

· 专栏 ·

苯甲酰脲类化合物的合成及杀虫活性

张文文, 郑震, 彭延庆, 徐晓勇*, 李忠

(上海市化学生物学重点实验室, 华东理工大学 药学院, 上海 200237)

摘要: 对 2-氨基-5-芳基-1, 3, 4-噁二唑的合成进行了深入研究, 找到了一种基于 $\text{HBr}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系的绿色合成新方法, 并以此为中间体, 合成了 18 个未见报道的苯甲酰脲类目标化合物, 所有化合物均通过核磁共振、高分辨质谱、红外光谱的分析鉴定。生物活性测试结果表明, 在 500 mg/L 浓度下该系列目标化合物均未表现出显著的杀虫活性。

关键词: $\text{HBr}/\text{H}_2\text{O}_2$ 溴代体系; 绿色合成; 苯甲酰脲; 昆虫生长调节剂

中图分类号: TQ252.0625.525

文献标志码: A

文章编号: 1008-7303(2009)01-0036-05

Synthesis and Insecticidal Activity of Benzoylphenylurea Derivatives

ZHANG Wen-wen, ZHENG Zhen, PENG Yan-qing, XU Xiao-yong*, LI Zhong

(Shanghai Key Lab of Chemical Biology, School of Pharmacy, East China University
of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract A cleaner approach to 2-amino-5-aryl-1, 3, 4-oxadiazoles, a series of benzoylphenylurea intermediates were developed and optimized by using $\text{HBr}/\text{H}_2\text{O}_2$ system as an alternative to molecular bromine. Eighteen novel benzoylphenylurea compounds were synthesized starting from 2-amino-5-aryl-1, 3, 4-oxadiazoles and were identified by ^1H NMR, HRMS and IR spectra. However, no remarkable insecticidal activity was observed during bioassay.

Key words $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HBr}$ bromination system; green synthesis; benzoylurea; insect growth regulator

苯甲酰脲类和 1, 3, 4-噁二唑类昆虫生长调节剂具有作用方式独特、高效、对环境友好、对非靶标生物选择性较高、使用浓度低、降解速度快等特点, 常被用于害虫综合治理。本研究组对 1, 3, 4-噁二唑及苯甲酰脲类昆虫生长调节剂进行了多年的研究, 发现了一些具有较高活性的化合物^[1]。

2-氨基-5-芳基-1, 3, 4-噁二唑是合成新型苯甲酰脲类化合物的重要中间体, 同时具有抑菌、利尿、松弛肌肉、杀虫、除草等生物活性^[2-4]。该化合物通常是由芳基甲醛缩氨基脲在含醋酸钠的冰醋酸溶液中与液溴反应而得^[5-9]。但液溴存在保

存、运输不便的问题, 且反应中会有等量的副产物溴化氢生成, 致使溴的使用率只有 50%, 因此, 使用液溴并不是一个很好的选择, 选择绿色合成方法非常必要。

H_2O_2 价格低廉, 具有较高的氧化能力, 且其反应后的唯一还原产物是水^[10], 所以 H_2O_2 作为廉价、清洁的氧源已成为研究和开发的热点。基于化学反应的设计应该尽可能考虑到使用更加安全的替代方法或者反应物的原则^[11], 选取 $\text{HBr}/\text{H}_2\text{O}_2$ 作为原位生成溴分子的替换体系^[12, 13], 笔者将反

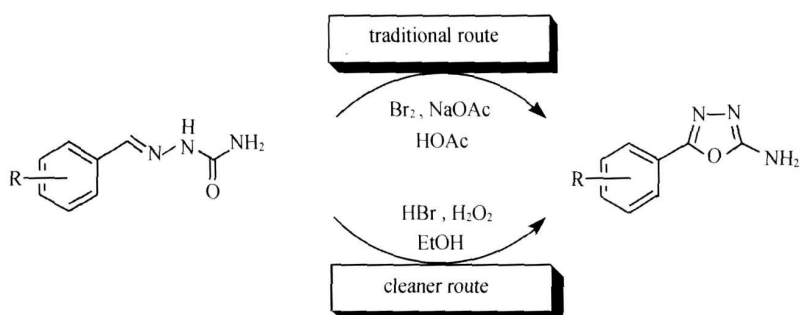
收稿日期: 2008-12-20; 修回日期: 2009-02-10.

