



УДК 542.91:547.596:632.936.2:595.768.24

АТТРАКТАНТНАЯ АКТИВНОСТЬ (4*R*, 8*R*)- И (4*R*, 8*S*)- СТЕРЕОИЗОМЕРОВ 4,8-ДИМЕТИЛДЕКАНАЛЯ И СТРУКТУРНО БЛИЗКИХ ИМ СОЕДИНЕНИЙ С (4*R*, 8*S*)-КОНФИГУРАЦИЕЙ В ОТНОШЕНИИ МАЛОГО МУЧНОГО ХРУЩАКА *TRIBOLIUM CONFUSUM* DUV.

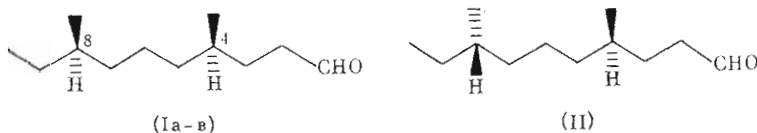
Ахаев Н. С.*, Закладной Г. А.*, Мавров М. В.,
Моисеев А. М., Нгуен Конг Хао, Серебряков Э. П.,
Ческис Б. А.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР, Москва;

*Всесоюзный научно-исследовательский институт зерна и продуктов
его переработки Министерства хлебопродуктов СССР, Москва

Изучена аттрактантная активность трех синтетических образцов (4*R*, 8*R*)-4,8-диметилдеканала — природного агрегационного феромона жуков *Tribolium*, его (4*R*, 8*S*)-диастереомера и их близких структурных аналогов в отношении взрослых особей *T. confusum*. Только образец феромона, обладающий ~100% оптической чистотой при хиральных центрах С4 и С8, проявляет заметную активность в дозе 10⁻⁸ г/диспенсер. В дозе 10⁻⁷ г все образцы феромона привлекают жуков примерно в 10 раз сильнее, чем состоящий из двух рацематов (4*R*5*S*, 8*R*5*S*)-4,8-диметилдеканаль. В дозах 10⁻⁶–5·10⁻⁶ г активность всех образцов феромона и смеси рацематов сопоставима, а в дозах ≥10⁻⁵ г снижается. Аналогичная зависимость наблюдается для серии синтетических аналогов феромона с (4*R*, 8*S*)-конфигурацией.

Недавно нами описаны три способа синтеза оптически активного (4*R*, 8*R*)-4,8-диметилдеканала (I) — агрегационного феромона мучных хрущачков рода *Tribolium* (Coleoptera: *Tenebrionidae*), исходя из (4*R*)-5-ацетокси-4-метилпентановой кислоты [1], из (5*S*)-3,7-диметил-1,6-октадиена [2] или путем комбинации этих хиральных предшественников [3]. В зависимости от способа получения (4*R*, 8*R*)-образцов (Iа–в) их оптическая чистота (о.ч.) различается:



а [1]: о.ч. С4=о.ч. С8 ~ 100%

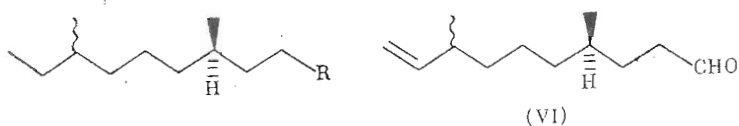
б [2]: о.ч. С4=о.ч. С8=52%

в [3]: о.ч. С4=52%; о.ч. С8 ~ 100%

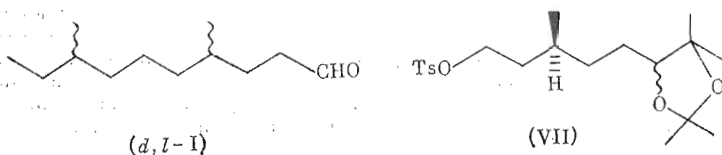
Известно [4–6], что природный альдегид (I) обладает высокой аттрактантной активностью в отношении малого (*T. confusum*) и булавосого (*T. castaneum*) мучных хрущачков, тогда как его (4*R*, 8*S*)-диастереомер (II) в 10–100 раз менее активен, а (4*S*, 8*S*)-энантиомер и (4*S*, 8*R*)-диастереомер соединения (I) практически лишены активности, хотя и не ингибируют ответной реакции жуков на феромон (I). Отмечалось также [6], что соединение (II) действует как синергист альдегида (I) в отношении *T. castaneum*, поскольку смесь соединений (I) и (II) в соотношении 4:1 привлекает насекомых примерно в 10 раз сильнее, чем чистый феромон (I).

