含苯环(*E*)- β -Farnesene 类似物的设计、合成及驱避活性研究张景朋^a 秦耀果^a 李文浩^a 凌云^a
杨立波^b 宋敦伦^b 杨新玲^{*,a}^a 中国农业大学理学院应用化学系 北京 100193)^b 中国农业大学植物保护学院昆虫学系 北京 100193)

摘要 为了发现驱避蚜虫的新型高活性化合物,以蚜虫报警信息素(*E*)- β -farnesene (EBF)为先导,引入不同取代的苯环替代EBF结构中不稳定的共轭双键,设计了一系列含苯环的EBF类似物。优化了一条苯胺和香叶基氯反应的*N*-烷基化路线,在最优条件下以39%~83%的收率合成了19个目标化合物,所有化合物结构均通过¹H NMR、¹³C NMR及HRMS确证。生物活性测试结果表明,部分化合物对桃蚜具有一定驱避活性,其中**4d**、**4h**和**4k**驱避率分别高达56.3%、58.3%和50.3%。目标化合物构效关系显示4-位卤素取代化合物活性较高。

关键词 EBF类似物; 苯环; *N*-烷基化; 驱避活性; 构效关系

Design, Synthesis and Repellent Activity of (*E*)- β -Farnesene Analogues Containing Benzene Ring with Different SubstitutionsZhang, Jingpeng^a Qin, Yaoguo^a Li, Wenhao^a Ling, Yun^a Yang, Libo^b
Song, Dunlun^b Yang, Xinling^{*,a}^a Department of Applied Chemistry, College of Science, China Agricultural University, Beijing 100193)^b Department of Entomology, College of Plant Protection, China Agricultural University, Beijing 100193)

Abstract In order to discover novel compounds with high-activity to control aphid, aphid alarm pheromone (*E*)- β -farnesene (EBF) was chosen as lead compound and a series of substituted EBF analogues were designed by replacing unstable conjugated double bond of EBF with different substitutions benzene ring. An *N*-alkylation route was optimized by using aniline and (*E*)-1-chloro-3,7-dimethyl-2,6-octadiene. Nineteen EBF analogues were synthesized with yields of 39%~83% in this optimization reaction condition. Their structures were confirmed by ¹H NMR, ¹³C NMR and HRMS analysis. Bioassay showed that the title compounds demonstrated repellent activity against *Myzus persicae* (Sulzer). In particular, **4d**, **4h** and **4k** exhibited excellent repellent activity of 56.3%, 58.3% and 50.3% respectively. The performed structure-activity relationship indicated that introduction of halogen group at the 4 position of phenyl ring displayed relatively higher activity.

Keywords EBF analogues; benzene ring; *N*-alkylation; repellent activity; structure-activity relationship

作为一种世界性害虫,蚜虫的大范围发生给农业生产造成重大损失,其防治一直备受关注^[1,2]。以生态学为基础,利用蚜虫信息素的调控功能实现蚜虫种群综合防控,不仅能减少其他类型杀虫剂的使用,而且有利于生态环境的保护,已经成为蚜虫防治的重要策略^[3]。而通过开发环境友好的新型蚜虫控制剂则是实现蚜虫生态防治的重要途径。

蚜虫的报警反应是1971年Dahl^[4]首次报道的,这

种报警反应能减少蚜虫对作物的侵害。随后Kislow等^[5]研究发现引起蚜虫间报警反应的是其腹管分泌的一种气味物质,这种物质被称为蚜虫报警信息素。Bowers等^[6]首次分离、鉴定出其主要成分是反- β -法尼烯(*E*- β -farnesene,简称EBF)(图1)。EBF对蚜虫还具有其它多重生物活性^[7,8]。此外,EBF能够起到种间信息素的作用^[9],吸引瓢虫、草蛉、食蚜蝇等蚜虫的天敌^[10~12],并且增加蚜虫的寄生性昆虫如蚜茧蜂的产卵寄生活动^[13],

* E-mail: yangxl@cau.edu.cn

Received March 14, 2016; revised April 7, 2016; published online April 20, 2016.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21132003).

国家重点自然科学基金(No. 21132003)资助项目。

因此可以将其作为蚜虫控制新策略的一个潜在手段^[14]。尽管 EBF 具有多种优异的生物活性,但其易挥发、易在空气中氧化的缺陷大大限制了其在害虫防治中的应用。故国内外众多学者^[3,15-21]对 EBF 结构进行修饰和改造的目的均是期望发现活性与稳定性兼备的 EBF 类似物。

图 1 (E)-β-Farnesene 的结构
Figure 1 Structure of (E)-β-farnesene

本课题组一直从事 EBF 的结构改造工作,前期发现的含吡啶环的系列 EBF 类似物,以及含噻唑环、呋喃环、三嗪环等不同杂环取代的 EBF 类似物,它们不但对蚜虫表现出较好的驱避活性,而且稳定性大大提高,适宜田间使用^[18,21]。然而含苯环的 EBF 类似物鲜有研究报道,本论文拟将不同取代的苯环引入 EBF 骨架中,替代不稳定的共轭双键,同时用 CH₂ 的电子等排体 NH 替换其中与苯环相连的碳原子,设计合成一系列含苯环的 EBF 类似物,并对目标化合物的合成路线进行了优化,最后进行了目标化合物的驱避活性测试,期望发现结构新颖的高驱避活性的候选化合物,为进一步创制蚜虫控制剂奠定基础,目标物的合成路线见 Scheme 1。

图式 1 目标物的合成路线
Scheme 1 Synthetic route of target compounds

1 结果与讨论

1.1 目标物的合成讨论

1.1.1 反应条件的优化

本文所设计的系列化合物 4, 关于 4a 的合成报道较多,文献采用的大多是香叶醇和苯胺的 *N*-烷基化反应。如 Mashima 等^[22]以香叶醇(1)为烷基化试剂和苯胺(3a)在金属铂试剂催化及微波辐射条件下得到 4a, 产率 70%; Saito 等^[23]研究发现,用 Fe³⁺和氨基酸联合以及

