

· 研究论文 ·

3-(3,4-亚甲二氧基-6-烷氧基)丙烯酰胺类化合物的合成及杀虫活性

徐 聪, 师 伟, 龚军性, 周文明*

(西北农林科技大学 理学院 陕西 杨凌 712100)

摘 要:以 3,4-亚甲二氧基苯酚(芝麻酚)为原料,经醚化、Vilsmeier 反应、Horner 反应、酰胺化等步骤制备了 12 个未见文献报道的 3-(3,4-亚甲二氧基-6-烷氧基)丙烯酰胺类化合物,所有化合物的结构均经红外光谱、质谱、¹H NMR 确证。初步的杀虫活性测试结果表明:化合物 **5a** ~ **5l** 对粘虫 3 龄幼虫均有一定的杀虫活性,其中化合物 **5h** 和 **5j** 在 150 mg/L 质量浓度下对粘虫 3 龄幼虫的校正死亡率分别为 50.0% 和 66.7%。

关键词:丙烯酰胺; Vilsmeier 反应; 合成; 杀虫活性

DOI: 10.3969/j.issn.1008-7303.2011.03.04

中图分类号: O623.626

文献标志码: A

文章编号: 1008-7303(2011)03-0233-06

Study on synthesis and insecticidal activity of 3-(3,4-methylenedioxy-6-alkoxy) acrylamide compounds

XU Cong, SHI Wei, GONG Jun-xing, ZHOU Wen-ming*

(College of Science, Northwest A & F University, Yangling 712100, Shaanxi Province, China)

Abstract: Twelve title compounds were synthesized by the multi-step reaction using sesamol as starting material, followed by etherification, Vilsmeier reaction, Horner reaction and amidation. The structures of all the compounds were confirmed by IR, MS and ¹H NMR. The preliminary bioassay results showed that the compounds **5a** - **5l** exhibited some insecticidal activity against the third instar larvae of *Mythimna separate*. The mortality from **5h** and **5j** at the concentration of 150 mg/L reached 50.0% and 66.7%.

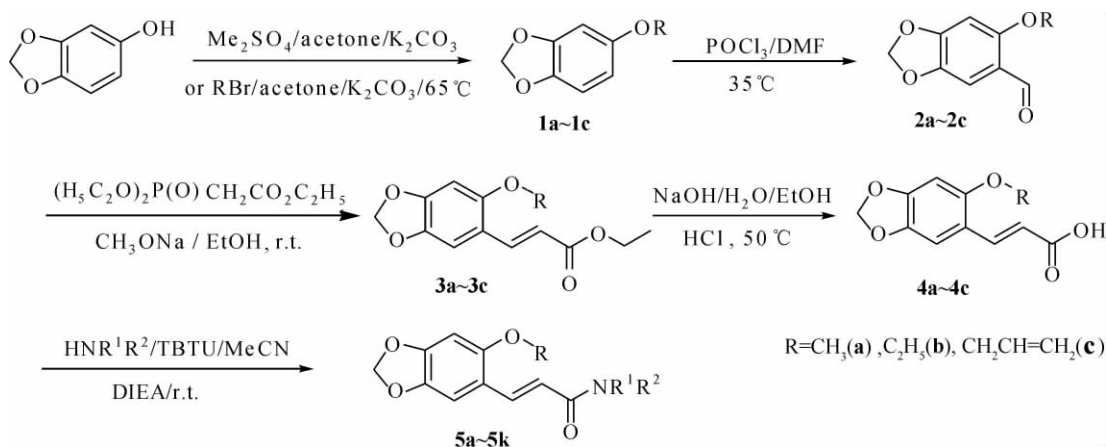
Key words: acrylamide; Vilsmeier reaction; synthesis; insecticidal activity

丙烯酰胺类化合物具有一定的生物活性,可用作杀菌剂、杀虫剂和除草剂^[1-3]。花椒酰胺(fagaramide)是一种天然的丙烯酰胺类化合物,具有杀虫和微弱的抗组胺活性以及抗炎和抑制前列腺合成等作用^[4-5]。其结构简单,易于进行结构修饰改造,是一个很好的天然先导化合物。笔者曾对细辛醚类化合物的构效关系进行过初步研究^[6],发现

