ЖУРНАЛ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2020, том 56, № 6, с. 885–892

УДК 547.314 + 547.326 + 547.451 + 547.512

СИНТЕЗ ФЕРОМОНА МУЧНОГО ХРУЩАКА *TENEBRIO MOLITOR L.*

© 2020 г. И. В. Минеева*

Белорусский государственный университет, 220047, Республика Беларусь, г. Минск, пр. Независимости 4
**e-mail: i.mineyeva@yandex.ru*

Поступила в редакцию 31 января 2020 г.
После доработки 02 февраля 2020 г.
Принята к публикации 06 февраля 2020 г.

На основании диастереоселективной реакции аллилирования с последующим восстановлением был получен лактон, расщепление которого с высоким выходом и энантиоселективностью привело к метил (3*S*)-5,5-диметокси-3-метилпентаноату, ценному интермедиату в синтезе феромона мучного хрущака, вредителя запасов зерновых культур.

Ключевые слова: диастереоселективное аллилирование, реакция Барбье, 2-замещенные аллилбромиды, метил 3-(бромметил)бут-3-еноат, (*R*)-2,3-*O*-циклогексилиденглицеральдегид, метил (3*S*)-5,5-диметокси-3-метилпентаноат, феромон, мучной хрущак *Tenebrio molitor L*.

DOI: 10.31857/S0514749220060051

Известно, что мучной хрущак *Tenebrio molitor L*. вызывает серьезные потери в хранящихся зерновых культурах и в продуктах из пшеничных отрубей и муки по всему миру. Эффективное и экономичное управление вредителем может быть достигнуто путем мониторинга численности популяции насекомого с помощью феромонных ловушек, чтобы плотность вредных организмов не достигла экономических порогов. Половой феромон мучного хрущака *Tenebrio molitor L*. был впервые идентифицирован как 4-метил-нонан-1-ол (**1**) в 1984 году [1, 2] (схема 1). Биоанализ двух возможных стереоизомеров показал, что *R*-изомер является активной формой феромона, а *S*-изомер обладает минимальной активностью [2]. Поскольку с помощью полового феромона можно предусмотреть биорациональный и экономически эффективный контроль популяций хрущака, то было разработано и опубликовано несколько схем синтезов [3–14], которые приведены в таблице.

Целью данной работы стал синтез основного компонента феромона мучного хрущака (*R*)-4-метил-нонан-1-ола (**1**) на основе ранее не описанного в литературе лактона **2**, который может стать ценным интермедиатом в органическом синтезе (схема 1). Лактон **2** получен из метил 3-(бромметил)бут-3-еноата (**3**) в 4 линейные стадии из этил 3,3-диэтоксипропионата с выходом 45.6%.

Для синтеза ключевого лактона **2** (*R*)-2,3-*O*-циклогексилиденглицеральдегид (**4**) [15] был проаллилирован 3-бромметил-3-бутеноатом (**3**) [16] с образованием гомоаллильного спирта **5** с выходом 83% и диастереоселективностью 89% по ранее разработанной методике [17] (схема 2). После лактонизации спирта **5** при действии карбоната натрия в метаноле была получена смесь диастереомерных лактонов **6** и **7** в соотношении 1/8, которые без труда были разделены хроматографически. Структура полученных соединений была подтверждена спектроскопией ЯМР и экспериментом NOESY.

В лактоне **7** было проведено высоко диастереоселективное восстановление кратной связи (*de* 95%) и получен насыщенный лактон **2**, удаление циклогексилиденовой защиты в котором с после-

Основные схемы получения феромона мучного хрущака *Tenebrio molitor L.*

№ п/п	Исходное соединение	Количество стадий	Суммарный выход, %	*ee*, %	Ссылка
1	C_5H_{11} CHO	4	21.99	97	[3]
2	C_5H_{11} CHO	4	35.47	94	[4]
3	HO	4	46.60	97	[5]
4		7	24.76	50	[6]
5	H N O O Ph	7	35.27	98	[7]
6	Полимерный оксазолидинон	7	37.66	98	[8]
7	HO CO_2Me	14	6.94	100	[9, 10]
8	OH	17	16.97	100	[11, 12]
9	OH	19	7.24	100	[13]
10	OEt EtO CO_2Et	21	6.26	94	[14]

дующим расщепление под действием иодной кислоты позволило синтезировать эфир **8**, который был восстановлен в спирт **9** (схема 2).

Энантиомерный избыток продукта составил 98%, что установлено с помощью метода эфиров Мошера по отношению интегральных интенсивностей сигналов метоксильных групп (3.52 и 3.56 м.д.) в продукте **10**, полученным ацилированием соединения **9** хлорангидридом (*R*)-2-метокси-2-фенил-3,3,3-трифторпропановой кислоты (кислота Мошера).

Схема 1.

