

6-甲基-1-取代苯基-1,4-二氢-4-氧吡嗪-3-羧酸的合成^{*}

马养民, 史清华

(西北农林科技大学 林学院, 陕西 杨凌 712100)

[摘 要] 以丙酮和丙二酸为原料, 经四步反应制出 6-甲基-4-羟基-2-吡喃酮, 再与取代苯胺的重氮盐通过偶合和重排反应合成出 8 个吡嗪酮类化合物, 其中 5 个为新合成化合物。这 8 个化合物的结构均经过了元素分析, IR 和 ¹H-NMR 的验证。

[关键词] 吡嗪酮; 偶合反应; 结构表征

[中图分类号] O 626 4

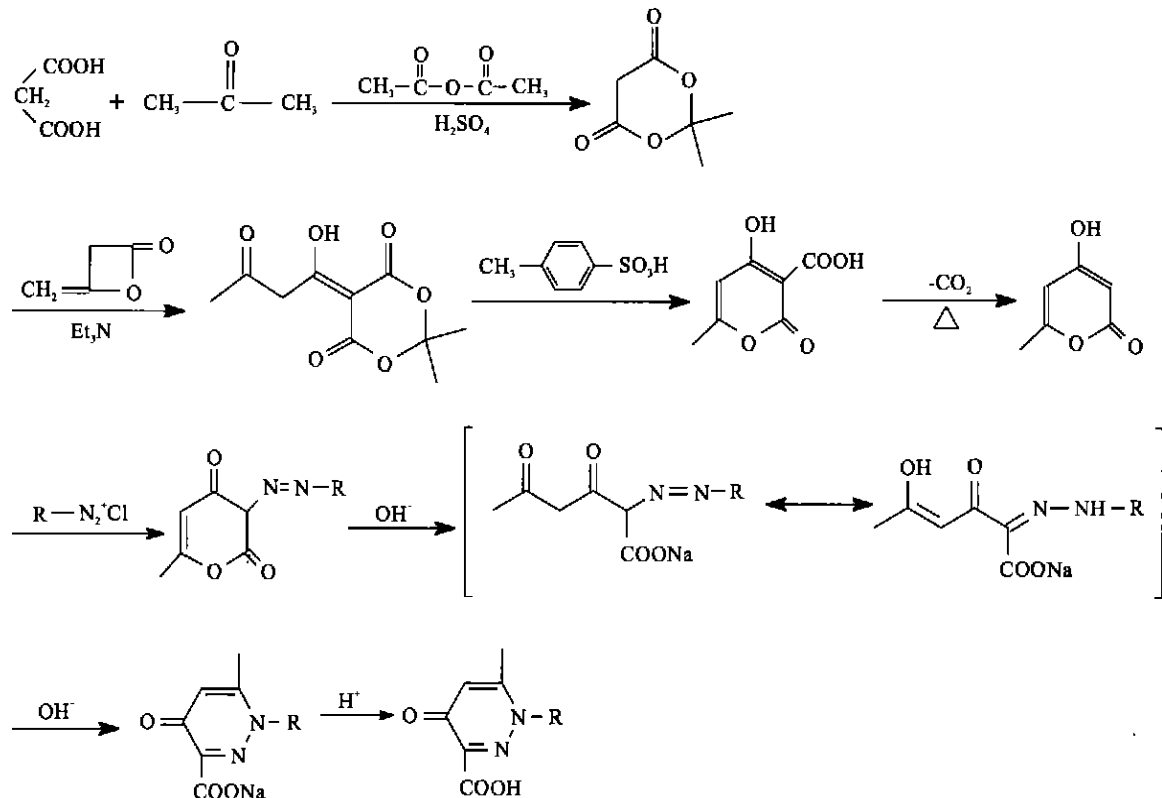
[文献标识码] A

[文章编号] 1671-9387(2004)10-0116-03

农作物增产的重要措施之一是培育杂交种子, 目前研究较多的培育杂交种子的途径有 2 种, 一种是三系配套法, 另一种是化学杀雄法。化学杀雄法与三系配套法相比, 具有育种程序简单、育种周期短、亲本广泛等优点。化学杀雄法的关键是化学药剂, 因此, 对化学杀雄剂的研究与开发越来越受到人们的

