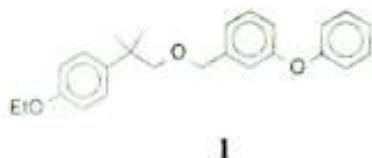


TỔNG HỢP MỘT SỐ DẪN XUẤT α -CIANO-3-PHENOXBENZIL, HỢP CHẤT TƯƠNG TỰ ETHOFENPROX

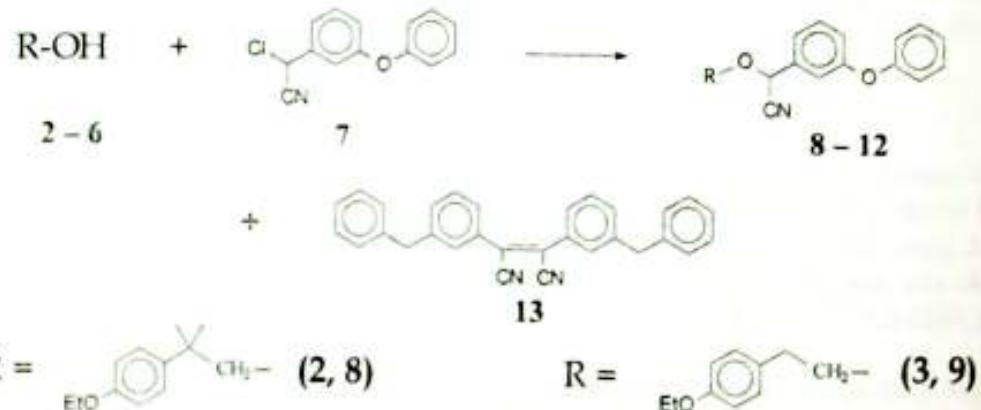
Lê Việt Tiến, Đại Học Khoa Học Tự Nhiên, Đại Học Quốc Gia Thành Phố Hồ Chí Minh

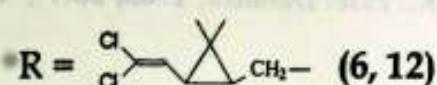
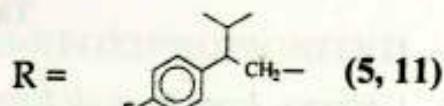
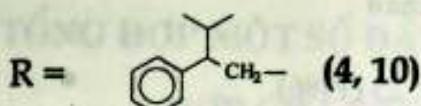
Abstract: The condensation of α -cyano-3-phenoxybenzylchloride (**7**) with alcohols (**2-6**) in an anhydrous condition gives α -cyano-3-phenoxybenzyl derivatives, the analogous of ethofenprox.

Các chất pyrethroid tổng hợp là thuốc trừ sâu đời mới, có hiệu quả trừ sâu cao, ít độc hại với người và gia súc, không gây ô nhiễm môi trường, đang chiếm một vị trí quan trọng trong việc diệt trừ các loại côn trùng có hại trong trồng trọt, chăn nuôi, y tế và giadụng. Nhược điểm của các pyrethroid là độc tính cao đối với cá và các động vật dưới nước nên hạn chế phạm vi sử dụng. Ethofenprox (1) và các chất tương tự là pyrethroid loại mới khắc phục được nhược điểm này [1]. Do đó ethofenprox là thuốc trừ sâu rất thích hợp cho lúa, cây trồng nông nghiệp quan trọng nhất của ta, cũng như cho các loài cây trồng, vật nuôi khác.



Theo [2], đưa nhóm ciano vào vị trí α của nhóm benzil thuộc phần alcol của pyrethroid thường làm tăng đáng kể hoạt tính trừ sâu. Mảnh α -ciano-3-phenoxibenzil là thành phần cấu trúc quan trọng của nhiều pyretroid tổng hợp như cipermetrin, deltametrin, senvalerat... Chúng tôi đã tổng hợp một số chất dẫn xuất α -ciano-3-phenoxibenzil tương tự ethofenprox bằng phản ứng ngưng tụ alcol với clorur α -ciano-3-phenoxibenzil (7).





Trong clorur α -ciano-3-phenoxibenzil, H_α rất linh động do đứng gần nhóm thế hút điện tử mạnh. Trong môi trường kiềm 7 dễ dàng dimer hoá thành 13. Mọi cố gắng tiến hành phản ứng trong điều kiện xúc tác chuyển pha với sử dụng dung dịch nước của KOH, NaOH, Na_2CO_3 đều không thành công, dimer 13 tạo thành nhanh chóng. Chúng tôi tiến hành phản ứng trong điều kiện khan, dùng bột KOH và benzen khan với xúc tác chuyển pha là 18-crown-6. Phản ứng tại nhiệt độ $80^\circ C$, khuấy mạnh trong 8 giờ. Từ hỗn hợp phản ứng chúng tôi đã tách được sản phẩm eter α -ciano-3-phenoxibenzil 8–12.

