

3. Овсепян Е. Н., Микаелян Дж. А.— Межвуз. сборник науч. трудов, Химия и хим. технология, Ереван, 1987, № 4, с. 146.
4. Овсепян Е. Н., Микаелян Дж. А., Чан Ким Тьен.— Межвуз. сборник науч. трудов, Химия и хим. технология, Ереван, 1987, № 4, с. 76.
5. Овсепян Е. Н., Микаелян Дж. А., Чан Ким Тьен.— Арм. хим. ж., 1987, т. 40, № 11, с. 690.

Армянский химический журнал, т. 42, № 5, стр. 294—313 (1989 г.)

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.35+547.9

АЛКЕНИЛМАГНИЙГАЛОГЕНИДЫ В СИНТЕЗЕ ПРИРОДНЫХ МОЛЕКУЛ

Ш. О. БАДАНЯН и С. А. ВОРСКАНЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

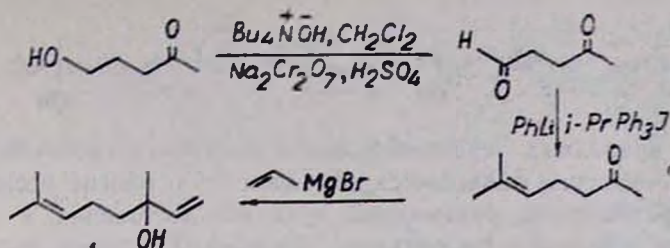
Поступило 20 VI 1988

В в е д е н и е

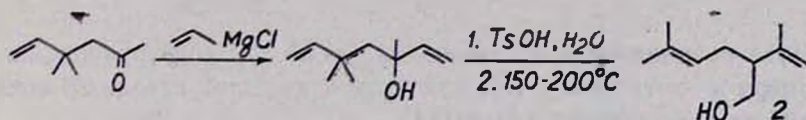
На современном этапе развития химии природных соединений алкенилмагниийгалогениды (АМГ) успешно используются для конструирования ряда важных классов природных молекул. Синтезы основаны главным образом на реакциях АМГ с карбонильной группой, оксирановой группировкой, на их способности селективно присоединяться к активированным или сопряженным кратным связям. Между тем несмотря на кажущуюся обширность литературного материала в этой области, фактически отсутствуют его обобщение и систематизация. Известен только обзор Нормана «Алкенилмагниийгалогениды», где имеются лишь разрозненные данные относительно синтеза природных соединений [1]. Целью настоящего обзора является систематизация литературных данных по применению АМГ в синтезе природных соединений, в частности, терпенов, феромонов, ювеноидов и т. д.

1. Синтез терпенов

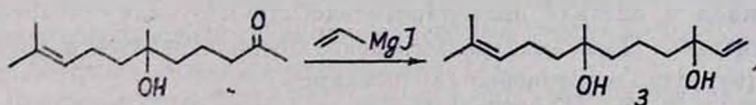
Начиная с пятидесятых годов для построения молекул терпенов широко использовались АМГ. Здесь прежде всего следует отметить применение винилмагниийбромида в синтезе изопреноидных спиртов—линалоола (1) и неролидола (4) [2], а также (±)-линалилацетата [3]. Совсем недавно был предложен другой путь конструирования (±)-линалоола, основанный на взаимодействии винилмагниийбромида с метилгептеноном [4, 5].



Реакция карбонильной группы непредельных кетонов с винилмагнийгалогенидом была использована для синтеза лавандулола (2) и каппаралидиола (3). Первый из них был получен исходя из 4,4-диметил-5-гексен-2-она [6]

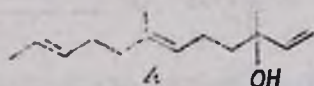


а второй—из 2,6-диметил-2-ундецен-6-ол-10-она [7].

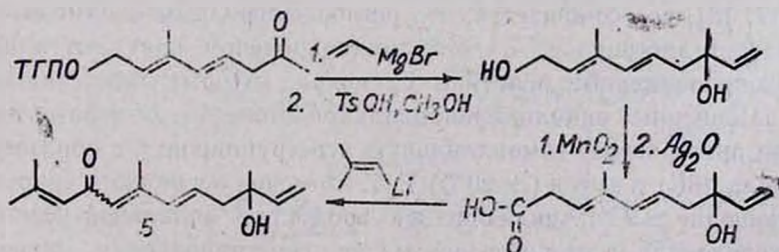


Сообщается, что при взаимодействии Е-геранилацетона с винилмагнийхлоридом образуется (±)-Е-неролидол (4) с хорошим выходом [8], в то время как нерилацетон в аналогичной реакции дает смесь *цис*- и *транс*-неролидолов (4*Z*, 4*E*) в соотношении 9 : 1 [9].

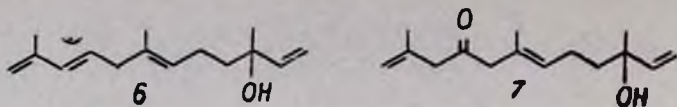
Синтезу *транс*-неролидола посвящена и работа [10], где наряду с ключевой стадией винилирования диенового кетона винилмагнийбромидом проведено и метилирование диметиллитийкупратом.



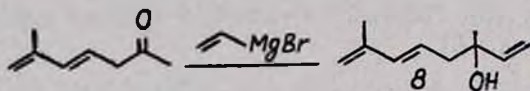
Интересный метод построения природных терпенов предложен Большаном с сотр. [11], получившим исходя из реакции Нормана *цис*- и *транс*-5,8-дегидро-4-кетонеролидол (5) по схеме:



Не менее важны и синтезы *d,l*-фоксенола (6) и *d,l*-кетонеролидола (7), с использованием в качестве синтона АМГ [12].

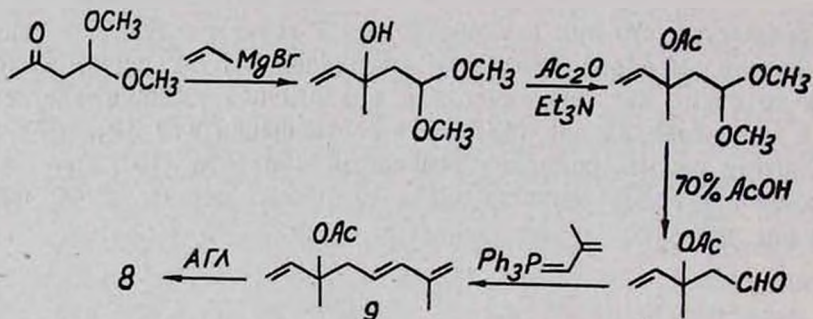


Среди природных терпенов большой интерес представляет хотриенол. Этим частично объясняется тот факт, что многие исследователи пытались разработать приемлемый путь его построения, в том числе посредством использования реактива Нормана. Так, было показано, что винилмагнийбромид гладко реагирует с нижеприведенным диеновым кетоном с образованием *d,l*-хотриенола (8) [13].



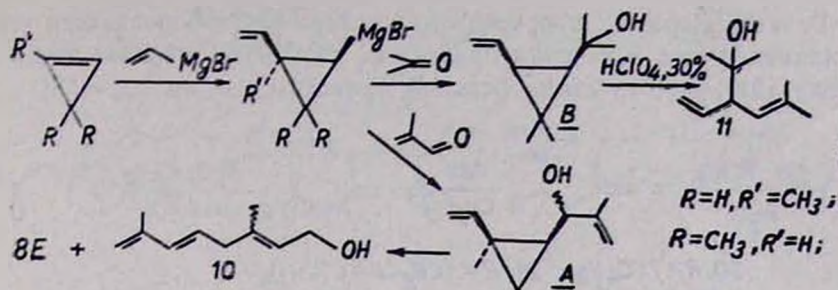
Указанная реакция была использована также для конструирования стереоизомера *d,l*-хотриенола (8), при этом в качестве исходного соединения служил *цис*-диеновый кетон [14].

В другой работе по хотриенолу (дигидролиналоол) винилмагний-галогенид применен в ранней стадии [15]. Авторы исходя из винилмагнийбромид и ацеталь ацетилацетальдегида получили непредельный спиртоацеталь. Последний рядом превращений переведен в хотриенол-ацетат (9), затем в хотриенол (8) по схеме:

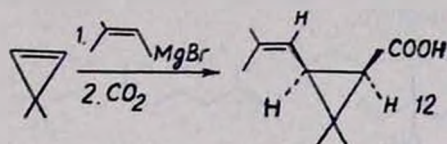


Имеются данные об образовании хотриенола при взаимодействии винил-магнийгалогенидов с 2-метилгептадиеноном [16]. Авторы отмечают, что при этом обеспечиваются не только высокая чистота, но и хороший выход продукта.

