приводит к ундецен-5-олу (LV) с очень высокой степенью геометрической чистоты. Окисление полученного спирта хромовым ангидридом до соответствующего альдегида, последующее взаимодействие с *n*-децилмагнийбромидом и повторное окислением дает (XLIX) [105]:

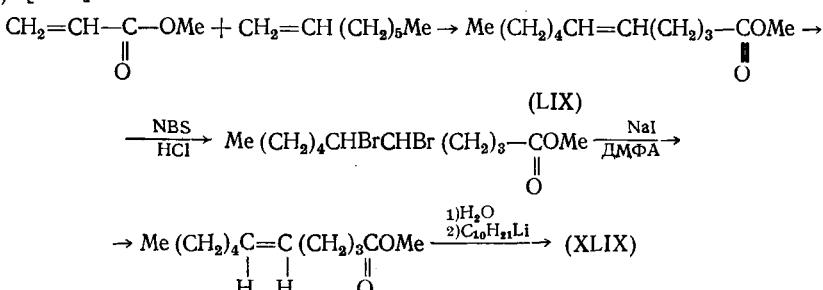


С низким выходом феромон (XLIX) получен из дигидрорезорцина по приведенной ниже схеме:

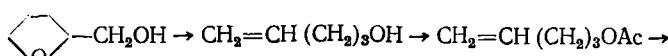


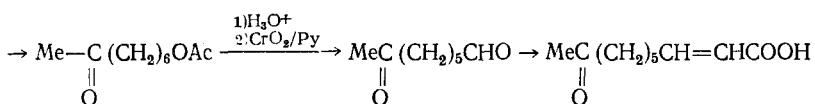
3-Этокси-2-циклогексенон алкилированием и гидролизом превращали в α,β -незамещенный кетон (LVI), который при окислении дал α,β -эпокси-кетон (LVII). Из эпоксида получали ацетиленовый кетон (LVIII), который алкилировали и гидрировали над катализатором Линдлара [76]. Аналогичным методом был синтезирован *цис*-5-ундецен-2-он — полу продукт для синтеза феромонов [106].

При взаимодействии метилакрилата с 1-олефинами в присутствии эвтектической смеси хлоридов алюминия, калия и натрия образуется с выходом 40% ненасыщенный эфир (LIX), из которого получен феромон (XLIX) [107]:

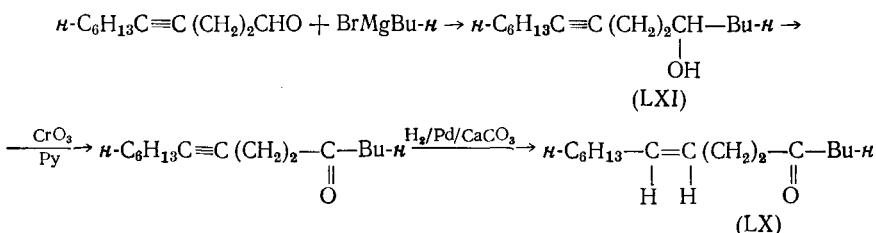


Простой и доступный метод синтеза промежуточного продукта для синтеза феромонов предложен исходя из тетрагидрофурилового спирта [108]:

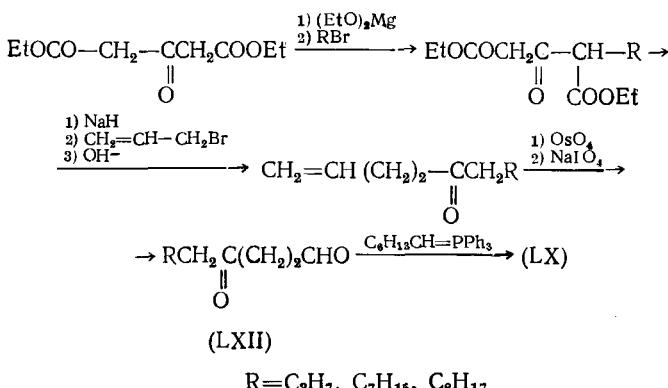




Феромон персиковой плодожорки *Carposina niponensis* состоит из двух компонентов: мажорной — *цик*-7-эйкозен-11-она (LX) и минорной — *цик*- или *транс*-7-нонадецен-11-она [109]. Ключевое соединение — 1-алкилундекин-4-ол-1 (LXI) — получено при действии реактива Гриньяра на соответствующий альдегид [109] или нитрил [110, 111]:



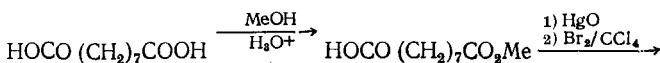
Для получения соединения (LX) использовано также региоселективное двухстадийное алкилирование эфира ацетондикарбоновой кислоты с последующим окислением в γ -кетоальдегид (LXII), который вовлечен в реакцию Виттига [112]. Реакция кетоальдегида (LXII) с гептилиден-трифенилfosфораном при низкой температуре приводит к *цик*-олефину (LX) с выходом 20% [113]. Эта же реакция в присутствии краун-эфира (12-краун-4) проходит с выходом 64% [112], содержание *цик*-изомера в кетоне (LX) превышает 90%:

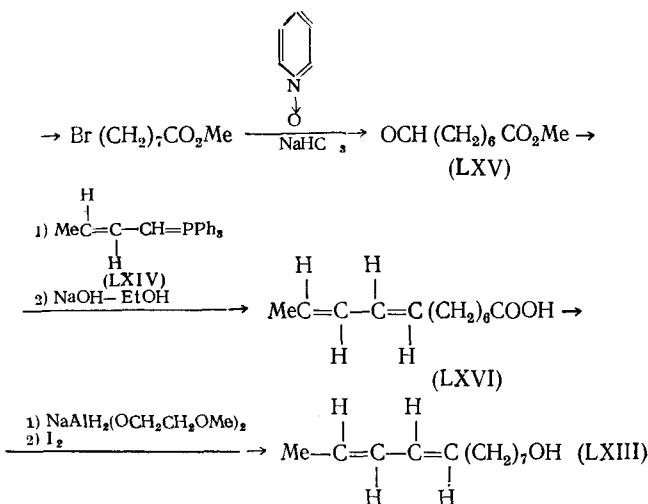


IV. СОПРЯЖЕННЫЕ ДИЕНОВЫЕ СПИРТЫ, АЦЕТАТЫ, АЛЬДЕГИДЫ

Среди феромонов насекомых *Lepidoptera* известно большое число соединений, содержащих сопряженные двойные связи [1, 4, 5]. Обсуждаемые ниже пути синтеза соединений этого типа иллюстрируют методы, используемые для синтеза сопряженных систем с *транс*-конфигурацией.

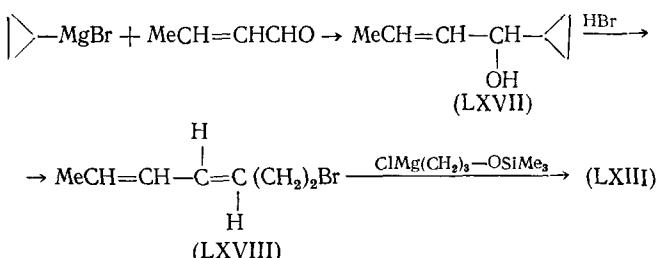
Феромон яблонной плодожорки *Laspeyresia pomonella* — 8-*транс*,10-*транс*-додекадиенол-1 (LXIII) впервые получен [114] с использованием реакции Виттига из *транс*-бутилидентрифенилфосфорана (LXIV) и метилового эфира 8-оксооктановой кислоты (LXV) в ДМФА в присутствии метилата натрия. Кислота (LXVI) получена в виде смеси 75% 8-*транс*,10-*транс*- и 25% 8-*цик*,10-*транс*-изомеров:





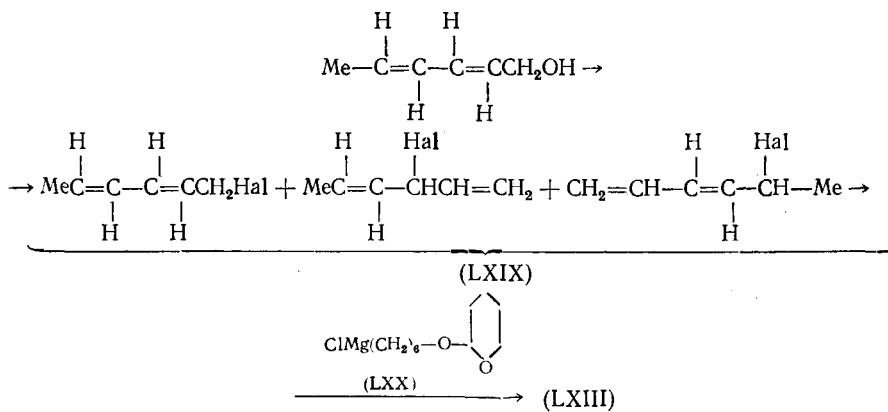
После восстановления и изомеризации под действием иода получен чистый *транс*-изомер (LXIII), но с очень низким выходом. Высокий выход изомерной смеси, состоящей из 45% 8-*транс*, 10-*транс*-, 39% 8-*цис*, 10-*транс*-, а также 16% 8-*транс*-, и 8-*цис*, 10-*цис*-изомеров получен при реакции *транс*-илида (LXIV) с этиловым эфиром 8-оксооктановой кислоты в присутствии бромистого лития [1]. Соотношение изомеров в отсутствие бромида лития практически то же, что и в условиях нормальной реакции Виттига [5, 115, 116]. Если тетрагидропиранилоксигептилбромид превратить в трифенилfosфониевую соль и провести реакцию Виттига с *транс*-2-бутиналем, выход составляет только 10%, причем продукт реакции (LXIII) представляет собой смесь 77% 8-*цис*, 10-*транс*-, 20% 8-*транс*, 10-*транс*- и 3% смеси 8-*транс*, 10-*цис*-, и 8-*цис*, 10-*цис*-изомеров [115].

Большая стереоселективность процесса была достигнута при раскрытии кольца вторичного циклопропилкарбинола (LXVII) бромистоводородной кислотой, что приводит к смеси, содержащей 90% 3-*транс*, 5-*транс*- и 10% 3-*цис*, 5-*транс*-гентадиенилбромида (LXVIII). Реакция Гриньяра в присутствии Li_2CuCl_4 и последующий гидролиз дает 79% спирта (LXIII), содержащего 9% 8-*цис*, 10-*транс*- и 12% 8-*цис* (*транс*), 10-*цис*-изомеров:



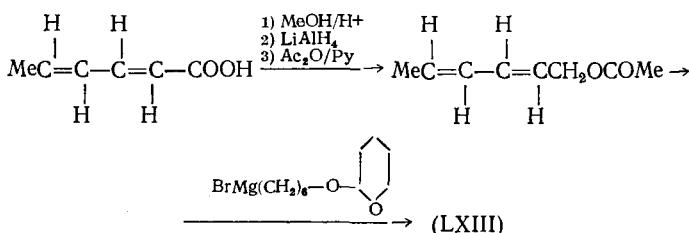
Перекристаллизацией этой смеси удалось получить спирт (LXIII) (чистоты 99,5%) [117]. Во многих работах 8-*транс*, 10-*транс*-додекадиенол (LXIII) был получен с невысоким выходом, в продуктах реакции содержится целый ряд других геометрических изомеров, а стереонаправленность реакции неизвестна [1].

Детально изучено взаимодействие аллилгалогенидов (LXIX) с реагентами Гриньяра, не содержащими двойных связей, приводящее к сложной смеси геометрических изомеров спирта (LXIII) [118]. Взаимодействие изомерной смеси галогенидов (LXIX) с реагентом Гриньяра (LXX) приводит в основном к 2-октену и только следовым количествам диено-вого продукта [119]:

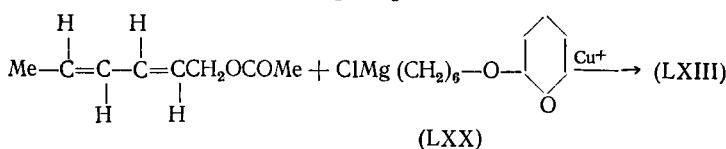


Ряд попыток превращения сорбита в соответствующий галогенид без аллильной перегруппировки оказались безуспешными [120, 121]. Используя сорбильбромид, полученный из сорбита и трехбромистого фосфора, разным авторам удалось получить 25—30% спирта (LXIII), содержащего только 75% транс, транс-изомера [122—124].

