

网络出版时间:2016-08-09 09:41

DOI:10.13207/j.cnki.jnwafu.2016.09.027

网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/61.1390.S.20160809.0941.054.html>

一类化合物的合成及其抑菌活性

蒋连瑞, 田养光, 周文明

(西北农林科技大学 理学院, 陕西 杨凌 712100)

[摘要] **【目的】**合成高活性的(*E*)-2-甲氧亚胺基-2-[2-(2-氧代喹啉-4-氧甲基)苯基]乙酸甲酯类化合物,为以后优化和设计新化合物提供理论依据。**【方法】**以(*E*)-2-甲氧亚胺基-2-[2'-(溴甲基)苯基]乙酸甲酯和4-羟基喹啉-2-酮类化合物为原料,通过醚化反应,合成了10a~10k等11种(*E*)-2-甲氧亚胺基-2-[2-(2-氧代喹啉-4-氧甲基)苯基]乙酸甲酯类化合物,对其进行ESI-MS、IR谱及¹H NMR谱分析。以咪菌酯为对照,采用生长速率法测定化合物10a~10k对烟草赤星病菌、棉花枯萎病菌、水稻瘟疫病菌、玉米弯孢病菌、番茄早疫病菌、苹果腐烂病菌的抑菌活性。**【结果】**合成了11个(*E*)-2-甲氧亚胺基-2-[2-(2-氧代喹啉-4-氧甲基)苯基]乙酸甲酯类化合物,确认了其结构。除10a和10d外,其他9个化合物在质量浓度为50 mg/L时对6种供试植物病原菌均具有一定的抑菌活性;化合物10a对烟草赤星病菌的抑制率达91.5%,10c对水稻瘟疫病菌的抑制率达93.3%。**【结论】**合成了11个(*E*)-2-甲氧亚胺基-2-[2-(2-氧代喹啉-4-氧甲基)苯基]乙酸甲酯类化合物,除个别化合物外均对6种供试病原菌具有较好的抑菌活性。

[关键词] (*E*)-2-甲氧亚胺基-2-[2'-(溴甲基)苯基]乙酸甲酯;4-羟基喹啉-2-酮;抑菌活性

[中图分类号] O621.2;S482.2

[文献标志码] A

[文章编号] 1671-9387(2016)09-0201-06

Synthesis and antifungal activity of a class of compounds

JIANG Lianrui, TIAN Yangguang, ZHOU Wenming

(College of Science, Northwest A&F University, Yangling, Shaanxi 712100, China)

Abstract: **【Objective】** The study synthesized the highly active novel methyl (*E*)-2-(methoxyimino)-2-(2-(((2-oxo-1,2-dihydroquinolin-4-yl)oxy)methyl)phenyl)acetate compounds to provide theoretical basis for optimization and design of new compounds. **【Method】** Novel methyl (*E*)-2-(methoxyimino)-2-(2-(((2-oxo-1,2-dihydroquinolin-4-yl)oxy)methyl)phenyl)acetate compounds named 10a—10k were synthesized from (*E*)-2-methoxyimino-2-[2'-(methyl bromide)phenyl]acetate and 4-hydroxy-1,2-dihydroquinolin-2-one by etherification. Growth rate method was used to test the antifungal activities of these compounds against *Alternaria alternata*, *Fusarium oxysporum f. vasinfectum*, *Pyricularia grisea*, *Curvularia lunata*, *Alternaria solani*, *Valsa mali* and compared with the antifungal activity of Azoxystrobin. **【Result】** Eleven compounds were synthesized and their structures were confirmed by IR, ESI-MS and ¹H NMR. When the mass concentration was 50 mg/L, most of the compounds exhibited different inhibiting effect against all the tested strains except 10a and 10d. In particular, the inhibition rate of compound 10a against *Alternaria alternata* was 91.5% and that of compound 10c against *Pyricularia grisea* was 93.3%. **【Conclusion】** A total of 11 novel methyl (*E*)-2-(methoxyimino)-2-(2-(((2-oxo-1,2-dihydroquinolin-4-yl)oxy)methyl)phenyl)acetate compounds were synthesized and they exhibited good antifungal activities against tested strains.

