

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 58, №1-2, 2004 Химический журнал Армении

УДК 547.292'26+547.36

СИНТЕЗ (Z)-7- ДОДЕЦЕНИЛ- И (Z)-9- ТЕТРАДЕЦЕНИЛАЦЕТАТОВ – ФЕРОМОНОВ
ЧЕШУЕКРЫЛЫХ

Ж. А. ЧОБАНЯН

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 15 X 2004

Разработаны препаративные методы получения половых феромонов чешуекрылых *Trichoplusia ni*, *Spodoptera frugiperda* и *Adoxophyes fasciata* на основе бутилацетилена.

Табл. 1, библиографических ссылок 12.

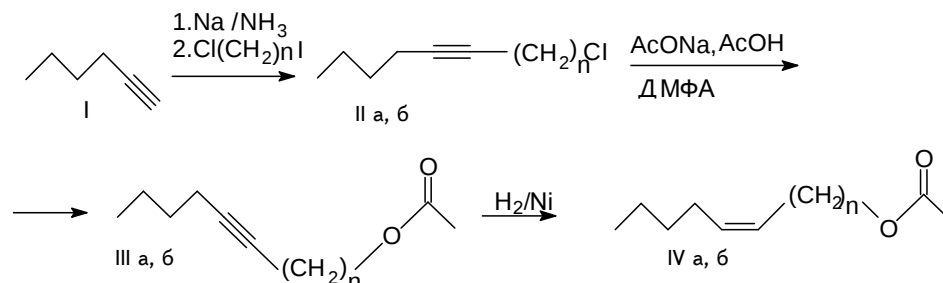
Известно, что большинство феромонов чешуекрылых (*Lepidoptera*) относится к моноеновым ацетатам, спиртам и альдегидам. Данное исследование посвящено синтезу (Z)-7- додеценил- и (Z)-9- тетрадеценилацетатов.

(Z)-7- Додеценилацетат – половой феромон *Trichoplusia ni*, впервые получен Бергером [1]. Шафер и др. в ключевой стадии синтеза этого соединения использовали электролиз Кольбе [2], а Мэйджи и Рамани предложили метод с применением алеуритовой кислоты [3]. Следует отметить, что (Z)-7- додеценилацетат входит в состав половых аттрактантов чешуекрылых – многокомпонентных систем, где каждый из компонентов играет определенную роль [4]. В частности, вышеуказанный ацетат идентифицирован как минорная составляющая экстрактов из самок некоторых совков (в том числе *Agrotis Segetum*) и листоверток (включая *Autographa Jessica Butter*) [5].

(Z)-9- Тетрадеценилацетат найден в феромонах *Spodoptera frugiperda* [6], *Adoxophyes fasciata* [7] и некоторых других насекомых. Этот ацетат является также активной составляющей феромонов большой черной, озимой, грязно-бурой совков и ряда других чешуекрылых. Впервые синтез (Z)-9- тетрадеценилацетата был осуществлен Секулом и Спарксом с использованием в качестве исходного метил (Z)-9- тетрадеценоата с последующим восстановлением и ацетилированием [6]. Известны также способы синтеза на основе превращений ацетиленовых соединений [8]

и реакции Виттига [9]. Сообщается и о селективном расщеплении диметилгидразонов в карбонильные соединения с использованием силикагеля [10]. В литературе приводится и общий способ получения обоих искомым родственных ацетатов из бутандиола [11].

Нами предложен метод синтеза вышеуказанных моноеновых ацетатов с использованием бутилацетилена в качестве исходного соединения по общей стратегической схеме $C_6 + C_n$.



