

◆ 开发与分析 ◆

香芹酚的合成方法研究

卢曦¹, 李艺璇², 邓方坤^{3*}

(1. 南昌航空大学环境与化学工程学院, 南昌 330000 2. 江西科技师范大学化学化工学院, 南昌 330000 3. 江西省科学院应用化学研究所, 南昌 330000)

摘要:以邻甲酚、溴代异丙烷为原料,采用Friedel-Crafts烷基化反应合成香芹酚(2-甲基-5-异丙基苯酚)。系统考察了反应时间、反应温度、邻甲酚与溴代异丙烷物质的量之比、AlCl₃用量等对反应转化率的影响。实验结果表明,最优条件下(邻甲酚0.1 mol、溴代异丙烷0.05 mol、AlCl₃ 0.12 mol, 0℃反应4 h),目标产物香芹酚转化率90%,收率88%。产物通过¹H NMR、¹³C NMR、HPLC-MS表征。该方法工艺简单,对设备要求不高,为香芹酚工业化生产提供了一种可行途径。

关键词:香芹酚;邻甲酚;溴代异丙烷;Friedel-Crafts 烷基化反应;合成方法

中图分类号:O 621.25 文献标志码:A doi:10.3969/j.issn.1671-5284.2026.01.005

Study on the synthesis method of carvacrol

LU Xi¹, LI Yixuan², DENG Fangkun^{3*}

(1. School of Environment and Chemical Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330000, China; 2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Jiangxi Normal University of Science and Technology, Nanchang 330000, China; 3. Institute of Applied Chemistry, Jiangxi Academy of Sciences, Nanchang 330000, China)

Abstract: Using o-cresol and 2-bromopropane as raw materials, carvacrol (2-methyl-5-isopropylphenol) was synthesized by Friedel-Crafts alkylation reaction. The effects of reaction time, reaction temperature, molar ratio of o-cresol to 2-bromopropane, and AlCl₃ amount on the reaction yields of carvacrol were systematically investigated. The experimental results showed that under the optimal conditions (0.1 mol o-cresol, 0.05 mol 2-bromopropane, 0.12 mol AlCl₃, reaction at 0℃ for 4 h), the conversion rate of carvacrol reached 90%, and the yield was 88%. The product was identified by ¹H NMR, ¹³C NMR and HPLC-MS. This method was simple in process and had low requirements for equipment, providing a feasible approach for the industrial production of carvacrol.

Key words: carvacrol; o-cresol; 2-bromopropane; Friedel-Crafts alkylation reaction; synthesis method

香芹酚化学名称为2-甲基-5-异丙基苯酚, CAS 登录号499-75-2。其是一种重要的植物天然产物,存在于牛至、百里香、香薄荷、迷迭香等唇形科和马鞭草科植物^[1]。香芹酚被证明具有抗氧化、抗菌、抗癌、预防糖尿病、保护心脏、抗肥胖、抗衰老,以及免疫调节等多种作用^[1-2]。用于食品,香芹酚可作为香料添加,也可用作防腐剂调节色泽、延长食品保鲜期^[2-4]。用于化妆品,香芹酚具有抗皮肤氧化、抗菌消炎祛

痘功效^[5-6]。香芹酚还被用于饲料添加剂,作为抗生素的天然替代物,促进动物生长^[7]。

在农药领域,香芹酚是一种重要的植物源生物农药,对多种作物病原菌具有良好的杀菌活性,同时兼具杀虫活性^[8-10]。胡雪芳等^[9-10]发现,5%香芹酚水剂对稻飞虱和柑橘木虱具有良好的防效。魏敏等^[11]开展了5%香芹酚水剂对马铃薯晚疫病的田间防效试验。结果表明,其对马铃薯晚疫病防效良好。李铭

收稿日期:2025-06-20

基金项目:江西省科学院省级财政科研项目“柑橘黄龙病与柑橘溃疡病的防治研究”(2022YSBG21022)

