

# 新植物生长抑制剂的合成\*

苏镜娱 李瑞声

方成初 宋瑞金 苏文彬 克振强\*\*

(化学系)

## 一、概述

橡胶树的树杆脆而易折。我国最大的橡胶垦区——海南岛，每年遭受台风袭击，损失重大。我们应用化学药剂抑制橡胶树苗高生长、以提高其抗风能力。

1976年，赖作企等与华南热带作物研究院协作，将N,N,N-三甲基-N-[4-(2',6',6'-三甲基-2'-环己烯-1'-基)3-丁烯-2-基]铵<sup>(1)</sup>(代号A<sub>1</sub>)试用于橡胶树苗矮化，取得了较好的效果<sup>(2)</sup>。据报导，N.Kazuo<sup>(1)</sup>，H. Haruta等<sup>(3-5)</sup>合成的几十个季铵盐中，活性最高的是碘化N,N,N,-三甲基-N-[4-(2',6',6'-三甲基-2'-环己烯-1'-基)3-丁烯-2-基]铵(即A<sub>1</sub>)；H. Haruta等<sup>(6)</sup>合成的十多个三甲基乙酰脲化合物中，活性最强的是碘化-4-(2',6',6'-三甲基-2'-环己烯-1'-基)3-丁烯酮-2-N,N,N,-三甲氨基乙酰脲(即A<sub>3</sub>)；M. Nagao等<sup>(7)</sup>合成的四十个三甲基脲化合物，其中有良好抑制作用的化合物之一是碘化-4-(2',6',6'-三甲基-2'-环己烯-1'-基)3-丁烯酮-2-N,N,N,-三甲基脲。在这三群化合物中最有效者的一个共通点：都含有 $\alpha$ -紫罗兰酮片段的季铵盐。于是我们设计并合成了A<sub>3</sub>、A<sub>4</sub>、A<sub>5</sub>和A<sub>10</sub>四种化合物。其中A<sub>4</sub>、A<sub>5</sub>和A<sub>10</sub>是文献上未见报导的新化合物。

A<sub>4</sub>，即碘化-4-(2',6',6'-三甲基-2'-环己烯-1'-基)3-丁烯酮-2-吡啶基-N-乙酰脲；

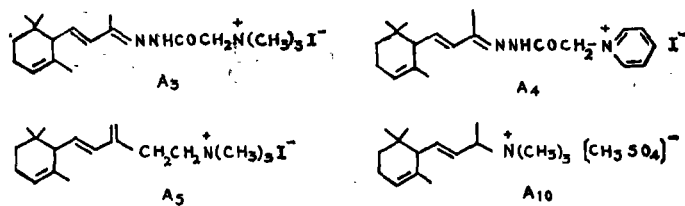
A<sub>5</sub>，即碘化N,N,N,-三甲基-N-5-(2',6',6'-三甲基-2'-环己烯-1'-基)-4-戊烯-3-酮基铵；

A<sub>10</sub>，即N,N,N-三甲基-N-[4-(2',6',6'-三甲基-2'-环己烯-1'-基)3-丁烯-2-基]甲基硫酸铵。

它们的结构式如下：

\* 本文曾于一九七七年十一月在昆明召开的全国热作农药科研座谈会上报告。

\*\* 方成初、宋瑞金、苏文彬、克振强是化学系74届毕业生。



我们和华南热带作物研究院协作，用橡胶树苗作生测试验，结果如下：

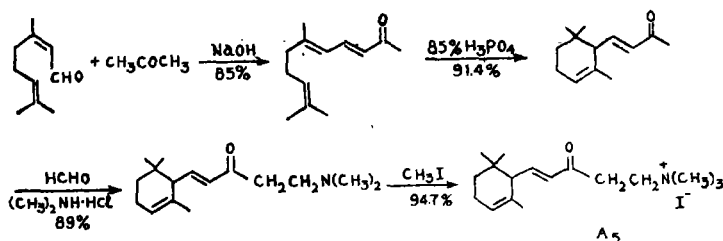
药品编号	抽蓬长度(为对照%)	茎粗增长(为对照%)
$A_3$	72.0-77.1	92.7
$A_4$	79.7-96.3	92.7
$A_5$	39.4-75.4	60.7-89.3
$A_{10}$	效果不显著	效果不显著

