

**ОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ РИЦИНОЛЕВОЙ  
КИСЛОТЫ В НАПРАВЛЕННОМ СИНТЕЗЕ**

© Г. Ю. Ишмуратов\*, М. П. Яковлева, В. А. Выдрина, А. Х. Шаяхметова,  
И. С. Назаров, Р. Я. Харисов, Р. Р. Муслухов, Н. М. Ишмуратова

Институт органической химии Уфимского научного центра РАН  
Россия, Республика Башкортостан, 450054 г. Уфа, пр. Октября, 71.

Тел./факс: +7 (347) 235 60 66.

E-mail: insect@anrb.ru

Обобщены результаты исследований авторов статьи по расширению синтетического потенциала (*R,Z*)-(+)-12-гидрокси-9-октадеценовой (рицинолевой) кислоты посредством окислительных трансформаций (озонолиза, дальней функционализации химически стабильной алкильной части (C-13÷C-18) с помощью реакции Бартонна и гидроборирования-окисления двойной связи) в направленном синтезе.

**Ключевые слова:** ричинолевая кислота, касторовое масло, озонлиз, реакция Бартонна, гидроборирование-окисление.

Один из методов направленного синтеза оптически активных соединений основывается на трансформации доступных и недорогих природных субстратов, содержащих асимметрические центры известной конфигурации. Таковым является касторовое масло (**1**), выделяемое из семян клещевины и содержащее в своем составе до 95% уникальной (*R,Z*)-(+)-12-гидрокси-9-октадеценовой (рицинолевой) кислоты (**2**) (*ee* 100%) [1]. Со второй половины прошлого века наблюдается повышенный интерес к химическим превращениям кислоты **2**, причем особенности ее строения предполагают, прежде всего, окислительные превращения (эпоксилирование и гидроксильное) по кратной связи, чему были посвящены многие работы [2–6]. Однако, функционализация алкильного фрагмента и направляющий эффект оптически активного центра молекулы **2** как индуктора асимметрии практически не были изучены.

В данной работе представлены результаты наших исследований, расширяющих синтетический потенциал титульного субстрата **2** посредством окислительных трансформаций (озонолиза, дальней функционализации химически стабильной алкильной части (C-13÷C-18) с помощью реакции Бартонна и гидроборирования-окисления двойной связи) в направленном синтезе.

(*R*)-(-)-1,3-Нонандиол (**3**) является ключевым синтоном в синтезе энантиомерно чистого (*R*)-(+)- $\gamma$ -декалактона [7] – аромата спелых персиков и нектаринов, и главным компонентом выделений желез мужских особей фруктовой мушки *Dacus tau* [8]. К тому же, гомиральные 1,3-диоли используются для энантиоселективного расщепления производных тетрагидропиран-2-она [9]. В частности, (*R*)-(**3**) применяли при оптическом расщеплении рацемического ментона [10].

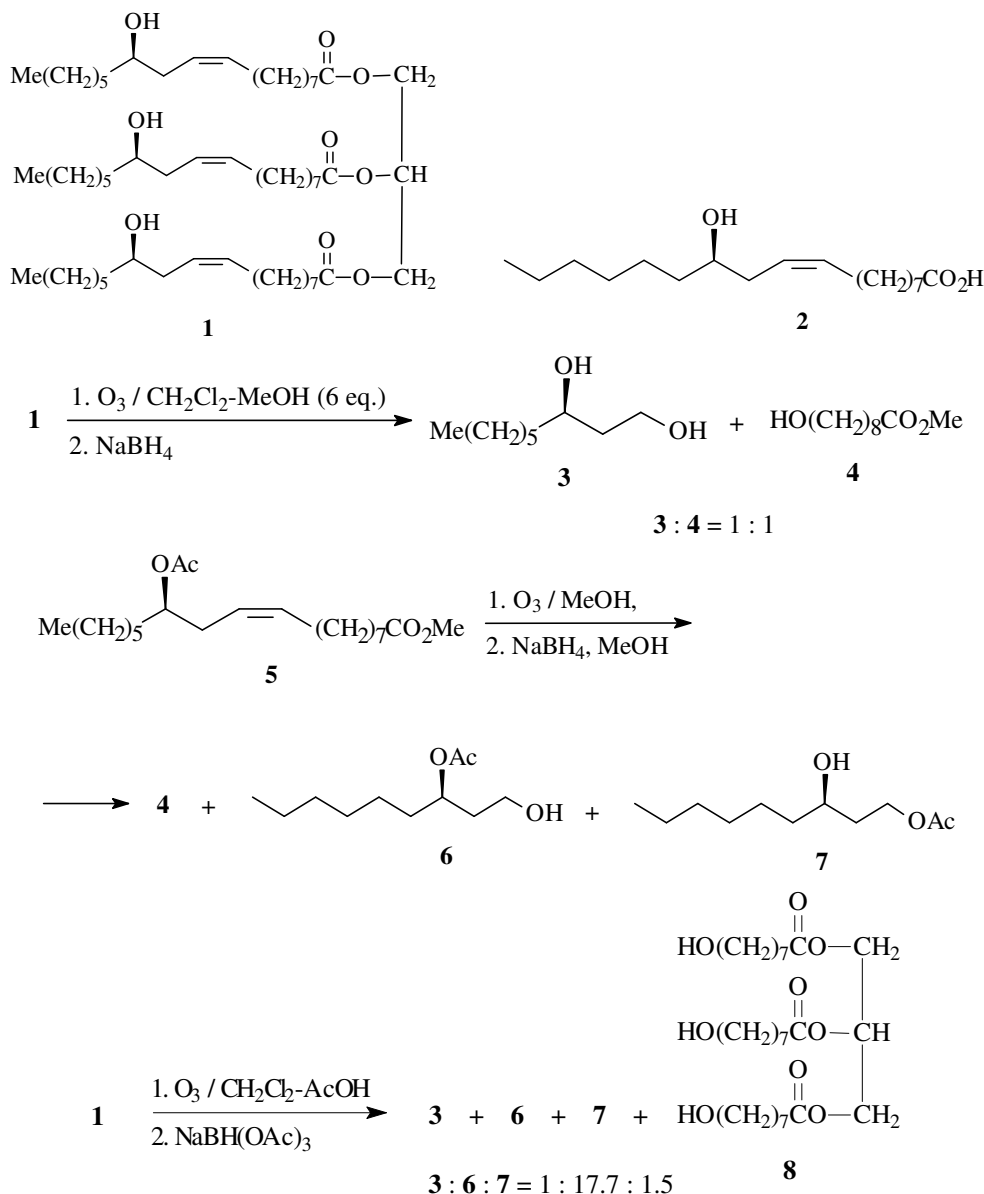
Ранее при озонировании касторового масла (**1**) в MeOH и последующем восстановлении промежуточных пероксидов NaBH<sub>4</sub> [7] или электрохимиче-

ски на Pb-электроде [11] помимо (*R*)-1,3-нонандиола **3** был получен метиловый эфир 9-гидроксинонановой кислоты (**4**) – продукт спонтанной *транс*-этерификации триглицерида. Оксид эфир **4** идентифицирован в некоторых природных источниках: «королевском желе» медоносных пчел [12, 13] и некоторых фракциях фосфолипидных и липополисахаридных фракциях пахотных почв [14]. Нами обнаружено образование этих же продуктов при проведении озонлиза триглицерида **1** в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> в присутствии лишь 2 экв. MeOH на одну двойную связь.

