



УДК 547.091 : 632.936.2

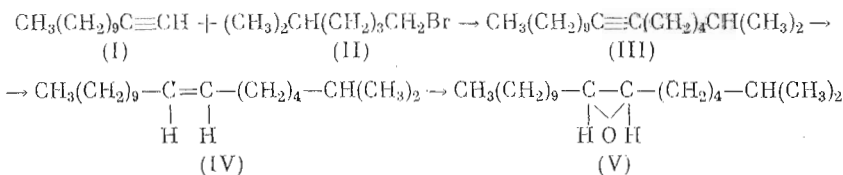
СИНТЕЗ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ДИСПАРЛУРА
И ЕГО АНАЛОГОВ

Кост А. Н., Ковалев Б. Г., Матвеева Е. Д.,
Стан В. В., Юдин Л. Г., Елизаров Ю. А.,
Барыбкина М. П.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова;
Всероссийский научно-исследовательский институт
биологических методов защиты растений, Кишинев

Осуществлен стереонаправленный синтез аттрактанта бабочки непарного шелкопряда, диспарлура, и ряда его аналогов. Исследовано их аттрактивное действие.

В 1970 г. Баерл, Бероза и Коллир выделили половой аттрактант бабочки непарного шелкопряда (*Porthetria dispar*), получивший название «диспарлур», и установили, что он представляет собой *цис*-7,8-эпокси-2-метилоктадекан (V); строение этого вещества было подтверждено встречным синтезом из изооктена-1 [1,2]. С целью выяснения связи между строением и биологической активностью такого рода веществ мы синтезировали диспарлур и ряд его аналогов. При этом мы выбрали иной путь синтеза, основанный на алкилировании ацетиленовых углеводородов, что позволило исходить из доступных веществ и ограничить возможные изомеризационные процессы.



Для синтеза диспарлура (V) в качестве исходных веществ были взяты додецен-1 (I) и изогептилбромид (II). Первый был получен из додецена-1 бромированием с последующим дегидробромированием. При этом присутствие примесей изомеров соединения (I) не имело существенного значения, так как далее не могло произойти их превращение в условиях алкилирования ацетилена (I). Исходным веществом для синтеза бромида (II) служил специально очищенный 3-метилбутанол, чистота которого, по данным ГЖХ, составляла 99,5%. Замена гидроксильной группы на бром при действии HBr происходила с образованием существенной примеси вторичного бромида, однако при действии трехбромистого фосфора на холоду был получен изоамилбромид, который, по данным ГЖХ, содержал не более 1% примесей.

Взаимодействие изоамилмагнийбромида и окиси этилена приводит к образованию смеси бромгидринов и изогептиловых спиртов [3]. Поэтому изо-

Диалкилацетилены

№	Формула	Выход, %	Т. кип., °С/мм	n _D ²⁰	Найдено, %		Вычислено, %	
					С	Н	С	Н
(VI)	(CH ₃) ₂ CH(CH ₂) ₄ C≡CC ₇ H ₁₆	41	110/0,7	1,4531	86,15	13,59	86,40	13,60
(VII)	(CH ₃) ₂ CH(CH ₂) ₄ C≡CC ₈ H ₁₇	44	115/0,7	1,4533	86,18	13,55	86,35	13,65
(VIII)	(CH ₃) ₂ CH(CH ₂) ₄ C≡CC ₉ H ₁₈	42	115–120/0,6	1,4538	86,30	13,86	86,31	13,69
(IX)	(CH ₃) ₂ CH(CH ₂) ₅ C≡CC ₁₁ H ₂₃	39	127–130/0,6	1,4508	86,40	13,82	86,28	13,72
(X)	(CH ₃) ₂ CH(CH ₂) ₅ C≡CC ₁₀ H ₂₁	40	112–115/0,7	1,4514	86,17	13,50	86,31	13,69
(XI)	(CH ₃) ₂ CH(CH ₂) ₅ C≡CC ₉ H ₁₉	39	123–137/0,65	1,4530	86,42	13,79	86,28	13,72
(XII)	(C ₂ H ₅) ₂ CH(CH ₂) ₅ C≡CC ₁₀ H ₂₁	42	123–128/0,7	1,4548	86,38	13,88	86,27	13,73
(XIII)	n-C ₉ H ₁₉ C≡C—C ₁₀ H ₂₁	40	138/0,6	1,4543	86,18	13,66	86,31	13,69
(XIV)	(CH ₃) ₂ CH(CH ₂) ₄ C≡C—C ₁₂ H ₂₅	35	142/0,6	1,4533	85,77	13,78	86,21	13,79