Из серии исследований по хотриенолу следует также отметить работы [17, 18], где сообщается, что региоспецифичным взаимодействием винилмагнийгалогенидов с метилциклопропеном получаются *цис*-винилциклопропенильные реактивы Гриньяра, которые легко превращаются в замещенные винилциклопропилкарбинолы *A* и *B*: первый при нагревании претерпевает гомоаллильную перегруппировку с образованием хотриенола (8E) и смеси ($\approx 20\%$) E, Z изомеров первичного спирта (10) в соотношении $\approx 2:1$, являющегося продуктом аллильной перегруппировки хотриенола, а второй через ту же перегруппировку приводит к ($\pm$)—сантолиновому спирту (11). Полностью процесс выражается схемой:



Способность АМГ присоединяться к кратной связи циклопропенов была использована и при получении *цис*-хризантемовой кислоты (12) [19, 20].

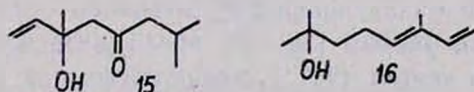


Имеются данные о том, что при конструировании хризантемовой кислоты можно использовать *d,l*-пирогин, удобный синтез которого с применением АМГ предложен совсем недавно [21].

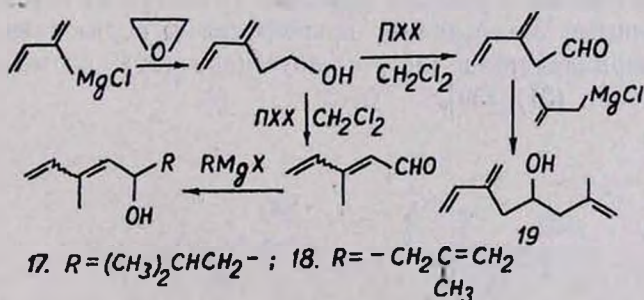
Для синтеза α -мирцена (13) и мирценола (14) в качестве ключевой стадии также реализована реакция винилмагнийгалогенида с альдегидом [22].



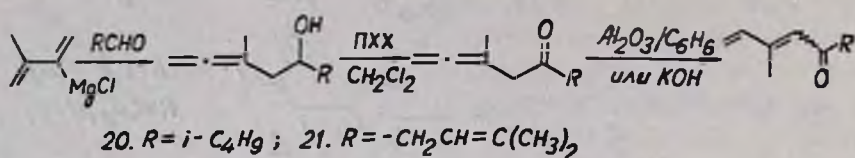
Аналогичным путем при помощи винилмагнийгалогенидов были получены *d,l*-тагетонол (15) [23] и оцименол (16) [24].



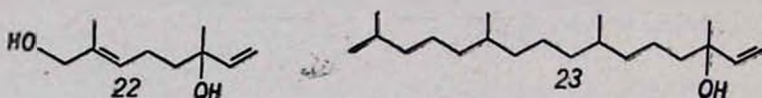
Значительный интерес представляет и работа по созданию моно-терпеновых спиртов — тагетола (17), α -оцименоло (18), региоизомера ипсиденола (19), на основе 2-(1,3-бутадиенил)магнийхлорида [25]. Реакция протекает по схеме:



Реактив Нормана, полученный на основе хлоризопрена, был успешно применен для получения природных диенонов—тагетона (20), оцимена (21). Общая схема реакции приводится ниже [26—28].

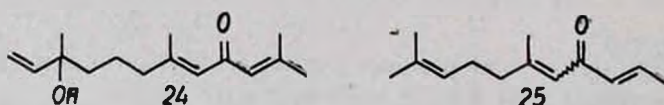


На основе винилмагнийбромида описан синтез монотерпенового спирта ($\pm$)-2,6-диметил-2,7-октадиен-1,6-диола (22) [29]), а также изофитола (23) [30, 31], при этом, как отмечают авторы, обеспечивается высокий выход последнего.

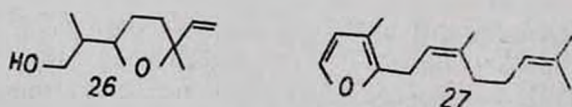


Достаточно широко винилмагнийгалогенид применяется в синтезе полипренильных кетонов—синтонов, пригодных для построения терпенов типа сквалена и изофитола [32], а также α -синенсала [33].

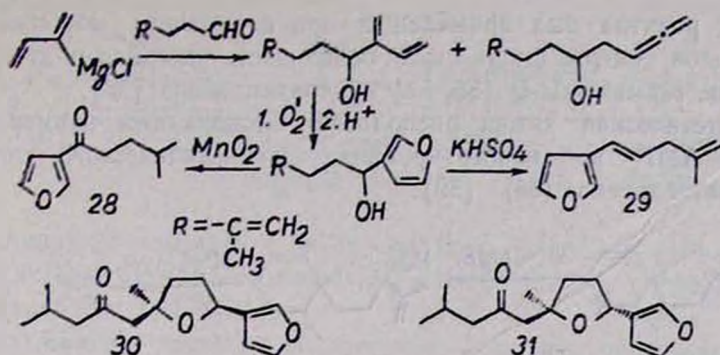
Отметим, что для конструирования ациклических терпенов, в частности, камфорного масла—3, 7, 11-триметилдодека-1,7 (E), 10-триен-3-ол-9-она (24) [34] и κ -дамаскона (25) [35] употребляют также замещенные винилмагнийгалогениды.



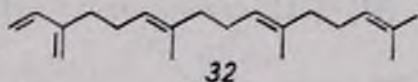
Синтетические манипуляции с применением реактива Нормана позволили индийским ученым [36—38] предложить новые методы синтеза ($\pm$)-лилиевого спирта (26) и сесквирозефурана (27).



Небезынтересна и реакция реактива Гриньяра на основе хлоропрена с различными альдегидами, приводящая к образованию фуранотерпенов—периллакетона (28), α -клаузенана (29), ипомемарона (30), эпиипомемарона (31) [39].

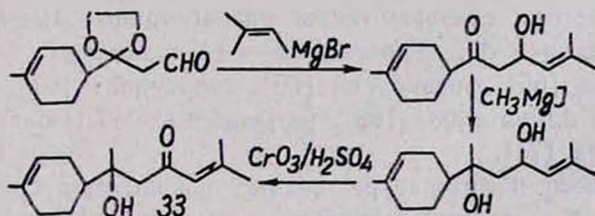


Реактив Нормана был успешно использован и для получения дитерпена- β -спрингена (32) [40],

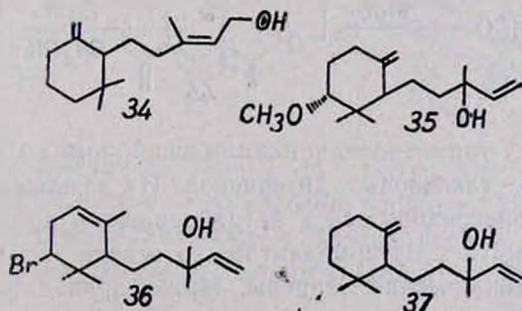


лактонов—цембранолида [41] и широко применяемого в изящных синтетах мевалолактона [42].

Известно, что структурным фрагментом многих природных соединений сесквитерпенового ряда является кольцо циклогексана. Для построения подобных терпеноидов в ряде случаев были употреблены АМГ. Так, например, β,β -диметилвинилмагнийбромид был применен при получении α -бисабололона-3 (33) [43], 4,8-диметил-2-(2-метилпроп-1-енил)-1-оксапирано-(4,5)-дец-7-ена [44].

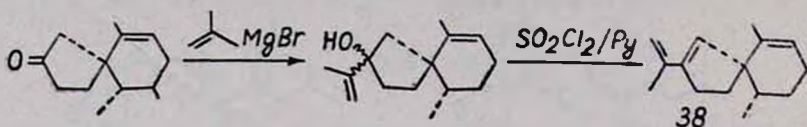


В основе синтеза некоторых сесквитерпенов—*транс*- γ -моноциклофарнезола (34) [45], β -снидерола (35) [46], $(\pm)$ - α -снидерола (36) [47], β -моноциклонеролидола (37) [48], *цис*- и *транс*-окиси R-(+)-пулегона [49], *d,l*-изошнубунона [50, 51], $(\pm)$ -9-изоцианопупукеанана [52], хумбертиола [53] и др. [54, 55] также лежит реактив Нормана.