加入 1,2,3,4,5-五甲基-1,3-环戊二烯共同催化作用下,在 100 °C 时可以将香叶醇(1)和苯胺(3a)直接转化为 4a, 产率 73%。上述方法虽然原料易得,但需要在高温、高压下反应,或者是采用比较昂贵的催化剂,其实际应用价值有限。芳胺与卤代烷的 *N*-烷基化反应是一类比较常见的反应,一般在常规条件下即可进行, Otsuka 等^[24]以香叶基氯(2)为烷基化试剂和苯胺(3a)在正丁基锂作用下制得 4a, 在参考此方法基础上,本文采用芳胺与卤代烷的 *N*-烷基化反应制备目标物 4, 同时对反应条件进行了优化。

卤代烷和芳胺的反应中,芳胺 N 的二取代反应是主要的副反应^[25-27], Rathman^[28]采用水性胶束表面活性剂十二烷基二甲基氧化胺(DDAO)作为相转移催化剂,对苯胺进行选择性单 *N*-烷基化,选择性大于 20。为了提高反应选择性并获得满意的收率,以香叶基氯 2 和苯胺 3a 的反应为模板研究了溶剂、催化剂、反应时间、温度、碱、相转移催化剂(DDAO)用量等因素对反应结果的影响(表 1)。

从表 1 数据可知,对于所选的四种溶剂,乙腈的收率最高(Entries 1~4)。KI 对香叶基氯(2)具有活化作用,催化量的 KI 能使反应收率从 40% (Entry 6)提高到 51% (Entry 4), 增加其用量反应收率不再升高(Entry 5)。反应时间对此反应影响明显,反应时间增加到 4 h 时收率 68%, 再增加反应时间到 6 和 8 h 收率反而下降为 65% 和 61% (Entries 7~10), 这是由于反应时间延长增加了副反应的发生,使单取代的产物 4a 转变为二取代的副产物。同时观察到此反应对温度比较敏感,低温(0 °C)和高温(reflux)都会使反应收率下降(Entry 10~11)。接着,我们考察了缚酸剂的种类和相转移催化剂 DDAO 的用量对该反应的影响(Entries 12~16)。实验结果表明:强碱(氢氧化钠)和三乙胺不利于该反应的进行,收率分别为 35% 和 59% (Entries 13~14); 虽然使用无机碱 Cs₂CO₃ 具有 69% 收率(Entry 12), 但从成本考虑选用 K₂CO₃ 更宜; 当 DDAO 的用量为 3 个当量时,该反应达到最高产率 75% (Entry 16)。

1.1.2 反应底物的拓展

为了研究此方法的适用范围,在最优化的反应条件下,对设计的一系列衍生物进行了合成,考察了不同取代苯胺的反应情况,结果见表 2。由实验结果可知:不同电子效应的取代基具有不同的反应活性,大致可以分为以下三种情况。对卤素、烷基等弱致电子基团,都能以稳定的收率(58%~78%)得到相应的目标化合物(Table 2, Entries 1~13), 并且苯环上取代基的位置及数量对该反应体系基本没有影响; 对强供电子基团甲氧基而言,在最优化条件下,主要生成二取代的副产物,然

表 1 苯胺与香叶基氯的 *N*-烷基化反应条件优化^aTable 1 The optimization of the *N*-alkylation conditions between **2** and **3a**

Entry	Base/(1 equiv.)	KI/equiv.	Solvent	Temperature/°C	Time/h	DDAO(equiv.)	Yield ^b /%
1	K ₂ CO ₃	0.1	CH ₂ Cl ₂	25	2	—	45
2	K ₂ CO ₃	0.1	CH ₃ COCH ₃	25	2	—	40
3	K ₂ CO ₃	0.1	CH ₃ CH ₂ OH	25	2	—	48
4	K ₂ CO ₃	0.1	CH ₃ CN	25	2	—	51
5	K ₂ CO ₃	1	CH ₃ CN	25	2	—	51
6	K ₂ CO ₃	—	CH ₃ CN	25	2	—	40
7	K ₂ CO ₃	0.1	CH ₃ CN	25	4	—	68
8	K ₂ CO ₃	0.1	CH ₃ CN	25	6	—	65
9	K ₂ CO ₃	0.1	CH ₃ CN	25	8	—	61
10	K ₂ CO ₃	0.1	CH ₃ CN	0	4	—	45
11	K ₂ CO ₃	0.1	CH ₃ CN	reflux	4	—	42
12	Cs ₂ CO ₃	0.1	CH ₃ CN	25	4	—	69
13	NaOH	0.1	CH ₃ CN	25	4	—	35
14	Et ₃ N	0.1	CH ₃ CN	25	4	—	59
15	K ₂ CO ₃	0.1	CH ₃ CN	25	4	1	70
16	K ₂ CO ₃	0.1	CH ₃ CN	25	4	3	75

^a 投料量: **2** (2 mmol), **3a** (6 mmol); ^b 柱层析收率.

后尝试改变反应温度, 结果在 0 °C 下能够以较高的收率(69%~83%)生成相应的目标化合物(Table 2, Entries 14~16); 对强吸电子基氰基和硝基来说, 在最优化条件下, 基本没有反应发生, 通过改变反应条件, 最终发现只有在强碱(NaOH)做缚酸剂和回流的反应条件下, 才能以较低的收率(48%和 39%)得到 **4r** 和 **4s** (Table 2, Entries 17~18). 之所以出现这种反应活性的差异, 是由于该反应属于 S_N2 亲核取代反应, 甲氧基的强供电子效应使得 **3o**~**3q** 的 N 上电子云密度显著增大, 其亲核性增强, 容易生成 N 上二取代的副产物, 而低温可抑制其亲核活性, 可使生成 **4o**~**4q** 的反应顺利进行; 相反, 氰基和硝基的强吸电子效应使得 **3r**~**3s** 的 N 上电子云密度显著降低, 其亲核性减弱, 反应不易发生, 只有采取强的反应条件(NaOH 为缚酸剂和乙腈中回流), 增加其亲核活性, 才能使反应进行.

