

· 研究论文 ·

doi: 10.16801/j.issn.1008-7303.2024.0094

(1'-烷氧羰基)-2,6-双((4,6-二甲氧嘧啶-2-基)氧基)苯甲酸甲/乙酯的合成及除草活性

周静^{#1}, 郭梦磊^{#2}, 何泉龙¹, 原子杨², 覃兆海^{*2}, 杜晓英^{*1}

(1. 长江大学农学院, 湖北荆州 434000; 2. 中国农业大学理学院, 北京 100193)

摘要: 以溴代羧酸与醇为原料, 经 DCC (1,3-二环己基碳二亚胺) 缩合得到溴代羧酸酯, 再与双草醚在碳酸钾条件下经亲核取代反应得到 31 个目标化合物 **Ia-1~Ia-16** 和 **Ib-1~Ib-15**, 其结构经核磁共振氢谱 (¹H NMR)、碳谱 (¹³C NMR) 及高分辨质谱 (HRMS) 确证。初步除草活性结果表明, 在 100 和 10 mg/L 下, 该系列化合物对稗草均表现出相似但不同程度的抑制活性, 其中化合物 **Ib-13** 活性最高, 对稗草的鲜重抑制率分别达到 92.98% 和 58.40%, 但低于对照药剂嘧啶肟草醚 (100.00% 和 94.10%)。光解研究结果显示, 化合物 **Ib-11** 具有很好的光稳定性, 难以光解为双草醚, 这解释了为何这些化合物的除草活性低于双草醚肟酯和酯。

关键词: 双草醚; 双草醚酯; 除草活性; 光解行为

中图分类号: TQ457.2 文献标志码: A

Synthesis of (1'-alkyloxycarbonyl)methyl/ethyl 2,6-bis((4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)oxy)benzoates and their herbicidal activities

ZHOU Jing^{#1}, GUO Menglei^{#2}, HE Quanlong¹, YUAN Ziyang², QIN Zhaohai^{*2}, DU Xiaoying^{*1}

(1. College of Agriculture, Yangtze University, Jingzhou 434000, Hubei Province, China; 2. College of Sciences, China Agricultural University, Beijing 100193, China)

Abstract: Thirty-one title compounds, including **Ia-1** to **Ia-16** and **Ib-1** to **Ib-15**, were synthesized through nucleophilic substitution of bispyribac with various brominated carboxylic acid esters in the presence of potassium carbonate. Their structures were confirmed using ¹H NMR, ¹³C NMR, and HRMS. Preliminary herbicidal activity results indicated that these compounds exhibited similar but varying degrees of inhibitory activity on barnyard grass at dosages of 100 and 10 mg/L. Compound **Ib-13** showed the highest activity, with inhibition rates of fresh weight on barnyard grass at 92.98% and 58.40%, respectively, although lower than the control herbicide pyribenzoxim (100.00% and 94.10%). The photolytic behavior of **Ib-11** revealed that it is highly stable under light irradiation, suggesting these compounds are not easily degraded to bispyribac, which could explain why they display lower activity

收稿日期: 2024-05-31; 录用日期: 2024-08-19; 网络首发日期: 2024-10-24.

Received: May 31, 2024; Accepted: August 19, 2024; Published online: October 24, 2024.

URL: <https://doi.org/10.16801/j.issn.1008-7303.2024.0094>

<http://www.nyxxb.cn/cn/article/doi/10.16801/j.issn.1008-7303.2024.0094>

基金项目: 湖北省教育厅资助项目 (No. B2021051).

Funding: Supported by Hubei Province Department of Education Fund (No. B2021051).

[#]并列第一作者 (Equal contribution): 周静, E-mail: 1642732630@qq.com; 郭梦磊, E-mail: 1456524653@qq.com. *通信作者 (Corresponding authors): 覃兆海, E-mail: qinzhaochai@263.net; 杜晓英, E-mail: cjdxxy@163.com.

The authors declare that they have no competing interests.



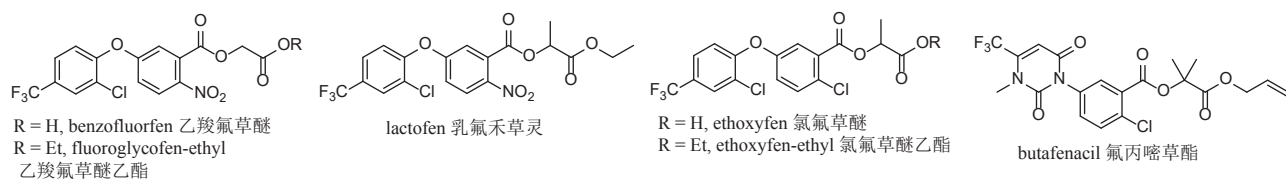
than bispyribac oxime esters and phenolic esters.

Keywords: bispyribac; dioxalinate; herbicidal activity; photolytic behavior

乙酰羟酸合成酶 (acetohydroxyacid synthase, AHAS) 抑制剂能够阻止植物所必需的支链氨基酸 (亮氨酸、异亮氨酸和缬氨酸) 的合成, 进而破坏蛋白质的合成、干扰 DNA 合成以及细胞分裂与生长, 最终导致植物死亡^[1-2]。AHAS 仅存在于植物和包括细菌在内的微生物中, 因此 AHAS 抑制剂类除草剂具有良好的选择性和高度的安全性^[3]。目前磺酰脲类 (sulfonylureas, SU)、咪唑啉酮类 (imidazolinones, IMI)、三唑并嘧啶类 (triazolopyrimidines, TP2)、嘧啶水杨酸类 (pyrimidylsalicylates, PYB) 及磺酰胺基羰基三唑啉酮类 (sulfonylamino-carbonyl triazolinones, SCT) 等 AHAS 抑制剂除草剂在农药市场中占比超过 40%^[4-7], 其中 PYB 除草剂如双草醚防除稗草效果优异。在前期研究

中, 我们合成了一系列双草醚脲酯^[8]和双草醚酚酯^[9], 这些化合物均表现出优异的除草活性, 且其除草活性可能与其光解能力存在相关性。

原卟啉原氧化酶 (protoporphyrinogen oxidase, PPO) 抑制剂通过使植物叶绿素降解, 造成原卟啉 IX 积累, 从而抑制植物生长^[10]。抑制植物叶绿素合成是目前除草剂开发的活跃领域之一^[11]。一些含有酰氧乙/丙酸酯结构单元的高活性原卟啉原氧化酶抑制剂品种在世界上被广泛使用, 如乙羧氟草醚^[12]、氯氟草醚乙酯^[13]、氟丙嘧草酯^[14]等 (图式 1), 主要应用在大豆和花生田防除阔叶杂草。这些化合物是在 PPO 抑制剂上引入生长素结构单元的产物, α -氧代乙/丙酸酯单元对 PPO 抑制剂起到了活性叠加或功能改善的作用。

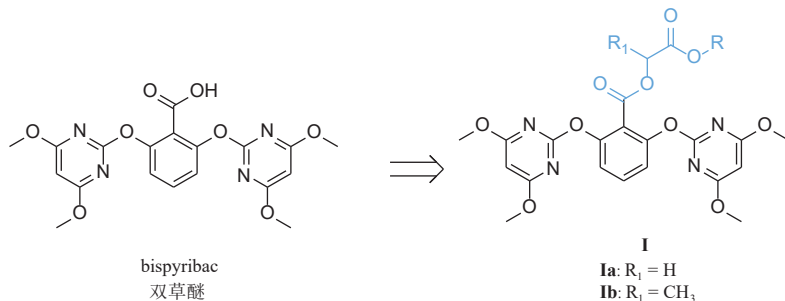


图式 1 几种含酰氧乙/丙酸酯结构单元的商品化 PPO 抑制剂

Scheme 1 Several commercial PPO inhibitors containing acyloxyethyl/propionate structural unit