[收稿日期] 2015-02-03

[作者简介] 蒋连瑞(1987—),男,山东聊城人,硕士,主要从事有机合成方面的研究。E-mail:jiangdexia@163.com

[通信作者] 周文明(1966—),男,湖南桑植人,教授,博士,硕士生导师,主要从事有机合成和天然产物化学研究。

E-mail:zhouwenming2008@nwsuaf.edu.cn

Key words: (*E*)-2-methoxyimino-2-[2'-(methyl bromide)phenyl] acetate; 4-hydroxy-1,2-dihydroquinolin-2-one; antifungal activity

甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂作为一类低毒、高效、广谱、内吸性杀菌剂,对几乎所有的病原真菌如白粉病、霜霉病、稻瘟病等均具有良好的抑菌活性^[1-2]。目前,已经上市的甲氧基丙烯酸酯类化合物有嘧菌酯、醚菌酯、苯氧菌胺、醚菌胺、唑菌胺酯等^[3-4]。4-羟基喹啉-2-酮类化合物作为医药中间体的研究较为常见,但作为农药中间体的研究则相对较少^[5]。本课题组前期以苯胺类化合物为原料,通过酰化、缩合两步反应制得 4-羟基喹啉-2-酮类化合物,将其引入到甲氧基丙烯酸酯类化合物中,设计并合成了一系列化合物,该系列化合物对供试的 6 种病原菌有良好的抑菌活性^[6]。为了寻找更高活性的先导化合物,本研究利用修饰改造和活性基团拼接方法^[7],将 4-羟基喹啉-2-酮类化合物与甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂的一种活性基团(*E*)-2-甲氧亚胺基-2-[2'-(溴甲基)苯基]乙酸甲酯进行反应,合成了 11 种新的化合物,并测定了其烟草赤星病菌等 6 种植物病原菌的抑菌活性,现将结果报道如下。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 供试病原菌 烟草赤星病菌(*Alternaria alternata*)、棉花枯萎病菌(*Fusarium oxysporum vasinfectum*)、水稻瘟病菌(*Pyricularia grisea*)、玉米弯孢病菌(*Curvularia lunata*)、番茄早疫病菌(*Alternaria solani*)、苹果腐烂病菌(*Valsa mali*),均由西北农林科技大学无公害农药研究中心提供。

1.1.2 仪器与试剂 XT-4 型显微熔点测定仪(温度计未校正,北京泰克仪器有限公司),Nicolet Avatar 330 FT-IR 型红外光谱仪(美国 Nicolet 公司),Bruker Avance DPX500 核磁共振仪(以 TMS 为内标,CDCl₃ 为溶剂,瑞士 Bruker BioSpin 公司),Finnigan Trace 型质谱仪(美国 Thermo Finnigan 公司)。

嘧菌酯(Azoxystrobin)原药,由北京颖泰嘉和科技有限公司提供,纯度为 98.5%;N,N-二甲基甲酰胺(DMF,进行无水处理:先加入硫酸镁干燥,然后减压蒸馏,收集 76 °C 馏分)及其他试剂均为市售分析纯(AR)试剂。

1.2 目标化合物的合成

(*E*)-2-甲氧亚胺基-2-[2-(2-氧代喹啉-4-氧甲

基)苯基]乙酸甲酯类化合物的具体合成路线见图 1。

1.2.1 化合物 6 的合成 以邻甲基苯甲酸为原料,参考文献[8-9]合成。合成的化合物 6 为淡黄色油状液体,产率为 49%。

1.2.2 化合物 9a~9k 的合成 参考文献[10-11]合成。以 9a 的合成为例:向 100 mL 两口瓶中加入 0.930 g(10 mmol)苯胺、1.44 g(10 mmol)丙二酯环亚异丙酯,80 °C 下反应 2 h,冷却,向反应瓶中加入 20 g 多聚磷酸(PPA),120 °C 继续反应 6 h,冷却,加水充分搅拌,抽滤得粗品,乙醇-水重结晶得纯品 9a。合成的化合物 9a 为淡黄色粉末,产率 58%,熔点 > 300 °C (与文献[10-11]报道一致)。