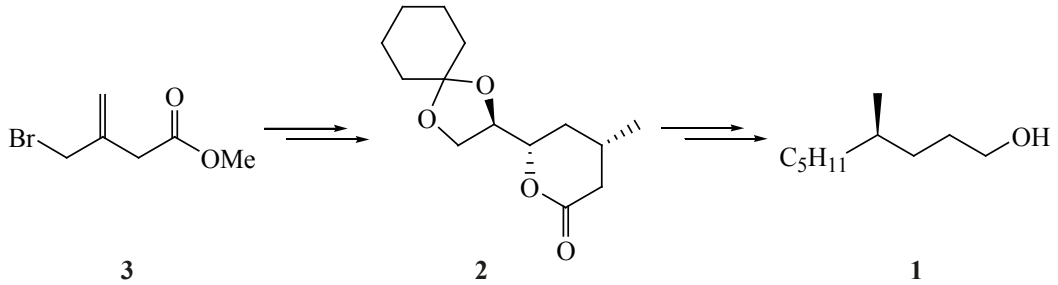
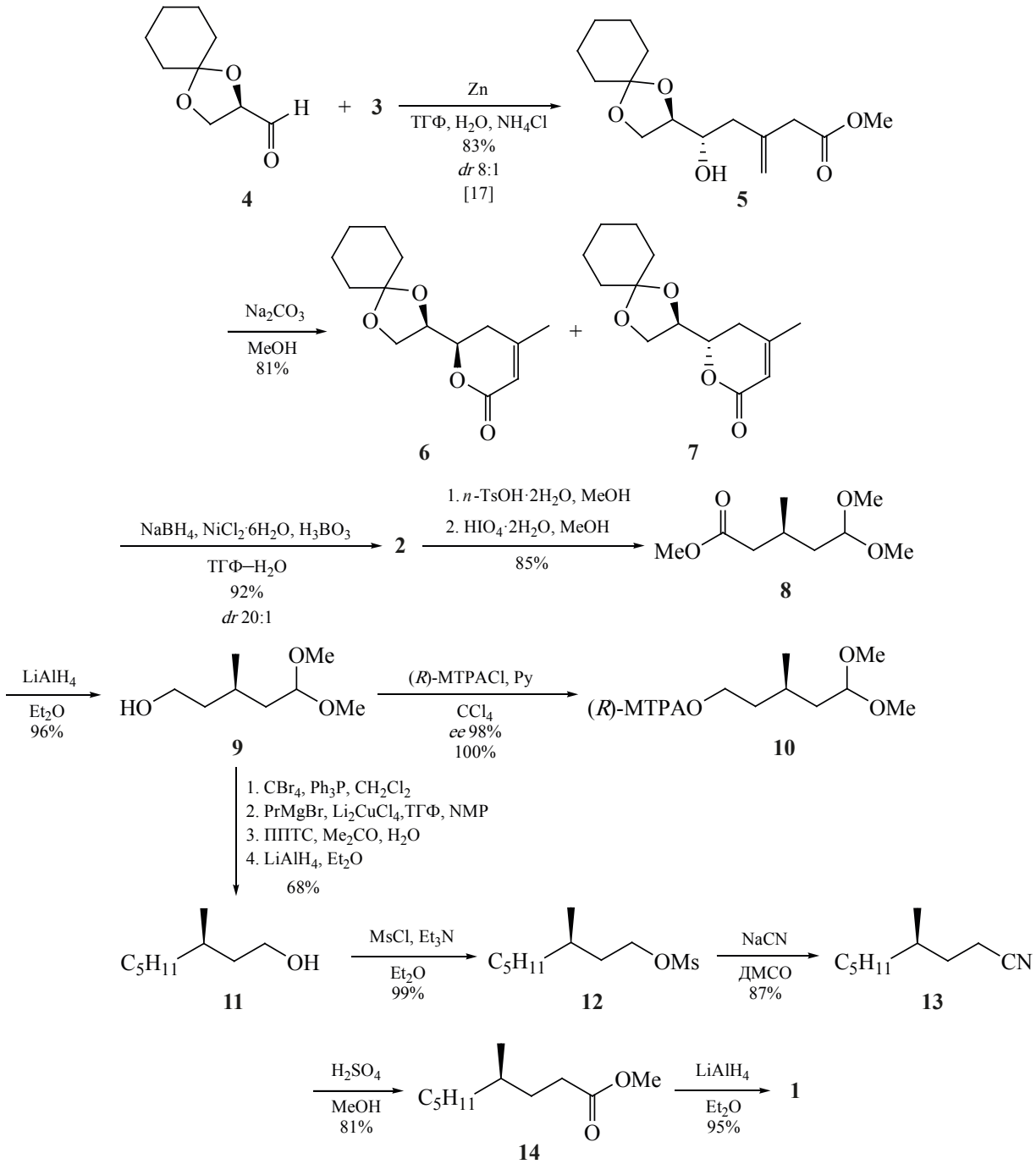


Схема 2.



