(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103889969 B
(45)授权公告日 2017.08.22

(21)申请号 201280052499.X

(22)申请日 2012.10.26

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 103889969 A

(43)申请公布日 2014.06.25

(66)本国优先权数据
PCT/CN2011/081437 2011.10.27 CN

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2014.04.25

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2012/071215 2012.10.26

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2013/060818 EN 2013.05.02

(73)专利权人 奇华顿股份有限公司
地址 瑞士韦尔涅

(72)发明人 Y·邹 L·J·周 C·丁 A·格克

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所 11038
代理人 王贵杰

(51)Int.Cl.
C07D 313/00(2006.01)
C07C 67/475(2006.01)
C07C 69/07(2006.01)
C07C 69/145(2006.01)
C07C 69/18(2006.01)
C11B 9/00(2006.01)
C07C 231/10(2006.01)
C07C 259/06(2006.01)
C07C 233/05(2006.01)
C07D 209/08(2006.01)
C07D 211/16(2006.01)
C07D 217/06(2006.01)
C07D 225/02(2006.01)
C07D 471/04(2006.01)
C07D 487/04(2006.01)

(56)对比文件

Judit Esteve,et al..Highly stereoselective titanium-mediated aldol reactions from chiral a-silyloxy ketones. A reliable tool for the synthesis of natural products.《Tetrahedron》.2011,第67卷第6045-6056页.

Chi-Huey Wong,et al..Recombinant 2-Deoxyribose-5-phosphate Aldolase in Organic Synthesis: Use of Sequential Two-Substrate and Three-Substrate Aldol Reactions.《J. Am. Chem. Sac.》.1995,第117卷(第12期),第3333-3339页.

K.C.Nicolaou,et al..An Approach to Epothilones Based on Olefin Metathesis.《angew. chem.int.ed.engl》.1996,第35卷(第20期),第2399-2401页.

Uwe Schneider,et al..Catalytic Use of Indium(0) for Carbon-Carbon Bond Transformations in Water: General Catalytic Allylations of Ketones with Allylboronates.《J.AM.CHEM.SOC.》.2008,第130卷(第42期),第13824-13825页.

审查员 崔永涛

权利要求书2页 说明书17页

CN 103889969 B

(54)发明名称

制备直链和环状高烯丙酯和酰胺类化合物的方法

(57)摘要

公开了用于制备直链和环状高烯丙酯和酰胺类的直接酸催化的分子间电环重排方法。

1.一步分子间电环重排方法,包括下列步骤:使

a.β,γ-不饱和醛或酮,其中所述β,γ-不饱和不是芳香环的组成部分,与

b.另一种醛或仲醛亚胺

在酸的存在下反应,

得到高烯丙醇类的酯类或内酯类,或者高烯丙胺类的酰胺类或内酰胺类。

2.权利要求1的一步方法,用于制备高烯丙醇类的酯类或内酯类,该方法通过

a.β,γ-不饱和醛或酮,其中所述β,γ-不饱和不是芳香环的组成部分,与

b.另一种醛

的直接酸催化的分子间电环重排进行。

3.权利要求1的一步方法,用于制备高烯丙胺类的酰胺类或内酰胺类,该方法通过

a.β,γ-不饱和醛或酮,其中所述β,γ-不饱和不是芳香环的组成部分,与

b.仲醛亚胺

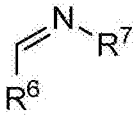
的直接酸催化的分子间电环重排进行。

4.权利要求1、2或3的方法,其中所述酸是路易斯酸或布朗斯台德酸。

5.权利要求1或权利要求2的方法,其中所述另一种醛选自式R^6CO的化合物,其中R^6选自C_1-C_8烷基、C_2-C_8烯基和C_6-C_8芳基,其中所述芳基任选地被一个或多个基团取代,所述基团选自甲基、甲氧基、乙氧基、乙酰氧基、羟基和1,3-间二氧杂环戊烯。

6.权利要求1或权利要求2的方法,其中所述另一种醛选自乙醛、丙醛、异丁醛、丁醛、新戊醛、己醛、庚醛、3-甲基丁醛、茴香醛、胡椒醛和香草醛。

7.权利要求1或权利要求3的方法,其中所述仲醛亚胺选自



其中

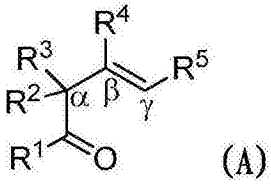
R^6选自H、C_1-C_8烷基、C_2-C_8烯基和C_6-C_8芳基,其中所述芳基任选地被一个或多个基团取代,所述基团选自甲基、甲氧基、乙氧基、乙酰氧基、羟基和1,3-间二氧杂环戊烯;

R^7选自C_1-C_8烷基、C_6-C_8芳基、C_1-C_2烷氧基、包含一个羰基氧基的C_1-C_8烷基;或

R^6和R^7可以与它们所连接的原子一起形成5-10元单环或双环。

8.权利要求1或权利要求3的方法,其中所述仲醛亚胺选自乙醛O-甲基肟、乙醛O-乙基肟、己醛O-甲基肟、己醛O-乙基肟、3-甲基丁-2-烯醛O-乙基肟、苯甲醛O-甲基肟、2,3,4,5-四氢吡啶、3H-吲哚、3,4-二氢2H-吡咯、N-亚丁基丁-1-胺和3-(亚甲基氨基)丙酸乙酯。

9.权利要求1、2或3的方法,其中β,γ-不饱和醛类或酮类是式(A)的化合物



(A)

其中

R^1选自氢、甲基和苯基;

R^2选自氢、选自C_1-C_8烷基、C_2-C_8烯基、C_6-C_8芳基和C_1-C_3烷基C_6-C_8芳基的烃基,其中所述

烃基任选地包含一个选自-C(O)-和-OC(O)-的官能团；

R^3选自氢和甲基；

或

a)R^1和R^2或者R^1和R^3一起形成二价直链C_3-C_{16}烷基或烯基，其中所述烷基/烯基链可以任选地被一个或多个甲基或乙基取代；或

b)R^2和R^3与它们所连接的碳原子一起形成C_5-C_8环烷基环或C_5-C_8环烯基环，所述环任选地被一个或多个C_1-C_4烷基或烯基取代；

R^4选自氢、甲基和乙基；

R^5选自氢、C_1-C_5烷基和C_2-C_5烯基；

或

a)R^4和R^5一起形成二价C_3-C_6烷基或烯基；或

b)R^5和R^2或者R^5和R^3与它们所连接的碳原子一起形成5-12元烃环。

制备直链和环状高烯丙酯和酰胺类化合物的方法

[0001] 本发明涉及用于制备直链和环状高烯丙酯和酰胺类的新方法，所述直链和环状高烯丙酯和酰胺类构成了一类有价值的有机化合物。

现有技术

[0002] 可以通过主要基于本领域公知的5种基本方法的多阶段合成制备这类化合物：

[0003] a)通过向羰基化合物和亚氨基上添加烯丙基金属种类产生高烯丙醇类或胺类，随后酯化或酰胺形成。

[0004] b)通过羰基烯或Conia烯反应得到高烯丙醇类，随后酯化。

[0005] c)通过亚氨基烯反应得到高烯丙胺衍生物，随后进行接下来的转化，导致酰胺形成。

[0006] d)通过向羰基化合物进行二烯类金属氢化物催化的加成，随后酯化。

[0007] e)通过烯丙基苄基或二烯丙基醚类的2,3-Wittig重排和氮杂-Wittig重排分别得到高烯丙醇类和胺类，随后酯化和酰胺形成。

[0008] 所有现有技术的合成的共有特征在于制备酯类和酰胺类分别在两个子序列步骤中进行，这意味着在第一步中，形成高烯丙醇或胺，其随后分别被转化成酯或酰胺衍生物。

[0009] 本发明的描述

[0010] 本发明的一个目的在于如下文所述的直链和环状高烯丙酯和酰胺类的简便和有成本效益的生产方法。

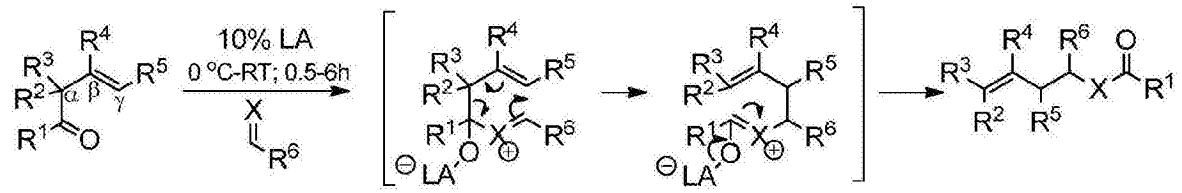
[0011] 本发明的一个实施方案在于在一个方法步骤中β,γ-不饱和醛类或酮类与另一种醛的直接酸催化的分子间电环重排得到高烯丙醇的酯类或内酯类。β,γ-不饱和不是芳香环的组成部分。

[0012] 本发明的另一个实施方案在于在一个方法步骤中β,γ-不饱和醛类或酮类与仲醛亚胺类的直接酸催化的分子间电环重排形成高烯丙胺的 酰胺类或内酰胺类。β,γ-不饱和不是芳香环的组成部分。

[0013] 令人意外地发现，在催化剂的存在下，β,γ-不饱和羰基化合物(A)与另一种羰基化合物(B，其中X＝O)或衍生物如亚胺或肟醚(B，其中X＝NR^7)反应，得到高烯丙型化合物(I)。不受理论约束，认为该反应通过分子间电环重排进行，所述分子间电环重排涉及活化的高烯丙醛/路易斯酸(LA)复合物C'，其通过式(C'')的中间体重排，形成式(I)的化合物，如下方案1中所示。通过中间体(C'')中的取代基使正电荷稳定化有益于式(A)的原料化合物平稳地转化成式(I)的重排化合物。

[0014] 方案1：重排反应

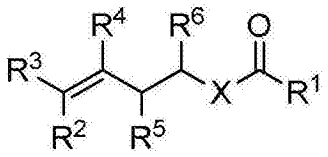
[0015]