本文借鉴 PPO 类除草剂引入生长素类结构单元的成功经验, 采用活性亚结构拼接手段, 在双草醚的羧酸上引入 2-羟基乙/丙酸酯结构单元, 设计、合成了 31 个目标化合物 I (图式 2), 并进行

了除草活性初筛和光解行为研究, 期望获得效果优异的新型 PYB 类除草剂, 也为双草醚脲酯和酚酯的除草作用机理提供新的见解。



图式 2 目标化合物的设计策略

Scheme 2 Design strategy of target compounds

1 材料与方法

1.1 仪器和试剂

Yanagimoto MFG 熔点仪 (柳本工业有限公司, 温度未校正); Bruker AVANCE NOE 500 MHz 谱仪

(布鲁克公司, 以 CDCl_3 为溶剂, TMS 为内标); 岛津 Nexera UHPLC LC-30A 串联 SCIEX X500B QTOF (日本岛津公司); CEL-WLAX500 光化学反应系统, 300 W 管状氙灯^[15] (长度 220 mm, $\lambda = 350\sim 11000$ nm, 北京中教金源科技有限公司); LC-20AT

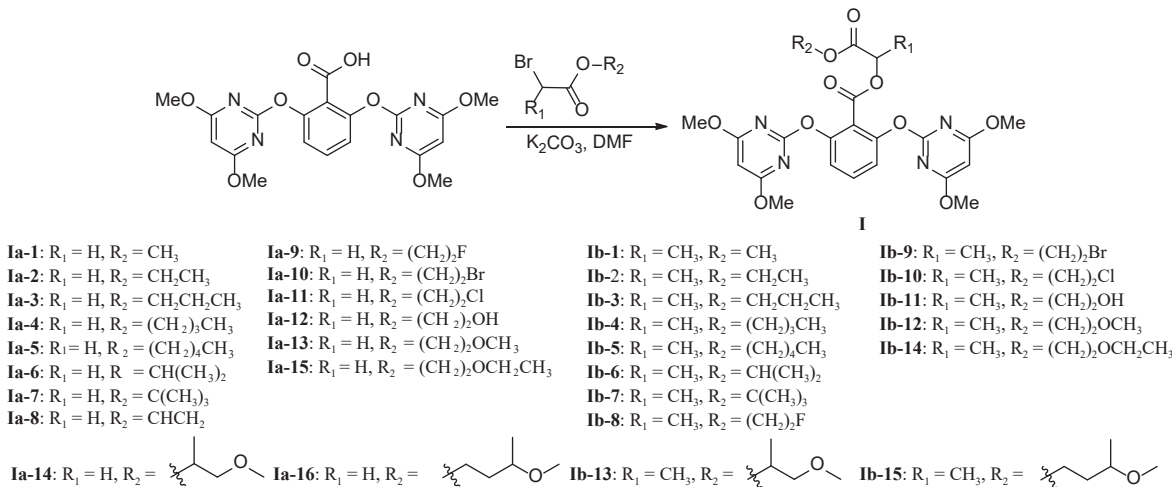
高效液相色谱仪(日本岛津公司); 岛津 AB SCIEX X500 超高效液相色谱-QTOF 质谱联用仪(日本岛津公司); Hcl-500A 智能生测喷雾塔(恒创力智能装备技术(昆山)有限公司)。

对照药剂嘧啶肟草醚由中国农业大学合成,

其他试剂购于安耐吉或希恩斯, 所有试剂和溶剂均为分析纯。

1.2 化合物的合成

化合物的合成路线如图式 3 所示。



图式 3 化合物 I 的结构和合成路线

Scheme 3 The structures and synthetic pathway of compound I

合成通法: 在 100 mL 圆底烧瓶中, 加入二氯甲烷 (30 mL)、溴乙酸或 2-溴丙酸 (7.20 mmol)、醇 (7.92 mmol)、二环己基碳二亚胺 (DCC, 7.92 mmol)、4-二甲氨基吡啶 (DMAP, 0.72 mmol), 在冰浴中搅拌过夜。加入饱和盐水 (30 mL), 通过砂芯漏斗过滤混合物。滤液用乙酸乙酯萃取 (30 mL \times 3), 合并有机相, 加入无水硫酸钠干燥。过滤, 滤液经减压浓缩得到粗产物, 无需纯化直接使用。

室温下, 在 100 mL 圆底烧瓶中, 加入 *N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF, 40 mL), 上一步粗产物, 双草醚 (7.19 mmol) 和碳酸钾 (14.38 mmol), 搅拌下缓慢升温至 80 $^{\circ}C$ 后反应 1 h, 然后在室温下继续搅拌 4~5 h, 用薄层色谱 (TLC, V (乙酸乙酯): V (石油醚) = 1:3) 监测反应。反应结束后, 过滤除掉固体杂质, 滤液用乙酸乙酯萃取 (30 mL \times 3), 合并有机相, 加入无水硫酸钠干燥。过滤, 将滤液减压浓缩, 残留物用硅胶柱层析 (V (乙酸乙酯): V (石油醚) = 1:3) 纯化, 得到目标化合物 I。化合物表征数据如下:

2,6-双(4,6-二甲氧基嘧啶-2-基)氧基)苯甲酸甲氧羰甲酯 (**Ia-1**): 白色固体 m.p. 131~132 $^{\circ}C$, 产率 75%。 1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) $\delta = 7.54$ (t, $J = 8.2$, 1H), 7.16 (d, $J = 8.3$, 2H), 5.74 (s, 2H), 4.41 (s, 2H), 3.79 (s, 12H), 3.57 (s, 3H)。 ^{13}C NMR (126 MHz, $CDCl_3$) $\delta = 173.15$, 167.55, 164.16, 163.11,

152.14, 132.47, 120.88, 120.56, 85.23, 61.64, 54.50, 52.36。HR-ESI-MS: $C_{22}H_{22}N_4O_{10}$ [$M + Na$] $^+$, m/z 计算值 525.1228, 实测值 525.1219。

2,6-双((4,6-二甲氧基嘧啶-2-基)氧基)苯甲酸乙氧羰甲酯 (**Ia-2**): 白色固体, m.p. 105~106 $^{\circ}C$, 产率 73%。 1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) $\delta = 7.53$ (t, $J = 8.2$, 1H), 7.15 (d, $J = 8.2$, 2H), 5.74 (s, 2H), 4.38 (s, 2H), 4.05 (q, $J = 7.1$, 2H), 3.79 (s, 12H), 1.16 (t, $J = 7.1$, 3H)。 ^{13}C NMR (126 MHz, $CDCl_3$) $\delta = 173.14$, 166.95, 164.17, 163.10, 152.15, 132.37, 120.85, 120.59, 85.22, 61.73, 61.50, 54.48, 14.29。HR-ESI-MS: $C_{23}H_{24}N_4O_{10}$ [$M + Na$] $^+$, m/z 计算值 539.1385, 实测值 539.1382。