将 6 位酚羟基醚化可以增强此类化合物的杀虫活性。基于前期工作,笔者又设计并合成了 12 个未见文献报道的 3-(3,4-亚甲二氧基-6-烷氧基)丙烯酰胺类化合物,并对其杀虫活性进行了筛选,以期发现新的具有高活性的花椒酰胺类似物。目标化合物的合成路线见 Scheme 1。

收稿日期: 2010-12-06; 修回日期: 2010-12-29.

作者简介: 徐聪(1985-),女,陕西安康人,硕士, E-mail: xucong1985@yahoo.cn; * 通讯作者(Author for correspondence): 周文明(1966-),男,湖南桑植人,白族,教授,主要从事有机合成和天然产物化学研究, E-mail: zhouwenming11@263.net



Scheme 1

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

XT-4 型显微熔点测定仪(北京泰克仪器有限公司, 温度计未校正); Nicolet Avatar 330 FT-IR 型红外光谱仪(美国 Nicolet 公司); Bruker AVANCE III 400 MHz 和 Bruker AVANCE DRX-500 核磁共振仪[瑞士 Bruker BioSpin 公司, 以四甲基硅烷(TMS)为内标, 以 CDCl_3 或 $\text{DMSO}-d_6$ 为溶剂]; Finnigan Trace 型质谱仪(美国 Thermo Finnigan 公司)。

3,4-亚甲二氧基苯酚(又名芝麻酚, 苏州大新助剂厂, 含量 99.0%) 其余试剂均为市售分析纯。吡虫啉(imidacloprid)为市售原药, 纯度 98.0%。

粘虫 *Mythimna separate* 3 龄幼虫, 由西北农林科技大学农药研究所养虫室提供。

1.2 化合物的合成

1.2.1 中间体 1 的合成 参考文献方法^[7]制备, 3 个中间体 1a~1c 的熔点及红外光谱数据与文献报道一致。

1.2.2 中间体 2 的合成(以 2a 为例) 参考文献方法^[8], 但略有不同。向 50 mL 三口烧瓶中加入 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF) (0.66 mL, 8.5 mmol), 冰浴下慢慢滴加三氯氧磷(0.66 mL, 7.2 mmol), 温度控制在 5~10 °C, 滴毕继续搅拌 30 min。慢慢加入 1a (1.0 g, 6.6 mmol), 加完控温在 20 °C 左右反应 30 min, 升温至 35 °C 下再反应 3 h, 薄层色谱(TLC, $V_{\text{石油醚}}:V_{\text{乙酸乙酯}} = 3:1$) 监测至原料点消失, 冷却至室温。加入饱和冰醋酸钠溶液(25 mL) 淬灭反应, 再搅拌 30 min, 出现大量淡黄色絮状物, 抽滤、水洗, 用 95% 乙醇重结晶得 2a 白色固体, m. p. 104~107 °C, 产率 85.4%。ESI-MS, m/z (%):

181.1 $[M+1]^+$; $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz) δ : 3.89 (s, 3H, OCH_3), 6.01 (s, 2H, OCH_2O), 6.55 (s, 1H, Ar-H), 7.26 (s, 1H, Ar-H), 10.28 (s, 1H, $\text{CH}=\text{O}$); IR $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 2883, 2836, 1662, 1195。

分别以 1b、1c 代替 1a, 同法制得 2b 和 2c。

2b: 白色针状晶体, m. p. 92~94 °C, 产率 86.4%。ESI-MS, m/z (%): 195.0 $[M+1]^+$; $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz) δ : 1.47 (t, 3H, $J = 7.0$ Hz, OCH_2CH_3), 4.12 (q, 2H, $J = 7.0$ Hz, OCH_2CH_3), 6.01 (s, 2H, OCH_2O), 6.53 (s, 1H, Ar-H), 7.26 (s, 1H, Ar-H), 10.30 (s, 1H, $\text{CH}=\text{O}$); IR $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 2909, 2866, 1655, 1185。

