

· 研究论文 ·

芳氧基吡嗪氧基乳酸酯合成条件的研究——3,6-二卤代吡嗪中 卤原子对其亲核取代反应的影响

胡方中 王翔 任康太 杨华铮*

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

摘要 研究了芳氧基吡嗪氧基乳酸酯合成条件,发现可通过两种途径来合成.研究了起始物中卤素原子对其亲核取代反应的影响.通过分子力学和量化计算,发现3,6-二氟吡嗪在亲核取代反应中较其它3,6-二卤代吡嗪有优势,实验结果证实了3,6-二氟吡嗪在温和的条件下合成了芳氧基吡嗪氧基乳酸酯.

关键词 芳氧基吡嗪氧基乳酸酯, 3,6-二卤代吡嗪, 亲核取代反应, 合成

Study on the Synthetic Condition of Aryloxy pyridazinoxy Lactates —— the Effect of Halides in 3,6-Dihalide Pyridazines on Nucleophilic Substitution Reaction

HU, Fang-Zhong WANG, Xiang REN, Kang-Tai YANG, Hua-Zheng*

(State Key Laboratory and Institute of Elemento-Organic Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071)

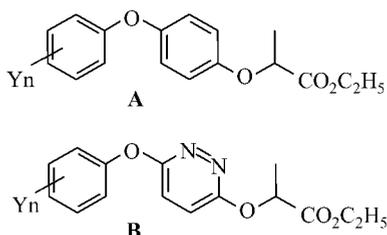
Abstract The synthetic condition of aryloxy pyridazinoxy lactates has been studied. Aryloxy pyridazinoxy lactates may be obtained using two methods. The effect of halides in 3,6-dihalide pyridazines on nucleophilic substitution reaction has been studied, too. Through calculation of molecular mechanics and quantum chemistry, it is found that 3,6-difluoropyridazine has an advantage over other 3,6-dihalide pyridazines when it is treated with nucleophilic reagents, which has been confirmed by the experimental results.

Keywords aryloxy pyridazinoxy lactate, 3,6-dihalide pyridazine, nucleophilic substitution reaction, synthesis

芳氧基苯氧基乳酸酯(aryloxyphenoxypropionates, APP)类化合物A是一类重要的高效除草剂.早在二十世纪七十年代,日本石原产业公司和德国Hoechst公司几乎同时开发了第一个APP类除草剂——禾草灵(diclofop-methyl).在随后的几年中,各公司合成和研究了5000~6000个结构相似的化合物,申请专利140个.到了二十世纪八十年代,又有一大批含稠杂环的APP除草剂诞生^[1].

吡嗪是一个可能具有生物活性的六元杂环化合物,如最早商品化的除草剂抑茅丹,后来又有大量吡嗪衍生物出现,如具有除草活性的吡草醚、吡草特、吡草伏,具有杀菌活性的吡菌清等^[2].我们在找寻高

活性先导化合物时,希望将吡嗪环引入到APP类化合物中,设计合成芳氧吡嗪氧基乳酸酯类似物,以观察吡嗪环对活性的影响.为此采用3,6-二氟吡嗪为原料,经亲核取代反应,合成了芳氧基吡嗪氧基丙酸酯(B)类化合物.



* E-mail: yanghz@public.tpt.tj.cn

Received August 16, 2001; revised November 28, 2001; accepted January 14, 2002.

国家自然科学基金(Nos. 29972030, 29832050)资助项目.

