

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02816387.7

[51] Int. Cl.

C07D 307/33 (2006.01)

C07D 409/04 (2006.01)

C07D 307/80 (2006.01)

A01N 43/12 (2006.01)

A01N 43/08 (2006.01)

A01N 43/16 (2006.01)

[45] 授权公告日 2006 年 10 月 4 日

[11] 授权公告号 CN 1277825C

[51] Int. Cl. (续)

A01N 43/20 (2006.01)

[22] 申请日 2002.8.19 [21] 申请号 02816387.7

[30] 优先权

[32] 2001.8.20 [33] JP [31] 248946/2001

[86] 国际申请 PCT/JP2002/008342 2002.8.19

[87] 国际公布 WO2003/016297 日 2003.2.27

[85] 进入国家阶段日期 2004.2.20

[71] 专利权人 株式会社资生堂

地址 日本东京

[72] 发明人 小林孝次 横山峰幸

审查员 胡 振

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 陈 昕

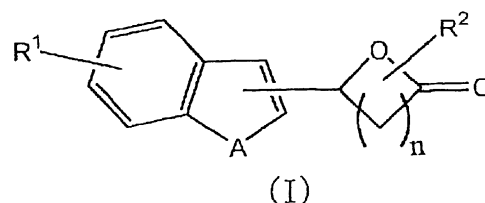
权利要求书 1 页 说明书 15 页

[54] 发明名称

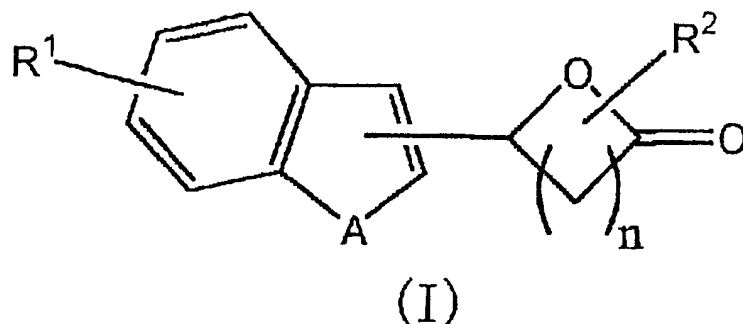
内酯衍生物及其以此为有效成分的植物生长
调节剂和发根诱导剂

[57] 摘要

提供下面通式(I)所表示的具有优良的发根活性的内酯衍生物, 以及以该内酯衍生物为有效成分的植物生长调整剂。 [通式(I)中, R¹和 R²分别是氢原子、卤素原子、碳原子数为 1-6 的烷基, 或是碳原子数为 1-6 的烷氧基, A 是亚甲基、亚乙烯基、亚氨基、氧原子或硫原子, n 是 1-4 的整数, 在 A 是亚氨基的情况下, R¹和 R²都是除氢原子以外的原子或基团, 在 A 是氧原子的情况下, 它们两者均是氢原子。]



1. 下述通式(I)表示的内酯衍生物,



通式(I)中, R^1 和 R^2 分别是氢原子、卤素原子、碳原子数为 1-6 的烷基或碳原子数为 1-6 的烷氧基, A 是氧原子或硫原子, n 是 1-4 的整数, 当 A 是氧原子的情况下, R^1 和 R^2 两者均是氢原子。

2. 权利要求 1 所述的内酯衍生物, 其中 n 是 2。
3. 权利要求 1 所述的内酯衍生物, 其中 A 是硫原子, R^1 和 R^2 两者均是氢原子, n 是 2。
4. 以权利要求 1-3 任一项所述的内酯衍生物为有效成分的植物生长调节剂。
5. 权利要求 4 所述的植物生长调节剂, 其中植物生长调节剂是发根诱导剂。

内酯衍生物及其以此为有效成分的 植物生长调节剂和发根诱导剂

技术领域

本发明是关于具有特定构造的内酯衍生物，以及以本衍生物作为有效成分的与植物生长相关的试剂的发明。

背景技术

吲哚酪酸（IBA）和萘醋酸（NAA）等生长激素已作为发根剂应用于扦插芽，扦插苗木发根上。但是同时，红薯，核桃，桦木类植物（*Carpinus japonica*、*Alnus firma*），山毛榉类植物（栗，栎等），榆类植物（朴树等），*Magnolia quinquepete* 类植物（日本厚朴、北美鹅掌楸、日本莽草等），松类植物（冷杉，云杉，落叶松，日本黑松等），木犀科植物等，即以木本植物为中心发根较难的植物大有所在。用于建筑材料的木材来说，目前的现状是只有可能发根的树种用于造林。所以新的发根剂的开发将使新木材的开发得以可能。

