

DOI: 10.32743/UniChem.2021.81.3-1.54-57

СИНТЕЗ ПОЛОВОГО ФЕРОМОНА РОДА ORGYIA (LEPIDOPTERA)**Джумакулов Тургунбой**

канд. хим. наук, доц., Альмалькский филиал
Ташкентского государственного технического университета им. Ислама Каримова,
Республика Узбекистан, г. Алмалык
E-mail: tjumaqulov@mail.ru

Турдибаев Жахонгир Эралиевич

ст. преподаватель, Альмалькский филиал
Ташкентского государственного технического университета им. Ислама Каримова,
Республика Узбекистан, г. Алмалык
E-mail: jt82@bk.ru

Кушбоев Эркинбой Эргашали угли

магистрант,
Казанский национальный исследовательский технологический университет,
Российская Федерация, Республика Татарстан, г. Казань

THE SYNTHESIS OF UTERUS SEX PHEROMONES CYST-TAILED ORGYIA PSEUDOTSUGATA**Turgunboy Jumakulov**

Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor,
Almalyk Branch of Tashkent State Technical University named after Islam Karimov,
Republic of Uzbekistan, Almalyk

Jahongir Turdibayev

Senior Lecturer,
Almalyk Branch of Tashkent State Technical University named after Islam Karimov,
Republic of Uzbekistan, Almalyk

Kushboev Erkinboy

Master's student
of Kazan National Research Technological University,
Russian Federation, Republic of Tatarstan, Kazan

АННОТАЦИЯ

Конденсацией моноацетала глутарового альдегида с пентаметилентрифосфораном с последующим гидролизом полученного ацетала в цис-5-ундеценаль, реакцией последнего с децилмагниибромидом и окислением вторичного спирта синтезирован цис-6-генэйкозен-11-он, основной компонент половых феромонов насекомых рода *Orgyia* (Lepidoptera).

ABSTRACT

Condensation of glutaric aldehyde monoacetal with pentamethylene triphosphorane followed by hydrolysis of the resulting acetal into cis-5-undecenal, reaction of the latter with decylmagnesium bromide and oxidation of secondary alcohol, synthesized cis-6-heneykosen-11-one, the main component of the sex feromones of the genus *Orgyia* (Lepidoptera).

Ключевые слова: моноацеталь глутарового альдегида, пентилметилентрифенилфосфоран, цис-5-ундеценаль, спектральные данные, гидрирование, гидролизующие агенты.

Keywords: glutaraldehyde monoacetal, pentylmethylene triphenylphosphorane, cis-5-undecenal, spectral data, hydrogenation, hydrolyzing agents.

Половые феромоны насекомых являются видо-специфичными биологически активными веществами, вызывающими у воспринимающих их особей

этого же вида специфическую реакцию. У большинства насекомых зрительная информация гораздо меньше влияет на поведение, чем химическая коммуникация. Это открывает возможности управления

поведением насекомых с помощью химических соединений определенной структуры половых феромонов. Актуально разрабатывать методы получения и осуществлять синтез этих соединений рода *Orgyia* (Lepidoptera), как правило, феромоны насекомых представляют собой достаточно летучие нетоксичные органические соединения, действующие на расстоянии до несколько сотен метров от источника запаха. Поэтому половые феромоны используются как эффективные аттрактанты в феромонных ловушках против вредных насекомых [3–6].

Материалы и методы. Наиболее распространенные методы синтеза феромонов включают использование в качестве ключевых соединения цис-моноолефиновых спиртов и их ацетатов, которые были синтезированы с помощью реакции Виттига [7]. В частности, использовали следующий эксперимент для получения феромонов.

Диэтоксипентаналь (I): Гидрировали 2,0 г моноэтилацеталглутаконового альдегида [9] в присутствии 60 мг окиси платины в раствор 25 мл эфира. После того как поглощение водорода прекратилось (поглотились 430 мл, теоретическое количество – 425 мл), катализатор отфильтровывали, раствор упаривали, остаток перегоняли. Получили 1,3 г (63 %) ацетала (I). $T_{\text{кип}} = 105\text{--}107\text{ }^{\circ}\text{C}$ (1 мм рт. ст.). Найдено %: С – 66,31; Н – 11,48. $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_3$, вычислено %: С – 66,63; Н – 11,18.

