

松油烯-4-醇酯醚类衍生物的合成 及其杀虫活性研究

马志卿, 黑育荣, 陈根强, 蔡崇林, 张 兴

(西北农林科技大学 无公害农药研究服务中心 陕西省生物农药工程技术研究中心, 陕西 杨凌 712100)

【摘 要】 【目的】寻找新的高活性杀虫化合物。【方法】以松油烯-4-醇为原料, 对其 4 位羟基进行修饰, 设计合成了 6 种松油烯-4-醇酯类衍生物 Z1~Z6 和 2 种松油烯-4-醇醚类衍生物 M1~M2, 其中 Z3、Z5 为新化合物, 其结构经核磁共振谱、高分辨质谱等方法确证; 并分别测定了合成衍生物对家蝇的杀虫作用。【结果】目标化合物普遍对家蝇具有一定的熏蒸和触杀活性, 其中熏蒸活性均弱于松油烯-4-醇; 丙酸酯衍生物的触杀活性明显提高, 其 LD_{50} 为 0.038 7 mg/头, 触杀毒力是松油烯-4-醇的 3.42 倍; 苯甲酸酯、苯磺酸酯和对甲苯磺酸酯衍生物的触杀活性也有所提高; 而丙烯酸酯、甲醚、乙醚衍生物的活性大幅下降。【结论】4 位羟基的改变对衍生物的杀虫活性有较大影响。

【关键词】 松油烯-4-醇; 结构修饰; 酯类衍生物; 醚类衍生物; 杀虫活性

【中图分类号】 S482.3⁺9

【文献标识码】 A

【文章编号】 1671-9387(2009)07-0147-05

Synthesis and insecticidal activity of terpinen-4-ol ester and ether analogues

MA Zhi-qing, HEI Yu-rong, CHEN Gen-qiang, CAI Chong-lin, ZHANG Xing

(Biorational Pesticide Research & Development Center of Northwest A&F University/Shaanxi Research Center of Biopesticide
Technology and Engineering, Yangling, Shaanxi 712100, China)

Abstract: 【Objective】 The study was to find new highly active compounds. 【Method】 Six ester derivatives and two ether derivatives were synthesized with terpinen-4-ol, and their structures were confirmed by NMR and HRMS. The insecticidal activity of the eight derivatives on the *Musca domestica* L. were determined. 【Result】 The derivatives all exhibited higher contact activity than terpinen-4-ol, among which Z2 the exhibited highest activity with LD_{50} of 0.038 7 mg/insect. 【Conclusion】 The change of bit-4 has an important impact on the insecticidal activity of the terpinen-4-ol.

Key words: terpinen-4-ol; structure modification; ester derivative; ether derivative; insecticidal activity

对具有杀虫活性天然产物的结构改造是研发新农药的基础, 也是创制新型农药的主要途径。西北农林科技大学无公害农药研究服务中心从杀虫植物砂地柏(*Sabina vulgaris* Ant)精油中分离得到松油烯-4-醇, 测试表明, 该化合物对小菜蛾、粘虫、棉铃虫、玉米象等多种试虫均表现出强烈的熏蒸、忌避及

触杀活性^[1-3]。蔡崇林等^[4]对该化合物进行了初步的衍生合成, 结果发现, 其衍生物大多具有一定的杀虫活性。本研究在此基础上, 以松油烯-4-醇为原料, 对其 4 位羟基进行修饰, 设计合成了 6 种松油烯-4-醇酯类衍生物和 2 种松油烯-4-醇醚类衍生物, 并测试了其家蝇成虫的触杀和熏蒸活性。

* [收稿日期] 2008-10-12

[基金项目] 国家自然科学基金项目(30600404)

[作者简介] 马志卿(1975—), 男, 新疆奇台人, 副教授, 博士, 主要从事生物农药及农药毒理学研究。Tel:029-87091884;
E-mail:mazhiqing2000@126.com

