

苯并色烯类化合物合成方法的探讨*

金劲松^{1,2}, 宋森川³, 林伟忠², 黎逢权², 陈国强², 李红山³, 宋化灿²

(1. 广东中烟工业有限责任公司, 广东 广州 510610;

2. 中山大学化学与化学工程学院, 广东 广州 510275;

3. 嘉应学院化学系, 广东 梅州 514015)

摘要: 以取代苯甲醛、丙二腈和2-萘酚(或2,7-萘二酚)为原料合成出了3-氨基-2-氰基-1-(4-取代苯基)-1H-苯并[f]色烯类物质,后者在冰醋酸或者醋酸钠催化作用下,乙酸酐中回流,合成出苯并色烯并嘧啶类化合物。这类化合物的关环反应条件易于实施,后处理简单,易于纯化,属于首次报道。

关键词: 合成; 苯并[f]色烯类化合物; 苯并[f]色烯并嘧啶类化合物

中图分类号: O621.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579(2009)02-0066-05

The Exploration of the Synthetic Method for Benzochromenopyrimidine Derivatives

JING Jinsong^{1,2}, SONG Senchuan³, LIN Weizhong², LI Fengquan²,
CHEN Guoqiang², LI Hongshan³, SONG Huacan²

(1. China Tobacco Guangdong Industrial Corporation Limited, Guangzhou 510610, China;

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China

3. Department of Chemistry, Jiaying University, Meizhou 514015, China)

Abstract: A series of benzo [f] chromeno [2, 3-d] pyrimidine derivatives were prepared using acetic acid or sodium acetate as catalyst by the condensation- cyclization reaction of acetic anhydride and 2-amino-3-cyanobenzo [f] chromene derivatives which were synthesized by the reaction of substituted-benzoaldehyde, malononitrile and naphthalen-2-ol. This cyclization reaction of 2-amino-3-cyanobenzo [f] chromene derivatives could be finished easily and the product was easily purified, and this method is reported for the first time.

Key words: benzo [f] chromene derivatives; benzo [f] chromeno [2, 3-d] pyrimidine derivatives

据世界卫生组织报告,20世纪90年代全世界癌症发病每年约1000万人,每年死亡约700万人,2001-2010这10年内,全球将有8400万人死于癌症。癌症在全球危害的日趋严重性,早已引起了人们的重视。在手术、放疗、化疗以及生物疗法这四大疗法中,化疗起着举足轻重的作用,并且是最有希望的手段之一。尽管目前已经研究过的抗癌药物超过50万种,常用于临床的有200多种,但

大多数药物只能使病情缓解,无法达到治愈的目的。因此寻找和发现具有新型结构和新的作用机制、且高效低毒的抗肿瘤药物,是目前抗肿瘤药物研发的重要方向。2008年我国卫生部已经投入上千亿元启动了新药研发,其中抗肿瘤新药物研发占据相当大的份额。鉴于这种情况,我们开展了色烯类化合物的合成与生物活性研究。因为这类物质具

* 收稿日期: 2008-11-25

基金项目: 广东省科技厅科技计划资助项目(2003C103006; 2007B060401068); 国家重点实验室开放课题资助项目(2007-01)

作者简介: 金劲松(1970年生),男,工程师; 通讯作者: 宋化灿; E-mail: yjhxhc@mail.sysu.edu.cn

有很多生物活性^[1-5], 最突出的表现是其抗癌活性; 嘧啶类化合物, 如5-氟尿嘧啶、氮杂胞苷等, 是目前临床用量较大的抗癌药物; 喹唑酮类物质也是一类重要抗癌药物^[6-10]。本课题组希望把色烯、嘧啶和喹唑酮的结构单元合并一起, 设计合成出苯

并色烯并嘧啶类衍化合物, 为下步抗癌药物活性测试与筛选提供测试样品。该类化合物的合成方法尚未有文献报道, 本文对此类化合物的合成方法进行了探讨。其合成路线和所合成的化合物结构如图1。