作者简介:卢曦(2000—),男,江西赣州人,硕士,研究方向为药物化学合成。

通信作者:邓方坤(1988—),男,江西宜春人,博士,研究员,研究方向为绿色农药化学。E-mail: dengprotein@163.com

东等^[12]发现,5%香芹酚水剂对玉米叶螨具有良好的防治效果。

由植物提取香芹酚,其产量受限于植物原料,而化学方法合成是获得香芹酚的重要途径。目前,已有多种香芹酚合成方法报道^[13-19]。(1)以环氧柠檬烯脚油为原料,在强酸催化剂作用下加热发生脱水 and 开环重排反应,生成异二氢香芹酮,再在铜催化剂作用下加热发生脱氢氧化反应,生成目标产物香芹酚^[13]。该方法缺点为原料不易得,生产过程复杂。(2)2,3-环氧蒎烷加热条件下发生水合异构化反应,生成水合香芹醇;再在硝酸铁、氯化铁、硝酸铜等催化剂和四甲基哌啶氧化物存在下,反应生成水合香芹酮;水合香芹酮在酸性条件下发生芳构化,得到香芹酚^[14]。该方法缺点为步骤多,收率低。(3)以邻甲酚、异丙醇或丙烯为原料,连续通过装有烷基化催化剂床层的反应器,在反应温度300~450℃、反应压力0.3~3.0 MPa条件下,进行烷基化反应,生成目标产物香芹酚^[15]。该方法缺点为需要特殊高压设备,设备投入成本高;且反应温度高,能耗大。(4)邻甲酚与异丙醇在180℃,超强酸催化剂UDCaT-5存在下反应2 h,得到香芹酚^[16]。该方法缺点为需要特制的催化剂、高压反应设备,反应温度高,催化剂与反应设备投入大。(5)将邻甲酚加入二氯乙烷与AlCl₃混合液中,邻甲酚与氯代异丙烷的物质的量之比为1:1.1,在-15℃下反应可得到香芹酚,产率为69%^[17]。该方法虽然对设备要求不高,但是使用了低沸点的氯代异丙烷(沸点35.4℃),生产安全性不高,而且反应收率中等。(6)在邻甲酚和异丙醇中加入催化剂无水AlCl₃,以二氯甲烷为溶剂,在15℃下反应,制得香芹酚粗品,粗品经减压精馏得到香芹酚纯品^[18]。该方法产率低,异丙醇作为烷基化试剂具有局限性。(7)采用酮还原酶直接不对称还原香芹酮生成香芹酚^[19]。该方法的原材料香芹酮价格昂贵,生产成本低。

综上所述,现有的香芹酚合成方法存在反应收率低、反应条件严苛、反应工序复杂等缺点,不利于工业化生产。为研究香芹酚更为简便合成工艺,本文详细研究了香芹酚的合成方法,合成中可能产物如图1所示。以邻甲酚和溴代异丙烷(沸点59.4℃)为原料,二氯甲烷为溶剂,AlCl₃为Lewis酸,经Friedel-Crafts烷基化反应生成香芹酚(化合物1)。在优化的反应条件下,通过抑制副产物2的生成,香芹酚的转化率可达90%。通过减压精馏的方式纯化香芹酚,收率88%,并回收未反应的邻甲酚。之后,使用回收的邻甲酚作为反应物,重复上述合成工艺再次

合成香芹酚,收率为83%。

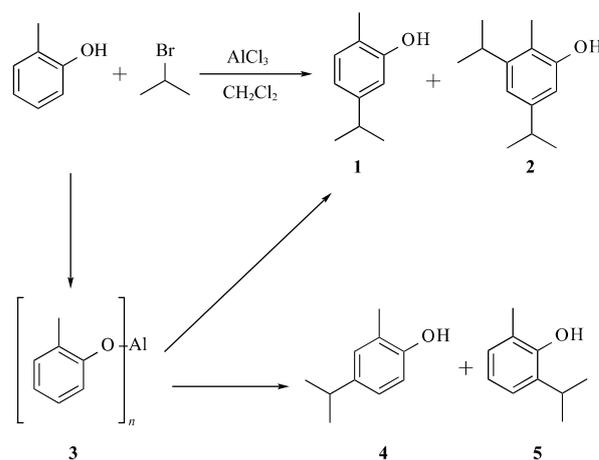


图1 香芹酚合成路线中可能的产物

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

DF-101S集热式恒温加热磁力搅拌器,巩义市予华仪器有限公司;R-100旋转蒸发器,瑞士Buchi公司;LC-20AT液相色谱仪、Shim-pack GIST C₁₈色谱柱(250 mm × 4.6 mm, 5 μm),日本岛津公司;AVANCE NEO 400M核磁共振仪,瑞士布鲁克公司。