[通信作者] 张 兴(1952—), 男, 陕西周至人, 教授, 博士生导师, 主要从事生物农药研究。Tel:029-87093344;
E-mail:zhxing1952@126.com

1 仪器与材料

1.1 仪器及试剂

仪器: RE-52C 型旋转蒸发仪; Finnigan Trace DSQ GC+Trace GC/MS 分析仪; Avance DRX-200 Hz 型核磁共振仪; HP 5988 型四极杆质谱仪。

试剂: 松油烯-4-醇(97%原油, 百灵威化学公司); 乙酰氯、苯甲酰氯、苯磺酰氯、对甲苯磺酰氯、乙醚、二氯甲烷、吡啶、四氢呋喃、石油醚、乙酸乙酯、氢化钠、碳酸钠、无水硫酸钠等均为分析纯。其中乙醚、二氯甲烷、吡啶、四氢呋喃严格按照标准的方法进行无氧无水处理^[5]。所有反应均用薄层层析(TLC)跟踪监测, 薄层层析硅胶为 GF254。采用 5% 硫酸/乙醇溶液或碘缸显色, 也可以直接紫外光照射显色。产物

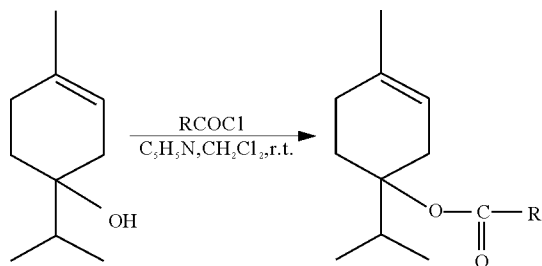


图 1 化合物 Z1~Z4 的合成路线

Z1. R = -CH₃; Z2. R = -CH₂CH₃; Z3. R = -CH=CH₂;
Z4. R = -C₆H₅

Fig. 1 Synthesis route of compd Z1-Z4

Z1(乙酸酯衍生物 1-isopropyl-4-methyl cyclohex-3-enyl acetate)的合成 将松油烯-4-醇(50 mmol)、吡啶(150 mmol), 加入到 30 mL 干燥的二氯甲烷中, 然后搅拌中滴加新重蒸过的乙酰氯(100 mmol), 室温下搅拌反应 24~48 h。通过薄层层析来监测反应进程。待反应完成后, 以饱和的 Na₂CO₃ 水溶液终止反应, 去除乙酰氯, 然后用乙醚萃取。每个反应的有机层用水洗 3 次, 再用无水 Na₂SO₄ 脱水, 真空旋转蒸发抽干溶剂, 用柱层析分离纯化产物(石油醚-乙酸乙酯体积比 20:1)。

Z2(丙酸酯衍生物 1-isopropyl-4-methylcyclohex-3-enyl propionate)的合成 丙酰氯的制备参照 Brown^[7]的方法。将松油烯-4-醇(50 mmol)、吡啶(100 mmol), 加入到 20 mL 干燥的二氯甲烷中, 然后搅拌中滴加丙酰氯(150 mmol)。室温下搅拌反应 48 h。反应的检测, 产物处理、分离纯化同乙酸酯衍生物。

Z3(丙烯酸酯衍生物 1-isopropyl-4-methylcyclohex-3-enyl acrylate)的合成 丙烯酰氯的制备参

使用 0.05~0.075 mm 柱层析硅胶纯化。

1.2 试验材料

供试昆虫: 家蝇(*Musca domestica* L.): 从中国科学院动物所引进未接触过任何杀虫剂的家蝇敏感品系, 在西北农林科技大学无公害农药研究服务中心室内(T : (25±1) °C; RH : 70%~80%; L/D: 12 h/12 h)饲养, 试验时挑选个体大小一致的 4 日龄成虫供试。

