

取代环戊酮-氮氧化喹啉甲醛双腙 合成与除草活性研究

马敬中, 占升卫, 武冬梅, 汪有生

(华中农业大学理学院, 湖北 武汉 430070)

摘要:用环戊酮和简单脂肪仲胺进行 Mannich 反应, 以及和脂肪醛酮进行交叉羟醛缩合合成了 α -胺亚甲基环戊酮和 α -亚甲基环戊酮 2 类中间体; 用水合肼、 α -取代环戊酮与二氮氧化喹啉甲醛反应, 合成了 10 种混合双腙(1~10)。考察了这些新化合物对稗草和野苋菜的除草活性, 结果表明题涉新化合物都表现了不同程度的抑制杂草生长活性, 其中双腙 10、双腙 9 分别在 100、200 mg/L 质量浓度下对野苋菜有全杀灭作用; 双腙 10、双腙 9、双腙 7 分别在 100、400、800 mg/L 质量浓度时对稗草有全杀灭作用。

关键词:取代环戊酮-氮氧化喹啉甲醛混合腙; 合成; 除草活性

中图分类号: O626.3

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2008)05-0042-05

Study on synthesis and herbicidal effect of novel substituted cyclopentanone-*N*-oxoquinoline formaldehyde dihydrazones

MA Jing-zhong, ZHAN Sheng-wei, WU Dong-mei, WANG You-sheng

(College of Science, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China)

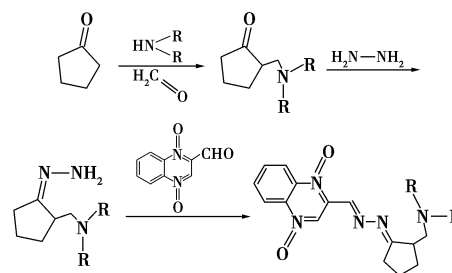
Abstract: Two kinds of α -substituted cyclopentanones are synthesized via Mannich reaction of cyclopentanone with simple secondary amines, and the Aldol cross condensation of cyclopentanone with fatty aldehydes and ketons. Then ten novel dihydrazones are synthesized with above substituted cyclopentanones, *N*-oxoquinoline formaldehyde and hydrazine. The title compounds are screened by the herbicidal activities on wild *amaranth* and *Echinochloa crusgalli* L. The results shows that the dihydrazones have various degrees of herbicidal activities, among them compound 10 and 9 is 100% at the consistency of 100 mg/L and 200 mg/L on *Echinochloa crusgalli* L., respectively, and 10, 9, 7 also 100% at the consistency of 100 mg/L, 400 mg/L, 800 mg/L on *Brassica napus* L., respectively.

Key words: substituted cyclopentanone-*N*-oxoquinoline formaldehyde dihydrazone; synthesis; herbicidal activity

α -羟基、亚基环戊酮以及环戊酮 Mannich 碱是具有抗癌、消炎活性的物质, 个别衍生物如二氢茉莉酸酯则是具有植物生理活性的物质^[4], 此类化合物的主要特点是低毒副作用和较明显的抑菌活性^[1-4]。氮氧化喹啉衍生物也具有抗癌、杀菌和促动物生长活性, 笔者曾发现氮氧化喹啉甲醛腙具有除草活性^[5], 在本文中拟将 2 种具有生物活性的亚结构引入分子, 设计合成 2 类 α -取代基环戊酮-氮氧化喹啉-2-甲醛混合双腙新化合物, 研究它们的除草活性, 为系统探究取代环戊酮-二氮氧化喹啉甲醛混合双腙的除草活性提供参考。

1 合成原理

Mannich 碱类混合腙的合成反应如下:



Mannich 碱混合腙分子中 N 原子上 R 及环戊酮 5-位取代基如表 1 所示。

表 1 Mannich 碱混合腙分子中 N 原子上 R 及环戊酮 5-位取代基

Mannich 碱混合腙	1	2
R	$-(CH_2)_5-$	$-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$
5-位取代基	H	H

