

α -乙氧羰基环十二烷基羧酸酯的合成及其植物生长调节活性

王道全^① 陈敬红

(农药化学及农药使用技术农业部重点开放实验室, 中国农业大学基础学院)

摘要 以环十二酮为原料, 经乙氧羰基化, 酮羰基的选择性还原、酯化合成了 10 个 α -乙氧羰基环十二烷基羧酸酯。它们的结构经 IR, ¹HNMR, MS 和元素分析确证。用 ¹HNMR 还证实了顺反异构体的存在。生测结果表明, 其中的一些具有良好的促进植物生根的活性。

关键词 α -乙氧羰基环十二烷基羧酸酯; 植物生长调节剂; 合成

分类号 O62

Synthesis and Plant Growth Regulating Activity of α -Ethoxycarbonylcyclododecyl Carboxylates

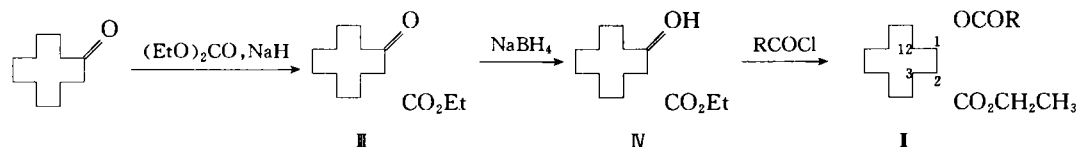
Wang Daoquan Chen Jinghong

(Key Lab of Pesticide Chemistry and Application Technology, College of Fundamental Sciences & Technology)

Abstract Ten title compounds were synthesized from cyclododecanone by ethoxycarbonylation, selective reduction of ketone carbonyl group and esterification. Their structure was confirmed by IR, MS, ¹HNMR and elemental analysis. ¹HNMR also shows that they are a mixture of cis and trans isomers. The pesticidal activities were examined and some of them have been found to be effective in promoting the growth of plant root.

Key words α -ethoxycarbonylcyclododecyl carboxylate; plant growth regulator; synthesis

我们在进行大环化合物作为农药的系统研究中曾合成了一系列结构新颖的 1,13-(取代亚甲基)- α -羟甲基环十二烷醇 (I)^[1], 并发现它们中多数具有促进植物生长的活性。从构象的相似性出发, 我们又考察了结构相对简单, 合成较易的 α -乙氧羰基环十二烷基羧酸酯 (II) 的农药活性。以环十二酮为原料, 经乙氧羰基化, 酮羰基的选择性还原、酯化, 共合成 10 个目标化合物。



R 基团见表 1。

生测结果表明, II 与 I 相似, 它们对病、虫、草害基本无效, 但部分化合物显示出良好的促进植物生根的活性。

收稿日期: 1997-04-01

①王道全, 北京圆明园西路 2 号中国农业大学(西校区), 100094

1 实验部分

仪器:岛津 435 型 IR 光谱仪, NaCl 盐片, 液膜法; JEOL FX 90 型核磁共振仪, CDCl_3 为溶剂, TMS 为内标; MAT 4510 型质谱仪, 电子轰击法。

试剂:环十二酮由江苏清江化工研究所出品, 无水苯由普通苯经 CaCl_2 干燥后, 加入金属钠和二苯甲酮, N_2 保护下回流至溶液呈蓝紫色后蒸出备用。

(1) III 和 IV 的合成 按文献[1]的程序进行。

(2) I 的合成 IV (2 mmol) 与无水苯 (5 mL) 和无水吡啶 (2.4 mL) 的混合物在 N_2 保护下, 冰水浴中搅拌 10 min 后迅速加入酰氯 (2 mmol), 搅拌过夜。加入 5 g 碎冰, 1%~3% HCl 中和至中性。混合物用乙醚萃取 3 次, 合并有机相并依次用饱和 NaHCO_3 溶液和饱和食盐水洗至中性, 无水 Na_2SO_4 干燥, 过滤, 减压蒸去溶剂得粗品。粗品经硅胶柱层析, 石油醚和乙醚混合液洗脱得目标化合物 I。相关数据见表 1 和表 2。

