

Озонолиз ненасыщенных соединений в синтезе феромонов насекомых и ювеноидов

Г.Ю.Ишмуратов, Р.Я.Харисов, В.Н.Одинокоев, Г.А.Толстикова

*Институт органической химии Уфимского научного центра Российской академии наук
450054 Уфа, просп. Октября, 71, факс (347–2)35–6066*

*Институт нефтехимии и катализа Академии наук Республики Башкортостан
450075 Уфа, просп. Октября, 141*

*Новосибирский Институт органической химии Сибирского отделения
Российской академии наук*

630090 Новосибирск, просп. акад. Лаврентьева, 9, факс (383–3)35–4752

В обзоре обобщены данные по использованию реакции озонолиза циклических и ациклических моно-, ди- и триенов на различных стадиях полного синтеза феромонов насекомых и ювеноидов.

Библиография — 178 ссылок.

Оглавление

I. Введение	580
II. Использование селективного озонолиза циклических и ациклических ди- и триенов в синтезе феромонов и ювеноидов	580
III. Синтез феромонов и ювеноидов на основе продуктов озонолиза циклических и ациклических алкенов	590

I. Введение

В обзоре 1981 г.¹ нами были представлены результаты исследований структуры пероксидных продуктов озонолиза и пути их трансформации в конечные кислородсодержащие соединения, не включающие пероксидный фрагмент. Прогресс в этой области привел к тому, что озонолиз олефинов стал не только признанным аналитическим методом установления структуры исходных ненасыщенных соединений, но и способом высокоселективного введения кислородсодержащих функций в органические молекулы. Развитие техники генерирования озона и управления процессом озонолиза достигло такого уровня, что эта реакция выдвинулась в число современных методов, имеющих не только препаративное значение, но и представляющих интерес для промышленности.

В последнее десятилетие появилось значительное число работ, посвященных использованию озонолиза ненасыщенных соединений в синтезе феромонов насекомых и ювеноидов.

Г.Ю.Ишмуратов. Доктор химических наук, заведующий лабораторией биорегуляторов насекомых ИОХ УНЦ РАН. Область научных интересов: синтез феромонов насекомых и ювеноидов.

Р.Я.Харисов. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник той же лаборатории. Область научных интересов: синтез феромонов насекомых и ювеноидов.

В.Н.Одинокоев. Доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией биологически активных веществ ИНХК АН Республики Башкортостан. Область научных интересов: синтез низкомолекулярных биорегуляторов; озонолиз олефинов.

Г.А.Толстикова. Академик РАН, главный научный сотрудник НИОХ СО РАН. Область научных интересов: химия природных соединений; тонкий органический синтез биологически активных соединений; металлокомплексный катализ в органической химии.

Дата поступления 8 февраля 1995 г.

дов. Обобщению результатов этих работ и посвящен данный обзор.

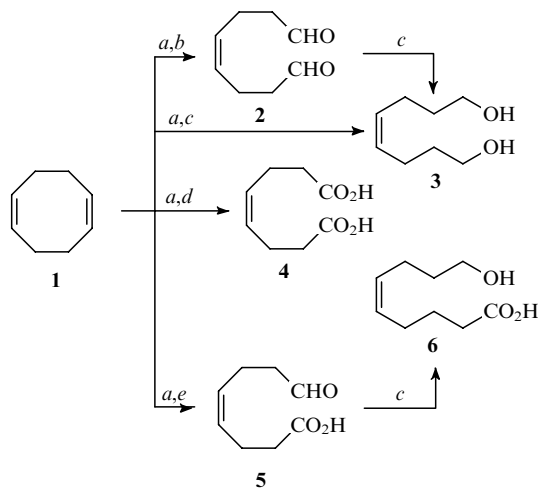
II. Использование селективного озонолиза циклических и ациклических ди- и триенов в синтезе феромонов и ювеноидов

Проблемы интенсификации сельскохозяйственного производства, расширения и совершенствования мероприятий по охране природы и здоровья человека могут быть решены только с использованием интегрированных систем защиты культурных растений, леса и продукции сельского и лесного хозяйства. Неотъемлемой частью этих мероприятий по борьбе с насекомыми-вредителями является частичная или полная замена традиционных ядохимикатов экологически чистыми инсектицидами нового поколения, к которым относятся феромоны и ювенильные гормоны, регулирующие поведение и развитие членистоногих.

К числу первоочередных задач в синтезе феромонов насекомых, ювенильных гормонов и их аналогов относится разработка препаративно удобных методов получения ключевых полупродуктов, каковыми являются α,ω -бифункциональные соединения, способные к селективным химическим превращениям. Одним из перспективных путей синтеза данных соединений является озонолиз алкенов.^{1–57} Исследования окислительного расщепления олефинов приобрели особую актуальность в связи с успехами металлокомплексного катализа, благодаря которым стали весьма доступными циклические и ациклические олигомеры и соолигомеры 1,3-диенов.

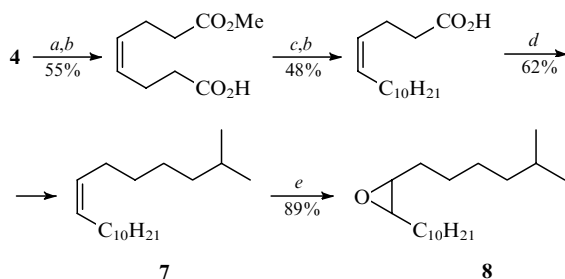
В синтезе феромонов и других природных веществ широко используются продукты раскрытия циклических олигомеров бутадиена. Так, парциальный озонолиз одного из наиболее доступных олигомеров бутадиена — (1Z,5Z)-циклооктадиена (I), равно как и других циклических олиго-

меров и соолигомеров бутадиена, дает простой и эффективный путь к бифункциональным ненасыщенным соединениям, в которых в зависимости от способа обработки пероксидного продукта озонлиза присутствуют одинаковые или различающиеся по своей природе концевые функциональные группы.^{1, 58–64}



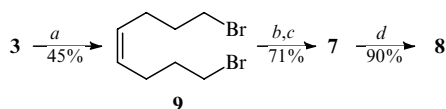
a) O_3 ; b) $H_2 - Pd - CaCO_3 - PbO$; c) $NaBH_4$; d) H_2CrO_4 ; e) $AcONa - AcOH - Ac_2O$

На основе α,ω -бифункциональных олефинов (2–6) получен целый ряд феромонов чешуекрылых. Так, из (Z)-4-октен-1,8-диовой кислоты (4) был синтезирован диспарлур (8) — феромон непарного шелкопряда (*Porthetria dispar*). На двух стадиях этого процесса (c, d) была применена конденсация по методу Кольбе.^{65, 66}



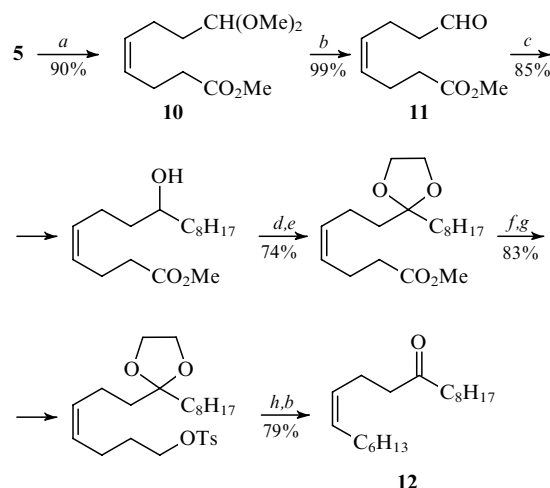
a) $MeOH - H^+$; b) $KOH - MeOH$; c) $Me(CH_2)_7CO_2H - Pt/анод - MeOH$; d) $Me_2CHCH_2CH_2CO_2H - Pt/анод - MeOH$; e) $MCPBA$ (m-хлорнадбензойная кислота) — CH_2Cl_2

Более простой синтез диспарлюра из (Z)-4-октен-1,8-диола (3) включает его трансформацию в дибромид 9 и две последовательные стадии сочетания с n-гептил- и изобутилмагнийбромидом.^{67–69}



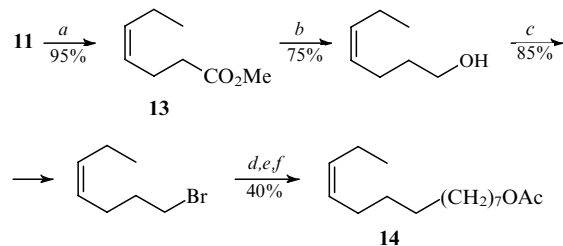
a) $PBr_3 - Py$; b) $n-C_7H_{15}MgBr$; c) $i-BuMgBr$; d) $ArCO_3H$ ($Ar = 3-ClC_6H_4, 2-HO_2CC_6H_4$)

Альдегидокислота 5 легко может быть превращена в ацетальэфир 10, который послужил удобным реагентом для получения феромонов некоторых насекомых. Так, например, синтез полового феромона персиковой плодовой гни (Carpocapsa niponensis Walsingham) (12) базируется на селективном гидролизе ацетала 10 в альдегидэфир 11 и его взаимодействию с n-октилмагнийбромидом.⁷⁰



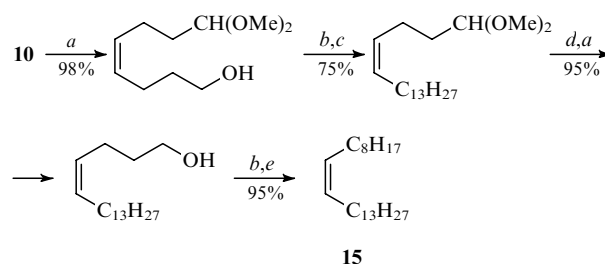
a) $MeOH - H^+$; b) H_3O^+ ; c) $n-C_8H_{17}MgBr$; d) PCC ($Py \cdot HCrO_3Cl$, хлорохромат пиридиния); e) $(CH_2OH)_2 - TsOH$; f) $DIBALH$ ($(i-Bu)_2AlH$); g) $TsCl - Py$; h) $PrMgBr - Li_2CuCl_4$

Еще один вариант трансформации альдегидоэфира 11 приводит к половому феромону дубовой зеленой листовертки (*Tortrix viridana*) (14). Декарбонилирование 11 под влиянием трис(трифенилфосфин)родийхлорида протекает в мягких условиях, давая с высоким выходом метиловый эфир (4Z)-гептеновой кислоты (13), что определяет дальнейший успех всего синтеза.⁷¹



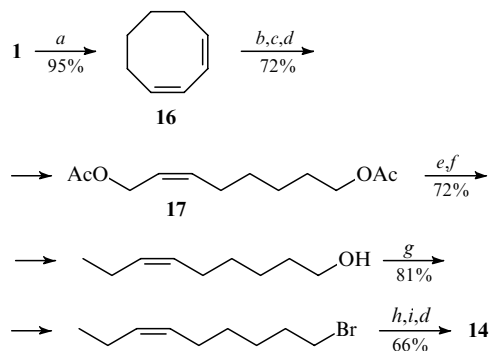
a) $(Ph_3P)_3RhCl$; b) $DIBALH$; c) $Br_2 \cdot PPh_3$; d) $EtOCH(Me)O(CH_2)_7MgBr - CuI - 2,2' - Bipy$; e) $TsOH - MeOH - H_2O$; f) $Ac_2O - Py$

Последовательными преобразованиями ацетальэфира 10 по сложноэфирной и ацетальной группам и двукратным кросс-сочетанием с соответствующими Mg- и Li-органическими реагентами, катализируемым солями меди, осуществлены стереоспецифические синтезы (9Z)-трикозена (15) — компонента полового феромона комнатной мухи (*Musca domestica*),^{72, 73} (9Z)-тетрадецен-1-илацетата и (9Z)-гексадецен-1-илацетата⁷⁴ — компонентов половых феромонов сосновой (*Panolis flammea*) и хлопковой (*Heliothis armigera*) совков соответственно.



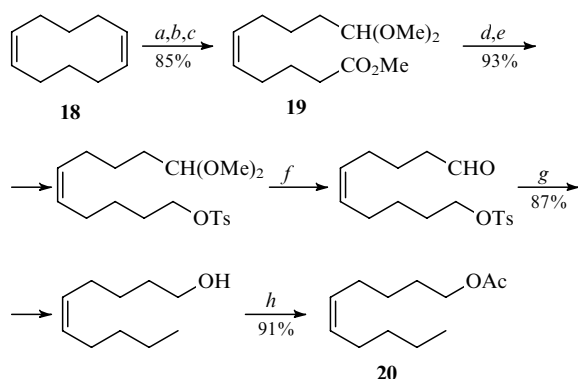
a) $DIBALH$; b) $TsCl - Py$; c) $n-C_{10}H_{21}MgBr - Li_2CuCl_4$; d) H_3O^+ ; e) $n-C_5H_{11}MgBr - Li_2CuCl_4$

Продукт парциального озонлиза 1,3-циклооктадиена (**16**) после восстановления и ацетилирования дал (2*Z*)-1,8-диацетокси-2-октен (**17**), который способен к регио- и стереоселективному сочетанию с реагентами Гриньяра по аллильной ацетоксигруппе, что было использовано в регио- и стереоселективном синтезе феромона зеленой дубовой листовёртки (**14**).⁷¹



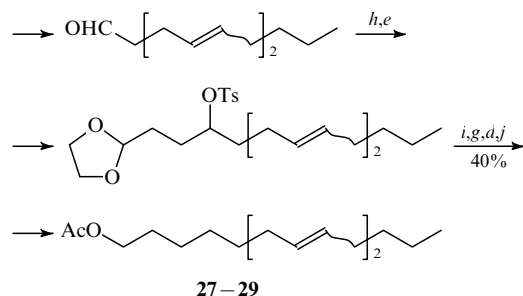
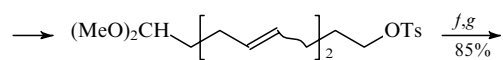
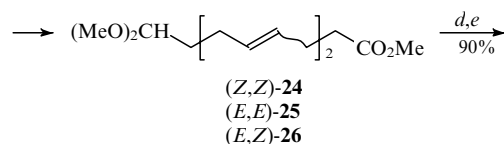
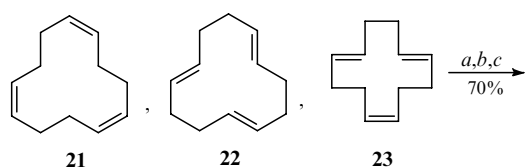
a) *t*-BuOK – DMSO; b) O₃ – cyclo-C₆H₁₂ – MeOH; c) NaBH₄ – MeOH; d) Ac₂O – Py; e) MeMgI – Li₂CuCl₄; f) DIBALH; g) Br₂ · PPh₃; h) EtOCH(Me)O(CH₂)₅MgBr – CuI – 2,2'-Bipy; i) TsOH – MeOH – H₂O

Углеродный скелет (Z)-C₁₀-блока (**19**), полученного из продукта селективного озонлиза (1*Z*,6*Z*)-циклодекадиена (**18**), идентичен остову компонента феромона озимой совки (*Agrotis segetum*) — (5*Z*)-децен-1-илацетата (**20**); поэтому синтез последнего был выполнен путем хемоселективных превращений функциональных групп.^{75, 76}



a) O₃ – cyclo-C₆H₁₂ – AcOH; b) AcONa – AcOH – Ac₂O; c) TsOH – MeOH; d) DIBALH; e) TsCl – Py; f) H₂O – PPTS (Py · HOTs, *n*-толуолсульфонат пиридиния); g) LiAlH₄; h) Ac₂O – Py

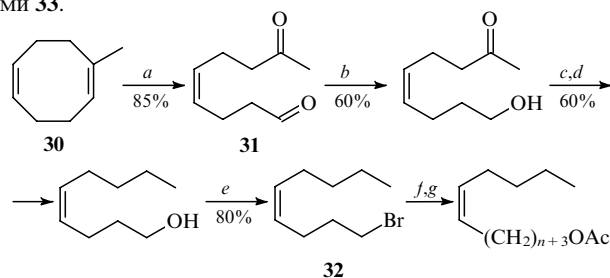
Полученные селективным озонлизом циклодекатриенов (1*Z*,5*Z*,9*Z*)- (**21**), (1*E*,5*E*,9*E*)- (**22**) и (1*E*,5*E*,9*Z*)- (**23**) C₁₂-α,ω-бифункциональные соединения (**24–26**) представляют очевидный интерес для синтеза диеновых компонентов феромона розового червя хлопчатника (*Pectinophora Gossypiella*) (**27–29**).^{77,78}



a) O₃ – cyclo-C₆H₁₂ – AcOH; b) AcONa – AcOH – Ac₂O; c) TsOH – MeOH; d) DIBALH; e) TsCl – Py; f) Me₂CuLi; g) HCl; h)  MgBr; i) Zn – NaI; j) Ac₂O – Py

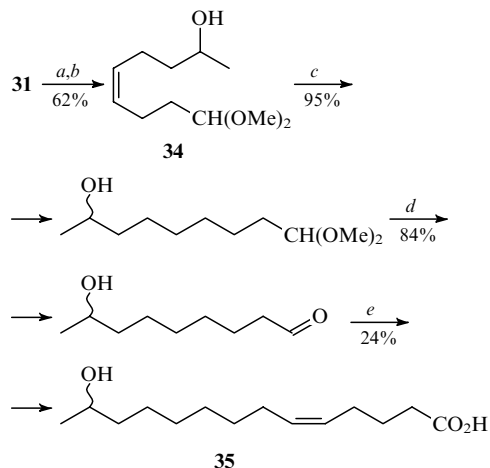
Одним из подходов к решению проблемы синтеза феромонов терпеноидной структуры с тризамещенной двойной связью является использование в качестве исходных соединений регулярно построенных олигомеров, соолигомеров и теломеров изопрена, методы получения которых к настоящему времени хорошо разработаны, а также природных терпеноидов с тризамещенными двойными связями. При использовании такого подхода задача сводится к выбору селективных методов необходимой трансформации исходного соединения для последующего построения на основе полученного функционального блок-синтона требуемого углеродного скелета феромона. Трансформация исходного изопrenoида циклической структуры в α,ω-бифункциональный синтон выполняется путем раскрытия его цикла,^{79–81} а в случае ациклического исходного соединения с заданной геометрией двойных связей выбирается подходящий метод его превращения в интермедиат, удобный для последующего использования при получении целевого феромона.^{82–86}

Ряд феромонов синтезирован на основе 1-метил-(1*Z*,5*Z*)-циклооктадиена (**30**). Парциальный озонлиз этого содимера изопрена и бутадиена протекает селективно по тризамещенной двойной связи, позволяя получать (Z)-алкен-1-илацетаты — феромоны отряда чешуекрылых.^{87,88} Последовательными трансформациями по функциональным группам продукта озонлиза **31** получен (Z)-нон-4-енилбромид (**32**), из которого генерировали соответствующий реагент Гриньяра; его в дальнейшем вводили в сочетание с ацетоксидом **33**.



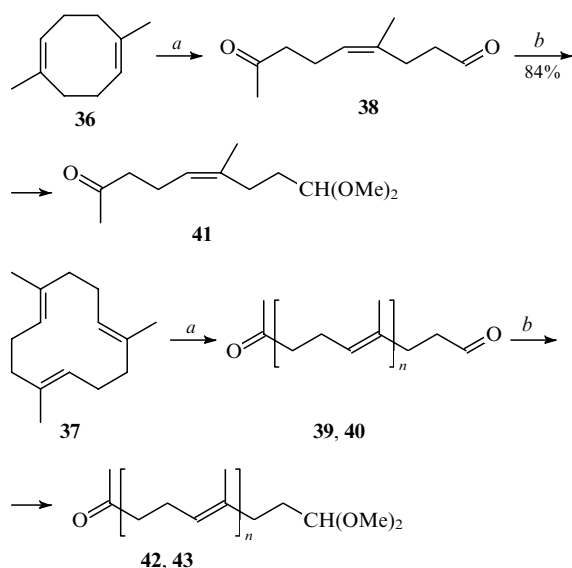
a) O₃ – cyclo-C₆H₁₂ – MeOH; H₂ – Pd – CaCO₃ – PbO; b) KBH(OAc)₃; c) TsNHNH₂; d) NaBH₃CN; e) PBr₃ – Py; f) Mg; g) AcO(CH₂)_nBr (**33**)

Кетоальдегид **31** после двухстадийного превращения (селективная защита альдегидной функции и последующее восстановление кетогруппы в оксиацеталь **34**) дает ключевой интермедиат для синтеза (13*RS*)-гидрокси-(*Z*)-тетрадец-5-еновой кислоты (**35**) — ациклического предшественника рацемической формы макролидного компонента феромона агрегации мукоеда крошечного (*Cryptolestes pusillus*).⁸⁹



a) MeOH–NH₄Cl; b) NaBH₄–MeOH; c) H₂–Ni–Raney; d) PPTS–H₂O; e) HO₂C(CH₂)₄PPh₃Br, NaN(SiMe₃)₂

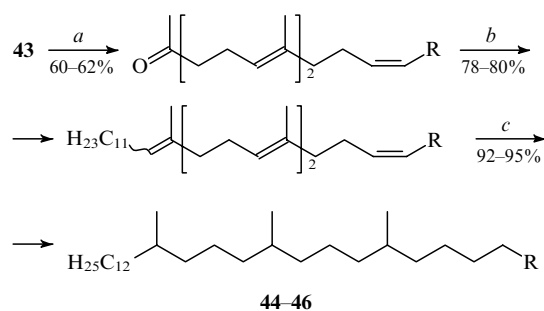
Наиболее доступными циклоолигомерами изопрена являются его (1*Z*,5*Z*)-димер (**36**) и (1*E*,5*E*,9*E*)-тример (**37**). В синтезе феромонов широко использовались продукты их селективного озонлиза.^{59, 60, 79–81} Озонолиз (1*Z*,5*Z*)-1,5-диметил-1,5-циклооктадиена (**36**) дает монотерпеновый кетоальдегид *Z*-конфигурации (**38**), а (1*E*,5*E*,9*E*)-1,5,9-триметил-1,5,9-циклодекатриена (**37**) — кетоальдегиды (*E*)-конфигурации (**39** и **40**). Легко выполнимая избирательная защита альдегидной группы в кетоальдегидах **38–40** привела к соответствующим моноацеталам (**41–43**), на основе которых проведены синтезы целевых феромонов.



$n = 1$ (**39**, **42**), 2 (**40**, **43**)

a) O₃–*cyclo*-C₆H₁₂–MeOH, H₂–Pd–CaCO₃–PbO;
b) MeOH–NH₄Cl

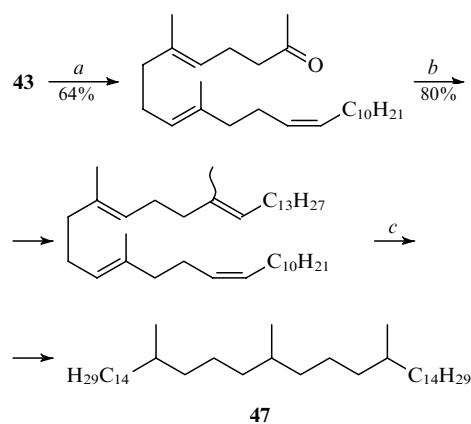
Последовательное олефинирование соединения **43** по альдегидной, а затем — по кетогруппе и дальнейшее гидрирование привели к диастереомерным (±)-13,17,21-триметилтриакоктану и его гомологам (**44–46**).^{90, 91}



R = *n*-C₈H₁₇ (**44**), *n*-C₁₀H₂₁ (**45**), *n*-C₁₂H₂₅ (**46**)

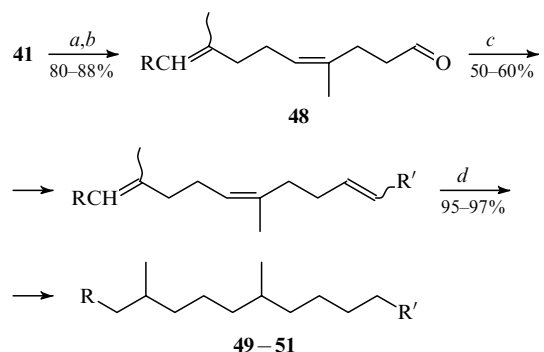
a) RCH=PPh₃; b) *n*-C₁₁H₂₃CH=PPh₃; c) H₂–Pd/C

Аналогичный подход использован в синтезе 15,19,23-триметилгептатриаконтана (**47**) — компонента феромона мухи цеце (*Glossina morsitans morsitans*).⁹²



a) *n*-C₁₀H₂₁CH=PPh₃; b) *n*-C₁₃H₂₇CH=PPh₃; c) H₂–Pd/C

Построение углеродного скелета диастереомерных (±)-7,11-диметилгексадекана (**49**), (±)-15,19-диметилтри- и (±)-17,21-диметилгептатриаконтанов (**50**, **51**) — компонентов феромонов яйцекладки желтолихорадочного комара (*Aedes aegypti*), жигалки осенней (*Stomoxys calcitrans*) и мухи цеце соответственно — осуществлено олефинированием ненасыщенного кетоацетала **41** (*Z*)-конфигурации по кетогруппе, а затем — по альдегидной группе (в соединении **48**).^{93–95}

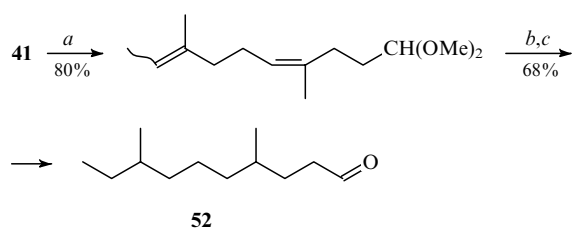


49: R = *n*-C₅H₁₁, R' = *n*-C₃H₇;
50: R = *n*-C₁₃H₂₇, R' = *n*-C₁₀H₂₁;
51: R = *n*-C₁₅H₃₁, R' = *n*-C₁₂H₂₅

a) RCH=PPh₃; b) H₃O⁺; c) R'CH=PPh₃; d) H₂–Pd/C

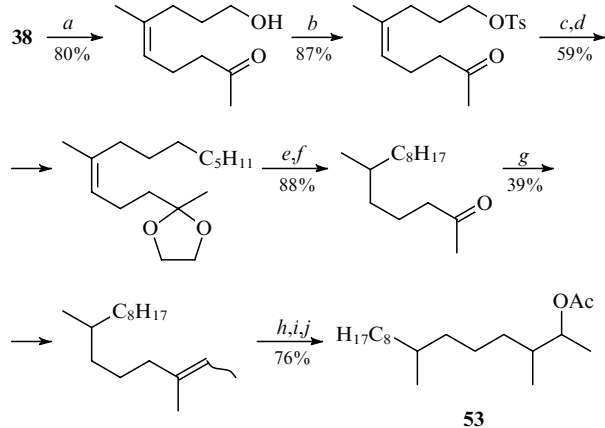
Удобный синтез 4,8-диметилдеканала (**52**) — агрегационного феромона мучных хрущаков (*Tribolium confusum* и *Tribolium castaneum*) осуществлен из кетоацетала **41** наращи-

