

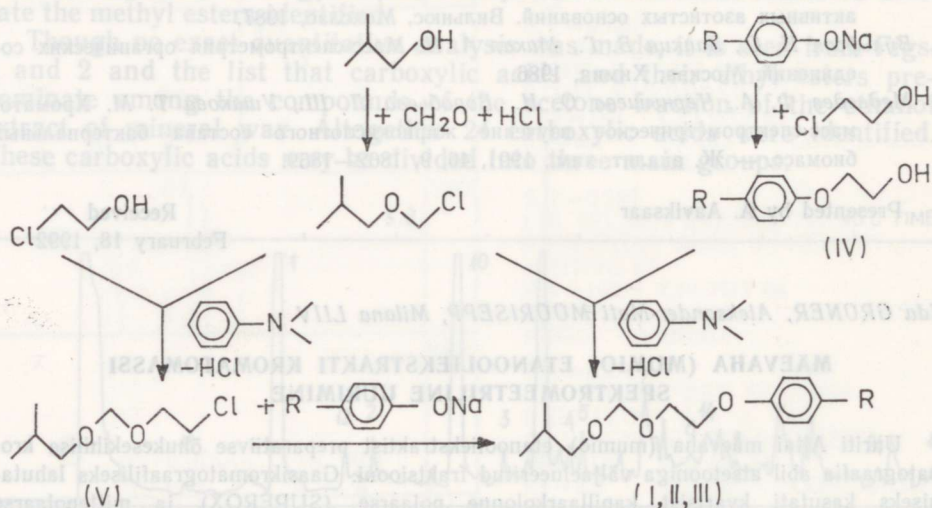
УДК 547.562

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

СИНТЕЗ АНАЛОГОВ ЮВЕНИЛЬНОГО ГОРМОНА

13. ПОЛУЧЕНИЕ И ЮВЕНИЛЬНАЯ АКТИВНОСТЬ НЕКОТОРЫХ 1-АРИЛОКСИ-7-МЕТИЛ-3,5-ДИОКСАОКТАНОВ

Продолжая работу с потенциально биологически активными соединениями из группы смешанных формалей [1], мы обратились и к соединениям, содержащим арилокси группы. Синтез трех замещенных 1-арилокси-7-метил-3,5-диоксиоктанов был проведен по двум альтернативным реакционным схемам:



где R = CH₃—, CH₃CH₂—, Cl—.

Более хороший выход целевых продуктов получен первоначальным превращением фенолов в соответствующие арилоксиэтанола.

Тот факт, что двумя различными путями получены одни и те же конечные продукты, дополнительно подтверждает правильность их химического строения.

Выходы и физико-химические характеристики синтезированных соединений, а также данные об их ювенильной активности представлены в таблице.

* Eesti Teaduste Akadeemia Keemia Instituut (Институт химии Академии наук Эстонии). Akadeemia tee 15. EE0108 Tallinn, Estonia.

** Eesti Teaduste Akadeemia Zooloogia ja Botaanika Instituut (Институт зоологии и ботаники Академии наук Эстонии). Vanemuise 21. EE2400 Tartu, Estonia.

Основные характеристики и данные ГЖХ-анализа 1-арилокси-7-метил-3,5-диоксоктановых эфиров

Соединение	R	Выход, %	Т. кип., °С/мм рт. ст.	n_D^{20}	ГЖХ-анализ		Ювенильная активность	
					содержание основ- ного вещества, %	относительное вре- мя удерживания	большой мучной хрушак ИД ₅₀ , мкг/особь	тепличная белокрылка ЛК ₅₀ , %
I	CH ₃ —	46	112/1	1,4827	96,5	1,0	1,0	мало- активно
II	CH ₃ CH ₂ —	42	114/1	1,4854	99,0	1,23	0,1	0,14
III	Cl—	61	116/1	1,4940	94,0	2,25	0,9	1,2

Установлено, что наибольшей ювенильной активностью обладают соединения с 4-этильным заместителем у фенолгруппы, что коррелируется с соответствующими активностями арилалкениловых эфиров, не содержащих формальной группировки [2].

Экспериментальная часть

1-Хлор-7-метил-3,5-диоксоктан (V). К раствору 36,3 г N,N-фенил-диметиланилина в сухом толуоле сначала прибавляли 24,6 г изобутоксиметилхлорида [3], а затем, при перемешивании, — 16,2 г 2-хлорэтанола при 25 °С. Перемешивали 30 мин, разбавляли водой, продукт извлекали эфиром. После промывки водой, сушки над MgSO₄ и отгонки растворителя продукт перегоняли в вакууме. Получили 23 г V (69,5%).