重视。

化学杀雄法在小麦杂交育种上已经取得成功^[1], 美国 Rohm-Hass 公司^[2]曾报道一些吡嗪酮类化合物具有化学杀雄活性。为了寻找更理想的小麦化学杀雄剂, 本研究合成了 8 个吡嗪酮类化合物, 其合成路线如下:



* [收稿日期] 2004-03-01

[基金项目] 西北农林科技大学重点科研专项基金资助项目(KD00-18)

[作者简介] 马养民(1963-), 男, 陕西乾县人, 副研究员, 博士, 主要从事有机合成和植物化学研究。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

X4 型熔点仪, PE-Spectrum One FT-IR 红外光谱仪 (KBr 压片), NOVA-400 核磁共振仪 (CDCl₃), PE-2400 元素分析仪。所用试剂均为分析纯试剂。

1.2 4-羟基-6-甲基-2-吡喃酮的制备

丙二酸亚异丙酯: 按文献[3]的方法制备。熔点为 95.0~96.0 (文献值为 94.0~95.0), 产率 48.4% (文献值为 49.0%)。

6-甲基-4-羟基-2-吡喃酮: 以丙二酸亚异丙酯为原料, 按文献[4]的方法制备。熔点 71.5~72.5 (文献值 71~72), 产率 83.2% (文献值 82.0%)。

1.3 4-硝基-2-氨基甲苯的制备

按文献[5]的方法制备。熔点 107~108 (文献值 107), 产率 59.2% (文献值 62.0%)。

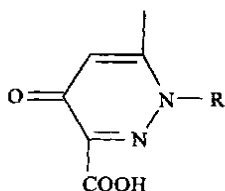
1.4 6-甲基-1-取代苯基-1, 4-二氢-4-氧吡嗪-3-羧酸的制备

将 15.2 g (0.22 mol) NaNO₂ 溶于 30 mL 水中, 将该溶液滴加到 0.2 mol 取代苯胺、80 mL 浓盐酸和 50 mL 水的混合物中, 滴加过程中保持反应液温度在 5℃ 以下, 制得清亮透明的重氮盐溶液。

将上述重氮盐溶液在 5℃ 以下慢慢加入到 0.2 mol 4-羟基-6-甲基-2-吡喃酮, 110 g Na₂CO₃ 和 800 mL 水的溶液中, 加完后保持在 5℃ 搅拌 1 h, 室温搅拌 1 h, 然后再回流搅拌 10 h, 反应液变成红色。加入适量活性炭, 回流搅拌 5 min, 过滤, 冷却, 用稀盐酸调 pH 值为 1~2, 会产生大量沉淀, 将之抽滤, 烘干后重结晶 (V_{CHCl₃}: V_{CH₃OH} = 1:1)。干燥后称重, 并作结构分析。

2 结果与讨论

按照上述方法合成出了具有如下结构的 8 个化合物:



这 8 个化合物的性质及元素分析结果见表 1。化合物 1, 2, 3, 6 和 8 分别在 843, 840, 857, 848 和 842 cm⁻¹ 有强的吸收, 表明分子中存在对二取代苯;

化合物 4 和 5 分别在 762 和 772 cm⁻¹ 有强的吸收, 表明分子中存在邻二取代苯; 化合物 7 在 877, 810 和 742 cm⁻¹ 均有吸收, 表明其分子中存在不对称三取代苯^[6]。

