

## 昆虫保幼激素类似物的合成—Ⅲ

3,4-次甲二氧基-6-β-正丙烯基苄基、正丁基-缩二乙二醇醚(简称JS-26号), 3,4-次甲二氧基-6-β-环氧正丙基苄基、正丁基-缩二乙二醇醚(简称JS-27号)的合成

化学系有机化学专业 付桂华 张志栋 曾开亮  
指导教师 李瑞声 英伯宁

应用昆虫保幼激素类似物于家蚕增产茧丝的研究,是近几年来出现的新生事物。一九七三年我系合成的多种昆虫保幼激素类似物应用于养蚕增丝的生产,取得了良好的效果<sup>[1]</sup>。

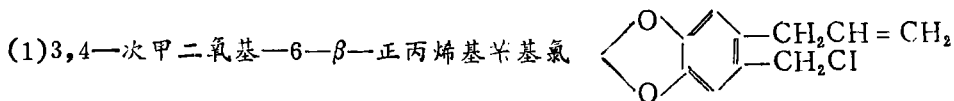
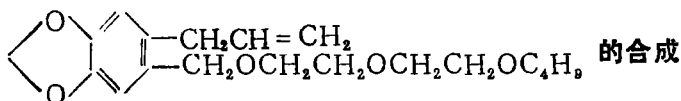
一九七五年四月,我们内激素小组师生走出校门进行社会调查,以农业生产斗争的问题作为毕业科学实践选题的依据。应贫下中农的要求,“合成一种使蚕不延长食桑时间、又能多吐丝”的新激素,作为我们毕业科学实践的课题。

胡椒基丁醚早被人们发现,据国外资料报导,胡椒基类化合物是一种应用于农药“除虫菊”的增效剂。曾有人将胡椒基丁醚作为昆虫保幼激素的增效剂,没有发现增效作用,但单独使用却具有保幼激素活性<sup>[2]</sup>。以后有人将胡椒基丁醚中的次甲二氧苄基与萜烯结合成为次甲二氧苄基萜烯醚类化合物,如734-I,具有较高活性<sup>[1]</sup>。我们试图不变动胡椒基丁醚的基本结构,并按目前已确知具有保幼激素活性的基团,如环氧、甲氧等基团,将胡椒基丁醚进行改革,使之既具有昆虫保幼激素的活性,又保持它的增效作用,以达到养蚕不延令又能增丝的效果。

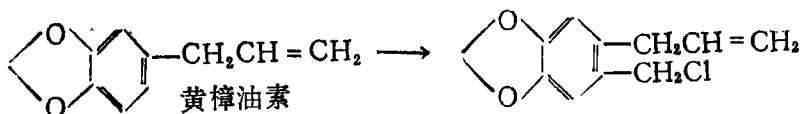
我们将所合成的化合物JS-26号、JS-27号,应用于养蚕试验,都有不同程度的活性。一九七五年十月,我们又走出校门,在顺德县沙滘公社平步大队的贫下中农和广东省蚕业研究所的指导和帮助下,做了三批养蚕试验,结果表明,JS-26、JS-27号都有不延长五令生命期,不多食桑叶,熟蚕比较整齐,平均万茧增丝5—8%左右。这是一个很好的苗头,值得进一步研究。

现将合成方法简报如下:

(一) 3,4-次甲二氧基-6-β-正丙烯基苜基、正丁基-缩二乙二醇醚 (JS-26号)



