

2-氧代-2-[1-(3-吡啶甲基氨基)-1'-芳基]甲基-4-芳基-5,5-二甲基-1,3,2-二氧磷杂环己烷的合成与生物活性

孙凤梅, 石德清, 田嫚嫚, 谭效松

(农药与化学生物学教育部重点实验室, 华中师范大学化学学院, 武汉 430079)

摘要 采用环状亚磷酸酯与亚胺的加成反应, 合成了9个未见文献报道的含吡啶基的 α -氨基环状磷酸酯化合物. 其结构经 $^1\text{H NMR}$, $^{31}\text{P NMR}$, MS和元素分析确证, 同时采用X射线单晶衍射对化合物3i的立体构型进行了进一步确证. 测定了该系列化合物的杀虫、杀菌和除草活性, 结果表明, 化合物的杀虫活性虽然较差, 但所有化合物在药液质量浓度为 1.0×10^{-4} g/mL时都具有较好的除草活性, 部分化合物在 5.0×10^{-5} g/mL时显示出良好的杀菌活性.

关键词 1,3,2-二氧磷杂环己烷; α -氨基磷酸酯; 生物活性; X射线衍射

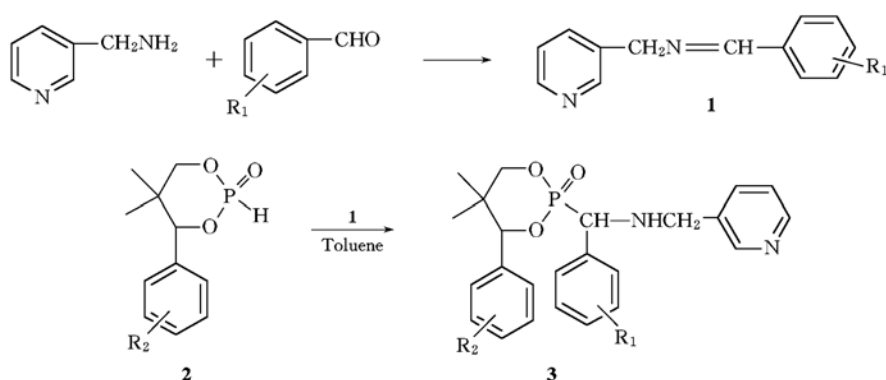
中图分类号 O621.3; O627.5

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2006)11-2092-05

α -氨基磷酸酯作为天然 α -氨基酸的含磷类似物, 表现出广泛的生物活性^[1]. 新烟碱是人们在研究烟碱构效关系基础上开发的一类新型杀虫剂, 是烟碱乙酰胆碱受体效应剂, 由于其安全性好, 广谱, 高效低毒^[2~4], 引起了化学工作者的极大兴趣. 人们在对其构效关系的研究中发现, 绝大部分高活性化合物都含有3-氨基吡啶基团^[5]. 由于烟碱乙酰胆碱受体具有特定的空间结构, 不同构型的异构体与受体相互作用, 从而表现出不同的生物活性.

基于此, 本文采用活性基团拼接方法, 设计并合成了一系列含吡啶基的 α -氨基环状磷酸酯化合物, 希望通过研究化合物的结构与活性关系, 特别是不同立体异构体对生物活性的影响, 以期发现活性优异的先导化合物. 目标化合物的合成路线见Scheme 1.



Scheme 1 Synthetic routes of the title compounds

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Varian Mercury PLUS 400 超导核磁共振仪, 以DMSO为溶剂, $^1\text{H NMR}$ 以TMS为内标, $^{31}\text{P NMR}$ 以

收稿日期: 2005-11-03.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20302002)资助.

联系人简介: 石德清(1968年出生), 男, 博士, 教授, 从事有机化学和农药化学方面的研究. E-mail: chshidq@yahoo.com.cn

质量分数为 85% 的 H_3PO_4 为外标; Finnigan TRACEMS 2000 色谱-质谱联用仪; Elementar Vario EL III CHNSO 型元素分析仪; Bruker Smart APEX CCD 单晶 X 射线衍射仪; WRS-1B 型数字熔点仪.