邻甲酚(98%)、溴代异丙烷(98%)、BBr₃(99.9%)、FeCl₃(99%)、ZrCl₄(98%)、SnCl₄(99%)、FeBr₃(98%)、CoCl₂(99.7%)、TiCl₄(99.9%)、石油醚(沸点90~120℃)、香芹酚(99%),上海麦克林生化科技股份有限公司;二氯甲烷(99.5%)、乙酸乙酯(AR),国药集团化学试剂有限公司;AlCl₃(99%),阿拉丁试剂(上海)有限公司;盐酸(AR),成都市科隆化学有限公司。

1.2 香芹酚合成

在250 mL三颈烧瓶中依次加入16.16 g(0.12 mol)AlCl₃和42.47 g(0.5 mol)二氯甲烷,置于0℃冰水浴中搅拌至AlCl₃大部分分散,保持温度在0℃,此时体系为黄色浊液。加入11.03 g(0.1 mol)邻甲酚,体系呈绿色清液,体系放热,温度上升至10℃,继续搅拌,使体系中的固体完全溶解,且温度降至0℃。用恒压漏斗缓慢加入6.28 g(0.05 mol)溴代异丙烷,控制滴加速率使反应体系温度保持在0℃,反应4 h后进行后处理。将体系倒入装有200 g冰水的500 mL烧杯中,加入36 mL(0.36 mol)浓盐酸,再用100 mL乙酸乙酯萃取。用300 mL水分3次洗涤有机相,有机相脱溶得到16.31 g产物。按照式(1)计算转化率,得到香芹酚转化率为90%。

$$\text{转化率}/\% = \frac{\text{产物质量} \times \text{产物中有效成分质量分数}}{\text{理论产量}} \times 100 \quad (1)$$

1.3 香芹酚的纯化

香芹酚粗品采用减压精馏的方式可与反应残留的邻甲酚及其他产物分离,纯化后香芹酚的质量分数为95%。对产物进行结构表征。

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.09(d, $J=7.7$ Hz, 1H)、6.78(dd, $J=7.7$ Hz, 1H)、6.70(d, $J=2.0$ Hz, 1H)、4.92(s, 1H)、2.87(hept, $J=6.9$ Hz, 1H)、2.28(s, 3H)、1.26(d, $J=6.9$ Hz, 6H)。

$^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 153.54、148.50、130.98、121.22、118.97、113.24、33.74、24.04、15.46。

MS(m/z) [$M+H$] $^+$ 151.4。香芹酚相对分子质量($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$)计算值为150.2。

2 结果与分析

2.1 香芹酚合成条件优化和结果分析

合成反应条件优化的平行实验操作步骤与1.2中步骤相同,仅参数不同。首先,探索反应时长对反应的影响,反应时长分别设定为2 h、4 h、6 h、8 h,实验结果见表1。由表1可知,控制其他反应条件相同,反应时长为4 h时,香芹酚的转化率最高,邻甲酚的剩余量最少。反应时间延长,体系中副产物增加,香芹酚转化率降低。

表1 不同反应时长对香芹酚转化率的影响

邻甲酚/mol	溴代异丙烷/mol	AlCl_3 /mol	时长/h	转化率/%
0.1	0.1	0.133	2	69
0.1	0.1	0.133	4	72
0.1	0.1	0.133	6	69
0.1	0.1	0.133	8	67

固定反应时长为4 h,探索不同温度对反应的影响,温度分别设为 -10°C 、 0°C 、 10°C 、 20°C 、 30°C ,结果见表2。由表2可知,控制其他反应条件相同,当反应温度高于 0°C 时,香芹酚的转化率随温度的升高而降低。温度升高,体系中副产物增加,香芹酚的转化率降低。反应温度为 0°C 时,转化率为72%。反应温度降至 -10°C ,转化率降低到66%。因此,该反应的适宜温度为 0°C 。

