

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C07C229/20

C07C217/48



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 00811740.3

[45] 授权公告日 2004 年 12 月 8 日

[11] 授权公告号 CN 1178897C

[22] 申请日 2000.8.16 [21] 申请号 00811740.3

[30] 优先权

[32] 1999. 8. 16 [33] KR [31] 1999/33722

[32] 1999. 8. 16 [33] KR [31] 1999/33724

[86] 国际申请 PCT/KR2000/000906 2000. 8. 16

[87] 国际公布 WO2001/012585 英 2001. 2. 22

[85] 进入国家阶段日期 2002. 2. 19

[71] 专利权人 韩国化学研究院

地址 韩国大田

[72] 发明人 金范泰 朴鲁均 崔京子 金镇铁

朴昌植

审查员 侯 曜

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

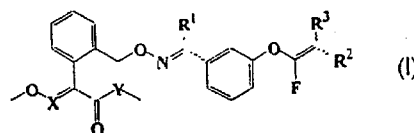
代理人 于 辉

权利要求书 3 页 说明书 71 页

[54] 发明名称 具有氟乙烯基 - 或氟丙烯基 - 氧基苯基脲结构部分的杀真菌化合物和它们的制备方法

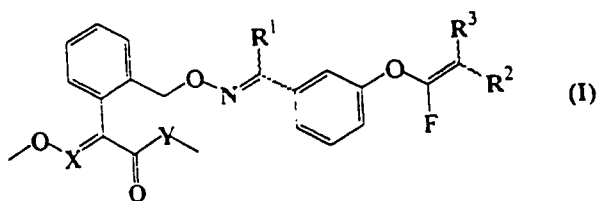
[57] 摘要

具有氟乙烯基 - 或氟丙烯基 - 氧基苯基脲结构部分的式(I)的杀真菌化合物和它的立体异构体, 它们可用于保护农作物不受真菌疾病的侵袭: 其中 X 是 CH 或 N; Y 是 O 或 NH; R¹是氢, C₁₋₄烷基, 或卤代 C₁₋₄烷基; R²是任选携带选自 C₁₋₄烷基, C₁₋₄烷氧基, 亚甲基二氧基和卤素的一个或多个取代基的苯基; 或萘基; 和 R³是氢或 CF₃。



I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1、式(I)的化合物或它的立体异构体:



其中X是CH或N;

Y是O或NH;

R¹是氢, C₁₋₄烷基, 或卤代C₁₋₄烷基;

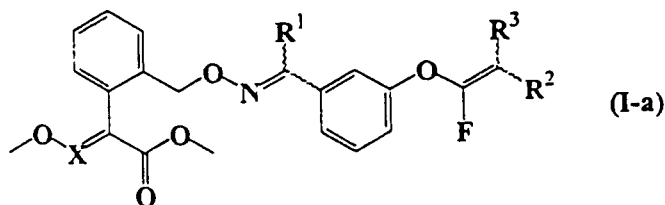
R²是任选携带选自C₁₋₄烷基, C₁₋₄烷氧基, 亚甲基二氧基和卤素的一个或多个取代基的苯基; 或萘基; 和

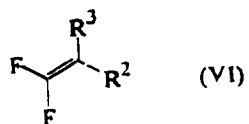
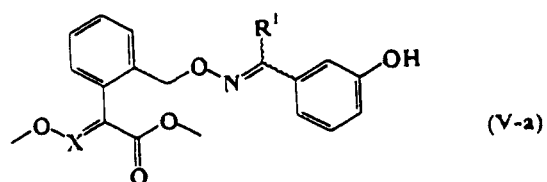
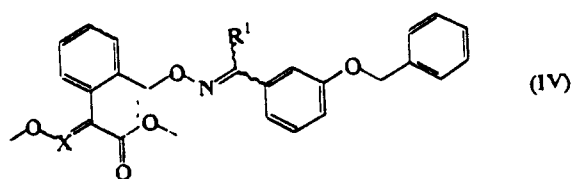
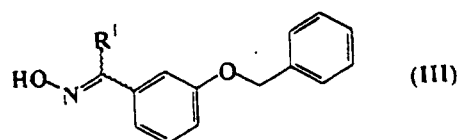
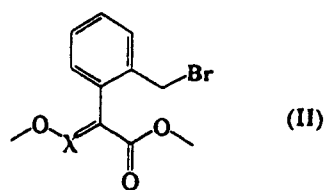
R³是氢或CF₃。

2、权利要求1的化合物, 其中R¹是氢或C₁₋₄烷基, 和R²是任选携带一个或多个卤素基团的苯基。

3、制备式(I-a)的化合物的方法, 它包括:

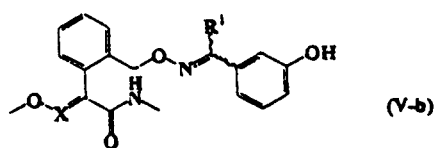
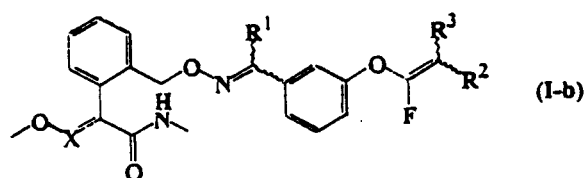
(a) 使式(II)的化合物与式(III)的化合物在碱的存在下反应以获得式(IV)的化合物; (b) 通过在Pd-型催化剂的存在下的氢解使式(IV)的化合物脱苄基以获得式(V-a)的化合物; 和(c) 使式(V-a)的化合物与式(VI)的化合物在碱的存在下反应:

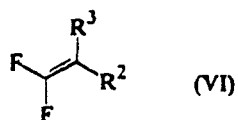




其中，X、R¹、R²和R³具有如权利要求1中所定义的同含义。

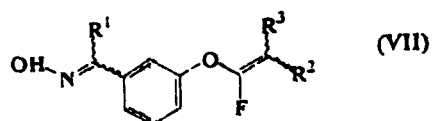
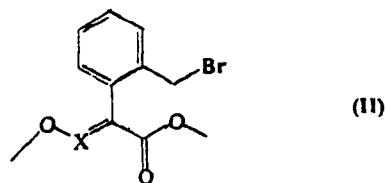
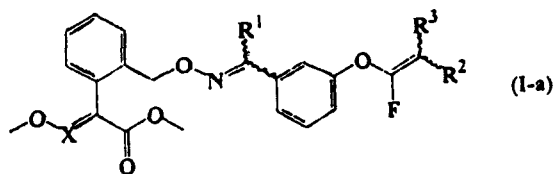
4、制备式(I-b)的化合物的方法，它包括(a)使根据权利要求3的式(V-a)的酚酯化合物与甲基胺反应以获得式(V-b)的化合物，和(b)使式(V-b)的化合物与式(VI)的化合物在碱的存在下反应：





其中，X、R¹、R²和R³具有如权利要求1中所定义的不同含义。

5、制备式(I-a)的化合物的方法，包括使式(II)的化合物与式(VII)的化合物在碱的存在下反应：



其中，X、R¹、R²和R³具有如权利要求1中所定义的不同含义。

6、杀真菌组合物，包括杀真菌有效量的作为活性成分的根据权利要求1或2的化合物以及惰性载体。

具有氟乙烯基-或氟丙烯基-氧基苯基脒结构部分的杀真菌 化合物和它们的制备方法

本发明的领域

本发明涉及具有氟乙烯基-或氟丙烯基-氧基苯基脒结构部分的新
型杀真菌化合物，制备所述化合物的方法和含有所述化合物作为活
性成分的杀真菌组合物。

现有技术的叙述

许多杀真菌化合物在实践中用于保护农作物不受各种致病真菌
的侵害；根据它们类似的结构特征，可以将它们分成几族。然而，
杀真菌剂在长期内的重复使用诱导了不仅耐特定杀真菌剂而且也耐
具有共同结构特征的相关杀真菌剂的新真菌菌株的出现。为此，人
们已经试图不断地努力来开发新型杀真菌剂。

这些努力已经导致了新型杀真菌剂的开发，例如由strobilurin衍
生的丙烯酸酯(U.S.专利No. 4,994,495； WO 94/19331； U.S.专利
No.5,003,101)和在EP A 0 278 595 (Zeneca)， EP A 0 782 982(Novatis)，
WO 96/33164 (Ciba-Geigy)， WO 96/33164 (Rhône-Poulenc Agro)， WO
98/56774 (BASF)， WO 99/06379 (BASF)， WO 99/23066 (Agrevo UK)，
德国专利Nos. 724,200 和732,846 (均为BASF)， 和英国专利No.22,893
(Agrevo UK)中公开的其它丙烯酸酯杀真菌剂。然而，这些丙烯酸酯
衍生物仍然存在着杀真菌活性有限的问题。

本发明概述

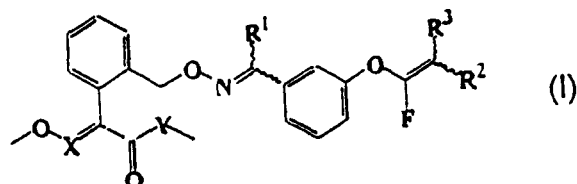
因此，本发明的主要目的是提供对广谱的植物致病真菌具有高

杀真菌活性的新型化合物。

本发明的另一个目的是提供制备所述化合物的方法。

本发明的还一个目的是提供含有所述化合物的杀真菌组合物。

根据本发明的一个方面，提供了式(I)的新型化合物和它的立体异构体：



其中X是CH或N；

Y是O或NH；

R¹是氢，C₁₋₄烷基，或卤代C₁₋₄烷基；

R²是任选携带选自C₁₋₄烷基，C₁₋₄烷氧基，亚甲基二氧基和卤素的一个或多个取代基的苯基；或萘基；和

R³是氢或CF₃。

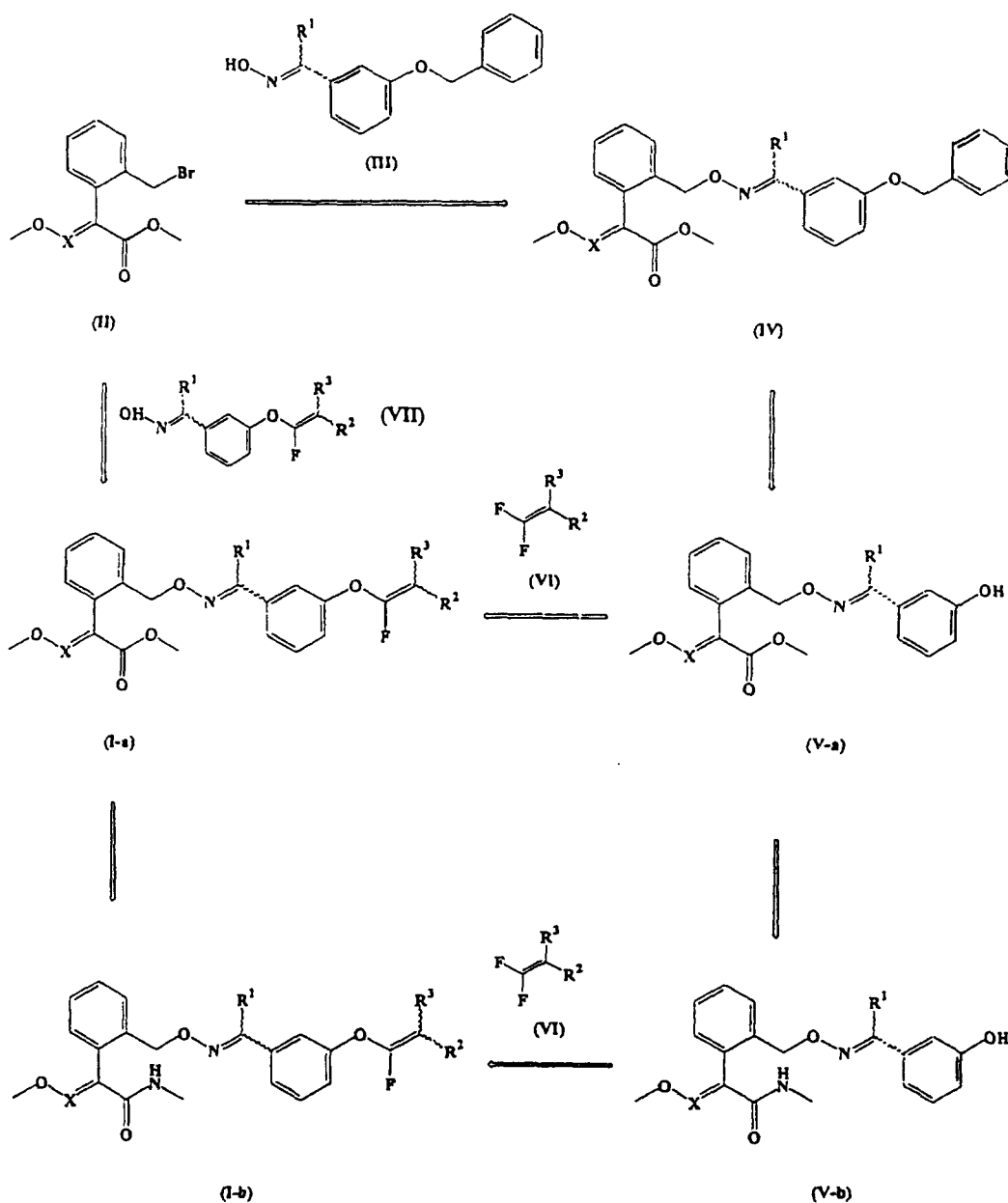
本发明的详细叙述

本发明的式(I)的化合物的结构是以氟乙烯基-氟丙烯基-氧基苯基肟结构部分为特征，并根据X是CH或N，可以将它分为丙烯酸衍生物(X=CH)或亚氨基苯基乙酸衍生物(X=N)。

在本发明的化合物中，优选的是其中R¹是氢或甲基，和R²是苯基，或者Cl-或F-取代的苯基的那些。

本发明的式(I)的化合物可以如在反应路线A中那样制备：

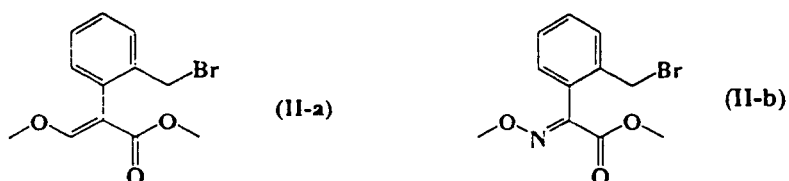
反应路线A



其中X、R¹、R²和R³具有如在以上式(I)中所定义的不同含义。

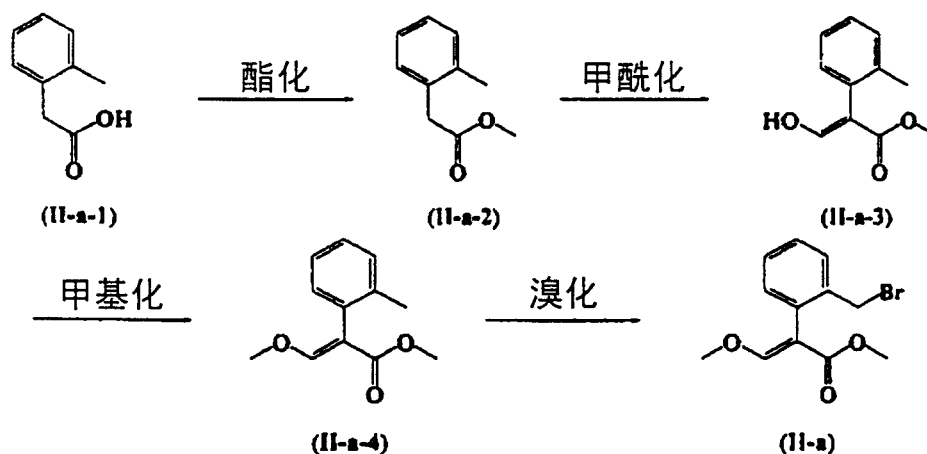
在反应路线A中，式(I-a)的化合物，即其中Y是O的式(I)的化合物，可以通过以下步骤来制备：(a) 使式(II)的化合物与式(III)的胍衍生物在碱的存在下反应以获得式(IV)的化合物；(b) 通过在Pd(C)催化剂的存在下的氢解使式(IV)的化合物脱苄基以获得式(V-a)的化合物；和(c) 使式(V-a)的化合物与式(VI)的化合物在碱的存在下反应。

式(II)的化合物包括了式(II-a)(X=CH)和式(II-b)(X=N)的化合物：



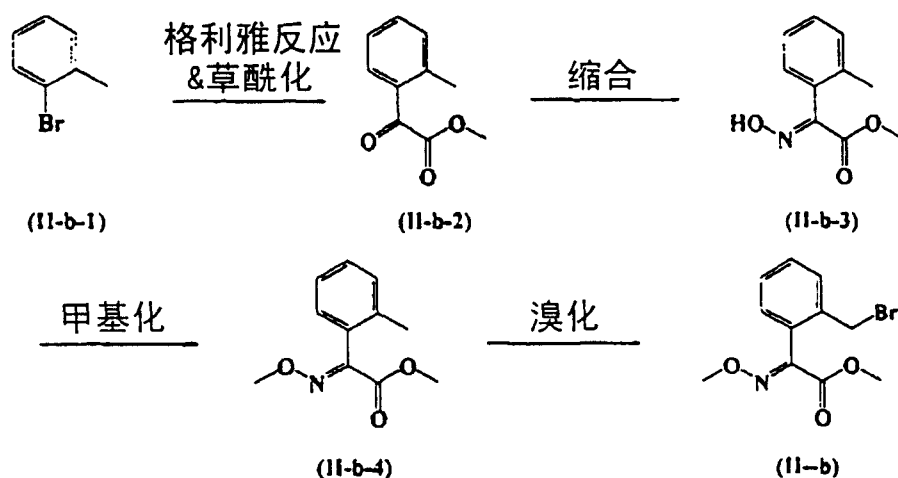
如在反应路线B中所示，可以根据普通方法(Yamada, K.等, *Tetrahedron Lett.*, 2745(1973); Vyas, G.N.等, *Org. Syn. Coll.*, 4, 836(1963); Kalir, A., *Org. Syn. Coll.*, 5, 825(1973); 韩国未审查专利公开Nos. 98-83587和99-15785; 和世界专利公开No. WO 99/07665)通过邻甲苯乙酸的酯化，甲酰化，甲基化和溴化来制备式(II-a)的化合物：

反应路线B

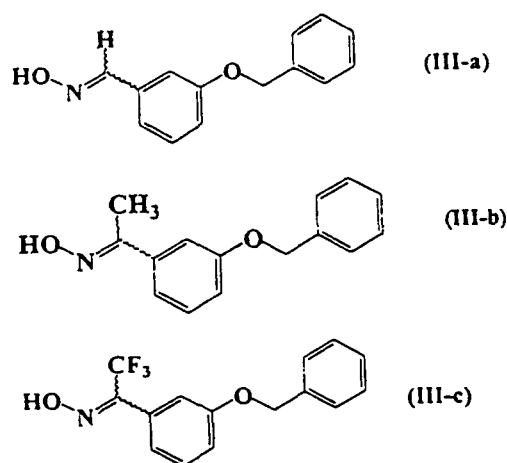


如在反应路线C中所示，可以根据普通方法(Rambaud, M.等, *Synthesis*, 564(1988); 韩国未审查的专利公开Nos. 98-83587和99-15785; 和世界专利公开No. WO 99/07665) 通过邻溴甲苯的格利雅反应，草酰化，缩合，甲基化和溴化制备式(II-b)的化合物：

反应路线C

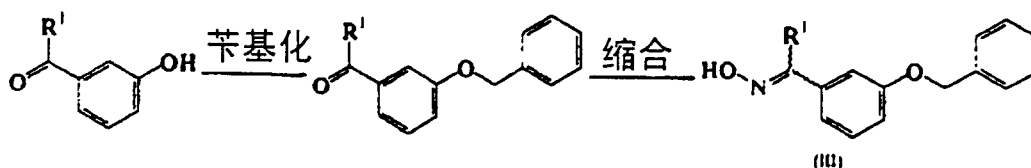


另一方面，式(III)的化合物尤其表示式(III-a)($R^1=H$)，式(III-b)($R^1=CH_3$)和式(III-c)($R^1=CF_3$)的化合物：



如在反应路线D中所示，根据普通方法(Kuhn, R.等, *Chem. Ber.* 90, 203(1957); Fletcher, H. G.等, *Methods Carbohydr. Chem.* II, 166(1963); Freedman, H. H.等, *Tetrahedron Lett.*, 3251(1975); Lichtenhaler, F.W.等, *Tetrahedron Lett.*, 1425(1980); 和Sugg, E. E.等, *J. Org. Chem.*, 50, 5032(1985)), 分别通过3-羟基苯甲醛, 3-羟基苯乙酮和3-羟基-2', 2', 2'-三氟苯乙酮的苄基化和缩合步骤可以制备式(III-a)、(III-b)和(III-c)的化合物：

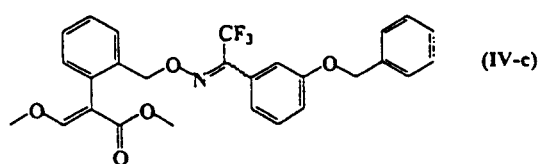
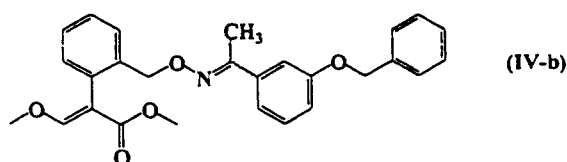
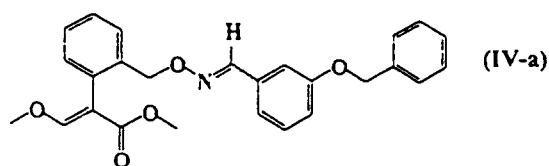
反应路线D

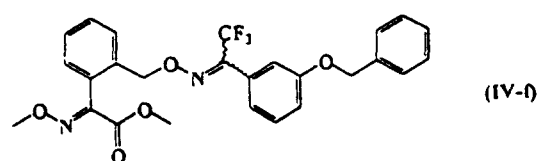
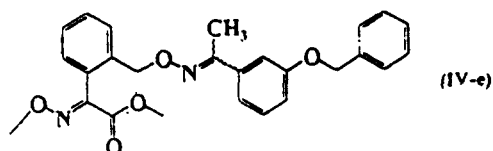
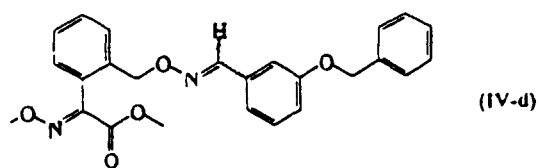