作者简介: 张文文 (1984), 女, 博士研究生, 从事新烟碱类杀虫剂的创制研究, E-mail: yushuiwen@163.com; * 通讯作者 (Author for correspondence): 徐晓勇 (1970), 女, 教授, 硕士生导师, 主要研究方向为新农药创制. 联系电话: 021-64252945; E-mail: xyxu@ecust.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金 (20502006, 2087203); 上海市科委和教委资助项目 (073919107, 064319022, B507).

©1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

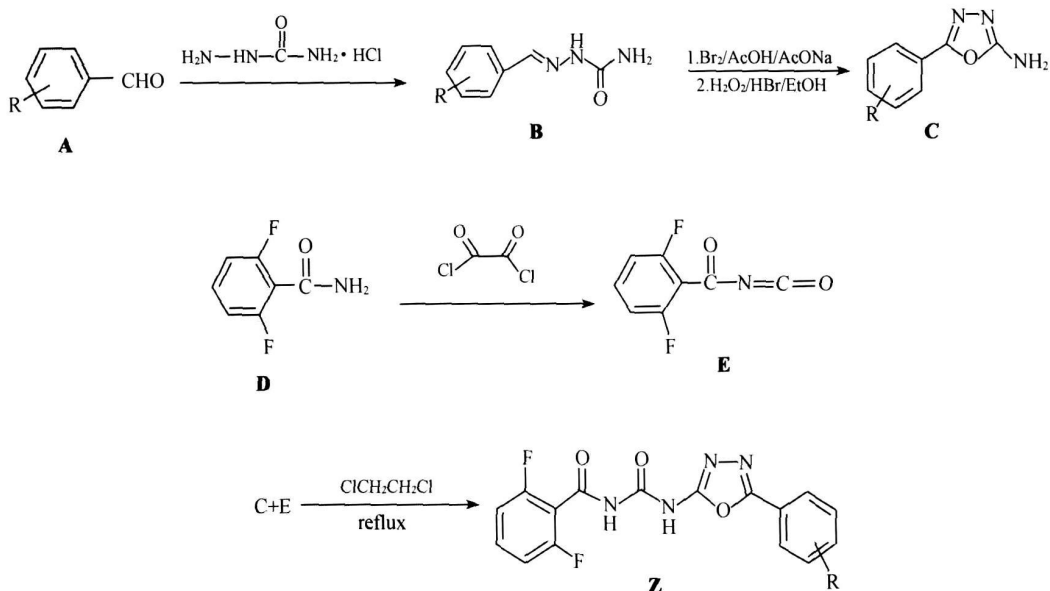
应条件进行了优化, 合成了一系列 2-氨基-5-苯基-1, 3, 4-噁二唑, 产率与文献值接近^[14]。表明所设计的这条洁净工艺路线是可行的 (见 Scheme 1)。



Scheme 1

在前期研究中还发现, 苯环上含卤原子尤其是邻位含氯或溴的化合物表现出较好的生物活性^[15]。据此, 笔者对母体结构进行了改进和修饰,

引入三氟甲基等基团, 采用上述新方法合成中间体, 最终合成了一系列未见文献报道的新化合物。其合成路线如下。



1 实验部分

1.1 仪器及试剂

Nicolet Magna-IR 550 型红外光谱仪; Bruker AM-400 (400 MHz) 核磁共振仪 (以 TMS 为内标, DM SO-d₆ 为溶剂); Buchi Melting Point B-540 (德国产), 温度计未经校正 (KBr 压片法); Micro Mass GCT CA 055 质谱仪, EI 源 (70 eV)。试剂均为分析纯或化学纯。

1.2 目标化合物的合成

1.2.1 2,4-二氯苯甲醛缩氨基脲 (B-8) 的合成

向 100 mL 单口烧瓶中加入 1.3 g (0.01 mol) 氨基脲盐酸盐, 加 20 mL 水使其溶解, 在室温剧烈搅

拌下滴加 2 g (0.01 mol) 2,4-二氯苯甲醛溶于少量水的混合溶液, 有白色絮状沉淀产生, 继续搅拌 3 h, 抽滤, 依次用水和乙醇洗涤, 干燥, 得白色固体, 用 N,N-二甲基甲酰胺 (DMF) 重结晶得白色晶体 2.3 g 产率 90%。m. p. 258.6~259.8°C。

