EESTI NSV TEADUSTE AKADEEMIA TOIMETISED. KEEMIA
ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР. ХИМИЯ
PROCEEDINGS OF THE ACADEMY OF SCIENCES OF THE ESTONIAN SSR. CHEMISTRY

1986, 35, 1

https://doi.org/10.3176/chem.1986.1.12

УДК 547.315.2 : 547.371

К. ЛЭЭТС, Малле ШМИДТ, Т. КААЛ,
А. КУУЗИК, Т. ВЯЛИМЯЭ

СИНТЕЗ АНАЛОГОВ ЮВЕНИЛЬНОГО ГОРМОНА

7. ПОЛУЧЕНИЕ И ЮВЕНИЛЬНАЯ АКТИВНОСТЬ НЕКОТОРЫХ ПРОСТЫХ ЭФИРОВ 3-МЕТИЛ-5-АЛКОКСИ-2-ПЕНТЕН-1-ОЛОВ

K. LÄÄTS, Malle SCHMIDT, T. KAAL, A. KUUSIK, T. VÄLIMÄE. JUVENIILHORMOONI ANALOOGIDE SÜNTEES. 7. MÕNEDE 3-METÜÜL-5-ALKOKSÜ-2-PENTEEN-1-OOLI EETRITE SAAMINE JA NENDE JUVENIILNE AKTIIVSUS

K. LÄÄTS, Malle SCHMIDT, T. KAAL, A. KUUSIK, T. VÄLIMÄE. SYNTHESIS OF JUVENILE HORMONE ANALOGUES. 7. PREPARATION OF SOME ETHERS OF 3-METHYL-5-ALKOXY-2-PENTENE-1-OL AND THEIR JUVENILE ACTIVITY

Известно, что простые эфиры гераниола обладают некоторой ювенильной активностью [1, 2]. Оксааналогами гераниола являются 3-метил-5-алкокси-2-пентен-1-олы. Соответствующие хлориды легко получаются теломеризацией изопрена с α-хлорэфирами [3]. Ювенильная активность эфиров, имеющих в молекуле 3-метил-5-алкокси-2-пентенильный радикал, не исследована.

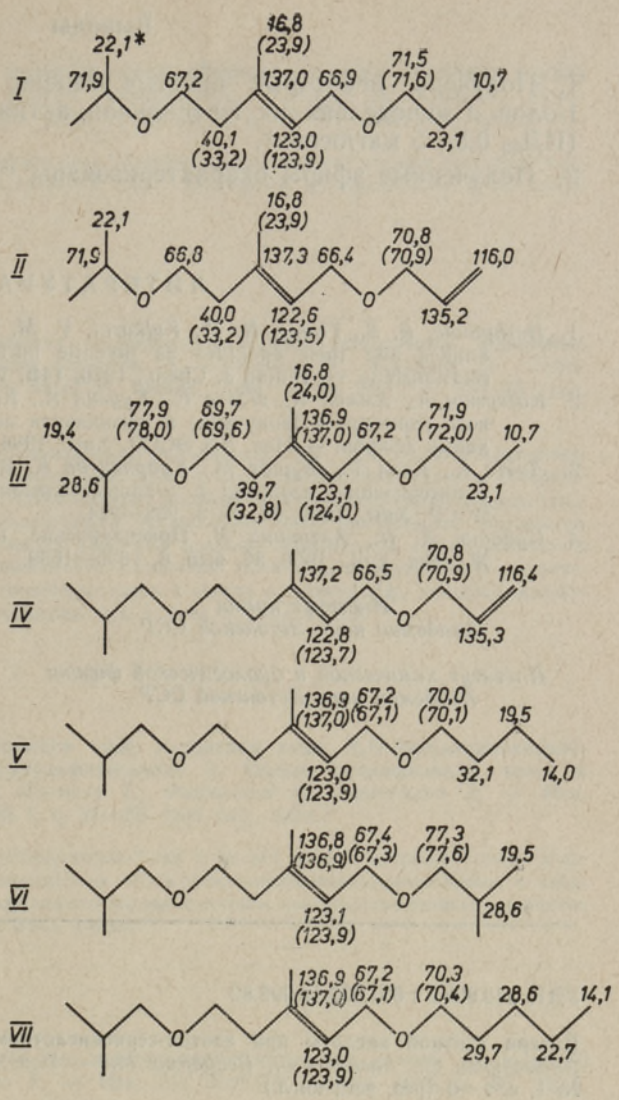
Эфиры 3-метил-5-алкокси-2-пентен-1-олов

Номер	Эфир	Выход, %	Т. кип., °С/мм	d_4^{20}	n_D^{20}	Соотношение *E*- и *Z*-изомеров	ИД$_{50}$, мкг/особь
I	3-Метил-5-изопропокси-2-пентенилпропиловый	49	74—78/3	0,8690	1,4358	3,8:1	1
II	3-Метил-5-изопропокси-2-пентенилаллиловый	47	80—81/4	0,8920	1,4458	3,7:1	5
III	3-Метил-5-изобутокси-2-пентенилпропиловый	50	90—96/4	0,8722	1,4400	1,3:1	0,6
IV	3-Метил-5-изобутокси-2-пентенилаллиловый	47	93—96/4	0,8852	1,4478	1,4:1	2
V	3-Метил-5-изобутокси-2-пентенилбутиловый	50	106—110/4	0,8634	1,4393	1,2:1	3
VI	3-Метил-5-изобутокси-2-пентенилизобутиловый	59	95—103/4	0,8641	1,4380	1,1:1	2
VII	3-Метил-5-изобутокси-2-пентениламиловый	58	114—120/4	0,8634	1,4412	1,2:1	0,5

* Верхние цифры обозначают химические сдвиги ядер ^{13}C от тетраметилсилана для *E*-изомеров, нижние (в скобках) для *Z*-изомеров, м. д. Когда приведена одна цифра, сдвиги в обоих изомерах одинаковы.