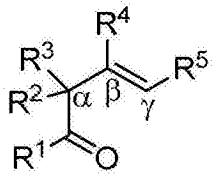
[0016] 本文所用的术语“仲醛亚胺类”表示与醛类类似的亚胺类，其中羰基氧原子被RN＝基团替代，其中R不是氢(即R是烷基)。

[0017] 非限制性实例是仲醛亚胺类，其选自乙醛O-甲基肟、乙醛O-乙基肟、己醛O-甲基肟、己醛O-乙基肟、3-甲基丁-2-烯醛O-乙基肟、苯甲醛O-甲基肟、2,3,4,5-四氢吡啶、吲哚、3,4-二氢2H-吡咯、N-亚丁基丁-1-胺和3-(亚甲基氨基)丙酸酯类，例如3-(亚甲基氨基)丙酸乙酯。

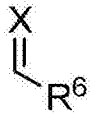
[0018] 在另一个实施方案中，提供了式(I)的高烯丙型化合物的生产方法，

[0019]  (I)

[0020] 通过使式(A)的β,γ-不饱和羰基化合物

[0021]  (A)

[0022] 与式(B)的化合物

[0023]  (B)

[0024] 在路易斯酸或布朗斯台德酸的存在下进行分子间电环重排来进行，

[0025] 其中

[0026] X是氧或

[0027] X是NR^7，其中R^7选自C_1-C_8烷基(例如丁基、异戊基)、C_6-C_8芳基、C_1-C_2烷氧基、包含一个羰基氧基(-C(O)O-)的C_1-C_8烷基；或

[0028] R^6和R^7可以与它们所连接的原子一起形成5-10元单环或双环(例如化合物B选自3,4-二氢2H-吡咯、3H-吲哚或2,3,4,5-四氢吡啶)；

[0029] R^1选自氢、甲基和苯基；

[0030] R^2选自氢、选自C_1-C_8烷基(例如甲基)、C_2-C_8烯基(例如3-甲基-戊-4-烯基)、C_6-C_8芳基和C_1-C_3烷基C_6-C_8芳基(例如苄基)的烃基，其中所述烃基任选地包含一个选自甲氧基、-C(O)-和-OC(O)-的官能团；

[0031] R^3选自氢和甲基；

[0032] 或

[0033] R^1和R^2或者R^1和R^3一起形成二价直链C_3-C_{16}烷基或烯基(例如-$(CH_2)_3$-、-$(CH_2)_4$-、-$(CH_2)_5$-、-$(CH_2)_6$-、-$(CH_2)_7$-、-$(CH_2)_{10}$-、-CH=CH-CH_2-),其中所述烷基/烯基链可以任选地被一个或多个甲基或乙基取代;或

[0034] R^2和R^3与它们所连接的碳原子一起形成C_5-C_8环烷基环或C_5-C_8环烯基环(例如C_6环烯基),所述环任选地被一个或多个C_1-C_4烷基或烯基(例如被2个烷基)取代;

[0035] R^4选自氢、甲基和乙基;

[0036] R^5选自氢、C_1-C_5烷基或烯基(例如甲基、乙基)和C_2-C_5烯基(例如1-丙烯基);

[0037] 或

[0038] R^4和R^5一起形成二价C_3-C_6烷基或烯基(例如-$(CH_2)_3$-、-$(CH_2)_4$-和-$(CH_2)_5$-、-CH=CH-CH_2-);

[0039] 或

[0040] R^5和R^2或者R^5和R^3与它们所连接的碳原子一起形成5-12元烃环 (例如6-元环);

[0041] R^6选自H、C_1-C_8烷基(例如异-丁基、叔-丁基、正-丁基、正-丙基、异-丙基、己基)、C_2-C_8烯基(例如异丁烯基)和C_6-C_8芳基,其中所述芳基任选地被一个或多个基团取代,所述基团选自甲基、甲氧基、乙氧基、乙酰氧基、羟基和1,3-间二氧杂环戊烯。

[0042] 非限制性实例是式(B)的化合物,其中X是氧,所述化合物选自乙醛、丙醛、异丁醛、丁醛、新戊醛、己醛、庚醛和3-甲基丁醛、茴香醛、胡椒醛(苯并[d][1,3]间二氧杂环戊烯-5-甲醛)和香草醛。

[0043] 除非另有指示,否则作为本文涉及的式(I)和式(A)的化合物使用的“烃环”是指环烷基环,其不含双键、包含一个或多个双键,该环任选地被一个或多个C_1-C_4烷基例如甲基、乙基和异-丙基取代。例如,包含5、6、7、8、9、10或11个环成员的烃环,该环可以进一步被1个乙基或1、2或3个甲基取代。

[0044] 除非另有指示,否则作为本文涉及的式(I)、(A)和(B)的化合物使用的“烷基”和“烯基”是指直链和支链烷基以及直链和支链烯基。

[0045] 非限制性实例是式(A)的β,γ-不饱和羰基化合物,其选自

[0046] 2,4-二甲基-1-(丙-1-烯-2-基)环己-3-烯醛、

[0047] 1-(丙-1-烯-2-基)环己-3-烯醛、

[0048] 1-乙烯基环己-3-烯醛、

[0049] 6-甲基-3-(丙-1-烯-2-基)辛-7-烯-2-酮、

[0050] 乙酸5-乙酰基-6-甲基庚-6-烯-2-基酯、

[0051] 2-(丙-1-烯-2-基)环戊酮、

[0052] [1,1'-联(环戊烷)]-1'-烯-2-酮、

[0053] 1-甲基-[1,1'-联(环戊烷)]-1'-烯-2-酮、

[0054] 2-(丙-1-烯-2-基)环十二烷酮、

[0055] 1-(4,7,7-三甲基二环[4.1.0]庚-4-烯-3-基)乙酮、

[0056] 3,3,4-三甲基戊-4-烯-2-酮、

[0057] 2-(丙-1-烯-2-基)环己酮、

[0058] 2-(丙-1-烯-2-基)环庚酮、

[0059] 2-(丙-1-烯-2-基)环辛酮、

[0060] 2-(丙-1-烯-2-基)环十二烷酮、

[0061] 2-苄基-2-甲基戊-3-烯醛、

[0062] 2,5-二甲基-2-(丙-1-烯-2-基)环己酮、

[0063] 2-(丙-1-烯-2-基)环壬酮、

[0064] 2,6,6-三甲基环己-2-烯醛、和

[0065] 4-乙基-2-(丙-1-烯-2-基)环己酮。

[0066] 非限制性实例是式(I)的高烯丙酯类和酰胺类，其选自

[0067] 甲酸4-(2,4-二甲基环己-3-烯-1-亚基)戊-2-基酯、

[0068] 甲酸5-(环己-3-烯-1-亚基)-2-甲基己-3-基酯、

[0069] 甲酸4-(环己-3-烯-1-亚基)丁-2-基酯、

[0070] 乙酸4,8-二甲基癸-4,9-二烯-2-基酯、

[0071] 二乙酸(E)-4-甲基壬-4-烯-2,8-二基酯、

[0072] rac-(Z)-7,9-二甲基-4,5,8,9-四氢氧杂环壬四烯-2(3H)-酮、

[0073] rac-(Z)-1,7-二甲基-5,6,8,9,10,10a-六氢-1H-环戊二烯并[c]氧杂环壬四烯-3(4H)-酮、

[0074] rac-(E)-14,16-二甲基氧杂环十六碳-13-烯-2-酮、

[0075] 乙酸(S)-1-((1R,2S,6R)-3,7,7-三甲基二环[4.1.0]庚-3-烯-2-基)乙酯、

[0076] 乙酸2,3-二甲基十一碳-2-烯-5-基酯、

[0077] N-(4,5-二甲基己-4-烯-2-基)-N-甲氧基乙酰胺、

[0078] N-(2,3-二甲基癸-2-烯-5-基)-N-甲氧基乙酰胺、

[0079] N-(4,5-二甲基己-4-烯-2-基)-N-乙氧基乙酰胺、

[0080] N-甲氧基-N-(2,6,7-三甲基辛-2,6-二烯-4-基)乙酰胺、

[0081] N-(3,4-二甲基-1-苯基戊-3-烯-1-基)-N-甲氧基乙酰胺、

[0082] 1-(2-(2,3-二甲基丁-2-烯-1-基)二氢吲哚-1-基)乙酮、

[0083] (E)-1-甲氧基-8,10-二甲基-3,4,5,6,9,10-六氢氮杂环癸五烯-2(1H)-酮、

[0084] (E)-1-乙氧基-8,10-二甲基-3,4,5,6,9,10-六氢氮杂环癸五烯 -2(1H)-酮、

[0085] (E)-1-甲氧基-8-甲基-10-戊基-3,4,5,6,9,10-六氢氮杂环癸五烯-2(1H)-酮、

[0086] (E)-12-甲基-7,8,9,10,13a,14-六氢氮杂环癸五烯并[1,2-a]吲哚-6(13H)-酮、

[0087] (E)-1-甲氧基-9,11-二甲基氮杂环十一碳-8-烯-2-酮、

[0088] (E)-1-乙氧基-9,11-二甲基氮杂环十一碳-8-烯-2-酮、

[0089] (E)-1-甲氧基-10-甲基-12-戊基氮杂环十二碳-9-烯-2-酮、

[0090] (E)-1-甲氧基-10,12-二甲基氮杂环十二碳-9-烯-2-酮、

[0091] (E)-1-乙氧基-10,12-二甲基氮杂环十二碳-9-烯-2-酮、

[0092] (E)-1-甲氧基-14,16-二甲基氮杂环十六碳-13-烯-2-酮、

[0093] (E)-1-乙氧基-14,16-二甲基氮杂环十六碳-13-烯-2-酮、

[0094] N-(2,4-二甲基-1-苯基癸-2-烯-5-基)-N-甲氧基甲酰胺、

[0095] (4S,E)-1-丁基-4,7,8-三甲基-10-丙基-3,4,5,6,9,10-六氢氮杂环癸五烯-2(1H)-酮、

[0096] (E)-12-甲基-3,4,7,8,9,10,13,13a-八氢-1H-吡啶并[1,2-a]氮杂环癸五烯-6

(2H)-酮、

[0097] 1-(2-(2,3-二甲基丁-2-烯-1-基)哌啶-1-基)乙酮、和

[0098] 3-(11-甲基-2-氧代氮杂环十三碳-10-烯-1-基)丙酸乙酯。

[0099] 路易斯酸可以选自本领域技术人员众所周知的所有类型的路易斯酸。适合的酸是，例如BF_3Et_2O、$SnCl_4$、$TiCl_4$、$AlCl_3$、$EtAlCl_2$、$FeCl_3$、$ZnBr_2$和$H^{\oplus}$。布朗斯台德酸是本领域技术人员众所周知的。实例是p-TsOH、H_2SO_4和CF_3SO_3H。

