含二氯丙烯的亚硫酸酯类化合物的合成及杀虫活性测定

李 琴 于海波 关爱莹 梁松军 宋玉泉 李 斌*

(沈阳化工研究院有限公司 新农药创制与开发国家重点实验室 沈阳 110021)

摘要 为了寻找和发现高效、广谱、低毒、低生态风险并与现有杀虫剂无交互抗性的新型杀虫剂, 以对苯二酚为原料, 经多步反应制得 11 个新型含二氯丙烯的亚硫酸酯类化合物, 其结构经核磁共振氢谱、碳谱、元素分析确证。室内生物活性测定结果表明, 目标化合物对小菜蛾(*Plutella xylostella* L.) 具有较好的杀虫活性, 其中 3-[2,6-二氯-4-(3,3-二氯烯丙氧基)苯氧基]丙基正己基亚硫酸酯(**7h**)在 10 mg/L 下对小菜蛾的致死率可达到 80%, 优于对照药三氟甲吡醚。

关键词 二氯丙烯; 亚硫酸酯; 合成; 杀虫活性; 小菜蛾

Synthesis and Insecticidal Activity of Sulfinic Esters Containing Dichloropropene

Li, Qin Yu, Haibo Guan, Aiyang Liang, Songjun Song, Yuquan Li, Bin*

(State Key Laboratory of the Discovery and Development of Novel Pesticide, Shenyang Research Institute of Chemical Industry Co. Ltd., Shenyang 110021)

Abstract In search for new insecticides with high activity, broad-spectrum, low toxicity, favorable safety profile and no cross resistance to commercialized insecticides, eleven novel sulfinic esters containing dichloropropene were designed and synthesized from *p*-dihydroxybenzene in multiple steps. The structures of title compounds were identified by ^1H NMR, ^{13}C NMR spectra and elemental analysis. The preliminary bioassays indicated that some of the target compounds showed good insecticidal activity against *Plutella xylostella* L. 3-[2,6-Dichloro-4-(3,3-dichloroallyloxy)phenoxy]propyl *n*-hexyl sulfurous ester (**7h**) showed 80% mortality against *Plutella xylostella* L. at 10 mg/L, better than pyridaly.

Keywords dichloropropene; sulfinic esters; synthesis; insecticidal activity; *Plutella xylostella* L.

目前使用较广的一些氨基甲酸酯、拟除虫菊酯、新烟碱类杀虫剂出现了较严重的抗性。某些杀虫剂由于其毒性及环境问题, 也将逐渐退出市场^[1~4]。开发结构新颖、作用机理独特、对环境友好的新型杀虫剂是解决上述问题的重要途径。

三氟甲吡醚(pyridaly, **1**)是住友化学公司 2004 年开发的新型二氯丙烯类杀虫剂, 对鳞翅目及缨翅目害虫具有优异的防效, 对非靶标昆虫低毒, 对哺乳动物安全^[5~6], 与现有杀虫剂无交互抗性。通过对三氟甲吡醚衍生物的构效关系研究, 我们认为其二氯丙烯部分对杀虫活性起着重要作用。

克螨特(propargite, **2**)是美国 Uniroyal 公司 1968 年开发的高效、低毒、低残留、具有触杀和胃毒双重作用的

Pyridaly (1)

Propargite (2)

有机硫类杀螨剂, 可用于防治棉花、蔬菜、苹果、柑桔、茶叶和花卉等多种作物上的害螨。克螨特与现有杀螨剂

* E-mail: libin1@sinochem.com

Received March 5, 2012; revised April 18, 2012; published online May 22, 2012.

Project supported by the National Key Project of Scientific and Technology of China (No. 2011BAE06B01-05) and the National Key Basic Research Program (973 Program) (Nos. 2010CB735601, 2012CB724501).

“十二五”国家科技支撑计划(No. 2011BAE06B01-05)及国家重点基础研究发展计划(973 计划)(Nos. 2010CB735601, 2012CB724501)资助项目。

无交互抗性, 使其几十年来在杀螨剂市场一直占有主导地位^[7-9]. 通过对克螨特衍生物的构效关系研究, 我们认为其亚硫酸酯对保持杀螨活性起着极其重要的作用.

