

胜红蓟化感作用研究 VII. 胜红蓟素类似物的合成及其对植物与微生物的抑制作用

芦永辉, 孔垂华* 董 春, 黄寿山, 骆世明

(华南农业大学热带亚热带生态研究所, 广州 510642)

摘要:合成了 5 种胜红蓟素的结构类似物, 将它们与胜红蓟素在对植物和微生物的抑制活性上进行了比较。结果表明: 在 100mg/l 浓度时, 对于萝卜和黑麦草两种受体, 类似物 6-甲酰基-7-甲氧基-2,2-二甲基-2H-苯并吡喃和 7-羟基-6-甲酰基-3,4-二氢-2,2-二甲基-2H-苯并吡喃较胜红蓟素有更强的抑制作用, 尤其是对受体根长的抑制作用达到了显著水平。这两种类似物同时也具有较强的抗菌活性, 在 400mg/l 浓度下, 它们对两种真菌: 水稻纹枯病菌和辣椒疫霉病菌的抑制率达到 100%; 在 2000mg/l 浓度下, 7-羟基-6-甲酰基-3,4-二氢-2,2-二甲基-2H-苯并吡喃还对两种细菌: 水稻白叶枯病菌和水稻基腐病菌有较强的抑制作用。研究揭示了构成胜红蓟素基本结构的 2,2-二甲基-2H-苯并吡喃对植物无明显抑制作用, 对微生物的抑制作用也不强, 但当其 6 位或 7 位带有活性取代基后, 对植物和微生物抑制作用都显著增强。

关键词:胜红蓟素; 合成; 结构类似物; 抗菌活性; 化感作用

Allelopathy of *Ageratum conyzoides* L. VII. Syntheses of analogs of ageratochromene and their inhibitory effects on plants and microorganisms

LU Yong-Hui, KONG Chui-Hua*, DONG Chun, HUANG Shou-Shan, LUO Shi-Ming

(Institute of Tropical and Subtropical Ecology, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China)

Abstract: Five analogs of ageratochromene were synthesized and their inhibitory effect on plants and microorganisms were compared with that of ageratochromene. Results showed that two analogs, 6-formyl-7-methoxyl-2,2-dimethyl-2H-benzopyran and 7-hydroxyl-6-formyl-3,4-dihydro-2,2-dimethyl-2H-benzopyran had higher inhibitory effects on two plants: radish and ryegrass than that of ageratochromene at concentration of 100mg/l, especially inhibited the root growth of plants significantly. They also possessed stronger antimicrobial activity and the inhibitory rates for two fungi (*Rhizoctonia solani* and *Phytophthora capsici*) were 100% at concentration of 400mg/l, moreover, 7-hydroxyl-6-formyl-3,4-dihydro-2,2-dimethyl-2H-benzopyran inhibited two bacteria species significantly: *Xanthomonas oryzae* pv. *oryzae* and *Erwinia chrysanthemi* at concentration of 2000mg/l. Researches revealed that 2,2-dimethyl-2H-benzopyran, the basic structure of constituting ageratochromene was not correlated with its allelopathic and antimicrobial effects. However, as there were active substituents at its 6-or 7-position, both effects were strengthened significantly.

Key words: ageratochromene; synthesis; structural analog; antimicrobial activity; allelopathy

文章编号: 1000-0933(2001)06-0890-06 中图分类号: Q143, Q946.91 文献标识码: A

前期研究证实胜红蓟 (*Ageratum conyzoides*) 中的主要化感物质——胜红蓟素, 对不同科属的多种植物

基金项目:国家自然科学基金(39670141), 广东省自然科学基金(960427), 南开大学元素有机化学国家重点实验室开放基金(9803)资助项目

* 通讯作者

收稿日期: 1999-05-03; 修订日期: 2000-02-17

作者简介: 芦永辉(1971~), 男, 河北人, 硕士。现在河北科技大学工作。

均有显著的化感作用^[1],对某些种类的真菌和昆虫也表出一定的生物活性^[2]。然而从胜红蓟中提取胜红蓟素费时费力,收率较低,极大地限制了对其进行深入的研究和在农林业上的应用。因此,人工合成胜红蓟素并对其结构进行必要的修饰,不仅可以探讨胜红蓟素的结构与生物活性之间的关系,而且有可能使胜红蓟素类化感物质的深入研究与实际应用成为可能。

