

· 研究论文 ·

5-(2-呋喃基)-1,3-环己二酮衍生物的合成及除草活性

崔庆, 王娇, 谢龙观, 徐效华*

(南开大学元素有机化学研究所/元素有机化学国家重点实验室, 天津 300071)

摘要: 为了研究环己三酮类除草剂结构与活性的关系, 以 2-呋喃甲醛为起始原料, 经过与丙酮的羟醛缩合 (aldol condensation) 反应、与丙二酸二乙酯的迈克尔加成反应、以及分子内的羟醛缩合环化反应, 最后与酰氯发生重排反应合成了一系列新的 5-(2-呋喃基)-1,3-环己二酮衍生物, 所有目标化合物的结构均经过核磁共振氢谱、碳谱及高分辨质谱的确证。初步除草活性测定结果表明, 与天然的 AB5046A 相比, 2-苯甲酰基-5-(2-呋喃基) 衍生物的活性明显降低, 而 2-乙酰基和丙酰基衍生物则显示出更高的除草活性。如化合物 **T3** 在 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 下对油菜生长的最高抑制率达 82.9%。

关键词: 5-(2-呋喃基)-1,3-环己二酮; 合成; 除草活性

DOI: 10.3969/j.issn.1008-7303.2010.04.06

中图分类号: O625.43; S482.4

文献标志码: A

文章编号: 1008-7303(2010)04-0417-06

Synthesis and herbicidal activity of 5-(2-furanyl)-cyclohexane-1,3-diones derivatives

CUI Qing, WANG Jiao, XIE Long-guan, XU Xiao-hua*

(State Key Laboratory of Elemento-organic Chemistry/Institute of Elemento-organic Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China)

Abstract: In order to explore the structure-activity relationship of triketones, a series of 2-acyl-5-(2-furanyl)-cyclohexane-1,3-diones derivatives were synthesized starting from 2-furaldehyde via acetone aldol condensation and diethyl malonate Michael reaction, then intramolecular cyclization of aldol condensation. The structures of these compounds were confirmed by ^1H NMR, ^{13}C NMR and HRMS. The *in vitro* bioassay results showed that 2-benzoyl-5-(2-furanyl)-cyclohexane-1,3-diones show more low herbicidal activity than natural product AB5046A, and 2-acyl and propionyl derivatives have high herbicidal activity. Compound **T3** showed 82.9% inhibition rate at the dosage of 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ against *Brassica campestris* L.

Key words: 5-(2-furanyl)-cyclohexane-1,3-diones; synthesis; herbicidal activity

以源于天然产物环己三酮类化合物为代表的对羟苯基丙酮酸双氧化酶 (HPPD) 抑制剂具有广谱的除草活性, 能在苗前或苗后防除阔叶作物田中的阔叶杂草, 使杂草出现白化而死亡, 具有活性高、残留

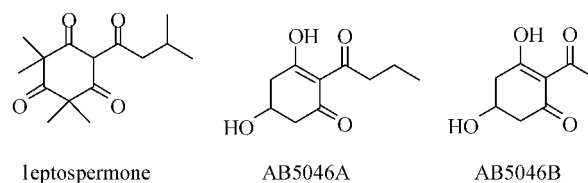
低、环境相容性好、使用安全的特点^[1]。在天然环己三酮类化合物的结构中, 一般在 5 位都带有取代基, 如纤精酮 leptospermone^[2] 以及从 *Nodulisporium* 类微生物的次生代谢物中分离得到的 AB5046A 和

收稿日期: 2010-11-20; 修回日期: 2010-12-05.