2,6-双((4,6-二甲氧基嘧啶-2-基)氧基)苯甲酸丙氧羰甲酯 (**Ia-3**): 白色固体, m.p. 80~81 $^{\circ}C$, 产率 82%。 1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) $\delta = 7.53$ (t, $J = 8.2$, 1H), 7.15 (d, $J = 8.2$, 2H), 5.74 (s, 2H), 4.39 (s, 2H), 3.95 (q, $J = 6.6$, 2H), 3.79 (s, 12H), 1.55 (h, $J = 7.2$, 2H), 0.85 (t, $J = 7.4$, 3H)。 ^{13}C NMR (126 MHz, $CDCl_3$) $\delta = 173.15$, 167.00, 164.18, 163.10, 152.18, 132.38, 120.86, 120.57, 85.23, 67.01, 61.67, 54.49, 22.10, 10.47。HR-ESI-MS: $C_{24}H_{26}N_4O_{10}$ [$M + Na$] $^+$, m/z 计算值 553.1541, 实测值 553.1545。

2,6-双((4,6-二甲氧基嘧啶-2-基)氧基)苯甲酸丁氧羰甲酯 (**Ia-4**): 白色固体, m.p. 91~92 $^{\circ}C$, 产率 87%。 1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) $\delta = 7.52$ (t, $J = 8.2$, 1H), 7.14 (d, $J = 8.2$, 2H), 5.73 (s, 2H), 4.38 (s, 2H), 3.99 (t, $J = 6.8$, 2H), 3.78

(s, 12H), 1.54 ~ 1.45 (m, 2H), 1.30 ~ 1.23 (m, 2H), 0.86 (t, $J = 7.4$, 3H). ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) $\delta = 173.12, 166.95, 164.15, 163.07, 152.16, 132.36, 120.84, 120.56, 85.21, 65.30, 61.63, 54.47, 30.73, 19.20$. HR-ESI-MS: $\text{C}_{25}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_{10}[\text{M} + \text{Na}]^+$, m/z 计算值 567.1698, 实测值 567.1693.

2,6-双 ((4,6-二甲氧基嘧啶-2-基) 氧基) 苯甲酸戊氧羰甲酯 (**1a-5**): 白色固体, m.p. 79~80 °C, 产率 80%. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.54$ (t, $J = 8.2$, 1H), 7.16 (d, $J = 8.2$, 2H), 5.74 (s, 2H), 4.39 (s, 2H), 3.98 (t, $J = 6.9$, 2H), 3.79 (s, 12H), 1.52 (p, $J = 7.0$, 2H), 1.34 ~ 1.17 (m, 5H), 0.86 (t, $J = 7.1$, 3H). ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) $\delta = 173.15, 166.97, 164.19, 163.09, 152.19, 132.38, 120.86, 120.61, 85.24, 65.62, 61.66, 54.50, 28.41, 28.13, 22.56, 14.22$. HR-ESI-MS: $\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_{10}[\text{M} + \text{Na}]^+$, m/z 计算值 581.1854, 实测值 581.1844.

2,6-双 ((4,6-二甲氧基嘧啶-2-基) 氧基) 苯甲酸异丙氧羰甲酯 (**1a-6**): 白色固体, m.p. 97~98 °C, 产率 79%. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.53$ (t, $J = 8.2$, 1H), 7.15 (d, $J = 8.2$, 2H), 5.74 (s, 2H), 4.92 (p, $J = 6.3$, 1H), 4.34 (s, 2H), 3.79 (s, 12H), 1.15 (d, $J = 6.3$, 6H). ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) $\delta = 172.85, 166.08, 163.89, 162.78, 151.89, 132.01, 120.54, 120.26, 84.94, 68.93, 61.54, 54.18, 21.55$. HR-ESI-MS: $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_{10}[\text{M} + \text{Na}]^+$, m/z 计算值 553.1541, 实测值 553.1529.

2,6-双 ((4,6-二甲氧基嘧啶-2-基) 氧基) 苯甲酸叔丁氧羰甲酯 (**1a-7**): 白色固体, m.p. 107~108 °C, 产率 88%. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.53$ (t, $J = 8.2$, 1H), 7.15 (d, $J = 8.2$, 2H), 5.73 (s, 2H), 4.27 (s, 2H), 3.79 (s, 12H), 1.36 (s, 9H). ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) $\delta = 172.85, 165.49, 163.91, 162.78, 151.84, 131.91, 120.54, 120.41, 84.91, 81.96, 61.77, 54.17, 27.86$. HR-ESI-MS: $\text{C}_{25}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_{10}[\text{M} + \text{Na}]^+$, m/z 计算值 567.1698, 实测值 567.1691.

2,6-双 ((4,6-二甲氧基嘧啶-2-基) 氧基) 苯甲酸乙烯氧羰甲酯 (**1a-8**): 白色固体, m.p. 130~131 °C, 产率 82%. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.55$ (t, $J = 8.2$, 1H), 7.16 (d, $J = 8.2$, 2H), 7.10 (dd, $J = 13.9, 6.2$, 1H), 5.74 (s, 2H), 4.86 (dd, $J = 13.9, 1.9$, 1H), 4.57 (dd, $J = 6.2, 1.9$, 1H), 4.48 (s, 2H), 3.79 (s, 12H). ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) $\delta = 172.86, 163.85, 162.71, 151.90, 140.50, 132.25, 120.61, 120.06, 98.84, 85.00, 60.75, 54.20$. HR-ESI-MS: $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_{10}[\text{M} + \text{Na}]^+$, m/z 计算值 537.1228, 实测值 537.1223.

2,6-双 ((4,6-二甲氧基嘧啶-2-基) 氧基) 苯甲酸 2-氟乙氧羰甲酯 (**1a-9**): 白色油状物, 产率 64%. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.54$ (tt, $J = 8.2, 2.0$, 1H), 7.19 ~ 7.13 (m, 2H), 5.74 (dd, $J = 3.8, 1.4$, 2H), 4.59 ~ 4.53 (m, 1H), 4.49 ~ 4.43 (m, 3H), 3.73 (s, 12H). ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) $\delta = 172.84, 166.43, 163.83, 151.85, 132.17, 120.56, 120.11, 80.87$ (d, $J = 171.4$ Hz), 63.81 (d, $J = 20.8$), 61.07. HR-ESI-MS: $\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{N}_4\text{O}_{10}\text{F}[\text{M} + \text{Na}]^+$, m/z 计算值 557.1290, 实测值

557.1273.

2,6-双 ((4,6-二甲氧基嘧啶-2-基) 氧基) 苯甲酸 2-溴乙氧羰甲酯 (**1a-10**): 白色固体, m.p. 79~80 °C, 产率为 80%. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.48$ (t, $J = 8.2$, 1H), 7.10 (d, $J = 8.2$, 2H), 5.69 (s, 2H), 4.38 (s, 2H), 4.24 (t, $J = 6.5$, 2H), 3.73 (s, 12H), 3.36 (t, $J = 6.5$, 2H). ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) $\delta = 172.87, 166.27, 163.87, 162.83, 151.85, 132.19, 120.59, 120.12, 84.94, 64.19, 61.13, 54.24, 27.71$. HR-ESI-MS: $\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{N}_4\text{O}_{10}\text{Br}[\text{M} + \text{Na}]^+$, m/z 计算值 617.0490, 实测值 617.0468.

2,6-双 ((4,6-二甲氧基嘧啶-2-基) 氧基) 苯甲酸 2-氯乙氧羰甲酯 (**1a-11**): 白色固体, m.p. 81~82 °C, 产率 84%. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.56$ (t, $J = 8.2$, 1H), 7.17 (d, $J = 8.3$, 2H), 5.76 (s, 2H), 4.46 (s, 2H), 4.26 (t, $J = 6.0$, 2H), 3.80 (s, 12H), 3.61 (t, $J = 6.0$, 2H). ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) $\delta = 172.85, 166.34, 163.85, 162.81, 151.84, 132.18, 120.57, 120.11, 84.93, 64.39, 61.08, 54.21, 40.81$. HR-ESI-MS: $\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{N}_4\text{O}_{10}\text{Cl}[\text{M} + \text{Na}]^+$, m/z 计算值 573.0995, 实测值 573.0977.