其中 R^1 具有在以上式(I)中所定义的同含义。

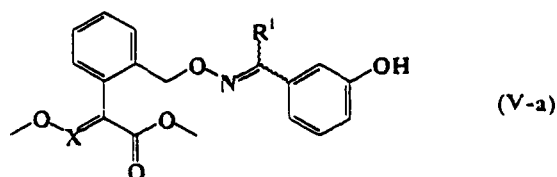
在制备式(IV)的化合物的反应中, 式(II)的化合物和式(III)的化合物可以等摩尔量使用, 碱可以一或二当量的量使用。碱可以是无机碱, 例如氢氧化钠, 叔丁醇钾, 碳酸钠或碳酸钾; 或者有机碱, 例如三乙胺或吡啶。可在反应中使用的溶剂包括丙酮, 甲基乙基酮, 苯, 甲苯, 四氢呋喃, 乙腈, 二氯甲烷或二甲基甲酰胺, 以及反应可以在室温到 100°C 的温度下进行。反应的进程可以方便地通过用薄层色谱法(TLC)测量式(II)化合物的消失来跟踪。

式(IV)化合物的实例包括式(IV-a)($X=\text{CH}$, $R^1=\text{H}$), (IV-b)($X=\text{CH}$, $R^1=\text{CH}_3$), (IV-c) ($X=\text{CH}$, $R^1=\text{CF}_3$), (IV-d) ($X=\text{N}$, $R^1=\text{H}$), (IV-e) ($X=\text{N}$, $R^1=\text{CH}_3$) and (IV-f) ($X=\text{N}$, $R^1=\text{CF}_3$)的化合物, 取决于所使用的起始原料, 即取决于式(II-a)或(II-b)的化合物与式(III-a)、(III-b)或(III-c)的化合物的反应的任何一个:



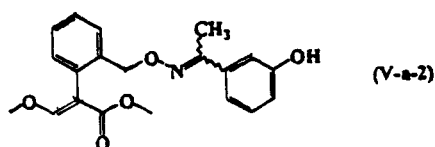
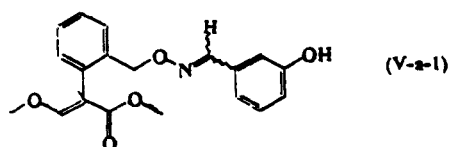


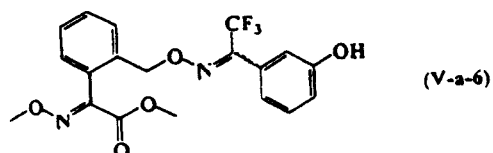
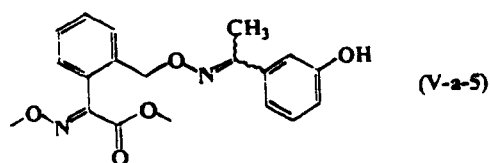
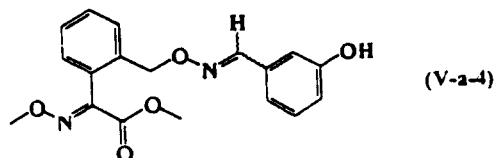
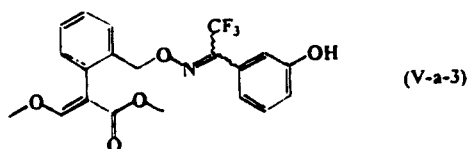
随后，式(IV)的化合物通过氢解脱苄基以获得式(V-a)的酚酯化合物：



其中X和R¹具有如前面定义的不同含义。

式(V-a)化合物的实例包括式(V-a-1) (X=CH, R¹=H), (V-a-2) (X=CH, R¹=CH₃), (V-a-3) (X=CH, R¹=CF₃), (V-a-4) (X=N, R¹=H), (V-a-5) (X=N, R¹=CH₃)和(V-a-6) (X=N, R¹=CF₃)的化合物，它们分别对应于式(IV-a)–(IV-f)的化合物：



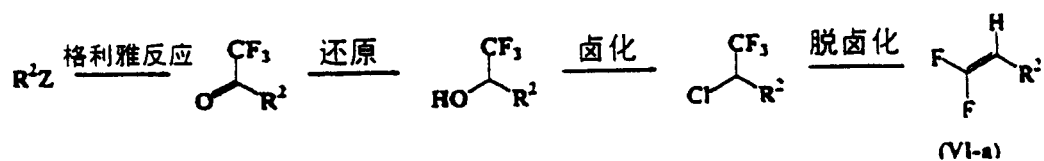


另一方面，式(VI)的化合物包含了式(VI-a)的化合物，即，其中 R^3 是H的式(VI)的化合物，和式(VI-b)的化合物，即，其中 R^3 是 CF_3 的式(I)的化合物。



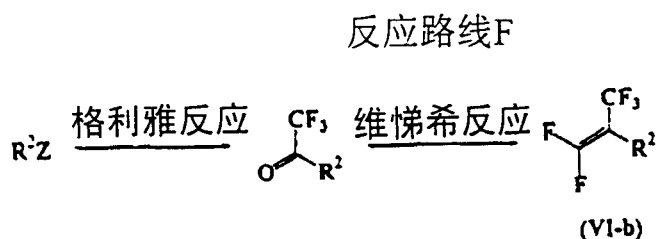
如在反应路线E中所示，根据普通方法(Herkes, F.E.等, *J. Org. Chem.*, 32, 1311(1967); 和Nemeth, G.等, *J. Fluorine Chem.*, 76, 91(1996)), 通过 R^2 的卤化物的格利雅反应，还原，卤化和脱卤作用可以制备式(VI-a)的化合物：

反应路线E



其中R²具有在以上式(I)中定义的不同含义；和Z表示Cl或F。

此外，如在反应路线F中所示，根据普通方法(Herkes, F. E.等, *J. Org. Chem.*, 32, 1311(1967); Wheatman, G. A.等, *J. Org. Chem.*, 48, 917(1983)), 通过R²的卤化物的格利雅反应和维蒂希(Wittig reaction)反应可以制备式(VI-b)的化合物:

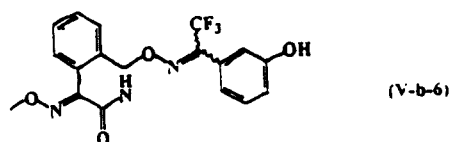
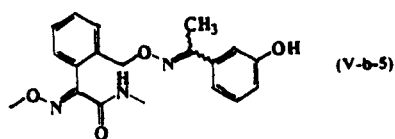
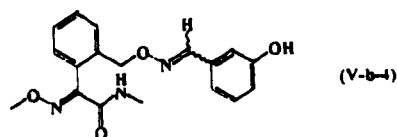
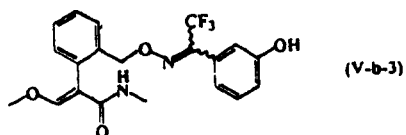
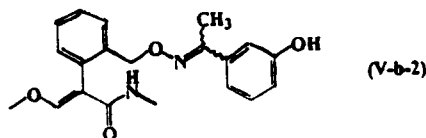
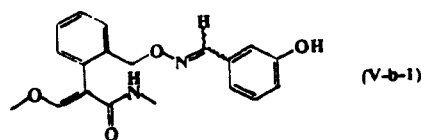


其中R²和Z具有与以上相同的含义。

在通过使式(V-a)的化合物与式(VI)的化合物在碱的存在下反应来制备本发明的式(I-a)的化合物的步骤中，式(V-a)和(VI)的化合物可以等摩尔量使用和碱可以1-2当量的量使用。碱可以是无机碱，例如氢氧化钠，叔丁醇钾，碳酸钠或碳酸钾；或有机碱，例如三乙胺或吡啶。可用于反应的溶剂是苯、甲苯、四氢呋喃、乙腈、二氯甲烷或二甲基甲酰胺，以及反应温度在室温-100℃的范围内。

在通过按通常方式使式(V-a)的酚酯化合物与甲基胺反应以获得式(V-b)的酚酰胺化合物，然后使式(V-b)的化合物与式(VI)的化合物在碱的存在下反应以制备式(I-b)的化合物中，甲基胺优选以超过所使用的酚酯化合物的过量使用。上述反应可以在醇(例如甲醇)，乙腈，二氯甲烷和二甲基甲酰胺的存在下，在从室温到所使用的溶剂的沸点的温度下进行。

式(V-b)的化合物的实例是式(V-b-1) (X=CH, R¹=H), (V-b-2) (X=CH, R¹=CH₃), (V-b-3) (X=CH, R¹=CF₃), (V-b-4) (X=N, R¹=H), (V-b-5) (X=N, R¹=CH₃) 和(V-b-6) (X=N, R¹=CF₃), 它们分别对应于式(IV-a)-(IV-f)的化合物:



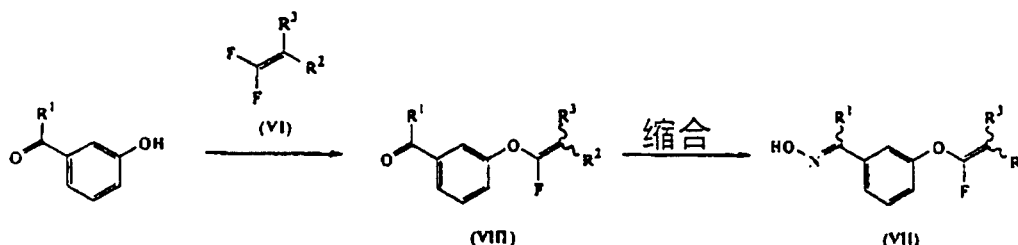
另一方面，如在以上反应路线A中所示，通过使式(II)的化合物与式(VII)的化合物在碱的存在下反应，可以制备式(I-a)的化合物。此时，式(II)的化合物和式(VII)的化合物可以等摩尔量使用和碱可以1或2当量的量使用。该碱可以是无机碱，例如氢氧化钠，叔丁醇钾，碳酸钠或碳酸钾；或者有机碱，例如三乙胺或吡啶。可用于反应的溶剂是丙酮、甲基乙基酮、苯、甲苯、四氢呋喃、乙腈、二氯甲烷或二甲基甲酰胺，以及反应可以在从室温到100℃的温度下进行。反应的进程可以方便地通过用薄层色谱法(TLC)测定式(II)的化合物的消失来跟踪。

此外，式(I-b)的化合物可以通过使式(I-a)的化合物与甲基胺以通

常方式反应来获得。

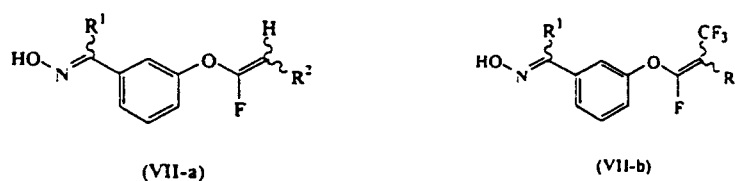
如在反应路线G中所示，根据普通方法(Lichtenhaler, F. W.等, *Tetrahedron Lett.*, 1425(1980); Sugg, E.E.等, *J. Org. Chem.*, 50, 5032(1985)), 通过使3-羟基苯甲醛, 3-羟基苯乙酮或3-羟基-2',2',2'-三氟苯乙酮与式(VI)的化合物反应以获得式(VII)的化合物和使式(VII)的化合物与羟基胺缩合, 可以制备式(VII)的化合物:

反应路线G

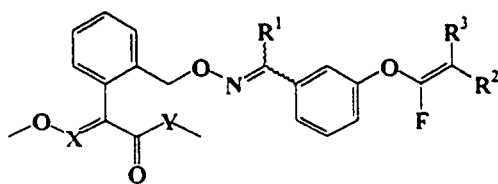


其中 R^1 、 R^2 和 R^3 具有在式(I)中所定义的不同含义。

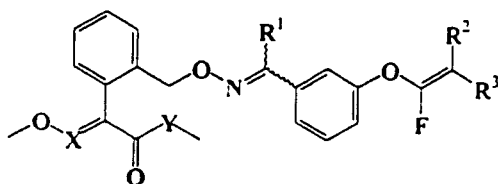
式(VII)的化合物包含了式(VII-a)的化合物, 即, 其中 R^3 是H的式(VII)的化合物, 和式(VII-b)的化合物, 即, 其中 R^3 是 CF_3 的式(VII)的化合物, 它们分别对应于用作起始原料的式(VI-a)和(VI-b)的化合物:



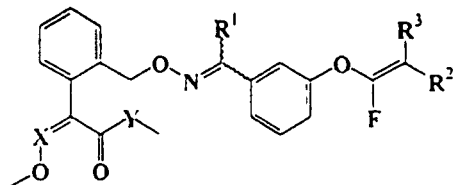
本发明的式(I)的化合物具有三个双键, 和当忽略桥接脲基的双键时, 它存在四种立体异构体, 根据在Cahn-Ingold-Prelog系统(J. March, *Advanced Organic Chemistry*, 3rd Ed., Wiley-Interscience)中定义的命名法, 可以表示为(E,E), (E,Z), (Z,E)和(Z,Z)异构体, 它们都包括在本发明的范围内。



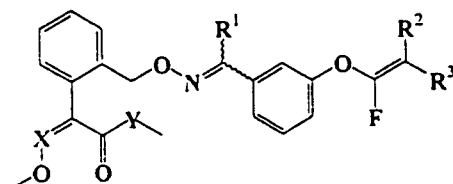
(当R³是H时, 为(E,Z)异构体; 和当R³是CF₃时, 为(E,E)异构体)



(当R³是H时, 为(E,E)异构体; 和当R³是CF₃时, 为(E,Z)异构体)



(当R³是H时, 为(Z,Z)异构体; 和当R³是CF₃时, 为(Z,E)异构体)



(当R³是H时, 为(Z,E)异构体; 和当R³是CF₃时, 为(Z,Z)异构体)

其中, X、Y、R¹、R²和R³具有如以上定义的不同含义。

在反应路线A中所示的反应中, 在使用式(II)的化合物的E和Z异构体的混合物的情况下, 本发明的化合物作为以上四种异构体的混合物获得, 其中(E,E)和(E,Z)异构体占优势, 而(Z,E)和(Z,Z)异构体占次要量。

然而, 在仅使用式(II-a-4)或(II-b-4)的化合物的E异构体的情况下, 本发明的式(I)的化合物作为(E,E)和(E,Z)异构体的混合物获得, 并可通过¹H-NMR或¹⁹F-NMR分析得到确认。

根据其中R³是氢的本发明的式(I)化合物的¹H-NMR分析(参照化合物, TMS), (E,E)异构体的乙烯基的氢表现为在5.5—5.8ppm处具有5—6Hz的偶合常数的双峰, 而(E,Z)异构体表现为在5.0—5.4ppm处具有30Hz的偶合常数的双峰。(E,E)异构体与(E,Z)异构体的比率是大约2:1, 它可以从对¹H-NMR波谱的积分计算出来。该结果能够通过¹⁹F-NMR分析得到确定。根据其中R³是氢的本发明化合物(I)的¹⁹F-NMR分析, (E,E)异构体的乙烯基上的氟取代基表现为在-83.3ppm处的具有5.5Hz的偶合常数的双峰, 而(E,Z)异构体表现为在-83.1ppm处的具有28.6Hz的偶合常数的双峰; 从对¹⁹F-NMR波谱的积分还可以确定(E,E)与(E,Z)异构体比率是大约2:1。

根据其中R³是CF₃的本发明式(I)化合物的¹⁹F-NMR分析数据, (E,E)异构体的乙烯基氟和CF₃的氟分别是在-75.9ppm处具有12.2Hz的偶合常数的四重峰和在-58.7ppm处具有12.3Hz的偶合常数的双峰, 而(E,Z)异构体的那些分别是在-76.3ppm处具有23.9Hz的偶合常数的四重峰和在-58.5ppm处具有24.7Hz的偶合常数的双峰。根据氟峰的积分, (E,E)与(E,Z)异构体比率是大约1:2。

本发明的化合物对各种植物致病真菌, 例如引起稻瘟病的*Pyricularia oryzae* Carvara KA301, 引起水稻叶鞘枯萎病(Rice Sheath Blight)的*Rhizoctonia solani* AG-1, 引起黄瓜灰霉腐烂病(Cucumber Gray Mold Rot)的*Botrytis cinerae*, 引起西红柿晚疫病的*Phytophthora infestans*, 引起小麦叶锈病的*Puccinia recondita*和引起大麦白粉病的*Erysiphe graminis*具有广谱的杀真菌活性。

因此, 本发明在其范围内还包括了杀真菌组合物, 它包含一种或多种式(I)的化合物或它的立体异构体作为活性成分, 以及杀真菌可接受的载体。

本发明杀真菌组合物可以各种形式配制, 如乳剂, 水分散体, 粉末和颗粒, 它们可以含有普通添加剂。式(I)的化合物可以基于乳

剂或水分散体的重量的10—90%和基于颗粒重量的0.1—10%的量使用。

可用于本发明的杀真菌可接受的载体是液体载体,例如水,醇(乙醇,乙二醇,甘油),酮(丙酮,甲基乙基酮),醚(二恶烷,四氢呋喃,溶纤剂),脂族烃(汽油,煤油),卤化烃(氯仿,四氯化碳),酰胺(二甲基甲酰胺),酯(乙酸乙酯,乙酸丁酯,脂肪甘油酯)和乙腈;以及固体载体,例如矿物颗粒(高岭土,粘土,膨润土,白云石,滑石,硅石,砂)和植物粉末(灌木)。

可用于本发明的杀真菌组合物的添加剂包括乳化剂,粘合剂,分散剂或渗透剂,例如非离子、阴离子或阳离子表面活性剂(脂肪酸钠盐,聚氧烷基酯,烷基磺酸盐)。此外,农用化学活性成分,例如杀虫剂、除草剂、植物生长调节剂,杀菌剂和肥料可以添加到本发明的组合物中。

给出以下制备方法和实施例仅仅用于说明,而不是限制本发明的范围。

制备1:

(2E)-3-甲氧基-2-(2'-溴甲基)苯基-2-丙烯酸甲酯(式(II-a)的化合物)的制备

步骤1: 邻甲苯基乙酸甲酯的制备

把30.0 g (0.2 mol) 的邻甲苯基乙酸溶解在100 ml的甲醇中,加入5ml的浓硫酸,所得溶液在加热的同时搅拌6—12小时。冷却所得溶液,以及在减压下除去溶剂以获得残余物。该残余物用水洗涤两次,再用乙酸乙酯萃取。用硫酸镁干燥有机层,以及在减压下除去溶剂。如此获得的残余物使用正己烷和乙酸乙酯(4:1)的混合物作为洗脱剂进行柱色谱法分析,获得了32.15g(收率98%)的呈无色液体的标题化合物。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ (ppm) 7.21-7.01(m, 4H), 3.61(s, 3H),
3.60(s, 2H), 2.35(s, 3H)

MS (m/e): 164(M^+ , 42), 133(100), 31(82)

步骤 2: 3-羟基-2-(2'-甲基)苯基-2-丙烯酸甲酯的制备

把24.6g (0.15 mol) 的在步骤1中获得的化合物和24.3 g (0.45 mol) 的甲醇钠加入到300ml甲苯中, 以及在冷却和搅拌的同时, 经1小时的过程滴加入27 g (0.45 mol)的甲酸甲酯。所得溶液在室温下搅拌12小时, 再用水萃取2或3次。合并的含水层用浓盐酸酸化, 然后用乙酸乙酯萃取。用硫酸镁干燥有机层, 然后在减压下除去溶剂以获得残余物。残余物使用正己烷和乙酸乙酯的混合物(9:1)作为洗脱剂进行柱色谱法分析, 获得了27.36 g (收率95 %)的呈无色液体的标题化合物。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ (ppm) 11.92(d, 1H), 7.32-7.01(m, 4H),
3.71(s, 3H), 2.21(s, 3H)

MS (m/e): 192(M^+ , 26), 160(52), 132(48), 84(100)

步骤 3: 3-甲氧基-2-(2'-甲基)苯基-2-丙烯酸甲酯的制备

把19.2 g (0.1 mol)的在步骤2中获得的化合物, 15.12 g (0.12 mol) 的硫酸二甲酯和13.82 g (0.1 mol) 的碳酸钾加入到200 ml丙酮中, 以及在加热的同时搅拌所得溶液12小时。在减压下除去溶剂, 以及残余物用乙酸乙酯萃取。有机层用硫酸镁干燥, 以及在减压下除去溶剂以获得残余物。该残余物使用正己烷和乙酸乙酯(4:1)的混合物作为洗脱剂进行柱色谱法分析, 获得了17.1 g (收率83 %)的呈无色液体的具有两种异构体的标题化合物。

如此获得的标题化合物由82% *E*异构体和18%的*Z*异构体组成。

<E 异构体 (上斑点)>

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ (ppm) 7.51(s, 1H), 7.35-6.98(m, 4H), 3.79(s, 3H), 3.68(s, 3H), 2.21(s, 3H)

MS (m/e): 206(M^+ , 10), 176(73), 117(100), 77(57)

<Z 异构体(下斑点)>

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ (ppm) 7.34-6.98(m, 4H), 6.50(s, 1H), 3.85(s, 3H), 3.68(s, 3H), 2.21(s, 3H)

MS (m/e): 206 (M^+ , 8), 176(100), 117(92), 77 (30)

分离这些异构体, E 异构体用于下一步。

步骤 4: (2E)-3-甲氧基-2-(2'-溴甲基)-2-丙烯酸甲酯的制备

将18.54 g (0.09 mol)的在步骤3中获得的(2E)-3-甲氧基-2-(2' -甲基)苯基-2-丙烯酸甲酯和16.0 g (0.09 mol)的N-溴丁二酰亚胺加入到100ml四氯化碳中。然后, 加入0.16 g (1 mmol) 的2,2' -偶氮-双-异丁腈, 以及在加热的同时搅拌所得溶液12小时。冷却所得溶液, 再过滤以除去丁二酰亚胺。在减压下除去溶剂, 如此获得的油状残余物使用正己烷和乙酸乙酯(4:1)的混合物作为洗脱剂进行柱色谱法分析, 获得了21.73g(收率85%)的呈无色固体的标题化合物。

熔点: 64-65 °C

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ (ppm) 7.63(s, 1H), 7.51-7.09(m, 4H), 4.40(s, 2H), 3.82(s, 3H), 3.69(s, 3H)

MS (m/e): 284(M^+ , 10), 253(12), 205(21), 173(38), 145(100)

制备2: (2 E)-2-甲氧基亚氨基-2-(2' -溴甲基)苯基乙酸甲酯(式(II-b)的化合物)的制备

步骤1: 2-甲基苯甲酰基甲酸甲酯的制备

在氮气氛围下，将5.1 g (0.21 mol)镁放入300ml的干燥乙醚中，以及滴加入34.18 g (0.2 mol) 2-溴甲苯，以制备格利雅试剂。将格利雅试剂溶液冷却到-78°C，再滴加入23.6g(0.2mol)的草酸二甲酯。搅拌所得溶液30分钟，与碎冰混合，用20%盐酸酸化，然后用醚萃取。有机层用水洗3次，用硫酸镁干燥，以及在减压下除去溶剂以获得残余物。残余物使用正己烷和乙酸乙酯(9:1)的混合物作为洗脱剂来进行柱色谱法分析，获得了24.2g(收率68%)的成无色液体的标题化合物。