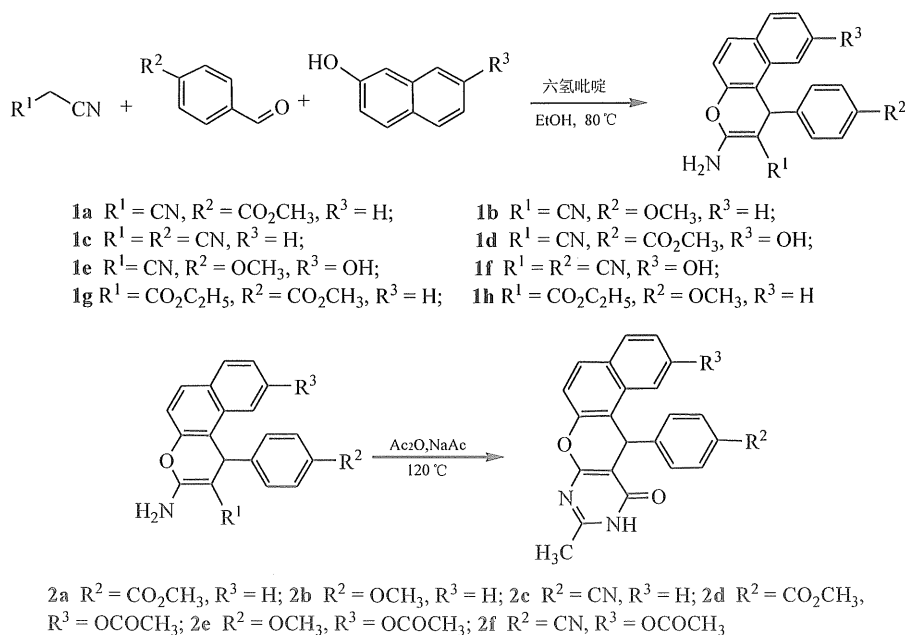


图1 目标化合物的合成路线和结构

Fig. 1 The synthetic route and the structures of target compounds

1 实验部分

1.1 实验仪器与试剂

核磁共振仪 Mercury-Plus300 (美国 VARIAN); 质谱仪岛津 LCMS-2010A (ESI, 日本岛津); 红外光谱分析仪 Equinox-55 FT-IR (德国 Bruker); 熔点仪 WRS1B 数字熔点仪 (上海精密科学仪器有限公司), 温度计未校正。所使用的化学试剂均为分析醇, 液体醛使用前经过重蒸。试剂来源于天津市化学试剂一厂、广州试剂一厂和广州试剂二厂。

1.2 合成

1.2.1 苯并色烯类化合物的合成^[11-12]

化合物 1a, 1b, 1c, 1d, 1e, 1f 的合成: 取 1.00 g (6.9 mmol) β-萘酚和 0.55 g (8.3 mmol) 丙二腈, 加入到 50 mL 的圆底烧瓶中, 再加入 20 mL 乙醇、8.3 mmol 取代苯甲醛和 2~3 滴哌啶, 80 °C 回流 24 h。抽滤、收集固体物质, 少量乙醚洗涤固体, 必要时用乙醇-丙酮重结晶得色烯类化合物 1a, 1b, 1c, 1d, 1e, 1f。

4-(1-(3-氨基-2-氰基-1H-苯并 [f] 色烯

基)) 苯甲酸甲酯 (1a): 淡黄色粉末, 产率 78.5%, θ_{mp} 218 ~ 219 °C。¹H NMR (CDCl₃) δ : 3.77 (s, 3H), 4.60 (s, 2H), 5.20 (s, 1H), 7.14 ~ 7.18 (m, 4H), 7.29 (t, J = 3.3 Hz, 2H), 7.49 (t, J = 3.0 Hz, 1H), 7.70 ~ 7.75 (m, 4H), 7.84 (d, J = 8.1 Hz, 2H)。IR (KBr) ν/cm^{-1} : 3 384, 3 314, 3 200, 2 951, 2 192, 1 708, 1 651, 1 595, 1 412, 1 291, 1 234, 1 186, 1 110, 1 032, 967, 817, 739, 677, 491。MS (ESI) m/z : 355 [M - 1]⁻。