2 合成实验

2.1 松油烯-4-醇酯类衍生物的合成

松油烯-4-醇酯类衍生物的合成参照 Pamela 等^[6]的方法。合成路线见图 1, 2。

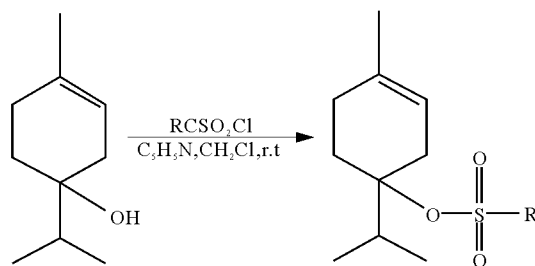


图 2 化合物 Z5~Z6 的合成路线

Z5. R = -C₆H₅; Z6. R = -C₆H₄CH₃

Fig. 2 Synthesis route of compd Z5-Z6

照 Rehberg 等^[8]的方法。将松油烯-4-醇(50 mmol)、吡啶(100 mmol), 加入到 20 mL 干燥的二氯甲烷中, 然后搅拌中滴加丙烯酰氯(100 mmol), 室温下搅拌反应 48 h。反应的检测, 产物处理、分离纯化同乙酸酯衍生物。

Z4(苯甲酸酯衍生物 1-isopropyl-4-methylcyclohex-3-enyl benzoate)的合成 在松油烯-4-醇(50 mmol)中, 加入 25 mL 二氯甲烷作溶剂, 再加入吡啶(150 mmol), 然后搅拌中滴加经重蒸纯化的苯甲酰氯(100 mmol), 室温下搅拌反应 48 h。反应的检测, 产物处理、分离纯化同乙酸酯衍生物。

Z5(苯磺酸酯衍生物 1-isopropyl-4-methylcyclohex-3-enyl benzene sulfonate)的合成 在松油烯-4-醇(50 mmol)中, 加入 20 mL 二氯甲烷作溶剂, 再加入吡啶(150 mmol), 然后搅拌中滴加重蒸纯化的苯磺酰氯(100 mmol), 室温下搅拌反应 48 h。反应的检测, 产物处理、分离纯化同乙酸酯衍生物。

Z6(对甲苯磺酸酯衍生物 1-isopropyl-4-methylcyclohex-3-enyl-4-methyl benzene sulfonate)的

合成 在松油烯-4-醇(50 mmol)中,加入 15 mL 无水乙醚作溶剂,再加入吡啶(150 mmol),然后搅拌中添加经重结晶的对甲苯磺酰氯(100 mmol),室温下搅拌反应 48 h。反应的检测,产物处理、分离纯化同乙酸酯衍生物。

2.2 松油烯-4-醇醚类衍生物的合成

松油烯-4-醇醚类衍生物的合成参照 Jung 和 Kass 的方法^[9]。合成路线见图 3。

M1(甲醚化衍生物 4-isopropyl-4-methoxy-1-methyl cyclohex-1-ene)的合成 向 250 mL 烧瓶中依次加入 50% NaH (50 mmol)、THF 25 mL,搅拌中滴加 $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SO}_2$ (50 mmol),然后再滴加松油烯-4-醇(50 mmol),油浴加热回流反应,TCL 检测反应进程。反应产物水洗 3 次,分出上层有机层,用无水 Na_2SO_4 脱水,真空旋转蒸发抽干溶剂,用柱层析分离纯化产物(石油醚-乙酸乙酯体积比 20:1)。

M2(乙醚化衍生物 4-ethoxy-4-isopropyl-1-methyl cyclohex-1-ene)的合成 向 250 mL 烧瓶中依次加入 50% NaH (50 mmol),THF 25 mL,搅拌中滴加 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{SO}_2$ (50 mmol),然后再滴加松油烯-4-醇(50 mmol),油浴加热回流反应,TCL 检测反应进程。反应产物水洗 3 次,分出上层有机层,用无水 Na_2SO_4 脱水,真空旋转蒸发抽干溶剂,用柱层析分离纯化产物(石油醚-乙酸乙酯体积比 20:1)。