^1H -NMR (CDCl_3 , TMS) δ (ppm) 7.88-7.01(m, 4H), 3.98(s, 3H), 2.65(s, 3H)

MS (m/e): 178(M^+ , 21), 119(100), 91(71), 65(37)

步骤 2: 2-甲氧基亚氨基-2-(2'-甲基)苯基乙酸甲酯的制备

把8.35 g (0.1 mol)的O-甲基羟基胺盐酸盐和8.1 ml (0.1 mol)的吡啶加入到100ml的甲醇中，然后，加入17.8 g (0.1 mol)的在步骤1中获得的化合物。所得溶液在加热的同时搅拌12小时和在减压下浓缩。该溶液与水混合，再用乙酸乙酯萃取。用硫酸镁干燥有机层，以及在减压下除去溶剂以获得残余物。残余物使用正己烷和乙酸乙酯(4:1)的混合物作为洗脱剂进行柱色谱法分析，获得了19.04g(收率92%)的呈无色液体的标题化合物。

如此获得的标题化合物由50%Z异构体和50%E异构体组成。Z异构体是液体和E异构体是通过在正己烷中再结晶获得的固体。E异构体的结构通过X射线晶体照相术来确定。

<Z异构体(上斑点)>

^1H -NMR (CDCl_3 , TMS) δ (ppm) 7.41-7.15(m, 4H), 4.01(s, 3H), 3.85(s, 3H), 2.45(s, 3H)

MS (m/e): 207(M⁺, 8), 176(41), 116(100), 89(62)

<E 异构体(下斑点)>

m.p.: 63-64 °C

¹H -NMR (CDCl₃, TMS) δ(ppm) 7.38-7.05(m, 4H), 4.04(s, 3H),
3.85(s, 3H), 2.19(s, 3H)

MS (m/e): 207(M⁺, 11), 176(82), 116(100), 89(70)

E 异构体用于下一步。

步骤3: (2 E)-2-甲氧基亚氨基-2-(2'-溴甲基) 苯基乙酸甲酯的制备

将 9.0 g (0.0435 mol) 的在步骤 2 中获得的(2 E)-2-甲氧基亚氨基-2-(2'-甲基) 苯基乙酸甲酯和 7.74g(0.0435mol)的 N-溴丁二酰亚胺加入到 50ml 的四氯化碳中, 然后, 加入 0.16 g (1 mmol)的 2,2'-偶氮-双-异丁腈。在加热的同时, 搅拌所得溶液 12 小时, 在减压下除去溶剂, 获得了油状残余物, 然后使用正己烷和乙酸乙酯(4:1)的混合物作为洗脱剂进行硅胶柱色谱法, 获得了 11.08g (收率 90%)的呈无色液体的标题化合物。

¹H -NMR (CDCl₃, TMS) δ (ppm) 7.62-7.01(m, 4H), 4.39(s, 2H),
4.04(s, 3H), 3.85(s, 3H)

MS (m/e): 285(M⁺, 46), 252(35), 175(100), 146(94), 116(78)

制备 3: 3-苄氧基苯甲醛肟(式(III-a)的化合物)的制备

步骤1: 3-苄氧基苯甲醛的制备

将 24.2 g (0.2 mol) 的 3-羟基苯甲醛和 25.32 g (0.2 mol) 的苄基氯加入到 500ml 的丙酮中, 然后将 21.2 g (0.2 mol) 的碳酸钠加入到其中。在加热的同时搅拌所得溶液 12-24 小时, 冷却到室温。在减

压下除去溶剂，，如此获得的残余物用水洗涤，然后用乙酸乙酯萃取2次。干燥有机层和在减压下除去溶剂以获得残余物。该残余物使用正己烷和乙酸乙酯(9:1)的混合物作为洗脱剂进行柱色谱法，获得了35.6g(84%收率)的呈无色液体的标题化合物。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ (ppm) 10.01(s, 1H), 7.67-7.18(m, 9H), 5.14(s, 2H)

MS (m/e): 212(M^+ , 32), 121(73), 91(100)

步骤 2: 3-苄氧基苯甲醛肟的制备

将31.8 g (0.15 mol) 的在步骤1中获得的化合物和11.47 g (0.165 ml)的羟基胺盐酸盐加入到200ml的甲醇中，再加入13.35 ml (0.165 mol)的吡啶。使所得溶液回流1小时，然后与水混合和用乙酸乙酯萃取。用硫酸镁干燥有机层，在减压下除去溶剂，获得了白色残余物。该残余物用100ml正己烷洗涤，获得了30.3g(收率89%)的标题化合物。

m.p.: 58-59 °C

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ (ppm) 8.62(b, 1H), 8.18(s, 1H), 7.54-7.02(m, 9H), 5.13(s, 2H)

MS (m/e): 227(M^+ , 32), 91(100), 65(45)

制备 4 和 5: 3-苄氧基苯基甲基肟(式(III-b)的化合物)和 3-苄氧基苯基三氟甲基肟(式(III-c)的化合物)的制备

重复制备 3 的操作程序，只是使用 3-羟苯基甲基酮和 3-羟苯基三氟甲基酮代替 3-羟基苯甲醛，获得了标题化合物。

在制备 3-5 中制备的化合物的分析数据列举在表 1 中。

表 1

制备序号	R'	¹ H-NMR(CDCl ₃ , TMS) δ (ppm)	质谱 (m/e) (M, int.)	M.P. (°C)	产率 (%)	产品
3	H	10.01(s, 1H), 7.67-7.18(m, 9H), 5.14(s, 2H)	212(32), 121(73), 91(100)	-	84	中间产物
4	CH ₃	7.82-7.02(m, 9H), 5.14(s, 2H), 2.28(s, 3H)	226(37), 135(63), 91(100)	-	86	
5	CF ₃	8.10-7.01(m, 9H), 5.15(s, 2H)	280(42), 211(23), 91(100), 65(47)	-	74	
3	H	8.62(b, 1H), 8.18(s, 1H), 7.54-7.02(m, 9H), 5.13(s, 2H)	227(32), 91(100), 65(45)	58-59	89	式 (III) 化合物
4	CH ₃	8.62(b, 1H), 7.51-6.96(m, 9H), 5.10(s, 2H), 2.29(s, 3H)	241(35), 91(100), 65(45)	61-62	84	
5	CF ₃	9.02(b, 1H), 7.61-6.94(m, 9H), 5.12(s, 2H)	295(48), 91(100), 65(18)	72-73	82	

制备 6: (2E)-3-甲氧基-2-[2-(((3-苄氧基苯基)亚氨基)氧基)甲基苯基]-丙烯酸甲酯(式(IV-a)的化合物)的制备

把5.7g (0.02mol) 的(2E)-3-甲氧基-2-(2'-溴甲基)苯基-2-丙烯酸甲酯和4.54 g (0.02 mol) 的在制备3中制备的3-苄氧基苯甲醛肟加入到50ml的丙酮中, 再加入 2.76 g (0.02 mol)的碳酸钾。使所得溶液回流24小时, 冷却到室温, 以及在减压下除去溶剂。如此获得的残余物与水混合和用乙酸乙酯萃取三次。用硫酸镁干燥有机层并过滤。该滤液使用正己烷和乙酸乙酯(4:1)的混合物作为洗脱剂进行柱色谱法分析, 获得5.86g(收率68%)的呈褐色液体的标题化合物。

¹H -NMR (CDCl₃, TMS) δ(ppm) 8.01(s, 1H), 7.52(s, 1H), 7.51-6.82(m, 13H), 5.18(s, 2H), 5.04(s, 2H), 3.73(s, 3H), 3.61(s, 3H)

MS (m/e): 431(M⁺, 21), 205(39), 189(50), 145(100), 91(67)

制备7 - 11: 作为中间产物的式 (IV-b)-(IV-f) 的化合物的制备。

重复制备6的操作程序，只是使用在制备1中获得的(2E)-3-甲氧基-2-(2'-溴甲基)苯基-2-丙烯酸甲酯，在制备2中获得的(2E)-2-甲氧基亚氨基-2-(2'-溴甲基)苯基乙酸甲酯和在制备3-5中获得的脲化合物以制备作为中间产物的式(IV-b)-(IV-f)的化合物。

在制备6-11中制备的化合物的分析数据列举在表2中。

表2

制备序号	X	R ¹	¹ H-NMR(CDCl ₃ , TMS)δ (ppm)	质谱(m/e)(M, int.)	产率(%)
6	CH	H	8.01(s, 1H), 7.52(s, 1H), 7.51-6.82(m, 13H), 5.18(s, 2H), 5.04(s, 2H), 3.73(s, 3H), 3.61(s, 3H)	431(21), 205(39), 189(50), 145(100), 91(67)	68
7	CH	CH ₃	7.59(s, 1H), 7.57-7.12(m, 13H), 5.17(s, 2H), 5.03(s, 2H), 3.79(s, 3H), 3.67(s, 3H), 2.20(s, 3H)	445(37), 205(47), 189(37), 145(100), 91(87)	64
8	CH	CF ₃	7.57(s, 1H), 7.48-7.01(m, 13H), 5.19(s, 2H), 5.01(s, 2H), 3.74(s, 3H), 3.62(s, 3H)	499(33), 278(57), 205(76), 189(66), 145(100), 91(89)	77
9	N	H	8.06(s, 1H), 7.55-6.99(m, 13H), 5.17(s, 2H), 5.09(s, 2H), 3.91(s, 3H), 3.71(s, 3H)	432(27), 401(38), 227(51), 206(47), 84(100), 47(79)	67
10	N	CH ₃	7.64-6.87(m, 13H), 5.16(s, 2H), 5.05(s, 2H), 3.92(s, 3H), 3.73(s, 3H), 2.14(s, 3H)	446(31), 227(57), 206(53), 84(100)	61
11	N	CF ₃	7.71-6.90(m, 13H), 5.18(s, 2H), 5.04(s, 2H), 3.91(s, 3H), 3.72(s, 3H)	500(43), 278(51), 222(64), 107(100)	72

制备12: (2E)-3-甲氧基-2-[2-(((3-羟苯基)亚氨基)氧基)甲基苯基]-丙烯酸甲酯(式(V-a-1)的化合物)的制备

将5.17 g (0.012mol)的(2E)-3-甲氧基-2-[2-(((3-苄氧基苯基)亚氨基)氧基)甲基苯基]-丙烯酸甲酯溶解在50ml的甲醇中，再加入催化量(25mg, 0.01mmol)的5%Pd/C。在氢化反应器中，所得混合物在氢压力和搅拌下反应6小时。过滤反应混合物溶液以除去活性炭组分，以

及在减压下除去溶剂。如此获得的残余物使用正己烷和乙酸乙酯(2:1)的混合物作为洗脱剂进行柱色谱法分析, 获得了3.64g(收率89%)的呈褐色液体的标题化合物。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ (ppm) 8.02(s, 1H), 7.54(s, 1H), 7.53-6.84(m, 8H), 5.18(s, 2H), 6.48(b, 1H), 5.14(s, 2H), 3.78(s, 3H), 3.67(s, 3H)

MS (m/e): 341(M^+ , 41), 250(37), 189(57), 145(100), 103(20)

制备 13—17: 作为中间产物的式(V-a-2)–(V-a-6) 的化合物的制备

使用在制备 7—11 中获得的中间产物, 重复制备 12 的操作程序, 以获得作为中间产物的式(V-a-2)–(V-a-6)的酚酯的化合物。

在制备 12—17 中制备的化合物分析数据列举在表 3 中。

表3

制备序号	X	R ¹	$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \text{TMS})\delta$ (ppm)	质谱 (m/e)(M, int.)	产率 (%)
12	CH	H	8.02(s, 1H), 7.54(s, 1H), 7.53-6.84(m, 8H), 6.48(b, 1H), 5.14(s, 2H), 3.78(s, 3H), 3.67(s, 3H)	341(41), 250(37), 189(57), 145(100), 103(20)	89
13	CH	CH ₃	7.59(s, 1H), 7.53-6.98(m, 8H), 5.71(b, 1H), 5.13(s, 2H), 3.79(s, 3H), 3.67(s, 3H), 2.19(s, 3H)	355(33), 205(35), 189(37), 145(100), 134(69)	83
14	CH	CF ₃	7.58(s, 1H), 7.54-6.81(m, 8H), 6.55(b, 1H), 5.16(s, 2H), 3.78(s, 3H), 3.66(s, 3H)	409(31), 221(38), 205(62), 189(99), 145(100), 131(38)	85
15	N	H	7.98(s, 1H), 7.56-6.77(m, 8H), 6.54(b, 1H), 5.11(s, 2H), 3.91(s, 3H), 3.72(s, 3H)	342(32), 206(76), 138(100), 59(46)	87
16	N	CH ₃	7.50-6.78(m, 8H), 6.55(b, 1H), 5.10(s, 2H), 3.99(s, 3H), 3.76(s, 3H), 2.14(s, 3H)	356(43), 222(30), 131(75), 116(100), 59(42)	87
17	N	CF ₃	7.61-6.81(m, 8H), 6.38(b, 1H), 5.12(s, 2H), 3.98(s, 3H), 3.77(s, 3H)	410(37), 222(38), 206(33), 131(65), 116(100), 59(62)	80

制备18: N-甲基 (2E)-3-甲氧基-2-[2-(((3-羟苯基)亚氨基)氧基)甲基苯基]-丙烯酸酰胺(式(V-b-1)的化合物)的制备

将3.41g(0.01mol)的(2E)-3-甲氧基-2-[2-(((3-羟苯基)亚氨基)氧基)甲基苯基]-丙烯酸甲酯溶解在50ml的甲醇中, 再加入40ml的40%甲基胺水溶液。搅拌所得溶液12小时, 以及在减压下除去溶剂。如此获得的残余物用乙酸乙酯萃取。干燥有机层和在减压下除去溶剂。如此获得的残余物使用正己烷和乙酸乙酯(2:1)的混合物作为洗脱剂进行柱色谱法分析, 获得了2.90g(收率85%)的呈褐色液体的标题化合物。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ (ppm) 8.01(s, 1H), 7.55(s, 1H), 7.54-6.88(m, 8H), 6.53(b, 1H), 6.34(b, 1H), 5.142(s, 2H), 3.81(s, 3H), 2.79(d, 3H)

MS (m/e): 340(M^+ , 38), 188(100), 144(72)

制备 19—23: 式(V-b-2)—(V-b-6)的化合物的制备

使用在制备 13—17 中获得的中间产物, 重复制备 18 的操作程序, 获得了作为中间产物的式(V-b-2)—(V-b-6)的的酚酰胺化合物。

在制备 18—23 中制备的化合物的分析数据列举在表 4 中。

表 4

制备序号	X	R ¹	¹ H-NMR(CDCl ₃ , TMS)δ (ppm)	质谱 (m/e)(M. int.)	产率 (%)
18	CH	H	8.01(s, 1H), 7.55(s, 1H), 7.54-6.88(m, 8H), 6.53(b, 1H), 6.34(b, 1H), 5.12(s, 2H), 3.81(s, 3H), 2.79(d, 3H)	340(38), 188(100), 144(72)	85
19	CH	CH ₃	7.57(s, 1H), 7.56-6.38(m, 8H), 6.23(b, 1H), 5.12(s, 2H), 5.87(b, 1H), 5.17(s, 2H), 3.79(s, 3H), 2.83(d, 3H), 1.18(s, 3H)	354(26), 188(100), 144(58), 65(49)	87
20	CH	CF ₃	7.55(s, 1H), 7.54-6.88(m, 8H), 6.27(b, 1H), 5.12(s, 2H), 5.37(b, 1H), 5.13(s, 2H), 3.80(s, 3H), 2.86(d, 3H)	408(37), 188(100), 144(64)	83
21	N	H	8.00(s, 1H), 7.57-7.08(m, 8H), 6.74(b, 1H), 6.48(b, 1H), 5.12(s, 2H), 5.09(s, 2H), 3.93(s, 3H), 2.86(d, 3H)	341(44), 241(37), 222(870), 132(63), 58(100)	84
22	N	CH ₃	7.58-7.01(m, 8H), 6.82(b, 1H), 6.54(b, 1H), 5.12(s, 2H), 5.08(s, 2H), 3.95(s, 3H), 2.81(d, 3H), 2.13(s, 3H)	355(51), 221(50), 132(82), 116(99), 58(100)	87
23	N	CF ₃	7.64-6.92(m, 8H), 6.80(b, 1H), 6.42(b, 1H), 5.12(s, 2H), 5.10(s, 2H), 3.83(s, 3H), 2.84(d, 3H)	409(42), 379(64), 321(100), 132(78), 88(62)	86

制备 24: 2,2-二氟苯乙烯(式(VI-a)的化合物)的制备

步骤 1: 2,2,2-三氟甲基苯基酮的制备

在氮气氛围下, 将 5.1g 的镁(0.21mol)加入到 300ml 的干燥二乙醚中和滴加入 31.4g 的溴苯(0.2mol), 以制备格利雅试剂。将格利雅试剂溶液冷却到-78℃, 再将 28.4g 的三氟乙酸乙酯(0.2mol)滴加到其中。搅拌所得溶液 1 小时, 与碎冰混合, 用浓盐酸酸化, 然后用二乙醚萃取三次。用硫酸镁干燥有机层, 和在减压下除去溶剂以获得残余物。残余物在 64-65℃/33 mmHg 下蒸馏, 获得了 24.74g(收率

71%)的呈无色油的标题化合物。

^1H -NMR (CDCl_3 , TMS) δ (ppm) 7.52-7.12(m, 5H)

MS (m/e): 174(M^+ , 21), 105(100), 77(82), 69(54)

步骤 2: 1-羟基-2,2,2-三氟乙基苯的制备

把 12.2g(0.07mol)的在步骤 1 中获得的化合物溶解在 150ml 的甲醇中, 再经 30 分钟将 1.32 g (0.035 mol) 的硼氢化钠滴入到其中。所得溶液在室温下搅拌 2 小时, 再除去溶剂。加入乙酸乙酯和所得溶液用水洗涤三次。有机层用硫酸镁干燥, 以及在减压下除去溶剂以获得残余物。残余物在 50—51°C/1 mmHg 下蒸馏, 获得了 12.07g(收率 98%)的呈无色液体的标题化合物。

^1H -NMR (CDCl_3 , TMS) δ (ppm) 7.54-7.13(m, 5H), 4.87(q, 1H), 4.29(brs, 1H)

MS (m/e): 176(M^+ , 39), 107(26), 79(91)

步骤 3: 1-氯-2,2,2-三氟乙基苯的制备

把 11.97 g (0.068 mol) 的在步骤 2 中获得的化合物和 83g(0.7mol) 的亚硫酸氯加入到 100ml 的甲苯中, 然后在加热的同时搅拌该混合物 12 小时。冷却所得溶液和用水洗涤。有机层用硫酸镁干燥和在减压下除去溶剂以获得残余物。该残余物用正己烷作为洗脱剂进行硅胶柱色谱法分析, 获得了 9.9g(收率 72%)的呈无色液体的标题化合物。

^1H -NMR (CDCl_3 , TMS) δ (ppm) 7.62-7.15(m, 5H), 5.10(q, 1H)

MS (m/e): 194(M^+ , 94), 125(100), 83(30), 44(81)

步骤 4: 2,2-二氟苯乙烯的制备

将 9.7g(0.05mol)的在步骤 3 中获得的化合物溶解在 50ml 的干燥四氢呋喃中, 然后, 加入 3.27g(0.05mol)的活化锌。在搅拌和加热的

同时,使所得溶液回流 12 小时。冷却该溶液并过滤,以除去沉淀的盐。在减压下除去溶剂,以及残余物在 58—59°C/49mm Hg 下蒸馏,获得了 6.09g(收率 87%)的呈无色油的标题化合物。

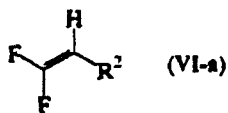
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ (ppm) 7.45-7.10(m, 5H), 5.20(dd, 1H, $J=26\text{Hz}$, $J=4\text{Hz}$)

MS (m/c): 140(M^+ , 100), 120(26), 84(16), 44(32)

制备25—40

重复制备24的操作程序,以获得式(VI-a)的各种氟化乙烯基化合物。在制备24—40中获得的化合物的 $^1\text{H-NMR}$ 和MS分析数据表示在下面的表5中。

表5: 取代的2,2-二氟苯乙烯



制备序号	R^2	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ (ppm)	质谱(m/e)(m/e) (M, int)	产率 (%)	沸点 (mmHg)
24	C_6H_5	7.45-7.10(m, 5H), 5.20(dd, 1H, $J=26\text{Hz}$, 4Hz)	140(100), 120(26), 84(16), 44(32)	87	58-59 (49)
25	3- CH_3 - C_6H_4	7.48-6.92(m, 4H), 5.21(dd, 1H, $J=26\text{Hz}$, 4Hz), 2.28(s, 3H)	154(39), 135(29), 64(41), 45(100)	87	色谱柱 分离
26	4- CH_3 - C_6H_4	7.45-6.89(m, 4H), 5.26(dd, 1H, $J=26\text{Hz}$, 4Hz), 2.27(s, 3H)	154(100), 135(62), 45(54)	86	色谱柱 分离
27	4- C_2H_5 - C_6H_4	7.39-7.06(m, 4H), 5.25(dd, 1H, $J=26\text{Hz}$, 4Hz), 2.62(q, 2H), 1.21(t, 3H)	168(33), 153(100), 133(25), 84(34)	75	色谱柱 分离
28	4-n- C_4H_9 - C_6H_4	7.24-7.10(m, 4H), 5.20(dd, 1H, $J=26\text{Hz}$, 4Hz), 2.54(t, 2H), 1.62-1.21(m, 4H), 0.92(t, 3H)	196(100), 177(64), 158(32)	77	色谱柱 分离

表5 (续)