一般来说，在发根作用中认为生长激素起着作用。因为生长激素的一种 - IBA 的作用是当植物处于氧化状态时（发生活性氧的状态）显著地得到促进，所以有可能在生长激素发根诱导中必须产生活性氧。另外，关于生长激素作用机理有这样一种可能性，生长激素进入细胞内前首先在非原生质体（细胞外液）中发挥某种作用（Sakurai, N.(1998)Dynamic function and regulation of apoplast in the plant body. J. Plant Res. 111:133-148）。我们对于这一假说感兴趣，认为在外来 IBA 进入之前产生活性氧，这样有可能承受某种代谢。因此，通过探讨在非原生质体中存在初期 IBA 代谢物，发现了新的生长激素代谢物质（以下略称为 Fb），并明确了该物质具有发根诱导作用（特开平 10 - 77268 号公报）。

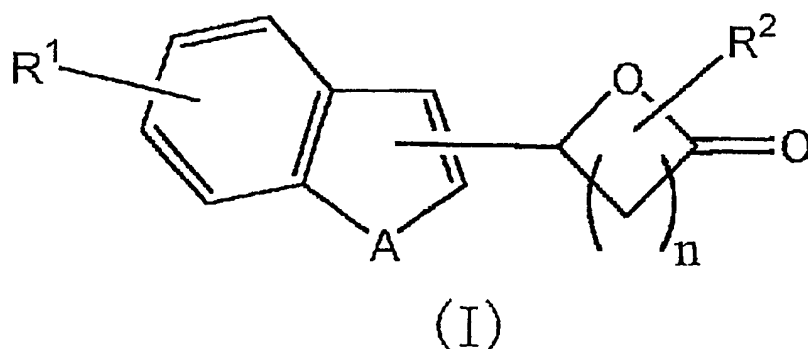
上述新发根物质 (Fb) 与 IBA 一起时, 它的作用能增强 (发根数增加), 显示增加发根重量或苗重量的作用。并且, Fb 与 IBA 不同, 地上部进行喷雾的效果比直接粘着在根部更好, 在实际应用上 Fb 比 IBA 使用方便也已明确。

但是, Fb 单独使用的效果, 根据条件不同, 也有比现有发根剂 IBA 作用弱小的情况。本发明的目的是提供一种增加 Fb 发根活性的化合物, 同时, 以此作为有效成分具有发根诱导作用的植物生长调节剂。

发明内容

本发明者为了解决上述课题, 以开发以 Fb 的构造为基础的新的发根剂作为目的进行了深入的探讨, 结果发现了特定的新内酯衍生物的发根活性很强, 从而使本发明得以完成。

即, 本发明提供了与本发明有关的内酯衍生物, 以下列通式 (I) 表示 (以下称为本内酯衍生物)。



[通式 (I) 中, R^1 和 R^2 分别是氢原子、卤素原子、碳原子数为 1 - 6 的烷基, 或是碳原子数为 1 - 6 的烷氧基, A 是亚甲基、亚乙烯基、亚氨基、氧原子或硫原子, n 是 1 - 4 的整数。在 A 是亚氨基的情况下, R^1 和 R^2 都是除氢原子以外的原子或基团。在 A 是氧原子的情况下, 它们两者均是氢原子。]

本发明是提供了以本内酯衍生物作为有效成分的植物生长调节

剂（以下称为本生长调节剂）的发明。而且，本生长调节剂具有发根诱导活性，可被适宜地选择为发根诱导剂（以下称为本发根诱导剂）。

作为本生长调节剂或本发根诱导剂的有效成分使用的物质，除了本内酯衍生物以外，也可以包含通式(I)中的 A 是氧原子、且 R^1 和 R^2 至少有一方是除氢原子以外的原子或基团的内酯衍生物。这样，虽然严密地来说偏离了本内酯衍生物的定义，但可以作为上述有效成分使用的内酯衍生物，为了方便也作为“本内酯衍生物”，对于其制备方法进行说明。

具体实施方式

以下就本发明的实施方式进行说明。

通式(I)表示的本内酯衍生物中， R^1 和 R^2 选自氢原子、卤素原子、碳原子数为 1-6 的烷基或碳原子数为 1-6 的烷氧基，优选 R^1 是氢原子或卤素原子， R^2 是氢原子。

这里，卤素原子是氟原子、氯原子、碘原子或溴原子，特别优选选择氟原子或氯原子。

碳原子数为 1-6 的烷基（以下称为 C_{1-6} 烷基），直链状、分枝状都可以，例如，可以列举甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、正己基等。另外，也包括环状烷基，例如，可以列举环丙基、环丁基、环戊基、环己基。优选的 C_{1-6} 烷基可举出甲基。

