

## ЛИТЕРАТУРА

1. Канкян А. Г., Гаспарян С. Е.—Уч. зап. ЕГУ, естеств. науки, 1976, № 1, с. 67.
2. Зейтунян Г. М., Гаврилова Т. Е., Бабалян Г. Г.—Арм. хим. ж., 1984, т. 37, № 9, с. 577.
3. Антроникашвили Т. Г., Гаспарян С. Е., Канкян А. Г.—Изв АН Груз.ССР, сер. хим., 1987, № 13, с. 229.
4. Гаспарян С. Е., Саргезян В. А., Гайбалян Д. С.—Арм. хим. ж., 1991, т. 44, № 7—8, с. 417.
5. Микдалян Р. А.—Верхнеюрский-неокомский седименто- и литогенез Армении. Ереван, Изд. АН АрмССР, 1990, с. 55, 95.

*Химический журнал Армении, т. 46, № 3—4, стр. 159—165 (1993 г.)*

## ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.364+547.365+547.9

### СИНТЕЗ ФЕРОМОНОВ ТУТОВОГО ШЕЛКОПРЯДА И КОКОНОПРЯДА КОЛЬЧАТОГО ЛЕСНОГО С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТРАНС-ОЛЕФИНИРОВАНИЯ ПО ВИТТИГУ 3-ТРИМЕТИЛСИЛИЛ-2-ПРОПИНИЛИДЕНФОСФОРАНОМ

Г. М. МАКАРЯН, А. Л. ОВАНЕСЯН, А. П. ХРИМЯН,  
У. Ю. МЯЭОРГ и Ш. О. БАДАНЯН

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван  
Тартуский государственный университет

Поступило 26 XI 1991

С использованием реакции Виттига получены два диеновых феромона—тутового шелкопряда и коконопряда кольчатого лесного. Стереоселективность конденсации составляет 85%, общий выход феромонов 20 и 22%, соответственно.

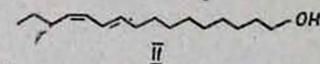
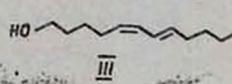
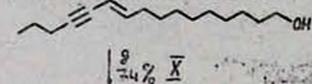
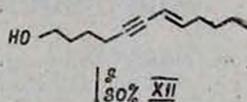
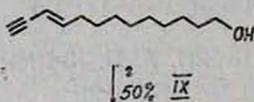
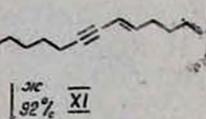
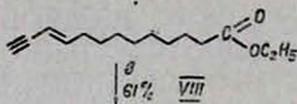
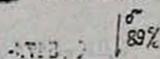
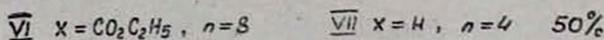
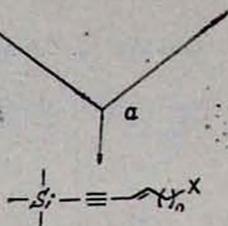
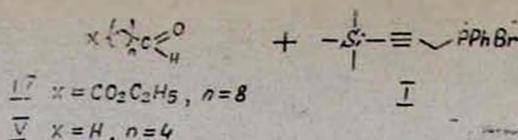
Библ. ссылок 12.

Реакция Виттига с применением 3-триметилсилил-2-пропилилфосфонийбромида (I), приводящая преимущественно к сопряженным транс-синам [1], практически не использовалась в химии феромонов. Исходя из доступности вышеназванного реагента и высоких выходов олефинирования нами недавно осуществлен синтез феромона яблонной плодовой гнили [2].

В настоящей работе описывается синтез других диеновых феромонов: тутового шелкопряда—бомбикола (*Bombis mori*) (II) и коконопряда кольчатого лесного (*Malacosoma disstria*) (III).

Известен ряд методов получения бомбикола [3—5] и феромона коконопряда кольчатого лесного [6, 7] с использованием сопряженных енинов и дальнейшим E- или Z-восстановлением тройной связи.