8 个化合物的其他红外光谱数据十分相近, 见表 2。在 ¹H-NMR 谱图中, 化合物 1~8 均在 15.00~15.70 ppm 处有一宽的吸收峰 (-COOH), 表明分子中均有羧基。化合物 1 在 7.56~7.34 ppm 处有 4 个苯基氢, 在 6.90 ppm 处有 1 个烯氢, 在 2.33 ppm 处有 3 个与 sp² 杂化碳相连的甲基氢。结合 IR 和元素分析结果, 表明化合物 1 与其分析数据完全一致。化合物 2 和 3 也分别在相应位置有 4 个苯基氢, 1 个烯氢和 3 个与 sp² 杂化碳相连的甲基氢, 与 1 的区别仅仅是化学位移略有变化 (见表 2); IR 数据表明二者均有对二取代苯, 结合元素分析说明化合物 2, 3 与它们的分析数据也是完全一致的。在化合物 4 的 ¹H-NMR 谱图上, 在 7.50~7.23 ppm 处有 4 个苯基氢, 在 6.92 ppm 处有 1 个烯氢, 分别在 2.21 和 2.10 ppm 处均有 3 个与 sp² 杂化碳相连的甲基氢, 表明其有 2 个与烯碳或芳环相连的甲基。IR 指出其有邻二取代苯, 再结合元素分析表明化合物 4 与其分析数据完全吻合。化合物 5 的 IR 指出其与化合物 4 一样, 分子中有邻二取代苯。化合物 5 的 ¹H-NMR 与化合物 4 相比, 在 2.10 ppm 处的甲基氢信号消失, 而在 3.88 处出现了甲氧基氢的信号峰, 再结合其元素分析说明化合物 5 的结构与其分析数据也完全一致。化合物 6 的 IR 指出分子中有对二取代苯, 其 ¹H-NMR 谱图在 7.28~7.00 ppm 处有 4 个苯基氢信号, 在 6.90 ppm 处有 1 个烯氢信号, 在 2.32 ppm 处有与 sp² 杂化碳相连的甲基氢信号, 除此之外, 在 4.09 ppm 处有 2 个氢的四重峰 (J = 6.8 Hz) 信号, 在 1.46 ppm 处有 3 个氢的三重峰 (J = 6.8 Hz) 信号, 表明有乙氧基存在。这些说明分子结构与分析数据是一致的, 元素分析结果也与其结构一致。化合物 8 的 ¹H-NMR 谱图与化合物 6 相比, 乙氧基信号消失, 而在 3.88 ppm 处出现了一个甲氧基信号, 说明 6 与 8 的差别就在于将乙氧基换成了甲氧基。化合物 7 的 IR 指出分子中含有不对称三取代苯, 同时其 ¹H-NMR 谱图分别在 8.37, 8.22 和 7.65 ppm 处有 3 个苯基氢的信号, 在 6.97 ppm 处有 1 个烯氢信号, 在 2.30 和 2.21 ppm 处分别有 2 个与 sp² 杂化碳相连的甲基信号, 结合元素分析结果可以看出, 化合物 7 的结构与其分析数据完全一致。

表 1 8 个化合物的性质和组成

Table 1 The properties and contents of 8 compounds

编号 No	R	相对分子 质量 Molecular weight	熔点/ Melting point	颜色 Color	产率/% Yield	元素分析/% Elemental analysis					
						实测值 Tested value			计算值 Calculated value		
						C	H	N	C	H	N
1		264.67	229~331	白色 White	79.51	54.60	3.52	11.81	54.46	3.43	10.58
2		309.12	232~233 分解 Decomposed	白色 White	89.70	46.93	3.11	10.19	46.62	2.93	9.06
3		248.21	192~193	淡红色 Light red	70.08	58.45	3.90	11.50	58.07	3.65	11.28
4		244.25	207~209	白色 White	77.62	63.51	5.32	11.75	63.92	4.95	11.47
5		260.25	170~171	黄色 Yellow	69.25	60.18	4.99	11.01	60.00	4.65	10.76
6		274.28	147~148	淡黄色 Light yellow	81.16	61.40	5.43	10.50	61.30	5.14	10.21
7		289.25	219~221	棕黄色 Brown-yellow	76.74	53.71	4.02	14.72	53.98	3.83	14.53
8		260.25	166~167	淡黄色 Light yellow	80.09	59.87	4.52	11.97	60.00	4.65	10.76