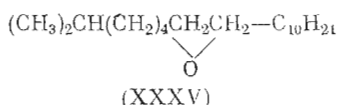
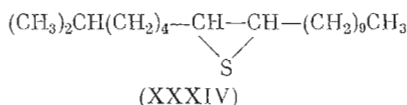
гептиловый спирт мы синтезировали действием на окись этилена изоамиллития, освобожденного от бромистого лития, чтобы избежать процессов изомеризации. Полученный этим методом изогептиловый спирт действием трехбромистого фосфора был превращен в изогептилбромид (II), содержащий не более 1% примесей.

Алкилирование моноалкилацетиленидов лития в жидком аммиаке проходит с низкими выходами [4]. Поэтому мы вначале получали литиевые производные моноалкилацетиленов в жидком аммиаке, а затем проводили алкилирование в гексаметаполе при комнатной температуре. Это позволило получить диалкилацетилены (III) и (VI) — (XIV) с выходами 35–45% (см. табл. 1).

С целью получения *цис*-олефинов (IV) и (XV) — (XXIII) гидрирование тройной связи проводили над катализатором Линдлара [5], а *транс*-2-метилоктадецен-7 был получен при восстановлении ацетилена (III) натрием в жидком аммиаке (табл. 2). Чистота полученных олефинов составляла 98–99% (с небольшой примесью исходных ацетиленов).

Эпоксицированием полученных таким путем олефинов моноадфталевой кислотой [6] синтезированы диспарлур (V), а также его гомологи и изомеры (XXIV) — (XXXIII) (табл. 3).

Для выяснения роли эпоксигруппы во взаимодействии вещества с хеморецептором насекомого мы синтезировали также некоторые другие аналоги диспарлура. Так, *цис*-7,8-тиоэпокси-2-метилоктадекан (XXXIV) был получен при действии на диспарлур (V) тиомочевины в метаноле



Алкилированием ундецината натрия изооктилбромидом в гексаметаполе получен изооктилундециновый эфир (XXXV), отличающийся от диспарлура отсутствием связи C₇—C₈.

Аналоги диспарлура (XXXVII) и (XXXVIII) синтезированы на основе 14-метилпентадецин-8-ола-1 (XXXVI):