为了寻找和发现更加高效、广谱、低毒、低生态风险并与现有杀虫剂无交互抗性的新型杀虫剂, 我们鉴于三氟甲吡醚和克螨特生物学特性, 将三氟甲吡醚的药效团二氯丙烯部分和克螨特药效团亚硫酸酯部分结合在一起, 以对苯二酚为起始原料, 设计并合成了 11 个结构新颖的含二氯丙烯的亚硫酸酯类化合物 **7**. 化合物的合成路线见 Scheme 1.

1 结果与讨论

1.1 化合物的合成

目标化合物由中间体氯代亚硫酸酯 **6** 与醇反应制得, 而中间体 **6** 的合成是合成目标物的关键步骤. 初步的研究结果表明, 反应时间对收率有着重要的影响. 例如在合成目标物 **7h** 时, 合成氯代亚硫酸酯反应时间分

别为 10, 15, 20 h, 最后目标物的收率分别为 18%, 25%, 36%, 采用较长的反应时间对提高反应收率有利. 氯化亚砷与醇首先生成氯代亚硫酸酯和亚硫酸双酯, 随着反应时间的延长, 亚硫酸双酯进一步与氯化亚砷反应转化成氯代亚硫酸酯, 分离出亚硫酸双酯化合物 **8** 的核磁共振氢谱数据如下: ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ : 2.22 (pent, $J=6.0$ Hz, 4H, $2\times\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 4.07 (t, $J=6.0$ Hz, 4H, $2\times\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 4.24~4.39 (m, 4H, $2\times\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 4.57 (d, $J=6.3$ Hz, 4H, $2\times\text{CHCH}_2$), 6.11 (t, $J=6.3$ Hz, 2H, $2\times\text{CHCH}_2$), 6.83 (s, 4H, $2\times\text{Ph-H}$). 反应路线见 Scheme 2.

1.2 化合物的波谱特征

从目标化合物 ¹H NMR 数据可见: 化学位移在 δ 6.12 处的三重峰为二氯丙烯上烯的质子峰; 在 δ 6.84~6.85 范围内的宽单峰为苯环上的质子峰. 从 ¹³C NMR 数据可见: 化学位移在 δ 124.46~124.88 及 129.58~129.70 为烯键上的碳信号峰.

Scheme 1

Scheme 2

1.3 化合物的杀虫活性

将甘蓝叶片用打孔器打成直径 1 cm 的叶碟,一定浓度的测试化合物在每叶碟正反面喷雾,喷液量为 0.5 mL,阴干后每处理接入 8 头试虫(3 龄),每处理 3 次重复.处理后放入 24 °C、相对湿度 60%~70%、无光照的室内培养,24, 48, 96 h 后调查存活虫数,计算死亡率.目标化合物的杀虫活性结果见表 1.

表 1 化合物对小菜蛾的杀虫活性

Table 1 Insecticidal activity of novel compounds against *Plutella xylostella* L.

化合物	R	致死率/%		
		600 mg/L	100 mg/L	10 mg/L
7a		42.9	—	—
7b		50	—	—
7c		80	10	0
7d		0	—	—
7e		100	50	0
7f		100	44.4	0
7g		100	87.5	10
7h		100	100	80
7i		100	0	0
7j		100	0	0
7k		100	80	11.1
三氟甲吡醚		100	100	47.1

杀虫活性结果表明,在 600 mg/L 下化合物 7e~7k 均表现了优异的杀虫活性,对小菜蛾的致死率均为 100%. 进一步降低剂量,仍有部分化合物具有一定的杀虫活性,例如化合物 7h 在 10 mg/L 下对小菜蛾的致死率可达到 80%,优于对照药三氟甲吡醚.