设计的合成路线如下：

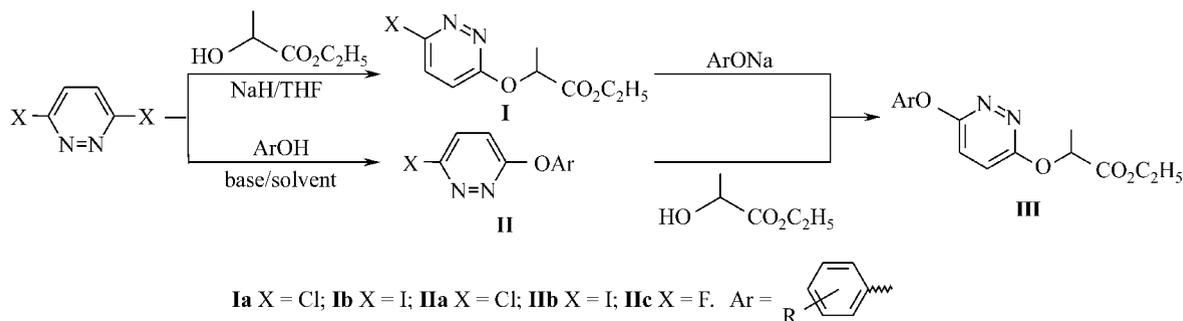


图1 芳氧基吡嗪氧基乳酸酯(B)的合成路线

Figure 1 Synthetic route of aryloxy pyridazinoxy lactates (B)

研究中发现不论是酚或乳酸酯与3,6-二氯代吡嗪在碱性条件下以等摩尔比进行反应时,均可以高收率地得到单取代的氯代吡嗪中间体 Ia, IIa.

当生成的3-氯代吡嗪氧基乳酸乙酯(Ia)与酚在碱性条件下进一步反应时,由于引入一个强的给电子基团后,致使环上氯原子活性大为降低,升高反应温度,则可能发生分子内的重排得到化合物IV和V(图2).这两个化合物均经GC/MS测定,分别获得它们的分子离子峰为155及130(文献中亦有类似重排的报导)^[3],致使目标产物的收率只有10%~15%.

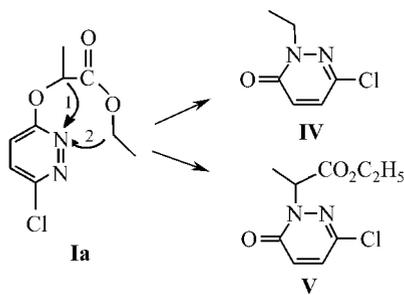


图2 化合物 Ia 升温时可能发生的分子内重排

Figure 2 Possible intramolecular rearrangement of compound Ia at elevated temperature

3-氯-6-芳氧基吡嗪(II)在碱性条件下与乳酸酯反应时,则发生芳氧基被取代的产物,生成了相应的氯代吡嗪氧基乳酸酯(I).当用3,6-二碘代吡嗪进行反应时,虽然它能较顺利地生成单取代产物,而第二个碘原子更难于离去,显示出碘代物具有更低的活性.我们曾用3,6-二碘代吡嗪与两倍量的酚在碱性条件下,在封管中加热,可高收率地生成3,6-二芳氧基吡嗪.此时再与乳酸酯在碱性条件下反应可得到芳氧基吡嗪氧基丙酸酯,但收率不很高.由此说明芳氧基在此条件下比氯原子更容易离去.

为了找到一个更好的离去基团,在 Sybyl 工作站上对相关化合物进行了分子力学及量子化学计算.我们首先用 PM3 力场对分子进行优化,再用 MOPAC 程序进行量化计算.根据计算结果比较了吡嗪3位及6位碳原子上的静电荷及分子最低空轨道能量(LUMO)值,结果见表1.

表1 化合物 II 的分子力学及量化计算

Table 1 Calculation of molecular mechanics and quantum chemistry

X	R	I(C ₃ -X)	I(C ₆ -X)	$\alpha(C_3)$	$\alpha(C_6)$	LUMO
Cl	H	1.751	1.395	-0.173	0.075	-0.87
I	H	2.051	1.395	-0.279	0.088	0.67
I	2-Cl	2.051	1.395	-10.278	0.087	-0.73
Cl	2-Cl	1.751	1.395	-0.077	0.073	-0.78
Cl	2-NO ₂	1.751	1.395	-0.072	0.078	-1.14
I	2-NO ₂	2.051	1.395	-0.273	0.091	-1.13
I	2-Me	2.051	1.395	-0.280	0.088	-0.66
Cl	2-Me	1.751	1.395	-0.079	0.075	-0.71
F	H	1.330	1.395	0.081	0.061	-0.81
Br	H	0.850	1.395	-0.201	0.085	-0.70
I	3-Cl	2.051	1.395	-0.278	0.086	-0.78
I	4-Cl	2.051	1.395	-0.278	0.085	-0.78