2-氧代-4-芳基-5,5-二甲基-1,3,2-二氧磷杂环己烷按文献[6]方法制备; 所用试剂均为市售分析纯或化学纯.

1.2 目标化合物的合成

1.2.1 中间体亚胺(1)的合成 在装有分水回流装置的 250 mL 三颈烧瓶中, 加入 0.05 mol 3-甲基氨基吡啶和 100 mL 无水甲苯, 磁力搅拌下, 再加入 0.055 mol 芳香醛, 加热回流, 分出反应生成的水. TLC 检测反应至原料点消失(约 3~5 h), 停止反应. 减压蒸去溶剂, 残余物通过硅胶柱层析[淋洗剂: $V(\text{石油醚}):V(\text{丙酮})=6:1$]分离, 得纯品. 产品为淡黄色固体或液体, 产率为 81%~90%.

1.2.2 目标化合物(3)的合成 将 5 mmol 亚胺中间体(1)和 20 mL 无水甲苯加入到 50 mL 三颈瓶中, 磁力搅拌下, 加入 6 mmol 2-氧代-4-芳基-5,5-二甲基-1,3,2-二氧磷杂环己烷. 加热回流, TLC 检测反应至原料点消失(约 5~6 h). 减压蒸去溶剂, 残余物用无水乙醇重结晶, 得无色晶体, 产率 54%~76%.

部分化合物的质谱数据如下:

3a, MS, m/z : 458 ($M+2$, 0.30), 456 (M^+ , 0.85), 231 (96.9), 229 (88.3), 196 (14.8), 194 (22.5), 171 (93.8), 144 (24.0), 119 (26.1), 92 (100), 79 (21.6), 65 (39.3). **3c**, MS, m/z : 468 ($M+1$, 86.1), 441 (11.6), 421 (13.4), 361 (36.4), 333 (22.7), 318 (34.3), 239 (95.5), 194 (79.2), 171 (86.2), 145 (68.8), 119 (47.3), 107 (49.3), 91 (100), 76 (65.1), 65 (49.8), 56 (31.9). **3g**, MS, m/z : 527 ($M+2$, 2.17), 525 (M^+ , 2.61), 263 (100), 229 (66.1), 205 (79.6), 141 (52.5), 119 (66.8), 92 (84.2), 65 (43.3). **3i**, MS, m/z : 493 ($M+2$, 36.4), 491 (M^+ , 42.4), 384 (10.9), 322 (10.8), 260 (6.1), 229 (96.7), 205 (96.0), 194 (80.5), 179 (53.2), 166 (27.1), 141 (68.1), 138 (74.6), 119 (86.5), 115 (44.8), 91 (100), 77 (50.3), 65 (73.6), 56 (74.0).

目标化合物的理化数据、元素分析数据及 1H NMR, ^{31}P NMR 数据分别见表 1 和表 2.

Table 1 Physical properties and element analysis data of compounds 3a—3i

Compd.	R_1	R_2	Configuration	Yield (%)	m. p. / $^{\circ}C$	Elemental analysis (% , Calcd.)		
						C	H	N
3a	4-Cl	H	<i>trans</i>	54	163—164	63.32(63.09)	5.31(5.70)	6.42(6.13)
3b	H	H	<i>cis</i>	62	187—189	68.52(68.25)	6.31(6.40)	6.82(6.64)
3c	4-NO ₂	H	<i>cis</i>	57	198—199	61.30(61.67)	5.90(5.57)	8.58(8.99)
3d	H	4-Cl	<i>cis</i>	75	192—193	62.85(63.09)	5.91(5.70)	6.17(6.13)
3e	4-Cl	4-Cl	<i>trans</i>	56	181—182	58.90(58.66)	5.01(5.09)	5.50(5.70)
3f	2,4-Cl ₂	H	<i>trans</i>	67	210—212	58.35(58.66)	4.91(5.09)	5.63(5.70)
3g	2,4-Cl ₂	4-Cl	<i>trans</i>	71	188—190	54.67(54.80)	4.33(4.57)	5.06(5.33)
3h	4-OCH ₃	H	<i>trans</i>	76	194—196	66.09(66.37)	6.55(6.42)	5.83(6.19)
3i	2-Cl	4-Cl	<i>trans</i>	58	184—185	58.90(58.66)	5.03(5.09)	5.80(5.70)

