

# 有机硅试剂在昆虫性信息素合成中的应用 ——桃小食心虫性信息素-顺-7-二十烯酮-11和顺-7-十九烯酮-11的全合成

魏中勇 李纪生\*

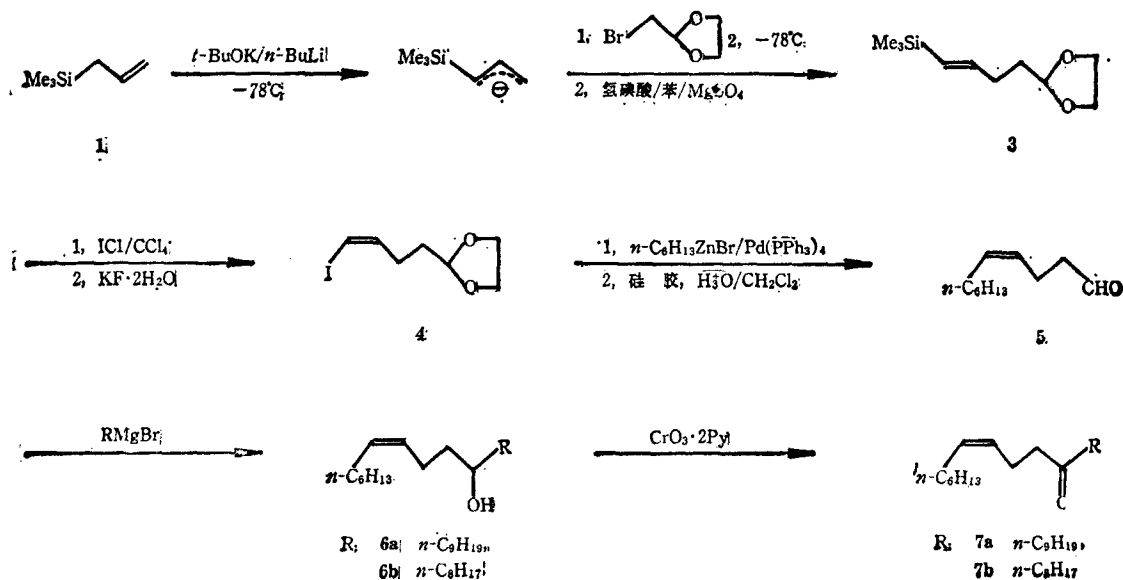
(中国科学院北京化学研究所, 北京)

陈德恒

(加拿大麦吉尔大学化学系)

桃小食心虫性信息素是由 Tamaki<sup>[2]</sup> 等人分离并经鉴定为顺-7-二十烯酮-11(7a)和顺-7-十九烯酮-11(7b)比例为 20:1 的混合物<sup>[2]</sup>。

最近, 陈德恒等人提出了一条利用有机硅试剂合成顺式烯烃的方法<sup>[3,4]</sup>, 其立体选择性在 95% 以上. 本文报道应用该法合成桃小食心虫性信息素的结果(见图示 1). 这条合成路线具有原料比较易得, 产率高和具有较好的立体选择性的优点. 首先, 三甲基烯丙基硅烷 (1) 在 Schlosser's 碱 ( $n\text{-BuLi}/t\text{-BuOK}$ ) 作用下生成的负离子与溴代缩醛 2 发生具有立体专一性和区域选择性的烷基化反应, 产生优势量的  $\gamma$ -烷基化产物 3 和少量的  $\alpha$ -烷基化产物. 因为  $\alpha$ -产物能够在催化量的氢碘酸存在下很容易地脱去硅基, 这样我们就能除去少量的  $\alpha$ -产物而得到纯的  $\gamma$ -产物 3. 通过具有立体选择性的碘代反应可把 3 转化为碘代顺式烯烃 4. 4 在  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  催化下与有机锌试剂偶合得到的烯烃缩醛, 再在酸性的硅胶柱上水解得到醛 5. 5



图示 1

1987年5月6日收到。

与 Grignard 试剂反应, 再氧化即得最终产物顺-7-二十烯酮-11(**7a**)和顺-7-十九烯酮-11(**7b**). 两种产物的总产率分别为 21 和 27%. 经田间试验证明, 产物具有良好的生物活性, 能够用于桃小食心虫的测报, 作为指导适期防治的有效工具.