[0100] 酸的浓度并不关键且可以在约0.5mol％-约120mol％之间改变。然而，观察到上文所述的反应在形成酯类或内酯类时(即就式(I)的化合物而言，其中X是氧)是催化反应。所谓催化反应是指约0.5mol％-约20mol％的酸(例如约10mol％)足以驱动转化完成。尽管低浓度的酸足够，但是较高浓度对反应速率具有影响且由此是优选的。在每种情况中，易于通过常规实验建立最佳浓度。

[0101] 所施加的反应温度实际上也并不关键。分子间电环重排在宽温度范围内进行，例如-80℃至120℃，例如-10℃至约80℃(例如约0℃至室温(即约20至25℃)或50℃至约80℃)。

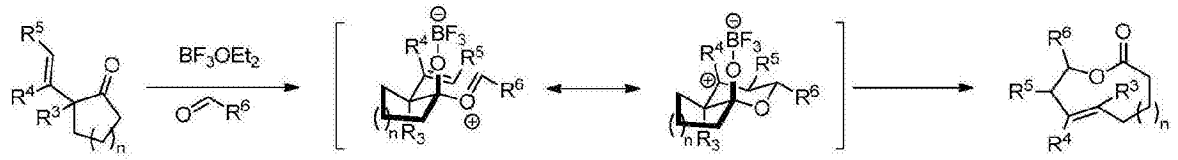
[0102] 发现β取代的β，γ-羰基化合物，即其中R^4不是氢的式(A)的化合物，与其中R^4是氢的式(A)的化合物相比更为快速地进行上述反应且收率更高。

[0103] 使用上文所述的方法，不仅能够生产已知的化合物，例如甲酸1,3-二甲基-丁-3-烯-1-基酯的衍生物，例如异丁酸1,3-二甲基-丁-3-烯-1-基酯＝异丁酸4-甲基戊-4-烯-2-基酯(CAS80118-06-5)或乙酸1-(3,7,7-三甲基二环[4.1.0]庚-3-烯-2-基)乙酯(CAS29583-31-1)，而且能够生产文献中没有描述的化合物，例如甲酸4-(2,4-二甲基环己-3-烯-1-亚基)戊-2-基酯、甲酸5-(环己-3-烯-1-亚基)-2-甲基己-3-基酯、乙酸4,8-二甲基癸-4,9-二烯-2-基酯、乙酸1-(3,7,7-三甲基二环[4.1.0]庚-3-烯-2-基)乙酯和1-甲氧基-8,10-二甲基-3,4,5,6,9,10-六氢氮杂环癸五烯-2(1H)-酮。

[0104] 在一个具体的实施方案中，提供了由式(A)的化合物作为原料制备内酯类的方法，其中X是氧，且R^1和R^2或R^3一起形成二价C_3-C_{16}烷基或烯基，得到扩环的[n+4]内酯(I)，如下方案2中所示。

[0105] 方案2：内酯扩环重排

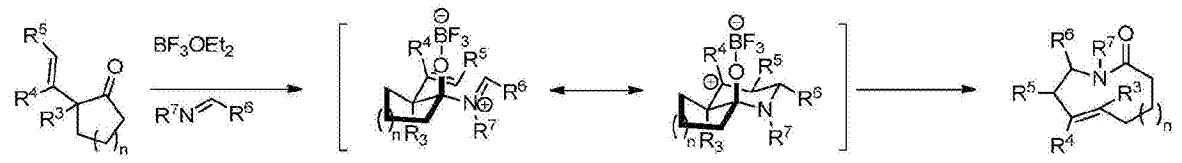
[0106]



[0107] 在另一个实施方案中，提供了由式(A)的化合物作为原料制备内酰胺类的方法，其中X是NR^7，且R^1和R^2或R^3一起形成二价C_3-C_{16}烷基或烯基，得到扩环的[n+4]内酰胺，如下方案3中所示。

[0108] 方案3：内酰胺扩环重排

[0109]



[0110] 使用本文所述的方法，提供了用于中等大小(8-12元环，例如9、10或11元环)到较大大小(13-20元环)内酯类和内酰胺类的新方法。特别地，中等大小的内酯类难以使用本领域技术人员公知的方法制备且由此本文所述的方法构成了用于制备中等到较大大小内酯类的实际选择。

[0111] 在另一个实施方案中，提供了式(I)的高烯丙型化合物的生产方法，其中R^1选自氢、甲基和苯基，且R^2和R^3与它们所连接的碳原子一起形成C_5-C_8环烷基环或C_5-C_8环烯基环(例如C_6环烯基)，所述环任选地被一个或多个C_1-C_4烷基或烯基(例如被2个烷基)取代，R^4选自氢、甲基和乙基，R^5是氢或甲基。

[0112] 在另一个实施方案中，提供了式(I)的高烯丙型化合物的生产方法，其中R^3是氢，R^4选自氢、甲基和乙基，R^5是氢或甲基，R^1和R^2一起形成二价C_3-C_{16}烷基(R^1和R^2一起形成-$(CH_2)_3$-、-$(CH_2)_4$-、-$(CH_2)_5$-、-$(CH_2)_6$-或-$(CH_2)_{10}$-)。

[0113] 式(A)的β,γ-不饱和羰基化合物易于通过公认的方法制备。

[0114] 根据本发明生产的式(I)的直链和环状高烯丙酯和酰胺类照此可以是香味化合物。它们还可以是用于制备其他适合于作为香料、药物和/或农用化学品的化学化合物的有价值的中间体或前体。

[0115] 现在参照下列非限制性实施例进一步描述本发明。这些实施例仅用于示例目的，应理解本领域技术人员可以进行改变和变型。

[0116] 实施例1：甲酸4-(2,4-二甲基环己-3-烯-1-亚基)戊-2-基酯

[0117] 向用冰水浴冷却的充氩气的3-颈烧瓶中加入β,γ-不饱和羰基化合物A(2,4-二甲基-1-(丙-1-烯-2-基)环己-3-烯醛，顺反比例为4:1的混合物；1.78g，10mmol)、醛B(乙醛、0.53g，12mmol)和1,2-二氯乙烷(20mL)。在氩气气氛中滴加乙醚合三氟化硼(0.14g，1.0mmol)。添加完成后，除去冰水浴，将该混合物在室温搅拌2小时。通过对用饱和$NaHCO_3$水溶液猝灭的反应等分部分进行GC分析检查反应完成。完全转化后(>95%)，用饱和$NaHCO_3$水溶液(10mL)使该反应混合物猝灭。分离有机相，用MTBE将水层萃取3次。用盐水(20mL)洗涤合并的有机层，干燥($MgSO_4$)，真空蒸发、通过硅胶柱色谱法纯化残余物(MTBE/己烷＝1:20)，得到标题产物(1.55g，70%)，为无色液体。1:2:3:16的4种异构体的混合物。

[0118] ^1H NMR(300MHz，$CDCl_3$)：δ＝7.99(s，1H，-OCHO)，5.32-5.26(m，1H)，5.21-5.10(m，1H)，3.10-2.95(m，1H)，2.65-2.57(m，1H)，2.50(dd，J＝7.5，13.5Hz，1H)，2.18(dd，J＝7.5，13.5Hz，1H)，2.09-1.86(m，3H)，1.70(s，3H，CH3)，1.66(s，3H，CH3)，1.25(d，J＝6.3Hz，3H)，0.98(d，J＝7.0Hz，3H)ppm。主要异构体：^{13}C NMR(75MHz，$CDCl_3$)：δ＝160.6(d)，137.2(s)，133.3(s)，126.9(d)，121.1(s)，69.9(d)，40.3(t)，33.5(d)，31.7(t)，23.3(q)，23.3(t)，20.4(q)，19.9(q)，18.4(q)ppm。GC/MS(EI)：222(M^+，27)，176(14)，161(100)，147(7)，135(51)，119(71)，107(59)，91(41)，77(18)，41(22)。IR(纯的，v/cm^{-1})：2961，2903，1721，1451，

1378,1177。HRMS(ESI):m/z:计算值$C_{14}H_{22}O_2$(M+Na)$^+$245.1517:测定值:245.1510。

[0119] 气味描述:内酯香,轻度奶味,甜味,极强的金属味。

[0120] 实施例2:甲酸5-(环己-3-烯-1-亚基)-2-甲基己-3-基酯

[0121] 按照实施例1中所述的一般方法,使1-(丙-1-烯-2-基)环己-3-烯醛(1.50g,10mmol)、异丁醛(0.86g,12mmol)和乙醚合三氟化硼(0.14g,1.0mmol)在1,2-二氯乙烷(10mL)中反应,得到标题产物,为无色液体(1.55g,70%收率)。2:1之比的E/Z异构体的混合物。

[0122] ^{1}H NMR(300MHz,$CDCl_3$):δ=8.03,7.99(s,1H,-OCHO),5.80-5.60(m,2H),5.02-4.89(m,1H),2.92-2.65(m,2H),2.60-2.45(m,1H),2.43-1.99(m,5H),1.92-1.75(m,1H),1.71,1.68(s,3H,CH3),0.95(d,J=6.7Hz,6H,-CH(CH3)2)ppm。^{13}C NMR(75MHz,$CDCl_3$):δ=160.8,160.7(d),132.0,131.7(s),127.2,126.9(d),126.9,126.6(d), 121.9,121.6(s),77.3,76.9(d),36.2,35.7(t),31.8,31.5(d),29.9,29.8(t),27.1,26.8(t),26.9,26.6(t),18.9,18.8(q),18.7,18.0(q),17.5,17.4(q)ppm。GC/MS(EI):222(M$^+$,1),176(26),161(15),147(1),133(100),120(18),105(67),91(59),79(46),67(9),55(26),41(21)。IR(纯的,v/cm^{-1}):3025,2965,2913,1721,1467,1388,1169。HRMS(ESI):m/z:计算值$C_{14}H_{22}O_2$(M+Na)$^+$245.1517:测定值:245.1501。

