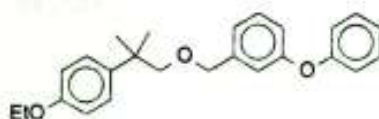


# TỔNG HỢP MỘT SỐ DẪN XUẤT 3-PHENOXIBENZIL, HỢP CHẤT TƯƠNG TỰ ETHOFENPROX

*Lê Việt Tiến, Đại Học Khoa Học Tự Nhiên, Đại Học Quốc Gia thành phố Hồ Chí Minh*

**Abstract:** Syntheses of 3-phenoxybenzyl ethers, an analogous of ethofenprox, are described.

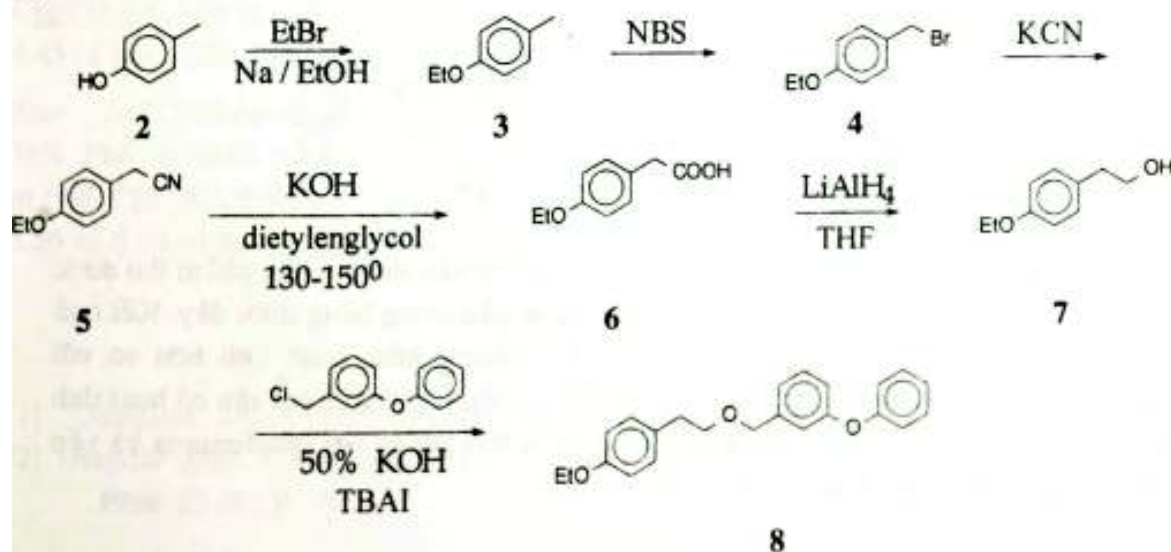
Các chất pyrethroid tổng hợp là thuốc trừ sâu đời mới, có hiệu quả trừ sâu cao, ít độc hại với người và gia súc, không gây ô nhiễm môi trường, đang chiếm một vị trí quan trọng trong việc diệt trừ các loại côn trùng có hại trong trồng trọt, chăn nuôi, y tế và gia dụng. Nhược điểm của các pyrethroid là 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 loại cây trồng, vật nuôi khác.



**1**

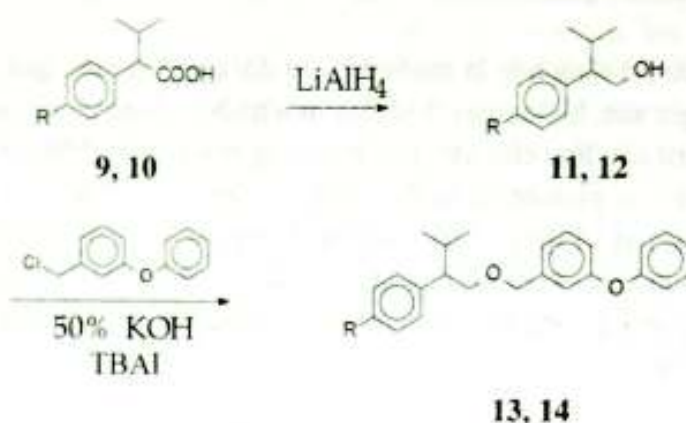
Chúng tôi đã tiến hành nghiên cứu phương pháp tổng hợp các chất tương tự ethofenprox trên cơ sở biến tính hóa học nhóm *gem*-dimetil và các nhóm trên vòng benzen.