Ключевая стадия предложенного нами метода—транс-енинирование с применением альдегидов IV и V, осуществлена при  $-78^{\circ}$  в ТГФ с выходами 89 (после снятия триметилсилильной защиты) и 50%, соответственно. Стереоселективность в обоих случаях составляет 85%.



- а)  $\text{BuLi/пентан}$ , ТГФ,  $-78^\circ$ ; б)  $\text{NH}_4\text{F/DMFA}$ ,  $20^\circ$ ; в)  $\text{LiAlH}_4/\text{эфир}$ ,  $20^\circ$ ;  
 г) 1.  $\text{BuLi/эфир}$ , ТГФ,  $-40 \div -50^\circ$ ; 2.  $\text{PrBr/ГМФА}$ ; д)  $\text{Zn/Cu}$ ,  $t\text{-PrOH}$ ,  $85^\circ$ ;  
 е) 1.  $\text{MeLi/LiBr/эфир}$ , ТГФ,  $20^\circ$ ; 2.  $\text{ТГПО}(\text{CH}_2)_2\text{Br/ГМФА}$ ,  $-10^\circ$ ;  
 ж)  $\text{H}_3^+\text{O/CH}_3\text{OH}$ , кипячение.

Соотношение Е- и Z-изомеров определяли по данным ГЖХ и ПМР. Далее схема синтеза бомбикола включает гидридное восстановление энинового сложного эфира VIII, приводящее с 61% выходом к енинолу IX. Алкилирование последнего проводилось через промежуточное литиевое производное действием  $\text{PrBr}$  и ГМФА. Восстановление енинола IX цинк-медной парой в изопропиловом спирте [8] с 74% выходом привело к 10E, 12Z-гексадиен-1-олу (II). Суммарный выход бомбикола составляет 20%. По данным ГЖХ, на жидком кристалле Н-158 феромон состоит из смеси 10E, 12Z- и 10Z, 12Z-изомеров в соотношении 83:15 (около 2% примесей).

При получении диенола III ввиду летучести промежуточного 3-октен-1-ина десилилирование и алкилирование проводилось в один прием. При действии эфирного раствора комплекса метиллития с бромистым литием снимается защита, а затем добавлением ТГПО  $(\text{CH}_2)_4\text{Br}$  в ГМФА происходит алкилирование. После снятия тетрагидропиранильной защиты ениол XII восстанавливается аналогично предыдущему с образованием 5Z, 7E-додекадиен-1-ола (III) с 16% содержанием 5Z, 7Z-изомера. Суммарный выход феромона коконопряда кольчатого лесного—22%.

### Экспериментальная часть

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  соединений VI—IX, XI, XII измерены на спектрометре «Perkin-Elmer R-12B» с рабочей частотой 60 МГц в  $\text{CCl}_4$ , а ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  остальных соединений (II, III и X)—на приборе «Varian VXR-300» с рабочей частотой 300 МГц в  $\text{CCl}_4$  и  $\text{SDCl}_3$ . Химические сдвиги выражены в шкале  $\delta$  относительно ТМС. Для ГЖХ анализа соединений II и III использована стеклянная колонка 2 м × 3 мм, наполнитель—10% жидкий кристалл Н-158 на хроматоне N-AW ДМСС (0,125—0,160 мм). Для остальных соединений использован «ЛХМ-80», колонка 2 м × 3 мм, наполнитель «Chromaton N-Super» (0,125—0,160 мм) ДМСС, пропитанный 5% ХЕ-60, газ-носитель—гелий, скорость газа-носителя 40 мл/мин. Колоночная хроматография осуществлена на силикагеле Л 40/100 мкм (ЧСФР) ТСХ—на пластинках «Silufol UV-254» (ЧСФР), обнаружение—парами йода или раствором  $\text{KMnO}_4$ .

По известным методикам получены 3-триметилсилил-2-пропанилфосфонийбромид [1] и 4-тетрагидропиранилокси-1-бромбутан [9, 10].

