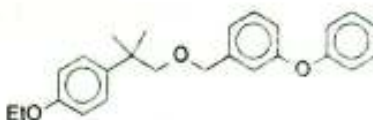


## TỔNG HỢP MỘT SỐ DẪN XUẤT 2,3-EPOXIPROPIONITRIL, HỢP CHẤT TƯƠNG TỰ ETHOFENPROX

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

**Abstract:** The condensations of  $\alpha$ -chloro- $\alpha$ -(3-phenoxyphenyl)acetonitrile (**8**) with benzaldehydes (**2-7**) carried out in the presence of anhydrous potassium carbonate and benzyltriethylammonium iodide give *trans*-diarylglycidonitriles while without the catalyst, the *cis*-isomer predominates.

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 tổng hợp 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**

Các 3-aryl-2-(3-phenoxyphenyl)-2,3-epoxipropionitril (dẫn xuất oxiran) là những chất về hình thức tương tự ethofenprox, có chứa trong phân tử nhóm eter trong vòng 3. Để tìm hiểu ảnh hưởng của vòng oxiran lên hoạt tính trừ sâu của pyrethroid, chúng tôi thử tìm cách tổng hợp một số hợp chất này.

Điều chế các glycidonitril bằng phản ứng ngưng tụ Darzens được mô tả đầy đủ trong tài liệu. Arilcloroacetonitril chứa H linh động, trong môi trường kiềm dễ dàng tách proton thành carbanion. Trong sự có mặt aldehyd hoặc ceton, carbanion ngưng tụ với chúng, tạo ra hợp chất trung gian  $\alpha$ -alcoxiclorur. Phản ứng thế nội phân tử cho ra glycidonitril [2].

Ngưng tụ benzaldehyd với phenylcloroacetonitril tiến hành trong điều kiện xúc tác chuyển pha trong sự có mặt muối amonium bậc 4 [3,4], 18-crown-6 [5], trong dung dịch tetrahydrofuran, hexametilphosphortriamid [6], tetraclorur carbon, dimetilsulfoxid, benzen, baz là NaOH, KOH [3], t-BuONa, thường phản ứng cho hỗn hợp các đồng phân *cis* và *trans*. Hiệu suất phản ứng khoảng 35-95%, tỉ lệ đồng phân *trans/cis* biến thiên từ 98/2 đến 25/75 [7]. Makosza và đồng sự đã cho thấy tỉ lệ đồng phân phụ thuộc vào xúc tác. Phản ứng cloroacetonitril với benzaldehyd trong benzen, dung dịch NaOH 50% và xúc tác Bu<sub>4</sub>NI cho các oxiran có tỉ lệ đồng phân *trans/cis* là 98/2, không có xúc tác thì tỉ lệ đó là 32/68 [8].



benzen, lớp nước trích bằng eter. Gộp chung lớp benzen và dịch trích eter, lắc vài lần với dung dịch bisulfit natri đậm đặc, sau đó rửa bằng dung dịch NaCl, làm khan bằng CaCl<sub>2</sub>. Sau khi đuổi dung môi, hỗn hợp phản ứng cho qua cột silicagel, hệ dung môi là hexan-eter 5:1 để loại dầu. Đuổi dung môi dịch qua cột, hoà tan cặn vào hexan, để yên ở +5<sup>o</sup>C, đồng phân *trans* kết tinh. Lọc tinh thể, kết tinh lại trong hexan. Đuổi dung môi dịch qua lọc, hoà tan cặn vào metanol, để yên ở +5<sup>o</sup>C, đồng phân *cis* kết tinh. Lọc tinh thể, kết tinh lại trong metanol. Nhận được các sản phẩm sau đây:

*trans*-3-(4-Clorophenil)-2-(3-phenoxiphenil)-2,3-etoxipropionitril (**9**). Hiệu suất 61%. Điểm chảy 92–94<sup>o</sup>C. Phổ <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ, ppm): 4.20 s (1H, CH), 7.05-7.58 m (14H, C<sub>aromat</sub>H). Phổ MASS: *m/z* 313 M<sup>+</sup>.

*trans*-3-(4-Clorophenil)-2-(3-phenoxiphenil)-2,3-etoxipropionitril (**10a**). Hiệu suất 62%. Điểm chảy 80-81<sup>o</sup>C. Phổ <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ, ppm): 4.15 s (1H, CH), 6.75-7.55 m (13H, C<sub>aromat</sub>H). Phân tích nguyên tố: thực nghiệm (%) C 72.70; H 4.15; N 4.00; Cl 10.33; C<sub>21</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>ClN; lý thuyết (%) C 72.52; H 4.06; N 4.03; Cl 10.19. Phổ MASS: *m/z* 347M<sup>+</sup> (theo <sup>35</sup>Cl).