初步的结构活性关系研究表明,酯基的长短及不饱和度对杀虫活性有着重要的影响.随着酯链的延长其杀虫活性逐渐增加,例如酯基从正丁基(化合物 7f)延长到正戊基(化合物 7g)、正己基(化合物 7h)时杀虫活性增加,在 100 mg/L 下对小菜蛾的致死率分别为 44.4%, 87.5%,

100%;当苯基(化合物 7j)替换成苄基(化合物 7k)时化合物的杀虫活性增加,在 100 mg/L 下对小菜蛾的致死率分别为 0%, 80%. 增加取代基的不饱和度,化合物的杀虫活性降低,例如当丙基(化合物 7c)替换成炔丙基(化合物 7d)时,化合物 7d 的杀小菜蛾活性消失;当正己基(化合物 7h)替换环己基(化合物 7i)、苯基(化合物 7j)时化合物的杀虫活性大大降低,在 100 mg/L 下化合物 7i, 7j 杀小菜蛾活性消失.

2 结论

本工作共合成 11 个新型的含二氯丙烯的亚硫酸酯类化合物,部分化合物对小菜蛾具有一定的杀虫活性,其中化合物 7h 在 10 mg/L 的剂量下对小菜蛾的防效仍为 80%,优于对照药三氟甲吡醚,具有进一步研究的价值.

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

X-4 型数字显微熔点测定仪(北京泰克仪器有限公司,温度计未经校正); Bruker ACP-300 型核磁共振仪(TMS 内标, CDCl₃ 为溶剂); Vario El Cube 元素分析仪,硅胶(200~300 目)为青岛海洋化工厂产品. 试剂均为市售分析纯.

3.2 实验方法

3.2.1 中间体 4-(3,3-二氯烯丙氧基)苯酚(3)的合成

参照文献[10~12]方法进行. 1000 mL 反应瓶中,依次加入对苯二酚(110.11 g, 1 mol), 1,1,1,3-四氯丙烷(60.63 g, 333 mmol)及 DMF (500 mL), 室温搅拌 30 min, 加入碳酸钾(69.00 g, 500 mmol), 升温至 100 °C, 反应 15 h 后, 将反应液倾入水(1000 mL)中, 用乙酸乙酯(2000 mL×3)萃取, 合并有机相, 有机相分别用饱和碳酸氢钠溶液(1000 mL)、饱和氯化钠溶液(1000 mL)洗涤, 经无水硫酸镁干燥, 减压浓缩得褐色固体 109.63 g, 所得固体再用甲苯(500 mL)洗涤, 过滤, 滤液经减压浓缩得红棕色油 54.63 g, 进一步通过柱色谱[展开剂: V(乙酸乙酯): V(石油醚)=1:5]提纯, 得黄色固体 32.23 g, 收率 44%. m.p. 47~49 °C(文献值^[10]: m.p. 49 °C); ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ: 4.59 (d, J=6.3 Hz, 2H, OCH₂), 6.11 (t, J=6.3 Hz, 1H, CHCH₂), 6.77 (s, 4H, ArH).

3.2.2 中间体 2,6-二氯-4-(3,3-二氯烯丙氧基)苯酚(4)的合成

参照文献[10~12]方法进行. 500 mL 反应瓶中,依次加入 4-(3,3-二氯-烯丙氧基)苯酚(30.05 g, 137 mmol), 正二丙胺(0.21 g, 2 mmol)及甲苯(200 mL), 加热至 67

℃, 向其滴加含有磺酰氯(37.96 g, 281 mmol)的甲苯溶液(100 mL), 3 h滴加完毕. 保持此温度搅拌 1 h后, 将反应液冷却至室温, 加入饱和碳酸氢钠溶液(600 mL), 用乙酸乙酯(1000 mL×3)萃取, 合并有机相, 经饱和食盐水(800 mL)洗涤, 无水硫酸镁干燥, 减压下浓缩得黄色油 7.74 g. 黄色油经柱色谱[展开剂: *V*(乙酸乙酯): *V*(石油醚)=1:30]提纯, 得白色固体 28.16 g, 收率 71%. m.p. 49~51 °C(文献值^[10]: m.p. 50 °C); ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ: 4.66 (d, *J*=6.3 Hz, 2H, OCH₂), 6.11 (t, *J*=6.3 Hz, 1H, CHCH₂), 6.91 (s, 2H, ArH).