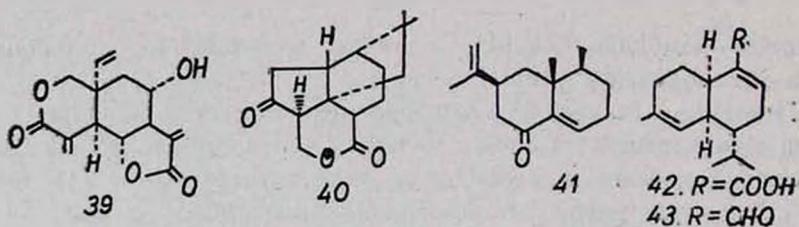


Этот реактив был применен и при получении моноциклических терпеноидов, содержащих в цикле более шести углеродных атомов—гермакранов, гермакрена-D [56, 57] и караханаэнона [58].

Синтетическая химия располагает несколькими примерами применения АМГ при конструировании полициклического терпеноида ($\pm$)- α -ветиспирена (38) [59].

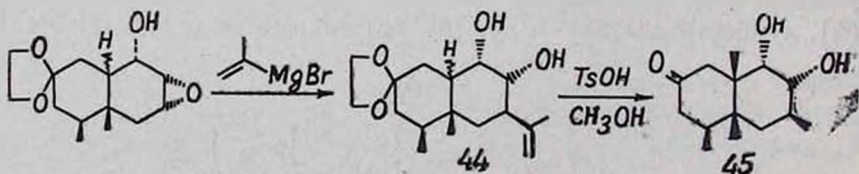


Следующим важным шагом в применении АМГ при построении природных молекул является синтез предшественника трициклического бис-лактона — вернолепина (39) [60], сескитерпеноида квадрона (40) [61], эремофилона (41) [62], склероспорина (42) и склероспориала (43) [63].

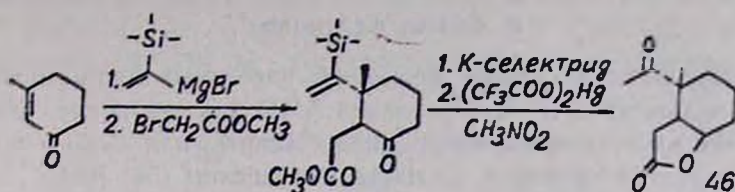


Во всех вышеприведенных работах исследователи использовали способность АМГ вступать в реакцию с карбонильными соединениями. С этим свойством связаны также разработанные методы получения других бициклических терпеноидов—($\pm$)-оплопанона [64], ($\pm$)-прекапнеладиена [65], форсколина [66], тайлорпона [67], *d,l*-транс-ε-кадинена [68], *d,l*-погостола [69], ($\pm$)-лабдадиен-7,14-ола-13 [70], (±)-кориамиртина [71].

Имеющиеся в литературе данные показывают способность АМГ реагировать и с другими функциональными группами, что было также использовано при построении природных молекул. Так, например, бициклические терпеноиды — производные эремофилгна (44, 45) были получены с использованием реакции АМГ с эпоксигруппой [72].

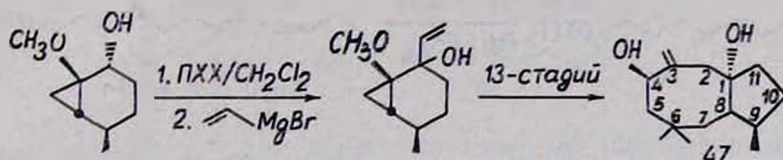


Винил- и 1-триметилсилилвинилмагнийбромиды были использованы и в синтезе таксановых дитерпенов. Их исключительная способность гладко присоединяться к активированным кратным связям дала возможность выйти к интермедиатам, на основе которых были конструированы циклические терпены. Ниже приводится одна из схем, ведущих к краеугольному в построении таксанов соединению (46) [73].

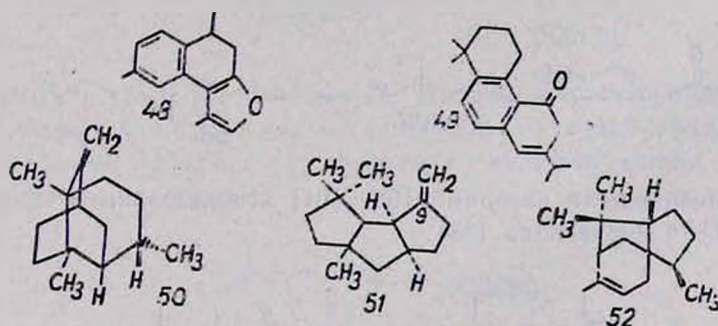


В литературе описаны и другие подходы к синтезу синтонов таксановых дитерпенов и астаксантина, основанные на использовании винилмагнийбромида [74, 75]

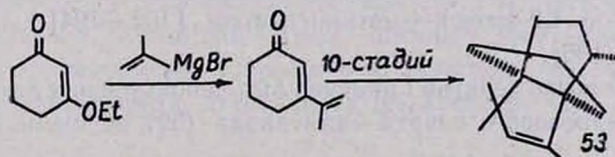
Следует также привести показательный пример применения реактива Нормана в синтезе необычного сесквитерпенового диола ($\pm$)-понтедиола (47) и его 4-элимера. Это один из простых членов растущего семейства циклооктаносодержащих природных продуктов [76].



АМГ были успешно употреблены в многостадийном синтезе трициклических терпенов ($\pm$)-хромолаенина (48) [77], розмарихинона (49) [78], а также сесквитерпенов ($\pm$)-сейшеллена (50) [79, 80], Δ^9 , (12)-капнеллена (51) [81], цедрена (52) [82], $\pm$ -модгифена (53) [83].



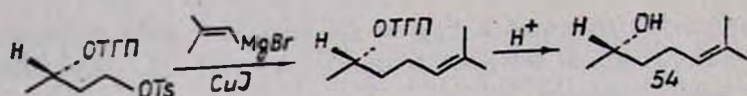
При получении последнего использована способность АМГ замещать алкоксильную группировку в виниловых эфирах.



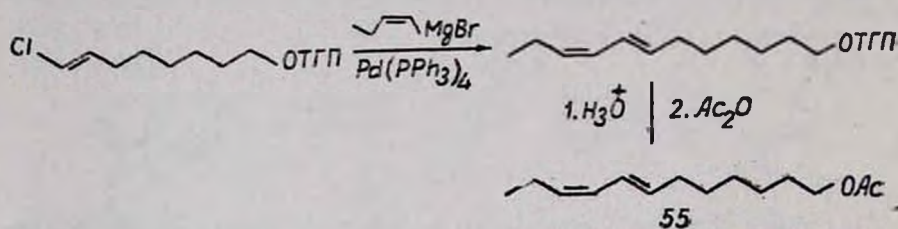
В ряде работ приводятся данные об участии АМГ при получении трициклических терпеноидов: гаскардовой кислоты [84], ($\pm$)-норпачуленюла [85], и полициклических—гиббереллиновой кислоты [86], гигаена [87], ($\pm$)-ретягераневой кислоты [88] и др. [89—94].

2. Синтез феромонов

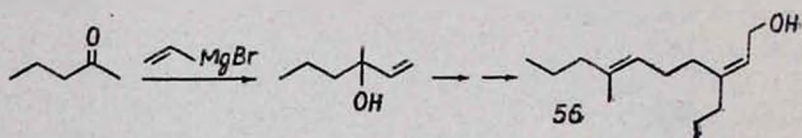
В основу методов синтеза феромонов насекомых многими исследователями положена идея использования АМГ. Так, например, реакцией конденсации изобутирилмагнийбромида с монотозилатом был получен α — (+)-сулкатол—феромон *Snathotrichus sulcatus* (54) [95].



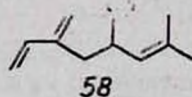
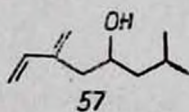
С помощью аналогичной стереоспецифичной реакции реактива Нормана с 1-хлоралкеном был осуществлен переход к половому феромону вредителя виноградинок — *L. botrana* (55) [96].



Другим примером применения АМГ является синтез аттрактанта яблонной плодовой 7-метил-3-пропилдекадиен-2-цис-, 6-транс-ола-1: (56) [97].

