

文章编号: 1000-5862(2012)05-0527-03

苈烯酸酰胺的合成及其晶体结构

肖 伟¹, 肖转泉², 聂旭亮¹, 陈金珠^{1*}, 王宗德³

(1. 江西农业大学理学院, 江西 南昌 330045; 2. 江西师范大学化学化工学院, 江西 南昌 330027;
3. 江西农业大学林学院, 江西 南昌 330045)

摘要: 以苈烯为原料, 经 Vilsmeier-Haack 反应、氧化反应、酰氯化反应、酰胺化反应, 合成了新化合物苈烯酸酰胺, 其结构经 IR、元素分析、X-射线单晶衍射表征。合成的苈烯酸酰胺属 triclinic 晶系, $P2_1/c$ 空间群, 晶胞参数为: $a = 1.220\ 0(9)\ \text{nm}$, $b = 0.803\ 6(6)\ \text{nm}$, $c = 1.065\ 4(8)\ \text{nm}$, $\alpha = 90.000^\circ$, $\beta = 96.981(9)^\circ$, $\gamma = 90.000^\circ$, $V = 1.036\ 8(13)\ \text{nm}^3$, $D_c = 1.161\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $Z = 1$, $\mu = 0.073\ \text{mm}^{-1}$, $F(000) = 400$, $S = 1.080$, 最后一致性因子为 $R_1 = 0.082\ 9$, $wR_2 = 0.182\ 9$ 。化合物分子通过分子间 N—H...O 氢键作用相互堆积, 形成空间 3 维结构。

关键词: 苈烯酸; 酰胺; 合成; 晶体结构

中图分类号: O 626.23

文献标志码: A

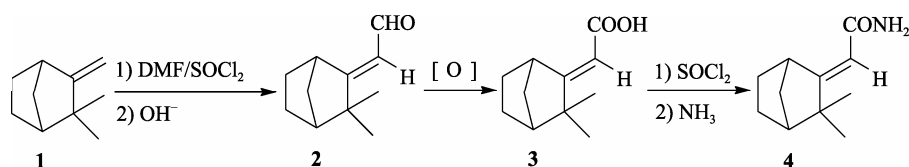
0 引言

自从 1968 年 Butterworth 等发现了印苦楝子素 (azadirachtin) 具有防虫治虫、保护作物 (即昆虫拒食) 作用后, 由于它具有专属性高, 易降解, 对人和动、植物无害, 且不易被昆虫耐药等特点^[1], 人们对植物源昆虫拒食剂的分离、提纯及活性研究就从事过大量的研究^[2-5]。研究发现昆虫拒食剂在害虫防治中有重要的作用, 其作用机理与传统杀虫剂不同, 昆虫拒食剂的作用主要是保护和防治作物免受虫害, 而传统的杀虫剂则是杀灭昆虫。因此, 昆虫拒食剂有安全、对环境友好、不易产生抗药性的特点^[6]。

从植物中提取分离具有昆虫拒食活性的物质, 是拒食剂研究的一个重要思路, 其中萜类化合物是昆虫拒食成分中研究最早和最多的一类化合物, 是

昆虫拒食剂的重要类型之一。单绍军等^[7]总结了国内外一些萜类化合物作为手性源在立体选择性合成拒食剂方面的新进展。

近年来, 随着人们对绿色食品和环境保护的要求提升, 这种既能减少虫害又不损伤人体, 也不污染环境的拒食剂日益受到广泛重视, 从天然的活性物质中提取拒食剂已经不能满足社会需求量。韩招久等^[8]以松节油为原料, 合成了多个系列的萜类衍生物, 并进行了对萝卜蚜 [Lipaphiserysimi (Kahenbach)] 的拒食活性测定, 获得了 2 个具有较好拒食活性的化合物。为了获得更多类型的化合物, 本研究以苈烯(1)为原料, 经 Vilsmeier-Haack 反应, 合成 ω -酰基苈烯(2), 化合物 2 经空气氧化得到苈烯酸(3), 化合物 3 与亚硫酸氯作用制得苈烯酸酰氯, 再与氨水发生酰胺化反应, 合成得到一个新化合物苈烯酸酰胺(4), 其结构经 IR、元素分析、X-射线单晶衍射表征确认, 合成路线见 Scheme 1。