ванием его углеродной цепи на два атома по кетогруппе с последующим гидрированием и гидролизом.⁹⁶



a) $\text{MeCH}=\text{PPh}_3$; b) $\text{H}_2-\text{Pd/C}$; c) H_3O^+

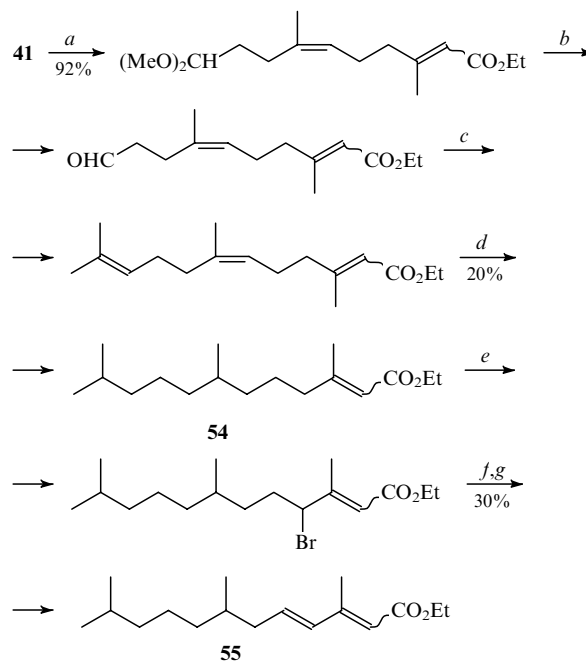
Используя различия в реакционной способности карбонильных групп кетоальдегида **38**, удалось легко провести селективные трансформации, приведшие к рацемическому 3,7-диметилпентадец-2-илацетату (**53**) — половому феромону сосновых пилильщиков рода *Diprion* и *Neodiprion*.⁹⁷



a) $\text{NaBH}(\text{OAc})_3$; b) $\text{TsCl}-\text{Py}$; c) $(\text{CH}_2\text{OH})_2-\text{TsOH}$;
d) $n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{MgBr}-\text{Li}_2\text{CuCl}_4$; e) $\text{H}_2-\text{Pd/C}$; f) H_3O^+ ;
g) $\text{MeCH}=\text{PPh}_3$; h) B_2H_6 ; i) $\text{H}_2\text{O}_2-\text{NaOH}$; j) $\text{Ac}_2\text{O}-\text{Py}$

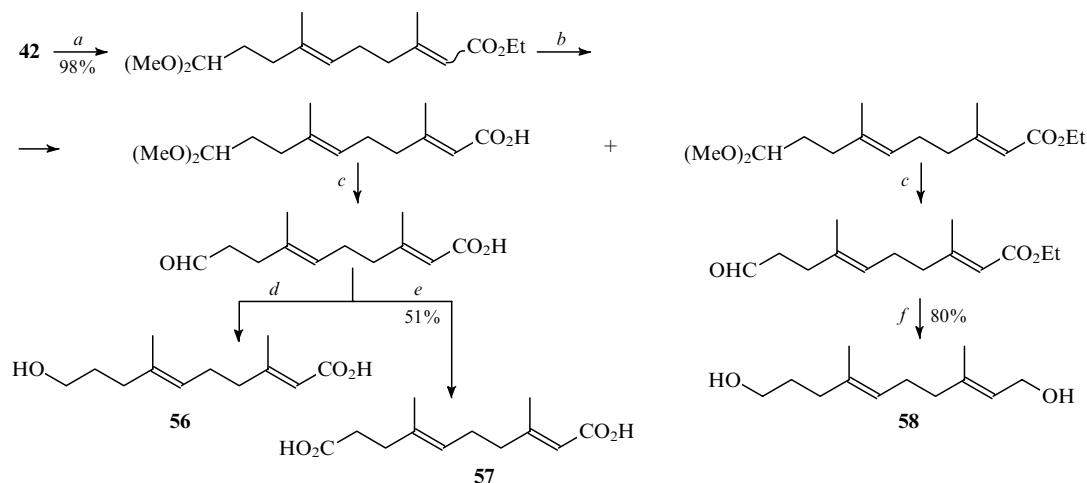
Синтез этилового эфира (2*E*,4*E*)-3,7,11-триметил-2,4-додекадиеновой кислоты (гидропрена, **55**), нашедшего широкое применение в качестве ювеноида, базируется на селектив-

ных превращениях ненасыщенного кетоацетата **41**, включающих карбэтоксиметилирование кетогруппы, олефинирование формильной группы изопропилидентрифенилфосфораном, ионное гидрирование в α,β -ненасыщенный эфир **54** и далее трансформацию (путем аллильного бромирования — дегидробромирования) в целевой гидропрен.⁹⁸



a) $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{CO}_2\text{Et}-\text{LDA}$ ($\text{LiN}(\text{Pr}-i)_2$); b) $\text{PPTS}-\text{H}_2\text{O}$;
c) $\text{Me}_2\text{C}=\text{PPh}_3$; d) $\text{Et}_3\text{SiH}-\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$; e) NBS (*N*-бромсукцинимид)- $(\text{PhCO}_2)_2$; f) $\text{Li}_2\text{CO}_3-\text{LiBr}$; g) ВЭЖХ

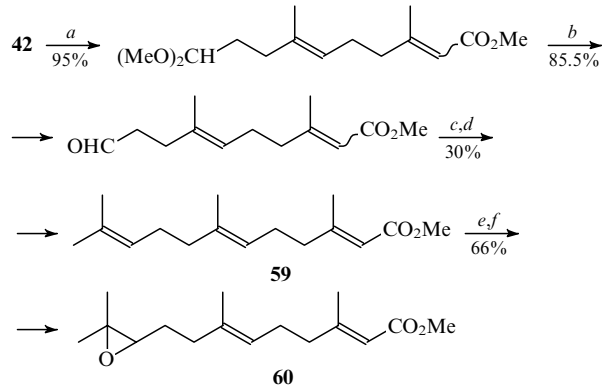
Кетоацеталь **42** оказался удобным исходным соединением в стереоспецифическом синтезе (2*E*,6*E*)-3,7-диметил-10-окси-2,6-декадиеновой (**56**) и (2*E*,6*E*)-3,7-диметил-2,6-декадиен-1,10-диовой (**57**) кислот, а также диола **58** — терпеноидных компонентов феромона бабочек данаид (*Danaus plexippus* и *Danaus chrysippus*) (схема 1).⁹⁹



a) $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{CO}_2\text{Et}-\text{LDA}$; b) $i\text{-PrONa}-i\text{-PrOH}$; c) H_3O^+ ; d) NaBH_4 ; e) H_2CrO_4 ; f) $\text{LiAl}(\text{OBu}-i)\text{H}_3$

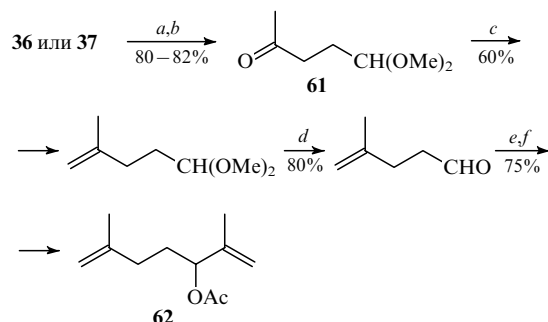
Схема 1

Стереоспецифический синтез рацемического ювенильного гормона ЮГ-III (**60**) выполнен на основе кетоацетала **42** путем его последовательного метоксикарбонилметилирования по Петерсену, гидролиза, сочетания полученного альдегида с изопропилидентрифенилфосфораном и селективного эпексидирования промежуточного триенового эфира **59** по терминальной двойной связи.¹⁰⁰



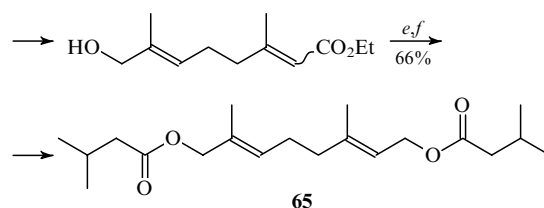
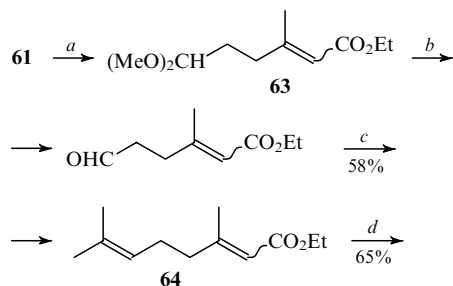
a) $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{CO}_2\text{Et} - \text{LDA}$; b) $\text{PPTS} - \text{H}_2\text{O}$; c) $\text{Me}_2\text{C} = \text{PPh}_3$;
d) $\text{SiO}_2 - \text{AgNO}_3$; e) NBS ; f) K_2CO_3

1,1-Диметокси-4-оксепентан (**61**), получаемый исчерпывающим озонлизом олигомеров изопрена (**36**, **37**) и селективной ацетализацией, применен в синтезе ацетата 2,6-диметил-1,6-гептадиен-3-ола (**62**) — аттрактанта червеца Комстока (*Pseudococcus comstocki*).¹⁰¹



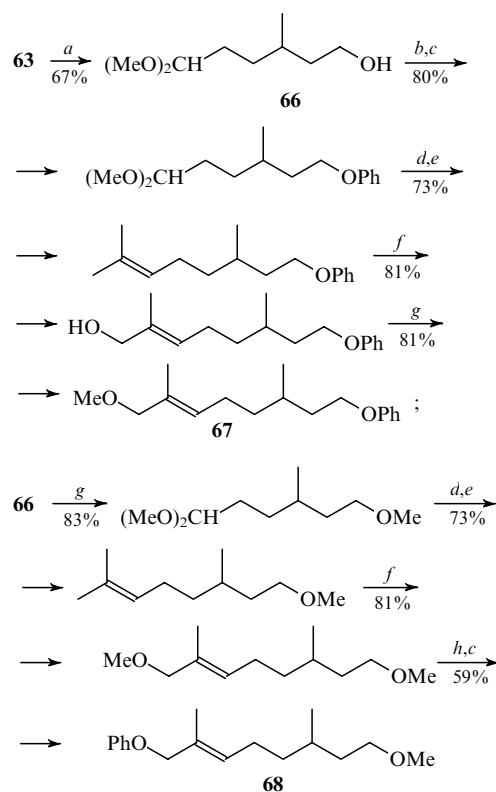
a) $\text{O}_3 - \text{cyclo-C}_6\text{H}_{12} - \text{MeOH}$, $\text{H}_2 - \text{Pd/CaCO}_3 - \text{PbO}$; b) $\text{MeOH} - \text{NH}_4\text{Cl}$; c) $\text{CH}_2 = \text{PPh}_3$; d) H_3O^+ ; e) $\text{H}_2\text{C} = \text{C}(\text{Me})\text{MgBr}$; f) AcCl

На основе диметилацетата левулинового альдегида (**61**) синтезирован диизовалерат (2*E*,6*E*)-2,6-диметил-2,6-октадиен-1,8-диола (**65**) — половой феромон шелкокрыса крымского (*Agriotes tauricus*).¹⁰² Синтез, наряду с другими, включает стадии этоксикарбонилметилирования, олефинирования полученного продукта до α,β -ненасыщенного эфира **64** и последующего аллильного окисления смесью гидропероксида *трет*-бутила и диоксида селена.



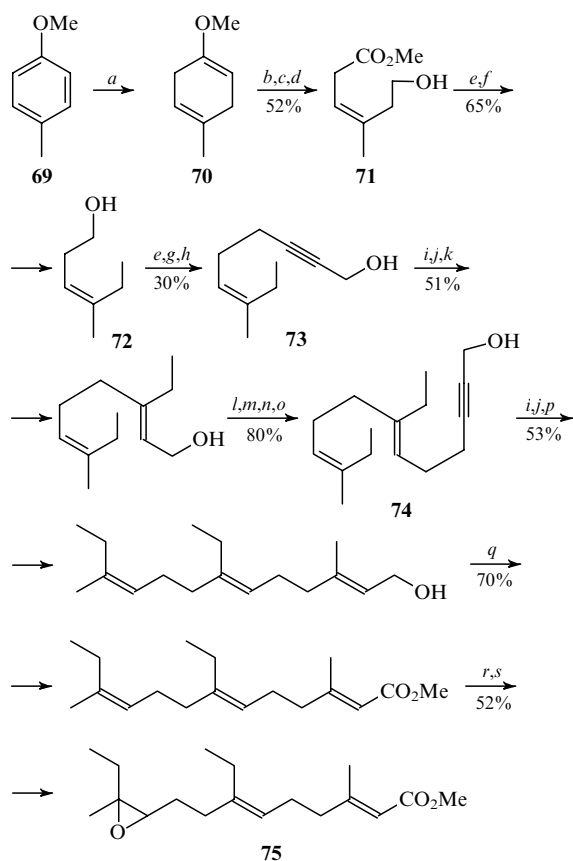
a) $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{CO}_2\text{Et} - \text{LDA}$; b) H_3O^+ ; c) $\text{Me}_2\text{C} = \text{PPh}_3$;
d) $t\text{-BuOOH} - \text{SeO}_2$; e) $\text{LiAl}(\text{OBu-}i\text{)}_3\text{H}_3$; f) $\text{Me}_2\text{CHCH}_2\text{COCl} - \text{Et}_3\text{N}$

Продукт этоксикарбонилметилирования по Петерсену кетоацетала **61** — эфир **63** — послужил удобным полупродуктом в синтезе (2*E*)-1-метокси-8-фенокси- и (2*E*)-1-фенокси-8-метокси-2,6-диметил-2-октен-6-ола (**67**, **68**), проявляющих ювенильную активность.¹⁰³



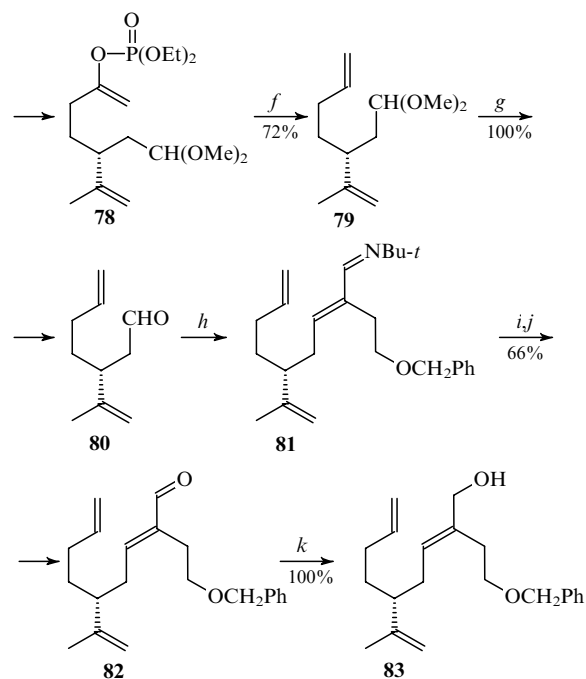
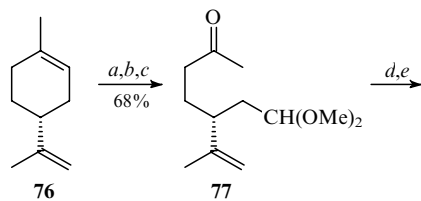
a) $\text{Li} - \text{NH}_3$; b) $\text{TsCl} - \text{Py}$; c) PhONa ; d) $\text{PPTS} - \text{H}_2\text{O}$;
e) $\text{Me}_2\text{C} = \text{PPh}_3$; f) $t\text{-BuOOH} - \text{SeO}_2$; g) NaNH , MeI ; h) $\text{PBr}_3 - \text{Py}$

Очень эффективным оказалось озонирование при переходе от легкодоступного продукта восстановления по Берчу метилового эфира *n*-крезола (**69**) — винилового эфира **70** — к заготовке для синтеза ювенильного гормона ЮГ-1 (**75**) — спирту **72**.¹⁰⁴ Селективность озонлиза при переходе от **70** к **71** обусловлена существенно большей реакционной способностью метоксизамещенной двойной связи. Показанная последовательность превращения **70** в **72** автоматически обеспечивала необходимую (*Z*)-конфигурацию концевой звена цепи ювенильного гормона (**75**). Переход от C_7 -блока (**72**) к целевому соединению (**75**) осуществлялся наращиванием углеродной цепи путем регио- и стереоселективного алкилирования пропаргильных спиртов (**73**) и (**74**) через соответствующие винилиодиды.



a) $\text{Li}-\text{NH}_3-\text{EtCM}_2\text{OH}-\text{THF}$; b) O_3-MeOH ; c) Me_2S ;
 d) NaBH_4 ; e) $\text{TsCl}-\text{Py}$; f) LiAlH_4 ; g) $\text{LiC}\equiv\text{CCH}_2\text{OTHP}$ (THP — тетрагидропиран-2-ил); h) HCl ; i) $\text{LiAlH}_4-\text{NaOMe}$; j) I_2 ;
 k) Et_2CuLi ; l) PBr_3 ; m) $\text{LiCH}_2\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3$; n) Ag^+ , CN^- ;
 o) BuLi , CH_2O ; p) Me_2CuLi ; q) MnO_2 , $\text{NaCN}-\text{MeOH}$; r) HOBr ;
 s) $i\text{-PrONa}$

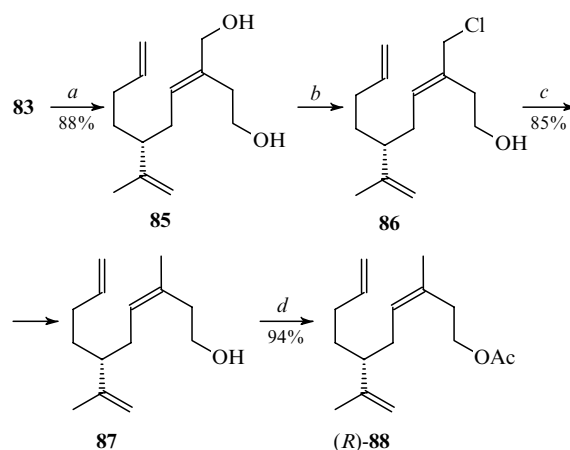
Удобным стартовым веществом для синтеза феромонов, содержащих хиральный центр, оказался лимонен. Из (*R*)-лимонена (**76**) синтезирован (6*R*)-3-метил-6-(2-пропенил)-3,9-декадиен-1-илацетат ((*R*)-**88**) — половой феромон красной калифорнийской щитовки (*Aonidiella aurantii*).¹⁰⁵ Это оказалось возможным благодаря применению парциального озонлиза лимонена (**76**), протекающего селективно по эндоциклической двойной связи. В результате был получен кетоальдегид **77**, в котором избирательно защищали альдегидную функцию. Енолизация кетона **77** под действием сильного основания и фиксации енольной формы в виде диэтоксифосфата **78** с последующей обработкой литием в аммиаке дали диенацеталь **79**. Деблокирование и конденсация альдегида **80** по Петерсену с силаном **84** привели к имину **81**, из которого последовательно гидролизом и восстановлением получили аллиловый спирт **83**.



a) O_3-MeOH ; b) $(\text{H}_2\text{N})_2\text{CS}$; c) $\text{HC}(\text{OMe})_3-\text{CeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$;
 d) LDA ; e) $\text{ClPO}(\text{OEt})_2$; f) $\text{Li}-\text{NH}_3$; g) $\text{HClO}_4-\text{H}_2\text{O}-\text{THF}$;

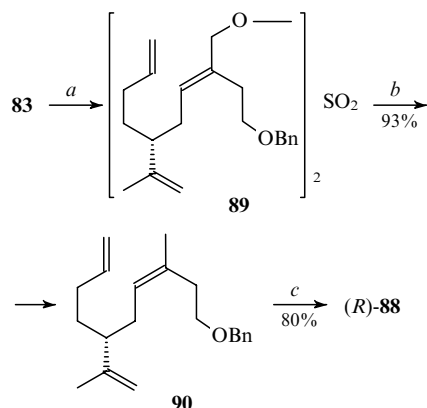
h) Et_3Si (84) + BuLi ; i) $(\text{CO}_2\text{H})_2-\text{H}_2\text{O}$; j) PCC ; k) LiAlH_4

Трансформация спирта **83** в целевой феромон (*R*)-**88** осуществлена двумя путями. Первый из них включал мягкое снятие бензильной защиты (в условиях реакции Берча) и последующее замещение аллильной группы OH полученного диола **85** на Cl . Гидрогенолиз хлоргидрина **86** дал предшественник феромона **87**, ацелирование которого завершило синтез.



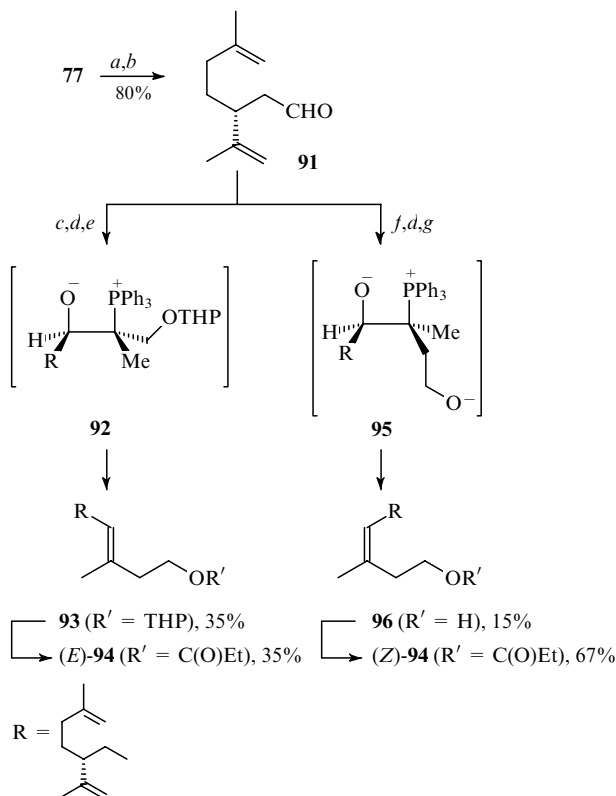
a) $\text{Li}-\text{NH}_3$; b) NCS (*N*-хлорсукцинимид) — Me_2S ; c) LiAlH_4 ;
 d) $\text{Ac}_2\text{O}-\text{Py}$

Альтернативный путь трансформации **83** в ацетат **88** включал стадию получения сульфата **89**, его дальнейшее восстановление до бензильного эфира **90** и замену в нем бензильной группы на ацетатную.



a) $\text{SO}_3 - \text{Py}$; b) LiAlH_4 ; c) $\text{Ac}_2\text{O} - \text{HClO}_4$

Оптически активный бифункциональный реагент **77** с успехом использован в стереоспецифическом синтезе (*E*)- и (*Z*)-стереоизомеров пропионата (6*R*)-3,9-диметил-6-(2-пропенил)-3,9-декадиен-1-ола (**94**) — компонентов полового феромона щитовки белого персика (*Pseudaulacaspis pentagona*).¹⁰⁶ В синтезе компонента феромона (*E*)-конфигурации ((*E*)-**94**) продукт метилирования кетоацетата **77** и последующего гидролиза — диеналь (**91**) — с помощью модифицированной реакции Виттига через промежуточный бетаин **92** превращен в тризамещенный олефиновый предшественник феромона **93** (*E* $\geq 97\%$). Депротонирование бетаина **95**, генерированного из этилидентрифенилфосфорана и хираль-

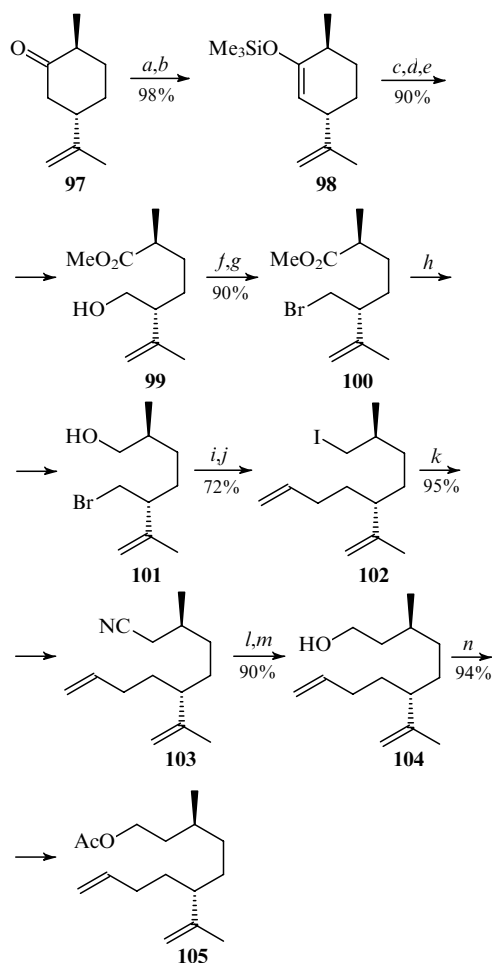


a) $\text{CH}_2 = \text{PPh}_3$; b) H_3O^+ ; c) $\text{THPO}(\text{CH}_2)_2\text{CH} = \text{PPh}_3$; d) BuLi ;

e) MeI ; f) $\text{MeCH} = \text{PPh}_3$; g) $\triangle$; h) $\text{EtCOCl} - \text{Et}_3\text{N}$

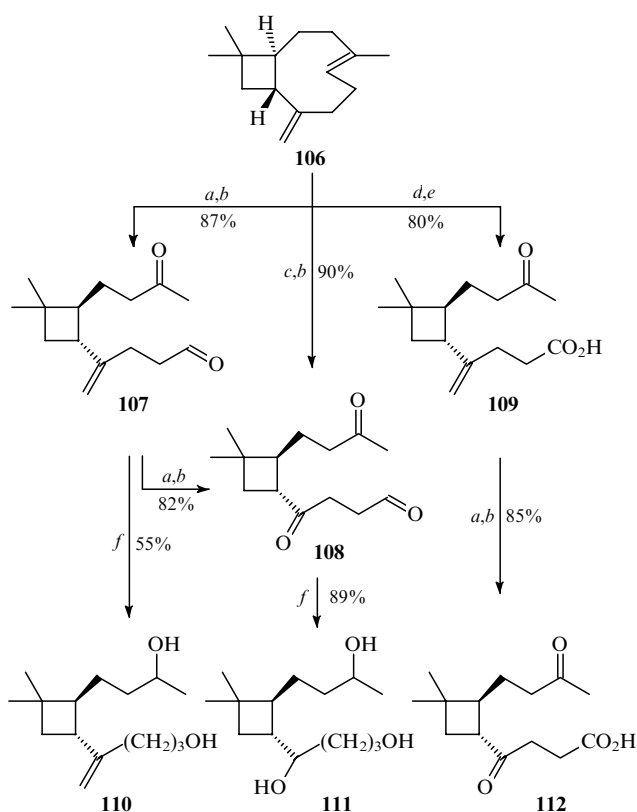
ного альдегида **91**, и обработка образовавшегося аниона окисью этилена привели к (*Z*)-гомоаллильному спирту **96**, превращенному в целевой феромонный компонент (*Z*)-конфигурации ((*Z*)-**94**) с содержанием основного стереоизомера $\geq 98\%$.