1 材料与方法

1.1 受体材料(植物,真菌,细菌)

植物 南畔2号萝卜(*Raphanus sativus*),多花黑麦草(*Lolium multiflorum lam*),种子由广东省农业科学院蔬菜所和南开大学元素所生测室提供。

真菌 水稻纹枯病菌(*Rhizoctonia solani*),辣椒疫霉病菌(*Phytophthora capsici*)。

细菌 水稻白叶枯病菌(*Erwinia oryzae* pv. *oryzae*),水稻细菌性条斑病菌(*Xanthomonas oryzae* pv. *oryzicola*),水稻基腐病菌(*Erwinia chrysanthemi*),草青枯病菌(*Ralstonia solanacearum*),烟草黑腐病菌(*Pseudomonas syringae* pv. *tabaci*)。以上菌种由华南农业大学资源环境学院提供。

1.2 仪器与试剂

2-WA-J 阿贝折射仪(上海光学仪器厂),ZF-1 紫外分析仪(上海顾村电子仪器厂),WRR 数显式熔点仪(上海物理光学仪器厂),AG-P 200M 核磁共振仪(德国 Bruker 公司),3-甲氧基苯酚,异戊二烯(美国 Arcos 公司 AR)。间苯二酚,DMF(N,N-二甲基甲酰胺),香豆素(广州试剂厂 AR)。

参照孔垂华等的方法^[3]从胜红蓟中提取分离得到胜红蓟素(化合物 C)和去甲氧基胜红蓟素(化合物 B);甲基锂和 2,4-二羟基-苯甲醛参照有关方法^[4]制备。其它药品均为市售分析纯试剂。

1.3 胜红蓟素类似物的合成方法

1.3.1 2,2-二甲基-2H-苯并吡喃(化合物 A)的合成 严格无水无氧装置,氩气保护,电磁搅拌,加入香豆素 1.5g(11.4mmol),无水乙醚 43ml,甲苯 36ml,35℃微热使香豆素溶解,搅拌下用注射器将 33ml 甲基锂/乙醚溶液(0.9mol/L)打入反应瓶中,在冰盐浴冷却下,把 2ml 水和 20ml 四氢呋喃的混和物在 3min 内打入反应瓶中,同时剧烈搅拌,反应 30min 后,加 NaH_2PO_4 调 pH=7,加 NaCl 至饱和,乙酸乙酯萃取 3 次,每次 50ml,合并萃取液,加无水 Na_2SO_4 干燥,过滤旋干后残余物加入 80ml 甲苯,20g 硅胶,在氩气保护下于 98℃回流 10h,过滤旋干,残余物过硅胶柱,以石油醚(30~60℃)为洗脱剂,收集前组分,旋干后得浅黄色液体 0.9g,产率 60%, n_D^{20} 1.5455(文献值^[5]1.5490)结构由¹H NMR 确证:1.41(6H s CMe_2);5.57,6.28(each 1H d H-3,H-4);6.72,6.80(each 1H d H-8,H-5);6.93,7.07(each 1H t H-7,H-6)。

1.3.2 6-甲酰基-7-甲氧基-2,2-二甲基-2H-苯并吡喃(化合物 D)的合成 在装有回流冷凝管和氯化钙干燥管的三口瓶中加入 2.3g(12mmol)早熟素 I,5ml DMF,电磁搅拌,于冰盐浴冷却下滴加 3ml POCl_3 (30mmol),控制内温低于 20℃,待滴完后恢复至室温再搅拌 1h,加热至 50℃再搅拌 5h,停止反应,加入 5g 碎冰水解,用 5mol/L 的 NaOH 溶液调 pH=6,加乙醚萃取 3 次,每次 50ml,萃取液用无水 Na_2SO_4 干燥,过滤旋干后残余物用正己烷/苯=9:1 重结晶,得浅黄色针状晶体 0.92g,收率 38%,mp. 71~72℃(文献值^[6] 71~72℃),结构经¹H NMR 确证:1.42(6H s CMe_2);3.84(3H s- OCH_3);5.49,6.29(each 1H d H-3,H-4);6.33,7.46(each 1H d H-8,H-5);10.22(1H s-CHO)。