Scheme 1 苈烯酸酰胺合成路线

收稿日期: 2012-05-08

基金项目: 国家自然科学基金(31060101)和广西林产化学与工程重点实验室开放基金(GXFC11-07)资助项目。

作者简介: 陈金珠(1973-), 男, 江西新余人, 副教授, 主要从事有机合成化学研究。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

福立GC 9790气相色谱仪, SE-54弹性石英毛细管柱, 30 m×0.25 mm, 氢火焰检测器; Nicolet FT-IR 6700红外光谱仪, 固体样品采用KBr压片法; Perkin Elmer 240B 型自动元素分析仪; SMART-1000型 CCD-X-射线单晶衍射仪(德国Bruker公司).

蒎烯(江西吉水宏达天然香料有限公司生产, 质量浓度为98%), 其余试剂和溶剂均为市售分析纯试剂, 未经纯化直接使用.

1.2 蒎烯酸酰胺的合成与表征

按照文献[9]方法, 在3口烧瓶中, 分别装滴液漏斗、回流冷凝管和温度计, 然后在冰水冷却和磁力搅拌下, 依次滴加 N,N -二甲基甲酰胺(DMF)和氯化亚砷(SOCl_2), 再在升温至60~70 °C下滴加蒎烯(1), 滴加完毕后在80~85 °C下继续搅拌反应8 h, 反应过程中用气相色谱跟踪反应, 待反应完全后, 用氢氧化钠水溶液分解制得 ω -酰基蒎烯(蒎烯醛, 2)粗产品, 经洗涤纯化、回收溶剂后, 进行减压蒸馏, 收集85 °C/1 mmHg馏分, 即为蒎烯醛.

将蒎烯醛置于空气中缓慢氧化成蒎烯酸(3). 化合物3与 SOCl_2 在二氯甲烷中回流反应制得相应的蒎烯酸酰氯, 再在冰水冷却下与浓氨水反应得蒎烯酸酰胺(4), 经乙醇重结晶得纯品.

IR, ν/cm^{-1} : 3 423, 3 310, 2 963, 2 871, 1 677, 1 637, 1 411; 元素分析, $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{NO}$ 理论值/%: C, 70.70; H, 9.56; N, 7.81; 实验值/%: C, 70.35, H, 9.60, N, 7.76.

将化合物4溶于乙醇溶液, 1周后得到适合单晶衍射的块状晶体.

1.3 晶体结构测定

选取大小为0.32 mm × 0.30 mm × 0.10 mm 无色的块状单晶样品, 采用CCD-X-射线SMART-1000型单晶衍射仪于295 K 温度下收集衍射数据, 使用经石墨单色器单色化的 $\text{Mo K}\alpha$ 射线($\lambda = 0.071\ 073\ \text{nm}$). 以 ω 扫描方式在 $2.40^\circ \leq \theta \leq 18.83^\circ$ 范围内共收集3 728个衍射数据, 其中独立衍射数据2 259个($R_{\text{int}} = 0.022\ 8$), $I > 2\sigma(I)$ 的可观测数据为803个. 数据经 Lp 因子和经验吸收校正. 采用直接法并经数轮差值 Fourier 合成, 找到全部非氢原子. H_2O 上的氢原子由差值

Fourier 合成法得到, 其他氢原子坐标采用几何加氢法得到. 所有非氢原子的坐标及其各向异性温度因子用全矩阵最小二乘法进行精修. 所有结构计算工作均用SHELX-97 程序^[10]完成.