1.2.3 化合物 10a~10k 的合成 参考文献[12-13]合成。以 10a 的合成为例:向 100 mL 三口瓶中加入 0.483 g(3 mmol)9a、20 mL N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、0.828 g(6 mmol)无水 K₂CO₃、0.855 g(3 mmol)化合物 6,80 °C 下反应 6 h,薄层色谱分析(TLC)跟踪检测,反应完毕后将反应液倒入 100 mL 冰水中,充分搅拌后,用 30 mL 乙酸乙酯萃取 3 次,合并萃取液,依次用 50 mL 50 g/L 氢氧化钠溶液和饱和食盐水洗涤,无水硫酸钠干燥,硅胶柱层析(V(石油醚):V(乙酸乙酯)=1:1)分离纯化,得化合物 10a。合成的化合物 10a 为白色晶体(0.571 g),产率 52%。

1.3 化合物结构表征方法及抑菌活性的测定

分别对化合物 10a~10k 进行 ESI-MS、IR 谱及 ¹H NMR 谱分析,确定其化学结构。

以嘧菌酯原药作为阳性对照、以丙酮作为空白对照,采用生长速率法^[14-15]测定化合物 10a~10k 对烟草赤星病菌、棉花枯萎病菌、水稻瘟病菌、玉米弯孢病菌、番茄早疫病菌、苹果腐烂病菌等 6 种供试病原菌的抑菌活性。用丙酮溶解 10a~10k 样品,并按照 1:9 的体积比加到灭菌融化后的 PDA 培养基中,配制成含 50 mg/L 化合物的带药培养基,混匀后趁热将其倒入已灭菌的培养皿内,每皿 10 mL,冷却备用。将供试病原菌(菌饼直径 0.4 cm)接种到上述培养皿中,培养 72 h 后用十字交叉法测量菌落直径(cm),计算菌丝生长抑制率。

