200942173

發明專利說明書

（本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫）

※ 申請案號：97148351

※ 申請日期：97.12.12　　※IPC 分類：

A01N 43/16 (2006.01)
A01N 43/90 (2006.01)
C07D 493/08 (2006.01)
C07D 309/32 (2006.01)
A01P 13/00 (2006.01)

一、發明名稱：（中文/英文）

新穎除草劑 / Novel Herbicides

二、申請人：（共 2 人）

姓名或名稱：（中文/英文）

1.先正達合夥公司 / SYNGENTA PARTICIPATIONS AG

2.先正達有限公司 / SYNGENTA LIMITED

代表人：（中文/英文）

1.(1)喬瑟琳 塞若尼 / CERONI, JOCELYNE

(2)寇尼里亞 史基勒 / SCHILLER, CORNELIA

2.喬瑟琳 塞若尼 / CERONI, JOCELYNE

住居所或營業所地址：（中文/英文）

1.瑞士，4058 巴賽爾城，黑森林大道 215 號

Schwarzwaldallee 215, 4058 Basel, Switzerland

2.英國沙伊郡 GU2 7YH 古得佛沙伊研究園區普利斯特里路

先正達歐洲區中心

European Regional Centre, Priestly Road, Surrey Research Park,

Guildford, Surrey GU2 7YH, Great Britain

國　籍：（中文/英文）

1.瑞士 / Switzerland

2.英國 / Great Britain

三、發明人：（共 5 人）

姓　名：（中文/英文）

1.米歇爾 慕勒巴哈 / MUEHLEBACH, Michel

2.克里斯多夫 約翰 馬修斯 / MATHEWS, Christopher John

3.詹姆斯 尼可拉斯 史考特 / SCUTT, James Nicholas

4.史蒂芬妮 安卓 瑪莉 珍瑪特 / JEANMART, Stephane André Marie

5.曼加拉 古文卡爾 / GOVENKAR, Mangala

國　籍：（中文/英文）

1.瑞士 / Switzerland

2.英國 / UK

3.英國 / UK

4.比利時 / Belgium

5.印度 / India

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項☐第一款或☐第二款規定之事實，其事實發生日期為：　年　月　日。

☑ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號　順序註記】

☑ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.印度專利、2007.12.13、2616/Del/2007

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號　順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼　順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼　順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明關於新穎的除草活性環狀二酮類及其衍生物，彼等之製備方法，含有該等化合物的組成物及彼等在控制雜草，尤其在有用植物的作物中的雜草，或抑制植物生長中的用途。

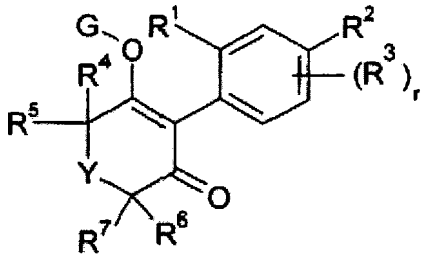
【先前技術】

具有除草作用的環狀二酮類被敘述在例如 WO 01/74770 中。

【發明內容】

頃發現具有除草和抑制生長性的新穎吡喃二酮、硫代吡喃二酮及環己三酮化合物，彼等適合用作除草劑。

本發明據上所述係關於下式 I 的化合物



(I),

其中

R^1 為鹵素、C_1-C_4 烷基、C_1-C_4 鹵烷基、C_3-C_6 環烷基、C_2-C_4 烯基、C_2-C_4 鹵烯基、C_2-C_4 炔基、C_1-C_4 烷氧基、C_1-C_4 鹵烷氧基、C_1-C_4 烷硫基、C_1-C_4 烷基亞磺醯基、C_1-C_4 烷基

磺醯基、硝基或氰基；

R^2為視需要取代之芳基或視需要取代之雜芳基；

r為0、1、2或3；

如果r為1，則R^3為鹵素、C_1-C_6烷基、C_1-C_6鹵烷基、C_1-C_6烷氧基、C_1-C_6鹵烷氧基、C_2-C_6烯基、C_2-C_6炔基、C_1-C_6烷硫基、C_1-C_6烷基亞磺醯基、C_1-C_6烷基磺醯基、氰基或硝基；或如果r為2或3，則取代基R^3彼此獨立為鹵素、C_1-C_6烷基、C_1-C_6鹵烷基、C_1-C_6烷氧基、C_1-C_6鹵烷氧基、C_2-C_6烯基、C_2-C_6炔基、C_1-C_6烷硫基、C_1-C_6烷基亞磺醯基、C_1-C_6烷基磺醯基、氰基或硝基；

R^4、R^5、R^6及R^7彼此獨立為氫、C_1-C_4烷基、C_1-C_4鹵烷基、C_1-C_4烷氧基C_1-C_4烷基、C_1-C_4烷硫基C_1-C_4烷基、C_1-C_4烷基亞磺醯基C_1-C_4烷基、C_1-C_4烷基磺醯基C_1-C_4烷基；環丙基或被C_1-或C_2烷基、C_1-或C_2鹵烷基或鹵素取代之環丙基；環丁基或被C_1-或C_2烷基取代之環丁基；氧雜環丁烷基(oxetanyl)或被C_1-或C_2烷基取代之氧雜環丁烷基；C_5-C_7環烷基或被C_1-或C_2烷基或C_1-或C_2鹵烷基取代之C_5-C_7環烷基，其中環烷基部分的亞甲基視需要被氧或硫原子或亞磺醯基或磺醯基代替；C_4-C_7環烯基或被C_1-或C_2烷基或C_1-或C_2鹵烷基取代之C_4-C_7環烯基，其中環烯基部分的亞甲基視需要被氧或硫原子或亞磺醯基或磺醯基代替；環丙基C_1-C_5烷基或被C_1-或C_2烷基、C_1-或C_2鹵烷基或鹵素取代之環丙基C_1-C_5烷基；環丁基C_1-C_5烷基或被C_1-C_2烷基取代之環丁基C_1-C_5烷基；氧雜環丁烷基C_1-C_5

烷基或被 C_1-或 C_2 烷基取代之氧雜環丁烷基 C_1-C_5 烷基；C_5-C_7 環烷基 C_1-C_5 烷基或被 C_1-或 C_2 烷基或 C_1-或 C_2 鹵烷基取代之 C_5-C_7 環烷基 C_1-C_5 烷基，其中環烷基部分的亞甲基視需要被氧或硫原子或亞磺醯基或磺醯基代替；C_4-C_7 環烯基 C_1-C_5 烷基或被 C_1-或 C_2 烷基或 C_1-或 C_2 鹵烷基取代之 C_4-C_7 環烯基 C_1-C_5 烷基，其中環烯基部分的亞甲基視需要被氧或硫原子或亞磺醯基或磺醯基代替；苯基或被 C_1-C_4 烷基、C_1-C_4 烷氧基、C_1-C_4 鹵烷基、鹵素、硝基、氰基、C_1-C_4 烷硫基、C_1-C_4 烷基亞磺醯基、C_1-C_4 烷基磺醯基或 C_1-C_4 烷羰基取代之苯基；苯甲基或被 C_1-C_4 烷基、C_1-C_4 烷氧基、C_1-C_4 鹵烷基、鹵素、硝基、氰基、C_1-C_4 烷硫基、C_1-C_4 烷基亞磺醯基、C_1-C_4 烷基磺醯基或 C_1-C_4 烷羰基取代之苯甲基；雜芳基或被 C_1-C_4 烷基、C_1-C_4 烷氧基、C_1-C_4 鹵烷基、鹵素、硝基、氰基、C_1-C_4 烷硫基、C_1-C_4 烷基亞磺醯基、C_1-C_4 烷基磺醯基或 C_1-C_4 烷羰基取代之雜芳基；或

R^4 與 R^5，或 R^6 與 R^7 連結形成 5-7 員飽和或不飽和環，其中亞甲基視需要被氧原子或硫原子代替；或被 C_1-或 C_2 烷基取代之 5-7 員飽和或不飽和環，其中環的亞甲基視需要被氧原子或硫原子代替；或

R^4 與 R^7 連結形成 4-8 員飽和或不飽和環，其未被取代或被 C_1-或 C_2 烷基、C_1-或 C_2 烷氧基、C_1-C_2 烷氧基 C_1-C_2 烷基、羥基、鹵素；苯基或被 C_1-C_4 烷基、C_1-C_4 烷氧基、C_1-C_4 鹵烷基、鹵素、硝基、氰基、C_1-C_4 烷硫基、C_1-C_4 烷

基；雜芳基或被 C_1-C_4 烷基、C_1-C_4 烷氧基、C_1-C_4 鹵烷基、鹵素、硝基、氰基、C_1-C_4 烷硫基、C_1-C_4 烷基亞磺醯基、C_1-C_4 烷基磺醯基或 C_1-C_4 烷羰基取代之雜芳基取代；

Y 為 O、C=O、$S(O)_m$ 或 $S(O)_nNR^8$，其先決條件係當 Y 為 C=O 時，當 R^4 或 R^5 中任一者為氫時，則 R^6 及 R^7 不同於氫，當 R^6 或 R^7 中任一者為氫時，則 R^4 及 R^5 不同於氫；

m 為 0 或 1 或 2 及 n 為 0 或 1；

R^8 為氫、C_1-C_6 烷基、C_3-C_6 環烷基、C_1-C_6 烷氧基羰基、三(C_1-C_6 烷基)甲矽烷基乙氧基羰基、C_1-C_6 鹵烷氧基羰基、氰基、C_1-C_6 鹵烷基、C_1-C_6 羥烷基、C_2-C_6 烯基、C_2-C_6 炔基、C_2-C_6 鹵烯基、C_1-C_6 烷羰基、C_1-C_6 鹵烷羰基、C_1-C_6 環烷基羰基、苯羰基或被 R^9 取代之苯羰基；苯甲羰基或被 R^9 取代之苯甲羰基；吡啶羰基或被 R^9 取代之吡啶羰基；苯氧羰基或被 R^9 取代之苯氧羰基；苯甲氧基羰基或被 R^9 取代之苯甲氧基羰基；

R^9 為 C_1-C_6 鹵烷基、C_1-C_6 烷氧基羰基、硝基、氰基、甲醯基、羧基或鹵素；及

G 為氫、農業上可接受之陽離子或潛伏化基團（latentiating group）。

在式 I 化合物的取代基定義中，具有 1 至 6 個碳原子之烷基取代基及烷氧基、烷硫基等的烷基部分較佳地為具有彼之直鏈及支鏈異構物的形式之甲基、乙基、丙基、丁基、戊基及己基。多至 10 個碳原子之高碳烷基較佳地包含具有彼之直鏈及支鏈異構物的形式之辛基、壬基及癸基。具有 2

至6個碳原子與多至10個碳原子之烯基及炔基可為直鏈或支鏈，並可包括超過1個以上的雙鍵或參鍵。實例為乙烯基、烯丙基、丙炔基、丁烯基、丁炔基、戊烯基及戊炔基。適合的環烷基包括3至7個碳原子且為例如環丙基、環丁基、環戊基、環己基及環庚基。以環丙基、環丁基、環戊基及環己基較佳。較佳的鹵素為氟、氯及溴。芳基的較佳實例為苯基及萘基。雜芳基的較佳實例為噻吩基、呋喃基、吡咯基、異唑唑基、噁唑基、異噻唑基、噻唑基、吡唑基、咪唑基、三唑基、四唑基、吡啶基、嘧啶基、吡啡基、三啡基、噁二唑基、噻二唑基及嗒啡基，及在適當時，彼之N-氧化物及鹽類。這些芳基及雜芳基可被一或多個取代基取代，其中較佳的取代基為鹵素、C_1-C_4烷基、C_1-C_4鹵烷基、C_2-C_4烯基、C_2-C_4鹵烯基、C_2-C_4炔基、C_1-C_4烷氧基、C_1-C_4鹵烷氧基、C_1-C_4烷硫基、C_1-C_4烷基亞磺醯基、C_1-C_4烷基磺醯基、C_1-C_4鹵烷硫基、C_1-C_4鹵烷基亞磺醯基、C_1-C_4鹵烷基磺醯基、硝基或氰基。基團G代表氫、農業上可接受之陽離子（如鹼金屬陽離子、鹼土金屬陽離子、銃陽離子（較佳地為三(C_1-C_6)烷基銃陽離子）、銨陽離子、C_1-C_6烷基銨陽離子、二(C_1-C_6烷基)銨陽離子、三(C_1-C_6)烷基銨陽離子或四(C_1-C_6)烷基銨陽離子）或潛伏化基團。這些潛伏化基團G的選擇允許其在施予處理之區域或植物之前、期間或之後以一種或組合的生化、化學或物理法移除，以供給其中G為H之式I化合物。這些方法的實例包括酵素裂解法、化學水解法及光分解法。攜帶該等潛伏化基團G

的化合物可提供某些優點，如被處理之植物經改進之角質層穿透；增加之作物耐受性；在含有其他除草劑、除草劑安全劑（safener）、植物生長調節劑、殺真菌劑或殺昆蟲劑之調配混合物中經改進之相容性或穩定性；或減少在土壤中被濾掉。

潛伏化基團 G 較佳地選自基團 G，其為 C_1-C_8 烷基、C_2-C_8 鹵烷基、苯基 C_1-C_8 烷基（其中苯基可視需要被 C_1-C_3 烷基、C_1-C_3 鹵烷基、C_1-C_3 烷氧基、C_1-C_3 鹵烷氧基、C_1-C_3 烷硫基、C_1-C_3 烷基亞磺醯基、C_1-C_3 烷基磺醯基、鹵素、氰基或硝基取代）、雜芳基 C_1-C_8 烷基（其中雜芳基可視需要被 C_1-C_3 烷基、C_1-C_3 鹵烷基、C_1-C_3 烷氧基、C_1-C_3 鹵烷氧基、C_1-C_3 烷硫基、C_1-C_3 烷基亞磺醯基、C_1-C_3 烷基磺醯基、鹵素、氰基或硝基取代）、C_3-C_8 烯基、C_3-C_8 鹵烯基、C_3-C_8 炔基、$C(X^a)$-R^a、$C(X^b)$-X^c-R^b、$C(X^d)$-$N(R^c)$-R^d、-SO_2-R^e、-$P(X^e)(R^f)$-R^g 或 CH_2-X^f-R^h，其中 X^a、X^b、X^c、X^d、X^e 及 X^f 彼此獨立為鹵素或硫；

R^a 為 H、C_1-C_{18} 烷基、C_2-C_{18} 烯基、C_2-C_{18} 炔基、C_1-C_{10} 鹵烷基、C_1-C_{10} 氰烷基、C_1-C_{10} 硝烷基、C_1-C_{10} 胺烷基、C_1-C_5 烷胺基 C_1-C_5 烷基、二(C_2-C_8 烷基)胺基 C_1-C_5 烷基、C_3-C_7 環烷基 C_1-C_5 烷基、C_1-C_5 烷氧基 C_1-C_5 烷基、C_3-C_5 烯氧基 C_1-C_5 烷基、C_3-C_5 炔氧基 C_1-C_5 烷基、C_1-C_5 烷硫基 C_1-C_5 烷基、C_1-C_5 烷基亞磺醯基 C_1-C_5 烷基、C_1-C_5 烷基磺醯基 C_1-C_5 烷基、C_2-C_8 亞烷基胺氧基 C_1-C_5 烷基、C_1-C_5 烷羰基 C_1-C_5 烷基、C_1-C_5 烷氧基羰基 C_1-C_5 烷基、胺羰基 C_1-C_5 烷

基、C_1-C_5 烷胺基羰基 C_1-C_5 烷基、二(C_2-C_8 烷基)胺羰基 C_1-C_5 烷基、C_1-C_5 烷羰基胺基 C_1-C_5 烷基、N-C_1-C_5 烷羰基-N-C_1-C_5 烷胺基 C_1-C_5 烷基、三(C_3-C_6 烷基)甲矽烷基 C_1-C_5 烷基、苯基 C_1-C_5 烷基（其中苯基可視需要被 C_1-C_3 烷基、C_1-C_3 鹵烷基、C_1-C_3 烷氧基、C_1-C_3 鹵烷氧基、C_1-C_3 烷硫基、C_1-C_3 烷基亞磺醯基、C_1-C_3 烷基磺醯基、鹵素、氰基或硝基取代）、雜芳基 C_1-C_5 烷基（其中雜芳基可視需要被 C_1-C_3 烷基、C_1-C_3 鹵烷基、C_1-C_3 烷氧基、C_1-C_3 鹵烷氧基、C_1-C_3 烷硫基、C_1-C_3 烷基亞磺醯基、C_1-C_3 烷基磺醯基、鹵素、氰基或硝基取代）、C_2-C_5 鹵烯基、C_3-C_8 環烷基、苯基或被 C_1-C_3 烷基、C_1-C_3 鹵烷基、C_1-C_3 烷氧基、C_1-C_3 鹵烷氧基、鹵素、氰基或硝基取代之苯基、雜芳基或被 C_1-C_3 烷基、C_1-C_3 鹵烷基、C_1-C_3 烷氧基、C_1-C_3 鹵烷氧基、鹵素、氰基或硝基取代之雜芳基；

R^b 為 C_1-C_{18} 烷基、C_3-C_{18} 烯基、C_3-C_{18} 炔基、C_2-C_{10} 鹵烷基、C_1-C_{10} 氰烷基、C_1-C_{10} 硝烷基、C_2-C_{10} 胺烷基、C_1-C_5 烷胺基 C_1-C_5 烷基、二(C_2-C_8 烷基)胺基 C_1-C_5 烷基、C_3-C_7 環烷基 C_1-C_5 烷基、C_1-C_5 烷氧基 C_1-C_5 烷基、C_3-C_5 烯氧基 C_1-C_5 烷基、C_3-C_5 炔氧基 C_1-C_5 烷基、C_1-C_5 烷硫基 C_1-C_5 烷基、C_1-C_5 烷基亞磺醯基 C_1-C_5 烷基、C_1-C_5 烷基磺醯基 C_1-C_5 烷基、C_2-C_8 亞烷基胺氧基 C_1-C_5 烷基、C_1-C_5 烷羰基 C_1-C_5 烷基、C_1-C_5 烷氧基羰基 C_1-C_5 烷基、胺羰基 C_1-C_5 烷基、C_1-C_5 烷胺基羰基 C_1-C_5 烷基、二(C_2-C_8 烷基)胺羰基 C_1-C_5 烷基、C_1-C_5 烷羰基胺基 C_1-C_5 烷基、N-C_1-C_5 烷羰基

-N-C_1-C_5烷胺基 C_1-C_5烷基、三(C_3-C_6烷基)甲矽烷基 C_1-C_5烷基、苯基 C_1-C_5烷基（其中苯基可視需要被 C_1-C_3烷基、C_1-C_3鹵烷基、C_1-C_3烷氧基、C_1-C_3鹵烷氧基、C_1-C_3烷硫基、C_1-C_3烷基亞磺醯基、C_1-C_3烷基磺醯基、鹵素、氰基或硝基取代）、雜芳基 C_1-C_5烷基（其中雜芳基可視需要被 C_1-C_3烷基、C_1-C_3鹵烷基、C_1-C_3烷氧基、C_1-C_3鹵烷氧基、C_1-C_3烷硫基、C_1-C_3烷基亞磺醯基、C_1-C_3烷基磺醯基、鹵素、氰基或硝基取代）、C_2-C_5鹵烯基、C_3-C_8環烷基、苯基或被 C_1-C_3烷基、C_1-C_3鹵烷基、C_1-C_3烷氧基、C_1-C_3鹵烷氧基、鹵素、氰基或硝基取代之苯基、雜芳基或被 C_1-C_3烷基、C_1-C_3鹵烷基、C_1-C_3烷氧基、C_1-C_3鹵烷氧基、鹵素、氰基或硝基取代之雜芳基，

R^c及R^d彼此獨立為氫、C_1-C_{10}烷基、C_3-C_{10}烯基、C_3-C_{10}炔基、C_2-C_{10}鹵烷基、C_1-C_{10}氰烷基、C_1-C_{10}硝烷基、C_1-C_{10}胺烷基、C_1-C_5烷胺基 C_1-C_5烷基、二(C_2-C_8烷基)胺基 C_1-C_5烷基、C_3-C_7環烷基 C_1-C_5烷基、C_1-C_5烷氧基 C_1-C_5烷基、C_3-C_5烯氧基 C_1-C_5烷基、C_3-C_5炔氧基 C_1-C_5烷基、C_1-C_5烷硫基 C_1-C_5烷基、C_1-C_5烷基亞磺醯基 C_1-C_5烷基、C_1-C_5烷基磺醯基 C_1-C_5烷基、C_2-C_8亞烷基胺氧基 C_1-C_5烷基、C_1-C_5烷羰基 C_1-C_5烷基、C_1-C_5烷氧基羰基 C_1-C_5烷基、胺羰基 C_1-C_5烷基、C_1-C_5烷胺基羰基 C_1-C_5烷基、二(C_2-C_8烷基)胺羰基 C_1-C_5烷基、C_1-C_5烷羰基胺基 C_1-C_5烷基、N-C_1-C_5烷羰基-N-C_2-C_5烷胺基烷基、C_3-C_6三烷基甲矽烷基 C_1-C_5烷基、苯基 C_1-C_5烷基（其中苯基可視需要被 C_1-C_3

烷基、C_1-C_3鹵烷基、C_1-C_3烷氧基、C_1-C_3鹵烷氧基、C_1-C_3烷硫基、C_1-C_3烷基亞磺醯基、C_1-C_3烷基磺醯基、鹵素、氰基或硝基取代）、雜芳基C_1-C_5烷基（其中雜芳基可視需要被C_1-C_3烷基、C_1-C_3鹵烷基、C_1-C_3烷氧基、C_1-C_3鹵烷氧基、C_1-C_3烷硫基、C_1-C_3烷基亞磺醯基、C_1-C_3烷基磺醯基、鹵素、氰基或硝基取代）、C_2-C_5鹵烯基、C_3-C_8環烷基、苯基或被C_1-C_3烷基、C_1-C_3鹵烷基、C_1-C_3烷氧基、C_1-C_3鹵烷氧基、鹵素、氰基或硝基取代之苯基、雜芳基或被C_1-C_3烷基、C_1-C_3鹵烷基、C_1-C_3烷氧基、C_1-C_3鹵烷氧基、鹵素、氰基或硝基取代之雜芳基、雜芳基胺基或被C_1-C_3烷基、C_1-C_3鹵烷基、C_1-C_3烷氧基、C_1-C_3鹵烷氧基、鹵素、氰基或硝基取代之雜芳基胺基、二雜芳基胺基或被C_1-C_3烷基、C_1-C_3鹵烷基、C_1-C_3烷氧基、C_1-C_3鹵烷氧基、鹵素、氰基或硝基取代之二雜芳基胺基、苯胺基或被C_1-C_3烷基、C_1-C_3鹵烷基、C_1-C_3烷氧基、C_1-C_3鹵烷氧基、鹵素、氰基或硝基取代之苯胺基、二苯胺基或被C_1-C_3烷基、C_1-C_3鹵烷基、C_1-C_3烷氧基、C_1-C_3鹵烷氧基、鹵素、氰基或硝基取代之二苯胺基、胺基、C_1-C_3烷胺基、二(C_1-C_3烷基)胺基、C_1-C_3烷氧基或C_3-C_7環烷胺基、二(C_3-C_7環烷基)胺基或C_3-C_7環烷氧基，或R^c與R^d可連結在一起形成3-7員環，視需要包括一個選自O或S之雜原子及視需要被1或2個C_1-C_3烷基取代；

R^e為C_1-C_{10}烷基、C_2-C_{10}烯基、C_2-C_{10}炔基、C_1-C_{10}鹵烷基、C_1-C_{10}氰烷基、C_1-C_{10}硝烷基、C_1-C_{10}胺烷基、C_1-C_5

烷胺基 C_1-C_5 烷基、二(C_2-C_8 烷基)胺基 C_1-C_5 烷基、C_3-C_7 環烷基 C_1-C_5 烷基、C_1-C_5 烷氧基 C_1-C_5 烷基、C_3-C_5 烯氧基 C_1-C_5 烷基、C_3-C_5 炔氧基 C_1-C_5 烷基、C_1-C_5 烷硫基 C_1-C_5 烷基、C_1-C_5 烷基亞磺醯基 C_1-C_5 烷基、C_1-C_5 烷基磺醯基 C_1-C_5 烷基、C_2-C_8 亞烷基胺氧基 C_1-C_5 烷基、C_1-C_5 烷羰基 C_1-C_5 烷基、C_1-C_5 烷氧基羰基 C_1-C_5 烷基、胺羰基 C_1-C_5 烷基、C_1-C_5 烷胺基羰基 C_1-C_5 烷基、二(C_2-C_8 烷基)胺羰基 C_1-C_5 烷基、C_1-C_5 烷羰基胺基 C_1-C_5 烷基、N-C_1-C_5 烷羰基-N-C_1-C_5 烷胺基 C_1-C_5 烷基、三(C_3-C_6 烷基)甲矽烷基 C_1-C_5 烷基、苯基 C_1-C_5 烷基（其中苯基可視需要被 C_1-C_3 烷基、C_1-C_3 鹵烷基、C_1-C_3 烷氧基、C_1-C_3 鹵烷氧基、C_1-C_3 烷硫基、C_1-C_3 烷基亞磺醯基、C_1-C_3 烷基磺醯基、鹵素、氰基或硝基取代）、雜芳基 C_1-C_5 烷基（其中雜芳基可視需要被 C_1-C_3 烷基、C_1-C_3 鹵烷基、C_1-C_3 烷氧基、C_1-C_3 鹵烷氧基、C_1-C_3 烷硫基、C_1-C_3 烷基亞磺醯基、C_1-C_3 烷基磺醯基、鹵素、氰基或硝基取代）、C_2-C_5 鹵烯基、C_3-C_8 環烷基、苯基或被 C_1-C_3 烷基、C_1-C_3 鹵烷基、C_1-C_3 烷氧基、C_1-C_3 鹵烷氧基、鹵素、氰基或硝基取代之苯基、雜芳基或被 C_1-C_3 烷基、C_1-C_3 鹵烷基、C_1-C_3 烷氧基、C_1-C_3 鹵烷氧基、鹵素、氰基或硝基取代之雜芳基、雜芳基胺基或被 C_1-C_3 烷基、C_1-C_3 鹵烷基、C_1-C_3 烷氧基、C_1-C_3 鹵烷氧基、鹵素、氰基或硝基取代之雜芳基胺基、二雜芳基胺基或被 C_1-C_3 烷基、C_1-C_3 鹵烷基、C_1-C_3 烷氧基、C_1-C_3 鹵烷氧基、鹵素、氰基或硝基取代之二雜芳基胺基、苯胺基或被 C_1-C_3 烷基、C_1-C_3

鹵烷基、C_1-C_3 烷氧基、C_1-C_3 鹵烷氧基、鹵素、氰基或硝基取代之苯胺基、胺基、二苯胺基或被 C_1-C_3 烷基、C_1-C_3 鹵烷基、C_1-C_3 烷氧基、C_1-C_3 鹵烷氧基、鹵素、氰基或硝基取代之二苯胺基；或 C_3-C_7 環烷胺基、二(C_3-C_7 環烷基)胺基或 C_3-C_7 環烷氧基、C_1-C_{10} 烷氧基、C_1-C_{10} 鹵烷氧基、C_1-C_5 烷胺基或二(C_2-C_8 烷基)胺基，

R^f 及 R^g 彼此獨立為 C_1-C_{10} 烷基、C_2-C_{10} 烯基、C_2-C_{10} 炔基、C_1-C_{10} 烷氧基、C_1-C_{10} 鹵烷基、C_1-C_{10} 氰烷基、C_1-C_{10} 硝烷基、C_1-C_{10} 胺烷基、C_1-C_5 烷胺基 C_1-C_5 烷基、二(C_2-C_8 烷基)胺基 C_1-C_5 烷基、C_3-C_7 環烷基 C_1-C_5 烷基、C_1-C_5 烷氧基 C_1-C_5 烷基、C_3-C_5 烯氧基 C_1-C_5 烷基、C_3-C_5 炔氧基 C_1-C_5 烷基、C_1-C_5 烷硫基 C_1-C_5 烷基、C_1-C_5 烷基亞磺醯基 C_1-C_5 烷基、C_1-C_5 烷基磺醯基 C_1-C_5 烷基、C_2-C_8 亞烷基胺氧基 C_1-C_5 烷基、C_1-C_5 烷羰基 C_1-C_5 烷基、C_1-C_5 烷氧基羰基 C_1-C_5 烷基、胺羰基 C_1-C_5 烷基、C_1-C_5 烷胺基羰基 C_1-C_5 烷基、二(C_2-C_8 烷基)胺羰基 C_1-C_5 烷基、C_1-C_5 烷羰基胺基 C_1-C_5 烷基、N-C_1-C_5 烷羰基-N-C_2-C_5 烷胺基烷基、三(C_3-C_6 烷基)甲矽烷基 C_1-C_5 烷基、苯基 C_1-C_5 烷基（其中苯基可視需要被 C_1-C_3 烷基、C_1-C_3 鹵烷基、C_1-C_3 烷氧基、C_1-C_3 鹵烷氧基、C_1-C_3 烷硫基、C_1-C_3 烷基亞磺醯基、C_1-C_3 烷基磺醯基、鹵素、氰基或硝基取代）、雜芳基 C_1-C_5 烷基（其中雜芳基可視需要被 C_1-C_3 烷基、C_1-C_3 鹵烷基、C_1-C_3 烷氧基、C_1-C_3 鹵烷氧基、C_1-C_3 烷硫基、C_1-C_3 烷基亞磺醯基、C_1-C_3 烷基磺醯基、鹵素、氰基或硝基取代）、C_2-C_5 鹵烯基、C_3-C_8