[0123] 气味描述:清新老鹳草香,轻度花香,肉桂果实香。

[0124] 实施例3:甲酸4-(环己-3-烯-1-亚基)丁-2-基酯

[0125] 按照实施例1中所述的一般方法,使1-乙烯基环己-3-烯醛(1.50g,10mmol)、乙醛(0.53g,12mmol)和乙醚合三氟化硼(0.14g,1.0mmol)在1,2-二氯乙烷(10mL)中反应,得到标题产物,为无色液体(0.72g,40%收率)。1:1之比的E/Z异构体的混合物。

[0126] ^{1}H NMR(300MHz,$CDCl_3$):δ=8.03,(s,1H,-OCHO),5.78-5.58(m,2H),5.27-5.11(m,1H),5.07-4.95(m,1H),2.80-2.68(m,2H),2.46-2.22(m,4H),2.17-2.05(m,2H),1.25(d,J=6.2Hz,3H,CH3)ppm。 ^{13}C NMR(75MHz,$CDCl_3$):δ=160.7(d),138.9,138.8(s),127.3,126.8(d),126.7,125.6(d),117.0,116.2(d),71.0,70.9(d),35.4,33.7(t),33.2,33.0(t),28.1,27.2(t),27.0,25.4(t),19.5,19.4(q)ppm。GC/MS(EI):180(M$^+$,1),162(1),134(73),119(54),105(51),91(92),79(100),65(12),45(23)。IR(纯的,v/cm^{-1}):3026,2911,1719,1448,1176。HRMS(ESI):m/z:计算值$C_{11}H_{16}O_2$(M+Na)$^+$203.1048:测定值:203.1039。

[0127] 实施例4:乙酸4,8-二甲基癸-4,9-二烯-2-基酯

[0128] 按照实施例1中所述的一般方法,使6-甲基-3-(丙-1-烯-2-基)辛-7-烯-2-酮(1.80g,10mmol)、乙醛(0.53g,12mmol)和乙醚合三氟化硼(0.14g,1.0mmol)在1,2-二氯乙烷(10mL)中反应,得到标题产物,为无色液体(1.90g,85%收率)。1:5之比的2种异构体的混合物。

[0129] ^{1}H NMR(300MHz,$CDCl_3$):δ=5.78-5.60(m,1H),5.27-5.12(m, 1H),5.04(dd,J=6.5,12.9Hz,1H),5.00-4.87(m,2H),2.45-2.22(m,1H),2.18-1.92(m,7H),1.70,1.61(s,3H,CH3),1.37-1.26(m,2H),1.18(d,J=6.2Hz,3H),0.98(d,J=6.7Hz,3H)ppm。主要异构体:^{13}C NMR(75MHz,$CDCl_3$):δ=170.4(s),144.5(d),130.9(s),127.9(d),112.6(t),69.1(d),46.3(t),37.3(d),36.5(t),25.6(t),21.2(q),20.1(q),19.7(q),16.1(q)ppm。GC/MS(EI):224(M$^+$,1),164(5),149(20),135(10),121(14),109(22),95(57),81(33),67(33),55

(23),43(100)。IR(纯的,ν/cm^{-1}):2969,1734,1453,1373,1242。

[0130] 气味描述:花香,水果香,柑青紫罗兰香(myraldyl violet)。

[0131] 实施例5:二乙酸(E)-4-甲基壬-4-烯-2,8-二基酯

[0132] 按照实施例1中所述的一般方法,使乙酸5-乙酰基-6-甲基庚-6-烯-2-基酯(2.12g,10mmol)、乙醛(0.53g,12mmol)和乙醚合三氟化硼(0.14g,1.0mmol)在1,2-二氯乙烷(10mL)中反应,得到标题产物,为无色液体(2.41g,94%收率)。1:1:3:3之比的4种异构体的混合物。

[0133] ^1H NMR(300MHz,$CDCl_3$):δ=5.23-5.11(m,1H),5.09-4.98(m,1H),4.94-4.80(m,1H),2.45-2.20(m,1H),2.16-1.98(m,9H),1.73-1.43(m,5H),1.26-1.13(m,6H)ppm。2种主要异构体:^{13}C NMR(75MHz,$CDCl_3$):δ=170.6(s),170.4(s),131.9,131.8(s),126.7,126.6(d),70.4(d),69.0(d),46.2(t),35.7,35.6(t),23.9,23.8(t),21.3(q),21.2(q),19.9(q),19.7(q),16.0(q)ppm。GC/MS(EI):256(M^+,1),136(38),121(43),107(100),95(24),79(13),68(16),55(8),43(84)。IR(纯的,ν/cm^{-1}):2977,1732,1449,1371,1238。HRMS(ESI):m/z:计算值$C_{14}H_{24}O_4$(M+Na)$^+$279.1572:测定值:279.1577。

[0134] 实施例6:rac-(Z)-7,9-二甲基-4,5,8,9-四氢氧杂环壬四烯-2(3H)-酮

[0135] 按照实施例1中所述的一般方法,使2-(丙-1-烯-2-基)环戊酮(1.24g,10mmol)、乙醛(0.53g,12mmol)和乙醚合三氟化硼(0.14g,1.0mmol)在1,2-二氯乙烷(10mL)中反应,得到标题产物,为无色液体 (0.59g,35%收率)。单一Z-异构体。

[0136] ^1H NMR(300MHz,$CDCl_3$):δ=5.23-5.13(m,1H),5.07-4.94(m,1H),2.52(dd,J=12.5,12.5Hz,1H),2.46-2.35(m,1H),2.34-2.16(m,2H),2.10-1.96(m,2H),1.85-1.75(m,1H),1.76(d,J=12.5Hz,1H),1.71(s,3H,CH3),1.31(d,J=6.4Hz,3H,CH3)ppm。^{13}C NMR(75MHz,$CDCl_3$):δ=174.6(s),132.0(s),128.8(d),68.6(d),41.3(t),33.4(t),27.1(t),25.8(t),25.3(q),20.4(q)ppm。GC/MS(EI):168(M^+,13),124(22),109(8),96(100),81(33),68(32),55(26),41(16)。

[0137] 实施例7:rac-(Z)-1,7-二甲基-5,6,8,9,10,10a-六氢-1H-环戊二烯并[c]氧杂环壬四烯-3(4H)-酮

[0138] 按照实施例1中所述的一般方法,使[1,1'-联(环戊烷)]-1'-烯-2-酮(1.64g,10mmol)、乙醛(0.53g,12mmol)和乙醚合三氟化硼(0.14g,1.0mmol)在1,2-二氯乙烷(10mL)中反应,得到标题产物,为无色液体(1.73g,83%收率)。单一Z-异构体。

[0139] ^1H NMR(300MHz,$CDCl_3$):δ=4.78-4.65(m,1H),2.85-2.57(m,2H),2.41-2.08(m,5H),2.05-1.88(m,3H),1.73-1.60(m,3H),1.58(s,3H),1.27(d,J=6.1Hz,3H)ppm。2种非对映异构体:主要异构体:^{13}C NMR(75MHz,$CDCl_3$):δ=173.9(s),138.8(s),128.0(s),71.2(d),49.3(d),32.8(t),32.7(t),30.5(t),29.8(t),23.6(t),23.0(t),19.3(q),18.5(q)ppm。GC/MS(EI):208(M^+,23),164(28),146(52),135(17),121(58),108(94),93(100),79(36),67(18),55(16),41(21)。IR(纯的,ν/cm^{-1}):2948,2871,1736,1448,1143,1073。HRMS(ESI):m/z:计算值$C_{13}H_{20}O_2$(M+Na)$^+$231.1361:测定值:231.1359。

[0140] 实施例8:rac-(E)-14,16-二甲基氧杂环十六碳-13-烯-2-酮

[0141] 按照实施例1中所述的一般方法,使2-(丙-1-烯-2-基)环十二烷酮(2.22g,10mmol)、乙醛(0.53g,12mmol)和乙醚合三氟化硼(0.14g,1.0mmol)在1,2-二氯乙烷(10mL)

中反应，得到标题产物，为无色液体。8:1之比的E/Z异构体的混合物。

[0142] ^{1}H NMR(300MHz,$CDCl_3$):δ=5.23-5.02(m,2H),2.34-2.18(m,3H),2.17-2.03(m,1H),2.01-1.88(m,1H),1.79-1.50(m,2H),1.61(s,3H),1.46-1.17(m,18H)ppm。主要异构体:^{13}C NMR(75MHz,$CDCl_3$):δ=173.5(s),131.1(s),127.9(d),68.5(d),46.5(t),33.6(t),28.9(t),27.2(t),26.6(t),26.5(d),26.4(t),26.3(t),25.3(t),24.8(t),23.1(t),20.7(q),16.9(q)ppm。GC/MS(EI):266(M^+,28),251(4),237(3),223(6),195(2),182(3),164(4),137(4),123(18),109(25),95(100),82(75),67(37),55(43),41(34)。IR(纯的,v/cm^{-1}):2927,2856,1730,1459,1375,1172,1130。HRMS(ESI):m/z:计算值$C_{17}H_{30}O_2$(M+Na)$^+$289.2143:测定值:289.2114。

[0143] 实施例9:乙酸(S)-1-((1R,2S,6R)-3,7,7-三甲基二环[4.1.0]庚-3-烯-2-基)乙酯

[0144] 按照实施例1中所述的一般方法，使1-(4,7,7-三甲基二环[4.1.0]庚-4-烯-3-基)乙酮(1.78g,10mmol)、乙醛(0.53g,12mmol)和乙醚合三氟化硼(0.14g,1.0mmol)在1,2-二氯乙烷(10mL)中反应，得到标题产物，为无色液体(1.82g,82%收率)。