3-氨基-2-氰基-1-(4-甲氧基苯基)-1H-苯并 [f] 色烯 (1b): 黄绿色粉末, 产率 74.2%, θ_{mp} 191 ~ 192 °C。¹H NMR (DMSO) δ : 3.66 (s, 3H), 5.23 (s, 1H), 6.80 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 6.92 (s, 1H), 7.09 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 7.31 (d, J = 9.0 Hz, 1H), 7.39 ~ 7.42 (m, 2H), 7.89 ~ 7.91 (m, 3H)。IR (KBr) ν/cm^{-1} : 3 432, 3 342, 3 066, 2 923, 2 838, 2 185, 1 650, 1 591, 1 508, 1 454, 1 400, 1 298, 1 234, 1 177, 1 080, 1 032, 971, 827, 742, 670, 551, 519, 452。MS (ESI) m/z :

z : 329 $[M+1]^+$ 。

3-氨基-2-氰基-1-(4-氰基苯基)-1H-苯并 [f] 色烯 (1c): 土黄色粉末, 产率 70.3%, θ_{mp} 242 ~ 224 °C (分解)。¹H NMR (DMSO) δ : 5.47 (s, 1H), 7.15 (s, 2H), 7.32 ~ 7.42 (m, 5H), 7.71 ~ 7.78 (m, 3H), 7.86 ~ 7.96 (m, 2H)。IR (KBr) ν/cm^{-1} : 3 443, 3 304, 3 180, 3 065, 2 227, 2 185, 1 652, 1 591, 1 510, 1 404, 1 233, 1 183, 1 084, 1 034, 972, 843, 809, 743, 687, 620, 552, 451。MS (ESI) m/z : 322 $[M-1]^-$ 。

4-(1-(3-氨基-9-羟基-2-氰基-1H-苯并 [f] 色烯基)) 苯甲酸甲酯 (1d): 白色粉末, 产率 88.8%, θ_{mp} 258 分解。¹H NMR (DMSO) δ : 3.79 (s, 3H), 5.14 (s, 1H), 6.92 ~ 6.98 (m, 2H), 7.00 (s, 1H), 7.07 (d, $J = 8.7$ Hz, 1H), 7.28 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 7.73 (d, $J = 8.7$ Hz, 1H), 7.78 (d, $J = 9.0$ Hz, 1H), 7.87 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 9.86 (s, 1H)。IR (KBr) ν/cm^{-1} : 3 390, 3 196, 2 955, 2 186, 1 701, 1 652, 1 595, 1 518, 1 410, 1 292, 1 230, 1 113, 957, 837, 748。MS (ESI) m/z : 371 $[M-1]^-$ 。

3-氨基-9-羟基-2-氰基-1-(4-甲氧基苯基)-1H-苯并 [f] 色烯 (1e): 淡黄绿色粉末, 产率 65.5%, θ_{mp} 246 ~ 247 °C。¹H NMR (DMSO) δ : 3.67 (s, 3H), 4.94 (s, 1H), 6.82 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 6.86 (s, 2H), 6.92 ~ 6.97 (m, 2H), 7.03 (m, 3H), 7.73 (m, 2H), 9.81 (s, 1H)。IR (KBr) ν/cm^{-1} : 3 460, 3 348, 2 189, 1 654, 1 595, 1 511, 1 452, 1 410, 1 231, 1 181, 1 082, 1 026, 905, 838, 774, 680, 523。MS (ESI) m/z : 345 $[M+1]^+$ 。

