

6-苯酰氨基嘌呤和6-咪喃甲酰氨基嘌呤 合成的改进*

钟增培 王植材

(化学系)

目前已合成的激动素类缘化合物多半是支链6-氨基被取代的嘌呤类化合物。6-苯酰氨基嘌呤是人工合成细胞激动素中生物活性较高、并可与天然激动素的活性相比拟的几种化合物之一⁽¹⁾。我们改进了合成6-苯酰氨基嘌呤(XJ-4)和6-咪喃甲酰氨基嘌呤(XJ-5)的后处理方法,得到较高产率。这两个化合物分别用 $LiAlH_4$ 还原^(2,3),可得6-BA和激动素。我们用萝卜籽叶法测定了XJ-4、XJ-5的生理活性,并用牵牛花叶作了保鲜试验。结果表明,其生物活性可与6-BA、激动素、PBA比拟。浙江林业科学研究所把它们应用于落羽杉(*Taxodium distichum* (L.)和乌桕(*Sapium sebiferum* Roxb)的茎尖培养,从愈伤组织中分化出绿芽,继而形成完整的植株,显示出生理活性。

关于6-苯酰氨基嘌呤和6-咪喃甲酰氨基嘌呤的合成,文献报道主要用酰氯法⁽²⁾和酸酐法⁽³⁾。酰氯法的后处理繁琐,但原料来源容易。我们减少了酰氯投料量,避免加入刺激性溶剂 $CHCl_3$,采用水或95%乙醇溶液重结晶,用活性炭脱色,使操作大为简便,产率也较高。

一. 原料准备

1. 腺嘌呤若以磷酸盐形式存在,必须用碱中和($pH=7$),转化为腺嘌呤。
2. 苯甲酰氯:新鲜蒸馏,常压下收集197~198℃馏份。
3. 咪喃甲酰氯的制备^(4,5)。
4. 吡啶:经KOH干燥后备用。

二. 6-苯酰氨基嘌呤(XJ-4)的合成。

在50毫升圆底烧瓶中依次加入5克(0.037 Mol)腺嘌呤、10.4克(0.074 Mol)新蒸馏的苯甲酰氯、25毫升干燥吡啶。慢慢升温,在150~160℃油浴中回流1.5~2小时,然后减压蒸去吡啶,把残留物在搅拌下倒入150毫升10%的热 $NaHCO_3$ 溶液中,迅速滤去少量黑色聚合物,溶液静置过夜,得浅黄色粒状结晶8.3~8.5克,熔点234~238℃。粗产物经水重结晶,活性炭脱色,得白色细针状结晶4.6~5克,熔点241.5~242.5℃。(用95%乙醇重结晶为白色针状结晶,用无水乙醇、甲醇重结晶为白色针柱状结晶,熔

* 本文于1981年5月收到。元素分析由中国科学院化学研究所,红外光谱分析由北京化工学院一系,生理活性测定由本校生物系付家瑞、李卓杰、蔡东燕,紫外光谱分析由本校高分子研究所林燕宜协助完成。

点241~242°C), 母液中还可回收部份产物。

IR (KB_r压片): 3250, 1680, 1600, 1520, 1480, 1370, 1260, 880, 700(cm^{-1})。

UV: λ_{max} 290 μ (lg ϵ 4.23), 214 μ (lg ϵ 4.21), 237 μ (lg ϵ 4.13) (95/%乙醇)。
紫外光谱最强吸收峰在不同酸碱性乙醇溶液中位置有改变(见图一)。

元素分析: C₁₂H₉N₅O。计标值: C 60.25, H 3.79, N 29.28; 实验值: C 60.24, H 3.87, N 29.02。

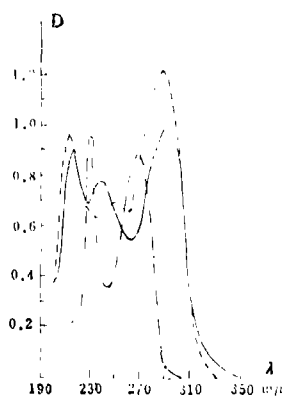
三 6-咪喃甲酰氨基嘌呤的合成。

投料比和处理方法与制备6-苯酰氨基嘌呤相同, 用9.5克(0.074Mol) 新鲜蒸馏的咪喃甲酰氯, 得灰色粉末状结晶7.5~10克, 熔点207~208°C。粗产物经处理后得白色粉末状结晶5.8~6克, 熔点209~210.5°C。产率68.2~70.6%(文献产率24%^[2])。母液中还可回收部分产物。

IR(KB_r压片): 3020, 1680, 1510, 1470, 1380, 1260, 750 (cm^{-1})。

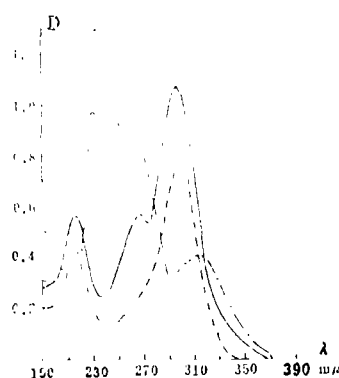
UV: λ_{max} 296 μ (lg ϵ 4.38), 216 μ (lg ϵ 4.10), 266 μ (lg ϵ 4.11) (95%乙醇)。紫外光谱最强吸收峰在不同酸碱性乙醇溶液中位置有改变(见图二)。

元素分析: C₁₀H₇N₅O₂。计算值: C 52.40, H 3.08, N 30.56; 实验值: C 52.21, H 3.05, N 30.14。



图一 6-苯酰氨基嘌呤紫外吸收光谱图

— 95%乙醇溶液
- - - 0.1NHCl95%乙醇溶液
- · - · 0.1NNaOH95%乙醇溶液



图二 6-咪喃甲酰氨基嘌呤紫外吸收光谱图

— 95%乙醇溶液
- - - 0.1NHCl 95%乙醇溶液
- · - · 0.1NNaOH95%乙醇溶液

参 考 文 献

- [1] [日]增田芳雄等, 植物激素, 科学出版社, (1976), 236~237.
- [2] Milon W. Bullock et al., *J. Org. Chem.*, 22 (1957), 568-9.
- [3] Manuel M. Baizer et al., *J. Org. Chem.*, 21 (1956), 1276-7.
- [4] *CA*, 44 (1950), 9404h.
- [5] *CA*, 41 (1947), 2033e.