1.2 目标物的驱避活性

以桃蚜为对象, 在 5 μg 剂量下测试了目标化合物的驱避活性, 结果见表 3. 从表 3 可以看出, 19 个目标物除了 **4p** 外均对桃蚜表现出一定的驱避活性, 其中以 **4d**、**4h** 和 **4k** 最为显著, 驱避率分别为 56.3%、58.3%和 50.3%. 虽然目标物驱避活性不及先导化合物 EBF (87.4%), 但与前文^[18]含噻唑环、三嗪环等杂环的 EBF 类似物相比, 活性得到提高, 这可能是由于含苯环的 EBF 类似物具有更好的疏水性, 并且其是可流动的液

体, 比含杂环的 EBF 类似物(固体)表现出更佳挥发性, 具有进一步深入研究的价值.

从表 3 观察到, 苯环上不同种类取代基的目标物表现出不同的驱避活性: 对同是 4-位取代的目标物而言, 4-溴和 4-氟取代的化合物 **4d**、**4h** 驱避活性分别为 56.3% 和 58.3%, 而 4-硝基和 4-氰基取代的化合物 **4r**、**4s** 驱避活性仅为 37.7%和 40.0%; 苯环上取代基数目对驱避活性影响显著: 苯环上二取代的目标物使驱避活性显著降低, 2-氟取代的化合物 **4g** 驱避活性为 46.3%, 但是苯环上 2 个氟取代的化合物 **4i**、**4j** 驱避活性分别为 32.8%和 36.4%, 此外 3-氯-4-甲基取代的化合物 **4n** 驱避活性也从 4-甲基取代的 49.9%降低到 22.7%; 苯环上取代基位置对驱避活性的影响: 对相同的吸电子取代基来说, 一般 4-位取代的驱避活性最高, 3-位取代的驱避活性最差, 如 **4d**>**4b**>**4c**, **4h**>**4g**, 而供电子取代基没有表现出此活性规律.

2 结论

本文对香叶基氯和苯胺的 *N*-烷基化反应的条件进行优化, 探索出一条最优化路线: 1 equiv. K₂CO₃ 缚酸剂、0.1 equiv. KI 催化剂、乙腈做溶剂、添加 3 equiv. 的 DDAO 在 25 °C 下反应 4 h, 产率 75%. 此方法最大的优点是在常规条件下反应, 避免使用微波反应器及昂贵的催化剂, 利用此方法合成出 19 个 EBF 类似物.

表2 反应底物的拓展^a

Table 2 Scope of the synthesis of stannanes

Entry	Compd.	R	Temperature/°C	Yield ^b /%
1	4b	2-Br	25	78
2	4c	3-Br	25	73
3	4d	4-Br	25	67
4	4e ^d	2-Cl	25	72
5	4f ^d	4-Cl	25	58
6	4g	2-F	25	76
7	4h	4-F	25	69
8	4i	2,6-F ₂	25	59
9	4j	2,4-F ₂	25	72
10	4k	2-CH ₃	25	69
11	4l	3-CH ₃	25	65
12	4m ^d	4-CH ₃	25	62
13	4n ^d	3-Cl-4-CH ₃	25	79
14	4o	2-OCH ₃	0	83
15	4p	3-OCH ₃	0	69
16	4q	4-OCH ₃	0	78
17 ^c	4r	4-CN	Reflux	48
18 ^c	4s	4-NO ₂	Reflux	39

^a 投料量: 2 (3 mmol), 3b~3q (9 mmol), 3r~3s (3 mmol); ^b 柱层析收率; ^c 缚酸剂为 NaOH (3 mmol); ^d 已知化合物^[29,30].

表3 目标化合物的驱避活性(5 μg, 桃蚜)^aTable 3 Repellent activity of target compounds (5 μg, *Myzus persicae*)

Compd.	R	Repellent rate/%	Compd.	R	Repellent rate/%
4a	H	48.5±2.0	4k	2-CH ₃	50.3±3.5
4b	2-Br	41.7±1.5	4l	3-CH ₃	34.7±1.9
4c	3-Br	32.0±1.7	4m	4-CH ₃	49.9±2.1
4d	4-Br	56.3±1.6	4n	3-Cl-4-CH ₃	22.7±3.3
4e	2-Cl	42.3±3.2	4o	2-OCH ₃	49.4±3.3
4f	4-Cl	47.1±6.7	4p	3-OCH ₃	0
4g	2-F	46.3±4.0	4q	4-OCH ₃	25.4±0.6
4h	4-F	58.3±1.1	4r	4-CN	37.7±2.9
4i	2,6-F ₂	32.8±2.8	4s	4-NO ₂	40.0±4.4
4j	2,4-F ₂	36.4±2.1	EBF		87.4±2.3

^a Repellent rate = Mean ± SE.

驱避活性测试结果表明, 系列目标物对桃蚜具有一定的驱避活性, 其中 4d、4h 和 4k 驱避率分别达到 56.3%、58.3%和 50.3%。初步构型关系分析可知, 苯环上取代基不同对目标物的驱避活性有一定影响, 当苯环上为二取代时, 目标物的驱避活性较差, 当苯环上为 4-位卤素原子取代时, 目标物驱避活性较高。针对目标物

表现出的活性规律的作用机制正在研究中。

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

Bruker DPX 300 MHz 核磁共振仪(以 TMS 为内标, CDCl₃ 为溶剂); Bruker APEX IV 傅立叶变换高分辨质谱; 本实验所用柱层析硅胶(200~300 目)和薄层板均为青岛海洋化工有限公司生产; 取代苯胺均购自北京偶合科技有限公司或百灵威化学技术有限公司; 所用试剂均为市售分析纯或化学纯试剂, 除特别注明外, 所用溶剂未经无水处理。