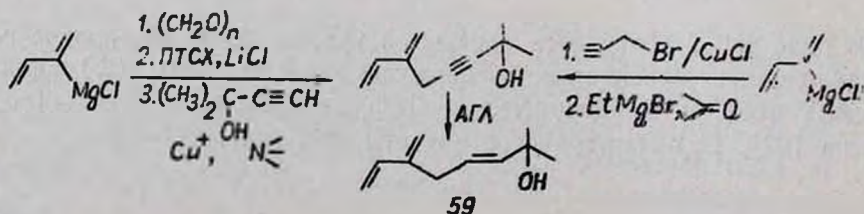


АМГ различными авторами [98—101] использованы в синтезе ипсенола (57) и ипсидиенола (58).

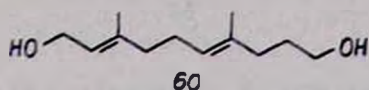


Ипсенол образуется также в результате реакции 2-(1,3-бутадиенил)-магнийхлорида с 1,2-эпокси-4-метилпентаном [102—104] и эпихлоргидрином [105, 106].

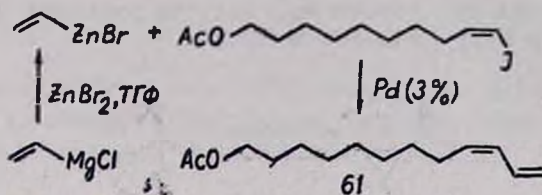
Приведенный выше реактив Гриньяра был использован и для конструирования монотерпенового спирта—амитинола (59) по схеме [106, 107].



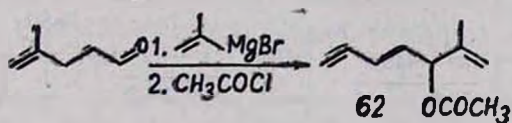
Показательно также успешное завершение синтеза феромона коровяковой бабочки *Dorus gullippus berenice*—(E, E)-3,7-диметил-2,6-декадиендиола-1, 10 (60) на основе изопропенилмагнийдброма [108].



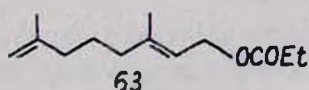
Интересным примером употребления АМГ является их первоначальная трансформация в цинкорганические соединения и их дальнейшее использование в синтезе феромона коровяковой червя (*Diparopsis castanea*) (61) [109].



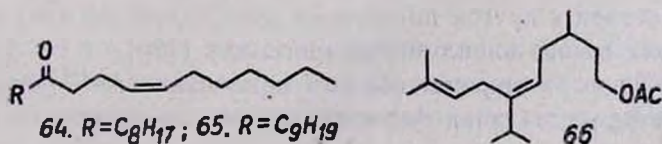
Совсем недавно описан эффективный вариант образования полового аттрактанта червеца Комстока-3-ацетокси-2,6-диметил-1,6-гептадиена (62), в реакции изопропенилмагнийдброма с 4-метил-4-пентеналем [110].

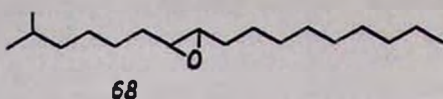
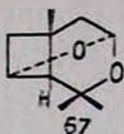


Толстиковым и сотр. [5] сообщается, что винилмагнийдбромид был успешно применен для получения 3,7-диметил-2,7-октадиен-1-илпропионата (63) — основного компонента феромона калифорнийской щитовки (*Quadraspidlotus perniciosus*).



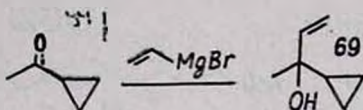
В последние годы ведутся систематические исследования по созданию ряда других феромонов также с использованием АМГ, например, компонентов феромона *Carposia niponensis* (64, 65) [111], феромона желтой померанцевой (*Aonidiella citrina*) щитовки (66) [112], компонента оббирательного феромона *Trypodendron lineatum* (±)-линеатина (67) [113] и (±)-диспарлур, аттрактанта шелкопряда (68) [114].



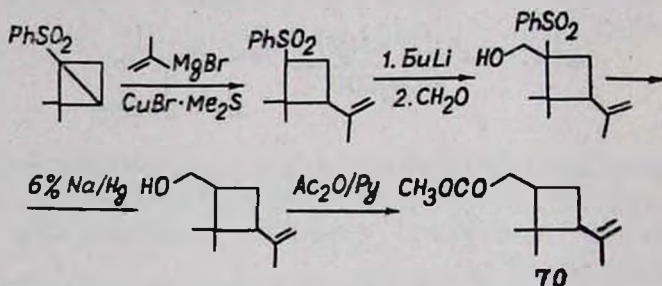


На основе АМГ осуществлен асимметрический синтез ключевых синтонов феромона щитовки красной померанцевой [115], а также формальный энантиоспецифический синтез того же феромона [116].

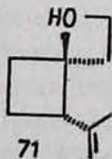
Известно, что в остои многих природных соединений, в частности, репеллентов входят циклические системы. При их конструировании также успешно применены АМГ. Так, взаимодействием винилмагнийбромида с метилциклопропилкетонем был получен репеллент жука короеда—типографа (69) [91].



Привлекательна схема построения ацетата (±)-цитрилола—полового феромона мучнистого червеца (70), где ключевой стадией является взаимодействие изопропенилмагниийбромида с арилсульфонилциклобутаном [117, 118].



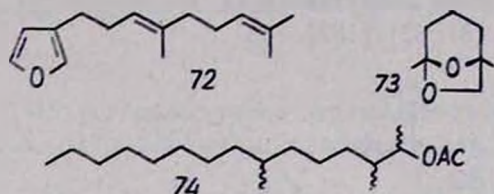
Отметим, что способность реактива Нормана присоединяться к кратным связям, была использована для синтеза феромона хлопкового долгоносика *Anthonomus grandis*—(±)-грандизола (71) [119].



Осуществлен и другой интересный путь получения (+)-цис-грандизола (71) на основе винилмагнийгалогенида [120].

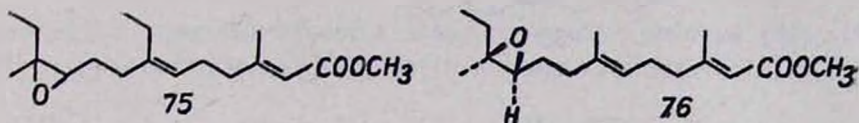
Дальнейшее расширение области применения АМГ привело к разработке метода создания фермента тревоги муравьев дендралазина

(71) [121], (±)-фронталина (73)-феромона жесткокрылых [122] и феромона сосновых пилильщиков (74), относящихся к родам *Diprion* и *Neodiprion* [123].

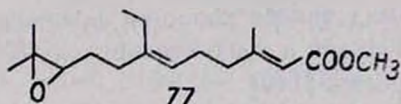


3. Синтез ювеноидов

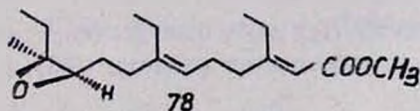
Анализ литературных данных показывает, что АМГ были применены и в химии ювеноидов. Так, реактив Нормана использован для синтеза ювенильных гормонов (ЮГ) (75, 76) [124, 125].



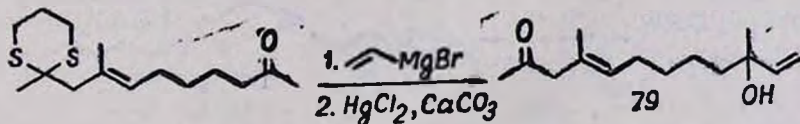
Описан также другой путь конструирования ЮГ (75, 76), а также их биологически активного гомолога (77) с помощью АМГ [126].



Привлекательный метод создания ЮГ (78) предложен Андерсоном с использованием 2-бутенилмагнийбромида [127].



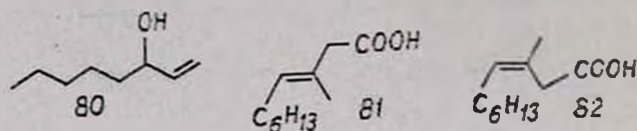
В другой работе [128] представлен полный и стереоселективный синтез (±)-эхинолона—имитатора ювенильного гормона (79).