2 结果与讨论

化合物 4 的分子结构和晶胞堆积分别见图 1(为了清晰, 图中删去了所有的氢原子)和图 2, 主要键长和键角列于表 1, 氢键列于表 2. 晶体结构分析表明, 化合物 4 属 triclinic 晶系, $P21/c$ 空间群, 晶胞参数为: $a = 1.220\ 0(9)\ \text{nm}$, $b = 0.803\ 6(6)\ \text{nm}$, $c = 1.065\ 4(8)\ \text{nm}$, $\alpha = 90.000^\circ$, $\beta = 96.981(9)^\circ$, $\gamma = 90.000^\circ$, $V = 1.036\ 8(13)\ \text{nm}^3$, $D_c = 1.161\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $Z = 1$, $\mu = 0.073\ \text{mm}^{-1}$, $F(000) = 400$, $S = 1.080$, 最后一致性因子为 $R_1 = 0.082\ 9$, $wR_2 = 0.182\ 9$. 分子结构中所有的键长和键角都在正常范围内. 如图 1 所示, 在化合物 4 中, 每一个不对称结构单元中存在一个蒎烯酸酰胺分子, 分子中存在一个桥环结构. 相邻的蒎烯酸酰胺分子通过分子间 $\text{N—H}\cdots\text{O}$ 氢键相互堆积, 形成空间的 3 维结构.

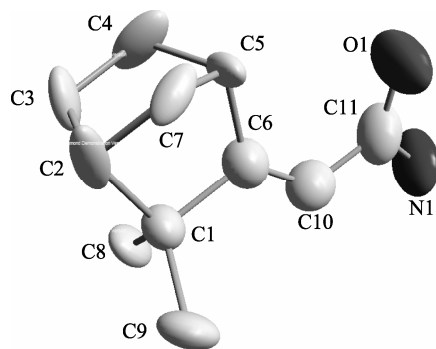


图 1 化合物 4 的分子结构

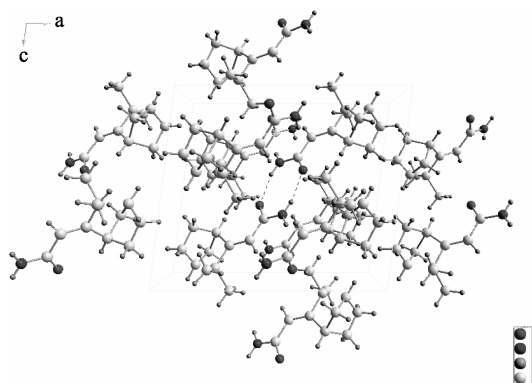


图 2 化合物 4 的构筑块堆积图

表 1 化合物 4 的部分键长和键角

Bond	键长/nm	Bond	键长/nm	Bond	键长/nm
O1—C11	0.122 5(7)	N1—C11	0.131 8(7)	C(1)—C(6)	0.151 7(8)
C(1)—C(8)	0.154 4(10)	C(1)—C(9)	0.154 9(9)	C(1)—C(2)	0.171 5(14)
C(2)—C(3)	0.127 8(13)	C(2)—C(7)	0.149 2(13)	C(3)—C(4)	0.139 5(12)
C(4)—C(5)	0.147 5(11)	C(5)—C(6)	0.149 7(9)	C(5)—C(7)	0.156 0(11)
C(6)—C(10)	0.130 4(7)	C(10)—C(11)	0.145 6(9)		
Angle	键角/(°)	Angle	键角/(°)	Angle	键角/(°)
C(6)—C(1)—C(8)	111.3(6)	C(6)—C(1)—C(9)	111.8(6)	C(8)—C(1)—C(9)	109.5(6)
C(6)—C(1)—C(2)	97.4(5)	C(8)—C(1)—C(2)	122.7(7)	C(9)—C(1)—C(2)	103.5(6)
C(3)—C(2)—C(7)	105.4(9)	C(3)—C(2)—C(7)	97.8(12)	C(7)—C(2)—C(1)	104.5(6)
C(2)—C(3)—C(4)	110.3(8)	C(3)—C(4)—C(5)	103.3(7)	C(4)—C(5)—C(6)	105.1(7)
C(4)—C(5)—C(7)	98.1(5)	C(6)—C(5)—C(7)	104.0(6)	C(10)—C(6)—C(5)	130.1(5)
C(10)—C(6)—C(1)	123.3(6)	C(5)—C(6)—C(1)	106.6(5)	C(2)—C(7)—C(5)	91.7(6)
C(6)—C(10)—C(11)	126.5(6)	O(1)—C(11)—N(1)	119.1(7)	O(1)—C(11)—C(10)	124.2(6)
N(1)—C(11)—C(10)	116.6(7)				

表 2 化合物 4 的氢键

键长/nm, 键角/(°)

D—H...A	<i>d</i> (D—H)	<i>d</i> (H...A)	<i>d</i> (D...A)	\angle (DHA)
N(1)—H(1A)...O(1) #1	0.086	0.197	0.280 1(8)	163.7

Symmetry transformations: #1 -x+1, -y, -z.