環烷基、苯基或被 C_1-C_3 烷基、C_1-C_3 鹵烷基、C_1-C_3 烷氧基、C_1-C_3 鹵烷氧基、鹵素、氰基或硝基取代之苯基、雜芳基或被 C_1-C_3 烷基、C_1-C_3 鹵烷基、C_1-C_3 烷氧基、C_1-C_3 鹵烷氧基、鹵素、氰基或硝基取代之雜芳基、雜芳基胺基或被 C_1-C_3 烷基、C_1-C_3 鹵烷基、C_1-C_3 烷氧基、C_1-C_3 鹵烷氧基、鹵素、氰基或硝基取代之雜芳基胺基、二雜芳基胺基或被 C_1-C_3 烷基、C_1-C_3 鹵烷基、C_1-C_3 烷氧基、C_1-C_3 鹵烷氧基、鹵素、氰基或硝基取代之二雜芳基胺基、苯胺基或被 C_1-C_3 烷基、C_1-C_3 鹵烷基、C_1-C_3 烷氧基、C_1-C_3 鹵烷氧基、鹵素、氰基或硝基取代之苯胺基、胺基、羥基、二苯胺基或被 C_1-C_3 烷基、C_1-C_3 鹵烷基、C_1-C_3 烷氧基、C_1-C_3 鹵烷氧基、鹵素、氰基或硝基取代之二苯胺基、或 C_3-C_7 環烷胺基、二(C_3-C_7 環烷基)胺基或 C_3-C_7 環烷氧基、C_1-C_{10} 鹵烷氧基、C_1-C_5 烷胺基或二(C_2-C_5 烷基)胺基、苯甲氧基或苯氧基，其中苯甲基及苯基可依次被 C_1-C_3 烷基、C_1-C_3 鹵烷基、C_1-C_3 烷氧基、C_1-C_3 鹵烷氧基、鹵素、氰基或硝基取代，及

R^h 為 C_1-C_{10} 烷基、C_3-C_{10} 烯基、C_3-C_{10} 炔基、C_1-C_{10} 鹵烷基、C_1-C_{10} 氰烷基、C_1-C_{10} 硝烷基、C_2-C_{10} 胺烷基、C_1-C_5 烷胺基 C_1-C_5 烷基、二(C_2-C_8 烷基)胺基 C_1-C_5 烷基、C_3-C_7 環烷基 C_1-C_5 烷基、C_1-C_5 烷氧基 C_1-C_5 烷基、C_3-C_5 烯氧基 C_1-C_5 烷基、C_3-C_5 炔氧基 C_1-C_5 烷基、C_1-C_5 烷硫基 C_1-C_5 烷基、C_1-C_5 烷基亞磺醯基 C_1-C_5 烷基、C_1-C_5 烷基磺醯基 C_1-C_5 烷基、C_2-C_8 亞烷基胺氧基 C_1-C_5 烷基、C_1-C_5 烷羰基 C_1-C_5 烷基、C_1-C_5 烷氧基羰基 C_1-C_5 烷基、胺羰基 C_1-C_5 烷

基、C_1-C_5烷胺基羰基C_1-C_5烷基、二(C_2-C_8烷基)胺羰基C_1-C_5烷基、C_1-C_5烷羰基胺基C_1-C_5烷基、N-C_1-C_5烷羰基-N-C_1-C_5烷胺基C_1-C_5烷基、三(C_3-C_6烷基)甲矽烷基C_1-C_5烷基、苯基C_1-C_5烷基（其中苯基可視需要被C_1-C_3烷基、C_1-C_3鹵烷基、C_1-C_3烷氧基、C_1-C_3鹵烷氧基、C_1-C_3烷硫基、C_1-C_3烷基亞磺醯基、C_1-C_3烷基磺醯基、鹵素、氰基或硝基取代）、雜芳基C_1-C_5烷基（其中雜芳基可視需要被C_1-C_3烷基、C_1-C_3鹵烷基、C_1-C_3烷氧基、C_1-C_3鹵烷氧基、C_1-C_3烷硫基、C_1-C_3烷基亞磺醯基、C_1-C_3烷基磺醯基、鹵素、氰基或硝基取代）、苯氧基C_1-C_5烷基（其中苯基可視需要被C_1-C_3烷基、C_1-C_3鹵烷基、C_1-C_3烷氧基、C_1-C_3鹵烷氧基、C_1-C_3烷硫基、C_1-C_3烷基亞磺醯基、C_1-C_3烷基磺醯基、鹵素、氰基或硝基取代）、雜芳氧基C_1-C_5烷基（其中雜芳基可視需要被C_1-C_3烷基、C_1-C_3鹵烷基、C_1-C_3烷氧基、C_1-C_3鹵烷氧基、C_1-C_3烷硫基、C_1-C_3烷基亞磺醯基、C_1-C_3烷基磺醯基、鹵素、氰基或硝基取代）、C_3-C_5鹵烯基、C_3-C_8環烷基、苯基或被C_1-C_3烷基、C_1-C_3鹵烷基、C_1-C_3烷氧基、C_1-C_3鹵烷氧基、鹵素或硝基取代之苯基、雜芳基或被C_1-C_3烷基、C_1-C_3鹵烷基、C_1-C_3烷氧基、C_1-C_3鹵烷氧基、鹵素、氰基或硝基取代之雜芳基。

在式I化合物較佳的基團中，R^1為鹵素、C_1-C_4烷基、C_1-C_4鹵烷基、C_2-C_4烯基或C_2-C_4炔基。

在式I化合物另一較佳的基團中，R^2為芳基或雜芳基；或被鹵素、C_1-C_4烷基、C_1-C_4鹵烷基、C_2-C_4烯基、C_2-C_4

鹵烯基、C_2-C_4炔基、C_1-C_4烷氧基、C_1-C_4鹵烷氧基、苯氧基、C_1-C_4烷硫基、C_1-C_4烷基亞磺醯基、C_1-C_4烷基磺醯基、C_1-C_4鹵烷硫基、C_1-C_4鹵烷基亞磺醯基、C_1-C_4鹵烷基磺醯基、C_3-C_6環烷基、C_1-C_4烷基磺醯氧基、C_1-C_4鹵烷基磺醯氧基、C_1-C_4烷氧基 C_1-C_4烷基、C_1-C_4烷硫基 C_1-C_4烷基、C_1-C_4烷基亞磺醯基 C_1-C_4烷基、C_1-C_4烷基磺醯基 C_1-C_4烷基、硝基、氰基、硫氰基、羥基、胺基、C_1-C_6烷胺基、C_1-C_6二烷胺基、C_3-C_6環烷胺基、嗎福林基、硫代嗎福林基、C_1-C_6烷羰基胺基、C_1-C_4烷氧基羰胺基、C_3-C_6烯氧基羰胺基、C_3-C_6炔氧基羰胺基、C_1-C_6烷胺基羰胺基、二(C_{1-6}烷基)胺羰基胺基、甲醯基、C_1-C_6烷羰基、C_2-C_6烯羰基、C_2-C_6炔羰基、羧基、C_1-C_6烷氧基羰基、C_3-C_6烯氧基羰基、C_3-C_6炔氧基羰基、甲醯胺基、C_1-C_6烷胺基羰基、二(C_1-C_6烷基)胺羰基、C_1-C_6烷羰氧基、C_1-C_6烷胺基羰氧基、二(C_1-C_6烷基)胺羰氧基或 C_1-C_6烷硫基羰胺基取代的芳基或雜芳基二者。

較佳地，在式I化合物中的 R^2 為芳基或雜芳基；或被鹵素、C_1-C_4烷基、C_1-C_4鹵烷基、苯氧基、C_2-C_4烯基、C_2-C_4鹵烯基、C_2-C_4炔基、C_1-C_4烷氧基、C_1-C_4鹵烷氧基、C_1-C_4烷硫基、C_1-C_4烷基亞磺醯基、C_1-C_4烷基磺醯基、C_1-C_4鹵烷硫基、C_1-C_4鹵烷基亞磺醯基、C_1-C_4鹵烷基磺醯基、硝基或氰基取代的芳基或雜芳基二者。

更佳地，R^2 為苯基、噻吩基、呋喃基、異噁唑基、噁唑基、異噻唑基、噻唑基、吡唑基、咪唑基、三唑基、四

唑基、吡啶基、嘧啶基、吡咔基、三咔基、嗒咔基、噁二唑基及噻二唑基，及其 N-氧化物與鹽類，其中這些環未被取代或被鹵素、C_1-C_4烷基、C_1-C_4鹵烷基、C_2-C_4烯基、C_2-C_4鹵烯基、C_2-C_4炔基、C_1-C_4烷氧基、C_1-C_4鹵烷氧基、C_1-C_4烷硫基、C_1-C_4烷基亞磺醯基、C_1-C_4烷基磺醯基、C_1-C_4鹵烷硫基、C_1-C_4鹵烷基亞磺醯基、C_1-C_4鹵烷基磺醯基、硝基或氰基取代。

在甚至更佳的式 I 化合物中，R^2為苯基或吡啶基，或被鹵素、硝基、氰基、C_1-C_2烷基、C_1-C_2鹵烷基、C_1-C_2烷氧基或C_1-C_2鹵烷氧基取代之苯基或吡啶基二者。

在化合物尤其佳的基團中，R^2為在對位置上被鹵素（特別為氯）取代之苯基，且視需要被鹵素、硝基、C_1-C_2烷基、C_1-C_2鹵烷基、C_1-C_2烷氧基或C_1-C_2鹵烷氧基進一步取代。

較佳地，R^3為氫（r為0）、鹵素或C_1-C_6烷基，尤其為氫。

較佳地，如果r為1，則R^3為鹵素或C_1-C_3烷基。

較佳的是其中R^4、R^5、R^6及R^7彼此獨立為氫、C_1-C_4烷基、C_1-C_4鹵烷基、C_1-C_4烷氧基C_1-C_4烷基、C_1-C_4烷硫基C_1-C_4烷基、C_1-C_4烷基亞磺醯基C_1-C_4烷基、C_1-C_4烷基磺醯基C_1-C_4烷基；C_5-C_7環烷基或被C_1-或C_2烷基或C_1-或C_2鹵烷基取代之C_5-C_7環烷基，且其中環烷基部分的亞甲基視需要被氧或硫原子或亞磺醯基或磺醯基代替；C_5-C_7環烷基C_1-C_5烷基或被C_1-C_2烷基或C_1-或C_2鹵烷基取代之C_5-C_7環烷基C_1-C_5烷基，其中環烷基部分的亞甲基視需要

被氧或硫原子或亞磺醯基或磺醯基代替的那些式 I 化合物。

更佳地，R^4、R^5、R^6及 R^7彼此獨立為氫、C_1-C_2烷基、C_1-C_2鹵烷基或 C_1-C_2烷氧基 C_1-C_2烷基。

Y 的較佳意義為 O、C=O 及 S。

尤其較佳的 Y 為 O。

較佳地，G 代表 $C(X^a)$-R^a或 $C(X^b)$-X^c-R^b，而 X^a、R^a、X^b、X^c及 R^b之意義係如上述所定義。甚至更佳地，潛伏化基團 G 係選自基團 $C(X^a)$-R^a、$C(X^b)$-X^c-R^b，其中 X^a、X^b及 X^c為氧，R^a為 C_1-C_6烷基、C_2-C_6烯基、C_2-C_6炔基、C_3-C_6環烷基或 C_1-C_4烷氧基 C_1-C_4烷基及 R^b為 C_1-C_6烷基、C_3-C_6烯基、C_3-C_6炔基、C_3-C_6環烷基或 C_1-C_4烷氧基 C_1-C_4烷基。

更重要的基團 G 代表氫、鹼金屬或鹼土金屬陽離子作為農業上可接受之陽離子，其中氫特別佳。

在(I)化合物較佳的基團中，R^1為 C_1-C_4烷基，R^2為苯基或被鹵素或 C_1-C_2烷基取代之苯基，R^3為氫，R^4、R^5、R^6及 R^7彼此獨立為 C_1-C_2烷基，Y 為 O 及 G 為氫；或者，R^1為 C_1-C_4烷基，R^2為苯基或被鹵素或 C_1-C_2烷基取代之苯基，R^3為氫，R^5和 R^6彼此獨立為氫或 C_1-C_2烷基，R^4及 R^7經連接而形成 4 至 8 員的飽和或不飽和的環，其未經取代或經 C_1-C_2烷基，C_1-C_2烷氧基或 C_1-C_2烷氧基-C_1-C_2烷基，Y 為 O 及 G 為氫。

在(I)化合物較佳的基團中，R^1為 C_1-C_2烷基，R^2為苯基或被鹵素或 C_1-C_2烷基取代之苯基，R^3為 C_1-C_2烷基，r 為 1，R^4、R^5、R^6及 R^7彼此獨立為氫，C_1-C_2烷基，C_1-C_4

鹵烷基或 C_1-C_2 烷氧基-C_1-C_2 烷基，或 R^4 及 R^7 經連接形成伸乙基，Y 為 O 且 G 為氫，或 R^1 為 C_1-C_4 烷基，R^2 為苯基或被鹵素或 C_1-C_2 烷基取代之苯基，R^3 為 C_1-C_2 烷基，R^5 和 R^6 彼此獨立為氫或 C_1-C_2 烷基，R^4 及 R^7 經連接而形成 4 至 8 員的飽和或不飽和的環，其未經取代或經 C_1-C_2 烷基，C_1-C_2 烷氧基或 C_1-C_2 烷氧基-C_1-C_2 烷基，Y 為 O 及 G 為氫。

本發明也關於式 I 化合物能夠與胺、鹼金屬和鹼土金屬鹼或四級銨鹼形成的鹽類。

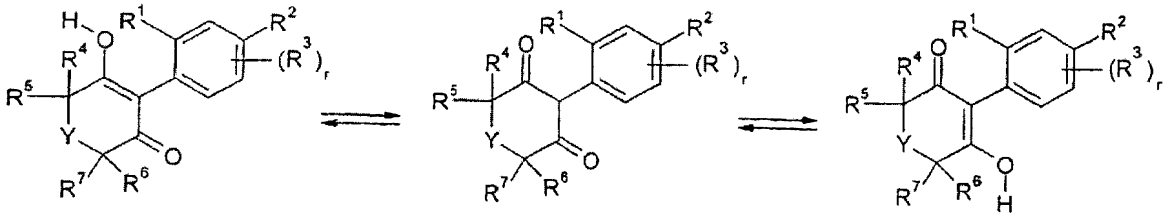
在作為鹽形成劑的鹼金屬和鹼土金屬氫氧化物之中，尤其應該說明鋰、鈉、鉀、鎂及鈣的氫氧化物，但是尤其為鈉及鉀的氫氧化物。根據本發明的式 I 化合物也包括可在鹽形成期間形成的水合物。

適合於銨鹽形成的胺的實例包括氨與一級、二級及三級 C_1-C_{18} 烷胺、C_1-C_4 羥基烷胺及 C_2-C_4 烷氧基烷胺，例如甲胺、乙胺、正-丙胺、異丙胺、四種丁胺異構物、正-戊胺、異戊胺、己胺、庚胺、辛胺、壬胺、癸胺、十五烷胺、十六烷胺、十七烷胺、十八烷胺、甲基乙胺、甲基異丙胺、甲基己胺、甲基壬胺、甲基十五烷胺、甲基十八烷胺、乙基丁胺、乙基庚胺、乙基辛胺、己基庚胺、己基辛胺、二甲胺、二乙胺、二-正-丙胺、二異丙胺、二-正-丁胺、二-正-戊胺、二異戊胺、二己胺、二庚胺、二辛胺、乙醇胺、正-丙醇胺、異丙醇胺、N,N-二乙醇胺、N-乙基丙醇胺、N-丁基乙醇胺、烯丙胺、正-丁-2-烯胺、正-戊-2-烯胺、2,3-二甲基丁-2-烯胺、二丁-2-烯胺、正-己-2-烯胺、丙烯二胺、

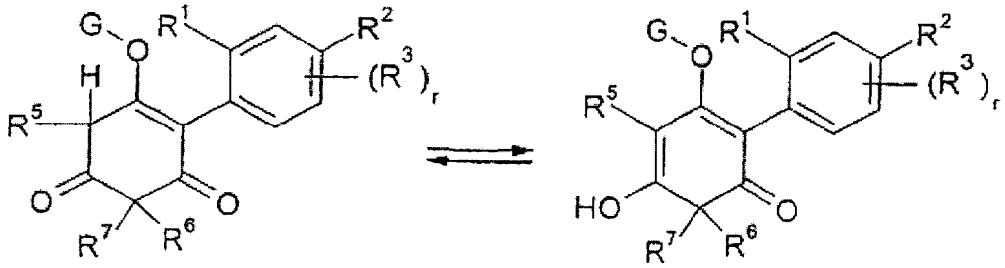
三甲胺、三乙胺、三-正-丙胺、三異丙胺、三-正-丁胺、三異丁胺、三-第二丁胺、三-正-戊胺、甲氧基乙胺及乙氧基乙胺；雜環胺，例如吡啶、喹啉、異喹啉、嗎啉、六氫吡啶、吡咯啶、吲哚啉、琨啶及氮雜卓；一級芳胺，例如苯胺、甲氧基苯胺、乙氧基苯胺、鄰-、間-和對-甲苯胺、伸苯二胺、聯苯胺、萘胺及鄰-、間-和對-氯苯胺，但是尤其為三乙胺、異丙胺及二異丙胺。

適合於鹽形成的較佳的四級銨鹼對應於例如式 $[N(R_aR_bR_cR_d)]OH$，其中 R_a、R_b、R_c 及 R_d 彼此獨立為 C_1-C_4 烷基。更多具有其他陰離子的適合的四烷基銨鹼可藉由例如陰離子交換反應而獲得。

依據取代基 G、R^1、R^2、R^3、R^4、R^5、R^6、R^7 及 R^8 的本性而定，式 I 化合物可以不同的異構物形式存在。例如當 G 為氫時，則式 I 化合物可以不同的互變異構物形式存在：



此外，當 Y 為 C=O 及 R^4 為氫時，則更多的式 I 化合物可以不同的互變異構物形式存在：

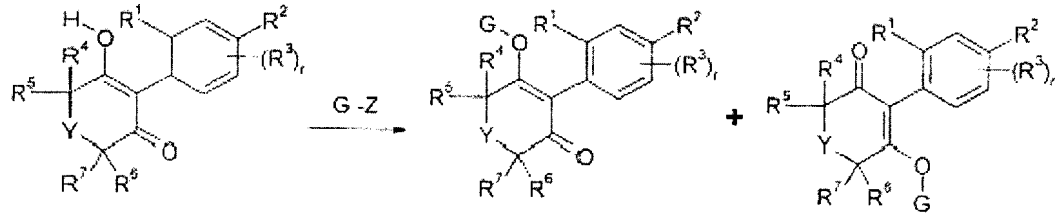


而且，當取代基也包括雙鍵時，則順式-及反式-異構物可能存在。本發明涵蓋以所有比例的所有該等異構物與互變異構物及其混合物。這些異構物也在所申請之式 I 化合物的範圍內。

【實施方式】

其中 G 為 C_1-C_8 烷基、C_2-C_8 鹵烷基、苯基 C_1-C_8 烷基（其中苯基可視需要被 C_1-C_3 烷基、C_1-C_3 鹵烷基、C_1-C_3 烷氧基、C_1-C_3 鹵烷氧基、C_1-C_3 烷硫基、C_1-C_3 烷基亞磺醯基、C_1-C_3 烷基磺醯基、鹵素、氰基或硝基取代）、雜芳基 C_1-C_8 烷基（其中雜芳基可視需要被 C_1-C_3 烷基、C_1-C_3 鹵烷基、C_1-C_3 烷氧基、C_1-C_3 鹵烷氧基、C_1-C_3 烷硫基、C_1-C_3 烷基亞磺醯基、C_1-C_3 烷基磺醯基、鹵素、氰基或硝基取代）、C_3-C_8 烯基、C_3-C_8 鹵烯基、C_3-C_8 炔基、$C(X^a)$-R^a、$C(X^b)$-X^c-R^b、$C(X^d)$-$N(R^c)$-R^d、-SO_2-R^e、-$P(X^e)(R^f)$-R^g 或 CH_2-X^f-R^h，其中 X^a、X^b、X^c、X^d、X^e、X^f、R^a、R^b、R^c、R^d、R^e、R^f、R^g 及 R^h 如上述所定義之式(I)化合物可藉由將式(A)化合物，其為其中 G 為 H 之式(I)化合物，以試劑 G-Z，其中 G-Z 為烷基化劑，如烷基鹵（烷基鹵的定義包括簡單的 C_1-C_8 烷基鹵，如甲基碘及乙基碘；經取代之烷基鹵，如其中 X^f 為氧之氯甲基烷基醚 Cl-CH_2-X^f-R^h，及其中 X^f 為硫之氯甲基烷基硫 Cl-CH_2-X^f-R^h）、磺酸 C_1-C_8 烷酯或硫酸二(C_1-C_8 烷基)酯；或以 C_3-C_8 烯基鹵；或以 C_3-C_8 炔基鹵；或以醯化劑，如其中 X^a 為氧之羧酸 HO-$C(X^a)R^a$，其中 X^a 為

氧之醯基氯 Cl-C(X^a)R^a，或其中 X^a 為氧之羧酐 [R^aC(X^a)]$_2$O，或異氰酸酯 R^cN=C=O，或胺基甲醯氯 Cl-C(X^d)-N(R^c)-R^d（其中 X^d 為氧，而其先決條件係 R^c 或 R^d 中之一為氫），或硫代胺基甲醯氯 Cl-(X^d)-N(R^c)-R^d（其中 X^d 為硫，而其先決條件係 R^c 或 R^d 中之一為氫），或氯基甲酸酯 Cl-C(X^b)-X^c-R^b（其中 X^b 及 X^c 為氧），或氯基硫代甲酸酯 Cl-C(X^b)-X^c-R^b（其中 X^b 為氧及 X^c 為硫），或氯基二硫代甲酸酯 Cl-C(X^b)-X^c-R^b（其中 X^b 及 X^c 為硫），或異硫代氰酸酯 R^cN=C=S 處理；或以二硫化碳及烷基化劑；或以磷酸化劑，如磷醯氯 Cl-P(X^e)(R^f)-R^g；或以磺酸化劑，如磺醯氯 Cl-SO_2-R^e 相繼處理而製備，較佳地該處理係在至少 1 當量鹼的存在下。其中取代基 R^4 及 R^5 不等於取代基 R^6 及 R^7，這些反應可生產第二種式(IA)化合物，除了式(I)化合物之外。本發明涵蓋式(I)化合物及式(IA)化合物二者與該等化合物以任何比例之混合物一起。



式(A)　　(I)　　(IA)

環狀 1,3-二酮類之 O-烷基化反應為已知的，適合的方法由例如 T. Wheeler 於 US4436666 所敘述。替換步驟由 M. Pizzorno 及 S. Albonico 於 Chem. Ind.（倫敦），(1972), 425-426；H. Born 等人於 J. Chem. Soc., (1953), 1779-1782；M. G. Constantino 等人於 Synth. Commun., (1992), 22 (19),

2859-2864；Y. Tian 等人於 Synth. Commun., (1997), 27 (9), 1577-1582；S. Chandra Roy 等人於 Chem. Letters, (2006), 35 (1), 16-17；P. K. Zubaidha 等人於 Tetrahedron Lett., (2004), 45, 7187-7188 所提出。

環狀 1,3-二酮類之 O-醯化反應可由類似於那些例如由 R. Haines 於 US4175135 及由 T. Wheeler 於 US4422870、US4659372 及 US4436666 所述之步驟而完成。典型地，式(A)之二酮類可以醯化劑在較佳地 1 當量適合的鹼存在下，及視需要在適合的溶劑存在下處理。該鹼可為無機鹼，如鹼金屬碳酸鹽或氫氧化物，或鹼金屬氫化物，或有機鹼，如三級胺或金屬烷醇化物。適合的無機鹼的實例包括碳酸鈉、氫氧化鈉或鉀、氫化鈉，而適合的有機鹼包括三烷基胺，如三甲胺及三乙胺、吡啶或其他胺鹼類，如 1,4-二氮雜雙環[2.2.2]-辛烷及 1,8-二氮雜雙環[5.4.0]十一-7-烯。較佳的鹼包括三乙胺及吡啶。適合於該反應的溶劑係選自與試劑相容者，並包括醚類，如四氫呋喃及 1,2-二甲氧基乙烷；及鹵化溶劑，如二氯甲烷及氯仿。某些鹼類，如吡啶及三乙胺可成功地被用作鹼及溶劑二者。關於其中醯化劑為羧酸的例子中，醯化反應較佳地在已知的偶合劑，如碘化 2-氯基-1-甲基吡錠、N,N'-二環己基碳化二醯亞胺、1-(3-二甲胺基丙基)-3-乙基碳化二醯亞胺及 N,N'-碳化二醯亞胺的存在下及視需要在鹼，如三乙胺或吡啶的存在下於適合的溶劑中，如四氫呋喃、二氯甲烷或乙腈中完成。適合的步驟由例如 W. Zhang 和 G. Pugh 於 Tetrahedron Lett., (1999), 40

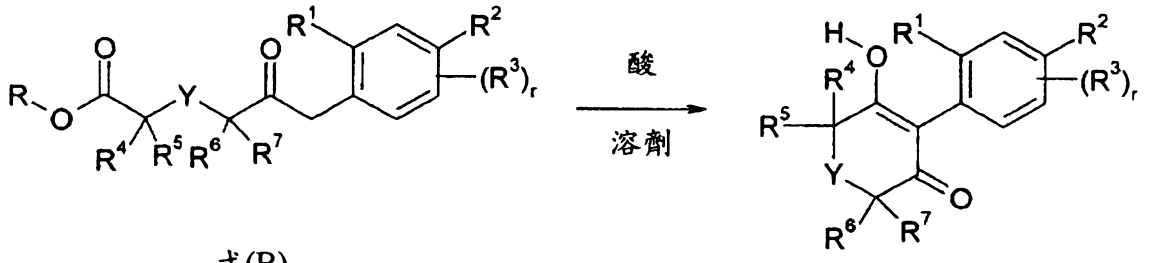
(43), 7595-7598；T. Isobe 和 T. Ishikawa 於 J. Org. Chem. (1999), 64 (19), 6984-6988 及 K. Nicolaou 於 T. Montagnon, G. Vassilikogiannakis, C. Mathison 於 J. Am. Chem. Soc., (2005), 127 (24), 8872-8888 所敘述。

環狀 1,3-二酮類的磷酸化反應可使用磷醯鹵或硫代磷醯鹵及鹼以類似於那些由 L. Hodakowski 於 US4409153 所述之步驟而完成。

式(A)化合物的磺酸化反應可使用烷基或芳基磺醯鹵而達成，較佳地在至少 1 當量鹼的存在下以例如 C. Kowalski 和 K. Fields 於 J. Org. Chem., (1981), 46, 197-201 之步驟。

其中 Y 為 $S(O)_m$ 及 m 為 1 或 2 之式(A)化合物可從其中 Y 為 S 之式(A)化合物以氧化法而製備，該氧化法係根據類似於 E. Fehnel 和 A. Paul 於 J. Am. Chem. Soc., (1955), 77, 4241-4244 之步驟。

其中 Y 為 O、S 或 C=O 之式(A)化合物可經由式(B)化合物之環化反應而製備，較佳地在酸或鹼的存在下及視需要在適合的溶劑存在下，以類似於那些由 T. Wheeler 於 US4209532 所述之方法。式(B)化合物特別被設計成在式 I 化合物合成中的中間物。其中 R 為氫或 C_1-C_4 烷基（尤其為甲基、乙基及第三丁基）之式(B)化合物可在酸性條件下環化，較佳地在強酸，如硫酸、多磷酸或伊頓（Eaton）氏試劑的存在下，視需要在適合的溶劑，如乙酸、甲苯或二氯甲烷的存在下。



式(B)　　式(A)

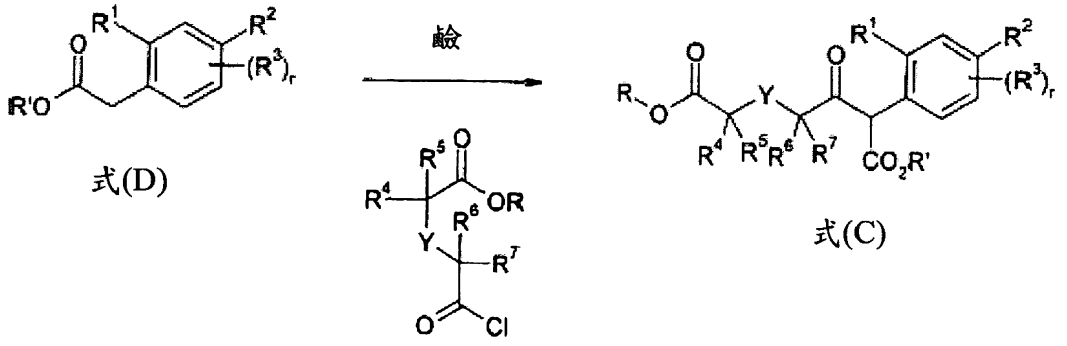
其中 R 為烷基（較佳地為甲基或乙基）之式(B)化合物可在酸性或鹼性條件下，較佳地在鹼性條件下在至少 1 當量強鹼，如第三丁醇鉀、二異丙基醯胺鋰、雙(三甲基甲矽烷基)醯胺鈉或氫化鈉的存在下及在溶劑中，如四氫呋喃、甲苯、二甲基亞碸或 N,N-二甲基甲醯胺中環化。

其中 R 為 H 之式(B)化合物可在已知的條件下（例如，以醇、R-OH 在酸催化劑的存在下處理）酯化成其中 R 為烷基之式(B)化合物。

其中 R 為 H 之式(B)化合物可藉由水解其中 R 為 H 或烷基及 R'為烷基（較佳地為甲基或乙基）之式(C)化合物，接著藉由類似於那些由例如 T. Wheeler 於 US4209532 所述之方法酸化反應混合物，以完成去羧基化反應而製備。或者，其中 R 為烷基（較佳地為甲基）之式(B)化合物可從其中 R 為烷基（較佳地為甲基）之式(C)化合物經由在使用已知試劑的已知條件下的 Krapcho 去羧基化步驟而製備(參見例如 G. Quallich, P. Morrissey 於 Synthesis, (1993), (1), 51-53）。

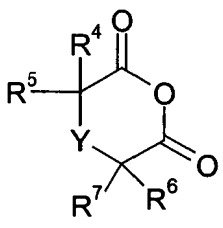
式(C)　　式(B)

其中 R 為烷基之式(C)化合物可藉由將式(D)化合物在鹼性條件下以其中 R 為烷基之適合的式(E)之羧酸氯處理而製備。適合的鹼包括第三丁醇鉀、雙(三甲基甲矽烷基)醯胺鈉及二異丙基醯胺鋰，而且反應較佳地在適合的溶劑中（如四氫呋喃或甲苯）以介於-80℃與30℃之間的溫度下進行：



式(D)　　式(E)　　式(C)