3.2.3 中间体 3-(2,6-二氯-4-(3,3-二氯烯丙氧基)苯氧基)丙-1-醇(**5**)的合成

参照文献[10~12]方法进行. 500 mL 反应瓶中, 依次加入 2,6-二氯-4-(3,3-二氯烯丙氧基)苯酚(29.89 g, 104 mmol), DMF (300 mL)及碳酸钾(17.18 g, 124 mmol). 室温搅拌 30 min 后, 向反应混合物中加入 3-溴-1-丙醇(17.24 g, 124 mmol), 升温至 80 °C 继续反应. 保持此温度搅拌 8 h后, 将反应液倾入水(600 mL)中, 用乙酸乙酯(1000 mL×3)萃取, 合并有机相, 再经饱和碳酸氢钠(1000 mL)、饱和氯化钠溶液(1000 mL)洗涤, 无水硫酸镁干燥, 减压浓缩得黄色油状物 35.02 g, 所得黄色油状物经柱色谱[展开剂: *V*(乙酸乙酯): *V*(石油醚)=1:5]提纯, 得白色固体 27.90 g, 收率 77%. m.p. 90~92 °C(文献值^[10]: m.p. 90 °C); ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ: 2.07 (pent, *J*=5.7 Hz, 2H, CH₂CH₂CH₂), 3.97 (t, *J*=5.7 Hz, 2H, CH₂OH), 4.11 (t, *J*=5.7 Hz, 2H, OCH₂CH₂), 4.59 (d, *J*=6.3 Hz, 2H, CHCH₂), 6.12 (t, *J*=6.3 Hz, 1H, CHCH₂), 7.27 (s, 2H, ArH).

3.2.4 含二氯丙烯的亚硫酸酯类化合物 **7** 的合成通法

按照文献[13]的方法进行. 室温搅拌下, 将化合物 **5** 的甲苯溶液(0.5 g, 1.45 mmol, 溶于 10 mL 甲苯中)滴加到氯化亚砷(0.17 mg, 1.45 mmol)的甲苯(10 mL)溶液中. 室温搅拌 20 h 后, 向反应混合物中加入 10 mL 二氯甲烷, 在减压下除去多余的氯化亚砷, 得到黄色油状物中间体氯代亚硫酸酯 **6**. 室温搅拌下, 将中间体 **6** 滴加到取代醇(1.45 mmol)和三乙胺(0.15 g, 1.45 mmol)的甲苯(10 mL)溶液中, 反应过程中 TLC 监测[展开剂: *V*(乙酸乙酯): *V*(石油醚)=1:10]. 室温搅拌 20 min 后, 倾入水(50 mL)中, 用乙酸乙酯(50 mL×3)萃取, 合并有机相, 经饱和氯化钠溶液(100 mL)洗涤、无水硫酸镁干燥, 减压下浓缩, 残余物经柱色谱[展开剂: *V*(乙酸乙酯): *V*(石油醚)=1:10]提纯, 得到黄色油状物.

3-[2,6-二氯-4-(3,3-二氯烯丙氧基)苯氧基]丙基甲基亚硫酸酯(**7a**): 黄色油状物, 收率 37%, 含量 93%. ¹H

NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ: 2.20 (pent, *J*=6.0 Hz, 2H, CH₂CH₂CH₂), 2.67 (s, 3H, OCH₃), 4.07 (t, *J*=6.0 Hz, 2H, OCH₂CH₂CH₂), 4.26~4.31 (m, 2H, OCH₂CH₂CH₂), 4.59 (d, *J*=6.3 Hz, 2H, CHCH₂), 6.12 (t, *J*=6.3 Hz, 1H, CHCH₂), 6.85 (s, 2H, ArH). Anal. calcd for C₁₃H₁₄Cl₄O₅S: C 36.85, H 3.37; found C 36.81, H 3.33.