2,6-双 ((4,6-二甲氧基嘧啶-2-基) 氧基) 苯甲酸 2-羟基乙氧羰甲酯 (**1a-12**): 白色油状物, 产率 58%. ^1H NMR (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) $\delta = 7.68$ (t, $J = 8.3$, 1H), 7.28 (d, $J = 8.2$, 2H), 5.96 (s, 2H), 4.77 (t, $J = 5.7$, 1H), 4.46 (s, 2H), 3.97 (t, $J = 5.2$, 2H), 3.74 (s, 12H), 3.49 (q, $J = 5.4$, 2H). ^{13}C NMR (100 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) $\delta = 170.96, 168.32, 165.70, 163.92, 156.01, 134.23, 115.42, 110.15, 85.51, 65.40, 62.48, 61.52, 54.06$. HR-ESI-MS: $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_{11}[\text{M} + \text{Na}]^+$, m/z 计算值 555.1334, 实测值 555.1336.

2,6-双 ((4,6-二甲氧基嘧啶-2-基) 氧基) 苯甲酸 2-甲氧乙氧羰甲酯 (**1a-13**): 黄色油状物, 产率 83%. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.48$ (t, $J = 8.2$, 1H), 7.10 (d, $J = 8.2$, 2H), 5.68 (s, 2H), 4.37 (s, 2H), 4.12 ~ 4.07 (m, 2H), 3.73 (s, 12H), 3.45 ~ 3.42 (m, 2H), 3.26 (s, 3H). ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) $\delta = 172.86, 166.49, 163.85, 162.78, 151.88, 132.15, 120.55, 120.25, 84.95, 70.07, 63.97, 61.16, 58.94, 54.20$. HR-ESI-MS: $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_{11}[\text{M} + \text{Na}]^+$, m/z 计算值 569.1490, 实测值 569.1471.

2,6-双 ((4,6-二甲氧基嘧啶-2-基) 氧基) 苯甲酸 2-甲氧异丙氧羰甲酯 (**1a-14**): 黄色油状物, 产率 83%. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.53$ (t, $J = 8.2$, 1H), 7.15 (d, $J = 8.2$, 2H), 5.74 (s, 2H), 5.02 ~ 4.93 (m, 1H), 4.38 (s, 2H), 3.79 (s, 12H), 3.39 ~ 3.27 (m, 5H), 1.15 (d, $J = 6.5$, 3H). ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) $\delta = 172.85, 166.05, 163.86, 162.76, 151.89, 132.09, 120.52, 120.24, 84.95, 74.58, 70.35, 61.33, 59.08, 54.19, 16.31$. HR-ESI-MS: $\text{C}_{25}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_{11}[\text{M} + \text{Na}]^+$, m/z 计算值 583.1647, 实测值 583.1636.

2,6-双 ((4,6-二甲氧基嘧啶-2-基) 氧基) 苯甲酸 2-乙氧

基乙氧羰甲酯 (**Ia-15**): 黄色油状物, 产率 88%. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ = 7.48 (t, J = 8.2, 1H), 7.10 (d, J = 8.2, 2H), 5.68 (s, 2H), 4.37 (s, 2H), 4.11 ~ 4.07 (m, 2H), 3.73 (s, 12H), 3.48 (d, J = 5.0, 2H), 3.41 (q, J = 7.0, 2H), 1.10 (t, J = 7.0, 3H). ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ = 171.81, 165.44, 162.80, 161.72, 150.83, 131.09, 119.50, 119.21, 83.90, 66.91, 65.58, 63.15, 60.13, 53.16, 14.02. HR-ESI-MS: $\text{C}_{25}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_{11}$ $[\text{M} + \text{Na}]^+$, m/z 计算值 583.1647, 实测值 583.1637.

2,6-双((4,6-二甲氧基嘧啶-2-基氧基) 苯甲酸 3-甲氧基丁氧羰甲酯 (**Ia-16**): 白色油状物, 产率 84%. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ = 7.53 (t, J = 8.2, 1H), 7.15 (d, J = 8.2, 2H), 5.74 (s, 2H), 4.38 (s, 2H), 4.10 (tt, J = 6.4, 3.5, 2H), 3.78 (s, 12H), 3.36 ~ 3.26 (m, 1H), 3.25 (s, 3H), 1.73 ~ 1.59 (m, 2H), 1.10 (d, J = 6.2, 3H). ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ = 172.84, 166.59, 163.87, 162.79, 151.88, 132.11, 120.57, 120.22, 84.92, 73.48, 62.23, 61.31, 56.08, 54.19, 35.31, 19.01. HR-ESI-MS: $\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_{11}$ $[\text{M} + \text{Na}]^+$, m/z 计算值 597.1803, 实测值 597.1776.

2,6-双((4,6-二甲氧基嘧啶-2-基氧基) 苯甲酸 1-甲氧羰-1-乙酯 (**Ib-1**): 白色固体, m.p. 117~118 $^\circ\text{C}$, 产率 86%. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ = 7.47 (t, J = 8.2, 1H), 7.09 (d, J = 8.2, 2H), 5.68 (s, 2H), 4.83 (q, J = 7.0, 1H), 3.73 (s, 12H), 3.50 (s, 3H), 1.14 (d, J = 7.0, 3H). ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ = 172.83, 170.36, 163.89, 162.62, 151.79, 132.01, 120.64, 119.63, 84.84, 69.49, 54.17, 52.13, 16.62. HR-ESI-MS: $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_{10}$ $[\text{M} + \text{Na}]^+$, m/z 计算值 539.1385, 实测值 539.1366.

2,6-双((4,6-二甲氧基嘧啶-2-基氧基) 苯甲酸 1-乙氧羰-1-乙酯 (**Ib-2**): 白色固体, m.p. 82~83 $^\circ\text{C}$, 产率 82%. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ = 7.52 (t, J = 8.2, 1H), 7.15 (d, J = 8.2, 2H), 5.74 (s, 2H), 4.83 (q, J = 7.0, 1H), 4.04 (qd, J = 7.1, 2.6, 2H), 3.79 (s, 12H), 1.21 ~ 1.14 (m, 6H). ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ = 172.84, 169.83, 163.93, 162.61, 151.83, 131.92, 120.64, 120.62, 84.84, 69.63, 61.17, 54.17, 16.58, 13.95. HR-ESI-MS: $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_{10}$ $[\text{M} + \text{Na}]^+$, m/z 计算值 553.1541, 实测值 553.1528.

2,6-双((4,6-二甲氧基嘧啶-2-基氧基) 苯甲酸 1-丙氧羰-1-乙酯 (**Ib-3**): 白色固体, m.p. 84~85 $^\circ\text{C}$, 产率 76%. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ = 7.52 (t, J = 8.2, 1H), 7.21 ~ 7.12 (m, 2H), 5.74 (d, J = 1.2, 2H), 4.84 (q, J = 6.9, 1H), 3.94 (td, J = 6.8, 2.0, 2H), 3.79 (s, 12H), 1.55 (hd, J = 7.0, 2.5, 2H), 1.19 (d, J = 7.0, 3H), 0.85 (t, J = 7.4, 3H). ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ = 172.84, 169.87, 163.92, 162.60, 151.87, 131.95, 120.64, 120.57, 84.84, 69.58, 66.66, 54.17, 21.79, 16.64, 10.16. HR-ESI-MS: $\text{C}_{25}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_{10}$ $[\text{M} + \text{Na}]^+$, m/z 计算值 567.1698, 实测值 567.1688.