同法制得 B 系列其余 17 个化合物。

1.2.2 2-氨基-5-(2,4-二氯苯基)-1,3,4-噁二唑 (C-8) 的合成 称取 0.5 g (2.2 mmol) 化合物 B-8 加入到 50 mL 单口烧瓶中, 加入 8 mL 乙醇使其部分溶解, 在室温搅拌下滴加 0.22 g (40%, 1.1 mmol) 氢溴酸, 迅速升温至 75°C, 保持此温度, 滴加 0.033 g (0.29 mmol) 过氧化氢 (30%) 水溶液, 反应液呈黄色, 待黄色消失后, 再滴加等量

过氧化氢水溶液,如此反复,直至固体全部溶解,反应时间 12 h。旋蒸除去溶剂,用少量石油醚洗涤,干燥,重结晶得 0.23 g 淡黄色固体,产率 45%。

m. p 204.5~205.9°C。

同法制得 C 系列其余 17 个化合物。

1.2.3 2,6-二氟-苯甲酰异氰酸酯 (E) 的制备

向装有 4 g (25.5 mmol) 2,6-二氟苯甲酰胺 (D) 的 250 mL 干燥三口瓶中加入 20 mL 干燥甲苯,室温搅拌使其部分溶解,氮气保护下缓慢滴加含 12.9 g (101.6 mmol) 草酰氯的 10 mL 干燥甲苯混合溶液,在室温下继续搅拌 10 min 至原料溶解,升温至 90°C,反应 10 h,至无氯化氢气体放出或放出量很少时停止,减压蒸出甲苯和过量草酰氯,得淡黄色液体,直接用于下步合成。

1.2.4 目标化合物 (Z) 的合成 以 N-(5-(2,4-二氯苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)-N'-(2,6-二氟苯甲酰基)-脒 (Z-8) 的合成为例。向装有 0.16 g (0.9 mmol) 化合物 E-8 的单口烧瓶中加入 5 mL 1,2-二氯乙烷,室温搅拌下慢慢加入 0.1 g (0.4 mmol) C-8 加毕继续室温搅拌 5 min,之后升温回流搅拌,固体溶解,反应 10 h 后,有白色固体析出,停止反应,冷却,抽滤,用乙酸乙酯和乙醇

洗涤,烘干得白色粉末固体 0.09 g 产率 56%。

用类似的方法制得其余 17 个目标化合物。

1.3 生物活性测定

1.3.1 药液的配制 准确称量各目标化合物 10 mg 加入 2 mL 二甲基亚砜 (DM SO)、18 mL 清水、0.2 mL 乳化剂 2201 配成 500 mg/L 的药液待测。

1.3.2 杀蚜虫活性测定 将一定数量蚜虫 *Aphis craccivora* 放在一块干净的纱布袋里,将布袋连同食料一起浸在待测药液中,5 s 后取出凉干,将试虫与食料一起移入干净的器皿内,24 h 后检查试虫中毒死亡情况。

1.3.3 杀粘虫活性测定 将新鲜的玉米叶在药液中浸泡 5 s 取出凉干,放入 100 mL 的广口瓶中,放入 2 龄粘虫 *Mythimna separate* 幼虫约 20 头,用白纱布及橡皮筋扎紧,连续饲喂浸过药液的玉米叶,5 d 后检查幼虫的死亡情况。

