

文章编号 1672-6634(2023)06-0102-09

DOI 10.19728/j.issn1672-6634.2023060006

# 含香豆素结构的芳氧苯氧丙酸酯衍生物的设计、合成及除草活性研究

叶青青<sup>1</sup>, 李娜<sup>2</sup>, 丁雪<sup>2</sup>, 雷康<sup>2</sup>

(1. 滁州城市职业学院 医学院, 安徽 滁州 239000; 2. 聊城大学 药学院, 山东 聊城 252059)

**摘要** 为了开发新型芳氧苯氧丙酸酯类除草剂, 采用活性亚结构拼接的方法, 设计合成了一系列含香豆素结构的芳氧苯氧丙酸酯衍生物, 其结构经<sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR及高分辨质谱确证。利用皿皿小杯法初步评价了目标化合物的除草活性, 结果显示部分化合物对稗草表现出较好的抑制活性。其中, 化合物 CPP-4 在 100 μg/mL 浓度下对稗草的抑制率达到 87.4%, 与商品化除草剂-喹禾灵的抑制效果相当。温室盆栽实验结果显示, 在土壤处理、1 500 g/hm<sup>2</sup> 施药量情况下, 化合物 CPP-4 对稗草和马唐呈现出很好的防除效果, 抑制率达到 80% 以上。该研究结果表明, 化合物 CPP-4 可以作为新型芳氧苯氧丙酸酯类除草剂的先导化合物继续优化。

**关键词** 香豆素; 芳氧苯氧丙酸酯; 合成; 除草活性; 先导化合物

**中图分类号** S482

**文献标识码** A

开放科学(资源服务)标识码(OSID)



## Design, Synthesis and Herbicidal Activity of Aryloxyphenoxypropionate Derivatives Containing Coumarin Motif

YE Qingqing<sup>1</sup>, LI Na<sup>2</sup>, DING Xue<sup>2</sup>, LEI Kang<sup>2</sup>

(1. School of Medicine, Chuzhou Polytechnic, Chuzhou 239000, China; 2. School of Pharmacy, Liaocheng University, Liaocheng 252059, China)

**Abstract** To discover new aryloxyphenoxypropionate herbicides, a series of aryloxyphenoxypropionate derivatives containing coumarin motif was designed and synthesized using substructure splicing method. The structures of all target compounds were confirmed by <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR and HRMS spectral data and their herbicidal activities were firstly evaluated. The preliminary bioassay results *in vitro* indicated that some of target compound displayed good herbicidal activity against monocotyledons, and especially compound CPP-4 had good herbicidal activities against *Echinochloa crusgalli* *in vitro* with 87.4% inhibition at a dose of 100 μg/mL, which comparable to commercial herbicide quizalofop-ethyl. The greenhouse bioassay results showed that compound CPP-4 exhibited good herbicidal activities against *Echinochloa crusgalli* and

**收稿日期**: 2023-06-21

**基金项目**: 国家自然科学基金青年项目(31701827); 安徽省高校优秀青年人才支持项目(gxyq2022233); 安徽省高等学校省级质量工程项目(2022jxzyk033); 中国博士后科学基金面上项目(2020M671984); 山东省自然科学基金面上项目(ZR2023MC095)资助

**通讯作者**: 雷康, 男, 汉族, 博士, 副教授, 研究方向: 绿色农药, E-mail: leikang@lcu.edu.cn.

*Digitaria sanguinalis* with inhibition  $> 80\%$  at a dosage of  $1\ 500\ \text{g/hm}^2$  under pre-emergence condition. The present work indicated that CPP-4 could be a potential lead structure for further development of novel aryloxyphenoxypropionate herbicides.

**Key words** coumarin; aryloxyphenoxypropionate; synthesis; herbicidal activity; lead compounds

芳氧苯氧丙酸酯 (Aryloxy phenoxy propionate, APP) 类化合物是一类重要的防除禾本科杂草的除草剂 (图 1a), 能够抑制植物体内乙酰辅酶 A 羧化酶 (Acetyl CoA carboxylase, ACCase), 使植物无法正常合成脂肪酸, 从而造成植物细胞中膜系统受损, 最终导致植物死亡<sup>[1-3]</sup>。研究表明, APP 类除草剂具有高效、低毒、对后茬作物安全等优点<sup>[4]</sup>, 该类除草剂在 2014 年的全球销售额为 12.17 亿美元, 占除草剂总销售额的 4.6%。正因为 APP 类除草剂具有绿色农药的特点及良好的市场销量, 对其开发已成为国外各大知名农药公司的研究热点, 至今已有 20 多个商品化产品。然而, 长期大量施用 APP 类除草剂使杂草 ACCase 中的氨基酸发生突变, 导致现有的 APP 类除草剂不能很好的与靶标酶结合, 杂草对除草剂的敏感程度降低, 最终造成除草剂药效降低<sup>[5-8]</sup>。如何克服和延缓杂草对 APP 类除草剂的抗药性问题已经引起农药研究者的关注。目前, 一个有效的解决方法就是开发结构新颖、具有更高生物活性的 APP 类除草剂。

香豆素天然产物是含有苯并  $\alpha$ -吡喃酮结构的一类化合物。研究发现, 香豆素天然产物具有多种医用及农用生物活性<sup>[9-11]</sup>, 其中部分香豆素天然产物, 如 4-羟基香豆素<sup>[12]</sup>、补骨脂素<sup>[13]</sup>、伞形酮<sup>[14]</sup>、东莨菪内脂<sup>[15]</sup>、Wampetin<sup>[16]</sup>等, 具有植物毒性, 能够抑制植物生长及种子萌发 (图 1b)。因此, 本文通过活性亚结构拼接的方法, 用香豆素结构代替 APP 类除草剂的芳环部分, 设计合成含香豆素结构的芳氧苯氧羧酸酯类化合物 CPP 和 CPA (图 1c), 研究其除草活性及构效关系, 发现一种含香豆素结构的新型 APP 类除草剂先导结构。

