

• 研究论文 •

## 含香豆素基团的二氯丙烯类衍生物的合成及杀虫活性

田辉凯<sup>1,2</sup>, 时凤霞<sup>3</sup>, 刘 婷<sup>1</sup>, 倪珏萍<sup>4</sup>, 马海军<sup>\*4</sup>, 杨春龙<sup>\*1,2</sup>

(1 南京农业大学 理学院, 南京 210095; 2 南京农业大学 农业部病虫监测与治理重点开放实验室, 南京 210095;  
3 河北东华化工集团, 石家庄 050037; 4 江苏省农药研究所股份有限公司, 南京 210019)

**摘 要:**以丙二酸二乙酯、间苯二酚和 1, 1, 3-三氯丙烯等为原料, 经取代、环合、缩合等反应合成了 9 个含有香豆素基团的二氯丙烯类衍生物, 化合物结构经 R、<sup>1</sup>H NMR、MS 及元素分析确证。初步的生物活性测定结果表明, 该类化合物在 400 mg/L 质量浓度下对小菜蛾 *Plutella xylostella* 有较好的杀虫活性, 其中化合物 **5e** 对小菜蛾的致死率达到 93%。

**关键词:** 香豆素; 二氯丙烯; 合成; 杀虫活性

DOI 3969/j.issn.1008-7303.2009.04.04

中图分类号: O626.3

文献标志码: A

文章编号: 1008-7303(2009)04-0421-06

## Synthesis and Insecticidal Activity of Dichloropropene Derivatives Containing Coumarin Group

TIAN Hui-ka<sup>1,2</sup>, SHI Feng-xia<sup>3</sup>, LIU Ting<sup>1</sup>, NI Jue-ping<sup>4</sup>, MA Hai-jun<sup>\*4</sup>, YANG Chun-long<sup>\*1,2</sup>

(1 College of Science, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China; 2 Key Laboratory of Monitoring and Management of Crop Diseases and Pest Insects, Ministry of Agriculture, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China; 3 Donghua Chemical Industry Group Company, Shijiazhuang 050037, China;  
4 Jiangsu Pesticide Research Institute Co. Ltd., Nanjing 210019, China)

**Abstract** Nine dichloropropene derivatives containing coumarin group were synthesized using diethyl malonate, resorcinol and 1, 1, 3-trichloropropylene as starting materials via substitution, cyclization and condensation. The structures of the compounds were confirmed by R, <sup>1</sup>H NMR, MS and element analysis. The preliminary bioassay results showed that the title compounds exhibited good insecticidal activity against *Plutella xylostella* at the concentration of 400 mg/L, the inhibition rate of the compound **5e** was 93%.

**Key words** coumarin; dichloropropene; synthesis; insecticidal activity

日本 Sumitomo 化学公司于 1996 年首先公开了一类含二卤代丙烯基团的杀虫剂<sup>[1]</sup>, 其中啉虫丙醚 (pyridalyl) 已经商品化, 其对蔬菜和棉花上的

各种鳞翅目害虫具有卓越的防治效果, 且与现有的鳞翅目杀虫剂无交互抗性, 对各种节肢动物影响很小<sup>[2]</sup>。鉴于其优良的特性, 许多农药公司纷

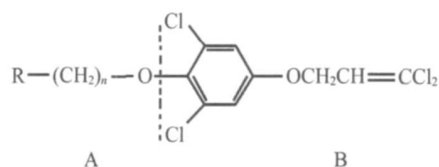
收稿日期: 2009-08-01; 修回日期: 2009-09-27.

作者简介: 田辉凯 (1981-), 男, 河北人, 硕士研究生, E-mail: 2007102124@njau.edu.cn; \* 通讯作者 (Author for correspondence): 马海军 (1973-), 男, 高级工程师, 主要从事新农药创制研究, E-mail: mhj359@163.com; 杨春龙 (1964-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事新农药创制研究, E-mail: chunlongyang@yahoo.com.cn

基金项目: “十一五”国家科技支撑计划项目 (2006BAE01A-01-3); 江苏省自然科学基金项目 (BK2009026).