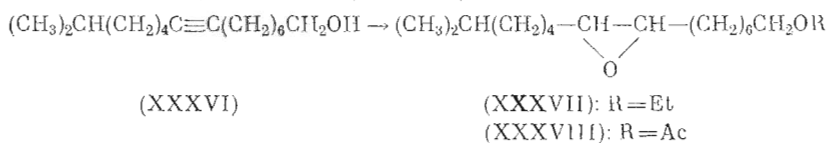


Таблица 2

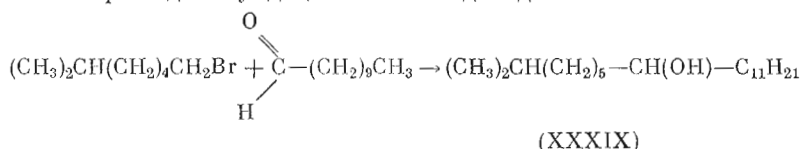
Этиленовые углеводороды

№	Формула	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n_D^{20}	Найдено, %		Вычислено, %	
					С	Н	С	Н
(XV)	$(CH_3)_2CH(CH_2)_3CH=CH-C_7H_{15}$	85	118-119/0,7	1,4490	85,70	14,30	85,62	14,38
(XVI)	$(CH_3)_2CH(CH_2)_4CH=CH-C_8H_{17}$	82	118-120/0,7	1,4493	85,80	14,41	85,62	14,38
(XVII)	$(CH_3)_2CH(CH_2)_5CH=CH-C_9H_{19}$	89	124-125/0,4	1,4495	85,85	14,24	85,62	14,38
(XVIII)	$(CH_3)_2CH(CH_2)_6CH=CH-C_{11}H_{23}$	69	122-123/0,7	1,4496	85,08	14,21	85,62	14,38
(XIX)	$(CH_3)_2CH(CH_2)_8CH=CH-C_{10}H_{21}$	75	119-120/0,6	1,4482	85,65	14,58	85,62	14,38
(XX)	$(CH_3)_2CH(CH_2)_9CH=CH-C_9H_{19}$	75	123-125/0,6	1,4496	85,44	14,40	85,62	14,38
(XXI)	$CH_3CH_2CH(CH_2)_9CH=CH-C_{10}H_{21}$	75	120-125/0,7	1,4490	85,47	14,42	85,62	14,38
(XXII)	$n-C_{14}H_{30}CH=CH-C_{10}H_{21}$	78	128-131/0,8	1,4492	85,73	14,59	85,62	14,38
(XXIII)	$(CH_3)_2CH(CH_2)_4CH=CH-C_{12}H_{25}$	70	143-146/0,6	1,4488	85,33	14,49	85,62	14,38

Эпоксисоединения

№	Формула	Выход, %	Т. кип., °С/мм	n_D^{20}	Найдено, %		Вычислено, %	
					С	Н	С	Н
(XXIV)	$(CH_3)_2CH(CH_2)_2CH-\overset{HOC}{\underset{O}{\text{C}}}$	65	130-131/0,6	1,4470	79,80	13,83	79,93	13,41
(XXV)	$(CH_3)_2CH(CH_2)_2CH-\overset{HOC}{\underset{O}{\text{C}}}$	60	131-133/0,6	1,4480	80,41	13,59	80,24	13,46
(XXVI)	$(CH_3)_2CH(CH_2)_2CH-\overset{HOC}{\underset{O}{\text{C}}}$	39	124-125/0,5	1,4460	80,60	13,49	80,52	13,51
(XXVII)	$(CH_3)_2CH(CH_2)_2CH-\overset{HOC}{\underset{O}{\text{C}}}$	89	135-136/0,6	1,4476	80,47	13,69	80,77	13,55
(XXVIII)	$(CH_3)_2CH(CH_2)_2CH-\overset{HOC}{\underset{O}{\text{C}}}$	80	128-130/0,6	1,4459	80,44	13,50	80,52	13,51
(XXIX)	$(CH_3)_2CH(CH_2)_2CH-\overset{HOC}{\underset{O}{\text{C}}}$	80	134-136/0,6	1,4480	80,80	13,23	80,77	13,55
(XXX)	$CH_3CH_2CH(CH_2)_2CH-\overset{HOC}{\underset{O}{\text{C}}}$	75	139-143/0,6	1,4462	81,01	13,65	80,77	13,55
(XXXI)	$^{11}C_6H_{15}-CH-\overset{HOC}{\underset{O}{\text{C}}}$	69	133-134/0,6	1,4476	80,24	13,51	80,52	13,51
(XXXII)	$(CH_3)_2-CH(CH_2)_1-\overset{HOC}{\underset{O}{\text{C}}}$	85	149-159/0,6	1,4473	81,24	13,62	81,24	13,63
(XXXIII)	$(CH_3)_2-CH(CH_2)_1-\overset{HOC}{\underset{O}{\text{C}}}$	47	135-138/0,6	1,4454	80,45	13,41	80,77	13,55

Наконец, 2-метилоктадеканол-8 (XXXIX) получен взаимодействием изо-октилмагнийбромида с ундециловым альдегидом:



Биологическое тестирование проводили по методике Бутенандта [7] на самцах непарного шелкопряда, выведенных в лаборатории из грены, собранной в природе. К антеннам бабочки, укрепленной за крылья в ставке, подносили на расстояние 1 см стеклянную палочку с веществом, нанесенным на ее поверхность в виде раствора в хлористом метиле (диапазон

