

1- 取代氮杂环庚烷 – 2- 酮的合成 及其对杀虫剂增效作用研究*

王奎堂¹ 徐汉虹² 何庭玉¹

(1 华南农业大学理学院; 2华南农业大学植物保护系, 广州, 510642)

摘要 利用相转移催化剂合成了一些 1- 取代氮杂环庚烷 – 2- 酮, 并分别试验了它们对杀虫剂增效作用, 结果表明: 它们对某些杀虫剂具有明显的增效作用.

关键词 1- 取代氮杂环庚烷 – 2- 酮; 杀虫剂增效剂; 相转移催化剂

中图分类号 O621. 26; S482. 91

自有机合成农药问世以来的半个世纪, 它们在杀灭害虫、预防农作物疾病、保证农业丰收等方面起了很大作用. 然而, 害虫对杀虫剂产生抗药性也导致了严重的问题. 害虫产生抗药性后, 迫使杀虫剂使用量增大, 用药量增大又加剧了昆虫对杀虫剂的抗性. 这样一个恶性循环, 使杀虫剂用量越来越大, 农业生产成本提高, 既污染了环境, 又加重了农民的经济负担.

昆虫产生抗药性机理很多, 表皮穿透性降低是个主要方面. 昆虫表皮穿透性降低不仅阻碍了杀虫剂进入虫体, 而且延缓了杀虫剂到达靶标部位的时间, 在这一时期内, 昆虫有足够的机会来降解这些化合物 (唐振华, 1993). 因此, 增加杀虫剂的表皮穿透性, 加速杀虫剂进入靶标部位已成为杀虫剂应用的一个重要研究领域.

目前, 国内外使用的表皮促渗透剂主要是月桂氮酮 (1- 十二烷基氮杂环庚烷 – 2- 酮), 由于其价格昂贵而只局限于医药领域 (夏春风等, 1993; 黄恺, 1989; Stoughton, 1982). 这类化学结构的化合物的合成一般用卤代烃使环内酰胺 N- 烷基化. 由于酰胺的氮原子活性太低, 氮上的氢原子酸性又很弱, 因此, 经典方法都是加入强碱氢氧化钠 (周仁兴等, 1981) 或醇钠 (Park et al, 1952) 作为缚酸剂. 近来有人报道以氢氧化钠和氟化钾及相转移催化剂共同作用合成月桂氮酮 (王存德等, 1991), 虽产率较高, 但所使用的氟化钾太贵. 我们以氢氧化钾作缚酸剂, 无水碳酸钾作吸水剂, 合成了一系列这类结构的化合物, 且得到了较好的产率, 并逐个试验了它们对农药的增效作用.

1 材料与方法

1. 1 材料

氢氧化钾, 无水碳酸钾, 己内酰胺, 溴化钠, 浓硫酸, 红磷, 各种醇, 氢溴酸, 溴化十二烷基三甲铵 (以上均为化学纯试剂), 西德产 Heraeus 元素分析仪, 日本岛津 IR- 408 红外光谱

1995- 10- 30 收稿

* 本课题为校长基金资助项目.

仪. 华南农业大学昆虫毒理研究室饲养的抗性品系小菜蛾 (*Plutella xylostella*), 山东农药厂生产的增效磷, 江门农药厂生产的 50% 甲胺磷乳油.

1.2 合成方法

首先由相应的醇合成卤代烃. 1- 溴十二烷由正十二醇与氢溴酸在浓硫酸催化下回流 5h 而制得 (段长强等, 1986), 碘乙烷由乙醇与红磷加碘回流 1 h, 蒸馏然后分离、干燥而制得 (大连工学院, 1979), 其余溴化物采用相应的醇与溴化钠加硫酸反应 1h, 经分离提纯后得到. 取 11g 己内酰胺与等摩尔的卤代烃混合, 加入氢氧化钾 19g, 无水碳酸钾 25g, 甲苯 140 mL, 0.005 mol 的溴化十二烷基三甲铵, 于 50~ 80℃ 范围内恒温搅拌 6~ 8h. 反应停止后, 过滤, 甲苯洗涤两次, 合并洗涤液及滤液, 稀盐酸洗涤一次, 水洗两次, 用无水硫酸钠干燥, 过滤, 先蒸去甲苯溶剂, 然后减压蒸馏, 得到无色较纯产品.