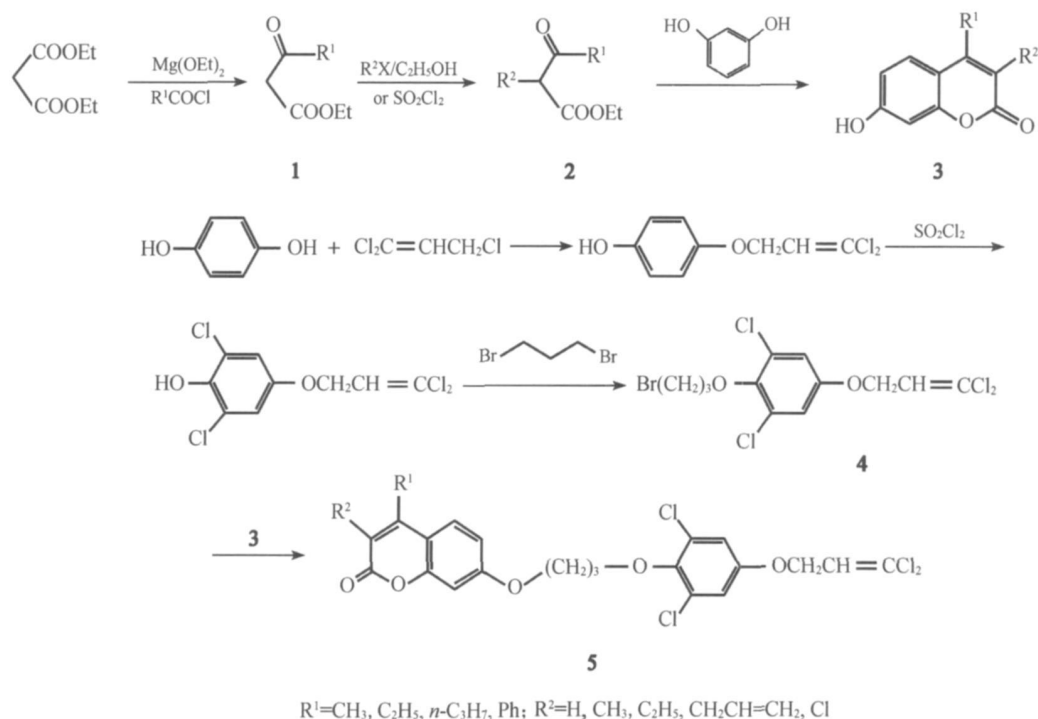
纷以该化合物为先导,投入大量资金开发该类杀虫剂,如 Syngenta Bayer FMC 等公司<sup>[3-6]</sup>。其中含苯并杂环的二卤代丙烯类化合物大多由 FMC 公司报道,如含二氢苯并呋喃、二氢苯并吡喃和含苯并二恶茂的衍生物,它们对烟蚜 *Heliothis virescens* 均有良好的杀虫活性。二氯丙烯类杀虫剂的结构通式如 **Scheme 1** 所示<sup>[7]</sup>,研究表明,式中作为关键活性中心的 B 部分,其研究空间较小,而 A 部分的结构则成为研究的热点。鉴于香豆素是一类具有一定生物活性的结构类型<sup>[8]</sup>,亦属苯

并杂环类,笔者设计并合成了一类 A 部分为含香豆素类结构的新型二氯丙烯衍生物,并对其杀虫活性进行了测试。



Scheme 1

目标化合物的合成路线如 **Scheme 2** 所示。



Scheme 2

## 1 实验部分

### 1.1 仪器和试剂

Bruker AV-300 型超导核磁共振仪 (以 TMS 为内标, CDCl<sub>3</sub> 为溶剂); Vario EL III 型元素分析仪; Waters 486 高效液相色谱仪; B-540 数字显示熔点仪 (温度计未校正); FTIR-Tensor27 型红外光谱仪 (KBr 压片法); QB-2010 气-质联用仪 (日本岛津公司)。试剂均为分析纯或化学纯。

### 1.2 化合物的合成

1.2.1 β-酮酸乙酯 1 的合成 参考文献 [9] 方法,将 20 g (0.83 mol) 镁粉和 4 g 四氯化碳加入 200 mL 无水乙醇中,加热至 50 ℃,待溶液变为灰色时,滴

加含 120.8 g (0.76 mol) 丙二酸二乙酯的 200 mL 无水甲苯溶液,约 1 h 滴完,加热回流。当溶液澄清时,降温至 0 ℃,滴入 0.78 mol 酰氯,滴加过程控温于 0~5 ℃,滴毕逐渐升至室温,再反应 3 h。减压脱去乙醇,将剩余溶液倾入 360 g 冰和 360 g 浓盐酸的混合物中,静置,水层用甲苯 100 mL × 2 萃取,脱溶,残余物加 400 mL 水和 0.8 g 对甲苯磺酸,加热回流 12 h。分出有机层,用碳酸氢钠溶液洗至中性,减压蒸馏得无色液体 β-酮酸乙酯 1。其中,β-苯丙酮酸乙酯:沸点 270 ℃,收率 62%,<sup>1</sup>H NMR, δ 1.34 (t, J = 7.5 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.52 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.15 (q, J = 7.5 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 7.25~7.50 (m, 3H, pH), 7.82~7.85 (m, 2H,

pH);  $\beta$ -戊酮酸乙酯: 沸点  $83 \sim 84\text{ }^{\circ}\text{C}$  [1.6 kPa (12 mmHg)], 收率 57%;  $\beta$ -己酮酸乙酯: 沸点  $215\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 收率 56%。