3.2 中间体香叶基氯(2)的制备

以香叶醇和三氯化磷为原料, 参照文献[28]方法制备香叶基氯(2), 产率 82.8%(文献产率 84.6%)。

3.3 目标物的制备

3.3.1 [(E)-3,7-二甲基-2,6-辛二烯-1-基]苯胺(4a)的制备

向 50 mL 三口瓶中依次加入 0.56 g (6 mmol)苯胺、0.04 g (0.2 mmol)碘化钾、0.28 g (2 mmol)碳酸钾、4.58 g (6 mmol) 30%的十二烷基二甲基氧化胺和 15 mL 乙腈, 搅拌溶解均匀。然后向反应体系中缓慢滴加 0.35 g (2 mmol)香叶基氯, 常温下反应 4 h。反应结束后加水洗涤, 二氯甲烷萃取, 无水硫酸钠干燥有机相, 浓缩, 柱层析纯化[V(石油醚): V(乙酸乙酯)=40:1], 得黄色液体 0.35 g^[24]。¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ: 1.61 (s, 3H, CH₃C), 1.68 (s, 3H, CH₃C), 1.70 (s, 3H, CH₃C), 2.01~2.12 (m, 4H, CCH₂CH₂C), 3.56 (s, 1H, NH), 3.70 (d, J=6.59 Hz, 2H, CH₂N), 5.06~5.11 (m, 1H, CH=C), 5.31~5.36 (m, 1H, CH=C), 6.60~6.72 (m, 3H, ArH), 7.14~7.24 (m, 2H, ArH); ¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz) δ: 16.2, 17.5, 25.5, 26.3, 39.3, 41.8, 112.7 (2C), 117.1, 121.4, 123.8, 129.0 (2C), 131.5, 138.8, 148.3; HRMS calcd for C₁₆H₂₄N (M+H)⁺: 230.1903, found 230.1907.

同法制得 4b~4n。

[(E)-3,7-二甲基-2,6-辛二烯-1-基]-2-溴苯胺(4b): 黄色液体。¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ: 1.62 (s, 3H, CH₃C), 1.69 (s, 3H, CH₃C), 1.73 (s, 3H, CH₃C), 2.04~2.14 (m, 4H, CCH₂CH₂C), 3.75 (t, J=5.78 Hz, 2H, CH₂N), 4.25 (s, 1H, NH), 5.08 (d, J=6.66 Hz, 1H, CH=C), 5.34 (t, J=5.97 Hz, 1H, CH=C), 6.54~6.64 (m, 2H, ArH), 7.15~7.26 (m, 1H, ArH), 7.41~7.44 (m, 1H, ArH); ¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz) δ: 16.3, 17.6, 25.6, 26.2, 39.3, 41.7, 109.5, 111.3, 117.4, 120.9, 123.7, 128.3, 131.5, 132.1, 139.3, 145.0; HRMS calcd for C₁₆H₂₃BrN (M+

H)⁺: 308.1008, found 308.1006.

[(*E*)-3,7-二甲基-2,6-辛二烯-1-基]-3-溴苯胺(**4c**): 黄色液体. ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ: 1.63 (s, 3H, CH₃C), 1.71 (d, *J*=4.83 Hz, 6H, (CH₃)₂C), 2.06~2.14 (m, 4H, CCH₂CH₂C), 3.68 (d, *J*=6.60 Hz, 2H, CH₂N), 5.11 (t, *J*=6.00 Hz, 1H, CH=C), 5.29~5.39 (m, 1H, CH=C), 6.50~6.53 (m, 1H, ArH), 6.74~6.82 (m, 2H, ArH), 7.02 (t, *J*=7.99 Hz, 1H, ArH); ¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz) δ: 16.2, 17.5, 25.5, 26.3, 39.3, 41.6, 111.4, 115.1, 119.7, 120.7, 123.1, 123.7, 130.2, 131.5, 139.4, 149.5; HRMS calcd for C₁₆H₂₃BrN (M+H)⁺: 308.1008, found 308.1006.

[(*E*)-3,7-二甲基-2,6-辛二烯-1-基]-4-溴苯胺(**4d**): 黄色液体. ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ: 1.61 (s, 3H, CH₃C), 1.69 (d, *J*=4.74 Hz, 6H, (CH₃)₂C), 2.04~2.12 (m, 4H, CCH₂CH₂C), 3.67 (d, *J*=6.30 Hz, 2H, CH₂N), 5.09 (t, *J*=6.12 Hz, 1H, CH=C), 5.30 (t, *J*=6.09 Hz, 1H, CH=C), 6.48 (d, *J*=8.85 Hz, 2H, ArH), 7.23 (d, 2H, *J*=2.04 Hz, ArH); ¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz) δ: 16.2, 17.5, 25.5, 26.3, 39.3, 41.8, 108.6, 114.2 (2C), 120.9, 123.7, 131.5, 131.7 (2C), 139.2, 147.2; HRMS calcd for C₁₆H₂₃BrN (M+H)⁺: 308.1008, found 308.1010.

[(*E*)-3,7-二甲基-2,6-辛二烯-1-基]-2-氯苯胺(**4e**)^[29]: 黄色液体. ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ: 1.62 (s, 3H, CH₃C), 1.69 (s, 3H, CH₃C), 1.73 (s, 3H, CH₃C), 2.07~2.14 (m, 4H, CCH₂CH₂C), 3.76 (d, *J*=6.60 Hz, 2H, CH₂N), 4.24 (s, 1H, NH), 5.09 (d, *J*=6.69 Hz, 1H, CH=C), 5.33~5.37 (m, 1H, CH=C), 6.61~6.67 (m, 2H, ArH), 7.12~7.26 (m, 2H, ArH); ¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz) δ: 16.2, 17.5, 25.5, 26.2, 39.3, 41.5, 111.1, 116.8, 118.9, 120.9, 123.7, 127.6, 128.8, 131.5, 139.3, 144.0; HRMS calcd for C₁₆H₂₃ClN (M+H)⁺: 264.1514, found 264.1514.

