

애모무늬잎말이나방의 성 페로몬 합성과 생물활성 시험¹

姜錫久¹ · 安相順 · 金正漢* · 李正云**

성균관대학교 이과대학 화학과

*연세대학교 공과대학 식품공학과

**농촌진흥청 농업기술연구소 곤충과

(1987. 9. 14 접수)

Synthesis and Biological Activity Test of the Sex Pheromone of the Summer Fruit Tortrix Moth¹

Suk-Ku Kang¹, Sang Soon Ahn, Jung Han Kim*, and Jeong-Oon Lee**

Department of Chemistry, Sung Kyun Kwan University, Suwon 170, Korea

*Department of Food Engineering, Yonsei University, Seoul 120, Korea

**Department of Entomology, Institute of Agricultural Sciences, Suwon 170, Korea

(Received September 14, 19887)

요 약. 애모무늬잎말이나방의 성 유인물질 (Z)-9-테트라데센-1-일 아세테이트(1)와 (Z)-11-테트라데센-1-일 아세테이트(2)를 합성하여 생물활성시험을 수행하였다. 1,8-옥탄디올에서 쉽게 얻을 수 있는 8-브로모옥탄-1-올 THP 에테르를 1-헥신의 리튬음이온과 알킬화시켜 9-테트라데센-1-올 THP 에테르를 얻었다. 이를 Pd/BaSO₄ 촉매하에서 수소환원시킨 후 PPTS로 보호기를 제거하여 (Z)-9-테트라데센-1-올을 얻었으며 이를 아세틸화시켜 (Z)-9-테트라데센-1-일 아세테이트(1)를 합성하였다. 한편 1,10-데칸디올에서 쉽게 얻을 수 있는 10-브로모데칸-1-올 THP 에테르를 아세틸렌나트륨음이온과 알킬화시켜 11-도데신-1-올 THP 에테르를 얻는다. 이를 다시 부틸리튬으로 처리하여 얻어지는 리튬음이온을 브로모에탄과 반응시켜 11-테트라데센-1-올 THP 에테르를 형성시켰다. 이를 Pd/BaSO₄ 하에서 수소환원, 보호기제거 후 (Z)-11-테트라데센-1-올을 거쳐, 아세틸화시켜 (Z)-11-테트라데센-1-일 아세테이트 (2)를 합성하였다. 합성된 성 페로몬에 대한 애모무늬잎말이나방 수컷의 성 유인력을 시험해본 결과 활성이 있음이 밝혀졌다.

ABSTRACT. Synthesis and biological activity test are described for the (Z)-9-tetradecen-1-yl acetate(1) and (Z)-11-tetradecen-1-yl acetate(2), the sex pheromone of the summer fruit tortrix moth, *Adoxophyes orana*. 8-Bromooctan-1-ol THP ether was prepared from 8-bromooctan-1-ol. The lithium anion of 1-hexyne was alkylated with 8-bromooctan-1-ol THP ether gave 9-tetradecyn-1-ol THP ether. Catalytic hydrogenation over Pd/BaSO₄ followed by deprotection afforded (Z)-9-tetradecen-1-ol. Acetylation gave (Z)-9-tetradecen-1-yl acetate(1). 10-Bromodecan-1-ol THP ether was obtained from 10-bromodecan-1-ol. In liquid ammonia with THF and HMPA as cosolvents, sodium acetylide could be alkylated with 10-bromodecan-1-ol THP ether to give 11-dodecyn-1-ol THP ether. 11-Dodecyn-1-ol THP ether was then treated with *n*-BuLi in THF to give the lithium acetylide, which was alkylated with bromoethane to afford 11-tetradecyn-1-ol THP ether. Catalytic hydrogenation, deprotection, and acetylation gave (Z)-11-tetradecen-1-yl acetate(2). The synthetic pheromone thus obtained was attractive to the males of the summer fruit tortrix in the field.

서 론

애모무늬잎말이나방(the summer fruit tortrix, *Adoxophyes orana*)는 1년에 3,4회정도 발생하는 사과해충으로서 이의 성 페로몬은 1971년 일본의 Tamaki 등²에 의해 (Z)-9-테트라데센-1-일 아세테이트(1)와 (Z)-11-테트라데센-1-일 아세테이트(2) (Fig. 1)의 9:1 비율로 분리 확인 되었으며 일본 Takeda사에서 예찰용으로 상품화되었다.