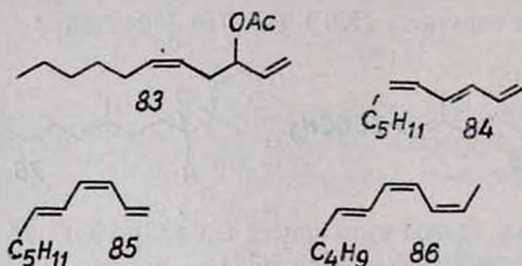
Сообщается также о методе получения имитатора ювенильного гормона Бауэра опять-таки с использованием реактива Нормана [129]. Имеется и ряд других данных по синтезу ювеноидов с применением АМГ [130—135].

4. Синтез прочных природных соединений

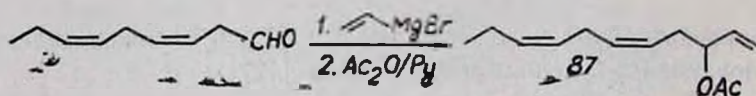
АМГ оказались пригодными для создания ряда других типов природных соединений. Так, на их основе был получен основной компонент эфирных масел гриба мацутакэ (*Armillaria matsutake*) (80) [136] и масла *A. farnesiana* (81, 82) [137].



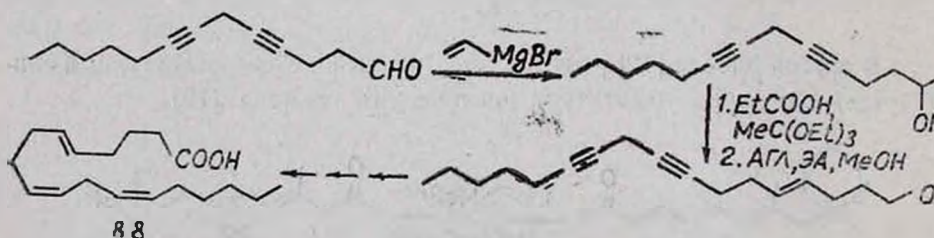
Результатом использования АМГ в синтезе природных соединений явилось создание ($\pm$)-диктиопролена (83), выделенного из водоросли *Dictyopteris prolifera* [138], и природных ундекатриенов [84—86], [139].



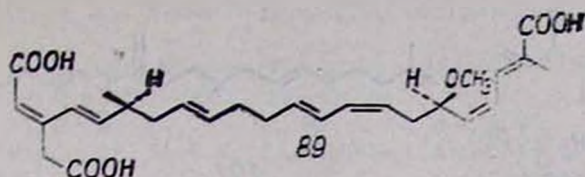
Винилмагнийбромид явился хорошим фрагментом для трансформации 3(Z), 6(Z)-нонадиенала в неодиктиопролен (87) — следовый компонент водоросли *D. prolifera* [140].



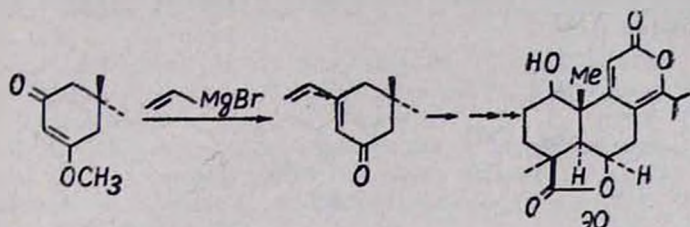
На основе реактива Нормана был успешно решен также синтез транс-линоленовой—колумбиновой кислоты (88) [141].



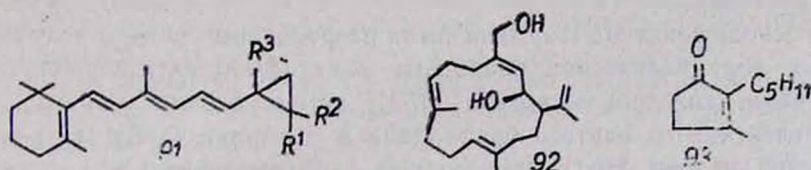
Другим важным применением винилмагнийбромида является его использование при получении природного токсина—болгкрековой кислоты (89) [142], а также бреветоксина В и ряда ионофоров [143].



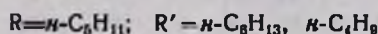
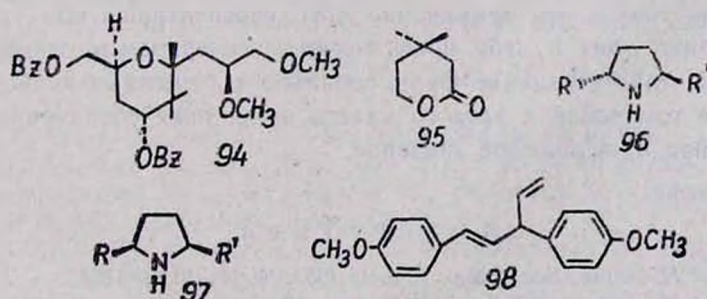
Способность АМГ региоселективно взаимодействовать с циклическими непредельными кетозэфирами использована для синтеза нагилактона (90) [144],



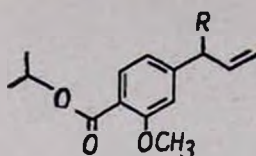
биологически активных аналогов *транс*-ретиновой кислоты (91) [145], 7 (8)-дезоксаасперидола (92) [146] и дигидрожасмона (93) [147].



Следует отметить также изящные примеры получения дибензоата педерола (94)—ключевого промежуточного соединения в синтезе педерина—сильного ингибитора биосинтеза аминокислот [148], широко известного синтона—мевалонолактона (95) [149], алкилпирролидинов (96, 97), выделенных из термитов *Solenopsis molesta*, *S. texanus* и его гомологов [150], а также диметилового эфира ($\pm$)-гиокирезинола (98) [151].

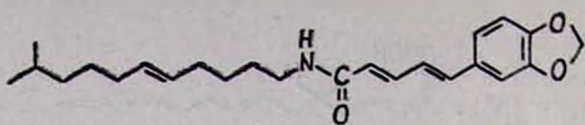


По данным ряда авторов, АМГ были успешно применены для построения производных природного эвгенола (99, 100) [152], сальватина (101), выделенного ранее из *Piper sylvaticum* [153].



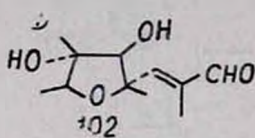
99. $R = -OCO-$

100. $R = -OCCCH_3$

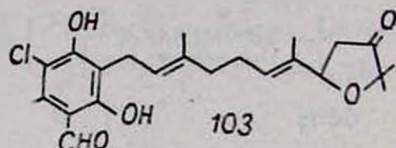


101

В основу синтеза ($\pm$)-цитреовираля (102)-микробного метаболита [154], и аксофуранона (103)—грибкового метаболита [155] также положены реакции АМГ.



102



103

Предметом особого внимания в последние два десятилетия является разработка методов химического синтеза простагландинов. И в этих исследованиях в ряде случаев был применен винилмагнийгалогенид [156—158].

На основе реактива Нормана были разработаны методы получения сложных полициклических природных соединений: октагидронафта-новой части дигидрокомпактина [159], потенциального синтона для энантоселективного синтеза брефелдина и антирина [160], ($\pm$)-коронафаквой кислоты [161], производных дауномицинона [162], β -санта-лола [163], а также (—)-песталотина и его стереоизомера—эпипесталотина [164].

Приведенный обзор литературы показывает, что появляющиеся новые сообщения являются подтверждением неослабевающего интереса к АМГ, занявших свое определенное и прочное место в многочисленном ряду реагентов, применяемых в одной из интенсивно развивающихся областей органического синтеза—химии природных соединений. Несомненно также, что применение АМГ перспективно, ибо умелое их использование таит в себе практически неисчерпаемые возможности, в частности, при создании функционально замещенных непредельных молекул, в том числе и разного класса природных соединений, имеющих большое практическое значение.

ЛИТЕРАТУРА

1. Normant H. — Bull. Soc. Chim. France, 1959, № 11—12, p. 1764.
2. Normant H. — C. r., 1955, v. 240, № 6, p. 631.
3. Пат. 55376 (1968), ПНР/Brud W., Danlewski W. — РЖХ, 1973, 12Н67П.
4. Liu Zhu-Jin, Chen Zhou-Jia, Ding Wei-Yu, Fang Yue — Acta chim. sin., 1985, v. 43, № 11, p. 1068. — РЖХ, 1986, 12Е41.
5. Зайнуллин Р. А., Куковинец О. С., Одинокоев В. Н., Толстиков Г. А. — Всесоюзная конференция по химии непредельных соединений, посев. памяти А. М. Бутле-рова. Тез. докл. — Казань, 1986, т. 3, с. 93.
6. Пат. 2432235 (1976), ФРГ/Fraunberg K. — РЖХ, 1976, 22Р516П.