[(*E*)-3,7-二甲基-2,6-辛二烯-1-基]-4-氯苯胺(**4f**)^[29]: 黄色液体. ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ: 1.61 (s, 3H, CH₃C), 1.69 (d, *J*=0.99 Hz, 3H, CH₃C), 1.70 (t, *J*=0.56 Hz, 3H, CH₃C), 2.05~2.12 (m, 4H, CCH₂CH₂C), 3.67 (d, 2H, *J*=6.63 Hz, CH₂N), 5.06~5.11 (m, 1H, CH=C), 5.28~5.33 (m, 1H, CH=C), 6.51~6.55 (m, 2H, ArH), 7.10~7.13 (m, 2H, ArH); ¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz) δ: 16.2, 17.5, 25.5, 26.2, 39.3, 41.9, 113.7 (2C), 121.0, 121.6, 123.7, 128.8 (2C), 131.5, 139.2, 146.8; HRMS calcd for C₁₆H₂₃ClN (M+H)⁺: 264.1514, found 264.1513.

[(*E*)-3,7-二甲基-2,6-辛二烯-1-基]-2-氟苯胺(**4g**): 黄色液体. ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ: 1.61 (s, 3H, CH₃C), 1.69 (s, 3H, CH₃C), 1.72 (s, 3H, CH₃-C), 2.05~

2.13 (m, 4H, CCH₂CH₂C), 3.74 (d, *J*=6.57 Hz, 2H, CH₂N), 3.85 (s, 1H, NH), 5.08 (d, *J*=6.72 Hz, 1H, CH=C), 5.35 (t, *J*=6.06 Hz, 1H, CH=C), 6.61~6.73 (m, 2H, ArH), 6.93~7.03 (m, 2H, ArH); ¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz) δ: 16.2, 17.5, 25.5, 26.2, 39.3, 41.4, 112.0 (d, *J*=3.45 Hz), 114.0 (d, *J*=18.36 Hz), 116.2 (d, *J*=7.45 Hz), 121.0, 123.7, 124.3 (d, *J*=3.45 Hz), 131.5, 136.7 (d, *J*=11.44 Hz), 139.2, 151.5 (d, *J*=236.76 Hz); HRMS calcd for C₁₆H₂₃FN (M+H)⁺: 248.1809, found 248.1810.

[(*E*)-3,7-二甲基-2,6-辛二烯-1-基]-4-氟苯胺(**4h**): 黄色液体. ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ: 1.61 (s, 3H, CH₃C), 1.69 (d, *J*=4.98 Hz, 6H, (CH₃)₂C), 2.04~2.12 (m, 4H, CCH₂CH₂C), 3.67 (d, *J*=6.54 Hz, 2H, CH₂N), 5.08 (d, *J*=6.72 Hz, 1H, CH=C), 5.29~5.34 (m, 1H, CH=C), 6.53~6.58 (m, 2H, ArH), 6.8~6.92 (m, 2H, ArH); ¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz) δ: 16.2, 17.5, 25.5, 26.3, 39.3, 42.5, 113.5 (d, 2C, *J*=7.24 Hz), 115.4 (d, 2C, *J*=22.15 Hz), 121.3, 123.8, 131.5, 138.9, 144.6, 155.6 (d, *J*=233.19 Hz); HRMS calcd for C₁₆H₂₃FN (M+H)⁺: 248.1809, found 248.1809.

[(*E*)-3,7-二甲基-2,6-辛二烯-1-基]-2,6-二氟苯胺(**4i**): 淡黄色液体. ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ: 1.60 (d, *J*=3.75 Hz, 3H, CH₃C), 1.68 (d, *J*=4.20 Hz, 6H, (CH₃)₂C), 2.02~2.10 (m, 4H, CCH₂CH₂C), 3.45 (s, 1H, NH), 3.89 (d, *J*=6.12 Hz, 2H, CH₂N), 5.04~5.11 (m, 1H, CH=C), 5.30~5.36 (m, 1H, CH=C), 6.62~6.68 (m, 1H, ArH), 6.77~6.83 (m, 2H, ArH); ¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz) δ: 15.9, 17.4 (d, *J*_{C-F}=3.4 Hz), 25.4, 26.3 (d, *J*_{C-F}=14.5 Hz), 39.3, 44.2 (dd, *J*_{C-F}=8.3, 4.1 Hz), 111.0~111.3 (m, 2C), 117.4 (dd, *J*_{C-F}=17.8, 9.3 Hz), 121.8, 122.6, 123.7 (d, *J*_{C-F}=8.0 Hz), 131.4, 139.1, 151.9 (dd, *J*_{C-F}=233.4, 6.2 Hz), 155.1 (dd, *J*_{C-F}=239.5, 7.6 Hz); HRMS calcd for C₁₆H₂₂F₂N (M+H)⁺: 266.1715, found 266.1713.

[(*E*)-3,7-二甲基-2,6-辛二烯-1-基]-2,4-二氟苯胺(**4j**): 淡黄色液体. ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ: 1.61 (s, 3H, CH₃C), 1.69 (s, 3H, CH₃C), 1.72 (s, 3H, CH₃C), 2.05~2.13 (m, 4H, CCH₂CH₂C), 3.70 (d, *J*=6.00 Hz, 3H, CH₂N and NH), 5.06~5.10 (m, 1H, CH=C), 5.30~5.34 (m, 1H, CH=C), 6.60~6.65 (m, 1H, ArH), 6.72~6.81 (m, 2H, ArH); ¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz) δ: 16.2, 17.5, 25.4, 26.2, 39.3, 41.9, 103.1 (dd, *J*_{C-F}=26.5, 22.7 Hz), 110.3 (dd, *J*_{C-F}=21.4, 3.7 Hz), 111.9 (dd, *J*_{C-F}=8.7, 4.7 Hz), 120.9, 123.7, 131.5, 133.3 (d, *J*_{C-F}=11.7 Hz), 139.3, 150.7 (dd, *J*_{C-F}=240.1, 11.6 Hz), 154.0 (dd, *J*_{C-F}=235.7, 10.9 Hz); HRMS calcd for C₁₆H₂₂F₂N (M+H)⁺: 266.1715, found

266.1713.