1,1-Дитокси-цис-5-ундецен (III): К суспензии 14,0 г соли (II) в 50 мл тетрагидрофурана в атмосфере азота прибавили при 20 °С раствор 6,03 г бис(триметилсилил)амида натрия в 10 мл ТГФ. Кипятили 2 ч, охладили до $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ и прибавили 4,0 г ацетала (I) в 5 мл ТГФ, перемешивали при $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ еще 1 ч. Затем реакционную смесь нагрели до комнатной температуры, перемешивали 10 ч, фильтровали через небольшой слой силикагеля, упаривали, остаток перегнали. Получили 4,7 г ацетала (III). $T_{\text{кип}} = 83\text{--}84\text{ }^{\circ}\text{C}$ (0,7 мм рт. ст.). Найдено %: С – 74,16; Н – 12,27. $\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{O}_2$, вычислено %: С – 74,32; Н – 12,47.

Цис-5-ундеценаль (IV): Гидролизовали 6,2 г ацетала 18 мл 10 %-ной соляной кислоты в растворе 40 мл ацетона при 20–25 °С в течение 3 ч. Ход гидролиза контролировали методом ТСХ. Ацетоновый раствор упаривали, раствор сушили сульфатом натрия, остаток перегнали. Получили 3,10 г. $T_{\text{кип}} = 76\text{--}79\text{ }^{\circ}\text{C}$. Найдено %: С – 78,16; Н – 11,91. $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}$, вычислено %: С – 78,51; Н – 11,98.

Цис-6-генэйкозен-11-ол (V): К раствору реактива Гриньяра, полученного из 25,0 г децилбромиды, 2,4 г

магния в 50 мл абсолютного эфира, прибавили при 0 °С раствор 3,1 г альдегида (IV) в 10 мл абсолютного эфира. Перемешивали 30 мин при 0 °С, затем 4 ч при 20–25 °С разлагали насыщенным раствором хлористого аммония, сушили сульфатом натрия, упаривали, перегнали. $T_{\text{кип}} = 152\text{--}153\text{ }^{\circ}\text{C}$ (1 мм рт. ст.). Найдено %: С – 80,89; Н – 13,68. $\text{C}_{21}\text{H}_{42}\text{O}$, вычислено %: С – 81,22; Н – 13,63.

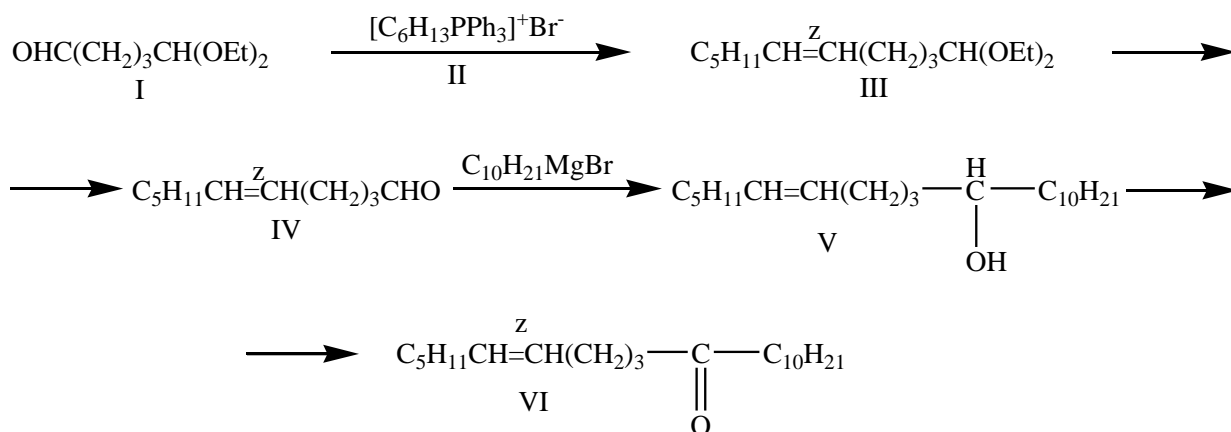
Цис-6-генэйкозен-11-он (VI): К суспензии 1,02 г пиридинийхлорхромата в 10 мл хлористого метилена прибавили раствор 0,40 г спирта (V) в 5 мл хлористого метилена. Перемешивали 6 ч до полного исчезновения исходного вещества (VI) (контроль ТСХ). Смесь обрабатывали в 40 мл эфира, фильтровали через слой силикагеля, упаривали, остаток перегоняли. Получили 0,30 г. $T_{\text{кип}} = 182\text{--}183\text{ }^{\circ}\text{C}$ (2 мм рт. ст.). Найдено %: С – 81,89; Н – 13,28. $\text{C}_{21}\text{H}_{40}\text{O}$, вычислено %: С – 81,75; Н – 13,06.