表 2 8 个化合物的 IR 和 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) 数值Table 2 IR and $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) data of 8 compounds

编号 No.	IR/ cm^{-1}	$^1\text{H-NMR}/\text{ppm}$
1	3 047, 735 (s), 630 (s), 1 563, 1 513, 1 488 (s), 1 294, 1 086, 1 018, 843 (s)	15.25 (b, 1H), 7.45 (q, 4H), 6.90 (s, 1H), 2.33 (s, 3H)
2	3 047, 1 729 (s), 1 621 (s), 1 568, 1 518, 1 486 (s), 1 291 (s), 1 068, 1 016, 840 (s)	15.22 (b, 1H), 7.49 (q, 4H), 6.89 (s, 1H), 2.33 (s, 3H)
3	3 051, 1 748 (s), 1 622 (s), 1 599 (s), 1 551, 1 509, 1 437 (s), 1 291 (s), 1 094, 1 021, 857 (s)	15.29 (b, 1H), 7.46 (q, 4H), 6.87 (s, 1H), 2.30 (s, 3H)
4	3 059, 1 741 (s), 1 616 (s), 1 561, 1 515, 1 490 (s), 1 293, 1 093, 1 027, 762 (s)	15.40 (b, 1H), 7.36 (m, 4H), 6.92 (s, 1H), 2.21 (s, 3H), 2.10 (s, 3H)
5	3 058, 1 733 (s), 1 603 (s), 1 568, 1 502 (s), 1 442, 1 281, 1 096, 772 (s)	15.62 (b, 1H), 7.31 (m, 4H), 6.89 (s, 1H), 3.88 (s, 3H), 2.25 (s, 3H)
6	3 124, 1 736 (s), 1 612 (s), 1 550, 1 503 (s), 1 441 (s), 1 285, 1 098, 848 (s)	15.50 (b, 1H), 7.14 (q, 4H), 6.90 (s, 1H), 4.09 (q, 2H, $J = 6.8 \text{ Hz}$), 2.32 (s, 3H), 1.46 (t, 3H, $J = 6.8 \text{ Hz}$)
7	3 110, 1 743 (s), 1 617 (s), 1 599 (s), 1 519 (s), 1 439, 1 280, 1 081, 877, 810, 742 (s)	15.12 (b, 1H), 8.37 (q, 1H, $J = 2.4, 8.4 \text{ Hz}$), 8.22 (d, 1H, $J = 2.4 \text{ Hz}$), 7.65 (d, 1H, $J = 8.4 \text{ Hz}$), 6.97 (s, 1H), 2.30 (s, 3H), 2.21 (s, 3H)
8	3 113, 1 749 (s), 1 620 (s), 1 560, 1 508 (s), 1 439, 1 276, 1 099, 842 (s)	15.40 (b, 1H), 7.16 (q, 4H), 6.90 (s, 1H), 3.88 (s, 3H), 2.32 (s, 3H)

从表 1 中 8 个化合物的反应产率可以看出, 偶合反应中苯胺的取代基及取代基的位置对反应的产率有较大影响: 位阻影响。对甲氧基和乙氧基产物比邻甲氧基和甲基产物的产率高, 这是因为对位取代比邻位取代位阻小的缘故; 邻甲基比邻甲氧基产

物的产率高, 这是因为邻位取代, 基团越大位阻越大。电子效应。同是对位取代, F, Cl, Br 的取代产物的产率依次升高, 这是因为 F, Cl, Br 的吸电子能力越来越弱, 也就是给电子能力越来越强之缘故; 化合物 4 比化合物 7 的产率高也是由此引起的。

[参考文献]