从上表可以看出,除 X = F 外,其它卤素取代的吡嗪环上的 $\alpha(C_3)$ 均为负值,而 $\alpha(C_6)$ 却均为正值,表明其亲核取代反应除 F 外,只能在6位上而不能在3位上发生.根据计算结果我们合成了3,6-二氯代吡嗪,终于按预期计划方便地在较温和条件下得到了相应的目标产物 III.据我们所知,这方面的研究还未见文献报导^[4].

合成化合物 Ia 时,3,6-二氯吡嗪与乳酸乙酯的投料比为 1:1.5 时,对收率有利,而且反应需在无水

条件下进行.否则,从 GCD 中可析测出 19.7% 的水解产物 3-氯-6-羟基哒嗪.化合物 **III** 的 IR 如 **IIIc** 在 1733 cm^{-1} 处中观察到酯羰基的特征吸收峰.其 ^1H NMR 哒嗪环上的两个氢在 $\delta\ 6\sim 8$ 之间呈非常规则的两组双峰;当苯环上有取代基后,哒嗪环上氢的吸收峰与苯环的吸收峰交盖,呈现出一组多重峰.对化合物进行 MS 测定,在电子轰击质谱中,观察到的分子离子峰各碎片都能得到合理的解释.

采用油菜试验法及小杯法测试,这类化合物的活性不如芳氧苯氧羧酸类化合物, $100\ \mu\text{g}/\text{mL}$ 时对油菜根生长抑制率在 70%~85% 之间.

1 实验

化合物的熔点在 Yanaco-Micro 熔点仪上测定;元素分析用 Yanaco-CHN CORDER-MT-3 自动分析仪; ^1H NMR 用 JJEOL-90Q 仪和 BRUER AC-P200 型测定仪(TMS 为内标, CDCl_3 为溶剂);IR 谱用 Shimadzu-IR435 红外光谱仪(KBr 压片)测定;MS 用 HP5988A 质谱仪测定(电子轰击源).所用全部试剂及溶剂均按常规法处理后使用.

1.1 3,6-二氯哒嗪

按文献^[5]方法合成. *m. p.* $66\sim 68\text{ }^\circ\text{C}$, 收率 86.5%(文献 *m. p.* $68\sim 69\text{ }^\circ\text{C}$, 收率 60%).

1.2 3,6-二碘哒嗪

按文献^[7]方法合成. *m. p.* $150\sim 151\text{ }^\circ\text{C}$, 收率 61.5%(文献 *m. p.* $157\sim 158\text{ }^\circ\text{C}$, 收率 75%).

1.3 3,6-二氟哒嗪

按文献^[8]方法合成. *m. p.* $53\sim 54\text{ }^\circ\text{C}$, 收率 65.0%(文献 *m. p.* $54\sim 55\text{ }^\circ\text{C}$, 收率 50%).

1.4 化合物 **Ia** 的合成^[9]

在 500 mL 四口瓶中,加入 3.62 g (0.12 mol) 80% 氢化钠和 100 mL 新蒸 THF. 控制在 $5\text{ }^\circ\text{C}$ 以下,滴加溶有 14.40 g (0.12 mol) 乳酸乙酯的 40 mL THF 溶液. 搅拌 30 min 后,继续在 $5\text{ }^\circ\text{C}$ 以下滴加 12.00 g (0.08 mol) 3,6-二氯哒嗪. 滴毕,继续在相同温度下搅拌 2 h,然后在室温搅拌 10 h, $40\text{ }^\circ\text{C}$ 下搅拌 2 h. 冷却后,除去 THF,倒入水中,用乙醚萃取,饱和食盐水洗涤. 有机相干燥后,脱去乙醚,减压蒸馏,收集 $174\sim 176\text{ }^\circ\text{C}/267\text{ MPa}$ 的馏分 15.90 g, 熔点 $36\sim 38\text{ }^\circ\text{C}$, 收率 86.4%. ^1H NMR (CDCl_3) δ : 1.20~1.27 (t, $J = 6.74\text{ Hz}$, 3H), 1.61~1.64 (d, $J = 7.42\text{ Hz}$, 3H), 4.12~4.23 (q, $J = 6.74\text{ Hz}$, 2H), 5.47~