[0145] ^{1}H NMR(300MHz,$CDCl_3$):δ=5.44-5.36(m,1H),5.31-5.20(m,1H),2.41-2.27(m,1H),2.25-2.17(m,1H),2.11-2.05(m,1H),2.02(s,3H,乙酰基-CH3),1.66(s,3H,CH3),1.22(d,J=6.5Hz,3H),1.02(s,3H,CH3),0.86(s,3H,CH3),0.71(dd,J=8.7,8.7Hz,1H),0.58(d,J=9.1Hz,1H)ppm。^{13}C NMR(75MHz,$CDCl_3$):δ=170.4(s),131.2(s),120.4(d),73.5(d),39.9(d),29.2(q),23.5(q),23.2(t),21.8(t),21.3(q),18.0(d),16.4(q),16.3(s),13.6(q)ppm。GC/MS(EI):222(M^+,1),162(13),147(23),133(8),119(78),105(18),93(100),77(14),65(4),43(75)。IR(纯的,v/cm^{-1}):2938,2866,1735,1450,1370,1237。HRMS(ESI):m/z:计算值$C_{14}H_{22}O_2$(M+Na)$^+$245.1517:测定值:245.1498。

[0146] 气味描述:花香，泥土味，一点木质味，乙酸诺卜酯-样味，轻度松树香。

[0147] 实施例10:乙酸2,3-二甲基十一碳-2-烯-5-基酯

[0148] 按照实施例1中所述的一般方法，使3,3,4-三甲基戊-4-烯-2-酮(1.26g,10mmol)、庚醛(1.37g,12mmol)和乙醚合三氟化硼(0.14g,1.0mmol)在1,2-二氯乙烷(10mL)中反应，得到标题产物，为无色液体(2.18g,91%收率)。

[0149] ^{1}H NMR(300MHz,$CDCl_3$):δ=5.04-4.93(m,1H),2.38(dd,J=8.0,13.6Hz,1H),2.13(dd,J=5.6,13.6Hz,1H),1.99(s,3H,乙酰基-CH3),1.67(s,3H,CH3),1.66(s,3H,CH3),1.63(s,3H,CH3),1.57-1.45(m,2H),1.38-1.20(m,8H),0.88(t,J=6.2Hz,3H,-CH2CH3)ppm。^{13}C NMR(75MHz,$CDCl_3$):δ=170.6(s),127.0(s),123.8(s),73.4(d),39.4(t),34.2(t),31.7(t),29.2(t),25.5(t),22.5(t),21.1(q),20.6(q),20.5(q),19.0(q),14.0(q)ppm。GC/MS(EI):240(M^+,1),180(53),165(8),151(2),137(18),123(14),109(64),95(38),83(40),67(28),55(32),43(100)。IR(纯的,v/cm^{-1}):2928,2859,2914,1736,1458,1374,1240。HRMS(ESI):m/z:计算值$C_{15}H_{28}O_2$(M+Na)$^+$263.1987:测定值:263.1975。

[0150] 实施例11:N-(4,5-二甲基己-4-烯-2-基)-N-甲氧基乙酰胺

[0151] 向用冰水浴冷却的充氩气的3-颈烧瓶中加入在1,2-二氯乙烷(40ml)中的3,3,4-三甲基戊-4-烯-2-酮(0.50g,3.96mmol)、乙醛O-甲基肟(0.35g,4.75mmol)和$SnCl_4$(1.24g,4.75mmol)。将该混合物在室温搅拌48小时。通过对用饱和$NaHCO_3$水溶液猝灭的反应等分部

分进行GC分析检查反应完成。完全转化后，用饱和$NaHCO_3$水溶液(10mL)使该反应混合物猝灭。分离有机相，用MTBE将水层萃取3次。用盐水(20mL)洗涤合并的有机层，干燥($MgSO_4$)，真空蒸发、通过减压蒸馏纯化粗产物，得到0.76g标题产物，为无色液体(97％)。

[0152] ^1H NMR(300MHz,$CDCl_3$)：δ＝4.72-4.52(m,1H)，3.76(s,3H)，2.41(dd,J＝13.2Hz，7.2Hz,1H)，2.20(dd,J＝13.2Hz,7.2Hz,1H)，2.09(s,3H)，1.68(s,3H)，1.64(s,3H)，1.63(s,3H)，1.23(d,J＝6.9Hz,3H)；^{13}C NMR(75MHz,$CDCl_3$)：δ＝173.5(s)，127.1(s)， 124.4(s)，64.5(q)，52.6(d)，38.5(t)，20.6(q)，20.6(q)，20.5(q)，18.6(q)，17.7(q)；IR(纯的，v/cm^{-1})：2980,2921,1671,1444,1372,1316,1032cm^{-1}；GC/MS(EI)：m/z(％)：199(1)[M^+]，110(32)，95(11)，74(100)，55(9)，43(20)；HRMS(ESI)：m/z计算值$C_{11}H_{21}NO_2+H^+$：200.1645；[M+H^+]；测定值：200.1640。

[0153] 实施例12：N-(2,3-二甲基癸-2-烯-5-基)-N-甲氧基乙酰胺

[0154] 按照实施例11中所述的一般方法，使3,3,4-三甲基戊-4-烯-2-酮(0.50g，3.96mmol)、己醛O-甲基肟(0.62g,4.75mmol)和$SnCl_4$(1.24g,4.75mmol)在1,2-二氯乙烷(40mL)中反应，得到标题产物，为无色液体(0.47g,47％收率)。

[0155] ^1H NMR(300MHz,$CDCl_3$)：δ＝4.50-4.35(m,1H)，3.72(s,3H)，2.46(dd,J＝13.2Hz，7.8Hz,1H)，2.17(dd,J＝13.2Hz,6.6Hz,1H)，2.10(s,3H)，1.66(s,3H)，1.62(s,6H)，1.48-1.31(m,8H)，0.88(t,J＝6.0Hz,3H)；^{13}C NMR(75MHz,$CDCl_3$)：δ＝173.8(s)，127.0(s)，124.7(s)，64.1(q)，57.7(d)，37.7(t)，32.0(t)，31.8(t)，26.5(t)，22.6(t)，20.8(q)，20.6(q)，20.6(q)，18.7(q)，14.1(q)；IR(纯的，v/cm^{-1})：2928,2860,1670,1372cm^{-1}；GC/MS(EI)：m/z(％)：255(1)[M^+]，166(25)，142(3)，130(100)，100(12)，83(5)，67(3)，55(10)，43(20)；HRMS(ESI)：m/z计算值$C_{15}H_{29}NO_2+H^+$：256.2271；[M+H^+]；测定值：256.2288。

[0156] 实施例13：N-(4,5-二甲基己-4-烯-2-基)-N-乙氧基乙酰胺

[0157] 按照实施例11中所述的一般方法，使3,3,4-三甲基戊-4-烯-2-酮(0.50g，3.96mmol)、乙醛O-乙基肟(0.41g,4.75mmol)和$SnCl_4$(1.24g,4.75mmol)在1,2-二氯乙烷(40mL)中反应，得到标题产物，为无色液体(0.75g,89％收率)。

[0158] ^1H NMR(300MHz,$CDCl_3$)：δ＝4.70-4.50(m,1H)，3.92(q,J＝6.3Hz,2H)，2.42(dd,J＝13.2Hz,7.2Hz,1H)，2.20(dd,J＝13.2Hz,7.5Hz,1H)，2.08(s,3H)，1.68(s,3H)，1.63(s,6H)，1.26(t,J＝7.2Hz,3H)，1.21(d,J＝6.9Hz,3H)；^{13}C NMR(75MHz,$CDCl_3$)：δ＝173.4(s)，127.0(s)，124.4(s)，72.4(t)，52.6(d)，38.6(t)，20.7(q)，20.6(q)，20.5(q)，18.6(q)，17.7(q)，13.4(q)；IR(纯的，v/cm^{-1})：2980,2932,1669,1373,1033cm^{-1}；GC/MS(EI)：m/z(％)：213(1)[M^+]，130(11)，110(24)，88(100)，60(9)，43(17)。

[0159] 实施例14：N-甲氧基-N-(2,6,7-三甲基辛-2,6-二烯-4-基)乙酰胺

[0160] 按照实施例11中所述的一般方法，使3,3,4-三甲基戊-4-烯-2-酮(0.50g，3.96mmol)、3-甲基丁-2-烯醛O-乙基肟(0.54g,4.75mmol)和$EtAlCl_2$(0.60g,4.75mmol)在1,2-二氯乙烷(40mL)中反应，得到标题产物，为无色液体(0.30g,32％收率)。

[0161] ^1H NMR(300MHz,$CDCl_3$)：δ＝5.30(d,J＝9.0Hz,1H)，5.23-5.08(m,1H)，3.72(s,3H)，2.55(dd,J＝13.2Hz,7.5Hz,1H)，2.18(dd,J＝13.2Hz,6.9Hz,1H)，2.06(s,3H)，1.73(s,3H)，1.67(s,6H)，1.63(s,3H)，1.60(s,3H)；^{13}C NMR(75MHz,$CDCl_3$)：δ＝172.0(s)，135.5(s)，127.1(s)，123.8(s)，122.8(d)，64.2(q)，54.2(d)，37.7(t)，25.5(q)，20.5(q)，20.3

(q),20.3(q),18.8(q),18.6(q);IR(纯的,v/cm^{-1}):2970,2914,2862,1665,1375,986cm^{-1};GC/MS(EI):m/z(%):239(1)[M^{+}],156(42),135(6),114(100),83(15),67(6),55(12),44(18);HRMS(ESI):m/z计算值$C_{11}H_{21}NO_2$+H^{+}:240.1958;[M+H^{+}];测定值:240.1962。

[0162] 实施例15:N-(3,4-二甲基-1-苯基戊-3-烯-1-基)-N-甲氧基乙酰胺

[0163] 按照实施例11中所述的一般方法,使3,3,4-三甲基戊-4-烯-2-酮(0.50g,3.96mmol)、苯甲醛O-甲基肟(0.64g,4.75mmol)和$SnCl_4$(1.24g,4.75mmol)在1,2-二氯乙烷(40ml)中反应,得到标题产物,为无色液体(0.40g,39%收率)。

