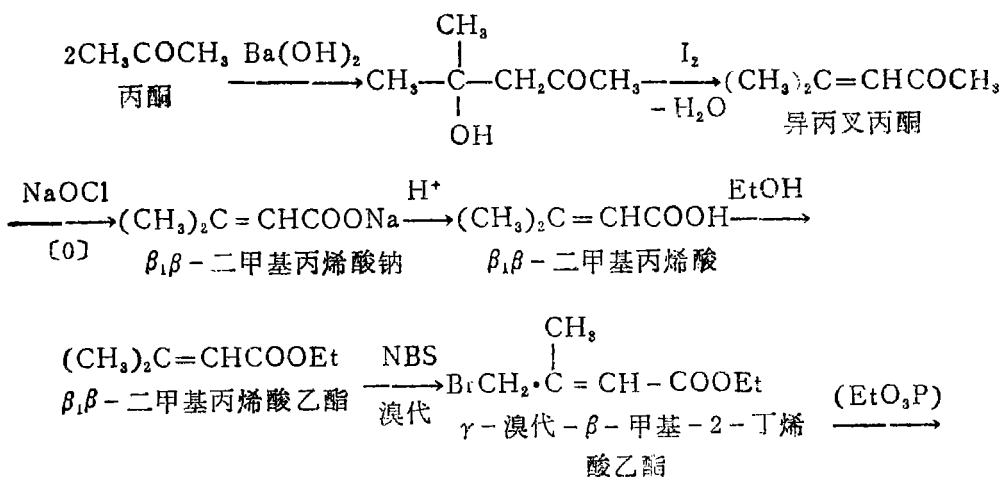


昆虫保幼激素类似物——JS—31(3,7,11—三甲基—2,4—十二碳二烯酸—2—丙烯酯)的合成

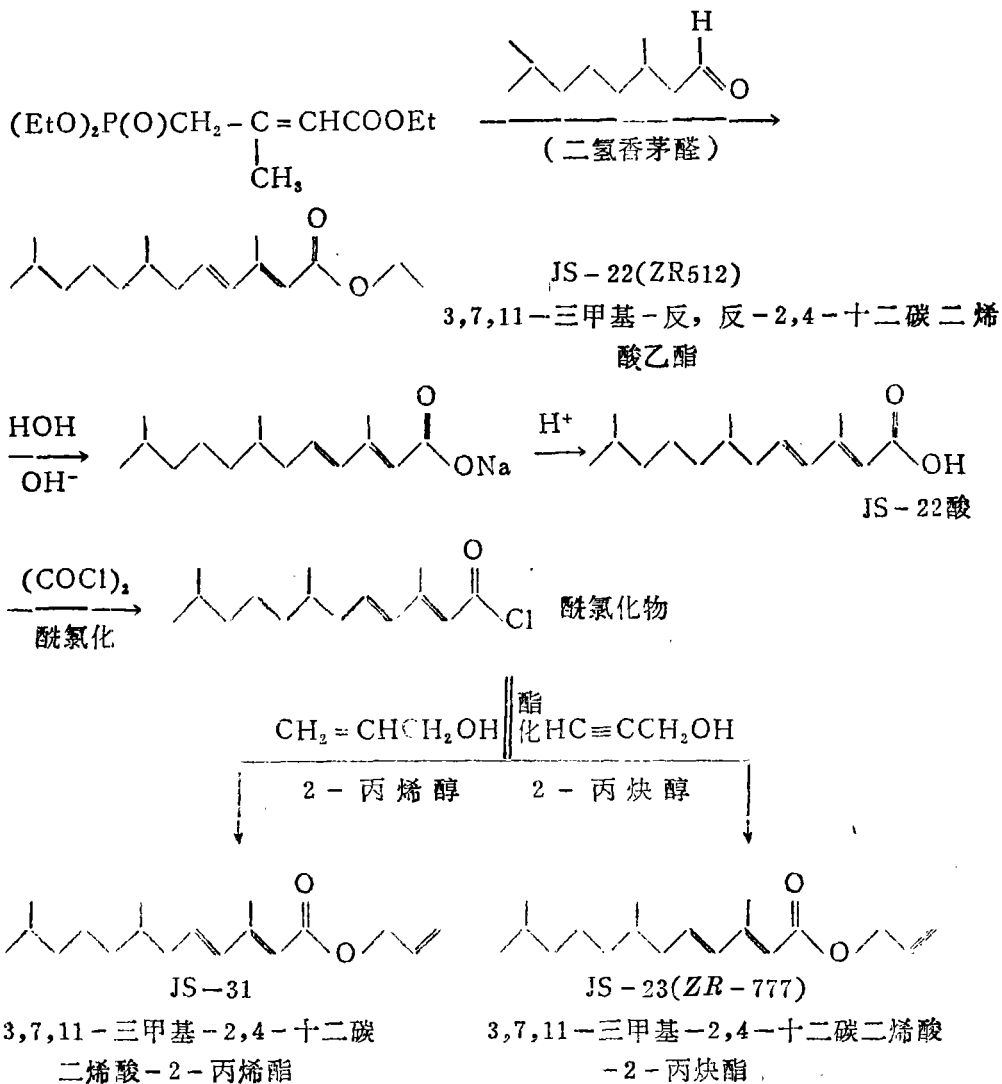
化学系 龙康侯 王植材
73级学员 刘初莲 孙春生 胡德益

近几年来,我国曾合成了一系列昆虫保幼激素,用于蚕丝增产^[1]。为了解决农业上防治害虫的高效低毒药物,本文研究了一类新的具有昆虫保幼激素活性的类似物JS-31—3,7,11—三甲基—2,4—十二碳二烯酸酯的合成。1975年我单位合成了少量的JS-23—3,7,11—三甲基—2,4—十二碳二烯酸—2—丙炔酯;该化合物合成中所需的原料2—丙炔醇当时不易得到,本文改用2—丙烯醇以代替2—丙炔醇,并在合成方法上作了一些必要的改进,制得了JS-31,初步用于防治棉蚜虫及蚕丝增产等方面取得了满意的结果。

选择的合成路线如下:



•黄起鹏、唐士昆等首先合成了JS—22(ZR—512)并合成了少量JS—23样品(供进行物理常数测定);涂敬仁、余康、叶虹、张景育等参加了部分工作。



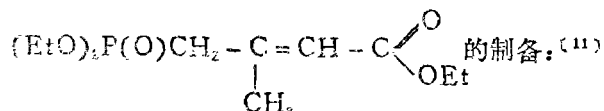
实 验 部 分