После замещения спиртовой группы на бром в соединении **9**, углеродную цепь нарастили за счет реакции купратного сочетания с пропилмагнийбромидом. Мягкий гидролиз промежуточного ацеталя с последующим восстановлением привели к спирту **11**, последовательное наращивание цепи в котором на один атом было осуществлено через мезилирование и нуклеофильное замещение сульфонатной группы в соединении **12** на цианид. Гидролиз полученного промежуточного нитрила **13** в метиловый эфир **14** и его последующее восстановление привело к целевому спирту **1** – феромону мучного хрущака *Tenebrio molitor L.* (схема 2).

Суммарный выход феромона составил 20.2% в расчете на аллилбромид **3** (14 линейных стадий) и 9.2% в расчете на этиловый эфир 3,3-диэтоксипропионовой кислоты (18 линейных стадий).

Таким образом, был разработан новый диастереоселективный подход к получению феромона мучного хрущака *Tenebrio molitor L.*, исходя из доступных исходных соединений без применения дорогих и сложных в обращении реагентов. При выполнении синтетической работы был получен ряд ценных интермедиатов **2**, **5–9**, которые могут найти эффективное применения в тонком органическом синтезе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использованные в ходе работы реактивы и растворители имели квалификацию «чистые» и «чистые для анализа». Очистка и высушивание растворителей проводились в соответствии с литературными методами. Оценку индивидуальности синтезируемых веществ и наблюдение за ходом проводимых реакций осуществляли методом тонкослойной хроматографии (ТСХ) на пластинках «Sorbfil». В качестве элюента были использованы смеси растворителей – петролейный эфир и этилацетат в различных соотношениях. Выделение индивидуальных веществ осуществляли методом колоночной хроматографии на силикагеле (70–230 меш) производства фирмы Merck с использованием в качестве элюентов смесей тех же растворителей. Спектры ЯМР ^{1}H и ^{13}C 5–10%-ных растворов соединений в дейтерохлороформе получены на приборе Bruker Avance 500 с рабочими частотами 500 и 125 МГц соответственно. ИК спектры веществ записаны в пленке на спектрофотометрах Vertex 70 и Bruker FT-IR Alpha. Элементный анализ выполнен полумикрометодом.

Общая методика получения лактонов 6 и 7. При комнатной температуре к раствору 0.85 г (3.0 ммоль) ненасыщенного гидроксиэфира **5** [17] в 10 мл MeOH добавили 0.8 г (7.5 ммоль) Na_2CO_3, смесь выдержали при перемешивании 12 ч. Реакционную смесь обработали водой (30 мл), продукт реакции проэкстрагировали $CHCl_3$ (3×20 мл), объединенные органические вытяжки осушили $MgSO_4$. После удаления растворителя при пониженном давлении продукты реакции выделили хроматографированием (элюент петролейный эфир–этилацетат, 30:1).

(6*R*)-6-{(2*R*)-1,4-Диоксаспиро[4.5]дец-2-ил}-4-метил-5,6-дигидро-2*H*-пиран-2-он (6). Выход 0.07 г (9%). ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 1718 с (C=O), 1274 с (C–O), 1162 с (C–O), 1094 о.с (C–O), 1037 с (C–O). Спектр ЯМР ^{1}H, δ, м.д.: 1.33–1.68 м [10H, $(CH_2)_5$], 2.01 с (3H, CH_3C=), 2.20 д.д (1H, CH_2C=, J_1 17.9, J_2 3.8 Гц), 2.54 д.д (1H, CH_2C=, J_1 17.9, J_2 12.5 Гц), 4.02 д.д (1H, CH_2OC, J_1 8.9, J_2 6.1 Гц), 4.07 д.д (1H, CH_2OC, J_1 8.9, J_2 6.7 Гц), 4.30–4.34 м (1H, $OCH_2C\underline{H}OC$), 4.48–4.52 м (1H, CHOC=O), 5.75 уш.с (1H, CH=). Спектр ЯМР ^{13}C, δ, м.д.: 22.9, 23.6, 23.8, 24.9, 29.9, 34.3, 35.5, 64.2, 75.0, 75.8, 110.5, 116.1, 157.2, 164.3. Найдено, %: C 66.70; H 7.93. $C_{14}H_{20}O_4$. Вычислено, %: C 66.65; H 7.99.