1.2.2  $\alpha$ -烷基- $\beta$ -酮酸乙酯 (2) 的合成 参考文献 [10] 方法, 在 0.05 mol 中间体 1 中加入含 0.055 mol 乙醇钠的 30 mL 乙醇溶液, 在回流状态下, 缓慢加入含 0.05 mol 碘代烷烃的 15 mL 乙醇溶液, 继续回流 3 h 脱溶, 用 10 mL 水洗 2 次, 8 mL 甲苯萃取 3 次, 再脱溶得无色液体  $\alpha$ -烷基- $\beta$ -酮酸乙酯 (2)。其中,  $\alpha$ -甲基- $\beta$ -丁酮酸乙酯: 沸点  $187\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 收率 76%,  $^1\text{H NMR}$ ,  $\delta$  1.32 (t,  $J = 7.5\text{ Hz}$ , 3H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ), 1.35 (d,  $J = 7.5\text{ Hz}$ , 3H,  $\text{CH}_3\text{CH}$ ), 2.15 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 3.38 (q,  $J = 7.5\text{ Hz}$ , 1H, CH), 4.13 (q,  $J = 7.5\text{ Hz}$ , 2H,  $\text{CH}_2$ );  $\alpha$ -乙基- $\beta$ -丁酮酸乙酯: 沸点  $189\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 收率 74%。

1.2.3  $\alpha$ -氯代- $\beta$ -酮酸乙酯 (2) 的合成 参考文献 [11] 方法, 将 0.05 mol 中间体 1 加入 30 mL 甲苯中溶解,  $10\text{ }^{\circ}\text{C}$  以下滴加等摩尔的磺酰氯, 3 h 后反应结束。先后用水和碳酸氢钠溶液洗涤, 再用水洗至中性, 脱溶, 得无色液体  $\alpha$ -氯代- $\beta$ -酮酸乙酯 (2), 沸点  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 收率 78%,  $^1\text{H NMR}$ ,  $\delta$  1.32 (t,  $J = 7.5\text{ Hz}$ , 3H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ), 2.10 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 4.14 (q,  $J = 7.5\text{ Hz}$ , 2H,  $\text{CH}_2$ ), 5.18 (s, 1H, CH)。

1.2.4 3,4-二取代-7-羟基香豆素 (3) 的合成 参考文献 [12-13] 方法, 将 0.04 mol 中间体 2 或 1 ( $R^2$  为 H 时) 溶于等摩尔间苯二酚中,  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  以下滴加 50 mL 硫酸, 滴毕, 逐步升温至室温, 继续反应 12 h。将反应液倒入 100 mL 冰水中, 过滤, 用 5% 氢氧化钠溶液溶解滤饼, 过滤, 加稀盐酸调至中性, 水洗, 得白色固体 (3)。

1.2.5 2-(3-溴丙氧基)-1,3-二氯-5-(3,3-二氯烯丙氧基)苯 (4) 的合成 按照文献 [7] 的方法合成。

1.2.6 目标化合物 (5) 的合成 将中间体 3 和 4 和碳酸钾各 0.03 mol 加入反应瓶中, 再加 25 mL DMF,  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$  下反应 5 h。将反应液倾入冷水中, 用 15 mL 甲苯萃取两次, 脱溶得粗产品, 经石油醚-乙酸乙酯 (3:1 体积比) 硅胶柱分离, 得黄色或淡黄色油状液体。

### 1.3 生物活性测定

采用浸叶法, 按《国家南方农药创制中心生测标准程序》<sup>[14]</sup> 测定标题化合物在剂量为 400 mg/L 时对小菜蛾 *Plutella lastella* 3 龄幼虫的杀虫活性。以吡虫啉 (pyridaly) 为对照药剂。

## 2 结果与分析

### 2.1 合成方法

$\beta$ -酮酸乙酯 (1) 是合成目标化合物的关键中间体, 其传统的合成方法是先用乙酰乙酸乙酯和酰氯在强碱作用下反应生成  $\alpha$ -酰基- $\beta$ -酮酸乙酯, 再进一步脱羧得到, 但产率仅为 20%<sup>[15]</sup>。文献报道的另一种方法是双负离子法<sup>[16]</sup>, 该法的产率虽高, 但合成条件苛刻难以工业化。笔者分别用醇镁法和氯化镁/三乙胺法合成了  $\beta$ -酮酸乙酯, 两种方法的收率均在 60% 左右。使用乙醇镁作催化剂时, 丙二酸二乙酯虽不能完全反应, 但减压蒸馏可以得到较纯的  $\beta$ -酮酸乙酯。采用氯化镁/三乙胺法时, 以丙二酸单乙酯钾为原料, 后处理简单, 虽得到纯度较高的产品<sup>[17]</sup>, 但成本较高。在本研究中除产物异丁酰乙酸乙酯因沸点与原料丙二酸二乙酯接近故采用氯化镁/三乙胺法合成外, 其他  $\beta$ -酮酸乙酯均采用醇镁法合成。

### 2.2 结构鉴定

2.2.1 中间体结构鉴定 由  $^1\text{H NMR}$  数据 (表 1) 推断, 中间体 3,4-二取代-7-羟基香豆素 (3) 的 7 位羟基氢的化学位移在  $\delta 5.45$  左右, 6,8 位的氢  $\delta$  在  $6.67 \sim 6.75$  范围内, 5 位氢在  $\delta 7.70$  左右。中间体 (4) 为黄色固体, m.p.  $57\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。  $^1\text{H NMR}$ : 2.31~2.39 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 3.70 (t,  $J = 6.0\text{ Hz}$ , 2H,  $\text{BrCH}_2$ ), 4.08 (t,  $J = 6.0\text{ Hz}$ , 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 4.57 (d,  $J = 6.0\text{ Hz}$ , 2H,  $\text{OCH}_2\text{CH}$ ), 6.11 (t,  $J = 6.0\text{ Hz}$ , 1H, CH), 6.83 (s, 2H, PhH)。