制备 序号	R ²	¹ H-NMR(CDCl ₃ , TMS) δ (ppm)	质谱 (m/e)(m/e) (M, int)	产率 (%)	沸点 (mmHg)
29	3,4-(CH ₃) ₂ -C ₆ H ₃ -	7.32-7.02(m, 3H), 5.27(dd, 1H, J = 26Hz, 4Hz), 2.22(s, 6H)	168(32), 133(49), 44(100)	91	色谱柱 分离
30	3,5-(CH ₃) ₂ -C ₆ H ₃ -	7.01-6.89(m, 3H), 5.20(dd, 1H, J = 26Hz, 4Hz), 2.24(s, 6H)	168(82), 153(46), 84(100), 62(59)	98	色谱柱 分离
31	3-CH ₃ O-C ₆ H ₄ -	7.50-6.69(m, 4H), 5.19(dd, 1H, J = 26Hz, 4Hz), 3.79(s, 3H)	170(100), 140(36), 127(42), 77(24)	98	33-34(1)
32	4-CH ₃ O-C ₆ H ₄ -	7.51-6.69(m, 4H), 5.29(dd, 1H, J = 26Hz, 4Hz), 3.86(s, 3H)	170(100), 155(68), 127(92), 84(21)	80	色谱柱 分离
33	4-C ₂ H ₅ O-C ₆ H ₄ -	7.49-6.81(m, 4H), 5.26(dd, 1H, J = 26Hz, 4Hz), 4.10(q, 2H).	184(82), 127(100), 53(40)	79	色谱柱 分离
34	3,4-OCH ₂ O-C ₆ H ₃ -	7.81-7.28(m, 3H), 6.08(s, 2H), 5.27(dd, 1H, J = 26Hz, 4Hz)	184(48), 165(100), 146(39)	83	色谱柱 分离
35	3-Cl-C ₆ H ₄ -	7.36-7.12(m, 4H), 5.26(dd, 1H, J = 26Hz, 4Hz)	174(94), 119(38), 84(100), 48(93)	95	色谱柱 分离
36	4-Cl-C ₆ H ₄ -	7.48-7.29(m, 4H), 5.23(dd, 1H, J = 26Hz, 4Hz)	174(58), 139(36), 119(29), 84(100), 49(56)	81	色谱柱 分离
37	3-F-C ₆ H ₄ -	7.59-6.78(m, 4H), 5.21(dd, 1H, J = 26Hz, 4Hz)	158(21), 84(100), 47(42)	75	色谱柱 分离
38	4-F-C ₆ H ₄ -	7.76-6.91(m, 4H), 5.25(dd, 1H, J = 26Hz, 4Hz)	158(100), 39(27)	88	色谱柱 分离
39	3-CH ₃ -4-Cl-C ₆ H ₃ -	7.34-7.02(m, 3H), 5.24(dd, 1H, J = 26Hz, 4Hz), 2.34(s, 3H)	188(100), 153(71), 133(30)	87	色谱柱 分离
40	(naphthalen-2-yl) C ₁₀ H ₇ -2-yl-	8.13-7.45(m, 7H), 5.81(dd, 1H, J = 26Hz, 4Hz)	190(89), 170(100), 138(28), 85(44)	90	色谱柱 分离

制备 41: 2,2-二氟-1-三氟甲基苯乙烯(式(VI-b)的化合物)的制备

在低于 10°C 的温度和氮气氛围下, 将 26.2g(0.1mol)的三苯基磷溶解在 100ml 的干燥四氢呋喃中, 并滴加入 25.2g(0.12mol)的二溴二氟-甲烷。所得溶液搅拌 30 分钟, 再加入 8.71g(0.05mol)的在制备 24 的步骤 1 中获得的化合物。所得溶液通过加热回流 48 小时, 冷却和在减压下蒸馏。所获得的油在 51—52°C 的温度/44 mm Hg 下再蒸馏, 获得了 7.07g(收率 68%)的呈无色液体的标题化合物。

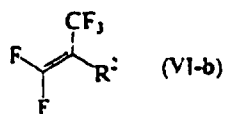
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ (ppm) 7.59-7.31(m, 5H) 3.79(s, 3H)

MS (m/e): 208(M^+ , 48), 84(83), 43(100)

制备 42—59

使用相应的卤化物代替 4-溴苯来重复制备 41 的操作程序, 获得了式(VI-b)的各种化合物。这些化合物的 $^1\text{H-NMR}$ 和 MS 数据列举在表 6 中。

表 6: 取代的 2,2-二氟-1-三氟甲基苯乙烯



制备序号	R ²	¹ H-NMR(CDCI ₃ , TMS) δ (ppm)	质谱 (m/e)(m/e) (M. int)	产率 (%)	沸点 (mmHg)
41	C ₆ H ₅ -	7.59-7.31(m, 5H)	208(48), 84(83), 43(100)	68	51-52 (44)
42	3-CH ₃ -C ₆ H ₄ -	7.46-6.98(m, 4H), 2.43(s, 3H)	222(20), 203(70), 134(100)	45	色谱柱 分离
43	4-CH ₃ -C ₆ H ₄ -	7.32-7.18(m, 4H), 2.45(s, 3H)	222(64), 203(23), 134(100)	62	色谱柱 分离
44	4-C ₂ H ₅ -C ₆ H ₄ -	7.38-7.25(m, 4H), 2.68(q, 2H), 1.19(t, 3H)	236(20), 145(100), 90(54)	62	色谱柱 分离
45	4-n-C ₄ H ₉ -C ₆ H ₄ -	7.32-7.25(m, 4H), 2.69(t, 2H), 2.01-1.23(m, 4H), 1.09(t, 3H)	264(30), 221(37), 151(36), 84(100), 57(50)	58	色谱柱 分离
46	3,4-(CH ₃) ₂ -C ₆ H ₃ -	7.28-7.02(m, 3H), 2.38(s, 3H), 2.32(s, 3H)	236(18), 84(33), 45(100)	78	色谱柱 分离
47	3,5-(CH ₃) ₂ -C ₆ H ₃ -	7.32-7.12(m, 3H), 2.41(s, 6H)	236(29), 217(68), 148(100), 45(92)	98	色谱柱 分离
48	3-CF ₃ -C ₆ H ₄ -	7.82-7.18(m, 4H)	276(52), 257(92), 188(100)	52	色谱柱 分离
49	4-CF ₃ -C ₆ H ₄ -	7.81-7.42(m, 4H)	276(42), 257(78), 188(95), 107(100)	64	色谱柱 分离
50	3-CH ₃ O-C ₆ H ₄ -	7.48-6.87(m, 4H), 3.81(s, 3H)	238(42), 207(45), 139(100), 69(94)	54	75(10)

表6 (续)

制备 序号	R ²	¹ H-NMR(CDCl ₃ , TMS) δ (ppm)	质谱 (m/e)(m/e) (M, int)	产率 (%)	沸点 (mmHg)
51	4-CH ₃ O-C ₆ H ₄ -	7.48-6.79(m, 4H), 3.79(s, 3H)	238(69), 195(14), 145(35), 74(33), 59(100)	79	72-74 (10)
52	4-C ₂ H ₅ O-C ₆ H ₄ -	7.51-6.85(m, 4H), 4.12(q, 2H), 1.29(t, 3H)	252(47), 233(100), 84(64)	73	色谱柱 分离
53	3,4-OCH ₂ O-C ₆ H ₃ -	7.01-6.79(m, 3H), 6.01(s, 2H)	252(46), 233(63), 164(82), 69(100)	72	色谱柱 分离
54	3-Cl-C ₆ H ₄ -	7.54-7.23(m, 4H)	242(26), 223(72), 188(49), 69(100)	63	色谱柱 分离
55	4-Cl-C ₆ H ₄ -	7.56-7.21(m, 4H)	242(35), 174(70), 139(100), 69(79)	45	58(10)
56	3-F-C ₆ H ₄ -	7.53-6.96(m, 4H)	226(52), 207(25), 84(100)	54	色谱柱 分离
57	4-F-C ₆ H ₄ -	7.52-6.83(m, 4H)	226(20), 84(100)	63	色谱柱 分离
58	4-Br-C ₆ H ₄ -	7.81-7.19(m, 4H)	286(100), 207(86), 138(66), 69(57)	43	色谱柱 分离
59	3,5-Cl ₂ -C ₆ H ₃ -	7.57-7.19(m, 3H)	276(100), 241(45)	84	85(10)

制备 60: 1-[3-(1-氟-2-苯基)乙烯基氧基]苯基甲基脒(式(VII-a)的化合物)的制备

步骤 1: 1-[3-(1-氟-2-苯基)乙烯基氧基]苯基-2-乙酮(ethanone)的制备

在干燥容器中, 将 68g(0.5mol)的 3-羟基苯乙酮加入到 400ml 的甲基乙基酮中, 再向其中加入 83g 的碳酸钾(0.6mol)。搅拌所得溶液 30 分钟, 再缓慢将 70g(0.5mol)的在制备 24 中获得的 2,2-二氟苯乙炔加入到其中。在加热的同时搅拌所得溶液 24 小时, 再过滤以除去固体。浓缩滤液, 以及残余物用水洗涤和用乙酸乙酯萃取。用硫酸镁干燥有机层和在减压下除去溶剂。残余物在 188-190°C/1 mm Hg 下蒸馏, 以获得 118.5g(收率 92%)的呈无色液体的标题化合物。

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \text{TMS})\delta$ (ppm) 7.77-7.15(m, 9H), 5.75(d, 0.8H(E)), 5.38(d, 0.2H(Z)), 2.59(s, 3H)

MS (m/e): 256(M^+ , 100), 165(27), 109(62), 91(32), 43(72)

步骤 2: 1-[3-(1-氟-2-苯基)-乙烯氧基]苯基甲基脒的制备

将 76.8g(0.3mol)的在以上步骤 1 中获得的化合物和 22.2g(0.32mol)的羟基胺盐酸盐加入到 500ml 的甲醇中, 再向其中加入 25.9g(0.32mol)的吡啶。所得溶液在室温下搅拌 30 分钟, 再浓缩以除去溶剂。残余物与水混合和用乙酸乙酯萃取。用硫酸镁干燥有机层和在减压下除去溶剂。残余物用正己烷和乙酸乙酯(4:1)的混合物作为洗脱剂进行硅胶柱色谱法分析, 获得了 76.4g(收率 94%)的呈无色液体的标题化合物。

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \text{TMS})\delta$ (ppm) 8.26(br.s, 1H), 7.46-7.16(m, 9H), 5.74 (d,0.8H(E)), 5.37(d, 0.2H(Z)), 2.29(s, 3H)

MS (m/e): 271(M^+ , 100), 118(42), 109(41), 90(22)

制备 61: 1-[3-(1,3,3,3-四氟-2-苯基)-1-丙烯氧基]苯甲基脞(式(VII-b)的化合物)的制备

使用在制备 41 中获得的 2,2-二氟-1-三氟甲基苯乙烯代替 2,2-二氟苯乙烯, 重复制备 60 的操作程序, 获得了呈无色液体的标题化合物。

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \text{TMS})\delta$ (ppm) 8.44(br.s, 1H), 7.51-6.99(m, 9H), 2.25(s, 3H)

MS (m/e): 339(M^+ , 100), 186(37), 134(40), 117(26), 89(36)

实施例1: (2E)-3-甲氧基-2-{2'-[[[3''-(1'''-氟-2'''-苯基-1'''-乙烯基氧基)苯基]亚氨基]氧基]甲基苯基}丙烯酸甲酯的制备(化合物1)

将341mg(1mmol)的在制备12中获得的化合物加入到10ml的乙腈中, 和在氮气氛围下将分散在矿物油中的40mg(1mmol)氢化钠(60%)加入到其中。搅拌所得溶液30分钟, 再将140mg(1mmol)的在制备24中获得的化合物缓慢加入到其中。所得溶液在加热的同时搅拌4小时, 与水混合, 以及用乙酸乙酯萃取。用硫酸镁干燥有机层和在减压下除去溶剂。残余物使用正己烷和乙酸乙酯(4:1)的混合物作为洗脱剂进行硅胶柱色谱法分析, 获得了420mg(收率91%)的呈无色液体的标题化合物。

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \text{TMS})\delta$ (ppm) 8.04(s, 1H), 7.58(s, 1H), 7.50-7.08(m, 13H), 5.68(d, 1H), 5.09(s, 2H), 3.79(s, 3H), 3.65(s, 3H)

$^{19}\text{F-NMR}(\text{CDCl}_3, \text{CFCl}_3)\delta$ (ppm): -83.066(d, 1F, $J=28.614\text{Hz}$, Z异构体), -83.344(d, 1F, $J=5.55\text{Hz}$, E-异构体)

MS(m/e): 461(M^+ , 48), 205(33), 189(63), 145(100), 103(15)

实施例16: N-甲基 (2E)-3-甲氧基-2-{2'-[[[3''-(1'''-氟-2'''-苯基-1'''-乙烯基氧基)苯基]亚氨基]氧基]甲基苯基}丙烯酰胺(化合物16)的制备

将170mg(0.5mmol)的在制备18中获得的化合物加入到10ml的乙腈中,再在氮气氛围下将分散在矿物油中的40mg(1mmol)的氢化钠(60%)加入到其中。搅拌所得溶液30分钟,和缓慢加入70mg(0.5mmol)的在制备24中获得的化合物。所得溶液在加热的同时搅拌4小时,与水混合和用乙酸乙酯萃取。用硫酸镁干燥有机层和在减压下除去溶剂。残余物使用正己烷和乙酸乙酯(4:1)的混合物作为洗脱剂进行硅胶柱色谱法分析,获得了221mg(收率96%)的呈无色液体的标题化合物。

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \text{TMS}) \delta(\text{ppm})$ 8.07(s, 1H), 7.61(s, 1H), 7.59-6.89(m, 13H), 5.71(d, 1H), 5.17(s, 2H), 4.14(br, 1H), 3.64(s, 3H), 2.96(d, 3H)

MS(m/e): 460(M^+ , 28), 188(100), 149(53)

实施例40: (2E)-3-甲氧基-2-{2'-[[[3''-(1'''-氟-2'''-苯基-1'''-乙烯氧基)苯基]甲基亚氨基]氧基]甲基苯基}丙烯酸甲酯(化合物40)的制备

将28.4 g (0.1 mol)的在制备1中获得的(2E)-3-甲氧基-2-(2'-溴甲基)苯基-2-丙烯酸甲酯(式(II-a)的化合物)和27.1 g (0.1 mol)的在制备60中获得的化合物(式(VII-a)的化合物)加入到200ml的丙酮中,再向其中加入13.8g(0.1mol)的碳酸钾。所得溶液在加热的同时搅拌24小时,再冷却到室温。在减压下除去溶剂,残余物与水混合和用50ml的乙酸乙酯萃取3次。用硫酸镁干燥有机层,再过滤。浓缩滤液,以及残余物使用正己烷和乙酸乙酯(9:1)的混合物作为洗脱剂进行硅胶柱色谱法分析,获得了33.8g(收率71%)的呈无色液体的标题化合物。

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \text{TMS})\delta(\text{ppm})$ 7.48(s, 1H), 7.42-6.87(m, 13H), 5.67(d, 1H), 5.20(s, 2H), 3.78(s, 3H), 3.65(s, 3H), 2.24(s, 3H)

MS (m/e): 475(M^+ , 11), 205(35), 189(17), 145(100), 109(31)

实施例64: (2E)-2-甲氧基亚氨基-2-{2'-[[[3''-(1'''-氟-2'''-苯基-1'''-乙烯氧基)苯基]甲基亚氨基]氧基]甲基苯基}乙酸甲酯(化合物64)的制备
使用在制备 2 中获得的(2E)-2-甲氧基亚氨基-2-(2'-溴甲基)苯基乙酸甲酯代替在制备 1 中获得的化合物, 重复实施例 40 的操作程序, 获得了呈无色液体的标题化合物。

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \text{TMS})\delta$ (ppm) 7.49-7.16(m, 13H), 5.73(d, 1H), 5.15(s, 2H), 4.04(s, 3H), 3.82(s, 3H), 2.21(s, 3H)

MS (m/e): 476(M^+ , 11), 131(68), 116(100), 59(44)

实施例 77: N-甲基 (2E)-2-甲氧基亚氨基-2-{2'-[[[3''-(1'''-氟-2'''-苯基-1'''-乙烯氧基)苯基]甲基亚氨基]氧基]甲基苯基}乙酰胺(化合物 77)的制备

使用在实施例 64 中获得的化合物 64 代替丙烯酸酯化合物, 重复制备 18 的操作程序, 获得了呈无色液体的标题化合物。

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \text{TMS})\delta$ (ppm) 7.47-7.15(m, 13H), 6.71(b, 1H), 5.70(d, 1H), 5.13(s, 2H), 3.93(s, 3H), 2.84(s, 3H), 2.18(s, 3H)

MS (m/e): 475(M^+ , 11), 132(50), 116(68), 58(100)

使用式(V)的相应酚酯化合物或酚酰胺化合物和式(VI-a)的氟化乙烯基化合物来重复实施例 1 或 16 的操作程序, 或者作为选择, 使用式(II)的相应溴化化合物和式(VII-a)的烯炔取代的脒化合物来重复实施例 40、64 或 77 的操作程序, 获得了如在表 7 中列举的式(I)的各种化合物。

表7

实施 例号	X	Y	R ¹	R ²	¹ H-NMR(CDCl ₃ , TMS) δ (ppm)	质谱 (m/e) (M, int)
1	CH	O	H	C ₆ H ₅	8.04(s, 1H), 7.58(s, 1H), 7.50-7.08(m, 13H), 5.68(d, 1H), 5.09(s, 2H), 3.79(s, 3H), 3.65(s, 3H)	461(48), 205(33), 189(63), 145(100), 103(15)
2	CH	O	H	3-CH ₃ -C ₆ H ₄	8.04(s, 1H), 7.58(s, 1H), 7.52-6.97(m, 12H), 5.68(d, 1H), 5.10(s, 2H), 3.78(s, 3H), 3.64(s, 3H), 2.25(s, 3H)	475(30), 205(27), 189(51), 145(100), 123(22)
3	CH	O	H	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	8.05(s, 1H), 7.59(s, 1H), 7.52-7.01(m, 12H), 5.70(d, 1H), 5.11(s, 2H), 3.80(s, 3H), 3.66(s, 3H), 2.28(s, 3H)	475(42), 205(21), 189(32), 145(100)
4	CH	O	H	3,4-(CH ₃) ₂ -C ₆ H ₃	8.01(s, 1H), 7.60(s, 1H), 7.59-6.92(m, 11H), 5.65(d, 1H), 5.15(s, 2H), 3.77(s, 3H), 3.62(s, 3H), 2.20(s, 6H)	489(12), 205(20), 189(22), 145(100), 118(59)
5	CH	O	H	3,5-(CH ₃) ₂ -C ₆ H ₃	8.02(s, 1H), 7.55(s, 1H), 7.51-6.84(m, 11H), 5.64(d, 1H), 5.12(s, 2H), 3.77(s, 3H), 3.65(s, 3H), 2.26(s, 6H)	489(26), 205(22), 145(100), 137(25)
6	CH	O	H	4-C ₂ H ₅ -C ₆ H ₄	8.06(s, 1H), 7.59(s, 1H), 7.55-7.03(m, 12H), 5.70(d, 1H), 5.16(s, 2H), 3.76(s, 3H), 3.67(s, 3H), 2.61(q, 2H), 1.24(t, 3H)	489(44), 205(62), 168(14), 145(100), 86(26)
7	CH	O	H	4- <i>n</i> -C ₄ H ₉ -C ₆ H ₄	8.02(s, 1H), 7.59(s, 1H), 7.57-7.01(m, 12H), 5.70(d, 1H), 5.17(s, 2H), 3.79(s, 3H), 3.66(s, 3H), 2.58(t, 2H), 1.64-1.21(m, 4H), 0.92(t, 3H)	517(21), 149(54), 84(78), 84(78), 55(45), 43(100)
8	CH	O	H	3-CH ₃ O-C ₆ H ₄	8.01(s, 1H), 7.60(s, 1H), 7.57-6.70(m, 12H), 5.65(d, 1H), 5.15(s, 2H), 3.81(s, 3H), 3.79(s, 3H), 3.64(s, 3H)	491(42), 205(26), 189(29), 145(100)

表7 (续)

实施 例号	X	Y	R ¹	R ²	¹ H-NMR(CDCl ₃ , TMS) δ (ppm)	质谱 (m/e) (M. int)
9	CH	O	H	4-CH ₃ O-C ₆ H ₄	8.06(s, 1H), 7.60(s, 1H), 7.53-6.78(m, 12H), 5.69(d, 1H), 5.10(s, 2H), 3.81(s, 3H), 3.79(s, 3H), 3.67(s, 3H)	491(56), 205(19), 189(25), 145(100), 139(24)
10	CH	O	H	4-C ₂ H ₅ O-C ₆ H ₄	8.02(s, 1H), 7.61(s, 1H), 7.59-6.78(m, 12H), 5.64(d, 1H), 5.16(s, 2H), 4.00(q, 2H), 3.79(s, 3H), 3.63(s, 3H), 1.40(t, 3H)	505(19), 145(100), 125(37)
11	CH	O	H	3-F-C ₆ H ₄	8.00(s, 1H), 7.60(s, 1H), 7.58-6.80(m, 12H), 5.63(d, 1H), 5.19(s, 2H), 3.78(s, 3H), 3.62(s, 3H)	479(35), 205(32), 189(42), 144(100)
12	CH	O	H	4-F-C ₆ H ₄	8.05(s, 1H), 7.58(s, 1H), 7.56-6.89(m, 12H), 5.68(d, 1H), 5.16(s, 2H), 3.79(s, 3H), 3.66(s, 3H)	479(21), 205(95), 190(23), 145(100)
13	CH	O	H	3-Cl-C ₆ H ₄	8.06(s, 1H), 7.57(s, 1H), 7.55-7.00(m, 12H), 5.67(d, 1H), 5.14(s, 2H), 3.76(s, 3H), 3.64(s, 3H)	495(41), 205(97), 189(49), 145(100)
14	CH	O	H	4-Cl-C ₆ H ₄	8.05(s, 1H), 7.58(s, 1H), 7.54-7.02(m, 12H), 5.65(d, 1H), 5.13(s, 2H), 3.78(s, 3H), 3.65(s, 3H)	495(43), 205(59), 189(98), 145(100), 131(27), 103(21)
15	CH	O	H	3,4-OCH ₂ O-C ₆ H ₃	8.01(s, 1H), 7.61(s, 1H), 7.59-6.64(m, 11H), 5.86(s, 2H), 5.56(d, 1H), 5.15(s, 2H), 3.77(s, 3H), 3.64(s, 3H)	505(36), 205(20), 188(23), 144(100)
16	CH	NH	H	C ₆ H ₅	8.07(s, 1H), 7.61(s, 1H), 7.59-6.89(m, 13H), 5.71(d, 1H), 5.17(s, 2H), 4.14(b, 1H), 3.64(s, 3H), 2.96(d, 3H)	460(28), 188(100), 149(53)
17	CH	NH	H	3-CH ₃ -C ₆ H ₄	8.09(s, 1H), 7.62(s, 1H), 7.61-6.97(m, 12H), 5.67(d, 1H), 5.17(s, 2H), 4.13(b, 1H), 3.63(s, 3H), 2.97(d, 3H), 2.29(s, 3H)	474(40), 188(100), 144(46), 42(21)
18	CH	NH	H	3,5-(CH ₃) ₂ -C ₆ H ₃	8.09(s, 1H), 7.61(s, 1H), 7.59-6.81(m, 11H), 5.71(d, 1H), 5.16(s, 2H), 4.16(b, 1H), 3.61(s, 3H), 2.95(d, 3H), 2.23(s, 6H)	488(52), 188(100), 144(58), 137(17), 42(26)

