

·研究简报·

## 取代苯甲醛 - N - 芳氧乙酰肼类化合物的合成与表征

李来仲\* 徐克华 王洪鉴

(山东师范大学化学系 济南 250014)

**摘要** 利用取代苯甲醛与芳氧基乙酰肼反应, 合成了 8 个新的芳氧基乙酰肼类化合物, 其结构经 IR,  $^1\text{H}$  NMR 和元素分析证实。

**关键词** 取代苯甲醛, 芳氧基乙酰肼, 芳氧基乙酰肼, 合成

## The Synthesis and Characterization of Substituted Benzaldehyde - N - Aryloxyacetyl Hydrazone Compounds

LI Lai - Zhong\*, XU Ke - Hua, WANG Hong - Jian

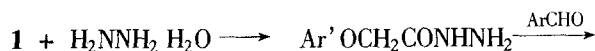
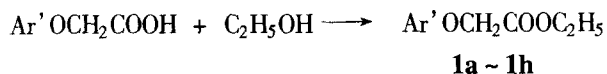
(Department of Chemistry, Shandong Normal University, 250014 Jinan)

**Abstract** Eight new aryloxyacetyl hydrazone compounds (**3**) were synthesized by reaction of substituted benzaldehyde with aryloxyacetylhydrazine (**2**). Their structures were established by elemental analysis,  $^1\text{H}$  NMR and IR spectroscopy.

**Key words** substituted benzaldehyde, aryloxyacetyl hydrazine, aryloxyacetyl hydrazone, synthesis

氨基苯氧乙酸与芳醛反应合成的苯氧乙酸 Schiff 碱类化合物具有较好的生物活性, 作为植物生长调节剂, 已有报道<sup>[1]</sup>。酰肼类化合物由于分子结构中存在 Schiff 碱基 (—CH=N) 和酰胺键 (—CONH—) 等活性基团, 大多具有除草, 杀菌等生物活性, 吡唑甲酰肼与芳酮反应合成的酰肼类化合物具有除草活性和抑菌活性, 也已有报道<sup>[2]</sup>。对该类化合物的深入研究是当今农药界热点之一, 这表明此类化合物具有广阔的开发前景。为寻求新的具有生物活性的物质, 我们采用 4 个芳氧乙酰肼中间体与取代苯甲醛反应, 合成了 8 个未见文献报道的芳氧基乙酰肼类化合物。并对其物理性质及除草活性进行了初步研究, 其结构经 IR,  $^1\text{H}$  NMR 和元素分析证实。

合成反应如下:



**2a ~ 2h**



**3a ~ 3h**

Ar: **3a, 3b, 3c, 3d**: 4 - ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> - , **3e, 3f, 3g, 3h**: 4 - O<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> -  
Ar': **1a, 1e; 2a, 2e; 3a, 3e**: 4 - ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> - , **1b, 1f; 2b, 2f; 3b, 3f**: 3 -  
- CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> - , **1c, 1g; 2c, 2g; 3c, 3g**: 4 - CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> - , **1d,**  
**1h; 2d, 2h; 3d, 3h**: 2 - CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> -

### 1 实验

#### 1.1 仪器与试剂

MP-500 型显微熔点仪 (温度计未校正); 岛津-408 型红外光谱仪 (KBr 压片); JEOL FX-90Q 型核磁共振仪 (DMSO-*d*<sub>6</sub> 作溶剂, TMS 作内标); CARLOERBA-1106 型元素分析仪。4-氯苯甲醛为化学纯; 4-硝基苯甲醛为分析纯。

\* Received 1999-06-30; Revised 1999-08-31; Accepted 1999-11-18.