(3*R*)-Ацетокси-1-нонанола (**6**) является перспективным хиральным синтоном в органическом синтезе. До наших исследований его получали озонлизом метилового эфира (*R,Z*)-12-ацетоксиоктадец-9-еновой кислоты (**5**) в MeOH [15], причем в описанных условиях восстановления промежуточных пероксидов (NaBH<sub>4</sub> в MeOH) в реакционной смеси доминировал продукт термодинамического контроля – первичный ацетат (**7**) (соотношение **6** : **7** = 1 : 2.5), образующийся в результате внутримолекулярной *транс*-этерификации. К тому же в этом процессе в качестве обязательного побочного продукта образуется эквимолярное количество эфира **4**, трудноотделяемого от моноэфиров **6** и **7**.

Для исключения *транс*-этерификации было решено заменить MeOH на AcOH. При этом наибольший выход необходимого соединения **6** (**3** : **6** : **7** = 1 : 17.7 : 1.5) был получен, при выполнении озонлиза касторового масла (**1**) в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> в присутствии двух эквивалентов AcOH на одну двойную связь и применении в качестве восстановителя NaBH(OAc)<sub>3</sub>. Отмечаем также, что использование в качестве субстрата триглицерида **1** приводило к образованию побочного сильнополярного продукта реакции – триола (**8**), легко отделяемого хроматографически (как и диол **3**) от целевых соединений (**6** и **7**)

\* автор, ответственный за переписку

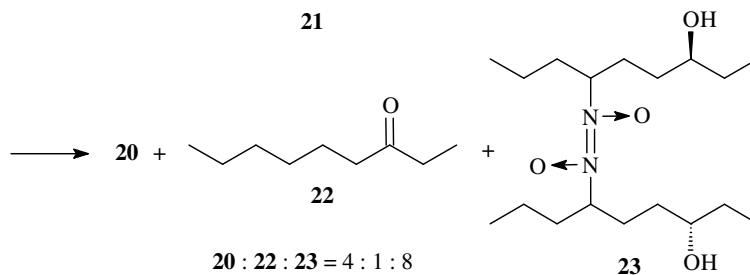
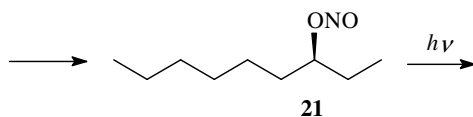
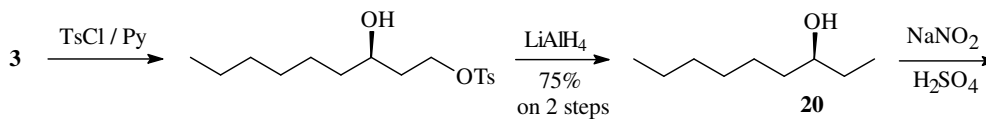
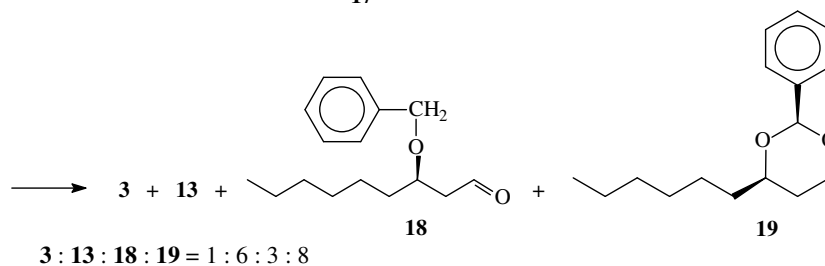
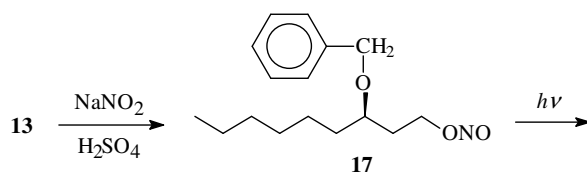
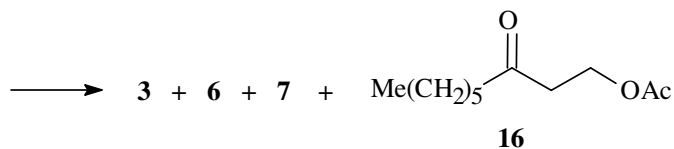
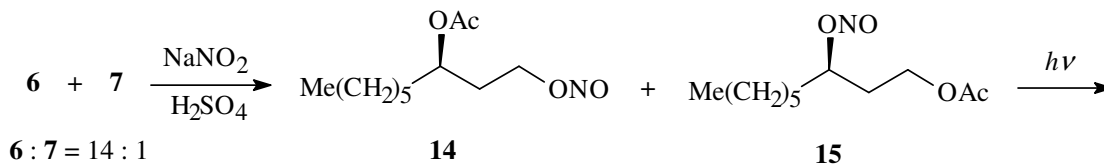
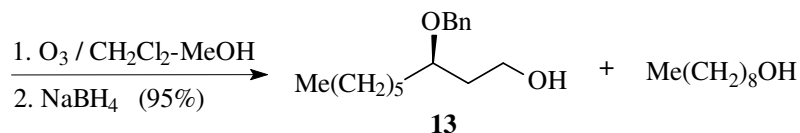
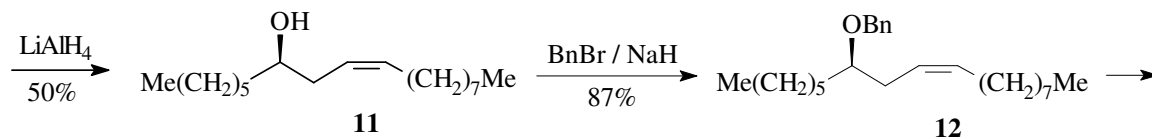
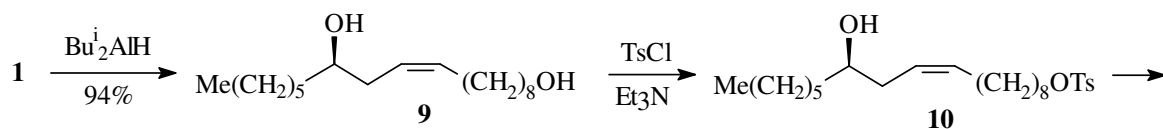


Озонирование бензильвого эфира (**12**), полученного последовательными реакциями гидридного восстановления касторового масла (**1**) до диола (**9**) и дезоксигенирования первичной гидроксильной группы в нем через моноэтаноат (**10**), протекало без осложнений, приводя после гидридного восстановления к оксизетиру (**13**) с высоким (95%) выходом.

Функционализацию алкильной части (C-13÷C-18) молекулы производных рицинолевой кислоты проводили с использованием на ключевой стадии фотохимической перегруппировки по Бартону [16] нитритов, синтезированных из соответствующих спиртов. В результате фотолиза нитритов (**14**) и (**15**), полученных из смеси (14 : 1) оксиацетатов **6** и **7**, из реакционной массы были выделены и идентифицированы исходные соединения **6** и **7**, а также диол **3**. Наряду с ними обнаружен 1-ацетокси-3-нонанон (**16**) – продукт реакции диспропорционирования либо «клеточной радикальной» реакции между алкоксирадикалом и NO [16], образующимися из нитрита **15**.

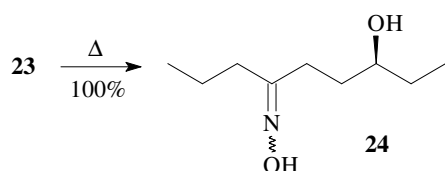
В связи с тем, что вторичная ацетатная группа в соединении **6** оказалась лабильной, нами использовано соответствующее бензильное производное **13**. Фотолиз его первичного нитрита (**17**) привел к нетрадиционному результату: в продуктах реакции среди выделенных и идентифицированных соединений отсутствовал обычно образующийся по реакции Бартона [16] продукт 1,5-отщепления.