성 페로몬의 활성은 장소 기후 등에 따라 다르므로 애모무늬잎말이나방의 성 페로몬이 우리나라에서도 활성이 있는지의 여부를 시험하기 위해 본 연구에서는 이의 성 페로몬을 화학적으로 합성하여 농촌진흥청 곤충과와 공동으로 생물활성시험을 수행하였다.

결과 및 고찰

화학적 합성. 문헌의 합성을 살펴보면 Wittig 반응에 의해 (Z)-형의 올레핀을 합성한 것으로 Bestmann 등³의 합성, Popovici 등⁴의 합성, Horiike 등⁵의 합성이 알려져 있으며, 그 외 Yamamoto 등⁶의 합성이 알려져 있다.

본 연구에서는 통상적으로 페로몬 합성에 많이 쓰이는 아세틸렌경로의 합성방법을 이용하였다. 1,8-옥탄디올 (3)을 HBr 처리하여⁷ 모노브롬화된 8-브로모옥탄-1-올(4)을 얻었다. 알콜부분을 DHP로 보호시켜 8-브로모옥탄-1-올 THP 에테르(5)를 만들었다. 극성 비양성자성용매인 HMPA와 THF를 공용매로 사용하여 1-헥신을 부틸리튬으로 처리하여 1-헥실리튬이온을 형성시킨 다음 8-브로모옥탄-1-올 THP 에테르(5)와 알킬화시켜 9-테트라데센-1-일 THP 에테르(6)를 합성하였다. 이를 Pd/BaSO₄ 촉매

하에서 수소화원⁸ 시켜서 입체선택적으로 시스-형태를 도입하였으며, PPTS 촉매하에서⁹ THP 보호기를 제거하여 (Z)-9-테트라데센-1-올(8)을 얻었다. 아세트산무수물과 아세틸화시켜 (Z)-9-테트라데센-1-일 아세테이트(1)를 합성하였다. 한편 1,10-데칸디올(9)을 10-브로모데칸-1-올(10)로 전환시킨 후 DHP로 보호시켜 10-브로모데칸-1-올 THP 에테르(11)를 얻었다. 공업용 아세틸렌 가스를 진한황산에 통과시켜 건조, 정제한 후 액체암모니아에 통과시키면 HC≡C-Na⁺가 생성된다. 이 때 나트륨이 액체암모니아에 녹으면 청색으로 되었다가 HC≡C⁻Na⁺가 형성되면 흰색고체로 된다. 여기에 보호된 10-브로모데칸-1-올 THP 에테르(11)를 반응시켜서 11-도데센-1-일 THP 에테르(12)로 전환시켰다. 극성 비양성자성 용매인 HMPA와 THF를 용매로 사용하고 n-BuLi을 이용하여 11-도데센-1-일 THP 에테르(12)의 음이온을 형성시킨 다음 브로모에탄과 반응시켜서 11-테트라데센-1-일 THP 에테르(13)를 얻었다. 촉매 Pd/BaSO₄를 사용하여 입체선택적으로 시스형태를 도입하는 수소반응을 시키고, THP 보호기를 제거하여 (Z)-11-테트라데센-1-올(15)을 얻고, 이를 아세트산무수물로 아세틸화하여 최종생성물 (Z)-11-테트라데센-1-일 아세테이트(2)를 합성하였다. 위의 전체적인 합성은 다음과 같다 (Scheme 1).

생물활성시험. 애모무늬잎말이나방의 성 페로몬의 유인력시험¹⁰과 교미교란시험¹¹은 외국에서 수행된 적이 있다.