二氢香茅醛的制备⁽⁴⁾

自香茅油通过亚硫酸氢钠加成物制得香茅醛⁽⁴⁾(沸点88-92°C/10-12毫米汞柱)。然后在电动振荡装置上的氢化瓶中放入50克(0.32克分子)香茅醛,250毫升95%的乙醇和15克钯催化剂(Pd/BaSO₄)⁽⁵⁾,在振荡下用氢气洗涤三次后开始加氢,及至氢不再被吸收为止,约需20小时,得38.9克二氢香茅醛,产率77%,沸点66-68°C/4-7毫米汞柱。

中间物和JS-22的制备

1、3-乙氧羰基2-甲基丙-2-烯基磷酸二乙酯,



在装有搅拌器、冷凝管(冷凝管接有置于冰浴中的收集瓶)、分液漏斗和温度计的三颈瓶中放入亚磷酸三乙酯⁽⁹⁾91.4克(沸点48°C/12.5毫米汞柱, 0.55克分子)加热至100-110°C,在搅拌下滴加γ-溴代β-甲基2-丁烯酸乙酯⁽¹⁰⁾103.5克(沸点78-82°C/5毫米汞柱, 0.5克分子),反应温度114°C,回流时有溴乙烷蒸出。滴完后继续升温至148-150°C,至无溴乙烷蒸出为止。溶液呈黄色,减压蒸馏,得102.1克,产率76%,沸点128-132°C/2.8毫米汞柱, n_D^{19} 1.4608。

2、3,7,11-三甲基-反,反-2,4-十二碳二烯酸乙酯(即JS-22, ZR612)的制备:

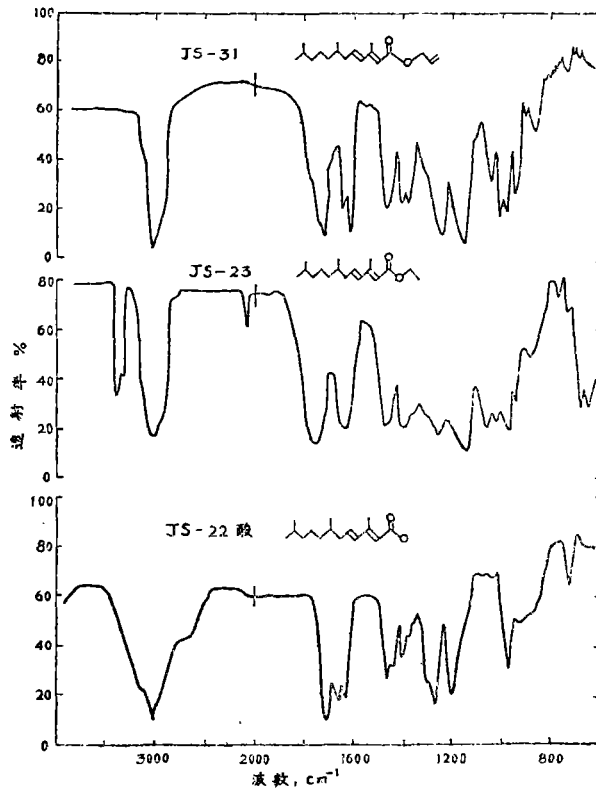
在装有搅拌器、分液漏斗的250毫升三颈瓶中,放入20克二氢香茅醛,300毫升二甲基甲酰胺,放至冰浴中冷却,在氮的气氛下,滴加34克3-乙氧羰基2-甲基丙-2-烯基磷酸二乙酯,再滴加由3.4克的金属钠和60毫升无水乙醇制成的乙醇钠溶液。搅拌1.5小时,用环己烷和乙醚(170毫升:170毫升)提取,蒸去溶剂,余液呈浅黄色,减压蒸馏,得到具有香味的无色液体22.9克,产率85%,沸点130-144°C/3毫米汞柱, n_D^{20} 1.4863。

JS-31的制备⁽⁴⁾

1、JS-22的水解: 在装有冷凝管的100毫升圆底烧瓶中,放入11.5克JS-22 3.2克50%的KOH溶液,12毫升蒸馏水,24毫升乙醇。混合物呈混浊状,回流14小时,溶液澄清,变成橙色,放入冰浴中冷却,滴加浓盐酸,直至刚果红试纸变成蓝色。用乙醚抽提五次,将乙醚层用水洗涤三次,经MgSO₄干燥,蒸去乙醚,得褐色稠厚液体,即为JS-22的水解产物或称JS-22酸(3,7,11-三甲基-反,反-2,4-十二碳二烯酸),产率78%(附红外光谱图如后)。

2、JS-31的制备: 在装有回流冷凝管(顶端有CaCl₂干燥管)的圆底烧瓶中,加入2克3,7,11-三甲基-反,反-2,4-十二碳二烯酸,40毫升干燥的苯,1毫升乙二酰氯⁽¹⁶⁾,立即有大量的气泡逸出,当反应缓慢时,在水浴上加热几分钟。反应进行约三小时后,再加8毫升2-丙烯醇,放置过夜,溶液呈微黄色,在减压下蒸去溶剂和过量的2-丙烯醇。残留的黄红色稠液冷却后析出少量结晶(乙二酰),抽滤,滤液用苯稀释,蒸去苯,抽滤,再除去析出的乙二酰结晶,最后得黄棕色液体(2.1克)即JS-31粗产品,产率91%(红外光谱图如后)。

按照上述制备JS-31的步骤,用2-丙炔醇代替2-丙烯醇,也可制得JS-23,产率87%。红外光谱图如下。



讨论及应用效果

1. 我们制得的JS-31和JS-23均未经精密分离提纯,系浅棕色油状液体,经红外光谱鉴定,均具有明显的特征峰。

国外报导关于JS-31合成方面的资料⁽¹⁾不够详尽,尤其关于产物的物理性质和应用情况更为缺乏。我们对JS-31合成中的某些步骤作了适当的修改,合成JS-31所用的中间物JS-22经用碱皂化后,照文献中所载⁽²⁾,用乙醚抽除非皂化物质,所余的水溶液用盐酸酸化后再用乙醚提取,得不到满意的结果,因而我们将JS-22皂化后,接着酸化,用乙醚提取,自乙醚提取液中,顺利地制得了所期望的用于下一步合成的产物,产率达78%。

