

◆ 创制与生测 ◆

三氯吡氧乙酸衍生物的合成与生物活性研究

杨子辉¹, 田昊^{1*}, 张莉¹, 战兰兰¹, 王华洁¹, 李光天²

(1. 山东金华海生物开发有限公司, 济南 251400 2. 灌云光大农化有限公司, 江苏灌南 213200)

摘要:三氯吡氧乙酸分别与3-苯氧-1-丙醇和3-苯氧-1-丙胺反应合成了2个三氯吡氧乙酸衍生物, 其化学结构经¹H NMR和高分辨质谱确证。初步除草活性测试结果表明, 在150 g/hm²有效成分用量下, 2个新化合物对双子叶杂草具有较好的抑制活性, 其中化合物4a对苘麻的抑制率达100%。

关键词:新化合物; 三氯吡氧乙酸衍生物; 合成; 除草活性

中图分类号: TQ 450.1+1 文献标志码: A doi: 10.3969/j.issn.1671-5284.2017.06.004

Synthesis and Biological Activity of Triclopyr Derivatives

YANG Zi-hui¹, TIAN Hao^{1*}, ZHANG Li¹, ZHAN Lan-lan¹, WANG Hua-jie¹, LI Guang-tian²

(1. Shandong Jinhua Hai Biotechnology Co., Ltd., Jinan 251400, China; 2. Guanyun Guangda Agrochemicals Co., Ltd., Jiangsu Guannan 213200, China)

Abstract: Two triclopyr derivatives were synthesized by reaction of triclopyr with 3-phenoxy-1-propanol or 3-phenoxy-1-propylamine. Their structures were confirmed by ¹H NMR and HR-MS. The preliminary bioassay results showed that the title compounds had some herbicidal activities at the dosage of 150 g/hm². The compound 4a exhibited 100% inhibition to *Abutilon theophrasti* Medicus.

Key words: novel compound; triclopyr derivative; synthesis; herbicidal activity

苯氧羧酸类除草剂是化学除草剂的重要类别之一。2,4-滴为苯氧羧酸类除草剂中首个商品化品种, 其除草谱广, 能够用于多种作物, 且价格低廉。至今, 其仍占据重要市场, 2014年其全球销售额为6.8亿美元^[1]。在2,4-滴上市之后, 多个苯氧羧酸类除草剂品种进入市场。

三氯吡氧乙酸(triclopyr), 商品名绿草定, 是陶氏益农在2,4-滴结构基础上开发的吡啶氧羧酸类除草剂。其具有内吸传导性, 对多种阔叶杂草有效, 对禾本科和莎草科杂草无效。三氯吡氧乙酸适用于造林前除草灭灌, 维护防火线, 扶育松树及林区改造^[2]。目前, 国内已有三氯吡氧乙酸单剂及其复配制剂用于森林、非耕地等除草的前例。本文在参考邹小毛等^[3]报道的含吗啉基的三氯吡氧乙酸衍生物(化合物A)基础上, 用3-苯氧-1-丙醇和3-苯氧-1-丙胺分别对三氯吡氧乙酸进行衍生化, 设计合成了2种三氯

吡氧乙酸衍生物, 并进行除草活性测试(见图1)。

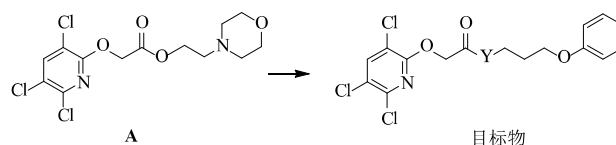


图1 目标化合物的设计思路

1 实验部分

1.1 仪器

ZF-2型三用紫外仪, 上海安亭电子仪器厂; RE-52C型旋转蒸发仪、SHB- 型循环水式多用真空泵, 郑州长城科工贸有限公司; RY-1G型熔点仪, 天津天光光学仪器有限公司; Bruker核磁共振仪(400 MHz, 溶剂CDCl₃, 内标TMS); Agilent 1100 Series型高效液相色谱-质谱联用系统(EI), 美国Agi-