收稿日期: 2008-02-14

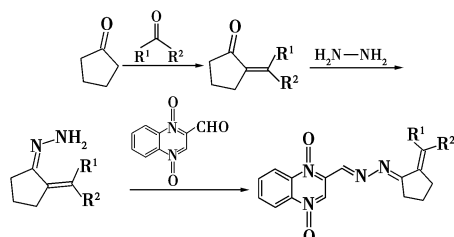
基金项目: 湖北省自然科学基金资助课题(2006ABA167)

作者简介: 马敬中(1958-), 男, 博士, 教授, 主要从事新农药合成及天然产物研究, majingzhong@mail.hzau.edu.cn.

续表

Mannich 碱混合脒	3	4	5	6	7
R	—(CH ₂) ₄ —	Me	Et	Me	Et
5-位取代基	H	CH ₂ NMe ₂	CH ₂ NEt ₂	H	H

亚烷基环戊酮混合双脒的合成反应如下:



亚烷基环戊酮混合脒有亚丁基(8)、亚异丙基(9)和亚丙基环戊酮混合脒(10)。

2 实验部分

2.1 主要材料与实验仪器

甲醛(质量分数 38% 的水溶液)、丙醛、丙酮、正丁醛、环戊酮、六氢吡啶、四氢吡咯、吗啉、二甲胺、二乙胺、水合肼(质量分数 85% 的水溶液)、无水乙醇、乙醇(质量分数 95%)、二甲亚砜(DMSO),均为分析纯。实验植物为野苋菜和稗草。

Bruker ARX-500 核磁共振谱仪(¹H-NMR),溶剂为 F₃CCO₂D, 四甲基硅烷为内标;日本岛津 IR-453 红外光谱仪(IR),溴化钾压片法;Elementar Vario 直型元素分析仪;美国 Varian 公司 MS Saturn 2000 型质谱仪;X₄ 数字显微熔点仪。

2.2 合成步骤

2.2.1 中间体的合成

(a) 氮氧化喹啉甲酰胺的合成方法参见文献[6]。

(b) α-二甲氨基亚甲基环戊酮等的合成:取 16 mL 33% 二甲胺水溶液(约 0.12 mol)加入到 250 mL 的两颈烧瓶中,再加入 90 mL 无水乙醇,滴加浓盐酸直至整个体系的 pH 在 3~4,再加入 7.2 g 多聚甲醛(约 0.24 mol)和 9 mL 的环戊酮(约 0.11 mol)。搅拌下加热回流 2 h,再加入 3.0 g(约 0.1 mol)多聚甲醛,再回流 4 h。蒸馏出乙醇后得到黄色胶状物,加适量蒸馏水溶解,抽滤除去不溶物。滤液用 50 mL 质量分数 5% 的氢氧化钠水溶液碱化,溶液呈明显碱性。乙醚(15 mL × 2)萃取,合并有机相,无水硫酸镁干燥,蒸去乙醚,余液为 α-二甲氨基亚甲基环戊酮(Mannich 碱),折光率 1.4764。α-二乙胺基亚甲基环戊酮、α-(四氢吡咯-1-基)亚甲基环戊酮、α-(六氢吡咯-1-基)亚甲基环戊酮、α-(吗啉-1-基)亚甲基环戊酮、2,5-二[(二甲氨基)亚甲基]环戊酮、2,5-二[(二乙胺基)亚甲基]环戊酮的合成类似于 2-二甲氨基亚甲基环戊酮的合成。

(c) α-亚异丙基环戊酮的合成:将 32 mL(约 0.42 mol)丙酮加到 120 mL 6% 质量分数的氢氧化钠溶液中,在室温下剧烈搅拌,并滴加 10.6 mL(约 0.12 mol)环戊酮。滴加完毕后,再在室温下剧烈搅拌 10 h。停止搅拌,用冰醋酸中和到 pH 为 7 后,用乙醚萃取(20 mL × 2),合并萃取液,加入无水硫酸镁,放置 10 min,倾析出液相。50℃ 水浴蒸馏,回收