2.2.2 目标化合物结构鉴定 目标化合物 5a~5 均为黄色油状液体, 其物理参数、质谱及元素分析数据列于表 2。R 和  $^1\text{H NMR}$  数据见表 3。

从 R 光谱可以看出, 所有目标化合物的特征官能团都表现出明显的吸收峰。  $2960\text{ cm}^{-1}$  左右为 C-H 伸缩振动吸收峰,  $1720\text{ cm}^{-1}$  左右为 C=O 的伸缩振动吸收峰,  $1620\text{ cm}^{-1}$  左右为 C=C 的伸缩振动吸收峰,  $1270\text{ cm}^{-1}$  左右则为芳烷基醚的不对称强吸收峰。  $^1\text{H NMR}$  图谱进一步确证了目标化合物的结构。苯并吡喃环 5 位氢化学位移在  $\delta 7.50$  左右, 6,8 位的化学位移在  $\delta 6.85$  左右。二氯丙烯基的亚甲基氢化学位移在  $\delta 4.80$  左右, 次甲基氢在  $\delta 6.11$  左右。从 MS 的图谱来看, 此类化合物由于含氯较多, 普遍出现同位素峰簇。分子离子峰虽未观察到, 但均出现了  $m/z$  为 109 和

表 1 中间体 3 的理化参数和 <sup>1</sup>H NMR 数据  
Table 1 Physical and <sup>1</sup>H NMR data of compounds 3

| 化合物<br>Compound | R <sup>1</sup>                  | R <sup>2</sup>                       | 熔点<br>m. p / °C | <sup>1</sup> H NMR (CDCl <sub>3</sub> ), δ                                                                                                                                                                                                       |
|-----------------|---------------------------------|--------------------------------------|-----------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 3a              | CH <sub>3</sub>                 | H                                    | 185~ 187        | 2.42 (s, 3H, CH <sub>3</sub> ), 5.44 (br, 1H, OH), 6.31 (s, 1H, pyron-H), 6.70~ 6.72 (m, 2H, PhH), 7.74 (d, J = 8.4 Hz, 1H, PhH)                                                                                                                 |
| 3b              | Ph                              | H                                    | 254~ 256        | 5.45 (br, 1H, OH), 6.29 (s, 1H, pyron-H), 6.71~ 6.74 (m, 2H, PhH), 7.33~ 7.38 (m, 5H, PhH), 7.70 (d, J = 8.4 Hz, 1H, PhH)                                                                                                                        |
| 3c              | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | H                                    | 168~ 169        | 0.98 (t, J = 7.5 Hz, 3H, CH <sub>3</sub> ), 1.42~ 1.58 (m, 2H, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ), 2.01 (t, J = 7.5 Hz, 2H, CH <sub>2</sub> ), 5.45 (br, 1H, OH), 6.30 (s, 1H, pyron-H), 6.70~ 6.72 (m, 2H, PhH), 7.73 (d, J = 8.4 Hz, 1H, PhH)   |
| 3d              | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | H                                    | 174~ 176        | 1.06 (t, J = 7.5 Hz, 3H, CH <sub>3</sub> ), 2.00 (q, J = 7.5 Hz, 2H, CH <sub>2</sub> ), 5.43 (br, 1H, OH), 6.28 (s, 1H, pyron-H), 6.73~ 6.75 (m, 2H, PhH), 7.67 (d, J = 9.0 Hz, 1H, PhH)                                                         |
| 3e              | CH <sub>3</sub>                 | Cl                                   | 239~ 241        | 2.42 (s, 3H, CH <sub>3</sub> ), 5.45 (br, 1H, OH), 6.71~ 6.73 (m, 2H, PhH), 7.71 (d, J = 8.7 Hz, 1H, PhH)                                                                                                                                        |
| 3f              | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | Cl                                   | 160~ 162        | 0.97 (t, J = 7.5 Hz, 3H, CH <sub>3</sub> ), 1.43~ 1.58 (m, 2H, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ), 2.03 (t, J = 7.5 Hz, 2H, CH <sub>2</sub> ), 5.45 (br, 1H, OH), 6.69~ 6.72 (m, 2H, PhH), 7.70 (d, J = 8.5 Hz, 1H, PhH)                          |
| 3g              | CH <sub>3</sub>                 | CH <sub>3</sub>                      | 148~ 149        | 2.02 (s, 3H, CH <sub>3</sub> ), 2.42 (s, 3H, CH <sub>3</sub> ), 5.43 (br, 1H, OH), 6.71~ 6.74 (m, 2H, PhH), 7.71 (d, J = 8.7 Hz, 1H, PhH)                                                                                                        |
| 3h              | CH <sub>3</sub>                 | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>        | 140~ 143        | 1.10 (t, J = 7.5 Hz, 3H, CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> ), 2.38 (s, 3H, CH <sub>3</sub> ), 2.56 (q, J = 7.5 Hz, 2H, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ), 5.46 (br, 1H, OH), 6.68~ 6.71 (m, 2H, PhH), 7.69 (d, J = 8.4 Hz, 1H, PhH)                |
| 3i              | CH <sub>3</sub>                 | CH <sub>2</sub> CH = CH <sub>2</sub> | 183~ 185        | 2.42 (s, 3H, CH <sub>3</sub> ), 2.63 (d, J = 6.2 Hz, 2H, CH <sub>2</sub> CH = CH <sub>2</sub> ), 4.97~ 4.50 (m, 2H, CH = CH <sub>2</sub> ), 5.42 (br, 1H, OH), 5.69~ 5.77 (m, 1H, CH = ), 6.68~ 6.71 (m, 2H, PhH), 7.72 (d, J = 8.4 Hz, 1H, PhH) |