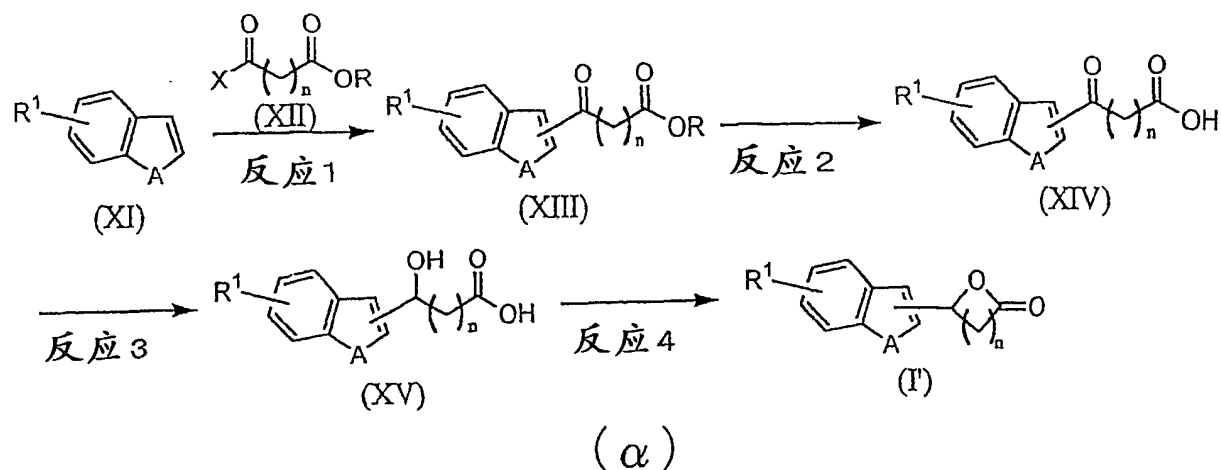
作为碳原子数为 1-6 的烷氧基（以下称为 C_{1-6} 烷氧基），可举出用上述 C_{1-6} 烷氧基取代的羟基，具体来说，可以列举出甲氧基、乙氧基、异丙氧基、异丁氧基等。作为优选的烷氧基可列举出甲氧基。

本内酯衍生物的 A 虽然是亚甲基($-\text{CH}_2-$)、亚乙烯基($-\text{CH}=\text{CH}-$)、亚氨基($-\text{NH}-$)、氧原子或硫原子，这样的 A 适宜是亚甲基、亚乙烯基、氧原子或硫原子，特别适宜是氧原子或硫原子。另外，A 是氧原子的情况下，优选 R^1 和 R^2 都是氢原子。

本内酯衍生物的 n 是可以从 1-4 中选择，优选是 2。

本内酯衍生物至少存在一个以上的不对称碳原子。根据这样的不对称碳原子，本内酯衍生物包含光学异构体、配位异构体，甚至这些异构体的混合物。

本内酯衍生物，可以用公知的原料作为起始原料，按照常规方法制备。以下，将本内酯衍生物的典型制备工艺中的一个示于制备工艺(α)，并且涉及与其相关的其它制备工艺。本内酯衍生物的制备方法，可根据应该制备的本内酯衍生物的具体种类、用于制备的起始原材料以及本内酯衍生物的制备规模进行适当的选择，并不限于于此，以下所示的制备方法中除了没有特别明确记述的外， R^1 、 R^2 、A、n 按照通式(I)中的定义。



反应 1 是化合物(XI)和酰卤化物(XII)发生反应，得到酮酯(XIII)的反应。本反应是通过弗里德尔-克拉夫茨反应的芳香环的酰化反应，可以适宜采用 G.A Olah 编著的“Friedel-Crafts and Related Reactions”，I-III, Interscience Publisher Inc., New York, 1963-1965 中记载的方法进行。即，在氯化铝、溴化铝、四氯化锡、三氟化硼等催化剂的存在下，在二硫化碳、硝基苯、苯、氯仿、二氯甲烷、四氯化碳等溶剂中，从 -20°C 到回流温度，通过将芳香族化合物(XI)与酰卤化物(XII)或对应的酸酐发生反应，可以达到目的。另外，酰卤化物(XII)中的 X 表示氟原子、氯原子、溴原子或碘原子，X 是氯的酰氯化物，最广泛地得到应用。R 表示羧酸的保护基，只要在得到本内酯衍生物的反应工序中不发生不良情况，不作特定的限制。例如，可以采

用[Protecting Groups in Organic Synthesis] (T.W.Greene 著, John Wiley & Sons 发刊)上记载的保护基。

这里用酰卤化物所对应的二羧酸酐代替酰卤化物(XII), 例如, 在合适的条件下, 通过丙二酸酐、琥珀酸酐、戊二酸酐等酸酐与化合物(XI)发生反应, 可能直接得到酮酸(XIV)。

得到与化合物(XI)对应的芳香族金属化合物、例如格利雅衍生物或锂化合物后, 通过与二羧酸衍生物(酰氯或酸酐等)反应, 也可以得到酮酯(XIII)或酮酸(XIV)。

格利雅衍生物是可以通过将碘乙烷、溴乙烷等卤代烷与金属镁反应等得到的格利雅试剂, 与化合物(XI)反应而得到。所涉及的格利雅衍生物通过与二羧酸衍生物、例如酰卤化物(XII), 或丙二酸酐、琥珀酸酐、戊二酸酐等酸酐反应, 可以得到酮酯(XIII)或酮酸(XIV)。