3-[2,6-二氯-4-(3,3-二氯烯丙氧基)苯氧基]丙基乙基亚硫酸酯(**7b**): 黄色油状物, 收率 29%, 含量 92%. ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ: 1.35 (t, *J*=6.9 Hz, 3H, CH₂CH₃), 2.19 (pent, *J*=6.3 Hz, 2H, CH₂CH₂CH₂), 4.07 (t, *J*=6.3 Hz, 2H, OCH₂CH₂CH₂), 4.03~4.33 (m, 4H, CH₂OSOOC-CH₂), 4.59 (d, *J*=6.0 Hz, 2H, CHCH₂), 6.12 (t, *J*=6.3 Hz, 1H, CHCH₂), 6.85 (s, 2H, ArH). Anal. calcd for C₁₄H₁₆Cl₄O₅S: C 38.43, H 3.71; found C 38.38, H 3.68.

3-[2,6-二氯-4-(3,3-二氯烯丙氧基)苯氧基]丙基丙基亚硫酸酯(**7c**): 黄色油状物, 收率 24%, 含量 92%. ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ: 0.98 (t, *J*=7.2 Hz, 3H, CH₂CH₃), 1.72 (sext, *J*=7.2 Hz, 2H, CH₂CH₃), 2.19 (pent, *J*=6.3 Hz, 2H, CH₂CH₂CH₂), 3.94 (t, *J*=6.3 Hz, 2H, OCH₂CH₂CH₂), 4.03~4.30 (m, 4H, CH₂OSOOC-CH₂), 4.59 (d, *J*=6.3 Hz, 2H, CHCH₂), 6.12 (t, *J*=6.3 Hz, 1H, CHCH₂), 6.84 (s, 2H, ArH). Anal. calcd for C₁₅H₁₈Cl₄O₅S: C 39.86, H 4.03; found C 39.84, H 4.01.

3-[2,6-二氯-4-(3,3-二氯烯丙氧基)苯氧基]丙基丙-2-炔基亚硫酸酯(**7d**): 黄色油状物, 收率 38%, 含量 93%. ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ: 2.21 (pent, *J*=6.3 Hz, 2H, CH₂CH₂CH₂), 2.56 (t, *J*=4.5 Hz, 1H, CH₂CCH), 3.92 (t, *J*=6.3 Hz, 2H, OCH₂CH₂CH₂), 4.25~4.42 (m, 2H, CH₂CH₂CH₂), 4.58 (d, *J*=6.3 Hz, 2H, CHCH₂), 4.60~4.68 (m, 2H, CH₂CCH), 6.12 (t, *J*=6.3 Hz, 1H, CHCH₂), 6.84 (s, 2H, ArH). Anal. calcd for C₁₅H₁₄Cl₄O₅S: C 40.23, H 3.18; found C 40.20, H 3.15.

3-[2,6-二氯-4-(3,3-二氯烯丙氧基)苯氧基]丙基异丙基亚硫酸酯(**7e**): 黄色油状物, 收率 41%, 含量 90%. ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ: 1.35 [d, *J*=6.3 Hz, 6H, CH(CH₃)₂], 2.19 (pent, *J*=6.3 Hz, 2H, CH₂CH₂CH₂), 4.07 (t, *J*=6.0 Hz, 2H, OCH₂CH₂CH₂), 4.20~4.38 (m, 4H, CH₂OSOOC-CH₂), 4.59 (d, *J*=6.3 Hz, 2H, CHCH₂), 4.80 [pent, *J*=6.3 Hz, 1H, CH(CH₃)₂], 6.12 (t, *J*=6.3 Hz, 1H, CHCH₂), 6.84 (s, 2H, ArH). Anal. calcd for C₁₅H₁₈Cl₄O₅S: C 39.88, H 4.05; found C 39.84, H 4.01.

3-[2,6-二氯-4-(3,3-二氯烯丙氧基)苯氧基]丙基正丁基亚硫酸酯(**7f**): 黄色油, 收率 38%, 含量 97%. ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ: 0.94 (t, *J*=7.5 Hz, 3H, CH₂CH₃), 1.42 (sext, *J*=7.5 Hz, 2H, CH₂CH₃), 1.68 (pent, *J*=7.5

Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.19 (pent, $J=6.3$ Hz, 2H, $\text{OCH}_2\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 3.97 (t, $J=6.3$ Hz, 2H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 4.05~4.35 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{OSO}_2\text{OCH}_2$), 4.59 (d, $J=6.3$ Hz, 2H, CHCH_2), 6.12 (t, $J=6.3$ Hz, 1H, CHCH_2), 6.84 (s, 2H, ArH); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz) δ : 13.61, 18.84, 31.40, 32.55, 59.08, 62.55, 65.43, 69.51, 115.20, 124.45, 124.88, 129.58, 145.62, 153.98. Anal. calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{Cl}_4\text{-O}_5\text{S}$: C 41.26, H 4.37; found C 41.22, H 4.32.