1.3.3 7-甲氧基-3,4-二氢-2,2-二甲基-2H-苯并吡喃(化合物 E)的合成 在装有恒压滴液漏斗和回流冷凝管的三口瓶中加入 8g(60mmol)3-甲氧基苯酚,再加入 40ml 石油醚(30~60℃)和 8ml 正磷酸(85%)的混合物,电动搅拌,浴温加热至 38℃,由滴液漏斗滴加 7ml 异戊二烯和 20ml 石油醚(30~60℃)的混合溶液,保持此温度,6h 内滴加完毕,再搅拌 12h,停止反应,加 NaHCO_3 中和,调 pH=6,乙醚萃取 3 次,每次 50ml,合并萃取液,加无水 Na_2SO_4 干燥,旋干后过硅胶柱,以石油醚(30~60℃)为洗脱剂,收取前组分,旋干得浅黄色油状液体 7.2g,收率 63%, n_D^{20} 1.5306(文献值^[7]1.5312),结构经¹H NMR 确证:1.32(6H s CMe_2);1.80,2.66(each 2H t H-3,H-4);3.80(3H s- OCH_3);6.34(1H d H-8);6.90(1H d H-6);6.94(1H d H-5)。

1.3.4 3,4,6,7-四氢-2,2,8,8-四甲基-2H,5H[1,2-b:5,4-b']苯并双吡喃(化合物 F)的合成 严格无水无氧装置,氩气保护,加入 2g 镁屑,10g 碘,50ml 无水乙醚,加热回流 1h,生成 MgI_2 -乙醚配合物,再加入 5.5g

间苯二酚, 20ml 无水苯, 4ml 甲酸, 微热至 40℃, 滴加 5ml 异戊二烯和 20ml 无水苯的混合物, 2h 内滴完, 加热至回流再反应 6h, 于冰盐浴冷却下加入 25ml 冰水使骤冷中止反应, 乙醚萃取 3 次, 每次 50ml, 加无水 Na_2SO_4 干燥, 过滤旋干后残余物过硅胶柱, 以石油醚为洗脱剂, 得白色针状晶体 1.2g, 收率 10%, mp. 96~97℃ (文献值^[8] 97~98℃), 结构经 $^1\text{H NMR}$ 确证: 1.28(12H s 2CMe_2); 1.73, 2.65 (each 4H t H-3, H-4); 6.19, 6.70 (each 1H, s H-8, H-5)。

1.3.5 7-羟基-6-乙酰基-3,4-二氢-2,2-二甲基-2H-苯并吡喃(化合物 G)的合成 在装有回流冷凝管和氯化钙干燥管的三口瓶中加入 10g (70mmol) 2,4-二羟基苯甲醛, 20ml 乙醚, 40ml 石油醚 (30~60℃) 和 5ml 85% 正磷酸, 开动搅拌, 微热至 35℃, 滴加 10ml 异戊二烯和 10ml 石油醚的混合物, 4h 内滴完, 保持此温度再搅拌 10h, 停止反应, 加 NaHCO_3 中和, 加无水 Na_2SO_4 干燥, 过滤旋干后余物过硅胶柱, 以石油醚为洗脱剂, 得无色棱形晶体 4.5g, 收率 28%, mp. = 103~104℃ (文献值^[9] 102℃), 结构经 $^1\text{H NMR}$ 确证: 1.33 (6H s CMe_2); 1.80, 2.72 (each 2H t H-3, H-4); 6.28, 7.18 (each 1H s H-8, H-5); 9.63 (1H s-CHO); 11.05 (1H s -OH)。

1.4 胜红菊素及其类似物对植物的抑制活性实验

参照韦琦所用方法^[10], 所有受体均于人工气候箱内培养, 温度 25℃, 湿度 64%, 光照时间 12h/d, 光强 $\geq 3000\text{klx}$ 。72h 后取出测定受体幼苗的根长、苗高。

1.5 胜红菊素及其类似物抗菌活性实验

参照琼脂平板稀释法^[11], 对病原真菌采用菌丝生长抑制法, 以无菌水为空白对照, 以绿乳铜(珠海绿色南方保鲜公司产品)为正对照, 每组实验设两个重复, 计算抑制率。对病原细菌采用打孔抑菌圈法, 以链霉素为正对照, 每组实验设两个重复, 调查抑菌圈的有无和大小。