(上接第 41 页)

- [3] Department of Energy. Roadmap for biomass technologies in the United States [R]. Washington D C, 2002.
- [4] Laser M, Schulman D, Allen S G, *et al.* A comparison of liquid hot water and steam pretreatment of sugar cane bagasse for bioconversion to ethanol[J]. *Bioresource Technology*, 2002, 81: 33-44.
- [5] 宋占午, 刘艳玲. 3,5-二硝基水杨酸测定还原糖含量的条件探讨[J]. *西北师范大学学报:自然科学版*, 1997, 33(2): 52-55.
- [6] 董晓艳. 生物化学实验[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 34-37.
- [7] Sasaki M, Kabyemela B, Malaluan R, *et al.* Cellulose hydrolysis in subcritical and supercritical water[J]. *Journal of Supercritical Fluids*, 1998, 13: 261-268.
- [8] 吕秀阳, 迫田章义, 铃木基之. 纤维素在近邻界水中的分解动力学和产物分布[J]. *化工学报*, 2001, 52(6): 556-559.
- [9] Garrote G, Dominguez H, Parajo J C. Kinetic modeling of corncob auto-hydrolysis[J]. *Process Biochemistry* 2001, 36: 571-578.

- [10] Laser M. Hydrothermal pretreatment of cellulosic biomass for bioconversion to ethanol[D]. Dartmouth: Dartmouth College, 2001.
- [11] Nabarlaz D, Ebringerová A, Montané D. Autohydrolysis agriculture byproducts for production of xylo-oligosaccharides[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2007, 69: 20-28.
- [12] Saeman J F. Kinetics of wood saccharification hydrolysis of cellulose and decomposition of sugars in dilute acid at high temperature[J]. *Industrial and Engineering Chemistry*, 1945(1): 43-52.
- [13] Shu-Lai Mok W, Antal Jr M J. Productive and parasitic pathways in dilute acid: Catalyzed hydrolysis of cellulose[J]. *Ind Eng Chem Res*, 1992, 31(1): 94-100.
- [14] Kim S B, Lee Y Y. Kinetics in acid catalyzed hydrolysis of hardwood hemicellulose[J]. *Biotechnology Bioengineering Symposium*, 1987, 17: 71-84.
- [15] Aguilar R, Ramirez J A, Garrote G, *et al.* Kinetic study of the acid hydrolysis of sugar cane bagasse[J]. *Journal of Food Engineering*, 2002, 55: 309-318. ■

乙醚。残余液体减压蒸馏,收集沸点 80~82℃(160 Pa)的馏分,得无色液体 3.56 g,收率 25%,折光率 1.4878。 α -亚丁基环戊酮、 α -亚丙基环戊酮的合成类似于 α -亚异丙基环戊酮的合成,只是将加料顺序交换,即将正丁醛、丙醛滴加到环戊酮的氢氧化钠水溶液中。

(d) α -二甲胺基亚甲基环戊酮单脲等的合成:量取 85%水合肼 1.1 mL(约 0.025 mol)置于 100 mL 的烧杯中,加入 15 mL 乙醇(质量分数 95%)稀释,电磁搅拌。移取二甲胺基亚甲基环戊酮 2.12 g(约 0.02 mol)于 50 mL 烧杯中,加入 10 mL 无水乙醇稀释,室温下滴加到盛有水合肼的烧杯中搅拌反应。烧杯开始升温即反应开始进行。继续搅拌约 20 min,得到 α -二甲胺基亚甲基环戊酮单脲的乙醇溶液。所得单脲的乙醇溶液不需分离可直接用于后续合成中混合双脲的合成。其他各取代环戊酮单脲的合成类似于二甲胺基亚甲基环戊酮单脲的合成。