Таблица 4

Результаты биологических испытаний

№	ED ₅₀ , мкг/мл	№	ED ₅₀ , мкг/мл
(V)	1,0·10 ⁻⁵	(XXXIII)	2,8·10 ²
(XXVI)	1,7·10 ¹	(XXXIV)	9,1·10 ⁰
(XXVII)	1,5·10 ⁰	(XL)	4,5·10 ¹
(XXVII)	1,9·10 ¹	(XXXVIII)	8,4·10 ¹
(XXIX)	1,1·10 ¹	(XXXV)	1,0·10 ²
(XXXI)	1,0·10 ²		

концентраций от 10⁻⁷ до 10² мкг/мл). Раздражение насекомого проводили через 10 мин после полного испарения растворителя. Для испытаний каждой концентрации использовали 10—15 насекомых, за специфический ответ принимали двигательную реакцию — трепетание крыльев и изгибание тела бабочки. Результаты обрабатывали по методу пробит-анализа [8], вычисляя среднюю эффективную дозу ED₅₀.

Как видно из полученных результатов (табл. 4), любые, даже самые незначительные, изменения структуры молекулы диспарлур (V) приводят к резкому уменьшению аттрактивного действия. Так, увеличение или уменьшение длины цепи на один углеродный атом или перемещение эпоксигруппы из положения 7—8 в положение 6—7 или 8—9 снижает эффективность на 4—6 порядков. Замена эпоксигруппы на тиоэпоксигруппу понижает эффект действия на 5 порядков. Наименьший возбуждающий эффект наблюдался при введении в молекулу гидроксильной и сложноэфирной группы, а также у *транс*-изомера диспарлур.

Ацетиленовые и этиленовые углеводороды — предшественники в синтезе диспарлур даже в максимальной концентрации запаха (100 мкг/мл) не вызвали ответной реакции у самцов непарного шелкопряда.

Аналогичные результаты, но с меньшей разницей между диспарлуром и его гомологами, были получены рядом авторов при отлове самцов непарного шелкопряда в ловушки в полевых условиях [9, 10], при регистрации электроантеннограмм [11] и импульсной активности рецепторных клеток обонятельных сенсилл [12]. Однако в этих опытах чувствительность бабочек к ближайшим гомологам отличалась на 1—2 порядка от эффекта диспарлур. Олефин 2-метил-*цис*-7,8-октадецен не привлекал самцов в ловушки, хотя и оказывал раздражающее действие на обонятельные рецепторы антенн.

Статистическая обработка полученных данных не позволяет выделить на молекулярном уровне какой-либо единичный фактор, с которым можно было бы связать высокую эффективность диспарлур как запахового раздражителя для самцов непарного шелкопряда. Видимо, сочетание нескольких параметров (геометрия молекулы, длина углеродной цепи, положение функциональной группы) в молекуле диспарлур обеспечивает его индивидуальность в первичных процессах восприятия запаха. Для половых аттрактантов некоторых совок также показана роль нескольких факторов (положение двойной связи, активность концевых групп в молекуле), определяющих специфичность действия феромона [13]. В связи с этим следует

предполагать строгую конформационную организацию рецептора, взаимодействующего с молекулой аттрактанта при восприятии запахового стимула.

Возбуждение обонятельных рецепторов гомологами диспарлура требует очень высоких концентраций запаха. Характер первичных процессов рецепции при этом, видимо, несколько иной, так как двигательная реакция (трепетание крыльев) качественно отличается от ответа на запах диспарлура [14]. Несмотря на это, в полете самцы непарного шелкопряда могут ориентироваться на запах гомологов и отлавливаются в ловушки, зараженные ими, хотя и в меньшем количестве, чем на запах диспарлура.

Экспериментальная часть

ИК-спектры сняты на спектрофотометрах UR-10 и UR-20 (ГДР). Спектры КР снимались на приборе РНО фирмы Coderg (гелий-неоновый лазер Франция), хромато-масс-спектры — на приборе Varian Mat-111 «Gnom» (ФРГ). Для ГЖХ использовались хроматографы: «Цвет-1», ЛХМ-1, ЛХМ-8МД (СССР). Контроль за ходом процессов осуществлялся с помощью ТСХ на силуфоле и на нейтральной окиси алюминия (II ст. активности по Брокману).