Дигидрокарвон (**97**) оказался удобным для синтеза (3*S*,6*R*)-3-метил-6-(2-пропенил)-9-децен-1-илацетата (**105**) — полового феромона красной калифорнийской щитовки (*Aonidiella aurantii*).¹⁰⁷ Для раскрытия циклического кетона **97** его превратили в силиловый эфир енола (**98**), озонлиз которого дал оксифир (**99**). Через стадии бромэфира **100** и бромгидрина **101** сочетанием с аллилмагниихлоридом и заменой спиртовой функции на галоген получили иодид **102**. Гомологизация (реакцией с цианидом) и трансформации функциональной группы привели к целевому феромону **105**.



a) LDA ; b) Me_3SiCl ; c) $\text{O}_3 - \text{MeOH} - \text{CH}_2\text{Cl}_2$; d) NaBH_4 ;
e) CH_2N_2 ; f) $\text{MsCl} - \text{Py}$; g) Bu_4NBr ; h) DIBALH ;
i) $\text{H}_2\text{C} = \text{CHCH}_2\text{MgCl} - \text{CuI}$; j) $\text{I}_2 \cdot \text{PPh}_3$; k) NaCN ; l) NaOH ;
m) LiAlH_4 ; n) $\text{Ac}_2\text{O} - \text{Py}$

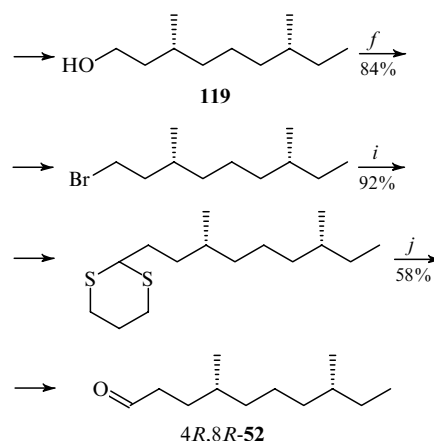
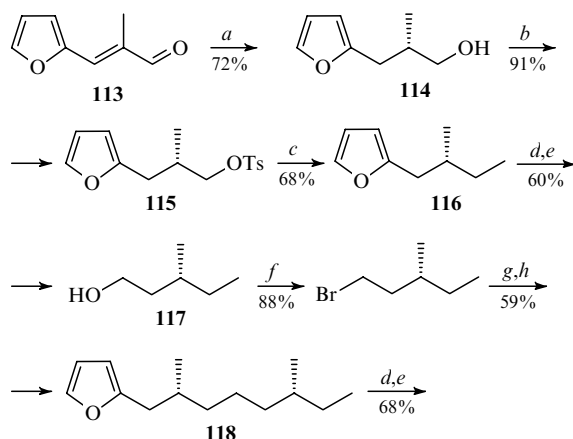
Как было установлено в работе¹⁰⁸, озонлиз кариофиллена (**106**) протекает предпочтительно по эндоциклической двойной связи. При действии эквивалентного количества озона с последующим восстановлением пероксидных продуктов озонлиза получено дикарбонильное производное **107**, тогда как исчерпывающий озонлиз приводит к трикарбонильному производному циклобутанового ряда (**108**). Восстановление кето- и дикетоальдегидов **107**, **108** борогидридом натрия дает ди- и триокси-*транс*-алкилпроизводные циклобутана (**110** и **111** соответственно). Гидролитическое расщепление пероксидных продуктов парциального озонлиза кариофиллена ведет к кетокислоте **109**, дальнейший озонлиз которой дает дикетокрбоную кислоту **112**.



a) O_3 – MeOH; b) H_2 – Pd – $CaCO_3$ – PbO; c) избыток O_3 – MeOH; d) O_3 – *cyclo*- C_6H_{12} – AcOH; e) AcONa – AcOH – Ac_2O ; f) $NaBH_4$

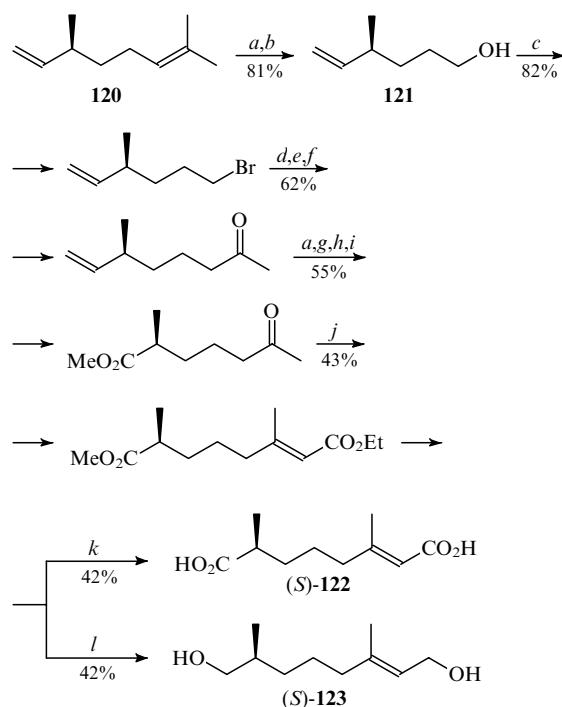
Лабораторные биологические испытания синтезированных циклобутановых производных показали перспективность поиска аналогов ювенильных гормонов в данном ряду соединений.

Природный агрегационный феромон малого и булавоу-сого мучных хрущаков (*Tribolium confusum* и *Tribolium castaneum*) — (4*R*,8*R*)-4,8-диметилдеканаль (52) — синтезирован из 2-метил-3-(2-фурил)акролеина (113) с применением ферментативного восстановления.¹⁰⁹ Оптическая чистота образовавшегося спирта 114 — $\geq 99\%$. На других ключевых стадиях в этом синтезе использовали озонлиз 2-замещенных фуранов 116 и 118 (получены алкилированием тозилата 115), что привело к оптически активным спиртам 117 и 119 соответственно.



a) B.Y. (*Baker's yeast*, пекарские дрожжи); b) TsCl – Py; c) MeMgI – Li_2CuCl_4 ; d) O_3 ; e) $LiAlH_4$; f) NBS – PPh_3 ; g) Mg; h) 115 – Li_2CuCl_4 ; i)  – BuLi; j) HgO – $BF_3 \cdot OEt_2$

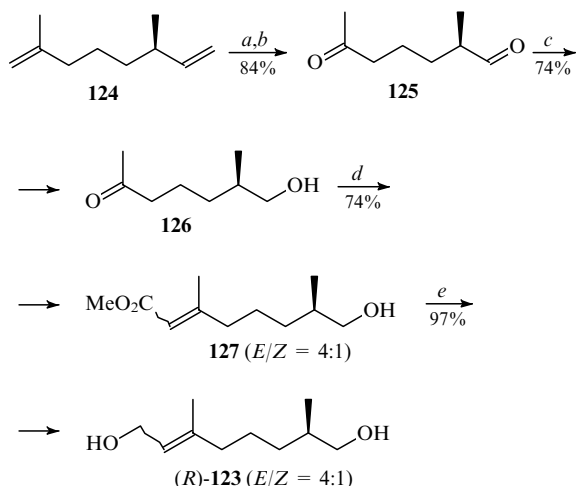
Исходя из (S)-(+)-дигидромирцена (120) с использованием реакции озонлиза, протекающей предпочтительно по тризамещенной двойной связи, синтезирован энантимерно обогащенный спирт 121, для которого проведены селективные трансформации, ведущие к ненасыщенным дикислоте 122 и диолу 123 — феромонным компонентам китайской фасоловой зерновки (*Callosobruchus chinensis*) и африканского монарха (*Monarch butterfly*) соответственно.¹¹⁰



a) O_3 – $NaHCO_3$ – CH_2Cl_2 – MeOH; b) $NaBH_4$; c) PBr_3 – Py; d) Mg; e) MeCHO; f) PCC; g) H_2 – Pd – $CaCO_3$ – PbO; h) Ag_2O ; i) CH_2N_2 ; j) $(MeO)_2P(O)CH_2CO_2Et$ – EtONa; k) NaOH; l) DIBALH

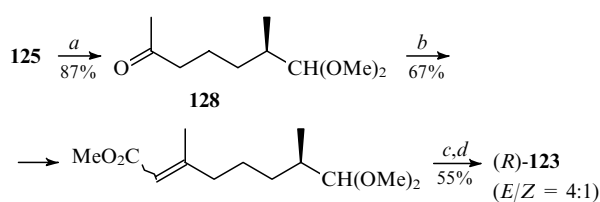
Исходным хиральным строительным блоком в синтезах (R)- и (S)-энантимеров (2*E*)-3,7-диметил-2-октен-1,8-диола (123) (продукта секреции *Monarch butterfly*) и (2*E*)-3,7-диметил-2-октен-1,8-дикарбоновой кислоты (122) (полового феромона *Callosobruchus chinensis*) служит региоизомерный

дигидромирцену (**120**) 2,6-диметилоктадиен (**124**) соответствующей (*R*)- или (*S*)-конфигурации.¹¹¹ На приведенных схемах даны превращения для (*R*)-энантиомера диена **124**, озонлиз которого привел к хиральному кетоальдегиду **125**. Дифференциацию карбонильных групп в последнем (для последующего селективного олефинирования) осуществляли двумя путями: селективным гидридным восстановлением альдегидной функции с получением оксикетона **126** или блокировкой альдегидной функции, приводящей к кетоацеталу **128**. Вовлечение оксикетона **126** в реакцию Виттига–Хорнера с триметилфосфоацетатом дало смесь геометрических изомеров оксифира **127** по Δ^2 -двойной связи; восстановление алюмогидридом лития привело к соответствующей смеси (*E*)- и (*Z*)-диолов (*R*)-**123**.



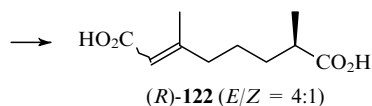
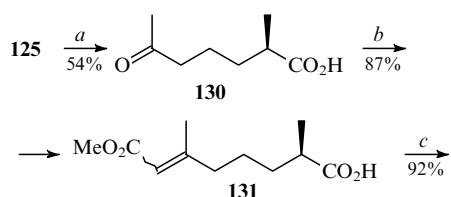
a) O_3 ; b) Me_2S ; c) $NaBH_4$; d) $(MeO)_2P(O)CH_2CO_2Et - NaH$; e) $LiAlH_4$

Трансформация кетоацетала **128** в диол *R*-**123** включала реакцию Виттига–Хорнера, приведшую к смеси (*E*)- и (*Z*)-изомерных эфиров **129**. Деблокирование альдегидной функции и последующее гидридное восстановление дали смесь (*E*)- и (*Z*)-изомеров диола (*R*)-**123**.



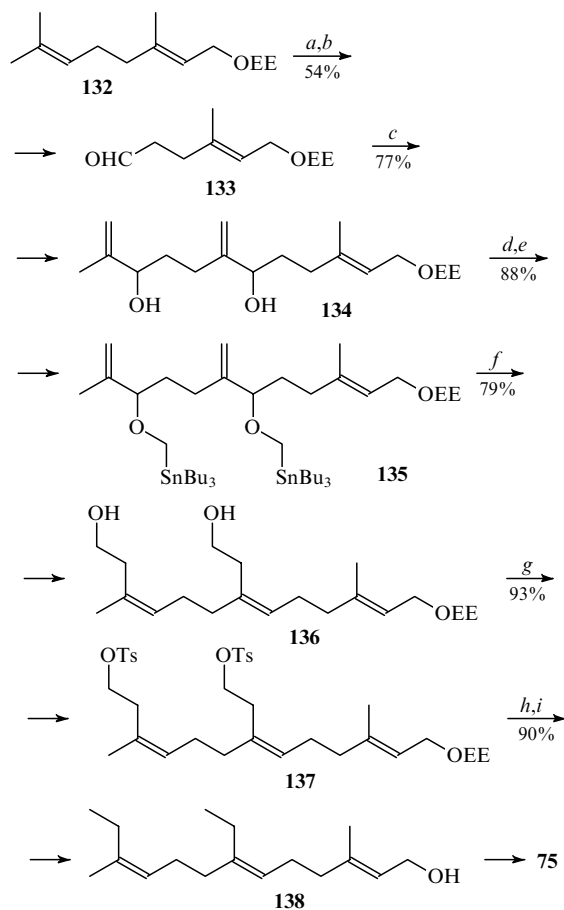
a) $MeOH - TsOH$; b) $(MeO)_2P(O)CH_2CO_2Me - NaH$; c) $HCO_2H - H_2O$; d) $LiAlH_4$

Синтез (*Z,E*)-(7*R*)-3,7-диметил-окт-2-ен-1,8-диовой кислоты ((*R*)-**122**) включает реакцию окисления альдегидной функции в кетоальдегиде **125** и сочетание кетокислоты **130** с триметилфосфоацетатом по Виттигу–Хорнеру, что привело к моноэфире **131** в виде смеси (*E*)- и (*Z*)-изомеров.¹¹¹



a) $AgNO_3 - EtOH - H_2O$; b) $(MeO)_2P(O)CH_2CO_2Et - NaH$; c) $NaOH$

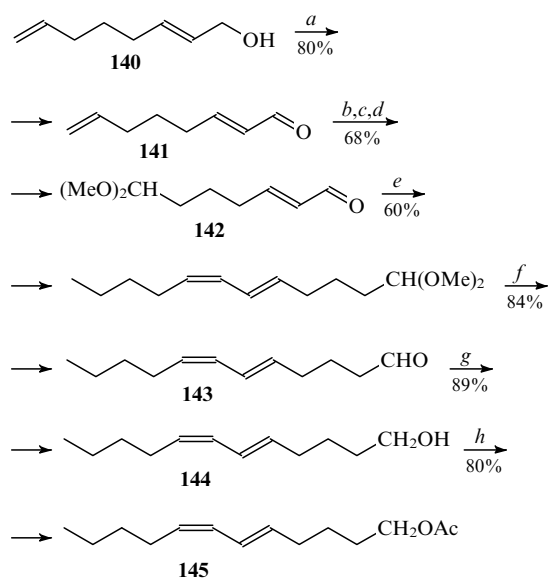
Высокостереоселективный метод синтеза бисгомофарнезола (**138**) — полупродукта в синтезе ювенильного гормона (ЮГ-1, **75**) — осуществлен на основе парциального озонлиза этоксиэтильного (EE) производного гераниола (**132**) по изопропилиденовой группе. Взаимодействие образующегося альдегида (**133**) с дианионом из диенового бромгидрина **139** дает монозащищенный трисаллилный спирт (**134**); его бисстанильное производное **135** путем 2,3-сигматропной перегруппировки с высокой (*E*)-стереоселективностью превращается в бисгомоаллилный спирт **136** и далее, через соответствующий дитозилат (**137**) — в целевой триенол **138**.¹¹²



a) $O_3 - CH_2Cl_2 - Py$; b) Zn ; c) $(CH_3)_2C=CHCH_2CH_2Br$ (**139**) + $BuLi$; d) KH ; e) Bu_3SnCH_2I ; f) $BuLi$; g) $TsCl - Py$; h) $LiAlH_4$; i) $AcOH - H_2O$

Известно, что изолированная двойная связь имеет на порядок более высокую реакционную способность по отношению к озону, чем двойная связь, сопряженная с альдегидной группой. Это позволило нам расширить выявленные ранее возможности препаративного приложения парциального озонлиза ациклических полиенов как метода синтеза бифункциональных ненасыщенных соединений. Установле-

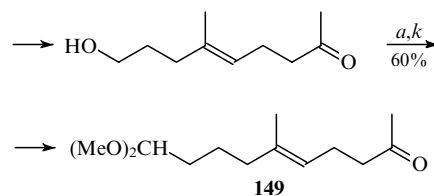
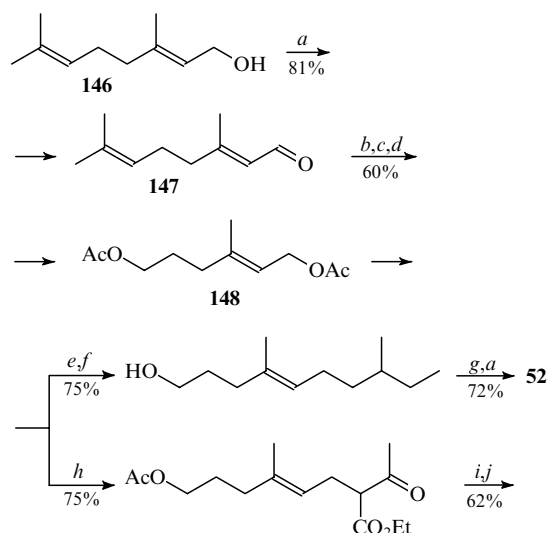
но,¹¹⁴ что (2E)-2,7-октадиеналь (141), легко получаемый из теломера бутадиена и воды (140), при взаимодействии с озоном превращается с хорошим выходом в (2E)-7,7-диметокси-2-гептеналь (142). На его основе выполнены синтезы целевых соединений — (5E,7Z)-5,7-додекадиенала (143) и соответствующих ему спирта 144 и ацетата 145 — компонентов полового феромона кольчатого шелкопряда (*Malacosoma neustria* L.).



a) PCC; b) O_3 - *cyclo*-C₆H₁₂ - MeOH; c) Me₂S; d) MeOH - NH₄Cl; e) HO₂C(CH₂)₄PPh₃Br, NaN(SiMe₃)₂; f) H₂SO₄ - MeOH; g) LiAlH₄; h) AcCl - Py

На основе парциального озонлиза по изопропилиденовой группе (2E)-3,7-диметил-2,6-октадиенала (147) — продукта окисления гераниола (146) — получен (2E)-3-метил-1,6-диацетоксигексен-2 (148), на основе которого выполнены синтезы¹¹⁴ агрегационного феромона малого и булавового мучных хрущаков (52) и (4E)-1,1-диметокси-4-метилнон-4-ен-8-она (149) — полупродукта для получения компонентов полового феромона бабочек данаид (*Danaus plexippus* и *Danaus chrysippus*).

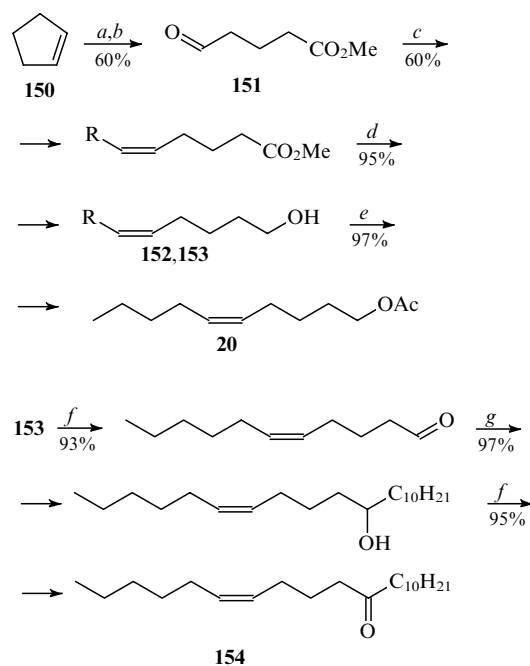
Определяющими стадиями в этих синтезах были протекающие регио- и стереоспецифично по аллильной ацетоксигруппе реакции каталитического кросс-сочетания диацетата 148 с соответствующими Mg- и Na-органическими реагентами.



a) PCC; b) O_3 - *cyclo*-C₆H₁₂ - MeOH; c) NaBH₄; d) Ac₂O - Py; e) EtCH(Me)CH₂Br - Mg - CuI; f) KOH - MeOH; g) H₂ - Pd/C; h) MeCOCH₂CO₂Et - NaH - Pd(OAc)₂ - PPh₃; i) NaOH; j) H₂SO₄; k) MeOH - NH₄Cl

III. Синтез феромонов и ювеноидов на основе продуктов озонлиза циклических и ациклических алкенов

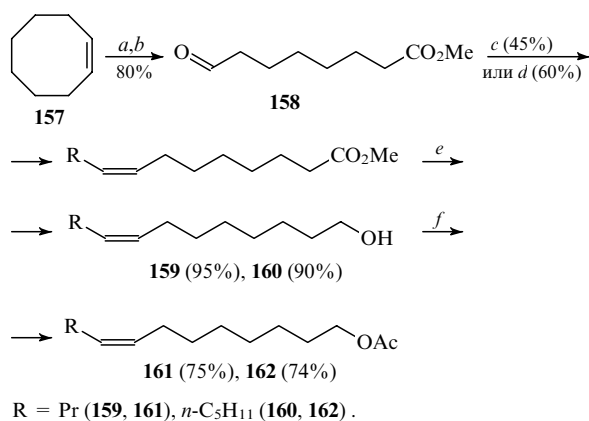
Озонолиз моноеновых соединений приводит к насыщенным кислородсодержащим соединениям, представляющим интерес для синтеза на их основе феромонов и ювеноидов. Так, на основе продукта функционально дифференцированного озонлиза циклопентена (150) — метилового эфира 5-оксопентановой кислоты (151) синтезированы¹¹⁵ (5Z)-5-децен-1-ол (152) и (5Z)-5-ундецен-1-ол (153). Ацетат первого из них (20) входит в состав феромонов насекомых рода *Agrotis*. На основе второго синтезирован (6Z)-6-генэйкозен-11-он (154) — половой феромон волнянок рода *Orgyia*, вредителей пихтовых лесов.



R = Bu (152, 155), n-C₅H₁₁ (153, 156).

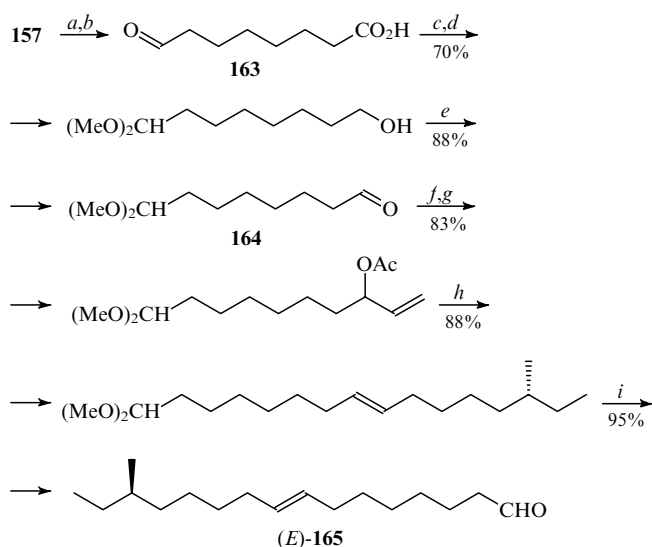
a) O_3 - NaHCO₃ - CH₂Cl₂ - MeOH; b) Ac₂O - Et₃N; c) RCH = PPh₃ (155, 156); d) DIBALH; e) Ac₂O - Py; f) PCC; g) n-C₁₀H₂₁MgBr.

Озонолиз циклооктена (157) в условиях, описанных в работе¹¹⁵, привел с высоким выходом к метил-8-оксоокта-ноату (158), который был вовлечен в реакцию Виттига с n-алкилидентрифенилфосфоранами, что открыло¹¹⁶ простой путь к феромонам насекомых, имеющим структуру (Z)-8-алкен-1-олов (159, 160) и их ацетатов (161, 162).



