

◆ 研究与开发 ◆

# 12,12-二乙氧基十二基-1-炔的制备

王小华<sup>1</sup>, 刘 阳<sup>2</sup>, 阮金兰<sup>2\*</sup>

(1. 武汉工程大学, 武汉 430205 2. 武昌理工学院, 武汉 430223)

**摘要:** 12,12-二乙氧基十二基-1-炔是制备脐橙螟性信息素的重要中间体。介绍了合成该中间体的有效方法, 采用1,10-癸二醇为起始原料, 经氯化、氧化、*O*-烷基化、炔基化4步反应制得, 总收率达50%。该方法原料价廉易得, 路线较短, 收率较高。

**关键词:** 昆虫性信息素; PCC 氧化; *O*-烷基化; 12,12-二乙氧基十二基-1-炔; 制备  
中图分类号: TQ 221.24 文献标志码: A doi: 10.3969/j.issn.1671-5284.2018.06.004

## Process for the Preparation of 12,12-Diethoxy-1-dodecyne

Wang Xiao-hua<sup>1</sup>, Liu Yang<sup>2</sup>, Ruan Jin-lan<sup>2\*</sup>

(1. Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China; 2. Wuchang University of Technology, Wuhan 430223, China)

**Abstract:** 12,12-Diethoxy-1-dodecyne is an important intermediate of the insect sex pheromone of the navel orangeworm. The title intermediate was synthesized from 1,10-decanediol *via* chlorination, PCC oxidation, *O*-alkylation, alkynylation. The total yield of the four synthetic steps reached 50%. The method had such advantages as cheap and ready available raw materials, short route, and high yield.

**Key words:** insect sex pheromone; PCC oxidation; *O*-alkylation; 12,12-diethoxy-1-dodecyne; preparation

作物病虫害对农业生产构成重大威胁。粮食生产需求的不断增长, 对害虫防治方式也提出了更高的要求。目前, 病虫害防治仍以简单灭杀为主, 主要依靠以病虫生理生化系统和神经受体等为靶标的化学农药。化学农药长期过量、频繁使用导致越来越多的病虫产生抗性, 且严重破坏了生态环境<sup>[1-2]</sup>。昆虫信息素是一种害虫防治新技术, 是昆虫各种腺体向外分泌的具有不同作用的激素。昆虫性信息素是一种重要的昆虫信息素, 又称性外激素。高浓度的性信息素能够用于害虫种群监控、大量诱捕、干扰交配等<sup>[3-5]</sup>。

昆虫性信息素选择性高, 不直接接触作物, 无抗药性问题, 能够提高农产品的品质和产量, 保护生态环境。因此, 研究开发昆虫性信息素具有重要意义。

12,12-二乙氧基十二基-1-炔是合成脐橙螟性信息素 (*Z,Z*)-11,13-十六基二烯醛的重要中间体<sup>[6]</sup>。本文介绍了该中间体的有效制备方法。本研究采用价廉易得的1,10-癸二醇为起始原料, 经氯化、氧化、*O*-烷基化、末端炔基化4步反应制得目标化合物。该方法工艺路线较短, 成本相对较低, 中间体易于纯化, 收率较高。具体合成路线见图1。

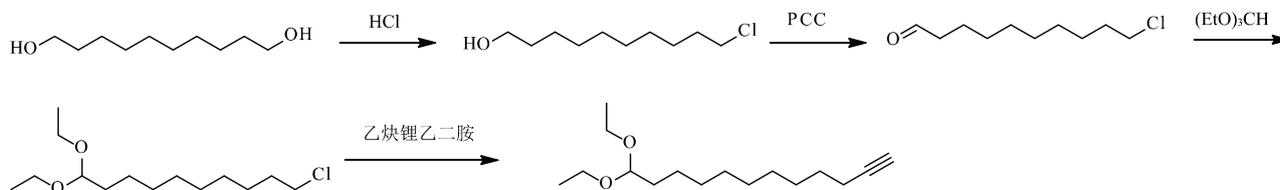


图1 12,12-二乙氧基十二基-1-炔合成路线

收稿日期: 2018-05-31

作者简介: 王小华, 男, 湖北省黄冈市人, 工程师, 主要从事药物化学相关的研究工作。E-mail: msnhm123@gmail.com

通讯作者: 阮金兰, 男, 湖北省当阳市人, 教授, 博士生导师, 主要从事中药资源及品质评价、中药生物活性成分、生药资源与品质评价的研究工作。

## 1 仪器与试剂

熔点由RY- 型熔点仪(天津市天分分析仪器厂)测定;核磁共振数据用日本电子JNM-ECA-400超导NMR仪(日本电子株式会社)测定,以TMS为内标,质谱采用LCQ Advantage MAX 10离子阱质谱仪(美国菲尼根质谱公司)测定。实验所用试剂均为市售分析纯。