菌落扩展直径(cm)=菌落直径平均值-0.4(菌饼直径)。

菌丝生长抑制率 = (对照菌落扩展直径 - 处理菌落扩展直径) / 对照菌落扩展直径 × 100%。

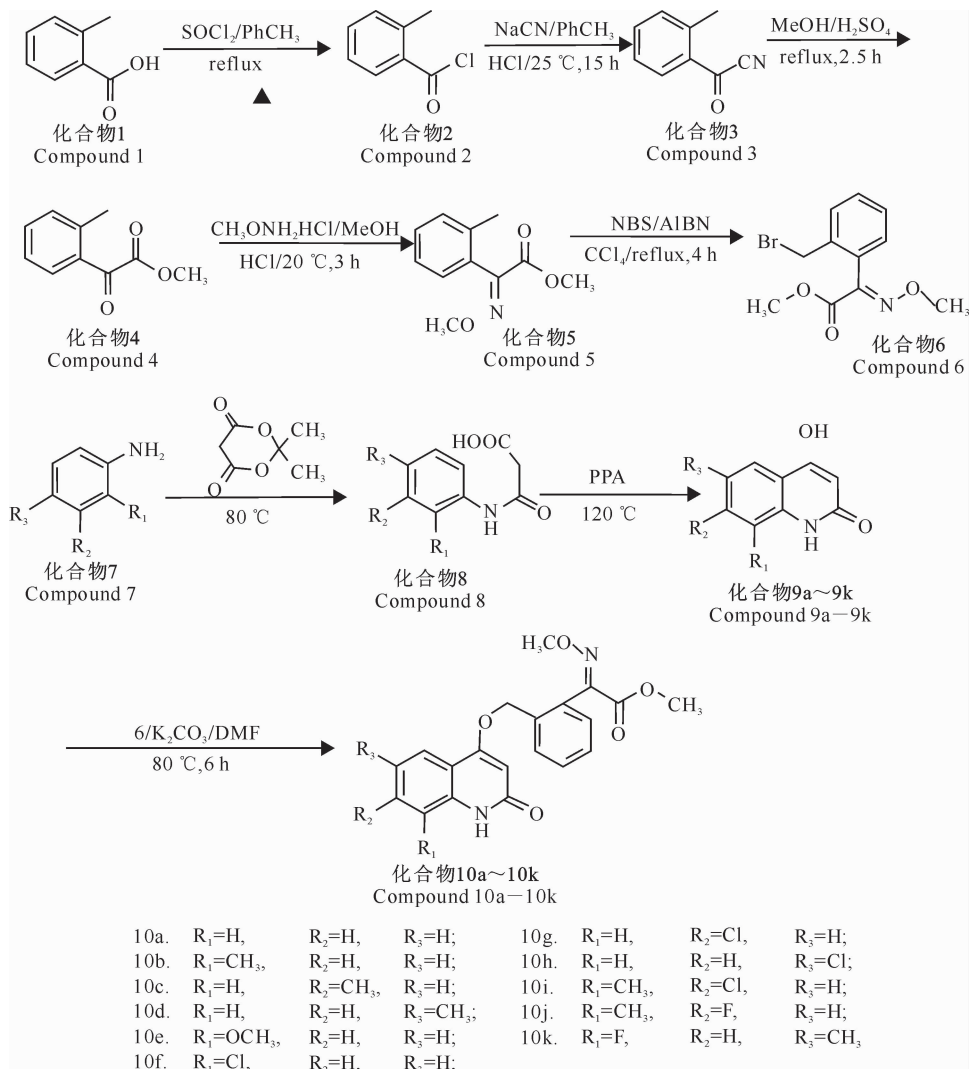


图 1 (E)-2-甲氧亚胺基-2-[2-(2-氧代喹啉-4-氧甲基)苯基]乙酸甲酯类化合物的具体合成路线

Fig. 1 Synthetic route of (E)-2-(methoxyimino)-2-(2-((2-oxo-1,2-dihydroquinolin-4-yl)oxy) methyl)phenyl)acetate

2 结果与分析

2.1 化合物 10a~10k 的结构表征

化合物 10a~10k 的理化性质及 ESI-MS 数据见表 1, IR 谱和 ¹H NMR 谱数据见表 2。由表 2 可知, 化合物 10a~10k 的 IR 谱图中, 在 3 300~3 400 cm⁻¹ 有 N-H 的特征吸收峰, 在 1 730 cm⁻¹ 附近有酯羰基吸收峰, 在 1 650 cm⁻¹ 附近有喹啉酮环上的羰基吸收峰, 在 1 600 cm⁻¹ 附近有 C=N 吸收峰。化合物的 ¹H NMR 谱图中, δ 在 3.8 左右的单峰是 COOCH₃ 上的 3 个氢所致; δ 在 4.0 左右的单峰则是 NOCH₃ 上的 3 个氢所致; δ 在 5.0~5.1 的单峰

是活性基团苯环上的 2 个亚甲基氢所致; δ 在 6.0 左右的单峰是喹啉酮上双键碳上的 1 个氢所致; 而 δ 在 6.9~7.8 的多重峰则是 2 个苯环上的氢所致。当喹啉酮的苯环上有 1 个甲基时, 则 δ 在 2.5 左右有 1 个单峰; 喹啉酮苯环上取代基位置的不同, 对喹啉酮上 N-H 键上氢的 δ 影响比较大, 如 10b, 10c, 10d 3 种化合物互为异构体, 但由于苯环上甲基所处的位置不同, N-H 键上氢的 δ 分别为 8.87, 11.85, 12.19, 因此可以将它们区分开来; 化合物 10f, 10g, 10h 同样可以根据 N-H 键上氢的 δ 不同而加以区分。