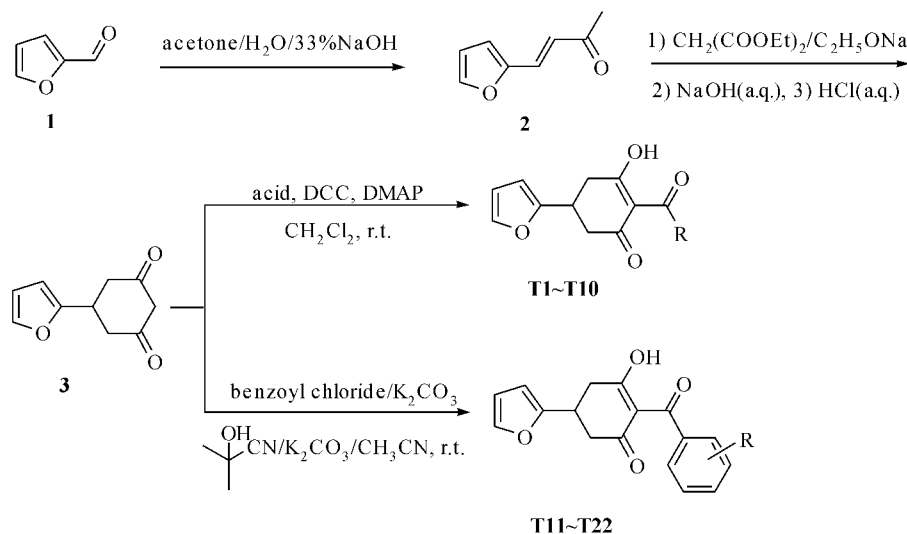
作者简介: 崔庆 (1970-), 男, 山东人, 博士, 从事有机合成研究; * 通讯作者 (Author for correspondence): 徐效华 (1964-), 男, 安徽人, 教授, 从事农用天然产物研究, 电话: 022-23501652, E-mail: xiaohuaxu@nankai.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金项目 (20872069)。

AB5046B^[3](见 Scheme 1)。5 位的结构修饰也是国外农药公司研究的热点,一些相关除草剂品种陆续被开发出来^[4]。为了研究这类化合物结构与活性的关系,笔者用 2-呋喃基取代了环己三酮类化合物结构中的 5 位羟基,设计合成了 22 个新的目标化合物(T1~T22)。合成路线见 Scheme 2。



Scheme 1



Scheme 2

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

X-4 型数字显示显微熔点测定仪(北京泰克仪器有限公司),温度计未经校正;Bruker AV 300、400 及 Varian Mercury-Plus 400 型核磁共振仪[以 TMS 为内标($\delta_{\text{H}} = 0.00$, $\delta_{\text{C}} = 0.0$), CDCl_3 ($\delta_{\text{H}} = 7.26$, $\delta_{\text{C}} = 77.0$) 为溶剂];Ionspec 7.0T 傅立叶变换离子回旋共振质谱仪,离子源为电喷雾电离源(ESI);薄层层析(TLC)用硅胶 GF₂₅₄(筛孔径 10~40 μm)(青岛海洋化工厂生产);乙醚、四氢呋喃(THF)经钠沙干燥(以二苯甲酮作指示剂),二氯甲烷经氯化钙干燥;所有反应均由薄层硅胶板(GF₂₅₄)紫外检测,磷钼酸显色;柱层析硅胶[200~300 目(筛孔径 48~75 μm)](青岛海洋化工厂生产)。

1.2 化合物的合成

1.2.1 中间体 4-(2-呋喃基)-3-丁烯-2-酮(2)的合成 参考文献[5]的方法制备。所得粗品减压蒸馏收集 35 Pa 下 52~54 $^{\circ}\text{C}$ 的馏分,得到化合物 2(5.24 g, 收率为 70.0%), m. p. 36~40 $^{\circ}\text{C}$ (文献值^[5] 37~39); ^1H NMR(400 MHz, CDCl_3): δ 2.32(s, 3H), 6.47~6.49(m, 1H), 6.58~6.67(m, 2H), 7.24~7.30(m, 1H), 7.49~7.50(m, 1H)。

1.2.2 5-(2-呋喃基)-1,3-环己二酮(3)的合成

参考文献[6]的方法,用丙酮重结晶得到(16.1 g, 收率 90%), m. p. 147~150 $^{\circ}\text{C}$ (文献值^[6]: 150~151 $^{\circ}\text{C}$)。

1.2.3 目标化合物 T1~T10 的合成 参考文献[7]方法制备。在氩气充分置换并配有电磁搅拌的 5 mL 圆底烧瓶中,先加入化合物 3(208 mg, 1.21 mmol)溶于 2.5 mL 二氯甲烷的溶液,再依次加入酸(1.21 mmol)、二环己基碳二亚胺(DCC)(274 mg, 1.33 mmol)和 *N,N*-二甲基氨基吡啶(DMAP)(7 mg, 0.057 mmol),室温下反应, TLC [乙酸乙酯-石油醚 = 1:4 (含质量分数为 1% 的醋酸)]跟踪至反应结束(约 48 h)。抽滤,用 20 mL 二氯甲烷洗涤,滤液分别用饱和氯化铵溶液(5 mL $\times$ 1)和饱和氯化钠溶液(5 mL $\times$ 1)洗涤,无水硫酸镁干燥。脱溶后,粗品进行硅胶柱层析[乙酸乙酯-石油醚 = 1:6 (含质量分数为 1% 的醋酸)]。