2.2.2 α -二甲胺基亚甲基环戊酮-氮氧化喹啉甲醛混合双脲的合成

在 100 mL 的三角烧瓶中加入自合成的 α -二甲胺基亚甲基环戊酮单脲中间体溶液 25 mL(约含单脲中间体 0.02 mol),添加无水乙醇 25 mL,加入

0.8 mol/L 的氮氧化喹啉甲醛溶液 25 mL(约含氮氧化喹啉甲醛 0.02 mol),室温下电磁搅拌约 20 min,有大量沉淀析出。过滤沉淀,用无水乙醇淋洗至洗出液无色为止。固体在 100℃烘箱烘干得粗产品 4.54 g,产率 73.5%。粗产品在二甲亚砷和无水乙醇(体积比 1:1)的混合溶液中重结晶得氮氧化喹啉甲醛- α -二甲胺基亚甲基环戊酮双脲纯品。

其他各种混合双脲的合成类似于氮氧化喹啉甲醛- α -二甲胺基环戊酮-混合双脲的合成,所得粗品在二甲亚砷中重结晶提纯后进行结构测试。

2.2.3 除草活性实验

除草活性实验按文献[6]进行。设定 100、200、400、800 mg/L 4 个浓度梯度,以乳化剂为空白对照,对生长良好的约 2cm 高的幼苗喷施。每盆喷施 5 mL,每种浓度重复 5 次。喷药 10 d 后统计植株生长抑制与死亡情况。

3 结果与讨论

3.1 新化合物的物理性质与结构表征

10 种混合双脲的物理性质与结构表征如表 2 和表 3 所示。

表 2 混合双脲的物理性质和元素分析数据

化合物	产率/%	颜色	熔点/℃	最大质荷比 (<i>m/z</i>)	基峰 (<i>m/z</i>)	元素分析(理论值)/%		
						C	H	N
1	77.0	淡红	216~217	367	181	64.34(65.32)	6.74(6.80)	18.84(19.05)
2	74.0	亮黄	210~211	369	183	60.96(61.27)	6.21(6.23)	18.74(18.95)
3	68.7	淡褐	213~214	354	166	64.25(64.51)	6.50(6.51)	19.57(19.81)
4	72.6	淡黄	210~211	384	188	62.38(62.42)	7.26(7.28)	21.59(21.85)
5	75.8	淡黄	211~212	441	189	65.04(65.37)	8.16(8.17)	18.67(19.07)
6	69.8	橙黄	211~212	355	169	63.44(64.15)	6.99(7.03)	19.43(19.69)
7	73.5	橙黄	210~211	327	141	62.20(62.32)	6.34(6.42)	20.91(21.38)
8	71.1	棕褐	198~199	324	138	65.79(66.59)	6.13(6.17)	17.10(17.26)
9	67.4	棕褐	195~196	311	124	65.93(65.73)	5.83(5.80)	17.59(18.04)
10	75.0	棕黄	201~202	310	95	65.60(65.73)	5.77(5.80)	17.72(18.04)