С целью выяснения зависимости аттрактантной активности альдегида (I) в отношении малого мучного хрущачка *T. confusum* от величины

о.ч. при хиральных центрах C4 и C8 мы провели ольфактометрическое исследование привлекающей способности трех образцов (4*R*,8*R*)-альдегида (Ia–в) и (4*R*,8*S*)-альдегида (II). Наряду с этим была изучена аттрактантная активность трех структурно близких феромону (I) соединений — (4*R*,8*RS*)-4,8-диметил-1-деканола (IV), (4*R*,8*RS*)-4,8-диметилдекановой кислоты (V) и (4*R*,8*RS*)-4,8-диметил-9-деценала (VI), поскольку они могут сопутствовать природному или синтетическому образцу (I) как продукты метаболических или окислительных превращений и влиять на его активность. Соединения (II)–(VI), синтез которых представлен ниже, были получены с использованием в качестве предшественника хиральной «правой» части молекулы описанного ранее (3*S*,6*RS*)-1-*n*-тозилокси-6,7-изопропилидендиокси-3,7-диметилдодекана (VII) [3], легко доступного из (*S*)-3,7-диметил-1,6-октадиена. Соединения (II)–(VI) по способу получения имели (*R*)-конфигурацию при C4 со степенью о.ч. $\approx 52\%$.



- (III) R=CHO
 (IV) R=CH₂OH
 (V) R=COOH
 (Va) R=COOCH₃

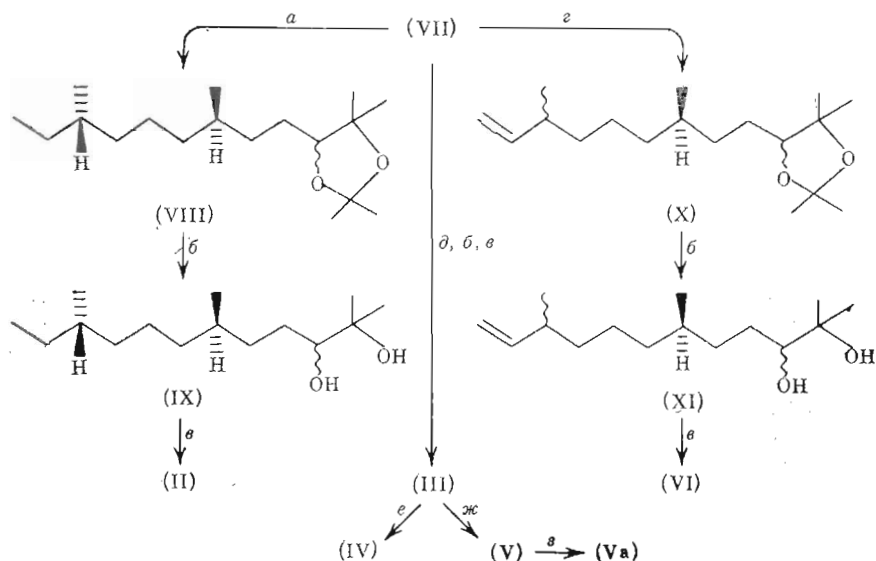


Аттрактантная активность соединений (Ia–в), (II) и (IV)–(VI) определялась одновременно с активностью полностью рацемического (4*RS*,8*RS*)-4,8-диметилдеценала (*d*, *l*-I), приготовленного согласно [7].

Реакция (*S*)-2-метилбутилмагнийхлорида, полученного из (*S*)-(+)-2-метилбутанола с о.ч. $\sim 90\%$ через соответствующий (*S*)-хлорид, с хиральным тозилатом (VII) в присутствии Li₂CuCl₄ с выходом 89% приводит к (3*RS*,6*R*,10*S*)-2,3-изопропилидендиокси-2,6,10-триметилдодекану (VIII), при гидролизе которого 50% AcOH образуется соответствующий (3*RS*,6*R*,10*S*)-диол (IX) с выходом 93%. Окислительное расщепление диола (IX) ортоiodной кислотой дает (4*R*,8*S*)-альдегид (II) с выходом 81,5% (о.ч. C4 $\sim 52\%$, о.ч. C8 $\sim 90\%$); общий выход альдегида (II) из тозилата (VII) по этому пути составляет 67%.

Аналогичным образом взаимодействие тозилата (VII) с реактивом Гриньяра, приготовленным из рацемического 2-метил-3-бутенилбромида, в присутствии Li₂CuCl₄ приводит к (3*RS*,6*R*,10*RS*)-2,3-изопропилидендиокси-2,6,10-триметил-11-додецену (X) с выходом 95%, кислотный гидролиз которого дает ненасыщенный (3*RS*,6*R*,10*RS*)-диол (XI) с выходом 91%. Периодатным расщеплением (XI) получен (4*R*,8*RS*)-4,8-диметил-9-деценаль (VI) с выходом 86% (о.ч. C4 $\sim 52\%$, о.ч. C8 = 0%). Общий выход альдегида (VI) из тозилата (VII) составил 70%.

(4*R*,8*RS*)-Спирт (IV) и (4*R*,8*RS*)-кислота (V) получены соответственно гидридным восстановлением или окислением окисью серебра (4*R*,8*RS*)-4,8-диметилдеканала (III), синтезированного из тозилата (VII) и рацемического 2-метилбутилхлорида по способу, идентичному описанному выше для получения альдегида (II). Общий выход продукта (III) из тозилата (VII) составил 69%, а степень о.ч. при C4 и C8 равна соответственно ~ 52 и 0%. Той же степенью о.ч. при C4 должны обладать спирт (IV) и кислота (V). Этерификация последней метанолом дает соответствующий метиловый эфир (Va).