1.6 化感作用数据处理方法

参照 G. Bruce Williamson 的方法^[12]:

$$RI = \begin{cases} 1 - C/T & \text{当 } T \geq C \\ T/C - 1 & \text{当 } T < C \end{cases}$$

其中 C 为对照值, T 为处理值, RI 为响应指数, $RI > 0$ 为促进, $RI < 0$ 为抑制, RI 绝对值大小与作用强度一致, 所有统计假设测设和方差分析都以 RI 值为原始数据进行。F 测验采用邓肯氏新复极差法 (DMRT 法)。

2 结果与分析

2.1 合成路线设计

胜红菊素和去甲氧基胜红菊素是 70 年代从植物中发现的一类抗昆虫保幼激素 (Antijvenile hormones)^[13], 因其能够引起某些昆虫的早熟变态, 又被称为早熟素, 结构如图 1-B (早熟素 I)、图 1-C (早熟素 II), 它们均含有一个 2,2-二甲基-2H-苯并吡喃 (结构如图 1-A) 的结构。香豆素 (结构如图 1-O) 也是一种重要的天然活性物质, 它的化感作用^[4] 与抗菌活性^[15] 已多见报道, 由图 1 可见, A 物质恰是胜红菊素与香豆素之间的结构桥梁, 因此, 首先合成了 2,2-二甲基苯并吡喃 (A), 根据“结构决定性质”的原则, 探讨从香豆素到胜红菊素结构和生物活性的变化规律。日本曾有报道在向日葵叶片中发现了两种具有抗菌活性的化学物质^[16]: 6-乙基-2,2-二甲基-2H-苯并吡喃和 6-乙酰基-7-羟基-2,2-二甲基-2H-苯并吡喃, 它们也都具有与胜红菊素相同的基本结构, 只是 6,7 位上的取代基不同。此外国内有一篇关于香草醛化感作用的研究报道^[17] 指出, 香草醛在自然条件下极易被氧化为香草酸, 而香草酸则具有很强的化感作用。由此受到启发, 合成了 7-甲氧基-6-乙酰基-2,2-二甲基-2H-苯并吡喃 (D), 这一化合物既保存了天然物的骨架, 又加入了新的活性基团