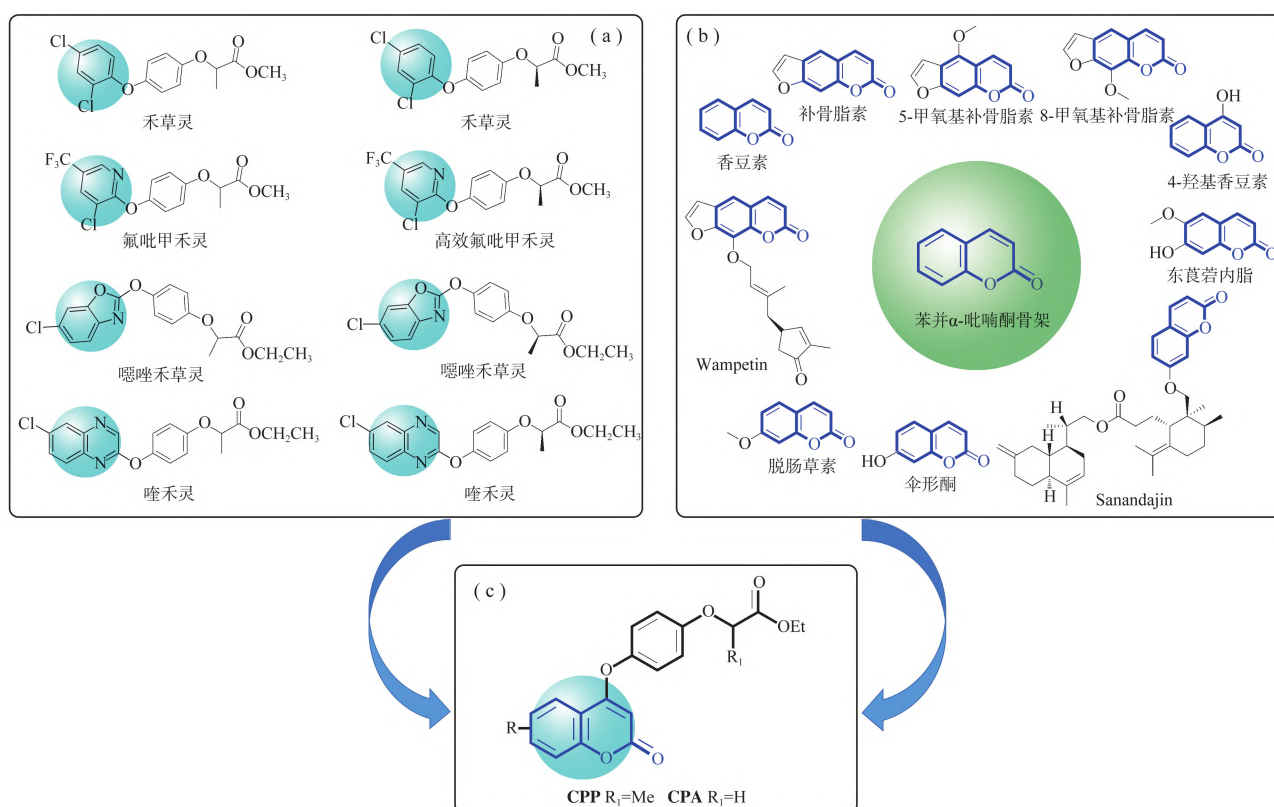


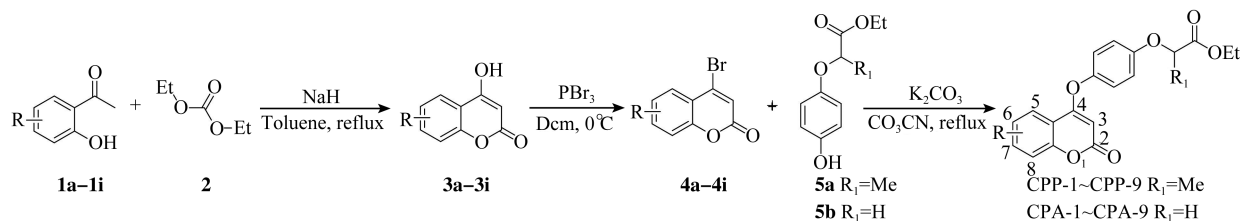
图 1 目标化合物 CPP 和 CPA 的设计

## 1 结果与讨论

### 1.1 目标化合物的合成

目标化合物按照图 2 所示的路线合成。首先, 以 R 取代邻羟基苯乙酮 (化合物 1a~1i) 为原料, 在碱性条件下, 与碳酸二乙酯 (化合物 2) 反应, 经过关环反应得到中间体 R 取代 4-羟基香豆素 (化合物 3a~3i)。

中间体 3a~3i 与三溴化磷在 0℃ 下反应得到中间体 R 取代 4-溴香豆素 (化合物 4a~4i)。最后, 中间体 4a~4i 经与 4-羟基苯氧羧酸 (化合物 5a 和 5b) 进行亲核取代反应得到目标化合物 CPP-1~CPP-9 和 CPA-1~CPA-9。所合成的 18 个目标化合物的结构经  $^1\text{H}$ NMR,  $^{13}\text{C}$ NMR 及高分辨质谱确证。



1a R=H; 1b R=5-Br; 1c R=5-Cl; 1d R=5-F; 1e R=5-OMe; 1f R=4-Br; 1g R=4-Cl; 1h R=4-F; 1i R=4-OMe

3a/4a R=H; 3b/4b R=6-Br; 3c/4c R=6-Cl; 3d/4d R=6-F; 3e/4e R=6-OMe; 3f/4f R=7-Br; 3g/4g R=7-Cl; 3h/4h R=7-F; 3i/4i R=7-OMe

CPP-1 R=H; CPP-2 R=6-Br; CPP-3 R=6-Cl; CPP-4 R=6-F; CPP-5 R=6-OMe; CPP-6 R=7-Br; CPP-7 R=7-Cl; CPP-8 R=7-F; CPP-9 R=7-OMe

CPA-1 R=H; CPA-2 R=6-Br; CPA-3 R=6-Cl; CPA-4 R=6-F; CPA-5 R=6-OMe; CPA-6 R=7-Br; CPA-7 R=7-Cl; CPA-8 R=7-F; CPA-9 R=7-OMe;

图2 目标化合物 CPP-1~CPP-9 和 CPA-1~CPA-9 的合成路线

## 1.2 目标化合物的除草活性研究

利用油菜平皿法和稗草小杯法对目标化合物的除草活性进行了初步测试。如表 1 所示, 在 100  $\mu\text{g}/\text{mL}$  的浓度下, 目标化合物对单子叶植物稗草的抑制效果优于对双子叶植物油菜的抑制效果, 其中, 化合物 CPP-4 对稗草的抑制率达到 87.4%, 与商品化的除草剂-喹禾灵 (Quizalofop-ethyl, QZ) 的抑制效果相当。这说明目标化合物对单子叶植物具有选择性。然而, 在 10  $\mu\text{g}/\text{mL}$  的浓度下, 大部分化合物对测试杂草的抑制效果不理想, 仅化合物 CPP-2, CPP-3, CPP-4 对稗草的抑制率大于 40%。