确定反应时长和温度,固定邻甲酚用量为0.1 mol、 AlCl_3 用量为0.133 mol,考察了不同溴代异丙烷用量对反应的影响,结果见表3。由表3可知,当溴代异丙烷用量为0.02~0.06 mol时,邻甲酚过量,反应有较高的转化率,且转化率相差不大;当溴代异丙

烷用量为0.08~0.18 mol时,香芹酚的转化率明显降低,HPLC检测显示产物中存在副产物2-甲基-3,5-二异丙基苯酚(化合物2),且其含量随溴代异丙烷用量增加逐渐升高。当邻甲酚用量为0.1 mol、溴代异丙烷用量为0.05 mol,即两者物质的量之比为1:0.5时,香芹酚转化率最高,达到90%。

表2 不同反应温度对香芹酚转化率的影响

邻甲酚/mol	溴代异丙烷/mol	AlCl_3 /mol	温度/ $^\circ\text{C}$	转化率/%
0.1	0.1	0.133	-10	66
0.1	0.1	0.133	0	72
0.1	0.1	0.133	10	61
0.1	0.1	0.133	20	59
0.1	0.1	0.133	30	53

表3 溴代异丙烷不同用量对香芹酚转化率的影响

邻甲酚/mol	溴代异丙烷/mol	AlCl_3 /mol	转化率/%	邻甲酚余量/%
0.1	0.02	0.133	89	67
0.1	0.04	0.133	89	57
0.1	0.05	0.133	90	51
0.1	0.06	0.133	88	41
0.1	0.08	0.133	79	13
0.1	0.10	0.133	72	13
0.1	0.12	0.133	55	11
0.1	0.14	0.133	46	4
0.1	0.16	0.133	36	1
0.1	0.18	0.133	20	0

注:邻甲酚过量时,以溴代异丙烷量计算香芹酚的理论产量,再进行转化率计算;溴代异丙烷过量,以邻甲酚量计算香芹酚的理论产量,再进行转化率计算。

在其他反应条件不变的情况下,本文研究了 AlCl_3 用量对香芹酚转化率的影响,试验结果见表4。由表4可知,当邻甲酚用量为0.1 mol、 AlCl_3 用量为0.110~0.133 mol时,香芹酚的转化率相差不大;但当邻甲酚用量为0.1 mol、 AlCl_3 用量为0.090 mol时,香芹酚的转化率明显降低。原因可能是邻甲酚与 AlCl_3 反应生成了酚铝络合物,消耗了部分 AlCl_3 。结合观察到的实验现象,由加入邻甲酚前 AlCl_3 的二氯甲烷体系呈黄色浊液,到加入邻甲酚后反应体系呈绿色清液,表明 AlCl_3 与邻甲酚发生了反应。推测可能生成了化合物3(图1)。因此,优选邻甲酚用量为0.1 mol、 AlCl_3 用量为0.120~0.133 mol,即两者的物质的量之比为1:1.20~1.33。

实验探索了不同Lewis酸对反应转化率的影响,结果见表5。由表5可知, AlCl_3 、 ZrCl_4 、 FeCl_3 和 FeBr_3 对

反应具有明显的促进作用,而以 BBr_3 、 SnCl_4 、 CoCl_2 和 TiCl_4 为Lewis酸,香芹酚转化率均极低。其中,香芹酚转化率最高的Lewis酸为 AlCl_3 。

表 4 AlCl_3 不同用量对香芹酚转化率的影响

邻甲酚/ mol	溴代异丙烷/ mol	AlCl_3 / mol	转化率/ %	邻甲酚余量 /%
0.1	0.05	0.133	90	51
0.1	0.05	0.120	90	50
0.1	0.05	0.110	86	53
0.1	0.05	0.090	38	72