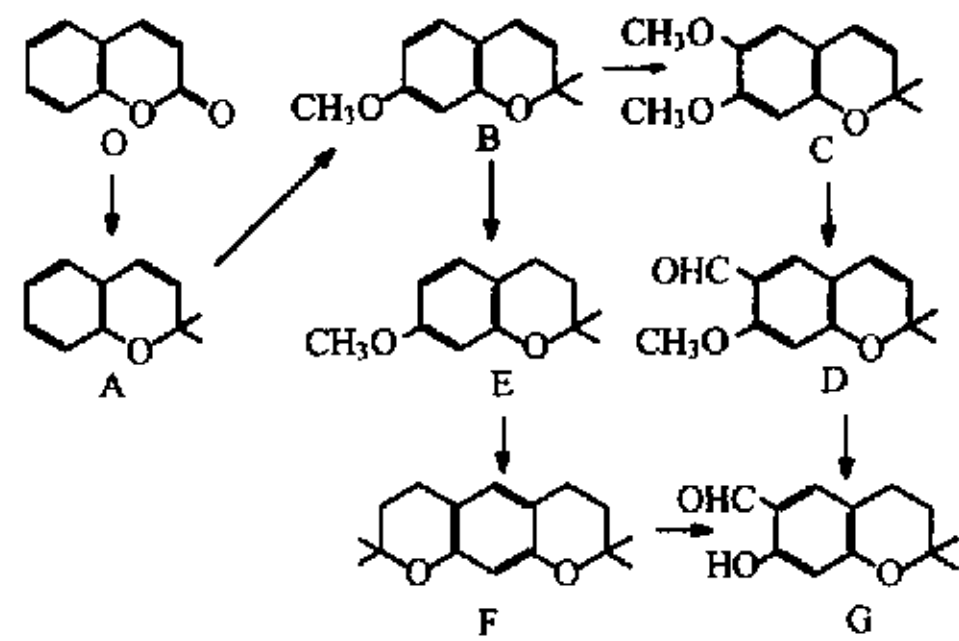


图 1 胜红菊素及其类似物的结构式

Fig. 1 Structures of ageratochromene and its analogs

(用更活泼的甲酰基替换原有的甲氧基或乙酰基),可能会具有更强的生物活性。

表 1 胜红蓟素及其类似物对植物幼苗生长的抑制作用

Table 1 Inhibitory effects of ageratochromene and its analogs on plants

化合物 Compounds	萝卜 <i>Raphanus Sativus</i>			黑麦草 <i>Lolium multiflorum lam.</i>			
	浓度 Concentration(mg/L)			浓度 Concentration(mg/L)			
	300	200	100	300	200	100	
A	根长 ^①	-0.23 ^C	-0.13 ^U	-0.08 ^B	-0.20 ^C	-0.07 ^{AB}	-0.07 ^{AB}
	株高 ^②	-0.19 ^B	-0.06 ^{AB}	-0.02 ^A	0.32 ^B	-0.13 ^B	0 ^A
B	根长	-0.23 ^C	-0.13 ^B	-0.13 ^C	-0.45 ^D	-0.42 ^D	-0.04 ^A
	株高	-0.33 ^C	-0.17 ^{BC}	-0.15 ^{BC}	-0.54 ^C	-0.41 ^D	-0.11 ^B
C	根长	-0.13 ^B	-0.13 ^B	-0.03 ^{AB}	-1 ^G	-0.49 ^D	-0.07 ^{AB}
	株高	-0.49 ^C	-0.42 ^E	-0.35 ^D	-1 ^G	-0.76 ^F	-0.16 ^B
D	根长	-0.47 ^D	-0.17 ^B	-0.08 ^B	-0.88 ^F	-0.91 ^F	-0.56 ^D
	株高	-0.14 ^B	-0.08 ^{ABC}	0 ^A	-0.75 ^D	-0.55 ^D	-0.20 ^B
E	根长	-0.14 ^B	-0.06 ^{AB}	0 ^A	-0.58 ^E	-0.60 ^E	-0.24 ^B
	株高	-0.25 ^{BC}	-0.05 ^{AB}	-0.09 ^{AB}	-0.65 ^D	-0.66 ^E	-0.18 ^B
F	根长	-0.20 ^C	-0.09 ^B	-0.05 ^B	-0.13 ^B	-0.11 ^B	-0.09 ^{AB}
	株高	-0.21 ^B	-0.14 ^{ABC}	-0.04 ^A	-0.42 ^B	-0.11 ^B	-0.09 ^{AB}
G	根长	-0.84 ^E	-0.52 ^C	-0.40 ^E	-0.55 ^E	-0.25 ^C	-0.13 ^B
	株高	-0.25 ^{BC}	-0.22 ^{CD}	-0.21 ^C	-0.33 ^B	-0.21 ^C	-0.09 ^{AB}
O	根长	-1 ^F	-0.68 ^D	-0.22 ^D	-1 ^G	-1 ^F	-0.13 ^{BC}
	株高	-1 ^F	-0.33 ^{DE}	-0.15 ^{BC}	-1 ^F	-1 ^F	-0.18 ^B
CK	根长	0 ^A	0 ^A	0 ^A	0 ^A	0 ^A	0 ^A
	株高	0 ^A	0 ^A	0 ^A	0 ^A	0 ^A	0 ^A

表中数据上标的大写英文字母表示进行 *F* 测验在 0.01 水平上各数据的差异程度。The data in table were tested by *F*-test, capital letter followed the data indicates significance at level 0.01; ①Root length; ②Shoot height