3-氨基-9-羟基-2-氰基-1-(4-甲氧基苯基)-1H-苯并 [f] 色烯 (1f): 淡紫色粉末, 产率 75.4%, θ_{mp} 285 ~ 287 °C。¹H NMR (DMSO) δ : 5.18 (s, 1H), 6.90 (s, 1H), 6.96 (dd, $J_1 = 8.7$ Hz, $J_2 = 1.8$ Hz, 1H), 7.04 ~ 7.08 (m, 3H), 7.22 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 7.72 ~ 7.80 (m, 4H), 9.86 (s, 1H)。IR (KBr) ν/cm^{-1} : 3 330, 2 230, 2 188, 1 654, 1 594, 1 515, 1 411, 1 231, 1 083, 897, 844, 670, 552。MS (ESI) m/z : 338 $[M-1]^-$ 。

化合物 1g, 1h 的合成: 操作方法与 1a, 1b, 1c, 1d, 1f 的合成相同, 只是以 0.94 g (8.3 mmol) 氰基乙酸乙酯代替丙二腈。

2-(3-氨基-1-(4-(甲氧基羰基)苯基)-1H-苯并 [f] 色烯基) 甲酸乙酯 (1g): 白色粉末,

产率 80.1%。¹H NMR (DMSO) δ : 3.63 (s, 3H), 3.75 (s, 3H), 5.57 (s, 1H), 7.36 ~ 7.50 (m, 5H), 7.71 (s, 2H), 7.76 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H), 7.88 ~ 7.92 (m, 2H), 7.97 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H)。IR (KBr) ν/cm^{-1} : 3 411, 3 300, 2 992, 2 947, 1 683, 1 611, 1 524, 1 436, 1 402, 1 285, 1 223, 1 186, 1 110, 1 078, 1 026, 964, 820, 776, 733, 626, 478。MS (ESI) m/z : 402 $[M-1]^-$ 。

2-(3-氨基-1-(4-甲氧基苯基)-1H-苯并 [f] 色烯基) 甲酸乙酯 (1h): 黄白色粉末, 产率 83.2%, θ_{mp} 154 ~ 155 °C。¹H NMR (DMSO) δ : 1.1 (t, $J = 3.9$ Hz, 3H), 3.64 (s, 3H), 3.98 (q, $J = 6.9$ Hz, 2H), 4.95 (s, 1H), 6.75 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H), 7.1 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H), 7.24 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 7.49-7.62 (m, 3H), 7.72 (s, 2H), 7.85 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H), 8.26 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H)。IR (KBr) ν/cm^{-1} : 3 376, 3 279, 2 978, 2 835, 1 674, 1 609, 1 519, 1 469, 1 374, 1 301, 1 266, 1 229, 1 178, 1 094, 1 025, 804, 756, 656, 560, 532。

1.2.2 苯并色烯并嘧啶类化合物 2a, 2b, 2c, 2d, 2e 和 2f 的合成^[12-13]

称取 1 mmol 的苯并色烯类化合物加入到 25 mL 圆底烧瓶中, 加入 12 mL Ac_2O 作为溶剂, 再加入 0.02 g 醋酸钠, 120 °C 回流 24 ~ 48 h, TLC 监测反应。等原料消失后, 停止反应, 静置冷却, 抽滤, 洗涤, 干燥得苯并色烯并嘧啶环类产物。如产物未析出, 则浓缩溶液, 冷冻至析出沉淀。分别用少量乙醇和蒸馏水洗涤, 烘干, 称量得目标产物 2a, 2b, 2c, 2d, 2e 和 2f。

4-(5-(4, 5-二氢-2-甲基-4-氧代-3H-苯并 [f] 色烯基并 [2, 3-d] 嘧啶基)) 苯甲酸甲酯 (2a): 黄白色粉末, 产率 61.5%, $\theta_{mp} > 295$ °C。¹H NMR (DMSO) δ : 2.29 (s, 3H), 3.76 (s, 3H), 5.82 (s, 1H), 7.45 ~ 7.52 (m, 6H), 7.79 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H), 7.91 ~ 7.98 (m, 4H), 12.57 (s, 1H)。IR (KBr) ν/cm^{-1} : 3 000, 2 944, 2 853, 2 784, 1 723, 1 652, 1 608, 1 505, 1 432, 1 395, 1 278, 1 233, 1 187, 1 154, 1 108, 1 026, 958, 853, 821, 748, 702, 578。MS (ESI) m/z : 400 $[M+1]^+$ 。

