

· 研究简报 ·

亚洲玉米螟性信息素的简易合成法

陈海滨, 杜永均*

(温州医学院 健康与环境生态研究所, 浙江 温州 325035)

摘要: 从价廉的 1, 12-十二碳二醇出发, 经单边酯化和 Wittig 反应, 以 45% 的总收率合成了亚洲玉米螟性信息素的 (Z/E)-12-十四碳烯醇乙酸酯, 顺反比为 90/10。将所得化合物经构型转化, 得顺反比为 25/75 的 (Z/E)-12-十四碳烯醇乙酸酯, 产物结构经核磁共振光谱和质谱数据确证。

关键词: 1, 12-十二碳二醇; Wittig 反应; 性信息素; 合成; 构型转化

DOI 10.3969/j.issn.1008-7303.2010.01.14

中图分类号: O623.42 文献标志码: A 文章编号: 1008-7303(2010)01-0090-03

Convenient synthesis of the sex pheromone of Asian corn borer

CHEN Hai-bin, DU Yong-jun*

(Institute of Health and Environmental Ecology, Wenzhou Medical College, Wenzhou 325035, Zhejiang Province, China)

Abstract The sex pheromone of Asian corn borer (Z/E)-12-tetradecene-1-ol acetates has been easily synthesized in an overall yield of 45% starting from the commercially available 1, 12-dodecanediol through mono-esterification and Wittig reaction, the ratio (Z/E) is 90/10. Configuration transformation of high ratio (Z/E = 90/10) compound with sodium nitrite and nitric acid resulted in the production of low ratio (Z/E = 25/75) compound. The products were confirmed by ¹H NMR and MS spectra.

Key words 1, 12-dodecanediol; Wittig reaction; sex pheromone; synthesis; configuration transformation

亚洲玉米螟 *Ostrinia furnacalis* Guenee 属于鳞翅目、螟蛾科昆虫, 是远东地区危害玉米、高粱等高秆作物的主要害虫, 在我国境内分布甚广。玉米是我国普遍种植的重要农作物之一, 亚洲玉米螟对我国玉米的产量和质量存在严重危害。关于亚洲玉米螟性信息素的合成方法, 国内外已有报道: K lun^[1]、Ando^[2]、杜家纬^[3] 等以长链炔醇为中间体, 李正名等^[4] 使用有机硼试剂, 陈家威等^[5] 以 1, 12-十二碳二醇和 10-十一碳烯醇为起始原料, 刘复初^[6] 和李久明^[7] 等分别从 Z-15-二十四碳烯酸和 10-羟基癸酸出发, 通过多步反应合成了该性信息素。但上述方

法均存在原料价格昂贵、反应条件苛刻、反应步骤长等问题。因此, 探索更为经济实用的合成路线具有重要的现实意义。

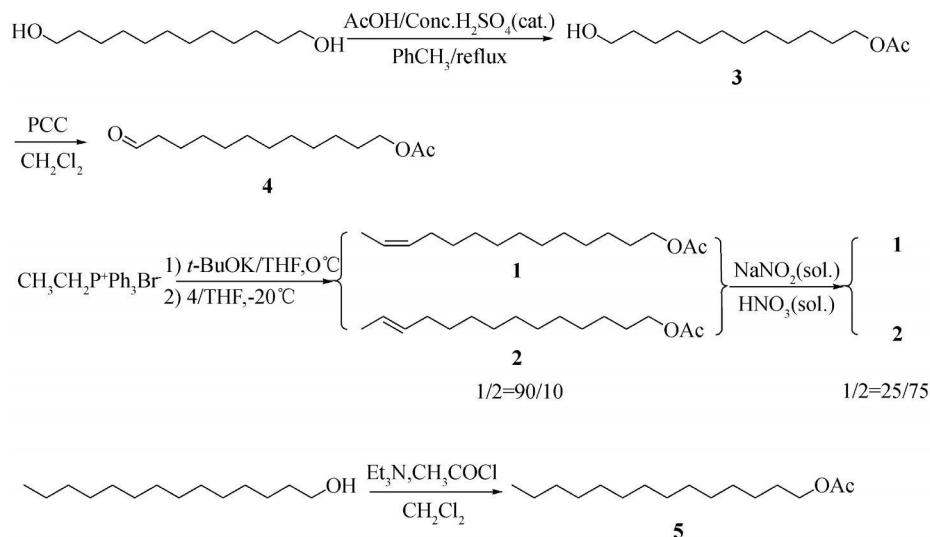
笔者以廉价易得的 1, 12-十二碳二醇为原料, 通过单边酯化和氧化得到相应的醛, 再与乙基三苯基溴化磷进行 Wittig 反应, 得到了高顺反比的 Z/E-12-十四碳烯醇乙酸酯; 将部分产物用亚硝酸钠和稀硝酸处理可以得到低顺反比的 Z/E-12-十四碳烯醇乙酸酯。通过正十四碳醇与乙酰氯反应得到了另一重要组份正十四碳醇乙酸酯。