애모무늬잎말이나방의 성 페로몬에 대한 생물활성시험은 1987년 6월 5일부터 8월 5일까지 경기도 수원 원예시험장과 전남 원예시험장 나주지장에서 수행하였으며 매 5일 간격으로 조사하였다. (Z)-9-테트라데센-1-일 아세테이트(1)와 (Z)-11-테트라데센-1-일 아세테이트(2)를 9:1의 비율로 한 vial 당 90 μ g과 10 μ g을 각각 폴리에틸렌캡슐에 주입시켰다. 트랩으로는 일본제 끈끈이 트랩을 사용하였으며 폴리에틸렌캡슐은 끈끈이 트랩의 중간에 부착하였다. 이 트랩에 잡힌 곤충 수를 매 5일 마다 기록하였으며

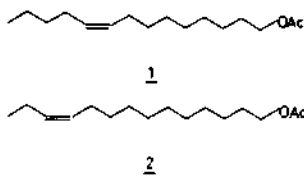
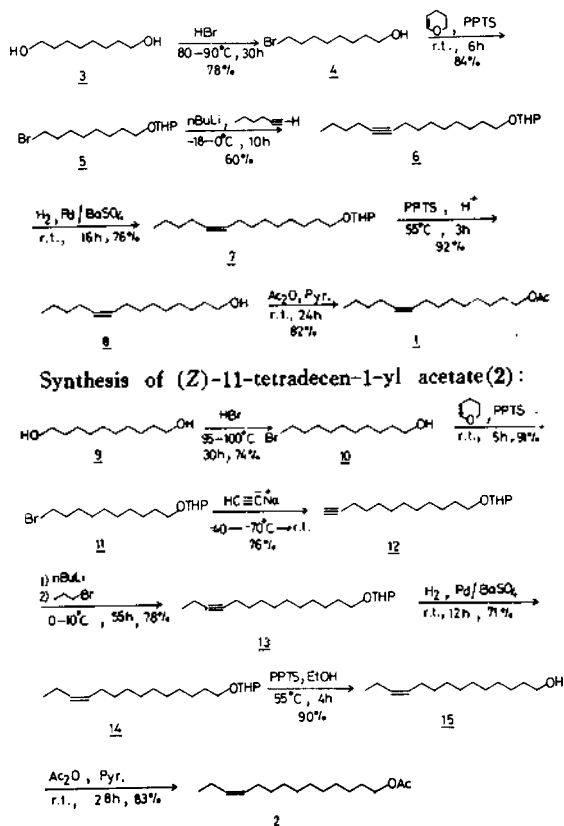


Fig. 1.



Scheme 1

그 결과는 Table 1(수원에서 실시)과 Table 2(나주에서 실시)에 표시하였다. Table 1과 Table 2에서 보는 바와 같이 합성된 애모부너일말이나 방의 성 페로몬은 성 유인력이 있는 것으로 나타났다. 특히 Table 2의 경우 원예시험장 나주 지장은 살충제의 방제지역으로 많은 곤충이 살상된 상태에서는 소량이 유인되었음을 알 수 있다.

실 험

IR 스펙트럼은 Shimadzu IR-440 분광기기를 이용했다. NMR 스펙트럼은 BRUKER WP 80 SY 분광기기를 이용하여 얻었으며 용매로는 CDCl₃를 사용했다. Chemical shift는 TMS를 기준물질로 하여 ppm으로 나타냈다. 모든 반응에서 기구들은 완전히 건조시켜 사용했고 모든 용매는 사용전에 증류했으며 시약은 reagent

Table 1. The Attractant Effect of the Males of the Summer Fruit Tortrix Moth for the Synthetic Pheromone

Date	The numbers of males which were caught
6. 10	5
6. 15	9
6. 20	3
6. 25	2
6. 30	0
7. 5	0
7. 10	0
7. 15	4
7. 20	20
7. 25	21
7. 30	3
8. 5	4

*The trap without pheromone vial showed no catches of the male moth.

Table 2. The Attractant Effect of the Males of the Summer Fruit Tortrix Moth for the Synthetic Pheromone

Date	The numbers of males which were caught
6. 5	0
6. 10	0
6. 15	1
6. 20	1
6. 25	2
6. 30	0
7. 5	0
7. 10	1
7. 15	0
7. 20	0
7. 25	0
7. 30	0
8. 5	0

*The trap without pheromone vial showed no catches of the male moth.

grade를 사용했다. TLC는 20×20cm 판을, 실리카겔은 GF 254(Merck 7730)를 필름 크로마토그래피는 실리카겔 60(70~230mesh)(Merck 9385)을 하용했다.