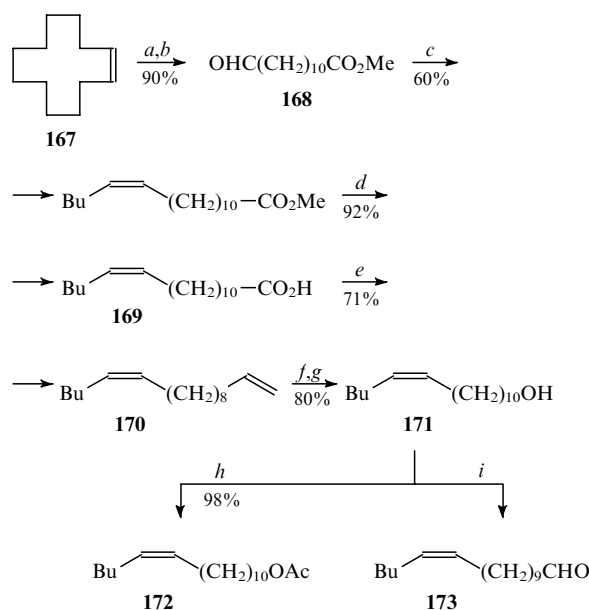
a) $\text{O}_3 - \text{NaHCO}_3 - \text{CH}_2\text{Cl}_2 - \text{MeOH}$; b) $\text{Ac}_2\text{O} - \text{Py}$; c) $\text{PrCH} = \text{PPh}_3$;
 d) $n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{CH} = \text{PPh}_3$; e) DIBALH ; f) $\text{Ac}_2\text{O} - \text{Py}$

В синтезе оптически активного компонента агрегационного феромона капового жука (*Trogoderma granarium*) ((*E*)-**165**) продукт озонлиза циклооктена (**157**) и гидролитического расщепления пероксидного продукта озонлиза — альдегидокислота **163** — был превращен в три стадии в моноацеталь (**164**), который реагировал с хиральным бромидом **166**, полученным из дигидромирцена (**120**).¹¹⁷



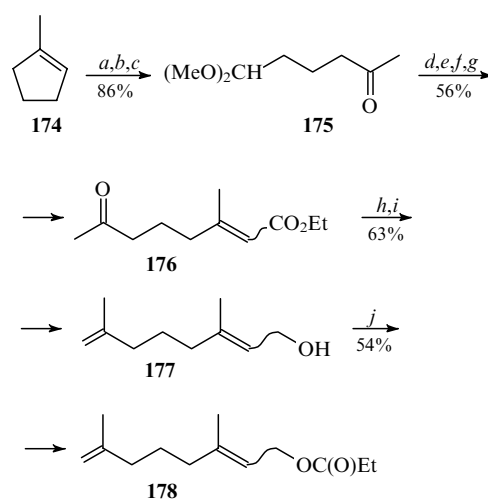
a) $\text{O}_3 - \text{cyclo-C}_6\text{H}_{12} - \text{AcOH}$; b) $\text{AcONa} - \text{AcOH} - \text{Ac}_2\text{O}$;
 c) $\text{TsOH} - \text{MeOH}$; d) DIBALH ; e) PCC ; f) $\text{H}_2\text{C} = \text{CHMgBr}$;
 g) Ac_2O ; h) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ (**166**) + $\text{Mg} + \text{CuI}$;
 i) $\text{PPTS} - \text{H}_2\text{O}$

Полученный озонлизом циклододецена (**167**) метил-12-оксододеcanoат (**168**) использовали для синтеза (11*Z*)-гексадец-11-ен-1-ола (**171**), его ацетата (**172**) и (11*Z*)-гексадец-11-енала (**173**) — компонентов половых феромонов совков из рода *Mamestra* и *Heliothis*. Ключевые стадии в данном синтезе¹¹⁸ — олефинирование по Виттигу альдегида **168**, окислительное декарбоксилирование кислоты **169** и селективное гидроборирование диена **170** по концевой двойной связи.



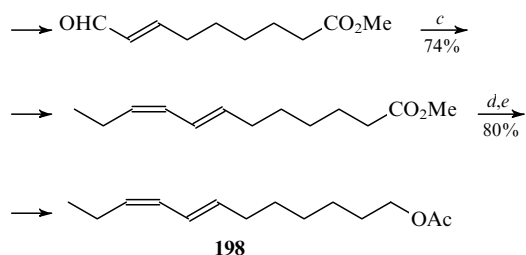
a) $\text{O}_3 - \text{NaHCO}_3 - \text{CH}_2\text{Cl}_2 - \text{MeOH}$; b) $\text{Ac}_2\text{O} - \text{Et}_3\text{N}$;
 c) $\text{BuCH} = \text{PPh}_3$; d) KOH ; e) $\text{Pb}(\text{OAc})_4 - \text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$;
 f) BBN (9-борабицикло[3.3.1]нонан); g) $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{NaOH}$;
 h) $\text{Ac}_2\text{O} - \text{Py}$; i) PCC

Озонлизом 1-метил-1-циклопентена (**174**) и дальнейшими селективными превращениями 1,1-диметокси-5-оксгексана (**175**), включающими этоксикарбонилефинирование кетогруппы и алкилирование метилмагнийиодидом формильной группы с последующим окислением, синтезирован кетозфир **176**, превращенный в две стадии в 3,7-диметил-2,7-октадиен-1-ол (**177**) (отношение изомеров *E/Z* 85:15), пропионат которого (**178**) является компонентом полового феромона калифорнийской щитовки (*Quadraspidiotus perniciosus*).¹¹⁹



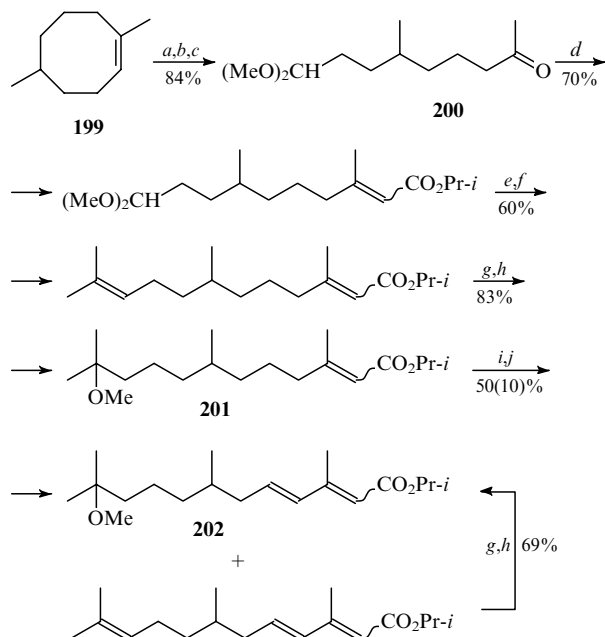
a) $\text{O}_3 - \text{MeOH}$; b) $\text{H}_2 - \text{Pd} - \text{CaCO}_3 - \text{PbO}$; c) $\text{MeOH} - \text{NH}_4\text{Cl}$; d) $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{CO}_2\text{Et} - \text{LDA}$; e) $\text{PPTS} - \text{H}_2\text{O}$;
 f) MeMgI ; g) PCC ; h) $\text{CH}_2\text{Br}_2 - \text{TiCl}_4 - \text{Zn}$; i) $\text{LiAl}(\text{OBu-}t)_3$;
 j) $\text{EtCOCl} - \text{Et}_3\text{N}$

Катализируемая солью меди реакция фотоциклоприсоединения типа ($2\pi + 2\pi$) в приложении к терминальным 1,6-диенам приводит к продуктам фотобициклизации, что использовано в синтезе грандизола (**183**) — полового феромона хлопкового долгоносика (*Anthonomus grandis*).¹²⁰ Предполагается,¹²¹ что диенол **179** в присутствии трифторметансуль-



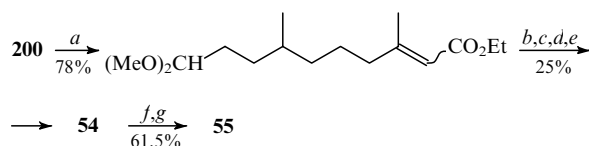
a) $\text{O}_3 - \text{PPh}_3 - \text{CH}_2\text{Cl}_2$; b) $\text{OHC} - \text{CH} = \text{PPh}_3$; c) $\text{EtCH} = \text{PPh}_3$;
d) LiAlH_4 ; e) $\text{Ac}_2\text{O} - \text{Py}$

Озонолизом 1,5-диметил-1-циклооктена (**199**) и последующими превращениями кетоацетала **200**, включающими изопропоксикарбонилметиленирование по кетогруппе, а затем олефинирование альдегидной функции изопропилидентрифенилфосфораном и метоксилирование изопропилиденовой группы, получен ¹²⁶ изопропиловый эфир (2*E*)-3,7,11-триметил-11-метоксидодец-2-еновой кислоты (**201**), аллильное бромирование которого и последующее дегидробромирование привели к известному ювеноиду метопрену (**202**) в виде смеси (2*E*,4*E*)- и (2*Z*,4*E*)-изомеров (82 : 18).



a) $\text{O}_3 - \text{MeOH}$; b) $\text{H}_2 - \text{Pd/CaCO}_3 - \text{PbO}$; c) $\text{MeOH} - \text{NH}_4\text{Cl}$;
d) $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{CO}_2\text{Pr} - \text{LDA}$; e) $\text{PPTS} - \text{H}_2\text{O}$; f) $\text{Me}_2\text{C} = \text{PPh}_3$;
g) $\text{Hg}(\text{OAc})_2 - \text{MeOH}$; h) $\text{NaBH}_4 - \text{NaOH}$; i) $\text{NBS} - (\text{PhCO}_2)_2$;
j) $\text{LiBr} - \text{Li}_2\text{CO}_3$.

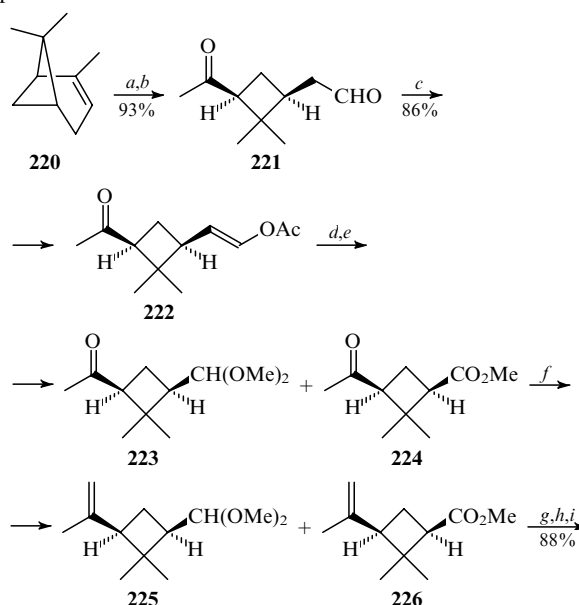
Селективными трансформациями кетоацетала **200**, включающими этоксикарбонилметиленирование кетогруппы, алкилирование изопропилмагнийбромидом формильной группы с последующим дезоксигенированием и аллильным бромированием-дегидробромированием, получен ⁹⁸ гидропрен (**55**) в виде смеси (2*E*,4*E*)- и (2*Z*,4*E*)-изомеров (77 : 23).

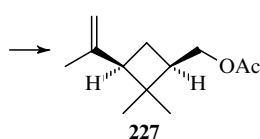


a) $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{CO}_2\text{Et} - \text{LDA}$; b) $\text{PPTS} - \text{H}_2\text{O}$; c) $i\text{-PrMgBr}$;
d) $\text{TsCl} - \text{Py}$; e) $\text{Zn} - \text{NaI}$; f) $\text{NBS} - (\text{PhCO}_2)_2$; g) $\text{LiBr} - \text{Li}_2\text{CO}_3$

(+)-Дигидролимонен ((*R*)-**203**) выступил в роли поставщика одного из хиральных центров при синтезе (–)-перипланона **B** (**219**) — полового феромона американского таракана (*Periplaneta americana*).^{127–129} Синтез (схема 2) начинается с озонолиза терпена (*R*)-**203** с последующей селективной защитой альдегидной функции. Взаимодействие карбаниона, генерированного из диметилацетата кетоальдегида **204**, с бромистым аллилом привело к продукту **205**. Окислительное расщепление двойной связи в нем и последующее восстановление промежуточного кетоальдегида, ацетилирование и деблокирование карбонильной группы привело к альдегиду **206**. Конденсацией с карбанионом, генерированным из метил(фенилсульфо)ацетата, и последующими дегидратацией и омылением его превращали в диол **207**. Тозилирование первичной спиртовой группы последнего с блокировкой вторичной оксигруппы дало соединение **208**, депротонирование которого приводит к циклизации. Полученный продукт **209** в несколько стадий перевели в диенол **211** с эндоциклической и экзоциклической сопряженными двойными связями. Окисление диенола **211** в соответствующий кетон **212** и его α-фенилтиллирование дали сульфид **213**, окисленный до сульфоксида **214**; термическое элиминирование PhSOH привело к циклическому кетотриену **215**. Его эпоксидирование системой гидропероксид *tert*-бутила — основание¹³⁰ протекало региоселективно с образованием преимущественно эпоксида **216**. Последний через фенилселенид **217** окислен до diketона **218**, взаимодействие которого с метилидендиметилсульфидом протекало селективно по одной из кетогрупп и приводило к целевому диэпоксиду **219**.

Доступный (+)-α-пинен (**220**) послужил стартовым соединением для синтеза (+)-γ-ис-(1*R*,3*R*)-1-ацетоксиметил-3-изопропенил-2,2-диметилциклобутана (**227**) — полового феромона виноградного мучнистого червеца (*Planococcus citri*).¹³¹ Озонолиз **220** дает кетоальдегид **221** с конфигурацией асимметрических центров, соответствующей природному феромону. Необходимое сокращение боковой цепи осуществлено через енолацетат **222** с последующим его озонолизом, приведшим к смеси ацетала **223** и эфира **224**. Ее метилированием по Виттигу получена смесь **225** и **226**, превращенная в три стадии в ацетат **227**. По этой же схеме, исходя из (–)-α-пинена, синтезирован оптический антипод феромона.¹³²

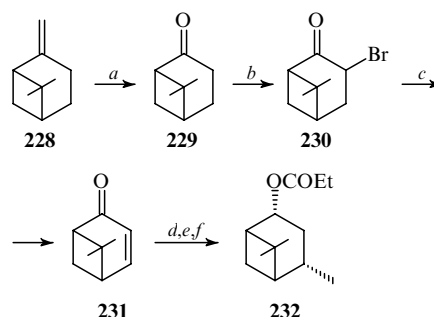




a) O_3 –MeOH; b) H_2 –Pd– $CaCO_3$ –PbO; c) Ac_2O – Et_3N ;
 d) O_3 – SiO_2 ; e) MeOH–TsOH; f) $H_2C=PPh_3$; g) PPTS– H_2O ;
 h) DIBALH; i) Ac_2O –Py

Продукт озонлиза β-пинена (**228**) — нопинон (**229**) нашел широкое применение в синтезе феромонов насекомых.^{133–135} Например, известно, что бициклический пропионат **232** обладает активностью полового феромона для тараканов. Трансформацией кетона **229** получают аповербенон (**231**), который далее стереоселективным сопряженным присоединением литийкупратного реагента и последующим восстановлением карбонильной функции по Меервейну–Пондорфу–Верлею переводят в целевой феромон **232**.¹³³

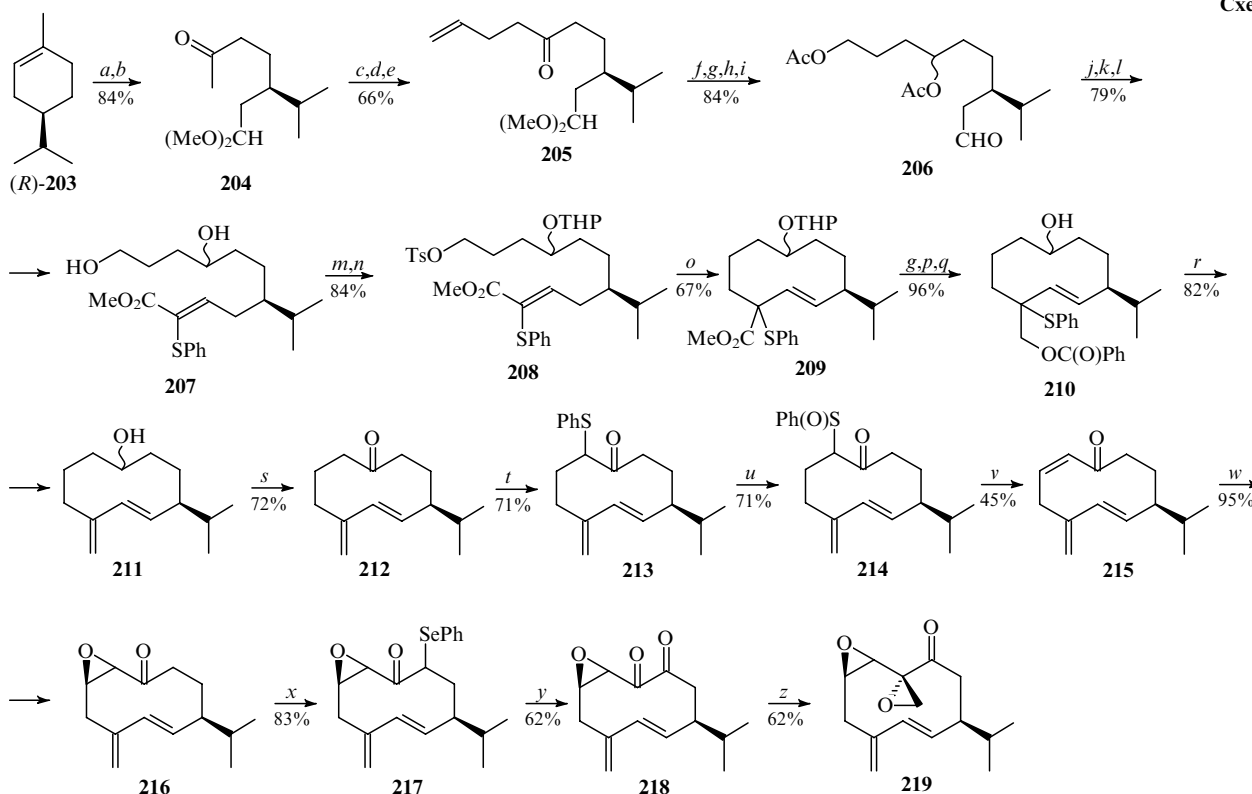
Недавно разработанный подход¹³⁶ к (±)-серрикорнину (**242**) — половому феромону табачного жука (*Lasioderma serricorne*) — основан на озонлизе бензонорборнадиена (**233**) до диола **234**, превращенного через соответствующий мезилат в *цис*-1,3-диметилиндан (**235**). Восстановление (по



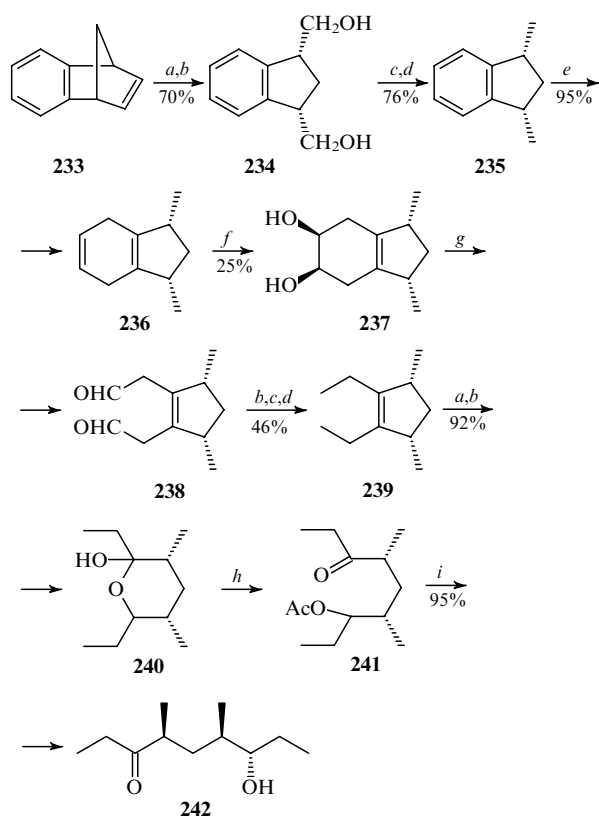
a) O_3 –MeOH; b) Br_2 ; c) DBU (1,8-дизабизикло[5.4.0]ундецен-7);
 d) Me_2CuLi ; e) $(i-PrO)_3Al$ – $i-PrOH$; f) $(EtCO)_2O$

реакции Берча) дает диен **236**, *цис*-гидроксилирование которого и последующая окислительная деструкция образующегося 1,2-диола **237** приводят к диальдегиду **238**, превращенному путем восстановления – мезилирования – восстановления в тетразамещенный циклопентен **239**. Повторный озонлиз **239** привел к лактолу **240**, который через кетоацетат **241** перевели в целевой кетоспирт **242**.

Схема 2



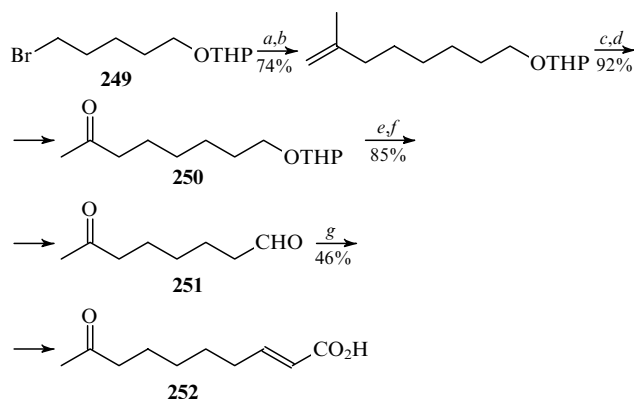
a) O_3 –MeOH; b) Me_2S , TsOH; c) $(MeO)_2CO$, NaH; d) $H_2C=CHCH_2Br$; e) KOH –MeOH; f) OsO_4 – $NaIO_4$; g) $LiAlH_4$; h) Ac_2O –Py; i) HCl;
 j) $PhSCH_2CO_2Me$ –LDA; k) Ac_2O – $AcONa$; l) $MeONa$ –MeOH; m) TsCl–DMAP (4-диметиламинопиридин)– Et_3N ;
 n) DHP (дигидропиран)–PPTS; o) $NaN(SiMe_3)_2$; p) $PhCOCl$ –DMAP–Py; q) Dowex 50W (H^+); r) Na – $C_{10}H_8$ (нафталин-натрий); s) PCC– $NaOAc$; t) $PhSSO_2Ph$ – $LiN(SiMe_3)_2$; u) $NaIO_4$; v) $CaCO_3$, $110^\circ C$; w) $t-BuOOH$ –KH;
 x) $PhSeBr$ – $LiN(SiMe_3)_2$; y) H_2O_2 – Ac_2O – $AcONa$, K_2CO_3 ; z) $Me_2S=CH_2$



a) $O_3 - CH_2Cl_2$; b) $NaBH_4$; c) $MsCl - Et_3N$; d) $LiAlH_4$; e) $Li - NH_3 - EtOH$; f) $OsO_4 - N$ -метилморфолин- N -оксид; g) $Pb(OAc)_4$; h) $Ac_2O - DMAP$; i) DBU

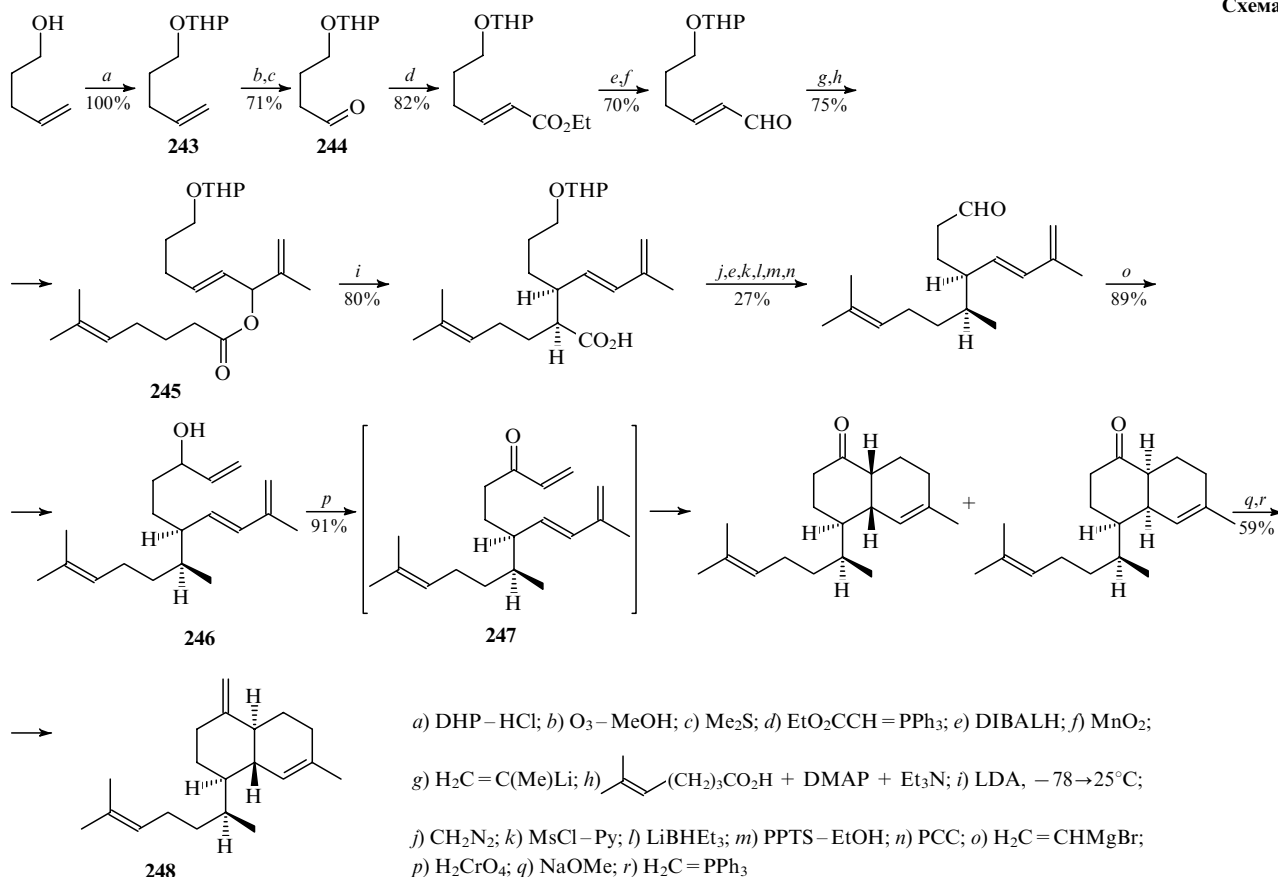
Стереоселективный синтез¹³⁷ (схема 3) бициклического дитерпенового компонента защитного секрета термитов *Cubitermes umbratus* (**248**) выполнен на основе продукта озонлиза тетрагидропиранильного эфира 4-пентен-1-ола (**243**). Ключевые стадии — стереоселективная перегруппировка Кляйзена (Z)-енолята эфира 2,8-дизамещенного 1,4-диен-3-ола **245** и спонтанная внутримолекулярная реакция Дильса – Альдера в продукте окисления спирта **246**.

