



СОЮЗ СОВЕТСКИХ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ
РЕСПУБЛИК

(19) **SU** (11) **1641802** **A1**

(51) 5 с 07 с 47/21, 45/00

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ
ПО ИЗОБРЕТЕНИЯМ И ОТКРЫТИЯМ
ПРИ ГНТ СССР

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

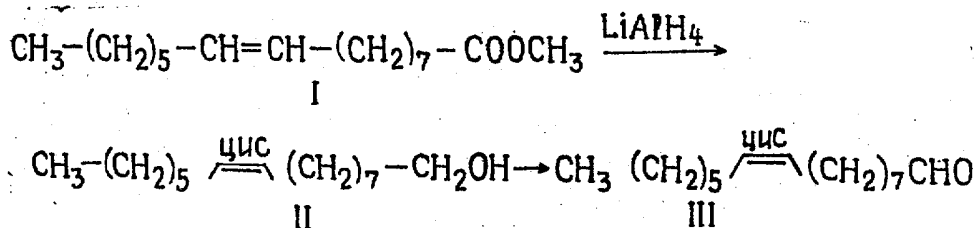
(21) 4658233/04
(22) 12.01.89
(46) 15.04.91. Бюл. № 14
(71) Институт биоорганической химии
им. акад. А.С.Садыкова
(72) Т.О.Отаргалиев, Х.Х.Хайтбаев,
А.И.Ишбаев, Г.А.Иргашева,
Т.К.Касымов и А.А.Абдувахабов
(53) 547.381.07 (088.8)
(56) Одинокое В.И. и др. Феромоны
насекомых и их аналоги, ХПС, 1987,
№ 2, с. 2861.
(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЦИС-9-ГЕКСАДЕ-
ЦЕНАЛЯ
(57) Изобретение касается альдегидов,
в частности получения цис-9-гексаде-

ценаля - одного из компонентов поло-
вого феромона хлопковой совки. Цель -
увеличение выхода целевого продукта
и упрощение процесса. Получение ве-
дут восстановлением метилового эфира
пальмитинолеиновой кислоты алюминий-
гидридом лития в абсолютном эфире
при 35-40°C до цис-9-гексадецен-1-
ола, который подвергают окислению
пиридиний хлорхроматом в присутствии
силикагеля, взятого в следующем мас-
совом соотношении: цис-9-гексадецен-
1-ол и силикагель 1:(0,75-1,5), в сре-
де безводного хлористого метилена.
Выход целевого продукта до 76-90%.
1 табл.

Изобретение касается альдегидов,
а именно усовершенствования способа
получения цис-9-гексадеценаля, одно-
го из компонентов полового феромона
хлопковой совки *Heliothis armigera*
Hubnera.

Цель изобретения - увеличение вы-
хода целевого продукта и упрощение
процесса.

Предлагаемый способ осуществляют
по следующей схеме:



Строение цис-9-гексадеценаля под-
тверждено методами тонкослойной хрома-
тографии, ПМР- и масс-спектропии.

Пример 1. Получение цис-9-
гексадецен-1-ола.

В 3-горлую колбу с мешалкой, ка-
пельной воронкой и обратным холодиль-
ником, снабженным хлоркальциевой
трубкой, приливают 50 мл абс. эфира
и добавляют 1,0 г (0,026 моль) алю-

(19) **SU** (11) **1641802** **A1**

могидрида лития. К суспензии по каплям прибавляют 9,45 г (0,035 моль) метилового эфира пальмитинолеиновой кислоты в 10 мл абс. эфира. Реакционную смесь нагревают с перемешиванием при 35 – 40°C в течение 3 ч до полного восстановления метилового эфира пальмитинолеиновой кислоты. Контроль за ходом реакции осуществляют методом ТСХ в системе ацетон – гексан (1:9). По охлаждении реакционной массы избыток алюмогидрида лития гидролизуют минимальным количеством воды и разбавленной серной кислотой. Продукт экстрагируют (3 x 50 мл) эфиром. Экстракт промывают водой до нейтральной реакции, сушат сульфатом натрия и отгоняют эфир. Выход цис-9-гексадецен-1-ола 8,35 г (98,6%). n_D^{20} 1,4652 – ПМР-спектр (δ , м.д.): 1,28 – 1,57 м. (20H, CH_2); 2,05 м. (4H, $SSCH_2=C$); 3,64 т. (2H, $CH_2 - O$, J = 6 Гц); 5,36 т. (2H, HC = CH, J = 5 Гц).

Пример 2. Получение цис-9-гексадецен-1-ола.

В 3-горлую колбу с мешалкой, капельной воронкой и обратным холодильником, снабженным хлоркальциевой трубкой, помещают 2,6 г пиридиний хлорхромата и 2,6 г силикагеля и приливают 20 мл безводного хлористого метилена, перемешивают 10 мин. К реакционной смеси прибавляют 2 г цис-9-гексадецен-1-ола в 10 мл безводного хлористого метилена. Реакционную смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 2 ч, периодически следя за ходом реакции методом ТСХ. По завершении окисления реакционную массу фильтруют через небольшой слой силикагеля и колбу промывают тремя порциями хлористого метилена по 30 мл, отгоняют растворитель. Продукт очищают пропусканием его через колонку с окисью алюминия в системе бензол-гексан (1:1). После упаривания растворителей получают 1,72 г (95%) целевого продукта, n_D^{25} 1,4594. Выход цис-9-гексадеценаля по метиловому эфиру пальмитинолеиновой кислоты составляет 90%. Целевой продукт идентифицирован по ТСХ, ПМР-, масс-спектро- скопии.

В ПМР-спектре (δ , м.д.) отмечаются сигналы: 2,26 м. (18H, CH_2); 1,98 – 2,00 м. (4H, $CH_2C=C$); 2,35–2,40 м.

(2H, CH_2CO); 5,35 т. (2H, HC-CH, J = 5 Гц); 9,77 т. (1H, HC = O, J = 1,5 Гц).

Масс-спектр цис-9-гексадеценаля содержит следующие характеристические пики ионов: 238 (M^+); 220 ($M^+ - 18$); 194 ($M - 4$).

Реакцию окисления цис-9-гексадецен-1-ола проводят в нескольких вариантах.

Данные приведены в таблице.

Номер	Пиридиний хлорхромат, г	Силика- гель, г	Время, ч	Выход, %
1	2,6	2,6	3	90
2	2,6	2,6	1	86
3	2,6	3,0	2	80
4	2,6	1,5	2	76
5	2,6	-	2	70
				Осмос- ление

Предлагаемый способ позволяет повысить выход до 76–90% против ~32% в известном способе, упростить процесс за счет сокращения стадий до 2 (против 6 в известном способе), а также за счет использования метилового эфира пальмитинолеиновой кислоты, являющегося вторичным продуктом после переработки жиров китов и кашалотов.

Ф о р м у л а и з о б р е т е н и я

Способ получения цис-9-гексадеценаля с использованием цис-9-гексадецен-1-ола, который подвергают окислению пиридиний хлорхроматом, отличающийся тем, что, с целью увеличения выхода целевого продукта и упрощения процесса, метиловый эфир пальмитинолеиновой кислоты восстанавливают алюминийгидридом лития в абсолютном эфире при 35–40°C до цис-9-гексадецен-1-ола, который подвергают окислению в присутствии силикагеля, взятого в массовом соотношении цис-9-гексадецен-1-ол:силикагель, равном 1:(0,75–1,5) в среде безводного хлористого метилена.