(1) (Z)-9-테트라데센-1-일 아세테이트(1)의 합성.

8-브로모옥탄-1-올 (4)의 합성. 1,8-옥탄디올 (2.00g)을 벤젠(30ml)에 녹여 40% 브롬산(2.60 ml)을 첨가시켰다. Dean-Stark 장치하에서 30시간 동안 80~90°C를 유지하면서 교반시켰다. 벤젠을 감압하에서 날려 보내고 6*N*-수산화나트륨, 20% 염산 수용액을 가한 후 유기층을 에테르 추출하고 포화 NaCl 수용액과 물로 씻어주었다. 유기층을 무수황산마그네슘으로 건조시킨 후 감압하에서 에테르를 날려 보내고 Kugelrohr로 증류 (120°C, 4mmHg)하여 8-브로모옥탄-1-올(4) (2.40g, 78%)을 얻었다: IR(neat) 3300, 2900, 1460, 1360, 1240, 1050, 720, 640cm⁻¹; ¹H-NMR(CDCl₃) δ 1.2~2.0(*m*, 13H), 3.4(*t*, 2H), 3.6(*t*, 2H).

8-브로모옥탄-1-올 THP 에테르(5)의 합성. 질소하에서 CH₂Cl₂(20.00ml)에 8-브로모옥탄-1-올(4) (2.40g)과 PPTS(0.04g)을 넣은 후 디히드로피란(2.00ml)을 넣고 상온에서 6시간 동안 교반시켰다. 용매를 날리고 유기물질을 에테르로 추출한 후 포화 NaCl 수용액과 물로 차례로 씻은 후 무수 황산마그네슘으로 건조시켰다. 용매를 날리고 Kugelrohr로 증류(130°C, 3mmHg)하여 8-브로모옥탄-1-올 THP 에테르(5) (2.63g, 84%)를 얻었다: IR(neat) 2900, 1460, 1350, 1250, 1200, 1120, 1080, 1040, 900, 860, 800, 720cm⁻¹; ¹H-NMR(CDCl₃) δ 1.2~2.0(*m*, 18H), 3.4(*t*, 2H), 3.4~3.6(*m*, 4H), 4.6(*s*, 1H)

9-테트라데센-1-올 THP 에테르(6)의 합성.

질소하에서 1-헥산(1.35ml)을 테트라히드로푸란에 녹인 다음 -18°C에서 헥산에 들어있는 1.6 *n*-BuLi(8.30ml)을 천천히 가하고 여기에 8-브로모옥탄-1-올 THP 에테르(2.63g)를 HMPA(2ml)에 녹인 용액을 부가해 0°C에서 10시간 동안 교반시켰다. 감압하에서 용매를 날려 보내고 반응용액을 *n*-헥산으로 추출한 후 포화 NaCl 수용액과 물로 씻은 다음 무수 황산마그네슘으로 건조시켜 Kugelrohr로 증류(150°C, 3mmHg)하여 9-테트라데센-1-올 THP 에테르(6) (1.59g, 60%)를 얻었다: IR(neat) 2950, 1460, 1350, 1260, 1200, 1120, 1080, 1020, 900, 860, 800 cm⁻¹; ¹H-NMR(CDCl₃) δ 0.8(*t*, 3H), 1.1~2.0

(*m*, 22H), 2.1(*bs*, 4H), 3.1~3.9(*m*, 4H), 4.6(*s*, 1H).

(Z)-9-테트라데센-1-올 THP 에테르(7)의 합성. 9-테트라데센-1-올 THP 에테르(1.59g)를 메탄올(14.50ml)에 녹인 용액에 5% Pd/BaSO₄ (0.04g)와 퀴놀린(2방울)을 가하고 수소를 통과 시키면서 16시간 반응시킨 후 florasil에 통과시켜 거른 다음 메탄올을 날리고 에테르로 유기물을 추출한 후 물, 6*N* 염산, 포화 NaCl 용액으로 씻어주고 무수 황산마그네슘으로 건조시켜 용매를 날린 후 Kugelrohr로 증류 (150°C, 3mmHg)하여 (Z)-9-테트라데센-1-올 THP 에테르 (7) (1.20g, 76%)를 얻었다: IR(neat) 2900, 1460, 1200, 1120, 1090, 980, 720cm⁻¹; ¹H-NMR(CDCl₃) δ 0.9(*t*, 3H), 1.0~1.9(*m*, 26H), 3.3~3.8(*m*, 4H), 4.6(*s*, 1H), 5.4(*t*, 2H).