[0164] ^{1}H NMR(300MHz,$CDCl_3$):δ=7.46(d,J=6.6Hz,2H),7.36-7.28(m,3H),5.80-5.50(m,1H),3.28(s,3H),3.13(dd,J=13.5Hz,6.6Hz,1H),2.45(dd,J=13.5Hz,5.4Hz,1H),2.08(s,3H),1.69(s,3H), 1.64(s,3H),1.61(s,3H);^{13}C NMR(75MHz,$CDCl_3$):δ=172.8(s),139.7(s),128.5(d),128.5(d),128.3(d),128.3(d),127.9(s),127.7(d),123.8(s),64.3(q),58.4(d),35.0(t),20.8(q),20.5(q),20.5(q),18.6(q);IR(纯的,v/cm^{-1}):2916,1667,1372,988,708cm^{-1};GC/MS(EI):m/z(%):261(1)[M^{+}],130(100),109(6),100(19),91(2),81(12),67(13),55(23),41(13)。

[0165] 实施例16:1-(2-(2,3-二甲基丁-2-烯-1-基)二氢吲哚-1-基)乙酮

[0166] 按照实施例11中所述的一般方法,使3,3,4-三甲基戊-4-烯-2-酮(0.50g,3.96mmol)、在原位异构化成3H-吲哚的1H-吲哚(0.56g,4.75mmol)和$SnCl_4$(1.24g,4.75mmol)在1,2-二氯乙烷(40ml)中反应,得到标题产物,为白色固体(0.56g,58%)。

[0167] ^{1}H NMR(300MHz,DMSO-d_6):δ=7.98(d,J=7.8Hz,1H),7.25(d,J=7.2Hz,1H),7.16(t,J=7.5Hz,1H),7.01(t,J=7.5Hz,1H),4.61(q,J=7.5Hz,1H),3.19(dd,J=15.6Hz,8.1Hz,1H),2.62(d,J=15.6Hz,1H),2.36-2.08(m,5H),1.69(s,3H),1.63(s,3H),1.49(s,3H); ^{13}C NMR(75MHz,DMSO-d_6):δ=167.7(s),141.8(s),131.1(s),127.7(s),126.8(d),124.9(d),123.4(d),123.3(s),117.1(d),59.0(d),38.5(t),33.1(t),22.9(q),20.5(q),20.2(q),18.5(q);IR(纯的,v/cm^{-1}):2918,1651,1403,769cm^{-1};GC/MS(EI):m/z(%):243(8)[M^{+}],160(22),130(2),118(100),106(1),91(7),77(1),65(1),55(2),43(5);HRMS(ESI):m/z计算值$C_{16}H_{21}NO$+H^{+}:244.1696;[M+H^{+}];测定值:244.1694。

[0168] 实施例17:(E)-1-甲氧基-8,10-二甲基-3,4,5,6,9,10-六氢氮杂环癸五烯-2(1H)-酮

[0169] 向用冰水浴冷却的充氩气的3-颈烧瓶中加入在1,2-二氯乙烷(65ml)中的2-(丙-1-烯-2-基)环己酮(0.88g,6.38mmol)、乙醛O-甲基肟(0.56g,7.65mmol)和$SnCl_4$(1.66g,6.38mmol)。将该混合物在室温搅拌48小时。通过对用饱和$NaHCO_3$水溶液猝灭的反应等分部分 进行GC分析检查反应完成。完全转化后,用饱和$NaHCO_3$水溶液(50mL)使该反应混合物猝灭。分离有机相,用MTBE将水层萃取3次。用盐水(30mL)洗涤合并的有机层,干燥($MgSO_4$),真空蒸发、通过减压蒸馏纯化粗产物,得到标题产物,为无色液体(1.13g,84%)。

[0170] ^{1}H NMR(300MHz,$CDCl_3$):δ=5.08(t,J=6.9Hz,1H),4.76-4.69(m,1H),3.66(s,3H),2.92-2.83(m,1H),2.32-2.04(m,5H),1.86-1.76(m,4H),1.56(s,3H),1.33(d,J=17.7Hz,3H);^{13}C NMR(75MHz,$CDCl_3$):δ=179.8(s),134.4(s),128.1(d),64.3(q),56.6(d),44.2(t),31.4(t),29.5(t),28.5(t),23.7(t),18.1(q),17.3(q);IR(纯的,v/cm^{-1}):2923,2850,1669,1442,1368,1045cm^{-1};GC/MS(EI):m/z(%):211(8)[M^{+}],180(4),130(2),165

(40,138(23),123(15),109(100),94(11),74(37),55(11),41(15);HRMS(ESI):m/z计算值$C_{12}H_{21}NO_2+H^+$:212.1645;[M+H$^+$];测定值:212.1639。

[0171] 气味描述:马鞭草、新鲜柑桔、葡萄柚、草药香,轻度佛手柑香,麝香味,乙酸邻叔丁基环己酯(agrumex)香质。

[0172] 实施例18:(E)-1-乙氧基-8,10-二甲基-3,4,5,6,9,10-六氢氮杂环癸五烯-2(1H)-酮

[0173] 按照实施例17中所述的一般方法,使2-(丙-1-烯-2-基)环己酮(0.88g,6.38mmol)、乙醛O-乙基肟(0.67g,7.65mmol)和$SnCl_4$(1.66g,6.38mmol)在1,2-二氯乙烷(65ml)中反应,得到标题产物,为无色液体(1.14g,80%收率)。

[0174] ^{1}H NMR(300MHz,$CDCl_3$):δ=5.11(t,J=6.9Hz,1H),4.77-4.70(m,1H),3.85-3.77(m,2H),2.93-2.84(m,1H),2.30(t,J=12.0Hz,1H),2.22-2.04(m,4H),1.87-1.76(m,4H),1.56(s,3H),1.28-1.23(m,6H);^{13}C NMR(75MHz,$CDCl_3$):δ=179.8(s),134.2(s),128.0(d),72.2(t),56.4(d),44.3(t),31.6(t),29.4(t),28.4(t),23.7(t),18.1(q),17.2(q),13.3(q);IR(纯的,v/cm^{-1}):2977,2922,1669,1443,1368,1042cm^{-1};GC/MS(EI):m/z(%):225(5)[M$^+$],165(4),138(22),123(17),109(100),88(52),67(23),55(14),40(25)。

[0175] 实施例19:(E)-1-甲氧基-8-甲基-10-戊基-3,4,5,6,9,10-六氢氮杂环癸五烯-2(1H)-酮

[0176] 按照实施例17中所述的一般方法,使2-(丙-1-烯-2-基)环己酮(0.88g,6.38mmol)、己醛O-乙基肟(0.99g,7.65mmol)和$SnCl_4$(1.66g,6.38mmol)在1,2-二氯乙烷(65ml)中反应,得到标题产物,为无色液体(1.00g,59%收率)。E异构体>98%。

[0177] ^{1}H NMR(300MHz,$CDCl_3$):δ=5.03(dd,J=9.0Hz,4.5Hz,1H),4.49-4.43(m,1H),3.58(s,3H),2.84-2.75(m,1H),2.23-1.96(m,5H),1.75-1.71(m,4H),1.48(s,3H),1.38-1.25(m,8H),0.83(t,J=6.6Hz,3H);^{13}C NMR(75MHz,$CDCl_3$):δ=180.4(s),134.0(s),128.0(d),63.9(q),61.8(d),42.5(t),32.2(t),31.9(t),31.6(t),29.5(t),28.6(t),26.9(t),23.8(t),22.6(t),17.3(q),14.0(q);IR(纯的,v/cm^{-1}):2928,2858,1671,1444,1364,1206,1011cm^{-1};GC/MS(EI):m/z(%):267(5)[M$^+$],236(3),130(69),109(100),94(17),79(21),67(23),55(18),41(22)。

[0178] 实施例20:(E)-12-甲基-7,8,9,10,13a,14-六氢氮杂环癸五烯并[1,2-a]吲哚-6(13H)-酮

[0179] 按照实施例17中所述的一般方法,使2-(丙-1-烯-2-基)环己酮(0.88g,6.38mmol)、在原位异构化成3H-吲哚的1H-吲哚(0.90g,7.65mmol)和$EtAlCl_2$(0.81g,6.38mmol)在1,2-二氯乙烷(65ml)中反应,得到标题产物,为白色固体(1.25g,77%收率)。

[0180] ^{1}H NMR(300MHz,$CDCl_3$):δ=8.23(d,J=7.8Hz,1H),7.19-7.11(m,2H),6.96(t,J=7.5Hz,1H),4.98-4.95(m,1H),4.22(t,J=9.6Hz,1H),3.32(dd,J=15.3Hz,9.6Hz,1H),2.55(d,J=9.6Hz,1H),2.42-2.38(m,1H),2.19-2.05(m,4H),1.84(d,J=12.9Hz,1H),1.73(s,3H),1.66-1.48(m,4H);^{13}C NMR(75MHz,$CDCl_3$):δ=172.0(s),142.0(s),131.3(d),130.6(s),129.2(s),127.4(d),124.6(d),123.7(d),119.0(d),57.7(d),45.9(t),36.1(t),31.9(t),28.1(t),25.1(t),23.9(t),17.6(q);IR(纯的,v/cm^{-1}):2915,2857,1642,1396,1269cm^{-1};GC/MS(EI):m/z(%):255(11)[M$^+$],138(4),118(100),109(11),90(9),79

(7),67(7),55(4),44(6);HRMS(ESI):m/z计算值$C_{17}H_{21}NO+H^+$:256.1696;[M+H$^+$];测定值:256.1685。

[0181] 实施例21:(E)-1-甲氧基-9,11-二甲基氮杂环十一碳-8-烯-2-酮

[0182] 按照实施例17中所述的一般方法,使2-(丙-1-烯-2-基)环庚酮(0.97g,6.38mmol)、乙醛O-甲基肟(0.56g,7.65mmol)和$SnCl_4$(1.66g,6.38mmol)在1,2-二氯乙烷(65ml)中反应,得到标题产物,为无色液体(1.29g,90%收率)。