## 实 验

IR 用 Calzeiss 751 R 型仪测定, 均为液膜法.  $^1\text{H}$  NMR 用 EM 360L 型 (60 MHz) 仪测定, 以 TMS 为内标, 含硅甲基的化合物以氯仿作内标, 溶剂都是  $\text{CCl}_4$ . MS 用 AEI MS-50 型仪测定.

叔丁醇钾和丁基锂是 Aldrich 公司产品, 其它试剂一般均为分析纯.  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  按文献 [5] 制备, 有机锌试剂按下列步骤<sup>[6]</sup>制取: 烷基卤、无水氯化锌和 1.5 mol 的金属镁在四氢呋喃中回流 4 h.

**三甲基硅基烯缩醛(3)** 在  $-78^\circ\text{C}$  下,  $n\text{-BuLi}$ 、 $t\text{-BuOK}$  和三甲基烯丙基硅烷(各为 22 mmol)生成的负离子与 10 mmol 溴代缩醛 **2** 发生烷基化反应, 产生  $\gamma$  和  $\alpha$  产物, 经  $^1\text{H}$  NMR 和 GC 确定两者比例为 5:1. 该混合物以 40% 的氢碘酸 (0.15 mL) 处理后, 经三氧化二铝柱分离得到 1.42 g **3**, 产率 71%.  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{Si}$  (计算值: C, 59.95; H, 10.06. 实测值: C, 60.26; H, 9.85).  $\nu_{\max}$ : 1620(s,  $\text{C}=\text{C}$ ), 1245(s,  $\text{C}-\text{Si}$ ), 1140(s,  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ ), 985(s, 反式  $\delta_{\text{CH}=\text{CH}}$ )  $\text{cm}^{-1}$ .  $\delta_{\text{H}}$ : 0.0[9H, s,  $\text{SiMe}_3$ ], 1.7(2H, m,  $\text{CH}_2$ ), 2.2(2H, m,  $\text{CH}_2$ ), 3.7[4H, m,  $2 \times (\text{OCH}_2)$ ], 4.7(1H, t,  $J=4.5$  Hz,  $\text{OCHO}$ ), 5.5(1H, d,  $J=18.5$  Hz,  $\text{SiCH}=\text{C}$ ), 6.0(1H, dt,  $J=18.5$ , 5 Hz,  $\text{C}=\text{CH}$ ) ppm.  $m/z$ : 199( $[\text{M}-1]^+$ , 0.5%), 171( $[\text{M}-29]^+$ , 9.4), 73( $\text{SiMe}_3$ , 基峰).

**碘代烯缩醛(4)** 按文献 [7] 方法, 在  $0^\circ\text{C}$  下, 10 mmol **3** 与 13 mmol  $\text{ICl}$  首先发生反应, 得到的加成物与 15 mmol 的  $\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  在 DMSO 中搅拌 5 h, 常规后处理得到的粗产物用三氧化二铝柱层析分离得到 2.15 g **4**, 收率 85%.  $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{IO}_2$  (计算值: C, 33.09; H, 4.36. 实测值: C, 33.25; H, 4.50).  $\nu_{\max}$ : 3075(m,  $\text{C}=\text{CH}$ ), 1605(m,  $\text{C}=\text{C}$ ), 690(w,  $\delta_{\text{反式 CH}=\text{CH}}$ )  $\text{cm}^{-1}$ .  $\delta_{\text{H}}$ : 1.7(2H, m,  $\text{CH}_2$ ), 2.2(2H, m,  $\text{CH}_2$ ), 3.75[4H, m,  $2 \times (\text{OCH}_2)$ ], 4.7(1H, t,  $J=4.5$  Hz,  $\text{OCHO}$ ), 6.1(2H, br, 双键氢) ppm.  $m/z$ : 253( $[\text{M}-1]^+$ , 1.5%), 99(44), 73(基峰).

