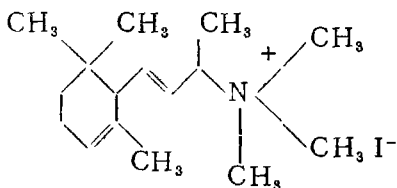


# 新型植物生长阻滞剂A<sub>1</sub>的合成\*

赖作企 季风英 邝海沙 林耀忠 沈元标 李志全  
(指导教师) (化学系有机化学专业七三届学员)

新型植物生长阻滞剂 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]-碘化铵。它是近年人工合成的、目前最高效的植物生长阻滞剂。“A<sub>1</sub>”是代号。它的结构式如下:



日本将A<sub>1</sub>应用于水稻、黄瓜和番茄等幼苗的试验,阻滞效果比Amo1618〔即2-异丙基-4-(三甲基氯化铵)-5-甲基-苯基吡啶羧酸酯〕和B<sub>9</sub>〔即N,N-二甲基胺基琥珀酰胺酸〕显著。

如用25ppm浓度对黄瓜幼苗作叶面喷施,能使瓜苗节数减少,长度缩短(相当于对照的88.7%)、增产24%左右。用10—25ppm浓度对番茄幼苗喷施,能使其矮化并达到增产。

用500ppm水溶液在葡萄的盛花期前20天喷施在结雌蕾的枝上,喷后50天测定本年枝的伸长比,仅为对照的64.2%,喷施120天后收果,增产葡萄66.5%。〔3〕

用200ppm水溶液于12月底喷施在柑树结果的枝上,喷后25天发现柑皮显著变薄。

此药目前国外仍处在试验研究阶段。

我们在此药的化学合成和应用于橡胶树、柑桔等方面作了一些工作。

橡胶树是一种高大的乔木,风害使我国天然橡胶的生产每年遭受重大的损失。

抑制橡胶树的高生长和诱使低部位分枝,是提高胶树抗风能力的重要技术措施,也是国内外橡胶栽培未解决的重大课题。去年我们和华南热作研究院协作,首

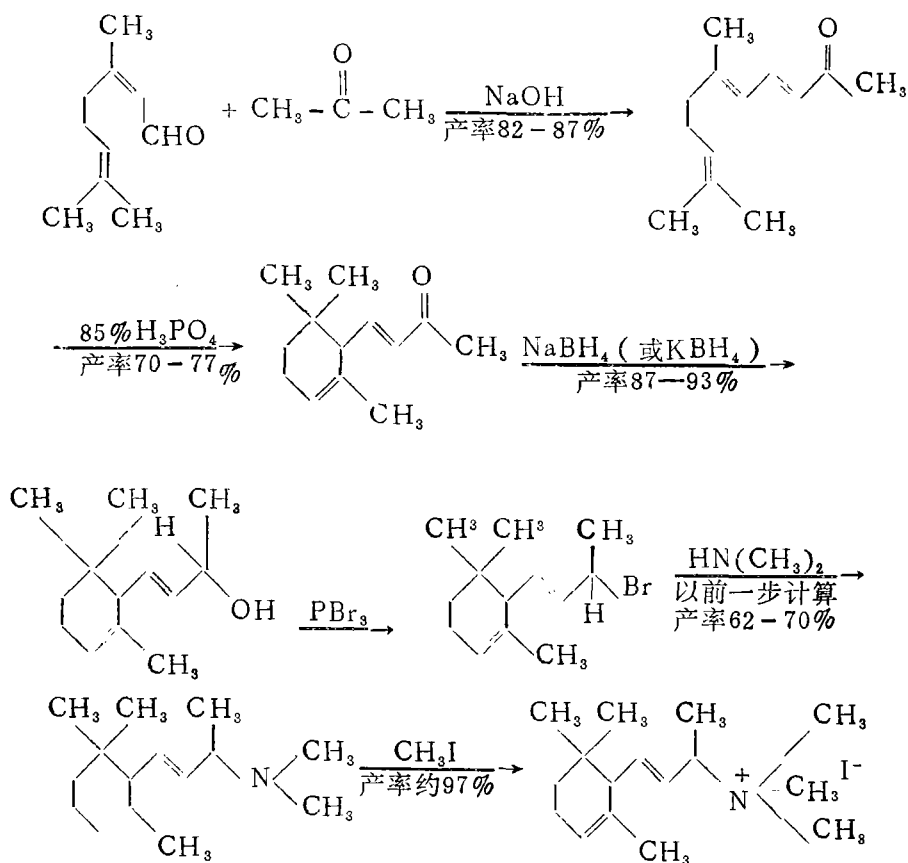
\* 本文曾在·一九七七年十月全国热作农药科研座谈会上报告后作了一些修改和补充。