Основным являлся (2*S*)-фенил-(4*R*)-гексил-1,3-диоксан (**19**) – результат 1,6-отщепления, наряду с примесными гидроксиэфиром **13**, диолом **3** и альдегидом (**18**). Необходимо отметить, что 1,3-диоксан **19** представляет единственный диастереомер. Более слабopольные химические сдвиги (х.с.) ацетального протона ( $\delta$  5.52 м.д., с) и  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>-групп алкильного заместителя, а также атома углерода C-4 указывают на *ee*-ориентацию двух заместителей [17, 18], что соответствует *cis*-изомеру.



Предшественник алкилнитрата (**21**) – вторичный спирт (**20**) – был получен из диола **3** дезоксигенированием соответствующего первичного тозилата. При фотолизе нитрита (**21**) кроме спирта **20** и 3-нонанона (**22**) [16] выделили соединение с модифицированной алкильной частью исходной молекулы – 6-нитрозо-(3*S*)-нонанол, существующий преимущественно в более устойчивой димерной форме (**23**).

Термолиз последнего количественно привел к  $\gamma$ -гидроксиоксиму (**24**), представляющему собой равновеликую смесь *син*- и *анти*-изомеров. Для однозначного отнесения сигналов атомов в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  стереоизомеров **24** использованы данные двумерного CH CORR-эксперимента и двойного резонанса. Неэквивалентность сигналов атомов C-5 [23.46 (*син*-), 29.76 (*анти*-)] и C-7 [35.88 (*син*-), 30.45 (*анти*-)] и связанных с ними протонов H-7 [2.35 (*анти*-), 2.15 (*син*-)], H<sub>a</sub>-5 [2.40 (*син*-), 2.70 (*анти*-)] обусловлена различным экранированием соответствующих атомов данной пары соединений и хорошо согласуется с литературными данными [17, 18].



Ранее [19] было показано, что в реакции гидроборирования-окисления оптически активный центр непредельных спиртов (**9** и **11**) – производных рицинолевой кислоты – незначительно влияет на региоселективность, о чем свидетельствует преобладание на 6 и 10% 1,3-диолов (**25** и **26**) над их 1,4-изомерами (**27** и **28**) соответственно, но инду-

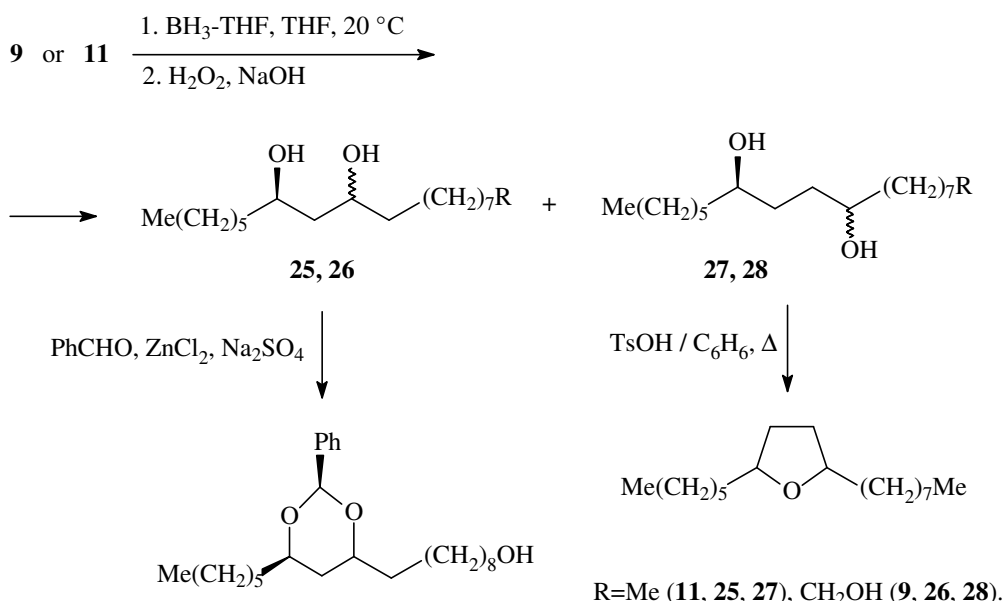
цирует образование новых асимметрических центров преимущественно (*S*)-конфигурации, что доказано циклизацией 1,3-гликолей (**25** и **26**) (*de* 32 и 50% соответственно) в соответствующие стереоизомерные 1,3-диоксаны, а 1,4-диолов (**27** и **28**) (*de* 40 и 22% соответственно) – в 2,5-диалкилзамещенные тетрагидрофураны.

В продолжение исследований по влиянию оптически активного 12*R*-центра в рицинолевой кислоте на регио- и стереоселективность реакции гидроборирования-окисления двойной связи использованы его сложноэфирные производные – касторовое масло (содержание рицинолевой кислоты ~90%) (**1**) и метиловый эфир (**29**).

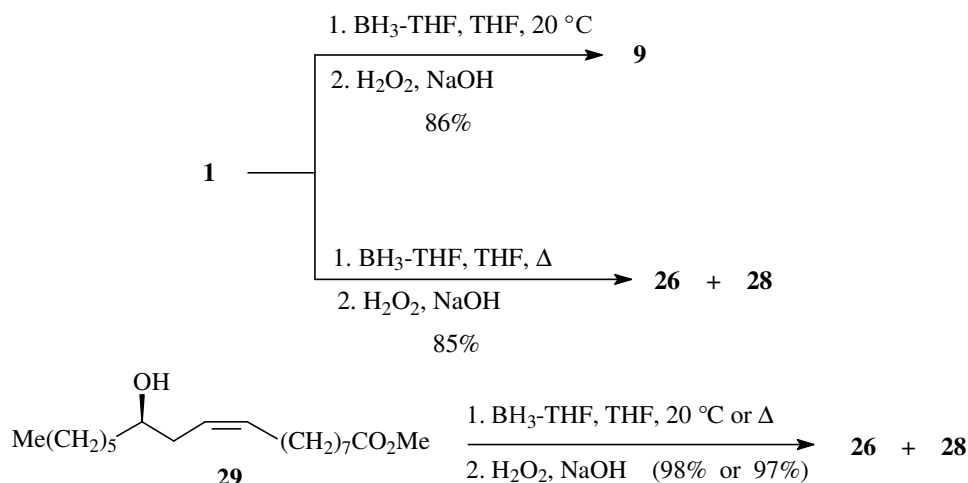
При взаимодействии касторового масла (**1**) даже с двухмольным избытком  $\text{BH}_3 \cdot \text{TGF}$  (TGF, 20 °C) двойная связь не затрагивается, при этом проходит лишь гидридное восстановление карбоксильной группы с образованием непредельного диола (**9**) (*табл.*, оп. 1). Инертность триглицерида (**1**) по отношению к комплексу  $\text{BH}_3 \cdot \text{TGF}$  в этих условиях мы объясняем стерическими факторами.

В более жестких условиях (кипячение) триглицерид (**1**) с 85% выходом превращен в смесь (57:43, по данным ВЭЖХ и ЯМР  $^1\text{H}$ ) 1,3- (**26**) и 1,4-региоизомерных (**28**) триолов – продуктов восстановления сложноэфирной группы и гидроборирования-окисления двойной связи (*табл.*, оп. 2).

Гидроборирование метилового эфира (**29**) избытком  $\text{BH}_3 \cdot \text{TGF}$  при комнатной температуре приводило после окисления щелочной перекисью водорода к смеси и (87:13) региоизомерных триолов **26** и **28** (*табл.*, оп.3), тогда как при кипячении региоселективность несколько снижалась, и была получена смесь (72:28) тех же региоизомеров (*табл.*, оп. 4).



R=Me (**11**, **25**, **27**),  $\text{CH}_2\text{OH}$  (**9**, **26**, **28**).