从表可见 $A_5$ 的效果较好。它较有效地抑制橡胶树苗的高生长，但对茎粗的抑制不明显。至于 $A_{10}$ ，其阳离子与 $A_1$ 完全一样，可是效果相差很大，原因不明，有待进一步研究。

## 二、 $A_5$ 的合成

### 1、 $A_5$ 的合成路线

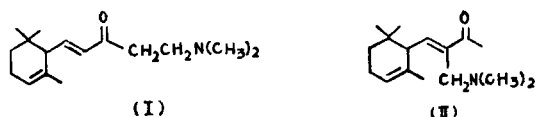
我们以 $\alpha$ -紫罗兰酮和聚甲醛、二甲胺盐酸盐通过满尼赫缩合反应得到中间体氨基酮，再进行碘甲季铵化而获得 $A_5$ 。 $\alpha$ -紫罗兰酮是利用华南地区丰盛的精油资源，以柠檬醛为原料合成的<sup>(8-11)</sup>。因此 $A_5$ 有工艺简便、收率高、成本低等优点。



### 2、中间体氨基酮

中间体氨基酮是中等粘度的淡黄色液体。为了获得纯品，可通过其苦味酸盐提纯。

在满尼赫反应中，本来有两个可能的反应方向，即产生(I)式或(II)式的化合物：



我们认为在紫罗兰酮的β位有一个空间位阻很大的三甲基六元环，将会迫使在甲基上进行缩合反应而生成(I)式的产物。从质谱的碎片峰m/e 204 和m/e 72可以证明氨基酮的结构是(I)式。氨基酮 Ms: m/e 249(M<sup>+</sup>, 22%), 204(50%), 177(30%), 121(40%), 93(39%), 72 (35%), 58(100%), 45(9%), 44(4%), (见图1)。

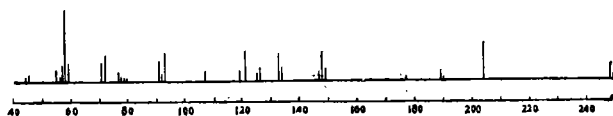
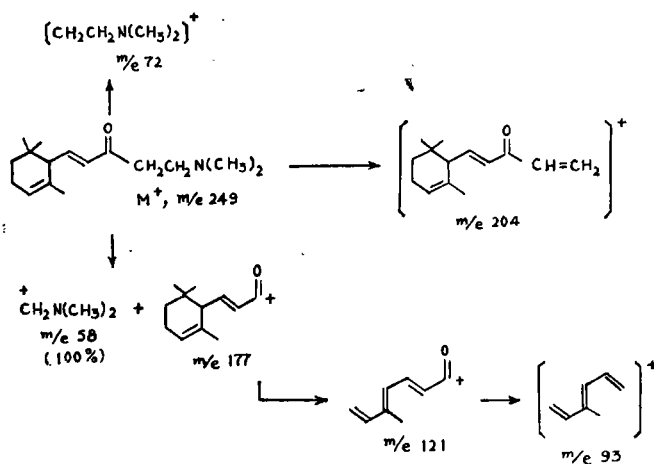