(6*S*)-6-{(2*R*)-1,4-Диоксаспиро[4.5]дец-2-ил}-4-метил-5,6-дигидро-2*H*-пиран-2-он (7). Выход 0.54 г (72%). ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 1721 с (C=O), 1244 о.с (C–O), 1145 с (C–O), 1092 с (C–O), 1052 с (C–O). Спектр ЯМР ^{1}H, δ, м.д.: 1.25–1.59 м [10H, $(CH_2)_5$], 1.99 с (3H, CH_3C=), 2.38–2.47 м (2H, CH_2C=), 3.96–4.01 м (1H, $OCH_2C\underline{H}OC$), 4.08–4.14 м (2H, CH_2OC), 4.16–4.22 м (1H, CHOC=O), 5.77 уш.с (1H, CH=). Спектр ЯМР ^{13}C, δ, м.д.: 23.0, 23.6, 23.9, 24.9, 31.4, 34.4, 36.4, 66.7, 75.7, 77.5, 110.4, 116.2, 157.2, 163.9. Найдено, %: C 66.71; H 7.92. $C_{14}H_{20}O_4$. Вычислено, %: C 66.65; H 7.99.

(4*S*,6*S*)-6-{(2*R*)-1,4-Диоксаспиро[4.5]дец-2-ил}-4-метилтетрагидро-2*H*-пиран-2-он (2). К охлажденной до 0°C эмульсии 2.52 г (10.0 ммоль) лактона **7** в смеси 20 мл ТГФ и 20 мл воды добавили 2.60 г $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ (11.0 ммоль), 2.34 г H_3BO_3 (40.0 ммоль) и при перемешивании порциями в течение 15 мин внесли 0.84 г $NaBH_4$ (22.0 ммоль). Реакционную смесь перемешали при охлаждении еще в течение 0.5 ч, затем добавили NaCl (15 г) при комнатной температуре и продукт реакции проэкстрагировали Et_2O (4×25 мл). Объединенные органические фракции осушили Na_2SO_4. После удаления растворителя при пониженном давлении продукт реакции выделили хроматографированием (элюент петролейный эфир–этилацетат, 20:1). Выход 2.34 г (92%), $[\alpha]_D^{20}$ –6.41 (*c* 0.31, $CHCl_3$), (соотношение *цис*:*транс* = 20:1). ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 2932 ср (C–C), 1736 с (C=O), 1229 с (C–O), 1087 о.с (C–O), 1046 с (C–O). Спектр ЯМР ^{1}H, δ,

м.д.: 1.05 д (3H, $C\underline{H}_3CH$, *J* 6.1 Гц), 1.17–1.29 м (1H, $CH_3C\underline{H}$), 1.32–1.66 м [10H, $(CH_2)_5$], 1.99–2.08 м (2H, $C\underline{H}_2CHO$), 2.15–2.23 м (1H, $CH_2C{=}O$), 2.64–2.72 м (1H, $CH_2C{=}O$), 3.96–4.01 м (2H, CH_2OC, $OCH_2C\underline{H}OC$), 4.09–4.15 м (2H, $CHOC{=}O$, CH_2OC). Спектр ЯМР ^{13}C, δ, м.д.: 21.6, 23.7, 24.0, 25.1, 26.4, 33.9, 34.6, 36.5, 38.3, 66.7, 77.1, 80.9, 110.4, 174.1. Найдено, %: C 66.23; H 8.60. $C_{14}H_{22}O_4$. Вычислено, %: C 66.12; H 8.72.

Метил (3*S*)-5,5-диметокси-3-метилпентаноат (8). К раствору 2.54 г (10.0 ммоль) лактона **2** в 3 мл MeOH добавили 0.05 г *n*-TsOH (0.2 моль) и выдержали при 50°C в течение 12 ч. После охлаждения до комнатной температуры в реакционную массу добавили 3.50 г $HIO_4{\cdot}2H_2O$ (18.1 ммоль) и выдержали при перемешивании 12 ч. Растворитель упарили наполовину, реакционную смесь разбавили 50 мл Et_2O и обработали при интенсивном перемешивании насыщенным водным раствором $NaHCO_3$ (50 мл). Органический слой отделили, продукт реакции из водного слоя проэкстрагировали Et_2O (3×10 мл), объединенные органические вытяжки осушили $MgSO_4$. Растворитель удалили при пониженном давлении, продукт реакции выделили хроматографированием (элюент петролейный эфир–этилацетат, 80:1). Выход 1.62 г (85%), $[\alpha]_D$ –1.50 (*c* 0.24, $CHCl_3$). ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 1734 о.с (C=O), 1125 о.с (C–O), 1051 о.с (C–O). Спектр ЯМР ^1H, δ, м.д.: 0.93 д (3H, $C\underline{H}_3CH$, *J* 6.7 Гц), 1.41 д.д.д [1H, $C\underline{H}_2CH(OCH_3)_2$, J_1 14.1, J_2 12.5, J_3 4.8 Гц], 1.61 д.д.д [1H, $C\underline{H}_2CH(OCH_3)_2$, J_1 14.1, J_2 12.8, J_3 6.7 Гц], 2.02–2.08 м (1H, $CH_3C\underline{H}$), 2.12 д.д (1H, $CH_2C{=}O$, J_1 14.7, J_2 7.7 Гц), 2.30 д.д (1H, $CH_2C{=}O$, J_1 14.7, J_2 5.8 Гц), 3.24 с (3H, $C\underline{H}_3OCH$), 3.25 с (3H, $C\underline{H}_3OCH$), 3.61 уш.с (3H, $C\underline{H}_3OC{=}O$), 4.40 д.д [1H, $CH_2C\underline{H}(OCH_3)_2$, J_1 6.7, J_2 4.8 Гц]. Спектр ЯМР ^{13}C, δ, м.д.: 19.9, 26.5, 38.7, 41.3, 51.2, 52.0, 52.6, 102.6, 173.0. Найдено, %: C 56.90; H 9.47. $C_9H_{18}O_4$. Вычислено, %: C 56.82; H 9.54.