1. *Изоамилбромид*. Реактивный изоамиловый спирт перегоняли на ректификационной колонке с хромовой насадкой эффективностью в 80 теоретических тарелок. К 25 г (0,28 моль) очищенного таким образом изоамилового спирта (т. кип. 131—131,5°, n_D^{20} 1,4074) при —20° добавляли по каплям 28 г (0,14 моль) трехбромистого фосфора. Смесь перемешивали 3—4 ч при —10°. Реакционную массу выливали на лед, отделяли органический слой, промывали его конц. H_2SO_4 для удаления спирта, разбавляли хлороформом, промывали раствором соды, сушили хлористым кальцием, растворитель отгоняли и остаток перегоняли. Получили 31 г (70%) изоамилбромида, т. кип. 117—119°, n_D^{20} 1,4370.

2. *Изогептиловый спирт*. К суспензии 2,86 г (0,34 г-ат) мелко нарезанного лития в 70 мл абс. эфира в атмосфере аргона в течение 1 ч при температуре от —25 до —20° добавляли по каплям раствор 25 мл (0,25 моль) изоамилбромида в 25 мл абс. эфира, затем нагревали до 20° и полученный раствор фильтровали в другую колбу, предварительно продув в нее аргон. Реакционную смесь вновь охлаждали до —20° и в течение 1 ч перегоняли в нее 15 мл окиси этилена, после этого смесь перемешивали 1 ч при —20°, 1 ч при —10°, 2—3 ч при 0° и оставляли при комнатной температуре на ночь. Реакционную массу обрабатывали ледяной водой и для растворения солей лития подкисляли серной кислотой. Органический слой отделяли, водный экстрагировали эфиром, объединенные эфирные вытяжки промывали раствором соды и сушили сульфатом натрия. Эфир упаривали, остаток перегоняли, получили 12,4 г (44,5%) изогептилового спирта, т. кип. 168—170°, n_D^{20} 1,4251.

3. *Изогептилбромид (II)* получен из изогептилового спирта в условиях опыта 1. Выход 74%, т. кип. 162—163°.

4. *Додецин-1 (I)*. К раствору 40 г (0,24 моль) додецена-1 в 100 мл CCl_4 при —20° по каплям добавляли раствор 19,2 г (0,24 моль) брома в 12 мл CCl_4 , смесь перемешивали 30 мин, растворитель упаривали в вакууме, получили 78,3 г (99%) 1,2-дибромдодекана. К раствору $NaNH_2$ (из 9,2 г Na и 0,5 л жидкого NH_3) при температуре кипения аммиака добавляли по каплям 33 г 1,2-дибромдодекана и оставляли при комнатной температуре на ночь. Реакционную массу разлагали водой, экстрагировали эфиром. Экстракт промывали водой, сушили сульфатом магния. Эфир отгоняли в вакууме, остаток перегоняли, получили 8,9 г (57%) додецина-1 (I), т. кип. 98—100°/14 мм, n_D^{20} 1,4410.

5. *2-Метилоктадецин-7 (III)*. К раствору $LiNH_2$, полученного из 1,2 г Li и 250 мл жидкого NH_3 , добавляли 80 мл гексаметапола и по каплям при-

бавляли раствор 9,3 г (0,05 моль) додецина-1 (I) в 12 мл гексаметапола. Смесь перемешивали 1,5 ч, затем добавляли раствор 9,6 г (0,05 моль) изогептилбромида (II) в 10 мл гексаметапола, перемешивали 2 ч при 20° и еще 3 ч при 40—50°; по охлаждении выливали в 500 мл ледяной воды и экстрагировали эфиром.