Сравнительный анализ спектров ЯМР 1,3-(**26**)- и 1,4-(**28**)-триолов со спектрами соединений **25–28**, полученных при гидроборировании енолов **9** и **11** [2], показывает, что во всех случаях преобладают диастереомеры с (*S*)-конфигурацией образующихся асимметрических центров. Данные по регио- и стереоселективности гидроборирования-окисления производных рицинолевой кислоты (**1** и **29**) приведены в *табл.*

Таким образом, в реакции гидроборирования-окисления среди производных рицинолевой кислоты наибольшая регио- и стереоселективность наблюдается для метилового эфира рицинолевой кислоты, о чем свидетельствует преобладание на 74% 1,3-диола над его 1,4-изомером и асимметрических центров преимущественно (*S*)-конфигурации: 1,3-гликолей до 87% и 1,4-диолов до 100%.

#### Экспериментальная часть

ИК-спектры записывали на приборе «Specord M-82» в тонком слое. Спектры ЯМР зарегистрированы на спектрометре «Bruker AMX-300» [рабочие частоты 300.13 МГц для  $^1\text{H}$  и 75.47 МГц для  $^{13}\text{C}$ ], растворители –  $\text{CDCl}_3$  и ацетон- $\text{D}_6$ , стандарт – ТМС. Отнесение сигналов спектров ЯМР проведено с использованием методики двумерной корреляционной спектроскопии COSY (H-H) и COSY (C-H). Количественное соотношение диастереомеров определено из спектров ЯМР, записанных с задержкой 10 сек между импульсами. Хроматографический анализ проводили на приборе «Chrom-5» (длина колонки – 1.2 м; неподвижная фаза – силикон SE-30 (5%) на Chromaton N-AW-DMCS (0.16–0.20 мм), рабочая температура – 50–300 °C) и на хроматографе GC-9A «Shimadzu» (кварцевая капиллярная колонка длиной 25 м, неподвижная фаза – OV-101, рабочая температура 80–260 °C); газ-носитель – гелий. ВЭЖХ-анализы выполнены на жидкостном хроматографе Du Pont (США) с рефрактометрическим детектором, колонка из нержавеющей стали (300×3.9),  $\mu\text{-Porasil}$  фирмы Waters (зернение – 5 мкм), подвижная фаза – гексан-изопропиловый спирт (92:8), температура – комнатная. Контроль ТСХ – на  $\text{SiO}_2$  марки Sorbfil (Россия). Для колоночной хроматографии использовали  $\text{SiO}_2$  (70–230) марки «Lancaster» (England), петролейный эфир (ПЭ) 40–70 °C. Оптическое вращение

измерено на поляриметре «Perkin-Elmer-241-МС». Фотолиз проводили с помощью ртутной лампы ОКН-14, ТУ 64-1-1618-77 (220 в, 950 вА, 1000 Вт, 50 Гц). Для проведения реакции Бартона была применена термостатируемая ячейка из стекла «Ругех» ( $\lambda > 320$  нм) объемом 80 мл. Производительность озонатора – 38 ммоль  $\text{O}_3/\text{ч}$ . Данные элементного анализа всех соединений отвечали вычисленным.

#### Озонолиз касторового масла.

*а.* Через раствор 4.39 г (4.7 ммоль) касторового масла (**1**) в 50 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  в присутствии 1.1 мл (28.3 ммоль) абс. MeOH при 0 °C барботировали озono-кислородную смесь из расчета 3 моль  $\text{O}_3$  на 1 моль соединения **1**. Реакционную смесь продували Ag, разбавляли 28 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и при перемешивании (10 °C) прибавляли 0.71 г (18.6 ммоль) NaBH<sub>4</sub>. Перемешивали 3 ч при комнатной температуре, затем добавляли смесь 0.28 мл AcOH и 28.2 мл H<sub>2</sub>O (10 °C), перемешивали 0.5 ч при комнатной температуре. Реакционную смесь промывали насыщенным раствором NaCl, органический слой сушили Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и упаривали. Получили 4.42 г продукта, содержащего, согласно ГЖХ, диол **3** и метиловый эфир 9-гидроксинонановой кислоты **4** в соотношении 1 : 1.

*б.* Через раствор 4.39 г (4.7 ммоль) касторового масла (**1**) в 50 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  в присутствии 1.28 мл (28.2 ммоль) ледяной AcOH при 0 °C барботировали озono-кислородную смесь из расчета 3 моль  $\text{O}_3$  на 1 моль триглицерида **1**. Реакционную смесь продували Ag, разбавляли 28 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и при перемешивании (10 °C) прибавляли к предварительно приготовленной суспензии NaBH(OAc)<sub>3</sub> [получен из 5.5 мл (96.8 ммоль) ледяной AcOH в 10 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и 1.21 г (32.3 ммоль) NaBH<sub>4</sub> в 42.3 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ]. Затем температуру повышали до комнатной, перемешивали 3 ч, охлаждали до 10 °C и прибавляли смесь 0.38 мл ледяной AcOH и 3.8 мл H<sub>2</sub>O. Перемешивали 0.5 ч при комнатной температуре. Реакционную смесь промывали насыщенным раствором NaCl, органический слой сушили Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и упаривали. Получили 4.96 г продукта, содержащего, соединения **3**, **6** и **7** и в соотношении 1:17.7:1.5 (согласно ГЖХ). После колоночной хроматографии 3.20 г получена смесь **6** и **7** массой 1.36 г в соотношении 14:1 соответственно.

Таблица

Состав продуктов гидроборирования-окисления производных рицинолевой кислоты (**1** и **29**)

| № опыта | Исходное соединение | температура реакции, °С | Содержание <b>26</b> в реакционной смеси, % | Соотношение (10 <i>S</i> ,12 <i>R</i> )-/(10 <i>R</i> ,12 <i>R</i> )- <b>26</b> | Содержание <b>28</b> в реакционной смеси, % | Соотношение (9 <i>S</i> ,12 <i>R</i> )-/(9 <i>R</i> ,12 <i>R</i> )- <b>28</b> |
|---------|---------------------|-------------------------|---|---|---|---|
| 1       | <b>1</b>            | 20                      | –   | –   | –   | –   |
| 2       | <b>1</b>            | Δ                       | 57  | 1.8 : 1.0   | 43  | 1.0 : 1.0   |
| 3       | <b>29</b>           | 20                      | 87  | 5.0 : 1.0   | 13  | 1.0 : 0   |
| 4       | <b>29</b>           | Δ                       | 72  | 1.3 : 1.0   | 28  | 5.0 : 1.0   |

Параметры ИК- и ЯМР-спектров соединений **6**, **7** и **3** практически идентичны описанным ранее [7].

#### Октадец-9*Z*-ен-1,12*R*-диол (**9**).

**а.** К перемешиваемому раствору 10.9 г касторового масла (**1**) в смеси 270 мл абс. ТГФ и 150 мл Et<sub>2</sub>O (Ar, –10 °С) прибавляли по каплям 23.0 мл (102.4 ммоль) 73%-ного раствора Bu<sup>1</sup><sub>2</sub>AlH и перемешивали 1.5 ч при 0 °С. Затем по каплям добавляли 22 мл H<sub>2</sub>O (0÷5 °С), после чего температуру повышали до комнатной и перемешивали еще 2 ч. Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали Et<sub>2</sub>O. Фильтрат сушили Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и упаривали. Получили 8.74 г продукта, после колоночной хроматографии которого (SiO<sub>2</sub>, ПЭ-CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2:1)) выделили 7.70 г (94%) диола **9**, [α]<sub>D</sub><sup>18</sup> +2.2° (с 0.03, CHCl<sub>3</sub>). ИК спектр (ν, см<sup>-1</sup>): 724 (C=C), 1054, 1110 (C-O), 1660, 3010 (C=C), 3304 (OH). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д., J/Гц): 0.89 (т, J = 6.8, H-18, 3H), 1.20–1.45 (м, H-3÷H-7, H-14÷H-17, 18H), 1.49 (м, H-13, 2H), 1.53 (м, H-2, 2H), 1.64 (уш.с, OH, 2H), 2.04 (кв, J = 6.7, H-8, 2H), 2.22 (т, J = 7.2, H-11, 2H), 3.54 (квинт, J = 5.8, H-12, 1H), 3.63 (т, J = 6.6, H-1, 2H), 5.40 (дт, J = 10.8, J = 7.4, H-10, 1H), 5.55 (дт, J = 10.8, J = 7.1, H-9, 1H).