(3*R*)-5,5-Диметокси-3-метилпентан-1-ол (9). К суспензии 0.76 г (5 ммоль) $LiAlH_4$ в 10 мл сухого Et_2O добавили раствор 1.33 г (7 ммоль) эфира **8** в 3 мл сухого Et_2O при равномерном перемешивании и кипении. Через 1 ч смесь разбавили 20 мл Et_2O и при охлаждении добавили 0.5 мл воды. Реакционную массу профильтровали через тонкий слой силикагеля, растворители удалили при пониженном давлении. Выход 1.09 г (96%), $[\alpha]_D$ +5.72 (*c* 1.9, $CHCl_3$). ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 3400 ср (O–H), 1124 с (C–O), 1050 о.с (C–O). Спектр ЯМР ^1H, δ, м.д.: 0.90 д (3H, $C\underline{H}_3CH$, *J* 6.7 Гц), 1.35–1.46 м [2H, $C\underline{H}_2CH(OCH_3)_2$, $C\underline{H}_2CH_2OH$], 1.54–1.61 м (1H, $C\underline{H}_2CH_2OH$), 1.60–1.67 м [1H, $C\underline{H}_2CH(OCH_3)_2$], 1.69–1.76 м (1H, $CH_3C\underline{H}$), 2.03 уш.с (1H, OH), 3.29 с (3H, $C\underline{H}_3OCH$), 3.30 с (3H, $C\underline{H}_3OCH$), 3.60–3.71 м (2H, $CH_2C\underline{H}_2OH$), 4.46 т [1H, $CH_2C\underline{H}(OCH_3)_2$, *J* 6.4 Гц]. Спектр ЯМР ^{13}C, δ, м.д.: 20.0, 25.8, 39.3, 39.8, 52.5, 52.6, 60.6, 103.1. Найдено, %: C 59.30; H 11.07. $C_8H_{18}O_3$. Вычислено, %: C 59.23; H 11.18.

Эфир Мошера (10). К раствору 6 мг (37 μмоль) спирта **9** в 0.5 мл CCl_4 добавили 50 мг (62 μмоль) пиридина и 25 мг (40 μмоль) хлорангидрида (2*S*)-2-метокси-2-фенил-3,3,3-трифторпропионовой кислоты (реагент Мошера). Смесь выдержали 24 ч при комнатной температуре, разбавили петролейным эфиром (7 мл), обработали 10% H_2SO_4, промыли водой, обработали насыщенным водным раствором $NaHCO_3$ (5 мл), осушили $MgSO_4$. После удаления растворителя при пониженном давлении и выделения продукта хроматографированием (элюент петролейный эфир–этилацетат, 100:1), получили 14 мг (100%) эфира Мошера, содержащего 1% минорного изомера. Спектр ЯМР ^1H, δ, м.д.: 0.87 д (3H, $C\underline{H}_3CH$, *J* 6.7 Гц), 1.32–1.37 м [1H, $C\underline{H}_2CH(OCH_3)_2$], 1.43–1.50 м [1H, $C\underline{H}_2CH(OCH_3)_2$], 1.52–1.57 м (1H, $CH_2C\underline{H}_2CHCH_3$), 1.59–1.65 м (1H, $CH_3C\underline{H}$), 1.66–1.72 м (1H, $CH_2C\underline{H}_2CHCH_3$), 3.21 уш.с (3H, $C\underline{H}_3OCH$), 3.45 уш.с (3H, CH_3O), 3.48 (3H, $C\underline{H}_3OCH$), 4.24–4.32 м (2H, $OC\underline{H}_2CH_2CH$), 4.35 д.д [1H, $CH_2C\underline{H}(OCH_3)_2$, J_1 6.4, J_2 5.1 Гц], 7.31–7.34 м (3H, Ph), 7.44–7.46 м (2H, Ph).