本反应中, 当 A 是亚氨基(-NH-)的情况下, 且不用上述的格利雅反应或锂反应, 对于化合物(XI), 用酰卤化物(XII)的情况下, 根据需要, 适宜事先对亚氨基进行保护。作为这样的情况下所用的保护基可以采用三异丙基甲硅烷基、叔丁基二苯基甲硅烷基、叔丁基二甲基甲硅烷基、[2-(三甲基甲硅烷基)乙氧基]甲基等。

反应 2 是上述的反应物中, 作为中间产物, 在进行经过酮酯(XIII)的的反应的情况下的、由酮酯(XIII) 到酮酸(XIV)的脱保护反应, 可以用前面所述[Protecting Groups in Organic Synthesis] (T.W. Greene 著, John Wiley & Sons 发行)中记载的方法。例如, R 是甲基、乙基之类的烷基的情况下, 在氢氧化钠、氢氧化锂等碱的存在下, 水、二氧杂环己烷、甲醇、乙醇等溶剂中, 通过从冰冷却到回流温度进行反应, 可以完成作为目的的脱保护反应。

反应 3 是从酮酸(XIV)到羧基酸(XV)的还原反应。本反应中, 不还原羧酸, 而是采用优先还原羰基的还原剂。例如, 用硼氢化钠(NaBH_4)、硼氢化锂(LiBH_4)、氰基硼氢化钠(NaBH_3CN)之类的还原剂, 通过在水、醇(甲醇、乙醇)、醚(四氢呋喃、2-甲氧基乙基醚)、六甲基磷酰胺(ヘキサメチルホスホルアミド)等的溶剂中, 从冰冷却到回流温度进

行反应，可以进行作为目的羰基还原。

作为立体选择性的羰基还原反应报道了例如在氯化锌存在的情况下，由二异丁基氢化铝（ジイソブチルアルミニウムハイドライド）（DIBAL-H）的方法（エリスロ选择性，R.Frenette et. al., J. Org. Chem., 1987, 52, 304-307）。通过用这样的反应，也可以制备出具有光学活性的内酯衍生物。

反应4是通过羧基(XV)的脱水反应，可以形成内酯环，得到本衍生物(I')的反应。本反应，例如在苯、甲苯等溶剂中，在对甲苯磺酸和硫酸等存在的情况下，可以进行从冰冷却到回流温度的反应。

不经过化合物(XIV)或(XV)，直接由化合物(XIII)得到目的化合物(I')的方法，例如可以考虑用四丁基铵硼氢化物（テトラブチルアンモニウムボロハイドライド）的方法（D.J. Raber et. al., J. Org. Chem., 1976, 41, 690-696）。

在上述的反应式中，表示了 R^2 为氢原子的情况，通过使用用氢原子以外的取代基 R^2 取代其对应的亚烷基链的化合物(XII')代替化合物(XII)，可以制备出所期望的本内酯衍生物。

在上述制备方法中，起始原料化合物(XI)、(XII)、(XII')分别是可以从市售品中得到，或者，可以用公知的原料通过公知的反应调制。

本内酯衍生物显示了优良的发根诱导作用，作为发根诱导剂和植物生长调节剂是有用的。

植物生长调节剂是对于植物的全体或者某一部位的生长起促进或抑制作用的试剂，促进或抑制植物全体的生长、花芽的形成、发根诱导、休眠等的试剂。发根诱导剂是诱导植物发根的试剂。例如，可以为使扦插芽、扦插苗木容易进行，可以使用。在造林时，也可以在为了促进木本类植物的造林区域的固定，可以使用。

在本内酯衍生物作为有效成分的植物生长调节剂（本生长调节剂）或发根诱导剂（本发根诱导剂）的情况下，可以将本内酯衍生物直接用于发根诱导剂或植物生长调节剂，也可以做成适合于植物的所期望的剂型，例如，可以作为液剂、固体制剂、粉剂、乳剂等使用，

不管哪种剂型，优选本内酯衍生物稳定。

只要保证本内酯衍生物的稳定性的，可以根据所期望的剂型，适当地配合通常公知的担体成分或制剂用辅剂等。即，作为担体可以采用的有，滑石、粘土、蛭石、硅藻土、陶土、碳酸钙、氢氧化钙、白土、硅胶等无机质；或小麦粉、淀粉等固体担体；水、甲苯等芳香族烃类；乙醇、乙二醇等醇类；丙酮等酮类；二氧杂环己烷、四氢呋喃等醚类；二甲基甲酰胺、二甲基亚砷、乙腈等液体担体。也可以采用保持一定pH值的各种缓冲液。

作为制剂用辅料，例如可以适当配合烷基硫酸酯类、烷基磺酸酯、烷基芳基磺酸酯、二烷基磺基琥珀酸等阴离子表面活性剂；高级脂肪族胺盐类等阳离子表面活性剂；聚氧乙二醇烷基醚、聚氧乙二醇酰基酯、聚氧乙二醇多价醇酰基酯、纤维素衍生物等非离子表面活性剂；明胶、酪蛋白、阿拉伯胶等增粘剂、增量剂、结合剂等。