或者，其中 R 為 H 之式(C)化合物可藉由將式(D)化合物以在適合的溶劑中（如四氫呋喃或甲苯）的適合的鹼（如第三丁醇鉀、雙(三甲基甲矽烷基)醯胺鈉及二異丙基醯胺鋰）在適合的溫度下（介於-80℃與30℃之間）處理及將所得陰離子與適合的式(F)之酐反應而製備：

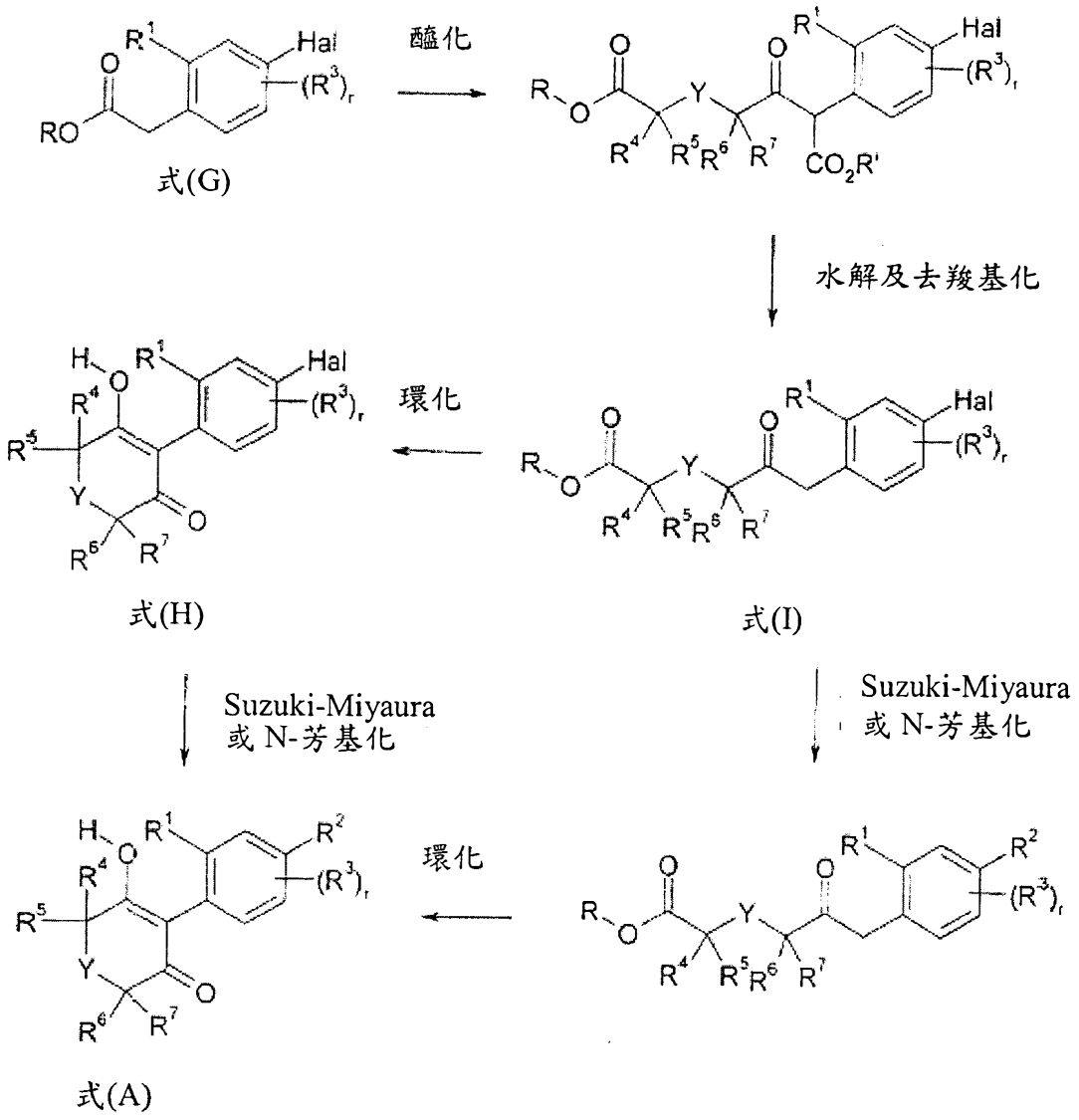


式(F)

式(E)及式(F)化合物為已知的（參見例如 T. Terasawa 和 T. Okada 於 J. Org. CHem., (1977), 42 (7), 1163-1169 及 G. Bennett, W. Houlihan, R. Mason 和 R. Engstrom 於 J. Med. Chem., (1976), 19 (5), 709-14），或可以類似的方法從市售可取得的原料而製得。

式(H)化合物可使用類似於那些以上概述之步驟及從式(G)之鹵化苯基乙酸酯（其中 Hal 為氯、溴或碘）而製備。依次地，該化合物可藉由與偶合劑，如芳基或雜芳基硼酸 R^2-$B(OH)_2$，或其適合的鹽或酯在以鈀催化之條件下，較佳地在鈴木-宮浦（Suzuki-Miyaura）條件下的反應而轉化成其中 R^2 為芳基或雜芳基之式(A)化合物。

式 H 化合物特別被設計成用於式(I)化合物合成之中間物。



適合於完成式(H)之芳基鹵與式 R^2-$B(OH)_2$ 之芳基-或雜芳基硼酸，或其適合的鹽或酯之鈴木-宮浦交叉偶合反應的條件為文獻中已知的（參見例如 K. Billingsley 和 S. Buchwald 於 J. Am. Chem. Soc. (2007), 129, 3358-3366；H. Stefani, R. Cella 和 A. Vieira 於 Tetrahedron, (2007), 63, 3623-3658; N. Kudo, M. Perseghini 和 G. Fu 於 Angew. Chem. Int. Ed., (2006), 45, 1282-1284；A. Roglans, A. Pla-Quintana 和 M. Moreno-Mañas 於 Chem. Rev. (2006), 106, 4622-4643；J-H Li, Q-M Zhu 和 Y-X Xie 於 Tetrahderon

(2006), 10888-10895；S. Nolan 等人之 J. Org. Chem., (2006), 71, 685-692；M. Lysén 和 K. Köhler 於 Synthesis, (2006), 4, 692-698；K. Anderson 和 S. Buchwald 於 Angew. Chem. Int. Ed., (2005), 44, 6173-6177；Y. Wang 和 D. Sauer 於 Org. Lett., (2004), 6 (16), 2793-2796；I. Kondolff, H. Doucet 和 M. Santelli 於 Tetrahedron, (2004), 60, 3813-3818；F. Bellina, A. Carpita 和 R. Rossi 於 Synthesis (2004), 15, 2419-2440；H. Stefani, G. Molander, C-S Yun, M. Ribagorda 和 B. Biolatto 於 J. Org. Chem., (2003), 68, 5534-5539；A. Suzuki 於 Journal of Organometallic Chemistry, (2002), 653, 83；G. Molander 和 C-S Yun 於 Tetrahedron, (2002), 58, 1465-1470；G. Zou, Y. K. Reddy 和 J. Falck 於 Tetrahedron Lett., (2001), 42, 4213-7215；S. Darses, G. Michaud 和 J-P. Genên 於 Eur. J. Org. Chem., (1999), 1877-1883；M. Beavers 等人於 WO 2005/012243；J. Org. Chem. (1994), 59, 6095-6097；A. Collier 和 G. Wagner 於 Synthetic Communications, (2006), 36, 3713-3721）。

或者，式(A)化合物可藉由其中 Hal 為氯、溴、碘或假鹵素，如磺酸 C_1-C_4 鹵烷酯，尤其為三氟甲磺酸酯之式(I)化合物與式 R^2-$B(OH)_2$ 之芳基或雜芳基硼酸，或其適合的鹽或酯的鈴木-宮浦交叉偶合反應，接著藉由在先前就式(B)化合物所述之條件下的環化反應而製備。

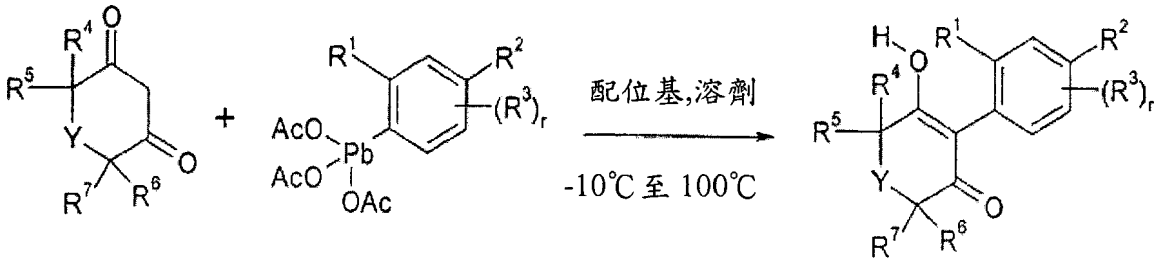
在另外的方法中，其中 R^2 為吡 N-氧化物，如吡啶 N-氧化物、嘧啶 N-氧化物、嗒吡 N-氧化物或吡吡 N-氧化物的

式(A)化合物可從式(H)化合物藉由與適合的吡-N-氧化物在由 L. Campeau, S. Rousseaux 和 K. Fagnou 於 J. Am. Chem. Soc., (2005), 127, 18020 及由 J-P. Leclerc 和 K. Fagnou 於 Angew. Chem. Int. Ed., (2006), 45, 7781-7786 所述之條件下反應而製備。可將所得 N-氧化與已知的試劑在已知的條件下（例如在適合的催化劑存在下以氫或甲酸銨還原）處理，以供應額外的式(I)化合物。

其中 R^2 為與苯基環經由氮原子連結的雜芳香族環之額外的式(A)化合物可藉由式(H)化合物或式(I)化合物與含有 N-H 之雜芳香族化合物 R^2-H 在適合的催化劑、適合的配位基、適合的鹼存在下及在適合的溶劑中的烏曼（Ullmann）-型偶合反應（該反應也在文獻中已知為 N-芳基化反應）而獲得，如由例如 M. Taillefer, N. Xia 和 A. Quali 於 Angew. Chem. Int. Ed., (2007), 46 (6), 934-936；H. Zhang, Q. Cai, D. Ma 於 J. Org. Chem., (2005), 70, 5164-5173；J. Antilla, J. Baskin, T. Barder 和 S. Buchwald 於 J. Org. Chem., (2004), 69, 5578-5587 及 A. Thomas 和 S. Ley 於 Angew. Chem. Int. Ed., 2003, 42, 5400-5449 與其中的參考文獻所述。

在另外的方法中，其中 Y 為 O、S 或 C=O 之式(A)化合物可藉由式(J)化合物與三羧酸芳基鉛在適合的配位基存在下及在適合的溶劑中反應而製備。類似的反應被敘述在文獻中（例如，參考 J. Pinhey, B. Rowe 於 Aust. J. Chem., (1979), 32, 1561-6；J. Morgan, J. Pinhey 於 J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1, (1990), 3, 715-20）。較佳地，三羧酸芳基

鉛為式(K)之三乙酸芳基鉛。較佳地，配位基為含氮之雜環，如 N,N-二甲胺基吡啶、1,10-啡啉吡啶、雙吡啶或咪唑，並且較佳地使用關於式(I)化合物計 1 至 10 當量配位基。最佳地，配位基為 N,N-二甲胺基吡啶。溶劑較佳地為氯仿、二氯甲烷或甲苯，最佳地為氯仿，或氯仿與甲苯之混合物。較佳地，反應係在-10℃至 100℃之溫度下進行，最佳地在 40-90℃下。



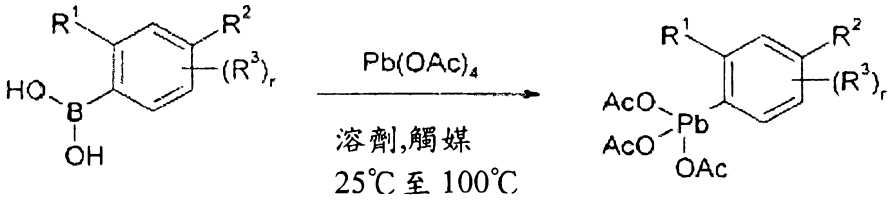
式(J)　　式(K)　　式(A)

其中 Y 為 O 之式(J)化合物為已知的化合物或可藉由類似於那些在文獻中所述之途徑而製備(參件例如 M. Morgan 和 E. Heyningen 於 J. Am. Chem. Soc., (1957), 79, 422-424；I. Korobitsyna 和 K, Pivnitskil 於 Russian Journal of General Chemistry, (1960), 30, 4016-4023；T. Terasawa 和 T. Okada 於 J. Org. Chem., (1977), 42 (7), 1163-1169；R. Anderson 等人之 US5089046；R. Altenbach, K. Agrios, I. Drizin 和 W. Carroll 於 Synth. Commun., (2004), 34 (4) 557-565；R. Beaudegnies 等人之 WO2005/123667；W. Li, G. Wayne, J. Lallaman, S. Chang 和 S. Wittenberger 於 J. Org. Chem. (2006), 71, 1725-1727；R. Henry, A. Khilevich, M. Kort, I. Milicic, V. Scott, J. Smith, K. Whiteaker 和 W.

Carroll 於 J. Med. Chem., (2006), 49 (23), 6869-6887；Carroll 等人之 WO 2001/083484 A1；J. K. Crandall, W. W. Conover 於 J. Org. Chem., (1978), 43 (18), 3533-5；I. K. Korobitsyna, O. P. Studzinskii 於 Chemistry of Heterocyclic Compounds (1966), (6), 846-854）。其中 Y 為 S 之式(J)化合物為已知的化合物或可藉由類似於那些在文獻中所述之途徑而製備(參見例如 E. Fehnel 和 A. Paul 於 J. Am. Chem. Soc., (1955), 77, 4241-4244；E. Er 和 P. Margaretha 於 Helvetica Chimica Acta (1992), 75 (7), 2265-69；H. Gayer 等人之 DE 3318648 A1）。其中 Y 為 C=O 之式(J)化合物為已知的化合物或可藉由類似於那些在文獻中所述之途徑而製備（參見例如 R. Götz 和 N. Götz 之 WO 2001/060776；R. Götz 等人之 WO 2000/075095；M. Benbakkar 等人於 Synth. Commun. (1989), 19 (18), 3241-3247；S. Jain 和 T. Seshadri 於 Proc. Indian Acad. Sci. Sect. A., (1955), 42, 279；N. Ahmad 等人於 J. Org. Chem., (2007), 72 (13), 4803-4815；F. Effenberger 等人之 Chem. Ber., (1986), 119, 3394-3404 與其中的參考文獻）。

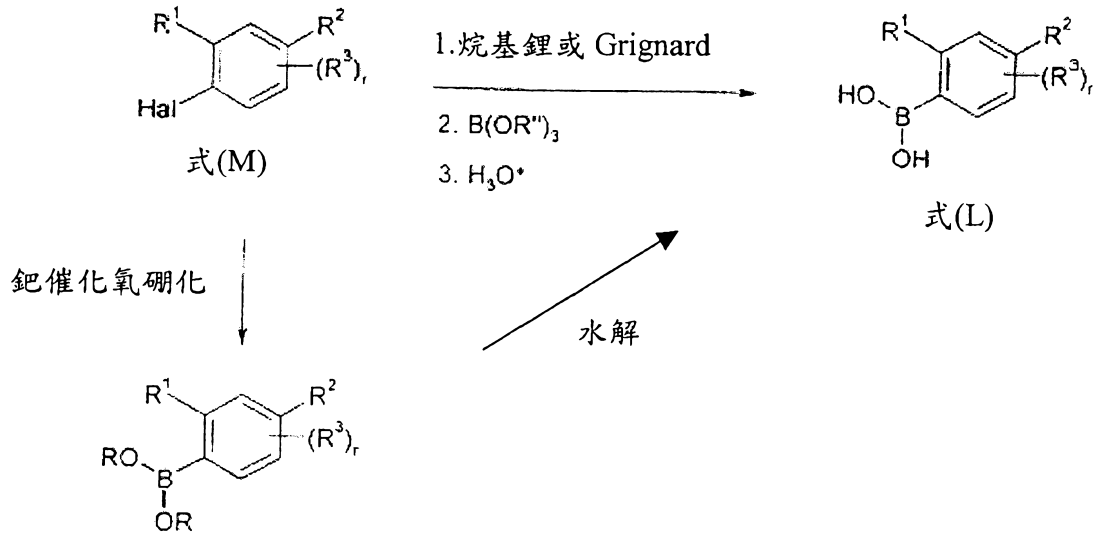
式(K)化合物可從式(L)化合物而製備，其係藉由以在適合的溶劑中（例如，氯仿）的四乙酸鉛在 25℃ 至 100℃ 下（較佳地為 25-50℃）及視需要在催化劑，如二乙酸汞的存在下根據在文獻中所述之步驟而處理(例如，參見 K. Shimi, G. Boyer, J-P. Finet 和 J-P. Galy 於 Letters in Organic Chemistry, (2005), 2, 407-409；J. Morgan 和 J. Pinhey 於 J.

Chem. Soc. Perkin Trans. 1；(1990), 3, 715-720）。



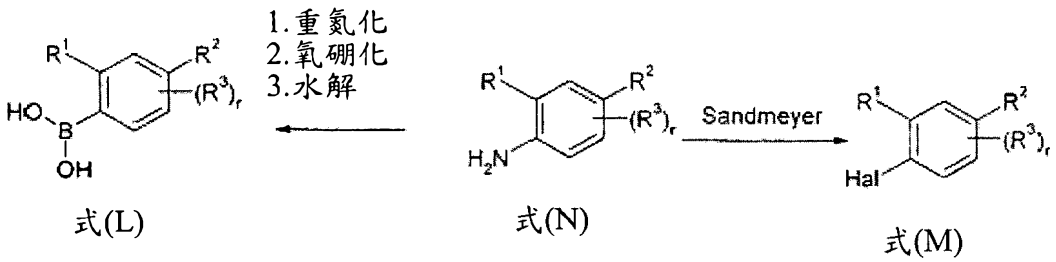
式(L)　　式(K)

式(L)之芳基硼酸可從其中 Hal 為溴或碘之式(M)之芳基鹵藉由已知的方法而製備（參見例如 W. Thompson 和 J. Gaudino 於 J. Org. Chem., (1984), 49, 5237-5243 及 R. Hawkins 等人於 J. Am. Chem. Soc., (1960), 82, 3053-3059）。因此，式(M)之芳基鹵可以鹵化烷基鋰或烷基鎂在低溫下處理，並允許所獲得的芳基鎂或芳基鋰試劑與硼酸三烷酯 $B(OR'')_3$，較佳地為硼酸三甲酯反應，得到二烷基硼酸芳酯，可將其在酸性條件下水解成所欲之式(L)之硼酸。或者，化合物(M)成為化合物(L)之相同的整體轉變作用可經由在使用已知試劑的已知條件下以鈀催化之氧硼化反應(borylation)（參見例如 T. Ishiyama, M. Murata, N. Miyaura 於 J. Org. Chem., (1995), 60, 7508-7501；及 K. L. Billingsley, T. E. Barder, S. L. Buchwald 於 Angew. Chem. Int. Ed. (2007), 46, 5359-5363），接著藉由中間物硼酸酯的水解而達成。



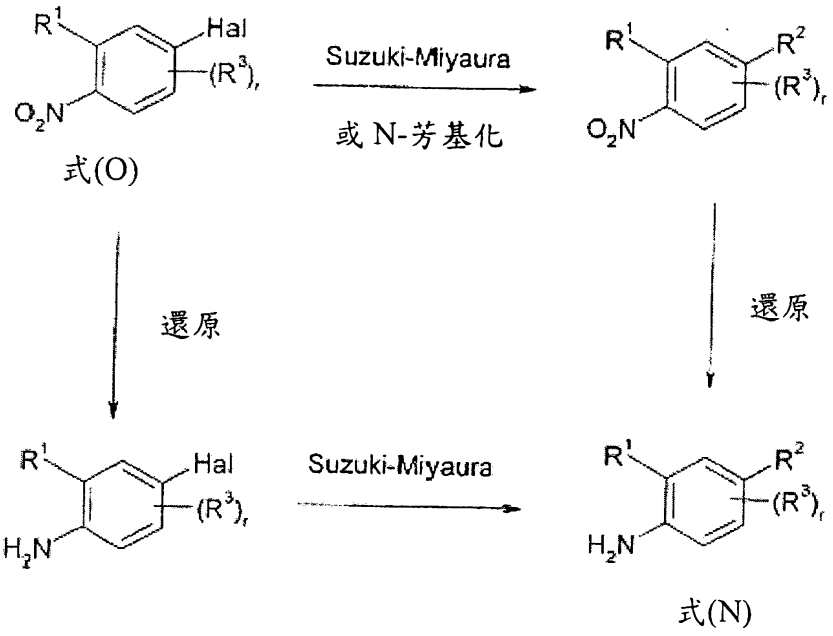
式(M)之芳基鹵為已知的化合物，或可藉由已知的方法從已知的化合物而製得。例如，式(M)之芳基鹵可從式(N)之苯胺經由對應之重氮鹽的已知方法而製備，例如，以山德梅爾(Sandmeyer)反應(參見例如 John Wiley and Sons 的 J. March 於第三版 Advanced Organic Chemistry 的第 647-648 頁與其中的參考文獻)。額外的實例也參考 W. Denny 等人於 J. Med. Chem., (1991), 34, 217-222；P. Knochel 等人於 Synthesis, (2007), No. 1, 81-84。

另外，式(N)化合物可經由中間物芳基重氮鹽在使用已知試劑的已知條件下以鈀催化之氧硼化反應(參見例如 D. M. Willis, R. M. Strongin 於 Tetrahedron Lett., (2004), 41, 8683-8686)，接著藉由中間物硼酸酯的水解而直接轉化成式(L)化合物。



式(L)　　式(N)　　式(M)

式(N)之苯胺為已知的化合物，或可從已知的化合物藉由已知的方法而製得。例如，式(N)之苯胺可從式(O)之硝苯（其中 Hal 為氯、溴、碘或假鹵素，如磺酸 C_1-C_4 鹵烷酯，尤其為三氟甲磺酸酯）而製備，該製備係藉由與芳基-或雜芳基硼酸，R^2-$B(OH)_2$，或其適合的鹽或酯在鈴木-宮浦條件下，或與含有 N-H 之雜芳香族環，R^2-H 在 N-芳基化條件下反應，接著藉由標準的方法還原硝基。或者，式(O)化合物可先還原成苯胺及苯胺在鈴木-宮浦條件下交叉偶合（參見例如 A. Maj. L. Delaude, A. Demonceau 和 A. Noels 於 Tetrahderon, (2007), 63, 2657-2663；F. Bellina, A. Carpita 和 R. Rossi 於 Synthesis (2004), 15, 2419-2440；及 A. Suzuki 於 Journal of Organometallic Chemistry, (2002), 653, 83-90）。



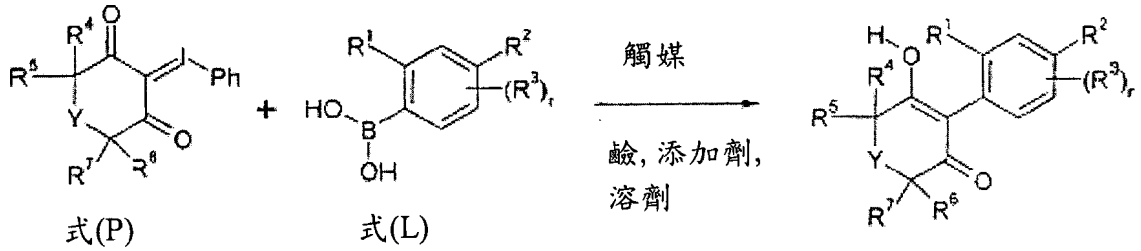
式(O)　　式(N)

式(O)之硝苯為已知的化合物，或可從已知的化合物藉由已知的方法而製備。

在另外的方法中，式(A)化合物可從式(P)化合物藉由與式(L)之芳基硼酸在適合的鈀催化劑及鹼的存在下反應而製備，較佳地在適合的溶劑中。適合的鈀催化劑通常為鈀(II)或鈀(0)錯合物，例如二鹵化鈀(II)、乙酸鈀(II)、硫酸鈀(II)、二氯化雙(三苯膦)鈀(II)、二氯化雙(三環戊膦)鈀(II)、二氯化雙(三環己膦)鈀(II)、雙(二亞苯甲基丙酮)鈀(0)或肆(三苯膦)鈀(0)。鈀催化劑也可從鈀(II)或鈀(0)化合物藉由與所欲之配位基錯合而〝當場〞製備，例如，藉由將欲錯合之鈀(II)鹽，例如二氯化鈀(II)（$PdCl_2$）或乙酸鈀(II)（$Pd(OAc)_2$）與所欲之配位基，例如三苯膦（PPh_3）、三環戊膦或三環己膦及所選擇的溶劑與式(P)化合物、式(L)化合物及鹼一起組合。雙芽配位基也適合，例如 1,1'-雙(二苯膦基)二茂鐵或1,2-雙(二苯膦基)乙烷。C-C 偶合反應所欲之鈀(II)錯合物或鈀(0)錯合物係藉由加熱反應介質而因此〝當場〞形成，並

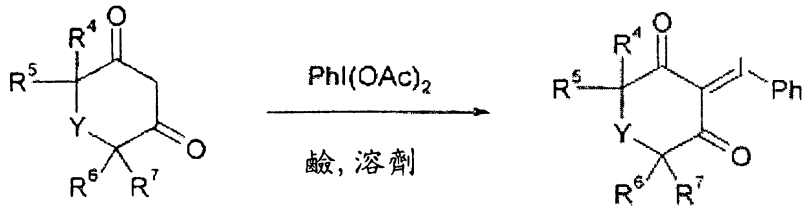
接著引發 C-C 偶合反應。

鈀催化劑係以式(P)化合物為基準從 0.001 至 50mol% 之量被使用，較佳地以從 0.1 至 15mol% 之量。更佳地，鈀來源為乙酸鈀，鹼為氫氧化鋰及溶劑為 1,2-二甲氧基乙烷與水以 4：1 至 1：4 之比的混合物。反應也可在其他的添加劑存在下進行，如四烷基銨鹽，例如溴化四丁基銨：



式(P)　　式(L)　　式(A)

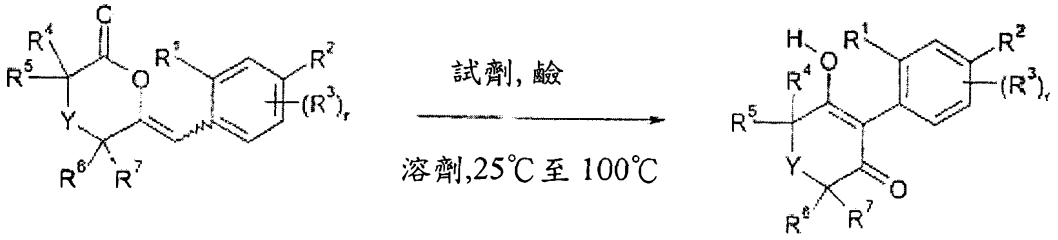
式(P)化合物可從式(J)化合物藉由根據 K. Schank 和 C. Lick 於 Synthesis, (1983), 392-395 或 Z. Yang 等人於 Org. Lett. (2002), 4 (19), 3333-3336 之步驟以(二乙醯氧基)碘苯的處理而製備：



式(J)　　式(P)

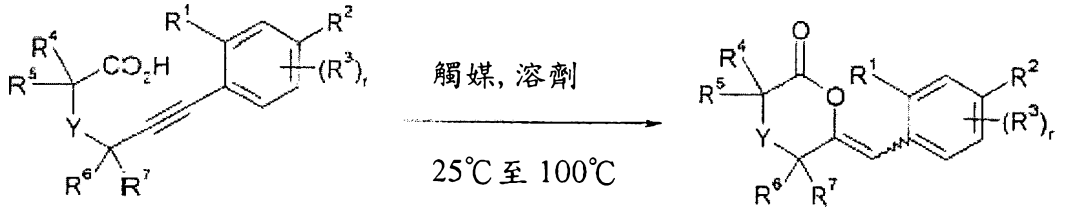
在另外的方法中，式(A)化合物可經由在促進重排之試劑，如金屬烷醇化物（較佳地，以關於式(Q)化合物計等於或大於 100% 之量）或氰化物陰離子（例如，0.001-25% 之氰化鉀，0.001-25% 之氰化鈉）或氰醇（較佳地，以關於式(Q)化合物計 0.001-25% 之丙酮氰醇）的存在下重排式(Q)

化合物而製備。該反應視需要在適合的溶劑中（例如，乙腈）於適合的溫度下（典型地，25-100℃）及以適合的鹼（如三乙胺）執行。



式(Q)　　式(A)

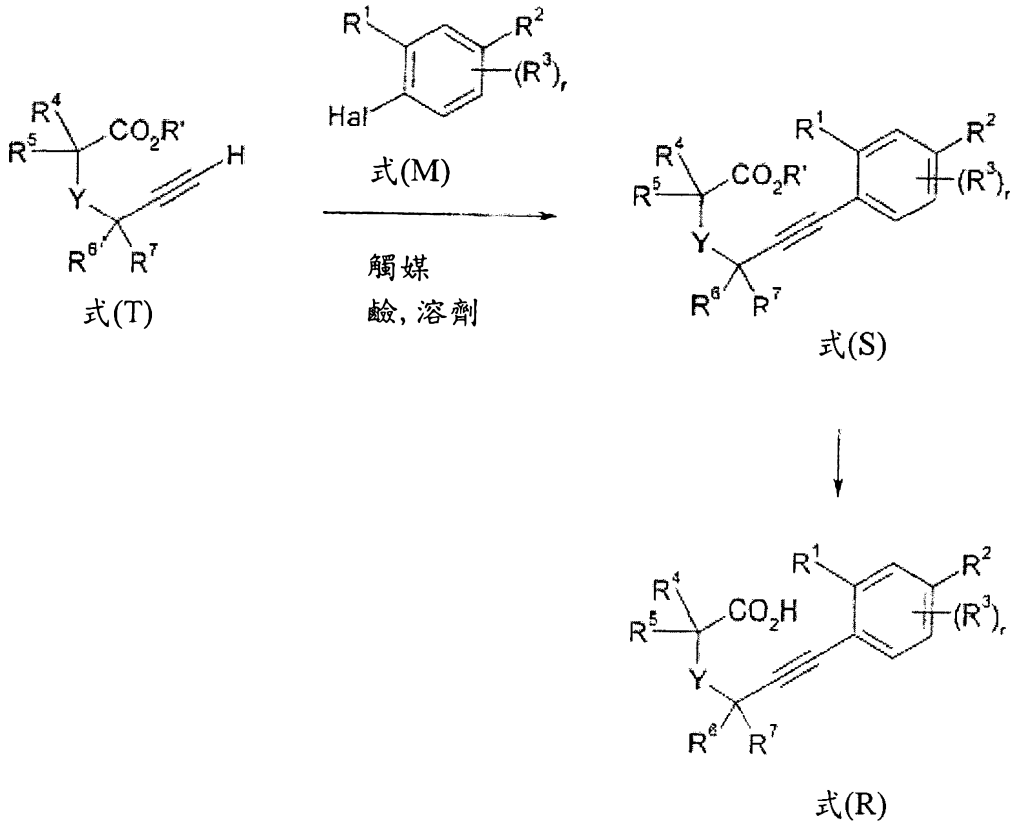
式(Q)化合物可從式(R)化合物藉由在適合的溶劑存在下（例如，乙腈）於適合的溫度下（典型地，25℃至 150℃）及視需要在微波照射下以促進內酯化反應之催化劑（如二氯化鈀(II)、氯化金(I)或碳酸銀），較佳地以關於式(R)化合物計 0.001-50%之碳酸銀處理而製備。類似的內酯化反應為文獻中已知的（參見例如 P. Huang 和 W. Zhou 於 Tetrahderon Asymmetry (1991), 2 (9), 875-878; 及 H. Harkat, J-M, Weibel, P. Pale 於 Tetrahderon Letters (2006), 47 (35), 6273-6276）。