1.3 杀虫剂增效试验方法

采用喷雾法, 用标准 Potter 喷雾塔喷雾. 在培养皿 (*d* 11cm) 内垫滤纸, 放上一片菜叶, 先在菜叶一面喷上药, 再在叶的另一面放上小菜蛾幼虫 10 头, 用标准 Potter 喷雾塔喷雾. 喷完后在培养皿上盖上一层纱布, 再盖上培养皿盖, 使药液在菜叶上分布均匀, 放入恒温室中培养观察死虫头数. 喷雾条件: 压力 68947.9Pa, 沉降时间 1min, 喷雾量 1mL.

2 结果

2.1 合成反应结果

表 1 1- 取代氮杂环庚烷 - 2- 酮合成条件及产率

合成产物	编号	反应温度 /℃	反应时间 /h	沸点 /℃ (kPa)	产率 / (%)
乙基取代物	A	60	6	152~ 153 (3.5)	68.9
苄基取代物	B	70	5	192~ 195 (0.67)	79.8
正丁基取代物	C	80	4	164~ 165 (3.3)	73.0
正辛基取代物	D	60	5	162~ 163 (2.4)	72.4
异戊基取代物	E	60	6	178~ 179 (3.5)	70.3
正戊基取代物	F	80	8	210 (2.1)	69.0
十二烷基取代物	G	60	8	210~ 212 (1.6)	74.0

红外光谱显示, 所有化合物在 1645cm⁻¹ 附近 (C=O) 及 1200cm⁻¹ 附近 (C-N-C) 有吸收峰, B 的 C=O 峰在 1631cm⁻¹, 在 3100cm⁻¹ 以上未发现 N-H 伸缩振动吸收峰, 说明氮已烷基化.

化合物 C 的元素分析结果: C 70.21%, H 11.28%, N 8.63%, O 9.98%. 计算值: C 71%, H 11.24%, N 8.28%, O 9.47%.

2.2 农药增效试验结果

用 50% 甲胺磷乳油分别与增效磷及 7 个 1- 取代氮杂环庚烷 - 2- 酮化合物按质量比 20:1 混合, 用清水稀释至质量浓度 0.05%, 每次处理 10 头小菜蛾幼虫, 温室中培养, 24 h 后检查死亡虫数, 重复 3 次, 结果如下.

表 2 甲胺磷与各种不同渗透剂对小菜蛾的毒杀作用⁽¹⁾

处理	总虫数 / 头	死亡数 / 头	平均死亡率 / (%)	校正死亡 / (%)	
甲胺磷	30	10	33. 3	31. 0	f
甲胺磷+ A	30	23	76. 7	75. 9	ab
甲胺磷+ B	30	20	66. 7	65. 5	bed
甲胺磷+ C	30	27	90. 0	89. 7	a
甲胺磷+ D	30	22	73. 3	72. 4	bc
甲胺磷+ E	30	17	56. 7	55. 2	de
甲胺磷+ F	30	15	50. 0	48. 3	e
甲胺磷+ G	30	19	63. 3	62. 0	bcde
甲胺磷+ 增效磷	30	18	60. 0	58. 6	cde
CK	30	1	3. 3		g

(1) 表内数据为 3 次重复的平均值, 纵列数据后标记字母相同者, 示在 5% 水平上差异不显著 (DMRT)

3 讨论

从以上增效试验可以看出, 我们合成的所有 1- 取代氮杂环庚烷 - 2- 酮都有不同程度的增效作用, 且不少比增效磷 月桂氮酮效果更好; 取代基较小的 A C D 增效作用较强, 且合成成本比月桂氮酮低, 具有一定的开发价值, E 和 F 虽然取代基碳原子数相等, 但支链取代的 E 比直链取代的 F 好; 苄基取代物 B 虽然效果不是很好, 但其分子量大, 按摩尔计算的增效率并不低, 且引入苄基的反应活性高, 合成成本低, 此化合物仍具开发价值.