表 5 不同 Lewis 酸对香芹酚转化率的影响

邻甲酚/ mol	溴代异丙烷/ mol	Lewis酸		转化率/ %	邻甲酚 余量/%
		种类	用量/mol		
0.1	0.05	AlCl_3	0.12	90.00	50
0.1	0.05	BBr_3	0.12	0.04	97
0.1	0.05	FeCl_3	0.12	17.00	89
0.1	0.05	ZrCl_4	0.09	34.00	66
0.1	0.05	SnCl_4	0.09	2.00	96
0.1	0.05	FeBr_3	0.12	49.00	66
0.1	0.05	CoCl_2	0.18	0	87
0.1	0.05	TiCl_4	0.09	0.08	99

2.2 优选合成条件的放大及回收实验结果

根据实验筛选的最优反应条件进行放大实验,步骤同1.2。原材料用量分别为:邻甲酚110.3 g(1.0 mol)、溴代异丙烷62.8 g(0.5 mol)、 AlCl_3 161.6 g(1.2 mol)、二氯甲烷254.8 g(3.0 mol)。在 0°C 下反应4 h,经后处理得到160 g褐色清液,加入150 g三乙二醇进行减压精馏。在314 Pa下,收集得到沸程为 $61\sim 65^\circ\text{C}$ 的邻甲酚48.43 g(HPLC测得其质量分数为93%,其余7%为香芹酚),沸程为 $80\sim 85^\circ\text{C}$ 的香芹酚69.09 g(质量分数为96%)。计算得到香芹酚收率为88%,邻甲酚回收率为84%。

以减压精馏回收的邻甲酚进行回收实验,步骤同1.2。原材料用量分别为:减压蒸馏回收的邻甲酚44.14 g(0.4 mol)、溴代异丙烷25.1 g(0.2 mol)、 AlCl_3 64.65 g(0.48 mol)、二氯甲烷101.92 g(1.2 mol)。在 0°C 下反应4 h,经后处理得到66.16 g褐色清液,加入60 g三乙二醇进行减压精馏。在343 Pa下,收集得到沸程为 $60\sim 67^\circ\text{C}$ 的邻甲酚20.56 g(质量分数为90%,其余10%为香芹酚),沸程为 $80\sim 85^\circ\text{C}$ 的香芹酚29.16 g(质量分数为95%)。计算得到香芹酚的收率为83%,邻甲酚的回收率为86%。

在放大实验和回收实验中,邻甲酚的回收率分别为84%和86%。原因可能是邻甲酚沸点较低,在实验室减压蒸馏条件下,有一部分邻甲酚被真空泵抽走,未能充分回收。反应结束后加入三乙二醇可以显著提高减压蒸馏效果,使得邻甲酚和香芹酚能够更好地分离。由于回收得到的邻甲酚中存在少量香芹酚,回收反应中香芹酚的收率下降,为83%,HPLC检测显示体系中副产物2-甲基-3,5-二异丙基苯酚(化合物2)增加。

结果表明,提高减压蒸馏分离效果是重要的技术环节。良好的减压蒸馏装置,如更长的精馏柱、更好的减压蒸馏温度控制等,有利于邻甲酚和香芹酚的分离,有利于提高香芹酚的收率,以及邻甲酚的回收利用率。邻甲酚纯度对香芹酚的合成收率有直接影响。

2.3 对反应主要副产物2-甲基-3,5-二异丙基苯酚(化合物2)的研究

在实验过程中,以邻甲酚和溴代异丙烷为原料, AlCl_3 为Lewis酸,二氯甲烷为溶剂,发生Friedel-Crafts烷基化反应,产物中除了香芹酚外,还有一种含量较高的副产物。当邻甲酚与溴代异丙烷的物质的量之比越小,该副产物在产物中的含量就越高。以石油醚为溶剂,对产物进行多次重结晶,HPLC检测其质量分数为98%。该副产物为无色晶体,通过熔点及核磁氢谱和碳谱表征,得知该副产物为2-甲基-3,5-二异丙基苯酚(化合物2)^[20]。初步推测该物质是由反应生成的香芹酚与溴代异丙烷继续反应生成,于是进行了相关验证实验。