2 结果与讨论

新化合物的理化性质、高分辨质谱和核磁数据、红外数据分别见表 1 和表 2。

表 1 新化合物的理化性质

Table 1 Physicochemical and EI data of novel compounds

化合物 Compd	R	熔点 m. p. /°C	产率 Yield (%)	分子式 Formula	HRMS	
					计算值 Calcd	测得值 Found
Z-1	4-Br	216~218	43	C ₁₆ H ₉ N ₄ O ₃ F ₂ Br(M ⁺)	421.9826	421.9781
Z-2	3-Br	204~205	47	C ₁₆ H ₁₀ N ₄ O ₃ F ₂ Br(M ⁺ +H)	422.9904	422.9919
Z-3	3-Cl	221~223	50	C ₁₆ H ₉ N ₄ O ₃ F ₂ Cl(M ⁺)	378.0331	378.0309
Z-4	4-Cl	223~225	44	C ₁₆ H ₉ N ₄ O ₃ F ₂ Cl(M ⁺)	378.0331	378.0331
Z-5	4-CN	219~221	33	C ₁₇ H ₉ N ₅ O ₃ F ₂ (M ⁺)	369.0673	369.0731
Z-6	4-F	192~193	32	C ₁₆ H ₉ N ₄ O ₃ F ₃ (M ⁺)	362.0627	362.0618
Z-7	4-OCH ₃	203~205	41	C ₁₇ H ₁₂ N ₄ O ₄ F ₂ (M ⁺)	374.0827	374.0828
Z-8	2,4-2Cl	192~193	56	C ₁₆ H ₈ N ₄ O ₃ F ₂ Cl ₂ (M ⁺)	411.9942	411.9931
Z-9	4-CH ₃	210~211	64	C ₁₇ H ₁₂ N ₄ O ₃ F ₂ (M ⁺)	358.0877	358.0881
Z-10	3-F-4-OCH ₃	210~212	64	C ₁₇ H ₁₁ N ₄ O ₃ F ₃ (M ⁺)	392.0732	392.0719
Z-11	3,4,5-3F	223~224	63	C ₁₆ H ₇ N ₄ O ₃ F ₅ (M ⁺)	400.0595	400.0596
Z-12	4-F-3-CF ₃	208~209	69	C ₁₇ H ₈ N ₄ O ₃ F ₆ (M ⁺)	430.0501	430.0491
Z-13	2-F-5-OCH ₃	199~200	42	C ₁₇ H ₁₁ N ₄ O ₃ F ₃ (M ⁺)	392.0732	392.0698
Z-14	4-F-2-CF ₃	198~199	45	C ₁₇ H ₈ N ₄ O ₃ F ₆ (M ⁺)	430.0501	430.0506
Z-15	2-CH ₃ -4-F-6-Br	224~225	50	C ₁₇ H ₁₀ N ₄ O ₃ F ₃ Br(M ⁺)	453.9888	453.9877
Z-16	3-CH ₃ -4-Br-6-F	227~229	59	C ₁₇ H ₁₀ N ₄ O ₃ F ₃ Br(M ⁺)	453.9888	453.9878
Z-17	3-F-4-Cl	208~209	45	C ₁₆ H ₈ N ₄ O ₃ F ₃ Cl(M ⁺)	396.0237	396.0238
Z-18	2,3-2F	200~201	45	C ₁₆ H ₈ N ₄ O ₃ F ₄ (M ⁺)	380.0533	380.0538