(3*R*)-3-Метилоктан-1-ол (11). К смеси 0.57 г (3.5 ммоль) спирта 9 в 10 мл CH_2Cl_2 (3×20 мл) внесли 1.36 г (5.2 ммоль) PPh_3, а затем при охлаждении до 0°C 1.7 г (5.2 ммоль) CBr_4. Через 1 ч растворитель удалили при пониженном давлении, остаток перерастворили в 10 мл гексана, профильтровали через слой силикагеля, фильтрат упарили. Полученный бромид растворили в 3 мл ТГФ, добавили 0.4 мл *N*-метилпирролидона (NMP), 1.5 мл 0.1 M раствора Li_2CuCl_4 (0.15 ммоль) в ТГФ [сгенерирован из 20.1 мг $CuCl_2$ (0.15 мммоль) и 6.3 мг LiCl (0.15 ммоль)] и при перемешивании добавили раствор 6.5 ммоль реактива Гриньяра [предва-

рительно приготовленного из 0.18 г (7.50 ммоль) магниевой стружки и 0.56 г (7.0 ммоль) пропил бромида] в течение 5 мин и выдержали 1 ч при комнатной температуре. Реакционную смесь обработали 20 мл насыщенного водного раствора NH_4Cl. Продукт реакции проэкстрагировали Et_2O (3×50 мл), объединенные органические вытяжки осушили Na_2SO_4. После удаления смеси растворители при пониженном давлении, продукт выделили хроматографированием (элюент петролейный эфир–этилацетат, 50:1). Выход 0.53 г (81%). К раствору 0.94 г (5.0 ммоль) промежуточного лабильного ацеталя в 25 мл ацетона и 3 мл воды добавили 0.16 г ППТС (0.6 ммоль) и выдержали при перемешивании и кипячении в течение 3 ч до завершения реакции. После отгонки растворителя при пониженном давлении остаток растворили в 40 мл $CHCl_3$, промыли насыщенным водным раствором $NaHCO_3$ (25 мл) и осушили $MgSO_4$. Растворитель удалили при пониженном давлении, продукт реакции растворили в 3 мл сухого Et_2O и внесли в суспензию 0.76 г (5 ммоль) $LiAlH_4$ в 20 мл сухого Et_2O при равномерном перемешивании и кипении. Через 2 ч смесь разбавили 20 мл Et_2O и при охлаждении добавили 0.5 мл воды. После отгонки растворителя при пониженном давлении продукт был выделен хроматографированием (элюент петролейный эфир–этилацетат, 50:1). Выход 0.60 г (84%), $[\alpha]_D$ +4.67 (*c* = 0.28, $CHCl_3$). ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 3339 ш (OH), 1058 с (C–O). Спектр ЯМР ^{1}H, δ, м.д.: 0.86 т (3H, $C\underline{H}_3CH_2$, *J* 6.1 Гц), 0.87 д (3H, $C\underline{H}_3CH$, *J* 6.7 Гц), 1.09–1.64 м [12H, $CH_3(C\underline{H}_2)_4$, $C\underline{H}_2CH_2OH$, $CH_3C\underline{H}$, OH], 3.61–3.72 м (2H, $CH_2C\underline{H}_2OH$). Спектр ЯМР ^{13}C, δ, м.д.: 14.1, 19.6, 22.7, 26.6, 29.5, 32.1, 37.1, 39.9, 61.2. Найдено, %: C 74.84; H 13.89. $C_9H_{20}O$. Вычислено, %: C 74.93; H 13.97.

(3*R*)-3-Метилоктил метансульфонат (12). К охлажденному до 0°C раствору 0.58 г (4.0 ммоль) спирта **11** в 5 мл сухого Et_2O добавили последовательно 0.9 мл (6.3 ммоль) Et_3N и 0.5 мл (5.0 ммоль) MsCl в 5 мл сухого Et_2O. После перемешивания в течение 2 ч реакционную массу обработали насыщенным водным раствором $NaHCO_3$ (15 мл). Органический слой отделили, продукт реакции из водного слоя проэкстрагировали Et_2O (3×10 мл), объединенные органические вытяжки осушили Na_2SO_4. Растворители удалили при пониженном давлении, продукт выделили хроматографированием (элюент петролейный эфир–этилацетат, 30:1). Выход 0.88 г (99%). ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 1351 о.с (S=O), 1172 о.с (S=O). Спектр ЯМР ^{1}H, δ, м.д.: 0.88 т (3H, $C\underline{H}_3CH_2$, *J* 6.7 Гц), 0.91 д (3H, $C\underline{H}_3CH$, *J* 6.4 Гц), 1.13–1.34 м [8H, $CH_3(C\underline{H}_2)_4$], 1.50–1.57 м (2H, $C\underline{H}_2CH_2OMs$), 1.58–1.64 м (1H, $CH_3C\underline{H}$), 1.73–1.81 м (2H, $CH_2C\underline{H}_2OMs$). Найдено, %: C 64.47; H 8.71. $C_{16}H_{26}O_3S$. Вычислено, %: C 64.39; H 8.78.