表 2 目标化合物 5 的理化参数、MS 和元素分析数据  
Table 2 Physical MS and elemental analytical data of compounds 5

| 化合物<br>Compound | R <sup>1</sup>                  | R <sup>2</sup>                       | 分子式<br>Molecular formula                                       | 收率<br>Yield /% | MS, m/z                      | 元素分析 (计算值)<br>Elemental analysis (calcd) /% |             |
|-----------------|---------------------------------|--------------------------------------|----------------------------------------------------------------|----------------|------------------------------|---------------------------------------------|-------------|
|                 |                                 |                                      |                                                                |                |                              | C                                           | H           |
| 5a              | CH <sub>3</sub>                 | H                                    | C <sub>22</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>4</sub> O <sub>5</sub> | 54.4           | 285, 217, 176, 175, 147, 109 | 52.13 (52.41)                               | 3.68 (3.60) |
| 5b              | Ph                              | H                                    | C <sub>27</sub> H <sub>20</sub> Cl <sub>4</sub> O <sub>5</sub> | 53.2           | 285, 279, 237, 209, 176, 109 | 57.10 (57.27)                               | 3.68 (3.56) |
| 5c              | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | H                                    | C <sub>24</sub> H <sub>22</sub> Cl <sub>4</sub> O <sub>5</sub> | 55.1           | 285, 245, 203, 176, 175, 109 | 54.32 (54.16)                               | 4.29 (4.17) |
| 5d              | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | H                                    | C <sub>23</sub> H <sub>20</sub> Cl <sub>4</sub> O <sub>5</sub> | 55.6           | 285, 231, 189, 176, 161, 109 | 53.48 (53.31)                               | 3.80 (3.89) |
| 5e              | CH <sub>3</sub>                 | Cl                                   | C <sub>22</sub> H <sub>17</sub> Cl <sub>5</sub> O <sub>5</sub> | 50.8           | 285, 251, 209, 181, 176, 109 | 49.36 (49.06)                               | 3.34 (3.18) |
| 5f              | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | Cl                                   | C <sub>24</sub> H <sub>21</sub> Cl <sub>5</sub> O <sub>5</sub> | 51.2           | 285, 279, 237, 209, 176, 109 | 50.98 (50.87)                               | 3.60 (3.74) |
| 5g              | CH <sub>3</sub>                 | CH <sub>3</sub>                      | C <sub>23</sub> H <sub>20</sub> Cl <sub>4</sub> O <sub>5</sub> | 52.3           | 285, 231, 189, 176, 161, 109 | 53.14 (53.31)                               | 3.98 (3.89) |
| 5h              | CH <sub>3</sub>                 | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>        | C <sub>24</sub> H <sub>22</sub> Cl <sub>4</sub> O <sub>5</sub> | 49.8           | 285, 245, 203, 176, 175, 109 | 54.29 (54.16)                               | 4.25 (4.17) |
| 5i              | CH <sub>3</sub>                 | CH <sub>2</sub> CH = CH <sub>2</sub> | C <sub>25</sub> H <sub>22</sub> Cl <sub>4</sub> O <sub>5</sub> | 52.6           | 285, 257, 229, 215, 176, 109 | 55.34 (55.17)                               | 4.18 (4.07) |

表 3 目标化合物 5 的  $^1\text{H}$  NMR 数据  
Table 3 R and  $^1\text{H}$  NMR data of compounds 5