Экстракт промывали водой и сушили сульфатом натрия. Эфир упаривали, остаток перегоняли в вакууме. Получили 5,4 г (45%) 2-метилоктадецина-7 (III), т. кип. 145—150°/3,5 мм, n_D^{20} 1,4505. КР-спектр: 2297 см⁻¹. Найдено, %: С 86,20; Н 13,92. C₁₉H₃₆. Вычислено, %: С 86,36; Н 13,63.

Константы и выходы других диалкилацетиленов, полученных в условиях опыта 5, приведены в табл. 1.

6. *цис-2-Метилоктадецен-7 (IV)*. 1 г 2-метилоктадецина-7 (III) в растворе 15 мл очищенного *n*-гексана гидрировали в присутствии 40 мг катализатора Линдлара. Контроль за гидрированием осуществлялся методом ГЖХ, после исчезновения ацетиленового углеводорода катализатор отфильтровывали, растворитель упаривали, остаток перегоняли. Получили 0,8 г (80%) 2-метилоктадецена-7 (IV), т. кип. 129—130°/0,7 мм, n_D^{20} 1,4490. ИК-спектр (см⁻¹): 1650, 3040; ГЖХ: 8% апиэзон на хроматоне N-AW-HMDS, колонка 3 м, внутренний диаметр 4 мм, газ-носитель — гелий, 60 мл/мин, 185°; время выхода 9 мин. Найдено, %: С 85,88; Н 14,46. C₁₉H₃₈. Вычислено, %: С 85,62; Н 14,37.

Константы и выходы других *цис*-этиленовых углеводородов, полученных в условиях опыта 6, приведены в табл. 2.

7. *транс-2-Метилоктадецен-7*. К смеси 0,9 г натрия в 100 мл жидкого аммиака при —75° прибавляли по каплям 2-метилоктадецин-7, затем 10 мл абсолютного эфира, реакционную смесь перемешивали 5 ч при —33°, добавляли сухой хлористый аммоний и оставляли на 12 ч. Смесь разлагали водой, экстрагировали эфиром, сушили сульфатом натрия. Растворитель упаривали, остаток перегоняли. Получили 1,65 г (82%) *транс*-2-метилоктадецена-2, т. кип. 112—115°/0,4 мм; n_D^{20} 1,4501. ИК-спектр (см⁻¹): 970, 1675; ГЖХ (условия те же, что и в опыте 6): время выхода 54 с. Найдено, %: С 85,43; Н 14,40. C₁₉H₃₈. Вычислено, %: С 85,62; Н 14,37.

8. *цис-7,8-Эпокси-2-метилоктадекан (V)*. К раствору 0,9 г 2-метилоктадецена-7 (IV) в 200 мл хлороформа прибавляли раствор 0,6 г моноадафталевои кислоты в 15 мл абсолютного эфира. Смесь выдерживали 24 ч в холодильнике, осадок отфильтровывали, фильтрат промывали 5% раствором бикарбоната натрия, водой, сушили сульфатом натрия, упаривали и остаток перегоняли. Получили 0,8 г (74%) эпоксида (V), т. кип. 136°/0,4 мм, n_D^{20} 1,4476. Найдено, %: С 80,52; Н 13,74. C₁₉H₃₈O. Вычислено, %: С 80,77; Н 13,45. Константы и выходы других эпоксидов, полученных в условиях опыта 8, приведены в табл. 3.

9. *цис-7,8-тиоэпокси-2-Метилоктадекан (XXXIV)*. К раствору 0,532 г тиомочевины в смеси метиловый спирт — диметоксиэтан (1 : 1) добавляли 1,2 г диспарлура (V) и 2 капли конц. H₂SO₄. Раствор нагревали 14 ч при 60—65°, прибавляли воду, экстрагировали эфиром, экстракт промывали раствором бикарбоната натрия, водой, сушили сульфатом натрия, растворитель упаривали. После препаративной ТСХ на нейтральной окиси алюминия (II ст. активности) в системе эфир — петролейный эфир (7 : 93) получили 0,5 г (40%) тиоэпоксида (XXXIV), т. кип. 170—175°/0,6 мм, n_D^{20} 1,4724. Найдено, %: С 76,58; Н 12,71; S 10,42. C₁₉H₃₈S. Вычислено, %: С 76,44; Н 12,83; S 10,73.