Z/E-12-十四碳烯醇乙酸酯和正十四碳醇乙酸酯

收稿日期: 2009-10-13 修回日期: 2009-12-07

作者简介: 陈海滨 (1979-), 男, 浙江玉环人, 博士, 助理研究员, 从事有机合成方法学研究和多种昆虫性信息素的合成, 电话: 0577-86699500 E-mail habinch@163.com; * 通讯作者 (Author for correspondence): 杜永均 (1966-), 男, 浙江嵊州人, 博士, 研究员, 从事昆虫的化学生态学、植物化学、行为学等研究, E-mail dy@wznc.net

酯的合成路线如下:



1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Bruker AV 300型核磁共振仪 (CDCl₃ 为溶剂, TMS为内标), Bruker AV 600型核磁共振仪 (CDCl₃ 为溶剂, TMS为内标); 德国 Esquire HTC 液-质联用仪; FRT-3 熔点测定仪 (天津大学精密仪器厂, 温度计未经校正); Agilent 6820 气相色谱仪 [30 m × 0.25 mm, HP-5 (5% 苯基聚硅氧烷) 柱], N₂ 流速 4 mL/min, H₂ 流速 35 mL/min, 空气 350 mL/min, 升温程序: 初始温度 60 °C, 保持 1 min, 10 °C/min 升至 180 °C, 保持 1 min, 10 °C/min 升至 250 °C, 保持 10 min, 1,12-十二碳二醇的纯度为 98%, 上海顺强生物技术有限公司; 乙基三苯基溴化磷的纯度为 98%, 金坛市华东化工研究所; PCC (氯铬酸吡啶鎓盐) 的纯度为 98%, 北京安司莫森技术有限公司; 四氢呋喃和二氯甲烷使用前经过无水处理; 硅胶 H, 青岛海洋化工厂。其余试剂均为分析纯。

1.2 合成方法

1.2.1 12-羟基十二碳醇乙酸酯 **3** 的合成 在装有滴液漏斗、分水器和冷凝管的 1 L 三颈瓶内, 加入 1,12-十二碳二醇 50.0 g (0.24 mol) 和甲苯 (500 mL), 加热至 70 °C, 搅拌至固体溶解, 滴加浓硫酸 0.65 mL (1.2 g, 12 mmol), 加热至回流。慢慢滴加含 13.8 mL (14.5 g, 0.24 mol) 冰醋酸的甲苯 (50 mL) 溶液。滴完继续回流 20 h, 冷却, 过滤, 滤渣用乙酸乙酯洗涤 (2 × 50 mL); 滤液减压浓缩, 残余物溶于乙酸乙酯 (500 mL) 中, 合并乙酸乙酯溶