式(R)　　式(Q)

式(R)化合物可藉由其中 R'為烷基（較佳地為甲基或乙基）之式(S)化合物水解而製備，而式(S)化合物可從式(T)化合物而製備，該製備係藉由與式(M)化合物在適合的鈀催

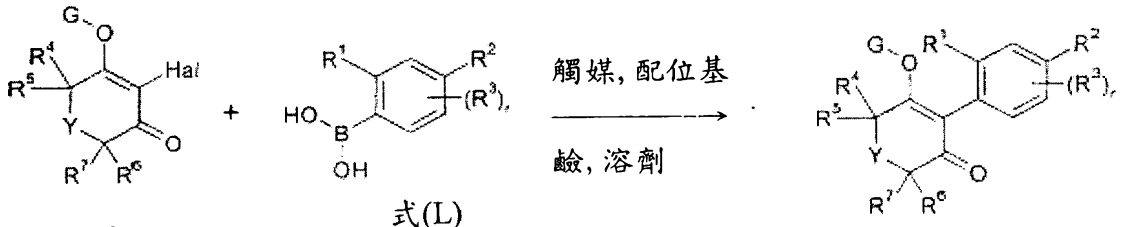
化劑（例如，二氯化雙(三苯膦)鈀(II)、肆(三苯膦)鈀(0)或乙酸鈀在適合的配位基存在下）存在下的索諾加蘇羅（Sonogashira）偶合反應，該催化劑典型地具有以式(T)化合物計 0.001-25%之量，該製備視需要在適合的銅共同催化劑（例如，典型地具有以式(T)化合物計 0.001-50%之量的碘化亞銅(I)），適合的鹼（如二乙胺、三乙胺、六氫吡啶或吡咯啶）的存在下，該鹼也可被用作溶劑，或視需要在替換的溶劑中，如 1,4-二噁烷、N,N-二甲基乙醯胺或 N,N-二甲基甲醯胺，及視需要在微波照射下反應。類似的索諾加蘇羅偶合反應為文獻中已知的（參見例如 S. Hagen, M. Huband, W. Jiao, T. Kaneko, S. N. Maiti, M. Meinick, K. Romero, M. Patterson, X. Wu 於 Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters (2006), 16 (20), 5392-5397；N. Leadbeater 和 B. Tominack 於 Tetrahedron Lett., (2003), 8653-8656；Z. Gan 和 R. Roy 於 Canadian Journal of Chemistry (2002), 80 (8), 908-916；及 K. Sonogashira 於 J. Organomet. Chem., (2002), 653, 46-49 與其中的參考文獻）。



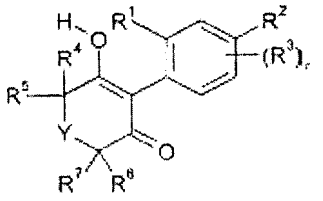
式(T)化合物為已知的化合物，或可藉由類似於那些在文獻中所述之途徑而製備（參見例如 I. Drizin 等人於 WO 2001/066544；M. Yamamoto 於 Journal of Chemistry Research, Synopses (1991), (7), 165；P. Machin 於 US4774253；M. Morgan 和 E. Heyningen 於 J. Am. Chem. Soc., (1957), 79, 422-424；N. Petiniot, A. J. Anciaux, A. F. Noels, A. J. Hubert, P. Teyssie 於 Tetrahedron letters, 1978, 14, 1293-42；及 A. F. Noels, A. Demonceau, N. Petiniot, A. J. Hubert, P. Teyssie 於 Tetrahedron (1982), 38 (17), 2733-9）。

在另外的方法中，式(A)化合物可從式(I)或(1A)化合物（其中 G 為 C_{1-4} 烷基）藉由水解而製備，較佳地，在酸催化劑，如氫氯酸的存在下及視需要在適合的溶劑，如四氫呋喃的存在下。式(I)或(1A)化合物（其中 G 較佳地為 C_{1-4}

烷基）可藉由將式(U)化合物（其中G較佳地為C_{1-4}烷基及Hal為鹵素，較佳地為溴或碘）與式(L)之芳基硼酸在適合的鈀催化劑（例如，以關於式(U)化合物計0.001-50%之乙酸鈀(II)）與鹼（例如，以關於式(U)化合物計1至10當量磷酸鉀）存在下及較佳地在適合的配位基（例如，以關於式(U)化合物計0.001-50%之(2-二環己膦基)-2',6'-二甲氧基聯苯）存在下及在適合的溶劑中（例如，甲苯）於較佳地介於25℃與200℃之間反應而製備。類似的偶合反應為文獻中已知的（參見例如Y. Song, B. Kim和J. -N. Heo於Tetrahedron Letters (2005), 46 (36), 5987-5990）。



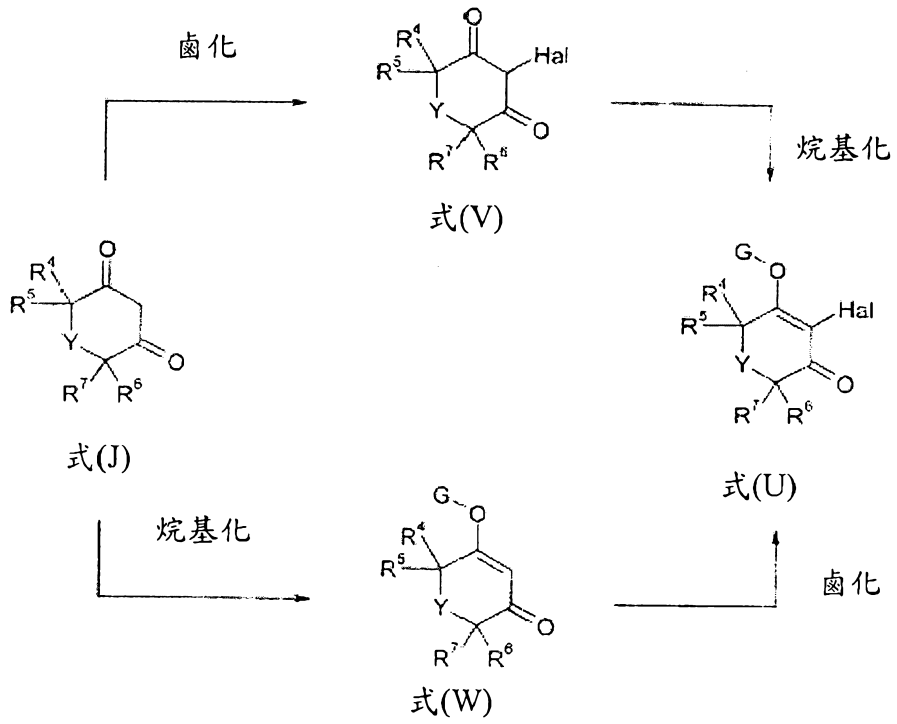
式(U)　　式(L)　　(1)或(1A)



式(A)

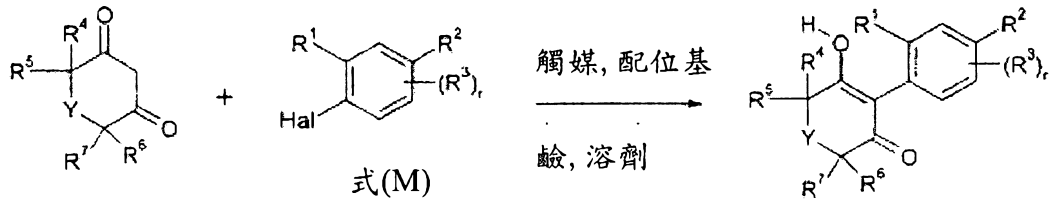
式(U)化合物可藉由鹵化式(J)化合物，接著將所得式(V)之鹵化物與C_{1-4}烷基鹵或原甲酸三-C_{1-4}烷酯在已知條件下的烷基化反應而製備，例如藉由R. Shepherd和A. White(J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1 (1987), 2153-2155)及Y. -L. Lin等人（Bioorg. Med. Chem. (2002), 10, 685-690）之步驟。

或者，式(U)化合物可藉由將式(J)化合物以烷基化劑，如 C_{1-4} 烷基鹵或原甲酸三-C_{1-4} 烷酯烷基化及將所得式(W)之烯酮在已知的條件下鹵化而製備（參見例如 Y. Song, B. Kim 和 J. –N. Heo 於 Tetrahedron Letters (2005), 46 (35), 5987-5990）。



在另外的方法中，式(A)化合物可藉由將式(J)化合物與式(M)化合物反應而製備，該製備係在適合的鈀催化劑（例如，以關於式(J)化合物計 0.001-50% 之乙酸鈀(II)）與鹼（例如，以關於式(J)化合物計 1 至 10 當量磷酸鉀）存在下及較佳地在適合的配位基（例如，以關於式(J)化合物計 0.001-50% 之(2-二環己膦基)-2',4',6'-三異丙基聯苯）存在下及在適合的溶劑中（例如，二噁烷）於較佳地介於 25℃ 與 200℃ 之間及視需要在微波加熱下反應。類似的偶合反應為文獻中已知的（參見例如 J. Fox, X. Huang, A. Chieffi, S.

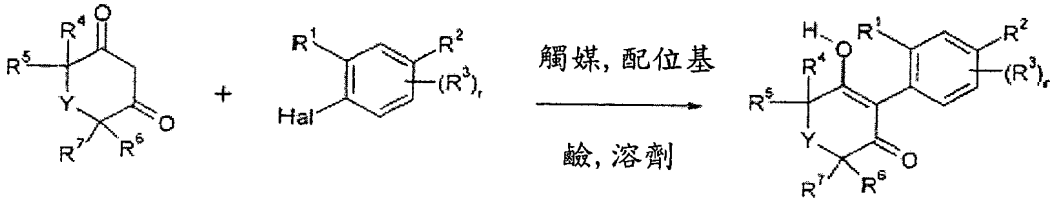
Buchwald 於 J. Am. Chem. Soc. (2000), 122, 1360-1370；B. Hong 等人於 WO 2005/000233）。或者，式(A)化合物可藉由將式(J)化合物與式(M)化合物反應而製備，該製備係在適合的銅催化劑（例如，以關於式(J)化合物計 0.001-50%之碘化亞銅(I)）與鹼（例如，以關於式(J)化合物計 1 至 10 當量碳酸銫）存在下及較佳地在適合的配位基（例如，以關於式(J)化合物計 0.001-50%之 L-脯胺酸）存在下及在適合的溶劑中（例如，二甲基亞碸）於較佳地介於 25℃與 200℃之間反應。類似的偶合反應為文獻中已知的（參見例如 Y. Jiang, N. Wu, H. Wu, M. He 於 Synlett., (2005), 18, 2731-2734, X. Xie, G. Cai, D. Ma 於 Organic Letters (2005), 7 (21), 4693-4695）。



式(J)　　式(M)　　式(A)

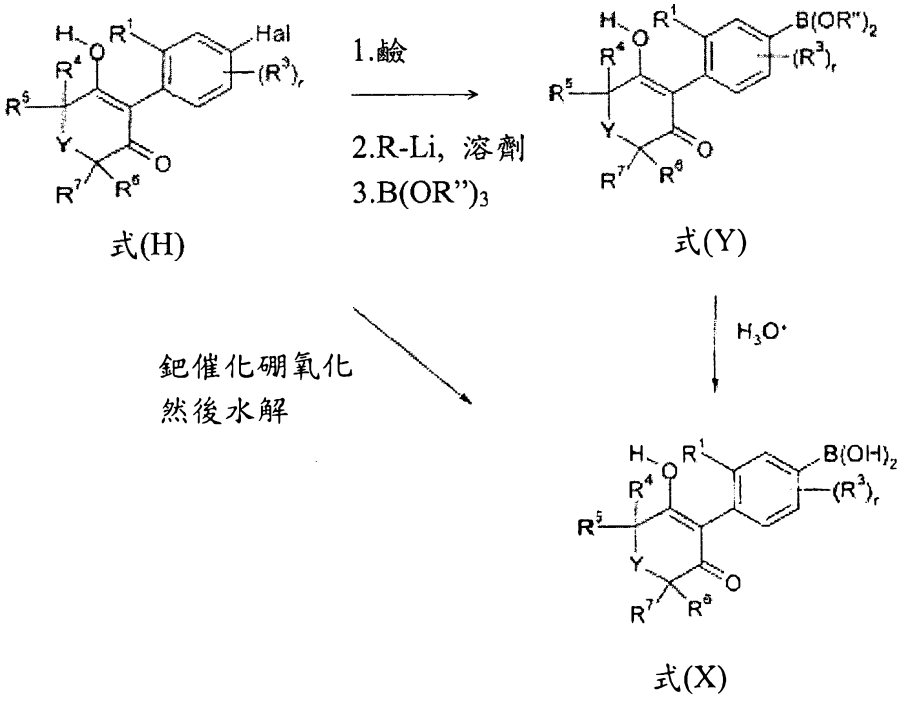
在另外的方法中，式(A)化合物可從式(X)化合物而製備，該製備係藉由與其中 Hal 較佳地為氯、溴、碘或假鹵化物，如磺酸 C_1-C_4 鹵烷酯，尤其為三氟甲磺酸酯之芳基-或雜芳基鹵化物，R^2-Hal 在先前所述之鈴木-宮浦條件下，或與含有 N-H 之雜芳香族化合物，R^2-H 在以銅催化之條件下的交叉偶合反應，如例由 P. Lam 等人於 Tetrahedron Lett., (1998), 39 (19), 2941-2944；及 P. Lam, G. Vincent, C. G. Clark, S. Deudon, P. K. Jadhav 於 Tetrahedron Lett., (2001),

42, 3415-3418 所述。式 X 化合物特別被設計成用於合成式(I)化合物之中間物。



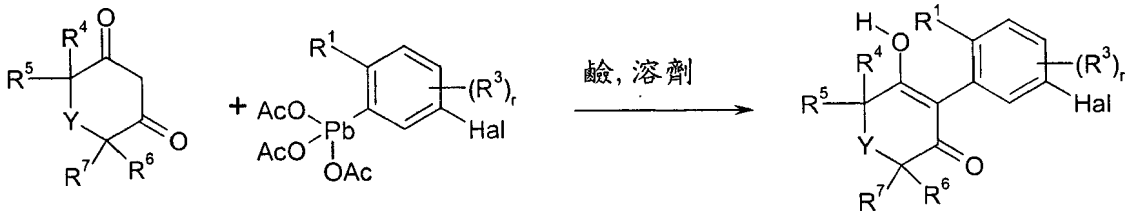
式(J) 式(M) 式(A)

式(X)化合物可從式(H)化合物（其中 Hal 較佳地為碘或溴）而製備，該製備係藉由以適合的鹼（如氫化鈉或氫化鉀）在適合的溶劑中（如四氫呋喃或二乙胺）處理，接著藉由金屬-鹵素交換反應（較佳地藉由以烷基鋰試劑，如正-丁基鋰、第二丁基鋰或第三丁基鋰，或有機鎂試劑，如氯化異丙基鎂處理）及接著以硼酸三烷酯 $B(OR")_3$（較佳地為硼酸三甲酯）處理，得到式(Y)之硼酸芳酯。式(Y)化合物可在酸性條件下水解，得到式(X)之硼酸。或者，式(X)化合物可從式(H)化合物（其中 Hal 較佳地為碘、溴、鹵或假鹵化物，如磺酸 C_1-C_4 鹵烷酯，尤其為三氟甲磺酸酯）在類似於那些製備化合物(L)所參考之已知的以鈀催化之氧硼化反應條件下而製備。



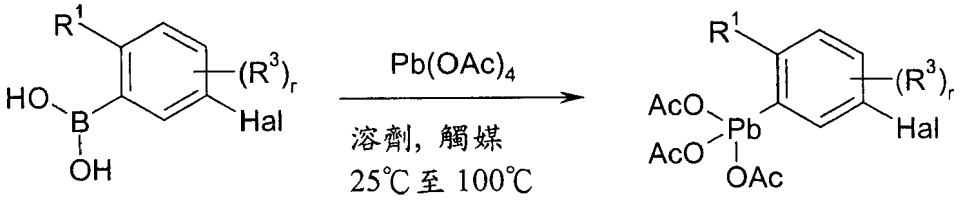
式(H)　　式(Y)　　式(X)

式(H)化合物可如先前所述而製備。或者，式(H)化合物可從式(J)化合物而製備，該製備係藉由與式(Z)化合物在類似於那些用於從式(K)化合物製備式(A)化合物的條件下反應。



式(J)　　式(Z)　　式(H)

式(Z)化合物可從式(Y)化合物藉由類似於那些用於從式(L)化合物製備式(K)化合物所述之方法而製備。

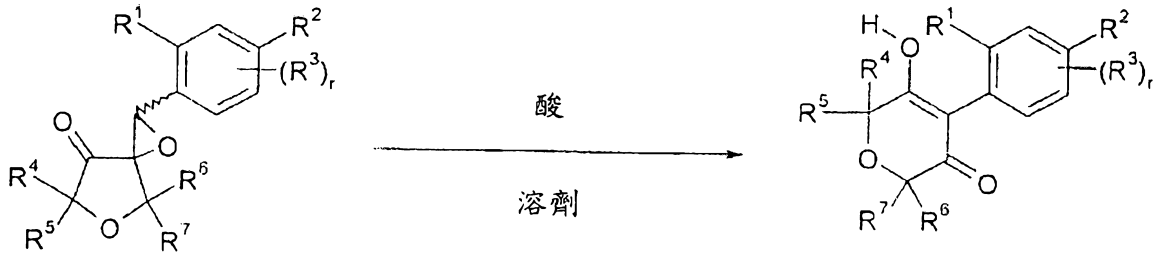


式(Z)　　式(Y)

式(Z)化合物為已知的化合物（參見例如 R. Gross 等人 J. Med. Chem., (2005), 48，5780-5793，S. Marcussio 等

人.,WO99/12940，以及 W.-W. Liao 及 T. Muller, Synlett (2006), 20,3469-3473），或者可藉由已知的方法從已知的化合物而製備，如例用於製備式(L)化合物所述之方法。

在另一方案當中，式(A)化合物，其中 Y 為氧者，可藉由使用會促進重排反應的試劑或觸媒(例如合適的布氏酸或路易酸)在視需要合適的溶劑之下處理式(AA)化合物而加以製備。



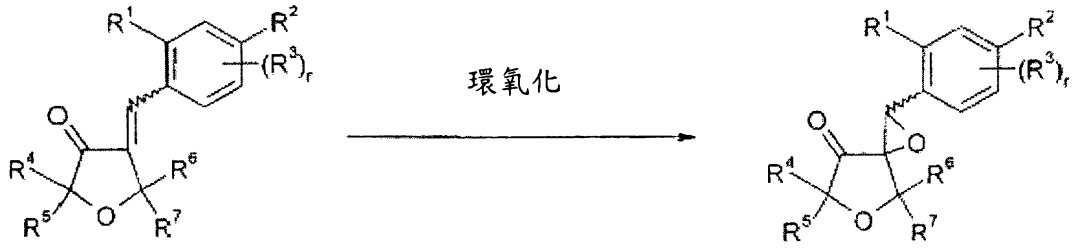
式(AA)

式(A)
其中 Y 為 O

合適的酸包括布氏酸，例如硫酸，鹽酸和對-甲苯磺以及合適的路易酸例如三氟化硼醚酸酯和過氯酸鋰(例如參見 M. Paulson, M. Daliya and C. Asokan, Synth. Commun. (2007)，37(5)，661-665；S. Sankararaman and J. Nesakumar, J. Chem, Soc, Perkin Trans. 1, (1999)，(21)，3173-3175；K. Rehse and R. Bienfait, Archiv der Pharmazie, (1984),317(5), 385-93. Kamath, A. Sahasrabudhe, B. Bapat and S. Kulkarni, Indian J. Chem., Section B(1981)，20B(12)，1094-6；G. Buchanan and D. Jhaveri, J. Org. Chem.(1961),26 4295-9；以及 H. House, Richard L. Wasson, J. Am. Chem. Soc., (1956),78,4394-400)。其中以硫酸為特佳者。合適的溶劑為該等選自與所使用的酸相容者，以及包

括二氯甲烷，二氯乙烷，二乙醚，乙酸，甲苯或苯。

式(AA)化合物可視需要在合適溶劑中使式(BB)化合物的環氧化反應而加以製備。

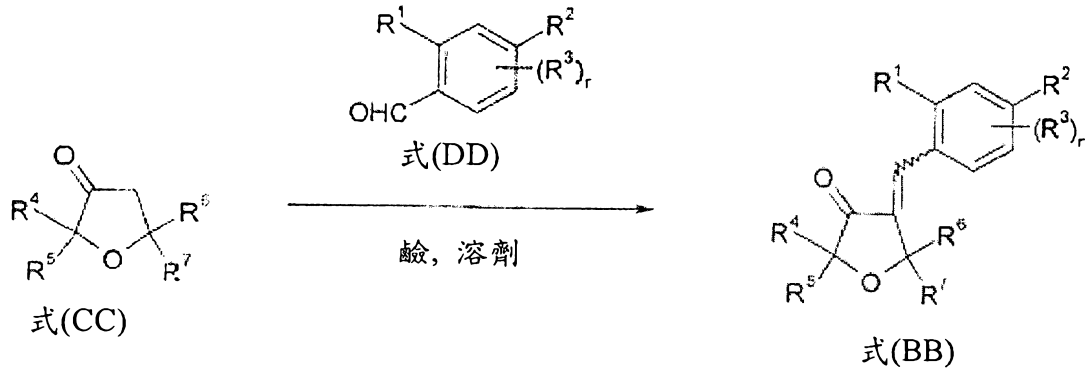


水平(BB)　　式(AA)

環氧化反應可以合適的氧化劑例如二甲基二噁烷，過氯酸鈉，過氧化氫或三級-丁基過氧化物(與合適的鹼例如鹼金屬氫氧化物或碳酸酯，鹼土金屬氫氧化物或碳酸酯，或有機鹼例如,8-二氮雜二環[5.4.0]-十一碳-7-烯合併)、於合適的溶劑(例如甲醇，乙醇或二氯甲烷)中以及在合適的溫度之下處理式(BB)化合物而進行。類似的反應在文獻中係習知的(例如參考 A. Halasz, Z. Jambor, A. Levai, C. Nemes, T. Patonary and G. Toth. J. Chem. Soc, Perkin Trans. 1, (1996),(4), 395-400；N. Yousif, F.Gad, A. Fahmy, M. Amine and H. Sayed, Phosphorus, Sulsur and Silicon and the Related Elements (1996)，117,11-19；T. Ooi, D. Ohara, M. Tamura and K. Maruoka, J. Am. Chem. Soc., (2004), 126(22),6844-6845；A. Amr, H. Hayam and M. Abdula, Archiv der Pharmazie, (2005), 338(9)，433-440; 以及 K. Drauz, S. M. Roberts, T. Geller and A. Dhanda, US 6538105(B1)。較佳者，環氧化反應係在使用過氧化氫以及

金屬氫氧化物(特別是是氫氧化鋰或氫氧化鈉)、在甲醇中以及在介於-10℃和 60℃之間而進行。

式(BB)化合物可藉由使用式(DD)苯甲醛、於合適的鹼以及視需要在合適的溶劑存在下使式(CC)化合物進行縮合反應而加以製備(參考例如 A. Lagrange, S. Forestier, G. Lang and B. Luppi, EP368717 A1; D. C. Rowlands, US2776239, US19570101; 以及 E. Tamate, Nippon Kagaku Zasshi (1957), 78, 1293-7)。

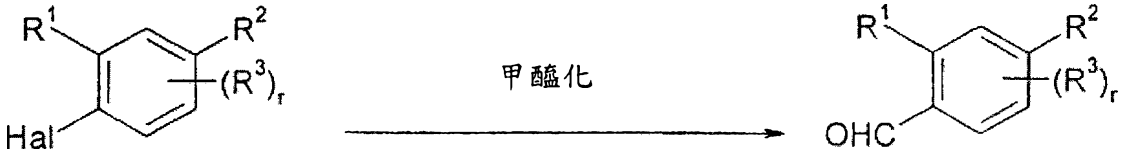


較佳者，鹼為金屬氫氧化物，例如氫氧化鈉或氫氧化鉀，或者金屬氫氧化物，例如甲氧化鈉，乙氧化鈉或三級丁氧化鉀。較佳者，溶劑為二甲氧基乙烷，二噁烷，四氫呋喃，二乙醚或烷基醇，例如甲醇或乙醇。

式(CC)化合物係為習知者(參見例如 M. Newman and W. Reichle, Org. Synth. Coll. Vol. V., (1973), 1024; Y. Zal'kind, E. Venus-Danilova and V. Ryabtseva, Russian Journal of General Chemistry, (1950), 20, 2222-9;M. Bertrand, J. Dulcere, G. Gil, J. Grimaldi and P. Sylvestre-Panthet, Tetrahedron Letters (1976), (18),

1507-8)，或者可藉知方法自習知化合物加以製備。

式(DD)化合物可藉由式(M)化合物(其中 Hal 為氯，溴或碘(較佳為溴或碘)的甲醯化作用而加以製備。

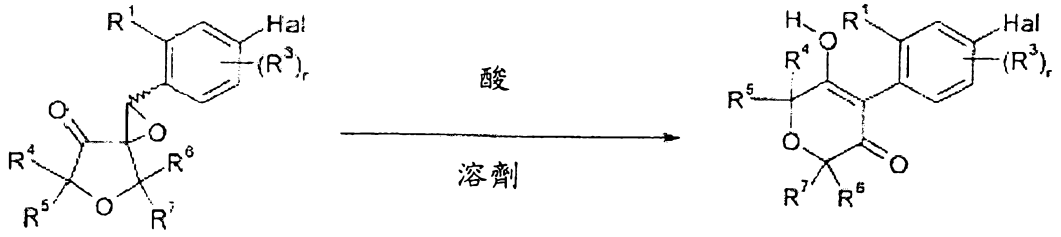


式(M)　　式(DD)

進行芳基鹵化物的甲醯化反應的合適條件係習知者，以及包括例如，以合適的有機金屬試劑(例如異丙基氯化鎂，正-丁基鋰，二級-丁基鋰或三級-丁基鋰)，或者藉由合適的鹼金屬或鹼土金屬(例如鋰或鎂)，於合適的溶劑(例如二乙醚，二甲氧基乙烷或四氫呋喃)處理芳基鹵化物。所得芳基金屬試劑然後經合適的甲醯化試劑例如 N,N-二甲基甲醯胺或 N-甲醯嗎啉反應。或者，式(DD)化合物可藉由使用羰基化試劑(例如一氧化碳)，於合適的觸媒，鹼和還原劑處理式(M)化合物(其中 Hal 可為假鹵素例如三氟甲磺酸鹽)加以製備(例如參考 L. Ashfield and C. Barnard, Org. Process Res. Dev., 11(1),39-43,2007)。

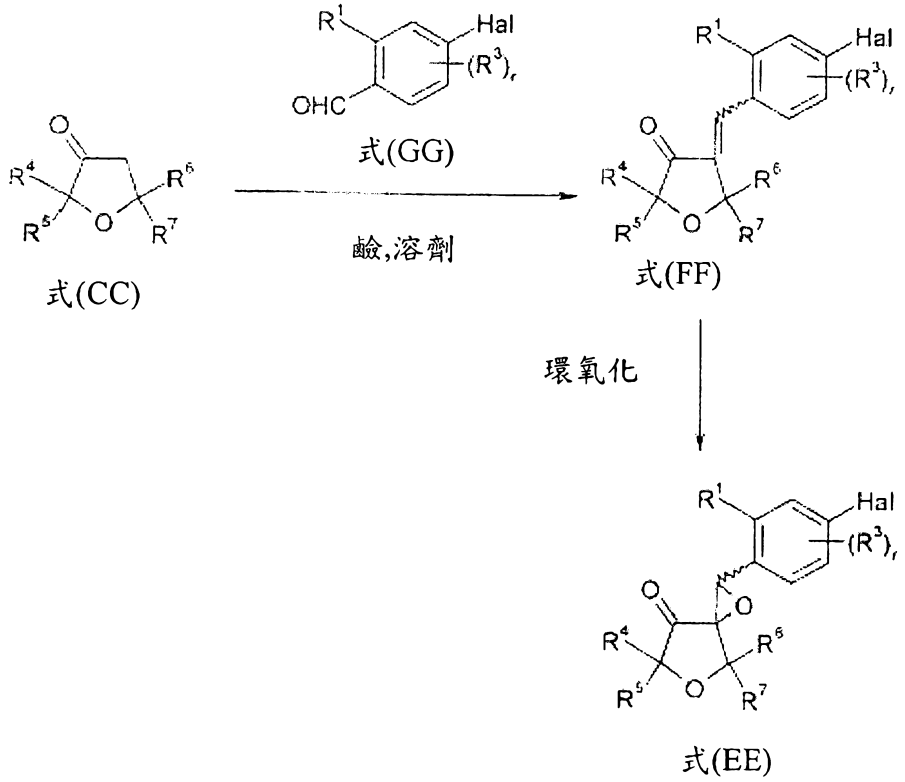
以上所述的方案容許另一獲致式(H)的途徑，以及因此獲致式(I)化合物，其係藉由先前所述方法加以獲致。因此，式(H)化合物(其中 Hal 為氯，溴或碘者)可藉由以合適的布氏酸(例如硫酸，鹽酸以及對-甲苯磺酸)，或合適的路易酸(例如三氟化硼醚酯和過氯酸鋰)，以在視需要於合適的溶劑(例如二氯甲烷，二氯乙烷，二乙醚，乙酸，甲苯或苯)之下處