收稿日期: 2017-06-04; 修回日期: 2017-06-09

作者简介: 杨子辉(1989—), 男, 工程师。研究方向: 新农药合成和农药工艺。

通讯作者: 田昊(1983—), 男, 工程师。研究方向: 除草剂开发、生产及工艺。E-mail: kih352870@163.com

lent公司,薄层层析硅胶板,烟台江友硅胶开发有限公司。

1.2 试剂

3,5,6-三氯吡啶醇钠、氯乙酸甲酯(98%)、3-苯氧-1-丙胺,阿拉丁试剂有限公司;3-苯氧-1-丙醇,天

津希恩思化学试剂有限公司。其他溶剂和试剂均为市售分析纯或化学纯。

1.3 实验部分

三氯吡氧乙酸参考文献[4]的方法合成。目标化合物的合成路线见图2。

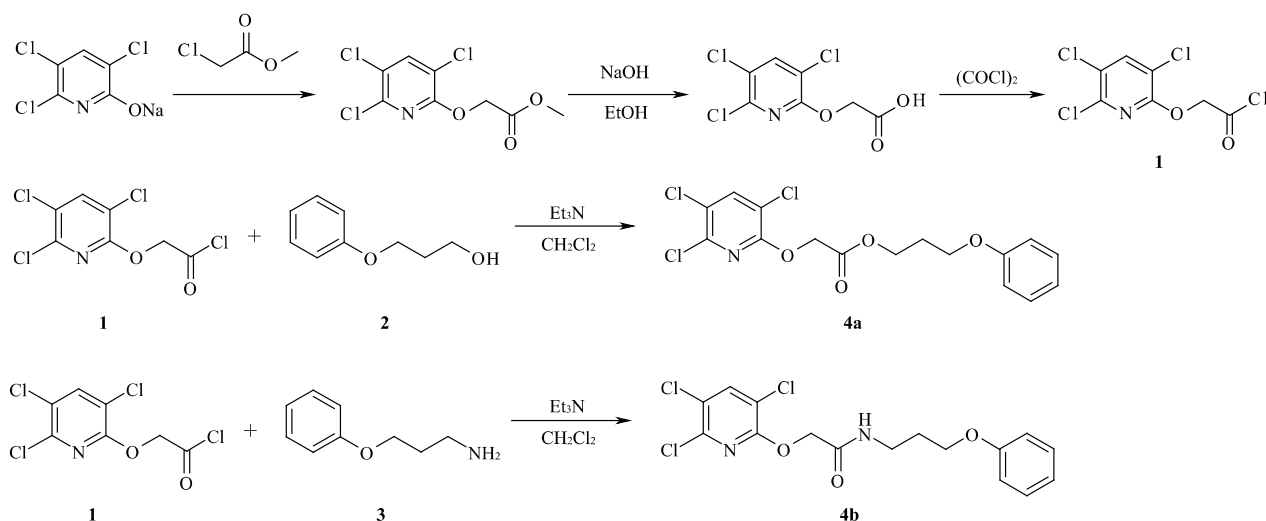


图2 目标化合物的合成路线

1.3.1 三氯吡氧乙酰氯(中间体1)的制备

干燥单口瓶中加入25.6 g(0.1 mol)三氯吡氧乙酸、80 mL二氯甲烷、38.1 g(0.3 mol)草酰氯,滴加催化剂 N,N -二甲基甲酰胺(DMF)。室温反应过夜,减压蒸除二氯甲烷和过量的草酰氯,产物直接用于下一步反应。

1.3.2 3-苯氧丙基-2-[(3,5,6-三氯-2-吡啶基)氧基]乙酸酯(4a)的制备

0.152 g(1.0 mmol)3-苯氧-1-丙醇溶于30 mL二氯甲烷,搅拌5 min后加入1.0 mmol三乙胺、催化剂4-二甲氨基吡啶(DMAP),冰浴条件下滴入含有1.2 mmol三氯吡氧乙酰氯的二氯甲烷溶液(8 mL)约20 min滴完。反应3.0 h后,有机层用稀盐酸洗涤2次,饱和食盐水洗涤1次, Na_2SO_4 干燥。脱溶,粗品经乙醇-水重结晶,得白色固体即标题化合物4a。熔点81~83 $^{\circ}\text{C}$,收率76.3%。

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 2.13-2.19 (m, 2H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), 4.09 (t, $J=6.1$ Hz, 2H, $-\text{COOCH}_2-$), 4.41 (t, $J=6.1$ Hz, 2H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), 4.72 (s, 2H, $-\text{OCH}_2-$), 6.68-6.82 (m, 5H, $-\text{C}_6\text{H}_5$), 7.38 (s, 1H, pyridine)。

HR-MS(m/z , M^+) 388.998 2(计算值388.998 8)。

1.3.3 N -(3-苯氧丙基)-2-[(3,5,6-三氯-2-吡啶基)氧基]乙酰胺(4b)的制备

0.151 g(1.0 mmol)3-苯氧-1-丙胺溶于30 mL二

氯甲烷,搅拌5 min后加入1.0 mmol三乙胺、催化剂4-二甲氨基吡啶(DMAP),冰浴条件下滴入含1.2 mmol三氯吡氧乙酰氯的二氯甲烷溶液(8 mL)约30 min滴完。反应3.5 h后,有机层用稀盐酸洗涤2次,饱和食盐水洗涤1次,再用 Na_2SO_4 干燥。脱溶,粗品经乙醇-水重结晶得白色固体目标化合物4b。熔点142~145 $^{\circ}\text{C}$,收率82.6%。