表 1 目标化合物 CPP-1~CPP-9 和 CPA-1~CPA-9 平皿小杯法的除草活性 (抑制率 %)<sup>a</sup>

| 化合物   | R     | R <sub>1</sub> | 油菜                         |                             | 稗草                         |                             |
|-------|-------|----------------|----------------------------|-----------------------------|----------------------------|-----------------------------|
|       |       |                | 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ | 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ | 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ | 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ |
| CPP-1 | H     | Me             | 0                          | 5.1                         | 7.3                        | 28.3                        |
| CPP-2 | 6-Br  | Me             | 0                          | 20.5                        | 42.6                       | 60.4                        |
| CPP-3 | 6-Cl  | Me             | 0                          | 23.7                        | 50.3                       | 63.8                        |
| CPP-4 | 6-F   | Me             | 0                          | 17.6                        | 63.0                       | 87.4                        |
| CPP-5 | 6-OMe | Me             | 0                          | 20.0                        | 13.2                       | 40.4                        |
| CPP-6 | 7-Br  | Me             | 0                          | 7.3                         | 3.4                        | 13.6                        |
| CPP-7 | 7-Cl  | Me             | 0                          | 3.3                         | 0                          | 22.1                        |
| CPP-8 | 7-F   | Me             | 0                          | 11.8                        | 12.6                       | 36.2                        |
| CPP-9 | 7-OMe | Me             | 0                          | 12.6                        | 0                          | 25.3                        |
| CPA-1 | H     | H              | 0                          | 0                           | 0                          | 13.8                        |
| CPA-2 | 6-Br  | H              | 0.1                        | 0                           | 8.5                        | 32.8                        |
| CPA-3 | 6-Cl  | H              | 0.1                        | 0                           | 12.6                       | 41.3                        |
| CPA-4 | 6-F   | H              | 0.3                        | 0                           | 29.4                       | 54.0                        |
| CPA-5 | 6-OMe | H              | 0                          | 0                           | 0                          | 23.4                        |
| CPA-6 | 7-Br  | H              | 0                          | 0                           | 0                          | 11.9                        |
| CPA-7 | 7-Cl  | H              | 0                          | 0                           | 0                          | 15.5                        |
| CPA-8 | 7-F   | H              | 0                          | 0                           | 5.4                        | 16.2                        |
| CPA-9 | 7-OMe | H              | 0                          | 0                           | 0                          | 10.4                        |
| 喹禾灵   |       |                | 69.6                       | 95.4                        | 100                        | 100                         |

a: 三个平行测试数据的平均值。

通过分析化合物 CPP-1~CPP-9 在 100  $\mu\text{g}/\text{mL}$  浓度下对稗草的抑制率发现, 在香豆素 6-位上引入取代

基 R, 化合物 CPP-2~CPP-5 对稗草的抑制率高于化合物 CPP-1; 而在香豆素 7-位上引入取代基 R 后, 仅化合物 CPP-8 对稗草的抑制率高于化合物 CPP-1, 化合物 CPP-6, CPP-7 和 CPP-9 对稗草的抑制率低于 CPP-1。这说明在香豆素 6-位上引入取代基 R 有利于提高化合物的除草活性。通过分析化合物 CPP-2~CPP-5 对稗草的抑制率发现, 化合物 CPP-4 的除草活性高于 CPP-2, CPP-3 和 CPP-4, 这说明在香豆素 6-位引入氟原子比引入溴原子、氯原子和甲氧基更有利于提高化合物的除草活性。有趣的是, 通过分析目标化合物 CPA-1~CPA-9 在 100  $\mu\text{g}/\text{mL}$  浓度下对稗草的抑制率发现, 在香豆素 6-位上引入氟原子的化合物 CPA-4 具有最高的除草活性, 与 CPP 系列化合物的构效关系相似。这些分析结果说明, 在香豆素 6-位引入氟原子更有利于提高除草活性。另外, 通过平行比较法分析 CPP 系列化合物和 CPA 系列化合物的除草活性发现, 化合物 CPP-1~CPP-9 对稗草的抑制率均高于对应的化合物 CPA-1~CPA-9, 这说明当化合物的  $R_1$  基团为甲基时有利于提高除草活性。因此, 当 R 为 6-氟,  $R_1$  为甲基的化合物是最佳构型。这些初步的构效关系结果为今后化合物的改造提供了一些有用的信息。

随后, 我们选取了化合物 CPP-2, CPP-3 和 CPP-4 进行了温室盆栽实验, 其除草活性数据列于表 2。在 1 500  $\text{g}/\text{hm}^2$  的剂量下, 化合物 CPP-2, CPP-3 和 CPP-4 经土壤处理后, 对油菜、苋菜、稗草和马唐均具有一定的抑制活性, 并且对稗草和马唐的抑制活性高于对油菜和苋菜的抑制活性。例如, 化合物 CPP-4 对稗草和马唐的抑制率分别为 82.3% 和 88.6%, 而对油菜和苋菜的抑制率分别为 11.2% 和 9.6%。这说明目标化合物对单子叶植物的抑制效果优于对双子叶植物的抑制效果, 与上述小杯皿实验结论一致。同时我们发现, 在 1 500  $\text{g}/\text{hm}^2$  的剂量下, 化合物 CPP-2, CPP-3 和 CPP-4 经茎叶处理后的除草活性均低于经土壤处理后的除草活性。这说明目标化合物适用于土壤处理。随着化合物 CPP-2, CPP-3 和 CPP-4 使用剂量的降低, 其对杂草的抑制活性显著降低。然而, 商品化的除草剂-啶禾灵对单子叶植物稗草和马唐的除草活性并没有随着剂量的降低而下降, 甚至在 375  $\text{g}/\text{hm}^2$  的剂量下, 其对稗草和马唐的抑制率仍然为 100%。基于以上结果可以看出, 目前合成的目标化合物的除草活性低于商品化除草剂-啶禾灵, 但是, 在 1 500  $\text{g}/\text{hm}^2$  的剂量下, 化合物 CPP-4 具有最高的除草活性, 与商品化的除草剂-啶禾灵的除草活性相当, 可以作为一个选择性的除草剂先导化合物进行进一步的优化。

表 2 化合物 CPP-2, CPP-3 和 CPP-4 温室盆栽法的除草活性(抑制率%)

| 化合物   | 剂量/( $\text{g} \cdot \text{hm}^{-2}$ ) | 土壤处理(%) |      |      |      | 茎叶处理(%) |      |      |      |
|-------|----------------------------------------|---------|------|------|------|---------|------|------|------|
|       |                                        | 油菜      | 苋菜   | 稗草   | 马唐   | 油菜      | 苋菜   | 稗草   | 马唐   |
| CPP-2 | 375                                    | /       | /    | 4.2  | 5.9  | /       | /    | 0    | 0    |
|       | 750                                    | /       | /    | 20.3 | 23.3 | /       | /    | 5.6  | 4.0  |
|       | 1 500                                  | 11.2    | 14.3 | 60.5 | 57.6 | 0       | 0    | 21.1 | 20.7 |
| CPP-3 | 375                                    | /       | /    | 0    | 0    | /       | /    | 0    | 0    |
|       | 750                                    | /       | /    | 21.4 | 22.7 | /       | /    | 0    | 0    |
|       | 1 500                                  | 19.3    | 11.0 | 66.3 | 60.2 | 7.7     | 0    | 27.0 | 19.6 |
| CPP-4 | 375                                    | /       | /    | 7.5  | 15.0 | /       | /    | 0    | 0    |
|       | 750                                    | /       | /    | 41.7 | 55.3 | /       | /    | 17.1 | 11.6 |
|       | 1 500                                  | 11.2    | 9.6  | 82.3 | 88.6 | 5.3     | 0    | 44.0 | 49.3 |
| 啶禾灵   | 375                                    | 20.4    | 17.1 | 100  | 100  | /       | /    | 100  | 100  |
|       | 750                                    | 38.6    | 31.2 | 100  | 100  | /       | /    | 100  | 100  |
|       | 1 500                                  | 45.6    | 50.0 | 100  | 100  | 4.5     | 16.7 | 100  | 100  |