В большинстве синтезов ($2E$)-9-оксодец-2-еновой кислоты (**252**) — «царственного вещества» медоносных пчел (*Apis mellifera*) — завершающей стадией является конденсация 7-оксооктаноля (**251**) с малоновой кислотой по реакции Дебнера. Предложен эффективный синтез кетоальдегида **251**, базирующийся на сочетании ТГП-эфира 5-бромпентанола (**249**) с металлхлоридом с последующим озонлизом полученного терминального алкена.¹³⁸



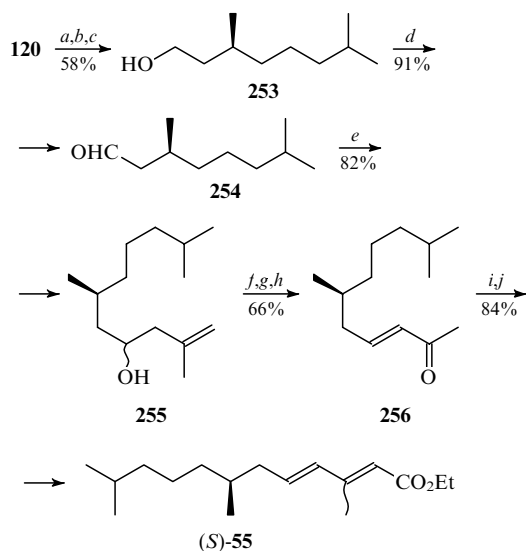
a) Mg ; b) $H_2C = C(Me)CH_2Cl - CuI - 2,2'$ -bipy; c) $O_3 - MeOH$; d) $H_2 - Pd - CaCO_3 - PbO$; e) $TsOH - MeOH - H_2O$; f) PCC ; g) $H_2C(CO_2H)_2 - Py$ — пиперидин.

Схема 3



a) $DHP - HCl$; b) $O_3 - MeOH$; c) Me_2S ; d) $EtO_2CCH = PPh_3$; e) $DIBALH$; f) MnO_2 ; g) $H_2C = C(Me)Li$; h) $(CH_2)_3CO_2H + DMAP + Et_3N$; i) $LDA, -78 \rightarrow 25^\circ C$; j) CH_2N_2 ; k) $MsCl - Py$; l) $LiBHEt_3$; m) $PPTS - EtOH$; n) PCC ; o) $H_2C = CHMgBr$; p) H_2CrO_4 ; q) $NaOMe$; r) $H_2C = PPh_3$

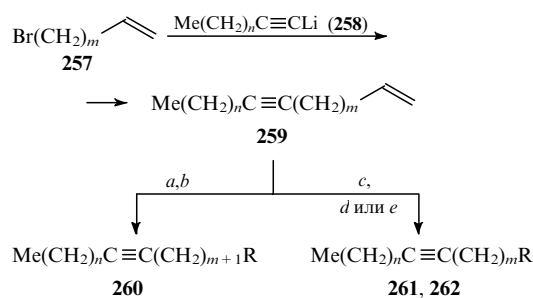
Синтез энантимерно обогащенного ювеноида гидропрена ¹³⁹ ((*S*)-**55**) в виде смеси (2*E*,4*E*)- и (2*Z*,4*E*)-стереоизомеров (7:3) осуществлен селективными трансформациями доступного тетрагидрогераниола (**253**) (получаемого из (*S*)-дигидромирцена (**120**)) с использованием озонлиза гомоаллильного спирта **255** при получении ключевого сопряженного енона **256**.



a) (*i*-Bu)₃Al; b) O₂; c) H₂ – Pd/C; d) PCC; e) H₂C=C(Me)CH₂MgCl; f) O₃ – CH₂Cl₂ – MeOH; g) Me₂S; h) TsOH – Na₂SO₄; i) EtMgBr – HC≡COEt; j) H₂SO₄

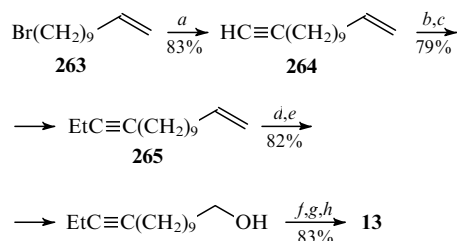
В синтезе феромонов насекомых отряда чешуекрылых, представляющих собой, как правило, ненасыщенные спирты, ацетаты и альдегиды,³⁵ чаще всего используют так называемый «ацетиленовый» путь, заключающийся в сочетании алкинилов щелочных металлов с алкилгалогенидами, имеющими в ω-положении кислородсодержащую функциональную группу; последующее стереоселективное восстановление тройной связи дает алкены (*Z*)- либо (*E*)-конфигурации.^{34, 35}

Недавно разработан альтернативный подход,^{140, 141} базирующийся на конденсации алкинилов лития **258** с ω-алкенилбромидом **257** и существенно расширяющий синтетические возможности «ацетиленового» пути. Концевая двойная связь в продукте сочетания **259**, введенная с помощью ω-бромалкена **257**, гладко трансформируется в требуемую кислородную функцию. Это осуществляют, например, гидратацией через борорганический интермедиат до соответствующего ацетиленового спирта **260** или озонлизом с получением (в зависимости от способа обработки пероксидного продукта) алкин-1-ола (**261**) или алкиналя (**262**) с углеродной цепью на один атом меньше, чем в алкениновом предшественнике **259**.



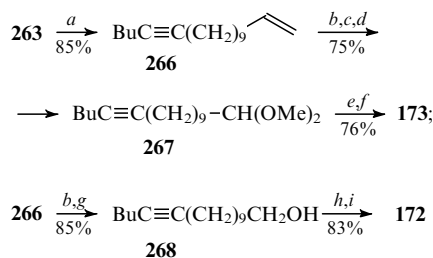
a) BBN; b) H₂O₂ – NaOH; c) O₃; d) NaBH₄; e) Me₂S

Данный подход применен в синтезе ¹⁴¹ полового феромона дубовой зеленой листовёртки (**13**), основанном на озонлитическом расщеплении двойной связи в 1-пентадецен-12-ине (**265**), полученном этилированием ундецилбромидом **263** с последующим этилированием терминального алкенина **264**.



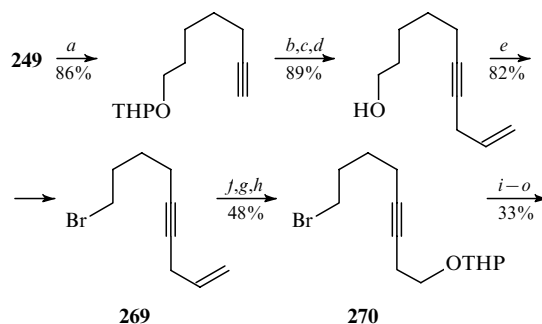
a) HC≡CLi; b) LiNH₂; c) EtBr; d) O₃ – cyclo-C₆H₁₂ – MeOH; e) NaBH₄; f) BBN; g) AcOH; h) Ac₂O – Py

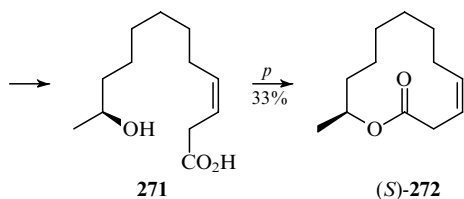
Компоненты феромонов капустной (*Mamestra brassicae*) и хлопковой (*Heliothis armigera*) совков (**172**, **173**) синтезированы ^{140, 141} через 1-гептадецен-12-ин (**266**), полученный взаимодействием бромидом **263** с 1-гексинилидом лития. Озонлиз енина **266** приводил (в зависимости от используемого восстановителя) к алкиновым ацеталью (**267**) либо спирту (**268**), легко трансформируемым в целевой альдегид **173** или ацетат **172** соответственно.



a) C₄H₉C≡CLi; b) O₃ – cyclo-C₆H₁₂ – MeOH; c) Me₂S; d) MeOH – TsOH; e) H₂ – Pd – CaCO₃ – PbO; f) PPTS – H₂O; g) NaBH₄; h) *i*-BuMgBr – Cp₂TiCl₂ (Cp — η⁵-циклопентадиенил); i) Ac₂O – Py

Эффективный синтез оптически чистого (*S*)-(3*Z*)-додец-3-ен-11-олида (феррулактона II, (*S*)-**272**) — компонента агрегационного феромона короткоусого мукоеда (*Cryptolestes ferrugineus*) — базируется на макролактонизации кислоты (*S*)-**271**, полученной с использованием реакции кросс-сочетания защищенного оксидом **270** с оптически активным эпоксидом **273**. Синтез ацетиленового C₈-блока **270** осуществлен парциальным озонлизом 1,4-енинового бромидом **269** — продукта последовательного наращивания линейной цепи заготовки **249** ацетиленом лития и бромистым аллилом.¹⁴²





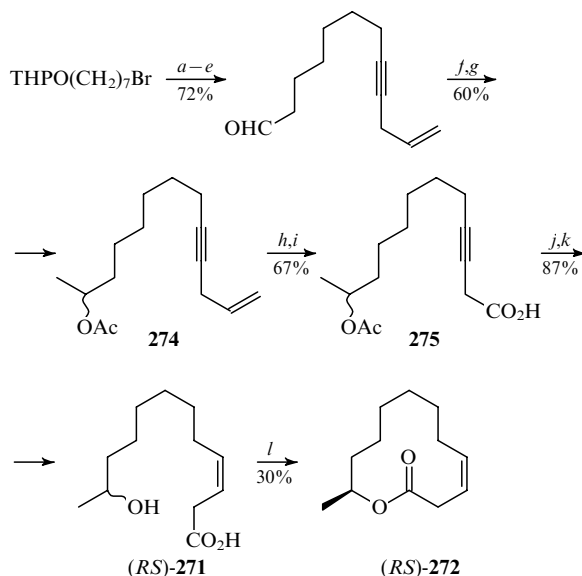
a) $\text{HC}\equiv\text{CLi}$; b) $\text{EtMgBr}-\text{CuI}$; c) $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{Br}$; d) $\text{TsOH}-\text{MeOH}-\text{H}_2\text{O}$; e) $\text{Br}_2\cdot\text{PPh}_3$; f) $\text{O}_3-\text{cyclo-C}_6\text{H}_{12}-\text{MeOH}$;

g) NaBH_4 ; h) $\text{DHP}-\text{TsOH}$; i) $\text{Mg}, \text{CuBr}-\text{Me}_2\text{S}$;

j)  (273); k) $\text{Ac}_2\text{O}-\text{Py}-\text{DMAP}$; l) $\text{PPTS}-\text{EtOH}$;

m) H_2CrO_4 ; n) $\text{K}_2\text{CO}_3-\text{MeOH}$; o) $\text{H}_2-\text{P}_2\text{-Ni}$ (никель, восстановленный NaBH_4 , с этилендиамином); p) DPDS (2,2'-дипиридилдисульфид)– $\text{PPh}_3-\text{AgClO}_4$

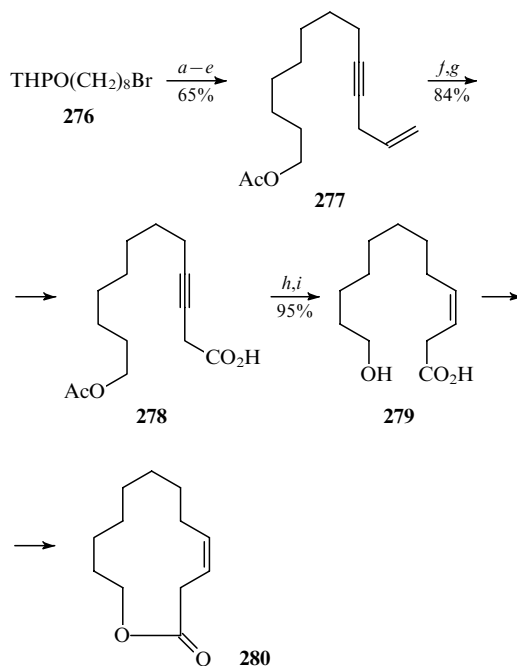
Поскольку биологически активен и рацемический ферру-лактон II ((RS)-272), его синтез также имеет практическое значение. Предложен новый синтез^{143, 144} ациклического предшественника феромона ((RS)-271) с использованием на одной из ключевых стадий селективного озонлиза ацетоксиенина 274. Озонлиз протекает исключительно по двойной связи и приводит (после окисления пероксидного продукта реактивом Джонса) к ацетиленовой ацетоксикислоте 275, стандартным образом переведенной в целевой макролид (RS)-272.



a) $\text{HC}\equiv\text{CLi}$; b) $\text{EtMgBr}-\text{CuI}$; c) $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{Br}$; d) $\text{TsOH}-\text{MeOH}-\text{H}_2\text{O}$; e) PCC ; f) MeMgI ; g) Ac_2O ; h) $\text{O}_3-\text{cyclo-C}_6\text{H}_{12}-\text{MeOH}$; i) H_2CrO_4 ; j) $\text{K}_2\text{CO}_3-\text{MeOH}$; k) $\text{H}_2-\text{P}_2\text{-Ni}$;

l) $\text{DDS}-\text{PPh}_3-\text{AgClO}_4$

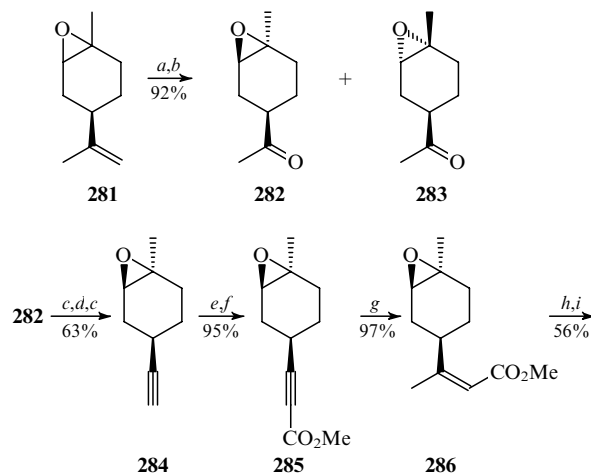
Аналогичными трансформациями, но за меньшее число стадий из ТПП-эфира 8-бромоктан-1-ола (276) синтезирована¹⁴³ (3Z)-12-оксидодец-3-еновая кислота (279) — ациклический предшественник (3Z)-додец-3-ен-12-олида (280), компонента агрегационного феромона мукода крошечного (*Cryptolestes pusillus*).

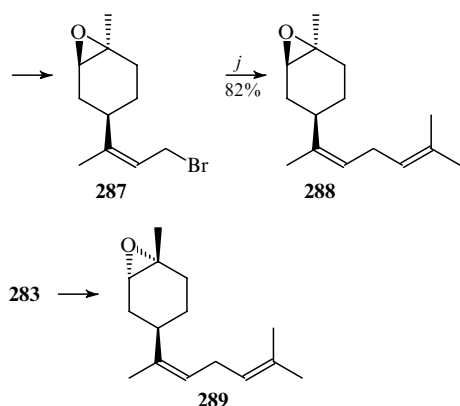


a) $\text{HC}\equiv\text{CLi}$; b) $\text{EtMgBr}-\text{CuI}$; c) $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{Br}$; d) $\text{TsOH}-\text{MeOH}-\text{H}_2\text{O}$; e) $\text{Ac}_2\text{O}-\text{Py}$; f) $\text{O}_3-\text{cyclo-C}_6\text{H}_{12}-\text{AcOH}$;

g) H_2CrO_4 ; h) $\text{K}_2\text{CO}_3-\text{MeOH}$; i) $\text{H}_2-\text{P}_2\text{-Ni}$

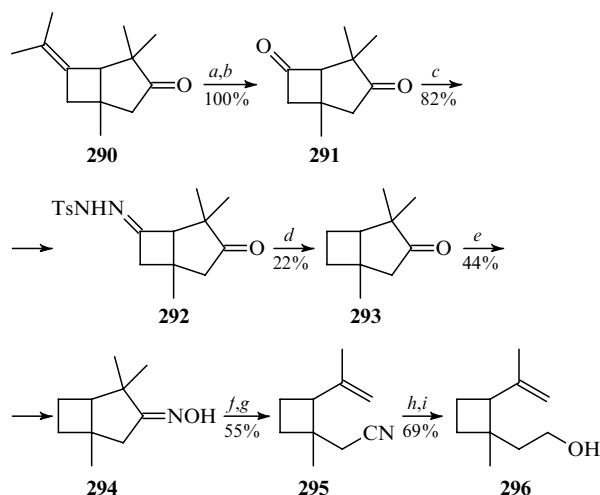
Для стереоизомерных компонентов полового феромона зеленого вонючего жука (*Nezara viridula*) (288 и 289) предложен метод синтеза,¹⁴⁵ базирующийся на озонлизе (R)-(+)-лимоненоксида (281), доступного в виде эквимольной смеси α - и β -эпоксидов. Продукт восстановления озонида представляет собой соответствующую смесь кетонов 282 и 283, разделенную хроматографически. Для получения компонента 288 диастереомер 282 превращен через соответствующий винилфосфат в терминальный ацетилен 284 и далее — в эфир 285. Протекающее регио- и стереоспецифично сопряженное присоединение диметиллитийкупрата приводит к (Z)-олефину 286, превращенному через соответствующий спирт в бромид 287. На заключительной стадии — конденсации последнего с 1-литий-2-метилпропеном — получен целевой эндо-эпоксид (288). Аналогично из диастереомера 283 синтезирован¹⁴⁵ компонент 289.





a) O_3 ; b) PPh_3 ; c) LDA; d) $(EtO)_2P(O)Cl$; e) BuLi; f) $ClCO_2Me$; g) Me_2CuLi ; h) DIBALH; i) $CBBr_4-PPh_3$; j) $Me_2C=CHBr-t-BuLi$

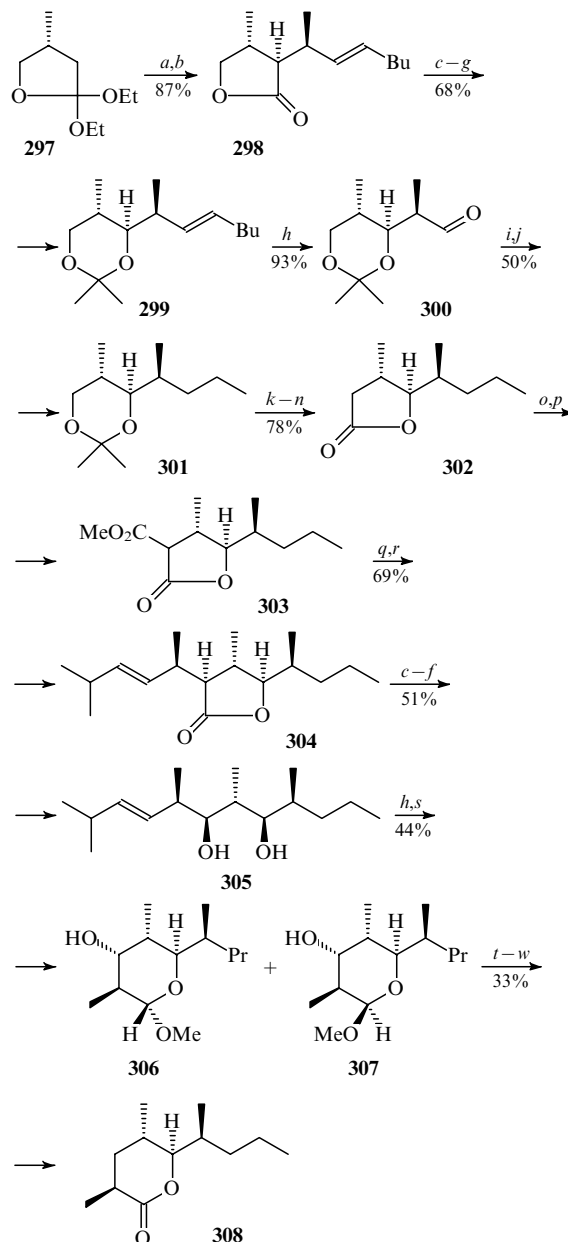
Получение 1,4,4-триметилбисцикло[3.2.0]гептан-3-она (293) — ключевого интермедиата¹⁴⁶ в синтезе грандизола (296), компонента полового феромона хлопкового долгоносика (*Anthonomus grandis*) — базировалось на озонлизе бициклического соединения 290, количественно превращенного в дикетон 291 с последующим селективным восстановлением одной из карбонильных групп, которое осуществляли через соответствующий тозилгидразон 292. Далее¹⁴⁷ бициклический кетон 293 переводили в оксим 294, в тозилате которого при депротонировании одной из метильных групп происходила региоселективная фрагментация с раскрытием пятичленного цикла и образованием непредельного нитрила 295. Двухстадийное восстановление (через промежуточный альдегид) завершило синтез грандизола (296).



a) $O_3-MeOH-CH_2Cl_2$; b) Me_2S ; c) $TsNHNH_2$; d) $NaBH_4$; e) $H_2NOH \cdot HCl, KOH$; f) $TsCl-2,6$ -лутидин; g) $Py-5\%$ -ный NaOH; h) DIBALH; i) $LiAlH_4$

В разработанной на основе (R)-3-метил-γ-бутиролактона схеме синтеза (+)-инвиктолида (308) — антипода феромона муравья Рихтера (*Solenopsis invicta*) — озонирование эффективно использовалось на трех стадиях.¹⁴⁸ На первой из них реакции озонлиза подвергался непредельный ацетонид 299, который получали из диэтилортолактона 297 в результате перэтерификации со спиртом 309, перегруппировки Кляйзена, элимеризации, окисления лактона 298 по Байеру–Виллигеру и защиты диола. Продукт озонлиза — альдегид 300 — через стадии олефинирования и гидрирования превращен в предельный ацетонид 301 и далее — в лактон 302.

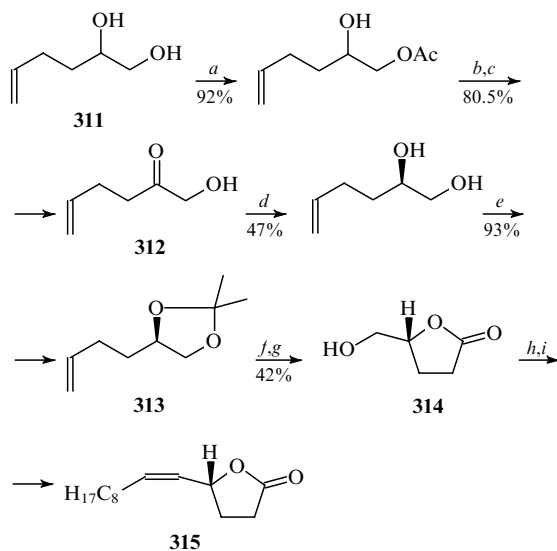
Последний превращали в карбометоксипроизводное 303 и алкилировали аллильным фосфатом 310 с последующим декарбометоксилизацией; это привело к непредельному лактону 304, который окисляли подобно 298 в диол 305. Его озонирование с последующей обработкой пероксидного продукта диметилсульфидом и метиловым ортоэфиром муравьиной кислоты приводит к смеси аксиального (306) и экваториального (307) циклических метоксиацеталей, последний из которых после дезоксигенирования окислен озоном до целевого инвиктолида (308).



a) $CH_2=CH-CH_2-OH$ (309)– Me_3CCO_2H ; b) $t-BuOK-t-BuOH$; c) MeLi;

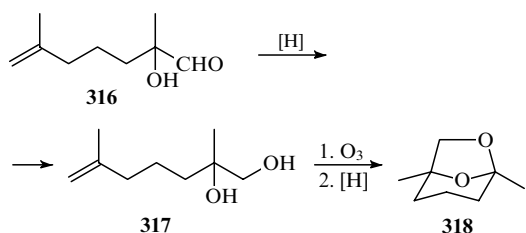
d) H_2O_2-AcOH ; e) $Ac_2O-DMAP-Et_3N$; f) $KOH-MeOH$; g) $Me_2C(OMe)_2-TsOH$; h) O_3-MeOH, Me_2S ; i) $MeCH=PPh_3$; j) $H_2-Ra-Ni$; k) HCl; l) $TsCl-Py$; m) $NaCN$; n) $HCl-MeOH$; o) LDA; p) $NCCO_2Me$; q) $NaH-Pd(PPh_3)_4-PPh_3$; r) $OP(O)(OEt)_2$ (310); s) $LiCl-DMSO-H_2O$; t) $HC(OMe)_3-TsOH$; u) $BuLi-PhOSCl$; v) $Bu_3SnH-AIBN$ (азобисизобутиронитрил); w) $O_3-EtOAc$; x) $TsOH-CH_2Cl_2$

Предложен¹⁴⁹ эффективный путь получения ключевого оксилактона **314** в синтезе полового феромона японского жука (*Popilia japonica*) (**315**). Он основан на озонлизе моноенового ацетала **313**, полученного с использованием ферментативных реакций региоспецифичного ацилирования вицинального диола **311** и энантиоселективного восстановления промежуточного кетоспирта **312**.

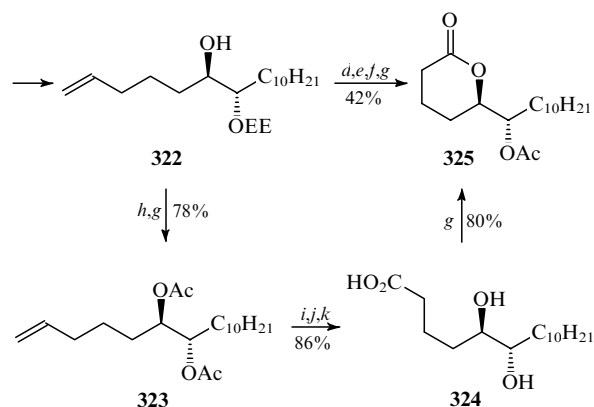
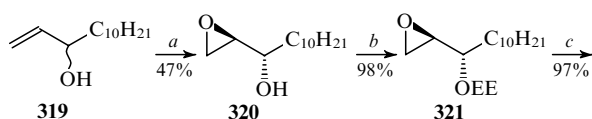


a) Ac_2O – PPL (липаза из поджелудочной железы свиньи);
b) H_2CrO_4 ; c) NaOH ; d) B.Y.; e) $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{Me})\text{OMe}-\text{H}^+$; f) O_3 , Me_2S ; g) $\text{Ag}_2\text{O}-\text{OH}^-$; h) PCC; i) $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{CH}=\text{PPh}_3$.

