

К. ЛЭЭТС, Малле ШМИДТ,  
Т. ВЯЛИМЯЭ, Лууле БИТТЕР, Т. КААЛ

## СИНТЕЗ АНАЛОГОВ ЮВЕНИЛЬНОГО ГОРМОНА.

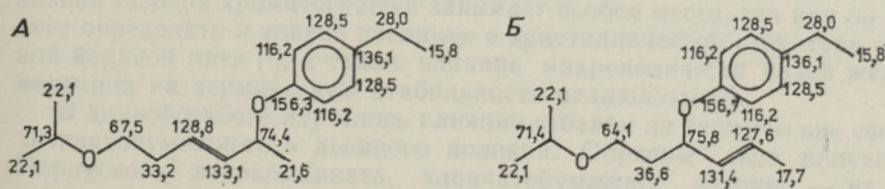
### 9. ИЗОМЕРНЫЕ АЛКОКСИАЛКЕНИЛФЕНИЛОВЫЕ ЭФИРЫ ИЗ ПРОДУКТА ТЕЛОМЕРИЗАЦИИ ИЗОПРОПОКСИМЕТИЛХЛОРИДА С 1,3-ПЕНТАДИЕНОМ

K. LAATS, Malle SCHMIDT, T. VALIMAE, Luule BITTER, T. KAAL. JUVENILHORMOONI ANALOOGIDE SÜNTEES. 9. ISOMEERSED ALKOXSALKENUÜLFENÜULEETRID ISOPROPOKSUMETOÜKLORIIDI JA 1,3-PENTADIEENI TELOMERISATSIOONIPRODUKTIST

K. LAATS, Malle SCHMIDT, T. VALIMAE, Luule BITTER, T. KAAL. SYNTHESIS OF JUVENILE HORMONE ANALOGUES. 9. ISOMERIC ALKOXYALKENYL PHENYL ETHERS FROM THE ISOPROPOXY METHYL CHLORIDE AND 1,3-PENTADIENE TELOMERIZATION PRODUCT

Ранее [1, 2] сообщалось о теломеризации алкоксиметилхлоридов с 1,3-пентадиеном (пипериленом). Присоединение телогена происходило как в 1,4-, так и в 1,2-положении такгена.

В настоящей работе получали 4-этилфениловые эфиры из продукта теломеризации изопропоксиметилхлорида с 1,3-пентадиеном, а именно: 1-изопропокси-5-(4-этилфенокси)-3(E)-гексен (1,4-присоединение) и 6-изопропокси-4-(4-этилфенокси)-2(E)-гексен (1,2-присоединение). Изомеры образовались в соотношении ~1:1. Они были разделены при помощи хроматографии на силикагеле. Строение эфиров установлено по спектрам ЯМР  $^{13}\text{C}$  (см. рисунок). Полученные соединения обладают ювенильно-гормональной активностью, о которой будет сообщено отдельно.



Химические сдвиги ядер  $^{13}\text{C}$  в 1-изопропокси-5-(4-этилфенокси)-3(E)-гексене (А) и 6-изопропокси-4-(4-этилфенокси)-2(E)-гексене (Б). Внутренний стандарт — тетраметилсилан.

Теломеризацию проводили по методике [2]. Полученный моноаддукт (смесь изомеров) имел т. кип. 54—60°C (3 мм),  $d_4^{20}$  0,9396 и  $n_D^{20}$  1,4439. 4-Этилфениловые эфиры получали из моноаддукта теломера и 4-этилфенолята натрия в диметилсульфоксиде [3]. Для смеси эфиров т. кип. 135—145°C (3 мм),  $d_4^{20}$  0,9474;  $n_D^{20}$  1,4916.

Изомерные эфиры разделяли в колонке высотой 630 мм (высота рабочего слоя 570 мм) и диаметром 23 мм, наполненной силикагелем L 40/100 для хроматографии (фирма «Lachema», Чехословакия), обработанным этиловым спиртом и содержащим 8% воды. В качестве элюента применяли смесь бензола и этилацетата в соотношении 95:5. Получены фракции с  $R_f$  0,58—0,60, содержащие 93% основного вещества



(продукт 1,2-присоединения), и фракции с  $R_f$  0,54—0,56, содержащие 82% основного вещества (продукт 1,4-присоединения).  $n_D^{20}$  фракций — 1,4910 и 1,4921 соответственно. Их анализ проводили при помощи ГЖХ на хроматографе «Цвет 6-69А» с детектором ионизации в пламени. Колонка стеклянная, капиллярная, длиной 50 м и внутренним диаметром 0,25 мм. Жидкая фаза — трицианоэтоксипропан. Газ-носитель — аргон. Температура колонки 160 °С.

ЯМР  $^{13}\text{C}$ -спектры снимали на приборе АМ-500 фирмы «Bruker» (ФРГ) при 125,76 МГц с полной развязкой от протонов. В качестве растворителя и источника сигнала для стабилизации магнитного поля использовали  $\text{CDCl}_3$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Лээтс К. В., Шмидт М. И., Вялимяэ Т. К., Каал Т. А. О составе продукта теломеризации метоксиметилхлорида с 1,3-пентадиеном. — Ж. орган. хим., 1984, 20, вып. 7, 1588—1589.
2. Лээтс К., Шмидт М., Вялимяэ Т., Каал Т. Теломеризация 1,3-пентадиена с изобутоксиметилхлоридом. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1985, 34, № 1, 55—57.
3. Шехтер О. В., Цизин Ю. С. Синтез 7-метил-6-октенилфениловых эфиров. — Ж. орган. хим., 1977, 13, вып. 6, 1635—1639.

Институт химии  
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию  
23/II 1987

Институт химической и биологической физики  
Академии наук Эстонской ССР

