

А. КОГЕРМАН, Кадри АММОН, К. ЛЭЭТС,  
 А. КУУЗИК, Т. КААЛ

## СИНТЕЗ АНАЛОГОВ ЮВЕНИЛЬНОГО ГОРМОНА

### 4. ПОЛУЧЕНИЕ И ЮВЕНИЛЬНАЯ АКТИВНОСТЬ НЕКОТОРЫХ ГЕРАНИЛАЛКИЛОВЫХ ЭФИРОВ

A. KOGERMAN, KADRI AMMON, K. LAATS, A. KUUSIK, T. KAAL. JUVENILHORMOONI ANALOOGIDE SÜNTEES. 4. MONEDE GERANÜOLALKÜÜLEETRITE SÜNTEES JA NENDE JUVENILNE AKTIIVSUS

A. KOGERMAN, KADRI AMMON, K. LAATS, A. KUUSIK, T. KAAL. SYNTHESIS OF JUVENILE HORMONE ANALOGUES. 4. SYNTHESIS OF SOME GERANYL ALKYL ETHERS AND THEIR JUVENILE ACTIVITY

Среди различных типов ювеноидов широкому исследованию подвергались соединения, относящиеся к группам алифатических сесквитерпенов, ациклических терпенов с сопряженными двойными связями, а также фенилтерпеноидных эфиров [1]. О ювенильной активности некоторых геранилалкиловых эфиров имеется лишь одно сообщение [2]. В целях поиска ювеноидов — производных гераниола — нами синтезирован ряд простых алкилгераниловых эфиров и определена их ювенильная активность на мучном хрущаче (*Tenebrio molitor* L.).

Проверка описанных в литературе способов синтеза алкилгераниловых эфиров показала, что наилучшие результаты получаются путем взаимодействия геранилхлорида с алкоголем соответствующего спирта при комнатной температуре. В этих условиях не происходит ни изомеризации, ни аллильной перегруппировки геранильного радикала.

Исходный геранилхлорид был получен реакцией теломеризации изопрена с пренилхлоридом и последующим селективным выделением его из продуктов теломеризации через комплекс с N,N-диметиланилином [3]. Контроль за ходом реакции и определение чистоты синтезированных гераниловых эфиров проведены на основе ГЖХ, а также по данным элементного анализа.

Пренол (3-метил-2-бутен-1-ол), использованный нами для синтеза пренилгеранилового эфира V, был получен исходя из пренилхлорида по методике, разработанной нами для синтеза гераниола из геранилхлорида [4].

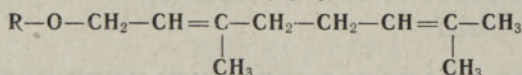
Ювенильную активность определяли на куколках мучного хрущача, выражая ее в единицах ИД<sub>50</sub>, т. е. в минимальной дозе (мкг/особь), которая вызывает внешнеморфологические изменения на 50%. Как видно из таблицы, данные о ювенильной активности полученных эфиров весьма близки, причем все эфиры можно причислить к ювеноидам со средней активностью.



## Экспериментальная часть

**Получение геранилбутилового эфира.** 1,25 г (0,055 моля) Na растворяли в 74,1 г *n*-бутанола. К полученному раствору постепенно прибавляли 7,9 г (0,046 моля) геранилхлорида. Реакционную смесь выдерживали при комнатной температуре 3 дня. Добавляли воду, экстрагировали петролейным эфиром. Эфирный слой промывали водой и высушивали над прокаленным  $MgSO_4$ . После отгонки петролейного эфира продукт перегоняли в вакууме. Выделили 9,0 г (выход 91%) геранилбутилового эфира. Т. кип. 109—111 °C (3 мм),  $n_D^{20}$  1,4592. Остальные геранилалкиловые эфиры получали аналогично (см. таблицу).

Физико-химические показатели, выходы, аналитические данные  
и ювенильная активность синтезированных геранилалкиловых эфиров  
с общей формулой



| Номер соединения | R  | Выход, % | $n_D^{20}$ | Найдено, % |       | Вычислено, % |       | ИД <sub>50</sub> , мкг/особь |
|------------------|--|----------|------------|------------|-------|--------------|-------|------------------------------|
|                  |  |          |            | C          | H     | C            | H     |                              |
| I                | $-CH_2CH_2CH_2CH_3$                                      | 91       | 1,4592     | 79,80      | 12,42 | 79,93        | 12,46 | 7,3                          |
| II               | $-CH_2\underset{\underset{CH_3}{ }}{CH}$                 | 92       | 1,4563     | 80,10      | 12,35 | 79,93        | 12,46 | 10,0                         |
| III              | $-CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2CH_2CH_3$                      | 76       | 1,4584     | 80,40      | 12,45 | 80,29        | 12,57 | 6,8                          |
| IV               | $-CH_2\cdot CH_2\cdot \underset{\underset{CH_3}{ }}{CH}$ | 81       | 1,4568     | 80,40      | 12,38 | 80,29        | 12,57 | 9,0                          |
| V                | $-CH_2-CH=\underset{\underset{CH_3}{ }}{C}$              | 53       | 1,4753     | 80,85      | 11,60 | 81,01        | 11,79 | 10,5                         |

## ЛИТЕРАТУРА

- Sláma, K., Romaňuk, M., Sorm, F. Insect Hormones and Bioanalogues. Wien—New York, 1974.
- Deshpande, R., Tipnis, H., Kulkarni, V. Synthesis of geranyl alkyl ethers, amines and their epoxides as juvenile hormone analogues. Structure-activity relationships. — Indian J. Chem., 1976, **14B**, N 12, 979—981.
- Лээтс К. О новом методе выделения первичных аллильных галогенпроизводных из смеси изомеров. Геранилхлорид, сесквитерпеновые хлориды. — Ж. общ. хим., 1961, **31**, вып. 6, 1869—1876.
- Лээтс К., Когерман А. Получение гераниола и фарнезола на базе теломера изопрена с его гидрохлоридами. — Изв. АН ЭССР. Хим. Геол., 1968, **17**, № 4, 368—373.

Институт химии  
Академии наук Эстонской ССР

Институт зоологии и ботаники  
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию  
22/IX 1983