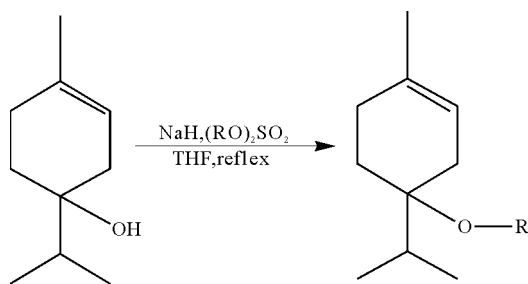


图3 化合物 M1~M2 的合成

M1. R = $-\text{CH}_3$; M2. R = $-\text{CH}_2\text{CH}_3$

Fig. 3 Synthesis route of compd M1—M2

2.3 化合物结构的鉴定

通过 ^1H NMR、 ^{13}C NMR、HRMS 确证目标衍生物的特性。

Z1:淡黄色液体,产率 87.3%。 ^1H NMR (200 MHz, CDCl_3) δ ppm: 0.88 (3H, s, 10-H), 0.91 (3H, s, 9-H), 1.71 (3H, s, 7-H), 1.98 (3H, s, H-12), 1.71~2.48 (6H, m, 3, 5, 6-H), 2.71~2.78 (1H, m, 8-H), 5.25 (1H, m, 2-H); ^{13}C NMR (50 MHz, CDCl_3) δ ppm:

16.9, 17.5, 22.2, 23.1, 27.3, 27.7, 29.8, 32.2, 85.9, 117.5, 133.5, 170.6; HRMS (ESI) m/z : $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_2 + \text{NH}_4^+$, 理论值 214.180 7, 实测值 214.180 4。

Z2:淡黄色液体,产率 80.2%。 ^1H NMR (200 MHz, CDCl_3) δ ppm: 0.87 (3H, s, 10-H), 0.91 (3H, s, 9-H), 1.09 (3H, t, 13-H), 1.66 (3H, s, 7-H), 1.56~2.49 (6H, m, 3, 5, 6-H), 2.19~2.31 (2H, q, 12-H), 2.68~2.82 (1H, m, 8-H), 5.25 (1H, m, 2-H); ^{13}C NMR (50 MHz, CDCl_3) δ ppm: 9.4, 16.9, 17.5, 23.1, 27.4, 28.8, 29.9, 32.3, 85.6, 98.9, 117.6, 133.5, 174.0; HRMS (ESI) m/z : $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_2 + \text{NH}_4^+$, 理论值 228.151 8, 实测值 228.151 7。

Z3:淡黄色液体,产率 76.5%。 ^1H NMR (200 MHz, CDCl_3) δ ppm: 0.89 (3H, s, 10-H), 0.926 (3H, s, 9-H), 1.70 (3H, s, 7-H), 1.61~2.50 (6H, m, 3, 5, 6-H), 2.76~2.79 (1H, m, 8-H), 5.25 (1H, m, 2-H), 5.68~5.74 (1H, s, 13-H), 5.97~6.11 (1H, m, 12-H), 6.24~6.33 (1H, s, 13'-H); ^{13}C NMR (50 MHz, CDCl_3) δ ppm: 17.2, 17.5, 23.1, 25.0, 27.2, 34.5, 37.6, 86.8, 123.4, 128.3, 130.2, 134.0, 166.5; HRMS (ESI) m/z : $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_2 + \text{NH}_4^+$, 理论值 226.180 7, 实测值 226.180 7。