**顺-4-十一烯醛(5)** 在  $0^\circ\text{C}$  下, 将 30 mL 含有 12 mmol **4** 的四氢呋喃溶液滴加到含有 50 mmol  $n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{ZnBr}$ , 0.6 mmol  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  的乙醚液中<sup>[8]</sup>. 反应 20 h 后处理得到的浓缩物装入含 5% 的水, 2% 盐酸的硅胶柱中水解<sup>[9]</sup>, 用  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  洗脱得到 1.49 g **5**, 收率 74%. 光谱数据与文献 [10] 相符.

**顺-7-二十烯醇-11(6a)** 将 0.45 g **5** 的 THF 溶液滴加到 5 mmol  $n\text{-C}_9\text{H}_{19}\text{MgBr}$  的 THF 中, 室温放置、回流反应. 常法处理得到的粗产物用硅胶柱层析分离得到 0.38 g **6a**, 收率 48%. 光谱数据与文献 [10] 相符.

**顺-7-十九烯醇-11(6b)** 按 **6a** 的操作方法, 将 0.74 g **5** 与 20 mmol  $n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{MgBr}$  反应, 得到 0.76 g **6b**, 收率 61%. 光谱数据与文献 [10] 一致.

**顺-7-二十烯酮-11(7a)**  $0^\circ\text{C}$  下, 将 0.6 g 三氧化铬加到含 0.95 g 吡啶的  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  溶液中, 15 min 后, 将 10 mL 含有 0.34 g **6a** 的  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  溶液滴加到反应体系中, 反应 15 min, 常法处理得到定量产率的产物 **7a**. 光谱数据与文献 [10] 相符.

顺-7-十九烯酮-11(7b) 按 7a 的操作方法, 将 0.28 g 6b 与相同量的  $\text{CrO}_3 \cdot 2\text{Py}$  反应, 得到定量产率的 7b. 光谱数据与文献[10]相符.

产品的田间生物活性试验结果由辽宁省营口市石油化工研究所、辽宁省果树科学研究所提供, 在此谨表谢忱.

本文为中国科学院科学基金资助的课题.

### 参 考 文 献

- [1] Tamaki, Y.; Honma, K.; Kawasaki, K., *Appl. Entomol. Zool.*, **1977**, *12*, 60.
- [2] 本间健平, 川崎建次郎, 玉木佳男, 日本应用动物昆虫学会誌(日), **1978**, *22*, 87.
- [3] Koumaglo, K.; Chan, T. H., *Tetrahedron Lett.*, **1984**, *25*, 717.
- [4] Chan, T. H.; Koumaglo, K., *J. Organomet. Chem.*, **1985**, *285*, 109.
- [5] Coulson, D. R., *Inorg. Synth.*, **1972**, *13*, 121.
- [6] a) Negishi, E.; Valente, L. F.; Kobayashi, M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, *102*, 3298.  
b) Negishi, E., *Acc. Chem. Res.*, **1982**, *15*, 340.
- [7] Miller, R. B.; McGarvey, G., *Synth. Commun.*, **1978**, *8*, 291.
- [8] Hayashi, T.; Konishi, M.; Kobori, Y.; Koumada, M.; Higuchi, T.; Hiresu, K., *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, *106*, 162.
- [9] a) Meakens, F. A. J., *Synthesis*, **1981**, 501.  
b) Huet, F.; Pellet, M.; Conia, J. M., *Tetrahedron Lett.*, **1977**, *18*, 3505.  
c) Huet, F.; Lechevallier, A.; Pellet, M.; Conia, J. M., *Synthesis*, **1978**, 63.
- [10] Vig, O. P.; Sharma, M. L.; Taneja, K. O.; Malik, N., *Indian J. Chem. Sect B*, **1981**, *20B*, 863.

## Organosilicon Reagents for Application in Synthesis of Insect Sex Pheromones—A New Synthesis of the Sex Pheromones of Peach Fruit Moth, (Z)-7-Eicosen-11-one and (Z)-7-Nonadecen-11-one

Wei Zhong-Yong Li Ji-Sheng\*

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing)

Chan, T. H.

(Department of Chemistry, McGill University, Canada)

### Abstract

A new synthesis of the sex pheromones of Peach Fruit Moth, 7a and 7b based on organosilicon reagents 1 was described. The field test showed that the products possessed high biological activities.