[0183] ^1H NMR(300MHz,$CDCl_3$):δ=5.13(dd,J=11.1Hz,3.9Hz,1H),4.87-4.81(m,1H),3.72(s,3H),2.96(dt,J=12.3Hz,3.3Hz,1H),2.41(t,J=12.3Hz,1H),2.06-1.61(m,7H),1.61(s,3H),1.44-1.33(m,1H),1.29(d,J=6.9Hz,3H),1.04-0.98(m,2H);^{13}C NMR(75MHz,$CDCl_3$):δ=177.3(s),132.8(s),128.8(d),64.8(q),52.9(d),44.1(t),28.9(t),28.8(t),25.4(t),24.5(t),23.3(t),19.2(q),16.4(q);IR(纯的,v/cm^{-1}):2974,2933,2857,1667,1378,1044cm^{-1};GC/MS(EI):m/z(%):225(6)[M$^+$],152(16),137(15),123(14),109(94),74(67),55(22),44(100),32(53)。

[0184] 实施例22:(E)-1-乙氧基-9,11-二甲基氮杂环十一碳-8-烯-2-酮

[0185] 按照实施例17中所述的一般方法,使2-(丙-1-烯-2-基)环庚酮(0.97g,6.38mmol)、乙醛O-乙基肟(0.66g,7.65mmol)和$SnCl_4$(1.66g,6.38mmol)在1,2-二氯乙烷(65ml)中反应,得到标题产物,为无色液体(1.11g,73%收率)。

[0186] ^1H NMR(300MHz,$CDCl_3$):δ=5.16(dd,J=11.1Hz,4.5Hz,1H),4.87-4.81(m,1H),3.92-3.82(m,2H),3.01-2.92(m,1H),2.44(t,J=12.6Hz,1H),2.05-1.54(m,8H),1.61(s,3H),1.28-1.24(m,6H),1.07-1.04(m,2H);^{13}C NMR(75MHz,$CDCl_3$):δ=177.3(s),132.6(s),128.7(d),72.7(t),52.7(d),44.1(t),28.9(t),28.7(t),25.4(t),24.5(t),23.3(t),19.2(q),16.3(q),13.4(q);IR(纯的,v/cm^{-1}):2976,2933,1666,1382,1040cm^{-1};GC/MS(EI):m/z(%):239(9)[M$^+$], 152(11),137(8),123(12),109(79),88(100),67(19),55(17),41(17)。

[0187] 实施例23:(E)-1-甲氧基-10-甲基-12-戊基氮杂环十二碳-9-烯-2-酮

[0188] 向用冰水浴冷却的充氩气的3-颈烧瓶中加入在1,2-二氯乙烷(90ml)中的2-(丙-1-烯-2-基)环辛酮(1.50g,9.02mmol)、己醛O-甲基肟(1.56g,13.53mmol)和$SnCl_4$(2.35g,9.02mmol)。将该混合物在室温搅拌2天。通过对用饱和$NaHCO_3$水溶液猝灭的反应等分部分进行GC分析检查反应完成。完全转化后,用饱和$NaHCO_3$水溶液(50mL)使该反应混合物猝灭。分离有机相,用MTBE将水层萃取3次。用盐水(30mL)洗涤合并的有机层,干燥($MgSO_4$),真空蒸发、通过蒸馏纯化粗产物,得到标题产物,为黄色油状液体(2.38g,89%)。E异构体>98%。

[0189] ^1H NMR(300MHz,$CDCl_3$):δ=5.05(d,J=11.1Hz,1H),4.82-4.74(m,1H),3.74(s,3H),2.98-2.88(m,1H),2.40(t,J=12.6Hz,1H),2.16-1.92(m,5H),1.60(s,3H),1.60-1.31(m,12H),1.20-1.04(m,3H),0.89(t,J=6.6Hz,3H);^{13}C NMR(75MHz,$CDCl_3$):δ=175.3(s),131.2(s),128.0(d),65.1(q),54.8(d),42.7(t),33.9(t),31.9(t),28.9(t),26.6(t),25.1(t),25.0(t),24.4(t),23.5(t),22.8(t),22.7(t),16.1(q),14.2(q);IR(纯的,v/cm^{-1}):2927,2857,1658,1445,1386cm^{-1};GC/MS(EI):m/z(%):295(13)[M$^+$],264(2),166(5),130(100),109(13),95(8),81(8),67(10),55(11),41(9);HRMS(ESI):m/z计算值$C_{18}H_{33}NO_2+H^+$:296.2584;[M+H$^+$];测定值:296.2585。

[0190] 实施例24:(E)-1-甲氧基-10,12-二甲基氮杂环十二碳-9-烯-2-酮

[0191] 按照实施例23中所述的一般方法，使2-(丙-1-烯-2-基)环辛酮(1.50g，9.02mmol)、乙醛O-甲基肟(0.99g，13.53mmol)和$SnCl_4$(2.35g，9.02mmol)在1，2-二氯乙烷(90ml)中反应，得到标题产物，为无色液体(1.91g，89％收率)。E异构体>95％。

[0192] ^1H NMR(300MHz，$CDCl_3$)：δ＝5.06-4.96(m，2H)，3.76(s，3H)， 2.98-2.88(m，1H)，2.41(t，J＝12.6Hz，1H)，2.20-1.89(m，5H)，1.63-1.44(m，7H)，1.29(d，J＝3.6Hz，3H)，1.30-1.07(m，3H)；^{13}CNMR(75MHz，$CDCl_3$)：δ＝174.4(s)，131.2(s)，127.9(d)，65.5(q)，49.7(d)，44.4(t)，28.6(t)，24.9(t)，24.8(t)，24.1(t)，23.2(t)，22.6(t)，19.9(q)，15.9(q)；IR(纯的，v/cm^{-1})：2938，2855，1656，1447，1387cm^{-1}；GC/MS(EI)：m/z(％)：239(20)[M^+]，192(12)，166(15)，151(15)，123(37)，109(40)，74(100)，55(27)，41(25)。

[0193] 实施例25：(E)-1-乙氧基-10，12-二甲基氮杂环十二碳-9-烯-2-酮

[0194] 按照实施例23中所述的一般方法，使2-(丙-1-烯-2-基)环辛酮(1.50g，9.02mmol)、乙醛O-乙基肟(1.18g，13.53mmol)和$SnCl_4$(2.35g，9.02mmol)在1，2-二氯乙烷(90ml)中反应，得到标题产物，为无色液体(1.98g，87％收率)。E异构体>96％。

[0195] ^1H NMR(300MHz，$CDCl_3$)：δ＝5.09-4.98(m，2H)，3.98-3.84(m，2H)，2.97-2.88(m，1H)，2.43(t，J＝12.6Hz，1H)，2.17-1.78(m，6H)，1.61(s，3H)，1.56-1.44(m，4H)，1.29-1.25(m，6H)，1.71-1.08(m，2H)；^{13}C NMR(75MHz，$CDCl_3$)：δ＝174.5(s)，131.2(s)，127.9(d)，73.3(t)，49.6(d)，44.4(t)，28.7(t)，24.9(t)，24.8(t)，24.0(t)，23.3(t)，22.6(t)，20.0(q)，15.9(q)，13.4(q)；IR(纯的，v/cm^{-1})：2977，2935，2856，1656，1440，1385cm^{-1}；GC/MS(EI)：m/z(％)：253(14)[M^+]，192(9)，151(8)，123(20)，109(23)，88(100)，67(19)，55(17)，41(16)。

[0196] 实施例26：(E)-1-甲氧基-14，16-二甲基氮杂环十六碳-13-烯-2-酮

[0197] 按照实施例23中所述的一般方法，使2-(丙-1-烯-2-基)环十二烷酮(2.00g，9.02mmol)、乙醛O-甲基肟(0.99g，13.53mmol)和$SnCl_4$(2.35g，9.02mmol)在1，2-二氯乙烷(90ml)中反应，得到标题产物，为无色液体(2.33g，88％收率)。3:1之比的E/Z异构体的混合物。

[0198] ^1H NMR(300MHz，$CDCl_3$)：δ＝5.25-5.15(m，1H)，4.78-4.59(m， 1H)，3.75(s，3H)，2.58-2.44(m，2H)，2.23-1.92(m，4H)，1.72-1.60(m，5H)，1.31-1.26(m，17H)；^{13}C NMR(75MHz，$CDCl_3$)：δ＝175.5(s)，131.7(s)，128.3(d)，64.6(q)，51.2(d)，43.8(t)，35.9(t)，31.3(t)，28.6(t)，27.6(t)，26.7(t)，26.3(t)，26.2(t)，26.0(t)，25.5(t)，23.5(t)，19.7(q)，15.6(q)；IR(纯的，v/cm^{-1})：2926，2855，1664，1443，1383cm^{-1}；GC/MS(EI)：m/z(％)：295(25)[M^+]，265(15)，222(14)，207(47)，109(24)，95(52)，74(97)，55(70)，44(100)。

[0199] 实施例27：(E)-1-乙氧基-14，16-二甲基氮杂环十六碳-13-烯-2-酮

[0200] 按照实施例23中所述的一般方法，使2-(丙-1-烯-2-基)环十二烷酮(2.00g，9.02mmol)、乙醛O-乙基肟(1.18g，13.53mmol)和$SnCl_4$(2.35g，9.02mmol)在1，2-二氯乙烷(90ml)中反应，得到标题产物，为无色液体(2.45g，88％收率)。2:1之比的E/Z异构体的混合物。

[0201] ^1H NMR(300MHz，$CDCl_3$)：δ＝5.25-5.16(m，1H)，4.75-4.61(m，1H)，4.02-3.88(s，2H)，2.63-2.45(m，2H)，2.21-1.93(m，4H)，1.71-1.46(m，5H)，1.33-1.28(m，17H)；^{13}C NMR(75MHz，$CDCl_3$)：δ＝175.6(s)，131.8(s)，128.3(d)，72.5(t)，51.4(d)，43.9(t)，36.1(t)，31.5(t)，28.7(t)，27.6(t)，26.8(t)，26.4(t)，26.4(t)，26.1(t)，25.6(t)，23.7(t)，19.9

(q),15.9(q),13.6(q);IR(纯的,v/cm^{-1}):2926,2856,1664,1443,1384,1030cm^{-1};GC/MS(EI):m/z(%):309(1)[M^{+}],222(7),207(7),164(5),109(10),88(100),67(20),55(29),41(20)。

