

一些 O-酰基环十二酮肟的合成

王道全 陈敬红

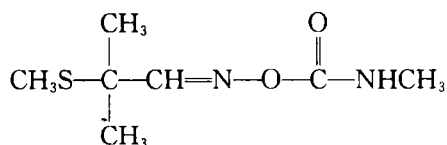
(中国农业大学应用化学系, 北京 100094)

摘要: 以环十二酮为原料, 经两步反应合成了 10 个 O-酰基环十二酮肟, 它们的结构经核磁共振氢谱、红外光谱和质谱确认。

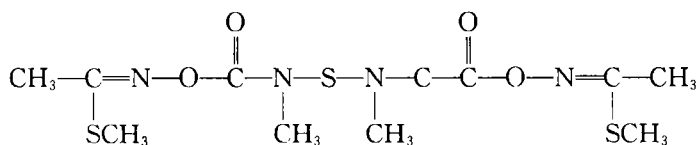
关键词: O-酰基环十二酮肟; 合成

中图分类号: O62

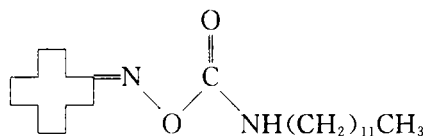
已知一些酮肟的氨基甲酸酯是有效的杀虫、杀线虫剂。例如涕灭威(I)作为内吸杀虫剂可施用于土壤中而对蜜蜂、鸟类等危害较小。在我国主要用于棉花、花生等作物上^[1]。又如硫双灭多威(II), 对鳞翅目、鞘翅目和双翅目害虫有效, 可用于防治棉花、大豆、玉米等作物上的棉铃虫、粘虫、卷叶蛾、尺蠖等^[2]。我们在系统研究大环衍生物的合成及其农药活性时还注意到, O-(十二烷基氨基甲酸酯)环十二酮肟(III)曾被报道具有良好的防治蚕豆灰霉病的作



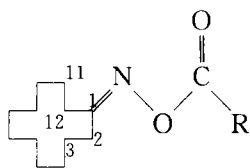
I



II



III



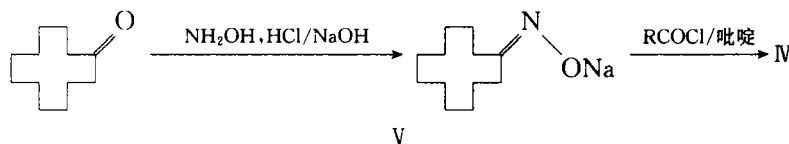
IV

R 的定义见表 1

收稿日期: 1995-03-28

用^[3]。我们将其结构简化,合成了一系列O-酰基环十二酮肟(V),以考察携有环十二烷基的各种肟酯作为农药的活性与结构的关系。本文仅报道它们的合成,农药活性将另文报道。

IV由下述路线合成:



即以环十二酮为起始原料,在碱性条件下与盐酸羟胺反应得环十二酮肟钠盐(V),V的酰化得目标化合物IV。本文共合成10个化合物IV。以环十二酮计,两步总收率为49%~78%。它们的纯化方法、物理常数及元素分析结果等列于表1中。

化合物IV的结构经IR,MS和¹H NMR的确认,其数据列于表2中。在红外谱图中,于1740 cm⁻¹均可见较强的吸收峰,这是由羰基的伸缩振动引起的特征吸收。而1640 cm⁻¹处的吸收峰则是由C=N的伸缩振动引起的特征吸收。它们的质谱显示,10个化合物均能获得一定强度的分子离子峰,并有质荷比为225和180的特征峰,这是分子分别失去R和O-COR后形成的碎片峰。在核磁共振谱图中,C2和C12两个CH₂由于受相邻CH₂的影响而裂分为三重峰,其偶合常数均为0.07 ppm(6.3 Hz),但是由于(C₁₂)CH₂与肟羟基处于同侧,受氧原子远程去屏蔽作用,与(C₁₂)(CH₂)相比,化学位移向低场移动,两者的差值(Δδ)除个别外,均在0.07~0.10 ppm之间。如果它们的Δδ为0.07 ppm时,如化合物N1和N6,由于正好与偶合常数一致,则相互叠加成一个规整的“四重峰”。如图1(化合物N1的部分¹H NMR图)。当然四个峰的相对强度并不符合二项式定理,即不是通常意义的四重峰。如果这两个CH₂的Δδ大于0.7 ppm(当然不是大得很多),则两个三重峰的叠加有一定错位,从而形成部分峰加宽的“四重峰”,如图2(化合物N5的部分¹H NMR图),对于N10来说,由于这两个CH₂的Δδ过小,而相互叠加成一个不规则的多重峰,化合物IV分子环中十二烷基其余CH₂(C3-C11)的吸收峰均拥挤在1.10~2.08 ppm之间,成为一个特征的多重峰。化合物IV分子中R的吸收峰则依据R的结构特征各有其特定的吸收峰。