次用橡胶树小苗作矮化试验，初步取得较好的效果〔4〕。

如用700ppm浓度A<sub>1</sub>在展叶期对PR107品系橡胶树小苗顶蓬叶上喷施后，第一蓬叶与第二蓬叶之间的蓬距仅为对照株的33.2%（即矮三分之二）。使用浓度1000—3000ppm A<sub>1</sub>喷施后可使苗木在较低部位抽生较多枝条（诱导分枝），分枝高度平均为185.3公分，约比对照株低三分之一。平均分枝3—6条，比对照株多1.2倍。在300至700ppm对抑制高生长明显，且不枯顶。当施用浓度适宜时，不仅能较大地抑制高生长，且能促进低部位分枝。

用250—750ppm浓度A<sub>1</sub>喷施柑桔小苗能比较明显抑制春梢、夏梢的生长（抑制率约20—30%）。

我们选用柠檬醛为原料，采用如下路线合成A<sub>1</sub>：



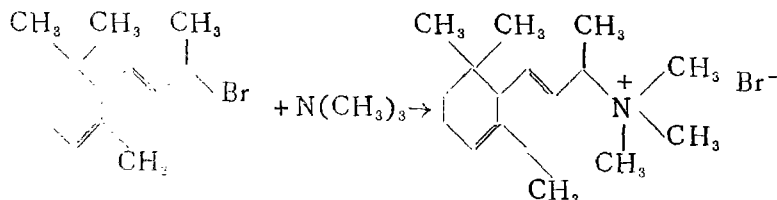
我们作了如下改进：

第一步缩合反应减少了丙酮，氢氧化钠和水的用量，接近文献〔6〕最高产率。

第三步用国产硼氢化钾进行还原，用60—90℃石油醚代替正己烷，并将反应温度提高至45℃，α-紫罗兰醇超过文献〔1〕得率。

第四步溴代反应,用30—60°C石油醚代替正己烷<sup>(1)</sup>,得到的溴代物,不蒸去石油醚,直接通入二甲胺进行下一步胺解反应,这样既节省时间又免去了胺解使用无水乙醚,因而也降低了成本。

用 $\alpha$ -紫罗兰基溴和三甲胺反应得到了A<sub>1</sub>的类似物:



药效试验待进行。

现将各步合成分述如下。

### 一、假罗兰酮的合成〔5、6〕

在一个2000ml三颈瓶上。中间口装上电动搅拌器,一侧口接上“y”形管,在“y”形管上接一回流冷凝管及分液漏斗,另一侧口接一带木塞的温度计。在三瓶中放进7克氢氧化钠,470ml丙酮和470ml水,外用水浴加热。在分液漏中加入105克新蒸柠檬醛\*(含醛量97%),开动搅拌器剧烈搅拌。当瓶内温度升至40°C时,从分液漏斗滴入柠檬醛,控制滴加速度,使在3.5小时滴完。整个反应过程使反应温度维持在40—50°C之间,加完后再在40°C左右搅拌1.5小时,用稀醋酸中和至PH等于6.5—7.0,这时反应产物颜色产生突变,由酱红色变橙黄色。

在水浴上蒸去过量的丙酮\*\*,冷却后倒入分液漏斗中,静置。分出上面油层,下层用乙醚提取\*\*\*,乙醚提取液与油层合并,用无水硫酸镁或无水硫酸钠干燥。蒸去乙醚后用油泵减压,收集124—134°C/5mm馏份,产量约104—112克,产品为淡黄色油状物,  $n_D^{20} = 1.5306$ 。  $d_4^{24.5} = 0.8945$ ,产率82—87%。

### 二、 $\alpha$ -紫罗兰酮的合成〔7、8、9、10〕

在一个中间口备有电动搅拌器,两侧口备有滴液漏斗和温度计的1000ml三颈瓶中,加入600克85%磷酸,在分液漏斗中加入80克假紫罗兰酮。开动电动搅拌器

\* 也可用分子筛减压蒸馏,在氮气保护下收集104—109°C/14mm馏份

( $n_D^{20} = 1.4885$ ),以此馏份作原料。

\*\* 回收的丙酮可以重用。

\*\*\* 用乙醚提取也可以省去,因假紫罗兰酮在水中溶解度很小。在实验中我们每次用300ml乙醚提取,提取三次。提取液蒸去乙醚后剩下油状物体积大约为上面分出油层的3%。