Синтез фронталина (**318**) — агрегационного феромона насекомых рода *Dendroctonus* — осуществлен озонированием непредельного вицинального диола **317** (легко получаемого из альдегидоспирта **316**) с последующим восстановлением пероксидного продукта озонлиза, сопровождающимся циклизацией.¹⁵⁰

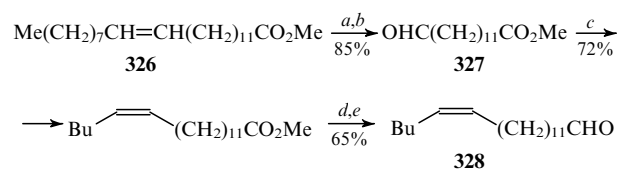


С применением модифицированной реакции энантиоселективного эпексидирования 1-тридецен-3-ола (**319**) получен (2*R*,3*S*)-(+)–1,2-эпокситридекан-3-ол (**320**), для которого найден короткий путь превращения в главный компонент феромона откладки яиц комаров *Culex pipiens* (**325**). Ключевой стадией такого превращения был озонлиз **322** — продукта сочетания эпоксиэфира **321** с 3-бутен-1-илмагний-бромидом, протекающий с полным сохранением конфигурации асимметрических центров. Феромон **325** и его оптический антипод синтезированы также озонлизом диацетата (**323**).^{151–153}



a) $\text{Ti}(\text{OPr-}i)_4-(+)\text{-DET}$ (диэтилтарtrat) – *t*-BuOOH;
b) $\text{H}_2\text{C}=\text{CHOEt}-\text{TsOH}$; c) $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{MgBr}-\text{CuBr}$;
d) O_3-AcOH ; e) $\text{H}_2\text{O}_2-\text{SeO}_2-\text{Ac}_2\text{O}$; f) $\text{TsOH}-\text{PhH}$;
g) $\text{Ac}_2\text{O}-\text{Py}$; h) HCl ; i) O_3-MeOH ; j) $\text{H}_2\text{O}_2-\text{HCO}_2\text{H}$; k) K_2CO_3

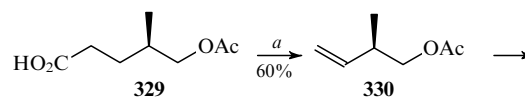
Удобный путь получения α,ω -бифункциональных реагентов, используемых в синтезе феромонов насекомых, представляет озонлиз производных высших мононенасыщенных карбоновых кислот, например, олеиновой и ундециленовой.^{154–158} Так, необходимый при построении углеродного скелета (*Z*)-13-октадеценаля (**328**) — компонента феромона точильщика рисового стебля (*Chilo suppressalis*) — метиловый эфир 12-формилдодекановой кислоты (**327**) получен озонлизом метилового эфира брассидиновой (или эруковой) кислоты (**326**).¹⁵⁴

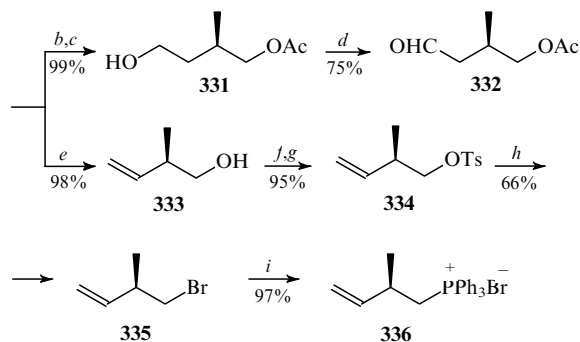


a) $\text{O}_3-\text{CH}_2\text{Cl}_2$; b) PPh_3 ; c) $\text{BuCH}=\text{PPh}_3$; d) LiAlH_4 ; e) PCC

Большие возможности для синтеза оптически чистых хиральных феромонов представляет (*R*)-(+)-4-метил-5-ацетоксипентановая кислота, выделяемая из продукта окислительной деградации боковой цепи сапогенинов (25*R*)-ряда в производстве стероидных лекарственных препаратов.¹⁵⁹ Этот бифункциональный хиральный блок был использован для синтеза феромонов с одним или несколькими асимметрическими углеродными атомами. Так, продукт окислительного декарбоксилирования кислоты **329** — (*R*)-2-метилбут-3-ен-1-илацетат (**330**) — и доступный продукт брожения сахара — (*S*)-2-метилбутан-1-ол (**340**) — послужили основой¹⁶⁰ для построения двух оптически чистых стереоизомеров 4,8-диметилдеканала **52**.

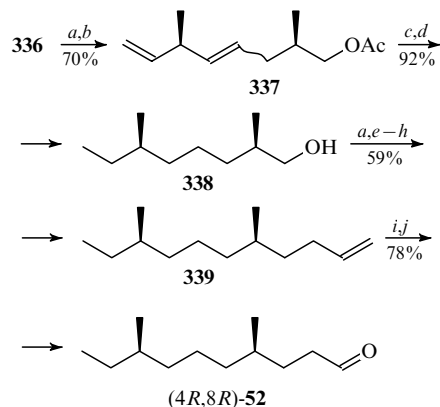
Синтез (4*R*,8*R*)-стереоизомера **52** включает¹⁶⁰ независимое друг от друга получение ацетоксальдегида **332** и фосфониевой соли **336**. Альдегид **332** получен через ацетоксиспирт **331** из алкена **330**. Последний использован также в синтезе бромиды **335** через промежуточные спирт **333** и тозилат **334**. Превращение бромиды **335** в **336** выполнено методом высокого давления.





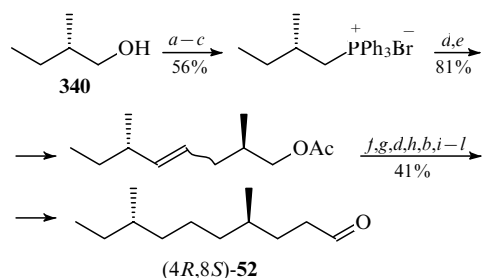
a) $\text{Pb}(\text{OAc})_4$, $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; b) BBN; c) $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{AcONa}$; d) PCC; e) KOH; f) BuLi; g) TsCl; h) NaBr; i) PPh_3 , 14 кбар

Сочетание по Виттигу альдегида **332** с илидом, генерированным из соли **336**, привело к диеновому ацетату **337**, переведенному в две стадии в спирт **338** и, далее, через соответствующий бромид, — в алкен **339**, превращенный озонированием в феромон (4*R*,8*R*)-**52**.



a) BuLi; b) **332**; c) $\text{H}_2 - \text{Pd/C}$; d) KOH; e) TsCl; f) NaBr; g) Mg; h) $\text{H}_2\text{C} = \text{CHCH}_2\text{Br}$; i) $\text{O}_3 - \text{CH}_2\text{Cl}_2$; j) Me_2S

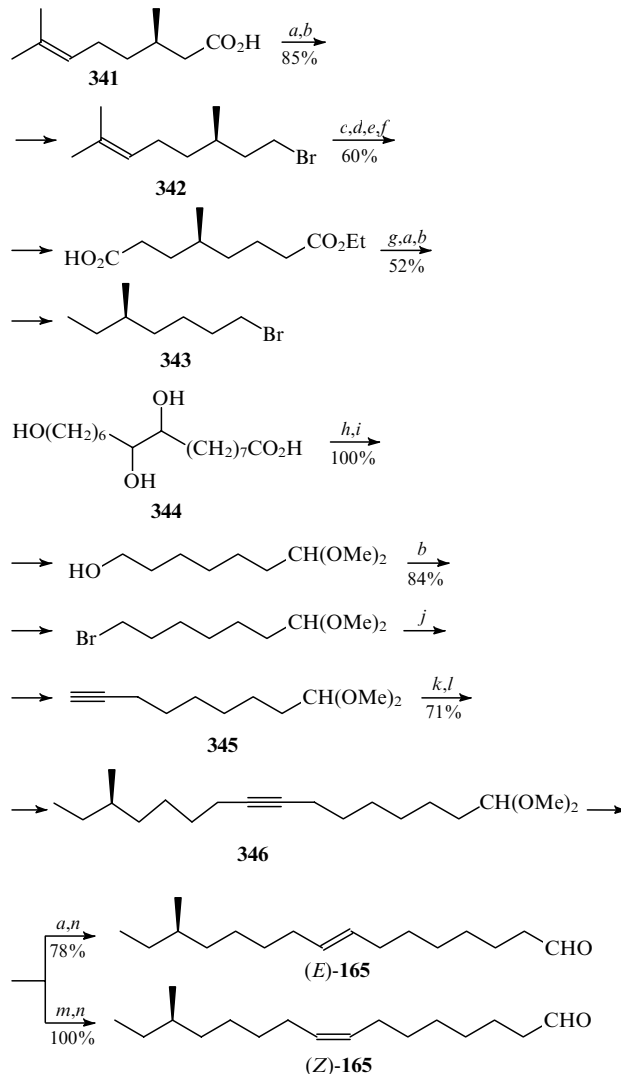
Синтез (4*R*,8*S*)-стереоизомера **52** осуществлен с использованием хирального спирта **340** при построении (8*S*)-асимметрического центра и принципиально не отличается от вышеизложенного.¹⁶⁰



a) Ts-Py; b) NaBr; c) PPh_3 ; d) BuLi; e) **332**; f) $\text{H}_2 - \text{Pd/C}$; g) KOH; h) TsCl; i) Mg; j) $\text{H}_2\text{C} = \text{CHCH}_2\text{Br}$; k) O_3 ; l) Me_2S

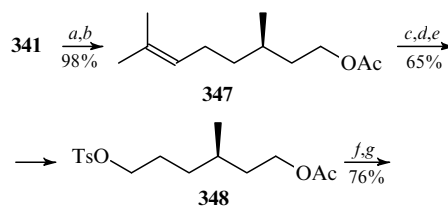
(*R*)-(+)-Цитронеллевая кислота (**341**), получаемая кислотным расщеплением доступного (*R*)-(+)-пулегона, нашла широкое применение в качестве оптически активного блока.¹⁶¹ В синтезе (*R*)-трогодермалей с (*Z*)- или (*E*)-конфигурацией двойной связи ((*Z*)-**165** или (*E*)-**165**) в качестве хирального блока применен (*R*)-5-метилгептил-1-бромид (**343**). Для его получения кислота **341** в две стадии превращена в (*R*)-цитронеллилбромид (**342**), дальнейшие трансфор-

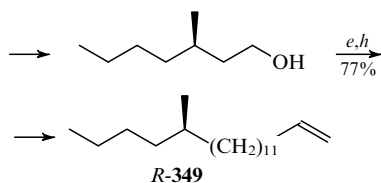
мации которого включали стадии малонового синтеза и озонлиза с окислительным расщеплением озонида. Ахиральный блок **345** получен окислительным расщеплением алеуритовой кислоты (**344**). Его последующее алкилирование бромидом **343** (*R*)-конфигурации дало ацетиленовый предшественник целевых феромонов (**346**).^{162, 163}



a) LiAlH_4 ; b) $\text{Br}_2 - \text{PPh}_3$; c) $\text{NaCH}(\text{CO}_2\text{Et})_2$; d) $\text{LiCl} - \text{H}_2\text{O}$; e) $\text{O}_3 - \text{MeOH}$; f) H_2CrO_4 ; g) $\text{AgNO}_3 - \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$; h) NaIO_4 ; i) $\text{MeOH} - \text{HCl}$; j) $\text{HC} \equiv \text{CNa}$; k) BuLi; l) **343**; m) $\text{H}_2 - \text{P}_2\text{-Ni}$; n) $\text{PPTS} - \text{H}_2\text{O}$.

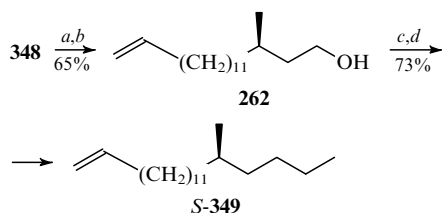
Бифункциональная природа (*R*)-цитронеллевой кислоты (**341**) позволила синтезировать на ее основе оба оптических антипода 14-метил-1-октадецена (**349**) — полового феромона персиковой минирующей моли (*Lyonetia clerckella*).¹⁶⁴ В синтезе (*R*)-энантиомера **349** цитронеллилацетат (**347**) после озонлиза превращали в α,ω -ацетокситозилат **348**, последовательное алкилирование которого диметил- и ди(ундец-10-енил)литийкупратами завершило синтез целевого феромона.





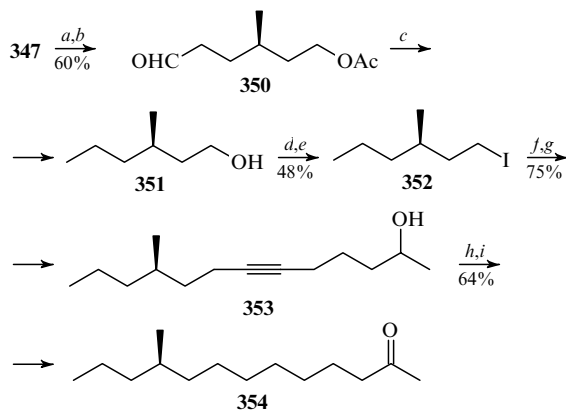
a) LiAlH_4 ; b) $\text{Ac}_2\text{O}-\text{Py}$; c) $\text{O}_3-\text{MeOH}-\text{CH}_2\text{Cl}_2$; d) NaBH_4 ;
e) $\text{TsCl}-\text{Py}$; f) Me_2CuLi ; g) NaOH ; h) $(\text{H}_2\text{C}=\text{CH}(\text{CH}_2)_9)_2\text{CuLi}$

Для получения (*S*)-антипода ((*S*)-**349**) промежуточный ацетокситозилат **348** алкилировали в обратном порядке, т.е. сначала провели построение алкеновой части целевой молекулы.



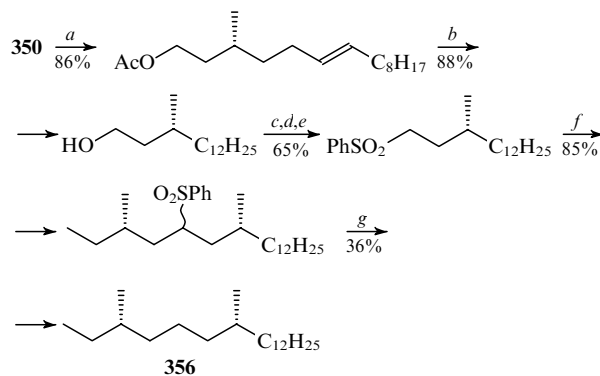
a) $(\text{H}_2\text{C}=\text{CH}(\text{CH}_2)_8)_2\text{CuLi}$; b) NaOH; c) TsCl–Py; d) Et_2CuLi

Оптически активный феромон жука-листоеда одиннадцатиточечного (*Diabrotica undecimpunctata*) (*R*)-конфигурации (10-метилтридеканон-2, **354**) синтезирован на основе цитронеллилацетата (**347**), озонолитическое расщепление которого дало ацетоксильдегид **350**, восстановленный по Кижнеру до (*R*)-3-метилгексан-1-ола (**351**). Последний превращали в иодид **352** и в сочетании с ацетиленидом **355** получали алкинол **353**, гидрирование и окисление которого привели к целевому феромону.¹⁶⁵



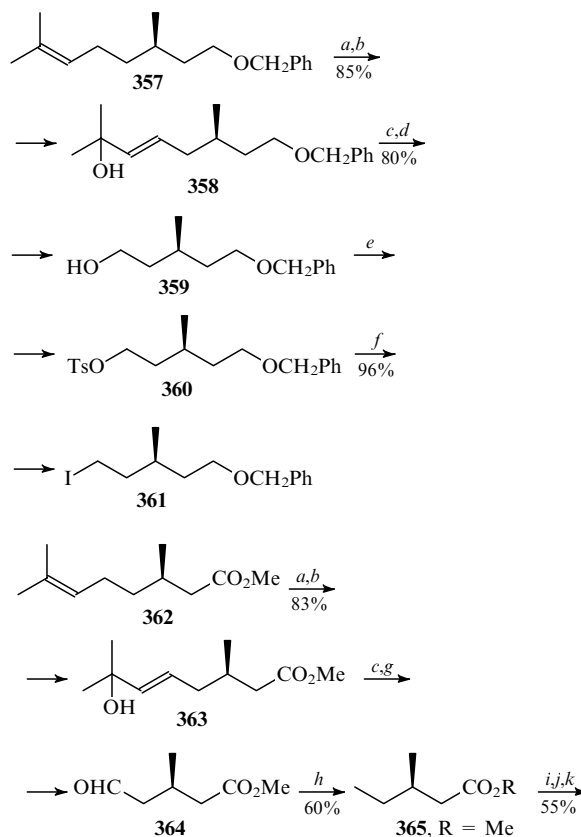
a) $\text{O}_3 - \text{MeOH} - \text{CH}_2\text{Cl}_2$; b) Me_2S ; c) $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{KOH}$; d) $\text{TsCl} - \text{Py}$; e) NaI ; f) $\text{Li} \equiv \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{OTHP}) - \text{CH}_3$ (**355**); g) $\text{TsOH} - \text{MeOH}$; h) $\text{H}_2 - \text{Pd/C}$; i) H_2CrO_4

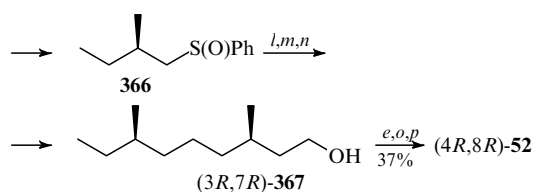
Хиральный ацетоксиальдегид **350** нашел применение в синтезе полового феромона люцернового листового минера (*Agromyza frontella Rondari*) (**356**) при построении (7*R*)-асимметрического центра.¹⁶⁶



e) MCPBA; f) BuLi, I; g) Na-Hg-EtOH

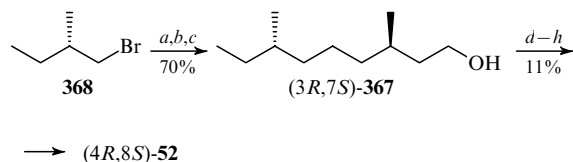
На базе кислоты **341** синтезированы все четыре стереоизомера 4,8-диметилдеканала (**52**).¹⁶⁷ В синтезе (*4R,8R*)-**52** и (*4R,8S*)-**52** исходный бензиловый эфир цитронеллола (**357**) окислен до аллильного спирта **358**, озонлиз которого (после восстановительной обработки) дал спирт **359**. Его тозилат **360** и иодид **361** применены для построения (*4R*)-асимметрического центра в молекуле **52**. Для формирования (*8R*)-центра использован сульфоксид **366**, полученный из аллильного спирта **363** — продукта окисления (*R*)-метилцитронеллоата (**362**). Озонлиз **363** дал альдегидоэфир **364**, восстановленный по Хуан-Минлону до кислоты **365**, которую в три стадии превращали в сульфоксид **366**. Его сочетание с иодионом **361** и последующий гидрогенолиз приводит к спирту (*3R,7R*)-**367**, гомологизация которого до целевого альдегида (*R,R*)-**52** проведена через промежуточный нитрил.





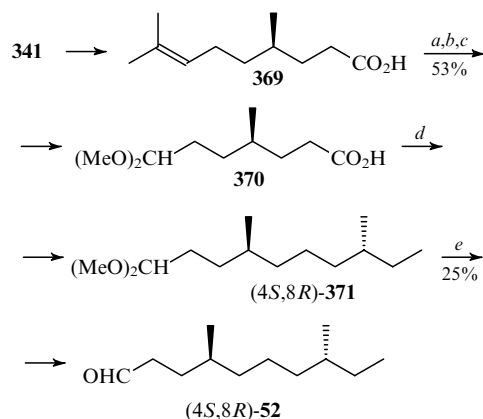
a) $\text{Ph}_2\text{Se}_2 - \text{H}_2\text{O}_2$; b) $t\text{-BuOOH}$; c) $\text{O}_3 - \text{CH}_2\text{Cl}_2 - \text{MeOH} - \text{NaHCO}_3$; d) NaBH_4 ; e) $\text{TsCl} - \text{Py}$; f) NaI ; g) Me_2S ; h) $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{KOH}$; i) $\text{Pb}(\text{OAc})_4 - \text{I}_2$; j) PhSNa ; k) MCPBA ; l) BuLi ; m) **361**; n) $\text{Li} - \text{EtNH}_2$; o) NaCN ; p) DIBALH

Построение (8*S*)-центра в (4*R*,8*S*)-стереоизомере **52** выполнено с помощью доступного (*S*)-2-метилбутилбромида (**368**), сочетание которого с тозилатом **360** привело к спирту (3*R*,7*S*)-**367**, превращенному через соответствующий нитрил в феромон (4*R*,8*S*)-конфигурации.¹⁶⁷



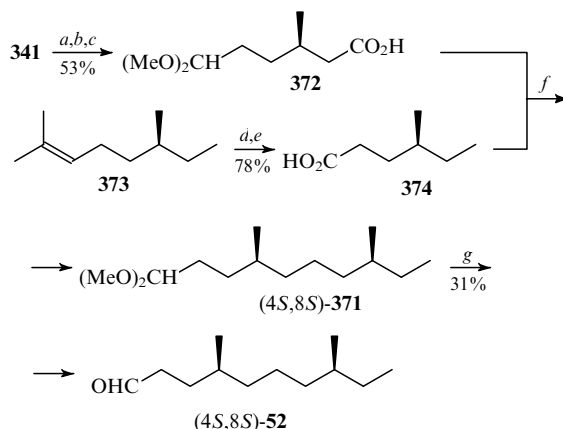
a) Mg ; b) **360** - Li_2CuCl_4 ; c) $\text{H}_2 - \text{Pd/C}$; d) $\text{TsCl} - \text{Py}$; e) NaCN ; f) NaOH ; g) LiAlH_4 ; h) PCC

В синтезе (4*S*,8*R*)-изомера хиральными блоками для построения скелета целевого феромона служили кислоты **365** ($\text{R} = \text{H}$) и **370**. Последняя получена озонлизом гомоцитронеллевой кислоты (**369**). Конденсация кислот **365** и **370** по Кольбе привела к ацеталу (4*S*,8*R*)-**371**, гидролиз которого дал альдегид **52** (4*S*,8*R*)-конфигурации.¹⁶⁸



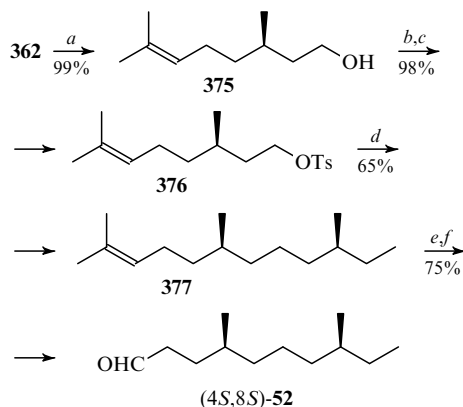
a) $\text{O}_3 - \text{MeOH}$; b) Me_2S ; c) $\text{TsOH} - \text{MeOH}$; d) $\text{NaOMe} - \text{MeOH}$, **365** ($\text{R} = \text{H}$) + e^- (Pt , 24 В, 0.8–1.2 А); e) HClO_4 .

На том же принципе основан синтез (*S,S*)-изомера феромона **52**. Хиральными блоками служили кислоты **372** и **374**, полученные озонлизом соответственно цитронеллевой кислоты (**341**) и тетрагидромирцена (**373**). Полученный при электролизе эквимольной смеси кислот **372** и **374** ацеталь (4*S*,8*S*)-**371** легко переведен в целевой альдегид (4*S*,8*S*)-**52**.



a) $\text{O}_3 - \text{MeOH}$; b) Me_2S ; c) $\text{TsOH} - \text{MeOH}$; d) $\text{O}_3 - \text{Me}_2\text{CO}$; e) H_2CrO_4 ; f) $\text{NaOMe} - \text{MeOH}$, e^- (Pt , 24 В, 1.5 А); g) 35% $\text{HClO}_4 - \text{THF}$.

Еще один короткий путь синтеза¹⁶⁹ энантиомерно чистого (4*S*,8*S*)-диметилдеканала предполагает использование доступных хиральных блоков — (*R*)-метилцитронеллоата (**362**) и (*S*)-2-метилбутан-1-ола (**340**). Первый из указанных реагентов в две стадии превращен через промежуточный (*R*)-цитронеллол (**375**) в тозилат **376**, а второй — в бромид **368**; кросс-сочетание этих заготовок по Вюрцу дало 2,6,10-триметилдодецен-2 (**377**), переведенный озонлизом в альдегид **52** (4*S*,8*S*)-конфигурации.

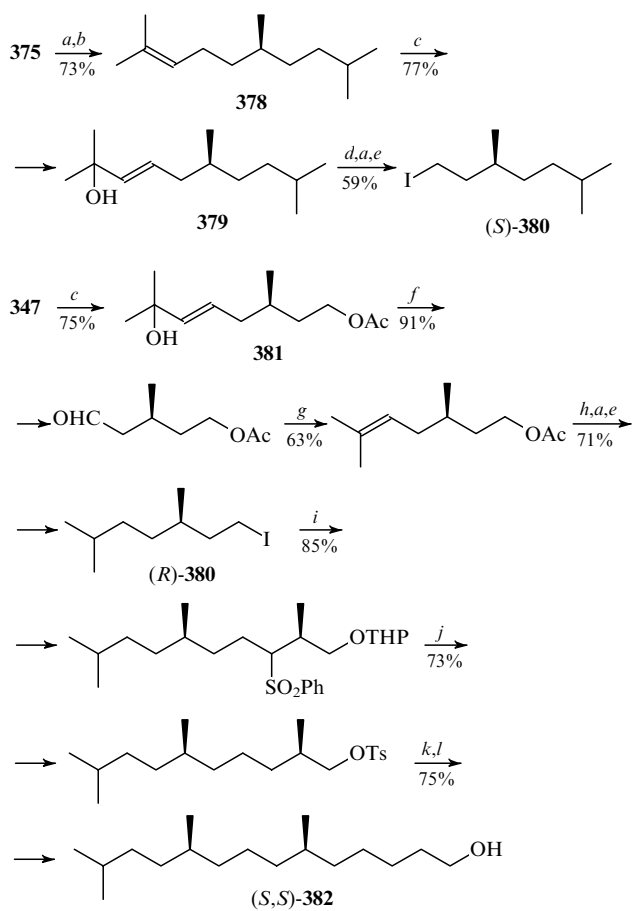


a) DIBALH ; b) BuLi ; c) TsCl ; d) **368** + $\text{Mg} - \text{Li}_2\text{CuCl}_4$; e) $\text{O}_3 - \text{MeOH} - \text{CH}_2\text{Cl}_2$; f) Me_2S .

В синтезах всех четырех стереоизомеров 6,10,13-триметилтетрадекан-1-ола (**382**) — агрегационного феромона вонючего жука (*Stiretrus anchorago*) — в качестве хиральных строительных блоков использованы¹⁷⁰ фенилсульфон (*S*)-**383** и иодид **380** (*R*)- и (*S*)-конфигурации.[†]

Построение углеродного скелета (*S*)-**380** выполнено превращением (*R*)-цитронеллола (**375**) в 2,6,9-триметилдецен-2 (**378**), его аллильным окислением (с перегруппировкой) и последующим озонлизом продукта **379**. Иодид **380** (*R*)-конфигурации синтезирован с использованием озонолитического расщепления аллильного спирта **381**, легко получаемого из цитронеллилацетата (**347**) по методике, описанной в работе¹⁶⁸.