在有关胜红蓟的研究中,曾有报道在其挥发油中发现两种氢化苯并吡喃类物质^[18]:6-乙酰基-3,4-二氢-2,2-二甲基-2H-苯并吡喃和 6-乙酰基-7-羟基-3,4-二氢-2,2-二甲基-2H-苯并吡喃,说明该骨架结构在自然界中是确实存在的,据此又合成了 7-甲氧基-3,4-二氢-2H-苯并吡喃(E)和 7-羟基-6-甲酰基-3,4-二氢-2H-苯并吡喃(G),如果证实它们与 3,4 位带双键的胜红蓟素类似物具有相似的生物活性,则说明胜红蓟素 3,4 位上的双键对其生物活性而言并非必需,从而可以简化以后的合成工作。另外又合成了 3,4,6,7-四氢-2,2,8,8-四甲基-2H,5H[1,2-b;5,4-b']苯并双吡喃(F),以探讨加环后对其生物活性的影响。整个合成路线的设计是希望用结构修饰方法得到一种或几种结构简单,且综合生物活性优于胜红蓟素的结构类似物。

2.2 胜红蓟素及其类似物对植物幼苗生长的抑制作用

胜红蓟素及其类似物对两种受体——萝卜、黑麦草生长的抑制作用见表 1。从表 1 数据来看,所有类似物对以上两种受体幼苗的根长、株高均有一定的抑制作用,并随浓度的降低而减弱;在 300mg/l 高浓度时,类似物的作用并未显著优于胜红蓟素,而在 100mg/l 低浓度下,合成物 7-羟基-6-甲酰基-3,4-二氢-2,2-二甲基-2H-苯并吡喃(G)对萝卜,6-甲酰基-7-甲氧基-2,2-二甲基-2H-苯并吡喃(D)对黑麦草的抑制作用均强于胜红蓟素,尤其是对受体根长的抑制达到了极显著的水平;化合物 2,2-二甲基-2H-苯并吡喃(A)、3,4,6,7-四氢-2,2,8,8-四甲基-2H,5H[1,2-b;5,4-b']苯并双吡喃(F)在 300~100mg/L 浓度范围内对以上两种受体的抑制作用都很弱;化合物 7-甲氧基-3,4-二氢-2,2-二甲基-2H-苯并吡喃(E)与早熟素 I(B)相比:对萝卜的抑制作用 B 强于 E,而对黑麦草则是 E 强于 B。

2.3 胜红蓟素类似物对真菌和细菌的抑制作用

胜红蓟素类似物对真菌的抑制作用见表 2。胜红蓟素类似物对细菌的抑制作用见表 3。

从表 2 和表 3 可以看出:被测化合物对测试的病原真菌具有较好的抑菌效果,而对测试的病原细菌抑菌效果相对较差。

7-羟基-6-甲酰基-3,4-二氢-2,2-二甲基-2H-苯并吡喃(G)和6-甲酰基-7-甲氧基-2,2-二甲基-2H-苯并吡喃(D)具有较广的抑菌谱,对水稻纹枯病菌、辣椒疫霉菌2种病原真菌和水稻白叶枯病菌、水稻基腐病菌、烟草青枯病菌3种病原细菌都有较好的抑菌作用。其中,D和G对水稻纹枯病菌、辣椒疫霉菌2种病原真菌的抑制率达到100%;G对水稻基腐病菌的抑菌圈直径达到25mm,对水稻白叶枯病菌的抑菌圈直径达到23mm,对烟草青枯病菌的抑菌圈直径达到7mm;D对水稻白叶枯病菌的抑菌圈直径达到15mm,对水稻基腐病菌、烟草青枯病菌的抑菌圈直径达到9mm。

3 讨论

仅具有胜红藜素基本结构的化合物A,其化感作用活性和抗菌活性均较弱,胜红藜素的化感活性主要来自其6,7位上的取代基。当6位上的取代基为甲酰基时,其化感活性有所增强;主要表现在对禾本科植物——黑麦草根长的抑制作用上;抗菌活性也显著增强。对两种受试真菌的抑制率达到100%(400mg/L)。胜红藜素3,4位上的双键与化感活性的关系因受体不同而变化:对于黑麦草,7-甲氧基-3,4-二氢-2,2-二甲基-2H-苯并吡喃(E)比早熟素I(B)的作用更强,而对于萝卜情况则相反;3,4,6,7-四氢-2,2,8,8-四甲基-2H,5H[1,2-b;5,4-b']苯并双吡喃(F)在300~100mg/L浓度范围内对以上两种受体的抑制作用都很弱,而其抗菌活性也并不显著,说明加环对胜红藜素的生物活性没有改善;含有甲酰基的两种胜红藜素类似物都表现出对受体根长的显著抑制作用,这可能是由于它们在空气中易被氧化成酸,从而不利于根的生长;这两种物质同时还是5种合成物中抗菌活性最强的,其中7-羟基-6-甲酰基-3,4-二氢-2,2-二甲基-2H-苯并吡喃(G)除对受试的两种真菌能够完全抑制之外,对另两种受试细菌也表现出较强的抑制作用,这可能与其分子中含有羟基,与其它几种物质相比具有较好的水溶性有关。

