

昆虫生长调节剂取代双酰肼类化合物的合成*

邢 蓉

(盐城师范学院 化学系, 江苏 盐城 224003)

摘 要:使用芳氧基乙酰基替代苯甲酰基合成了一系列 RH-5849 双酰肼类昆虫生长调节剂, 并通过元素分析 IR 及 ^1H NMR 确证其结构, 实验结果表明通过本方法可以高产率地合成芳氧基乙酰基型 RH-5849 双酰肼类化合物。

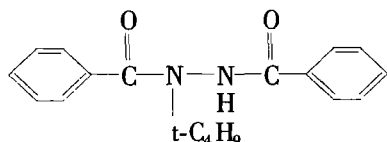
关键词:昆虫生长调节剂; 双酰肼类; 合成

中图分类号:TQ453

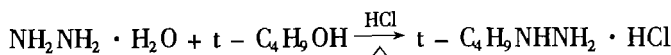
文献标识码:A

文章编号:1008-5092(2000)04-0016-02

RH-5849 是一种新型昆虫生长调节剂, 该药物通过阻止昆虫进食或过早褪皮而阻碍其生长繁殖达到杀虫目的。RH-5849 被作物吸收后呈现内吸性, 不仅杀虫性好, 而且用药次数较一般杀虫剂少, 该药用于防治水稻鳞翅目和鞘翅目害虫, 对人畜较完全。RH-5849 具有双酰肼结构:



为了进一步研究此类杀虫剂的性质, 开发新



将一定量的 50% 水合肼与适量的叔丁醇后加适量的浓盐酸催化, 于 100 ~ 105 °C 下回流 1 h 后冷却, 析出大量白色晶体, 抽滤, 乙醇重结晶, 产

的农药品种, 我们用对植物具有很高生理活性的芳氧基酰基替代 RH-5849 中的苯甲酰基合成了一系列新的 RH-5849 类型的化合物, 并用元素分析、IR、 ^1H NMR 对其结构进行了表征^[1]。

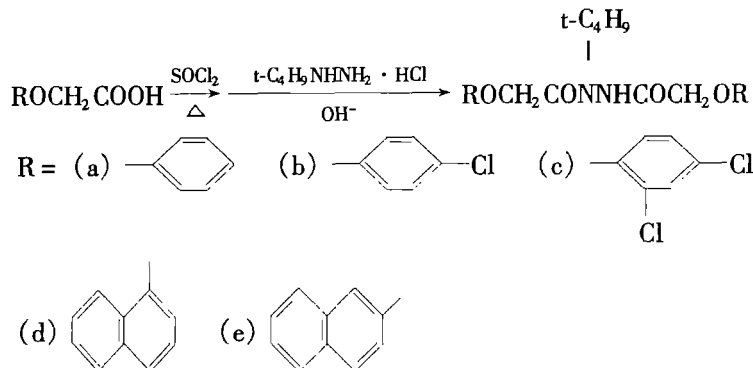
1 仪器药品

所用仪器为: Carlo Erba 1106 型元素自动分析仪, FT-IR 红外仪, R-24B 型核磁共振仪, 所用药品均为商品试剂。

2 叔丁基肼的合成

率几乎定量, m. p.: 190 ~ 190.5 °C, 文献值 191.0 °C。

3 N-叔丁基-N', N'-二芳氧基乙酰肼的合成



将 0.01 mol 苯氧乙酸与过量的 SOCl_2 搅拌回

流 1 h, 减压蒸除过量的 SOCl_2 , 残余物用适量的

* 收稿日期: 2000-07-29

作者简介: 邢 蓉 (1972-), 女, 江苏盐城人, 盐城师范学院助教。

CH_2Cl_2 溶解后移入滴液漏斗中备用。

取 0.008 mol **1** 溶于适量 CH_2Cl_2 中, 室温下滴加等量 NaOH 10% 水溶液, 继续搅拌几分钟后用冰盐浴冷却, 滴入上述苯氧乙酰氧的 CH_2Cl_2 溶液, 保存温度不超过 5 $^{\circ}\text{C}$, 加毕于室温下继续搅拌 1 h, 倒入冷水中, 抽滤, EtOH- H_2O -DMF 重结晶得 **2a** 2.5g, m. p. 176 $^{\circ}\text{C}$, 收率 70%, 元素分析(括号内为计算值), C% 67.51(67.40) H% 7.02(6.79) N% 7.65(7.86), $\text{IR}_{\text{KBr}}^{-1}$: 3120(N-H), 2915($>\text{CH}_2$), 1670($\text{C}=\text{O}$), 1475, 1584, 1601(苯环骨架振动), $^1\text{H NMR}_{\text{DMSO}}$ 11.80(S, 1H, N-H), 4.71(S, 2H, N'取代 $>\text{CH}_2$), 4.62(S, 2H, N-取代 $>\text{CH}_2$), 7.16-8.15(m, 10H, Ar-H), 1.49(S, 9H, t-Butyl)。