液, 依次用饱和碳酸氢钠 (2 × 20 mL) 和饱和食盐水 (2 × 20 mL) 洗涤, 无水硫酸镁干燥。减压浓缩, 粗品经柱层析 (洗脱剂: 石油醚-乙酸乙酯 = 6:1 体积比) 纯化得白色粉末状固体 (**3**) 30.3 g 回收未反应的二醇 10.2 g, 最终得 1,12-十二碳二醇二乙酸酯 13.5 g 化合物 **3** 的收率为 87%, m. p. 45~46 °C。¹H NMR (300 MHz, CDCl₃), δ 1.26~1.29 (m, 16H), 1.53~1.61 (m, 4H), 2.04 (s, 3H), 3.63 (t, J = 6.6 Hz, 2H), 4.04 (t, J = 6.8 Hz, 2H)。1.2.2 中间体化合物 **4** 的合成 在干燥的烧瓶中加入化合物 **3** 30.3 g (124 mmol) 和干燥的二氯甲烷 (400 mL), 待固体溶解后, 在搅拌下分批加入氯铬酸吡啶鎓盐 35.3 g (161 mmol), 加完继续搅拌至原料消失 (TLC 检测, 展开剂: 石油醚-乙酸乙酯 = 5:1 体积比)。过滤, 残余物用乙醚洗涤 (2 × 50 mL), 滤液减压浓缩, 残余物溶于乙醚 (500 mL) 中, 合并乙醚溶液, 依次用稀盐酸 (2 × 50 mL)、饱和碳酸氢钠溶液 (2 × 50 mL) 和饱和食盐水 (2 × 50 mL) 洗涤, 无水硫酸镁干燥。减压浓缩, 得化合物 (**4**) 粗品, 直接用于下一步反应。

1.2.3 Z/E-12-十四碳烯醇乙酸酯 (**1** 和 **2**) 的合成

将乙基三苯基溴化磷 64.4 g (174 mmol) 溶于干燥的四氢呋喃 (350 mL) 中, 在冰浴和氩气保护下分批加入叔丁醇钾固体粉末 18.0 g (161 mmol), 搅拌 30 min, 得红色溶液。缓慢滴加化合物 **4** 粗品的四氢呋喃 (50 mL) 溶液 (尽量慢, 滴加的速率直接影响收率)。搅拌至反应完全 (TLC 检测, 展开剂: 石油醚-乙酸乙酯 = 10:1 体积比), 缓慢加入饱和氯化铵

溶液 (50 mL) 淬灭反应, 加入乙醚 (500 mL) 稀释, 依次用饱和氯化铵溶液 (2 × 50 mL) 和饱和食盐水 (2 × 50 mL) 洗涤, 无水硫酸镁干燥。过滤, 浓缩, 经快速柱层析 (洗脱剂: 石油醚-乙酸乙酯 = 20:1, 体积比) 得粗产品, 再经减压蒸馏得无色液体 (1 和 2) 16.4 g 收率: 52%, b p 158~160 °C /664 Pa (文献值^[3]: b p 132~134 °C /133 Pa)。¹H NMR (600 MHz CDCl₃), δ 1.27~1.34 (m, 16H), 1.59~1.63 (m, 5H), 2.04 (s, 3H), 2.00~2.03 (m, 2H), 4.05 (t, J = 6.6 Hz, 2H), 5.39~5.43 (m, 2H)。m/z 277 [M + Na]⁺, 气相色谱 (GC) 检测: Z/E = 90/10。

1.2.4 Z/E-12-十四碳烯醇乙酸酯 1/2 的构型转化
取化合物 1/2 10 g 置于烧瓶中, 在氩气保护下加热至 70~75 °C, 依次加入亚硝酸钠溶液 2.5 mL (2 mol/L) 和硝酸溶液 1.7 mL (2 mol/L), 继续反应 1 h。冷却至室温, 加入正己烷 (250 mL) 稀释反应液, 依次用饱和碳酸氢钠溶液 (2 × 20 mL) 和饱和食盐水 (2 × 20 mL) 洗涤, 无水硫酸镁干燥。过滤, 浓缩, 经柱层析 (洗脱剂: 石油醚-乙酸乙酯 = 20:1, 体积比) 得无色液体 (1 和 2) 10.0 g 收率接近 100%, GC 检测: Z/E = 25/75。