Z4:淡黄色液体,产率 70.3%。 ^1H NMR (200 MHz, CDCl_3) δ ppm: 0.94 (3H, s, 10-H), 0.976 (3H, s, 9-H), 1.71 (3H, s, 7-H), 1.54~2.04 (6H, m, 3, 5, 6-H), 2.13~2.35 (1H, m, 8-H), 5.31 (1H, m, 2-H), 7.49~7.72 (2H, m, 13, 17-H), 8.14~8.18 (3H, m, 14, 15, 16-H); ^{13}C NMR (50 MHz, CDCl_3) δ ppm: 16.7, 16.9, 21.9, 25.8, 27.8, 32.7, 36.9, 89.8, 117.6, 128.1, 128.2, 129.3, 129.5, 132.3, 132.6, 132.7, 167.0; HRMS (ESI) m/z : $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}_2 + \text{NH}_4^+$, 理论值 276.196 4, 实测值 276.196 1。

Z5:淡黄色液体,产率 83.2%。 ^1H NMR (200 MHz, CDCl_3) δ ppm: 0.872 (3H, s, 10-H), 0.906 (3H, s, 9-H), 1.71 (3H, s, 7-H), 1.59~2.11 (6H, m, 3, 5, 6-H), 2.13~2.29 (1H, m, 8-H), 5.37 (1H, m, 2-H); 7.58~7.63 (3H, m, 13, 14, 15-H), 7.94~7.97 (2H, m, 12, 16-H); ^{13}C NMR (50 MHz, CDCl_3) δ ppm: 16.7, 17.1, 23.5, 24.9, 27.4, 34.5, 38.2, 74.3, 123.9, 129.6, 129.7, 130.8, 130.9, 134.1, 134.9, 142.3; HRMS (ESI) m/z : $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_3\text{S} + \text{Na}^+$, 理论值 317.118 7, 实测值 317.118 8。

Z6:淡黄色液体,产率 79.3%。 ^1H NMR (200 MHz, CDCl_3) δ ppm: 0.87 (3H, s, 10-H), 0.91 (3H,

s,9-H),1.71(3H,s,7-H),1.63~2.01(6H,m,3,5,6-H),2.03~2.21(1H,m,8-H),2.35(3H,s,17-H),5.37(1H,m,2-H),7.26~7.40(2H,m,13,15-H),7.93~7.98(2H,m,12,16-H);¹³C NMR(50 MHz,CDCl₃)δppm:16.9,17.1,23.7,24.6,25.1,26.8,34.5,37.6,73.9,124.1,129.6,129.8,130.6,130.9,134.3,138.7,144.6;HRMS(ESI)*m/z*:C₁₇H₂₄O₃S+NH₄⁺,理论值326.1790,实测值326.1788。

M1:无色液体,产率86.3%。¹H NMR(200 MHz,CDCl₃)δppm:0.86(3H,s,10-H),1.01(3H,s,9-H),1.71(3H,s,7-H),1.62~2.07(6H,m,3,5,6-H),2.10~2.16(1H,m,8-H),3.16(3H,s,11-H),5.26(1H,m,2-H);¹³C NMR(50 MHz,CDCl₃)δppm:16.4,16.8,23.4,26.7,29.4,35.8,38.7,55.9,85.2,123.9,134.7;HRMS(ESI)*m/z*:C₁₁H₂₀O+Na⁺,理论值191.1412,实测值191.1410。

M2:无色液体,产率81.7%。¹H NMR(200 MHz,CDCl₃)δppm:0.86(3H,s,10-H),0.87(3H,

s,9-H),1.10~1.17(3H,t,12-H),1.71(3H,s,7-H),1.62~2.09(6H,m,3,5,6-H),2.10~2.16(1H,m,8-H),3.28~3.39(2H,m,11-H),5.26(1H,m,2-H);¹³C NMR(50 MHz,CDCl₃)δppm:16.1,16.6,17.5,23.3,27.4,29.1,34.5,39.1,63.9,82.7,118.2,133.7;HRMS(ESI)*m/z*:C₁₂H₂₂O+NH₄⁺,理论值200.2014,实测值200.2011。

3 松油烯-4-醇衍生物的杀虫活性

3.1 生物活性的测定方法

熏蒸活性的测定采用三角瓶熏蒸法,触杀活性的测定采用毛细管点滴法。每处理重复3次,每重复20头试虫,以丙酮处理为对照,熏蒸活性4h(触杀活性24h)后检查结果,统计死亡率,并以Abbott公式校正,以机率值分析法求毒力回归方程,并求出致死中量(LD₅₀)及95%置信限。