2c: 黄色固体, m. p. 76~78 °C, 产率 92.3%。ESI-MS, m/z (%): 206.9 $[M]^+$; $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz) δ : 4.62 (t, 2H, $\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.34~5.36 (m, 1H, $\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.43~5.47 (m, 1H, $\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 6.02 (s, 2H, OCH_2O), 6.05~6.07 (m, 1H, $\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 6.54 (s, 1H, Ar-H), 7.27 (s, 1H, Ar-H), 10.34 (s, 1H, $\text{CH}=\text{O}$); IR $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 2976, 2924, 1703, 1182。

1.2.3 中间体 3 的合成 参照文献方法^[9], 采用 Horner 反应合成。

3a: 黄色固体, m. p. 91.5~93.0 °C, 产率 80.8%。ESI-MS, m/z (%): 250.9 $[M]^+$; $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz) δ : 1.36 (t, 3H, $J = 7.0$ Hz, OCH_2CH_3), 3.84 (t, 3H, OCH_3), 4.28 (q, 2H, $J = 7.0$ Hz, OCH_2CH_3), 5.97 (s, 2H, OCH_2O), 6.30 (d, 1H, $J = 16.0$ Hz, $\text{ArCH}=\text{CH}$), 6.54 (s, 1H, Ar-H), 7.00 (s, 1H, Ar-H), 7.99 (d, 1H, $J = 16.0$ Hz, $\text{ArCH}=\text{CH}$); IR $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 1709, 1165, 1033。

3b: 白色针状晶体, m. p. 80~82.5 °C, 产率

89.9%。ESI-MS m/z (%) : 264.9 $[M]^+$; 1H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz), δ : 1.36 (t, 3H, $J = 7.0$ Hz, OCH_2CH_3), 1.48 (t, 3H, $J = 7.0$ Hz, $CO_2CH_2CH_3$), 4.07 (q, 2H, $J = 7.0$ Hz, OCH_2CH_3), 4.28 (q, 2H, $J = 7.0$ Hz, $CO_2CH_2CH_3$), 5.97 (s, 2H, OCH_2O), 6.30 (d, 1H, $J = 16.0$ Hz, $ArCH = CH$), 6.53 (s, 1H, $Ar - H$), 7.00 (s, 1H, $Ar - H$), 8.01 (d, 1H, $J = 16.0$ Hz, $ArCH = CH$); IR ν_{max}/cm^{-1} : 1708, 1188, 1038。

3c: 浅黄色固体, m. p. 72 ~ 74 °C, 产率 87.4%。ESI-MS m/z (%) : 276.3 $[M]^+$; 1H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz), δ : 1.35 (t, 3H, $J = 7.0$ Hz, $CO_2CH_2CH_3$), 4.28 (q, 2H, $J = 7.0$ Hz, $CO_2CH_2CH_3$), 4.55 ~ 4.56 (m, 2H, $OCH_2CH = CH_2$), 5.31 ~ 5.33 (m, 1H, $OCH_2CH = CH_2$), 5.41 ~ 5.45 (m, 1H, $OCH_2CH = CH_2$), 5.97 (s, 2H, OCH_2O), 6.01 ~ 6.05 (m, 1H, $OCH_2CH = CH_2$), 6.29 (d, 1H, $J = 16.0$ Hz, $ArCH = CH$), 6.52 (s, 1H, $Ar - H$), 7.00 (s, 1H, $Ar - H$), 8.04 (d, 1H, $J = 16.0$ Hz, $ArCH = CH$); IR ν_{max}/cm^{-1} : 1658, 1261, 1036。