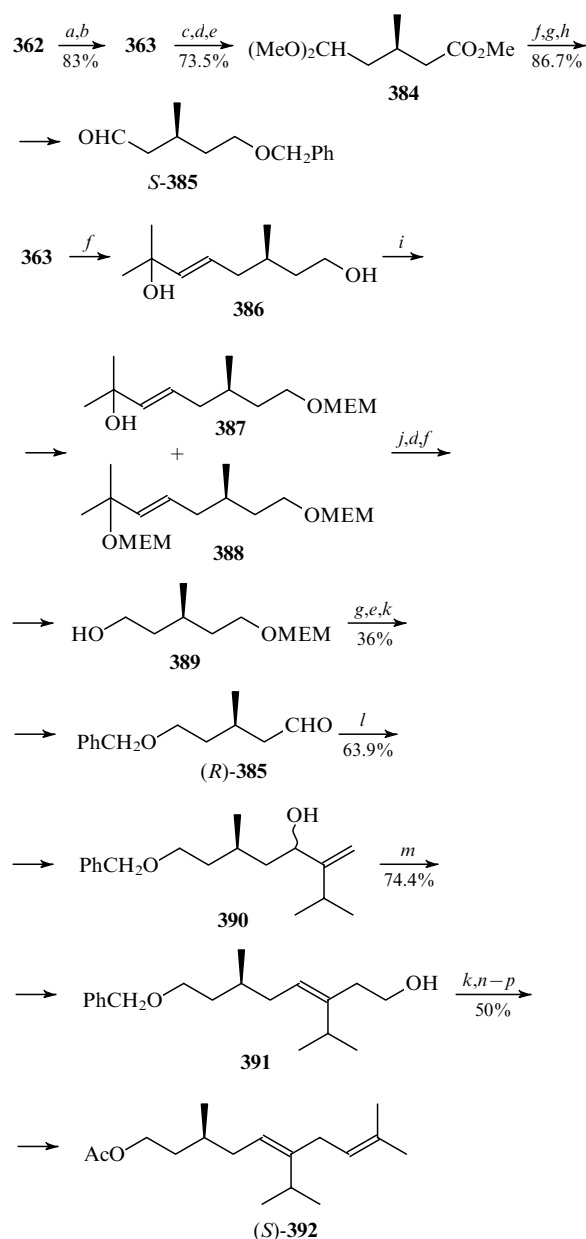
[†] На схеме даны реакции, приводящие к (6*S*,10*S*)-**382**.



a) TsCl – Py; b) $\text{Me}_2\text{CHMgBr} - \text{Li}_2\text{CuCl}_4$; c) $\text{Ph}_2\text{Se}_2 - \text{H}_2\text{O}_2$, *t*-BuOOH; d) O_3 , NaBH₄; e) NaI; f) O_3 , Me_2S ; g) $\text{Me}_2\text{C} = \text{PPh}_3$; h) $\text{LiAlH}_4 - \text{CoCl}_2$; i) $\text{THPO} - \text{SO}_2\text{Ph}$ ((*S*)-383) – BuLi; j) Na – Hg – EtOH; k) $\text{Cl}(\text{CH}_2)_4\text{OTHP} - \text{Mg} - \text{Li}_2\text{CuCl}_4$; l) TsOH – MeOH.

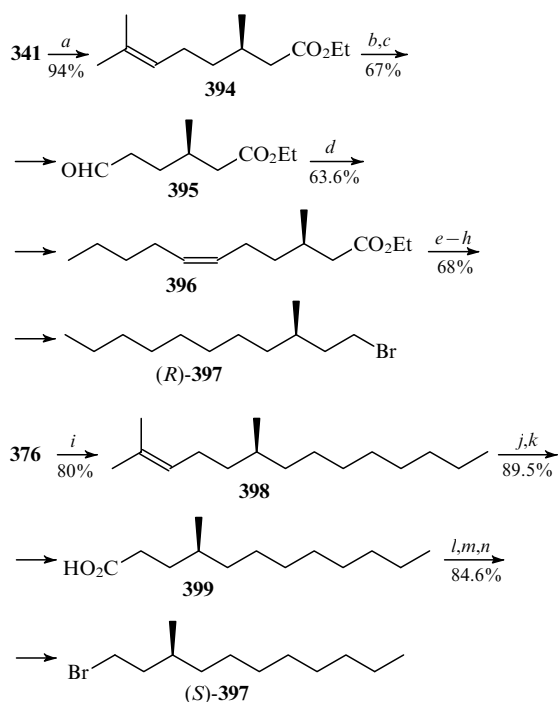
Аллильный спирт **363** — продукт аллильного окисления (*R*)-метилцитронеллоата (**362**) диселенидом — использован для получения (*R*)- и (*S*)-энантимеров (*5E*)-6-изопропил-3,9-диметил-5,8-декадиенилацетата (**392**) — полового феромона щитовки желтой померанцевой (*Aonidiella cirina*).¹⁷¹ Для формирования (*3R*)-центра в молекуле **392** аллильный спирт **363** в условиях озонлиза с восстановительным расщеплением озонида превращен в диметилацеталь **384**, переведенный стандартными операциями в ключевой альдегидоэфир (*S*)-**385**. Оптический антипод последнего — альдегид (*R*)-**385** — получен из того же аллильного спирта **363** путем трансформации через диол **386** в смесь моно- и диэфиров (**387** и **388**), озонлиз которой и двухстадийное восстановление дают монозашитенный диол **389**, переведенный через его бензиловый эфир в другой ключевой альдегидоэфир (*R*)-**385**. Дальнейшие трансформации альдегидов[†] (*S*)-**385** и (*R*)-**385** включали стадии взаимодействия с реагентом Гриньяра из 2-бром-3-метил-1-бутена (**393**) и 2,3-сигматропной перегруппировки образующихся аллильных спиртов **390** через их станильные производные в (*E*)-гомоаллильные спирты **391**. Последние окисляли в соответствующие альдегиды и олефинированием по Виттигу превращали в целевые (*S*)- или (*R*)-**392**.

[†] На схеме даны реакции, приводящие к биологически активному (*S*)-энантиomerу **392**.



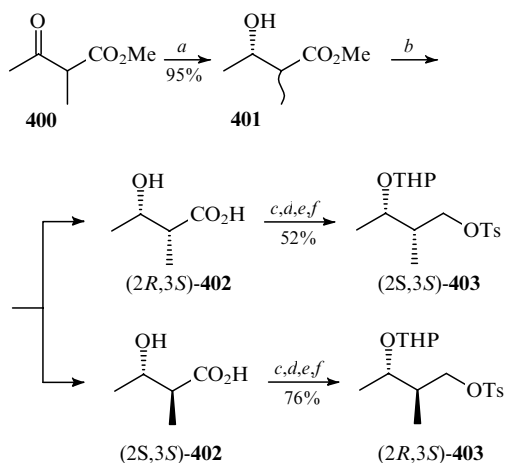
a) $\text{Ph}_2\text{Se}_2 - \text{H}_2\text{O}_2$; b) *t*-BuOOH; c) $\text{O}_3 - \text{MeOH}$; d) Me_2S ; e) TsOH – MeOH; f) LiAlH_4 ; g) $\text{PhCH}_2\text{Br} - \text{NaH}$; h) HClO_4 ; i) NaH – MEMCl ($\text{MeOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{Cl}$); j) $\text{O}_3 - \text{CH}_2\text{Cl}_2 - \text{MeOH} - \text{NaHCO}_3$; k) $\text{CrO}_3 \cdot 2\text{Py}$; l) $\text{H}_2\text{C} = \text{C}(\text{i-Pr})\text{MgBr}$ (**393**); m) $\text{Bu}_3\text{SnCH}_2\text{I} - \text{KH}$, BuLi; n) $\text{Me}_2\text{C} = \text{PPh}_3$; o) Li – NH₃; p) $\text{Ac}_2\text{O} - \text{Py}$.

Цитронелловая кислота (**341**) использована также в синтезе¹⁷² изомеров 3,7-диметилпентадец-2-илацетата (**53**), входящих в состав половых феромонов сосновых пилильщиков родов *Diprion* и *Neodiprion*. Синтез состоит из двух этапов. На первом из них параллельно формируют C₁₂- и C₅-блоки (**397** и **403** соответственно), на втором — проводят их сочетание с дальнейшей трансформацией продукта до целевых соединений. Исходным для получения C₁₂-блока (**397**) как (*R*)-, так и (*S*)-конфигурации, служит кислота **341**. Синтез (*R*)-**397** осуществлен на основе озонлиза ее этилового эфира (**394**) до альдегидоэфира **395** и последующего его превращения в неперелый эфир **396**. Оптический антипод ((*S*)-**398**) синтезирован алкилированием (*R*)-цитронеллилтозилата (**376**) и озонлизом полученного алкена **398** до кислоты **399**, которую затем вводили в реакцию Хундикера – Хаака.



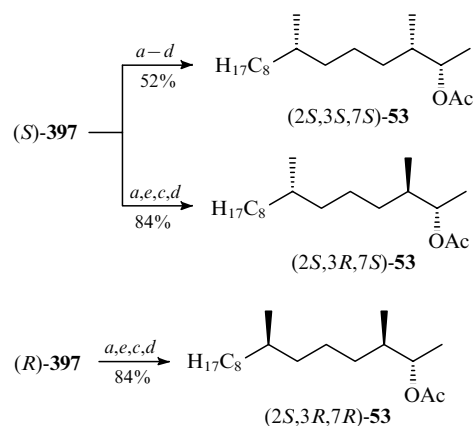
a) EtBr; b) O_3 – MeOH; c) H_2 – Pd/C; d) BuCH = PPh₃; e) H_2 – PtO₂; f) LiAlH₄; g) TsCl – Py; h) LiBr; i) n -C₆H₁₃MgCl – CuI; j) O_3 – CH₂Cl₂; k) H₂O₂ – HCO₂H; l) NaOH; m) AgNO₃; n) Br₂

Синтез C₅-блока с двумя хиральными центрами потребовал больших усилий. Диастереоселективное асимметрическое восстановление метилового эфира 2-метил-3-оксомасляной кислоты (**400**) привело к смеси оптически активных *энтро*- и *трео*-спиртов **401** (3:1), разделенных дробной кристаллизацией сначала их натриевых, а затем — аммонийных солей. Продукты такой достаточно трудоемкой операции — оксикислоты (2*R*,3*S*)-**402** и (2*S*,3*S*)-**402** — в четыре стадии переведены в соответствующие дифференцированно защищенные диолы (2*S*,3*S*)-**403** и (2*R*,3*S*)-**403**, необходимые для синтеза целевых продуктов.



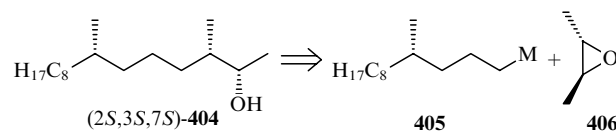
a) H_2 – Ni – (S,S)-(HO₂CCHOH)₂; b) кристаллизация; c) CH₂N₂; d) DHP – TsOH; e) LiAlH₄; f) TsCl – Py

Комбинацией стереоизомеров C₅- и C₁₂-блоков в реакции сочетания магнийорганических производных с тозилатами были получены три оптически чистых стереоизомера диприонилацетата (**53**).

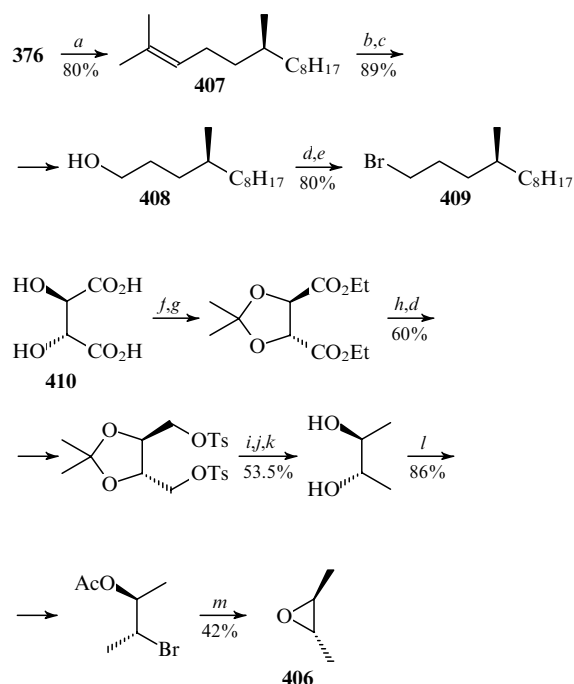


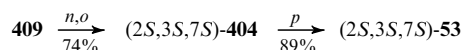
a) Mg; b) (2*S*,3*S*)-**403** – CuI; c) TsOH – MeOH; d) Ac₂O – Py; e) (2*R*,3*S*)-**403** – CuI

Ретросинтетический анализ структуры диприониола ((2*S*,3*S*,7*S*)-**404**) показывает, что его можно получить при реакции металлоорганического нуклеофила **405** с (S,S)-2,3-эпоксипропаном (**406**).



Соответствующий фрагменту **405** реальный хиральный строительный блок — (S)-(+)-1-бром-4-метилдодекан (**409**) — синтезировали¹⁷³ из тозилата (R)-(+)-цитронеллола (**376**) путем сочетания с дигексиллитийкупратом с последующим озонлизом алкена **407** до спирта **408**. Комплементарный эпиксид **406** получен из L-(+)-винной кислоты (**410**) в девять стадий. Приготовленный из **409** диалкилкупрат лития при взаимодействии с эпиксидом **406** дал целевой диприонил (**404**) с высокой конфигурационной однородностью всех трех хиральных центров.

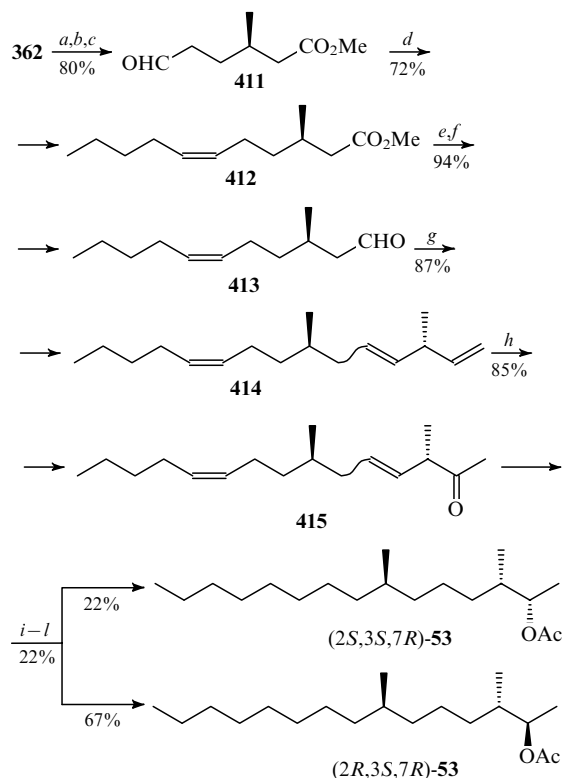




a) $(n\text{-C}_6\text{H}_{13})_2\text{CuLi}$; b) $\text{O}_3\text{-CHCl}_3$; c) NaBH_4 ; d) TsCl-Py ; e) LiBr ; f) EtOH-H^+ ; g) $\text{Me}_2\text{CO-H}^+$; h) LiAlH_4 ; i) NaI ; j) $\text{H}_2\text{-Pd/C}$; k) HCl ; l) HBr-AcOH ; m) KOH ; n) Li-CuI ; o) **406**; p) AcCl-Py

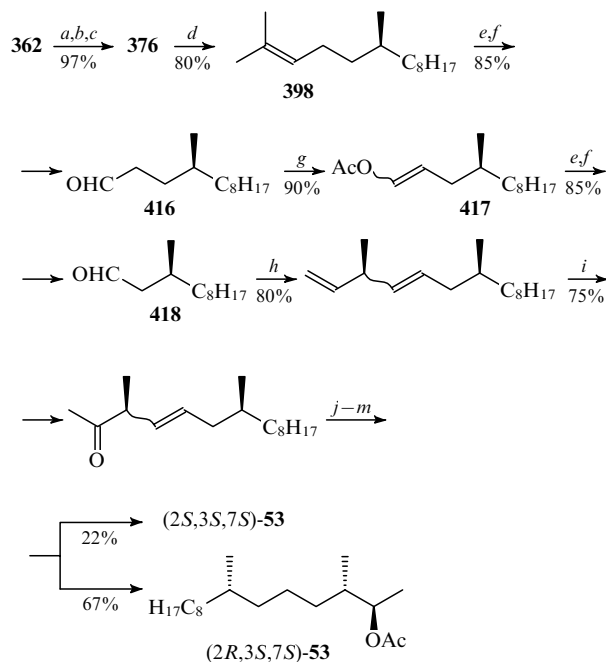
С использованием (*R*)-метилцитронеллоата (**362**) и (*R*)-4-метил-5-ацетоксипентановой кислоты (**329**) были синтезированы^{174–176} четыре стереоизомера диприонилацетата (**53**). С(7)-Хиральный центр как (*R*)-, так и (*S*)-конфигурации введен в целевую молекулу с использованием асимметрической заготовки **362**. Другой хиральный реагент — кислота **329** (после ее трансформации в (*R*)-фосфониевую соль **336**) — применяли при построении С(3)-асимметрического центра. Хиральный С(2)-центр образуется при восстановлении метилкетона, имеющего скелет, соответствующий целевой структуре **53**.

Синтез диастереомеров 3,7-диметилпентадец-2-илацетата с (*R*)-конфигурацией атома С(7) (*эрипто*-(2*S*,3*S*,7*R*)-**53** и *трео*-(2*R*,3*S*,7*R*)-**53**) осуществлен в два этапа,^{174, 175} первый из которых состоит в построении хирального С₁₂-блока **413**. Озонолизом (*R*)-метилцитронеллоата (**362**) получен альдегидоэфир **411**, олефинированием которого приготовлен эфир **412**, содержащий (*Z*)-алкеновый фрагмент. Его превращали в две стадии в альдегид **413**. Второй этап синтеза включал олефинирование последнего хиральным фосфораном, генерированным из (*R*)-фосфониевой соли **336**, и последующие селективные трансформации триена **414**, включающее окисление кислородом концевой двойной связи с образованием метилкетона **415** и его гидридное восстановление до смеси диастереомеров с преимущественным образованием *трео*-изомера.



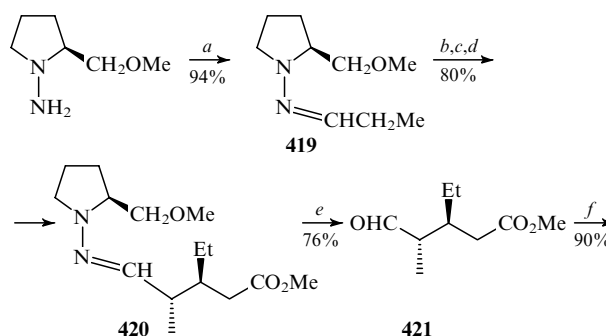
a) $\text{O}_3\text{-CH}_2\text{Cl}_2\text{-MeOH}$; b) Me_2S ; c) $\text{PPTS-H}_2\text{O}$; d) BuCH=PPh_3 ; e) DIBALH ; f) PCC ; g) **336-BuLi**; h) $\text{O}_2\text{-PdCl}_2\text{-CuCl}$; i) NaBH_4 ; j) $\text{H}_2\text{-Pt}$; k) ВЭЖХ; l) $\text{Ac}_2\text{O-Et}_3\text{N-DMAP}$

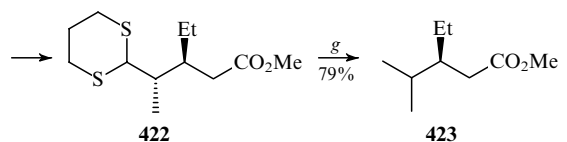
Реализация плана синтеза¹⁷⁶ *эрипто*-(2*S*,3*S*,7*S*)-диприонилацетата и его *трео*-(2*R*,3*S*,7*S*)-эпимера также включала два этапа. На первом на основе (*R*)-метилцитронеллоата (**362**) синтезировали хиральный альдегид **418** (*S*)-конфигурации (т.е. конструировали хиральный центр С(7) в целевом ацетате **53**). Исходный эфир **362** трансформировали в тозилат **376**, который вовлекали в катализируемое солью меди сочетание с *n*-гексилмагнийхлоридом. Озонолиз продукта реакции (**398**) привел к гомологу необходимого альдегида (**416**). Альдегид **418** получен превращением **416** в его енолацетат **417** и дальнейшим озонолизом. Второй этап синтеза целевых ацетатов (2*S*,3*S*,7*S*)-**53** и (2*R*,3*S*,7*S*)-**53** не отличается от вышеизложенного для изомеров диприонилацетата с (*R*)-конфигурацией атома С(7).



a) DIBALH ; b) BuLi ; c) TsCl ; d) $n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{MgCl-CuI}$; e) $\text{O}_3\text{-CH}_2\text{Cl}_2\text{-MeOH}$; f) Me_2S ; g) $\text{Ac}_2\text{O-AcOK-Et}_3\text{N}$; h) **336-BuLi**; i) $\text{O}_2\text{-PdCl}_2\text{-CuCl}$; j) NaBH_4 ; k) $\text{H}_2\text{-Pt}$; l) ВЭЖХ; m) $\text{Ac}_2\text{O-Et}_3\text{N-DMAP}$

Предложенный метод синтеза¹⁷⁷ феромонного компонента малого лесного (*Formica polystena*) и рыжего лесного (*Formica rufa*) муравьев (**423**) базировался на Михаэлевском присоединении азаенолята, генерируемого из гидразона (*S*)-**419**, к (*2E*)-метил-2-пентеноату (**424**) с асимметрической индукцией двух хиральных центров. Последующий озонолиз гидразона **420** привел к альдегиду **421**, превращенному через дитиоацеталь **422** в целевой феромон **423**.

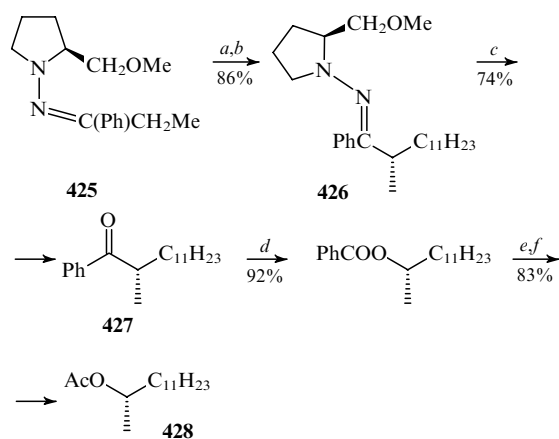




a) EtCHO; b) LDA; c) $\text{Et}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}_2\text{Me}$ (**424**); d) NH_4Cl ; e) O_3-

CH_2Cl_2 ; f) $\text{HS}(\text{CH}_2)_3\text{SH}-\text{SnCl}_4$; g) Ni-Raney

Аналогичный подход использован в энантиоселективном синтезе ¹⁷⁸ компонента агрегационного феромона плодовой мушки (*Drosophila mulleri*) (**428**), ключевыми стадиями которого послужили асимметрическое α -алкилирование азаенолята из гидразона **425**, озонлиз гидразона **426** и сопровождающееся обращением конфигурации окисление по Байеру–Виллигеру кетона **427**.



a) LDA; b) $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{Br}$; c) $\text{O}_3-\text{CH}_2\text{Cl}_2$; d) MCPBA; e) LiAlH_4 ;
f) $\text{Ac}_2\text{O}-\text{Py}$

Таким образом, представленный обзор литературы дает основание заключить о возрастающем интересе к использованию озонлиза ненасыщенных соединений на различных стадиях полного синтеза феромонов насекомых и ювеноидов, нередко определяющих успех в реализации выбранного пути.