注:表中产率均以取代环戊酮计;新化合物均在分解点熔解。

表 3 混合双脲的 IR 和 $^1\text{H-NMR}$ 数据

混合脲	$\nu(\text{IR})/\text{cm}^{-1}$	$\delta(^1\text{H-NMR})$
1	715(苯环邻位取代,喹啉环), 827(苯环邻位取代), 1330(叔胺 $\nu_{\text{C-N}}$), 1640(席夫碱 $\nu_{\text{C-N}}$), 2780(五元环 CH_2 $\nu_{\text{C-H}}$), 2860(开链 CH_2 $\nu_{\text{C-H}}$)	1.36~1.55(6H, m), 1.69~1.88(2H, m), 2.02~2.07(2H, m), 2.16~2.49(6H, m), 2.91~2.98(1H, m), 3.05~3.11(1H, m), 3.26~3.30(1H, m), 7.92~8.06(2H, m), 8.46~8.48(1H, m), 8.75~8.77(1H, m), 8.81(1H, m), 9.05(1H, m)
2	713(苯环邻位取代,喹啉环), 1125(醚键 $\nu_{\text{C-O-C}}$), 1325(叔胺 $\nu_{\text{C-N}}$), 1596($\nu_{\text{C-N-O}}$), 1650(席夫碱 $\nu_{\text{C-N}}$), 2775(五元环 CH_2 $\nu_{\text{C-H}}$), 2860(开链 CH_2 $\nu_{\text{C-H}}$)	1.68~1.90(2H, m), 2.02~2.07(2H, m), 2.10~2.33(2H, m), 2.38~2.52(4H, m), 2.87~2.93(1H, m), 3.07~3.13(1H, m), 3.28~3.31(1H, m), 3.48~3.60(4H, m), 7.92~8.06(2H, m), 8.46~8.48(1H, m), 8.75~8.77(1H, m), 8.81(1H, m), 9.05(1H, m)