**б.** К суспензии 2.0 г (2.1 ммоль) триглицерида (**1**) и 0.55 г (14.4 ммоль) NaBH<sub>4</sub> в 45 мл абс. ТГФ (Ar, 20 °С) прибавляли по каплям раствор 2.4 мл BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O (15.0 ммоль) в 8 мл абс. ТГФ и выдерживали при комнатной температуре 24 ч. Затем добавляли 2.0 мл H<sub>2</sub>O, а через 10 мин – 4.8 мл 3 н NaOH и 4.8 мл 30%-ной H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, перемешивали 3 ч, после чего разбавляли 200 мл Bu<sup>1</sup>OMe, промывали насыщенным раствором NaCl, сушили Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и упаривали. После флеш-хроматографии получили 1.52 г (86%) диола (**11**), аналогичного описанному в опыте **а**.

**Октадец-9*Z*-ен-7*R*-ол (**11**).** К раствору 8.80 г (30.9 ммоль) диола **9** в 7 мл (128.5 ммоль) сухого Et<sub>3</sub>N при перемешивании (Ar, 0 °С) прибавляли порциями в течение 1 ч 7.05 г (36.7 ммоль) TsCl и оставляли на ночь в холодильнике. Затем разбавляли Bu<sup>1</sup>OMe (200 мл), промывали последовательно H<sub>2</sub>O, 10%-ным водным раствором HCl, насыщенными растворами NaHCO<sub>3</sub>, NaCl, сушили Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Получили 13.56 г гидрокситозилата **10** [ИК спектр

(ν, см<sup>-1</sup>): 724 (C=C), 1048, 1110 (C-O), 1185, 1378 (S=O), 1605 (Ar), 1650, 3010 (C=C), 3346 (OH)], который далее использовали без дополнительной очистки. К раствору 13.56 г (30.9 ммоль) соединения **10** в смеси 80 мл абс. ТГФ и 80 мл абс. Et<sub>2</sub>O, (Ar, 0 °С), прибавляли 2.65 г (71.0 ммоль) LiAlH<sub>4</sub>. Реакционную смесь перемешивали 3 ч при комнатной температуре. Потом охлаждали до 0 °С и прибавляли 3.3 мл H<sub>2</sub>O, после чего температуру повышали до комнатной и перемешивали еще 3 ч. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали Bu<sup>1</sup>OMe. Фильтрат сушили Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и упаривали. Получили 7.02 г продукта, после колоночной хроматографии которого (SiO<sub>2</sub>, ПЭ-CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2:1), R<sub>f</sub> 0.30) выделили 4.12 г (50%) спирта **11**, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> +2.6° (с 0.03, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). ИК спектр (ν, см<sup>-1</sup>): 724 (C=C), 1048, 1110 (C-O), 1650, 3010 (C=C), 3346 (OH). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д., J/Гц): 0.88 (т, J = 6.5, H-1, H-18, 6H), 1.20–1.45 (м, H-2÷H-5, H-12÷H-17, 20H), 1.47–1.50 (м, H-6, 2H), 1.58 (уш.с, OH, 1H), 2.05 (кв, J = 6.8, H-11, 2H), 2.22 (т, J = 6.6, H-8, 2H), 3.62 (квинт, J = 5.9, H-7, 1H), 5.35–5.65 (м, H-9, H-10, 2H). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>): 14.01 (оба к, C-1, C-18), 22.60 (оба т, C-2, C-17), 25.68 (т, C-5), 27.40 (т, C-11), 29.27, 29.30, 29.34 (C-12÷C-14), 29.47 (т, C-4), 29.66 (т, C-15), 31.82 (оба т, C-3, C-16), 35.32 (т, C-8), 36.82 (т, C-6), 71.47 (д, C-7), 125.10 (д, C-9), 133.37 (д, C-10).

**7*R*-Бензилоксиоктадец-9*Z*-ен (**12**).** К суспензии 0.56 г (14.6 ммоль) NaNH (60%-ная суспензия в минеральном масле) в 5 мл ДМФА добавляли по каплям (0 °С, Ar) 3.5 г (13.0 ммоль) спирта **11** в 5.5 мл ДМФА. Перемешивали 1 час при 0 °С, затем прибавляли 2.3 мл (18.3 ммоль) VnBr, перемешивали 6 ч при комнатной температуре и оставляли на ночь. Реакционную массу разбавляли 200 мл Bu<sup>1</sup>OMe, промывали водой и насыщенным раствором NaCl, сушили Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и упаривали. Остаток (5.23 г) хроматографировали (SiO<sub>2</sub>, ПЭ) и получили 4.06 г (87%) бензилового эфира **12**, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> +18.1° (с 0.02, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). ИК спектр (ν, см<sup>-1</sup>): 755 (C=C), 1048, 1110 (C-O), 1625 (Ar), 1662, 3010 (C=C). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д., J/Гц): 0.90 (т, J = 6.7, H-1, H-18, 6H), 1.20–1.55 (м, H-2÷H-5, H-12÷H-17, 20H), 1.50–1.62 (м, H-6, 2H), 2.06 (кв, J = 6.3, H-11, 2H),

2.25–2.45 (м, Н-8, 2Н), 3.43 (квинт,  $J = 5.8$ , Н-7, 1Н), 4.51 (д,  $J = 11.7$ , PhCH<sub>a</sub>, 1Н), 4.60 (д,  $J = 11.7$ , PhCH<sub>b</sub>, 1Н), 5.35–5.60 (м, Н-9, Н-10, 2Н), 7.25–7.40 (м, Ph, 5Н).

**3R-Бензилоксинонан-1-ол (13).** Через раствор 4.00 г (11.2 ммоль) бензилового эфира (**12**) в 23 мл CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> в присутствии 0.9 мл (22.4 ммоль) абс. MeOH при 0 °С барботировали озono-кислородную смесь из расчета 1 моль O<sub>3</sub> на 1 моль эфира (**12**). Реакционную смесь продували Ar, затем разбавляли 25 мл CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> и при перемешивании (10 °С) прибавляли 0.56 г (14.7 ммоль) NaBH<sub>4</sub>. Перемешивали 3 ч при комнатной температуре, затем добавляли смесь 0.18 мл AcOH и 1.8 мл H<sub>2</sub>O (10 °С), перемешивали 0.5 ч при комнатной температуре. Реакционную смесь промывали насыщенным раствором NaCl, органический слой сушили Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и упаривали. Далее после вакуумирования при 1 мм рт. ст. и температуре бани в 100 °С получено 2.66 г спирта **13** (95%),  $[\alpha]_D^{20} -44.1$  ° ( $c$  0.003, CHCl<sub>3</sub>). ИК спектр ( $\nu$ , см<sup>-1</sup>): 1048, 1110 (C-O), 1660 (Ar), 3420 (OH). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ , м.д., J/Гц): 0.91 (т,  $J = 7.0$ , Н-9, 3Н), 1.20–1.40 (м, Н-6÷Н-8, 6Н), 1.48–1.60 (м, Н-5, 2Н), 1.60–1.73 (м, Н-4, 2Н), 1.70–1.80 (м, Н-2, 2Н), 2.50 (уш.с, OH, 1Н), 3.60–3.65 (м, Н-3, 1Н), 3.65–3.85 (м, Н-1, 2Н), 4.48 (д,  $J = 11.5$ , PhCH<sub>a</sub>, 1Н), 4.51 (1Н, д,  $J = 11.5$ , PhCH<sub>b</sub>, 1Н), 7.20–7.50 (м, Ph, 5Н).