表 2 新化合物核磁及红外数据
Table 2 NMR and IR data of novel compounds

化合物 Compd	$^1\text{H NMR } \delta$	IR, V/cm^{-1}
Z-1	7. 24(br 2H, A r ² 3-H), 7. 62(br 1H, A r ² 4-H), 7. 81(br 4H, A r ¹ 2 3-H)	3 138, 2 976, 1 736, 1 683, 1 621, 1 583, 1 540, 1 281, 1 017, 639
Z-2	7. 13(t 2H, J = 8. 0 Hz, A r ² 3-H), 7. 23~ 7. 51(m, 2H, A r ¹ 4, 5-H), 7. 56~ 7. 65(m, 1H, A r ² 4H), 7. 79(br 1H, A r ¹ 6H), 8. 11(d 1H, J = 11. 6 Hz, A r ¹ 2-H)	3 377, 2 980, 1 664, 1 650, 1 592, 1 525, 1 444, 1 243, 1 051, 807, 754
Z-3	7. 26(t 2H, J = 8. 4 Hz, A r ² 3-H), 7. 37(t 1H, J = 8. 0 Hz, A r ¹ 4-H), 7. 56~ 7. 67(m, 2H, A r ¹ 5-H, A r ² 4-H), 7. 77(d 1H, J = 7. 6 Hz, A r ¹ 6-H), 7. 95(d 1H, J = 4. 4 Hz, A r ¹ 2-H)	3 200, 2 956, 1 725, 1 692, 1 537, 1 520, 1 468, 1 023, 756
Z-4	7. 25(br 2H, A r ² 3-H), 7. 62(br 1H, A r ² 4-H), 7. 67(d 2H, J = 8. 5 Hz, A r ¹ 3, 5-H), 7. 93(br 2H, A r ¹ 2, 6-H)	3 138, 2 976, 1 736, 1 688, 1 592, 1 468, 1 276, 1 013, 797
Z-5	7. 26(t 2H, J = 8. 4 Hz, A r ² 3-H), 7. 62~ 7. 66(m, 1H, A r ² 4-H), 7. 88(d 2H, J = 8. 4 Hz, A r ¹ 3, 5-H), 7. 98(br 2H, A r ¹ 2, 6-H)	3 368, 3 119, 2 229, 1 755, 1 702, 1 683, 1 616, 1 458, 1 190, 1 003, 797
Z-6	7. 25(br 2H, A r ² 3-H), 7. 44(t 2H, J = 8. 7 Hz, A r ¹ 3, 5-H), 7. 63(br 1H, A r ² 4-H), 7. 99(br 2H, A r ¹ 2, 6-H)	3 138, 2 966, 1 746, 1 688, 1 616, 1 463, 1 228, 1 008, 845, 730
Z-7	3. 83(s 3H, O-CH ₃), 7. 13(d 2H, J = 8. 8 Hz, A r ¹ 3, 5-H), 7. 25(br 2H, A r ² 3-H), 7. 63(br 1H, A r ² 4-H), 7. 87(br 2H, A r ¹ 2, 6-H)	3 263, 3 148, 1 702, 1 659, 1 602, 1 469, 1 204, 1 003, 778
Z-8	7. 24(br 2H, A r ² 3-H), 7. 62(br 1H, A r ² 4-H), 7. 66(dd, 1H, J ₁ = 2. 0 Hz, J ₂ = 6. 4 Hz, A r ¹ 5-H), 7. 93(br 2H, A r ¹ 3, 6-H)	3 350, 2 300, 1 756, 1 710, 1 690, 1 660, 1 520, 1 450, 1 400, 1 320, 1 020, 840, 760
Z-9	7. 25(br 2H, A r ² 3-H), 7. 39(d 2H, J = 8. 0 Hz, A r ¹ 3, 5-H), 7. 63(br 1H, A r ² 4-H), 7. 82(br 2H, A r ¹ 2, 6-H)	3 253, 3 157, 1 659, 1 592, 1 463, 1 324, 1 204, 1 065, 773
Z-10	3. 81(s 3H, O-CH ₃), 7. 21~ 7. 24(m, 3H, A r ² 3-H; A r ¹ 6-H), 7. 40(t 2H, J = 9. 6 Hz, A r ¹ 3, 4-H), 7. 62(br 1H, A r ² 4-H)	3 263, 1 693, 1 655, 1 597, 1 511, 1 463, 1 219, 1 017, 998, 773
Z-11	7. 25(t 2H, J = 8. 4 Hz, A r ² 3-H), 7. 62~ 7. 66(m, 1H, A r ² 4-H), 7. 80(br 2H, A r ¹ 2, 6-H)	3 239, 2 927, 1 714, 1 684, 1 623, 1 524, 1 481, 1 329, 1 044, 1 005, 797
Z-12	7. 24(br 2H, A r ² 3-H), 7. 61(br 1H, A r ² 4-H), 7. 76(t 1H, J = 10. 0 Hz, A r ¹ 5-H), 8. 23(d 2H, J = 4. 2 Hz, A r ¹ 2, 6-H)	3 368, 3 263, 1 770, 1 712, 1 688, 1 621, 1 324, 1 113, 1 008, 792
Z-13	3. 90(s 3H, O-CH ₃), 7. 21(t 2H, J = 8. 0 Hz, A r ² 3-H), 7. 37(t 1H, J = 4. 8 Hz, A r ¹ 4-H), 7. 57~ 7. 60(m, 1H, A r ² 4-H), 7. 71(br 2H, A r ¹ 3, 6-H)	3 138, 2 976, 1 750, 1 731, 1 683, 1 616, 1 588, 1 482, 1 219, 1 013, 795
Z-14	7. 22(br 2H, A r ² 3-H), 7. 57~ 7. 62(m, 2H, A r ² 4-H; A r ¹ 3-H), 7. 94~ 8. 02(m, 2H, A r ¹ 5, 6-H)	3 250, 2 400, 1 737, 1 710, 1 680, 1 656, 1 510, 1 450, 1 400, 1 308, 1 001, 760
Z-15	2. 41(s 3H, A r ¹ -CH ₃), 7. 25(br 2H, A r ² 3-H), 7. 60~ 7. 63(m, 1H, A r ² 4-H), 7. 70~ 7. 98(m, 2H, A r ¹ 3, 5-H)	3 157, 2 969, 1 793, 1 753, 1 695, 1 663, 1 461, 1 056, 1 010, 742
Z-16	2. 39(s 3H, A r ¹ -CH ₃), 7. 23(br 2H, A r ² 3-H), 7. 61(br 1H, A r ² 4-H), 7. 85~ 7. 92(m, 2H, A r ¹ 2, 5-H)	3 157, 1 746, 1 683, 1 611, 1 482, 1 281, 1 003, 792, 634
Z-17	7. 22(br 2H, A r ² 3-H), 7. 60(br 1H, A r ² 4-H), 7. 78(br 1H, A r ¹ 2-H), 7. 83(br 1H, A r ¹ 6-H), 7. 93(br 1H, A r ¹ 5-H)	3 157, 2 947, 1 726, 1 702, 1 616, 1 463, 1 247, 1 061, 792
Z-18	7. 20(br 2H, A r ² 3-H), 7. 42~ 7. 45(m, 1H, A r ¹ 4-H), 7. 61(br 1H, A r ² 4-H), 7. 68~ 7. 76(m, 2H, A r ¹ 5, 6-H)	3 301, 3 148, 1 726, 1 679, 1 616, 1 516, 1 482, 1 176, 1 008, 802