3-[2,6-二氯-4-(3,3-二氯烯丙氧基)苯氧基]丙基正戊基亚硫酸酯(**7g**): 黄色油状物, 收率 31%, 含量 99%. ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 0.91 (t, $J=7.2$ Hz, 3H, CH_2CH_3), 1.34~1.40 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.69 (pent, $J=7.2$ Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.19 (pent, $J=6.3$ Hz, 2H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 3.96 (t, $J=6.3$ Hz, 2H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{O}$), 4.03~4.35 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{OSO}_2\text{OCH}_2$), 4.59 (d, $J=6.3$ Hz, 2H, CHCH_2), 6.12 (t, $J=6.3$ Hz, 1H, CHCH_2), 6.85 (s, 2H, ArH); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz) δ : 13.82, 22.12, 27.76, 27.78, 30.26, 58.98, 62.29, 65.42, 69.52, 115.18, 124.44, 124.46, 129.59, 145.59, 153.99. Anal. calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{Cl}_4\text{O}_5\text{S}$: C 42.56, H 4.67; found C 42.52, H 4.62.

3-[2,6-二氯-4-(3,3-二氯烯丙氧基)苯氧基]丙基正己基亚硫酸酯(**7h**): 黄色油状物, 收率 36%, 含量 98%. ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 0.89 (t, $J=6.9$ Hz, 3H, CH_2CH_3), 1.27~1.36 (m, 6H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.69 (pent, $J=6.6$ Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.19 (pent, $J=6.3$ Hz, 2H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 3.97 (t, $J=6.3$ Hz, 2H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 4.03~4.36 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{OSO}_2\text{OCH}_2$), 4.59 (d, $J=6.3$ Hz, 2H, CHCH_2), 6.12 (t, $J=6.3$ Hz, 1H, CHCH_2), 6.85 (s, 2H, ArH); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz) δ : 13.88, 22.41, 25.32, 29.38, 30.26, 31.23, 59.00, 62.33, 65.44, 69.53, 115.19, 124.45, 124.47, 129.60, 145.61, 154.00. Anal. calcd for $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{Cl}_4\text{O}_5\text{S}$: C 43.75, H 4.93; found C 43.74, H 4.89.

3-[2,6-二氯-4-(3,3-二氯烯丙氧基)苯氧基]丙基环己基亚硫酸酯(**7i**): 黄色油状物, 收率 33%, 含量 99%. ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 1.24~1.91 (m, 10H, cyclohexyl-H), 2.19 (pent, $J=6.3$ Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 4.07 (t, $J=6.3$ Hz, 2H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 4.22~4.37 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{OSO}_2\text{OCH}_2$), 4.46~4.55 (m, 1H, cyclohexyl-H), 4.59 (d, $J=6.3$ Hz, 2H, CHCH_2), 6.12 (t, $J=6.3$ Hz, 1H, CHCH_2), 6.84 (s, 2H, ArH); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz) δ : 23.74, 25.08, 30.37, 33.27, 58.50, 65.52, 69.74, 73.67, 115.28, 124.50, 124.52, 129.69, 145.95, 154.05. Anal. calcd for $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{Cl}_4\text{O}_5\text{S}$: C 43.95, H 4.53; found C 43.92, H

4.50.