1.2.4 目标化合物 T11~T22 的合成 参考文献[8]方法制备。在氩气充分置换并配有电磁搅拌、恒压滴液漏斗的 25 mL 三口瓶中,先加入中间体 3(172 mg, 1.0 mmol)溶于 5 mL 乙腈的溶液以及碳酸钾(138 mg, 1.0 mmol),再滴加制备好的取代苯甲酰氯(1.1 mmol)溶于 5 mL 乙腈的溶液。室温下

反应, TLC 检测至原料消失后, 再加入碳酸钾 (138 mg, 1.0 mmol) 和 2 滴(催化量) 丙酮氰醇, TLC 跟踪至前面点板的新点消失, 加入 5 mL 稀盐酸淬灭反应。用乙酸乙酯(20 mL $\times$ 3) 萃取, 合并有机层, 无水硫酸钠干燥过夜。脱溶后, 粗品进行硅胶柱层析[乙酸乙酯-石油醚 = 1:6(含质量分数为 1% 的醋酸)]。

1.3 除草活性测定

采用标准的油菜平皿法和稗草小杯法^[9]进行初步的除草活性测试, 以人工合成的 AB5046A 为对照药剂。

1.3.1 油菜平皿法 在直径 6 cm 的培养皿中铺好滤纸, 加入 2 mL 一定浓度的供试药液, 播种已浸种 4~6 h 的油菜 *Brassica campestris* L. 种子 15 粒, 于 (30 $\pm$ 1) $^{\circ}$ C 下黑暗培养 66 h, 测定胚根长度。

1.3.2 稗草小杯法 在 50 mL 烧杯底部先铺一层大小一致的玻璃球, 再放一张与杯底大小一致的滤纸, 加入配制好的待测药液 5.5 mL, 以加蒸馏水者

为对照。播种已出芽一致的稗草 *Echinochloa crus-galli* L. Beauv 种子 10 粒, 在 (28 $\pm$ 1) $^{\circ}$ C 的光室内培养 60 h, 测定稗草幼苗地上部分长度。

2 结果与讨论

2.1 化合物的合成

关键中间体 **2** 采用了较为经典的合成 1,3-环己二酮的方法, 即由 2-呋喃甲醛与丙酮发生羟醛缩合 (aldol condensation) 反应得到; 然后中间体 **2** 先与丙二酸二乙酯发生迈克尔加成反应, 再发生分子内羟醛缩合反应得到关环产物, 最后经过脱羧反应得到关键中间体 **3**。中间体 **3** 与脂肪酰氯合成目标物的反应按照文献 [7] 方法进行。整个反应过程皆是经典反应, 操作简单、副产物少、收率高。关键中间体 **3** 与碳酸钾在催化量丙酮氰醇催化下与取代苯甲酰氯反应得到了化合物 **T11** ~ **T22**^[8]。