表 1 化合物 I 的物理常数和元素分析结果

化合物	R	纯化方法*	物态	收率(%)	分子式 (相对分子质量)	元素分析, 实测(计算)%		
						C	H	N or Cl
I 1	C_6H_5-	a	无色粘稠液	76	$\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{O}_4$ (360.48)	73.83 (73.30)	8.80 (8.95)	
I 2	$3\text{-MeC}_6\text{H}_4-$	b	无色粘稠液	74	$\text{C}_{23}\text{H}_{34}\text{O}_4$ (374.50)	73.64 (73.76)	8.95 (9.15)	
I 3	$4\text{-phC}_6\text{H}_4-$	a	无色粘稠液	69	$\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{O}_4$ (436.57)	77.19 (77.03)	8.38 (8.31)	
I 4	$4\text{-ClC}_6\text{H}_4-$	a	无色粘稠液	82	$\text{C}_{22}\text{H}_{31}\text{O}_4\text{Cl}$ (394.92)	67.15 (66.91)	7.92 (7.91)	9.07(Cl) (8.98)
I 5	$4\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4-$	a	淡黄色粘稠液	82	$\text{C}_{22}\text{H}_{31}\text{NO}_6$ (405.48)	64.95 (65.16)	7.78 (7.70)	3.21(N) 3.45
I 6	$3,5\text{-(O}_2\text{N)}_2\text{C}_6\text{H}_3-$	a	淡黄色粘稠液	79	$\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_6$ (450.47)	58.80 (58.66)	6.68 (6.71)	6.23(N) (6.22)
I 7	PhCH=CH-	b	淡黄色粘稠液	83	$\text{C}_{24}\text{H}_{34}\text{O}_4$ (386.51)	74.60 (74.58)	9.01 (8.87)	
I 8	$4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{(i-C}_3\text{H}_7\text{)CH-}$	c	淡黄色粘稠液	62	$\text{C}_{26}\text{H}_{39}\text{O}_4\text{Cl}$ (451.02)	69.15 (69.23)	8.64 (8.72)	7.92(Cl) (7.86)
I 9	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{CH}_2-$	b	淡黄色粘稠液	85	$\text{C}_{27}\text{H}_{50}\text{O}_4$ (438.67)	73.38 (73.92)	11.26 (11.49)	
I 10	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O-}$	b	无色粘稠液	79	$\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_5$ (328.44)	66.09 (65.82)	9.78 (9.82)	

* 硅胶柱层析, 洗脱剂: 乙醚/石油醚(a, 1:10; b, 1:15; c, 1:20)

2 结果和讨论

2.1 化合物 I 的结构与波谱数据

化合物 I 的 IR, ^1H NMR 和 MS 谱图均与指定的结构一致。在 IR 谱图中, 除 I₉ 外, 均在 $1730\sim 1710\text{ cm}^{-1}$ 和 1740 cm^{-1} 处出现强吸收峰, 它们分别是 C_1 和 C_2 上取代基中羰基的伸