2.1 目标物的合成

本系列化合物制备的关键在于提高中间体取代的苯甲醛缩氨基脲 (B) 的收率以及 2-氨基-5-芳基-1, 3, 4-噁二唑 (C) 和 2, 6-二氟苯甲酰异氰酸酯

(E) 的合成。由于取代的苯甲醛缩氨基脲在水相中分散性很差, 实际得到的收率并不高。笔者改用机械搅拌后收率和原料利用率得以提高。

对于 1, 3, 4-噁二唑的合成, 关键是反应温度

和双氧水滴加速度的控制。温度一般控制在 50~ 75℃左右为宜; 双氧水的滴加速度应根据反应液颜色由黄色逐渐褪去这一现象来控制, 应防止反应液中堆积过量双氧水。

酰基异氰酸酯的合成须在绝对无水条件下进行, 反应温度不宜超过 95℃, 以防止草酰氯的挥发而导致反应不完全。在合成目标化合物时, 由于 1, 3, 4-噁二唑的溶解性极差, 为保证其全部或大部分溶解, 除使用 1, 2-二氯乙烷外还可用无水乙腈等沸点较高的极性非质子化合物作为溶剂。

2.2 杀虫活性

初步的生物活性测定结果表明, 该系列化合物在 500 mg/L 下对蚜虫、粘虫均未表现出明显的生物活性, 其他的相关活性评价有待进一步测试。分析其原因, 可能是由于所设计的分子与 1, 3, 4-噁二唑和苯甲酰脲化合物相比, 溶解性没有得到显著改善, 并且分子长度有较大增加, 使其与靶标的结合力变弱。还有待在此基础上设计新的分子结构, 以提高生物活性。

谨以此文敬贺陈万义教授八十华诞!