续表

混合脒	$\nu(\text{IR})/\text{cm}^{-1}$	$\delta(^1\text{H-NMR})$
3	699(苯环邻位取代, 喹啉环), 1340(叔胺 $\nu_{\text{C-N}}$), 1587($\nu_{\text{C-N-O}}$), 1650(席夫碱 $\nu_{\text{C=N}}$), 2750(五元环 $\text{CH}_2 \nu_{\text{C-H}}$), 2890(开链 $\text{CH}_2 \nu_{\text{C-H}}$)	1.6 ~ 1.88(6H, m), 2 ~ 2.07(2H, m), 2.17 ~ 2.35(2H, m), 2.75 ~ 2.97(5H, m), 3.05 ~ 3.11(1H, m), 3.25 ~ 3.31(1H, m), 7.92 ~ 8.06(2H, m), 8.46 ~ 8.48(1H, m), 8.75 ~ 8.77(1H, m), 8.81(1H, m), 9.05(1H, m)
4	718(苯环邻位取代, 喹啉环), 1335(叔胺 $\nu_{\text{C-N}}$), 1650(席夫碱 $\nu_{\text{C=N}}$), 2785(五元环 $\nu_{\text{C-H}}$), 2870($\text{CH}_3 \nu_{\text{C-H}}$), 2880(开链 $\text{CH}_2 \nu_{\text{C-H}}$)	1.84 ~ 1.87(2H, m), 2.14 ~ 2.17(2H, m), 2.19(12H, s), 2.88 ~ 2.89(2H, m), 3.03 ~ 3.07(2H, m), 3.23 ~ 3.27(2H, m), 7.92 ~ 7.96(H, m), 8.02 ~ 8.06(1H, m), 8.46 ~ 8.48(1H, m), 8.75 ~ 8.77(1H, m), 8.81(1H, m), 9.06(1H, m)
5	715(苯环邻位取代, 喹啉环), 1340(叔胺 $\nu_{\text{C-N}}$), 1585($\nu_{\text{C-N-O}}$), 1650(席夫碱 $\nu_{\text{C=N}}$), 2795(五元环 $\text{CH}_2 \nu_{\text{C-H}}$), 2875($\text{CH}_3 \nu_{\text{C-H}}$), 2890(开链 $\text{CH}_2 \nu_{\text{C-H}}$)	0.93 ~ 0.97(12H, t, $J = 12.1$), 1.90 ~ 1.94(2H, m), 2.17 ~ 2.21(2H, m), 2.43 ~ 2.48(8H, q, $J = 12.1$), 2.84 ~ 2.88(2H, m), 3.03 ~ 3.06(2H, m), 3.23 ~ 3.28(2H, m), 7.92 ~ 7.96(H, m), 8.02 ~ 8.06(1H, m), 8.46 ~ 8.48(1H, m), 8.75 ~ 8.77(1H, m), 8.81(1H, m), 9.06(1H, m)
6	715(苯环邻位取代, 喹啉环), 1337(叔胺 $\nu_{\text{C-N}}$), 1589($\nu_{\text{C-N-O}}$), 1650(席夫碱 $\nu_{\text{C=N}}$), 2785(五元环 $\text{CH}_2 \nu_{\text{C-H}}$), 2870($\text{CH}_3 \nu_{\text{C-H}}$), 2885(开链 $\text{CH}_2 \nu_{\text{C-H}}$)	0.93 ~ 0.97(6H, t, $J = 12.1$), 1.69 ~ 2.04(4H, m), 2.18 ~ 2.29(2H, m), 2.43 ~ 2.48(4H, q, $J = 12.1$), 2.89 ~ 2.95(1H, m), 3.06 ~ 3.12(1H, m), 3.27 ~ 3.31(1H, m), 7.92 ~ 8.06(2H, m), 8.46 ~ 8.48(1H, m), 8.75 ~ 8.77(1H, m), 8.81(1H, m), 9.05(1H, m)
7	715(苯环邻位取代, 喹啉环), 1340(叔胺 $\nu_{\text{C-N}}$), 1580($\nu_{\text{C-N-O}}$), 1650(席夫碱 $\nu_{\text{C=N}}$), 2795(五元环 $\text{CH}_2 \nu_{\text{C-H}}$), 2870($\text{CH}_3 \nu_{\text{C-H}}$), 2885(开链 $\text{CH}_2 \nu_{\text{C-H}}$)	1.70 ~ 1.90(2H, m), 2.01 ~ 2.07(2H, m), 2.19(6H, s), 2.17 ~ 2.35(2H, m), 2.87 ~ 2.95(1H, m), 3.06 ~ 3.13(1H, m), 3.27 ~ 3.29(1H, m), 7.92 ~ 7.96(H, m), 8.02 ~ 8.06(1H, m), 8.46 ~ 8.48(1H, m), 8.75 ~ 8.77(1H, m), 8.81(1H, m), 9.06(1H, m)
8	713(苯环邻位取代, 喹啉环), 820(烯氢 $\nu_{\text{C-H}}$), 1587($\nu_{\text{C-N-O}}$), 1650(席夫碱 $\nu_{\text{C=N}}$), 2785(五元环 $\text{CH}_2 \nu_{\text{C-H}}$), 2870($\text{CH}_3 \nu_{\text{C-H}}$), 2890(开链 $\text{CH}_2 \nu_{\text{C-H}}$)	0.88 ~ 0.92(3H, t, $J = 12.1$), 1.46 ~ 1.55(2H, m), 2.18 ~ 2.52(6H, m), 3.11 ~ 3.33(2H, m), 6.08 ~ 6.12(1H, t, $J = 13.5$), 7.92 ~ 7.96(H, m), 8.02 ~ 8.06(1H, m), 8.46 ~ 8.48(1H, m), 8.75 ~ 8.77(1H, m), 8.81(1H, m), 9.06(1H, m)
9	713(苯环邻位取代, 喹啉环), 1593($\nu_{\text{C-N-O}}$), 1640($\nu_{\text{N-N}}$), 1650(席夫碱 $\nu_{\text{C=N}}$), 2795(五元环 $\text{CH}_2 \nu_{\text{C-H}}$), 2865($\text{CH}_3 \nu_{\text{C-H}}$)	1.66(3H, s), 1.73(3H, s), 2.27 ~ 2.47(4H, m), 2.97 ~ 3.16(2H, m), 7.92 ~ 7.96(H, m), 8.02 ~ 8.06(1H, m), 8.46 ~ 8.48(1H, m), 8.75 ~ 8.77(1H, m), 9.81(1H, m), 9.06(1H, m)
10	687(苯环邻位取代), 790(苯环邻位取代), 825(烯氢 $\nu_{\text{C-H}}$), 1577($\nu_{\text{C-N-O}}$), 1650(席夫碱 $\nu_{\text{C=N}}$), 2720($\text{CH}_3 \nu_{\text{C-H}}$), 2785(五元环 $\text{CH}_2 \nu_{\text{C-H}}$), 2890(开链 $\text{CH}_2 \nu_{\text{C-H}}$)	0.97 ~ 1.01(3H, t, $J = 8$), 2.07 ~ 2.15(2H, m), 2.27 ~ 2.47(4H, m), 3.19 ~ 3.41(2H, m), 6.08 ~ 6.11(1H, t, $J = 11$), 7.92 ~ 7.96(1H, m), 8.02 ~ 8.06(1H, m), 8.46 ~ 8.48(1H, m), 8.75 ~ 8.77(1H, m), 8.81(1H, m), 9.06(1H, m)