2b-e 按同样方法得到, 结果如下:

2b 白色晶体, m. p. 185 $^{\circ}\text{C}$, 收率 73%, 元素分析 C% 56.39(56.48) H% 5.01(5.21) N% 6.74(6.59), $\text{IR}_{\text{KBr}}^{-1}$ 3100(N-H), 2910($>\text{CH}_2$), 1668($\text{C}=\text{O}$), 1470, 1579, 1610(苯环骨架振动), $^1\text{H NMR}_{\text{DMSO}}$ 11.90 $\times 10^{-6}$ (S, 1H, N-H), 4.72 $\times 10^{-6}$ (S, 2H, N'取代 $>\text{CH}_2$), 4.64 $\times 10^{-6}$ (S, 2H, N-取代 $>\text{CH}_2$), (7.41 ~ 8.35) $\times 10^{-6}$ (m, 8H, Ar-H), 1.50 $\times 10^{-6}$ (S, 9H, t-Butyl)。

2c 白色结晶体, m. p. 198 $^{\circ}\text{C}$, 收率 76%, 元

素分析 C% 48.53(48.61), H% 4.06(4.08) N% 5.76(5.67), $\text{IR}_{\text{KBr}}^{-1}$ 3109(N-H), 2905($>\text{CH}_2$) 1670($\text{C}=\text{O}$), 1479, 1584, 1605(苯环骨架振动), $^1\text{H NMR}_{\text{DMSO}}$ 11.93 $\times 10^{-6}$ (S, 1H, N-H), 4.75 $\times 10^{-6}$ (S, 2H, N'取代 $>\text{CH}_2$), 4.65 $\times 10^{-6}$ (S, 2H, N-取代 $>\text{CH}_2$), (7.54 ~ 8.49) $\times 10^{-6}$ (m, 6H, Ar-H), 1.50(S, 9H, t-Butyl)。

2d 白色晶体, m. p. 221 $^{\circ}\text{C}$, 收率 71%, 元素分析 C% 73.57(73.66) H% 6.20(6.18) N% 5.99(6.14), $\text{IR}_{\text{KBr}}^{-1}$ 3156(N-H), 2914($>\text{CH}_2$), 1685($\text{C}=\text{O}$), 1453, 1474, 1572, 1613(芳环骨架振动), $^1\text{H NMR}_{\text{DMSO}}$ 11.95 $\times 10^{-6}$ (S, 1H, N-H) 4.71 $\times 10^{-6}$ (S, 2H, H'取代 $>\text{CH}_2$), 4.62 $\times 10^{-6}$ (S, 2H, N-取代 $>\text{CH}_2$), (7.34 ~ 8.56) $\times 10^{-6}$ (m, 14H, Ar-H), 1.48 $\times 10^{-6}$ (S, 9H, t-Butyl)。

2e 白色晶体, m. p. 213 $^{\circ}\text{C}$, 收率 70%。元素分析 C% 73.48(73.66) H% 6.19(6.18) N% 6.25(6.14), $\text{IR}_{\text{KBr}}^{-1}$ 3200(N-H), 2910($>\text{CH}_2$), 1679($\text{C}=\text{O}$), 1443, 1448, 1579, 1607(芳环骨架振动), $^1\text{H NMR}_{\text{DMSO}}$ 11.90 $\times 10^{-6}$ (S, 1H, NH), 4.72 $\times 10^{-6}$ (S, 2H, N'取代 $>\text{CH}_2$), 4.61 $\times 10^{-6}$ (S, 2H, N-取代 $>\text{CH}_2$), (7.39 ~ 8.47) $\times 10^{-6}$ (m, 14H, Ar-H), 1.49 $\times 10^{-6}$ (S, 9H, t-Butyl)。

参考文献:

[1] 韩广甸, 赵树伟, 李述文, 等编译. 有机制备化学手册[M]. 下卷. 北京: 化学工业出版社, 1975. 159 ~ 160.

Synthesis of N-(tert)-Butyl-N,N'-Dihydrazides

XING Rong

(Department of Chemical Engineering of Yancheng Teacher's College, Jiangsu Yancheng 224002, PRC)

Abstract: A series of insect growth regulators new N-(tert)-butyl-N,N'-dihydrazides used arglacetyl instead of benzoyl were synthesized in the paper, and their structures were characterized with elemental analysis, IR and $^1\text{H NMR}$. It displayed that the arglacetyl RH-5849 N-(tert)-butyl-N,N'-dihydrazides were synthesized effectively.

Keywords: insect growth regulator; N,N'-dihydrazides; synthesis