表 1 (E)-2-甲氧亚胺基-2-[2-(2-氧代喹啉-4-氧甲基)苯基]乙酸甲酯类
化合物 10a~10k 的理化数据和 ESI-MS 数据

Table 1 Physiochemical and ESI-MS data of (E)-2-(methoxyimino)-2-(2-(((2-oxo-1,2-dihydroquinolin-4-yl)oxy)methyl)phenyl)acetate compounds 10a–10k

化合物 Compd.	R ₁	R ₂	R ₃	物态 State	产率/% Yield	熔点/℃ Melting point	ESI-MS (<i>m/z</i> , <i>M</i> +1)
10a	H	H	H	白色晶体 White crystal	52	210~212	367
10b	CH ₃	H	H	白色晶体 White crystal	48	222~224	381
10c	H	CH ₃	H	浅黄色晶体 Pale yellow crystal	42	218~220	381
10d	H	H	CH ₃	浅黄色晶体 Pale yellow crystal	49	230~232	381
10e	OCH ₃	H	H	黄色晶体 Yellow crystal	44	184~186	397
10f	Cl	H	H	黄色晶体 Yellow crystal	58	198~200	401
10g	H	Cl	H	浅黄色晶体 Pale yellow crystal	51	238~240	401
10h	H	H	Cl	浅黄色晶体 Pale yellow crystal	54	218~220	401
10i	CH ₃	Cl	H	白色晶体 White crystal	35	220~222	415
10j	CH ₃	F	H	黄色晶体 Yellow crystal	36	210~212	399
10k	F	H	CH ₃	黄色晶体 Yellow crystal	32	214~216	399

表 2 (E)-2-甲氧亚胺基-2-[2-(2-氧代喹啉-4-氧甲基)苯基]
乙酸甲酯类化合物 10a~10k 的 IR(*ν*)和¹H NMR(*δ*)数据

Table 2 IR(*ν*) and ¹H NMR (*δ*) data of (E)-2-(methoxyimino)-2-(2-(((2-oxo-1,2-dihydroquinolin-4-yl)oxy)methyl)phenyl)acetate compounds 10a–10k

