



УДК 547.361.78'292.057 : 547.314-386.04 : 564.735.04

© 1990 г.

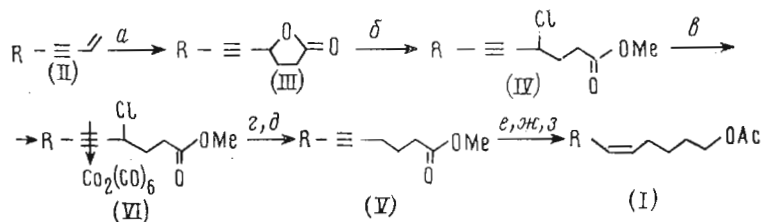
Г. Г. Меликян, В. М. Мкртчян, К. А. Атанесян,
Г. Х. Азарян, Ш. О. Бадалян

НОВАЯ РЕАКЦИЯ ДИКОБАЛЬТГЕКСАКАРБОНИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ АЛКИНОВ. СИНТЕЗ (5Z)-ТЕТРАДЕЦЕНИЛАЦЕТАТА — ПОЛОВОГО ФЕРОМОНА ВОСКЛИЦАТЕЛЬНОЙ СОВКИ

Институт органической химии АН АрмССР, Ереван

Восклицательная совка *Agrotis (Scotia) Exclamationis* L., распространенная в Европейской части СССР, Закавказье, Сибири, Средней Азии и Казахстане, повреждает растения 75 видов, в том числе зерновые, овощные и бахчевые культуры, сахарную свеклу, картофель [1]. Половой феромон данного вида совки идентифицирован в виде смеси (5Z)- и (9Z)-тетрадеценилацетатов в соотношении 93 : 7 [2]. Нами разработан новый метод синтеза основного компонента феромона — (5Z)-тетрадеценилацетата (I).

Исходное соединение — 1-додецен-3-ин (II) — окисляли ацетатом Mn(III) в присутствии уксусной кислоты и образовавшийся 5-тетрадецен-4-олид (III) [3] действием хлористого тионила и метанола [4] перевели в метил-4-хлор-5-тетрадециноат (IV). Ключевая стадия синтеза состояла в трансформации ацетиленового хлорида (IV) в метил-5-тетрадециноат (V). Гидрогенолиз связи C—Cl соединения (IV) под действием цинка в уксусной кислоте при 80° С протекал нерегиоселективно, приводя к смеси ацетиленового эфира (V) и изомерного метил-4,5-тетрадекадиеноата в соотношении 16 : 84. Нами обнаружено, что ацетилен-алленовую изомеризацию можно полностью исключить путем блокирования тройной связи с помощью дикобальтгексакарбонильной (DCHC) группы [5]. Восстановление DCHC-комплекса (VI) цинком в уксусной кислоте при мольном соотношении 1 : 4 гладко протекало уже при 15° С, приводя после декомплексации церий(IV)аммонийнитратом [6] к продукту региоселективного гидрогенолиза — метил-5-тетрадециноату (V). Суммарный выход последнего в расчете на соединение (IV) составил 33,6%.



R = C₆H₁₃; а) Mn(OAc)₃/AcOH; б) SOCl₂/MeOH; в) Co₂(CO)₈; г) Zn/AcOH;
д) Ce(NH₄)₂(NO₃)₆; е) LiAlH₄; ж) H₂/Pd/BaSO₄; з) AcCl/Et₃N.

Завершающие стадии синтеза включали в себя восстановление метоксикарбонильной группы алюмогидридом лития, *цис*-восстановление тройной связи в присутствии модифицированного катализатора Линдлара [7] и ацилирование гидроксильной группы действием хлористого ацетила.

Индивидуальность синтезированных соединений контролировали методом ТСХ и капиллярной ГЖХ, структуры их доказаны совокупностью данных ¹H- (300 МГц), ¹³C-ЯМР, ИК- и масс-спектров. Отнесение сигналов

в спектрах ^1H - и ^{13}C -ЯМР, определение конфигурации и положения двойной связи соединения (I) проводили с привлечением методов гомоядерного двойного резонанса, селективной спиновой развязки от протонов (Selective decoupling), а также с помощью разностных J -модулированных (Difference J -Modulated) спектров.

Новая реакция ДСНС-комплексов алкинов — региоселективное восстановление пропаргильных хлоридов цинком в уксусной кислоте, приводящее к эфирам 5-алкиновых кислот, — использована также для получения (5Z)-деценил-, (5Z)-ундеценил-, (5Z)-додеценилацетатов, составных частей феромонов десятков видов насекомых [8—10].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Поспелов С. М.* Совки — вредители сельскохозяйственных культур. М.: Агропромиздат, 1989. С. 23—26.
2. *Bestmann H. J., Brosche T., Vostrowsky O.* // *Tetrahedron Lett.* 1980. V. 21. № 8. P. 747—750.
3. *Меликян Г. Г., Мкртчян Д. А., Лебедева К. В., Мязорг У. Ю., Паюсян Р. А., Баданян Ш. О.* // *Химия природн. соединений.* 1984. № 1. С. 98—102.
4. *Takeda A., Sakai T., Shinohara Sh., Tsuboi S.* // *Bull. Chem. Soc. Jap.* 1977. V. 50. № 5. P. 1133—1136.
5. *Sternberg H. W., Greenfield H., Friedel R. A., Wotiz J., Markby R., Wender J.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1954. V. 76. № 5. P. 1457—1458.
6. *Seyferth D., Nestle M. O., Wehman A. T.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1975. V. 97. № 26. P. 7417—7426.
7. *Kocienski P. J., Cernigliaro G. J.* // *J. Org. Chem.* 1976. V. 41. № 17. P. 2927—2928.
8. *Arn H., Toth M., Priesner E.* List of sex pheromones of Lepidoptera and related attractants. Paris: IOBC — WPRS, 1986. P. 1—122.
9. *Bestmann H. J., Vostrowsky O.* *Chemie der Pflanzenschutz und Schädlingsbekämpfungsmittel.* B. 6. Berlin: Springer-Verlag, 1980. P. 29—163.
10. *Kuwahara Y., Shigeiko N.* // *Appl. Entomol. Zool.* 1985. V. 20. № 3. P. 354—356.

Поступило в редакцию
26.XII.1990

G. G. MELIKIAN, V. M. MKRTCHIAN, K. A. ATANESIAN, G. Kh. AZARIAN,
Sh. H. BADANIAN

NEW REACTION OF DICOBALTEXACARBONYL COMPLEXES OF ALKYNES. SYNTHESIS OF (5Z)-TETRADECENYL ACETATE — SEX PHEROMONE OF SCOTIA EXCLAMATIONIS

*Institute of Organic Chemistry, Academy of Sciences of the Armenian SSR,
Yerevan*

A new way to the synthesis of (5Z)-tetradecenyl acetate, sex pheromone of *Agrotis (Scotia) Exclamationis* L., has been elaborated. The key step is regioselective hydrogenolysis of C—Cl bond dicobalthexacarbonyl (DCHC) complex of methyl 4-chloro-5-tetradecynoate yielding methyl 5-tetradecynoate. In the absence of DCHC-group reduction with the zinc/acetic acid is accompanied with acetylene-allene isomerization, the main product being methyl 4,5-tetradecadienoate. The same approach is applied for the synthesis of some related bioactive compounds: (5Z)-decenyl-, (5Z)-undecenyl-, (5Z)-dodecenyl acetates.