5-(4-甲氧基苯基)-2-甲基-3H-苯并 [f] 色烯基并 [2, 3-d] 嘧啶基-4 (5H)-酮 (2b): 褐色粉末, 产率 63.3%, $\theta_{mp} > 300$ °C。¹H NMR (DMSO) δ : 2.27 (s, 3H), 3.61 (s, 3H), 5.66

(s, 1H), 6.72 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H), 7.19 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H), 7.40 ~ 7.47 (m, 3H), 7.86 ~ 7.97 (m, 3H)。IR (KBr) ν/cm^{-1} : 3 431, 3 003, 2 892, 1 645, 1 596, 1 508, 1 434, 1 393, 1 314, 1 232, 1 171, 1 079, 1 031, 953, 815, 745, 574, 521。MS (ESI) m/z : 371 $[M+1]^+$ 。

5-(4-氰基苯基)-2-甲基-3H-苯并 [f] 色烯基并 [2, 3-d] 嘧啶基-4 (5H)-酮 (2c): 灰黄色粉末, 产率 53.0%, $\theta_{\text{mp}} > 285^\circ\text{C}$ 。 $^1\text{H NMR}$ (DMSO) δ : 2.28 (s, 3H), 5.83 (s, 1H), 7.41 ~ 7.51 (m, 5H), 7.64 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H), 7.90 ~ 7.97 (m, 3H) IR (KBr) ν/cm^{-1} : 3 421, 3 149, 3 012, 2 899, 2 789, 2 228, 1 646, 1 599, 1 495, 1 430, 1 396, 1 320, 1 279, 1 260, 1 232, 1 174, 1 105, 1 078, 1 026, 845, 812, 751, 583。MS (ESI) m/z : 366 $[M+1]^+$ 。

4-(5-(4, 5-二氢-2-甲基-4-氧代-3H-(3-乙酸酯基苯)并 [f] 色烯基并 [2, 3-d] 嘧啶基)) 苯甲酸甲酯 (2d): 白色粉末, 产率 51.6%, $\theta_{\text{mp}} > 290^\circ\text{C}$ 。 $^1\text{H NMR}$ (DMSO) δ : 2.28 (s, 6H), 3.76 (s, 3H), 5.74 (s, 1H), 7.23 (dd, $J_1 = 8.7$ Hz, $J_2 = 2.1$ Hz, 1H), 7.45 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 7.49 (d, $J = 8.7$ Hz, 1H), 7.69 (d, $J = 1.8$ Hz, 1H), 7.77 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H), 7.96 (d, $J = 6.3$ Hz, 1H), 7.99 (d, $J = 6.3$ Hz, 1H)。IR (KBr) ν/cm^{-1} : 3 007, 2 853, 1 762, 1 642, 1 588, 1 402, 1 280, 1 199, 1 110, 1 018, 924, 846, 761, 703, 575。MS (ESI) m/z : 455 $[M-1]^-$ 。

5-(4-甲氧基苯基)-2-甲基-3H-(3-乙酸酯基苯)并 [f] 色烯基并 [2, 3-d] 嘧啶基-4 (5H)-酮 (2e): 白色粉末, 产率 26.2%, $\theta_{\text{mp}} > 310^\circ\text{C}$ 。 $^1\text{H NMR}$ (DMSO) δ : 2.27 (s, 3H), 2.29 (s, 3H), 3.61 (s, 3H), 5.58 (s, 1H), 6.73 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 7.14-7.25 (m, 3H), 7.46 (d, $J = 9.0$ Hz, 1H), 7.71 (s, 1H), 7.95 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H), 12.47 (s, 1H)。IR (KBr) ν/cm^{-1} : 3 430, 2 845, 1 756, 1 643, 1 594, 1 507, 1 398, 1 242, 1 169, 1 023, 922, 842, 802, 574。MS (ESI) m/z : 427 $[M-1]^-$ 。