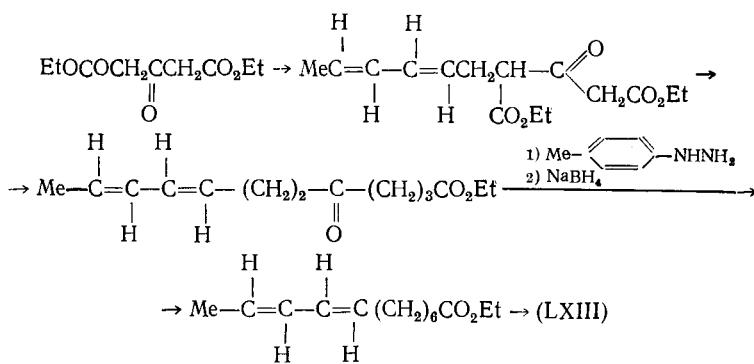
Исследовано взаимодействие сорбилацетата с магнийорганическими и литийорганическими реагентами в присутствии солей одновалентной меди [125]. Реакция протекает строго стерео- и региоспецифично, с образованием 8-транс,10-транс-додекадиенола (99,7% стереохимической чистоты) [125, 126]:



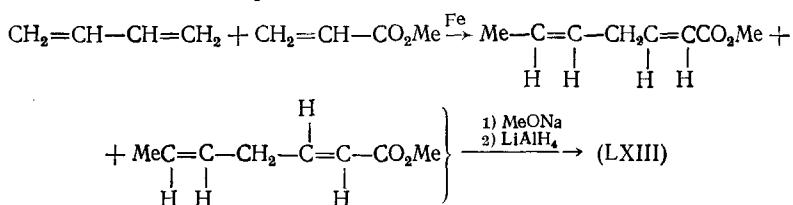
Осуществлен одностадийный синтез додекадиенола (LXIII) из 2-*транс*,4-*транс*-1-ацетоксигексадиена и реагтива Гриньара (LXX) в присутствии соли одновалентной меди [127]:



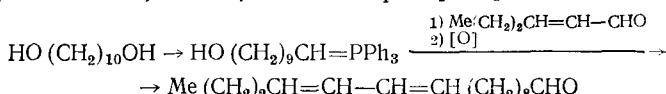
Используя селективное алкилирование эфира ацетондикарбоновой кислоты сначала сорбильбромидом, затем 3-бромпропионатом с последующим гидролизом, декарбоксилированием и восстановлением осуществлен синтез спирта (LXII) с достаточно высоким выходом [128]:



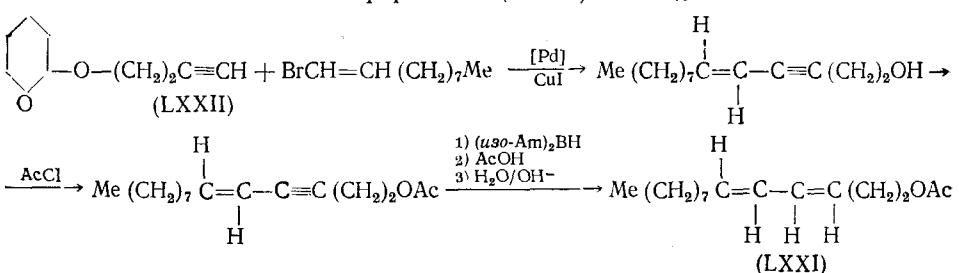
Новые возможности для синтеза диеновых атTRACTантов появились при использовании соолигомеризации 1,3-диенов с акрилатами, катализируемой переходными металлами. Содимеризация бутадиена с метилакрилатом приводит к смеси 2-*цис*,5-*цис*- и 2-*транс*,5-*цис*-гептадиеновых кислот. Изомеризация этой смеси метилатом натрия приводит с количественным выходом к 3-*транс*,5-*транс*-гептадиеновой кислоте, которая восстанавливается в спирт [129].



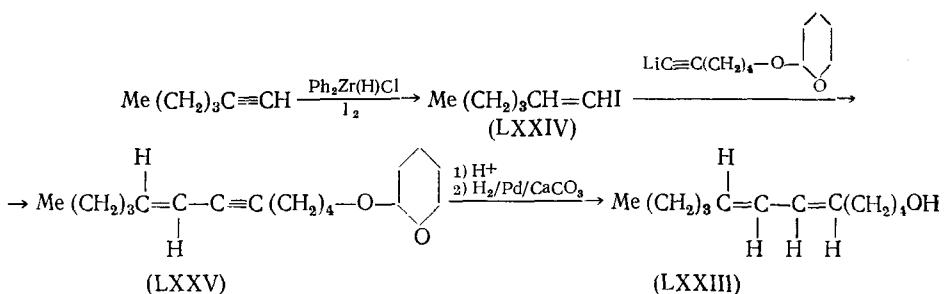
10-*транс*,12-*транс*-Гексадекадиеналь — основной компонент феромона *Earias insulana* получен из 1,10-диксидекана; в качестве ключевой стадии использовалась реакция Виттига, которая приводит к смеси 10-*транс*,12-*транс*- и 10-*цис*,12-*транс*-изомеров [130]:



Использование металлокомплексного катализа позволяет получать *транс*,*транс*-диены с высокой стереохимической чистотой. Так, 3-*цис*,5-*транс*-тетрадекадиенилацетат (LXXI) — феромон *Prionoxystus rebinia*е получен прямым стереоспецифическим кросс-сочетанием ω -замещенного алкина (LXXII) с *цис*-1-бромдеценом на тетракис(трифенилфосфин) — палладий в присутствии иодистой меди [131]. Стереоспецифичность этой реакции выше 97%. Проведение ее в условиях межфазного катализа позволяет повысить выход феромона (LXXI) до 70%:

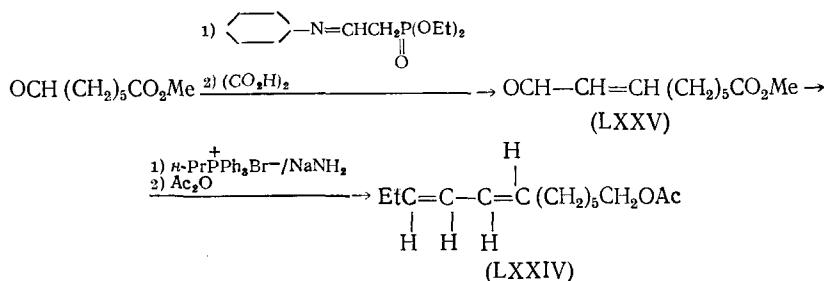


Кросс-сочетание *транс*-1-иод-гексена и тетрагидропиранилоксигексина-5 в присутствии бис(трифенилфосфин)палладийхлорида явилось ключевой стадией при синтезе 5-*цис*,7-*транс*-додекадиенола-1 (LXXXIII) — феромона *Dendrolimus spectabilis* [132]. Разработан региоселективный метод синтеза *транс*-1-иод-алкенов-1 (LXXIV) в присутствии циркониевого катализатора. Сопряженная тройная связь в соединении (LXXV) при гидрировании над катализатором Линдлара дает смесь 5% исходного енина (LXXV), 71% *цис*-5,7-диена и 24% моноэна:

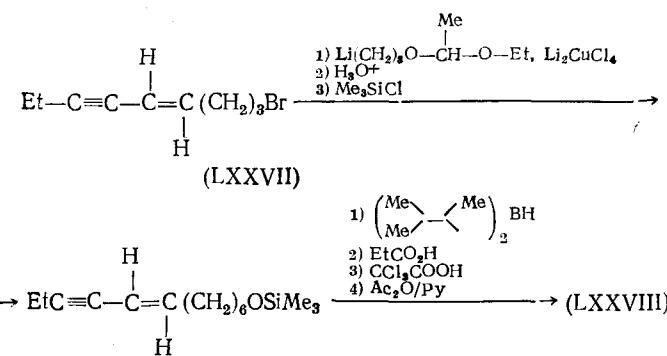


Стереохимически чистый феромон (LXXIII) получен при хроматографировании этой смеси на силикагеле, импрегнированном азотокислым серебром. 5-*цис*,7-*транс*-Додекадиенол-1 и соответствующий альдегид — компоненты полового феромона *Malacosoma disstria* [133]. Все четыре изомера 5,7-додекадиенола-1 получены стереоселективно конденсацией Виттига [133].

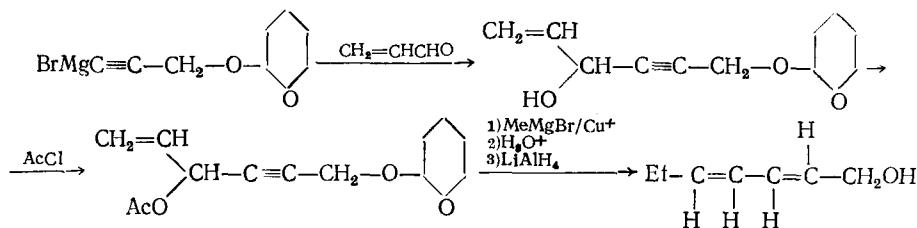
Для синтеза 7-*транс*,9-*цис*-додекадиенилацетата (LXXIV), феромона *Lobesia botrana* [134, 135, 136] в качестве исходного соединения использован α,β -ненасыщенный альдегид (LXXV), полученный реакцией Хорнера из альдегида (LXXVI) при действии диэтил-2-(циклогексилимино)этилфосфоната [134]:



Взаимодействие альдегида (LXXV) с пропиленитрифенилфосфораном с последующим восстановлением дигидробис(2-метоксиэтокси)алюминатом натрия приводит с выходом 30% к смеси спиртов, содержащей 70% требуемого 7,9-додекадиенола. Этот метод непригоден для получения 7-*транс*,9-*цис*-додекадиенилацетата в сколько-нибудь значительных количествах. Перспективным в этом направлении оказался синтез с использованием дизамещенного ацетилена [135]. Конденсация *транс*-сопряженного енина (LXXVII) с 3-(1-этокси)этоксипропиллитием и последующее восстановление приводят к спирту (LXXVIII) (чистота 99%) [135]:



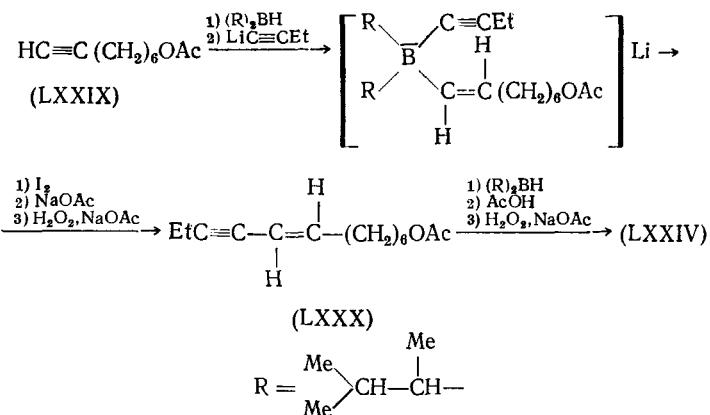
2-*транс*,4-*цис*-Гептадиенол — подходящий полупродукт для получения сопряженных диенов — был получен по схеме [137]:



Присутствующий *цис,цис*-изомер (7%) связывают в комплекс тетрациан-этиленом.

Другой ключевой интермедиат для получения *цис,транс*-сопряженной системы — *транс*-7-додецен-9-иол (LXXX) получен с выходом 20%

гидроборированием октинилацетата (LXXIX) с последующим действием бутиллития [138, 139]:

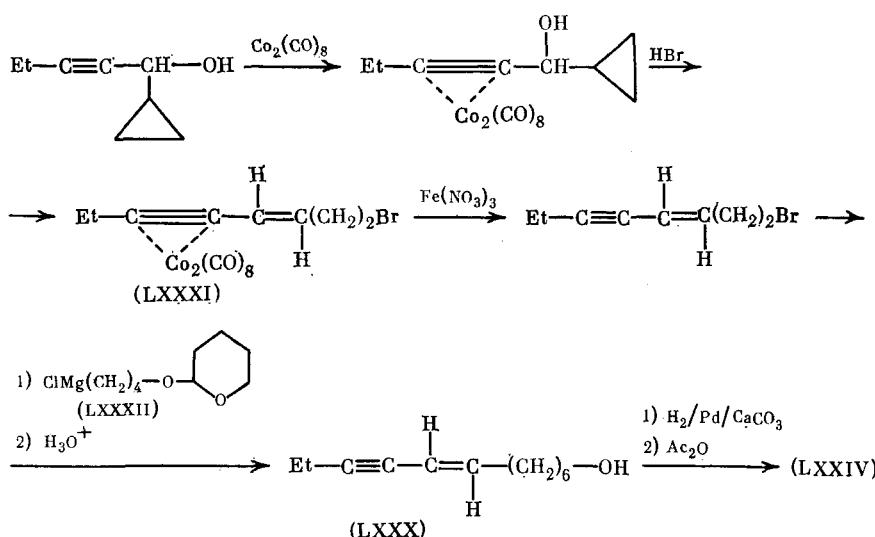


Модифицированный способ превращения *транс*-енина в *транс,цис*-диен — селективное восстановление тройной связи цинковой пылью в водном пропаноле до двойной связи *цис*-конфигурации — позволил получить 7-*транс*,9-*цис*-додекадиенацетат [139, 140].

