

УДК 547.421.5

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

СИНТЕЗ АНАЛОГОВ ЮВЕНИЛЬНОГО ГОРМОНА

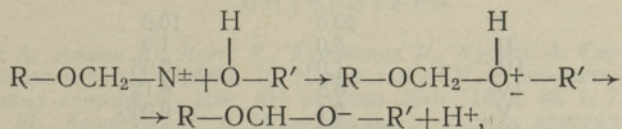
11. СИНТЕЗ НЕКОТОРЫХ НОВЫХ ДИАЛКОКСИМЕТАНОВ

Недавно нами был осуществлен синтез некоторых формалей терпеноидных спиртов действием α -хлорметилалкиловых эфиров на соответствующий спирт в присутствии N,N-диметилфениламина и показано, что полученные соединения обладают ювенильно-гормональной (ЮГ) активностью [1].

В литературе данных о таких соединениях весьма мало, однако есть мнение, что в упомянутых условиях проведения реакции N,N-диметилфениламин в реакцию конденсации с α -хлорэфирами не вступает. Его присутствие лишь обеспечивает нейтрализацию выделяющегося хлористого водорода [2].

Продолжая работу по изучению соединений с потенциально ювенильной активностью, мы осуществили синтез ряда диалкоксиметанов (смешанных формалей) исходя из первичных алифатических насыщенных спиртов с числом углеродных атомов в молекуле от 10 до 16. Наблюдения показали, что при наличии N,N-диметилфениламина реакция протекает в две стадии. На первой в качестве промежуточного продукта образуется четвертичная аммониевая соль, а на второй — конечный продукт в результате взаимодействия упомянутой соли с соответствующим спиртом.

Эти результаты совпадают с полученными В. Н. Сеткиной и Д. Н. Курсановым, которые показали, что реакция предварительно выделенной четвертичной аммониевой соли типа $[R-O-CH_2-N^+-R']X^-$ со спиртами завершается образованием формалей. Эти авторы высказали предположение, что на второй стадии промежуточными продуктами являются соответствующие оксониевые комплексы



которые, разлагаясь, дают формали [3].

Чистоту синтезированных нами диалкоксиметанов определяли газохроматографическим методом. Для соединения V (табл. 1) снимали ИК-спектр, который подтвердил его строение.

* 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.

Выходы и константы синтезированных диалкоксиметанов $R_1-O-CH_2-O-R_2$

Соединение	R_1	R_2	Выход, %	Т. кип., °C/мм рт. ст.	n_D^{20}	Содержание основного вещества, %	Относитель- ное время удерживания	Температура анализа, °C
I	n-децил-	изобутил-	65	122/3	1,4276	99,0	1,49	120
II	n-децил	изопропил-	69	98/1	1,4235	91,0	1,00	120
III	ундецил-	изобутил-	68	110/1	1,4296	98,8	1,23	120
IV	ундецил-	изопропил-	69	100/1	1,4262	98,0	1,00	140
V	додецил-	изобутил-	78	121/1	1,4312	99,3	1,40	140
VI	додецил-	изопропил-	71	120/1	1,4293	97,2	1,15	140
VII	тридецил-	изобутил-	72	130/1	1,4335	99,5	1,72	140
VIII	тридецил-	изопропил-	73	121/1	1,4317	97,8	2,60	120
IX	тетрадецил-	изобутил-	69	143/1	1,4360	95,5	1,27	150
X	пентадецил-	изобутил-	65	152/1	1,4375	97,8	1,33	150
XI	пентадецил-	изопропил-	70	143/1	1,4359	96,0	1,00	150
XII	гексадецил-	изобутил-	45	168/1	1,4390	98,0	2,26	150
XIII	додецил-	амил-	67	150/1	1,4352	99,2	1,0	165
XIV	додецил-	изоамил-	70	153/1	1,4344	85,0	0,93	165
XV	додецил-	гексил-	58	158/1	1,4370	92,3	1,21	165
XVI	додецил-	гептил-	64	170/2	1,4390	97,4	1,29	165
XVII	додецил-	октил-	68	163/1	1,4404	94,5	1,35	165
XVIII	додецил-	додецил-	74	191/1	1,4445	99,2	2,53	165