进而，根据需要，可以在不损坏本内酯衍生物效果的范围内可以配合使用公知的植物生长调节剂，例如，苯甲酸、烟酸、烟酰胺、吡可啉酸等配合使用。

本植物生长调节剂或本发根促进剂，以对应其剂型的方法可用于多种植物。例如，在诱导发根的植物营养器官切口处加上粉剂或液体剂，或者，也可以在植物的地上部用液剂进行喷雾。特别是，可以用于喷雾这一点，与现有的发根剂、例如与氧化柏纶（オキシベロン、成分 IBA）等不同，这是本内酯衍生物的特长。本剂可以单独或与已有的发根剂、例如氧化柏纶并用。在并用的情况下，已有发根剂、例如氧化柏纶附着在扦插芽的基部，本剂作为液体剂喷雾在植物的地上部分的方法，多数可以得到良好的效果。本植物调节剂或本发根剂的使用量是换算为本内酯衍生物的浓度，通常是 1-1000ppm，优选使用 10-500ppm。以上的使用方法是在特开平 10-77268 号公报中记载的新生长激素代谢物质(Fb)的情况也适用的方法。

对本植物调节剂或本发根促进剂可以适用的植物种类并没有特别的限制，对双子叶和单子叶植物均有效。

实施例

以下通过实施例对本发明作具体的说明。

发根诱导活性试验

(a) 植物与培养条件

用柴胡 (*Bupleurum falcatum* L.) 的不定根进行发根活性的评价。本不定根是通过使用 IBA 从柴胡无菌苗的根部诱发的根, 在 23℃ 含有 5mg/lIBA 的 B5 液体培养基 (3 周) 与不添加 IBA 相同培养基 (6 周) 进行交替培养。根的接种量为 5g/l, 培养温度为 23℃, 暗处 100rpm 振动条件下进行继代培养。

(b) 使用柴胡根的发根试验 (1)

发根试验使用未添加 IBA 的培养基培养出的不定根。在 100ml 烧瓶中加入 30ml B5 培养基, 无菌条件下将 0.2g 柴胡根植入该培养基, 将调制成的 10,000ppm 本内酯衍生物加入, 分别使其为 4ppm 和 8ppm, IBA 的 4ppm 和 8ppm (最终浓度) 溶液添加试样, 作为阳性对照 (positive control), 不添加的作为对照(control)。在暗处, 23℃, 100rpm 振荡条件下培养。在培养第 24 天观察发根情况, 然后, 将根冷冻干燥测定其重量。

(c) 结果 (1)

本内酯衍生物化合物 1 (后述制备例 1)、化合物 2 (后述制备例 2) 以及 IBA 的实验结果如表 1 所示。

从表 1 中明显可以看出本内酯衍生物显示了某种发根诱导活性, 尤其化合物 2 浓度依赖性地比用于阳性对照的 IBA 还显示出更强的活性。

表 1

	发根程度	冷冻干燥重量 (g)
IBA (4ppm)	++	0.31
IBA (8ppm)	+++	0.37
化合物 1 (4ppm)	+	0.37
化合物 1 (8ppm)	±	0.35
化合物 2 (4ppm)	++	0.36
化合物 2 (8ppm)	++++	0.41

(d) 使用柴胡根的发根试验 (2)

除了使用特开平 10-77268 号公报中记载的新的生长激素代谢物质(Fb)的 4ppm 和 8ppm (最终浓度) 溶液添加样品作为阳性对照外, 其它与上述发根试验 (1) 同样进行。

(e) 结果 (2)

本内酯衍生物化合物 2 以及 Fb 的实验结果如表 2 所示。侧根数是指每移植的 2cm 根上出现的侧根数, 共测定 3 次, 表示其平均值。

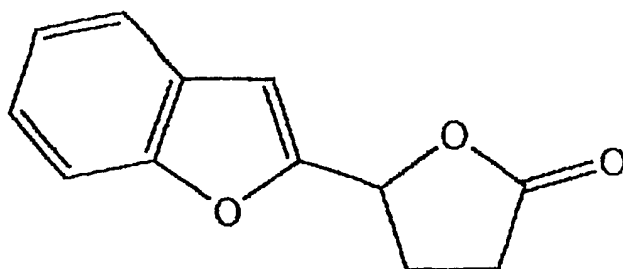
从表 2 可以清楚, 化合物 2 浓度依赖性地比用于阳性对照的 Fb 还显示出更强的发根活性。

表 2

	侧根数 (根)	冷冻干燥重量 (g)
Fb (4ppm)	25.0	0.33
Fb (8ppm)	27.3	0.34
化合物 2 (4ppm)	30.0	0.31
化合物 2 (8ppm)	43.3	0.45