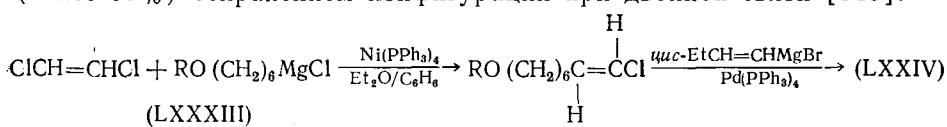
Тройная связь тетрагидропиранилокси-*цис*-9-додецен-7-ина восстанавливается и дизомаилалюминийгидридом [141]. Однако из-за стерических затруднений *цис*-енины реагируют очень медленно, и после гидролиза получена смесь *цис*- и *транс*-изомеров. По-видимому, сначала гидроалюминирование тройной связи приводит преимущественно к *транс*-винилаланату, но с увеличением продолжительности реакции последний изомеризуется в *цис*-изомер.

Найдено, что при раскрытии кольца 1-циклогексил-2-пентинола-1 бромистоводородной кислотой в качестве основного продукта образуется *цис*-1-бром-3-октен-5-ин (соотношение *цис* : *транс*-изомеров равно 67 : 33) [142].

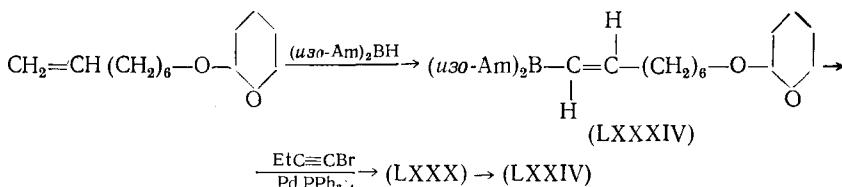
При увеличении стерических затруднений (блокировка тройной связи дикобальтотакарбонилом) раскрытие циклопропанового кольца проводят к гомоаллильному бромиду (LXXXI) с чистотой 99% [143]. При взаимодействии бромида (LXXXI) с реагентом Гриньяра (LXXXII) в присутствии Cu (I) получается с выходом 80% *транс*-енин (LXXX) (чистота 96%). После восстановления тройной связи над катализатором Линдлара [144] выход диенона составляет 60%, он состоит из 92% 7-*транс*,9-*цис*- и 8% 7-*транс*,9-*транс*-изомера:



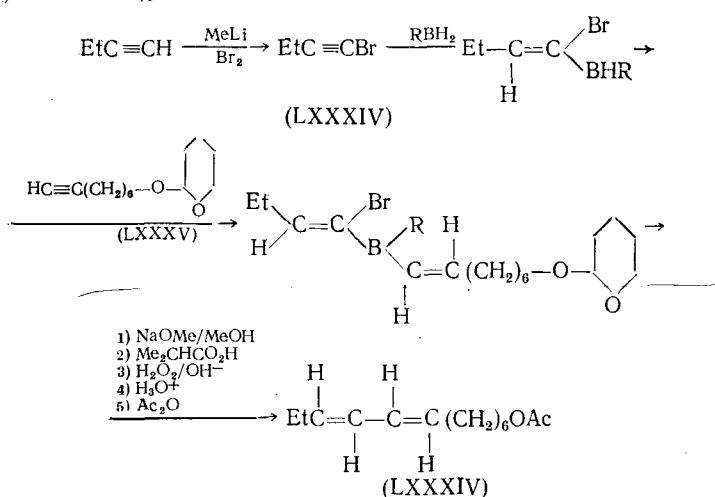
Недавно описан новый стереоселективный синтез феромона (LXXIV) с выходом 72%, основанный на кросс-сочетании *транс*-1,2-дихлорэтилена с реагентом Гриньяра (LXXXIII) в присутствии *тетракис*(трифенилfosфин)никеля. Реакция сопровождается почти полным (более 99%) сохранением конфигурации при двойной связи [145]:



Стереоселективно протекает реакция кросс-сочетания *транс*-8-(2-тетрагидропирилокси)-1-октенилдиизомилборана (LXXXIV) с 1-бромбутином в присутствии палладиевого катализатора. Дальнейшее ацилирование и гидроборирование сопряженного *транс*-енина (LXXX) позволило получить спирт (LXXIV) с выходом 22% [146]:

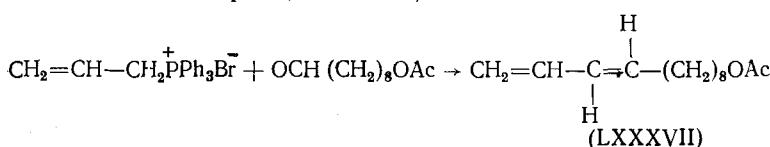


Стереоселективный синтез сопряженных *транс,транс*-систем осуществлен гидроборированием ацетиленовых производных (LXXXIV) и (LXXXV) [147]. Чистота образующегося 7-*транс*,9-*транс*-диена (LXXXVI) более 99%:



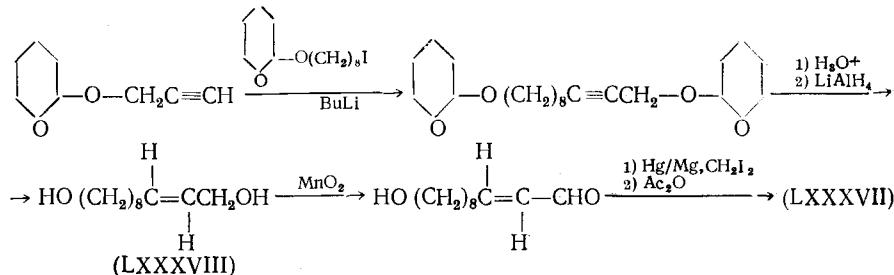
транс-9,11-Додекадиенилацетат (LXXXVII) является основным компонентом феромона *Disparopsis castanea* — вредителя хлопчатника. Этот феромон представляет собой поликомпонентную систему, содержащую смесь (1 : 4) *цикло*- и *транс*-9,11-додекадиенилацетатов, *транс*-9-додецинилацетат, 11-додецинилацетат и 1-додецилацетат [148]. Наиболее активным является диен, однако добавление неактивного 11-додецинилацетата к диену (LXXXVII) (1 : 4) резко увеличивает привлекающее действие. Каждое из этих соединений в отдельности ингибирует аттрактивность самцов, а 9-додецинилацетат влияет на ориентацию самок. Роль 1-додецилацетата пока не выяснена [148].

Реакция трифенилфосфоний-2-пропенилида с 9-оксононилацетатом по Виттигу в присутствии бромистого лития приводит к 70% диена, содержащего *цикло*-*транс*-изомеры (LXXXVII) в соотношении 3 : 2 [148, 149]:

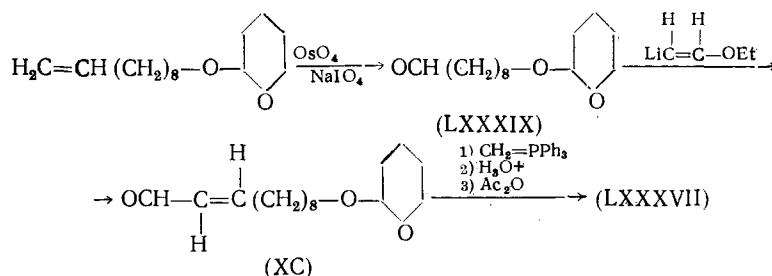


Варьируя полярность растворителя в реакции Виттига, можно достичь соотношения *цис*-*транс*-изомеров 4 : 1, но большую стереоселективность получить не удается. Разделение изомеров представляет собой чрезвычайно трудную задачу. Однако обработкой продуктов реакции Виттига жидким диоксидом серы с последующим хроматографированием на флизиле получен продукт 1,4-циклоприсоединения SO_2 , термолиз которого протекает стереоспецифично с образованием диена (LXXXVII) со стереохимической чистотой более 99 %. *цис*-Изомер с хорошим выходом выделяют при обработке продукта реакции Виттига тетраацианэтиленом [149, 150].

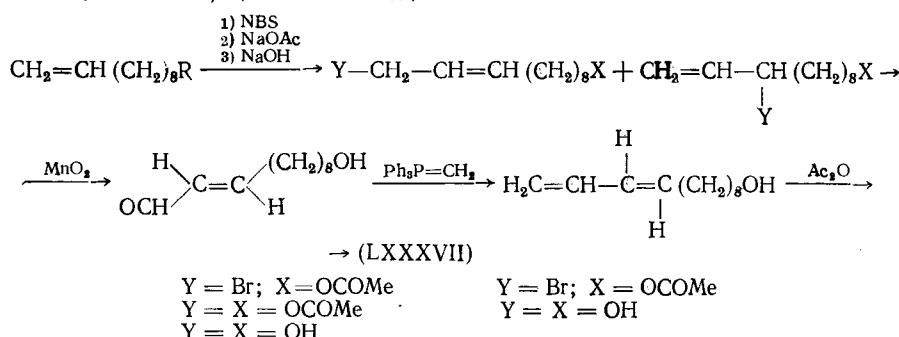
Осуществлен и другой стереоспецифичный синтез феромона (LXXXVII), в котором в качестве исходного соединения использовался тетрагидропиридинилоксипропин. Ключевое соединение — *транс*-олефин (LXXXVIII) получен восстановлением тройной связи дизамещенного ацетилена алюмогидридом лития [151]:



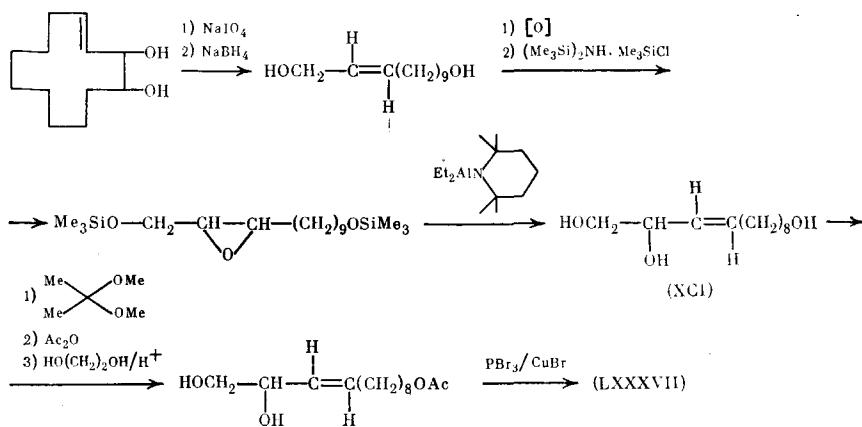
Окисление 9-дценола смесью четырехокиси осмия и метапериодата натрия приводит к альдегиду (LXXXIX), который после конденсации с β -этоксивиниллитием и последующей перегруппировки промежуточного γ -этоксивинилкарбинола превращается в α,β -ненасыщенный альдегид (XC), который с метилентрифенилfosфораном дает феромон (LXXXVII) с выходом 65 % [152, 153]:



Использование *цис*-*транс*-изомеризации α,β -ненасыщенных альдегидов [154], позволяет получить *транс*-11-окси-2-ундценаль [155] с соотношением *транс* : *цис* 85 : 15; реакцией Виттига из него был синтезирован ацетат (LXXXVII) (чистота 97 %):

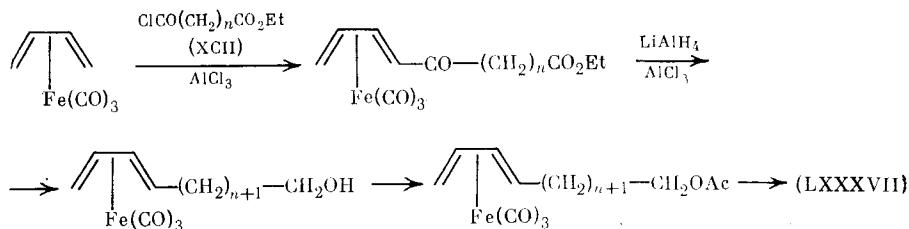


Регио- и стереоспецифическое раскрытие оксиранового кольца действием N-диэтилалюминий-2,2,6,6-тетраметилпиридина использовано при превращении аллилового спирта (XCI) в ацетат (LXXXVII) [156]:



Синтез феромона (LXXXVII) осуществлен также стереоспецифическим кросс-сочетанием *транс*-10-(2-тетрагидропиранилокси)-1-децилборана и винилбромида в присутствии палладиевого катализатора $Pd(PPh_3)_4$ с выходом 54% [146]. (См. схему стр. 1219)

Оригинальный метод — использование железотрикарбонильной группы в качестве защитной, был применен для получения феромона (LXXXVII) с высокой стереохимической чистотой (более 99%). Бутадиенжелезотрикарбонил взаимодействует с хлорангидридом (XCI) в условиях реакции Фриделя-Крафтса, последующее восстановление, ацилирование и снятие защиты приводит к (LXXXVII) [156].

