

Изв. АН Эстонии. Хим., 1991, 40, № 1, 73—75

<https://doi.org/10.3176/chem.1991.1.10>

УДК 547.421.5

Аво КОГЕРМАН*, Кадри АММОН*, Коит ЛЭЭТС*,
Игорь КУДРЯВЦЕВ*, Ааре КУУЗИК**

СИНТЕЗ АНАЛОГОВ ЮВЕНИЛЬНОГО ГОРМОНА (АЮГ).

10. НОВЫЙ ТИП АЮГ — СМЕШАННЫЕ ФОРМАЛИ ТЕРПЕНОИДНЫХ СПИРТОВ

Avo KOGERMAN, Kadri AMMON, Koit LAATS, Igor KUDRYAVTSEV, Aare KUUSIK. JUVENILHORMOONI ANALOOGIDE SÜNTEES. 10. UUS JUVENILHORMOONI ANALOOGIDE TÜÜP — TERPENOIDSETE ALKOHOLIDE SEGAFORMAALID

Avo KOGERMAN, Kadri AMMON, Koit LAATS, Igor KUDRYAVTSEV and Aare KUUSIK. SYNTHESIS OF COMPOUNDS WITH JUVENILE HORMONE ACTIVITY. 10. A NEW TYPE OF JHA: MIXED FORMALS DERIVED FROM TERPENOIC ALCOHOLS

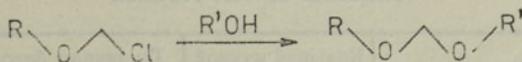
К настоящему времени синтезировано большое число АЮГ. В. Н. Бузов классифицирует их на 14 типов [1].

В целях поиска новых потенциальных АЮГ, не подходящих под известные типы, нами синтезированы некоторые смешанные формали алифатических терпеноидных спиртов.

Из литературных источников известно, что наиболее общим способом получения смешанных формалей является взаимодействие спиртов с алкоксиметилхлоридами [2].

Способность алкоксильных групп стабилизировать соседний катион облегчает гетеролиз связи углерод—галоген в алкоксиметилхлоридах, в результате чего эти соединения проявляют исключительно высокую реакционную способность в условиях, способствующих реализации как S_N1 , так и S_N2 - механизмов.

Множество нуклеофильных реагентов, в том числе и спирты, вступают в реакцию с алкоксиметилхлоридами, давая замещенные производные [2]. Схема реакции:



Нами испытано взаимодействие терпеноидных спиртов гераниола и цитронеллола с изопропокси- и изобутоксиметилхлоридами. Выяснилось, что при прямом взаимодействии исходных компонентов целевой продукт оказывается загрязненным трудно отделимыми побочными продуктами, в том числе и продуктами циклизации гераниола или цитронеллола. Побочные реакции, по всей вероятности, протекают под влиянием выделившейся хлористоводородной кислоты.

* Eesti Teaduste Akadeemia Keemia Instituut (Институт химии Академии наук Эстонии). 200108 Tallinn, Akadeemia tee 15. Estonia.

** Eesti Teaduste Akadeemia Zooloogia ja Botaanika Instituut (Институт зоологии и ботаники Академии наук Эстонии). 202400 Tartu, Vanemuise 21. Estonia.

Алкоксиметилхлориды хорошо реагируют с третичными аминами, образуя четвертичные аммониевые соли, которые, в свою очередь, далее реагируют со спиртами [3, 4]. Нами использован в качестве акцептора хлористого водорода N,N-диметилфениламин [5]. При этом получены целевые формали с хорошими выходами и достаточной степенью чистоты (табл. 1).

Таблица 1

Физико-химические показатели и аналитические данные синтезированных формалей алифатических терпеновых спиртов

Соединение	Выход, %	Т. кип., °С/мм рт. ст.	n_D^{20}	Найдено, %		Вычислено, %	
				С	Н	С	Н
I Геранилизобутилформаль	88,0	102/2	1,4566	74,63	11,90	74,95	11,74
II Геранилизопропилформаль	48,2	76/0,5	1,4550	73,95	11,72	74,29	11,58
III Цитронеллилизобутилформаль	56,0	101/2	1,4403	74,21	12,60	74,33	12,47
IV Цитронеллилизопропилформаль	43,1	70/05	1,4417	73,82	12,45	73,63	12,36

Ювенильную активность синтезированных соединений определяли на большом мучном хрущаке (*Tenebrio molitor*), а также на тепличной белокрылке (*Trialeurodes vaporariorum*). В случае мучного хрущака активность выражали в единицах ИД₅₀, т.е. в минимальной дозе (мкг/особь), которая вызывает внешнеморфологические изменения на 50%.

С тепличной белокрылкой испытания проводили путем окунания зараженных листьев в раствор АЮГ. Эффективность подсчитывали от исходной численности. На кривой доза—ответ вычисляли ЛК₅₀ — летальную концентрацию препарата, вызывавшую смертность 50% особей. Результаты испытаний показали (табл. 2), что все синтезированные соединения обладают ювенильной активностью, что дает основание считать их новым типом АЮГ.

Таблица 2

Биологическая активность синтезированных соединений на тест-объектах

Соединение	Большой мучной хрущак, ИД ₅₀	Тепличная белокрылка, ЛК ₅₀
I	0,1	0,1
II	0,2	0,08
III	0,1	0,02
IV	0,25	0,05

Поскольку вышеописанные АЮГ получаются взаимодействием доступных реагентов (исходные α-хлорэфиры легко синтезируются из соответствующего спирта, параформа и HCl) и реакция синтеза проходит гладко, новый тип ювеноидов можно считать перспективным.

Экспериментальная часть. Получение геранилизобутилформаль (I). В реакционную колбу загружали 13,3 г (0,11 моля) диметиланилина, 20 мл сухого толуола и постепенно добавляли 12,3 г (0,1 моля) α -хлорметилизобутилового эфира. Перемешивали 0,5 ч и прибавляли 15,4 г (0,1 моля) гераниола с такой скоростью, чтобы температура не поднималась выше 15°C. Продолжали перемешивание еще 0,5 ч. Добавляли воду, экстрагировали эфиром. Эфирный слой промывали 5%-ной HCl, затем водой, сушили над MgSO₄. После отгонки растворителей продукт перегоняли в вакууме. Выделили 21,3 г (выход 88%) геранилизобутилформаль: т. кип. — 102°C/2 мм рт. ст., n_D^{20} — 1,4566.

ЛИТЕРАТУРА

1. Буров В. Н. Синтетические аналоги гормонов. — В кн.: Труды Всесоюзного энтомологического общества, 64. Л., 1983, 128—139.
2. Поконова Ю. В. Галоидэфиры. М., 1966, 38—41.
3. Cocker, W., Lapwouth, A., Waltou, A. Primary and associated results of replacement of hydrogen directly attached to 4-co-ordinated carbon. — J. Chem. Soc., 1930, 440—455.
4. Курсанов Д. Н., Сеткина В. Н., Родионов В. Н. О реакциях обмена и расщепления в группе четвертичных солей аммония. О взаимодействии со спиртами четвертичных солей аммония типа $[R-O-CH_2-N]^+ \cdot X^-$. — Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1948, № 2, 228.
5. Мамедов Ш., Аванесян М. А. Исследование в области простых эфиров гликолей и их производных. XXXVI. Синтез и химическое превращение простых эфиров метиленгликоля. — Ж. общ. хим., 1961, 31, вып. 11, 3556—3560.

Поступила в редакцию
28/VI 1990