表7 (续)

实施 例号	X	Y	R ¹	R ²	¹ H-NMR(CDCl ₃ , TMS) δ (ppm)	质谱 (m/e) (M. int)
19	CH	NH	H	4-C ₂ H ₅ -C ₆ H ₄	8.07(s, 1H), 7.62(s, 1H), 7.61-7.09(m, 12H), 5.68(d, 1H), 5.17(s, 2H), 4.17(b, 1H), 3.63(s, 3H), 2.98(d, 3H), 2.59(q, 2H), 1.24(t, 3H)	488(52), 188(100), 144(42), 44(37)
20	CH	NH	H	4-CH ₃ O-C ₆ H ₄	8.08(s, 1H), 7.63(s, 1H), 7.61-6.72(m, 12H), 5.70(d, 1H), 5.16(s, 2H), 4.17(b, 1H), 3.78(s, 3H), 3.63(s, 3H), 2.97(d, 3H)	490(45), 188(100), 144(58), 44(25)
21	CH	NH	H	4-F-C ₆ H ₄	8.07(s, 1H), 7.62(s, 1H), 7.60-6.87(m, 12H), 5.67(d, 1H), 5.17(s, 2H), 4.14(b, 1H), 3.64(s, 3H), 2.96(d, 3H)	478(62), 188(100), 144(61), 103(23)
22	CH	NH	H	3-Cl-C ₆ H ₄	8.10(s, 1H), 7.62(s, 1H), 7.60-6.97(m, 12H), 5.63(d, 1H), 5.16(s, 2H), 4.15(b, 1H), 3.61(s, 3H), 2.95(d, 3H)	494(42), 188(100), 144(46)
23	CH	NH	H	3,4-OCH ₂ O-C ₆ H ₃	8.08(s, 1H), 7.62(s, 1H), 7.61-6.68(m, 11H), 5.91(s, 2H), 5.62(d, 1H), 5.18(s, 2H), 4.12(b, 1H), 3.61(s, 3H), 2.97(d, 3H)	504(28), 445(34), 188(94), 144(100), 103(21)
24	N	O	H	C ₆ H ₅	8.01(s, 1H), 7.53-7.01(m, 13H), 5.67(d, 1H), 5.11(s, 2H), 4.00(s, 3H), 3.83(s, 3H)	462(42), 131(66), 116(100), 59(61)
25	N	O	H	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	8.01(s, 1H), 7.50-7.06(m, 12H), 5.68(d, 1H), 5.10(s, 2H), 4.01(s, 3H), 3.82(s, 3H), 2.30(s, 3H)	476(53), 131(67), 116(100), 59(52)
26	N	O	H	4-CH ₃ O-C ₆ H ₄	8.00(s, 1H), 7.62-6.81(m, 12H), 5.65(d, 1H), 5.09(s, 2H), 4.02(s, 3H), 3.82(s, 3H), 3.78(s, 3H)	492(98), 139(83), 131(100), 116(77), 59(64)
27	N	O	H	4-F-C ₆ H ₄	8.01(s, 1H), 7.46-6.93(m, 12H), 5.67(d, 1H), 5.09(s, 2H), 4.02(s, 3H), 3.83(s, 3H)	480(42), 131(64), 116(100), 59(61)
28	N	O	H	4-Cl-C ₆ H ₄	8.00(s, 1H), 7.46-7.13(m, 12H), 5.66(d, 1H), 5.10(s, 2H), 4.01(s, 3H), 3.82(s, 3H)	496(17), 131(61), 116(100), 59(52)

表7 (续)

实施 例号	X	Y	R ¹	R ²	¹ H-NMR(CDCl ₃ , TMS) δ (ppm)	质谱(m/e) (M. int)
29	N	O	H	3,4-OCH ₂ O-C ₆ H ₃	8.00(s, 1H), 7.50-6.71(m, 11H), 6.97(s, 2H), 5.65(d, 1H), 5.10(s, 2H), 4.02(s, 3H), 3.82(s, 3H)	506(23), 153(55), 131(52), 116(80), 59(100)
30	N	NH	H	C ₆ H ₃	8.01(s, 1H), 7.69-6.90(m, 13H), 6.74(b, 1H), 5.65(d, 1H), 5.11(s, 2H), 3.94(s, 3H), 2.86(d, 3H)	461(38), 221(81), 204(64), 132(73), 116(100), 58(61)
31	N	NH	H	3-CH ₃ -C ₆ H ₄	8.00(s, 1H), 7.67-6.94(m, 12H), 6.76(b, 1H), 5.68(d, 1H), 5.14(s, 2H), 3.92(s, 3H), 2.87(d, 3H), 2.30(s, 3H)	475(31), 221(86), 204(53), 132(99), 116(100), 58(73)
32	N	NH	H	3,4-(CH ₃) ₂ - C ₆ H ₃	8.01(s, 1H), 7.72-7.00(m, 11H), 6.76(b, 1H), 5.63(d, 1H), 5.14(s, 2H), 3.85(s, 3H), 2.87(d, 3H), 2.23(s, 6H)	489(42), 307(47), 149(100)
33	N	NH	H	4-C ₂ H ₅ -C ₆ H ₄	8.01(s, 1H), 7.55-7.09(m, 12H), 6.75(b, 1H), 5.70(d, 1H), 5.09(s, 2H), 3.93(s, 3H), 2.87(d, 3H), 2.60(q, 2H), 1.20(t, 3H)	489(55), 221(21), 132(100), 116(88)
34	N	NH	H	4-n-C ₄ H ₉ - C ₆ H ₄	8.01(s, 1H), 7.53-7.02(m, 12H), 6.76(b, 1H), 5.68(d, 1H), 5.12(s, 2H), 3.94(s, 3H), 2.87(d, 3H), 2.56(t, 2H), 1.67-1.21(m, 4H), 0.91(t, 3H)	517(35), 205(37), 132(89), 116(73), 58(100)
35	N	NH	H	3-CH ₃ O- C ₆ H ₄	8.00(s, 1H), 7.55-6.96(m, 12H), 6.75(b, 1H), 5.64(d, 1H), 5.13(s, 2H), 3.86(s, 3H), 3.78(s, 3H), 2.87(d, 3H)	491(15), 221(57), 205(35), 132(85), 116(86), 58(100)
36	N	NH	H	4-C ₂ H ₅ O- C ₆ H ₄	8.00(s, 1H), 7.57-6.84(m, 12H), 6.75(b, 1H), 5.65(d, 1H), 5.15(s, 2H), 4.00(q, 2H), 3.87(s, 3H), 2.86(d, 3H)	505(82), 205(39), 181(23), 132(100), 116(84), 58(88)
37	N	NH	H	4-F-C ₆ H ₄	8.01(s, 1H), 7.58-6.87(m, 12H), 6.77(b, 1H), 5.64(d, 1H), 5.11(s, 2H), 3.90(s, 3H), 2.88(d, 3H)	479(43), 221(44), 132(100), 116(76), 58(46)
38	N	NH	H	3-Cl-C ₆ H ₄	8.01(s, 1H), 7.58-7.02(m, 12H), 6.74(b, 1H), 5.63(d, 1H), 5.12(s, 2H), 3.88(s, 3H), 2.88(d, 3H)	495(27), 221(99), 205(39), 132(90), 116(100), 58(79)

表7 (续)

实施 例号	X	Y	R ¹	R ²	¹ H-NMR(CDCl ₃ , TMS) δ (ppm)	质谱 (m/e) (M, int)
39	N	NH	H	3,4-OCH ₂ O- C ₆ H ₃	8.02(s, 1H), 7.58-6.81(m, 11H), 6.76(b. 1H), 5.93(s, 2H), 5.66(d, 1H), 5.10(s. 2H), 3.94(s, 3H), 2.87(d, 3H)	505(63), 284(25), 153(39), 132(99), 116(100), 58(43)
40	CH	O	CH ₃	C ₆ H ₅	7.48(s, 1H), 7.42-6.87(m, 13H), 5.67(d, 1H), 5.20(s, 2H), 3.78(s, 3H), 3.65(s, 3H), 2.24(s, 3H)	475(11), 205(35), 189(17), 145(100), 109(31)
41	CH	O	CH ₃	3-CH ₃ -C ₆ H ₄	7.50(s, 1H), 7.48-6.92(m, 12H), 5.66(d, 1H), 5.19(s, 2H), 3.77(s, 3H), 3.67(s, 3H), 2.31(s, 3H), 2.23(s, 3H)	489(20), 206(40), 189(17), 145(100), 123(29)
42	CH	O	CH ₃	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	7.50(s, 1H), 7.48-6.97(m, 12H), 5.64(d, 1H), 5.19(s, 2H), 3.75(s, 3H), 3.64(s, 3H), 2.31(s, 3H), 2.25(s, 3H)	489(31), 399(31), 206(25), 145(100), 103(18)
43	CH	O	CH ₃	3,4-(CH ₃) ₂ - C ₆ H ₃	7.58(s, 1H), 7.57-6.98(m, 11H), 5.63(d, 1H), 5.18(s, 2H), 3.78(s, 3H), 3.63(s, 3H), 2.20(s, 3H), 2.18(s, 6H)	503(20), 205(44), 189(18), 145(100)
44	CH	O	CH ₃	3,5-(CH ₃) ₂ - C ₆ H ₃	7.48(s, 1H), 7.45-6.67(m, 11H), 5.50(d, 1H), 5.10(s, 2H), 3.58(s, 3H), 3.52(s, 3H), 2.18(s, 3H), 2.15(s, 3H), 2.09(s, 3H)	503(26), 205(35), 145(100)
45	CH	O	CH ₃	4-C ₂ H ₅ -C ₆ H ₄	7.48(s, 1H), 7.44-6.93(m, 12H), 5.60(d, 1H), 5.11(s, 2H), 3.67(s, 3H), 3.57(s, 3H), 3.36(q, 2H), 2.11(s, 3H), 1.12(t, 3H)	503(11), 282(19), 205(40), 145(100)
46	CH	O	CH ₃	4-n-C ₄ H ₉ -C ₆ H ₄	7.59(s, 1H), 7.58-7.00(m, 12H), 5.64(d, 1H), 5.19(s, 2H), 3.79(s, 3H), 3.64(s, 3H), 2.57(t, 2H), 2.20(s, 3H), 1.44-1.19(m, 4H), 0.91(t, 3H)	531(17), 301(24), 205(55), 189(21), 145(100)
47	CH	O	CH ₃	3-CH ₃ O-C ₆ H ₄	7.59(s, 1H), 7.58-6.78(m, 12H), 5.65(d, 1H), 5.17(s, 2H), 3.80(s, 3H), 3.78(s, 3H), 3.62(s, 3H), 2.18(s, 3H)	505(51), 284(27), 205(44), 145(100), 131(38)

表7 (续)

实施 例号	X	Y	R ¹	R ²	¹ H-NMR(CDCl ₃ , TMS) δ (ppm)	质谱 (m/e) (M. int)
48	CH	O	CH ₃	4-CH ₃ O-C ₆ H ₄	7.49(s, 1H), 7.46-6.68(m, 12H), 5.58(d, 1H), 5.08(s, 2H), 3.67(s, 3H), 3.65(s, 3H), 3.54(s, 3H), 2.11(s, 3H)	505(13), 205(24), 145(100), 139(32), 84(32)
49	CH	O	CH ₃	4-C ₂ H ₅ O-C ₆ H ₄	7.60(s, 1H), 7.58-6.81(m, 12H), 5.66(d, 1H), 5.19(s, 2H), 4.00(q, 2H), 3.76(s, 3H), 3.65(s, 3H), 2.20(s, 3H), 1.38(t, 3H)	519(49), 298(37), 159(46), 145(100), 131(59)
50	CH	O	CH ₃	3-F-C ₆ H ₄	7.58(s, 1H), 7.55-6.80(m, 12H), 5.64(d, 1H), 5.18(s, 2H), 3.77(s, 3H), 3.68(s, 3H), 2.18(s, 3H)	493(28), 205(33), 189(26), 145(100), 131(42)
51	CH	O	CH ₃	4-F-C ₆ H ₄	7.61(s, 1H), 7.58-6.94(m, 12H), 5.72(d, 1H), 5.20(s, 2H), 3.80(s, 3H), 3.68(s, 3H), 2.20(s, 3H)	493(71), 272(33), 205(69), 189(60), 145(100), 127(64)
52	CH	O	CH ₃	3-CH ₃ -4-Cl-C ₆ H ₃	7.61(s, 1H), 7.52-6.97(m, 11H), 5.57(d, 1H), 5.12(s, 2H), 3.78(s, 3H), 3.64(s, 3H), 2.21(s, 3H), 2.16(s, 3H)	523(44), 302(34), 205(23), 145(100)
53	CH	O	CH ₃	3-Cl-C ₆ H ₄	7.53(s, 1H), 7.52-7.00(m, 12H), 5.66(d, 1H), 5.15(s, 2H), 3.77(s, 3H), 3.67(s, 3H), 2.25(s, 3H)	509(42), 205(31), 189(26), 145(100)
54	CH	O	CH ₃	4-Cl-C ₆ H ₄	7.52(s, 1H), 7.50-7.01(m, 12H), 5.67(d, 1H), 5.18(s, 2H), 3.78(s, 3H), 3.66(s, 3H), 2.24(s, 3H)	509(37), 206(30), 189(24), 145(100), 103(25)
55	CH	O	CH ₃	3,4-OCH ₂ O-C ₆ H ₃	7.60(s, 1H), 7.58-6.75(m, 11H), 5.88(s, 2H), 5.63(d, 1H), 5.20(s, 2H), 3.79(s, 3H), 3.62(s, 3H), 2.19(s, 3H)	519(39), 205(31), 189(16), 145(100), 131(33)
56	CH	O	CH ₃	C ₁₀ H ₇ -2-yl-(naphthalen-2-yl)	7.56(s, 1H), 8.08-7.05(m, 15H), 6.34(d, 1H), 5.16(s, 2H), 3.65(s, 3H), 3.61(s, 3H), 2.16(s, 3H)	525(27), 205(33), 159(28), 145(100)
57	CH	NH	CH ₃	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	7.60(s, 1H), 7.58-7.02(m, 12H), 5.71(d, 1H), 5.18(s, 2H), 4.23(b, 1H), 3.61(s, 3H), 2.85(d, 3H), 2.37(s, 3H), 2.23(s, 3H)	488(23), 188(100), 144(56)

表7 (续)

实施 例号	X	Y	R ¹	R ²	¹ H-NMR(CDCl ₃ , TMS) δ (ppm)	质谱(m/e) (M. int)
58	CH	NH	CH ₃	3,5-(CH ₃) ₂ - -C ₆ H ₃	7.61(s, 1H), 7.59-6.81(m, 11H), 5.66(d, 1H), 5.18(s, 2H), 4.23(b, 1H), 3.62(s, 3H), 2.91(d, 3H), 2.22(s, 6H)	502(48), 188(100), 144(76)
59	CH	NH	CH ₃	4-C ₂ H ₅ -C ₆ H ₄	7.61(s, 1H), 7.60-7.01(m, 12H), 5.70(d, 1H), 5.19(s, 2H), 4.22(b, 1H), 3.62(s, 3H), 2.88(d, 3H), 2.61(q, 2H), 2.22(s, 3H), 1.22(t, 3H)	502(13), 188(100), 144(94)
60	CH	NH	CH ₃	4-CH ₃ O-C C ₆ H ₄	7.60(s, 1H), 7.59-6.75(m, 12H), 5.68(d, 1H), 5.18(s, 2H), 4.21(b, 1H), 3.78(s, 3H), 3.61(s, 3H), 2.92(d, 3H), 2.21(s, 3H)	504(31), 188(100), 144(85)
61	CH	NH	CH ₃	3-CH ₃ -4- Cl-C ₆ H ₃	7.62(s, 1H), 7.60-7.01(m, 11H), 5.64(d, 1H), 5.17(s, 2H), 4.21(b, 1H), 3.60(s, 3H), 2.90(d, 3H), 2.32(s, 6H), 2.21(s, 3H)	522(13), 188(100), 144(49)
62	CH	NH	CH ₃	3-Cl-C ₆ H ₄	7.61(s, 1H), 7.60-7.03(m, 12H), 5.67(d, 1H), 5.19(s, 2H), 4.21(b, 1H), 3.63(s, 3H), 2.92(d, 3H), 2.23(s, 3H)	508(32), 188(100), 144(60)
63	CH	NH	CH ₃	3,4-OCH ₂ O-C ₆ H ₃	7.60(s, 1H), 7.59-6.78(m, 11H), 5.91(s, 2H), 5.65(d, 1H), 5.18(s, 2H), 4.23(b, 1H), 3.61(s, 3H), 2.91(d, 3H), 2.21(s, 3H)	518(41), 188(100), 144(46)
64	N	O	CH ₃	C ₆ H ₅	7.49-7.16(m, 13H), 5.73(d, 1H), 5.15(s, 2H), 4.04(s, 3H), 3.82(s, 3H), 2.21(s, 3H)	476(14), 131(68), 116(100), 59(44)
65	N	O	CH ₃	3-CH ₃ -C ₆ H ₄	7.50-6.98(m, 12H), 5.68(d, 1H), 5.15(s, 2H), 4.03(s, 3H), 3.82(s, 3H), 2.31(s, 3H), 2.21(s, 3H)	490(27), 131(67), 116(100), 59(45)
66	N	O	CH ₃	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	7.49-7.06(m, 12H), 5.67(d, 1H), 5.13(s, 2H), 4.02(s, 3H), 3.80(s, 3H), 2.29(s, 3H), 2.18(s, 3H)	490(28), 131(65), 123(66), 116(100), 59(64)
67	N	O	CH ₃	3,4-(CH ₃) ₂ - -C ₆ H ₃	7.45-7.00(m, 11H), 5.64(d, 1H), 5.12(s, 2H), 4.00(s, 3H), 3.79(s, 3H), 2.20(s, 6H), 2.17(s, 3H)	504(51), 137(62), 131(60), 116(100), 59(77)

表7 (续)

实例号	X	Y	R ¹	R ²	¹ H-NMR(CDCl ₃ , TMS) δ (ppm)	质谱(m/e) (M, int)
68	N	O	CH ₃	3,5-(CH ₃) ₂ -C ₆ H ₃	7.46-6.82(m, 11H), 5.62(d, 1H), 5.13(s, 2H), 4.01(s, 3H), 3.79(s, 3H), 2.24(s, 6H), 2.18(s, 3H)	504(56), 131(62), 115(100), 59(48)
69	N	O	CH ₃	4-C ₂ H ₅ -C ₆ H ₄	7.50-7.08(m, 12H), 5.69(d, 1H), 5.12(s, 2H), 4.01(s, 3H), 3.81(s, 3H), 2.60(q, 2H), 2.18(s, 3H), 1.19(t, 3H)	504(31), 131(70), 116(100), 59(61)
70	N	O	CH ₃	4-n-C ₄ H ₉ -C ₆ H ₄	7.52-7.07(m, 12H), 5.70(d, 1H), 5.15(s, 2H), 4.04(s, 3H), 3.82(s, 3H), 2.58(t, 2H), 2.20(s, 3H), 1.67-1.24(m, 4H), 0.93(t, 3H)	532(35), 131(66), 116(100), 59(48)
71	N	O	CH ₃	3-CH ₃ O-C ₆ H ₄	7.58-6.77(m, 12H), 5.69(d, 1H), 5.13(s, 2H), 4.03(s, 3H), 3.83(s, 3H), 3.76(s, 3H), 2.19(s, 3H)	506(30), 131(69), 116(100), 59(69)
72	N	O	CH ₃	4-CH ₃ O-C ₆ H ₄	7.56-6.79(m, 12H), 5.66(d, 1H), 5.12(s, 2H), 4.01(s, 3H), 3.80(s, 3H), 3.76(s, 3H), 2.18(s, 3H)	506(46), 139(80), 131(79), 116(100), 59(79)
73	N	O	CH ₃	4-C ₂ H ₅ O-C ₆ H ₄	7.57-6.78(m, 12H), 5.65(d, 1H), 5.13(s, 2H), 4.02(s, 3H), 4.01(q, 2H), 3.80(s, 3H), 2.18(s, 3H), 1.38(t, 3H)	520(83), 131(70), 125(72), 116(100), 59(68)
74	N	O	CH ₃	4-F-C ₆ H ₄	7.50-6.91(m, 12H), 5.65(d, 1H), 5.13(s, 2H), 4.00(s, 3H), 3.79(s, 3H), 2.17(s, 3H)	494(25), 131(63), 116(100), 59(49)
75	N	O	CH ₃	3-Cl-C ₆ H ₄	7.49-7.08(m, 12H), 5.62(d, 1H), 5.13(s, 2H), 4.01(s, 3H), 3.80(s, 3H), 2.18(s, 3H)	510(43), 206(44), 131(71), 116(100), 59(65)
76	N	O	CH ₃	4-Cl-C ₆ H ₄	7.50-7.14(m, 12H), 5.67(d, 1H), 5.16(s, 2H), 4.04(s, 3H), 3.83(s, 3H), 2.21(s, 3H)	510(21), 206(61), 131(54), 116(100), 59(74)
77	N	NH	CH ₃	C ₆ H ₅	7.47-7.15(m, 13H), 6.71(b, 1H), 5.70(d, 1H), 5.13(s, 2H), 3.93(s, 3H), 2.84(d, 3H), 2.18(s, 3H)	475(24), 132(50), 116(68), 58(100)
78	N	NH	CH ₃	3-CH ₃ -C ₆ H ₄	7.46-7.16(m, 12H), 6.70(b, 1H), 5.66(d, 1H), 5.12(s, 2H), 3.93(s, 3H), 2.85(d, 3H), 2.30(s, 3H), 2.17(s, 3H)	489(22), 131(56), 116(73), 58(100)

表7 (续)