| 化合物<br>Compound | R (KB $\nu$ , $\nu/\text{cm}^{-1}$ )                                             | $^1\text{H}$ NMR (CDCl $_3$ ), $\delta$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
|-----------------|----------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 5a              | 2 937, 2 883, 1 715, 1 613, 1 563, 1 475, 1 381, 1 294, 1 000, 879, 807          | 2.29~2.36(m, 2H, OCH $_2$ CH $_2$ CH $_2$ O), 2.41(s 3H, CH $_3$ ), 4.16(t J=5.7 Hz, 2H, OCH $_2$ CH $_2$ CH $_2$ O), 4.34(t J=6.0 Hz, 2H, OCH $_2$ CH $_2$ CH $_2$ O), 4.58(d J=6.3 Hz, 2H, C $_2$ C=CHCH $_2$ ), 6.11(t J=6.3 Hz, 1H, C $_2$ C=CHCH $_2$ ), 6.14(s 1H, pyron-H), 6.66~7.11(m, 4H, PhH), 7.50(d J=8.4 Hz, 1H, PhH)                                                                                                                                 |
| 5b              | 2 938, 2 885, 1 712, 1 614, 1 553, 1 476, 1 382, 1 293, 999, 879, 807            | 2.29~2.36(m, 2H, OCH $_2$ CH $_2$ CH $_2$ O), 4.17(t J=5.7 Hz, 2H, OCH $_2$ CH $_2$ CH $_2$ O), 4.36(t J=6.0 Hz, 2H, OCH $_2$ CH $_2$ CH $_2$ O), 4.59(d J=6.3 Hz, 2H, C $_2$ C=CHCH $_2$ ), 6.12(t J=6.3 Hz, 1H, C $_2$ C=CHCH $_2$ ), 6.23(s 1H, pyron-H), 6.82~6.97(m, 5H, PhH), 7.38~7.47(m, 4H, PhH), 7.52(d J=8.4 Hz, 1H, PhH)                                                                                                                                |
| 5c              | 2 936, 2 884, 1 731, 1 617, 1 476, 1 381, 1 294, 1 075, 1 010, 937, 808          | 1.05(t J=7.5 Hz, 3H, CH $_3$ CH $_2$ CH $_2$ ), 1.65~1.80(m, J=7.5 Hz, 2H, CH $_3$ CH $_2$ CH $_2$ ), 2.30~2.38(m, 2H, OCH $_2$ CH $_2$ CH $_2$ O), 2.70(t J=7.5 Hz, 2H, CH $_3$ CH $_2$ CH $_2$ ), 4.20(t J=6.0 Hz, 2H, OCH $_2$ CH $_2$ CH $_2$ O), 4.33(t J=6.0 Hz, 3H, OCH $_2$ CH $_2$ CH $_2$ O), 4.57(d J=6.3 Hz, 2H, C $_2$ C=CHCH $_2$ ), 6.15(t J=6.3 Hz, 1H, C $_2$ C=CHCH $_2$ ), 6.18(s 1H, pyron-H), 6.67~7.12(m, 4H, PhH), 7.53(d J=8.4 Hz, 1H, PhH) |
| 5d              | 3 081, 2 966, 2 819, 1 710, 1 612, 1 553, 1 384, 1 289, 1 089, 1 006, 807        | 1.33(t J=7.5 Hz, 3H, CH $_3$ CH $_2$ ), 2.30~2.37(m, 2H, OCH $_2$ CH $_2$ CH $_2$ O), 2.79(q J=7.5 Hz, 2H, CH $_3$ CH $_2$ ), 4.17(t J=5.7 Hz, 2H, OCH $_2$ CH $_2$ CH $_2$ O), 4.35(t J=6.0 Hz, 2H, OCH $_2$ CH $_2$ CH $_2$ O), 4.59(d J=6.3 Hz, 2H, C $_2$ C=CHCH $_2$ ), 6.12(t J=6.3 Hz, 1H, C $_2$ C=CHCH $_2$ ), 6.16(s 1H, pyron-H), 6.84~6.91(m, 4H, PhH), 7.54(d J=9.0 Hz, 1H, PhH)                                                                       |
| 5e              | 3 082, 2 941, 2 884, 1 723, 1 610, 1 559, 1 476, 1 377, 1 272, 1 073, 1 002, 807 | 2.26~2.35(m, 2H, OCH $_2$ CH $_2$ CH $_2$ O), 2.55(s 3H, CH $_3$ ), 4.15(t J=6.0 Hz, 2H, OCH $_2$ CH $_2$ CH $_2$ O), 4.34(t J=6.0 Hz, 2H, OCH $_2$ CH $_2$ CH $_2$ O), 4.57(d J=6.0 Hz, 2H, C $_2$ C=CHCH $_2$ ), 6.12(t J=6.0 Hz, 1H, C $_2$ C=CHCH $_2$ ), 6.84~7.10(m, 4H, PhH), 7.53(d J=8.7 Hz, 1H, PhH)                                                                                                                                                      |
| 5f              | 3 082, 2 966, 1 710, 1 610, 1 553, 1 459, 1 384, 1 283, 1 086, 807               | 1.11(t J=7.5 Hz, 3H, CH $_3$ CH $_2$ CH $_2$ ), 1.65~1.81(m, 2H, CH $_3$ CH $_2$ CH $_2$ ), 2.30~2.38(m, 2H, OCH $_2$ CH $_2$ CH $_2$ O), 2.96(t J=7.5 Hz, 2H, CH $_3$ CH $_2$ CH $_2$ ), 4.17(t J=5.7 Hz, 2H, OCH $_2$ CH $_2$ CH $_2$ O), 4.35(t J=6.0 Hz, 2H, OCH $_2$ CH $_2$ CH $_2$ O), 4.59(d J=6.3 Hz, 2H, C $_2$ C=CHCH $_2$ ), 6.12(t J=6.3 Hz, 1H, C $_2$ C=CHCH $_2$ ), 6.84~6.93(m, 4H, PhH), 7.54(d J=8.7 Hz, 1H, PhH)                                |
| 5g              | 3 081, 2 962, 2 877, 1 723, 1 614, 1 566, 1 450, 1 387, 1 271, 1 000, 807        | 2.19(s 3H, CH $_3$ ), 2.26(s 3H, CH $_3$ ), 2.33~2.40(m, 2H, OCH $_2$ CH $_2$ CH $_2$ O), 4.16(t J=5.7 Hz, 2H, OCH $_2$ CH $_2$ CH $_2$ O), 4.32(t J=6.0 Hz, 2H, OCH $_2$ CH $_2$ CH $_2$ O), 4.57(d J=6.3 Hz, 2H, C $_2$ C=CHCH $_2$ ), 6.11(t J=6.3 Hz, 1H, C $_2$ C=CHCH $_2$ ), 6.83~7.10(m, 4H, PhH), 7.50(d J=8.7 Hz, 1H, PhH)                                                                                                                                |
| 5h              | 3 081, 2 939, 2 885, 1 723, 1 615, 1 560, 1 480, 1 384, 1 216, 1 001, 806        | 1.15(t J=7.5 Hz, 3H, CH $_3$ CH $_2$ ), 2.07~2.35(m, 2H, OCH $_2$ CH $_2$ CH $_2$ O), 2.34(s 3H, CH $_3$ ), 2.68(q J=7.5 Hz, 2H, CH $_3$ CH $_2$ ), 4.17(t J=5.7 Hz, 2H, OCH $_2$ CH $_2$ CH $_2$ O), 4.33(t J=6.0 Hz, 2H, OCH $_2$ CH $_2$ CH $_2$ O), 4.59(d J=6.3 Hz, 2H, C $_2$ C=CHCH $_2$ ), 6.12(t J=6.3 Hz, 1H, C $_2$ C=CHCH $_2$ ), 6.80~7.00(m, 4H, PhH), 7.50(d J=8.4 Hz, 1H, PhH)                                                                      |
| 5i              | 3 083, 2 964, 2 878, 1 729, 1 615, 1 561, 1 460, 1 375, 1 215, 1 031, 807        | 2.26(s 3H, CH $_3$ ), 2.34~2.42(m, 2H, OCH $_2$ CH $_2$ CH $_2$ O), 2.66(d J=6.0 Hz, 2H, CH $_2$ =CHCH $_2$ ), 4.16(t J=5.7 Hz, 2H, OCH $_2$ CH $_2$ CH $_2$ O), 4.32(t J=6.0 Hz, 2H, OCH $_2$ CH $_2$ CH $_2$ O), 4.57(d J=6.3 Hz, 2H, C $_2$ C=CHCH $_2$ ), 5.10(d J=6.0 Hz, 2H, CH $_2$ =CHCH $_2$ ), 5.67~5.76(m, 1H, CH $_2$ =CHCH $_2$ ), 6.11(t J=6.3 Hz, 1H, C $_2$ C=CHCH $_2$ ), 6.80~6.95(m, 4H, PhH), 7.50(d J=8.4 Hz, 1H, PhH)                         |