10. *Изооктилундециловый эфир (XXXV)*. К раствору 1,72 г ундецилового спирта в 10 мл гексаметапола добавляли 0,28 г гидрида натрия, смесь перемешивали до растворения гидрида, добавляли 1,93 г изооктилбромида, раствор нагревали 2 ч при 80°, разбавляли водой и экстрагировали эфиром. Экстракт промывали раствором соляной кислоты, водой, сушили сульфатом натрия, упаривали и остаток хроматографировали на колонке с окисью алюминия II ст. активности. Получили 1,2 г (40%) эфира (XXXV),

т. кип. 128—130°/0,6 мм, n_D^{20} 1,4395. Найдено, %: С 80,50; Н 14,37. $C_{19}H_{40}O$. Вычислено, %: С 80,20; Н 14,17.

11. 14-Метил-1-этокси-8-пентадецин. Получали из 2 г 14-метил-8-пентадецин-1-ола (XXXVI), 0,2 г гидрида натрия и 1,6 г иодистого этила в растворе 10 мл гексаметапола в условиях опыта 10. Выход 1,3 г (60%), т. кип. 134—138°/0,6 мм, n_D^{20} 1,4492. Найдено, %: С 81,27; Н 12,52. $C_{18}H_{34}O$. Вычислено, %: С 81,11; Н 12,86.

12. цис-14-Метил-1-этоксипентадецен-8. 1 г метилэтоксипентадецина, описанного в опыте 11, гидрировали в условиях опыта 6. Выход 0,8 г (80%) цис-олефина, т. кип. 120—122°/0,6 мм, n_D^{20} 1,4447. Найдено, %: С 80,82; Н 13,80. $C_{18}H_{36}O$. Вычислено, %: С 80,52; Н 13,51.

13. цис-8,9-Эпокси-14-метил-1-этоксипентадекан (XXXVII). 0,7 г цис-олефина, описанного в опыте 12, эпоксидировали в условиях опыта 8. Выход 0,53 г (72%) эпоксида (XXXVII), т. кип. 150°/0,7 мм, n_D^{20} 1,4465. Найдено, %: С 76,17; Н 12,66. $C_{18}H_{36}O_2$. Вычислено, %: С 75,99; Н 12,75.

14. 14-Метил-1-ацетокси-8-пентадецин. Смесь 2,38 г 14-метил-8-пентадецинола-1 (XXXVI), 1 г ацетилхлорида и 1,2 г пиридина в 25 мл бензола нагревали 6 ч при кипении. После обработки получили 2,3 г (80%) ацетата, т. кип. 138—139°/0,6 мм, n_D^{20} 1,4548. ИК-спектр (cm^{-1}): 1250, 1755. Найдено, %: С 77,10; Н 10,33. $C_{18}H_{32}O_2$. Вычислено, %: С 77,08; Н 11,50.

15. 14-Метил-1-ацетокси-8-пентадецен. 0,39 г ацетоксиацетилен, описанного в опыте 14, гидрировали в условиях опыта 6. Выход 0,35 г цис-олефина, т. кип. 129—130°/0,6 мм, n_D^{20} 1,4504. ИК-спектр (cm^{-1}): 1250, 1755, 3015. Найдено, %: С 76,80; Н 12,39. $C_{18}H_{34}O_2$. Вычислено, %: С 76,53; Н 12,13.

16. цис-8,9-Эпокси-14-метил-1-ацетоксипентадекан. 0,35 г цис-олефина, описанного в опыте 15, эпоксидировали в условиях опыта 8. Выход 0,25 г эпоксида (XXXVIII), т. кип. 148—150°/0,6 мм, n_D^{20} 1,4528. ИК-спектр (cm^{-1}): 1250, 1750, 3015. Найдено, %: С 72,44; Н 11,36. $C_{18}H_{34}O_3$. Вычислено, %: С 72,43; Н 11,48.