3.2 新化合物合成条件的影响

本实验 Mannich 碱合成使用乙醇作溶剂。使用固态多聚甲醛容易控制用量, 减少副反应。碱性条件下的 Mannich 反应容易在酮的 α -位产生多取代情况^[7], 而且会发生 Cannizzaro 反应。故本研究用浓盐酸调反应体系 pH 在 3 ~ 4, 效果较好。

亚烷基环戊酮合成是采用经典的 Aldol 缩合反应。由于本反应属于交叉醇醛缩合反应, 两种醛酮都容易发生自身缩合, 故在合成亚异丙基环戊酮时用 6% 质量分数的氢氧化钠做催化剂, 将容易发生自身缩合的环戊酮滴加到不容易发生自身缩合的丙酮中; 而合成亚丁基、亚丙基环戊酮时将更容易自身缩合的醛滴加到相对难自身缩合的环戊酮的氢氧化钠溶液中。

单脒中间体合成是很容易进行的反应, 只要控

制反应条件, 副反应就可以减少到被忽略的程度。将取代环戊酮滴加到水合肼溶液中, 只要水合肼过量 1% 左右, 在反应过程中水合肼始终会大大过量, 同时采用稀溶液和室温反应的措施, 从而使得副反应产物双脒的生成量趋近于零。

为了防止单脒在升高温度的情况下生成双脒, 所得单脒溶液不蒸除溶剂, 直接进行混合双脒的合成。混合双脒合成反应在理论上容易进行, 且没有副反应。但是由于氮氧化喹啉甲酰胺制备于溶解性极好且因为沸点高(190℃)不易分离的二甲基亚砜溶剂, 导致产物由于溶解性损失而减少了收率。

3.3 混合双脒的除草活性

混合双脒的除草活性用植物生长抑制率表示, 全杀灭效果的抑制率记为 100%。实验结果如表 4 所示。可以看出, 双脒 10、8 分别在 100、200 mg/L

质量浓度对野苋菜有全杀灭作用;双脞 10、9、7 分别在 100、400、800 mg/L 质量浓度下对稗草有全杀灭

作用,其他新化合物也表现出强弱不等的抑制植物生长活性。

表 4 新化合物的除草活性实验数据

植物	质量浓度/ mg·L ⁻¹	植物生长抑制率/%									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
野苋菜	100	4.5	6.0	5.0	0.0	4.0	16.0	9.0	85.7	29.0	100
	200	4.0	7.5	8.0	1.5	9.5	25.0	20.0	100	36.0	100
	400	9.5	9.5	11.0	11.5	10.5	26.5	31.0	100	37.6	100
	800	12.7	12.0	19.5	20.2	13.8	35.0	32.5	100	40.3	100
稗草	100	5.0	5.6	0.0	2.4	3.0	3.0	10.0	20.0	15.0	100
	200	19.5	6.6	10.0	3.0	3.0	3.5	50.0	40.0	60.0	100
	400	23.3	6.7	12.0	5.9	26.0	15.0	70.0	60.0	100	100
	800	44.0	13.6	18.0	14.0	38.7	30.0	100	90.0	100	100