制备例 1

5 - (1 - 苯并呋喃 - 2 - 基) 二氢 - 2 (3H) - 呋喃酮 (化合物 1)



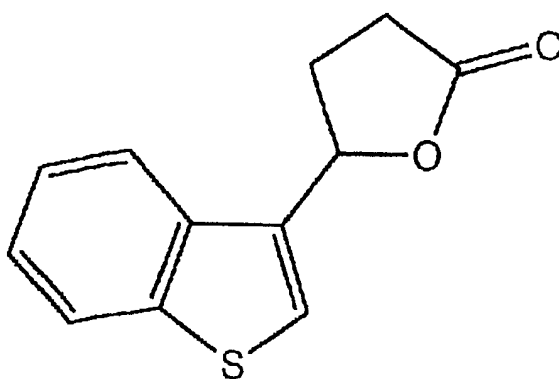
将 2, 3 - 苯并呋喃 (3.0g, 25.4mmol) 溶解在二氯甲烷中, 加入乙基 - 4 - 氯 - 4 - 氧代丁酸酯 (4.0ml, 27.9mmol)、 $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (3.9ml, 30.5mmol), 在 0°C 下进行 10 分钟搅拌。滴入四氯化锡 (3.6ml, 27.9mmol), 在 0°C 搅拌 30 分钟, 随后在室温下搅拌 2 小时。冰冷却下将 3N 盐酸慢慢加入反应液中, 然后用氯仿进行萃取。萃取液经水洗后, 用无水硫酸钠干燥, 过滤, 减压浓缩。得到的粗产物吸附于硅胶柱色谱, (正己烷: 醋酸乙酯 = 5: 1), 得到乙基 4-(1-苯并呋喃 - 2-基)-4-氧代丁酸酯 (1.88g, 30%)。将乙基 4-(1-苯并呋喃 - 2-基)-4-氧代丁酸酯 (1.85g, 7.51mmol) 溶解于二氧杂环己烷 - 水 (1:1) 中, 加入 1M 氢氧化锂 (15ml, 15mmol)。在室温下搅拌 1 小时后, 反应液用乙醚洗, 然后, 加入柠檬酸水溶液, 将 pH 调至 3-4。用醋酸乙酯萃取后, 萃取液用饱和食盐水洗, 用无水硫酸钠干燥, 然后减压浓缩, 得到 4-(1-苯并呋喃 - 2-基)-4-氧代丁酸 (0.80g, 49%)。将 4-(1-苯并呋喃 - 2-基)-4-氧代丁酸 (0.80g, 3.63mmol) 溶解于乙醇, 在 0°C 下加入硼氢化钠 (0.40g, 10.9mmol), 搅拌 15 分钟。将 1N 盐酸加入到反应液中, 过滤析出的盐后, 加入柠檬酸水溶液, 用醋酸乙酯萃取。萃取液用饱和食盐水洗, 无水硫酸钠干燥, 减压浓缩。将残渣溶于甲苯, 加入对甲苯磺酸 (0.28g, 1.45mmol), 室温下搅拌 30 分钟。反应液中加入乙醚, 用饱和食盐水洗, 用无水硫酸钠干燥, 减压浓缩。得到的粗产物吸附于硅胶柱色谱 (正己烷: 醋酸乙酯 = 3: 1), 得到白色固体的标题化合物 (0.65g, 89%, 总收率 13.0%)。

该标题化合物的 $^1\text{H-NMR}$ 数据如下所示。

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3 , δ): 2.58(m, 2'-H₂), 2.58, 2.83 (m, 3'-H₂), 5.62 (dd, $J=6.4$, 6.8, 1'-H), 6.76(s, 3-H), 7.24(dd, $J=7.2$, 7.2, 5-H), 7.31 (dd, $J=7.2$, 8.0, 6-H), 7.46 (d, $J=8.0$, 7-H), 7.56 (d, $J=7.2$, 4-H).

制备例 2

5-(1-苯并噻吩-3-基)二氢-2(3H)-呋喃酮 (化合物 2)



苯并[b]噻吩 (2.00g, 14.9mmol) 溶解于二氯甲烷, 加入乙基 4-氯-4-氧代丁酸酯(2.34ml, 16.4mmol), 在 0℃ 下搅拌 10 分钟。滴入四氯化锡 (2.09ml, 17.9mmol), 在 0℃ 下搅拌 30 分钟, 随后在室温下搅拌 2 小时。冰冷却下将 3N 盐酸慢慢加入反应液中, 用氯仿进行萃取。萃取液经水洗后, 用无水硫酸钠干燥, 过滤后, 减压浓缩。得到的粗产物吸附于硅胶柱色谱 (正己烷: 醋酸乙酯 = 5: 1), 得到乙基 4-(1-苯并噻吩-3-基)-4-氧代丁酸酯(3.13g, 80%)。