3.2 松油烯-4-醇及其衍生物的熏蒸毒力测定结果

由表1可见,松油烯-4-醇衍生物对家蝇均具有一定的熏杀作用,但活性均弱于松油烯-4-醇。

表 1 松油烯-4-醇及其衍生物对家蝇的熏蒸毒力测定结果(4 h)

Table 1 Fumigation acticity of derivatives of terpinen-4-ol against *Musca domestica* L. (4 h)

供试化合物 Compd	毒力方程 LD-P	χ^2	LC ₅₀ /(μL·L ⁻¹)	95%置信限/(μL·L ⁻¹) 95% FL
松油烯-4-醇 Terpinen-4-ol	Y=3.776 2+1.879 9X	0.71	4.476 9	3.559~5.632
Z1	Y=3.129 4+2.395 4X	1.24	6.038 5	5.055~7.213
Z2	Y=1.766 8+3.341 6X	0.45	9.240 5	8.173~10.538
Z3	Y=2.178 3+2.610 0X	6.34	12.053 5	10.181~14.270
Z4	Y=0.138 1+4.401 3X	0.78	12.724 6	11.542~14.028
Z5	Y=2.476 4+2.595 4X	9.09	9.383 1	7.890~11.158
Z6	Y=2.037 6+2.482 4X	0.09	15.608 2	13.052~18.666
M1	Y=1.797 5+2.496 6X	1.57	19.175 0	16.192~22.708
M2	Y=1.091 1+3.749 9X	0.83	11.025 2	9.927~12.245

表 2 松油烯-4-醇及其衍生物对家蝇的触杀毒力测定结果(24 h)

Table 2 Evaluation of contact toxicity of derivatives of terpinen-4-ol against *Musca domestica* L. (24 h)

供试化合物 Compd	毒力方程 LD-P	χ^2	LD ₅₀ /(mg·头 ⁻¹)	95%置信限/(mg·头 ⁻¹) 95% FL
松油烯-4-醇 Terpinen-4-ol	Y=6.395 9+1.589 0X	0.24	0.132 3	0.091~0.192
Z1	Y=6.079 1+1.474 0X	1.47	0.185 3	0.129~0.267
Z2	Y=8.350 4+2.372 0X	0.26	0.038 7	0.030~0.049
Z3	Y=4.462 2+2.253 7X	0.87	1.732 4	1.354~2.217
Z4	Y=7.776 2+2.211 3X	0.13	0.055 5	0.044~0.071
Z5	Y=7.513 9+2.267 1X	0.30	0.077 8	0.064~0.099
Z6	Y=7.966 5+2.899 7X	0.21	0.094 8	0.079~0.114
M1	Y=4.950 3+1.810 0X	0.34	1.065 2	0.781~1.453
M2	Y=6.064 2+1.856 2X	0.51	0.267 1	0.193~0.369