理式(EE)化合物而加以製備。又以硫酸為特佳者。



式(EE)　　式(H)

式(EE)化合物可製備於式(FF)化合物其本身，其係藉由使用式(CC)化合物在先前所述條件下使式(GG)的苯甲醛進行縮合反應而加以製備。



式(GG)化合物可藉由習知方法自習知化合物加以製備。例如，式(GG)化合物(其中 Hal 為氯或溴)可在先前所述用於製備式(DD)化合物的條件下藉由式(HH)芳基碘的甲醯化加以製備。式(HH)化合物為習知化合物或可藉習知方法

加以製備，例如在山德梅爾反應或相關條件下藉由習知式(II)的習知苯胺的碘化加以製備。

式(B)，(H)，(X)，(AA)和(EE)化合物係為新穎者且已被特定地設計用作為合成式(I)化合物的中間物。

根據本發明的式 I 化合物可以如合成法中所獲得的未經修改之形式被用作除草劑，但是彼等通常以各種方式使用調配佐劑，如載劑、溶劑及表面活性物質而調配成除草組成物。調配物可具有各種物理形式，例如具有粉劑、凝膠、可濕性粉劑、水分散性顆粒、水分散性錠劑、泡騰壓製錠劑、可乳化濃縮劑、可微乳化濃縮劑、水包油型乳液、油懸劑、水性分散劑、油性分散劑、懸乳劑、膠囊懸浮劑、可乳化顆粒、可溶性液體、水溶性濃縮劑（具有水與水互溶之有機溶劑作為載劑）、浸漬型聚合物膜的型式或從例如 1999 年的第 5 版植物保護產品的發展及 FAO 規格的使用手冊（Manual on Development and Use of FAO Specifications for Plant Protection Products）已知的其他型式。該等調配物可直接被使用或在使用之前被稀釋。稀釋之調配物可以例如水、液體肥料、微營養素、生物有機體、油或溶劑製備。

調配物可以例如藉由將活性成分與調配佐劑混合而製備，以便獲得具有細碎的固體、顆粒、溶液、懸浮液或乳液型式的組成物。活性成分也可與其他佐劑調配，例如細碎的固體、礦物油、植物油、修改之植物油、有機溶劑、水、表面活性物質或其組合物。活性成分也可包括在由聚

合物所組成的非常細微膠囊中。微膠囊包括在多孔載劑中的活性成分。該載劑能夠使活性成分以受控制的量釋放至其周圍中（例如，緩慢釋放）。微膠囊經常具有從 0.1 至 500 微米的直徑。彼等包括具有以膠囊重量計從約 25 至 95 %之量的活性成分。活性成分可以單片固體形式、在固體或液體分散劑中的粒子形式或適合的溶液形式存在。包膠膜包含例如天然及合成膠、纖維素、苯乙烯-丁二烯共聚物、聚丙烯腈、聚丙烯酸酯、聚酯、聚醯胺、聚尿素、聚胺基甲酸酯或化學修改之聚合物及黃原酸澱粉或熟習所屬相關技術領域者已知的其他聚合物。或者，有可能形成其中活性成分以細碎的粒子形成存在於基底物質的固體基質中的非常細微膠囊，但是在該例子中，微膠囊未包膠。

適合於製備根據本發明的組成物的調配佐劑就其本身而言為已知的。可使用下列者作為液體載劑：水、甲苯、二甲苯、石油醚、植物油、丙酮、甲乙酮、環己酮、酸酐、乙腈、乙醯苯、乙酸戊酯、2-丁酮、碳酸丁烯酯、氯苯、環己烷、環己醇、乙酸之烷酯、二丙酮醇、1,2-二氯丙烷、二乙醇胺、對-二乙苯、二甘醇、松脂酸二甘醇酯、二甘醇丁醚、二甘醇乙醚、二甘醇甲醚、N,N-二甲基甲醯胺、二甲基亞碸、1,4-二噁烷、二伸丙甘醇、二伸丙甘醇甲醚、二苯甲酸二伸丙甘醇酯、二普西托（diproxitol）、烷基吡咯啶酮、乙酸乙酯、2-乙基己醇、碳酸乙烯酯、1,1,1-三氯乙烷、2-庚酮、α-蒎烯、d-檸、乳酸乙酯、乙二醇、乙二醇丁醚、乙二醇甲醚、γ-丁內酯、甘油、乙酸甘油酯、二乙酸甘油

酯、三乙酸甘油酯、十六烷、己二醇、乙酸異戊酯、乙酸異莰酯、異辛烷、異佛酮、異丙苯、肉豆蔻酸異丙酯、乳酸、月桂胺、亞異丙基丙酮、甲氧基丙醇、甲基異戊酮、甲基異丁酮、月桂酸甲酯、辛酸甲酯、油酸甲酯、二氯甲烷、間-二甲苯、正-己烷、正-辛胺、十八烷酸、乙酸辛胺酯、油酸、油胺、鄰-二甲苯、酚、聚乙二醇（PEG 400）、丙酸、乳酸丙酯、碳酸丙烯酯、丙二醇、丙二醇甲醚、對-二甲苯、甲苯、磷酸三乙酯、三伸乙甘醇、二甲苯磺酸、石蠟、礦物油、三氯乙烯、過氯乙烯、乙酸乙酯、乙酸戊酯、乙酸丁酯、丙二醇甲醚、二甘醇甲醚、甲醇、乙醇、異丙醇及高分子量醇類，如戊醇、四氫呋喃醇、己醇、辛醇、乙二醇、丙二醇、甘油、N-甲基-2-吡咯啶酮與類似物。水通常是稀釋濃縮劑的載劑選擇。適合的固體載劑為例如滑石粉、二氧化鈦、葉蠟石黏土、二氧化矽、鎂鋁海泡石黏土、矽藻土、石灰石、碳酸鈣、膨土、鈣蒙脫石、綿籽殼、小麥粉、大豆粉、浮石、木粉、研磨之核桃殼、木質素及類似的材料，如例在 CRF 180.1001. (c) & (d)中所述。

大多數表面活性物質被有利地用在固體及液體調配物二者中，尤其在那些在使用之前可以載劑稀釋的調配物中。表面活性物質可為陰離子、陽離子、非離子或聚合物，並被用作乳化、濕潤或懸浮劑或其他目的。典型的表面活性物質包括例如烷基硫酸之鹽類，如月桂基硫酸二乙醇銨；烷芳基磺酸之鹽類，如十二烷基苯磺酸鈣；烷酚-環氧烷烴加成產物，如壬酚乙氧基化合物；醇-環氧烷烴加成產

物，如三癸醇乙氧基化合物；肥皂，如硬脂酸鈉；烷萘磺酸之鹽類，如二丁萘磺酸鈉；磺基丁二酸鹽之二烷酯，如二(2-乙己基)磺基丁二酸鈉；山梨醇酯，如油酸山梨醇酯；四級胺，如氯化月桂基三甲基銨；脂肪酸之聚乙二醇酯，如聚硬脂酸乙二醇酯；環氧乙烷與環氧丙烷之嵌段共聚物；及單-及二-烷基磷酸酯之鹽類；及也在例如紐澤西州Ridgewood之MC出版公司於1981年之"McCutcheon's Detergents and Emulsifiers Annuals"中所述之另外的物質。

經常可用在殺害蟲調配物中的更多佐劑包括結晶抑制劑、黏度修改物質、懸浮劑、染料、抗氧化劑、起泡劑、光吸收劑、混合輔助劑、除泡劑、複合劑、中和或pH-修改物質與緩衝劑、腐蝕抑制劑、香料、濕潤劑、吸收改良劑、微營養素、增塑劑、助滑劑、潤滑劑、分散劑、增稠劑、抗冷凝劑、微生物殺菌劑及也為液體與固體肥料。

調配物也可包含額外的活性物質，例如更多的除草劑、除草劑安全劑、植物生長調節劑、殺真菌劑或殺昆蟲劑。

根據本發明的組成物可另外包括含有植物或動物來源之油、礦物油、該等油的烷酯或該等油及油衍生物之混合物的添加劑。在根據本發明的組成物中所使用的添加劑之量通常係以噴霧混合物為基準計從0.01至10%。例如，在已製備好噴霧混合物之後，可將油添加劑以所欲之濃度加入噴霧槽中。較佳的油添加劑包含礦物油或植物來源之油，例如油菜籽油、橄欖油或向日葵油；乳化之植物油，

如 AMIGO®（Rhöne-Poulenc Canada Inc.）；植物來源之油的烷酯，例如甲基衍生物，或動物來源之油的烷酯，如魚油或牛肉脂。較佳的添加劑包括例如基本上 80 重量%之魚油之烷酯及 15 重量%之甲基化油菜籽油作為活性組份，並也包括 5 重量%之習知的乳化劑及 pH 修改劑。尤其佳的油添加劑包含 C_8-C_{22} 脂肪酸之烷酯，尤其為 C_{12}-C_{18} 脂肪酸之甲基衍生物，例如月桂酸、棕櫚酸及油酸之甲酯為重要的添加劑。那些酯已知為月桂酸甲酯（CAS-111-82-0）、棕櫚酸甲酯（CAS-112-39-0）及油酸甲酯（CAS-112-62-9）。較佳的脂肪酸甲酯衍生物為 Emery® 2230 及 2231（Cognis GmbH）。那些及其他的油衍生物也從南伊利諾大學於 2000 年的第 5 版之 Compendium of Herbicide Adjuvants 已知。

油添加劑的施予及作用可藉由將彼等與表面活性物質，如非離子、陰離子或陽離子界面活性劑組合而進一步改進。適合的陰離子、非離子及陽離子界面活性劑的實例陳列在 WO 97/34485 的第 7 及 8 頁中。較佳的表面活性物質為十二烷基苯磺酸鹽類型，尤其為其鈣鹽之陰離子界面活性劑，並也為脂肪醇乙氧基化合物類型之非離子界面活性劑。特別優先選擇具有從 5 至 40 之乙氧基化程度之乙氧基化 C_{12}-C_{22} 脂肪醇。市售可取得的界面活性劑的實例為 Genapol 類型（Clariant AG）。也較佳的是聚矽氧界面活性劑，尤其為聚烷基化氧修改之七甲基三矽氧烷，其為市售可取得的例如 Silwet L-77®，並也為全氟化界面活性劑。與總添加劑有關的表面活性物質之濃度通常從 1 至 30 重量

%。由油或礦物油或其衍生物與界面活性劑之混合物所組成的油添加劑的實例為 Edenor ME SU®、Turbocharge®（Snygenta AG, CH）及 Actipron®（BP Oil UK Limited, GB）。

該表面活性物質也可單獨用在調配物中，換言之，沒有油添加劑。

而且，加入油添加劑／界面活性劑混合物中的有機溶劑可貢獻另外的作用增強性。適合的溶劑為例如 Solvesso®（ESSO）及 Aromatic Solvent®（Exxon 公司）。該等溶劑的濃度可以總重量計從 10 至 80 重量%。可與溶劑摻合的該等油添加劑的濃度被敘述在例如 US-A-4 834 908 中。在本文所揭示之市售可取得的油添加劑係以名稱 MERGE®（BASF 公司）已知。根據本發明較佳的另外的油添加劑為 SCORE®（Syngenta Crop Protection Canada）。

除了上述所列之油添加劑之外，為了增強根據本發明的組成物之活性，故也有可能將烷基吡咯啶酮之調配物（例如，Agrimax®）加入噴霧混合物中。也可使用合成乳膠之調配物，像是例如聚丙烯醯胺、聚乙烯基化合物或聚-1-對-孟烯（例如，Bond®、Courier®或 Emerald®）。包括丙酸之溶液，例如 Eurogkem Pen-e-trate®也可混合至噴霧混合物中，作為活性增強劑。

除草調配物通常包從 0.1 至 99 重量%，尤其從 0.1 至 95 重量%之式 I 化合物及從 1 至 99.9 重量%之調配佐劑，其較佳地包括從 0 至 25 重量%之表面活性物質。反之，市

售商品較佳地被調配成濃縮劑，而最終使用者一般係使用稀釋的調配物。

式I化合物的施予率可在寬廣的限度內改變，並依據土壤性質、施予方法（萌芽前或後、種子披覆、施予種溝、非耕種作物上的施予等）、作物植物、欲控制之雜草或禾草、當時的氣候條件及由施予方法、施予時間與標的作物所支配的其他因素而定。根據本發明的式I化合物通常以1至4000公克／公頃之施予率施予，尤其從5至1000公克／公頃。

可乳化濃縮劑：

活性成分：	1至95%，較佳地為60至90%
表面活性劑：	1至30%，較佳地為5至20%
液體載劑：	1至80%，較佳地為1至35%

粉劑：

活性成分：	0.1至10%，較佳地為1至35%
固體載劑：	99.9至90%，較佳地為99.9至99%

懸浮濃縮劑：

活性成分：	5至75%，較佳地為10至50%
水：	94至24%，較佳地為88至30%
表面活性劑：	1至40%，較佳地為2至30%

可濕性粉劑：

活性成分：	0.5至90%，較佳地為1至80%
表面活性劑：	0.5至20%，較佳地為1至15%
固體載劑：	5至95%，較佳地為15至90%

顆粒：

活性成分：　0.1至30%，較佳地為0.1至15%

固體載劑：　99.5至70%，較佳地為97至85%

下列的實施例進一步說明本發明，但不是限制。

F1.可乳化濃縮劑	a)	b)	c)	d)
活性成分	5%	10%	25%	50%
十二烷基苯磺酸鈣	6%	8%	6%	8%
蓖麻油聚乙二醇醚（36莫耳之環氧乙烷）	4%	-	4%	4%
辛酚聚乙二醇醚（7-8莫耳之環氧乙烷）	-	4%	-	2%
NMP	-	-	10%	20%
芳香族烴混合物 C_9-C_{12}	85%	78%	55%	16%

任何所欲濃度之乳劑可從該濃縮劑藉由以水稀釋而製備。

F2.溶液	a)	b)	c)	d)
活性成分	5%	10%	50%	90%
1-甲氧基-3-(3-甲氧基丙氧基)-丙烷	-	20%	20%	-
聚乙二醇 MW 400	20%	10%	-	-
NMP	-	-	30%	10%

芳香族烴混合物				
C_9-C_{12}	75%	60%	-	-

該溶液適合以微滴形式施予。

F3.可濕性粉劑	a)	b)	c)	d)
活性成分	5%	25%	50%	80%
木質磺酸鈉	4%	-	3%	-
月桂基硫酸鈉	2%	3%	-	4%
二異丁基萘磺酸鈉	-	6%	5%	6%
辛酚聚乙二醇醚（7-8莫耳之環氧乙烷）	-	1%	2%	-
高分散性矽酸	1%	3%	5%	10%
高嶺土	88%	62%	35%	-

將活性成分與佐劑徹底混合及將混合物在適合的磨碎機中徹底研磨，得到可濕性粉劑，其可以水稀釋，得到任何所欲濃度的懸浮劑。

F4.包膜顆粒	a)	b)	c)
活性成分	0.1%	5%	15%
高分散性矽酸	0.9%	2%	2%
無機載劑（直徑0.1-1毫米），例如 $CaCO_3$ 或 SiO_2	99.0%	93%	83%

將活性成分溶解在二氯甲烷中，將溶液噴霧在載劑上及接著將溶劑在真空中蒸發。

F5.包膜顆粒	a)	b)	c)

活性成分	0.1%	5%	15%
聚乙二醇 MW 200	1.0%	2%	3%
高分散性矽酸	0.9%	1%	2%
無機載劑	98.0%	92%	80%

（直徑 0.1-1 毫米）

，例如 $CaCO_3$ 或 SiO_2

將細研磨之活性成分在混合器中均勻地塗覆於以聚乙二醇弄濕的載劑上。以該方式獲得無粉塵之包膜顆粒。

F6.擠壓器顆粒	a)	b)	c)	d)
活性成分	0.1%	3%	5%	15%
木質磺酸鈉	1.5%	2%	3%	4%
羧甲基纖維素	1.4%	2%	2%	2%
高嶺土	97.0%	93%	90%	79%

將活性成分與佐劑混合及研磨，並將混合物以水弄濕。將所得混合物擠壓及接著在空氣流中乾燥。

F7.粉劑	a)	b)	c)
活性成分	0.1%	1%	5%
滑石	39.9%	49%	35%
高嶺土	60.0%	50%	60%

即用型粉劑係藉由將活性成分與載劑混合及在適合的磨碎機中研磨混合物而獲得。

F8.懸浮濃縮劑	a)	b)	c)	d)
活性成分	3%	10%	25%	50%
乙二醇	5%	5%	5%	5%

辛酚聚乙二醇醚（15莫耳之環氧乙烷）	-	1%	2%	-
木質磺酸鈉	3%	3%	4%	5%
羧甲基纖維素	1%	1%	1%	1%
37%甲醛水溶液	0.2%	0.2%	0.2%	0.2%
聚矽氧油乳液	0.8%	0.8%	0.8%	0.8%
水	87%	79%	62%	38%

將細研磨之活性成分與佐劑緊密混合，得到懸浮濃縮劑，可藉由以水稀釋而從該濃縮劑製備任何所欲濃度之懸浮劑。

本發明也關於一種選擇性控制在有用植物之作物中的禾草及雜草之方法，其包含以式I化合物處理有用植物或在栽種下的面積或其所在地。

其中可使用根據本發明的組成物的有用植物之作物包括穀類、棉、大豆、甜菜、甘蔗、農園作物、油菜、粟米及稻米，及用於非選擇性雜草控制。根據本發明的組成物特別有用於選擇性控制在穀類、粟米及稻米中的禾草及雜草控制，尤其在稻米中。應瞭解術語〝作物〞也包括由於習知的繁殖或基因工程方法而成為耐受於除草劑或除草劑類別（例如，ALS、GS、EPSPS、PPO、ACCase及HPPD抑制劑）之作物。已藉由習知的繁殖方法而成為耐受於例如咪唑啉酮，如甲氧咪草煙（imazamox）之作物的實例為Clearfield®夏日油菜（Canola）。已藉由基因工程方法而成為耐受於除草劑之作物的實例包括例如抗嘉磷塞

（glyphosate）及抗固殺草（glufosinate）之粟米變種，其以商標名稱 RoundupReady®及 LibertyLink®可於市場上取得。欲控制之雜草可為單子葉及雙子葉雜草二者，如例繁縷屬(Stellaria)、豆瓣菜屬（Nasturtium）、剪股穎屬（Agrostis）、馬唐屬(Digitaria)、燕麥屬(Avena)、狗尾草屬(Setaria)、白芥屬(Sinapis)、黑麥草屬（Lolium）、茄屬(Solanum)、稗屬(Echinochloa)、蔗草屬(Scirpus)、雨久花屬(Monochoria)、慈姑屬(Sagittaria)、麥屬（Bromus）、看麥娘屬(Alopecurus)、蜀黍屬(Sorghum)、羅氏草屬（Rottboellia）、莎草屬(Cyperus)、白麻屬(Abutilon)、黃花稔屬（Sida）、蒼耳屬(Xanthium)、莧屬(Amaranthus)、藜屬(Chenopodium)、番薯屬(Ipomoea)、菊屬（Chrysanthemum）、豬殃殃屬(Galium)、堇菜屬(Viola)及婆婆納屬(Veronica)。

也應瞭解作物為那些藉由基因工程法而成為對抗有害昆蟲的作物，例如，Bt 粟米（對抗歐洲玉米螟（corn borer））、Bt 棉（對抗棉鈴象鼻蟲（boll weevil））及也為 Bt 馬鈴薯（對抗科羅拉多甲蟲（Colorado beetle））。Bt 粟米的實例為 NK®之 Bt-176 粟米混種（Syngenta Seeds）。Bt 毒素為蘇力菌（Bacillus thuringiensis）土壤細菌天然形成的蛋白質。毒素及能夠合成該等毒素之轉基因植物的實例被敘述在 EP-A-451 878、EP-A-374 753、WO 93/07278、WO 95/34656、WO 03/052073 及 EP-A-427 529 中。包括編碼昆蟲抗性及表現一或多種毒素的一或多種基因的轉基因植物

的實例為 KnockOut®（粟米）、Yield Gard®（粟米）、NuCOTIN33B®（棉）、Bollgard®（棉）、NewLeaf®（馬鈴薯）、NatureGard®及 Protexcta®。植物作物及彼之種子材料可對抗除草劑，且同時也可對抗昆蟲取食（〝堆疊式〞轉基因品項）。種子可以，例如，具有表現殺昆蟲活性 Cry3 蛋白的能力，且同時耐受於嘉磷塞。應瞭解術語〝作物〞也包括由於的習知的繁殖或基因工程方法，包括又稱為出產特性的方法（例如，經改進之氣味、貯存穩定性、營養素含量）所獲得的作物。

應瞭解在栽種下的面積包括農作植物已生長之土地與意圖栽種該等農作植物的土地。

根據本發明的式 I 化合物也可與其他的除草劑組合使用。式 I 化合物的下列混合物尤其重要。較佳地，在這些混合物中，式 I 化合物為那些在下列表 1 至 40 中所列之化合物中之一：

式 I 化合物＋乙草胺（acetochlor）、式 I 化合物＋三氟羧草醚（acifluorfen）、式 I 化合物＋三氟羧草醚-鈉、式 I 化合物＋苯草醚（aclonifen）、式 I 化合物＋丙烯醛（acrolein）、式 I 化合物＋拉草（alachlor）、式 I 化合物＋枯殺達（alloxydim）、式 I 化合物＋烯丙醇、式 I 化合物＋草殺淨（ametryn）、式 I 化合物＋胺唑草酮（amicarbazone）、式 I 化合物＋磺胺磺隆（amidosulfuron）、式 I 化合物＋二氯胺基吡啶酸（aminopyralid）、式 I 化合物＋阿米托（amitrole）、式 I 化合物＋胺基磺酸銨、式 I

化合物＋莎稗磷(anilofos)、式I化合物＋亞速爛(asulam)、式I化合物＋草脫淨（atrazine）、式I化合物＋艾維激素（aviglycine）、式I化合物＋草芬定（azafenidin）、式I化合物＋阿日姆沙風(azimsulfurone)、式I化合物＋BCPC、式I化合物＋畢氟布它密德（beflubutamid）、式I化合物＋草除靈（benazolin）、式I化合物＋倍卡貝容（bencarbazone）、式I化合物＋倍尼芬（benfluralin）、式I化合物＋倍氟沙特（benfuresate）、式I化合物＋免速隆（bensulfuron）、式I化合物＋免速隆-甲基、式I化合物＋地散磷(bensulide)、式I化合物＋滅草松(bentazone)、式I化合物＋雙苯噁草酮（benzfendizone）、式I化合物＋倍柔畢塞隆（benzobicyclon）、式I化合物＋倍柔分奈普（benzofenap）、式I化合物＋必芬諾（bifenox）、式I化合物＋雙丙胺膦（bilanafos）、式I化合物＋雙草醚（bispyribac）、式I化合物＋雙草醚-鈉、式I化合物＋硼砂（borax）、式I化合物＋克草（bromacil）、式I化合物＋溴丁草胺（bromobutide）、式I化合物＋溴分諾希姆（bromofenoxim）、式I化合物＋溴苯亞硝酸鹽（bromoxynil）、式I化合物＋丁基拉草（butachlor）、式I化合物＋布它分奈希爾（butafenacil）、式I化合物＋布它密服斯（butamifos）、式I化合物＋丁樂靈（butralin）、式I化合物＋布托西定（butroxydim）、式I化合物＋丁草特(butylate)、式I化合物＋二甲基胂酸(cacodylic acid)、式I化合物＋氯酸鈣、式I化合物＋凱分司托爾

（cafenstrole）、式 I 化合物＋雙醯草胺（carbetamide）、式 I 化合物＋克繁草（carfentrazone）、式 I 化合物＋克繁草-乙基、式 I 化合物＋CDEA、式 I 化合物＋CEPC、式 I 化合物＋整形醇（chlorflurenol）、式 I 化合物＋整形醇-甲基、式 I 化合物＋克洛達柔（chloridazon）、式 I 化合物＋氯嘧磺隆（chlorimuron）、式 I 化合物＋氯嘧磺隆-乙基、式 I 化合物＋氯基乙酸、式 I 化合物＋綠麥隆（chlorotoluron）、式 I 化合物＋氯苯胺靈（chlorpropham）、式 I 化合物＋綠磺隆（chlorsulfuron）、式 I 化合物＋二甲基氯酞酸（chlorthal）、式 I 化合物＋二甲基氯酞酸-二甲基、式 I 化合物＋吲哚酮草酯（cinidon）-乙基、式 I 化合物＋環庚草醚（cinmethylin）、式 I 化合物＋西速隆（cinosulfuron）、式 I 化合物＋咯草隆（cisanilide）、式 I 化合物＋剋草同（clethodim）、式 I 化合物＋可洛丁那福普（clodinafop）、式 I 化合物＋可洛丁那福普-丙炔基、式 I 化合物＋異惡草酮（Clomazone）、式 I 化合物＋克普草（clomeprop）、式 I 化合物＋畢克草（clopyralid）、式 I 化合物＋可洛拉蘇蘭（cloransulam）、式 I 化合物＋可洛拉蘇蘭-甲基、式 I 化合物＋CMA、式 I 化合物＋4-CPB、式 I 化合物＋CPMF、式 I 化合物＋4-CPP、式 I 化合物＋CPPC、式 I 化合物＋甲酚、式 I 化合物＋庫密路若（cumyluron）、式 I 化合物＋氰胺（cyanamide）、式 I 化合物＋氰乃淨（cyanazine）、式 I 化合物＋環草特（cycloate）、式 I 化合物＋環丙嘧磺隆（cyclosulfamuron）、式 I 化合物＋環殺

草（cycloxydim）、式 I 化合物＋賽伏草（cyhalofop）、式 I 化合物＋賽伏草-丁基、式 I 化合物＋2,4-D、式 I 化合物＋3,4-DA、式 I 化合物＋殺草隆（daimuron）、式 I 化合物＋得拉本（dalapon）、式 I 化合物＋邁隆（dazomet）、式 I 化合物＋2,4-DB、式 I 化合物＋3,4-DB、式 I 化合物＋2,4-DEB、式 I 化合物＋甜菜安（desmedipham）、式 I 化合物＋狄斯密退恩（desmetryn）、式 I 化合物＋殺草畏（dicamba）、式 I 化合物＋二氯苯睛（dichlobenil）、式 I 化合物＋鄰-二氯苯、式 I 化合物＋對-二氯苯、式 I 化合物＋滴丙酸（dichlorprop）、式 I 化合物＋滴丙酸-P、式 I 化合物＋禾草靈（diclofop）、式 I 化合物＋禾草靈-甲基、式 I 化合物＋雙氯磺草胺（diclosulam）、式 I 化合物＋野燕枯（difenzoquat）、式 I 化合物＋甲硫野燕枯（difenzoquat-metilsulfate）、式 I 化合物＋毗吡草胺（diflufenican）、式 I 化合物＋狄氟陸分柔皮（diflufenzopyr）、式 I 化合物＋惡唑隆（dimefuron）、式 I 化合物＋哌草丹（dimepiperate）、式 I 化合物＋狄麥賽可樂（dimethachlor）、式 I 化合物＋狄麥賽密退恩（dimethametryn）、式 I 化合物＋汰草滅（dimethenamid）、式 I 化合物＋汰草滅-P、式 I 化合物＋穫萎得（dimethipin）、式 I 化合物＋二甲基胂酸、式 I 化合物＋撻乃安（dinitramine）、式 I 化合物＋狄諾特伯（dinoterb）、式 I 化合物＋大芬滅（diphenamid）、式 I 化合物＋異丙淨（dipropetryn）、式 I 化合物＋敵草快（diquat）、式 I 化

合物＋敵草快二溴化物、式I化合物＋汰硫草（dithiopyr）、式I化合物＋達有龍（diuron）、式I化合物＋DNOC、式I化合物＋3,4-DP、式I化合物＋DSMA、式I化合物＋EBEP、式I化合物＋草多索（endothal）、式I化合物＋EPTC、式I化合物＋抑死夫（esprocarb）、式I化合物＋伊賽氟拉林（ethalfluralin）、式I化合物＋胺苯磺隆（ethametsulfuron）、式I化合物＋胺苯磺隆-甲基、式I化合物＋益收生長素（ethephon）、式I化合物＋益覆滅（ethofumesate）、式I化合物＋氯氟苯醚（ethoxyfen）、式I化合物＋亞速隆（ethoxysulfuron）、式I化合物＋伊托班尚尼德（etobenzanid）、式I化合物＋芬殺草（fenoxaprop）-P、式I化合物＋芬殺草-P-乙基、式I化合物＋四唑草胺（fentrazamide）、式I化合物＋硫酸亞鐵、式I化合物＋氟燕靈（flamprop）-M、式I化合物＋伏速隆（flazasulfuron）、式I化合物＋麥喜為（florasulam）、式I化合物＋伏寄普（fluazifop）、式I化合物＋伏寄普-丁基、式I化合物＋伏寄普-P、式I化合物＋伏寄普-P-丁基、式I化合物＋異丙吡草酯（fluazolate）、式I化合物＋氟酮磺隆（flucarbazone）、式I化合物＋氟酮磺隆-鈉、式I化合物＋氟啶乙磺隆（flucetosulfuron）、式I化合物＋氟消草（fluchloralin）、式I化合物＋氟噻草胺（flufenacet）、式I化合物＋氟噠啡草酯（flufenpyr）、式I化合物＋氟噠啡草酯-乙基、式I化合物＋氟節胺（flumetralin）、式I化合物＋氟滅索侖（flumetsulam）、式I化合物＋氟米克拉