*Этиловый эфир 10-тридецен-12-иновой кислоты (VIII)*. К суспензии 4,59 г (10,11 ммоль) 3-триметилсилил-2-пропанилфосфонийбромида (I) в 15 мл абс. ТГФ в атмосфере азота при  $-78^\circ$  добавляют 8 мл 1,26 М раствора бутиллития (10,1 ммоль) в эфире. Полученную смесь перемешивают 0,5 ч при  $-78^\circ$  и при той же температуре добавляют 2,1 г (10 ммоль) 9-карбэтоксипонанала (IV) в 4 мл абс. ТГФ. Смесь перемешивают 0,5 ч при  $-70^\circ$  и еще 0,5 ч при  $-40^\circ$ . После этого выливают в ледяную воду, экстрагируют смесью гексан-эфир, 1:1, сушат  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . После удаления растворителя выделяют этиловый эфир 13-триметилсилил-10-тридецен-12-иновой кислоты (VI). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CCl}_4$ ),  $\delta$ , м. д.: 0,18 с [9H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]; 1,1—1,8 м (15H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, H-3 ÷ H-8); 2,0—2,4 м (4H, H-2, H-9); 4,12 кв (2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 5,50 д. уш. (1H, H-11, J=16,0); 6,12 дт (1H, H-10, J<sub>1</sub>=16,0, J<sub>2</sub>=7,0). К енину VI добавляют 40 мл насыщенного раствора  $\text{NH}_4\text{F}$  в ДМФА и 2 г сухого  $\text{NH}_4\text{F}$ . Перемешивают полученную смесь при комнатной температуре 8 ч (конец реакции определяют по ТСХ), смесь выливают в 150 мл воды, экстрагируют смесью гексан-эфир, 1:1, сушат  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , затем колоночной хроматографией (элюент—гексан-эфир, 3:1) выделяют 2,1 г (89%) этилового эфира 10-тридецен-12-

тиновой кислоты (VIII) в виде смеси E- и Z-изомеров с соотношением 85:15 (по ГЖХ и ЯМР). Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CCl}_4$ ),  $\delta$ , м. д.: 1,0—1,6 м (15H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ , H-3÷H-8); 1,9—2,26 м (4H, H-2, H-9); 2,6 д [1H, H-13, J=2,2, (VIII-E)]; 2,93 д [1H, H-13, J=2,2 (VIII-Z)]; 3,95 кв (2H,  $\text{CH}_3\text{C}_{12}$ ), 5,4 уш. д (1H, H-11, J=16,0); 6,05 дт [1H, H-10, J=16,0, (VIII-E)].

*10-Тридецен-12-ин-1-ол (IX)*. К раствору 2,6 г (70 ммоля) алюмогидрида лития в 16 мл абс. эфира при  $-5^\circ$  прикапывают 1,7 г (7 ммоля) этилового эфира 10-тридецен-12-иновой кислоты (VIII) в 8 мл абс. эфира. Перемешивают при комнатной температуре 1,5 ч (за окончанием реакции следили по ТСХ). Затем при  $0^\circ$  прикапывают 0,13 мл воды, 0,13 мл 15% водного раствора едкого натра и 0,39 мл воды, отфильтровывают, осадок промывают эфиром ( $3 \times 15$  мл), сушат  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . После удаления растворителя колоночной хроматографией (элюент—гексан-эфир, 10:3) выделяют 828 мг (61%) 10-тридецен-12-ин-1-ола (IX) в виде смеси E- и Z-изомеров с соотношением 85:15, (по ЯМР),  $R_f$  0,3 (гексан-эфир, 2:1). Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CCl}_4$ ),  $\delta$ , м. д.: 1,35 с. уш. (14H, H-2÷H-8); 2,0—2,35 м (2H, H-9); 2,7 д (1H, H-13, J=2,0, (IX-E)]; 3,0 м [1H, H-13, (IX-Z)]; 3,1—3,7 м (3H, H-1, OH); 5,45 д. уш. (1H, H-11, J=16,0); 6,23 дт (1H, H-10,  $J_{10,11} = 16,0$ ,  $J_{10,9} = 7,0$ ).