176的二氯丙烯基和 2-6-二氯对苯醌的碎片峰,  $m/z$  为 285 的 4-(3,3-二氯烯丙氧基)苯酚的碎片峰也较明显<sup>[18]</sup>。同时,香豆素基团脱去羰基后的离子峰也较明显。MS 数据与各目标化合物的结构相符。

2.3 杀虫活性

从生物活性测定结果(表 4)可以看出,各目标化合物在质量浓度为 400 mg/L 时对小菜蛾 3 龄幼虫均表现出较为突出的杀虫活性。其中, R<sup>1</sup> 为较小的烷基甲基, R<sup>2</sup> 为 H 或 Cl 时活性较高,如 5a 和 5e 在 400 mg/L 下对小菜蛾的致死率达到

80% 以上。

表 4 目标化合物 5 在 400 mg/L 下对小菜蛾 3 龄幼虫的杀虫活性(死亡率, %)

Table 4 Insecticidal activity of compounds 5 at 400 mg/L against the 3rd larvae of Plutella xylostella (Mortality rate, %)

| 时间<br>Time/d | 5a | 5b | 5c | 5d | 5e | 5f | 5g | 5h | 5i | 吡虫啉<br>pyridaly l | CK |
|--------------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|-------------------|----|
| 1            | 81 | 62 | 63 | 48 | 55 | 15 | 30 | 25 | 24 | 93                | 0  |
| 3            | 83 | 72 | 76 | 59 | 93 | 18 | 76 | 35 | 55 | 100               | 7  |