2,6-双((4,6-二甲氧基嘧啶-2-基氧基) 苯甲酸 1-丁氧羰-

1-乙酯 (**Ib-4**): 白色固体, m.p. 82~83 $^\circ\text{C}$, 产率 81%. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ = 7.52 (t, J = 8.2, 1H), 7.15 (d, J = 8.2, 2H), 5.74 (s, 2H), 4.84 (q, J = 7.0, 1H), 3.98 (td, J = 6.8, 3.1, 2H), 3.79 (s, 12H), 1.57 ~ 1.44 (m, 2H), 1.28 (h, J = 7.4, 2H), 1.19 (d, J = 7.0, 3H), 0.87 (t, J = 7.4, 3H). ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ = 172.83, 169.83, 163.92, 162.58, 151.87, 131.95, 120.64, 120.59, 84.84, 69.54, 64.97, 54.17, 30.42, 18.93, 16.64, 13.64. HR-ESI-MS: $\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_{10}$ $[\text{M} + \text{Na}]^+$, m/z 计算值 581.1854, 实测值 581.1831.

2,6-双((4,6-二甲氧基嘧啶-2-基氧基) 苯甲酸 1-戊氧羰-1-乙酯 (**Ib-5**): 白色固体, m.p. 64~65 $^\circ\text{C}$, 产率 83%. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ = 7.52 (t, J = 8.2, 1H), 7.15 (d, J = 8.2, 2H), 5.74 (s, 2H), 4.85 (q, J = 7.0, 1H), 3.97 (td, J = 6.9, 1.2, 2H), 3.79 (s, 12H), 1.53 (pd, J = 6.8, 2.8, 2H), 1.30 ~ 1.21 (m, 4H), 1.19 (d, J = 7.0, 3H), 0.86 (t, J = 7.0, 3H). ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ = 172.84, 169.82, 163.92, 162.58, 151.87, 131.94, 120.64, 120.61, 84.84, 69.53, 65.26, 54.17, 28.06, 27.84, 22.24, 16.65, 13.94. HR-ESI-MS: $\text{C}_{27}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_{10}$ $[\text{M} + \text{Na}]^+$, m/z 计算值 595.2011, 实测值 595.2000.

2,6-双((4,6-二甲氧基嘧啶-2-基氧基) 苯甲酸 1-异丙氧羰-1-乙酯 (**Ib-6**): 黄色油状物, 产率 87%. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ = 7.52 (t, J = 8.2, 1H), 7.15 (d, J = 8.2, 2H), 5.74 (d, J = 1.8, 2H), 4.89 (p, J = 6.3, 1H), 4.75 (q, J = 7.0, 1H), 3.79 (s, 12H), 1.17 (dd, J = 6.7, 2.6, 6H), 1.14 (d, J = 6.2, 3H). ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ = 172.84, 169.37, 163.94, 162.59, 151.90, 131.90, 120.63, 120.49, 84.85, 69.77, 68.78, 54.17, 21.49, 21.42, 16.51. HR-ESI-MS: $\text{C}_{25}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_{10}$ $[\text{M} + \text{Na}]^+$, m/z 计算值 567.1698, 实测值 567.1684.

2,6-双((4,6-二甲氧基嘧啶-2-基) 氧基) 苯甲酸 1-叔丁氧羰-1-乙酯 (**Ib-7**): 白色固体, m.p. 109~110 $^\circ\text{C}$, 产率 86%. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ = 7.52 (t, J = 8.2, 1H), 7.15 (d, J = 8.2, 2H), 5.73 (s, 2H), 4.64 (p, J = 7.4, 7.0, 1H), 3.79 (s, 12H), 1.36 (s, 9H), 1.14 (d, J = 7.0, 3H). ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ = 172.84, 168.91, 163.97, 151.87, 131.83, 120.63, 120.61, 84.84, 81.60, 70.10, 54.15, 27.77, 16.45, 1.05. HR-ESI-MS: $\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_{10}$ $[\text{M} + \text{Na}]^+$, m/z 计算值 581.1854, 实测值 581.1829.

2,6-双((4,6-二甲氧基嘧啶-2-基氧基) 苯甲酸 1-(2-氟乙氧羰)-1-乙酯 (**Ib-8**): 白色固体, m.p. 92~93 $^\circ\text{C}$, 产率 84%. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ = 7.53 (t, J = 8.2, 1H), 7.15 (d, J = 8.2, 2H), 5.74 (s, 2H), 4.87 (q, J = 7.0, 1H), 4.57 (t, J = 4.3, 1H), 4.48 (t, J = 4.3, 1H), 4.34 ~ 4.15 (m, 2H), 3.79 (s, 12H), 1.23 (d, J = 7.0, 3H). ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ = 172.86, 169.65, 163.92, 151.86, 132.05, 120.67, 120.41, 84.85, 80.94 (d, J = 171.4 Hz), 69.39, 63.78 (d, J = 20.9), 54.19, 16.53. HR-ESI-MS: $\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{N}_4\text{O}_{10}\text{F}$ $[\text{M} + \text{Na}]^+$, m/z 计算值 571.1447, 实测值 571.1450.

2,6-双 ((4,6-二甲氧基嘧啶-2-基氧基) 苯甲酸 1-(2-溴乙氧羰)-1-乙酯 (**1b-9**): 白色油状物, 产率 83%. $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.54$ (t, $J = 8.2$, 1H), 7.15 (d, $J = 8.2$, 2H), 5.75 (s, 2H), 4.83 (q, $J = 7.0$, 1H), 4.28 (qt, $J = 11.6$, 6.6, 2H), 3.79 (s, 12H), 3.43 (td, $J = 6.6$, 2.5, 2H), 1.23 (d, $J = 7.1$, 3H). $^{13}\text{C NMR}$ (126 MHz, CDCl_3) $\delta = 172.86$, 169.41, 163.92, 162.71, 151.83, 132.08, 120.67, 120.35, 84.84, 69.47, 64.07, 54.23, 27.75, 16.55. HR-ESI-MS: $\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{N}_4\text{O}_{10}$ Br $[\text{M} + \text{Na}]^+$, m/z 计算值 631.0646, 实测值 631.0619.

2,6-双 ((4,6-二甲氧基嘧啶-2-基氧基) 苯甲酸 1-(2-氯乙氧羰)-1-乙酯 (**1b-10**): 白色油状物, 产率 81%. $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.54$ (t, $J = 8.2$, 1H), 7.15 (d, $J = 8.2$, 2H), 5.75 (s, 2H), 4.84 (q, $J = 7.0$, 1H), 4.30 ~ 4.17 (m, 2H), 3.79 (s, 12H), 3.60 (td, $J = 6.2$, 1.3, 2H), 1.23 (d, $J = 7.0$, 3H). $^{13}\text{C NMR}$ (126 MHz, CDCl_3) $\delta = 172.86$, 169.50, 163.91, 162.70, 151.83, 132.07, 120.67, 120.35, 84.84, 69.44, 64.25, 54.20, 40.74, 16.53. HR-ESI-MS: $\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{N}_4\text{O}_{10}$ Cl $[\text{M} + \text{Na}]^+$, m/z 计算值 587.1151, 实测值 587.1143.