实施 例号	X	Y	R ¹	R ²	¹ H-NMR(CDCl ₃ , TMS) δ (ppm)	质谱 (m/e) (M. int)
79	N	NH	CH ₃	4-C ₂ H ₅ -C ₆ H ₄	7.46-7.08(m, 12H), 6.68(b, 1H), 5.68(d, 1H), 5.11(s, 2H), 3.92(s, 3H), 2.84(d, 3H), 2.58(q, 2H), 2.16(s, 3H), 1.19(t, 3H)	503(54), 31(57), 115(78), 58(100)
80	N	NH	CH ₃	3-CH ₃ O-C ₆ H ₄	7.49-6.97(m, 12H), 6.72(b, 1H), 5.65(d, 1H), 5.13(s, 2H), 3.94(s, 3H), 3.78(s, 3H), 2.84(d, 3H), 2.18(s, 3H)	505(27), 32(47), 116(59), 58(100)
81	N	NH	CH ₃	4-C ₂ H ₅ O-C ₆ H ₄	7.50-6.81(m, 12H), 6.70(b, 1H), 5.67(d, 1H), 5.12(s, 2H), 4.00(q, 2H), 3.93(s, 3H), 2.83(d, 3H), 2.17(s, 3H), 1.38(t, 3H)	519(61), 32(52), 116(75), 58(100)
82	N	NH	CH ₃	4-F-C ₆ H ₄	7.47-6.93(m, 12H), 6.71(b, 1H), 5.68(d, 1H), 5.13(s, 2H), 3.94(s, 3H), 2.86(d, 3H), 2.16(s, 3H)	493(21), 32(43), 116(61), 58(100)
83	CH	O	CF ₃	C ₆ H ₅	7.52(s, 1H), 7.48-7.06(m, 13H), 5.68(d, 1H), 5.14(s, 2H), 3.67(s, 3H), 3.58(s, 3H)	529(12), 89(41), 145(100)
84	CH	O	CF ₃	3-CH ₃ -C ₆ H ₄	7.53(s, 1H), 7.44-6.97(m, 12H), 5.68(d, 1H), 5.16(s, 2H), 3.65(s, 3H), 3.57(s, 3H), 2.32(s, 3H)	543(48), 53(48), 189(48), 45(100), 123(30)
85	CH	O	CF ₃	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	7.54(s, 1H), 7.49-7.05(m, 12H), 5.69(d, 1H), 5.17(s, 2H), 3.72(s, 3H), 3.61(s, 3H), 2.31(s, 3H)	543(65), 89(30), 145(100), 23(25)
86	CH	O	CF ₃	3,5-(CH ₃) ₂ -C ₆ H ₃	7.54(s, 1H), 7.46-6.87(m, 11H), 5.67(d, 1H), 5.14(s, 2H), 3.64(s, 3H), 3.56(s, 3H), 2.33(s, 6H)	557(23), 05(27), 189(39), 45(100)
87	CH	O	CF ₃	4-n-C ₄ H ₉ -C ₆ H ₄	7.53(s, 1H), 7.43-7.05(m, 12H), 5.64(d, 1H), 5.18(s, 2H), 3.68(s, 3H), 3.61(s, 3H), 2.58(t, 2H), 1.64-1.24(m, 4H), 0.92(t, 3H)	585(41), 88(28), 144(100)
88	CH	O	CF ₃	3-CH ₃ O-C ₆ H ₄	7.54(s, 1H), 7.45-6.78(m, 12H), 5.68(d, 1H), 5.18(s, 2H), 3.77(s, 3H), 3.66(s, 3H), 3.54(s, 3H)	559(87), 89(48), 145(100), 39(72)

表7 (续)

实施 例号	X	Y	R ¹	R ²	¹ H-NMR(CDCl ₃ , TMS) δ (ppm)	质谱 (m/e) (M. int)
89	CH	O	CF ₃	4-CH ₃ O-C ₆ H ₄	7.55(s, 1H), 7.43-6.79(m, 12H), 5.69(d, 1H), 5.19(s, 2H), 3.76(s, 3H), 3.65(s, 3H),	559(92), 89(24), 145(100), 39(26)
90	CH	O	CF ₃	3-F-C ₆ H ₄	7.54(s, 1H), 7.53-6.81(m, 12H), 5.64(d, 1H), 5.17(s, 2H), 3.74(s, 3H), 3.62(s, 3H)	547(42), 188(50), 144(100)
91	CH	O	CF ₃	3-CH ₃ -4-Cl-C ₆ H ₃	7.56(s, 1H), 7.47-7.03(m, 11H), 5.61(d, 1H), 5.20(s, 2H), 3.70(s, 3H), 3.61(s, 3H), 2.28(s, 3H)	577(41), 189(94), 145(100), 84(28)
92	CH	O	CF ₃	4-Cl-C ₆ H ₄	7.52(s, 1H), 7.48-7.04(m, 12H), 5.65(d, 1H), 5.16(s, 2H), 3.68(s, 3H), 3.59(s, 3H)	563(35), 189(48), 145(100)
93	CH	O	CF ₃	C ₁₀ H ₇ -2-基- (萘-2-基)	7.56(s, 1H), 8.06-7.10(m, 15H), 6.02(d, 1H), 5.19(s, 2H), 3.66(s, 3H), 3.57(s, 3H)	579(67), 189(28), 159(37), 145(100)
94	CH	O	CF ₃	3,4-OCH ₂ O-C ₆ H ₃	7.54(s, 1H), 8.01-7.11(m, 11H), 6.78(s, 2H), 5.68(d, 1H), 5.17(s, 2H), 3.63(s, 3H), 3.54(s, 3H)	573(61), 189(52), 159(100), 145(58)
95	CH	NH	CF ₃	C ₆ H ₅	7.58(s, 1H), 7.57-7.08(m, 13H), 5.71(d, 1H), 5.21(s, 2H), 4.09(b, 1H), 3.58(s, 3H), 2.82(d, 3H)	528(21), 188(100), 144(67), 109(34)
96	CH	NH	CF ₃	3-CH ₃ -C ₆ H ₄	7.57(s, 1H), 7.49-6.94(m, 12H), 5.68(d, 1H), 5.17(s, 2H), 4.08(b, 1H), 3.60(s, 3H), 2.71(d, 3H), 2.28(s, 3H)	542(61), 188(100), 144(54)
97	CH	NH	CF ₃	3,5-(CH ₃) ₂ -C ₆ H ₃	7.60(s, 1H), 7.58-6.80(m, 11H), 5.67(d, 1H), 5.20(s, 2H), 4.17(b, 1H), 3.60(s, 3H), 2.83(d, 3H), 2.23(s, 6H)	556(22), 188(100), 144(50)
98	CH	NH	CF ₃	3-CH ₃ O-C ₆ H ₄	8.01(b, 1H), 7.57(s, 1H), 7.56-6.78(m, 12H), 5.69(d, 1H), 5.20(s, 2H), 3.78(s, 3H), 3.58(s, 3H), 2.86(d, 3H)	558(23), 188(100), 144(65)
99	CH	NH	CF ₃	4-CH ₃ O-C ₆ H ₄	7.63(s, 1H), 7.61-6.81(m, 12H), 5.70(d, 1H), 5.21(s, 2H), 4.18(b, 1H), 3.78(s, 3H), 3.61(s, 3H), 2.91(d, 3H)	558(19), 188(100), 144(64)

表7 (续)

实施 例号	X	Y	R ¹	R ²	¹ H-NMR(CDCl ₃ , TMS) δ (ppm)	质谱 (m/e) (M. int)
100	CH	NH	CF ₃	4-Cl-C ₆ H ₄	7.59(s, 1H), 7.51-7.09(m, 12H), 5.69(d, 1H), 5.18(s, 2H), 4.10(b, 1H), 3.58(s, 1H)	562(30), 188(100), 144(62), 42(30)
101	CH	NH	CF ₃	C ₁₀ H ₇ -2-基- (萘-2-基)	7.55(s, 1H), 8.01-7.08(m, 15H), 6.33(d, 1H), 5.17(s, 2H), 4.11(b, 1H), 3.56(s, 3H), 2.74(d, 3H)	578(42), 188(44), 144(54), 145(100)
102	N	O	CF ₃	C ₆ H ₅	7.51-7.08(m, 13H), 5.70(d, 1H), 5.17(s, 2H), 3.98(s, 3H), 3.73(s, 3H)	530(25), 206(18), 131(60), 116(100), 59(68)

实施例 103: (2E)-3-甲氧基-2- {2'-[[[3''-(1''-氟-3'',3'',3'''-三氟-2'''-苯基-1'''-丙烯氧基)苯基]亚氨基]氧基]甲基苯基} 丙烯酸甲酯(化合物 103)的制备

把341 mg (1 mmol) 的在制备12中获得的化合物加入到10ml的乙腈中, 再于氮气氛围下将分散在矿物油中的40mg(1mmol)的氢化钠(60%)加入到其中。搅拌所得溶液30分钟, 再缓慢加入208mg(1mmol)的在制备41中获得的化合物。所得溶液在加热的同时搅拌4小时, 与水混合和用乙酸乙酯萃取。用硫酸镁干燥有机层和在减压下除去溶剂。残余物使用正己烷和乙酸乙酯(4:1)的混合物作为洗脱剂进行硅胶柱色谱法分析, 获得了470mg(收率91%)的呈无色液体的标题化合物。

¹H-NMR(CDCl₃, TMS)δ(ppm): 8.01(s, 1H), 7.59(s, 1H), 7.58-6.92(m, 13H), 5.18(s, 2H), 3.78(s, 3H), 3.61(s, 3H)

¹⁹F-NMR(CDCl₃, CFCl₃)δ(ppm): -75.916(q, 3F, J=12.22Hz), -58.714(d, 1F, J=12.267Hz) E,E-异构体, -76.313(q, 3F, J=23.93Hz), -58.518(d, 1F, J=24.676Hz) E,Z-异构体

MS(m/e): 529(M+, 18), 205(59), 189(75), 145(100), 131(25)

实施例120: N-甲基 (2E)-3-甲氧基-2- {2'-[[[3''-(1'''-氟-3''',3''',3'''-三氟-2'''-苯基-1'''-丙烯氧基)苯基]亚氨基]氧基]甲基苯基}丙烯酰胺 (化合物 120)的制备

将170 mg (0.5 mmol)在制备18中获得的化合物加入到10ml的乙腈,再于氮气氛围下将分散在矿物油中的40mg(1mmol)的氢化钠(60%)加入到其中。搅拌所得溶液30分钟,再缓慢将104mg(0.5mmol)的在制备41中获得的化合物加入到其中。所得溶液在室温下搅拌2小时,与水混合和用乙酸乙酯萃取。用硫酸镁干燥有机层和在减压下除去溶剂。残余物使用正己烷和乙酸乙酯(4:1)的混合物作为洗脱剂进行硅胶柱色谱法分析,获得了243mg(收率92%)的呈无色液体的标题化合物。

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \text{TMS}) \delta$ (ppm): 8.01(s, 1H), 7.62(s, 1H), 7.61-7.00(m, 13H), 5.18(s, 2H), 4.17(b, 1H), 3.63(s, 3H), 2.98(d, 3H)

MS(m/e): 528(M^+ , 54), 188(53), 144(100), 103(36), 76(46)

使用式(V)的相应酚酯化合物或酚酰胺化合物和式(VI-b)的氟化乙烯基化合物来重复实施例 103 或 120 的操作程序;或者作为选择方案,使用式(II)的相应溴化物和式(VII-b)的烯烃取代的脒化合物重复实施例 40、64 或 77 的操作程序,获得了如在表 8 中列举的式(I)的各种化合物。

表8

实施例号	X	Y	R ¹	R ²	¹ H-NMR(CDCl ₃ , TMS) δ (ppm)	质谱(m/e) (M. int)
103	CH	O	H	C ₆ H ₅	8.01(s, 1H), 7.59(s, 1H), 7.58-6.92(m, 13H), 5.18(s, 2H), 3.78(s, 3H), 3.61(s, 3H)	529(18), 205(59), 189(75), 145(100), 131(25)
104	CH	O	H	3-CH ₃ -C ₆ H ₄	8.01(s, 1H), 7.60(s, 1H), 7.59-6.92(m, 12H), 5.16(s, 2H), 3.78(s, 3H), 3.67(s, 3H), 2.32(s, 3H)	543(21), 221(55), 205(91), 189(84), 145(100)
105	CH	O	H	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	8.00(s, 1H), 7.54(s, 1H), 7.52-6.97(m, 12H), 5.10(s, 2H), 3.71(s, 3H), 3.63(s, 3H), 2.28(s, 3H)	543(31), 205(24), 189(52), 145(100), 103(17)
106	CH	O	H	3,4-(CH ₃) ₂ -C ₆ H ₃	8.01(s, 1H), 7.60(s, 1H), 7.59-6.90(m, 11H), 5.19(s, 2H), 3.77(s, 3H), 3.63(s, 3H), 2.25(s, 6H)	557(42), 205(58), 189(70), 145(100), 76(20)
107	CH	O	H	3,5-(CH ₃) ₂ -C ₆ H ₃	8.02(s, 1H), 7.60(s, 1H), 7.58-7.01(m, 11H), 5.20(s, 2H), 3.77(s, 3H), 3.74(s, 3H), 2.38(s, 3H), 2.36(s, 3H)	557(11), 221(21), 205(87), 190(33), 145(100)
108	CH	O	H	4-C ₂ H ₅ -C ₆ H ₄	8.00(s, 1H), 7.60(s, 1H), 7.59-6.98(m, 12H), 5.19(s, 2H), 3.79(s, 3H), 3.63(s, 3H), 2.65(q, 2H), 1.22(t, 3H)	557(23), 539(26), 205(100), 189(93), 146(62)
109	CH	O	H	4-n-C ₄ H ₉ -C ₆ H ₄	8.01(s, 1H), 7.61(s, 1H), 7.58-6.97(m, 12H), 5.18(s, 2H), 3.80(s, 3H), 3.64(s, 3H), 2.61(t, 2H), 1.74-1.28(m, 4H), 0.94(t, 3H)	585(28), 205(52), 145(100), 131(20)
110	CH	O	H	3-CH ₃ O-C ₆ H ₄	8.00(s, 1H), 7.59(s, 1H), 7.58-6.86(m, 12H), 5.16(s, 2H), 3.81(s, 3H), 3.78(s, 3H), 3.62(s, 3H)	559(45), 205(42), 189(62), 145(100), 86(39)
111	CH	O	H	4-CH ₃ O-C ₆ H ₄	8.01(s, 1H), 7.56(s, 1H), 7.54-6.81(m, 12H), 5.18(s, 2H), 3.78(s, 3H), 3.75(s, 3H), 3.68(s, 3H)	559(47), 205(31), 189(47), 145(100), 137(17), 103(14)

表8 (续)

实施例号	X	Y	R ¹	R ²	¹ H-NMR(CDCl ₃ , TMS) δ (ppm)	质谱 (m/e) (M, int)
112	CH	O	H	3-F-C ₆ H ₄	8.00(s, 1H), 7.59(s, 1H), 7.58-6.91(m, 12H), 5.20(s, 2H), 3.78(s, 3H), 3.62(s, 3H)	547(32), 279(13), 167(34), 145(100), 71(55), 57(94)
113	CH	O	H	4-F-C ₆ H ₄	8.03(s, 1H), 7.61(s, 1H), 7.58-6.94(m, 12H), 5.17(s, 2H), 3.81(s, 3H), 3.71(s, 3H)	547(31), 205(85), 190(26), 145(100)
114	CH	O	H	3-CF ₃ -C ₆ H ₄	8.00(s, 1H), 7.58(s, 1H), 7.56-6.89(m, 12H), 5.18(s, 2H), 3.77(s, 3H), 3.62(s, 3H)	597(31), 205(33), 189(69), 145(100), 76(29)
115	CH	O	H	4-CF ₃ -C ₆ H ₄	8.02(s, 1H), 7.59(s, 1H), 7.57-6.94(m, 12H), 5.20(s, 2H), 3.79(s, 3H), 3.63(s, 3H)	597(43), 279(21), 189(39), 167(66), 149(100), 71(46)
116	CH	O	H	3-Cl-C ₆ H ₄	8.03(s, 1H), 7.60(s, 1H), 7.57-7.02(m, 12H), 5.20(s, 2H), 3.81(s, 3H), 3.72(s, 3H)	563(42), 221(69), 205(94), 190(87), 145(100)
117	CH	O	H	4-Cl-C ₆ H ₄	8.01(s, 1H), 7.60(s, 1H), 7.59-6.92(m, 12H), 5.19(s, 2H), 3.79(s, 3H), 3.64(s, 3H)	563(26), 285(25), 149(60), 111(49), 57(100)
118	CH	O	H	4-Br-C ₆ H ₄	8.06(s, 1H), 7.61(s, 1H), 7.60-7.00(m, 12H), 5.18(s, 2H), 3.80(s, 3H), 3.70(s, 3H)	607(11), 221(21), 205(89), 190(38), 145(100)
119	CH	O	H	3,4-OCH ₂ -O-C ₆ H ₃	8.00(s, 1H), 7.61(s, 1H), 7.60-6.81(m, 11H), 5.86(s, 2H), 5.19(s, 2H), 3.80(s, 3H), 3.64(s, 3H)	573(20), 189(73), 145(100)
120	CH	NH	H	C ₆ H ₅	8.01(s, 1H), 7.62(s, 1H), 7.61-7.00(m, 13H), 5.18(s, 2H), 4.17(b, 1H), 3.63(s, 3H), 2.98(d, 3H)	528(54), 188(53), 144(100), 103(36), 76(46)
121	CH	NH	H	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	8.00(s, 1H), 7.61(s, 1H), 7.59-7.02(m, 12H), 5.18(s, 2H), 4.16(b, 1H), 3.64(s, 3H), 2.97(d, 3H), 2.37(s, 3H)	542(49), 188(51), 84(100), 47(66)

表8 (续)

实施例号	X	Y	R ¹	R ²	¹ H-NMR(CDCl ₃ , TMS) δ (ppm)	质谱 (m/e) (M. int)
122	CH	NH	H	3,5-(CH ₃) ₂ -C ₆ H ₃	8.06(s, 1H), 7.62(s, 1H), 7.60-6.81(m, 11H), 5.18(s, 2H), 4.18(b, 1H), 3.61(s, 3H), 2.37(s, 3H)	556(81), 405(25), 188(49), 111(52), 83(46), 57(100)
123	CH	NH	H	4-C ₂ H ₅ -C ₆ H ₄	8.02(s, 1H), 7.62(s, 1H), 7.60-7.08(m, 12H), 5.20(s, 2H), 4.15(b, 1H), 3.61(s, 3H), 3.00(d, 3H), 2.61(q, 2H), 1.21(t, 3H)	556(38), 188(100), 144(70)
124	CH	NH	H	4-n-C ₄ H ₉ -C ₆ H ₄	8.00(s, 1H), 7.62(s, 1H), 7.61-7.01(m, 12H), 5.19(s, 2H), 4.14(b, 1H), 3.60(s, 3H), 2.97(d, 3H), 2.60(t, 2H), 1.64-1.25(m, 4H), 0.93(t, 3H)	584(48), 188(100), 144(49)
125	CH	NH	H	3-CH ₃ O-C ₆ H ₄	8.05(s, 1H), 7.62(s, 1H), 7.61-7.01(m, 12H), 5.17(s, 2H), 4.16(b, 1H), 3.76(s, 3H), 3.62(s, 3H), 2.94(d, 3H)	558(48), 188(100), 144(45), 115(30)
126	CH	NH	H	4-CH ₃ O-C ₆ H ₄	8.01(s, 1H), 7.61(s, 1H), 7.60-7.05(m, 12H), 5.18(s, 2H), 4.17(b, 1H), 3.78(s, 3H), 3.61(s, 3H), 2.98(d, 3H)	558(47), 188(100), 144(71)
127	CH	NH	H	3-F-C ₆ H ₄	8.00(s, 1H), 7.62(s, 1H), 7.60-7.06(m, 12H), 5.19(s, 2H), 4.17(b, 1H), 3.61(s, 3H), 2.91(d, 3H)	546(38), 188(100), 144(42), 76(22)
128	CH	NH	H	3-CF ₃ -C ₆ H ₄	8.00(s, 1H), 7.62(s, 1H), 7.61-7.08(m, 12H), 5.20(s, 2H), 4.19(b, 1H), 3.62(s, 3H), 2.90(d, 3H)	596(51), 188(100), 144(66), 76(25)
129	CH	NH	H	4-CF ₃ -C ₆ H ₄	8.03(s, 1H), 7.61(s, 1H), 7.60-7.10(m, 12H), 5.17(s, 2H), 4.17(b, 1H), 3.61(s, 3H), 2.91(d, 3H)	596(42), 188(100), 144(49), 76(23)
130	CH	NH	H	3-Cl-C ₆ H ₄	8.01(s, 1H), 7.60(s, 1H), 7.54-7.12(m, 12H), 5.18(s, 2H), 4.16(b, 1H), 3.62(s, 3H), 2.93(d, 3H)	562(48), 188(100), 144(55), 76(18)
131	N	O	H	C ₆ H ₅	7.97(s, 1H), 7.58-6.97(m, 13H), 5.10(s, 2H), 4.01(s, 3H), 3.80(s, 3H)	530(27), 221(45), 131(46), 116(100), 59(85)

表8 (续)

实施例号	X	Y	R ¹	R ²	¹ H-NMR(CDCl ₃ , TMS) δ (ppm)	质谱 (m/e) (M. int)
132	N	O	H	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	7.99(s, 1H), 7.57-6.96(m, 12H), 5.12(s, 2H), 4.02(s, 3H), 3.82(s, 3H), 2.34(s, 3H)	544(46), 116(77), 59(100)
133	N	O	H	3,5-(CH ₃) ₂ -C ₆ H ₃	7.97(s, 1H), 7.56-6.87(m, 11H), 5.10(s, 2H), 4.01(s, 3H), 3.81(s, 3H), 2.27(s, 6H)	558(32), 116(78), 59(100)
134	N	O	H	3-CH ₃ O-C ₆ H ₄	7.98(s, 1H), 7.58-6.81(m, 12H), 5.09(s, 2H), 4.00(s, 3H), 3.81(s, 3H), 3.74(s, 3H)	560(38), 131(54), 116(100), 59(49)
135	N	O	H	4-F-C ₆ H ₄	7.97(s, 1H), 7.57-6.93(m, 12H), 5.10(s, 2H), 4.00(s, 3H), 3.80(s, 3H)	548(22), 116(44), 59(100)
136	N	O	H	4-CF ₃ -C ₆ H ₄	7.98(s, 1H), 7.71-6.95(m, 12H), 5.10(s, 2H), 4.01(s, 3H), 3.81(s, 3H)	598(41), 131(52), 116(97), 59(100)
137	N	O	H	3-Cl-C ₆ H ₄	7.98(s, 1H), 7.56-6.92(m, 12H), 5.11(s, 2H), 4.01(s, 3H), 3.81(s, 3H)	564(34), 131(45), 116(100), 59(67)
138	N	O	H	3,4-OCH ₂ O-C ₆ H ₃	7.97(s, 1H), 7.57-6.78(m, 11H), 5.94(s, 2H), 5.09(s, 2H), 4.01(s, 3H), 3.80(s, 3H)	574(42), 116(41), 59(100)
139	N	NH	H	C ₆ H ₅	7.97(s, 1H), 7.51-6.96(m, 13H), 6.76(b, 1H), 5.09(s, 2H), 3.92(s, 3H), 2.86(d, 3H)	529(29), 221(43), 132(79), 116(89), 58(100)
140	N	NH	H	3-CH ₃ -C ₆ H ₄	7.98(s, 1H), 7.58-6.93(m, 12H), 6.78(b, 1H), 5.12(s, 2H), 3.94(s, 3H), 2.84(d, 3H), 2.32(s, 3H)	543(51), 221(96), 205(42), 132(94), 116(100), 58(71)
141	N	NH	H	3,5-(CH ₃) ₂ -C ₆ H ₃	7.99(s, 1H), 7.58-6.89(m, 11H), 6.73(b, 1H), 5.10(s, 2H), 3.95(s, 3H), 2.83(d, 3H), 2.32(s, 6H)	557(76), 221(88), 205(47), 132(97), 116(98), 58(100)
142	N	NH	H	4-n-C ₄ H ₉ -C ₆ H ₄	7.98(s, 1H), 7.54-6.89(m, 12H), 6.76(b, 1H), 5.10(s, 2H), 3.95(s, 3H), 2.83(d, 3H), 2.61(t, 2H), 1.64-1.21(m, 4H), 0.91(t, 3H)	585(73), 221(98), 205(61), 132(100), 116(63), 58(88)