（flumiclorac）、式I化合物＋氟米克拉-戊基、式I化合物＋氟米沙立（flumioxazin）、式I化合物＋氟米羅必（flumipropin）、式I化合物＋伏草隆（fluometuron）、式I化合物＋氟羅格賴可芬（fluoroglycofen）、式I化合物＋氟羅格賴可芬-乙基、式I化合物＋氟杉普（fluoxaprop）、式I化合物＋弗拉頗沙（flupoxam）、式I化合物＋氟普帕希耳（flupropacil）、式I化合物＋氟普洛奈特（fluproanate）、式I化合物＋氟啶嘧磺隆（flupyrsulfuron）、式I化合物＋氟啶嘧磺隆-甲基-鈉、式I化合物＋芴丁酯（flurenol）、式I化合物＋氟立得酮（fluridone）、式I化合物＋氟氯得酮（flurochloridone）、式I化合物＋氟氯比（fluroxypyr）、式I化合物＋呋草酮（flurtamone）、式I化合物＋氟噻乙草酯（fluthiacet）、式I化合物＋氟噻乙草酯-甲基、式I化合物＋福美沙芬（fomesafen）、式I化合物＋醯胺磺隆（foramsulfuron）、式I化合物＋福殺胺（fosamine）、式I化合物＋固殺草（glufosinate）、式I化合物＋固殺草-銨、式I化合物＋嘉磷塞（glyphosate）、式I化合物＋鹵殺福隆（halosulfuron）、式I化合物＋鹵殺福隆-甲基、式I化合物＋鹵斯弗（haloxyfop）、式I化合物＋鹵斯弗-P、式I化合物＋HC-252、式I化合物＋環己基二甲胺基甲基三阱二酮（hexazinone）、式I化合物＋依馬扎沙苯（imazamethabenz）、式I化合物＋依馬扎沙苯-甲基、式I化合物＋甲氧咪草煙（imazamox）、式I化合物＋甲咪唑煙酸（imazapic）、式I化合物＋依滅草

（imazapyr）、式 I 化合物＋嗎紮奎（imazaquin）、式 I 化合物＋嗎茲紮比（imazethapyr）、式 I 化合物＋嗎殺福隆（imazosulfuron）、式 I 化合物＋茚草酮（indanofan）、式 I 化合物＋碘基甲烷、式 I 化合物＋碘甲磺隆（iodosulfuron）、式 I 化合物＋碘甲磺隆-甲基-鈉、式 I 化合物＋碘苯亞硝酸鹽（ioxynil）、式 I 化合物＋異丙土隆（isoproturon）、式 I 化合物＋依索隆（isouron）、式 I 化合物＋依索苯（isoxaben）、式 I 化合物＋異噁氯托（isoxachlortole）、式 I 化合物＋異噁氟草（isoxaflutole）、式 I 化合物＋依索比立福（isoxapyrifop）、式 I 化合物＋卡靈草（karbutilate）、式 I 化合物＋累托芬（lactofen）、式 I 化合物＋環草定（lenacil）、式 I 化合物＋利倫（linuron）、式 I 化合物＋MAA、式 I 化合物＋MAMA、式 I 化合物＋MCPA、式 I 化合物＋MCPA-硫乙基、式 I 化合物＋MCPB、式 I 化合物＋甲氯丙酸（mecoprop）、式 I 化合物＋甲氯丙酸-P、式 I 化合物＋美芬司特（mefenacet）、式 I 化合物＋氟草磺（mefluidid）、式 I 化合物＋磺胺磺隆（mesosulfuron）、式 I 化合物＋磺胺磺隆-甲基、式 I 化合物＋甲基磺草酮（mesotrione）、式 I 化合物＋米塔姆（metam）、式 I 化合物＋噁唑醯草胺（metamifop）、式 I 化合物＋滅得群（metamitron）、式 I 化合物＋美他佐克羅（metazachlor）、式 I 化合物＋甲基苯噻隆（methabenzthiazuron）、式 I 化合物＋滅草唑（methazole）、式 I 化合物＋甲基胂酸、式 I 化合物＋甲基代隆

（methyldymron）、式 I 化合物＋異硫代氰酸甲酯、式 I 化合物＋美他苯隆（metabenzuron）、式 I 化合物＋秀谷隆（metobromuron）、式 I 化合物＋美托克羅（metolachlor）、式 I 化合物＋S-美托克羅、式 I 化合物＋美托沙泣（metosulam）、式 I 化合物＋美托斯隆（metoxuron）、式 I 化合物＋賽克津（metribuzin）、式 I 化合物＋美殺福隆（metsulfuron）、式 I 化合物＋美殺福隆-甲基、式 I 化合物＋MK-616、式 I 化合物＋莫立那特（molinate）、式 I 化合物＋莫那立得（monalide）、式 I 化合物＋MSMA、式 I 化合物＋那普苯胺（naproanilide）、式 I 化合物＋那普醯胺（napropamide）、式 I 化合物＋抑草生（naptalam）、式 I 化合物＋NDA-402989、式 I 化合物＋草不隆（neburon）、式 I 化合物＋尼可殺福隆（nicosulfuron）、式 I 化合物＋尼比拉西芬（nipyraciophen）、式 I 化合物＋正-甲基嘉磷塞、式 I 化合物＋壬酸、式 I 化合物＋達草滅（norflurazon）、式 I 化合物＋油酸（脂肪酸）、式 I 化合物＋奧貝卡（orbencarb）、式 I 化合物＋歐索磺目洛（othosulfamuron）、式 I 化合物＋黃草消（oryzalin）、式 I 化合物＋奧沙地奇（oxadiargyl）、式 I 化合物＋惡草靈（oxadiazon）、式 I 化合物＋環氧嘧磺隆（oxasulfuron）、式 I 化合物＋㗁咔草酮（oxaziclomefone）、式 I 化合物＋奧氟芬（oxyfluorfen）、式 I 化合物＋巴拉刈（paraquat）、式 I 化合物＋巴拉刈二氯化物、式 I 化合物＋克草敵（pebulate）、式 I 化合物＋培那西林（pendimethalin）、式 I 化合物＋磺醯脲

（penoxulam）、式 I 化合物＋五氯酚、式 I 化合物＋甲氯草胺（pentanochlor）、式 I 化合物＋環戊噁草酮（pentoxazone）、式 I 化合物＋烯草胺（pethoxamid）、式 I 化合物＋石油、式 I 化合物＋甜菜寧（phenmedipham）、式 I 化合物＋甜菜寧-乙基、式 I 化合物＋毒莠定（picloram）、式 I 化合物＋吡氟酰草胺（picolinafen）、式 I 化合物＋吡諾山登（pinoxaden）、式 I 化合物＋派羅福（piperophos）、式 I 化合物＋亞胂酸鉀、式 I 化合物＋疊氮化鉀、式 I 化合物＋普立拉克（pretilachlor）、式 I 化合物＋撲滅磺甲酯（primisulfuron）、式 I 化合物＋撲滅磺甲酯-甲基、式 I 化合物＋普魯二胺（prodiamine）、式 I 化合物＋普氟唑（profluazol）、式 I 化合物＋環苯草酮（profoxydim）、式 I 化合物＋調環酸（prohexadione）-鈣、式 I 化合物＋撲滅通（prometon）、式 I 化合物＋撲草淨（prometryn）、式 I 化合物＋毒草安（propachlor）、式 I 化合物＋敵稗（propanil）、式 I 化合物＋西帕奎（propaquizafop）、式 I 化合物＋撲滅津（propazine）、式 I 化合物＋苯胺靈（propham）、式 I 化合物＋普羅比索克（propisochlor）、式 I 化合物＋丙苯磺隆（propoxycarbazone）、式 I 化合物＋丙苯磺隆-鈉、式 I 化合物＋氯甲丙炔基苯甲醯胺（propyzamide）、式 I 化合物＋撲沙福卡（prosulfocarb）、式 I 化合物＋撲沙殺福隆（prosulfuron）、式 I 化合物＋雙唑草腈（pyraclonil）、式 I 化合物＋吡草醚（pyraflufen）、式 I 化合物＋吡草醚-乙

基、式 I 化合物＋吡拉蘇福托（pyrasulfotole）、式 I 化合物＋吡唑林特（pyrazolinate）、式 I 化合物＋必拉若殺福隆-乙基（pyrazosulfuron）、式 I 化合物＋必拉若殺福隆-乙基、式 I 化合物＋比拉若西芬（pyrazoxyfen）、式 I 化合物＋嘧啶肟草醚（pyribenzoxim）、式 I 化合物＋稗草畏（pyributicarb）、式 I 化合物＋吡達夫醇（pyridafol）、式 I 化合物＋吡達特（pyridate）、式 I 化合物＋環酯草醚（pyriftalid）、式 I 化合物＋吡嘧多巴克（pyrimidobac）、式 I 化合物＋吡嘧多巴克-甲基、式 I 化合物＋吡嘧蘇發（pyrimisulfan）、式 I 化合物＋比立塞巴克（pyrithiobac）、式 I 化合物＋比立塞巴克-鈉、式 I 化合物＋吡洛山蘇風（pyroxasulfone）（KIH-485）、式 I 化合物＋吡洛殊蘭（pyroxulam）、式 I 化合物＋昆多拉克（quindorac）、式 I 化合物＋昆美拉克（quinmerac）、式 I 化合物＋滅藻（quinoclamine）、式 I 化合物＋奎拉弗（quizalofop）、式 I 化合物＋奎拉弗-P、式 I 化合物＋力殺福隆（rimsulfuron）、式 I 化合物＋稀禾定（sethoxydim）、式 I 化合物＋環草隆（siduron）、式 I 化合物＋西瑪三阱（simazine）、式 I 化合物＋西草淨（simetryn）、式 I 化合物＋SMA、式 I 化合物＋亞胂酸鈉、式 I 化合物＋疊氮化鈉、式 I 化合物＋氯酸鈉、式 I 化合物＋磺草酮（sulcotrione）、式 I 化合物＋沙芬曲諾（sulfentrazon）、式 I 化合物＋殺福美隆（sulfometuron）、式 I 化合物＋殺福美隆-甲基、式 I 化合物＋沙弗司特（sulfosate）、式 I 化合物＋磺醯磺隆

（sulfosulfuron）、式 I 化合物＋硫酸、式 I 化合物＋焦油、式 I 化合物＋2,3,6-TBA、式 I 化合物＋TCA、式 I 化合物＋TCA-鈉、式 I 化合物＋替布他（tebutam）、式 I 化合物＋替布塞隆（tebuthiuron）、式 I 化合物＋替呋退酮（tefuryltrione）、式 I 化合物＋提波退酮（tembotrione）、式 I 化合物＋得殺草（tepraloxydim）、式 I 化合物＋特草定（terbacil）、式 I 化合物＋甲氧去草淨（terbumeton）、式 I 化合物＋特丁津（terbuthylazine）、式 I 化合物＋去草淨（terbutryn）、式 I 化合物＋西尼克羅（thenylchlor）、式 I 化合物＋噻殺福隆（thiazafluron）、式 I 化合物＋噻諾比（thiazopyr）、式 I 化合物＋噻吩殺福隆（thifensulfuron）、式 I 化合物＋噻卡倍容（thiencarbazone）、式 I 化合物＋噻吩殺福隆-甲基、式 I 化合物＋噻歐苯卡（thiobencarb）、式 I 化合物＋替歐卡巴力（tiocarbazil）、式 I 化合物＋托普米容（topramezone）、式 I 化合物＋曲考昔地（tralkoxydim）、式 I 化合物＋野麥畏（triallate）、式 I 化合物＋三阿蘇殺福隆（triasulfuron）、式 I 化合物＋三阱氟草胺（triaziflam）、式 I 化合物＋三苯那隆（tribenuron）、式 I 化合物＋三苯那隆-甲基、式 I 化合物＋殺草畏（tricamba）、式 I 化合物＋定草酯（triclopyr）、式 I 化合物＋草達津（trietazine）、式 I 化合物＋三氟氧殺福隆（trifloxysulfuron）、式 I 化合物＋三氟氧殺福隆-鈉、式 I 化合物＋氟樂靈（trifluralin）、式 I 化合物＋三氟殺福隆（triflusulfuron）、式 I 化合物＋三氟殺福隆-甲基、式 I

化合物＋三羥基三吡、式I化合物＋抗倒酯（trinexapac）-乙基、式I化合物＋三氟甲磺隆（tritosulfuron）、式I化合物＋[3-[2-氯基-4-氟基-5-(1-甲基-6-三氟甲基-2,4-二酮-1,2,3,4-四氫嘧啶-3-基)苯氧基]-2-吡啶氧基]乙酸乙酯（CAS RN 353292-31-6）、式I化合物＋4-羥基-3-[[2-[(2-甲氧基乙氧基)甲基]-6-(三氟甲基)-3-吡啶基]羰基]雙環[3.2.1]辛-3-烯-2-酮（CAS RN 372010-68-5）、式I化合物＋2-氯基-5-[3,6-二氫-3-甲基-2,6-二酮基-4-(三氟甲基)-1(2H)-嘧啶基]-4-氟基-N-[[甲基(1-甲乙基)胺基]磺醯基]苯甲醯胺（CAS RN 372137-35-4）及式I化合物＋4-羥基-3-[[2-(3-甲氧基丙基)-6-(二氟甲基)-3-吡啶基]羰基]雙環[3.2.1]辛-3-烯-2-酮。

式I化合物的混合伙伴也可具有酯類或鹽類形式，如例在2000年的第12版殺蟲劑手冊（The Pesticide Manual）（BCPC）中所說明者。

對在穀物的應用而言，則以下列混合物為較佳：式I化合物＋苯草醚（aclonifen）、式I化合物＋磺胺磺隆（amidosulfuron）、式I化合物＋二氯胺基吡啶酸（aminopyralid）、畢氟布它密德（beflubutamid）、式I化合物＋倍尼芬（benfluralin）、式I化合物＋必芬諾（bifenox）、式I化合物＋溴苯亞硝酸鹽（bromoxynil）、式I化合物＋布它分奈希爾（butafenacil）、式I化合物＋雙醯草胺（carbetamide）、式I化合物＋克繁草（carfentrazone）、式I化合物＋克繁草-乙基、式I化合物

＋綠麥隆（chlorotoluron）、式 I 化合物＋氯苯胺靈（chlorpropham）、式 I 化合物＋綠磺隆（chlorsulfuron）、式 I 化合物＋二甲基氯酞酸（chlorthal）、式 I 化合物＋吲哚酮草酯（cinidon）-乙基、式 I 化合物＋可洛丁那福普（clodinafop）、式 I 化合物＋可洛丁那福普-丙炔基、式 I 化合物＋畢克草（clopyralid）、式 I 化合物＋2,4-D、式 I 化合物＋殺草畏（dicamba）、式 I 化合物＋二氯苯睛（dichlobenil）、式 I 化合物＋滴丙酸（dichlorprop）、式 I 化合物＋禾草靈（diclofop）、式 I 化合物＋禾草靈-甲基、式 I 化合物＋野燕枯（difenzoquat）、式 I 化合物＋甲硫野燕枯（difenzoquat-metilsulfate）、式 I 化合物＋毗吡草胺（diflufenican）、式 I 化合物＋敵草快（diquat）、式 I 化合物＋敵草快二溴化物、式 I 化合物＋芬殺草（fenoxaprop）-P、式 I 化合物＋芬殺草-P-乙基、式 I 化合物＋氟燕靈（flamprop）-M、式 I 化合物＋麥喜為（florasulam）、式 I 化合物＋伏寄普-P-丁基、式 I 化合物＋氟酮磺隆（flucarbazone）、式 I 化合物＋氟酮磺隆-鈉、式 I 化合物＋氟噻草胺（flufenacet）、氟啶嘧磺隆（flupyrsulfuron）、式 I 化合物＋氟啶嘧磺隆-甲基-鈉、式 I 化合物＋氟氯得酮（flurochloridone）、式 I 化合物＋氟氯比（fluroxypyr）、式 I 化合物＋呋草酮（flurtamone）、式 I 化合物＋依馬扎沙苯（imazamethabenz）-甲基、式 I 化合物＋甲氧咪草煙（imazamox）、式 I 化合物＋碘甲磺隆（iodosulfuron）、式 I 化合物＋碘甲磺隆-甲基-鈉、式 I 化合物＋碘苯亞硝酸

鹽（ioxynil）、式I化合物＋異丙土隆（isoproturon）、式I化合物＋利倫（linuron）、式I化合物＋MCPA、式I化合物＋甲氯丙酸（mecoprop）、式I化合物＋甲氯丙酸-P、磺胺磺隆（mesosulfuron）、式I化合物＋磺胺磺隆-甲基、式I化合物＋甲基磺草酮（mesotrione）、式I化合物＋賽克津（metribuzin）、式I化合物＋美殺福隆（metsulfuron）、式I化合物＋美殺福隆-甲基、式I化合物＋培那西林（pendimethalin）、式I化合物＋吡氟酰草胺（picolinafen）、式I化合物＋吡諾山登（pinoxaden）、式I化合物＋普魯二胺（prodiamine）、式I化合物＋敵稗（propanil）、式I化合物＋丙苯磺隆（propoxycarbazone）、式I化合物＋丙苯磺隆-鈉、式I化合物＋撲沙福卡（prosulfocarb）、式I化合物＋吡拉蘇福托（pyrasulfotole）、式I化合物＋吡達特（pyridate）、式I化合物＋吡洛山蘇風（pyroxasulfone）（KIH-485）、式I化合物＋吡洛殊蘭（pyroxsulam）、式I化合物＋磺醯磺隆（sulfosulfuron）、式I化合物＋提波退酮（tembotrione）、式I化合物＋去草淨（terbutryn）、式I化合物＋噻吩殺福隆（thifensulfuron）、式I化合物＋噻卡倍容（thiencarbazone）、式I化合物＋噻吩殺福隆-甲基、式I化合物＋托普米容（topramezone）、式I化合物＋曲考昔地（tralkoxydim）、式I化合物＋野麥畏（triallate）、式I化合物＋三阿蘇殺福隆（triasulfuron）、式I化合物＋三苯那隆（tribenuron）、式I化合物＋三苯那隆-甲基、式I化合物＋氟樂靈（trifluralin）、式I化合物＋抗倒酯

（trinexapac）-乙基、以及式 I 化合物＋三氟甲磺隆（tritosulfuron），其中

此混合物包括式 I 化合物＋苯草醚（aclonifen）、磺胺磺隆（amidosulfuron）、式 I 化合物＋二氯胺基吡啶酸（aminopyralid）、畢氟布它密德（beflubutamid）、式 I 化合物＋溴苯亞硝酸鹽（bromoxynil）、式 I 化合物＋克繁草（carfentrazone）、式 I 化合物＋克繁草-乙基、式 I 化合物＋綠麥隆（chlorotoluron）、式 I 化合物＋綠磺隆（chlorsulfuron）、式 I 化合物＋可洛丁那福普（clodinafop）、式 I 化合物＋可洛丁那福普-丙炔基、式 I 化合物＋畢克草（clopyralid）、式 I 化合物＋2,4-D、式 I 化合物＋殺草畏（dicamba）、式 I 化合物＋野燕枯（difenzoquat）、式 I 化合物＋甲硫野燕枯（difenzoquat-metilsulfate）、式 I 化合物＋毗吡草胺（diflufenican）、式 I 化合物＋芬殺草（fenoxaprop）-P、式 I 化合物＋芬殺草-P-乙基、式 I 化合物＋麥喜為（florasulam）、式 I 化合物＋氟酮磺隆（flucarbazone）、式 I 化合物＋氟酮磺隆-鈉、式 I 化合物＋氟噻草胺（flufenacet）、氟啶嘧磺隆（flupyrsulfuron）、式 I 化合物＋氟啶嘧磺隆-甲基-鈉、式 I 化合物＋氟氯比（fluroxypyr）、式 I 化合物＋呋草酮（flurtamone）、式 I 化合物＋碘甲磺隆（iodosulfuron）、式 I 化合物＋碘甲磺隆-甲基-鈉、式 I 化合物＋MCPA、磺胺磺隆（mesosulfuron）、式 I 化合物＋磺胺磺隆-甲基、式 I 化合

物＋美殺福隆（metsulfuron）、式 I 化合物＋美殺福隆-甲基、式 I 化合物＋培那西林（pendimethalin）、式 I 化合物＋吡氟酰草胺（picolinafen）、式 I 化合物＋吡諾山登（pinoxaden）、式 I 化合物＋撲沙福卡（prosulfocarb）、式 I 化合物＋吡拉蘇福托（pyrasulfotole）、式 I 化合物＋吡洛山蘇風（pyroxasulfone）（KIH-485）、式 I 化合物＋吡洛殊蘭（pyroxsulam）、式 I 化合物＋磺醯磺隆（sulfosulfuron）、式 I 化合物＋噻吩殺福隆（thifensulfuron）、式 I 化合物＋噻吩殺福隆（thifensulfuron）-甲基、式 I 化合物＋曲考昔地（tralkoxydim）、三阿蘇殺福隆（triasulfuron）、式 I 化合物＋三苯那隆（tribenuron）、式 I 化合物＋三苯那隆-甲基、式 I 化合物＋氟樂靈（trifluralin）、式 I 化合物＋抗倒酯（trinexapac）-乙基、以及式 I 化合物＋三氟甲磺隆（tritosulfuron）者為特佳。

對在穀物的應用而言，則以下列混合物為較佳：式 I 化合物＋阿日姆沙風（azimsulfurone）、式 I 化合物＋免速隆（bensulfuron）、式 I 化合物＋免速隆-甲基、式 I 化合物＋倍柔畢塞隆（benzobicyclon）、式 I 化合物＋倍柔分奈普（benzofenap）、式 I 化合物＋雙草醚（bispyribac）、式 I 化合物＋雙草醚-鈉、式 I 化合物＋丁基拉草（butachlor）、式 I 化合物＋凱分司托爾（cafenstrole）、式 I 化合物＋西速隆（cinosulfuron）、式 I 化合物＋異惡草酮（Clomazone）、式 I 化合物＋克普草（clomeprop）、式 I 化合物＋環丙嘧

磺隆（cyclosulfamuron）、式 I 化合物＋賽伏草（cyhalofop）、式 I 化合物＋賽伏草-丁基、式 I 化合物＋2,4-D、式 I 化合物＋殺草隆（daimuron）、式 I 化合物＋殺草畏（dicamba）、式 I 化合物＋敵草快（diquat）、式 I 化合物＋敵草快二溴化物、式 I 化合物＋抑死夫（esprocarb）、式 I 化合物＋亞速隆（ethoxysulfuron）、式 I 化合物＋芬殺草（fenoxaprop）-P、式 I 化合物＋芬殺草-P-乙基、式 I 化合物＋麥喜為（florasulam）、式 I 化合物＋固殺草（glufosinate）-銨、式 I 化合物＋嘉磷塞（glyphosate）、式 I 化合物＋鹵殺福隆（halosulfuron）、式 I 化合物＋鹵殺福隆-甲基、式 I 化合物＋依馬扎沙苯（imazamethabenz）、式 I 化合物＋MCPA、式 I 化合物＋美芬司特（mefenacet）、式 I 化合物＋甲基磺草酮（mesotrione）、式 I 化合物＋哢唑醯草胺（metamifop）、式 I 化合物＋美殺福隆（metsulfuron）、式 I 化合物＋美殺福隆-甲基、式 I 化合物＋正-甲基嘉磷塞、式 I 化合物＋歐索磺目洛（orthosulfamuron）、式 I 化合物＋黃草消（oryzalin）、式 I 化合物＋奧沙地奇（oxadiargyl）、式 I 化合物＋惡草靈（oxadiazon）、式 I 化合物＋巴拉刈（paraquat）二氯化物、式 I 化合物＋培那西林（pendimethalin）、式 I 化合物＋磺醯脲（penoxsulam）、式 I 化合物＋普立拉克（pretilachlor）、式 I 化合物＋環苯草酮（profoxydim）、式 I 化合物＋敵稗（propanil）、式 I 化合物＋吡唑林特（pyrazolynate）、式 I 化合物＋必拉若殺福隆-乙基（pyrazosulfuron）、式 I 化合物＋必拉若殺福

隆-乙基、式 I 化合物＋比拉若西芬（pyrazoxyfen）、式 I 化合物＋嘧啶肟草醚（pyribenzoxim）、環酯草醚（pyriftalid）、式 I 化合物＋吡嘧多巴克（pyrimidobac）、式 I 化合物＋吡嘧多巴克-甲基、式 I 化合物＋吡嘧蘇發（pyrimisulfan）、式 I 化合物＋昆多拉克（quinclorac）、式 I 化合物＋替呋退酮（tefuryltrione）、式 I 化合物＋三阿蘇殺福隆（triasulfuron）、式 I 化合物＋抗倒酯（trinexapac）-乙基，其中此混合物包括：式 I 化合物＋阿日姆沙風（azimsulfurone）、式 I 化合物＋免速隆（bensulfuron）、式 I 化合物＋免速隆-甲基、式 I 化合物＋倍柔畢塞隆（benzobicyclon）、式 I 化合物＋倍柔分奈普（benzofenap）、式 I 化合物＋雙草醚（bispyribac）、式 I 化合物＋雙草醚-鈉、式 I 化合物＋異惡草酮（clomazone）、式 I 化合物＋克普草（clomeprop）、式 I 化合物＋賽伏草（cyhalofop）、式 I 化合物＋賽伏草-丁基、式 I 化合物＋2,4-D、式 I 化合物＋殺草隆（daimuron）、式 I 化合物＋殺草畏（dicamba）、式 I 化合物＋抑死夫（esprocarb）、式 I 化合物＋亞速隆（ethoxysulfuron）、式 I 化合物＋芬殺草（fenoxaprop）-P、式 I 化合物＋芬殺草-P-乙基、式 I 化合物＋四唑草胺（fentrazamide）、式 I 化合物＋麥喜為（florasulam）、

式 I 化合物＋鹵殺福隆（halosulfuron）、

式 I 化合物＋鹵殺福隆-甲基、

式 I 化合物＋依馬扎沙苯（imazamethabenz）、式 I 化合物＋MCPA、式 I 化合物＋美芬司特（mefenacet）、式 I

化合物＋甲基磺草酮（mesotrione）、式I化合物＋美殺福隆（metsulfuron）、式I化合物＋美殺福隆-甲基、式I化合物＋歐索磺目洛（orthosulfamuron）、式I化合物＋奧沙地奇（oxadiargyl）、式I化合物＋惡草靈（oxadiazon）、式I化合物＋培那西林（pendimethalin）、式I化合物＋磺醯脲（penoxsulam）、式I化合物＋普立拉克（pretilachlor）、式I化合物＋吡唑林特（pyrazolynate）、式I化合物＋必拉若殺福隆-（pyrazosulfuron）、式I化合物＋必拉若殺福隆(pyrazosulfuron）-乙基、式I化合物＋比拉若西芬（pyrazoxyfen）、式I化合物＋嘧啶肟草醚（pyribenzoxim）、式I化合物＋環酯草醚（pyriftalid）、式I化合物＋吡嘧多巴克（pyrimidobac）、式I化合物＋吡嘧多巴克-甲基、式I化合物＋吡嘧蘇發（pyrimisulfan）、式I化合物＋昆多拉克（quinclorac）、式I化合物＋替呋退酮（tefuryltrione）、式I化合物＋三阿蘇殺福隆（triasulfuron）以及式I化合物＋抗倒酯（trinexapac）-乙基者為特佳。

根據本發明的式(I)化合物也可與安全劑組合使用。較佳地，在這些混合物中，式(I)化合物為那些在下列表1至40中所列之化合物中之一。尤其考慮下列的具有安全劑的混合物：

式(I)化合物＋解毒喹（cloquintocet-methyl）、式(I)化合物＋解毒喹酸及其鹽、式(I)化合物＋解草唑（fenchlorazole-ethyl）、式(I)化合物＋解草唑酸及其鹽、式(I)化合物＋吡唑解草酯（mefenpyr-diethyl）、式(I)化合

物＋吡唑解草酯二酸、式(I)化合物＋雙苯噁唑酸（isoxadifen-ethyl）、式(I)化合物＋雙苯噁唑酸（isoxadifen-acid）、式(I)化合物＋解草噁唑（furilazole）、式(I)化合物＋解草噁唑 R 異構物、式(I)化合物＋解草呫（benoxacor）、式(I)化合物＋二氯丙烯胺（dichlormid）、式(I)化合物＋AD-67、式(I)化合物＋解草腈（oxabetrinil）、式(I)化合物＋解草胺腈（cyometrinil）、式(I)化合物＋解草胺腈 Z-異構物、式(I)化合物＋解草啶（fenclorim）、式(I)化合物＋賽普蘇法麥得（cyprosulfamide）、式(I)化合物＋萘酸酐、式(I)化合物＋萘酸酐、式(I)化合物＋解草安（flurazole）、式(I)化合物＋N-(2-甲氧基苯甲醯基)-4-[(甲胺基羰基)胺基]苯磺醯胺(CAS RN 129531-12-0)、式(I)化合物＋CL 304,415、式(I)化合物＋二賽可羅諾（dicyclonon）、式(I)化合物＋氟草肟（fluxofenim）、式(I)化合物＋DKA-24、式(I)化合物＋R-29148 及式(I)化合物＋PPG-1292。安全化效果也可於式(I)化合物＋汰草龍（dymron）、式(I)化合物＋MCPA、式(I)化合物＋米可迫普（mecoprop）及式(I)化合物＋米可迫普-P 之混合物而觀察到。

上述安全劑及除草劑被述敘在，例如，英國作物保護委員會（British Crop Protection Council）於 2000 年的第 12 版殺蟲劑手冊中。R-29148 係由例如 P. B. Goldsbrough 等人於 Plant Physiology, (2002), Vol. 130, pp. 1497-1505 與其中的參考文獻所敘述。PPG-1292 係從 WO09211761 已知