*10-Гексадецен-12-ин-1-ол (X)*. К раствору 828 мг (3,5 ммоля) 10-тридецен-12-ин-1-ола (IX) в 8 мл абс. ТГФ при  $-40 \div 50^\circ$  прикапывают 9,16 мл 0,84 М раствора бутиллития в эфире (7,7 ммоля). Перемешивают при той же температуре 1 ч, затем добавляют 0,59 г (4,8 моля)  $\text{PbBr}_2$  в 14 мл сухого ГМФА, перемешивают 2 ч, еще 2 ч при  $-30 \div -25^\circ$ . Оставляют на ночь при  $0^\circ$ , перемешивают при комнатной температуре 4 ч, затем при  $0^\circ$  прикапывают воду, экстрагируют гексаном, эфиром. Экстракт промывают водой, высаливают, сушат  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . После удаления растворителя сырую смесь хроматографируют на колонке (элюент—гексан-эфир, 10:3) и выделяют 500 мг (50%) смеси E- и Z-изомеров 10-гексадецен-12-ин-1-ола (X) [11] с соотношением 85:15 (по ГЖХ),  $R_f$  0,22 (гексан-эфир, 1:2). Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CCl}_4$ )  $\delta$ , м. д.: 0,95 т (3H, H-16, J=7,0); 1,25—1,75 м [16H, H-2÷H-8, H-15]; 1,95—2,2 м (4H, H-9, H-14); 3,2 с (1H, OH); 3,5 т. наруш. (2H, H-1); 5,4 д. уш. (1H, H-11,  $J_{11,10} = 16,0$ ); 5,95 дт [1H,  $J_{10,11} = 16,0$ ,  $J_{10,9} = 7,0$ , H-10 (X-E)]. Спектр  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 13,5 (C-1), 21,4 (C-3), 22,3 (C-2), 25,8 (C-14), 28,7, 29,1, 29,4, 29,5, 30,0 (C-9÷C-13), 32,8 (C-8), 32,9 (C-15), 63,1 (C-16), 79,4 (C-5), 88,5 (C-4), 109,9 (C-6), 143,3 (C-7).

*10E, 12Z-Гексадекадиен-1-ол (II)*. К суспензии 0,95 г цинковой пыли в 0,32 мл  $\text{H}_2\text{O}$ , нагретой до кипения, при интенсивном перемешивании добавляют раствор 0,24 г  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в 1,19 мл  $\text{H}_2\text{O}$ . Образовавшийся темно-серый осадок промывают водой ( $2 \times 1,58$  мл), прибавляют раствор 1,33 г едкого кали в 7,91 мл воды, нагревают 40 мин при  $90^\circ$ . Полученный катализатор промывают водой до нейтральной реакции, добавляют 3,16 мл 33% водного раствора пропанола-2, на-

гревают до кипения (85°) и прибавляют 500 мг (2,12 ммоль) 10-гексадецен-12-ин-1-ола (X), продолжая затем нагревание при 85° в течение 0,5 ч. Реакцию контролируют по ГЖХ. После исчезновения исходного спирта смесь охлаждают, отфильтровывают. Катализатор промывают пропанолом-2 (2×0,95 мл), пентаном (1×0,95 мл). Органический слой отделяют, водный экстрагируют пентаном (2×0,95 мл). Объединенные экстракты сушат MgSO<sub>4</sub>, пентан упаривают, колоночной хроматографией (элюент—гексан-эфир, 10:3) выделяют 372 мг (74%) 10E, 12Z-гексадекадиен-1-ола (II). Спектр <sup>1</sup>H ЯМР (CDCl<sub>3</sub>), δ, м. д.: 0,93 т (3H, H-16, J=7,0); 1,26—1,68 м (16H, H-2÷H-8, H-15); 2,13 м (4H, H-9, H-14); 3,1—3,75 м (3H, H-1, OH); 5,32 тд (1H, H-13, J<sub>13,14</sub> = 7,5); 5,67 тд (1H, H-10, J<sub>10,9</sub> = 7,0); 5,98 дд (1H, H-12, J<sub>12,13</sub> = 10); 6,3 дд (1H, H-11, J<sub>11,10</sub> = 15,0, J<sub>11,12</sub> = 10,0) [12]. Спектр <sup>13</sup>C ЯМР (CDCl<sub>2</sub>), δ, м. д.: 125,7 (C-11), 128,9 (C-12), 129,9 (C-13), 134,7 (C-10), 63,1 (C-1) [12].