где в IIa, IIIa, IVa $n=6$, IIб, IIIб, IVб $n=8$

Схема предполагает построение Z- алкенового фрагмента из ацетиленовых хлоридов II. На начальной стадии бутилацетилен вводился в реакцию с 1-хлор-6-йодгексаном и 1-хлор-8-йодоктаном, приводя к образованию ацетиленовых хлоридов II(a,б). Трансформация 1-хлор-7-додецина IIa и 1-хлор-9-тетрадецина IIб в ацетаты III(a,б) проводилась ацетатом натрия в диметилформаиде при кипении реакционной смеси. Следующая стадия целевого синтеза заключалась в восстановлении полученных ацетатов III молекулярным водородом в присутствии ацетата никеля, обработанного этилендиамином и боргидридом натрия [12]. Продуктами восстановления оказались целевые (Z)-7- додеценил- и (Z)-9-тетрадеценилацетаты с исключительной Z- двойной связью.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР 1H сняты на спектрометре "Varian VXR-300" с рабочей частотой 300 МГц, ИК спектры – на "UR-20". ГЖХ анализ осуществлен на приборе "Chrom-5" с пламенно-ионизационным детек-тором, стеклянная капиллярная колонка 25 м (0,2 мм, с жидкой фазой SE-30, газ-носитель – азот, скорость газа 30 мл/мин.

1-Хлор-7-додецин (IIa) и 1-хлор-9-тетрадецин (IIб). К амиду натрия, полученному из 3,45 г (0,15 моля) натрия, 0,5 л жидкого аммиака в течение 10 мин при $-60^\circ C$ прибавляют 12,8 г (0,15 моля) бутилацетилена и перемешивают 3 ч. Далее прикапывают (0,15 моля) йодхлоралкана в течение 2 ч, перемешивают еще 3 ч и прекращают охлаждение. После испарения аммиака к остатку добавляют 200 мл сухого эфира и

реакционную массу перемешивают при температуре кипения смеси 3 ч. После охлаждения приливают слабый раствор соляной кислоты (pH 3) и экстрагируют (3(50 мл) эфиром. Эфирный экстракт промывают раствором тиосульфата натрия и высушивают над сульфатом магния. Перегонкой получают 15,6 г (52%) 1-хлор-7-додецина Па с т.кип. 80-84°/ 1 мм рт ст и 15,4 г (45%) 1-хлор-9-тетрадецина Пб с т.кип. 91-94°/ 1 мм рт ст.

7-Додецинил-(IIIa) и 9-тетрадецинилацетаты (IIIб). К смеси 1,64 г (0,02 моля) ацетата натрия, 10 мл уксусной кислоты в 50 мл сухого диметилформамида прибавляют 0,02 моля хлорацетилену II. При температуре кипения реакционную смесь перемешивают 10 ч. Отгоняют растворитель, к остатку добавляют 15 мл воды и экстрагируют (3(50 мл) эфиром. Эфирный экстракт промывают водой до pH 7, сушат над сульфатом магния. Эфир удаляют и разгонкой в вакууме получают 3,36 г (75%) 7-додецинилацетата IIIa с т.кип. 95°/ 2 мм рт ст и 3,5 г (70%) 9-тетрадецинилацетата IIIб с т.кип. 93°/ 1 мм рт ст. Физические константы и спектральные данные совпадают с имеющимися в литературе [6,11] (табл.).

Таблица

Спектральные характеристики соединений III-IV

Соединение	Спектр ИК, ν , см^{-1}	Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д. (J, Гц)
IIIa	2210 1745	0,93т (3H, J=7,1, $\text{CH}_3\text{--CH}_2$), 1,29-1,35м (10H, CH_2) 1,9-2,15м (4H, $\text{CH}_2\text{--C}\equiv\text{C--CH}_2$, $\text{O--CH}_2\text{--CH}_2$), 1,85с (3H, COCH_3), 4,1т (2H, J=6,8, OCH_2)
IIIб	2215 1750	0,89т (3H, J=7, $\text{CH}_3\text{--CH}_2$), 1,22-1,31м (14H, CH_2) 2,02-2,25м (4H, $\text{CH}_2\text{--C}\equiv\text{C--CH}_2$, $\text{O--CH}_2\text{--CH}_2$), 1,92с (3H, COCH_3), 4,29т (2H, J=6,8, OCH_2)
IVa	1745, 730, 1652	0,87т (3H, J=7,1, $\text{CH}_3\text{--CH}_2$), 1,25-1,32м (10H, CH_2) 1,5-2м (6H, $\text{CH}_2\text{--CH=CH--CH}_2$, $\text{O--CH}_2\text{--CH}_2$), 2,01с (3H, COCH_3), 4,25т (2H, J=6,8, OCH_2), 5,1-5,37м (2H, J=11,5, CH=CH)
IVб	1750, 730, 1652	0,88т (3H, J=7, $\text{CH}_3\text{--CH}_2$), 1,20-1,31м (14H, CH_2), 2,00-2,25м (6H, $\text{CH}_2\text{--CH=CH--CH}_2$, $\text{O--CH}_2\text{--CH}_2$), 1,9с (3H, COCH_3), 3,95т (2H, J=6,8, OCH_2), 5,25-5,3м (2H, J=11,5, CH=CH).