注:植物生长抑制率 = [(对照组植物平均株高 - 处理组植物平均)/对照组植物平均株高] × 100%。

4 结语

用 Mannich 反应和环戊酮和交叉羟醛缩合反应合成了 α -胺亚甲基环戊酮中间体和 α -亚烷基环戊酮,再通过水合肼、 α -取代环戊酮与二氮氧化喹啉啉甲醛反应合成了 10 种混合双脞。混合双脞对单子叶植物稗草和双子叶植物野苋菜具有强弱不等的抑制生长作用,其抑制植物生长活性依双脞分子结构不同而显示出巨大差异。改变双脞分子中环戊酮部分的取代基,有可能发现较高活性的新化合物。

参考文献

[1] Wang Jingli, Zhao Linxiang, Wang Rui, et al. Synthesis and anticancer activity of 2-alkylaminomethyl-5-diaryl-methylenecyclopentanone hydrochloro-

rides and related compounds[J]. Bioorganic & Medicinal Chemistry, 2005, 13(4): 1285 - 1291.

[2] 董金华,徐莉英,秦华,等. 2-(E)-(3-甲氧基-4-羟基苯 CH₂)-5-(N-取代胺 CH₃)环戊酮的合成及抗炎活性研究[J]. 药学学报, 1998, 33(7): 548 - 552.

[3] 陈国兴, 维金. 二氢茉莉酸丙酯对两系杂交粳稻灌浆结实性的影响[J]. 华中农业大学学报, 1997, 16(6): 538 - 542.

[4] 潘瑞焱, 古焕庆. 茉莉酸甲酯对花生幼苗生长和抗旱性的影响[J]. 植物生理学报, 1995, 21(3): 215 - 220.

[5] 马敬中, 胡超男, 占升卫, 等. 1,4-二氧喹啉啉甲醛双脞的合成及除草活性研究[J]. 现代化工, 2005, 25(6): 34 - 36.

[6] 马敬中, 李建洪, 何进, 等. 几种二氮氧化喹啉啉甲醛新衍生物的合成及其抗菌活性研究[J]. 华中农业大学学报: 自然科学版, 2002 (1): 391 - 393.

[7] 魏荣卿, 朱建星, 刘晓宁, 等. Mannich 反应制备氨基树脂及由其制备的整合树脂的吸附性能[J]. 现代化工, 2005, 25(6): 30 - 33. ■

加阳(中国)有限公司北京代表处正式成立

加阳公司日前宣布在北京正式成立中国代表处,由黄炳辉博士出任加阳(中国)有限公司总裁。

加阳公司总部位于加拿大的卡尔加里,该公司总裁兼首席执行官伟盛茂(Michael M. Wilson)先生表示:“我们对于在中国设立代表处感到非常高兴,这将进一步加强我们与潜在商业伙伴的紧密联系。我们期待着在这世界上最大、最有活力的农业市场上进一步发展,争取更多的发展机会”。

加阳公司中国代表处的设立将在现有的基础上为该公司在中国的发展带来更多的机会和利益。加阳公司将从中国本土购买尿素,通过其投资的公司 Canpotex 为中国客户提供氯化钾。加阳公司还持有汉枫常绿公司(Hanfeng Ever-

green, Inc) 19.6% 的股份。汉枫常绿公司是一家特种肥料供应商,加阳公司已经与之签订了硫包衣尿素技术专利使用权转让协定。

加阳公司是美洲主要的农业种植用产品零售商和农业服务提供商。通过其卓越的业务板块结构及企业运作模式,加阳公司业已成为全球领先的 3 种作物营养要素的批发商和制造商以及北美最主要的特种化肥供应商。加阳公司的战略是通过收购扩张、对现有已有的业务自身发展、通过对新产品的开发、商品化和市场化以及对国际市场的开拓来实现公司在价值链各个环节的长足发展。公司战略的目的是要在持续的发展壮大过程中使公司的收益更加稳定和稳步提高。(温笑然)