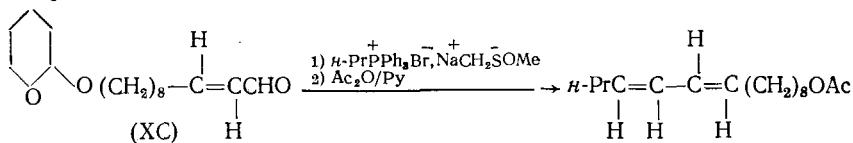


9-цис,11-транс-Тетрадекадиенилацетат (XCIII) является половым феромоном хлопковой совки *Spodoptera littoralis* [148]. Бабочка производит четыре соединения — 1-тетрадеценилацетат, *9-цис,11-транс*-тетрадекадиенилацетат, *цис*-9-тетрадеценилацетат и *транс*-11-тетрадеценилацетат [10]. Привлекающим действием обладает только диеновый ацетат [157]. 9-Тетрадеценилацетат оказывает ингибирующее действие, роль других компонентов не выяснена. Примеси *цис,цис*- и *транс,цис*-изомеров уменьшают привлекающее действие [157].

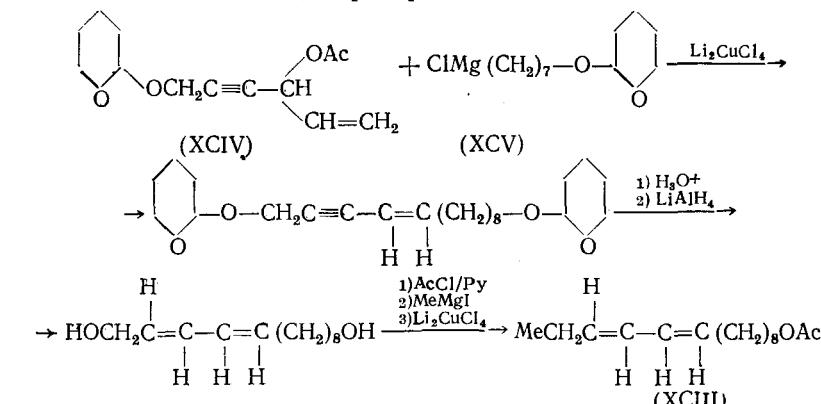
Этот же диен — *9-цис,11-транс*-тетрадекадиенилацетат (XCIII) входит в состав феромона *Spodoptera litura* в комбинации с *9-цис,12-транс*-тетрадекадиенилацетатом [158]. Имеются данные, что их смесь в соотношении 20 : 1 является активной для *Spodoptera littoralis* [148, 157]. Есть и прямо противоположные данные о том, что *9-цис,12-транс*-изомер ингибирует активность *9-цис,11-транс*-диена в соотношении 1 : 20 или 1 : 50 [159].

Синтез (XCIII) осуществлен из *транс*-2-пентенил-трифенилfosфоний бромида и 9-оксононилацетата с использованием реакции Виттига, однако, реакция проходит нестереоспецифично [148]. Позже было установлено, что соотношение изомеров в этой реакции зависит от полярности растворителя: в бензоле оно составляет 40 : 60, а в ДМСО инвертируется до 60 : 40 [160]. Реакция Виттига *транс*-2-пентенала и 9-тетрагидропиранилоксинониляда в ДМСО с последующим кислым гидролизом и ацетилированием приводит к смеси *9-цис,11-транс*- и *9-транс,11-транс*-изомеров в соотношении 80 : 20 [161]. Взаимодействие *транс*-2-ундценала (ХС) с пропилидентрифенилfosфораном в ТГФ в присут-

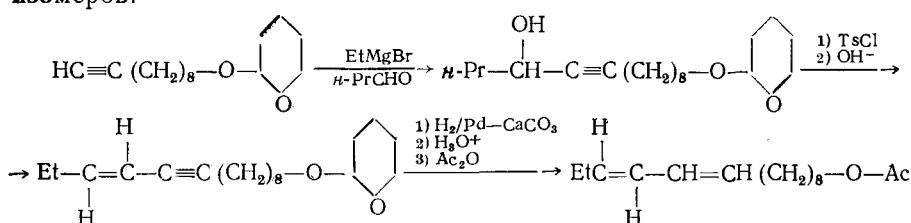
ствии димсилнатрия, последующий гидролиз и ацетилирование позволяют получить 9-*транс*,11-*цис*-изомер феромона (ХСІІ) с 98%-ной чистотой [162]:



Региоселективная реакция замещенного енина (ХСІВ) с реагентом Гриньяра (ХСV) в присутствии дилитийтетрахлоркупрата с последующим парциальным диацетилированием позволяет получить (ХСІІ) с достаточно высоким выходом [163]:

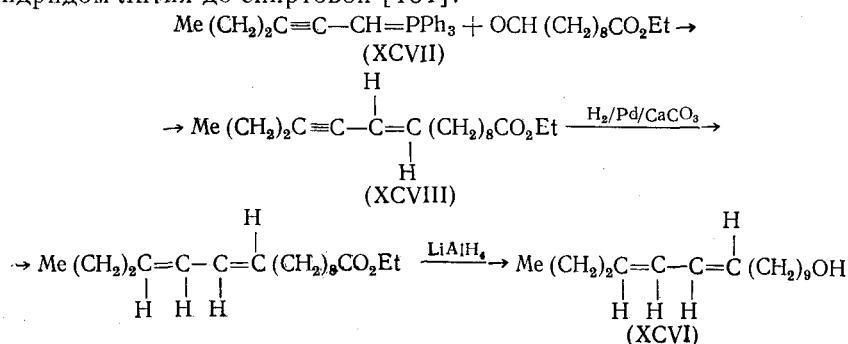


Для синтеза (ХСІІ) использовался и другой, приведенный ниже путь синтеза [158, 159], где получается смесь 9-*цис*,11-*транс*- и 9-*цис*,11-*цис*-изомеров:

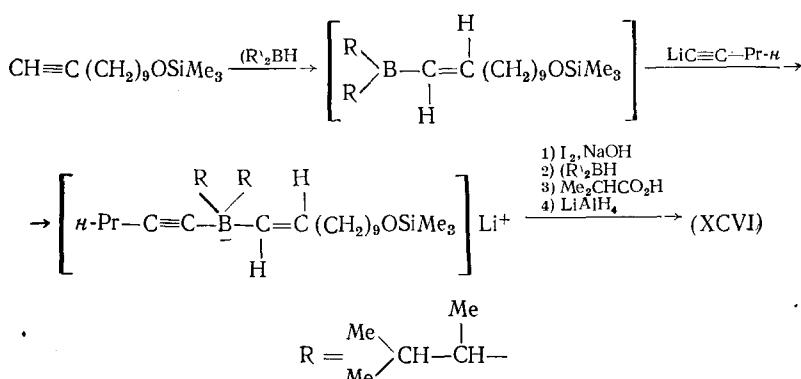


АтTRACTант тутового шелкопряда *Bombyx mori* — 10-*транс*,12-*цис*-гексадекадиенол (бомбикол) (ХСІVI) был открыт Бутенандом в 1959 г. [164]. Полагали, что это единственный феромон бабочки, однако в последнее время появились данные, что существует еще два компонента — 10,12-гексадекадиеналь — («бомбикаль») и 10-*транс*,12-*транс*-гексадекадиенол [165].

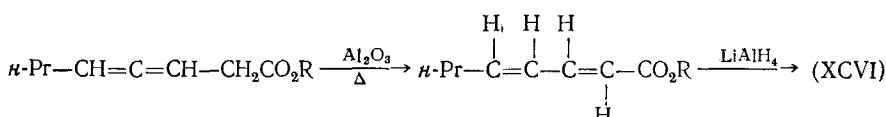
Феромон (ХСІVI) получен по Виттигу конденсацией 2-гексинилида (ХСVII) с этиловым эфиром 10-оксадеценовой кислоты. Ениновый продукт (ХСVIII) содержал *транс*- и *цис*-изомеры в приблизительно одинаковых количествах. Сопряженный енин (ХСVIII) гидрировали над катализатором Линдлара, а сложноэфирную группу восстанавливали алюмогидридом лития до спиртовой [164]:



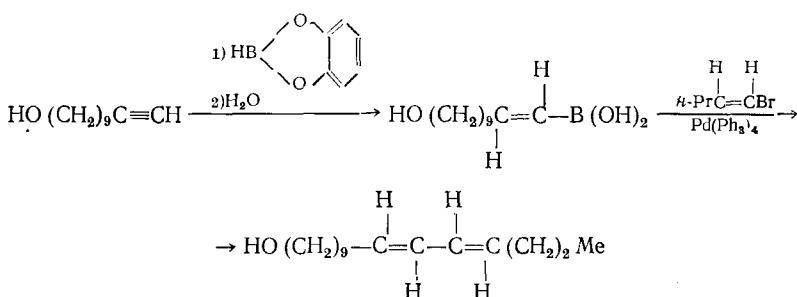
Использовали и путь синтеза, в котором литиевую соль пентина конденсировали с 11-тетрагидропиранилокси-1,2-эпоксиундеканом с образованием спирта, последний переводили в тозилат, отщеплением толуолсульфокислоты получили сопряженный енин в виде смеси *транс*- и *цикло*-изомеров. Смесь эту разделяли с помощью комплекса с мочевиной и *транс*-изомер гидрировали над катализатором Линдлара. Как уже было отмечено выше, процесс этот малостереоспецичен и выход целевого продукта невелик [5]. Более стереоспецифично проходит гидроборирование сопряженной ениновой системы. Приведенная ниже схема демонстрирует применение гидроборирования к синтезу бомбикола [139].



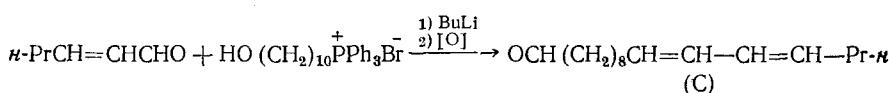
Бомбикол был получен также с помощью купратов [167] и стереоконтролируемой перегруппировки β -алленового эфира на окиси алюминия [168]:



Реакция алкенилборной кислоты (XCIX) и подходящего алкенилгалогенида, катализируемая комплексом палладия в присутствии основания приводит к 10-*транс*,12-*транс*-додекадиенолу-1 с высоким выходом (66—91%) и чистотой 99% [169]:



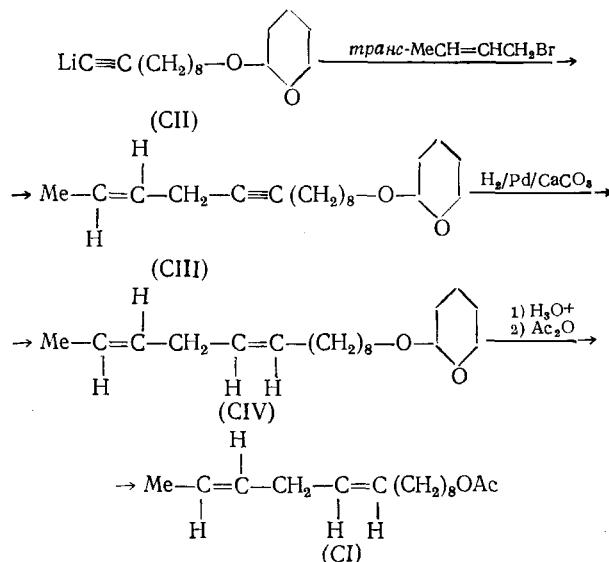
10-*транс*,12-*транс*-Гексадекадиеналь (С) — основной компонент полового феромона *Earias insulana* — получен четырехстадийным синтезом, в котором ключевой стадией является реакция Виттига, приводящая к смеси *транс*,*транс*- и *цикло*-10,*транс*-12-изомеров (С) в соотношении 1 : 4 [170]:



V. НЕСОПРЯЖЕННЫЕ ДИЕНОВЫЕ СПИРТЫ И АЦЕТАТЫ

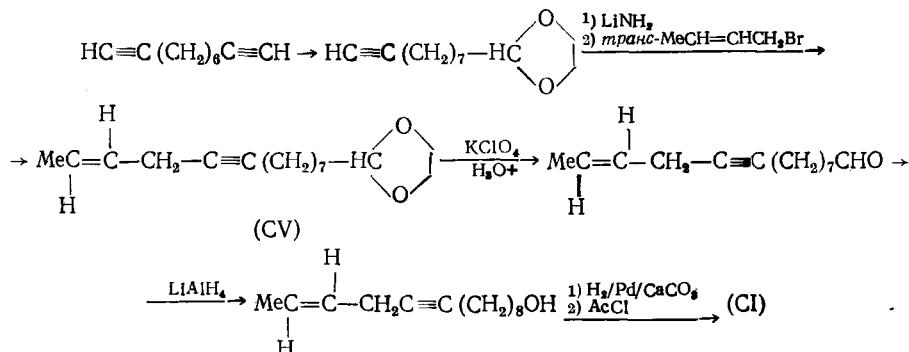
Несопряженные диены идентифицированы у большого числа насекомых *Lepidoptera* [5]. Так, 9-*цик*,12-*транс*-тетрадекадиенилацетат (CI) оказался феромоном *Plodia interpunctella*, *Cadra cautella* [171, 172]. Этот диен в смеси с 9-*цик*-тетрадеценилацетатом является феромоном *Spodoptera eridania* [173]. Это же соединение идентифицировано у *Anagasta kühniella* [174], *Ephestia elutella* [175], *Cadra figulitella* [176], *Spodoptera litura* [177]. 9-*цик*,12-*цик*-, 9-*транс*,12-*цик*-, 9-*транс*,12-*транс*-Изомеры феромона (CI) являются ингибиторами. 9-*цик*,12-*транс*-Тетрадекадиенол-ингибитор феромона *Plodia interpunctella* [178]. Появились данные о том, что по отношению к *Spodoptera exigua* 9-*цик*,12-*транс*-тетрадекадиенилацетат и 9-*цик*-тетрадеценилацетат не проявляют активности ни сами по себе, ни в комбинации друг с другом [179].

1-*цик*,4-*транс*-Диеновая система получена по схеме:



Взаимодействие литиевой соли ацетилена (CII) с *транс*-1-брому-2-бутиленом в диоксане приводит к енину (CIII), парциальное восстановление (CIII) дает с выходом 86% диен (CIV), ацетилированием которого получен феромон (CI). По этой же схеме получены все другие изомеры 9,12-тетрадекадиенилацетата [174, 180].

Аналогичный метод основан на применении 1,9-декадиена и кротилового спирта [181]:

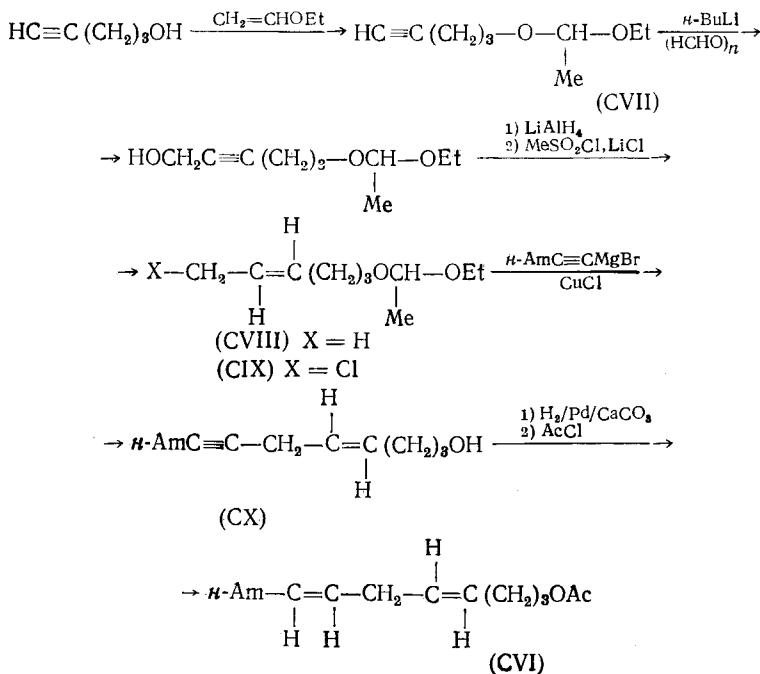


Ениновый спирт (CV) с выходом 29% получен взаимодействием реактива Гриньяра из *транс*-1-брому-2-бутилена с литиевой солью ω -замещенного нонина-1 в ТГФ в присутствии CuCl и CuCN. Получение 1,4-енина (CV) взаимодействием 1-алкиниллития с *транс*-1-брому-2-бутиленом в диоксане — не что иное, как реакция сильного основания с аллильным галогенидом,

что всегда приводит к сложной смеси продуктов. Продукты аллильной перегруппировки и изомеризации (сопряженный енин) сопровождаются продуктами депротонирования 1,4-енина и дальнейшего алкилирования [182, 183]. Найдено, что реакция 1-алкинилнатрия с аллильным галогенидом в аммиаке приводит к моно-, ди- и триалкилированным соединениям [183]. Например, пропинилнатрий с 1 эквивалентом 1-хлор-2-бутина в жидким аммиаке дает смесь продуктов: 40% моно-, и 55% диалкилизированного. 1,4-Енины могут быть получены при взаимодействии алкилмагнийгалогенида с аллильным галогенидом в эфире [184], или в ТГФ при катализе CuCl [182, 185]. В отсутствие соли Cu (I) реакция идет очень плохо или не идет совсем [186]. Вариант этого метода — взаимодействие аллильного галогенида и терминального ацетилена при действии амина и каталитических количеств медной соли (метод Кадио-Ходкевича) — не очень удобен для получения 1,4-енинов, поскольку продукт нормального алкилирования и изомерный продукт аллильной перегруппировки получаются в равных количествах. В диполярных аprotонных растворителях реакция тоже идет с аллильной перегруппировкой. Так, реакция гептинилмеди с 1-бром-бутином-2 в ГМФТ приводит к смеси 9-ундецен-6-ина и продукта перегруппировки, 8-метил-9-децен-6-ина в соотношении 3 : 1 с выходом 76% [187]. В таком же соотношении образуются енины в реакции *cis*- и *trans*-изомеров 1-хлорбутина-2 с фенилацетиленидом меди. В попытке свести к минимуму продукты аллильной перегруппировки реакция проводилась в присутствии CuCl, при этом в ТГФ образуется 9% аллильного продукта [184]. *trans*-1-Хлорбутиен-2 в ТГФ в присутствии CuCN дает 15% аллильного продукта, в присутствии LiCuCl₂ только 4,4% [185].

Реакцией Виттига из трифенилfosфоний-*trans*-3-пентенилида и 9-ацетокси-1-ноналя в ГМФТ [186] или в ДМСО [187] получена смесь 95% 9-*cis*,12-*trans*- и 5% 9-*trans*,12-*trans*-тетрадекадиенилацетатов. 1,4-Диен окисляется на воздухе при комнатной температуре [185], а УФ-облучение приводит к смеси 9-*cis*,11-*trans*-13-гидроперокситетрадекадиенилацетата и 10-*trans*,12-*trans*-9-гидроперокситетрадекадиенилацетата [188]. Для стабилизации феромона добавляют антиоксидант — N-фенил-N'-октил-1,4-фенилендиамин [185].

4-*trans*,7-*cis*-Тридекадиенилацетат (CVI) — феромон *Phthorimaea operculella* [188]. Идентифицирован и второй активный компонент феромона этого вида — 4-*trans*,7-*cis*,10-*cis*-тридекатриенилацетат [189]. Ацетат (CVI) получен по схеме:



4-Пентинол-1 в реакции с этилвиниловым эфиrom превращен в смешанный ацеталь (CVII), который после обработки *n*-бутиллитием, реакции с параформальдегидом и восстановления дает спирт (CVIII). Превращение этого спирта в хлорид (CIX) осуществлено действием метансульфонилхлорида в присутствии хлорида лития и коллидина [190]. В этих условиях практически исключается аллильная перегруппировка и не затрагивается чувствительная к кислотам ацетальная защитная группа. Реакцию аллильного хлорида (CIX) с 1-гептинилмагнийбромидом проводили в присутствии каталитических количеств однохлористой меди. Гидролиз трихлоруксусной кислотой в водном ТГФ и низкотемпературная кристаллизация полученного продукта приводят к производному енинового спирта (CX) (чистота 98,8%) с выходом 60%. Соответствующий 4-транс,7-цис-диен получен с выходом 98% при гидрировании тройной связи над катализатором Линдлара в смеси гексана и ТГФ [188].

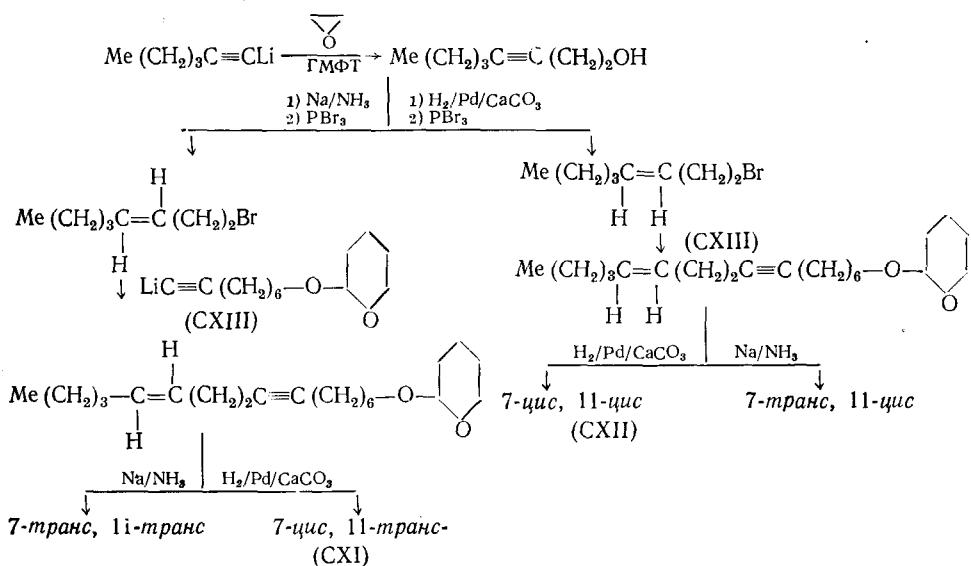
Неактивный 4-транс,7-транс-изомер с примесью моноолефина (9%) получен восстановлением 1,4-енина (CX) литием в жидким аммиаке в присутствии этанола. При получении транс,транс-1,4-диеновых кислот было показано, что восстановление литием в аммиаке без добавления спирта приводит только к смеси транс-моноеновых кислот [191]. Например, 6,9-диеновая кислота в таких условиях дает смесь 6-транс (15%), 7-транс (36%), 8-транс (33%) и 9-транс моноеновых кислот (16%) [191]. Следовательно, такое восстановление 1,4-диенов сопровождается катализируемым основанием процессом образования соединений с сопряженными двойными связями, которые затем восстанавливаются до моноеновых соединений. При действии амидов щелочных металлов в аммиаке на 1,4-енины отмечена быстро протекающая перегруппировка транс-изомеров в цис-1,3-енины [192]. Успешно проведено восстановление 9,12-октадекадииновой кислоты в транс,транс-9,12-октадиеновую кислоту натрием в смеси аммиака и диэтилового эфира в автоклаве [185].

Восстановление 1,4-енинов натрием в смеси аммиака и ТГФ в присутствии трет-бутилового спирта идет более стереонаправленно, чем в присутствии этанола [193]. 1,4-Диены стабилизированы добавкой 0,1% 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенола.

Синтетические 4-транс,7-цис,11-транс- и 4-транс,7-цис,11-цис-тридекатриенилацетаты не являются активными компонентами феромона *Phthorimaea operculella*, но дают положительный ответ на электроантенограмме [1].