注:/代表未测试。

## 2 实验部分

### 2.1 仪器与试剂

本实验所用试剂均为分析纯或化学纯, 购于安耐吉化学试剂有限公司和 TCI 化学试剂公司; 硅胶(200

—300 目) 从青岛海洋化工厂购得; Bruker 500 型核磁共振仪, TMS 为内标, 氘代氯仿作溶剂; Ionspec 7.0 T 傅立叶变换离子回旋共振质谱仪, 离子源为电喷雾电离源 (ESI)。

## 2.2 实验方法

2.2.1 中间体 3 的合成<sup>[17,18]</sup>。将邻羟基苯乙酮 1a (270 mg, 2 mmol) 溶于 60 mL 的甲苯中, 加入碳酸二乙酯 2 (350 mg, 3 mmol), 降温至 0 °C 搅拌, 分 4 批加入 60% 的 NaH (400 mg, 10 mmol), 每批间隔 5 分钟, 加完后升温至 100 °C 反应 4 h, 薄层层析 (Thin Layer Chromatography, TLC) 跟踪反应, 待反应结束后, 将反应体系冷却至室温, 然后将反应体系加入至 100 mL 冰水中, 收集水相, 水相用乙醚洗涤 2 次, 然后用 2 M HCl 酸化至 pH=3, 有沉淀析出, 过滤, 收集固体, 真空干燥得到白色固体 3a (220 mg, 产率 68%)。其它中间体化合物 3b~3i 的合成方法与 3a 相同。

2.2.2 目标化合物 CPP 和 CPA 的合成。将 4-羟基香豆素 3a (162 mg, 1 mmol) 溶于 10 mL 的二氯甲烷中, 降温至 0 °C 搅拌, 加入三溴化磷 (268 mg, 1 mmol), 室温反应 3 h, TLC 跟踪反应, 待反应结束后, 将溶剂旋干, 得到棕色固体 4a。然后, 将 4a 溶于 10 mL 乙腈中, 依次加入碳酸钾 (207 mg, 1.5 mmol) 和 4-羟基苯氧丙酸乙酯 5a (210 mg, 1 mmol), 反应体系升温至 90 °C 反应 6 h, TLC 跟踪反应, 待反应结束后, 将溶剂旋干后, 残余物经过硅胶柱层析分离 (石油醚: 乙酸乙酯=10:1, 体积比), 得到白色固体 CPP-1 (166 mg, 产率 47%)。目标化合物 CPP-2~CPP-9 和 CPA-1~CPA-9 的合成方法与 CPP-1 相同。

4-((2-氧代-2H-苯并吡喃-4-基)氧)苯氧丙酸乙酯 (CPP-1): 白色固体; 产率 47%; <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 8.01 (dd, *J*=7.9, 1.4 Hz, 1H), 7.61 (ddd, *J*=8.6, 7.4, 1.6 Hz, 1H), 7.41~7.31 (m, 2H), 7.11~7.05 (m, 2H), 7.00~6.93 (m, 2H), 5.42 (s, 1H), 4.75 (q, *J*=6.8 Hz, 1H), 4.26 (q, *J*=7.1 Hz, 2H), 1.66 (d, *J*=6.8 Hz, 3H), 1.28 (t, *J*=7.1 Hz, 3H); <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 171.79 (s), 166.64 (s), 162.63 (s), 156.02 (s), 153.68 (s), 146.41 (s), 132.78 (s), 124.08 (s), 123.07 (s), 122.24 (s), 116.86 (s), 116.77 (s), 115.44 (s), 93.39 (s), 73.27 (s), 61.47 (s), 18.53 (s), 14.17 (s); HRMS, *m/z* calcd. for C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>NaO<sub>6</sub><sup>+</sup> [M+Na]<sup>+</sup> 377.099 6, found 377.100 4。

4-((2-氧代-2H-6-溴苯并吡喃-4-基)氧)苯氧丙酸乙酯 (CPP-2): 白色固体; 产率 43.5%; <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 8.14 (d, *J*=2.4 Hz, 1H), 7.70 (dd, *J*=8.8, 2.4 Hz, 1H), 7.24 (s, 1H), 7.10~7.04 (m, 2H), 7.01~6.94 (m, 2H), 5.43 (s, 1H), 4.75 (q, *J*=6.8 Hz, 1H), 4.26 (q, *J*=7.1 Hz, 2H), 1.66 (d, *J*=6.8 Hz, 3H), 1.28 (t, *J*=7.1 Hz, 3H); <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 171.76 (s), 165.45 (s), 161.92 (s), 156.15 (s), 152.50 (s), 146.10 (s), 135.61 (s), 125.77 (s), 122.13 (s), 118.61 (s), 117.00 (s), 116.95 (s), 116.80 (s), 94.03 (s), 73.24 (s), 61.50 (s), 18.54 (s), 14.17 (s); HRMS, *m/z* calcd. for C<sub>20</sub>H<sub>17</sub>BrNaO<sub>6</sub><sup>+</sup> [M+Na]<sup>+</sup> 455.010 1, found 455.011 3。

4-((2-氧代-2H-6-氯苯并吡喃-4-基)氧)苯氧丙酸乙酯 (CPP-3): 白色固体; 产率 51.5%; <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 7.99 (d, *J*=2.5 Hz, 1H), 7.55 (dd, *J*=8.8, 2.5 Hz, 1H), 7.31 (d, *J*=8.8 Hz, 1H), 7.10~7.04 (m, 2H), 7.00~6.94 (m, 2H), 5.44 (s, 1H), 4.75 (q, *J*=6.8 Hz, 1H), 4.26 (q, *J*=7.1 Hz, 2H), 1.66 (d, *J*=6.8 Hz, 3H), 1.28 (t, *J*=7.1 Hz, 3H); <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 171.75 (s), 165.54 (s), 161.97 (s), 156.14 (s), 152.01 (s), 146.11 (s), 132.77 (s), 129.72 (s), 122.74 (s), 122.13 (s), 118.32 (s), 116.80 (s), 116.56 (s), 94.02 (s), 73.23 (s), 61.49 (s), 18.53 (s), 14.17 (s); HRMS, *m/z* calcd. for C<sub>20</sub>H<sub>17</sub>ClNaO<sub>6</sub><sup>+</sup> [M+Na]<sup>+</sup> 411.060 6, found 411.061 4。