7. Vig O. P., Vig A. K., Kumar S. D. — Indian J. Chem., 1975, v. 13, № 10, p. 1003.
8. Буцуган Я., Мураи М., Мацуура Т. — J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., 1968, v. 89, № 4, p. 431. — РЖХ, 1969, -2Ж464.
9. Rittersdorf W., Cramer F. — Tetrah., 1968, v. 24, № 1, p. 43.
10. Satoh Y., Serizawa H., Hara S., Suzuki A. — J. Am. Chem. Soc., 1985, v. 107, № 18, p. 5225.
11. Bohlmann F., Krammer R. — Chem. Ber., 1976, Bd. 109, № 10, S. 3362.
12. Vig O. P., Sharma S. D., Sharma M. L., Bari S. S. — Indian J. Chem., 1976, В 14, № 12, p. 926.
13. Vig O. P., Jugdish C., Bhagat R. — J. Indian Chem. Soc., 1972, v. 49, № 8, p. 793.
14. Vig O. P., Bhagat R., Rani U., Kaur T. — J. Indian Chem. Soc., 1974, v. 51, № 6, p. 616.
15. Bohlmann F., Köring D. — Chem. Ber., 1974, Bd. 107, № 6, S. 1780.
16. ПАТ. 56—139434 (1981), Япония/Такаку К., Ивамото М., Накамура М., Коками К. — РЖХ, 1982, 20Н11П.
17. Ческис Б. А., Моисеенков А. М., Рудашевская Т. Ю., Рудашевская Т. Ю., Немеянова О. А. — Изв. АН СССР, сер. хим., 1982, № 11, с. 2548.
18. Moiseenkov A. M., Czeskis B. A., Semenowsky A. V. — J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1982, № 2, p. 109.
19. Nesmeyanova O. A., Rudashevskaya T. Y., Dyachenko A. I., Savilova S. F., Nefedov O. M. — Synthesis, 1982, № 4, p. 236.
20. Lehmkuhl H., Mehler K. — Lieb. Ann., 1982, № 12, 2244.
21. Scott F., Nkwelo M. M. — Synth. Commun., 1985, v. 15, № 12, p. 1051.
22. Vig O. P., Bhagat R., Urmil R., Jatinder K. — J. Indian Chem. Soc., 1973, v. 50, № 5, p. 329.
23. Vig O. P., Bhagat R., Baldev V. — Indian J. Chem., 1973, v. 50, № 6, p. 408.
24. Kise H., Sato T., Yasuoka T., Seno M., Asahara T. — J. Org. Chem., 1979, v. 41, № 24, p. 4451.
25. Ворскания С. А., Чобанян Ж. А., Баданян Ш. О. — Арм. хим. ж., 1988, т. 41, № 10, с. 624.
26. Ворскания С. А., Чобанян Ж. А., Баданян Ш. О. — Арм. хим. ж., 1984, т. 38, № 7, с. 424.
27. Ворскания С. А., Чобанян Ж. А., Баданян Ш. О. — III Всесоюзная конференция по металлоорганической химии. Тез. докл., —Уфа, 1985, ч. II, с. 191.
28. Авт. свид. 1133256 (1985), СССР/Баданян Ш. О., Ворскания С. А., Чобанян Ж. А. — Бюлл. изобр., 1985, № 1.
29. Vig O. P., Bari S. S., Trehan I. R., Vig Rashmi. — Indian J. Chem., 1980, В 17, № 6, p. 619.
30. Susumu A., Takanao T., Hidenori K., Kiyoshi T., Taichi S., Sei O. — Bull. Chem. Soc. Jap., 1978, v. 51, № 4, p. 1158.
31. Mandal T., Yamaguchi H., Nishikawa K., Kawada M., Otera J. — Tetrah. Lett., 1981, v. 22, № 8, p. 763.
32. Fujita Y., Onishi T., Nishida T. — Synthesis, 1978, № 12, p. 934.
33. Büchi G., Wüest H. — J. Am. Chem. Soc., 1974, v. 96, № 24, p. 7573.
34. Vig O. P., Sharma M. L., Aggarwal R. C., Sharma S. D. — Indian J. Chem., 1979, В 18, № 3, p. 203, РЖХ, 1980, 18Е34.
35. Schulte-Elte K. H., Strickler H., Gautschi F., Pickenhagen W., Gadola M., Ltmacher J., Müller B. L., Wüffl F., Ohloff G. — Lieb. Ann., 1975, № 3, p. 484.
36. Vig O. P., Bhatt R. S., Jatinder Kaur, Kapur J. C. — Indian J. Chem., 1973, v. 50, № 1, p. 37.
37. Vig O. P., Bhatt R. S., Jatinder Kaur J. C. — J. Indian Chem. Soc., 1973, v. 50, № 2, p. 139.
38. Vig O. P., Vig A. K., Sharma S. D. — J. Indian Chem. Soc., 1974, v. 51, № 10, p. 900.
39. Kondo K., Matsumoto M. — Tetrah. Lett., 1976, № 48, p. 4363.
40. Vig O. P., Sharma M. L., Nada Rashmi, Puri S. K. — Indian J. Chem., 1985, В 24, № 3, p. 247.

41. Marshall J. A., Coghlan M. J., Watanabe M. — J. Org. Chem., 1984, v. 49, № 5, p. 747.
42. Ettel E. L., Soat K., Kenan W. R. — Tetrah. Lett., 1981, v. 22, № 30, p. 2859.
43. Vig O. P., Bari S. S., Sharma S. D., Lal Manohar. — Indian J. Chem., 1976, B 14, № 12, p. 929.
44. Buchmann R., Marshall-Weyerstahl H., Weyerstahl P. — Tetrah., 1981, v. 40, № 18, p. 3293.
45. Vig O. P., Sharma M. L., Trehan Navneet, Verma N. K. — Indian J. Chem., 1980, v. B19, № 6, p. 453.
46. Rouessae F., Zamarlik H. — C. r., 1979, v. C289, № 14, p. 377.
47. Mural A., Abiko A., Kato K., Masamune T. — Chem. Lett., 1981, № 8, p. 1125.
48. Takeda R., Naoi H., Iwashita T., Mizukawa K., Hirose Y., Isida T., Inoue M. — Bull. Chem. Soc. Jap., 1983, v. 56, № 4, p. 1123.
49. Sepulveda J., Tortajada J., Mestres R. — Bull. soc. chim. France, 1984, Pt 2, № 5-6, p. 237.
50. Alexandre C., Rouessac F. — Chem. Commun., 1975, № 8, p. 275.
51. Alexandre C., Rouessac F. — Bull. Soc. chim. France, 1977, Pt 2, № 1-2, p. 117.
52. Hisashi J., Hing L. Sham — J. Am. Chem. Soc., 1979, v. 101, № 6, p. 1609.
53. Vig O. P., Vig A. K., Chugh O. P., Gupta K. C. — Indian J. Chem., 1975, v. 13, № 11, p. 1126.
54. Vig O. P., Vig A. K., Handa V. K., Sharma S. D. — Indian J. Chem., 1974, v. 12, № 11, p. 1158.
55. Prestwich G. D., Labovitz J. N. — J. Am. Chem. Soc., 1974, v. 96, № 22, p. 7103.
56. Schreiber S. L., Santini C. A. — Tetrah. Lett., 1981, v. 22, № 46, p. 4651.
57. Schreiber S. L., Hawley R. C. — Tetrah. Lett., 1985, v. 26, № 48, p. 5971.
58. Miyokoshi T., Saito S. — Yukagaku, 1982, v. 31, № 1, p. 35, PKX, 1982, 17625.
59. Caine D., Boucugnani A. A., Chao S. T., Dawyon J. B., Ingvalson P. F. — J. Org. Chem., 1976, v. 41, № 9, p. 1539.
60. Wege P. M., Clark R. D., Heathcock C. H. — J. Org. Chem., 1976, v. 41, № 19, p. 3144.
61. Danishefsky S., Vaughan K., Gadwood R., Tsuzuki K. — J. Am. Chem. Soc., 1981, v. 103, № 14, p. 4136.
62. Fiecht J., Touzin A. M. — Tetrah. Lett., 1977, № 12, p. 1081.
63. Kitahara T., Matsuoka T., Katayama M., Marumo S., Mori K. — Tetrah. Lett., 1984, v. 25, № 41, p. 4685.
64. Taber D. F., Kormeyer R. W. — J. Org. Chem., 1978, v. 43, № 26, p. 4925.
65. Kinney W. A., Coghlan M. J., Paquette L. A. — J. Am. Chem. Soc., 1985, v. 107, № 25, p. 732.
66. Jenkins P. R., Menezes K. A., Barraclough P., Nobbs M. S. — Chem. Commun., 1984, № 21, p. 1423.
67. Pattenden G., Whybrow D. — J. Chem. Soc., Perkin Trans., 1981, Pt 1, № 4, p. 1040.
68. Vig O. P., Sharma S. D., Kad G. L., Sharma M. L. — Indian J. Technol., 1975, v. 13, № 8, p. 764; PKX, 1976, 23E36.
69. Vig O. P., Bari S. S., Sharma S. D., Lal Manohar. — Indian J. Chem., 1978, B 16, № 2, p. 139.
70. Torti S., Uneyama K., Kawahara I., Kuyama M. — Chem. Lett., 1978, № 4, p. 45.
71. Tanaka K., Uchiyama F., Sakamoto K., Inubushi Y. — J. Am. Chem. Soc., 1982, v. 104, p. 4965.
72. Bohlmann F., Wegner P. — Lieb. Ann., 1984, № 11, p. 1785.
73. Andriamialsoa R. Z., Fetizon M., Hanna I. — Tetrah., 1984, v. 40, № 21, p. 4285.
74. Negishi E., Matsushita H., Chatterjee S., John R. A. — J. Org. Chem., 1982, v. 47, № 16, p. 3190.
75. Becher E., Albrecht R., Bernhard K., Leuenberger Hans G. W., Meyer H., Muller R. K., Schüep W., Wagner H. P. — Helv. Chim. Acta, 1981, v. 64, № 7, p. 2419.