(Z)-7-Додецинил- (IVa) и (Z)-9-тетрадецинилацетаты (IVб). В колбу помещают 0,32 г $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в 10 мл абсолютного этанола и продувают водородом, затем по порциям (три раза) добавляют 1,4 мл 1 М спиртового раствора боргидрида натрия. К полученному раствору прибавляют 0,18 г (0,003 моля) сухого этилендиамина и 0,0076 моля моноиновых ацетатов III, перемешивают при 20°C в токе водорода. По окончании гидрирования отфильтровывают катализатор, фильтрат упаривают, разбавляют 20 мл воды и продукт извлекают эфиром

(3x50 мл). Экстракт промывают 10 мл воды, сушат сульфатом магния, отгоняют растворитель и получают 1,23 г (72%) (Z)-7-додеценилацетата IVa с т.кип. 110-112°/6 мм рт.ст. и 1,3 г (68%) (Z)-9-тетрадеценилацетата IVб с т.кип. 105-107°/5 мм рт.ст. Физические константы и спектральные данные совпадают с имеющимися в литературе [6,11] (табл.).

ԹԵՓՈՒԿԱԹԵՎԱՎՈՐՆԵՐԻ ՖԵՐՈՄՈՆՆԵՐ (Z)-ԴՈԴԵՑԵՆԻԼ- ԵՎ (Z)-9-ՏԵՏՐԱԴԵՑԵՆԻԼԱՅԵՏՍՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ

Ժ. Ա. ՉՈԲԱՆՅԱՆ

Մշակվել է Trichoplusia ni, Spodoptera frugiperda և Adoxophyes fasciata բզեզների սեռական ֆերոմոնների ստացման նոր եղանակներ՝ բուտիլացետիլենի հիման վրա:

**THE SYNTHESIS OF (Z)-7-DODECENYL- AND (Z)-9-TETRADECENYL ACETATES
PHEROMONES OF LEPIDOPTERA**

J. A. Chobanyan

Novel methods for the synthesis of sex pheromones *Trichoplusia ni*, *Spodoptera frugiperda* and *Adoxophyes fasciata* from butylacetylene have been elaborated.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Berger R.S. // Ann.Entomol.Soc.Am.,1966, Bd 90, p.767.
- [2] Knolte J., Schafer H.J. // Chem. Ber., 1977, Bd110, p. 3544.
- [3] Īajee R.N., Ramani R. // J.Indian Chem. Soc., 1997, v.74, №9, p.727.
- [4] Jacobson M, Alder V.E., Kishaba A.N., Prizener E. // Experientia, 1976, №32, p. 964
- [5] Ando T. // Agric. and Biol Chem., 1981, №45, p.362.
- [6] Sekul A.A., Sparks A.N. // J.Econ.Entomol., 1967, №60, p.1270.
- [7] Tamaki Y., Noguchi H., Yushima T. // Appl.Ent..Zool., 1971, №6, p.139.
- [8] Warten D. // J.Med.Chem., 1968, №11, p. 371.
- [9] Bestman H.J., Range P., Kunstmann R. // Chem.Ber., 1971, Bd 65, p.104
- [10] Mitra R.B., Reddy G.B. // Synthesis, 1989, №9, p. 694.
- [11] Medarde M., Gordaliza M., Castro M.A., Salinero M.A., San Feliciano A., Miguel del Corral J.M. // Bol.San.Veg.Plagas, 1988, v.14, №2, p.313.
- [12] Adams J., Milette S., Rokach., Zamboni R. // Tetrahedron Lett., 1984, v. 25, p. 2179.