(4*R*)-4-Метилнонанитрил (13). К раствору 0.78 г (3.5 ммоль) мезилата **12** в 5 мл ДМСО добавили 0.52 г (10.0 ммоль) NaCN и нагревали при 90°C в течение 5 ч. Реакционную смесь разбавили водой (25 мл), продукт реакции проэкстрагировали Et_2O (3×10 мл). После удаления растворителя при пониженном давлении продукт был выделен хроматографированием (элюент петролейный эфир–этилацетат, 100:1). Выход 0.47 г (87%). ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 1460 ср (C–N). Спектральные характеристики совпали с приведенными в литературе [8].

Метил (4*R*)-4-метилнонаноат (14). К раствору 0.77 г (5.0 ммоль) нитрила **13** в 20 мл MeOH добавили 0.49 г (5.0 ммоль) конц. H_2SO_4 и кипятили в течение 24 ч. Реакционную смесь влили в холодную воду (50 мл) и продукт реакции проэкстрагировали гексаном (3×15 мл), объединенные органические вытяжки осушили Na_2SO_4. После удаления растворителя при пониженном давлении продукт был выделен хроматографированием (элюент петролейный эфир–этилацетат, 100:1). Выход 0.75 г (81%). ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 1739 с (C=O), 1460 ср (C–O), 1170 ср (C–O), 1107 ср (C–O), 1018 ср (C–O). Спектр ЯМР ^{1}H, δ, м.д.: 0.85 д (3H, $C\underline{H}_3CH$, *J* 6.4 Гц), 0.87 т (3H, $C\underline{H}_3CH_2$, *J* 7.1 Гц), 1.08–1.33 м [8H, $CH_3(C\underline{H}_2)_4$], 1.37–1.46 м (2H, $C\underline{H}_2CH_2CO_2$, $CH_3C\underline{H}$), 1.61–1.69 м (1H, $C\underline{H}_2CH_2CO_2$), 2.34–2.36 м (2H, $CH_2C\underline{H}_2CO_2$), 3.65 уш.с (3H, CH_3O). Спектр ЯМР ^{13}C, δ, м.д.: 14.1, 19.2, 26.6 (2C), 31.9 (2C), 32.1, 32.4, 36.6, 51.4, 174.6. Найдено, %: C 70.98; H 11.83. $C_{11}H_{22}O_2$. Вычислено, %: C 70.92; H 11.90.

(4*R*)-4-Метилнонан-1-ол (1). В суспензию 0.19 г (5.0 ммоль) $LiAlH_4$ в 3 мл сухого Et_2O внесли 0.93 г (5.0 моль) эфира **14** в 5 мл Et_2O и перемешивали 2 ч при комнатной температуре. Реакционную смесь разбавили 10 мл Et_2O, добавили 0.3 мл H_2O, органический слой отделили, осадок промыли