在250 mL三颈烧瓶中依次加入16.16 g(0.12 mol) AlCl_3 和42.47 g(0.5 mol)二氯甲烷,于 0°C 冰水浴中搅拌至 AlCl_3 大部分分散,保持温度在 0°C ,体系为黄色浊液。加入15 g(0.1 mol)香芹酚,体系呈褐色清液,继续搅拌至体系中固体完全溶解。用恒压漏斗缓慢加入12.55 g(0.1 mol)溴代异丙烷,控制滴加速率使温度保持在 0°C 。在 0°C 条件下反应4 h后进行后处理。将反应体系倒入装有200 g冰水的500 mL烧杯中,加入36 mL(0.36 mol)浓盐酸,用100 mL乙酸乙酯萃取,300 mL水分3次洗涤有机相。有机相脱溶后得到19.8 g产物,以石油醚为溶剂重结晶,得到质量分数为98%的2-甲基-3,5-二异丙基苯酚(化合物2)无色晶体^[20]。其熔点为 $74\sim 75^\circ\text{C}$ 。

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 6.77(s, 1H)、6.55(s, 1H)、4.62(s, 1H)、3.18(h, $J=6.9$ Hz, 1H)、2.85(h, $J=6.9$ Hz, 1H)、2.22(s, 3H)、1.26(dd, $J=6.9$ Hz, 12H)。

^{13}C NMR(100 MHz, CDCl_3) δ : 153.52、148.35、147.51、118.58、115.79、110.41、34.06、29.68、24.16、23.43、10.60。

MS(m/z) [$\text{M}+\text{H}$] $^+$ 193.3。2-甲基-3,5-二异丙基苯酚相对分子质量($\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}$)计算值为192.1。

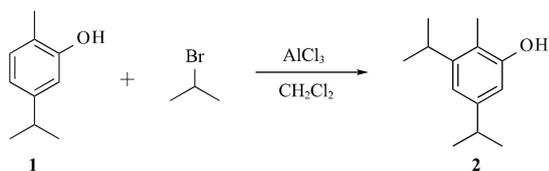


图2 由香芹酚制备2-甲基-3,5-二异丙基苯酚(化合物2)

结果证明 2-甲基-3,5-二异丙基苯酚可以由香芹酚与溴代异丙烷发生Friedel-Crafts烷基化反应生成,过量的溴代异丙烷导致了该副产物的产生。

基于经典Friedel-Crafts烷基化反应取代基定位效应,羟基定位效应应强于甲基。据此理论推测,产物应为图1中所示的2-甲基-4-异丙基苯酚(化合物4)和2-甲基-6-异丙基苯酚(化合物5)。然而,实际实验中并未检测到上述2种化合物,这与传统的羟基定位效应似乎存在矛盾。根据实验推测,当邻甲酚与 AlCl_3 反应时,羟基氧原子与 AlCl_3 配位形成铝络合物(化合物3)。由于O-Al键等作用,使得氧原子负电荷离域至Al的空轨道,削弱了羟基的供电子能力;同时,在羟基附近产生了空间位阻效应,使得优先在甲基的对位发生烷基化反应,最终生成香芹酚。

2.4 废液的处理方法

经回收套用,待处理废水中主要含有 AlCl_3 、 HBr 、 HCl 。加入 NaOH 调节pH至中性,促使 Al^{3+} 生成 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 絮状沉淀。该沉淀物可用作阻燃剂、乳胶泡沫和黏结剂的填料,人造大理石和人造玛瑙的填充料,造纸助剂,牙膏填料,以及化工原料等^[21]。固液分离后,剩余废液中主要有 NaCl 和 NaBr 。通入氯气可置换出溴,从而实现溴元素的资源化回收。

3 结论

本研究以邻甲酚和溴代异丙烷为原料,二氯甲烷为溶剂, AlCl_3 为Lewis酸,经由Friedel-Crafts烷基化反应得到香芹酚,产物经 ^1H NMR、 ^{13}C NMR、HPLC-MS表征。通过实验条件优化,香芹酚收率可达到88%,且原料邻甲酚可回收套用。该方法对设备要求低,简单易操作,原料易得,合成简便,反应安全性得到提升。该合成方法为将来大规模应用香芹酚提供了一种可行的工业化生产途径。