Table 2 1H NMR and ^{31}P NMR data of compounds 3a—3i

Compd.	1H NMR, δ	^{31}P NMR, δ
3a	0.69(s, 3H, CH ₃), 1.05(s, 3H, CH ₃), 3.38 (d, 1H, $^3J_{H-H}=14.2$ Hz, CH ₂ N), 3.76(d, 1H, $^3J_{H-H}=14.2$ Hz, CH ₂ N), 4.19(dd, 1H, $^2J_{H-H}=11.4$ Hz, $^3J_{P-H}=20.8$ Hz, CH ₂ OP), 4.24(d, 1H, $^2J_{H-H}=10.8$ Hz, CH ₂ OP), 4.60(d, 1H, $^2J_{P-H}=16.8$ Hz, PCHAr), 5.26(s, 1H, CHOP), 7.16–7.45(m, 10H, Ar—H, β -H on pyridine), 7.48(d, 1H, $^3J_{H-H}=7.4$ Hz, γ -H on pyridine), 8.49(d, 1H, $^3J_{H-H}=7.6$ Hz, α -H on pyridine), 8.51(s, 1H, α -H on pyridine)	11.32
3b	0.71(s, 3H, CH ₃), 0.93(s, 3H, CH ₃), 3.51(d, 1H, $^3J_{H-H}=14.0$ Hz, CH ₂ N), 3.78(d, 1H, $^3J_{H-H}=14.4$ Hz, CH ₂ N), 4.03(dd, 1H, $^2J_{H-H}=11.2$ Hz, $^3J_{P-H}=22.0$ Hz, CH ₂ OP), 4.32(d, 1H, $^2J_{H-H}=10.8$ Hz, CH ₂ OP), 4.48(d, 1H, $^2J_{P-H}=16.8$ Hz, PCHAr), 5.56(s, 1H, CHOP), 7.19–7.37(m, 11H, Ar—H, β -H on pyridine), 7.40(d, 1H, $^3J_{H-H}=7.6$ Hz, γ -H on pyridine), 8.40(d, 1H, $^3J_{H-H}=7.6$ Hz, α -H on pyridine), 8.47(s, 1H, α -H on pyridine)	14.90