[(*E*)-3,7-二甲基-2,6-辛二烯-1-基]-2-甲基苯胺(**4k**): 黄色液体. ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 1.64 (s, 3H, CH_3C), 1.71 (s, 3H, CH_3C), 1.74 (s, 3H, CH_3C), 2.08~2.14 (m, 4H, $\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{C}$), 2.16 (s, 3H, CH_3Ar), 3.42 (s, 1H, NH), 3.76 (d, $J=6.57\text{ Hz}$, 2H, CH_2N), 5.10~5.15 (m, 1H, $\text{CH}=\text{C}$), 5.37~5.42 (m, 1H, $\text{CH}=\text{C}$), 6.63~6.71 (m, 2H, ArH), 7.06~7.27 (m, 2H, ArH); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz) δ : 16.2, 17.3, 17.5, 25.5, 26.3, 39.4, 41.9, 109.7, 116.7, 121.6, 121.8, 123.8, 126.9, 129.8, 131.5, 138.9, 146.2; HRMS calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{N}$ ($\text{M}+\text{H}$) $^+$: 244.2060, found 244.2060.

[(*E*)-3,7-二甲基-2,6-辛二烯-1-基]-3-甲基苯胺(**4l**): 黄色液体. ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 1.60 (s, 3H, CH_3C), 1.68 (d, $J=0.99\text{ Hz}$, 3H, CH_3C), 1.70 (s, 3H, CH_3C), 2.03~2.11 (m, 4H, $\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{C}$), 2.28 (s, 3H, CH_3Ar), 3.51 (s, 1H, NH), 3.69 (d, $J=6.51\text{ Hz}$, 2H, CH_2N), 5.07~5.11 (m, 1H, $\text{CH}=\text{C}$), 5.31~5.36 (m, 1H, $\text{CH}=\text{C}$), 6.42~6.54 (m, 3H, ArH), 7.04~7.09 (m, 2H, ArH); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz) δ : 16.2, 17.5, 21.4, 25.5, 26.3, 39.4, 41.9, 110.0, 113.6, 118.1, 121.5, 123.8, 128.9, 131.5, 138.7, 148.4; HRMS calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{N}$ ($\text{M}+\text{H}$) $^+$: 244.2060, found 244.2063.

[(*E*)-3,7-二甲基-2,6-辛二烯-1-基]-4-甲基苯胺(**4m**)^[29]: 黄色液体. ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 1.61 (s, 3H, CH_3C), 1.70 (d, $J=2.10\text{ Hz}$, 6H, $(\text{CH}_3)_2\text{C}$), 2.04~2.12 (m, 4H, $\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{C}$), 2.25 (s, 3H, CH_3Ar), 3.69 (d, $J=6.57\text{ Hz}$, 2H, CH_2N), 5.09 (d, $J=6.75\text{ Hz}$, 1H, $\text{CH}=\text{C}$), 5.32~5.36 (m, 1H, $\text{CH}=\text{C}$), 6.56 (d, $J=8.43\text{ Hz}$, 2H, ArH), 7.00 (d, $J=8.07\text{ Hz}$, 2H, ArH); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz) δ : 16.2, 17.6, 20.3, 25.5, 26.4, 39.4, 42.3, 113.0 (2C), 121.8, 123.9, 126.3, 129.6 (2C), 131.4, 138.5, 146.1; HRMS calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{N}$ ($\text{M}+\text{H}$) $^+$: 244.2060, found 244.2061.

[(*E*)-3,7-二甲基-2,6-辛二烯-1-基]-3-氯-4-甲基苯胺(**4n**)^[29]: 黄色液体. ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 1.61 (s, 3H, CH_3C), 1.69 (s, 3H, CH_3C), 1.71 (s, 3H, CH_3C), 2.04~2.12 (m, 4H, $\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{C}$), 2.25 (s, 3H, CH_3Ar), 3.52 (s, 1H, NH), 3.66 (d, $J=6.63\text{ Hz}$, 2H, CH_2N), 5.07~5.11 (m, 1H, $\text{CH}=\text{C}$), 5.28~5.32 (m, 1H, $\text{CH}=\text{C}$), 6.41~6.45 (m, 1H, ArH), 6.62 (d, $J=2.43\text{ Hz}$, 1H, ArH), 7.00 (d, $J=8.25\text{ Hz}$, 1H, ArH); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz) δ : 16.2, 17.5, 18.6, 25.5, 26.3, 39.3, 41.9, 111.6, 112.9, 121.0, 123.7, 123.9, 131.0, 134.6, 139.1, 147.4; HRMS calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{ClN}$ ($\text{M}+\text{H}$) $^+$: 278.1670, found

278.1671.

3.3.2 [(*E*)-3,7-二甲基-2,6-辛二烯-1-基]-2-甲氧基苯胺(**4o**)的制备

向 50 mL 三口瓶中依次加入 1.11 g (9 mmol) 2-甲氧基苯胺、0.05 g (0.3 mmol) 碘化钾、0.42 g (3 mmol) 碳酸钾、6.87 g (9 mmol) 30% 的十二烷基二甲基氧化胺和 20 mL 乙腈, 置于冰浴中搅拌溶解均匀. 然后向反应体系中缓慢滴加 0.52 g (3 mmol) 香叶基氯, 0 °C 下反应 4 h. 反应结束后加水洗涤, 二氯甲烷萃取, 无水硫酸钠干燥有机相, 浓缩, 柱层析纯化 [V (石油醚): V (乙酸乙酯) = 30 : 1], 得淡黄色液体 0.65 g. ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 1.62 (s, 3H, CH_3C), 1.70 (s, 3H, CH_3C), 1.72 (s, 3H, CH_3C), 2.05~2.13 (m, 4H, $\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{C}$), 3.73 (d, 2H, $J=6.63\text{ Hz}$, CH_2N), 3.85 (s, 3H, CH_3OAr), 4.14 (s, 1H, NH), 5.09 (d, $J=6.75\text{ Hz}$, 1H, $\text{CH}=\text{C}$), 5.36~5.40 (m, 1H, $\text{CH}=\text{C}$), 6.61~6.89 (m, 4H, ArH); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz) δ : 16.2, 17.5, 25.5, 26.3, 39.4, 41.6, 55.2, 109.2, 109.9, 116.2, 121.2, 121.7, 123.9, 131.4, 138.3, 138.5, 146.8; HRMS calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{NO}$ ($\text{M}+\text{H}$) $^+$: 260.2009, found 260.2012.