Реагенты: *a.* (*S*)-2-метилбутилхлорид/Mg, THF/Li₂CuCl₄; *б.* AcOH — H₂O, 1 : 1; *в.* HIO₄·2H₂O/Et₂O—THF; *г.* (±)-2-метил-3-бутенилбромид/Mg, THF/Li₂CuCl₄; *д.* (±)-2-метилбутилхлорид Mg, THF/Li₂CuCl₄; *е.* NaBH₄/EtOH; *ж.* AgNO₃/NaOH/EtOH — H₂O; *з.* MeOH/TsOH/CCl₄.

Аттрактантную активность альдегидов (Iа—в) и (II), а также соединений (IV)—(VI) (*4R,8RS*)-ряда определяли на смешанно-половой популяции взрослых особей *T. confusum* в ольфактометре, допускающем свободное перемещение насекомых, при $27 \pm 1^\circ \text{C}$ в течение 24 ч в темноте; параллельно испытывался полностью рацемический 4,8-диметилдеканаль (*d,l-I*). Результаты биотестов представлены в таблице.

Как следует из таблицы, только образец (Iа), обладающий $\approx 100\%$ -ной оптической чистотой при хиральных центрах C4 и C8, проявляет заметную активность уже при самой низкой из испытывавшихся доз. Оптическая чистота хирального центра C8 менее существенна: при дозах 10^{-7} и 10^{-6} г/диспенсер привлечение насекомых к образцам (Iб) и (Iв) практически одинаково, хотя о.ч. C8 для первого из них равна ~ 52 , а для второго $\sim 100\%$. В этих дозах все полученные нами оптически активные образцы феромона (Iа—в) статистически достоверно превосходят по аттрактантной активности рацемическую смесь (*d,l-I*); особенно заметно это проявляется в дозе 10^{-7} г/диспенсер, когда образцы (Iа—в) вызывают ответную реакцию примерно на порядок сильнее, чем рацемат (*d,l-I*). В интервале доз от 10^{-6} до 10^{-5} г/диспенсер разница между аттрактантной активностью соединений (Iа—в) и (*d,l-I*) сглаживается, а при дальнейшем увеличении дозы наблюдается значительное снижение аттрактивности для всех образцов. Полученный нами (*4R,8S*)-4,8-диметилдеканаль (II) (о.ч. C4 $\sim 52\%$, о.ч. C8 $\sim 90\%$) при дозах от 10^{-8} до $5 \cdot 10^{-6}$ г/диспенсер уступал по активности не только схожему с ним по значениям о.ч. образцу (Iв) (о.ч. C4 $\sim 52\%$, о.ч. C8 $\sim 100\%$), но и полностью рацемическому образцу (*d,l-I*). Таким образом, если *4R*-конфигурация — необходимое условие проявления активности агрегационного феромона у жуков *Tribolium* [4—6], то *8R*-конфигурация — фактор, усиливающий эту активность.

В связи с данными о синергизме соединений (I) и (II) у *T. castaneum* [6] интересно сопоставить активность образцов (Iб) и (Iв) в отношении *T. confusum*. Поскольку по способу получения [2] оба хиральных центра в образце (Iб) имеют о.ч. $\sim 52\%$, это равносильно тому, что в образце (I) содержатся (*R,R*)-, (*4R,8S*)-, (*4S,8R*)- и *S,S*-стереоизомеры 4,8-диметилдеканала в соотношении $\sim 58:18:18:6$, т. е. на долю неактивных компонентов с *4S*-конфигурацией приходится $\sim 24\%$ от массы