Continued

Compd.	^1H NMR, δ	^{31}P NMR, δ
3c	0.70(s, 3H, CH ₃), 0.92(s, 3H, CH ₃), 3.42(d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 13.6$ Hz, CH ₂ N), 3.72(d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 13.4$ Hz, CH ₂ N), 4.18(dd, 1H, $^2J_{\text{H-H}} = 11.0$ Hz, $^3J_{\text{P-H}} = 19.8$ Hz, CH ₂ OP), 4.26(d, 1H, $^2J_{\text{H-H}} = 10.6$ Hz, CH ₂ OP), 4.56(d, 1H, $^2J_{\text{P-H}} = 17.8$ Hz, PCHAR), 5.48(s, CHOP), 7.23—7.55(m, 10H, Ar—H, β -H on pyridine), 7.65(d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.4$ Hz, γ -H on pyridine), 8.33(d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.4$ Hz, α -H on pyridine), 8.44(s, 1H, α -H on pyridine)	15.32
3d	0.70(s, 3H, CH ₃), 0.91(s, 3H, CH ₃), 3.38(d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 13.8$ Hz, CH ₂ N), 3.66(d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 14.2$ Hz, CH ₂ N), 4.15(dd, 1H, $^2J_{\text{H-H}} = 10.6$ Hz, $^3J_{\text{P-H}} = 21.2$ Hz, CH ₂ OP), 4.20(d, 1H, $^2J_{\text{H-H}} = 11.0$ Hz, CH ₂ OP), 4.30(d, 1H, $^2J_{\text{P-H}} = 16.2$ Hz, PCHAR), 5.60(s, 1H, CHOP), 7.21—7.45(m, 9H, Ar—H, β -H on pyridine), 7.52(d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.8$ Hz, γ -H on pyridine), 8.44(d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.8$ Hz, α -H on pyridine), 8.48(s, 1H, α -H on pyridine)	14.88
3e	0.67(s, 3H, CH ₃), 1.04(s, 3H, CH ₃), 3.52(d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 14.2$ Hz, CH ₂ N), 3.80(d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 14.6$ Hz, CH ₂ N), 4.22(d, 1H, $^2J_{\text{H-H}} = 11.2$ Hz, CH ₂ OP), 4.32(dd, 1H, $^2J_{\text{H-H}} = 11.0$ Hz, $^3J_{\text{P-H}} = 21.6$ Hz, CH ₂ OP), 4.77(d, 1H, $^2J_{\text{P-H}} = 18.4$ Hz, PCHAR), 4.89(s, 1H, CHOP), 7.18—7.42(m, 9H, Ar—H, β -H on pyridine), 7.70(d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.0$ Hz, γ -H on pyridine), 7.75(d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.4$ Hz, α -H on pyridine), 8.53(s, 1H, α -H on pyridine)	11.09
3f	0.70(s, 3H, CH ₃), 1.09(s, 3H, CH ₃), 3.46(d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 13.8$ Hz, CH ₂ N), 3.72(d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 13.6$ Hz, CH ₂ N), 4.21(dd, 1H, $^2J_{\text{H-H}} = 11.4$ Hz, $^3J_{\text{P-H}} = 21.8$ Hz, CH ₂ OP), 4.28(d, 1H, $^2J_{\text{H-H}} = 10.6$ Hz, CH ₂ OP), 4.57(d, 1H, $^2J_{\text{P-H}} = 16.4$ Hz, PCHAR), 5.24(s, 1H, CHOP), 7.15—7.42(m, 9H, Ar—H, β -H on pyridine), 7.48(d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.6$ Hz, γ -H on pyridine), 8.48(d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.6$ Hz, α -H on pyridine), 8.52(s, 1H, α -H on pyridine)	11.42
3g	0.67(s, 3H, CH ₃), 1.04(s, 3H, CH ₃), 3.58(d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 13.6$ Hz, CH ₂ N), 3.82(d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 14.2$ Hz, CH ₂ N), 3.97(dd, 1H, $^2J_{\text{H-H}} = 11.2$ Hz, $^3J_{\text{P-H}} = 22$ Hz, CH ₂ OP), 4.02(d, 1H, $^2J_{\text{H-H}} = 11.0$ Hz, CH ₂ OP), 4.86(d, 1H, $^2J_{\text{P-H}} = 16.0$ Hz, PCHAR), 5.34(s, 1H, CHOP), 7.10—7.67(m, 8H, Ar—H, β -H on pyridine), 7.75(d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz, γ -H on pyridine), 8.52(d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz, α -H on pyridine), 8.53(s, 1H, α -H on pyridine)	11.16
3h	0.54(s, 3H, CH ₃), 1.04(s, 3H, CH ₃), 3.30(d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 14.0$ Hz, CH ₂ N), 3.64(d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 14.4$ Hz, CH ₂ N), 3.76(dd, 1H, $^2J_{\text{H-H}} = 11.2$ Hz, $^3J_{\text{P-H}} = 20.8$ Hz, CH ₂ OP), 3.84(s, 3H, ArOCH ₃), 3.87(d, 1H, $^2J_{\text{H-H}} = 10.6$ Hz, CH ₂ OP), 4.10(d, 1H, $^2J_{\text{P-H}} = 17.6$ Hz, PCHAR), 4.48(s, 1H, CHOP), 6.93—7.42(m, 10H, Ar—H, β -H on pyridine), 7.44(d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz, γ -H on pyridine), 8.40(d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz, α -H on pyridine), 8.50(s, 1H, α -H on pyridine)	10.09
3i	0.63(s, 3H, CH ₃), 1.03(s, 3H, CH ₃), 3.62(d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 13.2$ Hz, CH ₂ N), 3.80(d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 13.6$ Hz, CH ₂ N), 3.87(d, 1H, $^2J_{\text{H-H}} = 10.8$ Hz, CH ₂ OP), 3.98(dd, 1H, $^2J_{\text{H-H}} = 10.8$ Hz, $^3J_{\text{P-H}} = 21.4$ Hz, CH ₂ OP), 4.76(s, 1H, CHOP), 4.86(d, 1H, $^2J_{\text{P-H}} = 16.8$ Hz, PCHAR), 7.08—7.37(m, 9H, Ar—H, β -H on pyridine), 7.67(d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.2$ Hz, γ -H on pyridine), 7.79(d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz, α -H on pyridine), 8.51(s, 1H, α -H on pyridine)	11.302