4-((2-氧代-2H-6-氟苯并吡喃-4-基)氧)苯氧丙酸乙酯 (CPP-4): 白色固体; 产率 43.7%; <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 7.67 (dd, *J*=8.2, 2.3 Hz, 1H), 7.39~7.29 (m, 2H), 7.12~7.04 (m, 2H), 7.02~6.94 (m, 2H), 5.45 (s, 1H), 4.76 (q, *J*=6.8 Hz, 1H), 4.26 (q, *J*=7.1 Hz, 2H), 1.66 (d, *J*=6.8 Hz, 3H), 1.29 (t, *J*=7.1 Hz, 3H); <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 171.74 (s), 165.79 (d, *J*=2.5 Hz), 162.21 (s), 158.73 (d, *J*=244.1 Hz), 156.12 (s), 149.75 (d, *J*=1.5 Hz), 146.14 (s),

122.15 (s), 120.28 (d,  $J=24.6$  Hz), 118.47 (d,  $J=8.3$  Hz), 116.79 (s), 116.32 (d,  $J=8.9$  Hz), 108.93 (d,  $J=25.6$  Hz), 94.02 (s), 73.22 (s), 61.48 (s), 18.53 (s), 14.16 (s); HRMS,  $m/z$  calcd. for  $C_{20}H_{17}FNaO_6^+[M+Na]^+$  395.0901, found 395.091 2.

4-((2-氧代-2H-6-甲氧基苯并吡喃-4-基)氧)苯氧丙酸乙酯 (CPP-5): 白色固体; 产率 33.8%;  $^1H$  NMR (500 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 7.41 (d,  $J=3.0$  Hz, 1H), 7.29 (d,  $J=9.1$  Hz, 1H), 7.18 (dd,  $J=9.1$ , 3.0 Hz, 1H), 7.13~7.06 (m, 2H), 7.00~6.94 (m, 2H), 5.41 (s, 1H), 4.76 (q,  $J=6.8$  Hz, 1H), 4.26 (q,  $J=7.1$  Hz, 2H), 3.89 (s, 3H), 1.66 (d,  $J=6.8$  Hz, 3H), 1.29 (t,  $J=7.1$  Hz, 3H);  $^{13}C$  NMR (125 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 171.79 (s), 166.44 (s), 162.83 (s), 156.02 (s), 148.13 (s), 146.37 (s), 122.26 (s), 121.06 (s), 118.00 (s), 116.76 (s), 115.66 (s), 104.69 (s), 93.59 (s), 73.24 (s), 61.47 (s), 55.92 (s), 18.53 (s), 14.17 (s); HRMS,  $m/z$  calcd. for  $C_{21}H_{20}NaO_7^+[M+Na]^+$  407.110 1, found 407.111 0.

4-((2-氧代-2H-7-溴苯并吡喃-4-基)氧)苯氧丙酸乙酯 (CPP-6): 白色固体; 产率 61.4%;  $^1H$  NMR (500 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 7.86 (d,  $J=8.5$  Hz, 1H), 7.55 (d,  $J=1.8$  Hz, 1H), 7.48 (dd,  $J=8.5$ , 1.8 Hz, 1H), 7.10~7.04 (m, 2H), 7.00~6.94 (m, 2H), 5.41 (s, 1H), 4.75 (q,  $J=6.8$  Hz, 1H), 4.25 (q,  $J=7.1$  Hz, 2H), 1.66 (d,  $J=6.8$  Hz, 3H), 1.28 (t,  $J=7.1$  Hz, 3H);  $^{13}C$  NMR (125 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 171.76 (s), 166.17 (s), 161.88 (s), 156.12 (s), 153.85 (s), 146.15 (s), 127.56 (s), 126.84 (s), 124.23 (s), 122.16 (s), 120.08 (s), 116.78 (s), 114.45 (s), 93.44 (s), 73.23 (s), 61.50 (s), 18.54 (s), 14.17 (s); HRMS,  $m/z$  calcd. for  $C_{20}H_{17}BrNaO_6^+[M+Na]^+$  455.010 1, found 455.011 2.

4-((2-氧代-2H-7-氯苯并吡喃-4-基)氧)苯氧丙酸乙酯 (CPP-7): 白色固体; 产率 52.3%;  $^1H$  NMR (500 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 7.86 (d,  $J=8.5$  Hz, 1H), 7.29 (d,  $J=1.8$  Hz, 1H), 7.24 (dd,  $J=8.5$ , 1.8 Hz, 1H), 7.03~6.97 (m, 2H), 6.92~6.86 (m, 2H), 5.32 (s, 1H), 4.68 (q,  $J=6.8$  Hz, 1H), 4.18 (q,  $J=7.1$  Hz, 2H), 1.58 (d,  $J=6.8$  Hz, 3H), 1.20 (t,  $J=7.1$  Hz, 3H);  $^{13}C$  NMR (125 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 171.74 (s), 166.09 (s), 161.95 (s), 156.10 (s), 153.91 (s), 146.15 (s), 138.78 (s), 124.72 (s), 124.15 (s), 122.16 (s), 117.08 (s), 116.77 (s), 114.05 (s), 93.22 (s), 73.21 (s), 61.48 (s), 18.53 (s), 14.17 (s); HRMS,  $m/z$  calcd. for  $C_{20}H_{17}ClNaO_6^+[M+Na]^+$  411.060 6, found 411.061 6.

4-((2-氧代-2H-7-氟苯并吡喃-4-基)氧)苯氧丙酸乙酯 (CPP-8): 白色固体; 产率 51.1%;  $^1H$  NMR (500 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 8.00 (dd,  $J=8.3$ , 6.7 Hz, 1H), 7.08 (td,  $J=8.0$ , 1.8 Hz, 4H), 6.97 (d,  $J=9.0$  Hz, 2H), 5.36 (s, 1H), 4.76 (q,  $J=6.7$  Hz, 1H), 4.26 (q,  $J=7.1$  Hz, 2H), 1.66 (d,  $J=6.8$  Hz, 3H), 1.29 (t,  $J=7.1$  Hz, 3H);  $^{13}C$  NMR (125 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 171.75 (s), 166.25 (s), 165.21 (d,  $J=254.3$  Hz), 162.30 (s), 156.08 (s), 154.88 (d,  $J=13.3$  Hz), 146.17 (s), 125.01 (d,  $J=10.3$  Hz), 116.75 (s), 112.16 (dd,  $J=23.9$ , 12.7 Hz), 104.28 (d,  $J=25.7$  Hz), 92.29 (d,  $J=1.5$  Hz), 73.21 (s), 61.47 (s), 18.52 (s), 14.16 (s); HRMS,  $m/z$  calcd. for  $C_{20}H_{17}FNaO_6^+[M+Na]^+$  395.090 1, found 395.091 2.