1.2.5 正十四碳醇乙酸酯 5 的合成 在干燥的烧瓶中加入正十四碳醇 1.5 g (6.9 mmol) 和干燥的二氯甲烷 (50 mL), 待固体溶解后, 搅拌下加入三乙胺 2.9 mL (2.1 g, 20.6 mmol)。冰浴下滴加乙酰氯 1.0 mL (1.1 g, 13.8 mmol), 室温下搅拌至原料消失 (TLC 检测, 展开剂: 石油醚-乙酸乙酯 = 5:1, 体积比)。加入甲醇 (2 mL) 淬灭反应, 继续搅拌 1~2 h 减压除去二氯甲烷, 残留物溶于乙醚 (50 mL), 依次用饱和碳酸氢钠溶液 (2 × 5 mL) 和饱和食盐水 (2 × 5 mL) 洗涤, 无水硫酸镁干燥。过滤, 浓缩, 经柱层析 (洗脱剂: 石油醚-乙酸乙酯 = 20:1, 体积比) 得无色液体 1.5 g 收率 85%, b p 105~107 °C /664 Pa。¹H NMR (300 MHz CDCl₃), δ 0.88 (t, J = 6.6 Hz, 3H), 1.25~1.30 (m, 22H), 1.59~1.64 (m, 2H), 2.04 (s, 3H), 4.05 (t, J = 6.8 Hz, 2H)。m/z 279 [M + Na]⁺。

2 结果与讨论

对于目标化合物 Z/E-12-十四碳烯醇乙酸酯的合成, 陈家威等^[5]采用 4 步反应, 总收率为 23%; 刘复初等^[6]采用 5 步反应, 总收率为 18%; 李久明

等^[7]采用 8 步反应, 总收率为 18%。与文献方法相比, 本研究以廉价易得的商品化产品 1, 12-十二碳二醇和乙基三苯基溴化磷为原料, 采用长链醛与乙基三苯基溴化磷通过 Wittig 反应构建碳链的合成路线, 相比采用低沸点的乙醛与长链磷盐的 Wittig 反应构建碳链的路线, 合成路线简短 (仅 3 步反应), 总收率 (45%) 提高 10% 以上, 且使用乙基三苯基溴化磷可以避免长链磷盐难以制备的不足; 反应中以叔丁醇钾为强碱, 避免了使用正丁基锂溶液容易起火的缺点; 本合成方法实验条件温和, 不需要进行低温臭氧氧化反应^[7] 或严格的无水无氧格氏反应^[5, 7], 操作简便。

在 Wittig 反应中, 温度对产物的 Z/E 值有一定的影响。低温有利于 Z 型产物的生成, 但过低的温度会使反应速度过慢; 室温或更高的温度有利于 E 型产物的生成, 但总量不会超过 Z 型产物。

参考文献:

- [1] KLUN J A, BERL-LEONHARDT B A, SCHWARZ M, et al. Sex pheromone of the Asian corn borer moth [J]. *Life Science*, 1980, 27(17): 1603-1606.
- [2] ANDO T, SAITO C, ARAI K, et al. (Z)- and (E)-12-tetradecenyl acetates: sex pheromone of oriental corn borer (Lepidoptera: Pyralidae) [J]. *Agric Biol Chem*, 1980, 44(11): 2643-2649.
- [3] ZHU Yu-xin (朱育新), WANG Mei-zhen (王梅珍), DU Jia-wei (杜家纬). 亚洲玉米螟性信息素的改良合成 [C] // 中国科学院上海昆虫研究所. Contributions from Shanghai Institute of Entomology (昆虫学研究集刊: 第七集). Shanghai (上海): Shanghai Scientific and Technical Publishers (上海科学技术出版社), 1987: 13-17.
- [4] LI Zheng-ming (李正名), SCHWARZ M. 一种合成亚洲玉米螟性外激素的新方法 [J]. *Science in China, Ser. B* (中国科学, B 辑), 1984, 14(1): 38-43.
- [5] CHEN Jia-wei (陈家威), JIANG Ji-long (蒋济隆), LU Jun (卢军). 亚洲玉米螟性信息素的改良合成 [J]. *Chin J Org Chem* (有机化学), 1989, 9: 80-83.
- [6] LIU Fu-chu (刘复初), LIN Jun (林军). 亚洲玉米螟性信息素的简便合成 [J]. *Chin J Org Chem* (有机化学), 1995, 15: 546-549.
- [7] LI Jiu-ming (李久明), HUANG Guo-zheng (黄国正), YONG Jian-ping (雍建平), et al. 亚洲玉米螟性信息素的合成新方法 [J]. *Agrochemicals* (农药), 2007, 46(6): 388-389.

(责任编辑: 金淑惠)