3.3 松油烯-4-醇及其衍生物的触杀毒力测定结果
由表2可以看出,松油烯-4-醇酯类衍生物对家

蝇均具有一定的触杀作用。其中丙酸酯衍生物的触杀活性明显提高,其LD₅₀为0.0387mg/头,触杀毒

力是松油烯-4-醇的 3.42 倍;苯甲酸酯、苯磺酸酯和对甲苯磺酸酯衍生物的触杀活性也有所提高;而丙烯酸酯、甲醚、乙醚衍生物的触杀活性大幅度下降。

4 讨 论

杀虫剂的熏蒸活性与其蒸汽压、比重、分子大小等理化性质密切相关。本研究中,合成的 6 种酯类衍生物及 2 种醚类衍生物对家蝇的熏蒸活性均低于母体化合物松油烯-4-醇,且呈现出随置换基团越大活性下降幅度越大的趋势,这种变化可能与其分子增大及挥发性下降有关。而 4 种酯类衍生物的触杀活性高于松油烯-4-醇,其中丙酸酯衍生物的触杀活性是松油烯-4-醇的 3.42 倍,苯甲酸酯、苯磺酸酯和对甲苯磺酸酯衍生物的触杀活性也有所提高,但丙烯酸酯、甲醚和乙醚衍生物的活性则大幅下降。触杀活性的提高可能与化合物的亲酯性增强有关,也可能与其对靶标的亲和力增强有关。可见,对松油烯-4-醇进行结构修饰,可得到杀虫活性很高的化合物,然而对其活性中心的确定和构效关系,还有待于进一步深入地研究。

志谢:在化合物波谱数据的测定过程中,兰州大学功能有机分子化学国家重点实验室田瑄教授提供了很大帮助,在此表示衷心感谢。

[参考文献]

[1] 陈根强,冯俊涛,马志卿,等. 松油烯-4-醇对几种昆虫的熏蒸毒力及其致毒症状 [J]. 西北农林科技大学学报:自然科学版, 2004,32(7):50-56.
Chen G Q, Feng J T, Ma Z Q, et al. Fumigation effect and symptom of terpinen-4-ol against several insects [J]. Journal of Northwest Sci-Tech University of Agriculture and Forestry: Nature Science Edition, 2004,32(7):50-56. (in Chinese)

[2] 马志卿,张 兴. 松油烯-4-醇对粘虫幼虫的生物活性 [J]. 昆虫学报, 2004,47(3):329-333.
Ma Z Q, Zhang X. Insecticidal activity of terpinen-4-ol against larvae of the oriental armyworm, *Mythimna separate* (Walker) (Lepidoptera: Noctuidae) [J]. Acta Entomologica Sinica, 2004, 47(3):329-333. (in Chinese)

[3] 陈根强,冯俊涛,陈安良,等. 植物精油组分松油烯-4-醇研究进展 [J]. 西北农林科技大学学报:自然科学版, 2004,32(8):130-133.
Chen G Q, Feng J T, Chen A L, et al. Research progress on the ingredient of plant essential oil terpinen-4-ol [J]. Journal of Northwest Sci-Tech University of Agriculture and Forestry: Nature Science Edition, 2004,32(8):130-133. (in Chinese)

[4] 蔡崇林,冯俊涛,陈安良,等. 新型杀虫活性物质松油烯-4-醇衍生物的合成 [J]. 西北农林科技大学学报:自然科学版, 2004, 32(7):41-44.
Cai C L, Feng J T, Chen A L, et al. Synthesis of new analogous in secticidal compound terpinen-4-ol [J]. Journal of Northwest Sci-Tech University of Agriculture and Forestry: Nature Science Edition, 2004,32(7):41-44. (in Chinese)

[5] 谭 镇,张功成. 精细有机合成实验 [M]. 兰州:兰州大学出版社, 2002.
Tan Z, Zhang G C. Fine organic synthesis experiments [M]. Lanzhou: Lanzhou University Press, 2002. (in Chinese)

[6] Pamela J R, Joel R C. Insecticidal properties of monoterpenoid derivatives to the housefly and red flour beetle [J]. Pestic Sci, 1994,41:195-202.

[7] Brown H C. A convenient preparation of volatile acid chlorides [J]. Am Chem Soc, 1938,60:1325.

[8] Rehberg C E, Dixon M B, Fisher C H. Polymerizable esters of lactic acid. #-Carbalkoxyethyl acrylates and methacrylates [J]. Am Chem Soc, 1945,67:208-210.

[9] Jung M E, Kass S M. Facile synthesis of a substituted bicyclo [4. 2. 1]. nonane via an anionic [1,3]-sigmatropic shift: Use of long range 2D HETCOR and difference NOE in structure determination [J]. Tetrahedron Lett, 1989,30:641.