

## 2-(2, 4-二氯苯基)-戊醛的合成研究

孙晓红<sup>a,b</sup> 宋纪蓉<sup>a</sup> 马海霞<sup>a</sup> 王慧芳<sup>b</sup>

(<sup>a</sup> 西北大学化工学院 西安 710069 <sup>b</sup> 西北大学化学研究所 西安 710069)

**摘 要** 报道了一种合成 2-(2, 4-二氯苯基)-戊醛的简便方法, 以 2, 4-二氯苯丁酮为起始原料, 经硫叶立德试剂制备相应的环氧化合物, 后者再经异构化反应得到标题化合物, 用元素分析、红外光谱及核磁共振谱对其结构进行了确证, 并对异构化反应机理进行了讨论。

**关键词** 2-(2, 4-二氯苯基)-戊醛 硫叶立德 异构化 合成

## Synthesis of 2-(2,4-Dichlorophenyl)-valeraldehyde

Sun Xiaohong<sup>a,b</sup>, Song Jirong<sup>a</sup>, Ma Haixia<sup>a</sup>, Wang Huifang<sup>b</sup>

(<sup>a</sup>Chemical Engineering College, Northwest University, Xi'an 710069)

(<sup>b</sup>Chemical Research Institute of Northwest University, Xi'an 710069)

**Abstract** A new compound of 2-(2,4-dichlorophenyl)-valeraldehyde was conveniently synthesized from 2,4-dichlorobutyrophenone and sulfonium methylide to form the corresponding 2-(2,4-dichlorophenyl)-1,2-epoxy-pentane and then through isomerization to form the title compound. This new compound was reported first time. It was determined by the elemental analysis, IR and <sup>1</sup>H NMR spectra. The mechanism of the isomerization was discussed also.

**Key words** 2-(2,4-dichlorophenyl)-valeraldehyde, Sulfonium methylide, Isomerization, Synthesis

三唑类杀菌剂是一类强内吸性、广谱、高效、低毒、作用机制独特的杀菌剂, 戊菌唑 (Penconazole) 是这类杀菌剂中的一个优良品种, 在农业生产中有着广泛的用途<sup>[1~3]</sup>。但文献报道<sup>[4~8]</sup> 它的几种合成方法不仅合成路线长, 有的中间体的制备和分离比较困难, 而且原料成本高。笔者研究成功一条以 2-(2, 4-二氯苯基)-戊醛为中间体的合成戊菌唑新路线, 此中间体尚未见文献报道, 它是通过硫叶立德与 2, 4-二氯苯丁酮发生亲核加成环氧化反应先制得 2-(2, 4-二氯苯基)-1,2-环氧戊烷, 再经酸催化下异构化反应两步反应完成的。原料易得、成本低, 反应操作简便、容易进行, 两步反应的收率分别为 91.4% 和 90%。对 2-(2, 4-二氯苯基)-戊醛的结构进行了分析确证, 并对异构化反应机理进行了探讨。合成路线如图 1 所示。

### 1 实验部分

#### 1.1 试剂与仪器

---

孙晓红 女, 43 岁, 研究员, 西北大学化工学院博士研究生, 主要从事有机合成研究工作。

陕西省自然科学基金项目(Grant 2001H11)和陕西省火炬计划项目(Grant 00KH42) 资助

2003-01-08 收稿

2, 4-二氯苯丁酮, 自制, 含量 >98%; 二甲基硫醚, 工业品经蒸馏(b.p.36.5~37°C); 二甲亚砷、硫酸二甲酯、氢氧化钾和酸性催化剂均为分析纯。

PE-2400 元素分析仪; BRUKER EQUINOX-550 型红外分光光度计(KBr 压片); Varian Inova-400 核磁共振仪, WAY 型折光仪, SMP3 数字熔点测定仪。

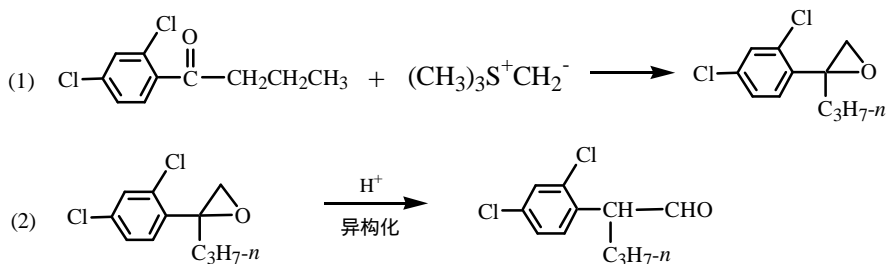


图 1 2-(2,4-二氯苯基)-戊醛的合成路线

Fig.1 The routes of synthesis of 2-(2,4-dichlorophenyl)-valeraldehyde

## 1.2 合成步骤

1.2.1 2-(2,4-二氯苯基)-1,2-环氧戊烷的制备 向装有 40mL 甲苯、10mL 二甲亚砷、10mL 硫酸二甲酯的反应瓶中, 搅拌下滴加 10mL 二甲基硫醚, 控制反应温度在 30°C 以下, 加完后于 40°C 反应 4h。此时, 反应液变混浊, 由起始的均相分成两相, 形成三甲基硫酸甲酯铊盐。水浴冷却下, 滴加 17.4g(0.08mol)2, 4-二氯苯丁酮, 再加入 17g 研细的固体氢氧化钾, 40°C 左右保温反应 15~20h。然后将稠状反应液倒入冰水中, 静置分层, 分出有机相。水相用乙醚萃取 2 次。合并有机相, 用无水  $\text{MgSO}_4$  干燥。常压蒸出有机溶剂后, 减压蒸馏, 收集 120~124°C/133Pa 馏分, 得微黄色油状透明液体 16.9g, 收率 91.4%。