1.2.4 中间体4的合成 参照文献方法^[9]合成,后处理时化合物用乙酸乙酯洗涤,干燥后可以直接用于下一步反应。**4a**: 黄色固体, m. p. 242 ~ 244 °C, 产率 95.3%。ESI-MS m/z (%) : 221.1 $[M - 1]^+$; 1H NMR ($DMSO-d_6$, 500 MHz), δ : 3.81 (s, 3H, OCH_3), 6.03 (s, 2H, OCH_2O), 6.35 (d, 1H, $J = 16.0$ Hz, $ArCH = CH$), 6.85 (s, 1H, $Ar - H$), 7.30 (s, 1H, $Ar - H$), 7.80 (d, 1H, $J = 16.0$ Hz, $ArCH = CH$); IR ν_{max}/cm^{-1} : 1672, 1173, 1042。

4b: 黄色固体, m. p. 251 ~ 253 °C, 产率 82.8%。ESI-MS m/z (%) : 235.1 $[M - 1]^+$; 1H NMR ($DMSO-d_6$, 500 MHz), δ : 1.35 (t, 3H, $J = 7.0$ Hz, OCH_2CH_3), 4.07 (q, 2H, $J = 7.0$ Hz, OCH_2CH_3), 6.03 (s, 2H, OCH_2O), 6.36 (d, 1H, $J = 16.0$ Hz, $ArCH = CH$), 6.83 (s, 1H, $Ar - H$), 7.30 (s, 1H, $Ar - H$), 7.81 (d, 1H, $J = 16.0$ Hz, $ArCH = CH$), 12.14 (s, 1H, OH); IR ν_{max}/cm^{-1} : 1692, 1187, 1036。

4c: 乳黄色固体, m. p. 240 ~ 241 °C, 产率 84.6%。ESI-MS m/z (%) : 247.1 $[M - 1]^+$; 1H NMR ($DMSO-d_6$, 500 MHz), δ : 4.61 (d, 2H, $OCH_2CH = CH_2$), 5.29 (d, 1H, $OCH_2CH = CH_2$), 5.40 (d, 1H, $OCH_2CH = CH_2$), 6.02 ~ 6.05 (m, 3H,

OCH_2O , $OCH_2CH = CH_2$), 6.36 (d, 1H, $J = 16.0$ Hz, $ArCH = CH$), 6.85 (s, 1H, $Ar - H$), 7.31 (s, 1H, $Ar - H$), 7.84 (d, 1H, $J = 16.0$ Hz, $ArCH = CH$); IR ν_{max}/cm^{-1} : 1683, 1183, 1038。

1.2.5 目标化合物5a~5l的合成(以5a为例)

将**4a**(0.44 g, 2 mmol)、*O*-苯并三氮唑-*N,N,N'*,*N'*-四甲基脲四氟硼酸酯(TBTU)(0.71 g, 2.2 mmol)、*N,N*-二异丙基乙胺(DIEA)(0.39 g, 3.0 mmol)溶于乙腈(20 mL),室温搅拌1 h后加入吗啡啉(0.19 g, 2.2 mmol),室温反应过夜,TLC($V_{\text{石油醚}}:V_{\text{乙酸乙酯}} = 1:1$)监测至原料点消失,结束反应。将反应液蒸干,向残渣中加入水(20 mL),再用二氯甲烷(30 mL $\times$ 3)萃取,合并有机相,用无水硫酸钠干燥、过滤,浓缩滤液得粗品,硅胶柱层析($V_{\text{石油醚}}:V_{\text{乙酸乙酯}} = 3:1$)纯化得化合物**5a**。同法制得其他目标化合物。

1.3 杀虫活性测定

以吡虫啉为阳性对照,采用载毒叶片法^[10]测试吡虫啉和化合物**5a~5l**对粘虫的胃毒活性。将供试化合物和吡虫啉用丙酮配成150 mg/L的溶液,用微量点滴器将1 μ L药液涂到1.0 cm $\times$ 1.0 cm的新鲜小麦叶片上,制成载毒叶片。空白对照组点滴等量丙酮。将饥饿24 h的3龄粘虫 *M. separata* 置于培养皿中。每样品处理30头试虫,重复3次,以湿纱布覆盖后置于养虫室(25 $\pm$ 2) °C中饲养,24 h后计算拒食率和校正死亡率。