Таблица 2

Биологическая активность синтезированных соединений на тест-объектах

Соединение	Большой муч- ной хрущак ИД ₅₀ , мкг/особь	Тепличная бе- локрылка ЛК ₅₀ , %
I	20,0	10,0
II	5,0	1,2
III	1,0	0,08
IV	0,5	0,12
V	0,1	0,006
VI	0,7	0,01
VII	0,3	0,01
VIII	3,0	0,08
IX	0,5	0,14
X	0,7	0,60
XI	1,5	0,10
XII	20,0	следи активности
XIII	0,7	0,10
XIV	5,0	0,10
XV	2,0	0,60
XVI	8,0	0,80
XVII	0,5	0,90
XVIII	0,1	0,02

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 по стандартной методике [4], т. е. путем погружения зараженных белокрылкой листьев в раствор препарата. Учет гибели проводили через 24 ч, подсчитывая летальную концентрацию (ЛК₅₀) методом пробит-анализа.

Результаты испытаний показали (табл. 2), что наибольшей ЮГ активностью обладают диалкоксиметаны с R¹=C₁₂ или C₁₃, т. е. производные додецилового или тридецилового спиртов. Соединения же с более длинной или с более короткой углеродной цепью в молекуле проявляют меньшую ЮГ активность.

Экспериментальная часть

Синтезированные соединения анализировали на приборе «Хром-5» с пламенно-ионизационным детектором, газ-носитель — гелий; колонка капиллярная, стеклянная, 45 м × 0,3 мм; жидкая фаза OV-101 (12%). Температура 185 °С.

ИК-спектр для 2-метил-4,6-диоксадекана (V) снимали на приборе «Specord 75-IR» в тонком слое.

Методика синтеза соединения V. К раствору 42,4 г диметиланилина и 25 г сухого толуола прибавляли при 20—25 °С, перемешивая, 38,0 г α-хлорметилизобутилового эфира. Перемешивали 30 мин, после чего прибавляли 55,9 г додецилового спирта. Реакционную массу перемешивали еще 1 ч. Промывали водой, растворитель отгоняли, остаток перегоняли в вакууме. Выделено 64,0 г продукта (выход 78,0%). Темп. кипения 120—122 °С (1 мм рт. ст.), n_D^{20} — 1,4313.

Найдено, %: С 74, 76; Н 13, 41. Вычислено, %: С 74, 96; Н 13, 32. ИК-спектр, см⁻¹: 1040, 1120 (ацетальная группа), 1450 (—CH₂—), 1370, 1380 (гем. диметил).

Методика синтеза остальных соединений, представленных в табл. 1, аналогична описанной.

ЛИТЕРАТУРА

1. Когерман А., Аммон К., Лээтс К., Кудрявцев И., Кузник А. Синтез аналогов ювенильного гормона (АЮГ). 10. Новый тип АЮГ — смешанные формали терпеноидных спиртов. — Изв. АН Эстонии. Хим., 1991, 40, 1, 73—75.
2. 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, 11, 3556—3560.
3. Сеткина В. Н., Курсанов Д. Н. О реакциях расщепления и обмена в группе четвертичных аммониевых соединений. IV. К вопросу о механизме реакции четвертичных аммониевых солей со спиртами. — Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1949, 3, 311—316.
4. Методические указания по определению устойчивости вредителей и возбудителей болезней сельскохозяйственных культур и энтомофагов к пестицидам. Москва, 1984, 19—25.

Поступила в редакцию
19/VI 1991

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

JUVENILHORMOONI ANALOOGIDE SUNTEES

11. Mõnede uute dialkoksümetaanide süntees

On sünteesitud 18 uut juvenoidi dialkoksümetaanide grupist, lähtudes primaarsetest alifaatsetest küllastatud alkoholidest süsinikuaatomite arvuga 10—16. On toodud nende juvenoidide füsikokeenilised konstandid ja määratud bioloogiline aktiivsus jahumardika ja kasvuhoone karilase hävitamisel.

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

SYNTHESIS OF COMPOUNDS WITH JUVENILE HORMONE ACTIVITY

11. Synthesis of some new dialkoxymethanes

Eighteen new dialkoxymethane juvenoids have been synthesized from primary unsaturated alcohols with chain lengths of 10—16 carbons. Their biological activity on meal beetle and greenhouse whitefly has been determined.