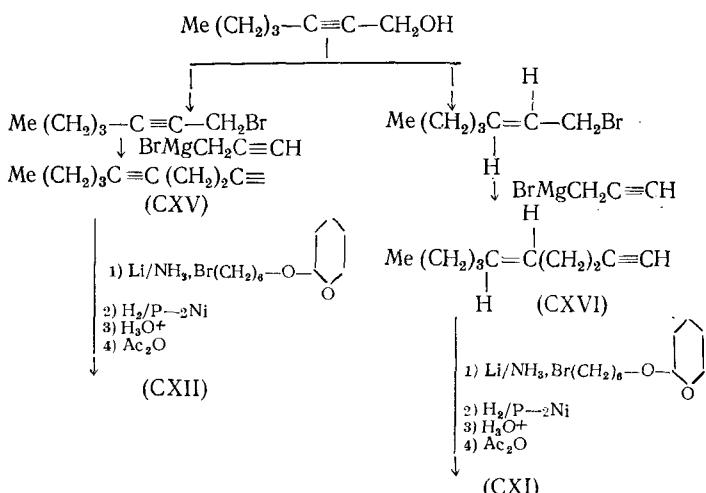
Для розового коробочного червя *Pectinophora gossypiella*, вредителя хлопчатника, сначала был идентифицирован в качестве феромона транс-10-*n*-пропил-5,9-тридекадиенилацетат (пропилюр) [193, 194]. Синтетический пропилюр обладал очень слабой биологической активностью. Однако позже оказалось, что феромон представляет собой «госсиплур» — смесь (1:1) 7-цис,11-транс и 7-цис,11-цис-гексадекадиенилацетатов [112, 193—196]. Индивидуальные геометрические изомеры неактивны [195].

АтTRACTантом бабочки *Pectinophora gossypiella* оказался синтетический цис-7-гексадецилацетат (гексалюр) [197]. 7-цис,11-транс-Гексадекадиенилацетат (CXI) идентифицирован в качестве феромона у *Sitotroga cerealella* [198]. Ацетат (CXI) и его 7-цис,11-цис-изомер (CXII) получены в индивидуальном виде через ацетиленовые интермедиаты [197—200] с использованием ацетиленового реагента Гриньара [195, 201], либо с помощью реакции Виттига [200, 202]. Во многих работах для скрининга смесь готовили искусственно, в других сразу при синтезе по Виттигу получали требуемую смесь состава 1:1 [115]. Все четыре возможных геометрических изомера были получены с использованием 3-октинола-1 и литиевой соли 2-(7-октинилокси)тетрагидропирана (CXIII) [203]:



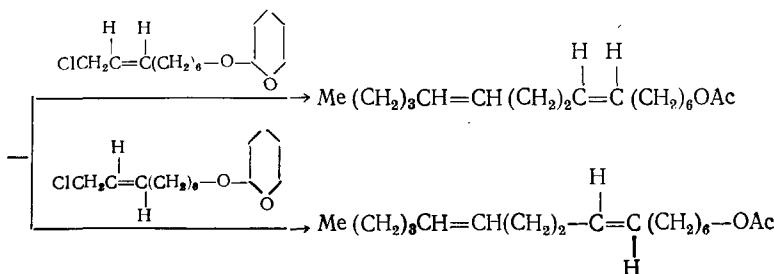
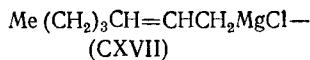
Гомоаллильные *цис*- и *транс*-3-октенилбромиды получены из соответствующих спиртов действием дигидрофенилфосфина в диоксане (выход 85 %), или при действии PBr_3 в смеси эфира и пиридина (выход 56 %). Продукты конденсации получены взаимодействием этих бромидов с Li-производным (CXIII) в диоксане (выход 25 %) [198] или в диглиме (выход 66 %) [204]. *транс*-Конфигурация двойной связи достигалась восстановлением натрием в аммиаке, *цис*-конфигурация — при гидрировании над модифицированным катализатором Линдлара [198].

При взаимодействии пропаргилмагнийбромида (CXIV) с 1-бромгептином-2 и *транс*-1-бромгептеном-2 получены соответственно дин (CXV) (79 %) и енин (CXVI) (63 %) [205]:

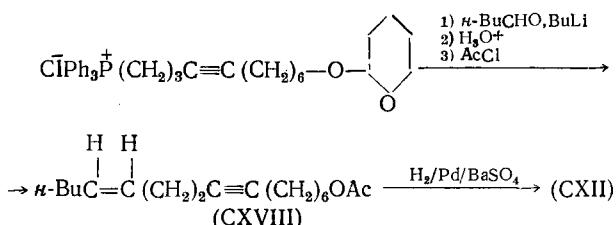


Продукты алкилирования их литиевых солей тетрагидропиранолоксиоктилбромидом получены с выходом 62 % для динна (CXV) и 87 % для енина (CXVI). Кислый гидролиз и парциальное гидрирование приводят к феромонным компонентам [206]. 1,5-Декадин (CXV) получен с выходом 40 % приmonoалкилировании монолитиевой соли 1,5-гексадиена-1-бромбутаном в смеси ГМФТ и ТГФ [195]. Взаимодействие реактива Гриньяра (CXVII) с *цис*(или *транс*)-аллильными хлоридами в ТГФ приводит к смеси продуктов с прямой и разветвленной цепью [201] причем, продукт с прямой цепью из *цис*-аллилхлорида образуется с выходом 20 %

в виде смеси 7-*цик*,11-*цик*- и 7-*цик*,11-*транс*-изомеров в соотношении 43 : 57:



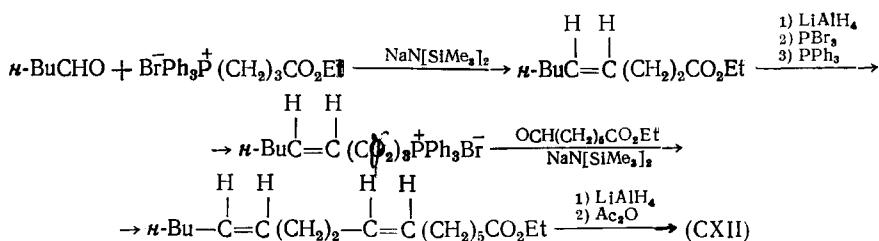
Выход продуктов с разветвленной цепью уменьшается до 50%, если проводить реакцию в смеси ТГФ и ГМФТ; при этом образуется 11-*цик*-изомер стереохимической чистоты 94%. Конденсация пентаналя с реагентом Виттига из 11-тетрагидропиранилокси-4-ундекенилхлорида приводит к енину (CXVIII), состоящему из 96% *цик*-изомера и 4% *транс*-изомера [200]:



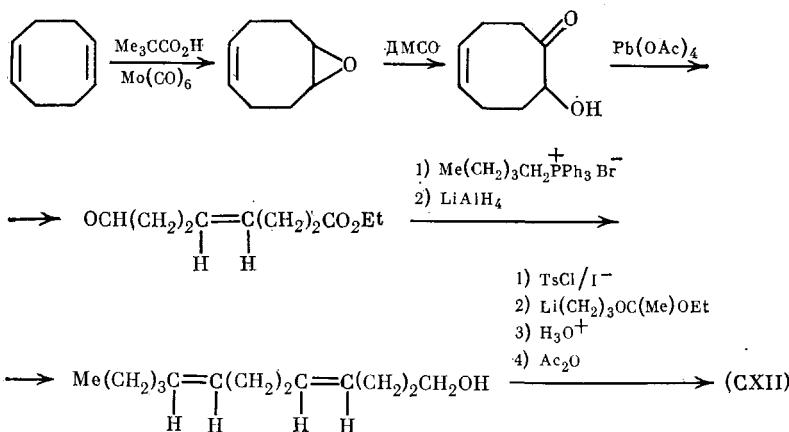
Парциальное гидрирование приводит к *цик*-*цик*-изомеру (CXII). 7-*транс*,11-*транс*- и 7-*транс*,11-*цик*-Гексадекадиенилацетаты были получены изомеризацией *бис*-эпоксидов при действии дифенилfosфида лития [207].

Восстановление 1,5-ениновой системы натрием в жидком аммиаке, приводящее к *транс*-7,*транс*-11- и *транс*-7,*цик*-11-диенам, всегда дает смесь изомеров, содержащую 72% *транс*, *транс*-диена, 18% других диенов и 5% циклических продуктов [200].

Высокой *цик*-стереоспецифичностью (до 98%) отличается реакция Виттига, где в качестве основания используется *бис*-триметилсиламид натрия в ТГФ [202]:

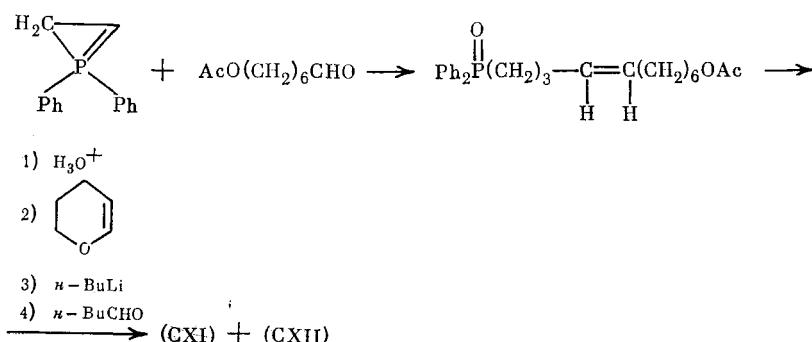


Обнаружена зависимость стереонаправленности этой реакции от температуры. Так, при -78° соотношение *цик*- и *транс*-изомеров в олефиновом продукте составляет 98 : 2, а при 20° 94 : 6. Компоненты гossиплура получены также из *цик*-*цик*-1,5-циклооктадиена [115]. Несимметричное раскрытие одной из двойных связей приводит к интермедиату, содержащему не только необходимую функциональную группу, но и *цик*-двойную связь:



Далее проведено олефинирование по Виттигу, причем изучено влияние различных факторов на стереохимию этой реакции [5]. Известно, что алифатический илид реагирует с алифатическим альдегидом, давая преимущественно *эрритро*-интермедиаты, которые при отщеплении оксида трифенилfosсфина превращаются в *цис*-олефин.

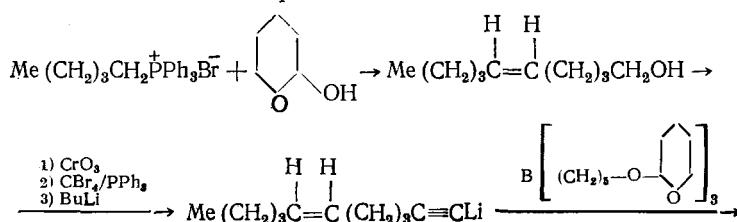
Значительный интерес для синтеза компонентов госспилура — 7,11-гексадекадиенилацетатов — представляют олеиновые фосфиноксиды, получаемые из циклических фосфониевых илидов [209]:

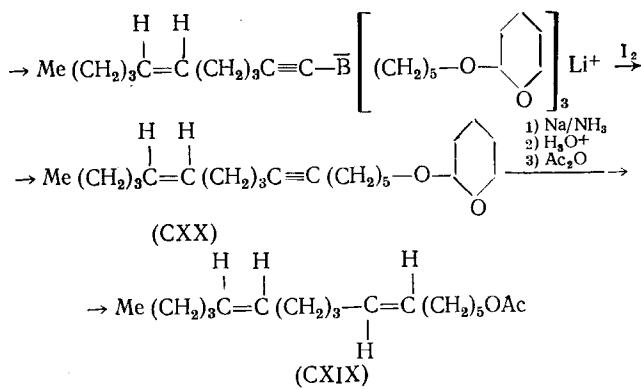


При проведении реакции Виттига в диполярных аprotонных растворителях ДМФА, ДМСО, ГМФТ как в присутствии, так и в отсутствие лицевой соли получены одинаковые результаты. В неполярных растворителях стереохимия олеинового продукта зависит от природы неорганической соли [1, 5, 209]. 3-транс,13-цис- и 3-цис,13-цис-октадекадиенилацетаты — феромоны *Synanthedon pictipes* и *Synanthedon exitiosa* [210—212]. Все четыре изомера 3,13-октадекадиенилацетата получены через ацетиленовые интермедиаты [213] (см. с. 1231).

6-транс,11-цис-Гексадекадиенилацетат (CXIX) является феромоном дубового шелкопряда *Antheraea polyphemus* в смеси с соответствующим альдегидом (9 : 1). Ацетат (CXIX) получен по аналогичной схеме через ацетиленовые интермедиаты [214, 215].

Оба компонента феромона *Antheraea polyphemus* синтезированы также из енинового соединения (CXX) при использовании реакции Виттига для создания 11-цис-двойной связи; для получения 6-транс-олефина применялось восстановление натрием в жидким аммиаке:





Изомерная чистота полученного 6-транс,11-цикло-гексадекадиенилацетата и соответствующего альдегида выше 97% [216, 217].