**3S-Нонанол (20).** При 0 °С к раствору 5.38 г (33.6 ммоль) диола **3** в 11 мл Ру порциями прибавляли при перемешивании 6.90 г (36.7 ммоль) TsCl. Реакционную массу оставляли на ночь в холодильнике. Затем разбавляли Bu<sup>t</sup>OMe (200 мл), последовательно промывали 10%-ным HCl, насыщенными растворами NaHCO<sub>3</sub>, NaCl, сушили Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и упаривали. Получили 8.83 г (80%) тозилата [ИК спектр ( $\nu$ , см<sup>-1</sup>): 1112 (C-O), 1180, 1375 (S=O), 1605 (Ar)], который растворяли в 150 мл абс. Bu<sup>t</sup>OMe. К полученному раствору, охлажденному до 0 °С, прибавляли 2.38 г (62.7 ммоль) LiAlH<sub>4</sub>. Температуру повышали до комнатной, перемешивали 3 ч, затем охлаждали до 0 °С и прибавляли 5 мл H<sub>2</sub>O, после чего температуру повышали до комнатной и перемешивали 3 ч. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали Bu<sup>t</sup>OMe. Фильтрат сушили Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и упаривали. Получили 4 г продукта, после колоночной хроматографии которого (SiO<sub>2</sub>, ПЭ-EtOAc (3:1)) получили 3.0 г (75%) спирта **20**,  $[\alpha]_D^{20} + 8.3$  ° ( $c$  0.05, CHCl<sub>3</sub>). ИК спектр ( $\nu$ , см<sup>-1</sup>): 1078 (C-O), 1150, 3400 (OH). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ , м.д.): 0.88 (т,  $J = 7.0$ , Н-9, 3Н), 0.94 (т,  $J = 7.3$ , Н-1, 3Н), 1.25–1.37 (м, Н-6÷Н-8, OH, 7Н), 1.30–1.60 (м, Н-2, Н-4, Н-5, 6Н), 3.45–3.55 (м, Н-3, 1Н). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>): 9.79 (к, С-1), 13.98 (к, С-9), 22.56 (т, С-8), 25.56 (т, С-5), 29.32 (т, С-6), 30.00 (т, С-2), 31.78 (т, С-7), 36.85 (т, С-4), 73.20 (д, С-3).

**Синтез нитритов. а.** В 3-х горлую колбу, снабженную термометром, мешалкой и капельной воронкой, доходящей до дна колбы, помещали 0.42 г (6.1 ммоль) NaNO<sub>2</sub> и 1.66 мл H<sub>2</sub>O. При 0 °С через капельную воронку при перемешивании вводили охлажденный до 0 °С раствор 1.12 г (5.5 ммоль) полученной, согласно описанному выше, смеси (14:1) спиртов **6** и **7** в 0.28 г (2.8 ммоль) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и 0.11 мл H<sub>2</sub>O с такой скоростью, чтобы практически не было выделения газа и повышения температуры. После прибавления реакцию массу разбавляли 50 мл Bu<sup>t</sup>OMe, промывали насыщенным раствором NaCl, сушили Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и упаривали. Получили 1.11 г смеси нитритов **14** и **15**, которые далее использовали без дополнительной очистки. ИК-спектр ( $\nu$ , см<sup>-1</sup>): 620, 780, 790 (O-N), 1620, 1650, 1750 (N=O).

**б.** Аналогично из 2.58 г (10.3 ммоль) спирта **13** получили 2.4 г 3R-бензилокси-1-нонилнитрита **17**, который далее использовали без дополнительной очистки. ИК-спектр ( $\nu$ , см<sup>-1</sup>): 750, 820, 1080 (O-N), 1605 (Ar), 1650 (N=O).

**в.** Аналогично из 2.20 г (15.3 ммоль) спирта **20** получили 1.61 г 3R-нонилнитрита **21**, который далее использовали без дополнительной очистки. ИК-спектр ( $\nu$ , см<sup>-1</sup>): 820, 1085 (O-N), 1645 (N=O).

**Фотолиз нитритов. а.** В термостатируемую ячейку из стекла «Рух» помещали раствор 0.40 г полученной смеси нитритов **14** и **15** в 70 мл бензола и облучали (Ar, 27 °С) в течение 1.5 ч. Растворитель упаривали, а остаток (0.36 г) хроматографировали (ПЭ-Bu<sup>t</sup>OMe (15:1)). В результате выделили и идентифицировали смесь ацетатов **6** и **7** (0.08 г), диол **3** (0.20 г), а также ацетоксикетон **16** (0.01 г).

**1-Ацетокси-3-нонанон (16).** ИК спектр ( $\nu$ , см<sup>-1</sup>): 1714 (C=O), 1740 (OC=O). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ , м.д., J/Гц): 0.90 (т,  $J = 6.8$ , Н-9, 3Н), 1.20–1.40 (м, Н-6÷Н-8, 6Н), 1.50–1.65 (м, Н-5, 2Н), 2.05 (с, CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>, 3Н), 2.42 (т,  $J = 7.4$ , Н-4, 2Н), 2.72 (т,  $J = 6.3$ , Н-2, 2Н), 4.32 (т,  $J = 6.3$ , Н-1, 2Н). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>): 13.98 (к, С-9), 20.85 (к, С-CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>), 22.44 (т, С-8), 23.53 (т, С-5), 29.00 (т, С-6), 31.54 (т, С-7), 41.20 (т, С-2), 43.22 (т, С-4), 59.38 (т, С-1), 170.90 (с, CO<sub>2</sub>), 208.08 (д, С-3).

**б.** Фотолиз 0.40 г нитрита **17**, согласно вышеописанной методике, привел к 0.40 г смеси продуктов, из которой колоночной хроматографией были выделены и идентифицированы диол **3** (0.02 г), оксизфир **13** (0.13 г), альдегид **18** (0.06 г) и диоксан **19** (0.16 г).

**3R-Бензилоксинонаналь (18).** ИК спектр ( $\nu$ , см<sup>-1</sup>): 1650 (Ar), 1720 (C=O). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ , м.д., J/Гц): 0.90 (т,  $J = 6.7$ , Н-9, 3Н), 1.20–1.45 (м, Н-6÷Н-8, 6Н), 1.50–1.65 (м, Н-5, 2Н), 1.65–1.75 (м, Н-4, 2Н), 2.60 (ддд,  $J = 16.5$ ,  $J = 4.9$ ,  $J = 2.0$ , Н<sub>a</sub>-2, 1Н), 2.67 (ддд,  $J = 16.5$ ,  $J = 7.2$ ,  $J = 2.6$ , Н<sub>b</sub>-2, 1Н), 3.95–

4.00 (м, Н-3, 1H), 4.45–4.60 (м, CH<sub>2</sub>-Ph, 2H), 7.25–7.38 (м, Ph, 5H), 9.81 (т,  $J = 2.2$ , CHO, 1H).