2 结果与分析

2.1 化合物的合成

在芳环上引入甲酰基时(化合物**2**的合成),笔者尝试了不同的反应类型,如采用Reimer-Tiemann反应,产率低、后处理复杂。改用Vilsmeier反应,在合适的条件下反应完全,无副产物生成,产物易于纯化,产率高。对于Vilsmeier反应,温度是控制产率的主要条件:一是生成Vilsmeier试剂的温度不能太低,应控制在5 ~ 10 °C,否则生成率太低;二是反应温度应控制在35 °C左右,温度增高副产物增多。

2.2 化合物结构确证

目标化合物的理化数据、电喷雾串联质谱(ESI-MS)和红外光谱数据见表1,核磁共振氢谱数据见表2。在 1H NMR谱图中,二氧亚甲基的质子表现为单峰,化学位移在6.0左右;和酰胺键相连的双键上质子均表现为双峰,化学位移分别在7.8和6.5左右。

从MS谱图中可见,目标化合物存在不同强度

的分子离子峰; IR 谱图中所有基团(如 N - H ,C = O ,C - O - C) 的特征吸收峰都很明显。以上特征说明目标化合物的波谱数据与预期的分子结构相吻合。

2.3 杀虫活性

由初步测定结果(表 3) 可以看出: 合成的 12 个

花椒酰胺类似物对粘虫 3 龄幼虫均有一定的胃毒活性(校正死亡率 6.7% ~66.7%) ,其中化合物 **5h** 和 **5j** 的活性较好 ,分别为 50.0% 和66.7%; 同时烯丙基醚化产物的杀虫活性高于甲基和乙基的醚化产物。进一步的构效关系研究正在进行中。

表 1 目标化合物的理化、质谱和红外分析数据
Table 1 Physical ,MS and IR data of target compounds

化合物 Compd.	R	NR ¹ R ²	物态(室温) State(r. t.)	熔点 m. p. /℃	产率 Yield/%	ESI-MS , m/z	IR(KBr 压片) ν/cm ⁻¹
5a	CH ₃		浅黄色固体 Light yellow solid	131 ~ 132.5	73.4	291.9 [M + 1] ⁺	1 649 , 1 286 , 1 036
5b	CH ₃		黄色固体 Yellow solid	114 ~ 116	81.3	307.9 [M + 1] ⁺	1 633 , 1 179 , 1 041
5c	CH ₃		白色片状晶体 White sheet crystal	173 ~ 175	58.9	262.1 [M + 1] ⁺	3 293 , 1 643 , 1 195 , 1 040
5d	CH ₃		黄色固体 Yellow solid	184 ~ 186	70.6	262.0 [M + 1] ⁺	1 644 , 1 186 , 1 027
5e	CH ₂ CH ₃		黄色针状晶体 Yellow needle crystal	121 ~ 123	83.1	328.2 [M + Na] ⁺	1 633 , 1 183 , 1 039
5f	CH ₂ CH ₃		黄色固体 Yellow solid	127 ~ 129	86.0	322.0 [M + 1] ⁺	1 624 , 1 148 , 1 032
5g	CH ₂ CH ₃		浅黄色片状晶体 Light yellow sheet crystal	189 ~ 190.5	61.3	275.8 [M + 1] ⁺	3 216 , 1 644 , 1 186 , 1 039
5h	CH ₂ CH ₃		黄色固体 Yellow solid	136 ~ 138	68.7	276.0 [M + 1] ⁺	1 636 , 1 185 , 1 029
5i	CH ₂ CH = CH ₂		浅黄色固体 Light yellow solid	120 ~ 121	72.7	318.1 [M + 1] ⁺	2 980 , 1 635 , 1 181 , 1 040
5j	CH ₂ CH = CH ₂		白色固体 White Solid	119 ~ 120	84.3	334.0 [M + 1] ⁺	1 633 , 1 179 , 1 034
5k	CH ₂ CH = CH ₂		白色针状晶体 White needle crystal	149.5 ~ 151	56.0	288.0 [M + 1] ⁺	3 273 , 1 645 , 1 183 , 1 041
5l	CH ₂ CH = CH ₂		黄色固体 Yellow solid	109 ~ 110.5	75.5	288.0 [M + 1] ⁺	1 642 , 1 186 , 1 082