ЛИТЕРАТУРА

1. *Henrik C. A.* Tetrahedron, 1977, v. 33, p. 1845.
2. *Rossi R.* Synthesis, 1977, p. 817.
3. Лебедева К. В., Пятнова Ю. Б. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1984, т. 24, с. 54.
4. Bestmann H. J., Vostrowsky O. Chemie Pflanzenschutz und Schadlingsbekämpfungsm Berlin, 1981, S. 29.
5. Лебедева К. В., Миняйло В. А., Пятнова Ю. Б. Феромоны насекомых. М.: Наука, 1984.
6. Fetizon M., Lasare C. J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1978, p. 842.
7. Roelofs W., Cardé R. Ann. Rev. Entomol., 1977, v. 22, p. 371.
8. Struble D. L., Lilly C. E. Can. Entomol., 1977, v. 109, p. 261.
9. Klun J. A., Plummer J. R., Bierl-Leonhardt B. A., Sparks A. N., Primiani M., Chapman O. L., Lee G. H., Lepone G. J. Chem. Ecol., 1980, v. 6, p. 165.
10. Beevor P. S., Hall D. R., Nesbitt B. F., Dyck V. A., Arida G., Lippold P. C., Oloumi-Sadeghi H. Bull. Entomol. Res., 1977, v. 67, p. 439.
11. Biwer G. Recherche, 1978, v. 9, p. 799.
12. Arn H., Rauscher S., Buser H., Roelofs W. Z. Naturforsch., 1976, B. 31c, S. 499.
13. Тамаки И., Ишима Т. VIII Международ. конгресс по защите растений. Докл. и сообщения. М., 1975, с. 132.
14. Roelofs W., Cardé R. Environ. Entomol., 1974, v. 3, p. 586.
15. Cardé R., Baker T. J. Chem. Ecol., 1975, v. 1, p. 475.
16. Smith R., Daterman G., Daves G., McMuttry K. D., Roelofs W. J. Insect. Physiol., 1977, v. 20, p. 661.
17. Ando T., Yashida S., Tatsuki S., Takaihashi N. Agric. Biol. Chem., 1977, v. 41, p. 1485.
18. Левина Р. Я., Викторова Е. А. В сб.: Реакции и методы исследования органических соединений, т. 7. М.: Госхимиздат, 1958, с. 77.
19. Бюлер К., Пирсон Д. Органические синтезы. М.: Мир, 1978, ч. 1, с. 175.
20. Фаворский А. Е. Избранные труды. М.: Изд-во АН СССР, 1961, с. 97.
21. Щелкунов А. В. Синтезы монозамещенных ацетилено. Алма-Ата; Наука, 1970, с. 17.
22. Klein J., Gurenkel E. Tetrahedron, 1970, v. 26, p. 2127.
23. Jacobs T., Alawie R., Cooper R. J. Amer. Chem. Soc., 1951, v. 73, p. 1273.
24. Sowa I. R., Lamby E. I., Calanai E., Benko D., Cordinier A. Org. Prep. Proc. Int., 1975, v. 7, p. 137.
25. Gorques A., Cog A. Tetrahedron Letters, 1976, p. 4723.
26. Kriz I., Beneš M., Peška J. Collect. Czech. Chem. Commun., 1967, v. 32, p. 398.
27. Ковалев Б. Г., Стан В. В., Анточ Т. К., Конюхов В. П., Недопекина С. Ф. Журн. орг. химии, 1977, т. 13, с. 2049.
28. Morris S. J. Amer. Oil. Chem. Soc., 1971, v. 48, p. 376.
29. Normant J. F. Bull. Soc. chim. France, 1965, p. 859.
30. Beckmann W., Doerjier G., Logemann E., Merkel C., Schill G., Zurich C. Synthesis, 1975, p. 423.
31. Smith W., Beumel O. Jr. Ibid., 1974, p. 441.
32. Kobayashi A., Sugawara F., Yamashita K. Agric. Biol. Chem., 1978, v. 42, p. 1973.
33. Schwarz M., Waters R. Synthesis, 1972, p. 567.
34. Ames D., Covell A., Goodburn T. J. Chem. Soc., 1963, p. 5889.
35. Hendry L. B., Korzeniowski S., Hindenlang D., Kosarych Z., Mumma R. O., Yugovich I. J. Chem. Ecol., 1975, v. 1, p. 317.
36. Flahaut I., Miginac P. Hevl. Chim. Acta, 1978, B. 61, S. 2275.
37. Cuivigny T., Normant H. Bull. Soc. chim. France, 1964, p. 200.
38. Zweifel G., Horng A., Plamondon J. J. Amer. Chem. Soc., 1974, p. 316.
39. Фаворская И. А., Шевченко З. А., Кошкина И. И. Журн. орг. химии, т. 3, с. 2075.
40. Jenny E., Meier K. Angew. Chem., 1959, B. 71, S. 245.

41. Rutledge T. J. Org. Chem., 1959, v. 24, p. 840.
 42. Križ J., Beneš M., Peška J. Tetrahedron Letters, 1965, p. 2881.
 43. Smith W., Kueh E. J. Org. Chem., 1973, v. 38, p. 3588.
 44. Ковалев Б. Г., Васкан Р. Н., Лавриненко Е. С. Журн. орг. химии, т. 7, с. 664.
 45. Mori K., Akao H. Tetrahedron Letters, 1979, v. 43, p. 4127.
 46. Marvell E., Li T. Synthesis, 1973, p. 457.
 47. Roelofs W., Kochansky J., Anthon E., Fice R., Cardé R. Environ. Entomol., 1975, v. 4, p. 580.
 48. Cram D., Allinger N. J. Amer. Chem. Soc., 1956, v. 78, p. 2518.
 49. Roelofs W., Arn H. Nature, 1968, v. 219, p. 513.
 50. Holan G., O'Keefe D. F. Tetrahedron Letters, 1973, p. 673.
 51. Campbell K., Eby L. J. Amer. Chem. Soc., 1941, v. 63, p. 216.
 52. Warthen I., Jacobson M. Synthesis, 1973, p. 616.
 53. Rossi R., Conti C. Chim. Ind. (Milano), 1975, v. 57, p. 581.
 54. Chum P. W., Wilson S. Tetrahedron Letters, 1976, p. 15.
 55. Svirskaya P. I., Leznoff C. C., Weatherston J., Laing J. E. J. Chem. Eng. Data, 1979, v. 24, p. 152.
 56. Fyles T. M., Leznoff C. C., Weatherston J. Canad. J. Chem., 1977, v. 55, p. 4135.
 57. Fyles T., Leznoff C., Weatherston J. J. Chem. Ecol., 1978, v. 4, p. 109.
 58. Hua Hsueh Pao, 1977, v. 35, p. 221; С. А., 1979, v. 89: 196930.
 59. Ковалева А. С., Борисов Н. Н., Цыбань А. В., Иванов Л. Л., Пятнова Ю. Б., Евстигнеева Р. П. Журн. орг. химии, 1972, т. 8, с. 2474.
 60. Hilman N., Holland B. Synth. Commun., 1974, v. 4, p. 199.
 61. Ковалев Б. Г., Ищенко Р. И. Журн. орг. химии, т. 10, с. 463.
 62. Ишмуратов Г. Ю., Балезина Г. Г., Одиноков В. Н., Зеленова Л. М., Толстиков Г. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1983, с. 671.
 63. Crombie L., Harper S. J. Chem. Soc., 1950, p. 1707.
 64. Bestmann H. J., Range P., Kunstmänn R. Chem. Ber., 1971, B. 104, S. 65.
 65. Ковалева А. С., Иванов Л. Л., Пятнова Ю. Б., Евстигнеева Р. П. Журн. орг. химии, 1972, т. 8, с. 2613.
 66. Ковалева А. С., Бушина В. М., Иванов Л. Л., Пятнова Ю. Б., Евстигнеева Р. П. Там же, 1974, т. 10, с. 696.
 67. Bestmann H. J., Stransky W. Synthesis, 1974, p. 798.
 68. Hirano C., Tanouchi M., Horitike M. Agric. Biol. Chem., 1980, v. 44, p. 502.
 69. Bestmann H. J., Stransky W., Vostrowsky O. Chem. Ber., 1976, B. 109, S. 1694.
 70. Bestmann H. J., Vostrowsky O. Chem. Phys. Lipids, 1979, v. 24, p. 335.
 71. Bestmann H. J., Rosel P., Vostrowsky O. Ann. Chem., 1979, S. 1189.
 72. Bestmann H. J., Vostrowsky O., Platz H., Bzosch Th. Tetrahedron Letters, 1979, p. 497.
 73. Nagarkatti I. P. J. Indian. Chem. Soc., 1978, v. 55, p. 589.
 74. Scidel W., Knoll J., Schäfer H. Chem. Ber., 1977, B. 110, S. 3544.
 75. Horitiike M., Tanouchi M., Hirano Ch. Agric. Biol. Chem., 1963, v. 42, p. 1963.
 76. Mori K., Uchida M., Matsui M. Tetrahedron, 1977, v. 33, p. 385.
 77. Kondo K., Negishi A., Tunemoto D. Angew. Chem. Int. Ed., 1974; v. 13, p. 407.
 78. Hayashi T., Midorikawa H. Synthesis, 1975, p. 100.
 79. Бушина В. М., Иванов Л. Л., Пятнова Ю. Б. Материалы совещания про прогрессивным методам борьбы с вредителями сельского хоз-ва. М., 1973.
 80. Пятрайтис Ю. К. В кн.: Хеморецепция насекомых. Вильнюс: 1978, с. 31.
 81. Мыrsина Р. А., Сыбчев М. А., Погребняк Р. С. В кн.: Физиологически активные вещества, вып. 9, Киев: Наук. думка, 1977, с. 68.
 82. Bierl B., Beroza M., Collier C. J. Econ. Entomol., 1972, v. 65, p. 659.
 83. Yamada M., Saito T., Katagiri K., Iwaki S., Marumo S. J. Insect. Physiol., 1976, v. 22, p. 755.
 84. Mori K., Kakigawa T., Matsui M. Tetrahedron Letters, 1976, p. 3953.
 85. Vité J., Klimentzek D., Loskant G., Hedden P., Mori K. Naturwiss., 1976, B. 63, S. 582.
 86. Bestmann H. J., Vostrowsky O. Tetrahedron Letters, 1974, p. 207.
 87. Bestmann H. J., Vostrowsky O., Stransky W. Chem. Ber., 1976, B. 109, S. 3375.
 88. Толстиков Г. А., Одиноков Н. В., Галиева Р. И., Бакеева Р. С. ДАН СССР, 1978, т. 239, № 6, с. 1377.
 89. Толстиков Г. А., Джемилев У. М., Балезина Г. Г., Кривоногов В. П. Химия природ. соед., 1978, № 6, с. 792.
 90. Eiter K. Angew. Chem. Int. Ed., 1972, v. 11, p. 60.
 91. Шамшиурин А. А., Рекхер М. А., Влад Л. А. Химия природ. соединений, 1973, т. 9, с. 545.
 92. Ковалев Б. Г., Ищенко Р. И., Марченко В. А., Филиппова М. П. Журн. орг. химии, 1973, т. 9, с. 6.
 93. Кост А. Н., Ковалев Б. Г., Матвеева Е. Д., Стан В. В., Юдин Л. Г., Елиазаров Ю. А., Барыбкина М. Н. Биоорган. химия, 1977, т. 3, с. 934.
 94. Chan T. H., Chang E. J. Org. Chem., 1977, v. 39, p. 3264.
 95. Brown H. C., Basavaiah D. Synthesis, 1983, p. 283.
 96. Okada K., Mori K., Matsui M. Agric. Biol. Chem., 1977, v. 41, p. 2485.
 97. Mychailowskij M., Chan T. Tetrahedron Letters, 1976, p. 4439.
 98. Farnum D., Veysoglu T., Cardé A., Cardé R. Ibid., 1977, p. 4009.
 99. Iwaki S., Marumo S., Saito T., Yamada M., Katagiri K. J. Amer. Chem. Soc., 1974, v. 96, p. 7842.