**Аттрактантная активность различных соединений в отношении имаго
малого мучного хрущака *Tribolium confusum* Duv.**

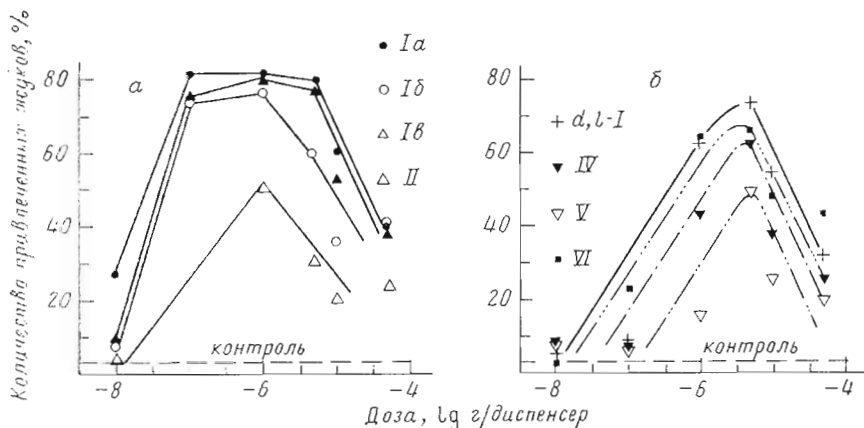
Испытываемое соединение (% о. ч. при С4 и С8)	Количество жуков, привлеченных в ловушку за 24 ч при дозе (г/диспенсер) *					
	10 ⁻³		10 ⁻⁷		10 ⁻⁵	
	\bar{A}	$\Delta_{H-\Delta_B}$	\bar{A}	$\Delta_{H-\Delta_B}$	\bar{A}	$\Delta_{H-\Delta_B}$
(Ia) (100, 100)	27	19-35	82	75-89	82	79-85
(Iб) (52, 52)	7	4-10	74	72-76	76	73-79
(Iв) (52, 100)	9	5-13	76	73-79	81	79-83
(II) (52, 90)	4	2-6	20	16-24	51	38-64
(d,l-I) (0, 0)	5	3-7	8	6-10	63	53-73
(III) (52, 0)	6	3-10	12	8-16	58	54-62
(IV) (52, 0)	7	4-10	7	4-10	43	38-48
(V) (52, 0)	7	4-10	6	4-8	15	12-18
(VI) (52, 0)	3	1-5	23	20-26	64	59-69
Гексан (контроль)	$\bar{A}=3, \Delta_{H-\Delta_B}=1, \Delta_B=5$					

Испытываемое соединение (% о. ч. при С4 и С8)	Количество жуков, привлеченных в ловушку за 24 ч при дозе (г/диспенсер) *					
	5·10 ⁻⁶		10 ⁻⁵		5·10 ⁻⁵	
	\bar{A}	$\Delta_{H-\Delta_B}$	\bar{A}	$\Delta_{H-\Delta_B}$	\bar{A}	$\Delta_{H-\Delta_B}$
(Ia) (100, 100)	80	77-83	60	50-70	40	29-51
(Iб) (52, 52)	60	49-71	36	33-39	41	31-51
(Iв) (52, 100)	77	67-87	53	38-68	38	23-53
(II) (52, 90)	30	20-40	20	15-25	24	11-37
(d,l-I) (0, 0)	74	71-77	55	48-62	32	20-44
(III) (52, 0)	61	55-67	40	32-48	20	14-27
(IV) (52, 0)	63	55-71	38	28-48	26	19-43
(V) (52, 0)	50	43-57	26	20-32	20	15-25
(VI) (52, 0)	66	62-70	48	40-56	43	35-51
Гексан (контроль)	$\bar{A}=3, \Delta_{H-\Delta_B}=1, \Delta_B=5$					

* Δ_B и Δ_H — верхняя и нижняя доверительные границы при уровне вероятности $P=0,05$;
 \bar{A} — среднее арифметическое из Δ_B и Δ_H .

образца, а активные соединения 4R-ряда соотносятся как 3:1. Это соотношение близко к тому, при котором наблюдалось 10-кратное усиление аттрактантной активности соединений (I) и (II) по сравнению с чистым (I) в опытах на *T. castaneum*. В образце (Iв) по способу получения [3] содержание (4R,8S)-альдегида (II) практически равно нулю. Так как в наших опытах на *T. confusum* различие в активности образцов (Iб) и (Iв) очень мало, можно предположить, что у малого мучного хрущака синергизм соединений (I) и (II) не имеет места.

Наконец, сравнение аттрактантной активности рацемического альдегида (d,l-I) и соединений (4R,8RS)-ряда показывает, что у последних наиболее активен ненасыщенный альдегид (VI), тогда как насыщенный спирт и в особенности насыщенная кислота (V) во всем диапазоне доз менее активны, чем образец (d,l-I). В то же время наблюдаемая для соединений (IV)–(VI) достоверная аттрактантная активность в интервале доз 10⁻⁶–10⁻⁵ г/диспенсер, по-видимому, обусловлена их собственной структурой, а не примесями альдегида (I). В противном случае для этих соединений пик активности должен был бы наблюдаться при более высоких дозах, чем в действительности. Сравнение графиков зависимости ответной реакции насекомых от дозы аттрактанта доказывает (рисунок), что как в случае альдегидов (I) и (II), так и в случае структурно близких им соединений (IV)–(VI) максимум активности достигается в диапа-



Зависимость степени привлечения жуков *T. confusum* от дозы аттрактантов: а — оптически активных 4,8-диметилдеканалей (Ia — в), (II); б — аналогов 4,8-диметилдеканала с (4*R*, 8*RS*)-конфигурацией (*d*, *l*-I). (IV) — (VI)

зоне доз 10^{-6} – 10^{-5} г/диспенсер, после чего происходит заметное снижение активности.