(Z)-9-테트라데센-1-올 (8)의 합성. 에탄올(20.00ml)에 (Z)-9-테트라데센-1-올 THP 에테르(1.20g)와 PPTS(0.08g)를 넣고 55°C에서 3시간 동안 환류, 교반시켰다. 에탄올을 날리고 에테르로 유기물을 추출한 후 6*N* 염산, 물, 포화 NaCl 용액으로 씻고 무수 황산마그네슘으로 건조시키고 용매를 날린 다음 Kugelrohr로 증류 (135°C, 3mmHg)해서 (Z)-9-테트라데센-1-올 (8)을 얻었다: IR(neat) 3300, 2900, 1460, 1050, 960, 720cm⁻¹; ¹H-NMR(CDCl₃) δ 0.9(*t*, 3H), 1.0~1.8(*m*, 20H), 2.0(*bs*, 1H), 3.6(*t*, 2H), 5.3(*t*, 2H).

(Z)-9-테트라데센-1-일 아세테이트(1)의 합성. (Z)-9-테트라데센-1-올(0.79g)을 건조된 피리딘용매에 녹인 후 무수 초산(0.42ml)을 가하여 상온에서 24시간 반응시킨 후 얼음물을 약간 가하여 교반시키고 에테르로 추출해서 5% 염산, 포화 탄산수소나트륨, 포화 NaCl 용액, 물로 씻어주고 무수 황산마그네슘으로 건조시켜 Kugelrohr로 증류 (135°C, 3mmHg)하여 (Z)-9-테트라데센-1-일 아세테이트(1) (0.77g, 82%)를 얻었다: IR(neat) 2900, 1740, 1460, 1360, 1240, 1040, 970, 720, 600cm⁻¹; ¹H-NMR(CDCl₃) δ 0.8(*t*, 3H), 1.0~1.7(*m*, 20H), 2.0(*s*, 3H), 4.1(*t*, 2H), 5.4(*t*, 2H).

(2) (Z)-11-테트라데센-1-일 아세테이트의 합성

10-브로모데칸-1-올(10)의 합성. 1. 10-데칸디올(1.24ml)을 벤젠(30.00ml)에 녹여 40% 브롬산(1.90ml)을 첨가시켰다. Dean-Stark 장치하에서 30시간 동안 95~100°C를 유지하면서 교반시켰다. 벤젠을 날려 보내고 6*N* 수산화나트륨, 20% 염산으로 씻고 에테르로 유기물을 추출해서 포화 NaCl 용액, 물로 씻은 후 무수 황산마그네슘으로 건조시켰다. 에테르를 날린 후 Kugelrohr로 증류(130°C, 4mmHg)하여 10-브로모데칸-1-올(10)(1.16g, 74%)을 얻었다: IR(neat) 3300, 2900, 1450, 1350, 1260, 1050, 720, 640cm⁻¹; ¹H-NMR(CDCl₃) δ 1.2~2.1(*m*, 17H), 3.4(*t*, 2H), 3.6(*t*, 12H).

10-브로모데칸-1-올 THP 에테르(11)의 합성. 디클로메탄(CH₂Cl₂)(12.00ml)에 10-브로모데칸-1-올(1.16g)을 녹여 PPTS(0.01g)와 DHP(0.55ml)를 가하여 5시간 동안 교반시켰다. 에테르로 유기물을 추출, 물, 포화 염화나트륨 용액으로 씻어주고 무수 황산마그네슘으로 건조한 후 용매를 날려 보냈다. Kugelrohr로 증류(120°C, 4mmHg)하여 10-브로모데칸-1-올 THP 에테르(11)(1.36g, 91%)를 얻었다: IR(neat) 2900, 1460, 1360, 1260, 1200, 1040, 820, 720, 640cm⁻¹; ¹H-NMR(CDCl₃) δ 1.2~2.0(*m*, 22H), 3.2~4.0(*m*, 6H), 4.6(*s*, 1H).