76. *Gadwood R. C., Lett P. M., Wissinger Jane E. J.* — J. Am. Chem. Soc., 1984, v. 106, № 13, p. 3869.
77. *Juo P. R., Herz W.* — J. Org. Chem., 1985, v. 50, № 5, p. 700.
78. *Knapp S., Sharma S.* — J. Org. Chem., 1985, v. 50, № 24, p. 4996.
79. *Jung M. E., McCombs C. A.* — J. Am. Chem. Soc., 1978, v. 100, № 16, p. 5207.
80. *Jung M. E., McCombs C. A., Takeda Y., Pan Yuh-Guo.* — J. Am. Chem. Soc., 1981, v. 103, № 22, p. 6677.
81. *Paquette L. A., Stevens K. E.* — Can. J. Chem., 1984, v. 62, № 11, p. 2415.
82. *Horton M., Pattenden G.* — J. Chem. Soc. Perkin Trans., 1934, Pt 1, № 4, p. 811.
83. *Smith A. B., Jerris P. J.* — J. Org. Chem., 1982, v. 47, № 10, p. 1845.
84. *Boeckman R. K., Jr., Brum D. M., Arthur S. D.* — J. Am. Chem. Soc., 1979, v. 101, № 17, p. 5060.
85. *Bertrand M., Telssetre P., Peierlin G.* — Tetrah. Lett., 1930, v. 21, № 21, p. 2051.
86. *Mander L. N., Pyne S. G.* — J. Am. Chem. Soc., 1979, v. 101, № 12, p. 3373.
87. *Buchwalter B. L., Burflitt I. R., Felkin H., Joly-Goudet M., Naemura K., Salomon M. F., Woukullch P. M.* — J. Am. Chem. Soc., 1978, v. 100, № 20, p. 6445.
88. *Correy E. J., Desai M. C., Engler T. A.* — J. Am. Chem. Soc., 1985, v. 107, № 14, p. 4339.
89. *Chatak U. R., Ray J. K.* — J. Chem. Soc. Perkin Trans., 1977, Pt 1, № 5, p. 518.
90. *Colins J.-M., Pecher G., Van M. M.* — Bull. Soc. chim. Belg., 1980, v. 89, № 7, p. 551.
91. *Свищук А. А., Высоцкий Н. Н., Гринберг Ф. Л.* — Укр. хим. ж., 1975, т. 41, № 8, с. 846.
92. *Kolaczowski L., Reusch W.* — J. Org. Chem., 1985, v. 50, № 24, p. 4766.
93. *Simmross F. M., Weyerstahl P.* — Lieb. Ann., 1981, № 6, p. 1089.
94. *Vig O. P., Sharma M. L., Sethi A. S., Sharma S. D.* — Indian J. Chem., 1980, B 19, № 3, p. 176.
95. *Mori K.* — Tetrah., 1981, v. 37, № 7, p. 1311.
96. *Ratovelomanana V., Linstrumelle G. A.* — Tetrah. Lett., 1981, v. 22, № 4, p. 315.
97. *Мунтяк Г. Е., Васкан Р. Н., Шамшури А. А., Катлабуга Л. Е.* — Изв. АН Молд. ССР Сер. биол. и хим. н., 1974, № 6, с. 67.
98. *Vig O. P., Arand R. C., Kad G. L., Sehgal J. M.* — J. Indian Chem. Soc., 1970, v. 47, № 10, p. 999.
99. *Bertrand M., Vlala J.* — Tetrah. Lett., 1978, v. 19, № 29, p. 2575.
100. *Hosomi A., Sakata Y., Sakurai H.* — Tetrah. Lett., 1985, v. 26, № 42, p. 5175.
101. *Ikada N., Arai I., Yamamoto H.* — J. Am. Chem. Soc., 1986, v. 108, № 3, p. 483.
102. *Kondo K., Dobashi S., Matsumoto M.* — Chem. Lett., 1976, № 10, p. 1077.
103. *Mori K., Takigawa T., Matsuo T.* — Tetrah., 1979, v. 33, № 8, p. 933.
104. *Ческис Б. А., Моисеенков А. М.* — ДАН СССР, 1982, т. 265, № 6, с. 1410.
105. *Ворсканян С. А., Чобанян Ж. А., Киноян Ф. С., Баданян Ш. О.* — Всесоюзная конференция по химии непередель. соед. Тез. докл.—Казань, 1986, т. 3, с. 69.
106. *Ворсканян С. А., Чобанян Ж. А., Баданян Ш. О.* — Арм. хим. ж., 1987, т. 40, № 3, с. 181.
107. *Ворсканян С. А., Чобанян Ж. А.* — VII Всесоюзная конференция по химии ацетиленов. Тез. докл. — Ереван, 1984, с. 193.
108. *Katzenellenbogen J. A., Christy K. J.* — J. Org. Chem., 1974, v. 39, № 23, p. 3315.
109. *Gardette M., Jabri N., Alexakis A., Normant J. F.* — Tetrah., 1984, v. 40, № 14, p. 2741.
110. *Одинокое В. Н., Ахметова В. Р., Боцман Л. П., Толстиков Г. А., Моисеенков А. М.* — ХГС, 1985, № 2, с. 259.
111. *Sulridov A. F., Ermolenko M. S., Yashunsky D. V., Kochetkov N. K.* — Tetrah. Lett., 1983, v. 24, № 47, p. 4339.
112. *Mori K., Kuwanara S.* — Tetrah., 1982, v. 38, № 4, p. 521.
113. *Skattebol L., Stenstrom Y.* — Acta Chem. Scand., 1985, B39, № 4, p. 291.
114. *Okada K., Mori K., Matsui M.* — Agr. and Biol. Chem., 1977, v. 41, № 12, p. 2485, РЖХ, 1978, 12E159.