Экспериментальная часть

Все температуры кипения не исправлены. Чистоту продуктов определяли методом ТСХ на силуфоле или методом ГЖХ на приборе «Биохром-1» со стеклянной капиллярной колонкой (*l* 52 м, *d* 0,27 мм) и пламенно-ионизационным детектором (подвижная фаза — He, стационарная фаза — OV-101). ИК-спектры сняты на спектрометре UR-20 в CHCl_3 , спектры ПМР — на приборе Bruker WM-250 (250 МГц) в CDCl_3 . Углы вращения определяли в CHCl_3 на поляриметре АТ-ЕНО. Исходный тозилат (VII) получали из технического дигидромирицина [3]. (*S*)-2-Метилбутилхлорид получали из (*S*)-2-метил-1-бутанола с о. ч. $\sim 90\%$ ($[\alpha]_D^{20} -6,4^\circ$ в EtOH) [8]. Рацемический 2-метил-3-бутенилбромид получали из (*E*)-2-бутенилбромида [9, 10]. Образец (*d*, *l*-I) был получен по улучшенной методике [7]. Образцы феромона (Ia) — (Iв) получены по методикам [1] — [3] соответственно.

(*3RS,6R,10S*)-Ацетионид (VIII). К перемешиваемому при -50°C под аргоном реактиву Гриньяра, приготовленному из 1,07 г (10 ммоль) (*S*)-2-метилбутилхлорида и 026 г (11 мг-ат.) Mg в 8 мл THF прибавили раствор 1,4 г (4 ммоль) тозилата (VII) в 6 мл абс. Et_2O . Смесь охладили до -70°C и прибавили к ней по каплям 1 мл 0,5 М раствора Li_2CuCl_4 в THF, после чего перемешивали 1 ч при -70°C и еще 4 ч при 20°C , а затем обработали насыщенным водным раствором NH_4Cl и экстрагировали эфиром (4×10 мл). Экстракт промывали 10% водным раствором NaHCO_3 , водой и насыщенным водным раствором NaCl, сушили MgSO_4 и упаривали. Остаток хроматографировали на колонке с 40 г нейтральной Al_2O_3 (II ст. акт.); элюирование осуществляли смесью гексан — эфир, 20 : 1.

Выход 1,0 г (89%), n_D^{20} 1,4379, $[\alpha]_D^{24} +2,2^\circ$ (с 8,3), ИК-спектр (ν , см^{-1}): 2966, 2940, 2860, 1460, 1370 (CH_2-C), 1260, 1210, 1195 (O—C—O), 1110, 1040, 1010 (C—O), 995, 850. Спектр ПМР (δ , м. д.): 0,83 (д, 3H, *J* 6,5 Гц, C10-CH_3), 0,85 (т, 3H, *J* 6,5 Гц, C12-H_3), 0,87 (д, 3H, *J* 6,5 Гц, C6-CH_3), 1,07 и 1,23 (2с, 6H, C1-H_3 и C2-CH_3), 1,3 и 1,39 (2с, 6H, изопропилидендиоксигруппа), 1,0–1,7 (м, 14H, CH_2 и CH), 3,72 (м, 1H, C3-H). Найдено, %: C 76,15; H 12,59. $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}_2$. Вычислено, % C 75,99; H 12,76.

(*3RS,6R,10RS*)-Ацетионид (X) получен аналогично взаимодействием реактива Гриньяра, приготовленного из (\pm)-2-метил-3-бутенилбромида (5 ммоль), с тозилатом (VII). Выход 0,27 г (95%), однородное, по ТСХ, бесцветное масло, n_D^{18} 1,4490, $[\alpha]_D^{23} -0,2^\circ$ (с 12). ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3080 (C=CH), 2975, 2955, 2930, 2860, 1640 (C=C), 1460, 1380 (CH_2-C), 1370 (CH_3-C), 1275, 1235, 1220, 1200 (O—C—O), 1120, 1050, 1020, 1000, 910 (C=CH₂), 860. Спектр ПМР (δ , м. д.): 0,86 (д, 3H, *J* 6,5 Гц, C6-CH_3), 0,95 (д, 3H, *J* 6,5 Гц, C10-CH_3), 1,07 и 1,22 (2с, 6H, C1-H_3 и C2-CH_3), 1,3 и 1,39 (2с, 6H, изопропилидендиоксигруппа), 1,0–1,5 (м, 14H, CH_2 и CH), 2,08 (уш. с, 1H, C10-H), 4,9–5,65 (м, 3H, группа $\text{CH}_2=\text{CH}-$). Найдено, %: C 76,08; H 12,21. $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}_2$. Вычислено, % C 76,54; H 12,13.

(*3RS,6R,10S*)-2,6,10-Триметилдодекан-2,3-диол (IX). Раствор 0,85 г (3 ммоль) ацетонида (VIII) в 20 мл 50% водной AsOH кипятят 3 ч, затем разбавили насыщенным водным раствором NaCl и экстрагировали эфиром (4×10 мл). Экстракт промыли 10% водным раствором NaHCO_3 , водой и насыщенным водным раствором NaCl, сушили над MgSO_4 , упарили в вакууме (10 мм рт. ст. при температуре бани $50-55^\circ\text{C}$) до постоянного веса и получили индивидуальный, по ТСХ, диол (IX) — бесцветную жидкость, n_D^{24} 1,4563, $[\alpha]_D^{23} +3,1^\circ$ (с 14). Выход 0,67 г (93%). ИК-спектр (ν , см^{-1}):