及 N-(2-甲氧基苯甲醯基)-4-[(甲胺基羰基)胺基]苯磺醯胺係從 EP365484 已知。

除了含有式 I 化合物之外，根據本發明較佳的組成物包括另外的除草劑作為混合伙伴及安全劑。

下列的實施例進一步說明本發明，但不是限制本發明。

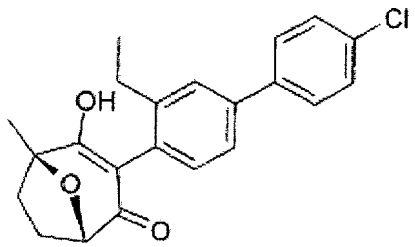
那些熟習所屬技術領域者將理解下述的某些化合物為 β-酮烯類，並照其原樣子可以單一互變異構物或以酮基-烯醇與二酮互變異構物之混合物存在，如例由 J. March 於 John Wiley and Sons 的第 3 版 Advanced Organic Chemistry 所述。在下列及於表 T1 與 P1 中所示之化合物係以任意的單一烯醇互變異構物所描繪，但是應做出該說明涵蓋二酮型式及可經由互變異構現象引起的任何可能的烯醇二者的推斷。而且，一些下列及於表 A、表 B、表 C 和表 D 中所示之化合物係以簡化為目的的單一互變異構物所描繪，但是除非指定為單一互變異構物，這些結構應被理解為代表鏡像異構物之混合物。另外，一些化合物可以非鏡像異構物存在，並且應做出這些化合物可以非鏡像異構物之混合物或任何可能的單一鏡像異構物存在。在詳細的實驗章節之內，二酮互變異構物係以命名為目的而選擇，即使主要的互變異構物為烯醇型式。

【實施方式】

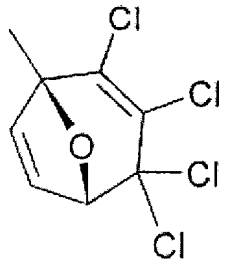
製備實施例：

實施例 1：(1R*,5S*)-3-(4'-氯-3-乙基聯苯)-1-甲基-8-

噁二環[3.2.1]辛烷-2,4-二酮的製備

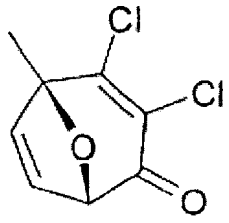


步驟 1：(1R*,5S*)-2,3,4,4-四氯-1-甲基-8-噁二環[3.2.1]辛-2,6-二烯的製備



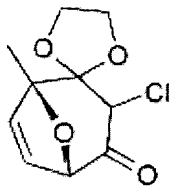
五氯環丙烷(100 克，0.467 莫耳)被加入氫氧化鉀(31.4 克，0.56 莫耳)於 1,4-二噁烷(3600 毫升)中的懸浮液中，此混合物於室溫之下經攪拌 30 分鐘，然後另外被加熱至 65℃達 30 分鐘。將 2-甲基呋喃(38.36 克，0.467 莫耳)加入此反應混合物，將溫度提升至 85 至 90℃，攪拌混合物 16 小時。反應混合物經冷卻至室溫，經矽藻土塞過濾，在減壓之下蒸發濾液，以製得(1R*,5S*)-2,3,4,4-四氯-1-甲基-8-噁二環[3.2.1]辛-2,6-二烯(83 克)，供下一道步驟使用而不需要經進一步純化。

步驟 2：(1R*,5S*)-3,4-二氯-5-甲基-8-噁二環[3.2.1]辛-3,6-二烯-2-酮的製備



將亞哨酸銀(166 克，0.982 莫耳)加入(1R*,5S*)-2,3,4,4-四氯-1-甲基-8-噁二環[3.2.1]辛-2,6-二烯(83 克，0.32 莫耳)，丙酮(1500 毫升)和水(1500 毫升)的攪拌混合物中，在 65℃加熱此混合物 16 小時。將反應混合物冷卻至室溫之下，加入碳酸氫鈉飽和水溶液以調整 pH 至 7 至 8。混合物經矽藻土塞過濾，在減壓之下濃縮濾液以移除大部分丙酮。以乙酸乙酯(3x500 毫升)萃取水性混合物，合併有機萃取物，經無水硫酸鈉乾燥，過濾及蒸發濾液。殘留物於矽膠上經管柱層析純化而提供呈黃色油的(1R*,5S*)-3,4-二氯-5-甲基-8-噁二環[3.2.1]辛-3,6-二烯-2-酮(29.5 克)。

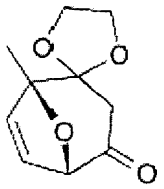
步驟 3：3-氯-1-甲基-4-氧代-螺(1,3-二氧戊環-2,2'[8]噁二環[3.2.1]辛-6-烯的製備



小心地將鈉(4.41 克，0.19 莫耳)加入乙二醇(99.75 克)，此混合物於氮氣大氣之下及在 35 至 40℃之下經攪拌，直到鈉完全溶解為止。於 30 分鐘滴加入(1R*,5S*)-3,4-二氯-5-甲基-8-噁二環[3.2.1]辛-3,6-二烯-2-酮(28.0 克，0.136 莫耳)在四氫呋喃(200 毫升)中的溶液，且一旦添加完成之後，在

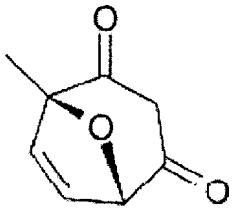
室溫之下攪拌此混合物 90 分鐘。藉添加 10%水性磷酸二氫鉀使反應混合物中和，以乙酸乙酯萃取(3x100 毫升)。合併有機萃取物，經無水硫酸鈉乾燥，過濾及蒸發濾液。殘留物於矽膠上經管柱層析純化而提供呈膠狀的 3-氯-1-甲基-4-氧代-螺(1,3-二氧戊環-2,2'[8]噁二環[3.2.1]辛-6-烯(24.5 克)。

步驟 4：(1R*,5S*)-1-甲基-4-氧代-螺(1,3-二氧戊環-2,2'[8]噁二環[3.2.1]辛-6-烯的製備



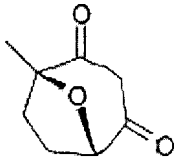
將鋅粉(13.88 克，0.212 莫耳)加入 3-氯-1-甲基-4-氧代-螺(1,3-二氧戊環-2,2'[8]噁二環[3.2.1]辛-6-烯(24.5 克，0.106 莫耳)在乙酸(122.5 毫升)中的溶液，在室溫之下攪拌反應混合物 24 小時。混合物經水(612.5 毫升)稀釋，及經乙酸乙酯(3x150 毫升)萃取。合併有機萃取物，經無水硫酸鈉乾燥，過濾及蒸發濾液。殘留物於矽膠上經管柱層析純化而提供黃色油的(1R*,5S*)-1-甲基-4-氧代-螺(1,3-二氧戊環-2,2'[8]噁二環[3.2.1]辛-6-烯(20 克)。供下一道步驟使用而不需要經進一步純化。

步驟 5：(1R*,5S*)-1-甲基-4-氧代-螺(1,3-二氧戊環-2,2'[8]噁二環[3.2.1]辛-6-烯的製備



分三次將濃鹽酸(50 毫升)加入(1R*,5S*)-1-甲基-4-氧代-螺(1,3-二氧戊環-2,2'[8]噁二環[3.2.1]辛-6-烯(20 克，0.102 莫耳)在丙酮(500 毫升)和水(250 毫升)中的混合物中，65 至 70℃攪拌反應混合物 48 小時。混合物經冷卻至室溫，在減壓之下藉蒸發移除丙酮，所得到水溶液被乙酸乙酯(3x100 毫升)萃取。合併有機萃取物，經無水硫酸鈉乾燥，過濾及蒸發濾液。殘留物於矽膠上經管柱層析純化而提供黃色油的(1R*,5S*)-1-甲基-4-氧代-螺(1,3-二氧戊環-2,2'[8]噁二環[3.2.1]辛-6-烯(10 克)。

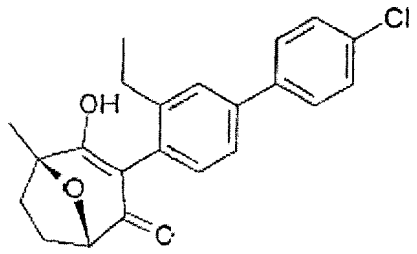
步驟 6：(1R*,5S*)-1-甲基-8-噁二環[3.2.1]辛烷-2,4-二酮的製備



(1R*,5S*)-1-甲基-4-氧代-螺(1,3-二氧戊環-2,2'[8]噁二環[3.2.1]辛-6-烯(12.0 克，0.079 莫耳)於乙酸乙酯(100 毫升)中的溶液經加入 10%炭上鈀(2.4 克)，接著在 1 巴氫大氣中攪拌 24 小時。反應混合物經矽藻土塞過濾，在減壓之下濃縮。殘留物於矽膠上經管柱層析純化而提供呈淺黃色固體的(1R*,5S*)-1-甲基-8-噁二環[3.2.1]辛烷-2,4-二酮(6.90

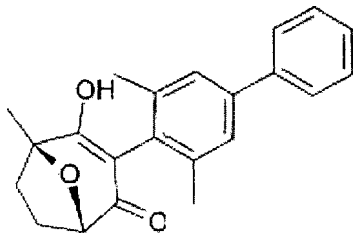
克)。

步驟 7：(1R*,5S*)-3-(4'-氯-3-乙基聯苯)-1-甲基-8-噁二環[3.2.1]辛烷-2,4-二酮的製備



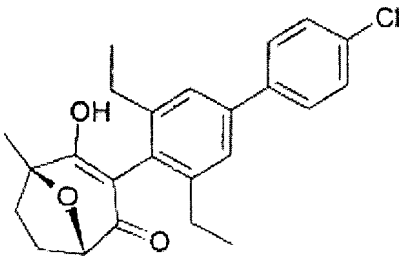
將(1R*,5S*)-1-甲基-8-噁二環[3.2.1]辛烷-2,4-二酮(0.20 克，1.30 毫莫耳)和 4-二甲基胺基吡啶(0.792 克，6.49 毫莫耳加入氯仿(4 毫升)和甲苯(1 毫升)的混合物中。在室溫之下將氮氣通入反應混合物。一次加入 4'-氯-3-乙基聯苯-4-基三乙酸鉛(0.856，1.43 毫莫耳)，在氮氣大氣之下攪拌反應混合物以及加熱至 80℃達 1 小時。將反應混合物冷卻至室溫，以 2N 水性鹽酸予以酸化，經混合物經矽藻土塞過濾，以及分離二相。水相經二氯甲烷(2x5 毫升)萃取，合併有機萃取物，經水沖洗，經無水硫酸鈉乾燥。混合物經過濾以及在減壓之下蒸發濾液。殘留物於矽膠上經管柱層析純化而提供白色固體的(1R*,5S*)-3-(4'-氯-3-乙基聯苯)-1-甲基-8-噁二環[3.2.1]辛烷-2,4-二酮(0.16 克)。

實施例 2：(1R*,5S*)-3-(3,5-二甲基聯苯)-4-基)-1-甲基-8-噁二環[3.2.1]辛烷-2,4-二酮的製備



將(1R*,5S*)-1-甲基-8-噁二環[3.2.1]辛烷-2,4-二酮(0.20克，1.30毫莫耳)和4-二甲基胺基吡啶(0.792克，6.49毫莫耳)被加入氯仿(4毫升)和甲苯(1毫升)的混合物中。反應混合物在室溫之下經通入氮氣達15分鐘。一次加入3,5-二甲基聯苯-4-基三乙酸鉛(0.805克，1.43毫莫耳)，在氮氣大氣之下攪拌反應混合物以及加熱至80℃達1小時。將反應混合物冷卻至室溫，以2N水性鹽酸予以酸化至pH 1，經混合物經矽藻土塞過濾，以及分離二相。水相經二氯甲烷(2×5毫升)萃取，合併有機相，經水沖洗，經無水硫酸鈉乾燥。混合物經過濾以及在減壓之下蒸發濾液。殘留物於矽膠上經管柱層析純化而提供白色固體的(1R*,5S*)-3-(3,5-二甲基聯苯)-4-基)-1-甲基-8-噁二環[3.2.1]辛烷-2,4-二酮(0.139克)。

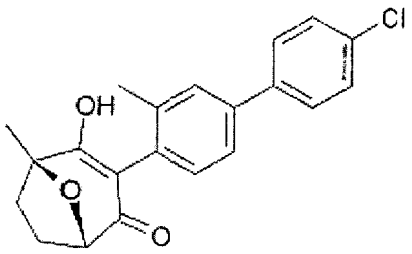
實施例3：(1R*,5S*)-3-(4'-氯-3,5-二乙基聯苯)-4-基)-1-甲基-8-噁二環[3.2.1]辛烷-2,4-二酮的製備



將(1R*,5S*)-1-甲基-8-噁二環[3.2.1]辛烷-2,4-二酮

(0.20 克，1.30 毫莫耳)和 4-二甲基胺基吡啶(0.792 克，6.49 毫莫耳)被加入氯仿(4 毫升)和甲苯(1 毫升)的混合物中。反應混合物在室溫之下經通入氮氣達 15 分鐘。一次加入 4'-氯-3,5-二乙基聯苯-4-基三乙酸鉛(0.896 克，1.43 毫莫耳)，在氮氣大氣之下攪拌反應混合物以及加熱至 80℃達 1 小時。將反應混合物冷卻至室溫，以 2N 水性鹽酸予以酸化至 pH 1，經混合物經矽藻土塞過濾，以及分離二相。水相經二氯甲烷(2x5 毫升)萃取，合併有機相，經水沖洗，經無水硫酸鈉乾燥。混合物經過濾以及在減壓之下蒸發濾液。殘留物於矽膠上經管柱層析純化而提供白色固體的(1R*,5S*)-3-(4'-氯-3,5-二乙基聯苯)-4-基)-1-甲基-8-噁二環[3.2.1]辛烷-2,4-二酮(0.064 克)。

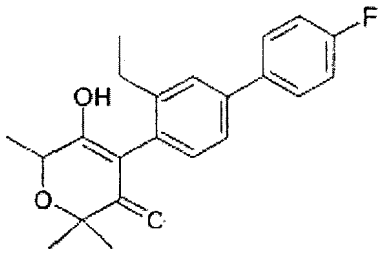
實施例 4：(1R*,5S*)-3-(4'-氯-3-甲基聯苯)-4-基)-1-甲基-8-噁二環[3.2.1]辛烷-2,4-二酮的製備



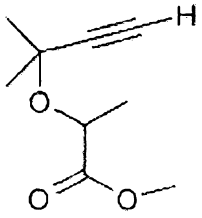
將(1R*,5S*)-1-甲基-8-噁二環[3.2.1]辛烷-2,4-二酮(0.20 克，1.298 毫莫耳)和 4-二甲基胺基吡啶(0.792 克，6.49 毫莫耳)被加入氯仿(4 毫升)和甲苯(1 毫升)的混合物中。反應混合物在室溫之下經通入氮氣達 15 分鐘。一次加入 4-氯-3-甲基聯苯-4-基三乙酸鉛(0.836 克，1.428 毫莫耳)，在氮氣大氣之下攪拌反應混合物以及加熱至 80℃達 1 小時。將

反應混合物冷卻至室溫，以 2N 水性鹽酸予以酸化至 pH 1，經混合物經矽藻土塞過濾，以及分離二相。水相經二氯甲烷(2x5 毫升)萃取，合併有機相，經水沖洗，經無水硫酸鈉乾燥。混合物經過濾以及在減壓之下蒸發濾液。殘留物於矽膠上經管柱層析純化而提供白色固體的(1R*,5S*)-3-(4'-氟-3-甲基聯苯)-4-基)-1-甲基-8-噁二環[3.2.1]辛烷-2,4-二酮(0.142 克)。

實施例 5：4-(3-乙基-4'-氟聯苯-4-基)-2,2,6-三甲基吡喃-3,5-二酮的製備



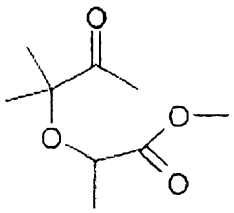
步驟 1：2-(1,1-二甲基丙-2-基丙炔氧基)丙酸甲酯的製備



對氫化鈉(23.8 克，0.595 莫耳)於四氫呋喃(400 毫升)中的混合物冷卻至 0℃，加入 2-甲基-3-丁炔-2-醇(50 克，0.595 莫耳)於四氫呋喃(50 毫升)的溶液。反應混合物於 0℃被攪拌 1 小時。在 0℃緩慢加入甲基-2-溴-丙酸酯(99.36 克，0.595 莫耳)於四氫呋喃(100 毫升)的溶液。在 0℃攪拌反應混合物 2 小時，使其回溫至環境溫度及攪拌 1 小時。反應

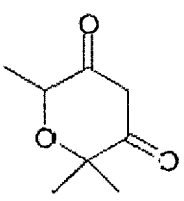
混合物經冷卻至 0℃且經冰水驟冷。混合物經二乙醚(3x200 毫升)萃取，合併有機相，經水沖洗，經無水硫酸鈉乾燥。混合物經過濾以及在減壓之下蒸發濾液殘留物於矽膠上經管柱層析純化而提供而製得無色油的 2-(1,1-二甲基丙-2-基丙炔氧基)丙酸甲酯(90 克)，供下一道步驟使用而不需要經進一步純化。

步驟 2：2-(1,1-二甲基-2-氧代丙氧基)丙酸甲酯的製備



乙酸汞(II)(7.76 克，0.024 莫耳)，硫酸(9 毫升，0.09 莫耳)和水(450 毫升)的混合物在 60℃被加熱。在 60℃小心地加入 2-(1,1-二甲基丙-2-基丙炔氧基)丙酸甲酯(90 克，0.529 莫耳)。將反應混合物維持在 60℃達 8 小時以及被冷卻至環境溫度。水相經二乙醚(3x250 毫升)萃取，合併有機相，經水沖洗，經無水硫酸鈉乾燥。混合物經過濾以及在減壓之下蒸發濾液，而製得無色油的 2-(1,1-二甲基-2-氧代丙氧基)丙酸甲酯(24 克)。

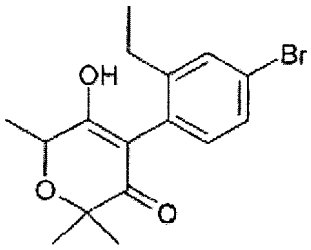
步驟 3：2,2,6-三甲基吡喃-3,5-二酮的製備



對三級-丁氧化鉀(28.5 克，0.0254 莫耳)於四氫呋喃(200

毫升)中的混合物冷卻至 0℃，被加入 2-(1,1-二甲基-2-氧代丙氧基)丙酸甲酯(24 克，0.127 莫耳)在四氫呋喃(50 毫升)中的溶液。反應混合物在 0℃被攪拌 3 小時。反應混合物經冰冷水驟冷，水相經二乙醚(3x200 毫升)萃取。合併有機相，經水沖洗，經無水硫酸鈉乾燥。混合物經過濾以及在減壓之下蒸發濾液，而製得白色固體的 2,2,6-三甲基吡喃-3,5-二酮(7.5 克)。

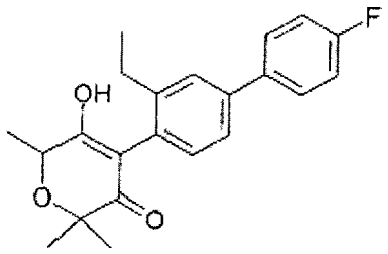
步驟 4：4-(4-溴-2-乙基苯基)-2,2,6-三甲基吡喃-3,5-二酮的製備



將 2,2,6-三甲基吡喃-3,5-二酮(1 克，6.4 毫莫耳)和 4-二甲基胺基吡啶(3.9 克，32 毫莫耳)被加入氯仿(20 毫升)和甲苯(5 毫升)的混合物中。反應混合物在室溫之下經通入氮氣達 15 分鐘。一次加入 4-溴-2-乙基聯苯-4-基三乙酸鉛(4.3 克，7.57 毫莫耳)，在氮氣大氣之下攪拌反應混合物以及加熱至 80℃(預受的油浴)達 1 小時。將反應混合物冷卻至室溫，以 2N 水性鹽酸予以酸化至 pH 1，經混合物經矽藻土塞過濾，以及分離二相。水相經二氯甲烷(2x25 毫升)萃取，合併有機相，經水沖洗，經無水硫酸鈉乾燥。混合物經過濾以及在減壓之下蒸發濾液。殘留物於矽膠上經管柱層析純化而提供白色固體的 4-(4-溴-2-乙基苯基)-2,2,6-三甲基

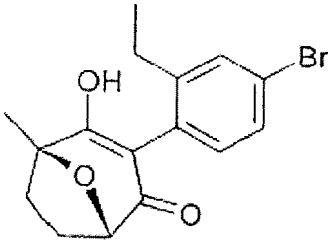
吡喃-3,5-二酮(0.5 克)。

步驟 5：4-(3-乙基-4'-氟聯-4-基)-2,2,6-三甲基吡喃-3,5-二酮的製備



對 4-(4-溴-2-乙基苯基)-2,2,6-三甲基吡喃-3,5-二酮(0.5 克，1.48 毫莫耳)，氟化銫(0.70 克，4.4 毫莫耳)，4-氟苯基硼酸(0.31 克，2.23 毫莫耳)和[1,]1'-雙(二苯基膦基)二茂鐵]一氯-鈀(II) (0.19 克，0.23 毫莫耳)的混合物加入經脫氣的二甲氧基乙烷(15 毫升)，所得懸浮液於氮氣之下被攪拌 45 分鐘，然後在 80℃被加熱 24 小時。在冷卻至室溫之後，反應混合物經 1N 水性鹽酸予以酸化至 pH 1。混合物經乙酸乙酯(3x25 毫升)萃取，然後合併所有有機部分，經無水硫酸鈉乾燥。混合物在減壓之下蒸發濾液。殘留物於矽膠上經管柱層析純化而提供白色固體的 4-(3-乙基-4'-氟聯-4-基)-2,2,6-三甲基吡喃-3,5-二酮(0.27 克)。

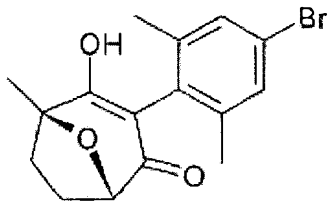
<u>實施例 6</u>：(1R*,5S*)-3-(4-溴-2-乙基苯基)-1-甲基-8-噁二環[3.2.1]辛烷-2,4-二酮的製備



將(1R*,5S*)-1-甲基-8-噁二環[3.2.1]辛烷-2,4-二酮(6克，38.96毫莫耳)和4-二甲基胺基吡啶(23.76克，194.75毫莫耳)被加入氯仿(120毫升)和甲苯(30毫升)的混合物中。反應混合物在室溫之下經通入氮氣達15分鐘。一次加入4-溴-2-乙基苯基-4-基三乙酸鉛(24.3克，42.85毫莫耳)，在氮氣大氣之下攪拌反應混合物以及加熱至80℃(預熱的油浴)達1小時。將反應混合物冷卻至室溫，以2N水性鹽酸予以酸化至pH 1，經混合物經矽藻土塞過濾，以及分離二相。水相經二氯甲烷(2x50毫升)萃取，合併有機相，經水沖洗，經無水硫酸鈉乾燥。混合物經過濾以及在減壓之下蒸發濾液。殘留物於矽膠上經管柱層析純化而提供白色固體的(1R*,5S*)-3-(4-溴-2-乙基苯基)-1-甲基-8-噁二環[3.2.1]辛烷-2,4-二酮(6克)。

此化合物以及以下所述的芳基溴化物，在使用合適的芳基-和雜芳基硼酸以及在如實施例5之步驟5的Suzuki-Miyaura條件之下可被轉化成為表A中額外的化合物。

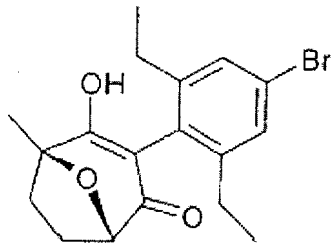
實施例7：(1R*,5S*)-3-(4-溴-2,6-二甲基苯基)-1-甲基-8-噁二環[3.2.1]辛烷-2,4-二酮的製備



將(1R*,5S*)-1-甲基-8-噁二環[3.2.1]辛烷-2,4-二酮(6克，0.039莫耳)和4-二甲基胺基吡啶(24克，0.196毫莫耳)

被加入氯仿(120 毫升)和甲苯(30 毫升)的混合物中。反應混合物在室溫之下經通入氮氣達 15 分鐘。一次加入 4-溴-2,6-二甲基苯基-4-基三乙酸鉛(24 克，0.042 毫莫耳)，在氮氣大氣之下攪拌反應混合物以及加熱至 80℃(預熱的油浴)達 1 小時。將反應混合物冷卻至室溫，以 2N 水性鹽酸予以酸化至 pH 1，經混合物經矽藻土塞過濾，以及分離二相。水相經二氯甲烷(2x100 毫升)萃取，合併有機相，經水沖洗，經無水硫酸鈉乾燥。混合物經過濾以及在減壓之下蒸發濾液。殘留物於矽膠上經管柱層析純化而提供白色固體的(1R*,5S*)-3-(4-溴-2,6-二甲基苯基)-1-甲基-8-噁二環[3.2.1]辛烷-2,4-二酮(1 克)。

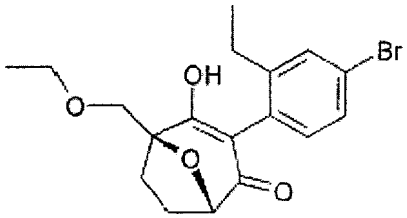
實施例 8：(1R*,5S*)-3-(4-溴-2,6-二乙基苯基)-1-甲基-8-噁二環[3.2.1]辛烷-2,4-二酮的製備



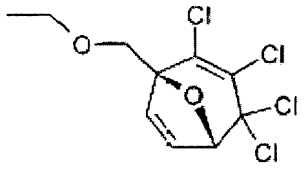
將(1R*,5S*)-1-甲基-8-噁二環[3.2.1]辛烷-2,4-二酮(1 克，6.5 毫莫耳)和 4-二甲基胺基吡啶(3.96 克，32.5 毫莫耳)被加入氯仿(20 毫升)和甲苯(5 毫升)的混合物中。反應混合物在室溫之下經通入氮氣達 15 分鐘。一次加入 4-溴-2,6-二乙基苯基-4-基三乙酸鉛(4.25 克，7.14 毫莫耳)，在氮氣大氣之下攪拌反應混合物以及加熱至 80℃(預熱的油浴)達 1 小時。將反應混合物冷卻至室溫，以 2N 水性鹽酸予以酸化

至 pH1，經混合物經矽藻土塞過濾，以及分離二相。水相經二氯甲烷(2x25 毫升)萃取，合併有機相，經水沖洗，經無水硫酸鈉乾燥。混合物經過濾以及在減壓之下蒸發濾液。殘留物於矽膠上經管柱層析純化而提供白色固體的(1R*,5S*)-3-(4-溴-2,6-二乙基苯基)-1-甲基-8-噁二環[3.2.1]辛烷-2,4-二酮(0.1 克)。

實施例 9：(1S*,5S*)-3-(4-溴-2-乙基苯基)-1-乙氧基甲基-8-噁二環[3.2.1]辛烷-2,4-二酮的製備



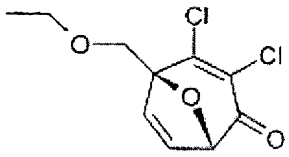
步驟 1：(1S*,5S*)-2,3,4,4-四氯-1-乙氧基甲基-8-噁二環[3.2.1]辛-2,6-二烯的製備



五氯環丙烷(25 克，0.116 莫耳)被加入氫氧化鉀(7.8 克，0.139 莫耳)於 1,4-二噁烷(900 毫升)中的懸浮液中，此混合物於室溫之下經攪拌 30 分鐘，然後另外被加熱至 65℃達 30 分鐘。將 2-乙氧基甲基呋喃(17.5 克，0.139 莫耳)加入此反應混合物，將溫度提升至 85 至 90℃，攪拌混合物 16 小時。反應混合物經冷卻至室溫，經矽藻土塞過濾，在減壓之下蒸發濾液，以製得(1S*,5S*)-2,3,4,4-四氯-1-乙氧基甲基-8-噁二環[3.2.1]辛-2,6-二烯(23

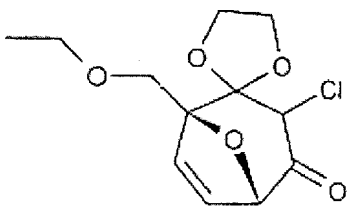
克)，供下一道步驟使用而不需要經進一步純化。

步驟 2：(1S*,5S*)-3,4-二氯-5-乙氧基甲基-8-噁二環[3.2.1]辛-3,6-二烯-2-酮的製備



將亞哨酸銀(26 克，0.154 莫耳)加入(1S*,5S*)-2,3,4,4-四氯-1-乙氧基甲基-8-噁二環[3.2.1]辛-2,6-二烯(23.5 克，0.077 莫耳)，丙酮(450 毫升)和水(450 毫升)的攪拌混合物中，在 65℃加熱此混合物 16 小時。將反應混合物冷卻至室溫之下，加入碳酸氫鈉飽和水溶液以調整 pH 7 至 8。混合物經矽藻土塞過濾，在減壓之下濃縮濾液以移除大部分丙酮。以乙酸乙酯(3x250 毫升)萃取水性混合物，合併有機萃取物，經無水硫酸鈉乾燥，過濾及蒸發濾液。殘留物於矽膠上經管柱層析純化而提供呈黃色油的(1S*,5S*)-3,4-二氯-5-乙氧基甲基-8-噁二環[3.2.1]辛-3,6-二烯-2-酮(6 克)。

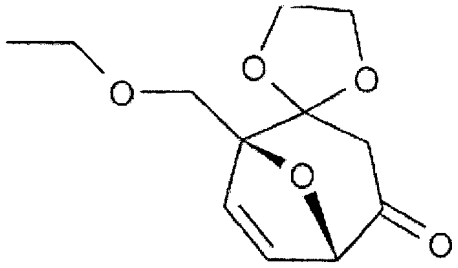
步驟 3：3-氯-1-乙氧基甲基-4-氧代-螺(1,3-二氧戊環-2,2'[8]噁二環[3.2.1]辛-6-烯的製備



小心地將鈉(0.83 克，0.036 莫耳)加入乙二醇(69 克)，此混合物於氮氣大氣之下及在 35 至 40℃之下經攪拌，直到鈉完全溶解為止。於 30 分鐘滴加入(1S*,5S*)-3,4-二氯-5-

乙氧基甲基-8-噁二環[3.2.1]辛-3,6-二烯-2-酮(6 克，0.024 莫耳)在四氫呋喃(45 毫升)中的溶液，且一旦添加完成之後，在室溫之下攪拌此混合物 90 分鐘。藉添加 10%水性磷酸二氫鉀使反應混合物中和，以乙酸乙酯萃取(3x75 毫升)。合併有機萃取物，經無水硫酸鈉乾燥，過濾及蒸發濾液。殘留物於矽膠上經管柱層析純化而提供 3-氯-1-乙氧基甲基-4-噁-螺(1,3-二氧戊環-2,2'[8]噁二環[3.2.1]辛-6-烯呈膠狀的烯(6 克)。

