

α -(吡啶-2-甲酰氧基)烃基磷酸酯的合成与植物生长调节活性

刘绪峰** 贺红武* 周青春 孙仁富 刘钊杰

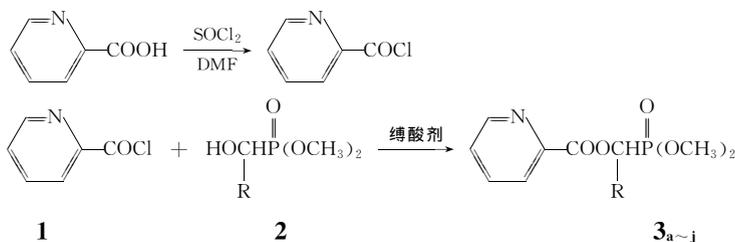
(华中师范大学农药化学研究所, 武汉 430079)

摘 要 合成了 10 个未见文献报道的标题化合物 $3_{a\sim j}$ 。所有目标化合物的结构均经元素分析、IR、 ^1H NMR 和 MS 确证。生物试验结果表明, 该类化合物具有一定的植物生长调节活性。

关键词 磷酸酯; 植物生长调节活性

为了考察含氮杂环基对磷酸酯骨架母体生物活性的影响, 前文报道了将吡啶甲酰基引入磷酸酯中, 合成了含吡啶基的烃基磷酸酯并测试了它们的植物生长调节活性^[1]。本研究设计合成了 α -(吡啶-2-甲酰氧基)烃基磷酸酯, 并考察了该类化合物的植物生长调节活性。

目标化合物合成路线如下:



1 实验部分

1.1 仪器

983 型红外光谱仪和 2400CHN 元素分析仪(美国 Perkin-Elmer 公司生产); XL-200 型超导核磁共振仪(美国 Varian 公司生产), TMS 为内标, CDCl_3 为溶剂; HP-5988A 型质谱仪, X4 型显微熔点测定仪与 Abbe 折光仪(北京第三光学仪器厂生产)。

1.2 α -羟基磷酸酯 2 的合成

参见文献[2]的方法制备。

1.3 吡啶-2-甲酰氯(1)的制备

在配有磁力搅拌的 100 mL 圆底烧瓶中, 加入 20 mL SOCl_2 , 在搅拌下滴加 2 mL DMF 后慢慢滴加 0.02 mol 吡啶-2-甲酸, 装上配有干燥管的回流冷凝管在 40 °C 和 60 °C 下分别反应 1 h, 减压蒸除过量的 SOCl_2 , 剩余物趁热溶于氯仿, 以用于目标化合物 $3_{a\sim j}$ 的合成。

1.4 目标化合物 $3_{a\sim j}$ 的合成通法

在配有磁力搅拌、温度计的 250 mL 三颈瓶中加入 40 mL 含 0.02 mol α -羟基磷酸二甲酯的 CHCl_3 溶液, 以 0.02 mol 三乙胺为缚酸剂, 然后在 15 °C 以下滴加 0.02 mol 吡啶-2-甲酰氯的氯仿溶液, 滴毕, 保温反应 1~1.5 h 后升温至 40~45 °C 反应 2~2.5 h。反应毕, 反应液分别

用 10% Na_2CO_3 、 NaCl 饱和溶液洗涤,有机相用无水 Na_2SO_4 干燥,脱溶后得粗品,柱层析分离得纯品。洗脱剂:石油醚和丙酮(3:1)。

2 结果与讨论

通过元素分析、IR、 ^1H NMR、MS 等确证了 3_{a-j} 的化学结构,元素分析数据见表 1,核磁数据见表 2。

IR 数据说明,目标化合物 3_{a-j} 的特征基团均有明显吸收, $\text{C}=\text{O}$ 与 $\text{P}=\text{O}$ 伸缩振动吸收,分别在 1740 cm^{-1} 及 1250 cm^{-1} 处, $1500\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ 范围为苯环和吡啶环骨架伸缩振动吸收。

Table 1 The data of compounds 3_{a-j}

Compd.	R	Yield(%)	n_D^{20} or m. p. / °C	Elemental analysis(%, Calcd.)			m/z(%) M ⁺
				C	H	N	
3_a	H	64.6	1.3258	44.28(44.09)	4.84(4.93)	5.55(5.71)	245(0.4)
3_b	Me	53.2	30°C	46.25(46.34)	5.34(5.44)	5.63(5.40)	259(3.6)
3_c	Et	49.7	1.3754	48.60(48.35)	5.35(5.16)	5.21(5.12)	273(4.2)
3_d	<i>n</i> -Pr	48.0	1.3042	50.41(50.17)	6.71(6.32)	4.75(4.88)	287(1.8)
3_e	<i>n</i> -Bu	48.5	1.4064	51.85(51.82)	6.80(6.69)	4.60(4.65)	301(1.4)
3_f	CCl_3	47.6	93°C	33.20(33.13)	3.26(3.06)	3.68(3.86)	363(0.4)
3_g	Ph	46.2	72°C	56.28(56.08)	16.43(16.13)	4.40(4.36)	321(7.5)
3_h	<i>m</i> - $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$	41.3	125°C	49.31(49.19)	15.32(15.12)	3.90(3.82)	366(0.5)
3_i	<i>o</i> - ClC_6H_4	46.4	80°C	50.35(50.65)	4.55(4.25)	4.21(3.94)	355(2.3)
3_j	2-Furyl	50.0	1.5569	50.22(50.16)	4.43(4.53)	4.68(4.50)	311(8.7)