2,6-双 ((4,6-二甲氧基嘧啶-2-基氧基) 苯甲酸 1-(2-羟基乙氧羰)-1-乙酯 (**1b-11**): 白色固体, m.p. 97~98 °C, 产率 73%. $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) $\delta = 7.69$ (t, $J = 8.2$, 1H), 7.30 (d, $J = 8.2$, 2H), 5.98 (s, 2H), 4.84 ~ 4.75 (m, 2H), 4.03 ~ 3.91 (m, 2H), 3.75 (s, 12H), 3.50 (q, $J = 5.3$, 2H), 1.08 (d, $J = 7.0$, 3H). $^{13}\text{C NMR}$ (126 MHz, CDCl_3) $\delta = 172.84$, 170.22, 164.05, 162.89, 151.68, 131.80, 121.01, 119.94, 84.64, 69.89, 67.48, 60.48, 54.29, 16.25. HR-ESI-MS: $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_{11}$ $[\text{M} + \text{Na}]^+$, m/z 计算值 569.1490, 实测值 569.1465.

2,6-双 ((4,6-二甲氧基嘧啶-2-基氧基) 苯甲酸 1-(2-甲氧基乙氧羰)-1-乙酯 (**1b-12**): 黄色油状物, 产率 82%. $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.47$ (t, $J = 8.2$, 1H), 7.09 (d, $J = 8.2$, 2H), 5.68 (s, 2H), 4.79 (q, $J = 7.0$, 1H), 4.08 (t, $J = 4.9$, 2H), 3.73 (s, 12H), 3.44 (td, $J = 4.8$, 1.8, 2H), 3.26 (s, 3H), 1.14 (d, $J = 7.0$, 3H). $^{13}\text{C NMR}$ (126 MHz, CDCl_3) $\delta = 172.84$, 169.70, 163.88, 162.60, 151.85, 132.01, 120.62, 120.52, 84.84, 70.06, 69.43, 63.94, 58.92, 54.17, 16.57. HR-ESI-MS: $\text{C}_{25}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_{11}$ $[\text{M} + \text{Na}]^+$, m/z 计算值 583.1647, 实测值 583.1641.

2,6-双 ((4,6-二甲氧基嘧啶-2-基氧基) 苯甲酸 1-(2-甲氧基异丙氧羰)-1-乙酯 (**1b-13**): 黄色油状物, 产率 95%. $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.53$ (t, $J = 8.2$, 1H), 7.15 (d, $J = 8.2$, 2H), 5.74 (s, 2H), 4.94 (qd, $J = 6.5$, 4.5, 1H), 4.77 (qd, $J = 7.0$, 1.9, 1H), 3.79 (s, 12H), 3.40 ~ 3.25 (m, 5H), 1.21 ~ 1.10 (m, 6H). $^{13}\text{C NMR}$ (126 MHz, CDCl_3) $\delta = 172.84$, 169.34, 163.93, 162.61, 151.89, 132.00, 120.63, 120.45, 84.87, 74.71, 70.24, 69.67, 59.10, 54.17, 16.54, 16.30. HR-ESI-MS: $\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_{11}$ $[\text{M} + \text{Na}]^+$, m/z 计算值 597.1803, 实测值 597.1779.

2,6-双 ((4,6-二甲氧基嘧啶-2-基氧基) 苯甲酸 1-(2-乙氧基乙氧羰)-1-乙酯 (**1b-14**): 白色油状物, 产率 73%. $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.47$ (t, $J = 8.2$, 1H), 7.09 (d, $J = 8.2$, 2H), 5.68 (s, 2H), 4.80 (q, $J = 7.0$, 1H), 4.07 (t, $J = 5.1$, 2H), 3.73 (s, 12H), 3.47 (td, $J = 4.8$, 1.6, 2H), 3.40 (q, $J = 7.0$, 2H), 1.14 (d, $J = 7.0$, 3H), 1.09 (t, $J = 7.0$, 3H). $^{13}\text{C NMR}$ (126 MHz, CDCl_3) $\delta = 172.83$, 169.68, 163.88, 162.59, 151.84, 131.99, 120.62, 120.55, 84.84, 69.43, 67.95, 66.57, 64.10, 54.17, 16.58, 15.10. HR-ESI-MS: $\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_{11}$ $[\text{M} + \text{Na}]^+$, m/z 计算值 597.1803, 实测值 597.1782.

2,6-双 ((4,6-二甲氧基嘧啶-2-基氧基) 苯甲酸 1-(3-甲氧基丁氧羰)-1-乙酯 (**1b-15**): 白色固体, m.p. 55~56 °C, 产率 75%. $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.53$ (t, $J = 8.2$, 1H), 7.15 (d, $J = 8.2$, 2H), 5.74 (s, 2H), 4.84 (qd, $J = 7.0$, 3.5, 1H), 4.14 ~ 4.03 (m, 2H), 3.79 (s, 12H), 3.32 (dq, $J = 11.5$, 5.7, 1H), 3.25 (d, $J = 3.3$, 3H), 1.73 ~ 1.63 (m, 2H), 1.18 (dd, $J = 7.0$, 2.5, 3H), 1.10 (t, $J = 6.2$, 3H). $^{13}\text{C NMR}$ (126 MHz, CDCl_3) $\delta = 172.84$, 169.78, 163.93, 162.60, 151.88, 131.97, 120.66, 120.51, 84.83, 73.58, 69.48, 62.20, 56.12, 54.17, 35.25, 19.08, 16.59. HR-ESI-MS: $\text{C}_{27}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_{11}$ $[\text{M} + \text{Na}]^+$, m/z 计算值 611.1960, 实测值 611.1951.

1.3 除草活性测定

依据 NY/T 1155.4—2006 《农药室内生物测定试验准则 除草剂 第 4 部分: 活性测定试验 茎叶喷雾法》等设计、开展本试验。

根据使用剂量分别称取各化合物, 加入 40 μL DMF 溶解, 用 0.1% 吐温-80 水溶液配至所需浓度, 以不含药剂的 DMF 0.1% 吐温-80 水溶液为空白对照。稗草生长至 2~3 叶期时, 进行茎叶喷雾处理 (压力 2.5 kPa, 每盆用药量 5 mL), 自然晾干后移至玻璃温室进行培养 (平均温度 30~35 °C, 相对湿度 60%~80%, 约 14 h 光照), 每处理重复 3 次, 每盆为一个重复, 每盆 30 株, 药后 14 d 称取各处理稗草地上部分鲜重 (m , g), 按公式 (1) 计算鲜重抑制率 (%)。

$$I_{\text{FW}}/\% = \frac{m_c - m_t}{m_t} \times 100 \quad (1)$$

式中: I_{FW} 为鲜重抑制率, %; m_c 为对照杂草地上部分鲜重; m_t 为处理杂草地上部分鲜重。

1.4 化合物的光解研究

在 CEL-WLAX500 光化学反应系统中进行光解。两根反应管均装入 10 mL 10 mg/L 的化合物溶液, 密封在光化学反应器中, 其中一根反应管用锡纸包裹, 作为对照。打开光源开始光解并计时, 每次定时取 100 μL 光解液, 用 0.22 μm 微孔

膜快速过滤, 高效液相色谱法检测, 每样本分析 3 次。色谱条件: 色谱柱 Agilent extended-C₁₈ 不锈钢柱 250 mm × 4.6 mm (id), 5 μm; 柱温 25 °C; 流速 1.00 mL/min; 检测波长 254 nm; 进样量 10 μL; 流动相 *V*(乙腈): *V*(水) = 7.5: 2.5 (**Ib-1** 在甲醇和乙腈中光解)。化合物 **Ib-1** 采样时间分别为 0、2、4、6、10、14、18、22、26 和 30 h。化学药品的标准 HPLC 图、标准曲线和吸收光谱见附图 S1~S4, 分析方法的相对标准偏差 (RSD)、检测限 (LOQs) 和定量限 (LODs) 见附表 S1。