图1 氨基酮的质谱

这些碎片峰可能是由下述断裂过程产生的：

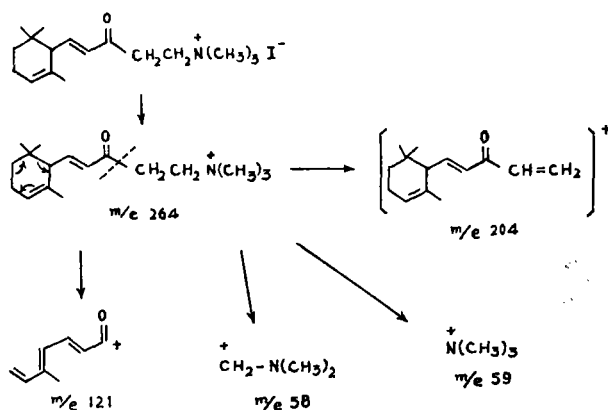


氨基酮的核磁共振谱也与(I)式一致：(100兆周，溶剂：四氯化碳，参考H. M.D.S)δ0.88(单峰，3H)，0.92(单峰，3H)，1~1.37(多重峰，4H)，1.57(单峰，3H)，2.10(三重峰，2H)，2.26(单峰，6H)，2.56(三重峰，2H)，5.47(多重峰，1H)，5.6~6.7(多重峰，3H)。

氨基酮的性质不稳定，在加热时会发生β-消除并聚合成为有弹性的高聚物，在室温放置亦会渐变粘稠。

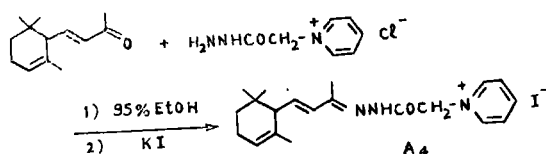


质谱碎片峰的断裂过程如下:

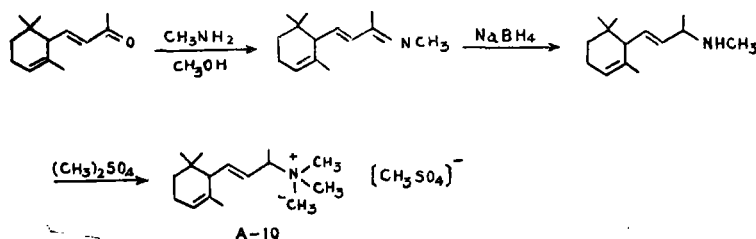


### 三、 $A_4$ 和 $A_{10}$ 的合成

我们参考 H. Haruta 的方法<sup>(8)</sup>, 合成了 $A_4$ , 反应式如下:



我们参考刘米和夫的方法<sup>(14)</sup>, 先使 $\alpha$ -紫罗兰酮和甲胺缩合, 然后用硼氢化钠把生成的亚胺还原成 $N, \alpha$ -二甲基紫罗兰胺, 再用硫酸二甲酯使生成相应的季铵盐。以上反应在一锅中连续进行, 其间不必作后处理。反应式如下:



## 实验部分

### 一、 $A_3$ 的合成<sup>(8)</sup>

称取20克 $\alpha$ -紫罗兰酮, 18.8克吉拉德T试剂, 加入20毫升冰醋酸和200毫升95%乙醇。摇匀, 使全部溶解。于水浴上回流1.5小时。减压蒸去溶剂, 加水搅拌至胶状物溶解。水溶液用乙醚提取(3×50毫升)。

往水层中加入40克研细的碘化钾, 摇匀, 在水浴冷却下放置3小时。析出浅黄色晶体。抽滤, 真空干燥, 得淡黄色结晶37—38克, 产率82~85%。用氯仿—石油醚重结晶, 得有光泽的小针叶状结晶。熔点175~176℃。IR $\nu_{\text{max}}$ cm<sup>-1</sup>: 3400 (中), 3050 (中), 3000 (强), 2920 (强), 1700 (很强), 1650 (弱), 1205 (强), 980 (中), 935 (强), 840 (弱)。

## 二、A<sub>4</sub>的合成

称取20克 $\alpha$ -紫罗兰酮, 21克吉拉德P试剂, 加入22毫升冰醋酸和220毫升95%乙醇。反应操作及后处理与A<sub>3</sub>相同。A<sub>4</sub>产率71%, 熔点142~144℃。IR $\nu_{\text{max}}$ cm<sup>-1</sup>: 3500 (中), 3100 (中), 3000 (强), 1707 (很强), 1650 (强), 1500 (强), 1375 (强), 985 (中), 835 (弱), 715 (中)。