表 2 目标化合物的 ^1H NMR 数据
Table 2 ^1H NMR data of target compounds

化合物 Compd.	^1H NMR(CDCl_3 400 MHz, TMS) δ
5a	(500 MHz): 3.65 ~ 3.72 (m, 8H, Morpholine-CH ₂) 3.83 (s, 3H, OCH ₃) 5.96 (s, 2H, OCH ₂ O) 6.54 (s, 1H, Ar-H), 6.73 (d, 1H, J = 15.5 Hz, ArCH=CH) 6.98 (s, 1H, Ar-H) 7.94 (d, 1H, J = 15.5 Hz, ArCH=CH)
5b	(DMSO- d_6): 2.68 (t, 4H, S(CH ₂) ₂) 3.78 ~ 3.91 (m, 7H, OCH ₃ + N(CH ₂) ₂) 6.01 (s, 2H, OCH ₂ O) 6.82 (s, 1H, Ar-H) 7.01 (d, 1H, J = 15.2 Hz, ArCH=CH) 7.49 (s, 1H, Ar-H) 7.76 (d, 1H, J = 15.2 Hz, ArCH=CH)
5c	(DMSO- d_6): 0.40 ~ 0.44 (m, 2H, cyclopropyl-CH ₂) 0.62 ~ 0.65 (m, 2H, cyclopropyl-CH ₂) 2.72 ~ 2.73 (m, 1H, cyclopropyl-CH) 3.79 (s, 3H, OCH ₃) 6.00 (s, 2H, OCH ₂ O) 6.34 (d, 1H, J = 15.6 Hz, ArCH=CH) 6.83 (s, 1H, Ar-H) 7.01 (s, 1H, Ar-H) 7.57 (d, 1H, J = 15.6 Hz, ArCH=CH) 8.01 (d, 1H, NH)
5d	2.35 ~ 2.27 (m, 2H, cyclobutyl-CH ₂) 3.81 (s, 3H, OCH ₃) 4.12 (t, 2H, cyclobutyl-CH ₂) 4.27 (t, 2H, cyclobutyl-CH ₂) 5.95 (s, 2H, OCH ₂ O) 6.20 (d, 1H, J = 16.0 Hz, ArCH=CH) 6.52 (s, 1H, Ar-H) 6.96 (s, 1H, Ar-H) 7.88 (d, 1H, J = 16.0 Hz, ArCH=CH)
5e	(500 MHz): 1.46 (t, 3H, J = 6.5 Hz, OCH ₂ CH ₃) 3.64 ~ 3.73 (m, 8H, Morpholine-CH ₂) 4.05 (q, 2H, J = 6.5 Hz, OCH ₂) 5.96 (s, 2H, OCH ₂ O) 6.53 (s, 1H, Ar-H) 6.79 (d, 1H, J = 15.5 Hz, ArCH=CH) 6.97 (s, 1H, Ar-H) 7.94 (d, 1H, J = 15.5 Hz, ArCH=CH)
5f	1.45 (t, 3H, J = 8 Hz, OCH ₂ CH ₃) 2.67 (t, 4H, S(CH ₂) ₂) 3.94 (s, 4H, N(CH ₂) ₂) 4.04 (q, 2H, J = 6.8 Hz, OCH ₂ CH ₃) 5.94 (s, 2H, OCH ₂ O) 6.51 (s, 1H, Ar-H) 6.78 (d, 1H, J = 15.2 Hz, ArCH=CH) 6.95 (s, 1H, Ar-H) 7.89 (d, 1H, J = 15.2 Hz, ArCH=CH)
5g	0.56 ~ 0.57 (m, 2H, cyclopropyl-CH ₂) 0.81 ~ 0.83 (m, 2H, cyclopropyl-CH ₂) 1.45 (t, 3H, J = 7.2 Hz, OCH ₂ CH ₃) 2.69 ~ 2.78 (m, 1H, cyclopropyl-CH) 4.02 (q, 2H, J = 7.2 Hz, OCH ₂ CH ₃) 5.73 (d, 1H, NH) 5.94 (s, 2H, OCH ₂ O) 6.22 (d, 1H, J = 15.6 Hz, ArCH=CH) 6.50 (s, 1H, Ar-H) 6.92 (s, 1H, Ar-H) 7.88 (d, 1H, J = 15.6 Hz, ArCH=CH)