5-(4-氰基苯基)-2-甲基-3H-(3-乙酸酯基苯)并 [f] 色烯基并 [2, 3-d] 嘧啶基-4 (5H)-酮 (2f): 白色粉末, 产率 33.9%, $\theta_{\text{mp}} > 295^\circ\text{C}$ 。 $^1\text{H NMR}$ (DMSO) δ : 2.28 (s, 6H), 5.78 (s, 1H), 7.23 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.49 ~ 7.52 (m, 3H), 7.65 ~ 7.72 (m, 3H), 7.89 (m, 2H),

12.6 (s, 1H)。IR (KBr) ν/cm^{-1} : 3 005, 2 863, 2 231, 1 762, 1 648, 1 593, 1 505, 1 395, 1 319, 1 267, 1 204, 1 165, 1 078, 1 015, 924, 844, 580。MS (ESI) m/z : 422 $[M-1]^+$ 。

2 结果与讨论

2.1 苯并色烯类化合物的合成

苯并色烯类化合物要在回流条件下进行, 该反应比较缓慢, 一般要反应一天以上。加入哌啶的量为催化量。

把2-萘酚改为2, 7-萘二酚同样条件下反应, 产物收率变化不大, 说明2-萘酚和2, 7-萘二酚在该反应条件下的反应活性相近。

把丙二腈改为氰基乙酸乙酯同样条件下反应, 产物由2-氰基-1H-苯并 [f] 色烯转为2-乙氧基羰基-1H-苯并 [f] 色烯, 产率几乎没有变化, 说明丙二腈和氰基乙酸乙酯在该反应条件下的反应活性几乎相同。

2.2 苯并色烯并嘧啶类化合物的合成

苯并色烯在乙酸酐作为溶剂的条件下 120°C 回流 24 ~ 48 h, 方可形成苯并色烯并嘧啶类化合物。反应催化剂可以用冰醋酸或者醋酸钠, 不过加入醋酸钠的反应速率比加入冰醋酸快很多。

对于9-羟基苯并色烯类化合物 (1d, 1e, 1f), 在乙酸酐溶剂中关环形成苯并色烯并嘧啶类化合物的同时, 9-位羟基被乙酰化形成乙酸酯。从产率来看, 1d, 1e, 1f 的关环形成的产物产率 (51.6% ~ 26.2%) 要比 1a, 1b, 1c 低 (63.5% ~ 53.0%)。

总之, 利用6种苯并色烯, 在冰醋酸或者醋酸钠催化作用下, 乙酸酐中回流, 成功地合成出苯并色烯并嘧啶类化合物。反应产率在 63.5% ~ 26.2%, 反应条件易于实施, 后处理简单, 易于纯化。这类化合物的关环反应属于首次报道。

参考文献:

- [1] CAI S X, ZHANG H, JIANG S C, et al. Preparation of substituted 4H-chromenes and analogs as activators of caspases and inducers of apoptosis and their uses against cancer and other disorders [P]. WO 2002092594, 2002.
- [2] SHANKAR G, SOLOW-CORDERO D, SPENCER J V, et al. Methods of treating conditions associated with an Edg-3 receptor [P]. U. S. 2004167185, 20040826.
- [3] SHANKAR G, SOLOW-CORDERO D, SPENCER J V, et al. Methods using Edg receptor modulators for the treatment of Edg receptor-associated conditions [P]. WO