4-((2-氧代-2H-7-甲氧基苯并吡喃-4-基)氧)苯氧丙酸乙酯 (CPP-9): 白色固体; 产率 48.3%;  $^1H$  NMR (500 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 7.89 (d,  $J=8.8$  Hz, 1H), 7.09~7.05 (m, 2H), 6.98~6.93 (m, 2H), 6.90 (dd,  $J=8.8$ , 2.4 Hz, 1H), 6.83 (d,  $J=2.4$  Hz, 1H), 5.26 (s, 1H), 4.75 (q,  $J=6.8$  Hz, 1H), 4.31~4.19 (m, 2H), 3.90 (s, 3H), 1.65 (d,  $J=6.8$  Hz, 3H), 1.28 (t,  $J=7.1$  Hz, 3H);  $^{13}C$  NMR (125 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 171.82 (s), 167.00 (s), 163.58 (s), 163.16 (s), 155.92 (s), 155.53 (s), 146.44 (s), 124.13 (s), 122.28 (s), 116.67 (s), 112.39 (s), 108.63 (s), 100.56 (s), 90.76 (s), 73.24 (s), 61.46 (s), 55.81 (s), 18.53 (s), 14.16 (s); HRMS,  $m/z$  calcd. for  $C_{21}H_{20}NaO_7^+[M+Na]^+$  407.110 1, found 407.111 1.

4-((2-氧代-2H-苯并吡喃-4-基)氧)苯氧乙酸乙酯 (CPA-1): 白色固体; 产率 56.2%;  $^1H$  NMR (500

MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 8.01 (dd,  $J=7.9, 1.4$  Hz, 1H), 7.65~7.58 (m, 1H), 7.41~7.31 (m, 2H), 7.16~7.07 (m, 2H), 7.05~6.97 (m, 1H), 5.42 (s, 1H), 4.65 (s, 2H), 4.30 (q,  $J=7.1$  Hz, 2H), 1.32 (t,  $J=7.1$  Hz, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 168.55 (s), 166.62 (s), 162.59 (s), 156.25 (s), 153.67 (s), 146.59 (s), 132.80 (s), 124.10 (s), 123.06 (s), 122.31 (s), 116.86 (s), 116.37 (s), 115.41 (s), 93.41 (s), 65.92 (s), 61.54 (s), 14.19 (s); HRMS,  $m/z$  calcd. for  $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{O}_6^+[\text{M}+\text{H}]^+$  341.102 0, found 341.103 0.

4-((2-氧代-2H-6-溴苯并吡喃-4-基)氧)苯氧乙酸乙酯 (CPA-2): 白色固体; 产率 52.8%;  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 8.14 (d,  $J=2.4$  Hz, 1H), 7.70 (dd,  $J=8.8, 2.4$  Hz, 1H), 7.12~7.07 (m, 2H), 7.04~6.98 (m, 2H), 5.43 (s, 1H), 4.66 (s, 2H), 4.30 (q,  $J=7.1$  Hz, 2H), 1.33 (t,  $J=7.1$  Hz, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 168.51 (s), 165.43 (s), 161.86 (s), 156.38 (s), 152.49 (s), 146.28 (s), 135.62 (s), 125.76 (s), 122.20 (s), 118.61 (s), 94.04 (s), 65.88 (s), 61.58 (s), 14.19 (s); HRMS,  $m/z$  calcd. for  $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{BrO}_6^+[\text{M}+\text{H}]^+$  419.012 5, found 419.013 7.

4-((2-氧代-2H-6-氯苯并吡喃-4-基)氧)苯氧乙酸乙酯 (CPA-3): 白色固体; 产率 49.4%;  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.99 (d,  $J=2.5$  Hz, 1H), 7.56 (dd,  $J=8.9, 2.5$  Hz, 1H), 7.31 (d,  $J=8.9$  Hz, 1H), 7.13~7.06 (m, 2H), 7.04~6.98 (m, 2H), 5.44 (s, 1H), 4.66 (s, 2H), 4.30 (q,  $J=7.1$  Hz, 2H), 1.33 (t,  $J=7.1$  Hz, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 168.53 (s), 165.55 (s), 161.99 (s), 156.37 (s), 152.01 (s), 146.29 (s), 132.81 (s), 129.74 (s), 122.74 (s), 122.20 (s), 118.34 (s), 116.42 (s), 94.04 (s), 65.88 (s), 61.59 (s), 14.19 (s); HRMS,  $m/z$  calcd. for  $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{ClNaO}_6^+[\text{M}+\text{Na}]^+$  397.044 9, found 397.045 7.

4-((2-氧代-2H-6-氟苯并吡喃-4-基)氧)苯氧乙酸乙酯 (CPA-4): 白色固体; 产率 42.9%;  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.70~7.63 (m, 1H), 7.33 (dd,  $J=6.9, 2.4$  Hz, 2H), 7.13~7.07 (m, 2H), 7.05~6.98 (m, 2H), 5.45 (s, 1H), 4.66 (s, 2H), 4.30 (q,  $J=7.1$  Hz, 2H), 1.32 (t,  $J=7.1$  Hz, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 168.54 (s), 165.80 (d,  $J=2.5$  Hz), 162.24 (s), 158.72 (d,  $J=244.4$  Hz), 156.33 (s), 149.73 (d,  $J=1.6$  Hz), 146.30 (s), 122.20 (s), 120.31 (d,  $J=24.6$  Hz), 118.48 (d,  $J=8.2$  Hz), 116.40 (s), 116.29 (d,  $J=9.0$  Hz), 116.04 (d,  $J=14.2$  Hz), 108.92 (d,  $J=25.5$  Hz), 93.99 (s), 65.84 (s), 61.55 (s), 14.17 (s); HRMS,  $m/z$  calcd. for  $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{FNaO}_6^+[\text{M}+\text{Na}]^+$  381.074 5, found 381.075 1.