2 结果与讨论

2.1 化合物的合成

以溴代羧酸与醇为原料, 经 DCC (1,3-二环己基碳二亚胺) 缩合得到不同的酯中间体, 再与

双草醚在碳酸钾条件下通过亲核取代反应得到目标化合物, 所有目标化合物的结构经核磁共振氢谱 (¹H NMR)、碳谱 (¹³C NMR) 及高分辨质谱 (HRMS) 确证。

2.2 目标化合物的除草活性

目标化合物 **I** 在 10 和 100 mg/L 下对稗草的鲜重抑制率如表 1 所示。化合物 **Ib-13** 在 100 mg/L 剂量下的鲜重抑制率高于 90%, 化合物 **Ia-1**、**Ia-2**、**Ia-4**、**Ia-5**、**Ia-6**、**Ia-9**、**Ia-11**、**Ia-14**、**Ib-1**、**Ib-9**、**Ib-12**、**Ib-13**、**Ib-14** 在 100 mg/L 剂量下的鲜重抑制率为 50%~70%。当剂量下降到 10 mg/L 时, 仅化合物 **Ia-6**、**Ia-9**、**Ib-13**、**Ib-14** 的鲜重抑制率仍高于 50%, 而对照药剂啶啉肟草醚的鲜重抑制率仍高达 94.10%。

表 1 目标化合物 **I** 在 10 和 100 mg/L 剂量下对稗草的除草活性

Table 1 Herbicidal activity of target compound **I** on *Echinochloa crus-galli* at 10 and 100 mg/L

化合物 Compound	平均鲜重抑制率 Average fresh weight inhibition rate/%		化合物 Compound	平均鲜重抑制率 Average fresh weight inhibition rate/%	
	10 mg/L	100 mg/L		10 mg/L	100 mg/L
Ia-1	43.30 ± 2.6	50.24 ± 4.17	Ib-1	27.68 ± 0.97	54.28 ± 2.91
Ia-2	35.19 ± 4.04	59.01 ± 3.45	Ib-2	19.20 ± 2.96	26.67 ± 3.53
Ia-3	34.03 ± 3.29	38.49 ± 4.58	Ib-3	34.69 ± 1.25	19.20 ± 2.55
Ia-4	43.36 ± 4.73	63.14 ± 3.93	Ib-4	24.93 ± 3.76	35.19 ± 4.21
Ia-5	40.65 ± 1.92	51.63 ± 2.48	Ib-5	31.36 ± 2.28	32.92 ± 2.96
Ia-6	54.78 ± 4.49	55.94 ± 1.68	Ib-6	36.44 ± 4.89	43.57 ± 2.97
Ia-7	38.05 ± 4.52	42.43 ± 2.99	Ib-7	35.47 ± 3.51	36.41 ± 3.75
Ia-8	31.81 ± 1.59	48.68 ± 3.27	Ib-8	30.48 ± 2.21	34.01 ± 3.52
Ia-9	60.41 ± 4.87	68.71 ± 0.33	Ib-9	34.13 ± 2.98	57.08 ± 0.96
Ia-10	30.24 ± 4.21	35.17 ± 3.47	Ib-10	17.80 ± 1.74	10.74 ± 0.70
Ia-11	29.69 ± 4.87	50.62 ± 2.60	Ib-11	22.25 ± 4.76	34.34 ± 2.67
Ia-12	25.14 ± 4.03	34.18 ± 3.01	Ib-12	27.35 ± 3.91	58.39 ± 2.32
Ia-13	38.72 ± 0.65	46.26 ± 2.99	Ib-13	58.40 ± 3.95	92.98 ± 2.97
Ia-14	6.55 ± 0.77	62.90 ± 2.77	Ib-14	51.65 ± 4.28	58.19 ± 3.72
Ia-15	23.70 ± 2.72	33.32 ± 4.91	Ib-15	33.81 ± 3.49	43.94 ± 1.52
Ia-16	24.90 ± 0.97	46.44 ± 3.18	啶啉肟草醚 pyribenzoxim	94.10 ± 0.69	100.00 ± 0.00

施药后化合物 **Ia-9**、**Ib-13** 和啶啉肟草醚对稗草的作用效果见图 1, **Ia-9** 和 **Ib-13** 均可使稗草出现矮化和黄化, 但程度远不及啶啉肟草醚严重。说明这种酯化在对该类化合物除草活性的影响上与脲酯等可能存在差异。

2.3 光解行为

如前所述, 在前期研究中我们发现, 双草醚

脲酯和酚酯很容易被光解为双草醚, 因此它们可作为前药。同时对目标化合物进行了光解研究, 图 2a 是化合物 **Ib-11** 在甲醇和乙腈中的光解曲线, 以 **Ib-11** 在锡箔纸包裹黑暗环境下的光解曲线 (图 2b) 作为对照。结果表明, 以甲醇及乙腈为溶剂, **Ib-11** 在黑暗及光照条件下均不分 (降) 解, 光稳定性很好, 这与双草醚脲酯和酚酯的易光解

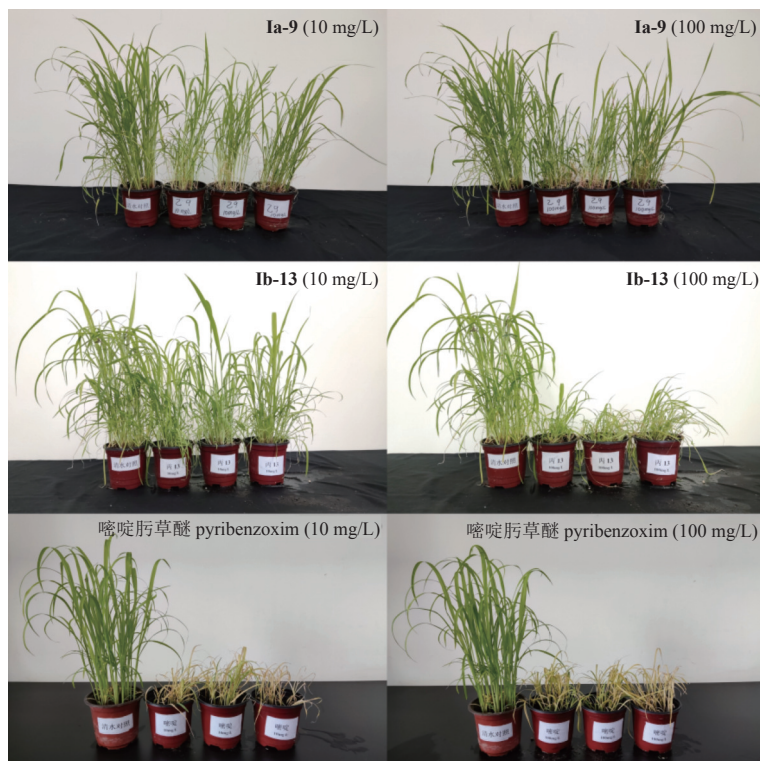


图 1 目标化合物 **Ia-9**、**Ib-13** 和嘧啶𠵼草醚在 10 和 100 mg/L 下的除草效果

Fig. 1 Weeding effect of target compounds **Ia-9**, **Ib-13** and pyribenzoxim at 10 and 100 mg/L