缩振动。Ⅱ, 的这 2 个吸收峰可能恰好重叠, 而仅在 $1\ 740\ \text{cm}^{-1}$ 处出现单一的吸收。

表 2 化合物 Ⅱ 的波谱数据

化合物	IR, cm^{-1}	^1H NMR, δ	MS(EI), m/e
Ⅱ 1	1 740, 1 720	1.02~2.18(m, 23H, $\text{C}_3-\text{C}_{12}(\text{CH}_2)+\text{OCH}_2\text{CH}_3$), 2.68~3.12(m, 1H, C_2-H), 3.92~4.26(m, 2H, OCH_2Me), 5.28~5.60(m, 1H, C_1-H), 7.34~8.08(m, 5H, Ar-H)	361(M+1), 360(M), 315, 255, 238, 182, 105(B)
Ⅱ 2	1 740, 1 710	1.04~2.16(m, 23H, $\text{C}_3-\text{C}_{12}(\text{CH}_2)+\text{OCH}_2\text{CH}_3$), 2.38(S, 3H, Ar- CH_3), 2.68~3.16(m, 1H, C_2-H), 3.94~4.22(m, 2H, OCH_2Me), 5.28~5.56(m, 1H, C_1-H), 7.20~7.88(m, 4H, Ar-H)	375(M+1), 329, 300, 238, 119(B)
Ⅱ 3	1 740, 1 725	1.08~2.10(m, 23H, $\text{C}_3-\text{C}_{12}(\text{CH}_2)+\text{OCH}_2\text{CH}_3$), 2.60~3.00(m, 1H, C_2-H), 3.94~4.16(m, 2H, OCH_2Me), 4.72~5.08(m, 1H, C_1-H), 7.36~8.24(m, 9H, Ar-H)	437(M+1), 254, 238(B), 198, 182
Ⅱ 4	1 740, 1 720	1.04~2.20(m, 23H, $\text{C}_3-\text{C}_{12}(\text{CH}_2)+\text{OCH}_2\text{CH}_3$), 2.68~3.12(m, 1H, C_2-H), 3.92~4.24(m, 2H, OCH_2Me), 5.26~5.56(m, 1H, C_1-H), 7.37(α , 2H, J=8.1Hz, Ar-H), 7.91(d, 2H, J=8.1Hz, Ar-H)	395(M+1), 349, 320, 238(B), 140
Ⅱ 5	1 740, 1 720	1.04~2.20(m, 23H, $\text{C}_3-\text{C}_{12}(\text{CH}_2)+\text{OCH}_2\text{CH}_3$), 2.68~3.16(m, 1H, C_2-H), 3.96~4.28(m, 2H, OCH_2Me), 5.32~5.60(m, 1H, C_1-H), 8.04~8.36(m, 4H, Ar-H)	406(M+1), 360, 255, 238, 151(B), 123
Ⅱ 6	1 740, 1 725	1.04~2.16(m, 23H, $\text{C}_3-\text{C}_{12}(\text{CH}_2)+\text{OCH}_2\text{CH}_3$), 2.68~3.16(m, 1H, C_2-H), 4.00~4.30(m, 2H, OCH_2Me), 5.36~5.68(m, 1H, C_1-H), 9.04~9.26(m, 3H, Ar-H)	451(M+1), 255, 238(B), 195, 164
Ⅱ 7	1 740, 1 710	1.04~2.20(m, 23H, $\text{C}_3-\text{C}_{12}(\text{CH}_2)+\text{OCH}_2\text{CH}_3$), 2.60~3.04(m, 1H, C_2-H), 4.00~4.32(m, 2H, OCH_2Me), 5.20~5.50(m, 1H, C_1-H), 6.30~6.54(1H, d, J=16.2Hz, $\text{OCO CH}=\text{C}$), 7.30~7.82(m, 5H, Ar-H + C=CHAr)	387(M+1), 386(M), 329, 300, 238, 148, 131(B)
Ⅱ 8	1 740, 1 730	0.76~2.52(m, 30H, $\text{C}_3-\text{C}_{12}(\text{CH}_2)+\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.68~3.24(m, 2H, $\text{C}_2-\text{H}+\text{Ar}-\text{CH}$), 4.00~4.38(m, 2H, OCH_2Me), 5.34~5.60(m, 1H, C_1-H), 7.12~7.56(m, 4H, Ar-H)	451(m+1), 404, 377, 255, 239(B), 212, 196
Ⅱ 9	1 740	0.72~2.28(m, 46H, $\text{C}_3-\text{C}_{12}(\text{CH}_2)+\text{CO}(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3+\text{OCH}_2\text{CH}_3$), 2.52~3.04(m, 1H, C_2-H), 3.98~4.34(m, 2H, OCH_2Me), 5.12~5.40(m, 1H, C_1-H)	437(M-1), 255, 238(B), 183
Ⅱ 10	1 735, 1 730	1.02~2.08(m, 26H, $\text{C}_3-\text{C}_{12}(\text{CH}_2)+\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3+\text{OCH}_2\text{CH}_3$), 2.58~2.98(m, 1H, C_2-H), 4.00~4.34(m, 4H, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{Me}+\text{OCH}_2\text{Me}$), 4.96~5.22(m, 1H, C_1-H)	329(m+1), 328(M), 283, 255, 239, 211, 182, 55(B)