*cis*-3-(4-Clorophenil)-2-(3-phenoxiphenil)-2,3-etoxipropionitril (**10b**). Hiệu suất 30%. Điểm chảy 75-76<sup>o</sup>C. Phổ <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ, ppm): 4.72 s (1H,CH), 6.75-7.55 m (14H, C<sub>aromat</sub>H).

*trans*-3-(4-Bromophenil)-2-(3-phenoxiphenil)-2,3-etoxipropionitril (**11a**). Hiệu suất 69%. Điểm chảy 97-98<sup>o</sup>C. Phổ <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ, ppm): 4.24 s (1H, CH), 7.02-7.40 m (13H, C<sub>aromat</sub>H). Phân tích nguyên tố: thực nghiệm (%) C 64.39; H 3.58; N 3.62; Br 20.33; C<sub>21</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>BrN; lý thuyết (%) C 64.30; H 3.60; N 3.57; Br 20.37. Phổ MASS: *m/z* 391, 393 M<sup>+</sup>.

*cis*-3-(4-Bromophenil)-2-(3-phenoxiphenil)-2,3-etoxipropionitril (**11b**). Hiệu suất 37%. Điểm chảy 95-96<sup>o</sup>C. Phổ <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ, ppm): 4.75 s (1H, CH), 7.02-7.40 m (13H, C<sub>aromat</sub>H).

*trans*-3-(4-Fluorophenil)-2-(3-phenoxiphenil)-2,3-etoxipropionitril (**12**). Hiệu suất 58%. Điểm chảy 70-71<sup>o</sup>C. Phổ <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ, ppm): 4.29 s (1H, CH), 7.04-7.55 m (13H, C<sub>aromat</sub>H). Phổ MASS: *m/z* 331 M<sup>+</sup>.

*trans*-3-(4-Nitrophenil)-2-(3-phenoxiphenil)-2,3-etoxipropionitril (**13**). Hiệu suất 52%. Điểm chảy 95-96<sup>o</sup>C. Phổ <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ, ppm): 4.29 s (1H, CH), 7.04-7.55 m (13H, C<sub>aromat</sub>H). Phổ MASS: *m/z* 358 M<sup>+</sup>.

*trans*-3-(2,4-Diclorophenil)-2-(3-phenoxiphenil)-2,3-etoxipropionitril (**14a**). Hiệu suất 58%. Điểm chảy 87-88<sup>o</sup>C. Phổ <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ, ppm): 4.38 s (1H, CH), 6.54-7.56m (13H, C<sub>aromat</sub>H). Phân tích nguyên tố: thực nghiệm (%) C 65.96; H 3.50; N 3.83; Cl 18.45; C<sub>21</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>C<sub>2</sub>N; lý thuyết (%) C 65.99; H 3.43; N 3.66; Cl 18.55.

*cis*-3-(2,4-Diclorophenil)-2-(3-phenoxiphenil)-2,3-etoxipropionitril (**14b**). Hiệu suất 23%. Điểm chảy 84-85<sup>o</sup>C. Phổ <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ, ppm): 4.81 s (1H, CH), 6.54-7.56 m (13H, C<sub>aromat</sub>H).

### Tài liệu tham khảo

1. Udagawa. *Japan Pesticide Information*, **48**, P. 23 (1986).
2. Newman M.S., Magerlein B.J.. *Organic Reactions*. **5**, John Weley, New York. 1957. P. 413.
3. Jonczuk A., Fedorynski M., Makosza M.. Reactions of Organic Anions. XLIII. Catalytic Method for Synthesis of Glycidic Nitriles in Aqueous Medium // *Tetrahedron Lett.*, 1972, №23, P. 2395-2396.
4. Makosza M., Ludwikow M.. Kronenatler als Katalysatoren bei Reaktionen von Carbanionen und Halogencarbenen // *Angew. Chem.*, **86**, P. 744 (1974)
5. Colonna S., Fornasier R., Pfeiffer U.. Asymmetric Introduction in the Darzens Reaction by Means of Chiral Phase-transfer in a Two-phase System. The effect of Binding the Catalyst to a Solid Polymeric Support // *J. Chem. Soc. Perkin I*, 1978, №1, P. 8-11.
6. Esther I., Jacqueline S.. Chimie Organique. - Catalyse par Transfer de Phase et Extraction par Paires d'Ion. Stereoselectivite de la Darzens // *C. R. Acad. Sc., Ser. C* - **281**, №23, P. 1031-1033 (1975).
7. Kyriakakou G., Jacqueline S.. Effect de Solvant et de Cation Sur la Reaction du Phenylchloracetonitrile Avec les Aldehydes Aromatiques en Presence de Base-syntheses Stereospecific d'Epoxynitriles Z // *Tetrahedron Lett.*, 1974, №19, P. 1737-1740.
8. Jonczuk A., Kwast A., Makosza M.. Stereochemical Control of the Interfacial Darzens Condensation // *J. C. S. Chem. Comm.*, **1977**, 24, P. 902-903.