5.51 (q, $J = 7.42\text{ Hz}$, 1H), 7.01~7.06 (d, $J = 9.35\text{ Hz}$, 1H), 7.35~7.40 (d, $J = 9.35\text{ Hz}$, 1H). Anal. calcd for $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_3\text{Cl}$: C 47.17, H 4.98, N 12.50; found C 47.15, H 4.77, N 12.50.

用同样的方法合成 **Ib**, *m. p.* $46\sim 49\text{ }^\circ\text{C}$, 收率 62.9%. ^1H NMR (CDCl_3) δ : 1.16~1.44 (t, $J = 7.21\text{ Hz}$, 3H), 1.52~1.80 (d, $J = 7.35\text{ Hz}$, 3H), 4.08~4.44 (q, $J = 7.21\text{ Hz}$, 2H), 5.34~5.68 (q, $J = 7.36\text{ Hz}$, 1H), 6.92~6.97 (d, $J = 9.56\text{ Hz}$, 1H), 7.83~7.88 (d, $J = 9.56\text{ Hz}$, 1H). Anal. calcd for $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_3\text{I}$: C 33.21, H 3.42, N 8.89; found C 33.54, H 3.42, N 8.70.

1.5 化合物 **IIa** 的合成

在 50 mL 的反应瓶中加入 1.51 g (10 mmol) 3,6-二氯哒嗪、1.30 g (10 mmol) 4-氯苯酚、1.40 g (10.1 mmol) 无水碳酸钾及 15 mL DMF, 氮气保护下加热至 $120\text{ }^\circ\text{C}$, TLC 跟踪反应. 冷却后加入 30 mL 水, 析出结晶, 用丙酮与水重结晶, 得黄色结晶 2.41 g, *m. p.* $117\sim 119\text{ }^\circ\text{C}$, 收率 88.8% (文献^[10] *m. p.* $122\sim 124\text{ }^\circ\text{C}$, 收率 88.0%). 用同样的方法合成了 **IIa** 类化合物, 它们的熔点和收率与文献^[11~13] 值基本相符).

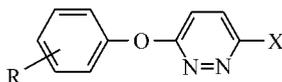
用合成 **IIa** 的方法合成了化合物 **IIb**, 它们的结构经 ^1H NMR 和元素分析鉴定(表 2).

1.6 化合物 **IIc** 的合成

在 50 mL 反应瓶中加入 0.24 g (2 mmol) 3,6-二氯哒嗪、2 mmol 3-三氟甲基苯酚、0.08 g (2 mmol) 氢氧化钠和 20 mL 乙腈. 回流 0.5 h 后, TLC 跟踪原料反应完全, 脱去部分乙腈. 将反应液倒入 30 mL 冰水中, 有沉淀析出. 过滤, 滤饼用 $2\times 15\text{ mL}$ 水洗. 干燥得粗品, 用苯/正戊烷进行重结晶, *m. p.* $91\sim 92\text{ }^\circ\text{C}$. 用同样方法合成了 **IIc** 类其它化合物, 所有化合物均经元素分析及 ^1H NMR 确证(表 2).