Обсуждение результатов. Целью данного исследования является синтез соединений на основе моноацетал глутарового альдегида [1]. Мы описываем синтез цис-6-генэйкозен-11-он, основного компонента половых феромонов насекомых рода *Orgyia* (Lepidoptera).

Моноацеталь (I) представляет собой удобный синтон для синтеза различных δ , ϵ -непредельных кетонов и в частности цис-6-генэйкозен-11-она (VI), основного компонента половых феромонов североамериканского кистехвоста *Orgyia Pseudotsugata* и распространенной в Средней Азии волнянки *Orgyia Antigua* [2]. Описаны синтез кетона (V) фрагментацией по Эшенмозеру *p*-толуолсульфогидразидов циклических эпоксидов [8], алкилированием алкиларилсульфоксидов и дитианового производного ундеканала [4], реакцией Виттига с 5-оксопентадеканалем, фрагментацией бициклокеталей через нитрил 6-ундециновой кислоты [9].

Реакцией моноацетала (I) с фосфораном, генерированием из фосфонийной соли (II) в условиях цисолефинирования с выходом 84 % получили диэтилацеталь цис-5-ундеценала (III), кислотный гидролиз которого приводил с выходом 77 % к цис-5-ундеценалу (IV). Альдегид (IV) с магнибромдецилом умеренным выходом дает непредельный спирт (V), окисленный пиридинийхлорхроматом в конечный кетон (VI). Общий выход кетона, исходя из моноацетала, составляет 28,7 %.

Реакция протекает по следующей схеме:



Спектры ЯМР ^1H получены на спектрометре Tesla BS-467A в CCl_4 , рабочая частота 120 МГц, внутренний стандарт гексаметилдиглиоксан.

Таблица 1.

Выход, физико-химические и спектральные характеристики соединений

№	Наименование	Выход, %	n_D^{20}	R	X	ЯМР ^1H (δ , м, д, т)
1	Диэтоксипен-таналь	59	1,4420	6H 3H 4H 1H	CH ₂ CH ₃ CO HOСCH ₂ CHO	1,43м, 2,10с 2,20м 9,71т
2	1,1-Диэтокси-цис-5-ундецен	84	1,4409	3H 6H 8H 4H 4H 1H 2H	CH ₃ CH ₃ CH ₃ CH ₂ =CHCH ₂ OCH ₂ H ₅ C ₂ OCHOC ₂ H ₅ CH ₂ =CH ₂	0,85т 1,10м 1,25 уш.с 2,00м 3,45м 4,30т 5,30м
3	Цис-5-ундеценаль	73	1,4566	3H 8H 4H 2H 2H 1H	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH=CHCH ₂ CH ₂ CHO CH=CH CHO	0,84т 1,25 уш.с 2,00м 2,10м 5,20м 9,65т
4	Цис-6-генэйкозен-11-ол	55	1,4511	6H 28H 4H 1H 1H 2H	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH=CHCH ₂ OH CHOH CH=CH	0,83м 1,25 уш.с 2,00м 3,30с 3,45м 5,25м
5	Цис-6-генэйкозен-11-он	77	1,4564	6H 24H 4H 4H 2H	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH=CHCH ₂ CH ₂ COCH ₂ CH=CH	0,90м 1,25 уш.с 1,95м 2,26м 5,26м

ИК-спектры растворов веществ сняты в CCl_4 на приборе JR-75, кювете из NaCl, толщина слоя дифракционной решетки – 0,125 мкм.