*1-Триметилсилил-3-октен-1-ин (VII)*. Аналогично получению енинового эфира VI, из 2,06 г (24 ммоль) валерианового альдегида (V), 11,2 г (24,2 ммоль) 3-триметилсилил-2-пропинилфосфонийбромид (I), 8,1 мл 2,96 М раствора бутиллития (24 ммоль) в пентане и 54 мл абс. ТГФ колоночной хроматографией (элюент—гексан) выделяют 1130 мг (50%) смеси E- и Z-1-триметилсилил-3-октен-1-ина (VII) с соотношением 85:15 (по ГЖХ и ЯМР), R<sub>f</sub> 0,63 (для VII-E) и 0,66 (для VII-Z) в гексане. Аналитические образцы енинов VII-E и VII-Z выделяют в чистом виде колоночной хроматографией (элюент—гексан). Спектр <sup>1</sup>H ЯМР для VII-E (CCl<sub>4</sub>), δ, м. д.: 0,22 с [9H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]; 0,95 т (3H, H-8); 1,15—1,60 м (4H, H-6, H-7); 1,95—2,40 м (2H, H-5); 5,55 л (1H, H-3, J<sub>3,1</sub> = 16,1); 6,15 дт (1H, H-4, J<sub>4,3</sub> = 16,0, J<sub>4,5</sub> = 7,0). Спектр <sup>1</sup>H ЯМР (VII-Z) (CCl<sub>4</sub>), δ, м. д.: 0,22 с [9H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 0,9 т (3H, H-8), 1,15—1,60 м (4H, H-6, H-7), 2,1—2,5 м (2H, H-5), 5,48 д (1H, H-3, J=11,0), 5,90 дт (1H, H-4, J<sub>4,3</sub>=11,0, J<sub>4,5</sub>=7,5).

*12-ТГПО-5-додецен-7-ин (XI)*. К раствору 1130 мг (11,8 ммоль) 1-триметилсилил-3-октен-1-ина (VII) в 18 мл абс. ТГФ при комнатной температуре прикапывают 14,8 мл 0,8 М суспензии MeLi/LiBr в эфире (11,8 ммоль). Перемешивают при той же температуре 3,5 ч, затем при -10° прикапывают раствор 1130 мг (4,4 ммоль) 4-ТГПО-1-бромбутана в 25 мл абс. ГМФА. Далее перемешивают реакционную смесь при комнатной температуре, оставляют на ночь, затем еще 5 ч (после этого, по данным ТСХ, никаких изменений не фиксировано). Выливают реакционную смесь в воду, экстрагируют смесью петролейный эфир-эфир, 1:1, нейтрализуют насыщенным раствором NH<sub>4</sub>Cl, сушат Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. После удаления растворителя сырую смесь хроматографируют на колонке (элюент—гексан-эфир, 20:1). Выделяют 2840 мг (60%) смеси E- и Z-12-ТГПО-5-додецен-7-ина (XI) с соотношением 85:15. Спектр <sup>1</sup>H ЯМР (CCl<sub>4</sub>), δ, м. д.: 0,95 т (3H, H-1); 1,1—1,8 м [14H, H-1, H-2, H-10, H-11, (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>—в кольце]; 1,9—2,5 м (4H, H-4, H-9); 3,1—3,9 м (4H, OCH<sub>2</sub>, в кольце, H-12); 4,55 м (1H, OCHO), 5,4 д (1H, H-6, J<sub>6,5</sub> = 16,0); 5,92 дт (H-5, J<sub>5,6</sub> = 16,0, J<sub>5,4</sub> = 7,0).