1.7 化合物 **III** 的合成

在 50 mL 反应瓶中加入 0.26 g (2.2 mmol) 新蒸的乳酸乙酯和 20 mL 无水四氢呋喃, 然后缓慢加入 0.12 g (2.2 mmol) 50% 氢化钠. 待搅拌至无气泡后, 加入 2 mmol 3-氟-6-芳取代苯氧基哒嗪, TLC 跟踪原料反应完全, 脱去溶剂. 向反应物中加入 20 mL 水, 用 $3\times 30\text{ mL}$ 乙醚萃取, $2\times 20\text{ mL}$ 水洗. 用无水硫酸镁干燥, 过滤, 脱去乙醚得粗品. 粗品用石油醚: 丙酮: 氯仿 (12:1:1) 的溶液快速柱层析, 即得粗品. 所得化合物 **III** 的物理常数、 ^1H NMR 和元素分析数据见表 3.

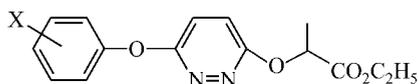
表 2 化合物 II 的合成、物理常数、¹H NMR 及元素分析数据^aTable 2 Syntheses, physical constants, ¹H NMR and elemental analyses data of compounds II

X	R	反应时间/h	熔点/°C	收率/%	¹ H NMR (CDCl ₃)
I	2-NO ₂	20.5	172 ~ 175	62	6.96 ~ 7.12 (d, J = 10.81 Hz, 1H, Py—H), 7.20 ~ 8.04 (m, 4H, Ar—H), 7.78 ~ 7.94 (d, J = 10.81 Hz, 1H, Py—H)
I	2-Cl	5	98 ~ 99	55	6.88 ~ 7.08 (d, J = 9.95 Hz, 1H, Py—H), 7.08 ~ 7.72 (m, 4H, Ar—H), 7.72 ~ 7.92 (d, J = 9.95 Hz, 1H, Py—H)
I	2-Me	9	89 ~ 91	83	2.15 (s, 3H, CH ₃), 6.81 ~ 6.86 (d, J = 9.16 Hz, 1H, Py—H), 7.17 ~ 7.24 (m, 4H, Ar—H), 7.72 ~ 7.76 (d, J = 9.16 Hz, 1H, Py—H)
F	3-Me	0.5	70 ~ 71	74	2.33 (s, 3H, CH ₃), 6.83 ~ 6.86 (m, 4H, Ar—H), 7.18 ~ 7.40 (m, 2H, Py—H)
F	3,5-Me ₂	0.25	110 ~ 111	75	2.30 (s, 6H, 2CH ₃), 6.77 (s, 2H, Ar—H), 6.86 (s, 1H, Ar—H), 7.20 ~ 7.26 (m, 2H, Py—H)
F	3,5-Me ₂ -4-Cl	0.5	119 ~ 120	72	2.36 (s, 6H, 2CH ₃), 6.56 ~ 6.66 (d, J = 9.03 Hz, 1H, Py—H), 6.96 (s, 2H, Ar—H), 7.28 ~ 7.38 (d, J = 9.03 Hz, 1H, Py—H)
F	3-CF ₃	0.5	91 ~ 92	70	7.24 ~ 7.32 (d, J = 9.36 Hz, 1H, Py—H), 7.36 ~ 7.64 (m, 5H, Ar—H, Py—H)
F	3-NO ₂	15	114 ~ 115	41	7.27 ~ 7.35 (d, J = 10.28 Hz, 1H, Py—H), 7.38 ~ 7.68 (m, 4H, Ar—H), 8.11 ~ 8.15 (d, J = 10.28 Hz, 1H, Py—H)
F	2,4-Cl ₂	3	102 ~ 103	47	7.24 ~ 7.47 (m, 5H, Ar—H, Py—H)

元素分析值(实验值/计算值, %)

X	R	元素分析值(实验值/计算值, %)					
		C		H		N	
I	2-NO ₂	34.99	34.99	1.49	1.75	12.61	12.24
I	2-Cl	35.94	36.09	1.95	1.81	8.22	8.42
I	2-Me	42.14	42.31	2.77	2.88	8.85	8.97
F	3-Me	65.02	64.71	4.15	4.41	13.56	13.73
F	3,5-Me ₂	65.89	66.06	4.95	5.05	13.12	12.84
F	3,5-Me ₂ -4-Cl	56.87	57.03	4.07	3.96	11.27	11.09
F	3-CF ₃	51.14	51.16	2.06	2.33	10.97	10.85
F	3-NO ₂	51.25	51.06	2.83	2.55	17.54	17.87
F	2,4-Cl ₂	46.57	46.33	2.05	1.93	10.45	10.81