- [1] 侯国裕, 黄荣初, 王兴凤, 等. 新化学杀雄剂 KM S-1 的合成[J]. 农药, 1981, (5): 32-33
- [2] 《Chemical week》编辑部. 化学品在小麦杂交中的作用[J]. 农药译丛, 1986, 8(3): 26-27
- [3] Davidson D, Bernhard S A. The structure of mel drum's supposed β -lactonic acid[J]. J Am Chem Soc, 1948, 70(3): 3426-3428
- [4] 陈万义, 花冬梅. 化学杂交剂噻嗪酮酸钾的合成[J]. 农药, 1997, 36(6): 13-15
- [5] 韩广甸, 赵树维, 李述文, 等. 有机制备化学手册(中卷)[M]. 北京: 化学工业出版社, 1980: 301
- [6] 唐恢同. 有机化合物的光谱鉴定[M]. 北京: 北京大学出版社, 1992: 132

(下转第 122 页)

[参考文献]

- [1] Chanson H. Hydraulics of stepped spillways: current status[J]. Journal of Hydraulic Engineering, A SCE, 2000, 9: 636- 637.
- [2] 陈 群, 戴光清. 鱼背山水库岸边阶梯溢洪道流场的三维数值模拟[J]. 水力发电学报, 2002, (3): 62- 71.
- [3] Chamani M R, Rajaratnam N. Discussion about jet flow on stepped spillways[J]. Journal of Hydraulic Engineering, A SCE, 1995, 5: 446- 448.
- [4] Matos J, Quintela A. Discussion about jet flow on stepped spillways[J]. Journal of Hydraulic Engineering, A SCE, 1995, 5: 443- 444.
- [5] Rao P V, Rao P L N. Discussion about jet flow on stepped spillways[J]. Journal of Hydraulic Engineering, A SCE, 1995, 5: 444- 445.
- [6] Chanson H. Discussion about jet flow on stepped spillways[J]. Journal of Hydraulic Engineering, A SCE, 1995, 5: 441- 442.
- [7] Yasuda Y, Takahashi M, Ohtsu I. Energy dissipation of skimming flows on stepped chute[A]. Chinese Hydraulic Engineering Society. 29th IAH Congress Proceedings[C]. Beijing: Tsinghua University Press, 2001. 531- 536.

The dissipation characteristics on stepped spillways of different slopes

TIAN Jia-ning¹, LI Jian-zhong¹, Ohtsu Iwao², YE Lin¹, Yasuda Yoichi²

(1 Institute of Water Resources and Hydroelectric Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an, Shaanxi 710048, China;

2 College of Science and Technology, Nihon University, Tokyo 101-8308, Japan)

Abstract: The model experiment on stepped spillway with three different slopes (5.7° , 19° and 30°) shows that energy dissipation ratio under skimming flow, transition flow or nappe flow, would not be confined by the relative critical water depth on weir ($y_c/h \leq 2.5$), and it is only the function of relative dam height (H_{dam}/y_c) and angle of slope. Energy dissipation ratio increases while slope grading down or H_{dam}/y_c rising. When H_{dam}/y_c is certain, the difference of energy dissipation ratio under skimming flow, transition flow and nappe flow is insignificant and the number of steps does not affect the energy dissipation ratio. In addition, this paper offers the experiential formula to calculate the energy dissipation ratio.

Key words: stepped spillways; dissipation characteristics; skimming flow; transition flow; nappe flow

(上接第 118 页)

Synthesis of 6-methyl-1-substituted phenyl-1, 4-dihydro-4-oxo-pyridazine-3-carboxylic acids

MA Yang-min, SHI Qing-hua

(College of Forestry, Northwest Sci-Tech University of Agriculture and Forestry, Yangling, Shaanxi 712100, China)

Abstract: 5 new pyridazinone compounds, together with 3 known pyridazinone compounds were synthesized through coupling and rearrangement reactions from substituted phenyl diazonium salts and 4-hydroxy-6-methyl-2-pyrone which were prepared from malonic acid and acetone via 4 steps. The structures of 8 compounds were determined by elemental analysis, IR, and $^1\text{H-NMR}$.

Key words: pyridazinone; coupling reaction; structure characterization