5-Додецен-7-ин-1-ол (XII). Смесь 1,42 г (5,39 ммоль) 12-ТГПО-5-додецен-7-ина (XI), 70,8 мг ПТСК, 16,3 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$ , 1,63 мл  $\text{H}_2\text{O}$  и 89 мл эфира кипятят 1,5 ч, удаляют растворитель и после обычной обработки смесь очищают на колонке (элюент—гексан-эфир, 5:2). Выделяют 968 мг (92%) смеси E- и Z-5-додецен-7-ин-1-ола (XII) с соотношением 85:15 (по ЯМР),  $R_f$  0,16 (гексан—эфир, 5:2). Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CCl}_4$ ),  $\delta$ , м. д.: 0,93 т (3H, H-12); 1,1—1,8 м (4H, H-2, H-3, H-10, H-11); 1,9—2,5 м (4H, H-4, H-9); 3,6 м (3H, H-1, OH); 5,4 д (1H, H-7,  $J_{7,8} = 16,0$ ); 5,95 дт (1H, H-8,  $J_{3,7} = 16,0$ ,  $J_{3,9} = 7,0$ ) [7].

5Z, 7E-Додекадиен-1-ол (III). Аналогично восстановлению енинола X, из 2,4 г цинковой пыли, 0,59 г  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 3,36 г KOH, 8 мл 33% водного раствора пропанола-2 и 968 мг (5,38 ммоль) спирта XII при 85° в течение 2,5 ч и колоночной хроматографией (элюент—гексан-эфир, 5:2) выделяют 783 мг (80%) 5Z, 7E- и 5Z, 7Z-додекадиен-1-ола (III) с соотношением 83:15. Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ): 0,93 т (3H, H-12); 1,15—1,83 м (8H, H-2, H-3, H-10, H-11); 2,0—2,4 м (4H, H-4, H-9); 3,6 м (3H, H-1, OH); 5,38 дт (1H, H-5,  $J_{5,6} = 11,0$ ); 5,72 дт (1H, H-8,  $J_{8,7} = 16,0$ ); 6,05 дд (H-6);  $J_{6,5} = 11,0$ ;  $J_{6,7} = 10,0$ ; 6,45 дд (1H, H-7,  $J_{7,8} = 16,0$ ) [12].

**ԹԹԵՆՈՒ ՄԵՏԱՔՍԱԿՈՐԾԻ ԵՎ ԱՆՏԱՌԱՅԻՆ ՕՂԱԿԱՎՈՐ  
ԲՈՃՈՃԱԿՈՐԾԻ ՖԵՐՈՄՈՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ 3-ՏՐԻՄԵԹԻԼՍԻԼԻԼ-2-  
ՊՐՈՊԻՆԻԼԻԳԵՆՖՈՍՖՈՐԱՆՈՎ ԸՍՏ ՎԻՏԻԳԻ ՏՐԱՆՍ-ՕԼԵՖԻՆԱՑՄԱՆ  
ՕԳՏԱԿՈՐԾՄԱՄԲ**

Գ. Մ. ՄԱԿԱՐԻԱՆ, Ա. Լ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ, Ա. Պ. ԽՐԻՄՅԱՆ, Ու. Յու. ՄՅԱԿՈՐԳ և  
Շ. Հ. ԲԱԴԱՆԻԱՆ

Վիտիգի ռեակցիայի օգտագործմամբ ստացվել է երկու դիենային ֆերոմոն՝ ԹԹԵՆՈՒ մետաքսագործի (*Bombis mori*) և անտառային օղակավոր բոժոժագործի (*Malacosoma disstria*): Կոնդենսացիայի ստերեոսելեկտիվությունը կազմում է 85%, ֆերոմոնների ելքը՝ 20 և 22% համապատասխանաբար:

**SYNTHESIS OF THE PHEROMONES OF SILKWORM MOTH  
AND FOREST TENT CATERPILLAR USING WITTIG  
TRANS-OLEFINATION WITH 3-TRIMETHYLSILYL-  
2-PROPYNYLIDEN PHOSPHORANE**