5h	1.44 (t, 3H, J = 7.2 Hz, OCH ₂ CH ₃) 2.26 ~ 2.34 (m, 2H, cyclobutyl-CH ₂) 4.02 (q, 2H, J = 7.2 Hz, OCH ₂ CH ₃) 4.13 (t, 2H, cyclobutyl-CH ₂) 4.27 (t, 2H, cyclobutyl-CH ₂) 5.93 (s, 2H, OCH ₂ O) 6.39 (d, 1H, J = 15.6 Hz, ArCH=CH) 6.49 (s, 1H, Ar-H) 6.93 (s, 1H, Ar-H) 7.82 (d, 1H, J = 15.6 Hz, ArCH=CH)
5i	(500 MHz): 3.72 (s, 8H, Morpholine-CH ₂) 4.53 (d, 2H, OCH ₂ CH=CH ₂) 5.29 ~ 5.31 (m, 2H, OCH ₂ CH=CH ₂) 5.40 ~ 5.44 (m, 1H, OCH ₂ CH=CH ₂) 5.96 (s, 2H, OCH ₂ O) 6.00 ~ 6.04 (m, 1H, OCH ₂ CH=CH ₂) 6.53 (s, 1H, Ar-H) 6.77 (d, 1H, J = 15.5 Hz, ArCH=CH) 6.97 (s, 1H, Ar-H) 7.95 (d, 1H, J = 15.5 Hz, ArCH=CH)
5j	2.67 (t, 4H, S(CH ₂) ₂) 3.93 (s, 4H, N(CH ₂) ₂) 4.51 ~ 4.53 (m, 2H, OCH ₂ CH=CH ₂) 5.27 ~ 5.31 (m, 1H, OCH ₂ CH=CH ₂) 5.38 ~ 5.44 (m, 1H, OCH ₂ CH=CH ₂) 5.95 (s, 2H, OCH ₂ O) 5.99 ~ 6.07 (m, 1H, OCH ₂ CH=CH ₂) 6.52 (s, 1H, Ar-H) 6.76 (d, 1H, J = 15.6 Hz, ArCH=CH) 6.96 (s, 1H, Ar-H) 7.90 (d, 1H, J = 15.6 Hz, ArCH=CH)
5k	0.54 ~ 0.56 (m, 2H, cyclopropyl-CH ₂) 0.81 ~ 0.83 (m, 2H, cyclopropyl-CH ₂) 2.80 ~ 2.85 (m, 1H, cyclopropyl-CH) 4.49 ~ 4.53 (m, 2H, OCH ₂ CH=CH ₂) 5.27 ~ 5.30 (m, 1H, OCH ₂ CH=CH ₂) 5.36 ~ 5.44 (m, 1H, OCH ₂ CH=CH ₂) 5.80 (d, 1H, NH) 5.94 (s, 2H, OCH ₂ O) 5.99 ~ 6.08 (m, 1H, OCH ₂ CH=CH ₂) 6.21 (d, 1H, J = 15.2 Hz, ArCH=CH) 6.50 (s, 1H, Ar-H) 6.92 (s, 1H, Ar-H) 7.89 (d, 1H, J = 15.2 Hz, ArCH=CH)
5l	2.26 ~ 2.34 (m, 2H, cyclobutyl-CH ₂) 4.13 (t, 2H, cyclobutyl-CH ₂) 4.27 (t, 2H, cyclobutyl-CH ₂) 4.50 ~ 4.52 (m, 2H, OCH ₂ CH=CH ₂) 5.26 ~ 5.30 (m, 1H, OCH ₂ CH=CH ₂) 5.37 ~ 5.43 (m, 1H, OCH ₂ CH=CH ₂) 5.94 (s, 2H, OCH ₂ O) 5.98 ~ 6.07 (m, 1H, OCH ₂ CH=CH ₂) 6.36 (d, 1H, J = 16.0 Hz, ArCH=CH) 6.50 (s, 1H, Ar-H) 6.95 (s, 1H, Ar-H) 7.86 (d, 1H, J = 16.0 Hz, ArCH=CH)