目标化合物的理化性质和元素分析数据见表 1; 核磁共振氢谱和碳谱数据见表 2。

表 1 目标化合物的理化性质和高分辨质谱数据

Table 1 Physicochemical and HRMS data of the target compounds

化合物 Compd.	R	产率 Yield/%	熔点 m. p. / $^{\circ}$ C	分子式 Formula	高分辨质谱 HRMS		
					计算值 Calcd.	实测值 Found	
T1	CH ₃	65	72 ~ 75	C ₁₂ H ₁₂ O ₄	C ₁₂ H ₁₂ O ₄ - H	219.066 3	219.065 9
T2	C ₂ H ₅	68	61 ~ 65	C ₁₃ H ₁₄ O ₄	C ₁₃ H ₁₄ O ₄ + Na	257.078 4	257.077 7
T3	<i>n</i> -C ₃ H ₇	77	42 ~ 44	C ₁₄ H ₁₆ O ₄	C ₁₄ H ₁₆ O ₄ + Na	271.094 1	271.094 3
T4	<i>i</i> -C ₃ H ₇	57	107 ~ 112	C ₁₄ H ₁₆ O ₄	C ₁₄ H ₁₆ O ₄ + Na	271.094 1	271.093 9
T5	<i>n</i> -C ₄ H ₉	48	35 ~ 40	C ₁₅ H ₁₈ O ₄	C ₁₅ H ₁₈ O ₄ + Na	285.109 7	285.109 2
T6	<i>i</i> -C ₄ H ₉	56	35 ~ 40	C ₁₅ H ₁₈ O ₄	C ₁₅ H ₁₈ O ₄ + Na	285.109 7	285.108 9
T7	<i>n</i> -C ₅ H ₁₁	68	34 ~ 39	C ₁₆ H ₂₀ O ₄	C ₁₆ H ₂₀ O ₄ + Na	299.125 4	299.124 9
T8	<i>n</i> -C ₆ H ₁₃	68	31 ~ 37	C ₁₇ H ₂₂ O ₄	C ₁₇ H ₂₂ O ₄ + Na	313.141 0	313.140 5
T9	<i>i</i> -C ₆ H ₁₃	73	39 ~ 46	C ₁₇ H ₂₂ O ₄	C ₁₇ H ₂₂ O ₄ + Na	313.141 0	313.140 8
T10	<i>n</i> -C ₇ H ₁₅	78	40 ~ 46	C ₁₈ H ₂₄ O ₄	C ₁₈ H ₂₄ O ₄ + Na	327.156 9	327.156 1
T11	H	65	黄色油状 Yellow oil	C ₁₇ H ₁₄ O ₄	C ₁₇ H ₁₄ O ₄ + H	283.096 5	283.096 7
T12	2-Cl	56	120 ~ 125	C ₁₇ H ₁₃ ClO ₄	C ₁₇ H ₁₃ ClO ₄ + H	316.050 2	316.050 2
T13	2-I	78	98 ~ 100	C ₁₇ H ₁₃ IO ₄	C ₁₇ H ₁₃ IO ₄ + H	408.993 1	408.993 4
T14	2-NO ₂	78	97 ~ 102	C ₁₇ H ₁₃ NO ₆	C ₁₇ H ₁₃ NO ₆ + Na	350.063 5	350.063 2
T15	2-OCH ₃	62	107 ~ 112	C ₁₈ H ₁₆ O ₅	C ₁₈ H ₁₆ O ₅ + H	313.107 1	313.107 5
T16	3-F	72	90 ~ 92	C ₁₇ H ₁₃ FO ₄	C ₁₇ H ₁₃ FO ₄ - H	299.072 5	299.072 1
T17	4-Cl	76	油状物 Oil	C ₁₇ H ₁₃ ClO ₄	C ₁₇ H ₁₃ ClO ₄ + H	316.050 2	316.050 9
T18	4-F	72	95 ~ 98	C ₁₇ H ₁₃ FO ₄	C ₁₇ H ₁₃ FO ₄ - H	299.072 5	299.073 3
T19	4-NO ₂	56	107 ~ 112	C ₁₇ H ₁₃ NO ₆	C ₁₇ H ₁₃ NO ₆ + Na	350.063 5	350.063 7
T20	4-CF ₃	72	144 ~ 146	C ₁₈ H ₁₃ F ₃ O ₄	C ₁₈ H ₁₃ F ₃ O ₄ - H	349.069 3	349.068 9
T21	4-OCH ₃	82	80 ~ 82	C ₁₈ H ₁₆ O ₅	C ₁₈ H ₁₆ O ₅ + H	313.107 1	313.107 0
T22	2,3-(CH ₃ O) ₂	77	82 ~ 86	C ₁₉ H ₁₈ O ₆	C ₁₉ H ₁₈ O ₆ + Na	365.099 6	365.099 5

表 2 目标化合物 T1 ~ T22 的核磁共振氢谱和碳谱数据
Table 2 ^1H NMR and ^{13}C NMR data of target compound T1 – T22