Т. кип. 64—72 °С/12 мм рт. ст.; n_D^{20} 1,4220; содержание Cl 20,35%.

1-(4'-этилфенокси)-7-метил-3,5-диоксоктан (II). а) 3,6 г порошкообразного NaOH растворяли в 30 мл диметилсульфоксида, прибавляли 11 г 4-этилфенола и нагревали до 100 °С. Прибавляли 10 г V и продолжали нагревание 1,5 ч.

Реакционную смесь охлаждали, разбавляли водой, продукт извлекали, вытяжку промывали 5%-ным NaOH и водой. После отгонки растворителя остаток перегоняли в вакууме. Получили 6,4 г II (42%).

Т. кип. 114 °С/1 мм рт. ст., n_D^{20} 1,4854.

Аналогично получили соединения I и III (см. таблицу).

4-Этилфеноксизтанол (IV). К раствору 3,6 г NaOH в 30 мл воды прибавляли 11 г 4-этилфенола, 7,2 г 2-хлорэтанола и перемешивали 1,5 ч. Охлаждали, разбавляли водой, продукт извлекали эфиром, промывали 5%-ным раствором едкого натра, затем водой. После отгонки растворителя остаток перегоняли в вакууме.

Т. кип. 120—127 °С/4 мм рт. ст. Получили 13,8 г IV (92%). Т. пл. 42 °С.

1-(4'-этилфенокси)-7-метил-3,5-диоксаоктан (II). б) к 18,2 г N,N-фенилдиметиланилина сначала прибавляли 12,3 г изобутоксиметилхлорида, а затем, по охлаждению, — 13,8 г IV, перемешивали 30 мин. Разбавляли водой, извлекали толуолом. Вытяжку промывали 5%-ной HCl и затем водой. Получили 6,3 г II (30%).

Т. кип. 114 °C/1 мм рт. ст., n_D^{20} 1,4854.

ЛИТЕРАТУРА

1. Когерман А., Аммон К., Лээтс К., Кудрявцев И., Куузик А. Синтез аналогов ювенильного гормона (АЮГ). 10. Новый тип АЮГ — смешанные формали терпеноидных спиртов. — Изв. АН Эстонии. Хим., 1991, 40, 1, 73—75.
2. Халдре Ы., Лээтс К., Когерман А., Кудрявцев И. Результаты первичной оценки ювенильной активности некоторых алкилфениловых эфиров. — В кн.: Методика и результаты изучения физиологического состояния насекомых. ИЗБ АН ЭССР, Тарту, 1985, 115—116.
3. Степанова О. С., Тищенко О. И., Дроздовская А. И., Калницкая Э. А., Панчук Т. Д., Яценко Е. А. Синтез некоторых α -галондэфиров. — Ж. Всес. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева, 1963, XIII, 5, 598—599.

Поступила в редакцию

9/III 1992

Avo KOGERMAN, Koit LAATS, Kadri AMMON, Igor KUDRIAVTSEV, Aare KUUSIK

JUVENIILHORMOONI ANALOOGIDE SÜNTEES

13. MONEDE 1-ARÜÜLOKSÜ-7-METUÜL-3,5-DIOKSAOKTAANIDE SAAMINE JA NENDE JUVENIILNE AKTIIVSUS

On esitatud kolme uue juvenoidi — 1(4'-metüülifenoksü)-7-metüül-3,5-dioksaoktaani (I); 1(4'-etüülifenoksü)-7-metüül-3,5-dioksaoktaani (II); 1-(4'-klorofenoksü)-7-metüül-3,5-dioksaoktaani (III) — kaks sünteesimetlust. On määratud sünteesitud juvenoidide füüsikalis-keemilised konstandid ja bioloogiline aktiivsus jahumardika (*Tenebrio molitor*) ja kasvuhoonekarilase (*Trialeurodes vaporariorum*) tõrjel.

Avo KOGERMAN, Koit LAATS, Kadri AMMON, Igor KUDRYAVTSEV, and Aare KUUSIK

SYNTHESIS OF COMPOUNDS WITH JUVENILE HORMONE ACTIVITY

13. SYNTHESIS AND JUVENILE ACTIVITY OF SOME 1-ARYLOXY-7-METHYL-3,5-DIOXAOTANES

Synthesis of three new juvenoids — 1-(4'-methylphenoxy)-7-methyl-3,5-dioxaoctane (I); 1-(4'-ethylphenoxy)-7-methyl-3,5-dioxaoctane (II); and 1-(4'-chlorophenoxy)-7-methyl-3,5-dioxaoctane (III) — is described. The physical-chemical constants and juvenile activity with the meal beetle (*Tenebrio molitor*) and the greenhouse whitefly (*Trialeurodes vaporariorum*) are determined.