11-도데신-1-올 THP 에테르(12)의 합성. 모든 기구를 완전히 건조시키고 삼구플라스크에 Dewar 냉각기(드라이아이스-아세톤)를 장치하고(Dewar 냉각기는 가스 bubbler가 달린 Soda-lime 건조관을 부착시킴) KOH 관으로 건조시킨 암모니아가스를 액화시킨다. 금속 나트륨을 헥산에 씻어준 후 깨끗히 닦아 액화된 암모니아에 넣고 여기에 진한 황산, KOH 관을 통과시켜 건조시킨 아세틸렌 가스를 주입시켜서 나트륨을 조금씩 녹인다. 이때 bath의 온도는 -40~-70°C로 유지시켰고 금속 나트륨은 1시간 동안 수시로 첨가시켰다(나트륨이 암모니아에 녹으며 청색, CH≡C⁻Na⁺가 되면무색). Bath를 제거한 후 10-브로모데칸-1-올 THP 에테르(1.36g)를 THF(6.00ml)와 HMPA(8.00ml)에 녹여

만든 용액을 첨가시킨 후 2시간 동안 -20°C에서 교반시킨 다음 실온에서 2시간 동안 교반시켰다. 암모니아를 날린 후 유기물을 에테르로 추출하고 암모니아수(14ml)와 물(40ml)을 넣어 주었다. 6*N* 염산, 물, 포화 탄산수소나트륨용액, 포화 염화나트륨용액으로 충분히 씻고 무수 황산마그네슘으로 건조시키고 용매를 날린 후 Kugelrohr로 증류(130°C, 4mmHg)하여 11-도데신-1-올 THP 에테르(12)(0.85g, 76%)를 얻었다: IR(neat) 3300, 2950, 2100, 1450, 1350, 1200, 1120, 1100, 900, 860, 800cm⁻¹; ¹H-NMR(CDCl₃) δ 1.3~2.15(*m*, 24H), 2.25(*m*, 1H), 3.2~4.0(*m*, 4H), 4.6(*s*, 1H).

11-테트라데신-1-올 THP 에테르(13)의 합성.

질소하에서 THF(6.00ml)에 11-도데신-1-올 THP 에테르(0.85g)를 녹인 용액에 헥산에 들어 있는 1.5*M* *n*-BuLi(2.00ml)을 0°C에서 천천히 가했다. 상온에서 30분간 교반시킨 후 HMPA(4.00ml)에 녹인 브로모에탄(0.65g)을 0°C에서 천천히 가한 후 0~10°C를 유지하면서 5시간 동안 교반시키고 여기에 얼음물을 약간 부어 잠시 교반후 유기물을 에테르로 추출, 물, 포화 NaCl 용액으로 씻고 무수 황산마그네슘으로 건조시켰다. 용매를 날리고 Kugelrohr로 증류(140°C, 4mmHg)하여 11-테트라데신-1-올 THP 에테르(13)(0.74g, 78%)를 얻었다: IR(neat) 2950, 1450, 1350, 1260, 1200, 1120, 1080, 1020, 900, 860, 800cm⁻¹; ¹H-NMR(CDCl₃) δ 1.01~2.1(*m*, 29H), 3.2~4.1(*m*, 4H), 4.6(*s*, 1H).

(Z)-11-테트라데센-1-올 THP 에테르(14)의 합성. 11-테트라데신-1-올 THP 에테르(0.74g)를 메탄올(10.00ml)에 녹인 용액에 5% Pd/BaSO₄(0.09g)와 퀴놀린(2방울)을 가하고 수소를 통과시켜 주면서 12시간 동안 반응시켰다. 촉매를 florasil에 통과시켜 여과한 후 메탄올을 날리고 에테르로 유기물을 추출하고 물, 6*N* 염산 포화 염화나트륨용액으로 씻고 무수 황산마그네슘으로 건조시켰다. 용매를 날리고 Kugelrohr로 증류(140°C, 3mmHg)하여 11-테트라데센-1-올 THP 에테르(14)(0.53g, 71%)를 얻었다: IR

(neat) 2900, 1450, 1350, 1200, 1120, 1090, 980, 720 cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)\delta$ 2.1(*m*, 29H), 3.2~4.0(*m*, 4H), 4.6(*s*, 1H), 5.4(*t*, 2H).