的合成<sup>[3]</sup>



将32.4克(0.2克分子)新处理过的黄樟油素( $b_p, 107-112^\circ$ )(附红外光谱图)、

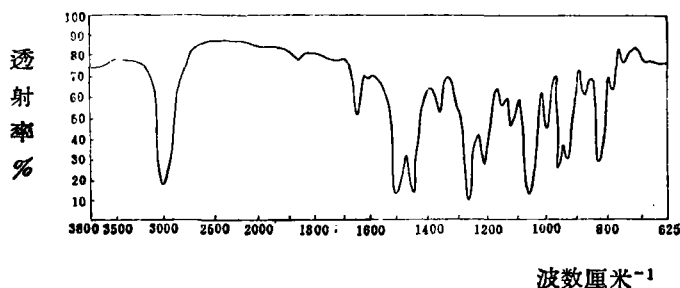
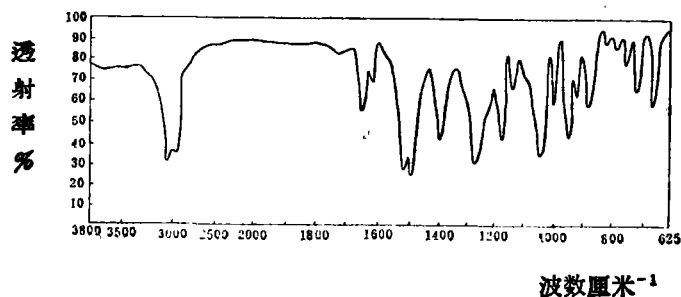


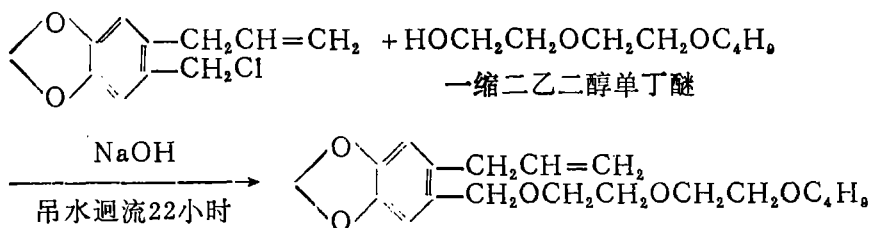
图1 黄樟油素红外光谱图(液膜法)

多聚甲醛9克、浓盐酸44ml(1.4克分子)、冰醋酸64.8克(1.08克分子)、无水氯化钙11克,加入三颈瓶中,在室温(28—32℃)搅拌4小时,在60℃搅拌30分钟。放置冷后,用5—15℃,10%碳酸钠洗(加入碳酸钠后,整个油状物结成一块黄色固体),加入乙醚使固体物溶解并继续以乙醚抽提,抽提液用无水硫酸钠干燥。在常压下除去乙醚,减压蒸馏得产品26.5克(63%), $b_p, 136-139^\circ$ ;  $b_p, 139-142^\circ$ (文献  $mp, 41-42^\circ$ ,  $mp, 42.5^\circ$ ,  $b_p, 140-144^\circ$ )。所得产品经放置冷冻得微黄色针状结晶物。红外光谱分析(液膜法);附图<甲>



图甲

(2) 3,4-次甲二氧基-6-β-正丙烯基苄基、正丁基-缩二乙二醇醚的合成<sup>(4)</sup>



33克(0.2克分子)一缩二乙二醇单丁醚, 4.4克(0.11克分子)氢氧化钠和适量苯加入反应瓶内, 搅拌, 吊水迴流18小时(迴流至分水器内的苯不混浊、没有水生成为止)。然后慢慢加入21.3克(0.1克分子)的3,4-次甲二氧基-6-β-正丙烯基苄基氯到上述反应液内, 继续搅拌迴流四小时。水洗, 用无水硫酸钠干燥, 在常压下蒸馏除去苯, 最后减压蒸馏得JS-26产品。产率39—43%,  $b_{10}^{-2}$  146—164°,  $b_{10}^{-1}$  164—168°;  $n_D^{20}$  1.5140 红外光谱分析(液膜法): 附图<乙>

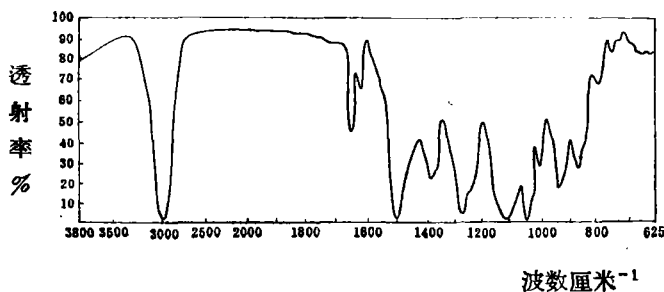
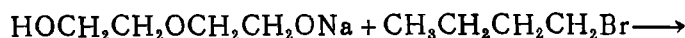
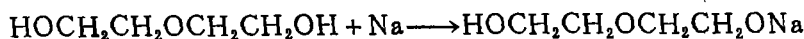