搅拌,外用水浴调节瓶内温度至25℃。从滴液漏斗中滴入假紫罗兰酮,控制滴加速度,使在30分钟滴完,整个滴加过程保持在25℃左右。

将产物倒进2000ml冷水中,搅拌,转移至分液漏斗中,静置,分出油层。水层每次用400ml乙醚提取,提取4次。将乙醚提取液和油层合并。用水洗涤,用无水硫酸钠干燥。蒸去乙醚,然后减压蒸馏,收集144—150℃/28mm馏份,产量56—61.6克,产率70—77%。 $n_D^{20}$  1.5019,产品为淡黄色液体,其红外光谱与 $\alpha$ -紫罗兰酮标准红外光谱完全相符。[(液膜)2970,1695,1635,1460,1378,1268,1183,1000,840,750 $\text{cm}^{-1}$ ]

### 三、 $\alpha$ -紫罗兰醇的合成<sup>[11]</sup>

在一个3000ml三颈瓶上,中间口安装电动搅拌器,一侧口通过木塞装上温度计,另一侧口用木塞塞上。在三颈烧瓶中加入525ml甲醇和351克上面制得的 $\alpha$ -紫罗兰酮。外用温水加热,并开动搅拌器。另取一烧杯放入42.3克硼氢化钾(化学纯。含量95.5%),捣碎,再加87ml水制成悬浮液。当瓶内温度升至45℃时,打开塞子,用小匙将硼氢化钾悬浮液慢慢加入三颈瓶中,控制加入硼氢化钾的速度,使在1小时加完,并保持反应温度在45—50℃。加完后继续在此温度搅拌1.5小时。反应过程中可见 $\alpha$ -紫罗兰酮颜色逐渐变浅和气味逐渐消失。亦可用薄层层析法检查反应进行情况\*。

加入1050ml水,搅拌约15分钟。在水浴上用水泵减压蒸去甲醇后转移至分液漏斗中。静置。分出油层,水层用60—90℃石油醚提取3次(每次用300ml)。提取液和油层合并,用饱和食盐水洗涤两次(每次用250ml),最后用水洗涤一次。用无水硫酸镁干燥。用水泵减压蒸去石油醚,最后用油泵减压,收集沸点98—108℃/2mm(或123—133℃/12mm)馏分,得产品305克至326克,产率87—93%。产品为无色油状物  $n_D^{20} = 1.4883$ 。

### 四、 $\alpha$ -紫罗兰基溴的合成<sup>[12]</sup>

在中间口备有电动搅拌器,两侧口分别备有分液漏斗及低温温度计的干燥的500ml三颈瓶中,加入33克 $\alpha$ -紫罗兰醇。1.5ml吡啶和100ml 30—60℃石油醚,在分液漏斗中加入34ml 30—60℃石油醚及23克三溴化磷。三颈瓶外用冰盐冷却至0℃以下。开动搅拌器搅拌。从分液漏斗中慢慢滴加三溴化磷,控制滴加速度,使在1小

- \* 用厚约0.25mm活化硅胶板,用石油醚(60—90℃):乙酸乙酯,=85:15作展开剂。用碘蒸气或2,4-二硝基苯胺显色。若用2,4-二硝基苯胺显色,反应到达终点时,在酮的位置上斑点消失,而在醇的位置上没有显色点。若用碘蒸气显色,终点时则出现一个与 $\alpha$ -紫罗兰酮的比移值不同的桔黄色斑点。(  $\alpha$ -紫罗兰酮  $R_f = 0.71$ ,  $\alpha$ -紫罗兰醇  $R_f = 0.56$  )。

时滴完, 温度保持0—5°C, 然后再在此温度搅拌2小时, 在室温放置2小时\*。

开动搅拌器, 注入150ml冰水, 使过量三溴化磷水解。转移至分液漏斗中, 分出油层, 将油层用100ml水洗涤两次。用无水硫酸钠干燥。干燥后滤去硫酸钠, 即为 $\alpha$ -紫罗兰基溴(粗品)供下面直接使用。

### 五、二甲基- $\alpha$ -紫罗兰基胺的合成

使二甲胺气体\*\* 依次通过一个除水冷阱, 两个盛有固体氢氧化钠的干燥瓶, 一个安全瓶, 最后通入冷至0°C左右的上面制得的 $\alpha$ -紫罗兰基溴中。盛 $\alpha$ -紫罗兰基溴反应瓶外用冰盐冷却, 未吸收的二甲胺通至盛有稀盐酸的瓶中, 最后引至水槽或室外。当盛 $\alpha$ -紫罗兰基溴反应瓶通入了17克二甲胺后, 停止通入二甲胺。摇匀。在室温放置24小时。析出大量白色晶体。加入150ml 20%盐酸。不断搅拌10分钟, 使晶体全部溶解。分出水层, 慢慢加入20% NaOH中和至呈碱性。用乙醚提取三次(每次用150ml乙醚)。合并乙醚提取液, 用水洗涤。用无水硫酸钠干燥。蒸去乙醚后在减压下蒸馏, 收集沸点94—99°C/4mm馏分。得淡黄色(近无色)油状液体。产量约23—27克, 产率约60%—70%(以 $\alpha$ -紫罗兰醇计)。n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.4824。\*\*\*