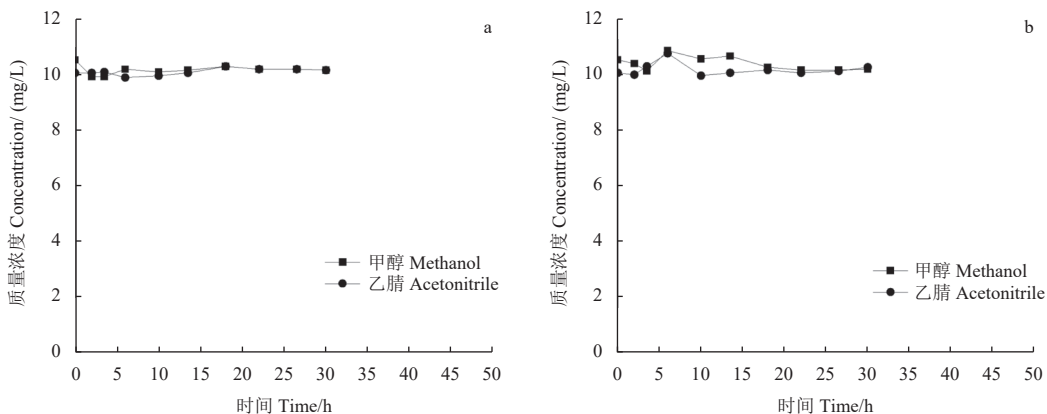


图 2 化合物 **Ib-11** 的光解曲线 (a) 和化合物 **Ib-11** 在锡纸包裹下的光解曲线 (b)

Fig. 2 Photolysis curves of **Ib-11**(a) and Photolysis curves of **Ib-11** under the tin foil package(b)

形成鲜明对比, 这可能是其除草活性不及双草𠵼酯和酚酯的原因。

3 结论

本研究通过在双草𠵼中引入生长素类除草剂活性单元, 设计、合成了一系列新的双草𠵼酯类衍生物。虽然该系列化合物对稗草表现出一定的抑制活性, 且现象与嘧啶𠵼草醚相似, 但在除草活性上与嘧啶𠵼草醚相差较远, 说明该类酯基的引入对于除草活性的提高是不利的。对化合物

Ib-11 的光解行为研究表明, 该系列化合物难光解可能是其除草活性差的重要原因之一。本研究诠释了双草𠵼酯类衍生物难光解是其除草活性较差的关键原因, 可为该类化合物的进一步研究提供参考。

参考文献 (References):

- [1] KARIM R S M, MAN A B, SAHID I B. Weed problems and their management in rice fields of Malaysia: an overview[J]. *Weed Biol Manag.* 2004, 4(4): 177-186.

- [2] BEFFA R, MENNE H, KÖCHER H. Herbicide Resistance Action Committee (HRAC): Herbicide Classification, Resistance Evolution, Survey, and Resistance Mitigation Activities [M]. Modern Crop Protection Compounds, 2019: 5-32.
- [3] CHIPMAN D, BARAK Z, SCHLOSS J V. Biosynthesis of 2-aceto-2-hydroxy acids: acetolactate synthases and acetohydroxyacid synthases[J]. *Biochim Biophys Acta*, 1998, 1385(2): 401-419.
- [4] 朱伟娟, 路鹏, 孙叔宝. 我国化学除草剂的研发、生产和使用[J]. 中国农药, 2011(9): 19-24.
ZHU W J, LU P, SUN S B. Research and development, production and use of chemical herbicides in China[J]. *J Chin Agrochem*, 2011(9): 19-24.
- [5] POWLES S B, YU Q. Evolution in action: plants resistant to herbicides[J]. *Annu Rev Plant Biol*, 2010, 61: 317-347.
- [6] WHITE A D, GRAHAM M A, OWEN M D K. Isolation of acetolactate synthase homologs in common sunflower[J]. *Weed Sci*, 2003, 51(6): 845-853.
- [7] ZHOU Q Y, LIU W P, ZHANG Y S, et al. Action mechanisms of acetolactate synthase-inhibiting herbicides[J]. *Pestic Biochem Physiol*, 2007, 89(2): 89-96.
- [8] XIANG L X, ZHANG L, WU Q L, et al. Synthesis and herbicidal activity against barnyard grass of novel diarylmethanone *O*-(2,6-bis((4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)oxy)benzoyl) oximes[J]. *Pest Manag Sci*, 2020, 76(6): 2058-2067.
- [9] GUO M L, ZHOU J, TIAN Y Y, et al. Synthesis, herbicidal activity against barnyard grass, and photolytic behavior of aryl 2,6-dipyrimi-

- dinoxybenzoates[J]. *J Agric Food Chem*, 2024, 72(1): 300-312.
- [10] LEE H J, DUKE M V, DUKE S O. Cellular localization of protoporphyrinogen-oxidizing activities of etiolated barley (*Hordeum vulgare* L.) leaves (relationship to mechanism of action of protoporphyrinogen oxidase-inhibiting herbicides)[J]. *Plant Physiol*, 1993, 102(3): 881-889.
- [11] 李君君, 戴玲玲, 黄文化, 等. 原卟啉原氧化酶抑制剂的作用机制及抗性进展[J]. 农药, 2019, 58(10): 703-707.
LI J J, DAI L L, HUANG W H, et al. Mechanism of action and progress of resistance to proporphyrinogen oxidase inhibitors[J]. *Agrochemicals*, 2019, 58(10): 703-707.
- [12] MAIGROT P H, PERROT A, HEDE-HAUY L, et al. Fluoroglycofenethyl: a new selective herbicide for broad-leaved weeds in cereals[J]. Brighton Crop Protection Conference-Weeds, 1989, 1: 47-51.
- [13] Bakos J, Eifert G, Bihari F, et al. HC-252 — a new selective herbicide for the post-emergence control of dicotyledonous weeds[J]. Brighton Crop Protection Conference-Weeds, 1991, 1: 83-86.
- [14] LEET J K, HIPSZER R A, VOLZ D C. Butafenacil: a positive control for identifying *Anemia*- and variegated *Porphyria*-inducing chemicals [J]. *Toxicol Rep*, 2015, 2: 976-983.
- [15] WANG L, CAI W, LI Q X. Photolysis of phloxine B in water and aqueous solutions[J]. *Arch Environ Contam Toxicol*, 1998, 35(3): 397-403.

(责任编辑: 卢欢)

· 书 讯 ·

系统阐述大环化合物立体化学方向的高水平专著

《大环化合物的立体化学》

王道全 主编

化学工业出版社 出版



内容简介:

本书在概述大环化合物的研究概况、发展趋势及展望的基础上, 系统阐述了普通大环化合物的立体化学, 包括大环烷、大环烯烃、大环炔烃、大环酮、大环内酯和大环内酰胺的构象, 及其由环内双键和环上取代基引起的顺反异构等内容, 重点分析了大环化合物的构象。此外, 还介绍了大环化合物某些特有的性质以及发生在大环上的几个典型反应的构象分析。

图书特点:

(1) 汇集团队研究成果, 重点分析大环化合物构象。本书是作者科研团队多年来研究成果的集成, 是我国首部系统阐述大环化合物立体化学方向的高水平专著。

(2) 系统开展基础研究, 大力推动新农药创制工作。本书作者科研团队在系统开展了阿维菌素结构改造研究后, 在麝香酮合成研究、环十二酮立体化学研究和大环化合物作为农药的创新研究等方面做了大量的工作, 并取得了阶段性成果, 可为发掘大环化合物的农药活性、推动新农药创制助力。

◆书号: 978-7-122-45102-6 ◆定价: 98.00元 ◆出版时间: 2024年4月 ◆开本: 32开

邮购地址: 北京市东城区青年湖13号化学工业出版社; 邮编: 100011; 当当、京东、天猫网店均可销售, 输入书号或书名搜索。也可联系出版社相关人员(电话: 010-64519154/17610529386)。约稿出书请联系(电话: 010-64519457/13810683813)。

(刘军提供)