3410 (ОН). 2960, 2925, 2820, 1465, 1375 (CH₃-C), 1240, 1160 и 1070 (C-O), 965, 915. Спектр ПМР (δ, м.д.): 0,84 (д, 3Н, J 6,5 Гц, С10-CH₃); 0,85 (т 3Н, J 6,5 Гц, С12-Н₃); 0,87 (д, 3Н, J 6,5 Гц, С6-CH₃); 1,14 и 1,19 (2с, 6Н, С1-Н₃ и С2-CH₃); 1,0-1,7 (м, 14Н, СН₂ и СН); 3,31 (м, 1Н, С3-Н). Найдено, %: С 73,68; Н 13,09. С₁₅Н₃₂О₂. Вычислено, %: С 73,41; Н 13,20.

(*3RS,6R,10RS*)-2,6-10-Триметил-11-додецен-2,3-диол (XI) получали аналогичным путем из ацетонида (X). Выход 91%, бесцветное масло, n_D^{19} 1,4649, $[\alpha]_D^{23}$ +0,4° (с 8,3). ИК-спектр (ν, см⁻¹): 3410 (ОН), 2960, 2930, 2860, 1640 (C=C), 1460, 1380 (CH₃-C), 1165, 1075, 995, 910. Спектр ПМР (δ, м.д.): 0,86 (д, 3Н, J 6,6 Гц, С10-CH₃), 1,12 и 1,17 (2с, 6Н, С1-Н₃ и С2-CH₃); 1,0-1,6 (м, 11Н, СН₂ и СН); 2,08 (уш.с, 1Н, С10-Н); 3,28 (м, 1Н, С3-Н); 4,90-5,66 (м, 3Н, группа СН₂=СН-). Найдено, %: С 74,35; Н 12,41. С₁₅Н₃₀О₂. Вычислено, %: С 74,32; Н 12,48.

(*4R,8S*)-4,8-Диметилдеканаль (II). К раствору 0,49 г (2 ммоль) диола (IX) в 10 мл Et₂O прибавили 0,66 г (3 ммоль) НЮ₄·2Н₂О в 12 мл THF, реакционную смесь перемешивали 3 ч при 20°С, отфильтровали от выпавшего осадка, фильтрат промыли 10% водным раствором NaHCO₃, водой и насыщенным раствором NaCl, сушили над MgSO₄ и упарили. Перегонка остатка в вакууме дала чистый (*4R,8S*)-альдегид (II), т. кип. 83-84°С (4 мм рт. ст.), n_D^{23} 1,4332, $[\alpha]_D^{23}$ +5,1° (с 6), ср. [5, 11]: т. кип. 60°С (3 мм рт. ст.), n_D^{22} 1,4325, $[\alpha]_D^{22}$ +9,94°; τ_R 9,8 мин (120°С, давление He 2,3 атм). Выход 0,31 г (81,5%), ИК-спектр (ν, см⁻¹): 2970, 2940, 2875, 2825, 2715 и 1725 (СНО), 1465, 1410, 1380, 1130, 1020, 970, 770. Спектр ПМР (δ, м.д.): 0,83 (д, 3Н, J 6,5 Гц, С10-CH₃); 0,85 (т, 3Н, J 6,5 Гц, С8-CH₃); 0,87 (д, 3Н, J 6,5 Гц, С4-CH₃); 1,0-1,87 (м, 12Н, СН₂ и СН); 2,25 (дт, 2Н, J 6,5 и 1,7 Гц, С2-Н₂); 9,52 (м, 1Н, J 1,7 Гц, СНО).

Точное воспроизведение методики, описанных выше для последовательного превращения (VII)→(VIII)→(IX)→(II) в случае замены (S)-2-метилбутилхлорида на (±)-2-метилбутилхлорид, привело к образцу (III) с общим выходом 69% (о.ч. С4~52%, о.ч. С8=0%); т. кип. 92-93°С (7 мм рт. ст.); n_D^{20} 1,4361; $[\alpha]_D^{23}$ -0,5° (с 4,5); τ_R 18,3 мин (100°С, давление He 2,4 атм), ИК- и ПМР-спектры образца (III) практически идентичны спектрам образцов (Ia) и (II).

(*4R,8RS*)-4,8-Диметил-9-деценаль (VI) получен аналогично взаимодействием диола (XI) с НЮ₄·2Н₂О в THF. Выход 86%, т. кип. 82-83°С/5 мм рт. ст., n_D^{20} 1,4394, $[\alpha]_D^{23}$ +0,3° (с 3,3); τ_R 10,2 мин (120°С, давление He 2,2 атм). ИК-спектр (ν, см⁻¹): 3060 (C=CH), 2950, 2920, 2850, 2705 и 1720 (СНО), 1640 (C=C), 1460, 1410, 1370, (CH₃-C), 985, 905 (-C=CH₂). Спектр ПМР (δ, м.д.): 0,86 (д, 3Н, J 6 Гц, С4-CH₃); 0,97 (д, 3Н, J 6 Гц, С8-CH₃); 1,0-1,8 (м, 9Н, СН₂ и СН), 2,10 (м, 1Н, С8-Н); 1,0-1,8 (м, 9Н, СН₂ и СН), 2,40 (м, 1Н, С8-Н); 2,41 (м, 2Н, С2-Н₂); 4,90-5,68 (м, 3Н, группа СН₂=СН-), 9,75 (т, 1Н, J 1,8 Гц, СНО). Найдено, %: С 79,15; Н 12,29. С₁₂Н₂₂О. Вычислено, %: С 79,06; Н 12,16.