2. 我们将所得产物提供有关单位进行了应用方面的研究。用于进行防治害虫和蚕丝增产的试验,都取得了满意的结果。防治棉蚜虫的试验由山东农学院植保组

的同志指导在泰安地区进行；增丝试验在广东省蚕业研究所的指导下在顺德县沙滘公社进行。试验证明，JS—23对防治棉蚜虫的效果特别显著，受药蚜虫死亡率不断增加，繁殖率低，产生超龄若蚜率高，受药的1—2龄蚜虫几乎无繁殖能力。JS—31的除虫效果仅次于JS—23，但对蚕丝增产有比较明显的效果，试验喷雾液浓度为3ppm，平均增丝12.6%，有的高达16.9%，而JS—23的增丝效果则不明显。

我们认为，JS—31在农业应用上是有较大前途的，它既可用于防治棉蚜虫，又可用于蚕丝的增产，考虑到目前国内的情况，原料2—丙烯醇比2—丙炔醇易得，因而对JS—31的合成提供更为有利的条件。

参 考 文 献

- [1] 中国科学院上海有机化学研究所昆虫激素组，用于家蚕增丝的昆虫保幼激素类似物的合成，化学学报，33(1975)，2，133；中山大学化学系部分工农兵学员、有机化学教研室，昆虫保幼激素类似物的合成研究第I报，中山大学学报(自然科学版)，1974，1，38；第II报，中山大学学报(自然科学版)，1974，4，78。
- [2] Clive A. Henrick, et al., *J. Agri. Food Chem.*, 21 (1973), 3, 354; Clive A. Henrick (Zeocon Corp.), *Ger. Offen.*, 1973, 2, 246, 924; *U. S. Appl.*, 1971, 201, 102; *C.A.*, 79 (1973), 41975w.
- [3] Guldmeister, E., u. Fr. Hoffmann, *Die ätherischen Öle*, Miltitz b. Leipzig. Bd. III C, 1928, 57; F. Tiemann, *Ber.* 31 (1898), 3305.
- [4] R. Kuhn, et al., *Ber.* 96, (1963), 983—9.
- [5] *Org. Synth.*, Coll. vol. III, Editor E. C. Horning, Wiley, New York, 1955, 635; R. Kuhn, H. G. Haas, *Angew. Chem.*, 67(1955), 785.
- [6] *Org. Synth.*, Coll. vol. I, Editors H. Gilman and A. Blatt, second ed., Wiley, New York, 1951, 109; 中译本 159, 277.
- [7] A. I. Vogel, *A Textbook of Practical Org. Chem.*, 3rd. ed., London, 1956, 460.
- [8] A. I. Vogel, *A Textbook of Practical Org. Chem.*, 3rd. ed., London, 1956, 926.
- [9] *Org. Synth.*, Coll. IV, Norman Rabjohn, John Wiley, London, 1963, 955; McCombie et al., *J. C. S.*, 1945, 331.
- [10] D. A. 萧莱，有机中间物合成，郑小陶等译，1951, 207; H. Staudinger, *Ber.* 41 (1908), 8563.
- [11] G. Pattenden and B. C. L. Weedon, *J. C. S. (C)*, 1968, 1991.

The Synthesis of Insect Juvenile Hormone Mimic; JS—31
(2—Propenyl 3, 7, 11—trimethyl—2, 4—dodecadienoate)

Lung Kanhou, Wang Zhicai,
Liu Chulian, Sun Chunsheng, Hu Deyi
(Department of Chemistry)

abstract

Among a new class of potent insect juvenile hormone mimics alkyl 3, 7, 11 - trimethyl 2, 4—dodecadienoates, we have synthesized 2-propenyl 3, 7, 11—trimethyl 2, 4—dodecadienoate (JS—31) and 2-propenyl 3, 7, 11—trimethyl 2, 4—dodecadienoate (JS-23). Thus, starting from acetone, cilronellal, etc., through the usual synthetic routes, both JS—31 and JS-23 thus obtained were yellow oily liquids, with characteristic peaks in IR—absorption spectra. They were tested for juvenile hormone activity on silkworms and Cotton-aphides. According to the preliminary results of these tests, it was concluded that JS—23 was most effective against cotton aphides and the activity of JS-31 was very near to that of JS—23 in this respect. On the contrary, JS—31 was effective in improving silk production. Spraying test with a concentration of 3 ppm caused an average increase of silk up to 12.6%, and in some cases, even higher, up to 16.9%, while the effect of JS—23 was not so apparent.