2 结果与讨论

2.1 合成方法

生成中间体亚胺的过程是一个可逆过程,采用分水器等不断分出生成的水,可以促进反应向生成亚胺的方向移动.采用环状亚磷酸酯与亚胺的加成反应合成目标化合物,具有条件温和、易于提纯和收率较高的优点.

另外,采用胺、芳香醛和环状亚磷酸酯的“一锅法”也可以得到目标产物,只是收率比分步反应稍低一些.

2.2 波谱特征

该系列化合物质谱的分子离子峰一般都较弱(小于3%),但化合物 **3c** 的分子离子峰强度却高达86%,可能是由于 NO_2 的存在可以形成分子内氢键,使分子更趋稳定的缘故.

在该类化合物的 ^1H NMR谱中,磷杂环的二个6位亚甲基氢原子表现为磁不等价性,呈现为一组双峰和一组dd峰,与磷原子之间的偶合常数在22 Hz左右,而氢与氢偕偶的偶合常数在10.8 Hz左右.但4位次甲基氢原子由于处于环的a键上,没有受到磷原子的偶合裂分而表现为单峰.与吡啶环相连的亚甲基氢原子表现为二组双重峰.

另外,利用 ^1H NMR和 ^{31}P NMR能很方便地区分该类化合物的立体构型^[6,7].由于磷杂环上二个甲基的立体环境不同呈现为二组单峰,*cis*异构体二个甲基的化学位移之差(一般为0.15~0.25)要小于*trans*异构体(0.30~0.40);同时,*cis*异构体中环上4位a键质子处于 $\text{P}=\text{O}$ 的去屏蔽区,相对于*trans*异构体而言,化学位移向低场移动.而在 ^{31}P NMR中,根据其化学位移的空间电子效应^[8],*cis*异构体中的 $\text{O}-\text{P}-\text{O}$ 键角小于*trans*异构体,*trans*异构体的化学位移出现在高场.同时,该类化合物的立体构型还得到X射线单晶衍射的进一步证实.

2.3 化合物 **3i** 的 X 射线晶体衍射分析

从 CH_2Cl_2 和 EtOH [$V(\text{CH}_2\text{Cl}_2):V(\text{EtOH})=1:3$]中培养获得化合物 **3i** 的晶体.选取大小为 $0.30\text{ mm}\times 0.20\text{ mm}\times 0.08\text{ mm}$ 的晶体,在 $1.70^\circ < \theta < 26.00^\circ$ 范围内收集衍射数据.结构分析结果表明,该化合物晶体属于单斜晶系, $P2(1)/C$ 空间群,晶胞参数 $a=0.789(6)\text{ nm}$, $b=1.4440(1)\text{ nm}$, $c=2.4085(2)\text{ nm}$, $\beta=96.112(2)^\circ$, $V=2.4513(4)\text{ nm}^3$, $Z=4$. $D_x=1.3313(2)\text{ Mg/m}^3$, $\mu=0.358\text{ mm}^{-1}$, $F(000)=1024.0$, $R_1=0.0572$, $wR_2=0.1377$.单晶结构与晶胞堆积图分别见图1和图2.

