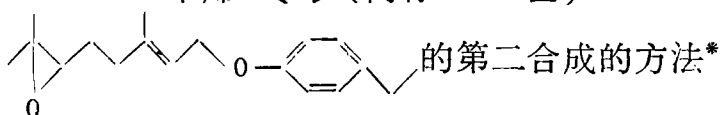


# 昆虫保幼激素类似物的合成—II

1—(对乙苯氧基)—3,7—二甲基—6—环氧  
辛烯—〔2〕(简称734—II)



化学系 部份首届工农兵学员  
有机化学教研室

在毛主席革命路线指引下,通过批林批孔运动的推动,昆虫激素的研究和应用,在我国得到了蓬勃的发展。

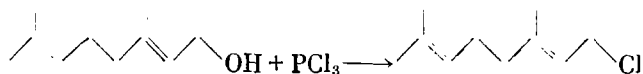
1973年以来,昆虫保幼激素应用于增产桑蚕茧丝,在广东省及国内蚕区已逐步试验推广,普遍受到蚕区贫下中农的欢迎。

为了使734—II、III号能更好地推广使用,我们考虑到原料应尽量立足于本地区而又易于解决,要降低激素的成本和保证工人生产的安全,对我们原合成734—II、III的路线进行了改革。改革后的产品,经兄弟单位、广东省农科院蚕业研究所以及广东顺德县沙滘公社贫下中农试验,结果表明:改革路线的产品与原路线产品效果一致。

现将改革路线工作简述如下。

## 实 验 部 分

### (一) 以三氯化磷和香叶醇作用合成香叶基氯<sup>(1)</sup>代替香叶基溴

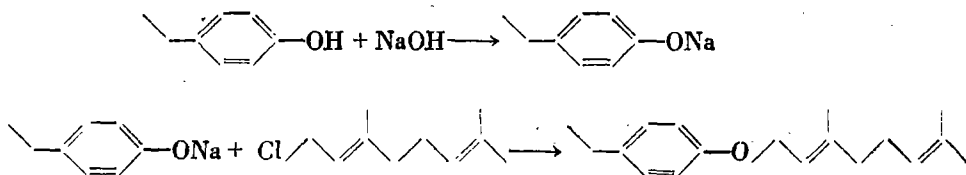


无水氯化钙精制过的香叶醇15.4克(0.10克分子)以及1克吡啶溶于50ml干燥石油醚中,在冰盐浴中冷却至 $-10^{\circ}\text{C}$ ,然后滴加5.5克(0.040克分子)三氯化磷,

\* 1974.11.7接稿。 第一合成方法见“中山大学学报(自然科学版)1974. 1.35—43”

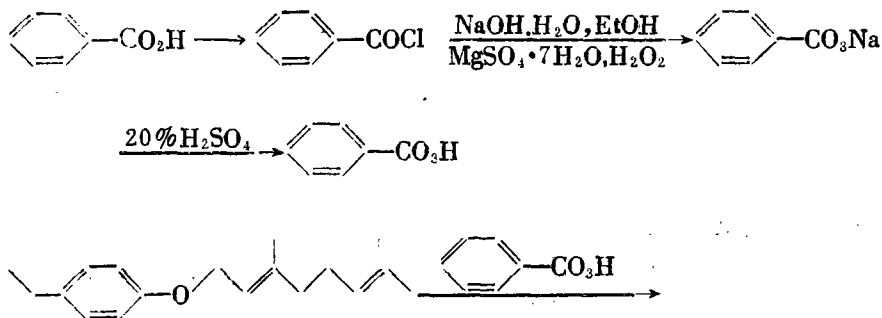
滴加速度应不使反应温度高于 $-5^{\circ}\text{C}$ 。让反应物放置4小时后，加入100ml水，分离出油层，水洗，碱液洗，水洗，干燥，蒸去溶剂，减压蒸馏得香叶基氯11.5克，产率66.8%， $b_{3.68}-101^{\circ}\text{C}$ （文献<sup>[2]</sup> $b_{11.85}-105^{\circ}\text{C}$ ）， $n_D^{25} 1.4750$ （文献<sup>[2]</sup> $n_D^{20} 1.4728-1.4790$ ），实验分析含氯量为20.53%（理论计算值为20.46%）。

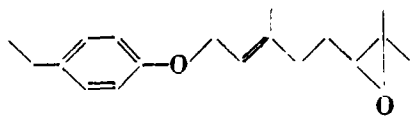
(二) 用氢氧化钠<sup>[8]</sup>代替金属钠进行香叶基氯与对乙基苯酚的缩合得1-(对乙基氧基)-3.7-二甲基辛二烯-[2.6]（简称734 I，Ⅲ母体）