将乙基 4-(1-苯并噻吩-3-基)-4-氧代丁酸酯(3.10g, 11.8mmol) 溶解于二氧杂环己烷-水 (1:1) 中, 加入 1M 氢氧化锂 (23.6ml, 23.6mmol), 在室温下搅拌 30 分钟。反应液用乙醚洗后, 加入柠檬酸水溶液, 将 pH 调至 3-4, 用醋酸乙酯萃取。萃取液用水洗, 无水硫酸钠干燥, 过滤, 减压浓缩, 得到 4-(1-苯并噻吩-3-基)-4-氧代丁酸 (2.26g, 81%)。

将 4-(1-苯并噻吩-3-基)-4-氧代丁酸(1.00g, 4.2mmol) 溶解于乙

醇, 在 0°C 下加入硼氢化钠(0.48g, 12.7mmol), 搅拌 15 分钟。将 1NHCl 加入到反应液中, 过滤析出的盐后, 加入柠檬酸水溶液, 用醋酸乙酯萃取。萃取液用水洗, 无水硫酸钠干燥, 过滤后, 减压浓缩。将残渣溶于甲苯, 加入对甲苯磺酸 (0.32g, 1.7mmol), 室温下搅拌 30 分钟。将乙醚加入到反应液中, 用饱和食盐水洗后, 无水硫酸钠干燥, 减压浓缩。得到的粗产物吸附于硅胶柱色谱 (正己烷: 醋酸乙酯 = 2: 1), 得到白色针状体的标题化合物 (0.86g, 92%, 总收率 60%)。

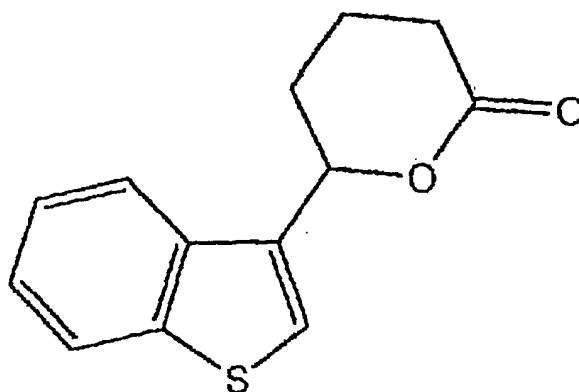
该标题化合物的 $^1\text{H-NMR}$ 数据如下所示。

$^1\text{H-NMR}(400\text{MHz}, \text{CDCl}_3, \delta): 2.73(\text{m}, 2'\text{-H}_2), 2.42, 2.74 (\text{m}, 3'\text{-H}_2), 5.87 (\text{dd}, J=6.8, 7.6, 1'\text{-H}), 7.25(\text{s}, 2\text{-H}), 7.40(\text{m}, 5,6\text{-H}), 7.74 (\text{d}, J=8.4, 4\text{-H}), 7.88 (\text{d}, J=8.4, 7\text{-H})$ 。

以上所述的制备例以外的本内酯衍生物是可以在制备例的制备工艺中, 通过改变对应于最终产物的条件(所使用物质或反应条件等)、或适当地使用通常公知的合成方法, 可以容易地制备。以下, 表示几个作为本内酯衍生物的参考例。

参考例 1

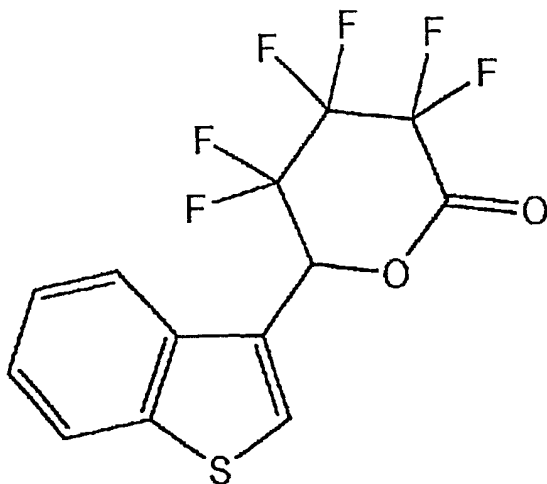
6-(1-苯并噻吩-3-基)四氢-2H-吡喃-2-酮



用乙基戊二酰氯代替乙基 4-氯-4-氧代丁酸酯, 顺次进行与制备例 2 相同的反应, 可以得到标题化合物。

参考例 2

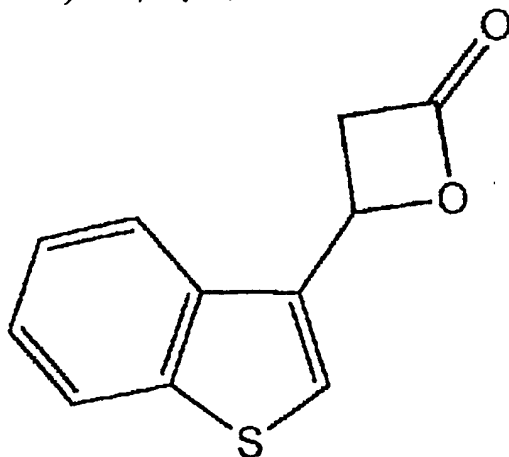
6-(1-苯并噻吩-3-基)-3,3,4,4,5,5-六氟四氢-2H-吡喃-2-酮