化合物 Compd.	^1H NMR δ	^{13}C NMR δ
T1	2.60 (s, 3H) 2.66 ~ 2.72 (m, 1H) 2.82 ~ 3.02 (m, 3H) 3.42 ~ 3.48 (m, 1H) 6.07 (s, 1H) 6.29 (s, 1H) 7.34 (s, 1H)	28.60, 30.50, 37.70, 42.80, 105.10, 110.20, 113.10, 141.90, 154.90, 193.70, 197.20, 202.80
T2	1.10 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H) 2.66 (dd, $J = 10.4$, 16.6 Hz, 1H) 2.78 ~ 3.07 (m, 5H) 3.39 ~ 3.46 (m, 1H) 6.04 (d, $J = 3.2$ Hz, 1H) 6.26 ~ 6.28 (m, 1H) 7.32 (s, 1H)	18.21, 30.55, 34.24, 37.45, 42.92, 105.09, 110.22, 112.54, 141.93, 154.92, 193.57, 196.45, 206.80
T3	(0.95 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H) 1.58 ~ 1.67 (m, 2H) 2.67 (dd, $J = 10.4$, 16.6 Hz, 1H) 2.79 ~ 2.91 (m, 2H) 2.95 ~ 3.01 (m, 3H) 3.40 ~ 3.47 (m, 1H) 6.05 (d, $J = 3.2$ Hz, 1H) 6.27 ~ 6.28 (m, 1H) 7.32 (s, 1H)	13.86, 17.99, 30.54, 37.70, 42.34, 43.00, 105.10, 110.22, 112.67, 141.94, 154.92, 193.57, 197.05, 205.92
T4	1.13 (d, $J = 6.3$ Hz, 6H) 2.70 (dd, $J = 10.5$, 16.6 Hz, 1H) 2.82 ~ 2.94 (m, 2H) 3.01 (ddd, $J = 1.4$, 4.9, 17.9 Hz, 1H) 3.42 ~ 3.49 (m, 1H) 3.93 ~ 4.00 (m, 1H) 6.07 (d, $J = 3.2$ Hz, 1H) 6.30 ~ 6.31 (m, 1H) 7.35 (s, 1H)	18.68, 18.83, 30.52, 36.27, 37.91, 43.24, 105.10, 110.23, 111.74, 141.95, 154.93, 193.42, 197.55, 210.28
T5	0.93 (t, $J = 7.3$ Hz, 3H) 1.34 ~ 1.43 (m, 2H) 1.56 ~ 1.63 (m, 2H) 2.69 (dd, $J = 10.4$, 16.6 Hz, 1H) 2.81 ~ 2.93 (m, 2H) 2.97 ~ 3.05 (m, 3H) 3.42 ~ 3.49 (m, 1H) 6.07 (d, $J = 3.2$ Hz, 1H) 6.29 ~ 6.31 (m, 1H) 7.34 (s, 1H)	13.89, 22.48, 26.74, 30.57, 37.78, 40.20, 43.05, 105.12, 110.23, 112.67, 141.96, 154.93, 193.60, 197.12, 206.14
T6	0.96 (d, $J = 7.3$ Hz, 6H) 2.08 ~ 2.19 (m, 1H) 2.69 (dd, $J = 10.3$, 16.6 Hz, 1H) 2.80 ~ 2.87 (m, 1H) 2.89 ~ 2.93 (m, 3H) 2.97 ~ 3.02 (m, 1H) 3.41 ~ 3.49 (m, 1H) 6.07 (d, $J = 3.2$ Hz, 1H) 6.29 ~ 6.30 (m, 1H) 7.34 (s, 1H)	22.66, 25.55, 30.52, 37.95, 43.11, 48.72, 105.12, 110.23, 112.95, 141.95, 154.93, 193.58, 197.48, 205.36