化合物 Compd.	<i>ν</i> /cm ⁻¹	<i>δ</i>
10a	3 325,2 944,1 737,1 654,1 609,1 404,1 065	3.78(s,3H,COOCH ₃),4.06(s,3H,NOCH ₃),5.11(s,2H,C ₆ H ₄ CH ₂ O),6.04(s,1H,—C=CHC—),7.21~7.89(m,8H,Ar-H),10.72(s,1H,NH)
10b	3 356,2 962,1 732,1 652,1 608,1 374,1 069	2.47(s,3H,Ar-CH ₃),3.77(s,3H,COOCH ₃),4.04(s,3H,NOCH ₃),5.11(s,2H,C ₆ H ₄ CH ₂ O),6.00(s,1H,—C=CHCO—),7.10~7.76(m,7H,Ar-H),8.87(s,1H,NH)
10c	3 311,2 945,1 718,1 649,1 610,1 416,1 067	2.53(s,3H,Ar-CH ₃),3.78(s,3H,COOCH ₃),4.02(s,3H,NOCH ₃),5.05(s,2H,C ₆ H ₄ CH ₂ O),6.01(s,1H,—C=CHCO—),6.93~7.74(m,7H,Ar-H),11.85(s,1H,NH)
10d	3 319,2 943,1 735,1 651,1 608,1 436,1 064	2.44(s,3H,Ar-CH ₃),3.77(s,3H,COOCH ₃),4.06(s,3H,NOCH ₃),5.09(s,2H,C ₆ H ₄ CH ₂ O),6.06(s,1H,—C=CHCO—),7.28~7.65(m,7H,Ar-H),12.19(s,1H,NH)
10e	3 309,2 947,1 733,1 642,1 610,1 411,1 069	3.75(s,3H,COOCH ₃),3.95(s,3H,Ar-OCH ₃),4.02(s,3H,NOCH ₃),5.04(s,2H,C ₆ H ₄ CH ₂ O),5.97(s,1H,—C=CHCO—),6.96~7.57(m,7H,Ar-H),8.86(s,1H,NH)
10f	3 320,2 961,1 728,1 656,1 599,1 411,1 058	3.76(s,3H,COOCH ₃),4.03(s,3H,NOCH ₃),5.06(s,2H,C ₆ H ₄ CH ₂ O),6.00(s,1H,—C=CHCO—),7.10~7.79(m,7H,Ar-H),8.92(s,1H,NH)
10g	3 298,2 962,1 715,1 654,1 607,1 414,1 015	3.76(s,3H,COOCH ₃),4.03(s,3H,NOCH ₃),5.07(s,2H,C ₆ H ₄ CH ₂ O),6.02(s,1H,—C=CHCO—),7.13~7.77(m,7H,Ar-H),12.32(s,1H,NH)
10h	3 309,2 938,1 730,1 638,1 606,1 424,1 019	3.84(s,3H,COOCH ₃),4.08(s,3H,NOCH ₃),5.10(s,2H,C ₆ H ₄ CH ₂ O),6.09(s,1H,—C=CHCO—),7.29~7.82(m,7H,Ar-H),12.48(s,1H,NH)
10i	3 301,2 936,1 727,1 655,1 601,1 410,1 022	2.53(s,3H,Ar-CH ₃),3.77(s,3H,COOCH ₃),4.02(s,3H,NOCH ₃),5.05(s,2H,C ₆ H ₄ CH ₂ O),5.97(s,1H,—C=CHCO—),7.17~7.55(m,6H,Ar-H),9.52(s,1H,NH)
10j	3 348,2 920,1 725,1 659,1 610,1 434,1 011	2.35(s,3H,Ar-CH ₃),3.76(s,3H,COOCH ₃),4.04(s,3H,NOCH ₃),5.05(s,2H,C ₆ H ₄ CH ₂ O),5.97(s,1H,—C=CHCO—),7.03~7.70(m,6H,Ar-H),12.30(s,1H,NH)
10k	3 362,2 953,1 734,1 651,1 638,1 410,1 007	2.38(s,3H,Ar-CH ₃),3.75(s,3H,COOCH ₃),4.03(s,3H,NOCH ₃),5.04(s,2H,C ₆ H ₄ CH ₂ O),6.01(s,1H,—C=CHCO—),7.09~7.57(m,6H,Ar-H),9.87(s,1H,NH)

2.2 化合物 10a~10k 的抑菌活性

由表 3 可知,在质量浓度为 50 mg/L 时,11 种目标化合物对供试病原菌均有不同程度的抑菌活性(除 10a 和 10d 对苹果腐烂病菌外),其中对烟草赤星病菌的抑制率明显高于其他病原菌。化合物 10a 对烟草赤星病菌的抑制率达到了 91.5%,10c 对水

稻瘟疫病菌的抑制率达到了 93.3%。通过比较这 11 种化合物对供试病原菌的抑制率,可以看出初步的构效关系,对单取代化合物而言,无论是单取代的甲基还是氯,邻位取代的活性较间位和对位取代都要好;甲基取代比氯取代化合物的活性要好。

表 3 50 mg/L(*E*)-2-甲氧亚胺基-2-[2-(2-氧代喹啉-4-氧甲基)苯基]

乙酸甲酯类化合物 10a~10k 作用 72 h 对供试病原菌的抑制率

Table 3 Inhibition rates of (*E*)-2-(methoxyimino)-2-(2-(((2-oxo-1,2-dihydroquinolin-4-yl)oxy)methyl)phenyl)acetate compounds 10a—10k against pathogenic bacteria under 50 mg/L,72 h %