Để tìm hiểu ảnh hưởng cơ cấu lên hoạt tính trừ sâu, chúng tôi đã tổng hợp eter **8**. Từ *p*-cresol (**2**) qua một dãy các phản ứng thông thường chúng tôi đã điều chế 2-(4-etoxyphenyl)etanol (**7**). Bằng phản ứng ngưng tụ **7** với clorur 3-phenoxybenzyl trong điều kiện xúc tác chuyển pha, chúng tôi tổng hợp eter 2-(4-etoxyphenyl)etil 3-phenoxybenzyl (**8**).



**8**

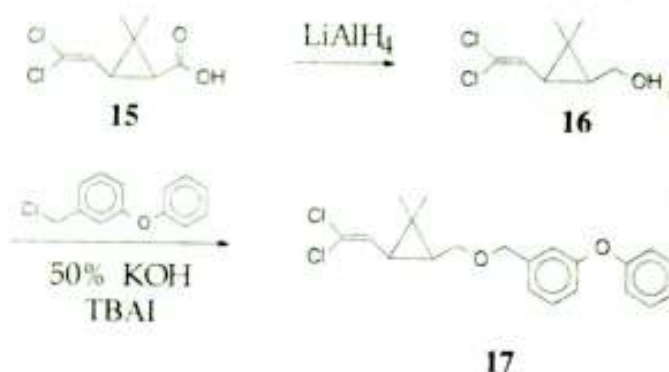
Nhóm isopropil là nhóm đặc trưng của nhiều pyrethroid tổng hợp nổi tiếng như fenvalerat, flucitrinat, fluvanilat. Chúng tôi đã tổng hợp một số chất giống ethofenprox, trong đó thay nhóm *gem*-dimetil bằng nhóm isopropil. Từ acid **9** và **10** qua phản ứng khử bằng  $\text{LiAlH}_4$  rồi sau đó là ngưng tụ với clorur 3-phenoxibenzil, chúng tôi tổng hợp eter 2-phenil-3-metilbutil 3-phenoxibenzil (**13**) và eter 2-(4-fluorophenil)-3-metilbutil 3-phenoxibenzil (**14**).



R = H (9, 11, 13)

R = F (10, 12, 14)

Các tác giả [156] đã chứng minh rằng sự có mặt vòng cyclopropan trong dây alkyl của eter làm tăng hoạt tính trừ sâu. Từ acid permetric **15** qua phản ứng khử và ngưng tụ, chúng tôi điều chế eter [2-(2',2'-diclorovinyl)-1,1-dimetilcyclopropyl]metil 3-phenoxibenzil **17**.



*Thử hoạt tính sinh học.* Kết quả thử hoạt tính trừ sâu một số sản phẩm thu được trên ruồi trâu *Tabanus L.* thuần chủng tự nhiên được dẫn trong bảng dưới đây. Kết quả cho thấy các chất thử đều có hoạt tính trừ sâu nhưng kém hoạt tính hơn so với ethofenprox. **13** kém hoạt tính hơn khoảng 20 lần và xếp loại thuốc trừ sâu có hoạt tính trung bình, còn **14** và **8** có hoạt tính kém hơn 150 và 400 lần so với ethofenprox và xếp loại thuốc trừ sâu có hoạt tính yếu đối với ruồi trâu.