[0202] 实施例28:N-(2,4-二甲基-1-苯基癸-2-烯-5-基)-N-甲氧基甲酰胺

[0203] 按照实施例11中所述的一般方法,使2-苄基-2-甲基戊-3-烯醛(0.74g,3.96mmol)、己醛O-甲基肟(0.62g,4.75mmol)和$SnCl_4$(1.24g,4.75mmol)在1,2-二氯乙烷(40ml)中反应,得到标题产物,为黄色液体(0.70g,56%收率)。2:2:3:3之比的4种异构体混合物。

[0204] ^{1}H NMR(300MHz,$CDCl_3$):δ=8.53-7.83(m,1H),7.29-7.13(m,5H),5.24-4.98(m,1H),4.07-3.48(m,4H),3.30-3.11(m,2H), 2.90-2.65(m,1H),1.66-1.29(m,11H),1.06-0.89(m,6H);^{13}CNMR(75MHz,$CDCl_3$):δ=158.7(d),139.8(s),136.2(s),128.9(d),128.6(d),128.3(d),128.3(d),128.1(d),126.0(d),65.8(d),62.8(q),37.9(t),35.2(d),31.6(t),28.7(t),26.2(t),22.5(t),18.6(q),16.3(q),14.0(q);IR(纯的,v/cm^{-1}):2930,1681,1494,1007,699cm^{-1};GC/MS(EI):m/z(%):317(1)[M^{+}],242(7),207(7),158(100),128(16),117(21),98(36),71(25),55(13),43(30)。

[0205] 实施例29:(4S,E)-1-丁基-4,7,8-三甲基-10-丙基-3,4,5,6,9,10-六氢氮杂环癸五烯-2(1H)-酮

[0206] 按照实施例17中所述的一般方法,使2,5-二甲基-2-(丙-1-烯-2-基)环己酮(1.06g,6.38mmol)、N-亚丁基丁-1-胺(0.97g,7.65mmol)和$SnCl_4$(1.66g,6.38mmol)在1,2-二氯乙烷(65ml)中反应,得到标题产物,为无色液体(1.28g,76%收率)。1:2:8之比的3种异构体。

[0207] ^{1}H NMR(300MHz,$CDCl_3$):δ=3.57-3.40(m,2H),2.73-2.66(m,1H),2.60-2.40(m,3H),1.91-1.62(m,10H),1.50(s,3H),1.47-1.20(m,9H),1.04-0.89(m,7H);^{13}C NMR(75MHz,$CDCl_3$):δ=173.2(s),132.3(s),123.9(s),56.1(d),43.0(t),38.6(t),36.1(t),34.3(t),33.6(t),33.4(t),31.5(d),29.8(t),25.7(q),20.9(t),20.9(t),20.2(q),19.0(q),14.0(q),14.0(q);IR(纯的,v/cm^{-1}):2956,2869,1631,1454,1105,730cm^{-1};GC/MS(EI):m/z(%):293(8)[M^{+}],264(5),250(6),128(100),107(4),84(10),67(6),55(7),41(8)。

[0208] 实施例30:(E)-12-甲基-3,4,7,8,9,10,13,13a-八氢-1H-吡啶并[1,2-a]氮杂环癸五烯-6(2H)-酮

[0209] 按照实施例17中所述的一般方法,使2-(丙-1-烯-2-基)环己酮(0.88g,6.38mmol)、2,3,4,5-四氢吡啶(0.64g,7.65mmol)和$SnCl_4$(1.66g,6.38mmol)在1,2-二氯乙烷(65ml)中反应,得到标题产物,为无色液体(0.97g,69%收率)。

[0210] ^{1}H NMR(300MHz,$CDCl_3$):δ=4.93-4.67(m,2H),3.12(dt,J=12.6Hz,3.0Hz,1H),2.64-2.01(m,7H),1.82-1.32(m,13H);^{13}C NMR(75MHz, $CDCl_3$):δ=174.1(s),134.9(s),125.8(d),49.1(d),41.5(t),40.5(t),34.2(t),28.5(t),27.9(t),25.9(t),25.4(t),25.0(t),19.4(t),17.8(q);IR(纯的,v/cm^{-1}):2937,2917,2852,1638,1407,1245cm^{-1};GC/MS(EI):m/z(%):221(16)[M^{+}],206(2),178(4),138(5),109(7),84(100),67(8),55(12),41(8)。

[0211] 实施例31:1-(2-(2,3-二甲基丁-2-烯-1-基)哌啶-1-基)乙酮

[0212] 按照实施例11中所述的一般方法，使3,3,4-三甲基戊-4-烯-2-酮(0.50g,3.96mmol)、2,3,4,5-四氢吡啶(0.39g,4.75mmol)和$SnCl_4$(1.24g,4.75mmol)在1,2-二氯乙烷(40ml)中反应，得到标题产物，为无色液体(0.24g,29%)。

[0213] ^1H NMR(300MHz,$CDCl_3$)：δ＝4.87-4.55(m,1H)，3.96-3.58(m,1H)，3.20-2.63(m,1H)，2.49-2.04(m,6H)，1.81-1.37(m,13H)；^{13}C NMR(75MHz,$CDCl_3$)：δ＝169.0(s)，127.3(s)，124.4(s)，53.0(d)，36.7(t)，35.2(t)，29.1(t)，25.4(t)，21.1(q)，20.5(q)，20.5(q)，19.4(t)，19.1(q)；IR(纯的,v/cm^{-1})：2930,2860,1635,1421,1265,997cm^{-1}；GC/MS(EI)：m/z(%)：209(1)[M^+]，126(48)，84(100)，55(7)，43(7)。

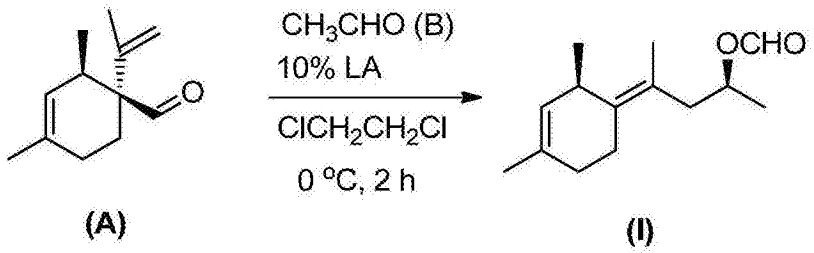
[0214] 实施例32：3-(11-甲基-2-氧代氮杂环十三碳-10-烯-1-基)丙酸乙酯

[0215] 向充氩气的烧瓶中加入2-(丙-1-烯-2-基)环壬酮(1.44g,8.0mmol)、亚胺乙基3-(亚甲基氨基)丙酸酯(2.58g,20.0mmol)和1,2-二氯乙烷(40mL)。在室温滴加二氯化乙基铝(8.89mL,1.8M的甲苯溶液,16mmol)。将该混合物在室温搅拌24小时。用饱和$NaHCO_3$水溶液(50mL)使该反应混合物猝灭。分离有机相，用MTBE(50mL*2)萃取水层。用盐水(50mL)洗涤合并的有机层，干燥($MgSO_4$)，真空蒸发。通过硅胶柱色谱法纯化残余物(MTBE/己烷＝1:5)，得到3-(11-甲基-2-氧代氮杂环十三碳-10-烯-1-基)丙酸乙酯，为无色液体(2.15g,87%收率)，E:Z＝1:1。E异构体：旋转异构体对(～1:1之比)。

[0216] ^1H NMR(旋转异构体混合物,300MHz,$CDCl_3$)：δ＝5.19-5.14(m, 1H)，4.64-4.55和2.59-2.52(m,1H)，4.19-4.10(m,2H)，3.88-3.35(m,3H)，2.67-2.52(m,3H)，2.28-2.07(m,5H)，1.91-1.62(m,5H)，1.44-1.20(m,11H)；^{13}C NMR(旋转异构体混合物,75MHz,$CDCl_3$)：δ＝173.3(s)，173.3(s)，172.3(s)，171.2(s)，132.4(s)，131.4(s)，129.7(d)，127.8(d)，60.9(t)，60.5(t)，46.5(t)，41.6(t)，41.5(t)，40.2(t)，38.3(t)，37.5(t)，33.3(t)，32.7(t)，32.6(t)，29.8(t)，27.6(t)，27.6(t)，27.1(t)，27.0(t)，26.7(t)，26.5(t)，26.1(t)，26.0(t)，25.1(t)，25.0(t)，24.3(t)，23.1(t)，17.0(q)，15.7(q)，14.2(q)，14.1(q)；IR(纯的)：v～＝2926,2855,1732,1642,1421,1373,1180cm^{-1}；GC/MS(EI)：m/z(%)：309(1)[M^+]，294(1)，264(7)，222(7)，130(100)，84(11)，55(16)，42(13)；HRMS(ESI)：m/z计算值$C_{18}H_{31}NO_3$+Na$^+$：332.2196；[M+Na^+]：测定值：332.2212。

[0217] 实施例33：催化剂筛选

[0218] 按照实施例1中所述的一般方法，使用了几种催化剂。另外的详细内容如下表1中所示。收率未优化。

[0219] 

(A) (I)

[0220] 表1.用于分子间电环重排的催化剂筛选

[0221]

条目	催化剂(10mol%)	转化率(%)	收率(%)
1-1	BF_3OEt_2	>99	70

1-2	$TiCl_4$	>99	57
1-3	$FeCl_3$	>99	56
1-4	$EtAlCl_2$	87	65
1-5	p-TsOH-H_2O	68	46
1-6	$SnCl_4$	>99	51
1-7	$AlCl_3$	>99	52
1-8	H_2SO_4	>99	54

[0222] 实施例34:催化剂筛选

[0223] 按照实施例11中所述的一般方法,使用了几种催化剂。另外的详细内容如下表2中所示。收率未优化。

[0224]



[0225] 表2.用于分子间电环重排的催化剂筛选

[0226]

条目	催化剂	催化剂的量(mol%)	转化率[%]	收率(%)
2-1	BF_3Et_2O	100	99	96
2-2	$SnCl_4$	100	>99	97
2-3	$SnCl_4$	50	93	91
2-4	$SnCl_4$	20	68	65
2-5	$TiCl_4$	100	>99	81
2-6	$EtAlCl_2$	100	80	78
2-7	$AlCl_3$	100	82	80
2-8	$FeCl_3$	100	97	92
2-9	CF_3SO_3H	100	>99	59