## 2 实验方法

### 2.1 10-氯癸醇(中间体 )的合成

室温下,向20 L玻璃反应釜中依次加入4 L甲苯、500.0 g(2.87 mol)1,10-癸二醇、10.5 kg 9 mol/L 盐酸,升温至回流,分水,反应每隔3 h补充9 mol/L 盐酸1 kg。通过TLC(展开剂二氯甲烷+甲醇,体积比8:1,显色剂KMnO<sub>4</sub>)监控反应<sup>[7]</sup>。反应完成后浓缩甲苯,并降至室温。用石油醚萃取3次(1.5 L),合并有机层。有机层用NaHCO<sub>3</sub>水溶液调节pH至中性,经饱和食盐水洗涤,无水硫酸钠干燥后过滤。滤液浓缩得淡黄色油状液体(中间体 )475.6 g,收率86.0%。所得油状物可直接用于下一步反应。

### 2.2 10-氯癸醛(中间体 )的合成

PCC氧化剂的制备:在搅拌下,将600 g(6 mol)CrO<sub>3</sub>迅速加入到1 104 mL 6 mol/L 盐酸中,5 min后将均相体系冷却至0℃,小心加入474.6 g(6 mol)吡啶,加入时间大于10 min。将反应体系重新冷却至0℃,析出橙黄色固体,过滤。滤饼经真空干燥(1 h),得PCC氧化剂1 085 g,收率84%。

室温下,将含中间体 (450 g 2.33 mol)的二氯甲烷溶液450 mL缓慢滴加到含1 004 g(4.67 mol)PCC氧化剂的5 L二氯甲烷溶液中,搅拌反应。反应过程通过GC监控,当中间体的质量分数<5.0%时,反应完成。反应混合液用3 L甲基叔丁基醚稀释,过滤,固体用甲基叔丁基醚洗涤。滤液经饱和食盐水洗涤,无水硫酸钠干燥后浓缩。硅胶柱层析分离,乙酸乙酯+石油醚(体积比1:5)洗脱,得359.3 g淡黄色液体(中间体 ),收率80.7%。该中间体用卡尔费休水分测定仪测其水分,当水的质量分数<0.5%时,该淡黄色油状物可直接用于下步反应。

GC检测条件: SPTM-2380柱(30 m×0.52 mm, 0.20 μm);起始温度50℃,保持1.0 min,然后以10℃/min的速度升温至250℃,并且保持1.0 min。在此条件下,中间体 保留时间约为11.8 min,中间体 保留时间约为10.3 min。

### 2.3 10-氯-1,1-二乙氧基癸烷( )的合成

采用N<sub>2</sub>保护,室温下向2 400 mL乙酸乙酯中加入中间体 352.36 g(1.84 mol)、对甲苯磺酸316.03 g(1.84 mol)、原甲酸三乙酯299.18 g(2.02 mol),搅拌反应。通过GC监控反应,当中间体 质量分数<2.0%时,反应完成。反应完成后向反应液中加入饱和NaHCO<sub>3</sub>水溶液调节pH值7~8,分出有机层,水层用乙酸乙酯萃取,并与有机层合并。有机层经无水硫酸钠干燥后过滤。滤液浓缩得401.9 g淡黄色油状液体(中间体 )收率82.7%。通过卡尔费休水分测定仪测定水分,当水的质量分数<0.4%时,该淡黄色油状物可直接用于下步反应。

GC检测条件同2.2中检测条件。在此条件下,中间体 保留时间约为10.3 min,中间体 保留时间约为9.9 min。

### 2.4 12,12-二乙氧基十二基-1-炔(目标化合物 )的合成

在N<sub>2</sub>保护下,向2 L无水DMSO中加入乙炔锂乙二胺复合物231.8 g(2.27 mol)、碘化钠11.3 g(75.5 mmol),搅拌均匀,缓慢滴入含400 g(1.51 mol)中间体的DMSO溶液400 mL,室温搅拌反应。反应进行2 h后补加乙炔锂乙二胺复合物23.2 g。反应过程通过GC监控,当中间体 质量分数<1.5%时,反应完成。反应完成后用H<sub>2</sub>O淬灭反应,反应液用正庚烷萃取,合并有机层。有机层用饱和食盐水洗涤,无水硫酸钠干燥(水的质量分数<0.2%)后过滤。滤液减压浓缩得琥珀色液体(目标化合物 )335 g,收率87.2%。

GC检测条件同2.2中检测条件。在此条件下,化合物的保留时间约为8.2 min。

<sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)δ: 4.52(t, J=5.60 Hz, 1H)、3.65(m, J=7.07 Hz, 4H)、2.23(dt, J=7.10, 2.80 Hz, 2H)、1.98(t, J=2.60 Hz, 1H)、1.63(m, 2H)、1.56(qn, J=7.2 Hz, 2H)、1.44(m, 2H)、1.35(br s, 10H)、1.24(t, J=7.00 Hz, 6H)。

## 参考文献

- [1] 安德鲁·汤普森, 张雄志, 洛尼·罗巴格. 合成的脐橙螟信息素组合物以及与其生产相关的方法: ZL, 200980142199.9 [P]. 2011-09-28.
- [2] 范晓军, 李瑜, 李瑶, 等. 昆虫性信息素研究进展 [J]. 安徽农业科学, 2010, 38 (9): 4636-4638.
- [3] 孟宪佐. 我国昆虫信息素研究与应用的进展 [J]. 昆虫知识, 2000, 37 (2): 75-84.
- [4] 段东平. 昆虫信息素代替农药的研究状况及应用 [J]. 农业与技

(下转第39页)