2.1 合成方法

中间体吡啶-2-甲酰氯的制备在文献[3]中曾有过报道,在此基础上,本研究以 DMF 代替文献中的溶剂 HMPA,并通过使用过量的 SOCl_2 、改变投料方式及二段升温等方法,顺利实现了吡啶-2-甲酸的酰氯化。其反应原理可用下式表示:

(1)成盐反应:



(2)酰氯化反应



在目标化合物 3_{a-j} 的合成反应中,采用有机碱如三乙胺等为缚酸剂,在极性溶剂如氯仿、二氯乙烷等溶剂的存在下,控制反应温度不宜过高,以避免 α -羟基膦酸酯及产物在碱性条件下受热分解。所得的目标产物 3_{a-j} 中 3_b 、 3_g 、 3_f 、 3_h 、 3_i 为白色固体,其它均为红棕色的粘稠物,易溶于大多数极性有机溶剂中,不溶于水,在常温下对光热稳定,在酸、碱条件下易分解。

Table 2 ^1H NMR data of compounds $3_{\text{a}}\sim\text{j}$

Compd.	^1H NMR, δ
3_{a}	3.68~3.80(d, 6H, 2OCH ₃), 4.52~4.64(d, 2H, PCH ₂), 7.65~8.80(m, 4H, Het-H)
3_{b}	1.48~2.73(q, 3H, CH ₃), 3.65~3.76(q, 6H, 2OCH ₃), 5.30~5.70(m, 1H, PCH), 7.80~8.81(m, 4H, Het-H)
3_{c}	0.79~1.12(t, 3H, CH ₂ CH ₃), 1.68~2.06(m, 2H, CH ₂ CH ₃), 3.62~3.75(q, 6H, 2OCH ₃), 5.32~5.56(m, 1H, PCH), 7.60~8.63(m, 4H, Het-H)
3_{d}	0.83~1.10(t, 3H, 2CH ₂ CH ₃), 1.21~2.08(m, 4H, 2CH ₂ CH ₃), 3.69~3.81(q, 6H, 2OCH ₃), 5.37~5.54(m, 1H, PCH), 7.76~8.73(m, 4H, Het-H)
3_{e}	0.82~1.02(t, 3H, 3CH ₂ CH ₃), 1.21~2.11(m, 6H, 3CH ₂ CH ₃), 3.70~3.80(q, 6H, 2OCH ₃), 5.37~5.54(m, 1H, PCH), 7.76~8.73(m, 4H, Het-H)
3_{f}	3.69~3.78(q, 6H, 2OCH ₃), 6.02~6.15(d, 1H, PCH), 7.58~7.96(m, 4H, Het-H)
3_{g}	3.60~3.71(q, 6H, 2OCH ₃), 5.6, 6.4(2×d, 1H, PCH), 7.20~7.52(m, 5H, Ar-H), 7.81~8.75(m, 4H, Het-H)
3_{h}	3.62~3.78(q, 6H, 2OCH ₃), 5.0, 6.5(2×d, 1H, PCH), 7.50~8.30(m, 4H, Ar-H); 7.90~8.85(m, 4H, Het-H)
3_{i}	3.50~3.70(q, 6H, 2OCH ₃), 6.70~6.82(d, 1H, PCH), 7.20~7.63(m, 4H, Ar-H), 7.90~8.85(m, 4H, Het-H)
3_{j}	3.65~3.76(q, 6H, 2OCH ₃), 6.32~7.44(m, 3H, Fu-H), 6.40~6.56(d, 1H, PCH), 7.85~8.82(m, 4H, Het-H)

2.2 植物生长调节活性

采用小麦芽鞘法、黄瓜子叶法及黄瓜生根法对目标化合物进行了植物生长调节活性测定, 结果表明这类化合物具有一定的植物生长调节活性, 其中 3_{e} 在黄瓜生根试验中, 能使植物产生愈伤组织, 具有促进植物脱分化作用。此外 3_{i} 显示了促进黄瓜生根的作用。

其它生物活性正在测定之中。

参 考 文 献

- 1 贺红武, 刘绪峰, 周青春等. 农药学报, 1999, 1(1): 90~92
- 2 Francoise T., Maryone L.. Tetrahedron Letters, 1986, 27(30): 3515
- 3 Christopher S., Taplow, Maidenhead. US 3 831 400, May 28, 1974

Synthesis and Plant Growth Regulation Activity of α -(Pyridine-2-Carboxyloxy) Alkyl Phosphonate

Liu Xufeng He Hongwu* Zhou Qingchun Sun Renfu Liu Zhaojie
(Institute of Pesticide Chemistry, Central China Normal University, Wuhan 430079)

Abstract Ten of title compounds were synthesized. All compounds were identified by elementary analysis, IR, ^1H NMR and MS. Their plant growth regulating activities were tested.

Key words Phosphonate; Plant growth regulating activity