表8 (续)

实施 例号	X	Y	R ¹	R ²	¹ H-NMR(CDCl ₃ , TMS) δ (ppm)	质谱 (m/e) (M. int)
143	N	NH	H	3-CH ₃ O-C ₆ H ₄	7.97(s, 1H), 7.50-6.80(m, 12H), 6.76(b, 1H), 5.10(s, 2H), 3.93(s, 3H), 3.74(s, 3H), 2.84(d, 3H)	559(89), 338(41), 221(98), 205(45), 132(90), 58(100)
144	N	NH	H	4-C ₂ H ₅ O-C ₆ H ₄	7.97(s, 1H), 7.51-6.80(m, 12H), 6.75(b, 1H), 5.10(s, 2H), 4.01(q, 2H), 3.93(s, 3H), 2.88(d, 3H), 1.41(t, 3H)	573(67), 221(79), 205(45), 132(93), 116(93), 58(100)
145	N	NH	H	4-F-C ₆ H ₄	7.98(s, 1H), 7.57-6.94(m, 12H), 6.74(b, 1H), 5.11(s, 2H), 3.94(s, 3H), 2.84(d, 3H)	547(43), 221(85), 132(81), 116(86), 58(100)
146	N	NH	H	3-CF ₃ -C ₆ H ₄	7.97(s, 1H), 7.72-6.92(m, 12H), 6.78(b, 1H), 5.11(s, 2H), 3.94(s, 3H), 2.84(d, 3H)	597(62), 221(59), 132(71), 116(85), 58(100)
147	N	NH	H	4-CF ₃ -C ₆ H ₄	7.95(s, 1H), 7.74-6.90(m, 12H), 6.75(b, 1H), 5.11(s, 2H), 3.95(s, 3H), 2.83(d, 3H)	597(83), 221(81), 132(84), 116(83), 58(100)
148	N	NH	H	3-Cl-C ₆ H ₄	7.96(s, 1H), 7.56-6.92(m, 12H), 6.74(b, 1H), 5.09(s, 2H), 3.96(s, 3H), 2.82(d, 3H)	563(71), 221(100), 132(71), 58(67)
149	N	NH	H	3,4-OCH ₂ O-C ₆ H ₃	7.97(s, 1H), 7.58-6.80(m, 11H), 6.73(b, 1H), 5.94(s, 2H), 5.10(s, 2H), 3.96(s, 3H), 2.84(d, 3H)	573(36), 221(42), 205(45), 176(77), 132(86), 116(100)
150	CH	O	CH ₃	C ₆ H ₅	7.57(s, 1H), 7.54-6.92(m, 13H), 5.14(s, 2H), 3.74(s, 3H), 3.67(s, 3H), 2.18(s, 3H)	543(19), 205(43), 189(44), 145(100)
151	CH	O	CH ₃	3-CH ₃ -C ₆ H ₄	7.56(s, 1H), 7.54-7.00(m, 12H), 5.16(s, 2H), 3.77(s, 3H), 3.71(s, 3H), 2.28(s, 3H), 2.17(s, 3H)	557(31), 336(57), 205(39), 189(29), 145(100)
152	CH	O	CH ₃	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	7.57(s, 1H), 7.54-6.98(m, 12H), 5.17(s, 2H), 3.77(s, 3H), 3.68(s, 3H), 2.26(s, 3H), 2.17(s, 3H)	557(47), 336(71), 205(37), 189(39), 145(100)

表8 (续)

实施 例号	X	Y	R ¹	R ²	¹ H-NMR(CDC ₃ , TMS) δ (ppm)	质谱 (m/e) (M. int)
153	CH	O	CH ₃	3,4-(CH ₃) ₂ - C ₆ H ₃	7.59(s, 1H), 7.58-6.97(m, 11H), 5.18(s, 2H), 3.74(s, 3H), 3.67(s, 3H), 2.26(s, 3H), 2.24(s, 6H)	571(26), 553(55), 480(61), 350(34), 205(87), 145(100)
154	CH	O	CH ₃	3,5-(CH ₃) ₂ - C ₆ H ₃	7.45(s, 1H), 7.42-6.79(m, 11H), 5.04(s, 2H), 3.61(s, 3H), 3.52(s, 3H), 2.20(s, 3H), 2.17(s, 3H), 2.08(s, 3H)	571(12), 205(28), 145(100), 117(14), 103(18)
155	CH	O	CH ₃	4-C ₂ H ₅ -C ₆ H ₄	7.61(s, 1H), 7.60-7.01(m, 12H), 5.21(s, 2H), 3.76(s, 3H), 3.71(s, 3H), 2.67(q, 2H), 2.21(s, 3H), 1.28(t, 3H)	571(11), 350(21), 205(99), 145(100)
156	CH	O	CH ₃	4-n-C ₄ H ₉ -C ₆ H ₄	7.61(s, 1H), 7.60-7.00(m, 12H), 5.21(s, 2H), 3.75(s, 3H), 3.70(s, 3H), 2.65(t, 2H), 2.21(s, 3H), 1.75-1.26(m, 4H), 0.98(t, 3H)	599(34), 582(36), 508(31), 205(100), 145(30)
157	CH	O	CH ₃	3-CH ₃ O-C ₆ H ₄	7.62(s, 1H), 7.61-6.86(m, 12H), 5.20(s, 2H), 3.79(s, 3H), 3.79(s, 3H), 3.71(s, 3H), 2.21(s, 3H)	573(16), 352(28), 205(96), 190(27), 145(100)
158	CH	O	CH ₃	4-CH ₃ O-C ₆ H ₄	7.60(s, 1H), 7.58-6.84(m, 12H), 5.21(s, 2H), 3.81(s, 3H), 3.75(s, 3H), 3.70(s, 3H), 2.21(s, 3H)	573(12), 352(12), 205(38), 145(100), 103(23)
159	CH	O	CH ₃	3-F-C ₆ H ₄	7.65(s, 1H), 7.63-6.94(m, 12H), 5.20(s, 2H), 3.79(s, 3H), 3.69(s, 3H), 2.21(s, 3H)	561(31), 543(54), 470(67), 340(24), 205(97), 145(100)
160	CH	O	CH ₃	4-F-C ₆ H ₄	7.63(s, 1H), 7.62-6.98(m, 12H), 5.23(s, 2H), 3.78(s, 3H), 3.70(s, 3H), 2.25(s, 3H)	561(13), 340(24), 205(87), 145(100)
161	CH	O	CH ₃	4-CF ₃ -C ₆ H ₄	7.60(s, 1H), 7.63-6.98(m, 12H), 5.18(s, 2H), 3.78(s, 3H), 3.68(s, 3H), 2.20(s, 3H)	611(51), 593(32), 391(27), 205(48), 189(43), 145(100)
162	CH	O	CH ₃	3-Cl-C ₆ H ₄	7.58(s, 1H), 7.56-6.97(m, 12H), 5.17(s, 2H), 3.77(s, 3H), 3.67(s, 3H), 2.16(s, 3H)	577(30), 356(10), 205(49), 189(42), 145(100)

表8 (续)

实施 例号	X	Y	R ¹	R ²	¹ H-NMR(CDCl ₃ , TMS) δ (ppm)	质谱(m/e) (M. int)
163	CH	O	CH ₃	4-Cl-C ₆ H ₄	7.59(s, 1H), 7.56-6.95(m, 12H), 5.16(s, 2H), 3.76(s, 3H), 3.66(s, 3H), 2.17(s, 3H)	577(38), 356(36), 205(24), 189(39), 145(100), 77(21)
164	CH	O	CH ₃	3,5-Cl ₂ -C ₆ H ₃	7.61(s, 1H), 7.60-7.00(m, 11H), 5.19(s, 2H), 3.80(s, 3H), 3.70(s, 3H), 2.23(s, 3H)	611(28), 520(30), 205(94), 190(32), 173(22), 145(100)
165	CH	O	CH ₃	4-Br-C ₆ H ₄	7.60(s, 1H), 7.59-6.97(m, 12H), 5.20(s, 2H), 3.79(s, 3H), 3.71(s, 3H), 2.24(s, 3H)	621(15), 400(12), 205(86), 189(46), 145(100)
166	CH	O	CH ₃	3,4-OCH ₂ O-C ₆ H ₃	7.59(s, 1H), 7.57-6.78(m, 11H), 5.87(s, 2H), 5.19(s, 2H), 3.79(s, 3H), 3.65(s, 3H), 2.20(s, 3H)	587(31), 205(75), 189(29), 145(100)
167	CH	NH	CH ₃	C ₆ H ₅	7.56(s, 1H), 7.53-6.78(m, 13H), 5.15(s, 2H), 4.31(b, 1H), 3.63(s, 3H), 2.81(d, 3H), 2.22(s, 3H)	542(34), 354(26), 188(100), 144(94)
168	CH	NH	CH ₃	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	7.60(s, 1H), 7.57-6.94(m, 12H), 5.17(s, 2H), 4.28(b, 1H), 3.62(s, 3H), 2.83(d, 3H), 2.38(s, 3H), 2.22(s, 3H)	556(42), 336(43), 188(100), 144(56)
169	CH	NH	CH ₃	4-C ₂ H ₅ -C ₆ H ₄	7.61(s, 1H), 7.59-6.78(m, 12H), 5.18(s, 2H), 4.25(b, 1H), 3.61(s, 3H), 2.93(d, 3H), 2.67(q, 2H), 2.23(s, 3H), 1.24(t, 3H)	570(16), 188(100), 144(48)
170	CH	NH	CH ₃	4-n-C ₄ H ₉ -C ₆ H ₄	7.61(s, 1H), 7.60-6.92(m, 12H), 5.18(s, 2H), 4.27(b, 1H), 3.61(s, 3H), 2.87(d, 3H), 2.61(t, 2H), 2.34(s, 3H),	598(20), 188(100), 144(53)
171	CH	NH	CH ₃	3-CH ₃ O-C ₆ H ₄	7.62(s, 1H), 7.60-6.80(m, 12H), 5.20(s, 2H), 4.23(b, 1H), 3.80(s, 3H), 3.61(s, 3H), 2.93(d, 3H), 2.21(s, 3H)	572(39), 188(100), 144(70)
172	CH	NH	CH ₃	4-CH ₃ O-C ₆ H ₄	7.60(s, 1H), 7.58-6.81(m, 12H), 5.19(s, 2H), 4.24(b, 1H), 3.81(s, 3H), 3.62(s, 3H), 2.91(d, 3H), 2.22(s, 3H)	572(23), 188(45), 144(29), 84(100)

表8 (续)

实施例号	X	Y	R ¹	R ²	¹ H-NMR(CDCl ₃ , TMS) δ (ppm)	质谱(m/e) (M, int)
173	N	O	CH ₃	C ₆ H ₅	7.47-7.21(m, 13H), 5.12(s, 2H), 4.01(s, 3H), 3.78(s, 3H), 2.15(s, 3H)	544(24), 222(43), 131(60), 116(100), 59(49)
174	N	O	CH ₃	3-CH ₃ -C ₆ H ₄	7.49-6.97(m, 12H), 5.12(s, 2H), 4.00(s, 3H), 3.79(s, 3H), 2.31(s, 3H), 2.14(s, 3H)	558(36), 222(40), 131(64), 116(100), 59(41)
175	N	O	CH ₃	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	7.47-6.99(m, 12H), 5.13(s, 2H), 4.01(s, 3H), 3.78(s, 3H), 2.32(s, 3H), 2.15(s, 3H)	558(31), 222(41), 131(62), 116(100), 59(42)
176	N	O	CH ₃	3,4-(CH ₃) ₂ -C ₆ H ₃	7.45-6.92(m, 11H), 5.12(s, 2H), 3.99(s, 3H), 3.76(s, 3H), 2.32(s, 3H), 2.26(s, 3H), 2.14(s, 3H)	572(21), 206(46), 131(66), 115(100)
177	N	O	CH ₃	3,5-(CH ₃) ₂ -C ₆ H ₃	7.47-6.93(m, 11H), 5.11(s, 2H), 4.00(s, 3H), 3.79(s, 3H), 2.33(s, 3H), 2.27(s, 3H), 2.15(s, 3H)	572(28), 206(52), 131(72), 115(100)
178	N	O	CH ₃	4-C ₂ H ₅ -C ₆ H ₄	7.50-6.97(m, 12H), 5.12(s, 2H), 4.00(s, 3H), 3.78(s, 3H), 2.62(q, 2H), 2.14(s, 3H), 1.22(t, 3H)	572(18), 222(49), 206(57), 131(69), 116(100), 83(94)
179	N	O	CH ₃	4-n-C ₄ H ₉ -C ₆ H ₄	7.48-6.95(m, 12H), 5.11(s, 2H), 3.99(s, 3H), 3.77(s, 3H), 2.61(t, 2H), 2.13(s, 3H), 1.61-1.24(m, 4H), 0.92(t, 3H)	600(15), 206(67), 131(61), 116(100), 83(76), 58(81)
180	N	O	CH ₃	3-CH ₃ O-C ₆ H ₄	7.52-6.86(m, 12H), 5.14(s, 2H), 4.02(s, 3H), 3.82(s, 3H), 3.80(s, 3H), 2.17(s, 3H)	574(34), 222(43), 131(63), 116(100)
181	N	O	CH ₃	4-CH ₃ O-C ₆ H ₄	7.48-6.80(m, 12H), 5.10(s, 2H), 3.97(s, 3H), 3.77(s, 3H), 3.72(s, 3H), 2.12(s, 3H)	574(16), 206(47), 131(69), 115(100), 59(53)
182	N	O	CH ₃	3-F-C ₆ H ₄	7.49-6.97(m, 12H), 5.14(s, 2H), 4.02(s, 3H), 3.80(s, 3H), 2.17(s, 3H)	562(24), 222(48), 131(67), 116(100), 59(51)

表8 (续)

实施 例号	X	Y	R ¹	R ²	¹ H-NMR(CDCI ₃ , TMS) δ (ppm)	质谱 (m/e) (M, int)
183	N	O	CH ₃	4-F-C ₆ H ₄	7.50-6.98(m, 12H), 5.12(s, 2H), 4.00(s, 3H), 3.79(s, 3H), 2.16(s, 3H)	562(41), 222(51), 131(67), 116(100)
184	N	O	CH ₃	3-Cl-C ₆ H ₄	7.53-7.00(m, 12H), 5.13(s, 2H), 4.01(s, 3H), 3.78(s, 3H), 2.15(s, 3H)	578(53), 222(47), 131(64), 116(100)
185	N	O	CH ₃	4-Cl-C ₆ H ₄	7.50-6.96(m, 12H), 5.15(s, 2H), 4.00(s, 3H), 3.80(s, 3H), 2.17(s, 3H)	578(37), 131(60), 116(100), 59(60)
186	N	O	CH ₃	3,5-Cl ₂ -C ₆ H ₃	7.51-6.97(m, 11H), 5.14(s, 2H), 4.02(s, 3H), 3.81(s, 3H), 2.18(s, 3H)	612(31), 222(67), 131(76), 116(100), 59(60)
187	N	O	CH ₃	4-Br-C ₆ H ₄	7.59-6.96(m, 12H), 5.13(s, 2H), 4.01(s, 3H), 3.80(s, 3H), 2.16(s, 3H)	622(26), 222(79), 206(56), 130(100), 115(89)
188	N	O	CH ₃	3-CF ₃ -C ₆ H ₄	7.72-6.95(m, 12H), 5.14(s, 2H), 4.02(s, 3H), 3.80(s, 3H), 2.15(s, 3H)	612(24), 131(55), 116(100), 105(93), 83(97)
189	N	O	CH ₃	4-CF ₃ -C ₆ H ₄	7.66-7.00(m, 12H), 5.13(s, 2H), 4.01(s, 3H), 3.79(s, 3H), 2.16(s, 3H)	612(31), 131(58), 116(100), 59(64)
190	N	O	CH ₃	3,4-OCH ₂ O- C ₆ H ₃	7.49-6.78(m, 11H), 6.77(s, 2H), 5.14(s, 2H), 4.03(s, 3H), 3.80(s, 3H), 2.17(s, 3H)	588(43), 131(63), 116(100), 59(97)
191	N	NH	CH ₃	C ₆ H ₅	7.52-6.97(m, 13H), 6.73(b, 1H), 5.14(s, 2H), 3.94(s, 3H), 2.84(d, 3H), 2.16(s, 3H)	543(35), 221(83), 132(88), 116(100), 58(82)
192	N	NH	CH ₃	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	7.53-6.96(m, 12H), 6.72(b, 1H), 5.13(s, 2H), 3.95(s, 3H), 2.85(d, 3H), 2.39(s, 3H), 2.17(s, 3H)	557(27), 221(88), 205(54), 116(100), 58(80)
193	N	NH	CH ₃	3,4-(CH ₃) ₂ - C ₆ H ₃	7.51-6.98(m, 11H), 6.74(b, 1H), 5.14(s, 2H), 3.94(s, 3H), 2.84(d, 3H), 2.37(s, 6H), 2.15(s, 3H)	571(34), 221(60), 205(52), 132(86), 116(100), 58(76)

表8 (续)

实施例号	X	Y	R ¹	R ²	¹ H-NMR(CDCl ₃ , TMS) δ (ppm)	质谱(m/e) (M. int)
194	N	NH	CH ₃	3,5-(CH ₃) ₂ -C ₆ H ₃	7.59-6.94(m, 11H), 6.81(b, 1H), 5.18(s, 2H), 3.64(s, 3H), 3.80(d, 3H), 2.38(s, 3H), 2.33(s, 3H), 2.20(s, 3H)	571(43), 221(50), 205(38), 132(100), 116(95), 58(46)
195	N	NH	CH ₃	4-C ₂ H ₅ -C ₆ H ₄	7.50-6.97(m, 12H), 6.73(b, 1H), 5.12(s, 2H), 3.92(s, 3H), 2.83(d, 3H), 2.64(q, 2H), 2.14(s, 3H), 1.21(t, 3H)	571(27), 221(77), 205(55), 132(91), 116(100), 58(91)
196	N	NH	CH ₃	4-n-C ₄ H ₉ -C ₆ H ₄	7.53-7.02(m, 12H), 6.77(b, 1H), 5.18(s, 2H), 3.91(s, 3H), 2.80(d, 3H), 2.60(t, 2H), 2.18(s, 3H), 1.64-1.20(m, 4H), 0.89(t, 3H)	599(21), 221(55), 132(100), 116(81), 58(41)
197	N	NH	CH ₃	3-CH ₃ O-C ₆ H ₄	7.48-6.82(m, 12H), 6.74(b, 1H), 5.11(s, 2H), 3.91(s, 3H), 3.74(s, 3H), 2.82(d, 3H), 2.13(s, 3H)	573(31), 221(87), 205(50), 132(87), 116(100), 58(84)
198	N	NH	CH ₃	4-CH ₃ O-C ₆ H ₄	7.51-6.80(m, 12H), 6.68(b, 1H), 5.09(s, 2H), 3.89(s, 3H), 3.74(s, 3H), 2.81(d, 3H), 2.11(s, 3H)	573(14), 221(83), 205(63), 132(80), 116(100)
199	N	NH	CH ₃	4-F-C ₆ H ₄	7.47-6.93(m, 12H), 6.72(b, 1H), 5.12(s, 2H), 3.93(s, 3H), 2.87(d, 3H), 2.15(s, 3H)	561(42), 221(49), 132(77), 116(100), 58(97)
200	N	NH	CH ₃	3-CF ₃ -C ₆ H ₄	7.65-6.95(m, 12H), 6.73(b, 1H), 5.11(s, 2H), 3.93(s, 3H), 2.85(d, 3H), 2.14(s, 3H)	611(33), 221(94), 205(60), 132(97), 116(100), 58(65)
201	N	NH	CH ₃	3-Cl-C ₆ H ₄	7.48-6.93(m, 12H), 6.74(b, 1H), 5.12(s, 2H), 3.94(s, 3H), 2.84(d, 3H), 2.16(s, 3H)	577(37), 221(72), 205(49), 132(77), 116(100), 58(76)
202	CH	O	CF ₃	C ₆ H ₅	7.51(s, 1H), 7.45-7.00(m, 13H), 5.18(s, 2H), 3.68(s, 3H), 3.56(s, 3H)	597(51), 205(50), 189(87), 145(100), 131(34), 103(37)

表8 (续)