**2-Фенил-4R-гексил-1,3-диоксан (19).**  $[\alpha]_D^{20} +15.7^\circ$  ( $c$  0.02, CHCl<sub>3</sub>). ИК спектр ( $\nu$ , см<sup>-1</sup>): 1040, 1125, 1155 (O-C-O), 1640 (Ar). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 0.87 (т,  $J = 7.0$ , H-6', 3H), 1.25–1.40 (м, H-3'÷H-5', 6H), 1.40–1.75 (м, H-1', H-2', H<sub>e</sub>-5, 5H), 1.82 (дтд,  $J = 14.0$ ,  $J = 11.4$ ,  $J = 4.8$ , H<sub>a</sub>-5, 1H), 3.83 (ддд,  $J = 11.4$ ,  $J = 7.1$ ,  $J = 4.8$ ,  $J = 2.4$ , H<sub>a</sub>-4, 1H), 3.95 (тд,  $J = 11.4$ ,  $J = 2.3$ , H<sub>a</sub>-6, 1H), 4.28 (ддд,  $J = 11.4$ ,  $J = 4.8$ ,  $J = 1.2$ , H<sub>e</sub>-6, 1H), 5.52 (с, H-2, 1H), 7.25–7.55 (м, Ph, 5H). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>): 14.04 (к, C-6'), 22.58 (т, C-5'), 24.92 (т, C-2'), 29.23 (т, C-3'), 31.34 (т, C-4'), 31.77 (т, C-1'), 36.01 (т, C-5), 67.09 (д, C-6), 77.41 (т, C-4), 101.09 (д, C-2), 125.99, 128.13, 128.56, 138.93 (м, Ph).

**в.** Фотолиз 0.40 г нитрита **21** по вышеописанной методике привел к 0.27 г смеси продуктов, из которой колоночной хроматографией были выделены и идентифицированы кетон **22** (0.02 г), спирт **20** (0.08 г) и димер **23** (0.15 г).

**3-Нонанон (22).** ИК спектр ( $\nu$ , см<sup>-1</sup>): 1714 (C=O). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 0.90 (т,  $J = 6.6$ , H-9, 3H), 1.15 (т,  $J = 7.5$ , H-1, 3H), 1.20–1.35 (м, H-6÷H-8, 6H), 1.59 (квинт,  $J = 7.3$ , H-5, 2H), 2.39 (т,  $J = 7.4$ , H-2, 2H), 2.42 (кв,  $J = 7.3$ , H-4, 2H). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>): 7.77 (к, C-1), 13.95 (к, C-9), 22.56 (т, C-8), 24.87 (т, C-5), 29.64 (т, C-6), 31.82 (т, C-7), 35.76 (т, C-2), 42.37 (т, C-4), 211.85 (с, C-3).

**Димер 6-нитрозо-3S-нонанола (23).**  $[\alpha]_D^{20} +5.5^\circ$  ( $c$  0.01, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). ИК спектр ( $\nu$ , см<sup>-1</sup>): 1174 (C-O), 1240, 1378 (N=O), 3400 (OH). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 0.80–1.00 (м, H-1, H-9, 6H), 1.20–2.00 (м, H-2, H-4, H-5, H-7, H-8, OH, 11H), 3.40–3.55 (м, H-3, 1H), 5.35–5.50 (м, H-6, 1H). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>): 9.85 (к, C-1), 13.60 (к, C-9), 19.08 (т, C-8), 28.17 (т, C-5), 29.96 (т, C-2), 32.74 (т, C-4), 34.14 (т, C-7), 66.59 (д, C-6), 72.22 (д, C-3).

**6-Оксимино-3S-нонанола (24).** Димер **23** нагревали при 60°C в течение 48 ч. Полученный в результате с количественным выходом маслообразный продукт представлял собой трудно разделяемую хроматографически равновеликую смесь *син*- и *анти*-изомеров оксима **24**,  $[\alpha]_D^{20} -6.2^\circ$  ( $c$  0.02, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). ИК спектр ( $\nu$ , см<sup>-1</sup>): 960 (N-O), 1120 (C-O), 1660 (C=N), 3500 (OH). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H *син*-изомер (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 0.90–1.00 (м, H-1, H-9, 6H), 1.45–1.60 (м, H-2, H-8, 4H), 3.53 (тдд,  $J = 6.3$ ,  $J = 3.5$ ,  $J = 9.5$ , H-3, 1H), 1.60–1.70 (м, H-4, 2H), 2.25 (ддд,  $J = 5.3$ ,  $J = 7.5$ ,  $J = 13.0$ , H<sub>a</sub>-5, 1H), 2.70 (тд,  $J = 8.6$ ,  $J = 13.0$ , H<sub>b</sub>-5, 1H), 2.15 (т,  $J = 7.4$ , H-7, 2H), 1.20–1.70 (уш.с, OH, 2H). Спектр ЯМР *анти*-изомер (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц): 0.90–1.00 (м, H-1, H-9, 6H), 1.45–1.60 (м, H-2, H-8, 4H), 3.42 (тдд,  $J = 6.3$ ,  $J = 3.5$ ,  $J = 9.5$ , H-3, 1H), 1.60–1.70 (м, H-4, 2H), 2.25 (ддд,  $J = 5.3$ ,  $J = 7.5$ ,

$J = 13.0$ , H<sub>a</sub>-5, 1H), 2.40 (тд,  $J = 8.6$ ,  $J = 13.0$ , H<sub>b</sub>-5, 1H), 2.35 (т,  $J = 7.7$ , H-7, 2H), 1.20–1.70 (уш.с, OH, 2H). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C *син*-изомер (CDCl<sub>3</sub>): 10.04 (к, C-1), 14.30 (к, C-9), 19.04 (т, C-8), 23.46 (т, C-5), 30.06 (т, C-2), 33.04 (т, C-4), 35.88 (т, C-7), 72.10 (д, C-3), 161.85 (с, C-6). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C *анти*-изомер (CDCl<sub>3</sub>): 10.11 (к, C-1), 13.79 (к, C-9), 19.71 (т, C-8), 29.70 (т, C-2), 29.76 (т, C-5), 30.45 (т, C-7), 32.68 (т, C-4), 71.99 (д, C-3), 161.85 (с, C-6).

**Октадекан-(1,10RS,12R)- (26) и октадекан-(1,9RS,12R)-триолы (28).**

**а.** К суспензии 2.0 г (6.4 ммоль) метилового эфира (**29**) и 1.68 г (43.9 ммоль) NaBH<sub>4</sub> в 137 мл абс. ТГФ (Ar, 20 °C) прибавляли по каплям раствор 7.3 мл BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O (45.7 ммоль) в 24 мл абс. ТГФ и выдерживали при комнатной температуре 24 ч. Затем добавляли 6.0 мл H<sub>2</sub>O, а через 10 мин – 14.6 мл 3 н NaOH и 14.6 мл 30%-ной H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, перемешивали 3 ч, после чего разбавляли 200 мл Bu<sup>t</sup>OMe, промывали насыщенным раствором NaCl, сушили Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и упаривали. После флеш-хроматографии получили 1.90 г (98%) смеси (87:13) октадекан-(1,10RS,12R)- (**26**) и октадекан-(1,9RS,12R)-триолов (**28**).

**б.** К суспензии 2.0 г (6.4 ммоль) метилового эфира (**29**) и 1.68 г (43.9 ммоль) NaBH<sub>4</sub> в 137 мл абс. ТГФ (Ar, 20 °C) прибавляли по каплям раствор 7.3 мл BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O (45.7 ммоль) в 24 мл абс. ТГФ и кипятили с обратным холодильником 5 ч. Охлаждали и далее обрабатывали как описано в опыте **а**. Получили 1.87 г (97%) смеси (72:28) октадекан-(1,10RS,12R)- (**26**) и октадекан-(1,9RS,12R)-триолов (**28**), соответственно.