G. M. MAKARIAN, A. L. HOVHANESSIAN, A. P. KHRIMIAN,  
U. Yu. MIAEGOR and Sh. H. BADANIAN

Two dienic pheromones of silkworm moth (*Bombis mori*) and forest tent caterpillar (*Malacosoma disstria*) have been synthesized using Wittig reaction in the new steps. The stereoselectivity of the condensation is 85% and total yields of the pheromones are 20 and 22% respectively.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Corey E. J., Ruden R. A. — *Tetrah. Lett.*, 1973, № 17, p. 1495.
2. Хримян А. П., Макарян Г. М., Ованесян А. Л., Виммер Л., Романюк М., Штрайц Л., Баданян Ш. О.—ХПС, 1991, № 1, с. 117.
3. Henrick C. A. — *Tetrah.*, 1977, v. 33, № 15, p. 1845.
4. Normant J. F., Campbell A., Villieras J. — *Tetrah. Lett.*, 1977, № 18, p. 1165.
5. Sotain D., Descouls Ch. — *Bull. Soc. Chim. France*, 1979, № 1—2, p. 71.
6. Матвеева Е. Д., Курц А. Л., Бундель Ю. Г.—Усп. хим., 1986, т. 55, вып. 7, с. 1199.
7. Rossi F., Carpin A. — *Tetrah.*, 1983, v. 39, № 3, p. 237.
8. Меликян Г. Г., Мкртчян Д. А., Лебедева К. В., Мязорг У. Ю., Паносян Т. А., Баданян Ш. О.—ХПС, 1984, № 1, с. 98.
9. Yede, S. E., A post M. J., Hagen J. P. — *J. Org. Chem.*, 1979, v. 44, № 19, p. 3230.
10. Ковалев Е. Г., Матвеева Е. Д., Стан В. В., Возк Г. А., Юдин Л. Г., Кост А. Н.—ЖОрХ, 1980, т. 16, вып. 10, с. 2032.
11. Trusehelt E., Etter K. — *Lieb. Ann.*, 1962, v. 658, s. 65.
12. Gardette M., Jubri N., Alexakis A., Normant J. F. — *Tetrah.*, 1974, v. 40, № 14, p. 2741.

*Химический журнал Армении, т. 46, № 3—4, стр. 165—170 (1993 г.)*

УДК 547.589+547.78

### ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ ПРОЛИНА И ПИПЕКОЛИНОВОЙ КИСЛОТЫ С $\beta$ -АРОИЛАКРИЛОВЫМИ КИСЛОТАМИ

Р. Дж. ХАЧИКЯН, С. М. АТАШЯН, А. А. БАЛЯН и С. Г. АГБАЛЯН

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 6 VIII 1992

Показано, что реакции пролина и пипеколиновой кислоты с  $\beta$ -ароилакриловыми кислотами в диметилсульфоксиде приводят к образованию производных пирролизидина и октагидрохинолизидина.

Табл. 4, библиографических ссылок 7.

Ранее на многочисленных примерах было показано, что при взаимодействии  $\beta$ -ароилакриловых кислот с различными аминами образуются  $\alpha$ -аддукты по двойной связи, либо соли исходных кислот с аминами [1—3].

Нами осуществлены также реакции нуклеофильного присоединения некоторых алифатических  $\alpha$ -аминокислот к  $\beta$ -ароилакриловым кислотам [4]. Однако при взаимодействии  $\beta$ -ароилакриловых кислот с гетероциклическими аминокислотами, пролином и пипеколиновой кислотой не удалось получить аддукты в спирте, ацетоне, а также в водно-ацетоновом и водно-щелочном растворах.

Исходя из литературных данных о декарбокислировании пролина при образовании азометинилидов с бензальдегидом в диметилсульфоксиде [5] была осуществлена реакция  $\beta$ -ароилакриловых кислот с пролином при нагревании в ДМСО (95°). Действительно, в этих