10 мл Et_2O, объединенные органические вытяжки осушили Na_2SO_4. После удаления растворителя при пониженном давлении продукт реакции выделили хроматографированием на силикагеле (элюент петролейный эфир–этилацетат, 40:1). Выход 0.75 г (95%), $[\alpha]_D$ +1.56 (*c* 0.72, $CHCl_3$). ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 3337 ш (OH), 1056 с (C–O). Спектр ЯМР ^{1}H, δ, м.д.: 0.85 д (3H, $C\underline{H}_3CH$, *J* 6.4 Гц), 0.87 т (3H, $C\underline{H}_3CH_2$, *J* 6.7 Гц), 1.07–1.43 м [9H, $CH_3(C\underline{H}_2)_4$, $CH_3C\underline{H}$), 1.48–1.63 м (2H, $C\underline{H}_2CH_2OH$), 1.77 уш.с (1H, OH), 3.61 т (2H, $CH_2C\underline{H}_2OH$, *J* 6.7 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C, δ, м.д.: 14.1, 19.6, 22.7, 26.7, 30.2, 32.2, 32.6, 32.9, 36.9, 63.4. Найдено, %: C 75.96; H 13.92. $C_{10}H_{22}O$. Вычислено, %: C 75.88; H 14.01.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tanaka Y., Honda H., Ohsawa K., Yamamoto I. *Nippon Noyaku Gakk*. **1986**, *11*, 49–55.
2. Tanaka Y., Honda H., Ohsawa K., Yamamoto I. *Nippon Noyaku Gakk*. **1989**, *14*, 197–202.
3. Genna D.T., Hencken C.P., Posner G.H., Siegler M.A. *Org. Lett*. **2010**, *12*, 4694–4697. doi 10.1021/ol102142a
4. Baeza A., Najera C., Sansano J.M. *Eur. J. Org. Chem*. **2007**, 1101–1112. doi 10.1002/ejoc.200600822
5. Mori K., Akasaka K. *Tetrahedron Asymmetry.* **2016**, *27*, 182–187. doi 10.1016/j.tetasy.2016.01.014
6. Ишмуратов Г.Ю., Яковлева М.П., Галяутдинова А.В., Толстиков Г.А. *ХПС*. **2003**, *39*, 27–29. [Ismuratov G.Y., Yakovleva M.P., Galyautdinova A.V., Tolstikov G.A. *Chem. Nat. Comp*. **2003**, *39*, 31–33.] doi 10.1023/A:1024124411892
7. Chen L., Lu Y. *ХПС*. **2010**, *46*, 372–374. [Chen L., Lu Y. *Chem. Nat. Comp*. **2010**, *46*, 440–443.] doi 10.1007/s10600-010-9636-z
8. Chen Z., Li D., Lu C., Wang Q., Yang G. *Eur. J. Org. Chem*. **2009**, 1078–1081. doi 10.1002/ejoc.200800758
9. Kitahara T., Hyun K.S., Tamogami S., Kaiser R. *Nat. Prod. Lett*. **1994**, *5*, 157–164. doi 10.1080/10575639408044051
10. Kitahara T., Kang S.H. *Proc. Jpn. Acad., Ser. B*. **1994**, *70*, 181–184. doi 10.2183/pjab.70.181
11. Одиноков В.Н., Ишмуратов Г.Ю., Яковлева М.П., Сафиуллин Р.Л., Комиссаров В.Д., Толстиков Г.А. *Изв. АН. Сер. хим*. **1993**, *42*, 1301–1303. [Odinokov V.N., Ishmuratov G.Yu., Yakovleva M. P., Safiullin R.L., Komissarov V.D., Tolstikov G.A. *Russ. Chem. Bull*. **1993**, *42*, 1244–1245.] doi 10.1007/BF00702016
12. Одиноков В.Н., Ишмуратов Г.Ю., Ишмуратов Г.Ю., Яковлева М.П., Муслухов Р.Р., Сафиуллин Р.Л. *Докл. АН Сер. Хим*. **1992**, *326*, 842–846. [Odinokov V.N., Ishmuratov G.Yu., Yakovleva M.P., Muslukhov R.R., Safiullin R.L. *Doklady Chem*. **1992**, *326*, 231–235.]
13. Яковлева М.П., Хасанова Э.Ф., Талипов Р.Ф., Ишмуратов Г.Ю. *Вестник Башк. Ун-та.* **2009**, *14*, 1072–1098.
14. Минеева И.В. *ЖОрХ*. **2015**, *51*, 359–368. [Mineeva I.V. *Russ. J. Org. Chem*. **2015**, *51*, 341–351.] doi 10.1134/S1070428015030094
15. Kim S.H., Lee H.S., Kim K.H., Kim S.H., Kim J.N. *Tetrahedron*. **2010**, *66*, 7065–7076. doi 10.1016/j.tet.2010.05.103
16. Минеева И.В., Кулинкович О.Г. *ЖОрХ*. **2008**, *44*, 1277–1282. [Mineeva I.V., Kulinkovich O.G. *Russ. J. Org. Chem*. **2008**, *44*, 1261–1266.] doi 10.1134/S1070428008090029
17. Минеева И.В. *ЖОрХ*. **2019**, *55*, 1203–1214. [Mineeva I.V. *Russ. J. Org. Chem*. **2019**, *55*, 1112–1123.] doi 10.1134/S1070428019080098
18. Mori K., Kuwahara S. *Tetrahedron*. **1982**, *38*, 521–525. doi 10.1016/0040-4020(82)80096-3
19. Харисов Р.Я., Боцман О.В., Газетдинов Р.Р., Ишмуратов Г.Ю., Толстиков Г.А. *Изв. АН. Сер. хим*. **2001**, *50*, 1067. [Kharisov R.Ya., Botsman O.V., Gazetdinov R.R., Ishmuratov G.Yu., Tolstikov G.A. *Russ. Chem. Bull*. **2001**, *50*, 1117.] doi 10.1023/A:1011358427690

Synthesis of the Pheromone of the Mealworm *Tenebrio molitor L.*

I. V. Mineyeva*

Belarusian State University, 220030, Republic of Belarus, Minsk, pr. Nezavisimosti 4
**e-mail: i.mineyeva@yandex.ru*

Received January 31, 2020; revised February 2, 2020; accepted February 6, 2020

Based on the diastereoselective allylation reaction followed by reduction, a lactone was obtained, the cleavage of which in high yield and enantioselectivity led to methyl (3*S*)-5,5-dimethoxy-3-methylpentanoate, a valuable intermediate in the synthesis of mealworm pheromone, a pest of cereal stocks.

Keywords: diastereoselective allylation, Barbier reaction, 2-substituted allyl bromides, methyl 3- (bromomethyl)but-3-enoate, (*R*)-2,3-O-cyclohexylideneglyceraldehyde, methyl (3*S*)-5,5-dimethoxy-3-methylpentanoate, pheromone, mealworm *Tenebrio molitor L*.