17. 14-Метил-8-пентадецинол-1. 1,5 г 14-метил-8-пентадецинола-1 гидрировали в условиях опыта 6. Выход 1,3 г (85%) этиленового спирта, т. кип. 127—129°/0,6 мм, n_D^{20} 1,4585. ИК-спектр (cm^{-1}): 1070, 3020, 3400—3630. Найдено, %: С 79,78; Н 13,47. $C_{16}H_{32}O$. Вычислено, %: С 79,93; Н 13,42.

18. 14-Метил-8,9-эпоксипентадеканол (XL). 0,8 г этиленового спирта, описанного в опыте 17, эпоксидировали в условиях опыта 8. Выход 0,63 г (75%) эпоксида (XL), т. кип. 148—150°/0,6 мм, n_D^{20} 1,4580. Найдено, %: С 74,89; Н 12,63. $C_{16}H_{32}O_2$. Вычислено, %: С 74,94; Н 12,57.

19. 2-Метил-8-октадеканол (XXXIX) получали синтезом Гриньяра из 20 г изооктилбромид, 2,4 г магния и 17 г ундецилового альдегида в 250 мл эфира. Выход 14,3 (50% спирта), т. кип. 142—145°/0,6 мм, т. пл. 34°. Найдено, %: С 80,27; Н 14,30. $C_{19}H_{40}O$. Вычислено, %: С 80,20; Н 14,17.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bierl B. A., Beroza M., Collier C. (1970) Science, 170, 87—89.
2. Bierl B. A., Beroza M., Collier C. (1972) J. Econ. Entom., 65, 659—664.
3. Huston R. C., Agett A. H. (1941) J. Org. Chem., 6, 123—133.
4. Джекобс Т. Л. (1951) Органические реакции, с. 5—7, Изд-во иностр. лит.
5. Lindlar H. (1952) Helv. chim. acta, 35, 446—450.
6. Горяев М. И., Толстяков Г. А., Ельчибекова А. А. (1961) Ж. прикл. химии, XXXIV, 946—947.
7. Butelandt A., Hecker E., Nopp M., Koch W. (1962) Ann., 658, 39—64.
8. Попов П. В. (1965) Химия в сельском хозяйстве, 3, 72—79.
9. Sarmiento R., Beroza M., Bierl B. A., Tardif J. G. R. (1972) J. Econ. Entom., 65, 665—667.
10. Schneider D., Lange R., Schwarz F., Beroza M., Bierl B. A. (1974) Oekologia, 14, 19—36.
11. Adler V. E., Beroza M., Bierl B. A., Sarmiento R. (1972) J. Econ. Entom., 65, 679—681.

12. Kafka W. A. (1974) *Ann.*, **237**, 115—128.
13. Priesner E., Jacobson M., Bestmann H. I. (1975) *Z. Naturforsch.*, **30c**, 283—293.
14. Елизаров Ю. А., Барыбкина М. Н. (1975) *Хеморецепция насекомых*, вып. 2, с. 143—149, Вильнюс.

Поступила в редакцию
13.XII.1976

SYNTHESIS AND BIOLOGICAL ACTIVITY OF DISPARLURE AND ITS ANALOGS

KOST A. N., KOVALEV B. G., MATVEEVA E. D., STAN V. V.,
YUDIN L. G., ELIZAROV Yu. A., BARYBKINA M. N.

*M. V. Lomonosov State University, Moscow; All-Union Research
Institute of Biological Means of Plant Protection, Kishinev*

Stereoselective synthesis of the sex attractant of *Porthetria dispar*, *cis*-7,8-epoxy-2-methyloctadecane named disparlure, has been performed. A number of compounds related to the gypsy moth attractant have been synthesized to examine the role of structural factors in the interaction of title compound with the hemoreceptor of the insect. The synthesis was carried out via alkylation of appropriate alkynes in hexamethapole, the yield of dialkylalkynes being about 35-45%. The alkynes have been hydrogenated to *cis*-alkenes in the presence of Lindlar catalyst. The epoxydation of alkenes gave disparlure, its analogs and isologs, which differ in the carbon chain length and position of the epoxy group. The thio-analog and *trans*-isomer of disparlure have also been synthesized. Biological activity was tested for the obtained compounds.