(*4R,8RS*)-4,8-Диметил-1-деканол (IV). К раствору 92 мг (0,5 ммоль) (*4R,8RS*)-альдегида (III) в 3 мл EtOH при 0-5°С прибавили порциями 19 мг (0,5 ммоль) NaBH₄. Смесь выдерживали 1 ч при 0-5°С и затем 2 ч при 20°С, избыток NaBH₄ разложили несколькими каплями ацетона, растворитель отогнали в легком вакууме, к остатку добавили воду и экстрагировали Et₂O (3×3 мл). Экстракт сушили MgSO₄, профильтровали через небольшой слой силикагеля, упарили до постоянного веса и получили спирт (IV) - бесцветное масло с n_D^{20} 1,4367, $[\alpha]_D^{21}$ -0,4° (с 5). Выход 90 мг (95%). ИК-спектр (ν, см⁻¹): 3330, 2960, 2920, 2870, 1460, 1370, 1060. Спектр ПМР (δ, м.д.): 0,75-1,00 (м, 9Н, СН₃-группа), 1,02-1,70 (м, 14Н, СН₂ и СН), 3,64 (т, 2Н, J 6 Гц, СН₂О), 3,68 (уш.с, 1Н, ОН).

(*4R,8RS*)-4,8-Диметилдекановая кислота (V). К перемешиваемому раствору 0,10 г альдегида (III) и 0,15 г AgNO₃ в смеси 2,5 мл EtOH и 1,5 мл воды прибавили по каплям раствор 0,15 г NaOH в 5 мл воды и продолжали перемешивание при 20°С еще 2 ч. Реакционную смесь отфильтровали от выпавшего осадка, фильтрат подкислили до pH 1-2 и экстрагировали эфиром (3×3 мл). Экстракт промыли водой и насыщенным водным раствором NaCl, сушили MgSO₄ и упарили. В остатке получили однородную, по ТСХ, кислоту (V) - бесцветную жидкость с n_D^{23} 1,4385, $[\alpha]_D^{23}$ +0,2° (с 8,3). ИК-спектр (ν, см⁻¹): 3050-2900 (шир, COOH), 2965, 2940, 2880, 1715 (COOH), 1460, 1380 (CH₃-C), 1240, 1210, 1020, 940. Спектр ПМР (δ, м.д.): 0,7-1,00 (9Н, С8-CH₃, С10-Н₃, С6-CH₃); 1,0-1,80 (12Н, СН₂ и СН); 2,25 (м, 2Н, С2-Н₂); 9,86 (с, 1Н, COOH).

(*4R,8RS*)-Эфир (Va). К раствору 0,1 г кислоты (V) в 4 мл ССl₄ и в 2 мл MeOH прибавили 3-5 мг *n*-толуолсульфокислоты и смесь кипятили 5 ч, постепенно удаляя конденсат (3 мл) из насадки Дина-Старка. Остаток нейтрализовали 10% раствором Na₂CO₃ и экстрагировали Et₂O, экстракт промыли насыщенным раствором NaCl и сушили MgSO₄. После упаривания растворителя остаток перегнали (температура бани 96°С, 2 мм рт. ст.) и получили эфир (Va), n_D^{24} 1,4283, $[\alpha]_D^{23}$ -0,5° (с 8,3). Выход 0,08 г (74%), ИК-спектр (ν, см⁻¹): 2970, 2930, 2860, 1740 (COOMe); 1460, 1380 (CH₃-C), 1250 (CO-O), 1200, 1175, 1130, 1085, 1030, 970, 880. Спектр ПМР (δ, м.д.): 0,75-0,96 (д, 3Н+т, 3Н+д, 3Н, С8-CH₃, С10-Н₃ и С4-CH₃); 1,0-1,80 (м, 12Н, СН₂ и СН); 2,31 (м, 2Н, С2-Н₂); 3,67 (с, 3Н, OMe).