T7	0.89 (t, $J = 6.9$ Hz, 3H) 1.32 ~ 1.36 (m, 4H) 1.57 ~ 1.65 (m, 2H) 2.69 (dd, $J = 10.4$, 16.6 Hz, 1H) 2.81 ~ 2.93 (m, 2H) 2.97 ~ 3.04 (m, 3H) 3.41 ~ 3.49 (m, 1H) 6.07 (d, $J = 3.2$ Hz, 1H) 6.29 ~ 6.30 (m, 1H) 7.34 (s, 1H)	13.95, 22.47, 24.33, 30.55, 31.51, 37.77, 40.43, 43.02, 105.12, 110.23, 112.65, 141.96, 154.92, 193.64, 197.14, 206.16
T8	0.87 (t, $J = 6.9$ Hz, 3H) 1.24 ~ 1.39 (m, 6H) 1.56 ~ 1.63 (m, 2H) 2.68 (dd, $J = 10.4$, 16.6 Hz, 1H) 2.80 ~ 2.90 (m, 2H) 2.96 ~ 3.04 (m, 3H) 3.41 ~ 3.48 (m, 1H) 6.06 (d, $J = 3.2$ Hz, 1H) 6.28 ~ 6.30 (m, 1H) 7.34 (s, 1H)	14.04, 22.52, 24.59, 29.02, 30.56, 31.59, 37.76, 40.46, 43.03, 105.11, 110.22, 112.65, 141.94, 154.93, 193.57, 197.10, 206.12
T9	0.87 (d, $J = 6.6$ Hz, 6H) 1.20 ~ 1.26 (m, 2H) 1.50 ~ 1.64 (m, 3H) 2.68 (dd, $J = 10.3$, 16.3 Hz, 1H) 2.81 ~ 2.92 (m, 2H) 2.96 ~ 3.02 (m, 3H) 3.42 ~ 3.47 (m, 1H) 6.06 (d, $J = 3.1$ Hz, 1H) 6.28 ~ 6.29 (m, 1H) 7.33 (s, 1H)	22.50, 27.83, 30.56, 37.76, 38.54, 40.65, 43.05, 105.12, 110.23, 112.68, 141.94, 154.93, 193.57, 197.09, 206.28
T10	0.87 (t, $J = 5.7$ Hz, 3H) 1.27 ~ 1.32 (m, 8H) 1.57 ~ 1.62 (m, 2H) 2.68 (dd, $J = 10.4$, 16.6 Hz, 1H) 2.86 ~ 3.04 (m, 5H) 3.42 ~ 3.48 (m, 1H) 6.06 (d, $J = 3.2$ Hz, 1H) 6.29 ~ 6.30 (m, 1H) 7.34 (s, 1H)	14.09, 22.62, 24.65, 29.09, 29.32, 30.57, 31.71, 37.78, 40.48, 43.06, 105.12, 110.22, 112.67, 141.95, 154.94, 193.57, 197.11, 206.13
T11	2.64 (dd, $J = 10.0$, 16.9 Hz, 1H) 2.77 (d, $J = 16.4$ Hz, 1H) 2.88 ~ 3.04 (m, 2H) 3.46 ~ 3.52 (m, 1H) 6.05 (s, 1H) 6.25 (s, 1H) 7.29 ~ 7.33 (m, 3H) 7.42 ~ 7.43 (m, 2H)	30.67, 36.94, 42.35, 105.35, 110.34, 113.01, 127.77, 128.39, 132.12, 137.90, 142.05, 154.82, 192.61, 194.59, 198.69
T12	2.70 ~ 2.74 (m, 2H) 3.04 ~ 3.14 (m, 2H) 3.68 ~ 3.78 (m, 1H) 6.17 ~ 6.21 (m, 1H) 6.35 ~ 6.39 (m, 1H) 6.96 ~ 7.01 (m, 1H) 7.34 ~ 7.51 (m, 3H) 7.52 ~ 7.55 (m, 1H)	32.77, 33.34, 40.53, 108.69, 117.92, 122.65, 126.59, 126.89, 129.25, 130.28, 131.59, 132.13, 133.93, 151.41, 167.28, 181.54, 196.42