## 1.2 原料的合成

### (1) 4-氯苯氧乙酸乙酯(**1a**)的合成<sup>[3]</sup>

在 100 mL 园底烧瓶中,加入 24.2 g(0.13 mol) 4-氯苯氧乙酸,37 mL 无水乙醇,35 mL 苯,1 mL 浓硫酸,安上水分离器和回流冷凝器,油浴中加热回流搅拌 12h。冷却后,改为蒸馏装置,先蒸出苯和乙醇的混合物,将剩余物减压蒸馏,收集 b. p. 168 ~ 176 °C/3332.5 Pa 的馏分,得产品 25 g,产率 89.60%。

用类似的方法合成了 **1** 的其余化合物。

**1b**: 3-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OCH<sub>2</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, b. p. 208 ~ 216 °C/24660.5 Pa。

**1c**: 4-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OCH<sub>2</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, b. p. 216 ~ 232 °C/31325.5 Pa。

**1d**: 2-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OCH<sub>2</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, b. p. 208 ~ 216 °C/22661 Pa。

### (2) 4-氯苯氧乙酰肼(**2a**)的合成<sup>[3,4]</sup>

在 100 mL 园底烧瓶中,加入 25 g(0.117 mol) 4-氯苯氧乙酸乙酯,20 mL 85% 水合肼,混合后,安上回流冷凝器,加热回流 15 分钟,在回流冷凝器上口加入适量乙醇至溶液清亮,再加热回流 2 h,蒸出乙醇和未作用的水合肼,将剩余物在搅拌下倒入冷水中,冷却,抽滤,得粗产品 20 g,产率 90.10%, m. p. 158 ~ 160 °C(文献值 157 ~ 158 °C)

用类似的方法合成了 **2b** 的其余化合物。

**2b**: 3-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OCH<sub>2</sub>CONHNH<sub>2</sub>, m. p. 108 ~ 110 °C(文献值 110 °C)。

**2c**: 4-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OCH<sub>2</sub>CONHNH<sub>2</sub>, m. p. 134 ~ 136 °C(文献值 136 °C)。

**2d**: 2-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OCH<sub>2</sub>CONHNH<sub>2</sub>, m. p. 120 ~ 122

°C(文献值 124 °C)。

## 1.3 4-氯苯甲醛-N-(4-氯苯氧基)乙酰肼(**3a**)的合成

在 100 mL 园底烧瓶中,加入 2 g(0.01 mol) 4-氯苯氧乙酰肼,1.4 g(0.01 mol) 4-氯苯甲醛,20 mL 无水乙醇,搅拌,加热回流 2 h,冷却。析出结晶,抽滤,粗产品经二甲基亚砷和 95% 乙醇混合溶剂重结晶,得产品 2.8 g,产率 86.7%, m. p. 179 ~ 181 °C。

用类似方法合成了其余化合物 **3b** ~ **3h**。其结构经元素分析,IR 和 <sup>1</sup>H NMR 证实。

结果见表 1。

## 2 结果与讨论

### 2.1 取代苯甲醛与芳氧基乙酰肼反应

条件温和,产率较高,一般均在 82% 以上,产品为白色纤维状结晶。

### 2.2 化合物的红外光谱

NH 吸收峰在 3250 cm<sup>-1</sup>, C=O 的吸收峰在 1690 ~ 1700 cm<sup>-1</sup>, C=N 的吸收峰在 1610 ~ 1620 cm<sup>-1</sup>, C-O 的吸收峰在 1085 ~ 1100 cm<sup>-1</sup>。

### 2.3 化合物的核磁共振谱。

NH 基中活泼氢的吸收峰显示明显,化学位移均在低场,一般为 11.32 ~ 11.79; -CH=N- 中的质子化学位移也出现在低场,一般为 8.17 ~ 8.28,这是由于 -CH=N- 两边都连有芳环或吸电子基团作用的结果。

表 1 化合物的物理常数及元素分析数据

Tab.1 The physical data of compounds

Comp.	m. p. (°C)	Yield (%)	Element analysis(calcd. %)		
			C	H	N
<b>3a</b>	179 ~ 181	86.69	(55.74)55.91	(3.74)3.89	(8.67)8.92
<b>3b</b>	142 ~ 144	83.74	(63.47)63.71	(4.99)5.09	(9.26)9.51
<b>3c</b>	172 ~ 174	85.89	(63.47)63.74	(4.99)5.17	(9.26)9.47
<b>3d</b>	153 ~ 155	90	(63.47)63.69	(4.99)5.21	(9.26)9.54
<b>3e</b>	191 ~ 193	89.45	(53.98)54.12	(3.62)3.87	(12.59)12.74
<b>3f</b>	143 ~ 145	79.62	(61.33)61.45	(4.83)4.89	(13.42)13.58
<b>3g</b>	199 ~ 201	82.8	(61.33)61.49	(4.83)4.78	(13.42)13.49
<b>3h</b>	189 ~ 191	82.8	(61.33)61.60	(4.83)4.98	(13.42)13.63