化合物 Compd.	烟草赤星病菌 <i>Alternaria alternata</i>	棉花枯萎病菌 <i>Fusarium oxysporum vasinfectum</i>	水稻瘟疫病菌 <i>Pyricularia grisea</i>	玉米弯孢病菌 <i>Curvularia lunata</i>	番茄早疫病菌 <i>Alternaria solani</i>	苹果腐烂病菌 <i>Valsa mali</i>
10a	91.5	31.7	6.7	12.4	20.1	0.0
10b	70.2	29.8	36.7	49.4	49.2	23.5
10c	36.2	20.8	93.3	26.8	30.1	19.4
10d	40.4	27.2	64.7	36.6	18.2	0.0
10e	65.9	34.2	66.7	37.7	62.5	17.3
10f	57.4	27.7	73.3	57.2	63.2	33.8
10g	41.7	39.1	16.1	9.7	22.8	3.7
10h	44.7	47.1	4.6	9.3	27.2	35.1
10i	20.4	25.7	12.7	14.4	46.0	7.0
10j	53.2	54.1	33.3	41.6	34.8	40.1
10k	68.1	33.2	20.0	38.5	62.8	14.5
噁菌酯 Azoxystrobin	96.6	95.1	100.0	84.4	96.5	68.2

3 结 论

本研究合成了化合物 10a~10k,结果显示,除个别化合物外其均对 6 种供试病原菌有不同程度的抑菌活性。对其初步的抑菌活性构效关系分析表明:由甲基、甲氧基等供电子基取代的化合物,其整体活性要高于由氯取代等吸电子基取代的化合物,其中由甲基取代的化合物活性最好;对于由供电子基团的取代,邻位取代的活性要明显高于间位和对位取代。另外,本试验所选择的单一取代基较多,下一步可以针对活性较好的供电子基团进行多取代反应,力求进一步筛选出高抑菌活性的化合物,对构效关系进行深入探讨。

[参考文献]

[1] 张国生. 甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂的应用、开发现状及展望 [J]. 农药科学与管理,2003,24(12):31-34.
Zhang G S. Current status of application, development and prospect of strobilurin fungicides [J]. Pesticide Science and Administration,2003,24(12):31-34.

[2] 骆炎平,李元祥,赵培亮,等. 甲氧丙烯酸酯类杀菌剂的研究进展 [J]. 中国科技论文在线,2006,1(1):20-24.
Luo Y P,Li Y X,Zhao P L,et al. Research progress on the fungicidal strobilurin derivatives [J]. Science Paper Online,2006,1(1):20-24.

[3] 王 丽,石延霞,李宝聚,等. 甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂的研究进展 [J]. 农药科学与管理,2008,29(9):24-27.
Wang L,Shi Y X,Li B J,et al. The progresses of research on strobilurin derivatives [J]. Pesticide Science and Administration,2008,29(9):24-27.

[4] 王香善,曾兆森,史达清,等. 芳亚甲基丙二腈和 4-羟基喹啉-2-

酮反应的研究 [J]. 有机化学,2004,24(12):1595-1597.
Wang X S,Zeng Z S,Shi D Q,et al. Study on the reaction of Arylmethylenemalononitriles with 4-Hydroxy-1, 2-dihydroquinolin-2-one [J]. Chinese Journal of Organic Chemistry, 2004,24(12):1595-1597.

[5] 田养光,陈 岚,张 琨,等. 新型含 2(1*H*)-喹啉酮的甲氧基丙烯酸酯类化合物的合成及抑菌活性 [J]. 农药学学报,2011,13(16):641-644.
Tian Y G,Chen L,Zhang K,et al. Synthesis and antifungal activity of novel strobilurin compound containing 2(1*H*)-quinoline [J]. Chinese Journal of Pesticide Science,2011,13(16): 641-644.

[6] 侯太平. 植物农药研究进展 [J]. 中国农业科技导报,2006, 8(6):12-16.
Hou T P. Research progresses on botanical pesticides [J]. Review of China Agriculture Science and Technology,2006,8(6): 12-16.

[7] 陈 灿,柳爱平,毛春晖,等. 2-甲氧亚胺基-2-(邻甲基)苯基]乙酸甲酯的合成改进 [J]. 精细化工中间体,2004,34(5):25-26.
Chen C,Liu A P,Mao C H,et al. The improved synthetic methyl of methyl (*E*)-2-methoxyimino-[2-(*o*-methyl) phenyl] acetate [J]. Fine Chemical Intermediates,2004,34(5):25-26.