图 乙

(3) 一缩二乙二醇单丁醚  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_4\text{H}_9$  的合成<sup>(5)</sup>



往254.2克(2.4克分子)一缩二乙二醇中慢慢地分批加入16克(0.69克分子)金属钠(约3小时加完)。用热水浴加热, 待金属钠溶完后, 稍冷至室温, 加入溴丁烷96克(0.7克分子), 在水浴中迴流1小时, 然后改用油浴迴流45分钟。用水溶解生成的固体并以乙醚抽提, 提取液用无水硫酸钠干燥, 除去乙醚后减压蒸馏得一缩二乙二醇单丁醚90.7克(80.2%)。  $b_2$  92—94°(文献  $b_{13}$  111—114°);  $n_D^{20}$  1.4286, 红外光谱分析(液膜法), 附图<丙>

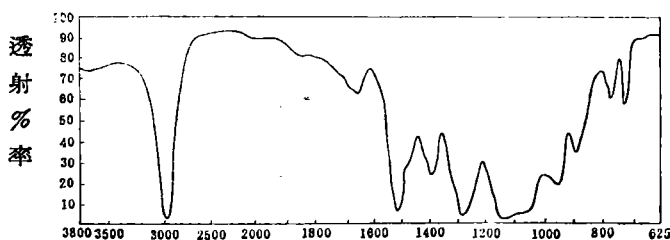
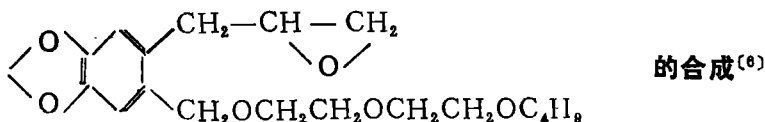


图 丙 波数厘米<sup>-1</sup>

(二) 3,4-一次甲二氧基-6-β-环氧正丙基苄基、正丁基-缩二乙二醇醚



将6克(0.018克分子)3,4-一次甲二氧基-6-β-正丙基苄基、正丁基-缩二乙二醇醚溶于适量的二氯甲烷中。在冰盐浴中冷却至0℃,然后将含有间氯过苯甲酸的二氯甲烷溶液(含3克≈0.017克分子间氯过苯甲酸)慢慢加入。保持反应温度为0—5℃下搅拌30分钟。冷却,用碱洗,水洗。然后用无水硫酸钠干燥。在常压下除去二氯甲烷,最后减压除去残余溶剂,余下微棕色糊状产物6克,收率96%,  
 $n_D^{20} 1.5329$ 。 红外光谱分析(液膜法),附图(丁)

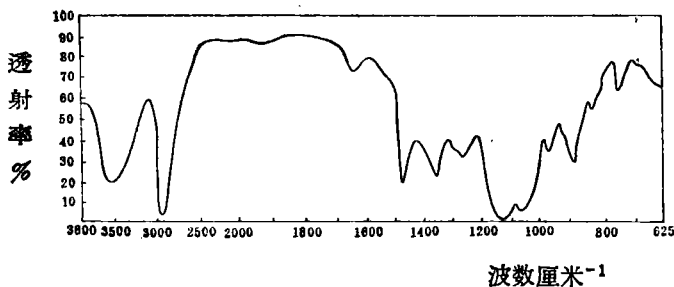


图 丁

参 考 文 献

[1] 中山大学学报 自然科学版 1 35 (1974).  
 [2] Martin Jacobson and D.G. Crosby, Naturally Occurring Insecticides, New York 1971 P.317-321.  
 [3] C.A., 59 13857<sup>f</sup> (1963); C.A., 45 6599 (1951).  
 [4] C.A., 45 7743<sup>f</sup> (1951).  
 [5] C.A., 54 4357<sup>g</sup>; C.A. 54 18332<sup>b</sup>, C.A. 55 22113<sup>h</sup>.  
 [6] 中山大学学报 自然科学版 1 41 (1974).