## 三、A<sub>5</sub>的合成

### 1、缩合反应

在园底瓶中加入30克 $\alpha$ -紫罗兰酮, 1.4克盐酸二甲胺, 7克聚甲醛, 40毫升95%乙醇和几滴浓盐酸。将混合物置水浴上回流1小时, 添加1.4克聚甲醛, 继续回流1.5小时。

冷却后, 加水稀释。用乙醚(4×40毫升)提取。水层再用10%氢氧化钠碱化至pH $\approx$ 9。分出油层, 水层再用乙醚\*(4×40毫升)提取。将乙醚抽提液和游离碱层合并, 用饱和食盐水洗至中性。加无水碳酸钾干燥。蒸去溶剂, 得粗氨基酮33~35克, 产率84~89%。

### 2、碘甲基铵化

在三颈瓶中加入3.5克碘甲烷和170毫升无水乙醚。另将30克粗氨基酮溶于60毫升无水乙醚并放置于滴液漏斗中。三颈瓶外用水浴冷却至0~2℃, 在搅拌下滴加氨基酮的溶液, 整个反应过程应保持于0~2℃。滴加完后, 继续搅拌10分钟。置冰箱中过夜。抽滤, 压干, 用无水乙醚洗涤, 真空干燥。干重43~45克, 产率90~94.7%。用无水乙醇重结晶(水浴温度不要超过70℃), 得极淡黄色的片状结晶, 熔点143~145℃。

### 3、氨基酮的提纯

取30克粗氨基酮, 溶于50毫升95%乙醇中。加入27克苦味酸溶于400毫升95%乙醇的溶液。将混合物加热至沸。冷却后, 加水至出现混浊。放置过夜乃析出黄色的苦味酸盐结晶。抽滤, 用少量70%乙醇洗涤。干重27.5克。用稀乙醇重结晶, 得柠

● 为了防止蒸馏溶剂时导致氨基酮发生分解聚合, 宜用经硫酸亚铁铵处理过的乙醚, 若不经蒸馏直接做成碘甲基铵盐, 则乙醚不必经处理。

黄色针状结晶, 熔点 $123\sim 124^{\circ}\text{C}$ 。IR $\nu_{\text{max}}\text{cm}^{-1}$ : 3100 (弱), 3000(弱), 2900(弱), 1685 (中), 1650 (强), 1625 (强), 1585 (中), 1500 (弱), 1380 (强), 1340 (强), 1290 (中), 850 (弱)。

苦味酸盐元素分析,  $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_8$ :

理论值%: C 55.21, H 6.32, N 11.70;

实验值%: C 54.63, H 6.40, N 12.00。

称取4克氨基酮苦味酸盐, 加入40毫升1%氢氧化钠, 搅拌至结晶溶解。立刻析出一层黄色油层。用处理过的乙醚提取。乙醚提取液用饱和食盐水洗至中性。用无水碳酸钾干燥。在氮气保护下蒸去乙醚。真空蒸馏, 馏程 $90\sim 95^{\circ}\text{C}/0.02\text{mm Hg}$ , 得氨基酮纯品,  $n_{\text{D}}^{25} 1.5023$ 。IR $\nu_{\text{max}}\text{cm}^{-1}$ : 3200 (弱), 3000 (强), 2900(强), 2800 (弱), 1675 (强), 1635 (强), 1620 (强), 1455 (中), 1410 (强), 1370 (中), 1220 (强), 1000 (强), 970 (中), 820 (中)。

#### 四、 $\text{A}_{10}$ 的合成\*

在三颈瓶中放置23毫升甲醇, 在冷却下通入甲胺, 至增重2克。加入10克 $\alpha$ -紫罗兰酮于上述溶液中, 于 $22^{\circ}\text{C}$ 左右搅拌反应4小时。将反应物温度降低至 $10\sim 15^{\circ}\text{C}$ , 添加1.2克硼氢化钠, 约15分钟加完。加完后, 进一步降温至 $5^{\circ}\text{C}$ 下, 继续搅拌1小时。然后在 $10\sim 20^{\circ}\text{C}$ 下滴入16.3克硫酸二甲酯, 控制滴加速度, 使在半小时内加完。滴加完硫酸二甲酯后, 升温至 $50\sim 60^{\circ}\text{C}$ , 继续搅拌1小时。