4-((2-氧代-2H-6-甲氧基苯并吡喃-4-基)氧)苯氧乙酸乙酯 (CPA-5): 白色固体; 产率 50.3%;  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.42 (d,  $J=3.0$  Hz, 1H), 7.29 (t,  $J=7.8$  Hz, 1H), 7.19 (dd,  $J=9.1, 3.0$  Hz, 1H), 7.14~7.09 (m, 2H), 7.04~6.98 (m, 2H), 5.41 (s, 1H), 4.66 (s, 2H), 4.30 (q,  $J=7.1$  Hz, 2H), 3.89 (s, 3H), 1.33 (t,  $J=7.1$  Hz, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 168.55 (s), 166.43 (s), 162.81 (s), 156.25 (s), 156.03 (s), 148.14 (s), 146.56 (s), 122.33 (s), 121.08 (s), 118.02 (s), 116.37 (s), 115.65 (s), 104.69 (s), 93.63 (s), 65.91 (s), 61.56 (s), 55.93 (s), 14.19 (s); HRMS,  $m/z$  calcd. for  $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{NaO}_7^+[\text{M}+\text{Na}]^+$  393.094 5, found 393.095 1.

4-((2-氧代-2H-7-溴苯并吡喃-4-基)氧)苯氧乙酸乙酯 (CPA-6): 白色固体; 产率 44.7%;  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.87 (d,  $J=8.5$  Hz, 1H), 7.55 (d,  $J=1.8$  Hz, 1H), 7.48 (dd,  $J=8.5, 1.8$  Hz, 1H), 7.13~7.07 (m, 1H), 7.04~6.97 (m, 1H), 5.42 (s, 1H), 4.65 (s, 1H), 4.30 (q,  $J=7.1$  Hz, 1H), 1.32 (t,  $J=7.1$  Hz, 1H);  $^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 168.52 (s), 166.15 (s), 161.86 (s), 156.35 (s), 153.85 (s), 146.34 (s), 127.57 (s), 126.86 (s), 124.22 (s), 122.23 (s), 120.09 (s), 116.40 (s), 114.43 (s), 93.47 (s), 65.89 (s), 61.58 (s), 14.19 (s); HRMS,  $m/z$  calcd. for  $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{BrNaO}_6^+[\text{M}+\text{Na}]^+$  440.994 4, found 440.995 0.

4-((2-氧代-2H-7-氯苯并吡喃-4-基)氧)苯氧乙酸乙酯 (CPA-7): 白色固体; 产率 53.5%;  $^1\text{H}$  NMR

(500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.94 (d,  $J=8.5$  Hz, 1H), 7.38 (d,  $J=1.9$  Hz, 1H), 7.33 (dd,  $J=8.5$ , 2.0 Hz, 1H), 7.12~7.07 (m, 2H), 7.04~6.97 (m, 2H), 5.40 (s, 1H), 4.66 (s, 2H), 4.30 (q,  $J=7.1$  Hz, 2H), 1.32 (t,  $J=7.1$  Hz, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 168.53 (s), 166.10 (s), 161.98 (s), 156.34 (s), 153.93 (s), 146.34 (s), 138.83 (s), 124.75 (s), 124.15 (s), 122.23 (s), 117.12 (s), 116.40 (s), 114.04 (s), 93.26 (s), 65.88 (s), 61.58 (s), 14.19 (s); HRMS,  $m/z$  calcd. for  $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{ClNaO}_6^+[\text{M}+\text{Na}]^+$  397.044 9, found 397.045 5。

4-((2-氧代-2H-7-氟苯并吡喃-4-基)氧)苯氧乙酸乙酯 (CPA-8): 白色固体; 产率 57.6%;  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 8.08~7.92 (m, 1H), 7.14~7.05 (m, 4H), 7.05~6.97 (m, 2H), 5.36 (s, 1H), 4.66 (s, 2H), 4.30 (q,  $J=7.1$  Hz, 2H), 1.33 (t,  $J=7.1$  Hz, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 168.52 (s), 166.23 (s), 164.21 (s), 162.27 (s), 156.31 (s), 154.89 (d,  $J=13.0$  Hz), 146.35 (s), 125.01 (d,  $J=10.4$  Hz), 122.25 (s), 116.37 (s), 112.26 (d,  $J=22.7$  Hz), 112.05 (d,  $J=2.6$  Hz), 104.29 (d,  $J=25.6$  Hz), 92.32 (d,  $J=1.6$  Hz), 65.86 (s), 61.55 (s), 14.18 (s); HRMS,  $m/z$  calcd. for  $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{FNaO}_6^+[\text{M}+\text{Na}]^+$  381.074 5, found 381.075 5。

4-((2-氧代-2H-7-甲氧基苯并吡喃-4-基)氧)苯氧乙酸乙酯 (CPA-9): 白色固体; 产率 40.3%;  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.89 (d,  $J=8.8$  Hz, 1H), 7.13~7.06 (m, 1H), 7.03~6.96 (m, 1H), 6.91 (dd,  $J=8.8$ , 2.4 Hz, 1H), 6.84 (d,  $J=2.4$  Hz, 1H), 5.27 (s, 1H), 4.65 (s, 1H), 4.30 (q,  $J=7.1$  Hz, 1H), 3.90 (s, 1H), 1.32 (t,  $J=7.1$  Hz, 1H);  $^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 168.58 (s), 166.99 (s), 163.60 (s), 163.14 (s), 156.16 (s), 155.54 (s), 146.63 (s), 124.13 (s), 122.35 (s), 116.28 (s), 112.41 (s), 108.62 (s), 100.57 (s), 90.80 (s), 65.91 (s), 61.54 (s), 55.82 (s), 14.19 (s); HRMS,  $m/z$  calcd. for  $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{NaO}_7^+[\text{M}+\text{Na}]^+$  393.094 5, found 393.095 3。

### 2.3 除草活性测定<sup>[19-21]</sup>

油菜平皿法: 直径 6 cm 的培养皿中铺好一张直径 5.6 cm 的滤纸, 加入 2 mL 一定浓度的供试化合物溶液, 播种浸种 4~6 h 的油菜种子 15 粒, 在  $(28\pm 1)^\circ\text{C}$  下黑暗培养 66 h 后测定胚根长度。通过黑暗条件下化合物对油菜胚根的生长抑制来检测化合物的除草活性, 每个实验组设置三个平行。

稗草小杯法: 在 50 mL 的烧杯底部铺满一层大小一致的玻璃球, 然后放一张与杯底大小一致的滤纸, 加入配置好的待测化合物溶液, 并设置一个只加蒸馏水的空白对照。播种出芽一致的稗草种子 10 粒, 在  $(28\pm 1)^\circ\text{C}$  的光室内培养 60 h, 测定稗草幼苗地上长度。通过光照条件下化合物对稗草幼苗株高的生长抑制来检测化合物的除草活性, 每个实验组设置三个平行。

土壤处理: 在直径 8 cm 的塑料小杯中放入一定量的土, 加入一定量的水, 播种后覆盖一定厚度的土壤, 于花房中培养, 幼苗出土前以塑料覆盖。每天加一定量的清水以保持正常生长。土壤处理(出苗前), 14 天后调查结果, 测定地上部鲜重, 以鲜重抑制百分数来表示药效, 每个实验组设置三个平行。