用 4-乙酯基六氟代丁酰氯代替乙基 4-氯-4-氧代丁酸酯，顺次进行与制备例 2 相同的反应，可以得到标题化合物。

参考例 3

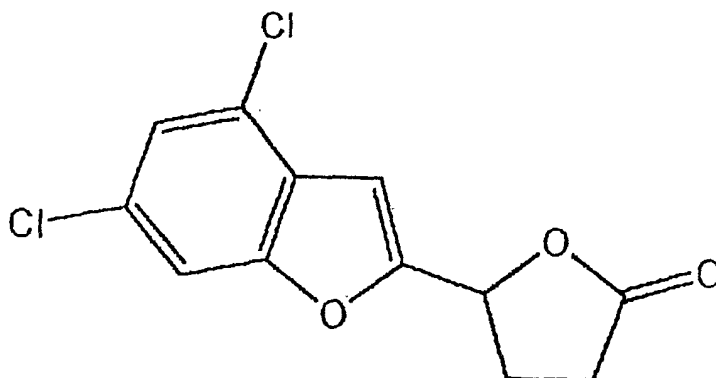
4-(1-苯并噻吩-3-基)-2-氧杂环丁烷酮



用乙基丙二酰氯代替乙基 4-氯-4-氧代丁酸酯，顺次进行与制备例 2 相同的反应，可以得到标题化合物。

参考例 4

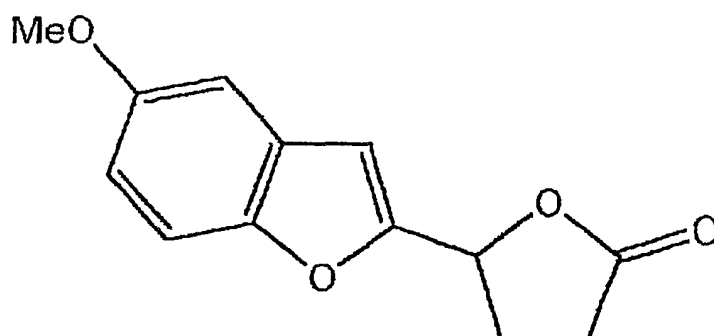
5-(4,6-二氯-1-苯并呋喃-2-基)-二氢-2(3H)-呋喃酮



用 4,6-二氯-1-苯并呋喃代替 2,3-苯并呋喃，顺次进行与制备例 1 相同的反应，可以得到标题化合物。

参考例 5

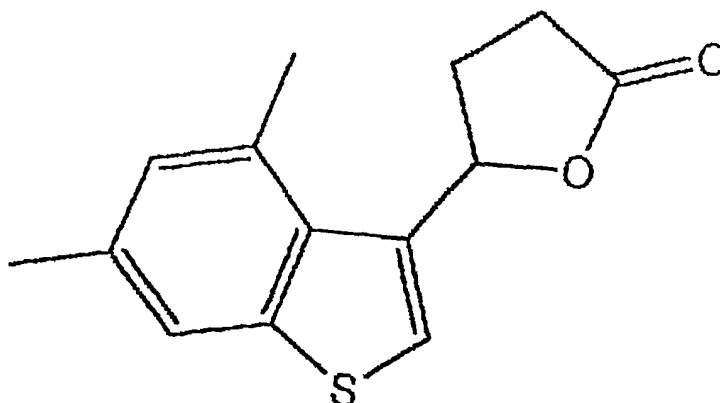
5-(5-甲氧基-1-苯并呋喃-2-基)二氢-2(3H)-呋喃酮



用 5-甲氧基-1-苯并呋喃代替 2,3-苯并呋喃，顺次进行与制备例 1 相同的反应，可以得到标题化合物。

参考例 6

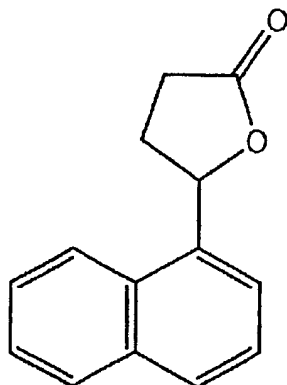
5-(4,6-二甲基-1-苯并噻吩-3-基)二氢-2(3H)-呋喃酮



用 4,6-二甲基-1-苯并噻吩代替苯并[b]噻吩，顺次进行与制备例 2 相同的反应，可以得到标题化合物。

参考例 7

5-(1-萘基)二氢-2(3H)-呋喃酮



用萘代替苯并(b)噻吩，氯化铝代替四氯化锡，顺次进行与制备例 2 相同的反应，可以得到标题化合物。

本发明提供了具有发根诱导活性的内酯衍生物，而且，提供了以该内酯衍生物为有效成分的植物生长调节剂和发根诱导剂。