待反应物冷却后, 往三颈瓶加入四倍量的乙醚, 立即析出片状结晶。抽滤, 放真空干燥器中干燥。干重7.3克。用甲醇—无水乙醚重结晶, 得强吸湿性白色片状结晶, 熔点 $123^{\circ}\text{C}$ 。IR $\nu_{\text{max}}\text{cm}^{-1}$ : 3000, 1659 ( $\nu\text{C}=\text{C}$ ), 1470 ( $\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$ ), 1380 ( $\delta_{\text{s}}\text{CH}_3$ ), 1263, 1221( $\nu\text{S}=\text{O}$ ), 1075( $\nu_{\text{s}}\text{S}=\text{O}$ ), 785( $\nu\text{S}-\text{O}$ ), 1006( $\nu\text{C}-\text{O}$ )。

#### 参 考 文 献

- [1] N. Kazuo et al., *Brit.*, 1974, 1348422.
- [2] 顧作企等, 中山大学学报(自然科学版), 1978, 1, 72—77.
- [3] H. Haruta et al., *Agri. Biol. Chem.*, 36(1972), 881.
- [4] H. Haruta et al., *Agri. Biol. Chem.*, 38(1974), 141.
- [5] H. Haruta et al., *Agri. Biol. Chem.*, 38(1974), 417.

●刘学东、陈风发参加部分实验工作。

广东测试分析研究所、中国科学院药物研究所和本校红外光谱室代测质谱、核磁共振谱、元素定量分析及红外光谱。

- [6] H. Haruta et al., *Agri. Biol. Chem.*, 38(1974), 877.
- [7] M. Nagao et al., *Agri. Biol. Chem.*, 35(1971), 1635.
- [8] H. Hibbert and L. T. Cannon, *J. Am. Chem. Soc.*, 46(1924), 1, 119—130.
- [9] K. R. Vilasini et al., *Chem. Age., India*, 19(1968), 2, 118—120; *Chem. Abstr.*, 69(1968), 44034t.
- [10] S. Igor, G Ladislov et al., *Czech.*, (15 Oct. 1968), 129547; *Chem. Abstr.*, 71(1969), P38354x.
- [11] E. Earl Royals, *Ind. Eng. Chem.*, 38(1946), 546—548.
- [12] Sadtler Research Laboratories, *Sadtler Infrared Standard Spectra* 5959, Philadelphia.
- [13] Sadtler Research Laboratories, *Sadtler Infrared Standard Spectra* 7568, Philadelphia.
- [14] 刘米和夫等, 日本公开特許公报, 1977, 27728.

## Syntheses of New Plant Growth Inhibitors

Su Jinyu Li Reisheng

Fang Chengchu Song Reijin Su Wenbin Ke Zhengqiang

### Abstract

We have synthesized four quaternary ammonium compounds derived from  $\alpha$ -ionone, and examined the effects of their biological activities as plant growth retardants. Among them, three compounds, designated  $A_4$ ,  $A_5$  and  $A_{10}$ , were hitherto unknown. Of these four compounds, N, N, N-trimethyl-N-5-(2', 6', 6'-trimethyl-2'-cyclohexen-1'-yl)-4-penten-3-oxo ammonium iodide ( $A_5$ ) was the most active in retarding the growth of stem height of rubber seedling. Although  $A_1$  was an effective growth retardant, we were puzzled to note: the kind of anion in the ammonium compound affected the efficacy so much, that  $A_{10}$ , which had the same cation as  $A_1^{(1)}$ , possessed the lowest activity.

When  $\alpha$ -ionone was refluxed with paraformaldehyde and dimethylamine hydrochloride, Mannich condensation took place to form an intermediate aminoketone in 89% yield. Treatment of the resulting crude aminoketone with methyl iodide in absolute ether at 0–2°C, the corresponding methiodide ( $A_5$ ) was readily obtained in 94.7% yield. The structures of  $A_5$  and the intermediate aminoketone were confirmed by IR as well as by measurements of their MS and NMR spectras.