**Kết quả thử hoạt tính trừ sâu các chất tương tự ethofenprox trên ruồi trâu *Tabanus L.***

| Chế phẩm    | LD <sub>50</sub> (mg/g) | LD <sub>100</sub> (mg/g) | Thời gian tác dụng (giờ) | Độ thuận nghịch tác dụng (%) |
|-------------|-------------------------|--------------------------|--------------------------|------------------------------|
| Ethofenprox | 0.540                   | 2.693                    | 0.36                     | 29.3                         |
| (13)        | 9.205                   | 31.30                    | 1.10                     | 6.0                          |
| (14)        | 69.62                   | 391.6                    | 0.63                     | 13.3                         |
| (8)         | 179.1                   | 836.8                    | 0.58                     | 37.0                         |

**Phần thực nghiệm.** Hỗn hợp gồm 4 mmol alcol, 1.1 g (5 mmol) clorur 3-phenoxibenzil, 4 ml nước, 6 ml benzen và một ít xúc tác iodur tetrabutylamonium được đun nóng 80 – 90°C và khuấy mạnh trong khoảng trong 8 giờ. Làm lạnh hỗn hợp phản ứng, thêm lượng nước gấp 3 lần, tách lớp hữu cơ ra. Lớp nước trích bằng eter. Gộp chung dung dịch benzen và dịch trích eter, rửa vài lần bằng dung dịch NaCl, làm khan bằng CaCl<sub>2</sub>. Sau khi đuổi dung môi, hỗn hợp phản ứng tách bằng cột silicagel với hệ dung môi là hexan – eter 10:1. Nhận được các chất sau:

**Eter 2-(4-etoxiphenil)etil 3-phenoxibenzil (8).** Hiệu suất 94%. Phổ <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ, ppm): 1.45 t (3H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>, J = 1.8), 2.89 t (2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Ar, J = 1.8), 3.68 t (2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O, J = 1.7), 4.03 q (2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, J = 1.8), 4.52 s (2H, OCH<sub>2</sub>Ar), 6.87-7.40 m (13H, C<sub>aromat</sub>H).

**Eter 2-phenil-3-metilbutil 3-phenoxibenzil (13).** Hiệu suất 88%. Phổ <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ, ppm): 0.76 d (3H, CH<sub>3</sub>, J = 2), 0.98 d (3H, CH<sub>3</sub>, J = 2), 2.04 m (1H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.62 m (1H, CHAr), 3.74 và 3.76 cả hai d (2H, CHCH<sub>2</sub>O, J = 1.3), 4.45 và 4.47 cả hai s (2H, CH<sub>2</sub>Ar), 6.91-7.35 (13H, C<sub>aromat</sub>H).

**Eter 2-(4-fluorophenil)-3-metilbutil 3-phenoxibenzil (14).** Hiệu suất 90%. Phổ <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ, ppm): 0.72 d (3H, CH<sub>3</sub>, J = 1.9), 0.97 d (3H, CH<sub>3</sub>, J = 1.9), 2.00 m (1H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.60 m (1H, CHAr), 3.69 và 3.71 cả hai d (2H, CHCH<sub>2</sub>O, J = 1.3), 4.43 và 4.45 cả hai s (2H, CH<sub>2</sub>Ar), 6.90-7.70 (13H, C<sub>aromat</sub>H).

**Eter [2-(2',2'-diclorovinil)-1,1-dimetilciclopropil]metil 3-phenoxibenzil (17).** Hiệu suất 78%. Phổ <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ, ppm): 1.06, 1.10, 1.12 và 1.14 (tất cả s) (6H, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.22 m (1H, CHCH<sub>2</sub>), 1.36 m (1H, CHCH=C), 3.63 m (2H, CHCH<sub>2</sub>O), 4.50 s (2H, ArCH<sub>2</sub>O), 5.56 và 6.03 cả hai m (1H, CH=C), 6.94-7.40 m (9H, C<sub>aromat</sub>H).

### Tài liệu tham khảo

- [1] Udagawa. *Japan Pesticide Information*, **48**, P. 23 (1986).
- [2] Baydar A.E., Elliott m., Farnham A.W., Janes N.F., Khambay B.P. *Pestic. Sci.*, **1988**, 23 (3), P. 247-257.