续表(Continued)

化合物 Compd.	^1H NMR δ	^{13}C NMR δ
T13	2.75(dd, $J=10.7, 16.6$ Hz, 1H), 2.87(dd, $J=4.5, 16.6$ Hz, 1H), 3.10 ~ 3.12(m, 2H), 3.70 ~ 3.77(m, 1H), 6.16(s, 1H), 6.35 ~ 6.36(s, 1H), 6.93 ~ 6.94(m, 1H), 7.16 ~ 7.21(m, 1H), 7.39 ~ 7.42(m, 1H), 7.89 ~ 7.93(m, 1H), 8.04 ~ 8.06(m, 1H)	32.79, 33.30, 40.54, 92.56, 108.88, 117.95, 128.23, 131.66, 132.75, 133.91, 139.95, 141.94, 150.32, 161.63, 187.31, 196.78
T14	2.58 ~ 2.77(m, 2H), 2.92 ~ 2.98(m, 2H), 3.49 ~ 3.57(m, 1H), 6.04 ~ 6.09(m, 1H), 6.24 ~ 6.27(m, 2H), 7.66 ~ 7.76(m, 4H), 7.96 ~ 8.01(m, 1H)	32.43, 32.95, 41.18, 105.25, 110.22, 117.87, 123.85, 124.33, 126.45, 130.17, 130.34, 132.62, 133.45, 141.85, 154.95, 167.65, 197.63
T15	2.61 ~ 2.86(m, 2H), 3.56 ~ 3.62(m, 1H), 3.81(s, 3H), 6.05 ~ 6.02(s, 1H), 6.21 ~ 6.31(m, 1H), 6.96 ~ 7.14(m, 3H), 7.96 ~ 7.99(m, 2H)	32.88, 33.42, 40.62, 55.32, 102.71, 105.72, 110.21, 113.68, 123.56, 124.23, 125.89, 129.81, 130.34, 132.61, 135.63, 142.02, 153.99, 172.34, 180.74, 197.02
T16	2.73(dd, $J=10.5, 16.4$ Hz, 1H), 2.86(dd, $J=4.1, 16.6$ Hz, 1H), 3.09 ~ 3.13(m, 2H), 3.70 ~ 3.75(m, 1H), 6.15(s, 1H), 6.35 ~ 6.36(s, 1H), 6.92 ~ 6.94(m, 1H), 7.16 ~ 7.22(m, 1H), 7.38 ~ 7.43(m, 1H), 7.88 ~ 7.93(m, 1H), 8.05 ~ 8.06(m, 1H)	32.89, 34.20, 41.54, 92.46, 109.88, 117.95, 118.02, 128.23, 128.34, 131.52, 131.65, 132.75, 133.68, 133.90, 139.95, 140.88, 141.94, 150.32, 162.63, 186.81, 197.68
T17	2.74 ~ 2.95(m, 2H), 3.10(d, $J=6.8$ Hz, 2H), 3.73 ~ 3.80(m, 1H), 6.17(s, 1H), 6.39 ~ 6.43(m, 1H), 7.17 ~ 7.20(m, 1H), 7.87 ~ 7.90(m, 2H), 8.01 ~ 8.04(m, 2H)	32.87, 33.28, 40.56, 108.43, 117.91, 121.72, 128.81, 129.22, 130.57, 131.61, 135.53, 139.04, 141.06, 151.41, 160.70, 167.32, 180.78
T18	2.77 ~ 2.90(m, 2H), 3.05 ~ 3.14(m, 2H), 6.16(s, 1H), 6.36(s, 1H), 7.08 ~ 7.12(m, 2H), 7.40(s, 1H), 7.56 ~ 7.59(m, 1H)	30.62, 36.88, 42.36, 105.37, 110.34, 112.87, 114.84, 115.06, 131.21, 142.08, 154.73, 163.89, 166.41, 183.13, 192.57, 197.20
T19	2.71(dd, $J=10.4, 16.5$ Hz, 1H), 2.84(dd, $J=4.6, 16.5$ Hz, 1H), 3.05 ~ 3.16(m, 2H), 3.68 ~ 3.76(m, 1H), 6.31(s, 1H), 6.38(d, $J=3.6$ Hz, 1H), 7.21(d, $J=3.6$ Hz, 1H), 8.04 ~ 8.06(m, 2H), 8.33 ~ 8.35(m, 2H)	33.97, 37.87, 40.02, 108.92, 122.73, 123.59, 123.70, 128.51, 130.07, 131.19, 142.18, 149.98, 151.04, 156.12, 161.14, 180.06, 194.08
T20	2.79(dd, $J=10.6, 16.5$ Hz, 1H), 2.91(dd, $J=4.6, 16.5$ Hz, 1H), 3.12(d, $J=6.8$ Hz, 2H), 3.75 ~ 3.82(m, 1H), 6.19(s, 1H), 6.42(d, $J=3.5$ Hz, 1H), 7.18 ~ 7.21(m, 1H), 7.97 ~ 8.01(m, 2H), 8.14 ~ 8.20(m, 2H)	32.97, 33.64, 40.67, 108.80, 109.13, 118.40, 122.07, 123.63, 125.54, 126.27, 126.61, 129.02, 130.34, 131.52, 151.32, 161.41, 162.18, 167.44, 181.21, 196.71
T21	2.62(dd, $J=10.7, 16.5$ Hz, 1H), 2.70 ~ 2.86(m, 3H), 3.56 ~ 3.62(m, 1H), 3.87(s, 3H), 5.42 ~ 5.46(m, 1H), 6.28 ~ 6.32(m, 1H), 6.95 ~ 7.00(m, 2H), 7.13 ~ 7.14(m, 1H), 7.95 ~ 8.02(m, 2H)	33.08, 33.45, 40.58, 55.46, 102.68, 107.72, 113.63, 113.74, 120.71, 129.91, 131.46, 131.57, 151.86, 160.69, 180.75, 196.90
T22	2.72(dd, $J=10.6, 16.4$ Hz, 1H), 2.73 ~ 2.86(m, 3H), 3.83 ~ 3.90(m, 1H), 3.93(s, 6H), 6.15(s, 1H), 6.31 ~ 6.32(m, 1H), 6.94 ~ 7.16(m, 2H), 7.39 ~ 7.42(m, 1H)	32.90, 33.37, 40.59, 55.97, 56.12, 108.28, 114.74, 117.29, 117.65, 120.46, 122.63, 123.86, 124.02, 133.36, 152.89, 163.07, 167.84, 182.17, 196.71

2.2 除草活性

从表3中的数据可以看出: 与 AB5046A 相比, 当其5位羟基被2-呋喃基取代后, 2-取代苯甲酰类衍生物(T11 ~ T12) Log P 值增加, 除草活性大多降低; 而2-脂肪酰基衍生物大多除草活性增强, 尤其是与 AB5046A 结构比较类似的 T2, 其活性增强更