同法制得 **4p**, **4q**.

[(*E*)-3,7-二甲基-2,6-辛二烯-1-基]-3-甲氧基苯胺(**4p**): 淡黄色液体. ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 1.61 (s, 3H, CH_3C), 1.69 (s, 3H, CH_3C), 1.71 (s, 3H, CH_3C), 2.04~2.12 (m, 4H, $\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{C}$), 3.69 (d, $J=6.60\text{ Hz}$, 2H, CH_2N), 3.78 (s, 3H, CH_3OAr), 5.09 (d, $J=6.72\text{ Hz}$, 1H, $\text{CH}=\text{C}$), 5.34 (t, $J=6.60\text{ Hz}$, 1H, $\text{CH}=\text{C}$), 6.17~6.30 (m, 3H, ArH), 7.08 (t, $J=8.07\text{ Hz}$, 1H, ArH); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz) δ : 16.2, 17.5, 25.5, 26.4, 39.4, 41.9, 54.8, 98.7, 102.3, 106.0, 121.5, 123.9, 129.7, 131.4, 138.7, 149.8, 160.7; HRMS calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{NO}$ ($\text{M}+\text{H}$) $^+$: 260.2009, found 260.2009.

[(*E*)-3,7-二甲基-2,6-辛二烯-1-基]-4-甲氧基苯胺(**4q**): 淡黄色液体. ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 1.62 (s, 3H, CH_3C), 1.70 (d, $J=3.12\text{ Hz}$, 6H, $(\text{CH}_3)_2\text{C}$), 2.05~2.13 (m, 4H, $\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{C}$), 3.68 (d, $J=6.57\text{ Hz}$, 2H, CH_2N), 3.76 (s, 3H, CH_3OAr), 5.08~5.13 (m, 1H, $\text{CH}=\text{C}$), 5.32~5.37 (m, 1H, $\text{CH}=\text{C}$), 6.60~6.63 (m, 2H, ArH), 6.79~6.82 (m, 2H, ArH); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz) δ : 16.2, 17.5, 25.5, 26.3, 39.4, 42.8, 55.6, 114.1 (2C), 114.7 (2C), 121.8, 123.9, 131.4, 138.5, 142.6, 152.0; HRMS calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{NO}$ ($\text{M}+\text{H}$) $^+$: 260.2009, found 260.2011.

3.3.3 [(*E*)-3,7-二甲基-2,6-辛二烯-1-基]-4-氟基苯胺(**4r**)的制备

向 50 mL 三口瓶中依次加入 0.36 g (3 mmol) 4-氟基

苯胺、0.05 g (0.3 mmol)碘化钾、0.12 g (3 mmol)氢氧化钠、6.87 g (9 mmol) 30%的十二烷基二甲基氧化胺和 15 ml 乙腈, 搅拌溶解均匀。然后向反应体系加入 0.52 g (3 mmol)香叶基氯, 加热回流反应 4 h。反应结束后加水洗涤, 二氯甲烷萃取, 无水硫酸钠干燥有机相, 浓缩, 柱层析纯化 [V (石油醚): V (乙酸乙酯)=10:1], 得黄色液体 0.37 g。 ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 1.60 (s, 3H, CH_3C), 1.68 (s, 3H, CH_3C), 1.71 (s, 3H, CH_3C), 2.03~2.12 (m, 4H, $\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{C}$), 3.73 (t, $J=5.89$ Hz, 2H, CH_2N), 4.16 (s, 1H, NH), 5.07 (t, $J=4.08$ Hz, 1H, $\text{CH}=\text{C}$), 5.26~5.30 (m, 1H, $\text{CH}=\text{C}$), 6.54 (d, $J=8.79$ Hz, 2H, ArH), 7.42 (d, $J=8.76$ Hz, 2H, ArH); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz) δ : 16.2, 17.5, 25.5, 26.2, 39.2, 41.0, 98.2, 112.0 (2C), 119.9, 120.4, 123.6, 131.6, 133.4 (2C), 140.1, 151.2; HRMS calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{Na}$ ($\text{M}+\text{Na}$) $^+$: 277.1675, found 277.1679.

同法制得 **4s**。

[(*E*)-3,7-二甲基-2,6-辛二烯-1-基]-4-硝基苯胺(**4s**): 金黄色液体。 ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 1.61 (s, 3H, CH_3C), 1.68 (s, 3H, CH_3C), 1.73 (s, 3H, CH_3C), 2.06~2.12 (m, 4H, $\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{C}$), 3.80 (t, $J=5.46$ Hz, 2H, CH_2N), 4.46 (s, 1H, NH), 5.06 (d, $J=6.87$ Hz, 1H, $\text{CH}=\text{C}$), 5.30 (t, $J=6.10$ Hz, 1H, $\text{CH}=\text{C}$), 6.52 (d, $J=9.21$ Hz, 2H, ArH), 8.09 (d, $J=9.21$ Hz, 2H, ArH); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz) δ : 16.3, 17.5, 25.5, 26.1, 39.2, 41.2, 110.9 (2C), 119.4, 123.4, 126.2 (2C), 131.7, 137.7, 140.7, 153.1; HRMS calcd for $\text{C}_{26}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O}_2$ ($\text{M}+\text{H}$) $^+$: 275.1754, found 275.1755.