100. Mori K., Takigawa T., Matsui M. Tetrahedron Letters, 1976, p. 3953.
101. Daterman G., Peterson L., Robins R., Daves G., Smith R. Environ. Entomol., 1976, v. 5, p. 1187.
102. Kondo K., Murahashi S. Tetrahedron Letters, 1979, p. 1237.
103. Trost B., Ornstein P. Ibid., 1981, v. 22, p. 3463.
104. Murata J., Inomata K., Kinoshita H., Kotake H. Bull. Chem. Soc. Japan, 1983, v. 56, p. 2539.
105. Fetizon M., Lasare C. J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1978, p. 842.
106. Mori K., Ara T., Matsui M. Agric. Biol. Chem., 1977, v. 41, p. 2295.
107. Akermark B., Ljungqvist A. J. Org. Chem., 1978, v. 43, p. 4387.
108. Subramaniam C., Thomas P., Manidapur V., Chadha M. Indian. J. Chem., B., 1978, v. 16B, p. 318.
109. Tamaki J., Honma K., Kawasaki K. Appl. Entomol. Zool., 1977, v. 12, p. 608.
110. Tamada S., Mori K., Matsui M. Agric. Biol. Chem., 1978, v. 42, p. 191.
111. Zeng X., Jan Z. Huaxue Xuebao, 1981, v. 39, p. 475; C. A., 1983, v. 96: 103911.
112. Naoshima J., Kawakubo M., Wakabayashi S., Hayashi S. Agric. Biol. Chem., 1981, v. 45, p. 439.
113. Сорочинская А. М., Ищенко Р. И., Ковалев Б. Г. Химия в сельском хоз-ве, 1980, № 12, с. 32.
114. Roelofs W., Comean A., Hill A., Milicevic G. Science, 1971, v. 174, p. 297.
115. Anderson R., Henrick C. J. Amer. Chem. Soc., 1975, v. 97, p. 4237.
116. Schlosser M., Christman K. Chem. Ber., 1970, B. 103, S. 2814.
117. Descoings C., Henrick C. Tetrahedron Letters, 1972, p. 2999.
118. Czernicki S., Georgoulis C., Labertande J., Fusey G., Prevost C. Bull. Soc. chim. France, 1969, p. 3568.
119. Czernicki S., Georgoulis C., Gross B., Prevost C. Ibid., 1968, p. 3713.
120. Collington E., Meyers A. J. Org. Chem., 1971, v. 36, p. 3044.
121. Stork G., Grieco P., Gregson M. Tetrahedron Letters, 1969, p. 1393.
122. George D., McDonough L., Hathaway D., Moffitt H. Environ. Entomol., 1975, v. 4, p. 606.
123. Mori K. Tetrahedron, 1974, v. 30, p. 3807.
124. Butt B., McGovern T., Beroza M., Hathaway D. J. Econ. Entomol., 1974, v. 67, p. 37.
125. Bestmann H. J., Süß J., Vostrowsky O. Tetrahedron Letters, 1978, p. 3329.
126. Бровко В. В., Мазур В. Г., Власов А. А., Шишимакова Т. Г., Стрепкова Л. С., Евстифеев А. В. Химия в сельском хоз-ве, 1980, № 12, с. 30.
127. Samagin D., Discoids C., Cammeron A. Synthesis, 1978, p. 388.
128. Naoshima J., Nakagawa E., Wakabayashi S., Hayashi E. Agric. Biol. Chem., 1980, v. 44, p. 1419.
129. Джемилев У. М., Хуснутдинов Р. И. Химия природ. соед., 1978, № 1, с. 125.
130. Klug J., Skorke J., Shani A. Chem. Ind. (London), 1982, p. 372.
131. Rossi R., Carpita A., Quirici M. Tetrahedron, 1982, v. 38, p. 631.
132. Ando T., Huuyh Vu. M., Yoshida S., Takahashi M. Agric. Biol. Chem., 1982, v. 46, p. 717.
133. Chisholm M., Steck W., Bailey B., Ungerhill E. J. Chem. Ecol., 1981, v. 7, p. 159.
134. Roelofs W., Kochansky J., Cardé R., Arn H., Rausher S. Bull. Soc. entomol. Suisse, 1973, v. 46, p. 71.
135. Labovitz J., Henrick C., Corbin V. Tetrahedron Letters, 1975, p. 4209.
136. Indeses R., Klug J., Shani A., Gothilf S., Gurevitz E. J. Chem. Ecol., 1982, v. 8, p. 195.
137. Cassani G., Massardo P., Piccardi P. Tetrahedron Letters, 1979, p. 633.
138. Negishi E., Abramovitch A. Ibid., 1977, p. 411.
139. Negishi E., Lew G., Yoshida T. Chem. Communns., 1973, p. 874.
140. Naf F., Decozant R., Thommen W., Willthalm B., Ohloff G. Helv. Chim. Acta, 1975, B. 58, S. 1016.
141. Zweifel G., Steele R. J. Amer. Chem. Soc., 1967, v. 89, p. 5085.
142. Brady S., Ilton M., Johnson W. Ibid., 1968, v. 90, p. 2882.
143. Descoings C., Samain D. Tetrahedron Letters, 1976, p. 745.
144. Garanti L., Marchesini A., Pagnoni U., Trave R. Gazz. chim. Ital., 1976, v. 106, p. 187.
145. Ratonelomana V., Linstrumelle G. Tetrahedron Letters, 1981, v. 22, p. 315.
146. Rossi R., Carpita A., Quirici M. Tetrahedron, 1981, v. 37, p. 2617.
147. Negishi E., Brown H. Synthesis, 1974, p. 77.
148. Marks R. Bull. Entomol. Res., 1976, v. 66, p. 219, 243, 279, 427.
149. Nesbitt B., Beevor P., Cole R., Lester R., Poppi R. Tetrahedron Letters, 1973, p. 4669.
150. Mock W. L. J. Amer. Chem. Soc., 1975, v. 96, p. 3666.
151. Cardillo G., Orena M., Pozzi G., Sandri S. Gazz. chim. Ital., 1980, v. 110, p. 523.
152. Wollenberg R., Peries R. Tetrahedron Letters, 1979, p. 297.
153. Vig O. P., Sharma M. L., Verma N. K., Malik Neera. Indian. J. Chem. B, 1980, v. 19B, p. 692.
154. Chan K., Yewell R., Nutting W., Rapoport H. J. Org. Chem., 1968, v. 33, p. 3382.
155. Babler J., Martin M. Ibid., 1977, v. 42, p. 1799.
156. Kox G., Thom I. Chem. Communns., 1981, p. 373.
157. Kehat M., Greenberg S., Tamaki Y. Appl. Entomol. Zool., 1976, v. 11, p. 45.
158. Tamaki J., Yushima T. Ibid., 1974, v. 9, p. 73.
159. Neumark S., Waters R., Jacobson M., Teich I. Environ. Letters., 1975, v. 10, p. 97.

160. Goto G., Shima T., Masuya H. Chem. Letters, 1975, p. 103.
 161. Hall D., Beevor P., Lester R., Poppi R., Nesbitt B. Chem. Ind. (London), 1975, p. 216.
 162. Campion D., Hunter-Jones P., McVeigh L., Hall D., Lester R., Nesbitt B. Bull. Entomol. Res., 1980, v. 70, p. 417.
 163. Cassani G., Massardo P., Piccardi P. Tetrahedron Letters, 1980, v. 21, p. 3497.
 164. Butenand A., Hecker E., Hopp M., Koch W. Ann. Chem., 1962, B. 658, S. 39.
 165. Kasang G., Kailbling K., Vostrowsky O., Bestmann H. J. Angew. Chem., 1978, B. 90, S. 74.
 166. Kasang G., Schneider D., Sohafer W. Naturwiss., 1978, B. 65, S. 337.
 167. Normant J., Commercon A., Villieras J. Tetrahedron Letters, 1975, p. 1465.
 168. Tsuboi S., Masuda T., Takeda A. J. Org. Chem., 1982, v. 47, p. 4478.
 169. Miyaura N., Sugimoto H., Suzuki A. Tetrahedron Letters, 1983, v. 24, p. 1527.
 170. Klug J. T., Skorha J., Shani A. Chem. Ind. (London), 1982, p. 372.
 171. Kuwahara J., Kiramura C., Takahashi S., Hara H., Ishi S., Fukami H. Science, 1971, v. 171, p. 801.
 172. Brady U., Tumlinson J., Brownlee R., Silverstein R. Ibid., 1971, v. 171, p. 802.
 173. Jacobson M., Redfern R., Jones W., Aldridge M. Ibid., 1970, v. 170, p. 542.
 174. Kuwahara J., Hara H., Ishi S., Fukami H. Agric. Biol. Chem., 1971, v. 35, p. 447.
 175. Brady U., Ganyard M. Ann. Entomol. Soc. Amer., 1971, v. 65, p. 898.
 176. Brady U., Daley R. Ibid., 1972, v. 65, p. 1356.
 177. Tamaki J., Osawa T., Yushima T., Nogushi H. Jap. J. Appl. Entomol. Zool., 1976, v. 20, p. 81.
 178. Sower L., Vick K., Tumlinson J. Environ. Entomol., 1974, v. 3, p. 120.
 179. Mitchell E., Doolittle R. J. Econom. Entomol., 1976, v. 69, p. 324.
 180. Rossi R., Carpita A., Goudenz L., Quirici M. Gazz. chim. Ital. 1980, v. 110, p. 237.
 181. Su H., Mahany P., Brady U. J. Econom. Entomol., 1973, v. 66, p. 845.
 182. Brandsma L. In: Preparative Acetylenic Chemistry. New York: 1971, p. 30.
 183. Koster R., Bussmann A., Schorth G. Ann. Chem., 1975, S. 2130.
 184. Danehy J., Killian D., Nieland J. J. Amer. Chem. Soc., 1936, v. 58, p. 611.
 185. Gaudemaris M., Anaud P. Bull. Soc. chim. France., 1962, p. 315.
 186. Migintac-Groizeleau L. Ibid., 1963, p. 1449.
 187. Normant J. Synthesis, 1972, p. 63.
 188. Goto G., Masuoka J., Hiraga K. Chem. Letters, 1974, p. 1275.
 189. Persoons C., Voerman S., Verwiel P., Ritter F., Nooyen W., Minks K. Entomol. Exp. Appl., 1976, v. 20, p. 289.
 190. Collington E., Meyers A. J. Org. Chem., 1976, v. 36, p. 3044.
 191. Gunstone F., Jie M. L. K. Chem. Phys. Lipids, 1970, v. 4, p. 1.
 192. Lafont O., Duchon d'Engenieres M., Miocque M. Bull. Soc. chim. France, 1974, p. 2871.
 193. Eiter K. Angew. Chem. Int. Ed., 1970, v. 9, p. 468.
 194. Hummel H., Gaston L., Shory H., Kaae R., Byrne K., Silverstein R. Science, 1973, v. 181, p. 873.
 195. Bierl B., Beroza M., Saten R., Sonnet P., Adler V. J. Econ. Entomol., 1974, v. 67, p. 211.
 196. Jacobson M., Jones W. Environ. Letters, 1974, v. 6, p. 297.
 197. Green M., Jacobson M., Keeler J. Experientia, 1969, v. 25, p. 682.
 198. Vick K., Su H. C. F., Sower L., Mahany P., Drummond P. Ibid., 1974, v. 30, p. 17.
 199. Mori K., Tominaga M., Matsui M. Tetrahedron, 1975, v. 31, p. 1846.
 200. Sonnet P. J. Org. Chem., 1974, v. 39, p. 3793.
 201. Sonnet P., Bierl B., Beroza M. J. Amer. Oil. Chem. Soc., 1974, v. 51, p. 371.
 202. Bestmann H. J., Koschatsky K., Stransky W., Vostrowsky O. Tetrahedron Letters, 1976, p. 353.
 203. Su H. C. F., Mahany P. J. Econ. Entomol., 1974, v. 67, p. 319.
 204. Dissenkotter H., Eiter K., Karl W., Wendisch D. Tetrahedron, 1976, v. 32, p. 1591.
 205. Mori K., Tominaga M., Matsui M. Ibid., 1975, v. 31, p. 1846.
 206. Brown C., Ahuja V. Chem. Commun., 1973, p. 553.
 207. Vedejs E., Fuchs P. J. Amer. Chem. Soc., 1973, v. 95, p. 822.
 208. Muchowski J., Venuti M. J. Org. Chem., 1981, v. 46, p. 459.
 209. Schlosser M. Top. Stereochem., 1970, v. 5, p. 1.
 210. Karandinor M., Tumlinson J., Eichlin T. J. Chem. Ecol., 1977, v. 3, p. 57.
 211. Jonce C. Environ. Entomol., 1981, v. 10, p. 164.
 212. Reed D., Eichlin T., Reed G. Ibid., 1981, v. 10, p. 488.
 213. Tumlinson J., Yonce G., Doolittle R., Heatt R., Gentry C., Mitchell E. Science, 1974, v. 185, p. 614.
 214. Kaisstling K., Roelofs W. J. Insect. Physiol., 1975, v. 21, p. 1977.
 215. Voerman S. In: Integrated control of insect pests in the Netherlands/Ed. by Minks A., Guys P. 1980, p. 207.
 216. Bestmann H. J., Li K. Tetrahedron Letters, 1981, v. 22, p. 4941.
 217. Ковалев Б. Г., Расегаева В. М., Юдин Л. Г., Бундель Ю. Г. Журн. орг. химии, 1983, т. 19, с. 1542.

Московский государственный
 университет им. М. В. Ломоносова,
 химический факультет