Ⅱ 的 MS 谱图表明, 它们的碎裂有很强的规律, 都有 M, M+1 或 M-1 峰。除 Ⅱ 10 外, 均有 (M-COR) 峰 (255 或 254), (M-OCOR) 峰 (238 或 239) 及其 RCO 峰 (数值各不相同), 基峰为 (M-OCOR) 峰或 RCO 峰, 多数化合物具有 (M-OEt) 峰 (数值各不相同)。 ^1H NMR 谱图中各吸收峰均有归属。它们的某些特征还反映了化合物 Ⅱ 为顺反异构体混合物的事实 (下节讨论)。

2.2 Ⅱ 的顺反异构体

化合物 Ⅱ 在常温下均为粘稠状液体。这一事实可由它们是顺反异构体的混合物来加以解

释。由于它们尚未显示出进一步开发的價值,因此未对其进行分离。化合物 I 为顺反异构体混合物虽未经分离证实,然而它们的¹H NMR 谱的某些特征表明了顺反异构体的存在。在正常情况下,乙氧基中的甲基和亚甲基应分别裂分为三重峰和四重峰,但是在化合物 I 中它们却都呈现为不规则的多重峰,经过仔细的分析,部分化合物的这 2 组峰可以清晰地解析为 2 组三重峰和 2 组四重峰,为顺反异构体的同时存在提供了证据。现以 I 4 为例加以说明(图 1)。

由图 1 可见,化学位移为 3.91~4.24 的这组峰(OCH₂CH₃)可以解析为 2 组四重峰,化学位移分别是 4.11 和 4.06,偶合常数均为 7.2 Hz,较低场者积分值较高。而在大环巨大吸收峰右侧的一组峰(OCH₂CH₃)可以解析为 2 组三重峰,化学位移分别是 1.18 和 1.13,偶合常数同样均为 7.2 Hz 较低场者积分值较大。

2.3 I 的促根生长活性

采用黄瓜子叶生根法,吲哚乙酸为对照药剂,测定了化合物 I 在 10 mg·L⁻¹ 的质量浓度下对根生长的影响,并按下述公式计算活性:

$[(T-CK)/CK] \times 100\%$ 。式中 T 为处理,CK 为对照,结果见表 3。其中正值表示受试化合物促根生长的活性高于对照,负值表示活性低于对照,零则表示活性与对照相当。结果表明,化合物 I 中有一些具有良好的促进植物生根的活性,其中 I 3 和 I 8 的活性等于或超过对照药剂活性的 140%,有开发为植物生长调节剂的可能性。对 I 的其他农药活性的测定显示,它们对病、虫、草害基本无效。

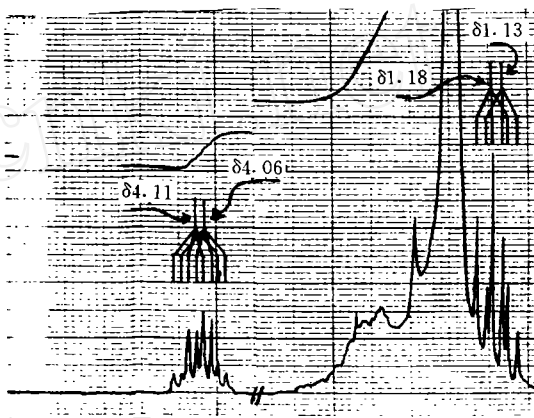


图 1 化合物 I 4 的¹H NMR 谱图(部分)

表 3 化合物 I 的促根生长活性

项目	I 1	I 2	I 3	I 4	I 5	I 6	I 7	I 8	I 9	I 10
活性(%)	-16	-36	64	24	12	-12	28	40	-4	0

参 考 文 献

- 王道全,陈敬红. 1,13-取代亚甲基- α -羟甲基环十二烷醇的合成及其立体异构体的构象分析. 应用化学, 1996,13(3):25