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 2.02-2.08 (m, 2H, $-\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), 3.58 (t, $J=5.6$ Hz, 2H, $-\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), 4.12 (t, $J=5.6$ Hz, 2H, $-\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), 4.85 (s, 2H, $-\text{OCH}_2-$), 6.70-6.91 (m, 5H, $-\text{C}_6\text{H}_5$), 7.71 (s, 1H, pyridine)。

HR-MS(m/z , M^+) 388.014 0(计算值388.014 8)。

2 目标化合物的除草活性测定

参照国家南方农药创制中心生测标准程序,采用分析天平(精度0.000 1 g)称取一定质量的新化合物,用含1%吐温-80乳化剂的DMF溶液配制质量分数为1.0%~5.0%的母液,然后用蒸馏水稀释备用^[5]。

采用盆栽法进行除草活性测定。取内径6 cm的花盆,装复合土(菜园土+育苗基质,体积比1:2)至3/4处,直接播入苘麻、反枝苋、鳢肠、马唐、稗草和狗尾草种子(出芽率 $\geq 85\%$),覆土0.2 cm,待杂草长至3叶期左右备用。各化合物按照150 g/hm²的有效成分用量经自动喷雾塔施药,待杂草叶面药液晾干

后移入温室培养,25 d后调查除草活性结果。

新化合物对6种杂草的防效见表1。

化合物	苘麻	反枝苋	鳢肠	马唐	稗草	狗尾草
4a	100	80	80	0	0	0
4b	80	80	80	30	30	30
2,4-滴	90	100	95	0	25	40

注 2,4-滴有效成分用量为150 g/hm²。

3 结果与讨论

合成三氯吡氧乙酰氯以草酰氯为氯化试剂,二氯甲烷为溶剂,DMF为催化剂。制得的酰氯必须现制现用,直接用于下一步反应。

目标化合物4a和4b分别通过酯化反应和酰胺化反应制备。本文采用三氯吡氧乙酰氯与3-苯氧-1-丙醇或3-苯氧-1-丙胺在缚酸剂三乙胺存在下反应,产物易于提纯,反应时间较短,粗品可以直接重结晶得到目标化合物。

所合成的2个新化合物4a和4b对双子叶杂草苘麻、反枝苋、鳢肠等具有明显的抑制活性,抑制率达

80%。其中,化合物4a对苘麻的抑制率达100%,超过对照药剂2,4-滴对苘麻的抑制率。化合物4b对单子叶杂草马唐和稗草有一定的抑制活性,抑制率为30%。结果表明,引入酰胺基的化合物4b对单子叶杂草活性略优于引入酯基的化合物4a。该类化合物有一定的优化价值。

参考文献

- [1] 顾林玲,王欣欣.全球除草剂市场、发展概况及趋势() [J].现代农药,2016,15(3):1-5;31.
- [2] 刘长令.世界农药大全:除草剂卷[M].北京:化学工业出版社,2002:210-212.
- [3] 邹小毛,刘殿甲,傅翠蓉,等.绿色水油兼溶的除草剂的设计、合成与生物活性研究[J].中国科学:化学,2016,46(11):1226-1234.
- [4] Shroff D K, Shroff A C, Dave S P, et al. Preparation of Triclopyr, Its Intermediate and Butoxyethyl Ester: WO, 2010023679 [P]. 2011-04-21.
- [5] 胡燕红,何海琴,刘幸海,等.含1,3,4-噻二唑的吡啶啉吡啉乙酰胺类化合物的合成及除草活性[J].农药学报,2017,19(1):114-118. (责任编辑:柏亚罗)

2018年《农药》征订

《农药》杂志是由沈阳化工研究院主办的全国性综合农药技术刊物,1958年创刊,月刊,中文核心期刊,中国科技核心期刊,美国《化学文摘》信息源期刊,国内外公开发行人。

《农药》多年来深受科研、生产及植保工作者的厚爱,成为农药研究、生产、销售、应用部门的知心朋友。荣获全国石油和化工行业优秀报刊一等奖。

全国各地邮局订阅 邮发代号8-60,每册定价30元,全年定价360元。

编辑部订阅 沈阳市铁西区沈辽东路8号《农药》编辑部 邮编:110021

电话(传真):024-85869187 E-mail: nongyao@sinochem.com

刊名	农药	页码	80页	订阅数量/套	
刊期	12期	价格	360元/年	金额	
收件人姓名		电话		E-mail	
期刊订阅单位	发票抬头及税号				
期刊邮寄地址				邮编	
发票邮寄地址				邮编	
您采用的汇款方式	银行 <input type="checkbox"/>			邮局 <input type="checkbox"/>	
银行 汇款 信息	开户行:工行北京复外支行 账号:0200048519200575803 单位名称:沈阳化工研究院有限公司 汇款时一定注明:农药杂志刊款			邮局 汇款 信息	收款人:农药编辑部 地址:沈阳市铁西区沈辽东路8号 邮编:110021