1.2.2 2-(2,4-二氯苯基)-戊醛的合成 将 70mL 甲苯、1.4g 酸性催化剂  $\text{ZnCl}_2$  和定量的水加入反应瓶中, 油浴加热反应液至 60°C 左右, 然后从滴液漏斗中滴加计量的由上步反应得到的 2-(2, 4-二氯苯基)-1, 2-环氧戊烷。加完后于 80°C 保温反应 3h, 冷却。水洗 2 次, 用无水  $\text{MgSO}_4$  干燥过夜。常压蒸出甲苯, 减压蒸馏, 收集 130~134°C/266Pa 馏分, 为无色透明油状液体, 收率 90%。再次减压蒸馏, 收集 130°C/266Pa 馏分即得纯品。

## 2 结果与讨论

### 2.1 2-(2,4-二氯苯基)-戊醛的结构表征

2-(2,4-二氯苯基)-戊醛是由 2,4-二氯苯丁酮与硫叶立德反应先制得环氧化物, 然后再经异构化反应得到。两步反应的收率分别为 91.4%和 90%。该化合物尚未见文献, 为此, 对中间体环氧化物和产物均进行了结构表征。

2.1.1 中间体 2-(2, 4-二氯苯基)-1,2-环氧戊烷 外观: 淡黄色透明油状液体; B.p.: 120~124°C/133Pa; 折光率:  $n_D^{25}$  1.5395; 元素分析  $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{Cl}_2\text{O}$ , 实测值(计算值)/%: C57.13(57.14), H5.192(5.195);  $^1\text{H}$  NMR( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  0.876~0.927 (m, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.193~1.402(m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.580~1.816(m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.761~3.039(m, 2H, 环醚  $\text{CH}_2$ ), 7.221~7.280 (m, H, Ph-H), 7.319~7.360 (m, H, Ph-H), 7.410~7.456 (m, H, Ph-H); IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2962(CH), 1699 (C=O), 1585 (Ph), 824、

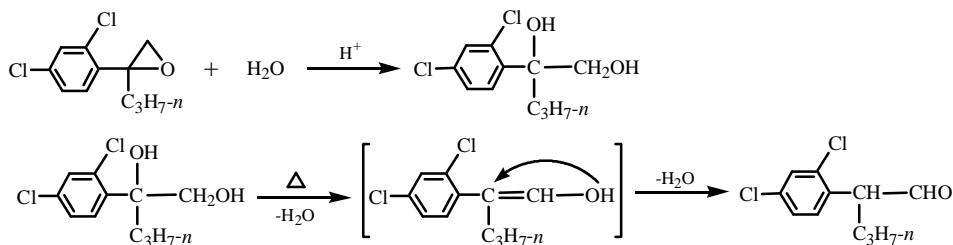
1103(环醚  $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array} \text{CH} \text{---})$ 。

2.1.2 2-(2,4-二氯苯基)-戊醛 外观: 无色透明油状液体; b.p.: 130°C/266Pa; 折光率:  $n_D^{25}$  1.5355; 元素分析  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{O}/\%$ , 实测值(计算值)/%: C57.14(57.14), H5.194(5.195);  $^1\text{H}$  NMR( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 0.948(m, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.269~1.362 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.661~1.754 (m, H,  $\text{CH}_2$  与 CH 相连), 2.067~2.141 (m, H,  $\text{CH}_2$  与 CH 相连), 4.072~4.109 (m, H, CH), 7.093~7.141 (m, H, Ph-H), 7.292~7.311 (m, H, Ph-H), 7.473~7.483(m, H, Ph-H), 9.604~9.694(s, H, CHO); IR(KBr),  $\text{u}/\text{cm}^{-1}$ : 2961(CH), 1726(C=O), 1586 (ph)。

以上分析数据表明, 该产物即为 2-(2,4-二氯苯基)-戊醛。

## 2.2 环氧化物异构化形成醛的可能反应机理

研究结果表明, 在酸性催化条件下 2-(2,4-二氯苯基)-1,2-环氧戊烷异构化生成 2-(2,4-二氯苯基)-戊醛的反应, 当有适量水的存在下, 有利于反应的进行。根据环氧化物的结构、性质, 笔者推测异构化反应是经过如下历程完成的: 环氧化合物(I)在微酸性催化条件, 先与水发生开环反应形成二元醇(II), 然后在加热条件下失水生成不稳定的中间体烯醇, 再生成醛。反应式表示如下:



## 参考文献

- [1] W Ruess, G Knauf-Beiter, R Beatrice Kung et.al. USP: 6248748, 2001.
- [2] H Sauter, K Schelberger, G Lorenz et al. USP: 5484779, 1996.
- [3] 沙家骏, 张敏恒, 姜雅君 等. 国外新农药品种手册. 北京: 化学工业出版社, 1993: 255~257.
- [4] K Chamberlain, L Geoffrey, Bateman et al. Pestic. Sci., 1991, 31: 185~196.
- [5] W Handjuerg, B Peter, P Radimerski et al. USP: 4556717, 1985.
- [6] J H Vosselaar, L J Arendonk. USP: 4598085, 1986.
- [7] M Ludwig, K Walter. EP: 063099, 1982.
- [8] F Schaub. USP: 4849439, 1989.