参考文献

- [1] IMRAN M, ASLAM M, ALSAGABY S, et al. The therapeutic application of carvacrol: a comprehensive review[J]. Food Science & Nutrition, 2022, 10(11): 3544-3561.
- [2] 王新伟,刘欢,魏静,等.牛至油、香芹酚、柠檬醛和肉桂醛抑菌作用研究[J].食品工业,2010(5):13-16.
- [3] DAS S, CHOURASHI R, MUKHERJEE P, et al. Inhibition of growth and virulence of *Vibrio cholerae* by carvacrol, an essential oil component of *Origanum* spp[J]. Journal of Applied Microbiology, 2021, 131(3): 1147-1161.
- [4] 韩维玲,张冬城,王江河,等.香芹酚及其衍生物的生物活性研究概述[J].化学试剂,2022,44(11):1551-1557.
- [5] 戴雨芸,李超,袁中伟,等.香芹酚抑制金黄色葡萄球菌生物被膜的形成[J].微生物学通报,2020,47(3):813-820.
- [6] 周祺,袁康,刘芳,等.香芹酚对阴沟肠杆菌的抑菌作用及机理[J].食品科学,2019,40(13):22-27.
- [7] 葛超悦,吕雨杰,吴淑池,等.香芹酚的生理功能及其在家禽生产中的应用研究进展[J].中国畜牧杂志,2024,60(2):46-51.
- [8] 侯辉宇,李敏,李爽,等.牛至精油及其主要成分香芹酚和百里酚对16种植物病原真菌的抑制活性[J].植物保护学报,2020,47(6):1362-1369.
- [9] 胡雪芳,王士奎,袁会珠,等.新型杀虫剂香芹酚对柑橘木虱室内生物活性及田间药效[J].农药,2022,61(12):923-925.
- [10] 李旭锐,谭利伟,裴海生,等.植物源杀虫剂香芹酚对稻飞虱的防治效果及其对水稻的安全性[J].农药,2024,63(6):464-468.
- [11] 魏敏,孙婧,陈婷婷,等.5%香芹酚水剂对马铃薯晚疫病的田间防治[J].现代农药,2021,20(3):53-55.
- [12] 李铭东,沈彤,何意林,等.5%香芹酚水剂对玉米叶螨的田间防治试验[J].安徽农业科学,2019,47(16):179-181.
- [13] 刘晓涛,李绍玉,吴庆典,等.用环氧柠檬烯脚油合成香芹酚的方法:ZL,201610042501.5[P].2016-06-08.
- [14] 许鹏翔,高玉兴,叶子义,等.一种用2,3-环氧蒎烷制备天然等同香芹酚的方法:ZL,202310494612.X[P].2023-08-08.
- [15] 诺琪莹精细化工科技(大连)有限公司.一种邻甲酚异丙醇/丙烯烷基化生产香芹酚的方法:ZL,202310259570.1[P].2023-06-13.
- [16] GANAPATI D, YADA V, SHASHIKANT B, et al. Synthesis of carvacrol by Friedel-Crafts alkylation of o-cresol with isopropanol using superacidic catalyst UDCA-5[J]. Chem Technol Biotechnol, 2009, 84: 1499-1508.
- [17] SCOTT C M. Preparation of poly alkyl-substituted phenols: US, 2064885[P]. 1936-12-22.
- [18] 青岛润谦生物工程有限公司.一种香芹酚的合成方法:ZL,202310464502.9[P].2025-05-02.
- [19] GUO J Y, ZHANG R, OUYANG J O, et al. Stereodivergent synthesis of carveol and dihydrocarveol through Ketoreductases/Ene-reductases catalyzed asymmetric reduction[J]. ChemCatChem, 2018, 10(23): 5496-5504.
- [20] CARPENTER M S, EASTER W M. The isopropyl cresols[J]. J Org Chem, 1955, 20(4): 401-411.
- [21] 武福运,刘国红,冯国政.多品种氢氧化铝的应用和生产[J].矿产保护与利用,2021(6):41-44.