115. *Whittaker M., McArthur C. R., Lernooff C. C.* — Can. J. Chem., 1985, v. 63, № 11, p. 2844.
116. *Hutchinson J. H., Money T.* — Can. J. Chem., 1985, v. 63, № 11, p. 3182.
117. *Gaoni Y.* — Tetrah. Lett., 1982, v. 49, № 23, p. 5215.
118. *Gaoni Y., Tomazic A.* — J. Org. Chem., 1985, v. 50, № 16, p. 2943.
119. *Clark R. D.* — Synth. Commun., 1979, v. 9, № 4, p. 321. PЖХ, 1979, 20E151.
120. *Rosini G., Marotta E., Petrini M., Balilini R.* — Tetrah., 1985, v. 41, № 20, p. 4633.
121. *Vig O. P., Chugh O. P., Handa V. K., Vig A. K.* — J. Indian Chem. Soc., 1975, v. 52, № 3, p. 199.
122. *Серебряков Э. П., Гамалевич Г. Д.* — Изв. АН СССР, Сер. хим., 1985, № 8, с. 1890.
123. *Гамалевич Г. Д.* — Автореф. дис. канд. хим. наук. — М., 1985, — 24 с.
124. *Mori K., Stalla-Bourdillon B., Ohki M., Matsui M., Bowers W. S.* — Tetrah., 1969, v. 25, № 8, p. 1667.
125. *Henrik C. A., Schaub F., Siddall J. B.* — J. Am. Chem. Soc., 1972, v. 94, № 15, p. 374.
126. *Кример М. З., Спектор В. И., Мунтян Г. Е., Шамшурян А. А.* — ЖОХ, 1974, т. 10, вып. 8, с. 1614.
127. *Anderson R. J., Corbin V. L., Cottarell G., Cox G. R., Henrik C. A., Schaub F., Siddall J. B.* — J. Am. Chem. Soc., 1975, v. 97, № 5, p. 1197.
128. *Orsini F., Pelizzoni F.* — J. Org. Chem., 1980, v. 15, № 23, p. 4726.
129. *Valdya N. A., Broger E. A.* — Indian J. Chem., 1984, B 23, № 3, p. 241.
130. *Ohki M., Mori K., Matsui M., Sakimae A.* — Agr. and Biol. Chem., 1972, v. 36, № 6, p. 979.
131. *Лебедева К. В., Юдовская Т. К.* — ЖВХО, 1973, т. 18, № 5, с. 518.
132. *Babler J. H.* — J. Org. Chem., 1976, v. 41, № 7, p. 1262.
133. *Strelnz L., Romanuk M.* — Coll. Czech. Chem. Commun., 1973, v. 43, № 2, p. 647.
134. *Мунтян Г. Е., Васкан Р. Н.* — Изв. АН Молд. ССР, Сер. биол. и хим. н., 1978, № 1, с. 67.
135. *Ichikawa Y., Komatsu M., Takigawa T., Mori K., Kramer K. J.* — Agr. and Biol. Chem., 1980, v. 44, № 11, p. 2709.
136. *Fujita H., Ohara Y.* — J. Synth. Org. Chem. Jap., 1975, v. 33, № 8, p. 645; PЖХ, 1976, 7E165.
137. *Demole E., Enggist P.* — Helv. Chim. Acta, 1969, v. 52, № 4, p. 933.
138. *Vig O. P., Sharma M. L., Verma N. K., Malik Neera* — Indian J. Chem., 1981, B 20, № 2, p. 104.
139. *Giraudi E., Telsseire P.* — Tetrah. Lett., 1983, v. 24, № 5, p. 489.
140. *Yumada K., Ojika M., Tan H.* — Chem. Lett., 1980, № 12, p. 1613, PЖХ, 1981, 10E108.
141. *Elliott W. J., Needleman P., Sprecher H.* — J. Org. Chem., 1983, v. 48, № 26, p. 378.
142. *Corey E. J., Tramontano A.* — J. Am. Chem. Soc., 1984, v. 106, № 2, p. 462.
143. *Nicolaou K. C., Duggan M. E., Laddunahetty T.* — Tetrah. Lett., 1984, v. 25, № 20, p. 2069.
144. *Burke S. D., Smith-Strickland S. M., Powner T. H.* — J. Org. Chem., 1983, v. 48, № 4, p. 454.
145. *Curley R. W., Jr., Deluca H. F.* — J. Org. Chem., 1984, v. 49, № 11, p. 1941.
146. *Marshall J. A., Cleary D. G.* — J. Org. Chem., 1986, v. 51, № 6, p. 858.
147. *Watanabe S., Fujita T., Suga K., Abe H.* — J. Appl. Chem. and Biotechnol., 1977, v. 27, № 3, p. 117; PЖХ, 1977, 19Ж84.
148. *Isaac K., Kocienski P.* — Chem. Commun., 1982, № 8, p. 460.
149. *Mori K., Okada K.* — Tetrah., 1985, v. 41, № 3, p. 557.
150. *Jones T. H., Blum M. S., Fales H. M.* — Tetrah. Lett., 1979, № 12, p. 1031.
151. *Hirose Y., Ishikawa K., Nakatsuka T.* — Agr. and Biol. Chem., 1968, v. 32, № 10, p. 1283.

152. Bohlmann F., Zdero C. — Chem. Ber., 1968, Bd 101, № 9, p. 7243.
153. Vig O. P., Handa V. K., Vig A. K., Sharma S. D. — Indian J. Chem., 1975, v. 13, № 3, p. 225.
154. Williams D. R., White F. H. — Tetrah. Lett., 1985, v. 26, № 21, p. 2529.
155. Guthrie A. E., Semple J. E., Joulle M. M. — J. Org. Chem., 1962, v. 47, № 12, p. 2369.
156. Stork G., Raucher S. — J. Am. Chem. Soc., 1976, v. 98, № 6, p. 1583.
157. Jones J. H., Birking J. B., Cragoe E. J., Jr. — Prostaglandins, 1979, v. 17, № 2, p. 223; PЖХ, 1979, 22Е134.
158. Adams D. R., Barnes A. F., Cassidy F., Thompson M. — J. Chem. Soc. Perkin Trans., 1984, Pt 1, № 9, p. 2061.
159. Burke S. D., Saunders J. O., Oplinger J. A., Murtlashaw W. C. — Tetrah. Lett., 1985, v. 26, № 9, p. 1131.
160. Tetsuji K., Toshio S., Etsuko S., Masahiro N., Katsuo U. — J. Chem. Commun., 1982, № 2, p. 123.
161. Jung M. E., Halweg K. M. — Tetrah. Lett., 1981, v. 22, № 29, p. 2735.
162. Bulman-Page P. C., Ley S. V. — J. Chem. Soc. Perkin Trans., 1984, Pt 1, № 8, p. 1847.
163. Pat. 2843838 (1980), ФРГ/Baumann M., Hoffmann W. — PЖХ, 1981, 9P5377П.
164. Mori K., Otsuka T., Oda M. — Tetrah., 1984, v. 40, № 15, p. 2929.

Армянский химический журнал, т. 42, № 5, стр. 313—317 (1989 г.)

УДК 547.898+547.31

МАКРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СЛОЖНЫЕ ЭФИРЫ.

II. СИНТЕЗ 12,17-ДИАЛКИЛ-1,4,7,10-ТЕТРАОКСА-14-ХЛОР-14-ЦИКЛООКТАДЕЦЕН-11,18-ДИОНОВ, 12,17-ДИАЛКИЛ-1,4,7,10-ТЕТРАОКСА-14,15-ДИХЛОР-14-ЦИКЛООКТАДЕЦЕН-11,18-ДИОНОВ И ИХ КОМПЛЕКСОВ

А. А. АХНАЗАРЯН, М. Г. АРЗУМАНЯН и З. А. АКОПЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 12 I 1987

Взаимодействием дихлорангидридов 2,7-диалкил-4-хлор-4-октен- и 2,7-диалкил-4,5-дихлор-4-октен-1,8-диовой кислот с триэтиленгликолем получены макроциклические сложные эфиры—12,17-диалкил-1,4,7,10-тетраокса-14-хлор-14-циклооктадецен- и 12,17-диалкил-1,4,7,10-тетраокса-14,15-дихлор-14-циклооктадецен-11,18-дионы. Получены комплексы вышеуказанных макроциклов с солями Cu_2Cl_2 , $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, KCl .

Табл. 2, библиограф. ссылок 2.

В продолжение работ по синтезу макроциклических сложных эфиров [1] нами получены 12,17-диалкил-1,4,7,10-тетраокса-14-хлор-14-циклооктадецен- и 12,17-диалкил-1,4,7,10-тетраокса-14,15-дихлор-14-циклооктадецен-11,18-дионы. Синтез осуществлен взаимодействием ранее полученных дихлорангидридов 2,7-диалкил-4-хлор-4-октен- и 2,7-диалкил-4,5-дихлор-4-октен-1,8-диовых кислот [2] с триэтиленгликолем в среде абсолютного бензола в условиях высокого разбавления. Выходы целевых продуктов 83—91%.