Определение аттрактантной активности. Аттрактантную активность соединений (Ia-v), (II), (IV)-(VI) и (d, l-I) изучали в ольфактометре на имаго малого мучного хрущака (возраст от 30 до 40 сут, смешанно-половая популяция), выращенных

на субстрате из пшеничного шрота при $27 \pm 1^\circ \text{C}$ и относительной влажности $70 \pm 5\%$. Ольфактометр представлял собой изготовленный из органического стекла параллелепипед размером $130 \times 20 \times 15$ см с закрывающейся крышкой. В донной части ольфактометра на расстоянии 100 см друг от друга находились два отверстия диаметром 30 мм, под которым располагались стеклянные стаканчики размером 40×40 мм для сбора привлеченных насекомых. С помощью микрошприца 50 мкл раствора с известной концентрацией испытываемого вещества в гексане наносили на резиновый цилиндрический диспенсер ($d=10$ мм, $h=5$ мм), посаженный на середину энтомологической булавки, помещенной в центре одного из отверстий ольфактометра. В центре другого отверстия точно так же размещали второй такой же диспенсер, на который наносили 50 мкл чистого гексана. Опыты проводили в затемненном помещении при $27 \pm 1^\circ \text{C}$.

Насекомых группами по 30 особей выпускали в равноудаленную от обоих отверстий центральную часть ольфактометра, прибор накрывали крышкой и обеспечивали полное затемнение. Через 24 ч подсчитывали количество жуков, попавших в ловушку с испытываемым веществом и в контрольную ловушку. Для каждой концентрации испытываемого вещества делали по 10 повторных опытов. Статистическую обработку проводили в соответствии с методикой [12]. Результаты обобщены в таблице.

ЛИТЕРАТУРА

1. Моисеенков А. М., Ческис Б. А. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 290. № 6. С. 1379–1383.
2. Нгуен Конг Хао, Маэров М. В., Серебряков Э. П. // Журн. орган. химии. 1987. Т. 23. № 8. С. 1649–1653.
3. Нгуен Конг Хао, Ческис Б. А., Маэров М. В., Моисеенков А. М., Серебряков Э. П. // Журн. орган. химии. 1987. Т. 23. № 3. С. 498–503.
4. Suzuki T., Sugawara R., Mori K. // Appl. Entomol. Zool. 1983. V. 18. № 1. P. 134–136.
5. Levinson H. Z., Mori K. // Naturwissenschaften. 1983. B. 70. № 4. S. 190–192.
6. Suzuki T., Kozaki J., Sugawara R., Mori K. // Appl. Entomol. Zool. 1984. V. 19. № 1. P. 15–20.
7. Breuer E., Deutsch J., Lazarovici P. // Chem. and Ind. 1982. № 22. P. 907–908.
8. Brown H. C., Groot C. // J. Amer. Chem. Soc. 1942. V. 64. № 11. P. 2563–2566.
9. Lane F., Robert J. D., Yong W. G. // J. Amer. Chem. Soc. 1944. V. 66. № 3. P. 543–545.
10. Pearce G. T., Gore W. E., Silverstein R. M. // J. Org. Chem. 1976. V. 41. № 47. P. 2797–2803.
11. Mori K., Kuwahara S., Ueda H. // Tetrahedron. 1983. V. 39. № 14. P. 2439–2444.
12. Лакин Г. Ф. Биометрия. М.: Высш. школа, 1980. С. 90.

Поступила в редакцию
26.II.1987

После доработки
14.VII.1987

(4R, 8R)- AND (4R, 8S)-STEREISOMERS OF 4,8-DIMETHYLDECANAL AND THEIR CLOSELY RELATED STRUCTURAL ANALOGUES WITH (4R, 8RS)-CONFIGURATION: THE ATTRACTANT ACTIVITY TOWARDS THE SMALLER FLOUR BEETLE *TRIBOLIUM CONFUSUM* DUV.

AKHAEV N. S.*, ZAKLADNOY G. A.*, MAVROV M. V.,
MOISEENKOV A. M., NGUYEN CONG HAO, SEREBRYAKOV E. P.,
CZESKIS B. A.

N. D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Academy of Sciences
of the USSR, Moscow;

* All-Union Research Institute of Grain, Moscow

The attractant activity has been studied of three samples (varying on optical purity) of synthetic (4R, 8R)-dimethyldecanal, a natural aggregation pheromone of the *Tribolium* flour beetles, as well as activity of its (4R, 8S)-diastereoisomer (II) and their structural analogues (4R, 8RS)-4,8-dimethyldecanal (III), (4R, 8RS)-4,8-dimethyldecanol-1 (IV), (4R, 8RS)-4,8-dimethyldecanoic acid (V), and (4R, 8RS)-4,8-dimethyldecene-9-ol-1 (VI) towards imago of *T. confusum*. Only ~100% C₄, C₈-optically pure sample of the pheromone (Ia) displays noticeable activity at 10^{-8} g/dispenser. At 10^{-7} g dose all samples of the pheromone (I) attracted the beetle about 10 times stronger than the fully racemic (4RS, 8RS) compound, whereas at doses 10^{-6} and $5 \cdot 10^{-6}$ g this difference becomes less pronounced; at doses $\geq 10^{-5}$ g the attractant activity of all samples of the pheromone decreases. Similar tendency is observed for synthetic analogues of the pheromone with (4R, 8RS)-configuration, (II) – (VI), the activity of (VI) being close to that of racemic (I). The synthesis of compounds (II) – (VI) from (3S, 6RS)-1-tosyloxy-6,7-isopropylidenedioxy-3,7-dimethyloctane is described.