(*Z*)-11-테트라데센-1-올(15)의 합성. 에탄올(15.00ml)에 (*Z*)-11-테트라데센-1-올 THP 에테르(0.53g)와 PPTS (0.02g)를 넣고 55°C에서 4시간 동안 반응시켰다. 에탄올을 날리고 에테르로 유기물을 추출하고 6*N* 염산, 물, 포화 염화나트륨용액으로 씻은 후 무수 황산마그네슘으로 건조시키고 용매를 날려 Kugelrohr로 증류(130°C, 4mmHg)하여 (*Z*)-11-테트라데센-1-올(15)(0.33g, 90%)을 얻었다: IR (neat) 3300, 2900, 1460, 1050, 960, 720 cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)\delta$ 0.7~1.8(*m*, 23H), 1.8~2.2(*m*, 1H), 3.6(*t*, 2H), 5.3(*t*, 2H).

(*Z*)-11-테트라데센-1-일 아세테이트(2)의 합성. 건조된 피리딘에 (*Z*)-11-테트라데센-1-올(0.33g)과 무수초산(0.18ml)를 가한 후 상온에서 28시간 동안 교반시킨 후 얼음물을 약간 가해서 교반시켰다. 에테르로 유기물을 추출하고 포화 탄산수소나트륨, 5% 염산, 포화 나트륨용액으로 씻고 무수 황산마그네슘으로 건조시킨다. 용매를 날리고 Kugelrohr로 증류(140°C, 4mmHg)하여 (*Z*)-11-테트라데센-1-일 아세테이트(2)(0.36g, 83%)를 얻었다: IR(neat) 2900, 1740, 1460, 1350, 1240, 1040, 970, 720, 600 cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)\delta$ 0.8~1.8(*m*, 23H), 2.0(*s*, 3H), 4.0(*t*, 2H), 5.4(*t*, 2H).

이 연구는 1987년(제1차년도) 과학재단 목적 기초연구 지원으로 이루어진 것으로 감사드립니다.

인 용 문 헌

1. 본 논문은 안상순(경기도 동두천 신홍실교 교사)의 교육대학원 석사 논문의 내용을 발췌한 것임.
2. Y. Tamaki, H. Noguchi, T. Yushima, C. Hirano, K. Honma, and H. Sugawar, *Kontyu*, **39**, 388 (1971).
3. H. J. Bestmann, I. Kantardjew, P. Rosel, W. Stransky, and O. Vostrowsky, *Chm. Ber.*, **111** (1), 248 (1978).
4. N. Popovici, I. Augustin, A. Barabas, D. Mustea, and E. Malos, *Rom.*, **64**, 500 (1978) (CA 93:167614K).
5. M. Horiike, M. Tanouchi, and C. Hirano, *Agric. Biol. Chem.*, **44**(2), 257 (1980).
6. A. Yamamoto, T. Ishihara, and K. Taguchi, *Eur. Pat. Appl. Ep* 38, 052 (1981)(CA 96:85035V).
7. S-K. Kang, W-S. Kim, and B-H. Moon, *Synthesis*, 1161 (1985).
8. (a) D. J. Cram, and N. C. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 2518 (1956); (b) N. A. Dobson, G. Egilaton, M. Krishnamurt, R. R. Raphael and K. G. Willis, *Tetrahedron*, **16**, 16 (1961); (c) E. N. Marvell and J. Tashiro, *J. Org. Chem.*, **30**, 3991 (1965).
9. N. Miyashita, A. Yoshi, and P. A. Greico, *J. Org. Chem.*, **42**, 3772 (1977).
10. A. K. Minks and S. Voerman, *Entomol. Exp. Appl.*, **16**, 541 (1973).
11. A. K. Minks, S. Voerman, and J. A. Klun, *Entomol. Exp. Appl.*, **20**, 163 (1976).