## 参考文献:

- [ 1 ] SAKAMOTO N, MATSUO S, SUZULIM, et al. Dihalopropene Compounds Insecticidal / Acaricidal Agents Containing Same and Intermediates for Their Production. WO 9611909 A1 [ P ]. 1996-04-25
- [ 2 ] SAKAMOTO N, SAITO S, HROSE T, et al. The Discovery of Pyridalyl A Novel Insecticidal Agent for Controlling Lepidopterous Pests [ J ]. Pest Manag Sci. 2004, 60 ( 1 ): 25- 34.
- [ 3 ] JESCHKE P, MULLER M, ESCHER J et al. Substituted Oxyarenes. WO 2004099197 A2 [ P ]. 2004-11-18.
- [ 4 ] HALL R G, TRAH S, ZAMBACH W, et al. Heterocyclic Alkyl Derivatives. WO 2005068445 A2 [ P ]. 2005-07-28
- [ 5 ] ZAMBACH W, RENOLD P, STEGER A, et al. 4-(3,3-Dihaloallyloxy) Phenoxy Alkyl Derivatives. WO 2004002943 A1 [ P ]. 2004-01-08
- [ 6 ] THEODORIS D S, J BARRON E P, SUAREZ D, et al. Insecticidal ( Dihalopropenyl ) Phenylalkyl Substituted Dihydrobenzofuran and Dihydrobenzopyran Derivatives. US 20040224994 A1 [ P ]. 2004-11-11.
- [ 7 ] SAKAMOTO N, SUZUKI M, NAGATOMI T, et al. Dihalopropene Compound Insecticide / Acaricide Containing Said Dihalopropene Compound as Active Ingredient and Intermediate Compound for Use in Production of Said Dihalopropene Compound. US 5530015 [ P ]. 1996-06-25
- [ 8 ] ZHULihua(朱丽华). 新颖 3,4,7- 三位取代香豆素化合物的合成和杀菌活性 [ J ]. World Pesticides (世界农药), 2006, 28 ( 3 ): 23- 27
- [ 9 ] MEYER K, BLOCH H. Naphthorescinol [ J ]. Org Synth Coll, 1995, 3: 637- 638.
- [ 10 ] MARVEL C S, HAGER F D. Ethyl n-Butylacetoacetate [ J ]. Org Synth Coll, 1941, 1: 247- 249
- [ 11 ] XING Qi-yi(邢其毅), PEI Wei-ei(裴伟伟), XU Rui-qiu(徐瑞秋), et al. The Basis of Organic Chemistry (基础有机化学) [ M ]. Beijing (北京): Higher Education Press (高等教育出版社), 2005: 539- 540
- [ 12 ] CHILIN A M, GAIUTTO C, DEE A. Synthesis of Benopolen Guinone Derivatives [ J ]. J Med Chem, 1996, 42 ( 15 ): 1936- 1945.
- [ 13 ] Chinese Pharmacopoeia Commission (国家药典委员会). Pharmacopoeia of the Peoples Republic of China (中国药典) [ M ]. Chemical Industry Press (化学工业出版社), 1990: 776
- [ 14 ] ZHENG Hui(郑辉), LU Yun-kui(刘运奎), LI Yan-bo(李艳波), et al. 新的吡啶杂环硫代磷酸酯类化合物的合成及杀虫活性 [ J ]. Chin J Pestic Sci (农药学报), 2007, 9 ( 3 ): 215- 219.
- [ 15 ] LI Shu-wen (李述文), FAN Ru-lin (范如霖). Practical Handbook of Organic Chemistry (实用有机化学手册) [ M ]. Shanghai (上海): Shanghai Scientific and Technical Publishers (上海科学技术出版社), 1981: 383- 387.
- [ 16 ] WIERENGA W, SKULNICK H. Aliphatic and Aromatic  $\beta$ -Keto Esters from Monoethyl Malonate. Ethyl 2-Butylacetoacetate [ J ]. Org Synth Coll, 1990, 7: 213- 216.
- [ 17 ] LIU Wei(刘伟), YAN Zhi(严智), ZHENG Guo-jun(郑国钧). 异丁酰乙酸乙酯的合成 [ J ]. Chemical Reagents (化学试剂), 2006, 28 ( 9 ): 561- 562.
- [ 18 ] WANG Ya-zhou(王亚洲). Synthesis and Insecticidal Activity of 1,1-Dichloropropenyl Derivatives (新型 1,1-二氯丙烯衍生物的合成及杀虫活性研究) [ D ]. Wuhan (武汉): Huazhong Normal University (华中师范大学), 2008.

(Ed JIN SH)

## • 书 讯 •

## 《Pest Management Science》出版专刊庆贺‘IPM’概念提出 50周年

为庆贺‘IPM’ ( Integrated Pest Management 有害生物综合治理 ) 概念提出 50周年以及综述此概念在食品和纤维作病虫害防治上的应用情况,《Pest Management Science》于 2009年最后一期 (总第 65卷的第 12期) 出版了专刊,共刊登了 7篇综述性文章,主要介绍自 1959年以来,在美国西部的水果、蔬菜和棉花生产体系中利用 IPM 概念防治害虫的现状及其所面临的挑战。

(杨新玲摘自“IPM net NEW S, Issue # 175, December 2009”)