参考文献:

- [1] LIZ, ZHU Z X, SONG G H, et al. The Crystal Structure of N-(5-Phenyl-1, 3, 4-oxadiazol-2-yl)-N'-benzoyl Urea: a Novel Insect-growth Regulator [J]. *J Chem Res (S)*, 1999 (1): 66-67.
- [2] SINGH H, YADAV L D S. Studies in Oxadiazoles Part V: Synthesis of Some Amido (or Imido) Methyl Derivatives of 2-Amino Mercapto-5-aryl-1, 3, 4-oxadiazoles as Potential Fungicides [J]. *Agricultural and Biological Chemistry*, 1976, 40 (4): 759-764.
- [3] GOSWAMI B N, KATAKY J C S, BARUAH J N. Synthesis and Antibacterial Activity of 1-(2, 4-Dichlorobenzoyl)-4-substituted Thiosemicarbazides, 1, 2, 4-Triazoles and their Methyl Derivatives [J]. *J Heterocyclic Chem*, 1984, 21 (4): 1225-9.
- [4] YALE H L, LOSEE K. 2-Amino-5-substituted-1, 3, 4-oxadiazoles and 5-Imino-2-substituted Δ^2 -1, 3, 4-oxadiazolines A Group of Novel Muscle Relaxants [J]. *J Med Chem*, 1966, 9

- (4): 478-483
- [5] ZANKA A, TAKEUCHI H, KUBOTA A. Large-scale Preparation of Iodobenzene Dichloride and Efficient Monochlorination of 4-Aminoacetophenone [J]. *Org Proc Res Dev*, 1998, 2(4): 270-273
- [6] VYAS P V, BHATT A K, RAMACHANDRAIAH G, et al. Environmentally Benign Chlorination Bromination of Aromatic Amines Hydrocarbons and Naphthols [J]. *Tetrahedron Lett*, 2003, 44: 4085-4088.
- [7] SHARMA V B, JAIN S L, SAIN B. A New and Efficient Transition Metal-free Oxidation of Secondary Alcohols to Ketones Using Aqueous HBr and H₂O₂ [J]. *Synlett*, 2005: 173-175
- [8] JAIN S, SHARMA V B, SAIN B. Methyltrioxorhenium and Sodium Bromide-catalyzed Oxidation of Alcohols to Carbonyl Compounds with H₂O₂ Using 1-Butyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate Ionic Liquid as a Novel Recyclable Green Solvent [J]. *Bull Chem Soc Japan*, 2000, 79 (10): 1601-1603
- [9] TREENTEV A O, KHODYKN S V, KRYLOV I B, et al. A Convenient Synthesis of 2, 2-Dibromo-1-arylethanones by Bromination of 1-Arylethanones with the H₂O₂-HBr System [J]. *Synthesis*, 2006: 1087-1092
- [10] DANAN A, CHARON D, KRKACHARIAN S, et al. Synthesis and Antiparasitic Activities of Amidinic Azolated Derivatives [J]. *Farmaco*, 1997, 52: 227-229.
- [11] NOYORIR, AOKIM, SATO K. Green Oxidation with Aqueous Hydrogen Peroxide [J]. *Chem Commun*, 2003: 1977-1986
- [12] TONG Jin-hui (童金辉), LIZhen (李臻), XIA Chun-gu (夏春谷). 环境友好催化氧化研究进展 [J]. *Progress in Chemistry (化学进展)*, 2005, 17(1): 96-110.
- [13] SATO K, AOKIM, NOYORIR, et al. Organic Solvents and Halide-free Oxidation of Alcohols with Aqueous Hydrogen Peroxide [J]. *J Am Chem Soc*, 1997, 119(50): 12386-12387.
- [14] PATSENKER L D, POLYAKOV V K, SHKUMATA P, et al. Polarographic Examination of 5-Aryl-2-(2-thienyl)-oxazoles and 1, 3, 4-Oxadiazoles [J]. *Chem Heterocycl Compd. (Engl Transl)*, 1986, 22(11): 1255-1258.
- [15] SUZUKI J, ISHIDA T, KIKUCHI Y, et al. Synthesis and Activity of Novel Acaricidal/Insecticidal 2, 4-Diphenyl-1, 3-Oxazolines [J]. *J Pestic Sci*, 2002, 27: 1-8.

(Ed. JIN SH)