表3 供试化合物及对照在 150 mg/L 质量浓度下
对粘虫 3 龄幼虫的胃毒活性

Table 3 Insecticidal activity of the compounds
against the 3rd instar *Mythimna separata*
at the concentration of 150 mg/L

化合物 Compd.	24 h 拒食率 24 h Antifeedant rate / %	24 h 校正死亡率 24 h Corrected mortality / %
5a	4.7	43.3
5b	0	6.7
5c	2.8	23.3
5d	5.2	33.3
5e	0	26.7
5f	2.2	30.0
5g	7.5	36.7
5h	1.7	50.0
5i	9.2	40.0
5j	13.3	66.7
5k	9.4	36.7
5l	7.9	43.3
吡虫啉 imidacloprid	91.3	100
CK(丙酮 Acetone)	0	0

参考文献:

- [1] LIU Chang-lin(刘长令). The World Pesticides: Fungicides(世界农药大全: 杀菌剂卷) [M]. Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社) 2005: 80 - 84.
- [2] WILLIAM J M ,JEFF K C. Arylacryl aliphatic amide herbicidal compounds and methods of use: US 4586954[P]. 1986-05-06.
- [3] SHI Feng(施峰),YUAN Li-ping(袁莉萍),GUO Qing-ming(郭庆铭). 取代丙烯酸酰胺类化合物的合成及生物活性[J]. *Chin J Pestic Sci*(农药学报) 2002 4(1): 64 - 69.
- [4] SILVA R V ,NAVICKIENE H M ,KATO M J *et al.* Antifungal amides from *Piper arboreum* and *Piper tuberculatum* [J]. *Phytochemistry* 2002 59: 521 - 527.
- [5] TERADA S ,MOTOMIYA T ,YOSHIOKA K *et al.* Antiallergic substance from *Asasrum sagittarioides* and synthesis of some analogues[J]. *Chem Pharm Bull* 1987 3(16): 2437 - 2442.
- [6] LI Ri-sheng(李日升),ZHOU Wen-ming(周文明),LI Xiao-ke(李晓可). 细辛素及其衍生物的合成与生物活性[J]. *J Northwest A & F Univ*(西北农林科技大学学报) 2007 35(6): 232 - 234.
- [7] GONG Jun-xing(龚军性),ZHOU Wen-ming(周文明),HE Yong(何勇). 1-[(6-羟(芳) 氧基-3-4-二氧亚甲基) 苯基]-2-(1H-4-2-4-三唑)-乙酮(醇) 类化合物的合成及抑菌活性研究[J]. *Chinese J Appl Chem*(应用化学) 2009 26(5): 523 - 529.
- [8] WANG Cheng-feng(王成峰),LIN Yuan-bin(林原斌). Vilsmeier 法合成 3-4-二甲氧基苯甲醛的研究[J]. *J Changsha Univ Electric Power*(长沙电力学院学报) 2004 19(4): 87 - 88.
- [9] LINKE S ,KURZ J ,ZEILER H J. Synthesen ,spektroskopische Untersuchungen und Prüfung auf antibakterielle Wirksamkeit von einigen Pfeffer-Alkaloiden. Olefinierungsreaktionen mit Phosphorylacetamiden [J]. *Liebigs Ann Chem* 1982: 1142 - 1149.
- [10] WU Wen-jun(吴文君). Introduction to Experiment of Chemical Plant Protection(植物化学保护实验技术导论) [M]. Xi'an(西安): Shaanxi Sci Tech Press(陕西科技出版社) 1987: 85 - 87.

(责任编辑: 金淑惠)