**в.** К суспензии 2.0 г (2.1 ммоль) триглицерида (**1**) и 0.55 г (14.4 ммоль) NaBH<sub>4</sub> в 45 мл абс. ТГФ (Ar, 20 °C) прибавляли по каплям раствор 2.4 мл BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O (15.0 ммоль) в 8 мл абс. ТГФ и кипятили с обратным холодильником 5 ч. Затем добавляли 2.0 мл H<sub>2</sub>O, а через 10 мин – 4.8 мл 3 н NaOH и 4.8 мл 30%-ной H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, перемешивали 3 ч, после чего разбавляли 200 мл Bu<sup>t</sup>OMe, промывали насыщенным раствором NaCl, сушили Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и упаривали. После флеш-хроматографии получили 1.56 г (85%) смеси (57:43) октадекан-(1,10RS,12R)- (**26**) и октадекан-(1,9RS,12R)-триолов (**28**).

**Октадекан-(1,10S,12R)- и (1,10R,12R)- триолы (26).** ИК спектр ( $\nu$ , см<sup>-1</sup>): 1050, 1110 (C-O), 3340 (OH). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 0.90 (т, <sup>3</sup> $J = 7.0$ , H-18, 3H), 1.20–1.45 (м, H-3÷H-8, H-14÷H-17, 20H), 1.45–1.65 (м, H-2, H-9, H-11, H-13, 8H), 2.25 (уш.с, OH, 3H), 3.65 (т, <sup>3</sup> $J = 6.5$ , H-1, 2H), 3.94 [4.05] (м, H-10, H-12, 2H). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>): 14.16 (к, C-18), 22.66 (т, C-17), 25.62 (т, C-8), 25.83 (т, C-3, C-14), 29.39 (т, C-7), 29.44 (т, C-15), 29.55 (т, C-5, C-6), 29.65 (т, C-4), 31.90 (т, C-2), 32.65 (т, C-16), 37.57 (т, C-9), 37.61 (т, C-13), 42.40 (т, C-11), 63.13 (т, C-1), 69.56 [69.53] (д, C-10, C-12). В квадратных скобках



приведены данные для минорных изомеров триолов: (1,10*R*,12*R*)-(26) и (1,9*R*,12*R*)-(28).

**Октадекан-(1,9*S*,12*R*)- и (1,9*R*,12*R*)- триолы (28).** ИК спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1050, 1110 (C-O), 3340 (OH). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 0.90 (т,  $^3J = 7.2$ , H-18, 3H), 1.20–1.45 (м, H-3÷H-7, H-14÷H-17, 18H), 1.46 (м, H-2, 2H), 1.45–1.70 (м, H-8, H-10, H-11, H-13, 8H), 2.25 (уш.с, OH, 3H), 3.42 [3.47] (м, H-9, H-12, 2H), 3.64 (т,  $^3J = 6.6$ , H-1, 2H). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 14.14 (к, C-18), 22.68 (т, C-17), 25.76 (т, C-7, C-14), 29.42 (т, C-6, C-15), 29.62 (т, C-3÷C-6), 31.90 (т, C-2), 32.84 (т, C-16), 33.35 (т, C-10), 34.08 (т, C-11), 37.62 [37.57] (т, C-13), 37.87 [37.82] (т, C-8), 63.07 (т, C-1), 72.38 [72.02] (д, C-9, C-12).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Lakshminarayana G., Paulose M. M., Kumari N. Characteristics and composition of newer varieties of Indian castor seed and oil // *J. Amer. Oil Chem. Soc.* 1984. V. 61. P. 1871–1872.
2. Foglia T.A., Sonnet P.E., Nunez A., Dudley R.L. Selective oxidations of methyl ricinoleate: diastereoselective epoxidation with titanium(IV) catalysts // *J. Amer. Oil Chem. Soc.* 1998. V. 75. P. 601–607.
3. Давлетбакова А. М., Байбулатова Н. З., Докичев В. А., Муслухов Р. Р., Юнусова С. Г., Юнусов М. С. Синтез оптически активного метилового эфира 12-оксо-9,10-эпоксиоктадекановой кислоты // *Ж. орган. химии.* 2001. Т. 37. С. 1287–1289.
4. Заболотский Д. А., Мягкова Г. И. Синтез потенциальных ингибиторов липоксигеназ из рицинолевой кислоты // *Биоорган. химия.* 1991. Т. 18. С. 1129–1132.
5. Давлетбакова А. М., Байбулатова Н. З., Докичев В. А., Юнусова С. Г., Юнусов М. С. Изомеризация метилового эфира (9*Z*)-12-оксооктадец-9-еновой кислоты // *Ж. орган. химии.* 2001. Т. 37. С. 829–831.
6. Alaiz M., Hidalgo F.J., Zamora R. Synthesis of 9,12-epoxyoctadeca-9,11-dienoic acid // *Chem. and Phys. Lipids.* 1988. V. 48. P. 289–292.
7. Kula J., Sikora M., Sadowska H., Piwowarski J. Short synthetic route to the enantiomerically pure (*R*)-(+)- $\gamma$ -decalactone // *Tetrahedron.* 1996. V. 52. P. 11321–11324.
8. Perkins M. V., Kitching W., Drew R. A. I., Moore C. J., Koenig W. A. Chemistry of fruit flies: composition of the male rectal gland secretions of some species of south-east asian drosophila. Reexamination of *Dacus cucurbitae* (melon fly) // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. Part I.* 1999. P. 1111–1115.
9. Ashworth P., Belagali S. L., Casson S., Marczak A., Kocienski P. A method for the chromatographic resolution of tetrahydropyran-2-ones // *Tetrahedron.* 1991. V. 47. P. 9939–9946.
10. Kula J., Quang T.B., Smigielski K. Convenient synthesis of (*R*)-1,3-nonanediol // *Synth. Commun.* 2001. V. 31. P. 463–467.
11. Kula J., Smigielski K., Quang T.B., Grzelak I., Sikora M. Preparation of  $\omega$ -hydroxynonanoic acid and its ester derivatives // *J. Amer. Oil Chem. Soc.* 1999. V. 76. P. 811–817.
12. Lercker G. L., Conte S., Ruini F., Giordani G., Capella P. Compound of royal jelly. II. The lipid fraction, hydrocarbons and sterols // *J. Apic. Res.* 1982. V. 21. P. 178–184.
13. Serra Bonvehi J. Organic acid in royal jelly // *Agroquim. Technol. Aliment.* 1991. V. 31. P. 236–250.
14. Zelles L., Bai Q.Y. Fractionation of fatty acids by solid face extraction and their quantitative analysis by GC-MS // *Soil Biol. Biochem.* 1993. V. 25. P. 495–507.
15. Kula J., Quang T. B., Sikora M. Synthesis of enantiomerically pure volatile compounds derived from (*R*)-3-hydroxynonanal // *Tetrahedron: Asymmetry.* 2000. V. 11. P. 943–950.
16. Ли Дж. Дж. Именные реакции. Механизмы органических реакций / Пер. с англ. Демьянович В.М. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. 456 с.
17. Клочков В. В., Латыпов Ш. К., Рахматуллин А. И., Вафина Р. М., Климовицкий Е. Н., Аганов А. В. Влияние фазового состояния (газ, раствор, твердая фаза) на конформации 2-этинил-1,3-диоксанов. Данные ЯМР // *Журнал общей химии.* 1998. Т. 68. С. 140–146.
18. Самитов Ю. Ю. Атлас спектров ЯМР пространственных изомеров. Казань, Изд. КГУ, 1978. Т. 1. 205 с.
19. Муслухов Р. Р., Шаяхметова А. Х., Яковлева М. П., Шитикова О. В., Ишмуратов Г. Ю., Толстикова Г. А. Исследование реакции гидроборирования-окисления производных рицинолевой кислоты // *Ж. орган. химии.* 2008. Т. 44. С. 1145–1148.

Поступила в редакцию 08.06.2012 г.