### 六、A<sub>1</sub>的合成

在一个中间口备有电动搅拌器、两侧口分别通过木塞接冷凝管和分液漏斗的250ml三颈瓶中, 加入27克二甲基- $\alpha$ -紫罗兰基胺, 90ml无水乙醚, 开动搅拌器搅拌, 三颈瓶外用冷水冷却, 通过分液漏斗慢慢滴入90克碘甲烷。即有大量白色沉淀生成。在室温放置5小时。抽滤, 烘干, 得黄色粗产品, 产量约40克。用氯仿—乙酸乙酯混合溶剂重结晶, 得无色晶体, 熔点153—156°C。

它的核磁共振谱为:

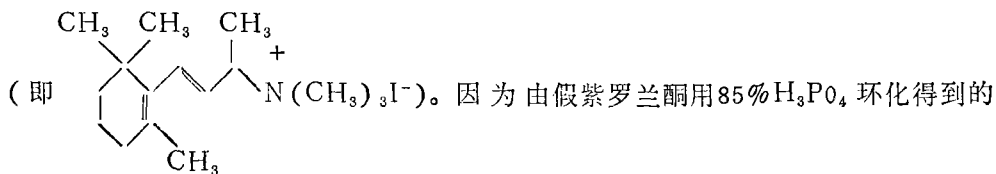
a	$\tau = 9.16$	(S)	3H
a	$\tau = 9.10$	(S)	3H
b	$\tau = 8.41$	(m)	6H
c	$\tau = 6.64$	(S)	9H
d	$\tau = 5.5$	峰很弱, (m)	$\approx 1$ H
e	$\tau = 3.8—4.72$	(m)	$\approx 3$ H

\* 可用薄层层析法检查溴化反应是否完成; 使用0.25—0.36mm厚活化硅胶板, 用石油醚(60—90): 乙酸乙酯=85:15作展开剂, 用碘蒸气显色。若反应完全时, 醇的斑点(R<sub>F</sub>=0.33)消失, 而在R<sub>F</sub>=0.31处出现另一个点(溴化油)。

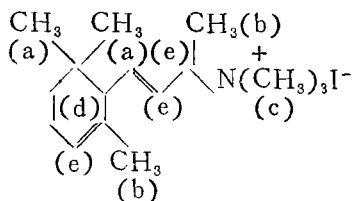
\*\* 二甲胺可用加热其水溶液, 或用浓NaOH水溶液中和二甲胺盐酸盐来产生。

\*\*\*  $\alpha$ -紫罗兰醇的红外光谱由本系王其实验室代做, 核磁共振谱由北京药厂所代做。

$\tau = 5.5$  处峰很弱, 多重峰, 按面积计算, H 的数目不到 1。  $\tau = 3.8-4.72$  处, 多重峰, 按面积计 H 的数目比 3 略小些, 可能是由于产品含有少量带  $\beta$ -紫罗兰基的产物



产品除  $\alpha$ -紫罗兰酮外, 还有少量  $\beta$ -紫罗兰酮。



### 主要参考文献

- [1] Haruta, Hisao et al., Agri. Biol. Chem. 1974, 38(1) 141—148.
- [2] Haruta, Hisao et al., Agri. Biol. Chem. 1974, 38(2) 417—422.
- [3] 中西和夫等 Bsit 1, 348, 422
- [4] 华南热带作物研究院橡胶系栽培组, 热作科技通讯 1977年第4期第27页。
- [5] Arnold T. Nielsen, et al., Organic Reactions V. 16
- [6] Sausa. Igor et, al. C. A. 71, 38354x (1969)
- [7] Harold Hibbert et al., J. A. C. S. 46(1)127(1924)
- [8] Vilasini, K. R. et al., C. A. 69.44034t(1968)
- [9] E. Earl Royals, I. E. C. 38, 546(1946)
- [10] 假紫罗兰酮、 $\alpha$ -紫罗兰酮的薄层层析可参考:  
Analyst 89, 681—682(1964) Analyst 94, 1090—1094(1969)
- [11] Heinz. Hunger, C. A. 37, 5032(1943) Jean, Kandel, C. A. 33, 3767 (1939)
- [12] Rautenstrauch, Valentin, Helv. Chim Acta(1973)56(7) 2501