表2 胜红藜素及其类似物对植物病原真菌的抑制作用
Table 2 Inhibitory effects of ageratochromene and its analogs on plant pathogenic fungi

化合物 Compounds	浓度(mg/L) Concentration	水稻纹枯病菌 <i>Rhizoctonia solani</i>		辣椒疫霉菌 <i>Phytophthora capsici</i>	
		菌落直径 D(cm)	抑菌率 R(%)	菌落直径 D(cm)	抑菌率 R(%)
A	400	2.3	74.4	3.2	64.4
B	400	2.5	72.2	4.2	53.3
C	400	2.2	75.6	3.6	60
D	400	0	100	0	100
E	400	2.3	74.4	3.7	58.8
F	400	2.2	75.6	4.0	55.6
G	400	0	100	0	100
O	400	2.5	72.2	1.5	83.3
绿乳铜 Copper agent		3.8	57.8	3.8	57.8
水 Water		9.0		9.0	

* D Diameter of fungi colony, R Inhibitory rate

在化感物质的4条释放途径中,除挥发途径外,无论淋溶、根分泌还是残体分解,释放出的化学物质都要先与土壤接触,微生物的作用不容忽视,因此也使化感物质的确定造成困难。7-羟基-6-甲酰基-3,4-二氢-2,2-二甲基-2H-苯并吡喃(G)和6-甲酰基-7-甲氧基-2,2-二甲基-2H-苯并吡喃(D)这两种化合物现已被证实具有很强的抗菌活性,同时又具有一定的化感活性,而且在其结构中并未引入毒性基团和元素,胜红藜素类物质在土壤中也无长效残留^[3],因此,以此类物质的结构为出发点,有可能开发出一类无公害的杂草和病原微生物抑制剂。

在对化感物质的研究工作中,化学合成的方法是十分必要和有益的,利用合成出来的这类一物多效的仿天然活性物质,并不以完全杀灭病虫杂草为最终目的,而是要对它们进行有效的控制,实质上是要帮助农作物提高对不适环境的竞争能力,而这种能力恰恰是由于长期人工培育条件的作用而使农作物丧失了,在对胜红藜素类似物杀虫活性的研究中,曾有报道说在其结构中引入氟或溴原子,会大大增强其杀虫活性^[19],但这样做势必又回到化学合成农药的老路上去,为了追求药效付出牺牲环境的代价,这是不足取的。

表3 胜红菊素及其类似物对植物病原细菌的抑制作用
Table 3 Inhibitory effects of ageratochromene and its analogs on plant pathogenic bacteria

化合物 Compounds	浓度 Concentration (mg/L)	水稻白叶 枯病菌 <i>X. oryzae</i> <i>pv. oryzae</i>	水稻细菌性 条斑病菌 <i>X. oryzae</i> <i>pv.</i> <i>oryzicola</i>	水稻基 腐病菌 <i>E. chrysanthemi</i>	烟草青 枯病菌 <i>R. solanacearum</i>	烟草黑腐病菌 <i>P. syringae</i> <i>pv.</i> <i>tabaci</i>
A	2000	—	—	—	—	—
B	2000	—	—	—	—	—
C	2000	—	—	—	—	—
D	2000	++	—	+	+	—
E	2000	—	—	—	—	—
F	2000	—	—	—	—	—
G	2000	+++	—	+++	+	—
O	2000	—	—	—	—	—
链霉素 200 Sterptomycin		+++	+++	+++	+++	+++

“—”抑菌圈直径<0.7cm;“+”抑菌圈直径0.7~0.8cm;“++”抑菌圈直径0.8~1.6cm;“+++”抑菌圈直径>1.6cm.
“—”means the diameter of inhibitory area<0.7cm;“+”means the diameter of inhibitory area 0.7~0.8cm;“++”means the diameter of inhibitory area 0.8~1.6cm;“+++”means the diameter of inhibitory area>1.6cm