Таблица 2.

ИК-спектры полученных соединений

№	Наименование	ИК-спектры, γ , см^{-1}			
		CH_3	CHO	C=O	$\text{CH}_2\text{-OC}_2\text{H}_5$
1	Диэтоксипентаналь	980	1447	1680	2710
2	1,1-Диэтокси-цис-5-ундецен	1100	–	–	3010
3	Цис-5-ундеценаль	1720	2710	–	3010
4	Цис-6-генэйкозен-11-ол	1050	–	3009	3630
5	Цис-6-генэйкозен-11-он	1715	–	3009	–

Масс-спектры природных компонентов волнянки *Orgyia Antigua* практически совпадали с цис-6-генэйкозен-11-оном. Их изомерная чистота, определенная методом газожидкостной хроматографии на капиллярной колонке с умеренно полярной фазой (карбавакс 20м) и на набивной колонке со стереоспецифической фазой OV-275, составляет 96–97 %.

Выводы. Феромоны – химические вещества, выделяемые насекомыми и вызывающие специфические поведенческие и физиологические реакции у

воспринимающих насекомых, относящихся к отряду чешуекрылых *Lepidoptera*. Кетоны крайне редки среди известных феромонов *Lepidoptera*, цис-генэйкозен-1-он был идентифицирован у мотылька огненного кистехвоста *Orgyia pseudotsugata* и синтезирован на основе моноацетата глутарового альдегида с пентаметилентрифосфораном по методу реакции Виттига. Разработаны новые пути синтеза компонентов цис-6-генэйкозен-11-она – феромона кистехвоста *Orgyia*.

Список литературы:

1. Джумакулов Т., Турдибаев Ж.Э., Таджиева С.Х. Синтез полового феромона матки медоносной пчелы *Apis mellifera* // *Universum: химия и биология: электрон. научн. журн.* 2020. № 2 (68)
2. Ковалев Б.Г., Гонтаренко М.Н., Авдеев В.А. Результаты испытаний некоторых веществ на аттрактивность для плодовых листоверток и кистехвостов. - Новые методы в защите растений. 1979, ч. 2, с. 47-51
3. Ковалев Б.Г., Джумакулов Т., Абдувахабов А.А., Садыков А.С. Синтез компонентов половых феромонов на основе моноацетата глутарового альдегида // Докл.АН СССР, Т.297.- 1987, №6. с. 1381-1385.
4. Ковалев Б.Г., Джумакулов Т., Абдувахабов А.А. Синтез ацетата 5z-децен-1-ола, одного из компонентов полового феромона озимой совки // *Химия природных соединений.* – 1986. – № 1. с.122-124.
5. Одинокое В.Н., Серебряков Э.П. Синтез феромонов насекомых : монография. – Уфа : Гилем, 2001. – 371 с.
6. Соколовская С.В. Простой синтез генэкоз-6z-ен-11-он – полового феромона *Orgyia pseudotsugata* // *Химия природных соединений.* – 1980. – № 1. с. 102.
7. Bestmann H.J., Range P., Kunstmann R. Pheromone. II. Synthese des Essigsäure[cis-tetradecen-(9)-yl-esters] // *Chem. Ber.* – 1971. – № 104. – P. 65.
8. Pramod K., Ramanathan H., Subba Rao G.S.R. Strategic synthesis based on cyclohexadienes: preparation of 2-, 2,3- and 2,4-substituted cyclohexenones; synthesis of (Z)-heneicosa-6-en-11-on// *J.Chem. Soc. Perkin Trans.*– 1983.– № 1.
9. Ronald G. Smith, G. Doyle Daves Jr., Gary E. Daterman. Synthesis of (Z)-6-heneicosen-11-one. Douglas fir tussock moth sex attractant // *J. Org. Chem.* – 1975. – Vol. 40. – № 11.