茎叶处理: 在直径 8 cm 的塑料小杯中放入一定量的土, 加入一定量的水, 播种后覆盖一定厚度的土壤, 于花房中培养, 幼苗出土前以塑料覆盖。每天加一定量的清水以保持正常生长。当幼苗长到一定时期进行茎叶喷雾处理, 21 天后调查结果, 测定地上部鲜重, 以鲜重抑制百分数来表示药效, 每个实验组设置三个平行。

## 3 结论

以取代邻羟基苯乙酮和碳酸二乙酯为原料, 经三步反应合成了 18 个含香豆素结构的芳氧苯氧羧酸类化合物, 其结构经  $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR 及高分辨质谱确证。初步的平皿小杯活性测试结果显示, 该类化合物对单子叶植物具有较好的抑制活性。其中, 化合物 CPP-4 在  $100\ \mu\text{g/mL}$  浓度下对稗草的抑制率达到 87.4%。通过构效关系研究发现, 在香豆素的 6-位引入取代基有利于提高化合物的除草活性, 且在香豆素 6-位引入氟原子比引入溴原子、氯原子或甲基更有利于提高除草活性; 通过平行比较法分析了化合物 CPP 和 CPA 的除草性, 发现当  $\text{R}_1$  为甲基时有利于提高化合物的除草活性。这些初步的构效关系结果为今后化合物的改造提供了一些有用的信息。此外, 温室盆栽活性测试结果显示, 在  $1\ 500\ \text{g/hm}^2$  施药量情况下, 化合物 CPP-

4 对稗草和马唐的土壤处理呈现出很好的防除效果,抑制率达到 80%以上。因此,化合物 CPP-4 可以作为新型芳氧苯氧羧酸酯类除草剂先导化合物进行进一步的优化。

### 参 考 文 献

- [1] FOCKE M, GIERINGER E, SCHWAN S, et al. Fatty acid biosynthesis in mitochondria of grasses: malonyl-coenzyme a is generated by mitochondrial-localized acetyl-coenzyme a carboxylase[J]. *Plant Physiology*, 2003, 133: 875-884.
- [2] ZHANG H L, YANG Z R, SHEN Y, et al. Crystal structure of the carboxyltransferase domain of acetyl-coenzyme a carboxylase[J]. *Science*, 2003, 299: 2064-2067.
- [3] DÉLYE C, ZHANG X Q, MICHEL S, et al. Molecular bases for sensitivity to acetyl-coenzyme a carboxylase inhibitors in black-grass [J]. *Plant Physiology*, 2005, 137: 794-806.
- [4] MOON J K, KEUM Y S, HWANG E C, et al. Hapten syntheses and antibody generation for a new herbicide, metamifop[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2007, 55: 5416-5422.
- [5] XIE Y, PENG W, DING F, et al. Quantitative structureactivity relationship (QSAR) directed the discovery of 3-(pyridin-2-yl)benzenesulfonamide derivatives as novel herbicidal agents[J]. *Pest Management Science*, 2018, 74: 189-199.
- [6] GHEREKHLOO J, MOHASSEL M H R, MAHALATI M N, et al. Confirmed resistance to aryloxyphenoxypropionate herbicides in *Phalaris minor* populations in Iran[J]. *Weed Biology and Management*, 2015, 11: 29-37.
- [7] LOVREET S S, JENNA M, PETER B, et al. Basis of ACCase and ALS inhibitor resistance in *Hordeum glaucum* Steud[J]. *Pest Management Science*, 2017, 73: 1638-1647.
- [8] TANG W, ZHOU F Y, ZHANG Y, et al. Resistance of American sloughgrass (*Beckmannia syzigachne*) populations to ACCase-inhibiting herbicides involves three different target site mutations from China[J]. *Pesticide Biochemistry and Physiology*, 2015, 124: 93-96.
- [9] SHARIFI-RAD J, CRUZ-MARTINS N, LOPEZ-JORNET P, et al. Natural coumarins: exploring the pharmacological complexity and underlying molecular mechanisms[J]. *Oxidative Medicine and Cellular Longevity*, 2021, 6492346.
- [10] 刘瑾林, 周红, 郭富友, 等. 香豆素类化合物的农药活性及东莨菪内酯杀螨作用机理研究进展[J]. *农药学学报*, 2019, 21: 692-708.
- [11] COSTAL T M, TAVARES L B B, De OLIVEIRA D. Fungi as a source of natural coumarins production[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2016, 100: 6571-6584.
- [12] HAIG T J, SEAL A N, PRATLEY J E, et al. Lavender as a source of novel plant compounds for the development of a natural herbicide [J]. *Journal of Chemical Ecology*, 2009, 35: 1129-1136.
- [13] NEBO L, VARELA R M, MOLINILLO J M G, et al. Phytotoxicity of alkaloids, coumarins and flavonoids isolated from 11 species belonging to the rutaceae and meliaceae families[J]. *Phytochemistry Letters*, 2014, 8: 226-232.
- [14] YAN Z Q, WANG D D, CUI H Y, et al. Phytotoxicity mechanisms of two coumarin allelochemicals from *Stellera chamaejasme* in lettuce seedlings[J]. *Acta Physiologiae Plantarum*, 2016, 38: 248.
- [15] Peterson J K, Harrison H F, Jackson D M. Biological activities and contents of scopolin and scopoletin in sweetpotato clones[J]. *Horticultural Science*, 2003, 38: 1129-1133.
- [16] PENG W W, FU X X, XIONG Z H, et al. Chemical components from the stems and leaves of *Clausena lansium* (Lour.) Skeels and their potential herbicidal effects[J]. *Pest Management Science*, 2021, 77: 1355-1360.
- [17] PADILHA G, BIRMAN P T, DOMINGUES M, et al. Convenient Michael addition/ $\beta$ -elimination approach to the synthesis of 4-benzyl- and 4-aryl-selenyl coumarins using diselenides as selenium sources[J]. *Tetrahedron Letters*, 2017, 58(10): 985-990.
- [18] 刘斌, 谢龙观, 徐效华, 等. 3-苯甲酰基-4-羟基香豆素衍生物的合成、晶体结构及其除草活性研究[J]. *有机化学*, 2011, 31(12): 2067-2073.
- [19] OGAWA H, YAMADA I, ARAI K, et al. Mode of bleaching phytotoxicity of herbicidal diphenylpyrrolidinones[J]. *Pest Management Science*, 2001, 57(1): 33-40.
- [20] WANG B L, DUGGLEBY R G, LI Z M, et al. Synthesis, crystal structure and herbicidal activity of mimics of intermediates of the KARI reaction[J]. *Pest Management Science*, 2005, 61(4): 407-412.
- [21] ZHANG M, XU X H, CUI Y, et al. Synthesis and herbicidal potential of substituted auronones[J]. *Pest Management Science*, 2012, 68(11): 1512-1522.

(责任编辑:刘庆松)