Для соединений III—VII химические сдвиги атомов ^{13}C в левой половине молекулы (до двойной связи) одинаковы и приводятся только для соединения III.

Нами получены некоторые простые эфиры 3-метил-5-изопропокси-2-пентен-1-ола и 3-метил-5-изобутокси-2-пентен-1-ола, определены их ювенильная активность на мучном хрущаке (*Tenebrio molitor*) и физические константы (таблица). Оказалось, что эти соединения обладают ювенильной активностью 0,5—5 мкг/особь, причем наибольшая присуща соединению VII. $ИД_{50}$ некоторых геранилалкиловых эфиров равна 7—10 мкг/особь [2]. Чистота эфиров 3-метил-5-алкокси-2-пентен-1-олов проверена при помощи ГЖХ. Во всех случаях вещества представляли собой смеси геометрических изомеров. Справа даны химические сдвиги ядер ^{13}C в ЯМР-спектрах полученных эфиров.



Экспериментальная часть

Теломеризацию изопрена с α-хлорэфирами проводили в растворе гексана в присутствии катализатора $SnCl_4$ [3]. Алкоксихлориды переводили в эфиры, нагревая их с избытком соответствующего спирта на водяной бане в течение 1 ч в присутствии KOH. Осадок KCl отфильтровывали, избыток спирта отгоняли, и продукт перегоняли в вакууме [4]. ГЖХ-анализ проводили на хроматографе «Цвет 6-69А» с детектором ионизации в пламени. Колонка стеклянная, капиллярная, длиной 50 м и внутренним диаметром 0,25 мм. Жидкая фаза — трицианэтоксипропан. Газ-носитель — аргон. Чистота продуктов 93—97%. ^{13}C-ЯМР-спектры снимали на приборе AM-500 фирмы «Bruker» (ФРГ) при 125,76 МГц с полной развязкой от протонов. В качестве растворителя и источника сигнала для стабилизации магнитного поля использовали $CDCl_3$. Внутренний стандарт — тетраметилсилан.

Выводы

1. Получены некоторые простые эфиры 3-метил-5-алкокси-2-пентен-1-олов и определена их ювенильная активность на мучном хрущаке ($ИД_{50}$ 0,5—5 мкг/особь).
2. Полученные эфиры охарактеризованы ^{13}C-ЯМР-спектрами.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Deshpande, R. S., Tipnis, H. P., Kulkarni, V. M.* 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.
2. *Когерман А., Аммон К., Лээтс К., Куузик А., Каал Т.* Синтез аналогов ювенильного гормона. 4. Получение и ювенильная активность некоторых геранилалкиловых эфиров. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1984, **33**, № 2, 131—132.
3. *Лээтс К., Каал Т., Шмидт М., Кудрявцева К.* Влияние природы катализатора на теломеризацию изопрена с α-хлорметилизопропиловым эфиром. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1980, **29**, № 3, 232—234.
4. *Пудовик А. Н., Алтунина Н.* Присоединение α-галоидоэфиров к изопрену. — Ж. общ. хим., 1956, **26**, вып. 6, 1635—1639.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
13/V 1985

Институт химической и биологической физики
Академии наук Эстонской ССР

УДК 542.928.2+661.632.12.092.82

Потери азотной кислоты при азотно-сернокислотном разложении фосфатного сырья. *Кудрявцева Е., Аасамяэ Э., Вейдерма М.* — Изв. АН ЭстССР. Химия, 1986, т. 35, № 1, с. 1—6 (рез. эст., англ.)

Исследованы и сравнены потери азотсодержащих соединений в газовую фазу на стадии разложения хибинского и ковдорского апатитов, а также эстонского фосфорита в процессе получения нитрофоски без выделения сульфата кальция. Уточнена методика определения потерь HNO_3, установлена их зависимость от количества газа, выходящего из реакторов. Показана возможность существенного сокращения потерь HNO_3 введением карбамида или снижением температуры пульпы. Табл. 4. Библ. 14 назв.

УДК 662.67 : 66.060

Исследование горючих сланцев Сысольского месторождения Коми АССР. 5. Превращения смолы полукоксования в автоклаве. *Наппа Л., Клесмент И., Винк Н., Луйк Х.* — Изв. АН ЭстССР. Химия, 1986, т. 35, № 1, с. 7—18 (рез. эст., англ.)

Проведена 2-часовая гидрогенизация и конверсия смолы полукоксования сысольского горючего сланца в автоклаве при температуре 375 °С в среде бензола, толуола и воды. Применяли алюмокобальтмолибденовый катализатор и хлористый цинк, а при водной конверсии натриевую щелочь. Несмотря на разное действие обоих катализаторов, полученные катализаты имели близкий состав. В катализатах содержание серы (4,8% в исходной смоле полукоксования) снизилось лишь до 2%. Переработка исходной смолы сопровождалась значительными потерями за счет образования газа (до 25%), особенно в присутствии воды. В процессе гидрогенизации сохраняются основные углеводородные скелеты соединений в связи с элиминированием функциональных групп. Рис. 4. Табл. 4. Библ. 20 назв.