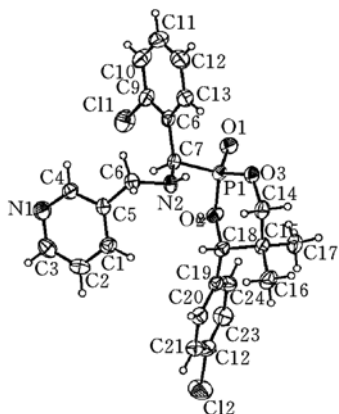


Fig. 1 Molecular structure and crystallographic numbering scheme for compound **3i**

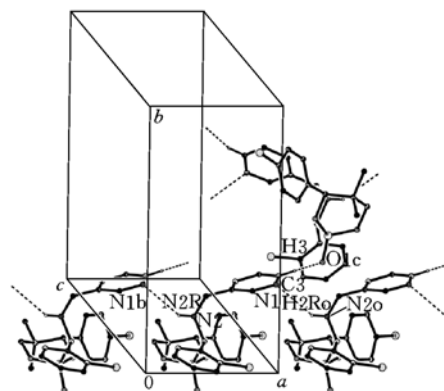


Fig. 2 Molecular crystallographic cell of compound **3i**

从X射线衍射图可以看出,磷杂环己烷采用稳定的椅式构象,其中 $\text{C}7-\text{P}1-\text{O}2-\text{C}18$, $\text{C}7-\text{P}1-\text{O}3-\text{C}14$, $\text{C}19-\text{C}18-\text{O}2-\text{P}1$ 和 $\text{C}19-\text{C}18-\text{C}15-\text{C}14$ 的扭曲角分别为 $-84.0(2)^\circ$, $-145.0(2)^\circ$, $-177.9(2)^\circ$ 和 -179.0° ,说明该分子为反式构型,这与 ^1H NMR和 ^{31}P NMR数据相吻合.从图2还可以看出,该分子存在 $\text{N}2-\text{H}92\text{A}\cdots\text{N}1$ 和 $\text{C}3-\text{H}3\cdots\text{O}1$ 分子间氢键相互作用.

2.4 化合物的生物活性

采用离体平皿法,以药液质量浓度为 1.0×10^{-4} 和 $1.0\times 10^{-5}\text{ g/mL}$ 对双子叶植物油菜(oil rape)和单子叶植物稗草(Barnyard grass)进行了除草活性测试;同时采用平皿法,以药液质量浓度为 $5.0\times 10^{-5}\text{ g/mL}$ 对棉花枯萎(*Fusarium oxysporium*)、水稻纹枯(*Rhizoctonia solani*)、黄瓜灰霉(*Botrytis cinereopers*)、小麦赤霉(*Gibberella zeae*)、苹果轮纹(*Dothiorella gregaria*)、棉花炭疽(*Colletotrichum gossypii*)等6种菌进行了杀菌效果测试,具体测试方法见文献[9],测试结果见表3.

从表3可以看出,在药剂质量浓度为 $5.0\times 10^{-5}\text{ g/mL}$ 时,所有化合物对水稻纹枯(*Rhizoctonia solani*)菌的抑制活性均在80%以上,对苹果轮纹(*Dothiorella gregaria*)菌的抑菌活性均可达到70%以上,而对其它4种菌的活性略差,在30%~90%之间.

除草活性测试结果表明,在药剂质量浓度为 1.0×10^{-4} g/mL 时,所有化合物对双子叶植物油菜和单子叶植物稗草根抑制率都在 90% 以上(3b 和 3e 在 86% 以上),而对茎抑制则略弱,其中化合物 3g 对油菜、稗草的根和茎的抑制率都为 100%;当药液质量浓度降为 1.0×10^{-5} g/mL 时,对油菜和稗草根茎的抑制率都明显降低.