在自然生态系统中,生物通过次生代谢作用产生天然活性物质进行的化学调控是长期以来生态系统中各组分相互竞争和自然选择的结果,这些化学物质是存在于自然界中的,是为生态系统所适应了,本研究的目的是要模仿天然活性物质的结构和作用方式,使人工合成物在生态系统中发挥相似的作用,与传统上沿用的化肥和农药相比,其效果可能会表现得缓和一些,但必然是稳定,安全,长效的,而且更重要的是要使这些仿天然活性物质也能够被自然生态系统所适应,从而保持其结构与功能的和谐稳定,达到经济效益,社会效益和生态效益三者的统一。

参考文献

- [1] 孔垂华,徐涛,胡飞. 胜红菊化感作用研究 I. 主要化感物质的释放途径与活性. 应用生态学报,1998,9(3):257~260.
- [2] Chang F and Hsu C L. Effect of precocene and benzyl-1,3-benzodioxole derivatives on sex attractancy in the Mediterranean fruit fly. *Ann. Entomol. Soc. Am.*, 1984,77(2):147-151.
- [3] 孔垂华,徐涛,胡飞. 胜红菊化感物质之间相互作用的研究. 植物生态学报,1998,22(5):403~408.
- [4] 李述文,范如霖. 实用有机化学手册. 上海:上海科技出版社,1981. 468~469.
- [5] George M S and Denis B. An improved procedure for the conversion of certain coumarins to 2,2-dimethylchromenes; efficient transformation of umbelliferone to precocene. I. *Canada J. Chem.*, 1983,61:1963~1964.
- [6] Naidu M V, Rao G, Krishna S. Regioselectivity in the vilsmeier formylation of chromenes; a formylchromene pathway for the synthesis of some aromatic hemiterpenoids. *Synthesis*. 1979, (9):708~709.
- [7] Ahluwalia V K and Jolly R S. Synthesis of precocenes. *Chemistry & Industry*. 1982, (5):369.
- [8] Ahluwalia V K and Arora K K. Acid catalysed condensation of isoprene with phenols; formation of 2,2-dimethylchromans *J. Chem. Soc. (perkin trans I)*. 1982, (2):335~338.
- [9] Ahluwalia V K, Arora K K, Jolly R S. A Convenient synthesis of formylchromans. *Indian Journal of Chemistry* 1982,21B(7):629~631.
- [10] 韦琦,曾任森,孔垂华. 胜红菊地上部化感作用物质的分离鉴定. 植物生态学报, 1997,21(4):360~366.
- [11] 深见顺一,上杉康彦. 农药实验法——杀菌剂篇. 北京:农业出版社,1991. 35~36.
- [12] Williamson G B. Bioassays for allelopathy; measuring treatment responses with independent control. *J. Chem. Ecol.*, 1988,14(1):181~187.
- [13] Bowers W S. Discovery of insect antijvenile hormones in plants. *Science*. 1976,193:542~547.
- [14] Yamamoto Y. Allelopathic potential of anthoxanthum odoratum for invading Zoysia grassland in Japan. *J. Chem. Ecol.*, 1995,21(9):1365~1373.
- [15] Prasad U, Gourinath A, Manoharachary C. Effect of some organic chemicals on four pathogenic fungi *Indian J. Chem. Sci.*, 1990(4):47~49.
- [16] Satoh A, Utamura H. Antimicrobial benzopyrans from the receptacle of sunflower. *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, 1996. 60(4):664~5.
- [17] 马越强,廖利平,杨跃军. 香草醛对杉木幼苗生长的影响. 应用生态学报,1998,9(2):128~132.
- [18] Ekundayo O. Essential oil of *Agratum conyzoids*. *Planta Med.*, 1988,54(1)55~57.
- [19] Darvas B and Timar T. Synthesis of novel 2,2-dimethylchromen derivatives and their toxic activity on larvae of *Pieris brassicae* (Lep. Pieridae) and *Leptinotarsa decemlineata* (Cd. chrysomelidae). *Acta. Phytopathol Entomol. Hung.* 1989,24(3~4):455~472.