^a Ar 和 Py 分别表示(取代)芳基和吡啶环。

表 3 化合物 III 的合成、物理常数、¹H NMR 数据及元素分析数据^aTable 3 Syntheses, physical constants, ¹H NMR and elemental analyses data of compounds III

X	反应时间/h	收率/%	熔点/°C	¹ H NMR (CDCl ₃)
H	1	81	132 ~ 134	1.17 ~ 1.25 (t, J = 7.16 Hz, 3H, CH ₃), 1.58 ~ 1.62 (d, J = 7.17 Hz, 3H, CH ₃), 4.11 ~ 4.22 (q, J = 7.15 Hz, 2H, CH ₂), 5.42 ~ 5.53 (q, J = 7.18 Hz, 1H, CH), 7.11 ~ 7.36 (m, 7H, Ar-H, Py-H)
4-Cl	1	83	52 ~ 54	1.18 ~ 1.26 (t, J = 6.90 Hz, 3H, CH ₃), 1.58 ~ 1.62 (d, J = 6.98 Hz, 3H, CH ₃), 4.08 ~ 4.18 (q, J = 6.91 Hz, 2H, CH ₂), 5.40 ~ 5.51 (q, J = 7.00 Hz, 1H, CH), 7.07 ~ 7.34 (m, 6H, Ar-H, Py-H)
2,4-Cl ₂	2	58	81 ~ 82	1.19 ~ 1.26 (t, J = 6.86 Hz, 3H, CH ₃), 1.61 ~ 1.65 (d, J = 7.24 Hz, 3H, CH ₃), 4.09 ~ 4.21 (q, J = 6.86 Hz, 2H, CH ₂), 5.24 ~ 5.52 (q, J = 7.24 Hz, 1H, CH), 7.19 ~ 7.28 (m, 5H, Ar-H, Py-H)
3-CF ₃	1	62	75 ~ 77	1.18 ~ 1.32 (t, J = 7.22 Hz, 3H, CH ₃), 1.59 ~ 1.67 (d, J = 7.07 Hz, 3H, CH ₃), 4.04 ~ 4.28 (q, J = 7.23 Hz, 2H, CH ₂), 5.37 ~ 5.60 (q, J = 7.07 Hz, 1H, CH), 7.19 ~ 7.45 (m, 6H, Ar-H, Py-H)
3,5-Me ₂	1	78	87 ~ 88	1.19 ~ 1.26 (t, J = 6.82 Hz, 3H, CH ₃), 1.56 ~ 1.68 (d, J = 7.27 Hz, 3H, CH ₃), 2.35 (s, 6H, 2CH ₃), 4.04 ~ 4.28 (q, J = 6.83 Hz, 2H, CH ₂), 5.36 ~ 5.60 (q, J = 7.28 Hz, 1H, CH), 6.88 ~ 7.28 (m, 5H, Ar-H, Py-H)
3,5-Me ₂ -4-Cl	5	80	88 ~ 89	1.18 ~ 1.25 (t, J = 7.21 Hz, 3H, CH ₃), 1.58 ~ 1.62 (d, J = 6.81 Hz, 3H, CH ₃), 2.28 (s, 6H, 2CH ₃), 4.12 ~ 4.19 (q, J = 7.22 Hz, 2H, CH ₂), 5.34 ~ 5.50 (q, J = 6.82 Hz, 1H, CH), 6.74 ~ 7.24 (m, 4H, Ar-H, Py-H)
4-Me	1	65	透明液体	1.18 ~ 1.25 (t, J = 7.07 Hz, 3H, CH ₃), 1.58 ~ 1.62 (d, J = 6.99 Hz, 3H, CH ₃), 2.32 (s, 3H, CH ₃), 4.11 ~ 4.18 (q, J = 7.08 Hz, 2H, CH ₂), 5.43 ~ 5.50 (q, J = 7.00 Hz, 1H, CH), 7.00 ~ 7.23 (m, 6H, Ar-H, Py-H)
3-Me	1	61	透明液体	1.18 ~ 1.25 (t, J = 7.21 Hz, 3H, CH ₃), 1.58 ~ 1.62 (d, J = 7.12 Hz, 3H, CH ₃), 2.32 (s, 3H, CH ₃), 4.11 ~ 4.18 (q, J = 7.21 Hz, 2H, CH ₂), 5.34 ~ 5.50 (q, J = 7.12 Hz, 1H, CH), 6.95 ~ 7.24 (m, 6H, Ar-H, Py-H)