加明显, 在 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 下对稗草的褪绿作用达 81.2%, 对油菜根生长的抑制率也达 67.5%; 而与 AB5046A 最为接近的 T3 对油菜根生长的抑制率达 82.9%, 对稗草的褪绿作用也达 72.0%。但笔者也发现, 5-羟基被取代后, 对稗草的白化作用下降低比较明显, 说明该类化合物中5-羟基或者5-氧取

表 3 化合物 T1 ~ T22 的除草活性(抑制率/%)
Table 3 Herbicidal activity target compounds T1 – T22 (Inhibition rate/%)

化合物 Compd.	LogP	油菜 <i>B. campestris</i>		稗草 <i>E. crus-galli</i>	
		10 µg/mL	100 µg/mL	10 µg/mL	100 µg/mL
T1	-1.39	20.4	70.7	11.5	48.4
T2	-0.74	3.3	67.5	13.2	81.2*
T3	-0.32	12.2	82.9	25.6	72.0*
T4	-0.17	20.8	53.6	0	10.7
T5	0.10	0	71.1	24.7	45.7*
T6	0.01	15.9	72.0	15.9	72.3*
T7	0.51	0	56.1	28.4	62.5
T8	0.93	0	34.7	0	17.1
T9	0.84	0	22.5	0	39.3
T10	1.35	0	16.3	0	16.5
T11	0.41	0	32.3	0	12.1
T12	0.97	29.1	74.5	0	5.6
T13	1.77	24.1	73.9	22.2	37.1
T14	—	5.0	41.9	0	11.2
T15	0.28	0	27.2	0	7.7
T16	0.57	0	10.5	0	8.9
T17	0.97	0	12.2	0	13.1
T18	0.57	0	53.9	8.9	19.0
T19	—	0	21.0	0	0
T20	1.33	0	14.0	0	33.1
T21	0.28	0	5.2	0	20.2
T22	0.16	0	9.7	0	5.2
AB5046A	-1.51	9.5	43.9	15.9	53.2**

注: * 褪绿; ** 白化。Note: * chlorosis; ** albefaction.

代基的存在可能是对稗草的白化作用的决定因素，
这为进一步研究提供了依据。

谨以此文敬贺李正名院士八十华诞!

参考文献:

- [1] BEAUDEGNIES R, EDMUNDS A J F, FRASER T E M. Herbicidal 4-hydroxyphenylpyruvate dioxygenase inhibitors: a review of the triketone chemistry story from a Sygenta perspective [J]. *Bioorg Med Chem* 2009, 17(12): 4134–4152.
- [2] HELLYER R O. The occurrence of β -triketones in the stream-volatile oils of some myrtaceous Australian plants [J]. *Aust J Chem* 1968, 21: 2825–2828.
- [3] MASAYUKI I, YASUYUKI T, YAYOI M, et al. AB5046A and B, novel chlorosis-inducing substance from *Nodulisporium* sp. [J]. *Journal of Antibiotics* 1993, 46(12): 1843–1847.
- [4] WU Yan-chao (吴彦超), HU Fang-zhong (胡方中), YANG Hua-zheng (杨华铮). HPPD 抑制剂的研究进展 [J]. *Chin J Pestic Sci* (农药学学报) 2001, 3(3): 1–10.
- [5] PETRINI M, BALLINI R, ROSINI G, et al. Furan ring as masked 3-acrylate moiety. Practical synthesis of racemic (E)-4,4-(ethylenedioxy)-7-hydroxy-2-octenoic acid, the C-8 subunit of pyrenophorin [J]. *Tetrahedron* 1986, 42(1): 151–154.
- [6] TODD H R, SHRINER R L. 5,5-dimethyl-1,3-cyclohexanedione [J]. *Org Syn* 1943, 2: 200–202.
- [7] OTTEN M, DEYN W V, ENGEL S, et al. 2-Heterocyclohexane-1,3-diones. BASF: WO 97/30986 [P]. 1997-02-20.
- [8] BAUMANN E, DEYN W V, ENGEL S, et al. Substituted 2-(3-alkenyl-benzoyl)-cyclohexane-1,3-diones. BASF: WO 98/50337 [P]. 1998-11-12.
- [9] XU Yong-hua (许勇华), TAI Wen-jun (台文俊), CHEN Jie (陈杰). 新农药创造中除草活性评价程序及方法概述 [J]. *Modern Agrochem* (现代农药) 2009, 8(5): 17–20.

(责任编辑: 金淑惠)