3 结论

以茨烯为原料, 经 Vilsmeier-Haack 反应、氧化反应、酰氯化反应、酰胺化反应, 合成了一个新化合物茨烯酸酰胺, 其结构经 IR、元素分析、X-射线单晶衍射表征。

4 参考文献

- [1] 张文, 姜缸样. 天然昆虫拒食剂研究概述 [J]. 国外医药·植物药分册, 2002, 17(1): 1-8.
- [2] 张建英, 杨贵军, 于有志, 等. 11 种植物提取物对枸杞蚜虫的拒食和毒杀活性测定 [J]. 农业科学研究, 2007, 28(1): 21-23.
- [3] 李进步, 薛建平, 方丽平, 等. 半夏提取物对棉蚜的毒杀和拒食活性 [J]. 中国中药杂志, 2007, 32(10): 973-975.
- [4] 张志祥, 徐汉虹, 程东美. 昆虫拒食剂与其它药剂的区别 [J]. 植物保护, 2002, 28(2): 42-44.
- [5] 李水清, 方宇凌, 张钟宁. 植物源昆虫拒食活性物质的研究和应用 [J]. 昆虫知识, 2005, 42(5): 491-496.
- [6] 韩招久, 王宗德, 姜志宽, 等. 萜类化合物对小菜蛾幼虫的拒食活性 [J]. 昆虫知识, 2007, 44(6): 863-867.
- [7] 单绍军, 哈成勇. 萜类化合物为手性源合成拒食剂研究进展 [J]. 化学通报, 2004, 67(7): 492-498.
- [8] 韩招久, 郑卫青, 姜志宽, 等. 萜类蚜虫拒食剂的筛选研究 [J]. 江西农业大学学报, 2010, 32(1): 78-84.
- [9] 肖转泉. ω -甲酰基茨烯合成方法的改进 [J]. 江西师范大学学报: 自然科学版, 1989, 13(3): 73-75.
- [10] Sheldrick G M. Bruker SHELXTL-PC [M]. Germany: University of Getttingen, 1997.

The Synthesis and Crystal Structure for a New Camphene Acid Amide

XIAO Wei¹, XIAO Zhuan-quan², NIE Xu-liang¹, CHEN Jin-zhu^{1*}, WANG Zong-de³

(1. College of Science, Jiangxi Agricultural University, Nanchang Jiangxi 330045, China;

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Jiangxi Normal University, Nanchang Jiangxi 330027, China;

3. College of Forestry, Jiangxi Agricultural University, Nanchang Jiangxi 330045, China)

Abstract: A new camphene acid amide was synthesized from camphene *via* the Vilsmeier-Haack reaction, oxidation, acylation and amidation. The structure of the product was characterized by IR, elemental analysis and single crystal X-ray diffraction. The product belongs to triclinic system, $P2_1/c$ space group, with $a = 1.220\ 0(9)$ nm, $b = 0.803\ 6(6)$ nm, $c = 1.065\ 4(8)$ nm, $\alpha = 90.000^\circ$, $\beta = 96.981(9)^\circ$, $\gamma = 90.000^\circ$, $V = 1.036\ 8(13)$ nm³, $D_c = 1.161$ g·cm⁻³, $Z = 1$, $\mu = 0.073$ mm⁻¹, $F(000) = 400$, $S = 1.080$, $R_1 = 0.082\ 9$, $wR_2 = 0.182\ 9$. The 3D hydrogen bonding network structure is constructed via the intermolecular N—H...O hydrogen bond interactions.

Key words: camphene acid; amide; synthesis; crystal structure

(责任编辑: 刘显亮)