3.4 目标物驱避活性测定

采用 T 管法测定目标化合物驱避活性, 测试所用供试昆虫为桃蚜(*Myzus persicae*), 具体测定方法及测定浓度参照文献[18, 30]进行。

辅助材料(Supporting Information) 目标化合物的 ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 谱图。这些材料可以免费从本刊网站 (<http://sioc-journal.cn/>)上下载。

References

- [1] Wang, G.-P.; Yu, X.-D.; Fan, J.; Wang, C.-S.; Xia, L.-Q. *J. Integr. Plant. Biol.* **2015**, 57, 770.
- [2] Bruce, T. J. A.; Birkett, M. A.; Blande, J.; Hooper, A. M.; Martin, J. L.; Khambay, B.; Prosser, I.; Smart, L. E.; Wadhams, L. *J. Pest. Manag. Sci.* **2005**, 61, 1115.
- [3] Kang, T.-N.; Ling, Y.; Rui, C.-H.; Yang, X.-L.; Fan, X.-L.; Chen, F.-H. *Chin. J. Org. Chem.* **2008**, 28, 617 (in Chinese). (康铁牛, 凌云, 芮昌辉, 杨新玲, 范贤林, 陈馥衡, 有机化学, **2008**, 28, 617.)
- [4] Dahl, M. L. *Dtsch. Ent. Z.* **1971**, 18, 121.
- [5] Kislow, C. J.; Edward, L. *J. Nature* **1972**, 235, 108.
- [6] Bowers, W. S.; Nault, L. R.; Webb, R. E.; Dutky, S. R. *Science* **1972**, 177, 1121.
- [7] Mauchamp, B.; Picker, J. *J. Agronomie* **1987**, 7, 523.
- [8] Kunert, G.; Otto, S.; Rose, U. R.; Gershenzon, J.; Weisser, W. W. *Ecol. Lett.* **2005**, 8, 596.
- [9] Joachim, C.; Weisser, W. W. *J. Chem. Ecol.* **2015**, 47, 267.
- [10] Francis, F.; Lognay, G.; Haubruge, E. *J. Chem. Ecol.* **2004**, 30, 741.
- [11] Hatano, E.; Kunert, G.; Weisser, W. W. *Eur. J. Entomol.* **2008**, 105, 797.
- [12] Heuskin, S.; Lorge, S.; Godin, B.; Leroy, P.; Frere, I.; Verheggen, F. J.; Haubruge, E.; Wathelet, J. P.; Mestdag, M.; Hance, T.; Lognay, G.; *Pest. Manage. Sci.* **2012**, 68, 127.
- [13] Joachim, C.; Hatano, E.; David, A.; Kunert, M.; Linse, C.; Weisser, W. W. *J. Chem. Ecol.* **2013**, 39, 773.
- [14] Griffiths, D. C.; Pickett, J. A. *Entomol. Exp. Appl.* **1980**, 27, 199.
- [15] Dawson, G. W.; Giffiths, D. C.; Pickett, J. A.; Plumb, R. T.; Woodcock, C. M.; Zhang, Z.-N. *Pestic. Sci.* **1988**, 22, 17.
- [16] Bowers, W. S.; Nishino, C.; Montgomery, M. E.; Nault, L. R. *Insects Physiol.* **1977**, 23, 697.
- [17] Sun, L.; Ling, Y.; Wang, C.; Sun, Y.-F.; Rui, C.-H.; Yang, X.-L. *Chin. J. Org. Chem.* **2011**, 31, 2061 (in Chinese). (孙亮, 凌云, 王灿, 孙玉凤, 芮昌辉, 杨新玲, 有机化学, **2011**, 31, 2061.)
- [18] Qin, Y.-G.; Qu, Y.-Y.; Zhang, J.-P.; Tan, X.-Q.; Song, L.-F.; Li, W.-H.; Song, D.-L.; Yang, X.-L. *Chin. J. Org. Chem.* **2015**, 35, 455 (in Chinese). (秦耀果, 曲焱焱, 张景朋, 谭晓庆, 宋丽芳, 李文浩, 宋敦伦, 杨新玲, 有机化学, **2015**, 35, 455.)
- [19] Sun, Y.-F.; Li, Y.-Q.; Ling, Y.; Yu, H.-L.; Yang, S.-X.; Yang, X.-L. *Chin. J. Org. Chem.* **2011**, 31, 1425 (in Chinese). (孙玉凤, 李永强, 凌云, 宇红莲, 杨绍祥, 杨新玲, 有机化学, **2011**, 31, 1425.)
- [20] Sun, Y.-F.; Filomena, D.; Qiao, H.-L.; Immacolata, I.; Yang, S.-X.; Ling, Y.; Lea, R.; Donatella, B.; Patrizia, F.; Yang, X.-L.; Paolo, P. *PLoS One* **2012**, 7, e32759.
- [21] Sun, Y.-F.; Qiao, H.-L.; Ling, Y.; Yang, S.-X.; Rui, C.-H.; Paolo Pelosi; Yang, X.-L. *J. Agric. Food Chem.* **2011**, 59, 2456.
- [22] Ohshima, T.; Miyamoto, Y.; Ipposhi, J.; Nakahara, Y.; Utsunomiya, M.; Mashima, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 14317.
- [23] Zhao, Y.-S.; Foo, S. W.; Saito, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, 50, 3006.
- [24] Kazuhide, T.; Tsuneaki, Y.; Susumu, A.; Hidenori, K.; Takanao, T.; Hidemasa, T.; Akira, M.; Ryoji, N.; Sei, O. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 5208.
- [25] Shi, H.; Lu, F.; Xiong, J.-J.; Xu, Y.-X.; Wang, J. *Fine Chem. Intermed.* **2008**, 38, 8 (in Chinese). (师华, 陆峰, 熊家锦, 徐永祥, 王菁, 精细化工中间体, **2008**, 38, 8.)
- [26] Peat, A. J.; Buchwald, S. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 1028.
- [27] Romera, J. L.; Cid, J. M.; Trabanco, A. A. *Tetrahedron Lett.* **2004**, 45, 8797.
- [28] Siswanto, C.; Rathman, J. F. *J. Colloid Interface Sci.* **1997**, 196, 99.
- [29] Pinchin, R.; De Oliveira Filho, A. M.; Figueiredo, M. J.; Muller, C. A.; Gilbert, B.; Szumlewicz, A. P.; Benson, W. W. *J. Econ. Entomol.* **1978**, 71, 950.
- [30] Sun, L. *Ph.D. Dissertation*, China Agricultural University, Beijing, **2013** (in Chinese). (孙亮, 博士论文, 中国农业大学, 北京, **2013**.) (Zhao, X.)