元素分析值(实验值/计算值, %)

X	元素分析值(实验值/计算值, %)					
	C		H		N	
H	62.86	62.50	5.41	5.56	10.13	9.72
4-Cl	55.97	55.81	4.52	4.65	8.98	8.68
2,4-Cl ₂	50.40	50.42	4.07	3.92	8.07	7.84
3-CF ₃	53.78	53.93	4.47	4.21	7.46	7.87
3,5-Me ₂	64.23	64.56	6.55	6.33	8.80	8.86
3,5-Me ₂ -4-Cl	57.90	58.20	5.79	5.42	7.66	7.99
4-Me	63.75	63.58	6.22	5.96	9.20	9.27
3-Me	63.76	63.58	5.99	5.96	9.54	9.27

^aAr 和 Py 意义同表 2。

References

- 1 Ren, K.-T.; Li, H.-Y.; Yang, H.-Z. *Nongyao Yicong* **1998**, 20(1), 23 (in Chinese).
(任康太, 李慧英, 杨华铮, 农药译丛, **1998**, 20(1), 23.)
- 2 Ren, K.-T. *Ph. D. Dissertation*, Nankai University, Tianjin, **1998** (in Chinese).
(任康太, 博士论文, 南开大学, 天津, **1998**.)
- 3 Tisler, M.; Stanovnik, B. *Adv. Heterocycl. Chem.* **1990**, 49, 385.
- 4 Kappe, T. *Acta Chim. Slov.* **1994**, 41, 219.
- 5 Coad, P.; Coad, R. A.; Clough, S.; Hyepock, J.; Salisbury, R.; Wilkins, C. *J. Org. Chem.* **1963**, 28, 218.
- 6 Goe, G. L.; Hass, C. A.; Keay, J. G.; Scriven, E. F. V. *Chem. Ind.* **1987**, 10, 694.
- 7 Coad, P.; Coad, R. A. *J. Org. Chem.* **1963**, 28, 1919.
- 8 Nobuo, I.; Katsuhiko, K.; Nobuo, O. *Kogyo Kagaku Zasshi* **1971**, 74, 1490.
- 9 Turck, A.; Ndzi, N. P. B.; Qucginer, G. *Tetrahedron* **1993**, 49, 599.
- 10 Shin, M. S.; Kang, Y. J.; Chung, H. A.; Park, J. W.; Kweon, D. H.; Lee, W. S.; Yoon, Y. J.; Kim, W. K. *J. Heterocycl. Chem.* **1999**, 1135.
- 11 Henning, D.; Zeiger, G.; Kempter, G.; Beerbalk, H. D.; Jumar, A.; Klepel, M. *DD 208612*, **1984** [*Chem. Abstr.* **1984**, 101, 211160].
- 12 Saburo, T.; Tetuomi, H. *Agric. Biol. Chem.* **1963**, 27, 653.
- 13 Matsumoto, A.; Ishitani, K. *JP 63264575*, **1988** [*Chem. Abstr.* **1989**, 110, 231652].

(Y0108162 QIN, X. Q.; FAN, Y. Y.)