4.0克(0.10克分子)粒状氢氧化钠加进40ml无水乙醇，将12.2克(0.10克分子)对乙基苯酚溶于200ml无水乙醇的溶液，在搅拌下滴加到上述溶液中，待氢氧化钠全部溶解，再将16.5克(0.095克分子)香叶基氯溶于20ml无水乙醇的溶液滴入。蒸去部分乙醇溶剂，浓缩物加水稀释。分离油层，用乙酸乙酯抽提水层，合并油层和抽提液。然后碱液洗，水洗，干燥。蒸去溶剂，最后减压蒸馏得产品13.5克，产率55%。 $b_{3.5} 160-168^{\circ}\text{C}$ ， $b_{7.63} 213^{\circ}\text{C}$ 。 $n_D^{25} 1.4750$ 。红外光谱分析(液膜法)：760，832，900，1022，1125，1180，1242，1303，1405，1460，1520，1589，1620，1655（上述波数表示被测的样品的分子，有下列结构：832双键，1022开链醚键，1125和1180苯环对位取代，1242芳基醚，1460 $\text{CH}_3$ 变形振动，1520苯环，1620双键）。

(三) 以过苯甲酸<sup>[4][5]</sup>代替过间氯苯甲酸进行1-(对乙基氧基)-3.7-二甲基辛二烯-[2.6]环氧化得1-(对乙基氧基)-3.7-二甲基-6.7-环氧辛二烯-[2]（简称734-I）





将10.3克(0.040克分子)1-(对乙苯氧基)-3,7-二甲基辛二烯-[2,6]溶于适量的二氯甲烷中,在冰盐浴中冷至0℃下,然后滴加入过苯甲酸的二氯甲烷溶液(含8.18克 $\approx$ 0.048克分子过苯甲酸),反应温度控制在0~5°。过苯甲酸加毕后,继续搅拌30分钟。反应物用碱液洗,水洗,干燥,减压下蒸去溶剂,得10.5克黄色油状物,粗产品收率为95.2%,经化学分析734-II含量(环氧量为)为87.25%。

类似方法,用单过邻苯二甲酸在乙醚溶液中环氧化,粗产品产率95%,化学分析734-II含量(环氧量为)57.28%。

粗产品经柱层析分离得较纯产品,  $b_{759} 258^{\circ}\text{C}$ ,  $b_2 164-166^{\circ}\text{C}$ 。  $n_D^{20} 1.5105$ ,  $N_D^{30} 1.5320$ 。红外光谱(液膜法): 760, 840, 881, 910, 1025, 1130, 1189, 1242, 1309, 1400, 1470, 1520, 1590, 1619(上述波数表示被测样品的分子,有下列结构: 810双键, 881环氧基, 1025开链醚键, 1130和1189苯环对位取代, 1242芳基醚, 1470 $\text{CH}_2$ 变形振动, 1520苯环, 1619双键)。

## 讨 论

(一)以三氯化磷和香叶醇作用制备香叶基氯,代替三溴化磷和香叶醇作用制备香叶基溴的好处是:①以前所用的三溴化磷是化学试剂,不易买到且较贵。而三氯化磷是有机磷农药基本原料,易买到且较便宜;②工艺上,香叶基氯较香叶基溴稳定且沸点较低,较易蒸馏纯化,因而产物颜色较好;③香叶基氯较香叶基溴催泪性小,因而操作上较安全。

此外,曾用浓盐酸代替三溴化磷合成香叶基氯,但收率较低。

(二)以氢氧化钠代替金属钠,进行香叶基卤和对乙基苯酚缩合制备734-II、III母体的好处是:所用原料便宜、易得、且操作安全。

(三)以过苯甲酸代替过间氯苯甲酸,进行环氧化的好处是:不仅过苯甲酸代替了过间氯苯甲酸,而与此同时,过苯甲酸制备时用乙醇作溶剂代替了过间氯苯甲酸制备时用二氧六环作溶剂,代替后的原料都较易得,且便宜。用过苯甲酸环氧化的条件与用过间氯苯甲酸相同。

此外,还用单过邻苯二甲酸代替过间氯苯甲酸进行环氧化,试验证明这一代替也是可行的,但用单过邻苯二甲酸环氧化的反应条件不同于用过间氯苯甲酸,前者反应温度要高些、反应时间要长些。

(四)734-II、III母体的纯化,用蒸馏法代替柱层析法同样降低了成本,方便了生

产。

(五)从734—I, II母体可进一步合成734—III号, 故734—I合成路线的改革也是734—III合成路线的改革。

### 参 考 文 献

- (1) F.Tiemann and R.Schmidt Ber. 1896, **29**, 921 [C.A. **35**, 5884<sup>4</sup>]
- (2) D.Barnard et. al., J.Chem.Soc. 926-32(1950) [CA. **44**, 7230<sup>C</sup>]
- (3) C.A. **76** (15)82194<sup>X</sup>
- (4) J.R.Meyer and N.C.Manley J.Org.Chem. **29** 2099(1964)
- (5) R.N.McDonald et. al., Org. Synth. Vol.50, 15-18(1970)