Table 3 Biological activities of compounds 3a—3i*

Compd.	Fungicidal(%)						Herbicidal(%) [*]	
	A	B	C	D	E	F	Oil rape(root/stem)	Barnyard grass(root/stem)
3a	48.62	88.61	86.36	58.69	75.65	59.69	92.7/72.2	93.1/57.1
3b	52.17	89.32	89.32	66.67	55.56	80.00	88.4/72.2	90.6/23.8
3c	60.87	89.32	88.89	62.96	84.00	61.54	92.7/89.1	97.2/80.4
3d	47.83	85.44	37.04	55.56	72.00	57.69	97.1/90.0	97.1/92.7
3e	43.48	82.52	70.37	51.85	76.00	57.69	86.5/77.8	93.1/52.4
3f	47.83	89.61	77.78	55.56	78.00	46.15	93.2/74.2	98.2/85.6
3g	47.83	85.44	66.67	66.67	72.00	42.31	100/100	100/100
3h	34.78	83.79	85.19	37.04	76.00	50.00	97.1/80.0	97.1/72.7
3i	39.13	82.52	81.48	37.04	71.00	53.85	95.6/83.3	91.4/60.0

A. *Fusarium oxysporium*; B. *Rhizoctonia solani*; C. *Botrytis cinerea*; D. *Gibberella zeae*; E. *Dothiorella gregaria*; F. *Colletotrichum gossypii*. * Mass concentration: 1.0×10^{-4} g/mL.

部分化合物的杀虫活性测定结果表明,在质量浓度为 2.5×10^{-4} g/mL 下,所测化合物对蚜虫的杀死效果较差,仅化合物 3c 的杀虫活性为 23.1%,其它化合物的杀虫活性均在 10% 以下.

参 考 文 献

- [1] Palacios F., Alonoso C., del los Santos. J. M. . Chem. Rev. [J], 2005, **105**: 899—931
- [2] Shiokawa K., Tsubo S., Kagabu S. *et al.* . EP Pat.192060[P], 1986
- [3] Rudolf E., Ludwig P. . DE Pat. 2 918775[P], 1980
- [4] Tomizawa M. . J. Pesticide Sci. [J], 1994, **19**: 335—336
- [5] Yamamoto I., Yabita G., Tomizawa M. *et al.* . J. Pesticide Sci. [J], 1994, **19**: 299—304
- [6] Shi D. Q., Sheng Z. L., Liu X. P. *et al.* . Heteroatom Chem. [J], 2003, **14**(3): 266—268
- [7] SHAO Rui-Lian(邵瑞链), YANG Min-Hua(杨敏华), ZHI Cheng-Xin(职承信). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 1994, **15**(10): 1473—1476
- [8] David G. G. . Non-biological Aspects of ³¹P NMR Spectroscopy[M], Britain: Peryamon Press, 1983, **16**: 287
- [9] YANG Guang-Fu(杨光富), JIANG Xiao-Hua(姜晓华), DING Yu(丁宇) *et al.* . Chin. J. Chem. [J], 2001, **19**(4): 423—428

Synthesis and Biological Activities of 2-oxo-2-[1-(3-pyridylmethylamino)-1'-aryl]methyl-4-aryl-5,5-dimethyl-1,3,2-dioxaphosphinane

SUN Feng-Mei, SHI De-Qing*, TIAN Man-Man, TAN Xiao-Song

(Key Laboratory of Pesticide and Chemical Biology, Ministry of Education, College of Chemistry, Central China Normal University, Wuhan 430079, China)

Abstract Nine novel title compounds were synthesized by the addition reactions of imines and cyclic phosphites, their structures were characterized by ¹H NMR, ³¹P NMR, MS, elemental analysis and X-ray diffraction analysis. Preliminary bioassays indicate that all the compounds have good herbicidal activities and fungicidal activities to some extent.

Keywords 1,3,2-Dioxaphosphinane; α -Amino phosphonate; Biological activity; X-ray diffraction analysis (Ed.: H, J, Z)