

一些拟除虫菊酯类化合物的合成^①

郑国钧^② 周荣灿

(中国农业大学基础与科技学院)

摘要 以1-芳氧基-4-氯-2-丁烯类化合物及菊酸为原料经2步反应合成了9个新型拟除虫菊酯,它们的结构经核磁共振氢谱、红外光谱和元素分析确认。

关键词 拟除虫菊酯; 合成

分类号 O621.3

Synthesis of Some Novel Pyrethroids

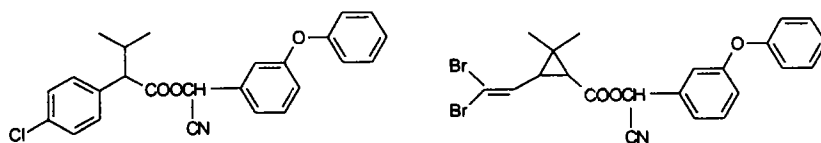
Zheng Guojun Zhou Rongcan

(College of Fundamental Sciences & Technology)

Abstract Nine novel compounds were synthesized by reaction of 1-aryloxy-4-chloro-2-butene with pyrethroid acid. Their structures were confirmed by ¹HNMR, IR, elementary analysis.

Key words pyrethroid; synthesis

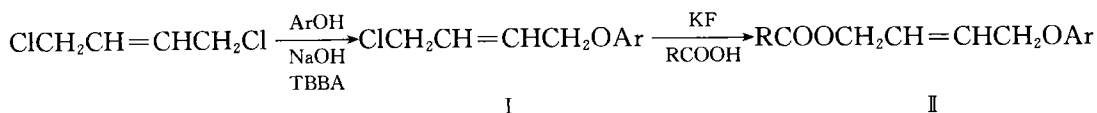
拟除虫菊酯是一类高效低毒低残留的杀虫剂,如溴氰菊酯,杀灭菊酯等均已广泛应用于农业生产^[1]。我们在系统进行文献检索的基础上发现1-芳氧基-4-氯-2-丁烯类化合物具有良好的杀线虫活性^[2,3],并且其结构简单,易于合成。本试验完成了用1-芳氧基-4-氯-2-丁烯与拟除虫菊酯的菊酸部分的结合。



杀灭菊酯

溴氰菊酯

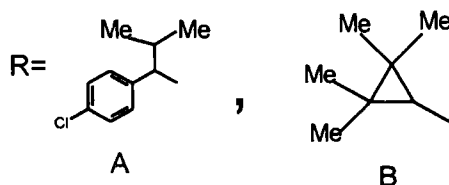
其合成路线如下:



收稿日期: 1997-06-28

①农药化学及农药使用技术农业部重点实验室基金赞助课题

②郑国钧,北京圆明园西路2号中国农业大学(西校区),100094



R=A	A1	A2	A3	A4	A5	A6
Ar	C ₆ H ₅	<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	<i>p</i> -ClC ₆ H ₄	2,4-dimethylC ₆ H ₃	α -naphthyl	β -naphthyl
R=B	B1	B2	B3			
Ar	C ₆ H ₅	<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	<i>p</i> -ClC ₆ H ₄			

即以 1,4-二氯-2-丁烯为原料,在 NaOH 溶液中以四丁基溴化铵(TBBA)为相转移催化剂合成 I,然后再与菊酸在 KF 催化下合成 II。其物理常数列于表 1。

表 1 目标化合物的物理常数

化合物	分子式 (相对分子质量 M_r)	产率 $w/\%$	状态	元素分析计算值(实验值)	
				C	H
A1	C ₂₁ H ₂₃ ClO ₃ (358.5)	82.1	无色液体	70.29(70.38)	6.34(6.41)
A2	C ₂₂ H ₂₅ ClO ₃ (372.5)	64.0	无色液体	70.87(71.06)	6.71(6.66)
A3	C ₂₁ H ₂₂ Cl ₂ O ₃ (393.0)	70.9	黄色液体	64.52(64.57)	5.64(5.81)
A4	C ₂₃ H ₂₇ ClO ₃ (385.5)	74.0	浅黄液体	71.41(71.22)	6.98(7.22)
A5	C ₂₅ H ₂₅ ClO ₃ (407.5)	74.4	浅黄液体	73.44(73.70)	6.16(6.19)
A6	C ₂₅ H ₂₅ ClO ₃ (407.5)	75.8	黄色液体	73.44(73.70)	6.16(6.02)
B1	C ₁₈ H ₂₄ O ₃ (288.0)	83.1	黄色液体	75.09(74.92)	8.30(7.92)
B2	C ₁₉ H ₂₆ O ₃ (302.5)	76.0	无色液体	75.49(75.89)	8.60(8.50)
B3	C ₁₈ H ₂₅ ClO ₃ (324.5)	69.7	浅黄液体	66.56(67.08)	7.70(7.70)

化合物 II 的结构经 IR, ¹HNMR 和元素分析确认,其数据列于表 1,2。红外光谱中,在 1 730 cm⁻¹ 左右强的吸收峰是由羰基的伸缩振动引起的。在核磁振动图谱中,醇部分的 2 个亚甲基由于邻位烯氢的偶合和远程偶合而在 δ 4.7 左右出现多重峰。