实施 例号	X	Y	R ¹	R ²	¹ H-NMR(CDCl ₃ , TMS) δ (ppm)	质谱(m/e) (M. int)
203	CH	O	CF ₃	3-CH ₃ -C ₆ H ₄	7.52(s, 1H), 7.51-7.03(m, 12H), 5.18(s, 2H), 3.68(s, 3H), 3.59(s, 3H), 2.38(s, 3H)	611(39), 205(31), 189(57), 145(100)
204	CH	O	CF ₃	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	7.51(s, 1H), 7.37-6.86(m, 12H), 5.17(s, 2H), 3.67(s, 3H), 3.56(s, 3H), 2.36(s, 3H)	611(46), 205(41), 189(100), 145(93)
205	CH	O	CF ₃	3,4-(CH ₃) ₂ -C ₆ H ₃	7.53(s, 1H), 7.52-6.98(m, 11H), 5.17(s, 2H), 3.69(s, 3H), 3.60(s, 3H), 2.28(s, 3H), 2.22(s, 3H)	625(21), 205(39), 188(75), 144(100)
206	CH	O	CF ₃	3,5-(CH ₃) ₂ -C ₆ H ₃	7.54(s, 1H), 7.52-6.85(m, 11H), 5.19(s, 2H), 3.68(s, 3H), 3.58(s, 3H), 2.28(s, 6H)	625(13), 221(50), 205(97), 190(60), 173(20), 145(100)
207	CH	O	CF ₃	4-C ₂ H ₅ -C ₆ H ₄	7.50(s, 1H), 7.49-7.00(m, 12H), 5.20(s, 2H), 3.66(s, 3H), 3.52(s, 3H), 2.61(q, 2H), 1.13(t, 3H)	625(54), 222(21), 205(73), 190(32), 145(100)
208	CH	O	CF ₃	4-n-C ₄ H ₉ -C ₆ H ₄	7.55(s, 1H), 7.53-7.01(m, 12H), 5.21(s, 2H), 3.68(s, 3H), 3.57(s, 3H), 2.64(t, 2H), 1.76-1.19(m, 4H), 0.97(t, 3H)	653(30), 207(15), 189(98), 145(100)
209	CH	O	CF ₃	3-CH ₃ O-C ₆ H ₄	7.52(s, 1H), 7.51-6.79(m, 12H), 5.18(s, 2H), 3.79(s, 3H), 3.74(s, 3H), 3.58(s, 3H)	627(22), 188(79), 145(100)
210	CH	O	CF ₃	4-CH ₃ O-C ₆ H ₄	7.46(s, 1H), 7.44-6.78(m, 12H), 5.08(s, 2H), 3.57(s, 3H), 3.56(s, 3H), 3.48(s, 3H)	627(31), 337(61), 205(33), 189(56), 145(100)
211	CH	O	CF ₃	3-F-C ₆ H ₄	7.50(s, 1H), 7.49-7.91(m, 12H), 5.20(s, 2H), 3.66(s, 3H), 3.54(s, 3H)	615(53), 221(94), 206(40), 189(95), 173(47), 145(100)
212	CH	O	CF ₃	4-F-C ₆ H ₄	7.51(s, 1H), 7.48-6.86(m, 12H), 5.17(s, 2H), 3.68(s, 3H), 3.54(s, 3H)	615(24), 221(37), 205(98), 190(60), 145(100)

表8 (续)

实施例号	X	Y	R ¹	R ²	¹ H-NMR(CDCl ₃ , TMS) δ (ppm)	质谱(m/e) (M. int)
213	CH	O	CF ₃	3-CF ₃ -C ₆ H ₄	7.55(s, 1H), 7.54-7.04(m, 12H), 5.18(s, 2H), 3.69(s, 3H), 3.58(s, 3H)	665(19), 189(86), 145(100)
214	CH	O	CF ₃	4-CF ₃ -C ₆ H ₄	7.53(s, 1H), 7.52-7.07(m, 12H), 5.17(s, 2H), 3.70(s, 3H), 3.58(s, 3H)	665(12), 189(84), 145(100)
215	CH	O	CF ₃	3-Cl-C ₆ H ₄	7.54(s, 1H), 7.53-7.08(m, 12H), 5.19(s, 2H), 3.70(s, 3H), 3.59(s, 3H)	631(32), 205(46), 189(100), 145(72)
216	CH	O	CF ₃	4-Cl-C ₆ H ₄	7.43(s, 1H), 7.40-6.91(m, 12H), 5.07(s, 2H), 3.59(s, 3H), 3.47(s, 3H)	631(27), 273(26), 253(23), 84(100), 43(66)
217	CH	O	CF ₃	3,5-Cl ₂ -C ₆ H ₃	7.50(s, 1H), 7.49-6.94(m, 11H), 5.19(s, 2H), 3.69(s, 3H), 3.57(s, 3H)	665(29), 221(32), 189(89), 161(22), 145(100)
218	CH	O	CF ₃	4-Br-C ₆ H ₄	7.53(s, 1H), 7.52-6.97(m, 12H), 5.18(s, 2H), 3.67(s, 3H), 3.56(s, 3H)	675(21), 387(22), 221(32), 198(95), 173(26), 145(100)
219	CH	O	CF ₃	3,4-OCH ₂ O-C ₆ H ₃	7.53(s, 1H), 7.52-6.71(m, 11H), 5.91(s, 2H), 5.20(s, 2H), 3.69(s, 3H), 3.59(s, 3H)	641(18), 188(50), 144(100)
220	CH	NH	CF ₃	4-Cl-C ₆ H ₄	7.97(s, 1H), 7.67-6.78(m, 12H), 5.19(s, 2H), 4.10(b, 1H), 3.74(s, 3H), 2.81(d, 3H)	630(51), 408(45), 188(100), 144(57)
221	N	O	CF ₃	C ₆ H ₅	7.52-7.00(m, 13H), 5.15(s, 2H), 3.91(s, 3H), 3.71(s, 3H)	598(43), 376(45), 222(81), 206(45), 131(63), 116(100)
222	N	O	CF ₃	3-CH ₃ -C ₆ H ₄	7.54-6.97(m, 12H), 5.17(s, 2H), 3.98(s, 3H), 3.76(s, 3H), 2.32(s, 3H)	612(42), 222(20), 206(74), 131(67), 116(100), 59(49)
223	N	O	CF ₃	4-Cl-C ₆ H ₄	7.41-6.87(m, 12H), 5.05(s, 2H), 3.84(s, 3H), 3.61(s, 3H)	632(32), 222(56), 206(50), 131(76), 116(100), 59(53)
224	N	NH	CF ₃	4-Cl-C ₆ H ₄	7.84(b, 1H), 7.56-6.80(m, 12H), 5.12(s, 2H), 3.96(s, 3H), 2.87(s, 3H)	631(48), 205(28), 137(26), 116(75), 58(100)

杀真菌活性试验

为了考察本发明的化合物的杀真菌活性，将表3和4中列出的化合物中的每一种溶于10%丙酮中达到250 ppm的浓度，向其中添加Tween-20达到250或500ppm的浓度。将50mL的所获得的溶液喷雾在宿主植物的树叶上。该植物然后在室温下保持24小时让溶剂蒸发，然后在其上接种病原真菌。该植物在湿度试验室保持24小时，转移到保持在20—27℃和60—80%的相对湿度下的植物生长室中并诱发疾病。随后，根据Cho的方法测量被病原真菌侵袭的损害区(L.A.) (Cho, K.Y., Search Report by Korea Research Institute of Chemical Technology(1989))。对于每一试验这一程序重复两次。含有250 ppm Tween-20的10%丙酮溶液用作对照物。

本发明化合物的杀真菌活性是由如下计算的对照值(C.V.)表达：

$$C.V.(%) = \frac{\text{对照例的L.A.} - \text{试验的L.A.}}{\text{对照例的L.A.}} \times 100$$

试验实施例1：对稻瘟(RCB)病的杀真菌活性

在米糠琼脂培养基(米糠20 g, 葡萄糖10 g, 琼脂15 g和蒸馏水1L)上接种Pyricularia oryzae Carvara KA301, 并在26℃下培养1周。介质的表面用橡胶polishman刮擦以除去气生菌丝体, 并在荧光灯下培养48小时以形成孢子。将孢子以 1×10^6 个孢子/ml的浓度悬浮于无菌水中。喷雾该孢子悬浮液, 足以浸润具有3或4片叶子的RBC病敏感性Nakdong稻植物的叶子。该稻植物在潮湿暗室保持24小时, 转移到保持于24—28℃和超过80%的相对湿度的培养箱中, 并维持5天来诱发RCB。测量在顶叶下出现的完全生长叶子上的L.A., 来计算C.V.

试验实施例2：对稻纹枯病(RSB)病害的杀真菌活性

在PDA介质(马铃薯200 g, 葡萄糖20 g, 琼脂20 g和蒸馏水1L?)上培养爪哇丝核菌AG-1达3天, 然后将琼脂盘(直径0.6厘米)接种并在1L瓶子中在已灭菌的的麦麸介质上于26—28℃下培养7天。菌丝团使用均化器进行研磨, 在生长了具有2或3片叶子和5cm高度的Nakdong稻植物的罐中的土壤上均匀地接种, 并在潮湿聚乙烯基室中保持5天来诱发RSB。测量在叶鞘下的L. A., 计算C. V。

试验实施例3：对黄瓜灰霉腐烂(CGM)病害的杀真菌活性

葡萄孢属cinerae(它从感染的黄瓜中分离出来得到)被接种在PDA琼脂培养基上并在12L/12D周期下于25℃培养15天而形成孢子。该孢子被刮下, 经过薄纱过滤, 然后以 1×10^6 孢子/ml的浓度悬浮于马铃薯葡萄糖液体介质中。该孢子悬浮液被喷雾在具有一片叶子的黄瓜植物上。该黄瓜植物在潮湿室内于20℃保持3天。测量在叶片上的L. A., 计算C. V。

试验实施例4：对番茄晚疫病(TLB)病害的杀真菌活性

*疫霉属感染物(infestans)*在果汁琼脂培养基(V-8果汁200 mL, CaCO₃ 4.5 g, 琼脂15 g和蒸馏水800 mL)在16L/8D周期下于20℃培养14天。在其中添加无菌水, 振荡容器以便从真菌团上释放出游动孢子囊, 然后使用四层薄纱收集游动孢子囊。将具有 1×10^5 个孢子/ml的浓度的游动孢子囊悬浮液喷雾到未成熟的番茄植物上。将番茄植物在潮湿室中于20℃保持24小时, 转移到保持在20℃的温度下和超过80%的相对湿度下的培养箱中, 维持4天, 并进行培养来诱发RBC。测量在初生和次生叶片上的L. A., 计算C. V。

试验实施例5：对小麦叶锈病(WLR)病害的杀真菌活性

在实验室中在小麦植物上再次培养隐匿柄锈菌。在罐(直径6.5 cm)种下15g的小麦种子并在温室中培养7天,获得具有仅仅幼叶的小麦植物。该小麦植物通过在其上方摇晃已感染的另一植物来接种孢子。将接种小麦植物在潮湿室中于20°C保持24小时,转移到保持在20°C的温度下和超过70%的相对湿度下的培养箱中,培养10天来诱发WLR。测量在该幼叶上的L.A.,计算C.V。

试验实施例6：对大麦白粉病(BPM)病害的杀真菌活性

在实验室中在小麦植物上再次培养Erysiphe graminis。在罐(直径6.5 cm)种下15g的大麦种子并在温室中培养7天,获得具有仅仅幼叶的大麦植物。该大麦植物通过在其上方摇晃已被BPM感染的另一植物来接种孢子。该接种的大麦植物在保持于22—24°C的温度下和50%的相对湿度下的培养箱中培养7天,诱发BPM。测量在叶片上的L.A.,计算C.V。

本发明的化合物以250 ppm的浓度在试验实施例1—6中所获得的结果在大多数情况下超过90%。因此,将这些具有超过90%的C.V.的化合物以50、10和2 ppm的降低浓度进行另一系列的试验。试验结果在表9中给出。

表9: 杀真菌活性

化合物号	浓度 (ppm)	RCV	RSB	CGM	TLB	WLR	BPM
1	50	100	65	69	12	100	100
	10	86	-	-	-	100	100
	2	71	-	-	-	96	99
2	50	93	60	17	85	100	100
	10	86	-	-	-	100	99
	2	33	-	-	-	97	98
3	50	100	60	46	84	100	100
	10	80	-	-	-	98	99
	2	0	-	-	-	96	86
5	50	41	55	17	28	100	100
	10	-	-	-	-	100	100
	2	-	-	-	-	96	98
6	50	99	75	44	33	100	100
	10	58	-	-	-	100	99
	2	8	-	-	-	98	97
9	50	100	50	53	12	100	100
	10	83	-	-	-	98	99
	2	8	-	-	-	95	55
11	50	100	40	17	85	100	100
	10	86	-	-	-	100	99
	2	33	-	-	-	97	98
12	50	98	70	52	83	100	100
	10	93	-	-	-	100	100
	2	33	-	-	-	100	98
13	50	93	70	36	46	100	100
	10	86	-	-	-	100	100
	2	41	-	-	-	99	99
14	50	100	75	7	12	100	100
	10	86	-	-	-	99	100
	2	58	-	-	-	96	99
24	50	97	95	50	33	99	100
	10	88	72	-	-	97	100
	2	28	44	-	-	95	95

表9 (续)

化合物号	浓度 (ppm)	RCV	RSB	CGM	TLB	WLR	BPM
25	50	98	40	9	99	100	100
	2	66	15	-	75	95	93
26	50	95	77	77	90	93	100
27	50	100	25	0	69	86	91
28	50	99	50	9	38	100	95
	2	66	0	-	50	97	86
29	50	100	35	0	84	88	80
	2	93	20	-	78	96	41
31	50	100	52	25	8	100	100
	2	97	-	-	-	83	8
32	50	100	41	8	0	99	100
	2	90	-	-	-	3	0
33	50	96	17	0	0	96	100
	2	97	-	-	-	10	0
35	50	100	52	0	0	97	100
	2	97	-	-	-	83	0
36	50	100	0	0	0	93	100
	2	88	-	-	-	0	0
37	50	100	29	0	0	98	100
	2	98	-	-	-	37	42
38	50	100	64	0	0	100	100
	2	97	-	-	-	99	87
39	50	100	58	0	83	100	100
	2	93	-	-	-	0	0
40	50	100	95	75	97	100	100
	10	100	75	-	68	100	100
	2	99	70	-	12	99	100
41	50	100	95	51	96	100	100
	10	100	70	-	25	100	100
	2	98	55	-	6	99	100

表9 (续)

化合物号	浓度 (ppm)	RCV	RSB	CGM	TLB	WLR	BPM
42	50	100	70	64	97	100	100
	10	96	-	-	-	100	100
	2	58	-	-	-	98	100
44	50	100	75	5	71	100	100
	10	95	-	-	-	100	100
	2	85	-	-	-	96	100
45	50	97	65	17	85	100	100
	10	93	-	-	-	100	100
	2	41	-	-	-	95	99
48	50	100	75	64	95	100	100
	10	96	-	-	-	100	100
	2	41	-	-	-	99	100
51	50	100	90	52	97	100	100
	10	99	88	-	-	100	100
52	50	97	65	52	42	100	100
	10	80	-	-	-	96	100
54	50	100	90	51	84	100	100
	10	99	80	-	-	100	100
	2	97	50	-	-	97	99
56	50	95	70	5	57	100	100
	10	80	-	-	-	100	100
	2	25	-	-	-	95	100
57	50	99	47	8	0	98	98
	2	95	-	-	-	27	0
58	50	100	23	8	0	98	98
59	50	100	47	0	0	73	91
60	50	100	29	8	0	66	100
61	50	91	23	33	0	43	86

表9 (续)

化合物号	浓度 (ppm)	RCV	RSB	CGM	TLB	WLR	BPM
62	50	96	0	25	0	99	100
	2	92	-	-	-	83	0
63	50	96	11	33	0	90	97
64	50	100	85	75	95	100	100
	10	100	65	-	90	100	100
	2	100	45	-	87	99	100
65	50	100	100	71	0	100	100
	10	100	60	-	-	100	100
	2	100	30	-	-	99	99
66	50	100	100	75	0	100	100
	10	100	65	-	-	100	100
	2	100	20	-	-	99	100
67	50	100	100	37	0	100	100
	10	100	43	-	-	100	100
	2	100	10	-	-	99	99
68	50	100	100	56	20	100	100
	10	100	70	-	-	100	100
	2	100	30	-	-	99	100
69	50	100	100	25	60	100	100
	2	100	30	-	25	97	99
70	50	100	85	50	0	97	100
	2	99	20	-	12	93	83
71	50	100	100	25	50	100	100
	2	100	35	-	25	98	100
72	50	98	65	0	66	100	100
	2	100	25	-	0	98	100
73	50	95	100	0	60	100	100
	2	100	25	-	0	98	100
74	50	100	100	72	56	100	100
	2	100	25	-	12	99	100
75	50	100	100	0	66	100	100
	2	100	25	-	0	98	100

表9 (续)

化合物号	浓度 (ppm)	RCV	RSB	CGM	TLB	WLR	BPM
76	50	100	100	62	0	100	100
	2	100	35	-	0	100	100
77	50	100	100	85	80	100	100
	10	100	57	36	88	100	100
78	2	100	40	21	50	100	100
	50	100	90	82	94	100	100
79	2	100	45	-	50	100	100
	50	100	65	80	82	100	100
80	2	99	35	-	43	98	100
	50	100	100	77	72	100	100
81	2	100	45	-	12	96	100
	50	100	100	83	64	100	100
82	2	100	30	-	12	99	100
	50	96	85	82	84	100	100
85	2	100	55	-	85	100	100
	50	93	40	7	0	96	99
89	10	16	-	-	-	93	92
	50	80	50	0	12	96	100
90	10	-	-	-	-	70	99
	50	76	35	9	27	86	99
94	10	-	-	-	-	-	97
	2	99	-	-	-	93	100
	50	100	60	54	68	100	100
102	10	100	-	-	-	96	100
	2	99	-	-	-	93	100
	50	99	50	23	0	99	100
104	10	86	-	-	-	96	100
	2	71	-	-	-	94	97
	50	96	45	0	0	97	100
104	10	75	-	-	-	93	99
	2	25	-	-	-	66	80

表9 (续)

化合物号	浓度 (ppm)	RCV	RSB	CGM	TLB	WLR	BPM
105	50	0	20	0	0	100	100
	10	-	-	-	-	98	99
	2	-	-	-	-	86	98
111	50	0	0	17	0	98	100
	10	-	-	-	-	95	100
	2	-	-	-	-	80	95
113	50	0	20	0	21	100	100
	10	-	-	-	-	98	96
	2	-	-	-	-	86	86
116	50	0	15	0	14	96	100
	10	-	-	-	-	96	96
	2	-	-	-	-	53	33
118	50	33	30	36	0	100	100
	10	-	-	-	-	98	96
	2	-	-	-	-	91	88
131	50	80	55	42	4	100	100
	2	43	-	-	-	98	76
135	50	86	61	71	0	100	100
	2	43	20	-	-	94	93
139	50	100	20	0	46	98	98
	2	53	10	-	-	93	97
140	50	97	64	0	0	100	86
	2	86	-	-	-	0	-
143	50	100	58	0	0	90	93
	2	83	-	-	-	36	0
144	50	96	47	0	0	86	95
	2	88	-	-	-	-	0
145	50	100	64	0	0	100	100
	2	83	-	-	-	83	33
150	50	100	92	44	50	100	100
	10	100	65	-	-	100	100
	2	83	55	-	-	95	100

表9 (续)

化合物号	浓度 (ppm)	RCV	RSB	CGM	TLB	WLR	BPM
151	50	100	95	24	12	100	100
	10	99	55	-	-	95	100
	2	93	35	-	-	86	98
152	50	100	90	44	0	100	100
	10	97	60	-	-	98	100
	2	86	45	-	-	86	95
153	50	86	55	20	13	100	100
	10	25	-	-	-	100	99
	2	0	-	-	-	91	83
154	50	16	90	58	12	98	100
	10	-	35	-	-	96	98
	2	-	25	-	-	73	68
155	50	80	60	52	6	100	100
	10	-	-	-	-	99	99
	2	-	-	-	-	83	95
156	50	33	20	36	0	93	92
	10	-	-	-	-	95	91
157	50	93	60	68	6	100	100
	10	76	-	-	-	100	99
	2	33	-	-	-	98	97
158	50	41	70	44	0	100	100
	10	-	-	-	-	98	100
	2	-	-	-	-	91	98
159	50	96	65	52	20	100	100
	10	91	-	-	-	100	100
	2	25	-	-	-	94	99
160	50	100	70	36	92	100	100
	10	100	-	-	-	100	100
	2	86	-	-	-	99	99
163	50	90	92	51	12	100	100
	10	86	40	-	-	98	100
	2	58	40	-	-	86	94

表9 (续)

化合物号	浓度 (ppm)	RCV	RSB	CGM	TLB	WLR	BPM
164	50	41	20	36	0	96	100
	10	-	-	-	-	95	99
	2	-	-	-	-	60	71
165	50	80	45	68	6	100	100
	10	-	-	-	-	96	99
	2	-	-	-	-	86	71
173	50	97	100	25	20	100	100
	2	93	30	-	-	99	99
174	50	96	60	0	0	100	100
	2	86	25	-	-	90	99
175	50	96	65	12	0	100	100
	2	76	10	-	-	86	83
176	50	86	60	12	70	100	100
	2	83	20	-	-	60	80
180	50	100	60	56	56	100	100
	2	86	25	-	-	97	98
181	50	95	45	77	30	99	100
	2	98	35	-	68	83	83
182	50	95	50	77	40	100	100
	2	95	30	-	62	95	96
183	50	100	100	56	50	100	100
	2	99	20	-	12	99	100
184	50	96	85	0	50	99	100
	2	90	20	-	0	98	99
185	50	96	75	0	50	100	100
	2	73	25	-	25	95	98
186	50	83	50	25	0	99	100
	2	73	15	-	0	66	86
187	50	83	85	0	0	100	98
	2	97	20	-	25	95	97

表9 (续)

化合物号	浓度 (ppm)	RCV	RSB	CGM	TLB	WLR	BPM
188	50	71	55	0	40	95	100
	2	76	0	-	0	66	91
190	50	93	65	0	0	100	100
	2	66	15	-	0	93	91
191	50	100	75	68	60	100	100
	2	100	35	-	0	99	100
192	50	100	100	75	40	100	100
	2	100	40	-	37	98	100
193	50	96	80	75	40	100	100
	2	93	30	-	12	98	90
194	50	100	64	16	0	98	98
	2	95	-	-	-	20	0
195	50	96	80	82	50	100	100
	2	100	25	-	25	98	99
197	50	100	80	85	50	100	100
	2	100	35	-	0	98	100
198	50	100	58	16	0	100	100
	2	95	-	-	-	53	41
199	50	100	100	80	60	100	100
	2	100	35	-	12	99	100
200	50	96	85	81	50	100	100
	2	95	15	-	12	93	99
201	50	97	85	85	50	100	100
	2	98	20	-	25	97	100
221	50	41	30	0	0	100	100
	10	-	-	-	-	91	96
ORIBRIGH T ¹⁾	10	90	70	7	40	60	83
	2	60	15	20	0	15	50
	0.40	8	0	7	0	15	0
	0.08	0	0	0	0	10	0
FENARIM OL ²⁾	10	0	85	7	80	100	100
	2	0	40	7	75	80	100
	0.40	0	30	7	60	15	95
	0.08	0	14	0	0	15	50

¹⁾: 日本Shionogi的产品

²⁾: 美国Dow Elanco的产品

从表9中能够看出，与对照化合物如ORIBRIGHT™和FENARJMOL™相比，本发明的化合物对目标真菌具有宽广的杀真菌活性谱。尤其，本发明的化合物对RCB、RSB、WLR和BPM具有优异的杀真菌活性。

尽管本发明已参考特定的实施方案进行了描述，应该认识到的是，所属技术领域中的技术人员能够对本发明作各种修改和变化，它们也落在所附权利要求定义的范围內。