ЛИТЕРАТУРА

- В.Н.Одинокоев, Г.А.Толстиков. *Успехи химии*, **50**, 1207 (1981)
- W.G.Taylor. *Can. J. Chem.*, **60**, 1847 (1982)
- Пат. 653665 Швейцария; *РЖХим.*, 17Н89П (1986)
- T. Corona, P. Crotti, F. Macchia, M. Ferretti. *J. Org. Chem.*, **49**, 377 (1984)
- Пат. 649982 Швейцария; *РЖХим.*, 20382П (1986)
- A. Faifer, J. Gora. *Zesz. Nauk. Plodz. Technol. Chem. Spoz.*, 139 (1985)
- C.L. Kirkemo, J.D. White. *J. Org. Chem.*, **50**, 1316 (1985)
- S.L. Schreiber, Wai-Fong Liew. *Tetrahedron Lett.*, **24**, 2363 (1983)
- J.K. Whitesell, Liu Chi-Ling, C.M. Buchanan, Chen Hwang-Hsing, M.A. Minton. *J. Org. Chem.*, **51**, 551 (1986)
- K. Griesbaum, G. Kiesel. *Chem. Ber.*, **122**, 145 (1989)
- Г.Ю.Ишмуратов. Дис. д-ра хим. наук. ИОХ УНЦ РАН, Уфа, 1993
- А.Ю.Лепешкин, Н.Г.Оганян, В.Д.Варданян, И.Ю.Литвинцев, В.Н.Сапунов. *Озонирование олеиновой кислоты*. Москва, 1991; деп. в ВИНТИ. № 4309-В91
- J. Kula, J. Podlajski. *Liebigs Ann. Chem.*, 2098 (1985)
- P. Ferraboschi, R. Canevotti, P. Grisenti, E. Santaniello. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2301 (1987)
- K. Griesbaum, H. Mertens, In Chan Jung. *Can. J. Chem.*, **68**, 1369 (1990)
- T. Fujisawa, K. Tajima, M. Ito, T. Sato. *Chem. Lett.*, 1169 (1984)
- Y. Mori, M. Imaba, M. Suzuki. *Chem. Pharm. Bull.*, **34**, 3488 (1986)
- M. Mittelbach, N. Poklakar, H. Junek. *Liebigs Ann. Chem.*, 85 (1990)
- R. Gleiter, V. Schehlmann. *Tetrahedron Lett.*, **30**, 2893 (1989)
- K. Isobe, K. Mohri, K. Tokoro, C. Fukushima, F. Higuchi, J. Taga, Y. Tsuda. *Chem. Pharm. Bull.*, **36**, 1275 (1988)
- Y. Leblanc, B.J. Fitzsimmons, J.P. Springer, J. Rocach. *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 2995 (1986)
- C.J. Moody, J. Tozek. *Tetrahedron Lett.*, **27**, 5253 (1986)
- K. Griesbaum, G. Zwick. *Chem. Ber.*, **118**, 3041 (1985)
- P. R. Costa, S. Pinheiro, C. C. Lopes. *Tetrahedron Lett.*, **26**, 4155 (1985)
- N. Yoneda, T. Kiuchi, T. Fukuhara, A. Suzuki, G. A. Olah. *Chem. Lett.*, 1617 (1984)
- H. Rakoff. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **65**, 533 (1988)
- R. E. Claus, S. L. Schreiber. *Org. Synth.*, **64**, 150 (1986)
- H. Rakoff. *J. Labelled Compd. Radiopharm.*, **23**, 699 (1986)
- G. Cardinale, J. C. Grimmelikhuyzen, J. A. M. Laan, E. P. Lier, D. Steen, J. P. Ward. *Tetrahedron*, **45**, 5971 (1989)
- L. A. Flippin, D. W. Gallagher, K. Jalali-Araghi. *J. Org. Chem.*, **54**, 1430 (1989)
- D. Gupta, R. Soman, S. Dev. *Tetrahedron*, **38**, 3013 (1982)
- S. L. Schreiber, R. E. Claus, J. Reagan. *Tetrahedron Lett.*, **23**, 3867 (1982)
- G. S. R. Subba Rao, K. Pramod. *Proc. Indian Acad. Sci. Chem. Sci.*, **93**, 573 (1984)
- К.В.Лебедева, В.А.Миняйло, Ю.Б.Пятнова. *Феромоны насекомых*. Наука, Москва, 1984
- Е.Д.Матвеева, А.Л.Курц, Ю.Г.Бундель. *Успехи химии*, **55**, 1198 (1986)
- K. Mori. *Tetrahedron*, **45**, 3233 (1989)
- В.Н.Одинокоев, Г.А.Толстиков. *Журн. физ. химии*, **66**, 886 (1992)
- В.Н.Одинокоев, Г.А.Толстиков. *Изв. АН Каз. ССР. Сер.хим.*, (4), 44 (1984)
- В.Н.Одинокоев, О.С.Куковинец, Р.А.Зайнуллин, Г.А.Толстиков. *Успехи химии*, **61**, 1332 (1992)
- В.Н.Одинокоев, В.Р.Ахметова, Х.Д.Хасанов, А.А.Абдувахабов, Г.А.Толстиков. *Журн. орг. химии*, **26**, 1402 (1990)
- В.Н.Одинокоев, В.Р.Ахметова, Х.Д.Хасанов, А.А.Абдувахабов, В.В.Базыльчик, П.И.Федоров, Г.А.Толстиков. *Изв. АН СССР. Сер. Хим.*, 1156 (1989)
- В.Н.Одинокоев, О.С.Куковинец, Л.П.Боцман, Л.М.Халилов, Г.А.Толстиков, А.Ю.Косников, С.В.Линдеман, Ю.Т.Стручков. *Журн. орг. химии*, **23**, 995 (1987)
- В.Н.Одинокоев, П.Ф.Влад, О.С.Куковинец, Л.А.Исакова, С.В.Линдеман, Ю.Т.Стручков, Г.А.Толстиков. *Докл. АН СССР*, **269**, 853 (1983)
- В.Н.Одинокоев, О.С.Куковинец, Н.И.Сахарова, Г.А.Толстиков. *Журн. орг. химии*, **28**, 1346 (1992)
- Г.А.Толстиков, М.С.Мифтахов, Ф.А.Акбутина. *Журн. орг. химии*, **19**, 1773 (1983)
- Г.А.Толстиков, М.С.Мифтахов, А.Г.Толстиков. *Изв. АН СССР. Сер.хим.*, 475 (1984)
- K. Mori, M. Amaike, J. E. Oliver. *Liebigs Ann. Chem.*, 1183 (1992)
- Li Wei Dong, Li Ying, Li Yu-Lin. *Chin. J. Chem.*, **10**, 92 (1992)
- W. J. Sanders, T. T. Wager, J. L. Seidel. *Synth. Commun.*, **23**, 87 (1993)
- K. Langer, J. Mattay, A. Heidbreder, M. Möller. *Liebigs Ann. Chem.*, 257 (1992)
- Lin Guo-Qiang, Zeng Chun-Min. *Acta Chim. Sinica*, **50**, 78 (1992)
- K. Mori, S. Harashima. *Liebigs Ann. Chem.*, 391, (1993)
- K. Mori, S. Harashima. *Tetrahedron Lett.*, **32**, 5995 (1991)
- D. K. Myles, P. J. Andrullis, G. M. Whitesides. *Tetrahedron Lett.*, **32**, 4835 (1991)
- В.Н.Одинокоев, Г.Ю.Ишмуратов, И.М.Ладенкова, Г.А.Толстиков. *Химия природ. соединений*, 270 (1992)
- В.Н.Одинокоев, Г.Ю.Ишмуратов, И.М.Ладенкова, Л.П.Боцман, Т.А.Каргапольцева, Г.А.Толстиков. *Химия природ. соединений*, 704 (1991)
- В.Н.Одинокоев, У.М.Джемилев, Г.Ю.Ишмуратов, Л.П.Боцман, О.С.Вострикова, И.М.Ладенкова, Р.М.Султанов, Н.А.Нагаева, Г.А.Толстиков. *Химия природ. соединений*, 286 (1987)
- Г.А.Толстиков, В.Н.Одинокоев, У.М.Джемилев, Р.И.Галеева, Г.Г.Балезина, Д.В.Амиранов. *Химия в сел. хоз-ве*, **18**, 35, (1980)

59. В.Н.Одинок, В.Р.Ахунова, Р.С.Бакеева, Р.И.Галеева, А.В.Семеновский, А.М.Моисеев, Г.А.Толстиков. *Журн. орг. химии*, **13**, 532 (1977)
60. В.Н.Одинок, Р.С.Бакеева, Р.И.Галеева, В.Р.Ахунова, Я.Г.Мухтаров, Г.А.Толстиков, Л.М.Халилов, А.А.Панасенко. *Журн. орг. химии*, **15**, 2017 (1979)
61. В.Н.Одинок, Л.П.Боцман, Н.А.Нагаева, Г.А.Толстиков. *Журн. орг. химии*, **24**, 80 (1988)
62. В.Н.Одинок, О.С.Куковинцев, Р.А.Зайнуллин, В.Г.Касрадзе, А.В.Долидзе, Г.А.Толстиков. *Журн. орг. химии*, **28**, 1619 (1992)
63. Г.А.Толстиков, М.С.Мифтахов, Н.Н.Сидоров, Ф.А.Валеев, В.Н.Одинок. *Журн. орг. химии*, **18**, 572 (1982)
64. Г.А.Толстиков, М.С.Мифтахов, Ф.А.Валеев. *Журн. орг. химии*, **17**, 2241 (1981)
65. H.Klunenberg, H.Schafer. *Angew. Chem.*, **90**, 48 (1978)
66. Заявка 2758882 ФРГ; *РЖХим.*, 80315П (1980)
67. Г.А.Толстиков, В.Н.Одинок, Р.И.Галеева, Р.С.Бакеева, С.Р.Рафиков. *Докл. АН СССР*, **239**, 1377 (1978)
68. G.A.Tolstikov, V.N.Odinokov, R.I.Galeeva, R.S.Bakeeva. *Tetrahedron Lett.*, 1857 (1978)
69. В.Н.Одинок, Р.И.Галеева, Р.С.Бакеева, Р.С.Гришова, Г.А.Толстиков. *Журн. орг. химии*, **15**, 1403 (1979)
70. В.Н.Одинок, Л.П.Боцман, Г.А.Толстиков. *Журн. орг. химии*, **21**, 39 (1985)
71. В.Н.Одинок, Г.Ю.Ишмуратов, Р.И.Галеева, Р.Я.Харисов, О.В.Сокольская, Р.С.Мухаметзянова, Т.А.Каргапольцева, Г.А.Толстиков. *Журн. орг. химии*, **24**, 719 (1988)
72. V.N.Odinokov, G.A.Tolstikov, R.I.Galeeva, T.A.Kargapol'tseva. *Tetrahedron Lett.*, **20**, 1371 (1982)
73. В.Н.Одинок, Р.И.Галеева, Т.А.Каргапольцева, Г.А.Толстиков. *Журн. орг. химии*, **21**, 735 (1985)
74. В.Н.Одинок, Р.И.Галеева, Г.Ю.Ишмуратов, Т.А.Каргапольцева, О.В.Сокольская, Р.С.Мухаметзянова, Г.А.Толстиков. *Журн. орг. химии*, **26**, 2299 (1990)
75. В.Н.Одинок, Р.И.Галеева, О.В.Сокольская, Г.А.Джемилева, Г.А.Толстиков. *Докл. АН СССР*, **280**, 646 (1985)
76. В.Н.Одинок, Г.Ю.Ишмуратов, Р.И.Галеева, О.В.Сокольская, Х.Ф.Сагитдинова, Г.А.Толстиков. *Журн. орг. химии*, **26**, 57 (1990)
77. В.Н.Одинок, Р.С.Мухаметзянова, Р.И.Галеева, Г.Ю.Ишмуратов, Г.А.Толстиков. *Докл. АН СССР*, **292**, 640 (1987)
78. В.Н.Одинок, Р.С.Мухаметзянова, Р.И.Галеева, Г.Ю.Ишмуратов, Г.А.Толстиков. *Журн. орг. химии*, **26**, 1619 (1990)
79. Г.А.Толстиков, В.Н.Одинок, В.Р.Ахунова, Р.И.Галеева, У.М.Джемилев, А.М.Моисеев, А.В.Семеновский. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 887 (1987)
80. V.N.Odinokov, V.R.Achunova, R.I.Haleeva, U.M.Djemilev, G.A.Tolstikov, A.M.Moiseenkov, A.V.Semenovsky. *Tetrahedron Lett.*, 657 (1977)
81. В.Н.Одинок, О.С.Куковинцев, Н.И.Сахарова, Г.А.Толстиков. *Журн. орг. химии*, **20**, 1866 (1984)
82. В.Н.Одинок, А.В.Семеновский, В.Л.Мизюк, В.Р.Ахунова, Г.А.Толстиков. *Изв. АН СССР. Сер.хим.*, 821 (1981)
83. В.Н.Одинок, Г.А.Толстиков, В.К.Игнатюк, О.С.Куковинцев, В.Р.Ахунова, С.Р.Рафиков. *Докл. АН СССР*, **259**, 123 (1981)
84. В.Н.Одинок, В.К.Игнатюк, Г.А.Толстиков, С.Р.Рафиков. *Журн. орг. химии*, **19**, 1364 (1983)
85. В.Н.Одинок, В.К.Игнатюк, Г.А.Толстиков, С.Р.Рафиков. *Журн. орг. химии*, **19**, 1374 (1983)
86. В.Н.Одинок, В.К.Игнатюк, В.П.Кривоногов, Г.А.Толстиков. *Журн. орг. химии*, **22**, 948 (1986)
87. Г.А.Толстиков, В.Н.Одинок, Р.И.Галеева, Р.С.Бакеева, В.Р.Ахунова. *Химия природ. соединений*, 239 (1982)
88. G.A.Tolstikov, V.N.Odinokov, R.I.Galeeva, R.S.Bakeeva, V.R.Akhunova. *Tetrahedron Lett.*, 4851 (1979)
89. В.Н.Одинок, Г.Ю.Ишмуратов, О.В.Сокольская, Л.Ю.Губайдуллин, Р.Р.Муслухов, Г.А.Толстиков. *Химия природ. соединений*, 150 (1993)
90. G.A.Tolstikov, V.N.Odinokov, V.R.Akhunova, A.M.Moiseenkov, A.V.Semenovsky. *Org. Prep. Proced. Int.*, **15**, 283 (1983)
91. В.Н.Одинок, В.Р.Ахметова, Г.А.Толстиков, А.М.Моисеев, А.В.Семеновский. *Журн. орг. химии*, **21**, 489 (1985)
92. В.Р.Ахметова. Дис. канд. хим. наук. ИХ БФАН СССР, Уфа, 1984
93. В.Н.Одинок, В.Р.Ахметова, Г.А.Толстиков. *Докл. АН СССР*, **271**, 1143 (1983)
94. В.Н.Одинок, В.Р.Ахметова, Р.Г.Савченко, Е.М.Вырыпаев, Г.А.Толстиков. *Журн. орг. химии*, **24**, 84 (1988)
95. В.Н.Одинок, В.Р.Ахметова, Р.Г.Савченко, Г.А.Толстиков. *Химия природ. соединений*, 595 (1987)
96. В.Н.Одинок, В.Р.Ахметова, Б.А.Ческис, А.М.Моисеев, Г.А.Толстиков. *Журн. орг. химии*, **22**, 281 (1986)
97. В.Н.Одинок, В.Р.Ахметова, Г.Ю.Ишмуратов, Л.П.Боцман, Г.А.Толстиков. *Журн. орг. химии*, **22**, 953 (1986)
98. В.Н.Одинок, О.С.Куковинцев, Р.А.Зайнуллин, В.Р.Султанмуратова, Г.А.Толстиков. *Журн. орг. химии*, **24**, 1365 (1988)
99. В.Н.Одинок, О.С.Куковинцев, Н.И.Сахарова, Г.А.Толстиков. *Журн. орг. химии*, **25**, 29 (1989)
100. В.Н.Одинок, О.С.Куковинцев, Н.И.Сахарова, Г.А.Толстиков. *Журн. орг. химии*, **21**, 1180 (1985)
101. В.Н.Одинок, В.Р.Ахметова, Л.П.Боцман, Г.А.Толстиков, Б.А.Ческис, В.В.Веселовский, А.М.Моисеев. *Журн. орг. химии*, **21**, 990 (1985)
102. В.Н.Одинок, О.С.Куковинцев, Н.И.Сахарова, Г.А.Толстиков. *Химия природ. соединений*, 565 (1991)
103. В.Н.Одинок, О.С.Куковинцев, Р.А.Зайнуллин, В.Г.Касрадзе, А.В.Долидзе, Г.А.Толстиков. *Журн. орг. химии*, **28**, 178 (1992)
104. E.J.Corey, J.A.Katzenellenbogen, N.W.Gilman, S.A.Roman, B.W.Erickson. *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 5618 (1968)
105. R.Baudouy, P.Prince. *Tetrahedron*, **45**, 2067 (1989)
106. R.R.Heath, R.E.Doolittle, R.E.Sonnet, J.H.Tumlinson. *J. Org. Chem.*, **45**, 2910 (1980)
107. R.Baudouy, C.Maliverney. *Tetrahedron*, **44**, 471 (1988)
108. В.Н.Одинок, О.С.Куковинцев, Л.А.Исакова, Р.А.Зайнуллин, Ж.В.Дубовенко, Г.А.Толстиков. *Журн. орг. химии*, **21**, 992 (1985)
109. C.Fuganti, P.Grasselli, S.Servi, H.-E.Höberg. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 3061 (1988)
110. В.Н.Одинок, О.С.Куковинцев, В.Г.Касрадзе, А.В.Долидзе, В.Р.Ахметова, Э.П.Серебряков, Г.А.Толстиков. *Журн. орг. химии*, **29**, 39 (1993)
111. W.Giersch, K.H.Schulte-Elte. *Helv. Chim. Acta*, **73**, 733 (1990)
112. W.C.Still, J.H.McDonald, D.B.Collum, A.Mitra. *Tetrahedron Lett.*, 593 (1979)
113. В.Н.Одинок, В.Р.Ахунова, Г.А.Толстиков, А.В.Семеновский, В.Л.Мизюк. *Журн. орг. химии*, **14**, 1851 (1978)
114. В.Н.Одинок, Г.Ю.Ишмуратов, О.В.Сокольская, Р.И.Галеева, Р.Р.Муслухов, Г.А.Толстиков. *Журн. орг. химии*, **29**, 24 (1985)
115. В.Н.Одинок, В.Р.Ахметова, Х.Д.Хасанов, А.А.Абдувахобов, Г.А.Толстиков. *Химия природ. соединений*, 568 (1991)
116. В.Н.Одинок, В.Р.Ахметова, Х.Д.Хасанов, А.А.Абдувахобов, А.А.Панасенко, Г.А.Толстиков. *Химия природ. соединений*, 276 (1989)
117. В.Н.Одинок, Г.Ю.Ишмуратов, Р.Я.Харисов, Э.П.Серебряков, Г.А.Толстиков. *Журн. орг. химии*, **28**, 1615 (1992)
118. В.Н.Одинок, В.Р.Ахметова, Х.Д.Хасанов, А.А.Абдувахобов, Г.А.Толстиков. *Химия природ. соединений*, 132 (1991)
119. В.Н.Одинок, О.С.Куковинцев, Р.А.Зайнуллин, Г.Ю.Ишмуратов, Л.А.Исакова, Г.А.Толстиков. *Журн. орг. химии*, **23**, 2288 (1985)
120. G.Rosini, E.Marotta, M.Petrini, R.Ballini. *Tetrahedron*, **41**, 4633 (1985)
121. R.G.Salomon, D.J.Coughlin, S.Ghosh, M.G.Zagorski. *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 998 (1982)
122. Пат. 1600486 Англия; *РЖХим.*, 240379П (1982)
123. D.W.Knight, B.Ojhara. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 955 (1983)
124. H.J.Bestmann, K.H.Koschitzky, O.Vostrowsky. *Chem. Ber.*, **112**, 1923 (1979)
125. H.J.Bestmann, J.Sub, O.Vostrowsky. *Tetrahedron Lett.*, 2467 (1979)

126. В.Н.Одинок, О.С.Куковин, Р.А.Зайнуллин, Г.А.Толстик. *Журн. орг. химии*, **25**, 725 (1989)
127. T.Kitahara, M.Mori, K.Koseki, K.Mori. *Tetrahedron Lett.*, **27**, 1343 (1986)
128. C.J.Persoons, P.E.J.Verwiel, E.Talman, F.J.Ritter. *J. Chem. Ecol.*, **5**, 221 (1979)
129. Пат. 4980485 США; *РЖХим.*, 4094П (1993)
130. S.L.Schreiber, C.Santini. *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 4038 (1984)
131. В.Н.Одинок, О.С.Куковин, Л.А.Исакова, Р.А.Зайнуллин, А.М.Моисеев, Г.А.Толстик. *Докл. АН СССР*, **279**, 398 (1984)
132. В.Н.Одинок, О.С.Куковин, Л.А.Исакова, Р.А.Зайнуллин, А.М.Моисеев, Г.А.Толстик. *Журн. орг. химии*, **27**, 555 (1991)
133. Заявка 56-79602 Япония; *РЖХим.*, 230377П (1982)
134. Заявка 56-30905 Япония; *РЖХим.*, 60388П (1982)
135. Заявка 56-30940 Япония; *РЖХим.*, 60366П (1982)
136. V.Bhushan, S.Chandrasekaran. *J. Indian Chem. Soc.*, **66**, 660 (1989)
137. K.A.Parker, J.G.Farmar. *J. Org. Chem.*, **51**, 4023 (1986)
138. В.Н.Одинок, Г.Ю.Ишмуратов, И.М.Ладенкова, Г.А.Толстик. *Химия природ. соединений*, 632 (1986)
139. В.Н.Одинок, Г.Ю.Ишмуратов, Р.Я.Харисов, Э.П.Серебряков, Г.А.Толстик. *Изв. АН. Сер. хим.*, 110 (1993)
140. В.Н.Одинок, Г.Ю.Ишмуратов, И.М.Ладенкова, Г.А.Толстик. *Химия природ. соединений*, 440 (1987)
141. В.Н.Одинок, Г.Ю.Ишмуратов, И.М.Ладенкова, Е.М.Вырыпаев, Г.А.Толстик. *Химия природ. соединений*, 823 (1990)
142. Г.А.Толстик, В.Н.Одинок, Б.А.Ческис, Г.Ю.Ишмуратов, Н.А.Шпиро, Л.П.Боцман, М.В.Злоказов, И.М.Ладенкова, А.М.Моисеев. *Докл. АН СССР*, **316**, 642 (1991)
143. В.Н.Одинок, Г.Ю.Ишмуратов, Л.П.Боцман, Р.Р.Вахидов, Р.Р.Хаметова, И.М.Ладенкова, Г.А.Толстик. *Химия природ. соединений*, 417 (1992)
144. В.Н.Одинок, Г.Ю.Ишмуратов, Л.П.Боцман, Р.Р.Вахидов, И.М.Ладенкова, Т.А.Каргапольцева, Г.А.Толстик. *Химия природ. соединений*, 423 (1992)
145. В.Е.Marron, K.C.Nicolaou. *Synthesis*, 537 (1989)
146. C.Romming, L.Skattebol, Y.Stenstrom. *Acta Chem. Scand., Ser. B*, **40**, 434 (1986)
147. E.Wenkert, D.A.Berges, N.F.Golob. *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 1263 (1978)
148. F.E.Ziegler, E.P.Stirchak, R.T.Wester. *Tetrahedron Lett.*, **27**, 1229 (1986)
149. S.Ramaswamy, A.C.Ochlschlager. *Tetrahedron*, **47**, 1145 (1991)
150. Заявка 56-22788 Япония; *РЖХим.*, 60369П (1982)
151. В.Н.Одинок, В.Р.Ахметова, Х.Д.Хасанов, А.А.Абдувахов, Г.А.Толстик. *Журн. орг. химии*, **27**, 1459 (1991)
152. W.-S.Zhou, J.-F.Cheng, G.-Q.Lin. *Ниахуе Хуебао*, **46**, 274 (1988)
153. А.Г.Толстик, Н.В.Хахалина, Е.Е.Саватеева, Л.В.Спирихин, В.Н.Одинок, Г.А.Толстик. *Биоорг. химия*, **18**, 737 (1992)
154. H.J.Bestmann, R.Wax, O.Vostrowsky. *Chem. Ber.*, **112**, 3740 (1979)
155. H.J.Bestmann, O.Vostrowsky, H.Paulus, W.Billmann, W.Stransky. *Tetrahedron Lett.*, 121, (1977)
156. H.J.Bestmann, I.Kantardjiev, P.Rösel, W.Stransky, O.Vostrowsky. *Chem. Ber.*, **111**, 248 (1978)
157. C.J.Wiesner, S.-H.Tan. *Chem. Ind.*, 627 (1980)
158. T.Liu, Z.Li, L.Wang, G.Liang. *Chem. J. Chin. Univ.*, **9**, 522 (1988)
159. F.Giral, J.B.Giral. *Chem. Ber.*, **93**, 2825 (1960)
160. Б.А.Ческис, К.В.Лебедева, А.М.Моисеев. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 865 (1988)
161. J.Gal. *Chirality*, **4**, 468 (1992)
162. S.Chattopadhyay, V.R.Mamdapur, M.S.Chadhra. *Synth. Commun.*, **20**, 825 (1990)
163. A.S.Pawar, S.Chattopadhyay, V.R.Mamdapur. *Liebigs Ann. Chem.*, 445 (1993)
164. K.Mori, M.Kato. *Liebigs Ann. Chem.*, 2083 (1985)
165. Пат. 59-78132 Япония; *РЖХим.*, 110376П (1985)
166. K.Mori, J.Wu. *Liebigs Ann. Chem.*, 213 (1991)
167. K.Mori, S.Kuwahara, H.Ueda. *Tetrahedron*, **39**, 2439 (1983)
168. T.Hori, K.B.Sharpless. *J. Org. Chem.*, **43**, 1689 (1978)
169. В.Н.Одинок, В.Р.Ахметова, Х.Д.Хасанов, Г.А.Толстик. *Журн. орг. химии*, **28**, 1173 (1992)
170. K.Mori, J.Wu. *Liebigs Ann. Chem.*, 783 (1991)
171. K.Mori, S.Kuwahara. *Tetrahedron*, **38**, 521 (1982)
172. T.Kikukawa, M.Imaida, A.Tai. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **57**, 1954 (1984)
173. K.Mori, S.Tamada. *Tetrahedron*, **35**, 1279 (1979)
174. В.Н.Одинок, В.Р.Ахметова, Х.Д.Хасанов, А.А.Абдувахов, Л.М.Халилов, Б.А.Ческис, А.М.Моисеев, Г.А.Толстик. *Журн. орг. химии*, **28**, 1163 (1992)
175. В.Н.Одинок, В.Р.Ахметова, Х.Д.Хасанов, А.А.Абдувахов, Б.А.Ческис, А.М.Моисеев, Г.А.Толстик. *Докл. АН СССР*, **317**, 653 (1991)
176. В.Н.Одинок, В.Р.Ахметова, Х.Д.Хасанов, А.А.Абдувахов, Л.М.Халилов, Б.А.Ческис, А.М.Моисеев, Г.А.Толстик. *Журн. орг. химии*, **28**, 1339 (1992)
177. D.Enders, В.Е.М.Ренденбах. *Tetrahedron*, **42**, 2235 (1986)
178. D.Enders, A.Plant. *Liebigs Ann. Chem.*, 1241 (1991)

THE OZONOLYSIS OF UNSATURATED COMPOUNDS IN THE SYNTHESIS OF INSECT PHEROMONES AND JUVENIDS

G.Yu.Ishmuratov, R.Ya.Kharisov, V.N.Odinok, G.A.Tolstikov

Institute of Organic Chemistry, Ufa Research Centre, Russian Academy of Sciences

71, Prosp. Oktyabrya, 450054 Ufa, Russian Federation, Fax +7(347-2)35-6066

Institute of Petrochemistry and Catalysis, Academy of Sciences of Bashkortostan Republic

141, Prosp. Oktyabrya, 450075 Ufa, Russian Federation

Novosibirsk Institute of Organic Chemistry, Siberian Division of Russian Academy of Sciences

9, Prosp. Akad. Lavrent'eva, 630090 Novosibirsk, Russian Federation, Fax +7(383-2)35-4752

In the review data on the application of ozonolysis of cyclic and acyclic mono-, di-, and trienes at the different stages of insect pheromones and juvenoids total syntheses are generalized.

Bibliography — 178 references.

Received 8th February 1995