我们还对相转移催化剂在中间体 I 合成中的应用进行了探讨。有文献报道^[4]中间体 I 可由 1,4-二氯-2-丁烯在 DMF 中以 NaH 与酞反应 15 h 而得。考虑到反应的性质我们以四丁基溴化铵为催化剂在甲苯和 NaOH 水溶液两相间反应,并探讨了一些条件对反应的影响。通过对 TBBA 和 PEG-400 的比较可以发现,当 TBBA 存在时收率稳定在 57%~63%,而 PEG-400 为催化剂时,收率仅为 40%。反应的时间对产率也有影响。实验表明,反应以 6 h 为宜,时间过长则二取代产物增多,时间过短则收率不高。由于相转移催化剂能够加快反应速度使得二取代产物明显减少。为此我们用 TBBA 为相转移催化剂,反应时间定为 6 h,收到良好效果。

化合物 II 的合成。考虑到 KF 在非质子溶剂中的强碱性和催化作用,我们以 DMF 为溶剂,先以 KF 与菊酸作用,再与 1,4-二氯-2-丁烯发生亲核取代反应生成菊酯。该反应条件温和,操作方便,产率较高。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

所用试剂 1,4-二氯-2-丁烯为工业品(其顺式、反式的物质的量之比 $n_{顺} : n_{反} = 1 : 4$),用前

重蒸,其余溶剂试剂均为分析纯,用前纯化处理;JEOL,FX-90Q型核磁共振仪,CDCl₃为溶剂,TMS为内标;Shimadza IR-435型红外光谱仪。

表2 目标化合物的光谱数据

化合物	¹ HNMR(δ)	IR ν/cm ⁻¹ ($\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C=O} \\ \diagdown \end{array}$)
A1	0.7(d,3H) 1.0(d,3H) 2.3(m,1H) 3.2(d,1H) 4.7(m,4H)5.8(m,2H) 6.8~7.2(m,9H)	1 730
A2	0.7(d,3H) 1.0(d,3H) 2.3(s,3H) 2.3(m,1H) 3.2(d,1H) 4.7(m,4H) 5.8(m,2H) 6.6~7.2(m,8H)	1 720
A3	0.7(d,3H) 1.0(d,3H) 2.3(m,1H) 3.2(d,1H) 4.7(m,4H) 5.8(m,2H) 6.7~7.2(m,8H)	1 720
A4	0.7(d,3H) 1.0(d,3H) 2.2(s,3H) 2.2(s,3H) 2.3(m,1H) 3.2(d,1H) 4.7(m,4H) 5.8(m,2H) 6.8~7.4(m,7H)	1 720
A5	0.7(d,3H) 1.0(d,3H) 2.3(m,1H) 3.2(d,1H) 4.7(m,4H) 5.8(m,2H) 6.7~7.2(m,11H)	1 730
A6	0.7(d,3H) 1.0(d,3H) 2.3(m,1H) 3.2(d,1H) 4.7(m,4H) 5.8(m,2H) 6.7~8.4(m,11H)	1 735
B1	1.2(s,6H) 1.2(s,1H) 1.3(s,6H) 4.7(m,4H) 5.8(m,2H) 6.8~7.2 (m,5H)	1 720
B2	1.2(s,6H) 1.2(s,1H) 1.3(s,6H)2.3(s,3H) 4.7(m,4H) 5.8(m,2H) 6.8~7.2(m,4H)	1 730
B3	1.2(s,6H) 1.2(s,1H) 1.3(s,6H) 4.7(m,4H)6.1(m,2H) 6.7~7.4 (m,4H)	1 720

1.2 化合物 I 的合成

1,4-二氯-2-丁烯 0.1 mol,酚 0.1 mol,及少许 TBBA,在 30 mL 甲苯中回流、搅拌下 2 h 内慢慢滴加 20 mL 50%NaOH 溶液,然后继续回流 4 h,反应完毕分出甲苯层,水层以甲苯萃取,合并甲苯,依次以稀盐酸,饱和 NaHCO₃ 水溶液及饱和 NaCl 水溶液洗涤,无水 Na₂SO₄ 干燥,常压蒸去甲苯后减压蒸去过量的 1,4-二氯-2-丁烯,再降低压力蒸出产物。

1.3 化合物 II 的合成

电磁搅拌下,在 50 mL 圆底烧瓶中加入菊酸 0.06 mol,KF0.06 mol 和 1-芳氧基-4-氯-2-丁烯 0.05 mol 及 DMF20 mL,加热至 100 C,反应 8 h 后冷却,倒入 20 mL 冷水中,以乙醚萃取,合并乙醚层,依次用饱和 NaHCO₃ 水溶液及饱和 NaCl 水溶液洗涤,无水 Na₂SO₄ 干燥。蒸出乙醚得粗品,柱层析提纯。

参 考 文 献

- 1 顾可权. 拟除虫菊酯. 上海: 华东师范大学出版社, 1984, 1
- 2 Karrer F. A caricidal and insecticidal aryl ether. U.S. 4061683, 1977
- 3 Refaelgan D G, Melikyen T R, Babayan G R. et al. Arm Khim ZH(Russ), 1988,41(7):433~435
- 4 Danishefskys, Regan J, Doehner R. Approachs to the sythesis of the Mitomycins: a route to the Mitisanes involving activated cyclopropanes. J Org Chem, 1981, 46(26): 5259