Phản ứng nghiệm. Đun sôi hoàn lưu và khuấy mạnh hỗn hợp gồm 0.73 g (3 mmol) clorur α -ciano-3-phenoxibenzil (7), 1.5 g KOH bột trong 5 ml benzen khan. Thêm chậm từng giọt 2 mmol alcol 2–6 trong 3 ml benzen khan. Sau khi cho hết alcol, hỗn hợp phản ứng tiếp tục đun sôi hoàn lưu và khuấy mạnh trong 8 giờ. Sau phản ứng, thêm nước vào hỗn hợp phản ứng, tách lớp benzen, lớp nước trích bằng eter. Gộp chung lớp benzen và dịch trích eter, rửa bằng dung dịch $NaCl$, làm khan bằng $CaCl_2$. Sau khi đuổi dung môi, hỗn hợp phản ứng tách bằng cột silicagel, hệ dung môi là hexan-eter 5:1. Nhận được các sản phẩm sau đây:

Eter 2-(4-etoxyphenil)-2-metilpropil α -ciano-3-phenoxibenzil (8). Hiệu suất 62%. Phổ 1H NMR ($CDCl_3$, δ , ppm): 1.22 s (6H, $(CH_3)_2$), 1.47 t (3H, CH_3CH_2 , $J = 1.4$), 3.72 s (2H, CCH_2O), 3.98 q (2H, CH_2CH_3 , $J = 1.7$), 6.58 s (1H, CHCN), 6.70-7.41 m (13H, $C_{aromat}H$).

Eter 2-(4-etoxyphenil)ethyl α -ciano-3-phenoxibenzil (9). Hiệu suất 72%. Phổ 1H NMR ($CDCl_3$, δ , ppm): 1.39 t (3H, CH_3CH_2 , $J = 1.8$), 2.73 t (2H, $ArCH_2CH_2$, $J = 1.1$), 3.90 t (2H, CH_2CH_2O , $J = 1.6$), 3.98 t (2H, CH_2CH_3 , $J = 1$), 6.62 s (1H, CHCN), 6.71-7.50 m (13H, $C_{aromat}H$).

Eter 3-phenil-2-metilbutil α -ciano-3-phenoxibenzil (10). Hiệu suất 61%. Phổ 1H NMR ($CDCl_3$, δ , ppm): 0.62 d (3H, CH_3 , $J = 2.2$), 0.85 d (3H, CH_3 , $J = 2.2$), 1.81 m (1H, $CH(CH_3)_2$), 2.50 m (1H, $ArCHCH_2$), 4.02 d (2H, $CHCH_2O$, $J = 1.6$), 6.80 s (1H, CHCN), 6.91-7.45 ($C_{aromat}H$).

Eter 3-(4-fluorophenil)-2-metilbutil α -ciano-3-phenoxibenzil (11). Hiệu suất 65%. Phổ 1H NMR ($CDCl_3$, δ , ppm): 0.60 d (3H, CH_3 , $J = 2.1$), 0.81 d (3H, CH_3 , $J = 2.1$), 1.74 m (1H, $CH(CH_3)_2$), 2.47 m (1H, $ArCHCH_2$), 3.98 d (2H, $CHCH_2O$, $J = 2.4$), 6.85 s (1H, CHCN), 6.92-7.31 m (13H, $C_{aromat}H$).

Eter [2-(2',2'-diclorovinil)-1,1-dimetilciclopropil]metil α -ciano-3-phenoxibenzil (12). Hiệu suất 53%. Phổ 1H NMR ($CDCl_3$, δ , ppm): 1.00 s, 1.02 s, 1.04 s, 1.06 s (6H, $(CH_3)_2$), 1.16 m (1H, $CHCH_2$), 1.23 m (1H, $CHCH=C$), 3.89 m (2H, CH_2O), 5.59 và 5.92, cả hai m (1H, $CH=C$), 6.68 s (1H, CHCN), 6.87-7.61 m (9H, $C_{aromat}H$).

Tài liệu tham khảo

- [1] Udagawa. *Japan Pesticide Information*, **48**, P. 23 (1986).
- [2] Kyoho c., Yoshihiro M., Hiroshi O., Yoshio K.. *Eisei Dobutsu*, **1985**, 36(1), P. 7-13 (Japan) // C.A. 1985, V. 103, 155778d.