3-[2,6-二氯-4-(3,3-二氯烯丙氧基)苯氧基]丙基苯基亚硫酸酯(**7j**): 黄色油状物, 收率 39%, 含量 90%. ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 2.24 (pent, $J=6.3$ Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 4.06 (t, $J=6.3$ Hz, 2H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 4.52~5.25 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{OSO}_2\text{OCH}_2$), 4.58 (d, $J=6.3$ Hz, 2H, CHCH_2), 4.65~4.70 (m, 1H, ArH), 6.11 (t, $J=6.3$ Hz, 1H, CHCH_2), 6.85 (s, 2H, ArH), 7.15~7.40 (m, 5H, Ph). Anal. calcd for $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{Cl}_4\text{O}_5\text{S}$: C 44.50, H 4.34; found C 44.47, H 3.32.

3-[2,6-二氯-4-(3,3-二氯烯丙氧基)苯氧基]丙基苄基亚硫酸酯(**7k**): 黄色油状物, 收率 41%, 含量 97%. ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 2.15 (pent, $J=6.0$ Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 4.03 (t, $J=6.0$ Hz, 2H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 4.27 (2dt, $J=6.0, 10.2$ Hz, 2H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 4.59 (d, $J=6.3$ Hz, 2H, CHCH_2), 5.05 (dd, $J=9.0, 12.0$ Hz, 2H, OCH_2Ph), 6.12 (t, $J=6.3$ Hz, 1H, CHCH_2), 6.84 (s, 2H, ArH), 7.35~7.40 (m, 5H, Ph); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz) δ : 30.30, 59.24, 63.59, 65.56, 69.62, 115.34, 124.53, 125.05, 126.98, 127.63, 128.53, 128.64, 129.70, 145.72, 154.10. Anal. calcd for $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{Cl}_4\text{O}_5\text{S}$: C 45.67, H 3.65; found C 45.62, H 3.63.

References

- [1] Elberta, A.; Nauen, R. *Pest Manage. Sci.* **2000**, *56*, 60.
- [2] Wang, B.-Z.; Xu, X.-Y.; Tao, Y.-C. *Chin. J. Pestic. Sci.* **2010**, *12*, 429 (in Chinese).
(王宝珠, 徐晓勇, 陶玉成, 农药学报, **2010**, *12*, 429.)
- [3] Nauen, R.; Denhol, M. I. *Arch. Insect Biochem. Physiol.* **2005**, *58*, 200.
- [4] Tang, Z.-L.; Liu, H.-W.; Wang, X.-G.; Ou, X.-M.; Tang, R.-H.; Chen, Y.-B. *Chin. J. Org. Chem.* **2007**, *27*, 999 (in Chinese).
(唐子龙, 刘汉文, 王晓光, 欧晓明, 唐仁和, 陈奕彬, 有机化学, **2007**, *27*, 999.)
- [5] Satto, S.; Isayama, S.; Sakamoto, N. *J. Pestic. Sci.* **2004**, *29*, 372.
- [6] Satto, S.; Ysoshioka, T.; Umeda, K. *J. Pestic. Sci.* **2006**, *31*, 335.
- [7] Covey, R. A.; Smith, A. E.; Hubbard, W. L. *US 3179682*, **1965** [*Chem. Abstr.* **1965**, *63*, 62731].
- [8] Covey, R. A.; Smith, A. E.; Hubbard, W. L. *US 3272854*, **1965** [*Chem. Abstr.* **1965**, *62*, 90575].
- [9] Covey, R. A.; Smith, A. E.; Hubbard, W. L. *US 4003940*, **1977** [*Chem. Abstr.* **1977**, *86*, 171076].
- [10] George, T.; Broon, E. L.; Suarez, D. P. *WO 2004098283*, **2004** [*Chem. Abstr.* **2004**, *141*, 410815].
- [11] Takarazuka, H. I.; Toyonaka, K. I.; Sakamoto, N. *US 6140274*, **1997** [*Chem. Abstr.* **1997**, *127*, 205343].
- [12] Toyonaka, H. S.; Misawa, M. S. *US 6590104B*, **2003** [*Chem. Abstr.* **2003**, *139*, 85249].
- [13] You, J.-F.; Xiao, X.-H. *Fine Chem. Interm.* **2005**, *32*, 37 (in Chinese).
(游剑飞, 肖旭辉, 精细化工中间体, **2005**, *32*, 37.)

(Zhao, C.)