由于甲胺磷属于高毒农药, 小菜蛾又是我国蔬菜中常见的抗性较高, 危害较大的害虫, 加入以上化合物, 都能使甲胺磷对小菜蛾的毒杀作用增强, 因而甲胺磷的相对用量可以减小, 从而降低了对人、畜及环境的危害. 鉴于目前使用的渗透剂价格高, 在农药领域应用受到限制, 作者研究合成的化合物成本低, 效果好, 将为农药增效剂增加新的内容. 当今害虫抗性日益增强, 杀虫剂用量越来越大, 而人们对无公害蔬菜的生产越来越重视, 所以杀虫剂促渗剂的开发应用将有广泛前途.

致谢 元素分析是由广州化学研究所测试中心所作.

参 考 文 献

大连工学院. 1979. 有机化学实验. 北京: 人民教育出版社, 119~ 121
王存德, 牛岫琴, 杨新华. 1991. 无水氟化钾和相转移催化协同合成月桂氮酮. 化学世界, 9 399~ 401
周仁兴, 邵立人. 1981. 吡咯烷酮乙酰胺的合成. 中国医药工业杂志, 2 3~ 5
段长强, 孟庆芳, 张泰, 等. 1986. 现代化学试剂手册. 北京: 化学工业出版社, 282
夏春风, 熊早生. 1993. 月桂氮酮的应用开发. 中国医药工业杂志, 24 563~ 564
唐振华. 1993. 昆虫抗药性及机理. 北京: 农业出版社, 158~ 164
黄 恺. 1990. 一种新型的表皮渗透促进剂 - 月桂氮酮. 中国医药工业杂志, 20 563~ 564

- Park J D, Englert R D, Meek J S. 1952. Some reaction of the sodium salts of certain amides. J Am Chem, 74: 1010~ 1012
- Stoughton R B. 1982. Enhanced percutaneous penetration with 1- do decylazacycloheptan - 2- one. Arch Dermatol, 118 (7): 474~ 477

A STUDY ON THE SYNTHESIS OF 1- SUBSTITUTED AZACYCLOHEPTAM- 2- ONES AND THEIR SYNERGISTIC ACTION ON INSECTICIDES

Wang Kuitang¹ Xu Hanhong² He Tingyu¹

(1 College of Science, 2 Dept. of Plant Protection, South China Agr. Univ., Guangzhou, 510642)

Abstract

Some 1- substituted azacycloheptam- 2- ones were synthesized by means of phase transfer catalysis. Their synergistic action on insecticides were tested. The test results indicated that they showed notable synergism on some insecticides.

Key words 1- substituted azacycloheptem- 2- ones; phase transfer catalysis (PTC); synergism on insecticides

欢迎订阅《华中农业大学学报》，欢迎投稿

《华中农业大学学报》是农业部主管的综合性农业学术刊物，国内外公开发行，面向全国组稿。本刊是国家科技论文统计分析用刊，《CST A》首批入选期刊；国际著名的《SC》、《ISI》、《PK》、联合国粮农组织的《Agrindex》均将本刊列为一次文献信息源。美国国家农业图书馆等 40 多家国外农业文献或研究机构均收藏本刊。国内外所有的农业文摘、《中国生物学文摘》等 20 余种检索期刊均收入本刊。凡本刊发表的研究成果及论文，能很快传播并及时为国内外同行专家引用。1995 年国家教委、农业部和湖北省组织的学术期刊评比中，本刊荣获三个一等奖。《华中农业大学学报》1956 年创刊，双月刊，每期 100 页码，国内定价 2.00 元。本刊适合农林牧渔，以及生物科学、环境科学的研究和生产开发部门的科技工作者、大专院校师生阅读。欢迎投稿、欢迎订阅！邮发代号：38-120，全年定价 12.00 元。亦可直接向本刊编辑部（武汉 430070）订阅，全年（免收邮挂费）定价 12.00 元。