[8] 张荣华,李 倩,朱志良. 脲菌酯合成工艺 [J]. 农药,2007, 46(1):29-30.
Zhang R H,Li Q,Zhu Z L. Study on the synthesis of Trifloxystrobin [J]. Agrochemicals,2007,46(1):29-30.

[9] Li G H,Yang H. Synthesis and antifungal bioactivity of Methyl 2-Methoxyimino-2-{2-[(substituted benzylidene) aminooxymethyl] phenyl} acetate and 2-Methoxyimino-2-{2-[(substituted benzylidene) aminooxy- methyl] phenyl}-*N*-methylacetamide derivatives [J]. Chinese Journal of Chemistry,2009,27:2055-2060.

[10] Gao W T,Hou W R,Zheng M R,et al. Clean and convenient

- one-pot synthesis of 4-hydroxycoumarin and 4-hydroxy-2-quinolinone derivatives [J]. Synthetic Communications, 2010, 40(5):732-738.
- [11] 高文涛,郑美茹,侯文端. 米氏酸在杂环化合物合成中的应用研究进展 [J]. 有机化学, 2010, 30(7):958-967.
Gao W T, Zheng M R, Hou W D. Progress in application of meldrum's acid to synthesis of heterocyclic compounds [J]. Chinese Journal of Organic Chemistry, 2010, 30(7):958-967.
- [12] 李 森,张金波,杨吉春,等. 新型含吡唑环的 N-甲氧基氨基甲酸甲酯类化合物的设计、合成及生物活性 [J]. 高等化学学报, 2009, 30(7):1348-1352.
Li M, Zhang J B, Yang J C, et al. Design, synthesis and bioactivity of new N-Methoxycarbamate containing pyrazole [J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2009, 30(7):1348-1352.
- [13] 李 焰,周叶兵,刘 杰,等. 新型杀菌剂醚菌酯的合成研究 [J]. 湖北大学学报(自然科学版), 2005, 27(1):14-16.
Li Y, Zhou Y B, Liu J, et al. Studies on synthesis of kresoxim-methylase a new class of fungicides [J]. Journal of Hubei University(Natural Science), 2005, 27(1):14-16.
- [14] 周文明,王昌钊,李长杰,等. 新三唑类化合物的合成及抑菌活性的研究 [J]. 西北农林科技大学学报(自然科学版), 2005, 33(6):147-150.
Zhou W M, Wang C Z, Li C J, et al. Synthesization and fungicidal activities of new triazole compounds [J]. Journal of Northwest A&F University(Natural Science Edition), 2005, 33(6):147-150.
- [15] 吴文君. 植物化学保护实验技术导论 [M]. 西安:陕西科学与技术出版社, 1988:123-127.
Wu W J. Experimental techniques of plant chemical protection introduction discipline [M]. Xi'an: Shaanxi Science and Technology Press, 1988:123-127.
-

(上接第 200 页)

- [20] Goesaert H, Gebruers K, Courtin C M, et al. A family of 'TA-XI'-like endoxylanase inhibitors in rye [J]. Journal of Cereal Science, 2002, 36(2):177-185.
- [21] Mokrane H, Gebruers K, Beaugrand J, et al. Algerian pearl millet (*Pennisetum glaucum* L.) contains XIP but not TAXI and TLXI type xylanase inhibitors [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2009, 57(12):5542-5548.
- [22] Flatman R, McLauchlan W R, Juge N, et al. Interaction defining the specificity between fungal xylanases and the xylanase-inhibiting protein XIP- I from wheat [J]. Biochemical Journal, 2002, 365(3):773-781.
- [23] 陈毓荃. 生物化学实验方法和技术 [M]. 北京:科学出版社, 2002:164-166.
Chen Y Q. The experimental means and technology of biochemistry [M]. Beijing: Science Press, 2002:164-166.
- [24] Goesaert H, Gebruers K, Brijs K, et al. XIP-type endoxylanase inhibitors in different cereals [J]. Journal of Cereal Science, 2003, 38(3):317-324.