我们还曾研究过α-乙氧羰基环十二酮肟的合成,但所得钠盐极不稳定。在红外灯下即发生明显变化,将其变化后的产物重结晶。则红外光谱,¹H核磁共振谱,熔点均与前面环十二酮肟钠盐一致,说明在上述条件下,α-乙氧羰基环十二酮肟钠盐发生了脱乙氧羰基反应。其机制推测如下:

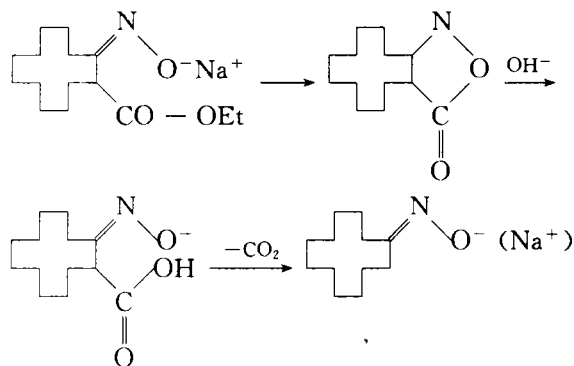




图 1 化合物 IV 1 的 ^1H NMR 谱图(部分)
Fig. 1 ^1H NMR Spectrum of compound IV 1
(in part)



图 2 化合物 IV 5 的 ^1H NMR 谱图(部分)
Fig. 2 ^1H NMR Spectrum of compound IV 5
(in part)

表 1 化合物 IV 的物理常数和元素分析结果

Table 1 Physical constants and elemental analysis data of compound IV

化合物 Compound	R	分子式 (分子量) Formula (MW)	纯化方法* Method of purification	物 态 Physical state	熔点 $^{\circ}\text{C}$ MP	收率(以环 十二酮计) Yield (On Cyclo- dodecanone)	元素分析%实测(计算)		
							C	H	N
IV 1	C_6H_5	$\text{C}_{19}\text{H}_{27}\text{NO}_2$ (301.43)	a	白色结晶	125.0~125.5	72	75.67 (75.71)	8.98 (9.03)	4.64 (4.64)
IV 2	$4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$	$\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4$ (346.46)	a	白色结晶	18.5~119.5	67	65.64 (65.88)	7.58 (7.56)	8.06 (8.09)
IV 3	$3\text{-}5\text{-(NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3$	$\text{C}_{19}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_6$ (391.43)	b	淡黄色结晶	113.0~114.5	56	57.80 (58.30)	6.53 (6.44)	10.72 (10.74)
IV 4	$4\text{-FC}_6\text{H}_4$	$\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{NO}_2\text{F}$ (319.42)	a	白色结晶	130.5~131.0	61	71.33 (71.44)	7.96 (8.02)	4.36 (4.39)
IV 5	$4\text{-C}_1\text{C}_6\text{H}_4$	$\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{NO}_2\text{Cl}$ (335.88)	a	白色结晶	105.0~106.0	68	67.93 (67.94)	7.79 (7.80)	4.15 (4.17)
IV 6	$3\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	$\text{C}_{20}\text{H}_{29}\text{NO}_2$ (315.46)	a	白色结晶	91.5~92.5	71	75.86 (76.15)	9.20 (9.27)	4.43 (4.44)
IV 7	$3\text{-EtOC}_6\text{H}_4$	$\text{C}_{21}\text{H}_{31}\text{NO}_3$ (345.49)	c	白色结晶	123.5~124.0	58	73.35 (73.01)	9.12 (9.04)	4.09 (4.05)
IV 8	$4\text{-C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4$	$\text{C}_{25}\text{H}_{31}\text{NO}_2$ (377.53)	a	白色结晶	105.0~106.5	63	79.67 (79.54)	8.34 (8.28)	3.75 (3.71)
IV 9	$\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_5$	$\text{C}_{21}\text{H}_{29}\text{NO}_2$ (327.47)	a	白色结晶	109.0~109.5	78	76.90 (77.02)	8.84 (8.92)	4.30 (4.28)
IV 10	$(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$	$\text{C}_{24}\text{H}_{45}\text{NO}_2$ (379.63)	d	无色粘稠液	/	49	75.98 (75.93)	12.06 (11.95)	3.70 (3.69)