- 2003062392, 2003.
- [4] KEMNITZER W, KASIBHATLA S, JIANG S. Discovery of 4-aryl-4H-chromenes as a new series of apoptosis inducers using a cell- and caspase-based high-throughput screening assay. 2. Structure-activity relationships of the 7- and 5-, 6-, 8-positions [J]. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 2005, 15: 4745 - 4751.
- [5] KEMNITZER W, DREWE J, JIANG S. Discovery of 4-Aryl-4H-chromenes as a new series of apoptosis inducers using a cell- and caspase-based high-throughput screening assay. structure-activity relationships of the 4-aryl group [J]. *J Med Chem*, 2004, 47: 6299 - 6310.
- [6] FUJII N, YAMASHITA Y, MIZUKAMI T, et al. Correlation between the formation of cleavable complex with topoisomerase I and growth-inhibitory activity for saintopin-type antibiotics [J]. *Molecular Pharmacology*, 1997, 51 (2): 269 - 276.
- [7] MARTIN P, RODIER S, MONDON M, et al. Synthesis and cytotoxic activity of tetracenomycin d and of saintopin analogues [J]. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 2001, 10(2): 253 - 260.
- [8] LAUGHLIN M, THORNE T L. Methods for treating vascular disruption disorders [P]. WO 2008124828, 2008.
- [9] LAUGHLIN M. Preparation of *N*-(4-methoxyphenyl)-*N*-methyl-*N*-(2-methylquinazolin-4-yl)amine hydrochloride for treatment of melanoma [P]. WO 2008124823, 2008.
- [10] BECK H P, KOHN T, RUBENSTEIN S, et al. Discovery of potent LPA2 (EDG4) antagonists as potential anticancer agents [J]. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 2008, 18(3): 1037 - 1041.
- [11] TANG S G, GU X F, WEI P. Ethyl 2-amino-4-phenyl-4H-benzo[h]chromene-3-carboxylate [J]. *Acta Crystallographica, Section E: Structure Reports Online*, 2006, E62(1): 136 - 137.
- [12] MARTIN N, MARTINEZ-GRAU A, SEOANE C, et al. The synthesis of 2-amino-4-aryl-3-ethoxycarbonyl-4H-naphtho[1,2-b]pyrans revisited [J]. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 1995, 32(4): 1225 - 1228.
- [13] PLASKON A S, RYABUKHIN S V, VOLOCHNYUK D M, et al. A new one-step route for the synthesis of fused pyrido[1,2-a]pyrimidin-4-ones [J]. *Synthesis*, 2008 (7): 1069 - 1077.

(上接第 65 页)

- [4] TU Yongqiang. Structure of two new sesquiterpenoid insect antifeedants from *Celastrus rosthornianus* [J]. *J Chem Soc Perkin Trans*, 1991 (2): 425.
- [5] TU Yongqiang, LI Z Z, CHEN Y Z. A sesquiterpene from *Celastrus rosthornianus* [J]. *Phytochemistry*, 1992, 31: 1415.
- [6] TU Yongqiang. A sesquiterpene polyol ester from *Celastrus rosthornianus* [J]. *Phytochemistry*, 1992, 31: 2155.
- [7] TU Yongqiang, TAN Zhen, WU Tongxing, et al. Two new sesquiterpenoids from *Celastrus rosthornianus* [J]. *J Nat Prod*, 1992, 55 (1): 126 - 128.
- [8] WANG K W. A new fatty acid ester of triterpenoid from *Celastrus rosthornianus* with anti-tumor activities [J]. *Nat Prod Res*, 2007, 21 (7): 669 - 674.
- [9] WANG K W, SUN C R, WU X D, et al. Novel bioactive dammarane caffeoyl esters from *Celastrus rosthornianus* [J]. *Planta Med*, 2006, 72 (4): 370 - 372.
- [10] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典 (1 部) [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 151.
- [11] 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, 7 (3): 329 - 333.
- MA Zhiqing, ZHANG Xing. Insecticidal activity of terpinen-4-ol against larvae of the oriental armyworm, *Mythimna separata* (Walker) (Lepidoptera: Noctuidae) [J]. *Acta Entomologica Sinica*, 2004, 7 (3): 329 - 333.