表2 化合物的核磁共振谱及红外光谱数据

Tab.2 The  $^1\text{H}$  NMR and IR data of compounds

Comp.	$^1\text{H}$ NMR	IR( $/\text{cm}^{-1}$ )			
		NH	C = O	C = N	C - O
<b>3a</b>	4.64, 5.14(2H, s, $\text{CH}_2\text{O}$ ), 7.02 ~ 7.6(8H, m, Ar - H), 8.22(1H, s, CH = N), 11.63(1H, s, NH)	3250	1700	1610	1100
<b>3b</b>	2.24(3H, s, $\text{CH}_3$ ), 4.60, 5.03(2H, s, $\text{CH}_2\text{O}$ ), 6.94 ~ 7.30(8H, m, Ar - H), 8.26(1H, s, CH = N), 11.32(1H, s, NH)	3250	1690	1610	1085
<b>3c</b>	2.22(3H, s, $\text{CH}_3$ ), 4.58, 5.02(2H, s, $\text{CH}_2\text{O}$ ), 6.94 ~ 7.32(8H, m, Ar - H), 8.24(1H, s, CH = N), 11.34(1H, s, NH)	3250	1690	1610	1090
<b>3d</b>	2.21(3H, s, $\text{CH}_3$ ), 4.58, 5.02(2H, s, $\text{CH}_2\text{O}$ ), 6.94 ~ 7.32(8H, m, Ar - H), 8.24(1H, s, CH = N), 11.34(1H, s, NH)	3250	1700	1610	1100
<b>3e</b>	4.71, 5.16(2H, s, $\text{CH}_2\text{O}$ ), 6.92 ~ 8.17(8H, m, Ar - H), 8.28(1H, s, CH = N), 11.76(1H, s, NH)	3250	1700	1610	1090
<b>3f</b>	2.21(3H, s, $\text{CH}_3$ ), 4.69, 5.05(2H, s, $\text{CH}_2\text{O}$ ), 6.86 ~ 8.16(8H, m, Ar - H), 8.18(1H, s, CH = N), 11.52(1H, s, NH)	3250	1700	1620	1090
<b>3g</b>	2.21(3H, s, $\text{CH}_3$ ), 4.69, 5.04(2H, s, $\text{CH}_2\text{O}$ ), 6.85 ~ 8.15(8H, m, Ar - H), 8.17(1H, s, CH = N), 11.53(1H, s, NH)	3250	1690	1610	1085
<b>3h</b>	2.22(3H, s, $\text{CH}_3$ ), 4.68, 5.06(2H, s, $\text{CH}_2\text{O}$ ), 6.88 ~ 8.16(8H, m, Ar - H), 8.17(1H, s, CH = N), 11.50(1H, s, NH)	3250	1700	1610	1090

## 2.4 化合物的生物活性

对化合物**3**进行了生物活性初步测定,测试结果表明,该类化合物具有一定的除草活性。如化合物**3d**在1.5 kg/ha的用量土壤处理,测得对稗草的抑制率为21.1%。

## References

- 1 Y G Wang, W F YE, D X YIN, J M Huang, A H Lu. *Chemical, J. Chinese Universities*, **1996**, 17(1), 91
- 2 Z M Li, H S Chen, W G Zhao, K Zhang, X S Huang. *Chemical, J. Chinese Universities*, **1997**, 18(11), 1794
- 3 N T Fan. *Dictionary of Organic Synthesis*, Beijing, Beijing University of Technology Publisher, **1992**, 214, 353, 367
- 4 L H Yale, Kathryn Losee, Joseph Martins, Mary Holsing, M Frances perry, Jack Bernstein. *J. Am. Chem. Soc.*, **1953**, 75, 1933; Yasuhide Yukawa and Yuho Tsuno. *J. Am. Chem. Soc.*, **1957**, 79, 5530

( SHI C N; FAN Y Y )