* a. 重结晶,石油醚(60~90 $^{\circ}\text{C}$) Recrystallization, light petroleum(60~90 $^{\circ}\text{C}$)

b. 重结晶,石油醚(60~90 $^{\circ}\text{C}$) : $\text{CCl}_4=5:1$ Recrystallization, light petroleum : $\text{CCl}_4=5:1$

c. 重结晶,石油醚(60~90 $^{\circ}\text{C}$) : $\text{CCl}_4=10:1$ Recrystallization, light petroleum(60~90 $^{\circ}\text{C}$) : $\text{CCl}_4=10:1$

d. 柱层析,硅胶,石油醚(60~90 $^{\circ}\text{C}$) : $\text{Et}_2\text{O}=10:1$ Column chromatography, silica gel, light petroleum(60~90 $^{\circ}\text{C}$) : $\text{Et}_2\text{O}=10:1$

表2 化合物Ⅵ的波谱数据

Table 2 Spectrometric data of compound IV

化合物 Compound	$^1\text{H NMR}$, δ ppm (C_2) CH_2 , (C_1) CH_2	IR, cm^{-1} C=O, C=N	MS, m/e (%)
IV 1	t, 2.57, t, 2.50	1740, 1640	301(M, 8), 180(45)
IV 2	t, 2.60, t, 2.51	1740, 1640	346(M, 6), 180(8)
IV 3	t, 2.62, t, 2.54	1740, 1625	392(M+1, 23), 225(6), 180(65)
IV 4	t, 2.58, t, 2.50	1740, 1640	320(M+1, 23), 225(6), 180(60)
IV 5	t, 2.56, t, 2.46	1740, 1640	336(M+1, 14), 225(6), 180(42)
IV 6	t, 2.58, t, 2.51	1740, 1640	316(M+1, 14), 225(8), 180(16)
IV 7	t, 2.56, t, 2.47	1740, 1640	345(M, 6), 225(6), 180(15)
IV 8	t, 2.60, t, 2.52	1740, 1640	377(M, 6), 225(8), 180(100)
IV 9	t, 2.55, t, 2.45	1740, 1640	327(M, 12), 225(6), 180(13)
IV 10	m, 2.28~2.60	1740, 1640	379(M, 6), 225(6), 180(100)

实验部分:

仪器: Shimadzu IR-435 红外光谱仪, KBr 压片。JEOL FX 90Q 核磁共振仪, CDCl_3 为溶剂, TMS 为内标。Finnigan Mat 4510 质谱仪, 电子轰击法。Yanagimoto 熔点仪, 温度计未经校正。

(1) 化合物 V 的合成 向乙醇(80 mL)和水(35 mL)的混合溶剂中加入环十二酮 20.0 g (0.1 mol), 盐酸羟胺 8.5 g (0.12 mol) 和粉状 NaOH 8.3 g (0.2 mol)。将所得混合物回流搅拌 1h, 冷却, 滤出析出的固体并以石油醚(60~90°C)和四氯化碳混合溶剂重结晶, 得白色针状结晶即为 V。重 19.6 g, 收率 91%。m. p. 138.5~139.5°C [文献值(游离脞)^[4]; m. p. = 126°C]。

(2) 化合物 IV 合成通法 0.8g V (0.004 mol) 无水苯(5 mL) 溶液, 于冰水浴中搅拌 10 min, 迅速加入预先制备好的酰氯(0.004 mol) 并搅拌过夜。加入 10g 碎冰, 用 3% HCl 中和至中性。乙醚萃取, 分出有机层, 水层用乙醚提取 2 次, 合并有机相, 并依次用饱和 NaHCO_3 溶液, 饱和食盐水洗至中性。无水 Na_2SO_4 干燥、过滤、蒸去溶剂后得粗产品, 重结晶或柱层析后得精品。

参 考 文 献

- 1 农业部农药检定所编. 新编农药手册. 北京: 农业出版社, 1989, 111
- 2 沙家骏, 张敏恒, 姜雅君编. 国外新农药品种手册. 北京: 化学工业出版社, 1992, 10
- 3 Gatzki K. Carbamoyl oximes. US Patent, 3843724, 1974
- 4 Fritz B, et al. US Patent, 3766038, 1973

Synthesis of Some O-Acylcyclododecanone Oximes

Wang Daoquan Chen Jinghong

(Dept. of Applied Chemistry, CAU, Beijing 100094)

Abstract: Ten O-Acylcyclododecanone oximes were synthesized in two steps from cyclo-dodecanone with overall yield of 49%~78%. Their structure was confirmed by ¹HNMR, IR and MS.

Key words: O-Acylcyclododecaone oxime; synthesis

www.cnki.net