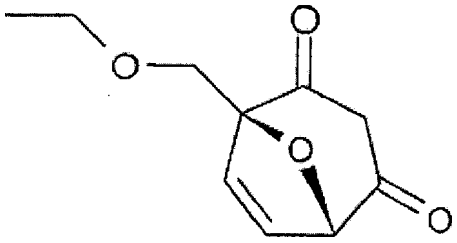
步驟 4：(1S*,5S*)-1-乙氧基甲基-4-氧代-螺(1,3-二氧戊環-2,2'[8]噁二環[3.2.1]辛-6-烯的製備



將鋅粉(6.25 克，0.048 莫耳)加入 3-氯-1-乙氧基甲基-4-氧代-螺(1,3-二氧戊環-2,2'[8]噁二環[3.2.1]辛-6-烯(6 克，0.024 莫耳)在乙酸(30 毫升)中的溶液，在室溫之下攪拌反應混合物 24 小時。混合物經水(300 毫升)稀釋，及經乙酸乙酯(3x100 毫升)萃取。合併有機萃取物，經無水硫酸鈉乾燥，過濾及蒸發濾液。殘留物於矽膠上經管柱層析純化而提供黃色油的(1S*,5S*)-1-乙氧基甲基-4-氧代-螺(1,3-二氧戊環-2,2'[8]噁二環[3.2.1]辛-6-烯(6 克)。供下一道步驟使用而不需要經進一步純化。

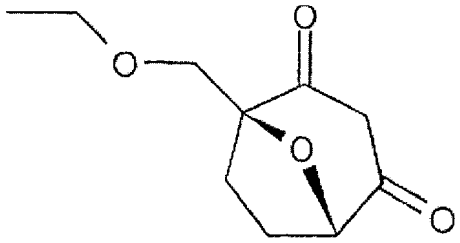
步驟 5：(1S*,5S*)-1-乙氧基甲基-8 噁二環[3.2.1]辛-6-

烯-2,4-二酮的製備



分三次將濃鹽酸(18 毫升)加入(1S*,5S*)-1-乙氧基甲基-4-氧代-螺(1,3-二氧戊環-2,2'[8]噁二環[3.2.1]辛-6-烯(6克，0.025 莫耳)在丙酮(80 毫升)和水(40 毫升)中的混合物中，65 至 70℃攪拌反應混合物 48 小時。混合物經冷卻至室溫，在減壓之下藉蒸發移除丙酮，所得到水溶液被乙酸乙酯(3x100 毫升)萃取。合併有機萃取物，經無水硫酸鈉乾燥，過濾及蒸發濾液。殘留物於矽膠上經管柱層析純化而提供黃色油的(1S*,5S*)-1-乙氧基甲基-8噁二環[3.2.1]辛-6-烯-2,4-二酮(2.8 克)。

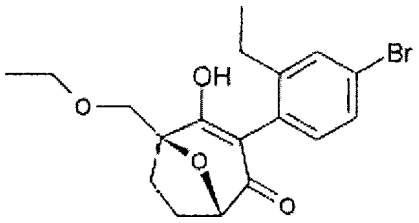
步驟 6：(1S*,5S*)-1-乙氧基甲基-8-噁二環[3.2.1]辛烷-2,4-二酮的製備



(1S*,5S*)-1-乙氧基甲基-8 噁二環[3.2.1]辛-6-烯-2,4-二酮(2.8 克，0.014 莫耳)於乙酸乙酯(10 毫升)中的溶液經加入 10%炭上鈀(0.056 克)，接著在 1 巴氫大氣中攪拌 24 小時。反應混合物經矽藻土塞過濾，在減壓之下濃縮。殘留

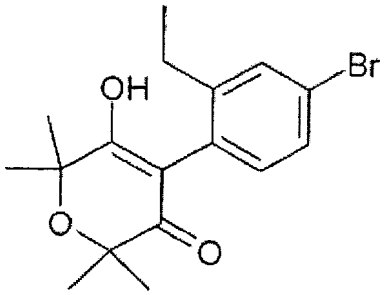
物於矽膠上經管柱層析純化而提供呈淺黃色固體的(1S*,5S*)-1-乙氧基甲基-8-噁二環[3.2.1]辛烷-2,4-二酮(2.3克)。

步驟 7：(1S*,5S*)-3-(4-溴-2-乙基苯基)-1-乙氧基甲基-8-噁二環[3.2.1]辛烷-2,4-二酮的製備



將(1S*,5S*)-1-乙氧基甲基-8-噁二環[3.2.1]辛烷-2,4-二酮(0.80 克，4.04 毫莫耳)和 4-二甲基胺基吡啶(2.4 克，19.67 毫莫耳加入氯仿(16 毫升)和甲苯(4 毫升)的混合物中。在室溫之下將氮氣通入反應混合物。一次加入 4-溴-2-乙基苯基-4-基三乙酸鉛(2.49，4.38 毫莫耳)，在氮氣大氣之下攪拌反應混合物以及加熱至 80℃達 1 小時。將反應混合物冷卻至室溫，以 2N 水性鹽酸予以酸化，經混合物經矽藻土塞過濾，以及分離二相。水相經二氯甲烷(2x25 毫升)萃取，合併有機萃取物，經水沖洗，經無水硫酸鈉乾燥。混合物經過濾以及在減壓之下蒸發濾液。殘留物於矽膠上經管柱層析純化而提供白色固體的(1S*,5S*)-3-(4-溴-2-乙基苯基)-1-乙氧基甲基-8-噁二環[3.2.1]辛烷-2,4-二酮(0.45克)。

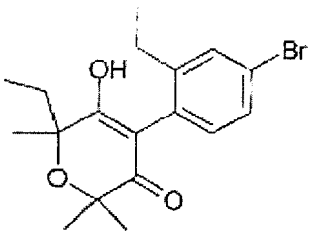
實施例 10：4-(4-溴-2-乙基苯基)-2,2,6,6-四甲基吡喃-3,5-二酮的製備



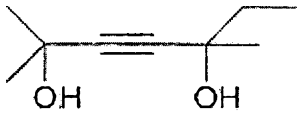
步驟 1：

將 2,2,6,6-四甲基吡喃-3,5-二酮(8 克，0.047 毫莫耳)和 4-二甲基胺基吡啶(24 克，0.196 毫莫耳)被加入氯仿(160 毫升)和甲苯(40 毫升)的混合物中。反應混合物在室溫之下經通入氮氣達 15 分鐘。一次加入 4-溴-2-乙基苯基-4-基三乙酸鉛(29.4 克，0.051 莫耳)，在氮氣大氣之下攪拌反應混合物以及加熱至 80℃達 1 小時。將反應混合物冷卻至室溫，以 2N 水性鹽酸予以酸化至 pH 1，經混合物經矽藻土塞過濾，以及分離二相。水相經二氯甲烷(2x100 毫升)萃取，合併有機相，經水沖洗，經無水硫酸鈉乾燥。混合物經過濾以及在減壓之下蒸發濾液。殘留物於矽膠上經管柱層析純化而提供白色固體的 4-(4-溴-2-乙基苯基)-2,2,6,6-四甲基吡喃-3,5-二酮(0.139 克)。

實施例 11：4-(4-溴-2-乙基苯基)-2-乙基-2,2,6-三甲基吡喃-3,5-二酮的製備

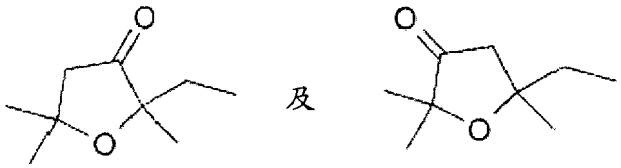


步驟 1：2,5-二甲基庚-3-炔-2,5-二醇的製備



2-甲基-3-丁炔-2-醇(15 克，0.178 莫耳)於四氫呋喃(150 毫升)中的溶液在氮氣大氣中被冷卻至-78℃，於 1.5 至 2.0 小時緩慢加入正-丁基鋰(1.6 莫耳溶液，於己烷中，244 毫升，0.39 莫耳)。反應混合物於-78℃被攪拌 1 小時，對此混合物加入 2-丁酮(24 毫升，0.266 莫耳)於四氫呋喃(24 毫升)的溶液。反應混合物於-78℃被攪拌 1 小時，使其回溫至環境溫度及攪拌 2 至 3 小時。反應混合物經冷卻至 10℃且經冰水驟冷。水相經二氯甲烷(3x150 毫升)萃取，合併有機相，經水沖洗，經無水硫酸鈉乾燥。混合物經過濾以及在減壓之下蒸發濾液殘留物於矽膠上經管柱層析純化而提供而製得無色油的 2,5-二甲基庚-3-炔-2,5-二醇(15 克)。

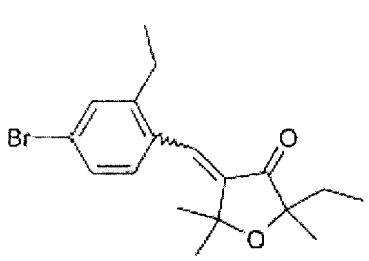
步驟 2：2-乙基-2,5,5-三甲基二氫呋喃-3-酮和 5-乙基-2,2,5-三甲基二氫呋喃-3-酮的混合物的製備



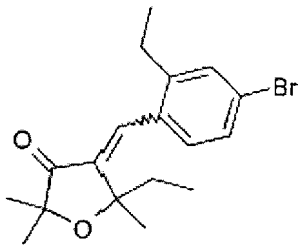
乙酸汞(II)(1.5 克，0.0047 莫耳)，硫酸(1.5 毫升)，水(150 毫升)和 2,5-二甲基庚-3-炔-2,5-二醇(15 克，0.096 莫耳)的混合物在 80℃被加熱。將反應混合物維持在 80℃達 4 小時以及被冷卻至環境溫度。混合物經二乙醚(3x150 毫升)萃

取，合併有機相，經水沖洗，經無水硫酸鈉乾燥。混合物經過濾以及在減壓之下蒸發濾液，而製得 2-乙基-2,5,5-三甲基二氫呋喃-3-酮和 5-乙基-2,2,5-三甲基二氫呋喃-3-酮的混合物(15 克)，供下一道步驟使用而不需要進一步純化。

步驟 3：4-[1-(4-溴-2-乙基苯基)亞甲基]-2-乙基-2,5,5-三甲基二氫呋喃-3-酮和 4-[1-(4-溴-2-乙基苯基)亞甲基]-5-乙基-2,5,5-三甲基二氫呋喃-3-酮的混合物的製備



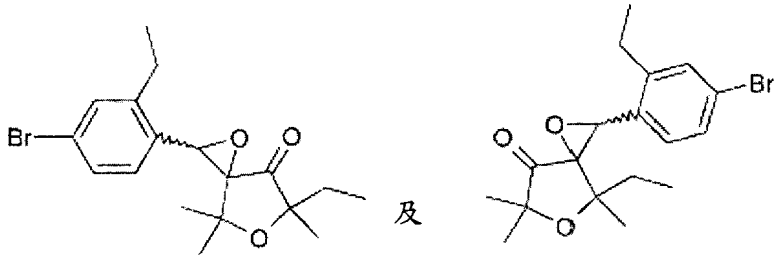
及



0℃將甲氧化鈉(7 克，0.13 莫耳)加入 2-乙基-2,5,5-三甲基二氫呋喃-3-酮和 5-乙基-2,2,5-三甲基二氫呋喃-3-酮的混合物(10 克，0.064 莫耳)在二甲氧基乙烷(50 毫升)中的溶液。反應混合物在 0℃被攪拌 15 分鐘，對此混合物加入 4-溴-2-乙基苯甲醛(12.23 克，0.057 莫耳)於二甲氧基乙基(18 毫升)中的溶液。反應混合物在 0℃被攪拌 1 小時，以 2N 水性鹽酸予以酸化，經二乙醚(3x100 毫升)萃取。合併有機相，經水沖洗，經無水硫酸鈉乾燥。混合物經過濾以及在減壓之下蒸發濾液而製得 4-[1-(4-溴-2-乙基苯基)亞甲基]-2-乙基-2,5,5-三甲基二氫呋喃-3-酮和 4-[1-(4-溴-2-乙基苯基)亞甲基]-5-乙基-2,5,5-三甲基二氫呋喃-3-酮的混合物(19 克)，其供下一道步驟使用而不需要進一步純化。

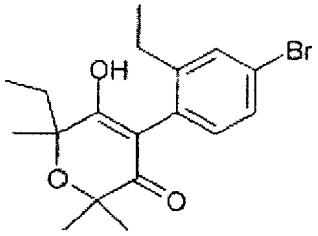
步驟 4：2-(4-溴-2-乙基苯基)-6-乙基-4,4,6-三甲基-1,5-

二氧代螺[2.4]庚烷-7-酮和 2-(4-溴-2-乙基苯基)-4-乙基-4,4,6-三甲基-1,5-二氧代螺[2.4]庚烷-7-酮的混合物的製備



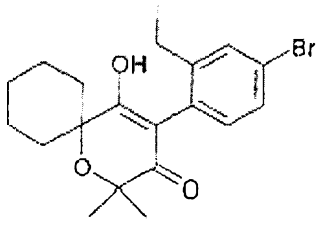
對 4-[1-(4-溴-2-乙基苯基)亞甲基]-2-乙基-2,5,5-三甲基二氫呋喃-3-酮和 4-[1-(4-溴-2-乙基苯基)亞甲基]-5-乙基-2,5,5-三甲基二氫呋喃-3-酮的混合物(19 克，0.056 莫耳)在甲醇(760 毫升)的溶液於環境溫度之下加入 50%過氧化氫水溶液(9.8 毫升，0.169 莫耳)和 2N 氫氧化鈉水溶液(11.26 毫升，0.022 莫耳)。反應混合物在環境溫度下被攪拌 12 至 15 小時。反應混合物經偏二亞硫酸鈉的飽和水溶液驟冷，在減壓之下移除大部分的溶劑，以二氯甲烷(3x200 毫升)予以萃取。合併有機相，經水沖洗，經無水硫酸鈉乾燥。混合物經過濾以及在減壓之下蒸發濾液而製得 2-(4-溴-2-乙基苯基)-6-乙基-4,4,6-三甲基-1,5-二氧代螺[2.4]庚烷-7-酮和 2-(4-溴-2-乙基苯基)-4-乙基-4,4,6-三甲基-1,5-二氧代螺[2.4]庚烷-7-酮的混合物(15 克)，其供下一道步驟使用而不需要進一步純化。

步驟 5：4-(4-溴-2-乙基苯基)-2-乙基-2,2,6-三甲基吡喃-3,5-二酮的製備

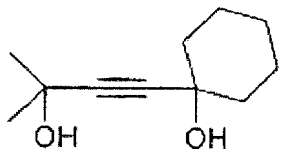


對 2-(4-溴-2-乙基苯基)-6-乙基-4,4,6-三甲基-1,5-二氧代螺[2.4]庚烷-7-酮和 2-(4-溴-2-乙基苯基)-4-乙基-4,4,6-三甲基-1,5-二氧代螺[2.4]庚烷-7-酮的混合物(15 克，0.041 莫耳)在二氯甲烷(7.5 毫升)中的冰冷溶液於 50 至 60 分鐘滴加濃硫酸(45 毫升)，維持反應混合物的溫度於 5 至 10℃。反應混合物被維持在 5 至 10℃達 10 至 15 分鐘，於碎冰(225 克)，以二氯甲烷(3×100 毫升)予以萃取。合併有機相，經水沖洗，以無水硫酸鈉乾燥。混合物經過濾，以及在減壓之下蒸發濾液。殘留物於矽膠上經管柱層析純化而提供白色固體的 4-(4-溴-2-乙基苯基)-2-乙基-2,2,6-三甲基吡喃-3,5-二酮(3.5 克)。

實施例 12：4-(4-溴-2-乙基苯基)-2,2-二甲基-1-噁-螺[5.5]-十一烷-3,5-二酮的製備

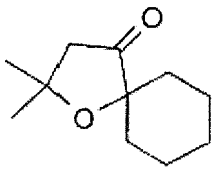


步驟 1：1-(3-羥基-3-甲基丁-1-炔基)環己醇的製備

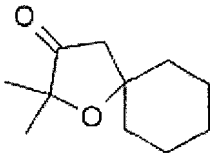


2-甲基-3-丁炔-2-醇(25克，0.297莫耳)於四氫呋喃(250毫升)中的溶液在氮氣大氣中被冷卻至-78℃，於1.5至2.0小時緩慢加入正-丁基鋰(1.6莫耳溶液，於己烷中，410毫升，0.65莫耳)。反應混合物於-78℃被攪拌1小時，對此混合物加入環己酮(46.2毫升，0.44莫耳)於四氫呋喃(46毫升)的溶液。反應混合物於-78℃被攪拌1小時，使其回溫至環境溫度及攪拌2至3小時。反應混合物經冷卻至10℃且經冰水驟冷。混合物經二氯甲烷(3x250毫升)萃取，合併有機相，經水沖洗，經無水硫酸鈉乾燥。混合物經過濾以及在減壓之下蒸發濾液殘留物於矽膠上經管柱層析純化而提供而製得無色油的1-(3-羥基-3-甲基丁-1-炔基)環己醇(20克)。

步驟2：2,2-二甲基-1-噁螺[4.5]癸-4-酮和2,2-二甲基-1-噁螺[4.5]癸-3-酮的混合物的製備



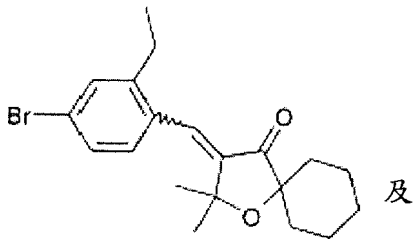
及



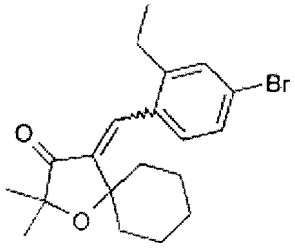
乙酸汞(II)(1.8克，0.0056莫耳)，硫酸(1.8毫升，0.018莫耳)，水(180毫升)和 1-(3-羥基-3-甲基丁-1-炔基)環己醇(18克，0.099莫耳)的混合物在80℃被加熱。將反應混合物維持在80℃達4小時以及被冷卻至環境溫度。混合物經二乙醚(3x200毫升)萃取，合併有機相，經水沖洗，經無水硫

酸鈉乾燥。混合物經過濾以及在減壓之下蒸發濾液，而製得 2,2-二甲基-1-噁螺[4.5]癸-4-酮和 2,2-二甲基-1-噁螺[4.5]癸-3-酮的混合物(16 克)，供下一道步驟使用而不需要進一步純化。

步驟 3：3-[1-(4-溴-2-乙基苯基)亞甲基]-2,2-二甲基-1-噁螺[4.5]癸-4-酮和 4-[1-(4-溴-2-乙基苯基)亞甲基]-2,2-二甲基-1-噁螺[4.5]癸-3-酮的混合物的製備



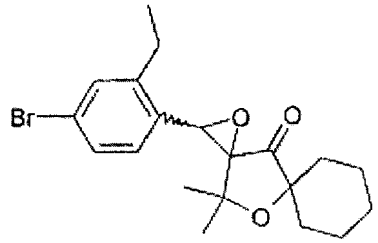
及



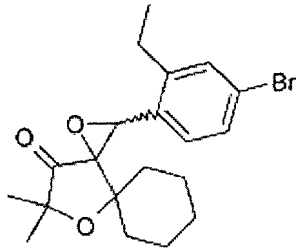
0℃將甲氧化鈉(5.4 克，0.1 莫耳)加入 2,2-二甲基-1-噁螺[4.5]癸-4-酮和 2,2-二甲基-1-噁螺[4.5]癸-3-酮的混合物(9 克，0.049 莫耳)在二甲氧基乙烷(45 毫升)中的溶液。反應混合物在 0℃被攪拌 15 分鐘，對此混合物加入 4-溴-2-乙基苯甲醛(9.4 克，莫耳)於二甲氧基乙基(14 毫升)中的溶液。反應混合物在 0℃被攪拌 1 小時，以 2N 水性鹽酸予以酸化，經二乙醚(3x100 毫升)萃取。合併有機相，經水沖洗，經無水硫酸鈉乾燥。混合物經過濾以及在減壓之下蒸發濾液而製得 3-[1-(4-溴-2-乙基苯基)亞甲基]-2,2-二甲基-1-噁螺[4.5]癸-4-酮和 4-[1-(4-溴-2-乙基苯基)亞甲基]-2,2-二甲基-1-噁螺[4.5]癸-3-酮的混合物(20 克)，其供下一道步驟使用而不需要進一步純化。

步驟 4：2-(4-溴-2-乙基苯基)-12,12-二甲基-1,11-二噁

螺[2.1.5.2]十二-4-酮和 2-(4-溴-2-乙基苯基)-11,11-二甲基-1,10-二噁螺[2.0.5.3]十二-12-酮的混合物的製備

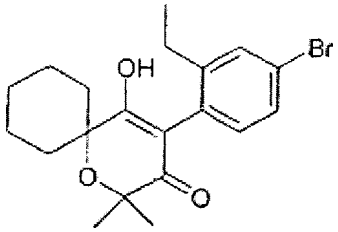


及



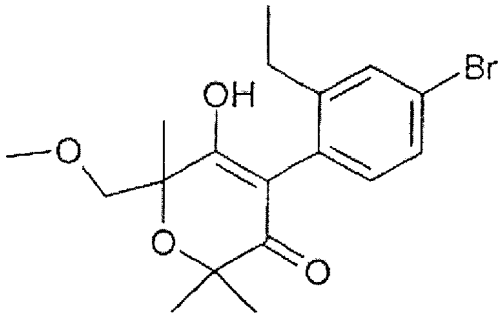
對 3-[1-(4-溴-2-乙基苯基)亞甲基]-2,2-二甲基-1-噁螺[4.5]癸-酮和 4-[1-(4-溴-2-乙基苯基)亞甲基]-2,2-二甲基-1-噁螺[4.5]癸-酮的混合物(20 克，0.053 莫耳)在甲醇(800 毫升)的溶液於環境溫度之下加入 50%過氧化氫水溶液(9.24 毫升，0.159 莫耳)和 2N 氫氧化鈉水溶液(10.6 毫升，0.02 莫耳)。反應混合物在環境溫度下被攪拌 12 至 15 小時。反應混合物經偏二亞硫酸鈉的飽和水溶液驟冷，在減壓之下移除大部分的溶劑，以二氯甲烷(3x200 毫升)予以萃取。合併有機相，經水沖洗，經無水硫酸鈉乾燥。混合物經過濾以及在減壓之下蒸發濾液而製得 2-(4-溴-2-乙基苯基)-12,12-二甲基-1,11-二噁螺[2.1.5.2]十二-4-酮和 2-(4-溴-2-乙基苯基)-11,11-二甲基-1,10-二噁螺[2.0.5.3]十二-12-酮的混合物(15 克)，其供下一道步驟使用而不需要進一步純化。

步驟 5：4-(4-溴-2-乙基苯基)-2,2-二甲基-1-噁螺[5.5]-十一-3,5-二酮的製備

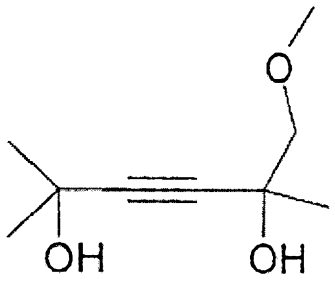


對 2-(4-溴-2-乙基苯基)-12,12-二甲基-1,11-二噁螺[2.1.5.2]十二-4-酮和 2-(4-溴-2-乙基苯基)-11,11-二甲基-1,10-二噁螺[2.0.5.3]十二-12-酮的混合物(15 克，0.038 莫耳)在二氯甲烷(7.5 毫升)中的冰冷溶液於 50 至 60 分鐘滴加濃硫酸(45 毫升)，維持反應混合物的溫度於 5 至 10℃。反應混合物被維持在 5 至 10℃達 10 至 15 分鐘，於碎冰(225 克)，以二氯甲烷(3x100 毫升)予以萃取。合併有機相，經水沖洗，以無水硫酸鈉乾燥。混合物經過濾，以及在減壓之下蒸發濾液。殘留物於矽膠上經管柱層析純化而提供白色固體的 4-(4-溴-2-乙基苯基)-2,2-二甲基-1-噁螺[5.5]-十一-3,5-二酮(3 克)。

實施例 13：4-(4-溴-2-乙基苯基)-2-甲氧基甲基-2,6,6-三甲基吡喃-3,5-二酮的製備



步驟 1：1-甲氧基-2,5-二甲基己-3-炔基-2,5-二醇的製備



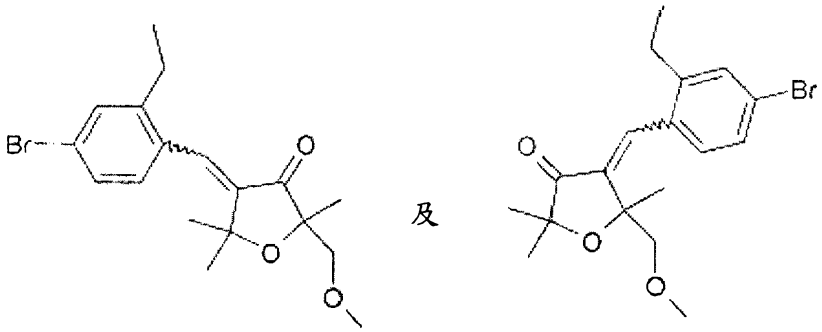
2-甲基-3-丁炔-2-醇(25 克，0.3 莫耳)於四氫呋喃(250 毫升)中的溶液在氮氣大氣中被冷卻至-78℃，於 1.5 至 2.0 小時緩慢加入正-丁基鋰(1.6 莫耳溶液，於己烷中，372 毫升，0.59 莫耳)。反應混合物於-78℃被攪拌 1 小時，對此混合物加入甲氧基丙酮(38 毫升，0.43 莫耳)於四氫呋喃(50 毫升)的溶液。反應混合物於-78℃被攪拌 1 小時，使其回溫至環境溫度及攪拌 2 至 3 小時。反應混合物經冷卻至 10℃且經冰水驟冷。混合物經乙酸乙酯(3x250 毫升)萃取，合併有機相，經水沖洗，經無水硫酸鈉乾燥。混合物經過濾以及在減壓之下蒸發濾液殘留物於矽膠上經管柱層析純化而提供而製得無色油的 1-甲氧基-2,5-二甲基己-3-炔基-2,5-二醇(15 克)。

步驟 2：2-甲氧基甲基-2,5,5-三甲基二氫呋喃-3-酮和 5-甲氧基甲基-2,2,5-三甲基二氫呋喃-3-酮的混合物的製備

乙酸汞(II)(0.6 克，0.0027 莫耳)，三氟乙酸(0.2 毫升，0.0027 莫耳)，三氟化硼-二乙基醚酯(0.6 毫升，0.0047 莫耳)

和甲醇(15 毫升)的混合物在氮氣大氣之下及室溫之下被攪拌 10 分鐘。1-甲氧基-2,5-二甲基己-3-炔基-2,5-二醇(15 克，0.087 莫耳)於甲醇(60 毫升)中的溶液被加入反應混合物，反應混合物被維持在 60℃達 3 小時以及被冷卻至環境溫度，且經水驟冷。水層經二乙醚(3x150 毫升)萃取，合併有機相，經水沖洗，經無水硫酸鈉乾燥。混合物經過濾以及在減壓之下蒸發濾液，而製得呈無色油的 2-甲氧基甲基-2,5,5-三甲基二氫呋喃-3-酮和 5-甲氧基甲基-2,2,5-三甲基二氫呋喃-3-酮混合物(6 克)，供下一道步驟使用而不需要進一步純化。

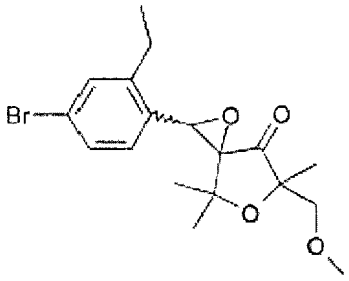
步驟 3：3-[1-(4-溴-2-乙基苯基)亞甲基]-2-甲氧基甲基 2,5,5—三甲基二氫呋喃-3-酮和 4-[1-(4-溴-2-乙基苯基)亞甲基]-5-甲氧基甲基 2,5,5—三甲基二氫呋喃-3-酮的混合物的製備



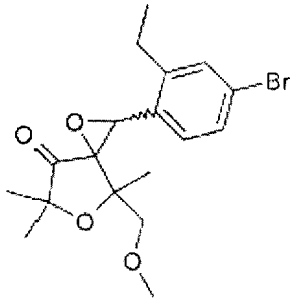
0℃將甲氧化鈉(2 克，0.035 莫耳)加入 2-甲氧基甲基-2,5,5-三甲基二氫呋喃-3-酮和 5-甲氧基甲基-2,2,5-三甲基二氫呋喃-3-酮混合物(3 克，0.0174 莫耳)在二甲氧基乙烷(15 毫升)中的溶液。反應混合物在 0℃被攪拌 15 分鐘，對此混合物加入 4-溴-2-乙基苯甲醛(3.31 克，0.0156 莫耳)於二甲氧基乙基(5 毫升)中的溶液。反應混合物在 0℃被攪拌 1 小

時，以 2N 水性鹽酸予以酸化，經二乙醚(3x50 毫升)萃取。合併有機相，經水沖洗，經無水硫酸鈉乾燥。混合物經過濾以及在減壓之下蒸發濾液而製得 3-[1-(4-溴-2-乙基苯基)亞甲基]-2-甲氧基甲基 2,5,5—三甲基二氫呋喃-3-酮和 4-[1-(4-溴-2-乙基苯基)亞甲基]-5-甲氧基甲基 2,5,5—三甲基二氫呋喃-3-酮混合物(7 克)，其供下一道步驟使用而不需要進一步純化。

步驟 4：2-(4-溴-2-乙基苯基)-6-甲氧基甲基-4,4,6-三甲基-1,5-二噁螺[2.4]庚-7-酮和 2-(4-溴-2-乙基苯基)-4-甲氧基甲基-4,4,6-三甲基-1,5-二噁螺[2.4]庚-7-酮的混合物的製備



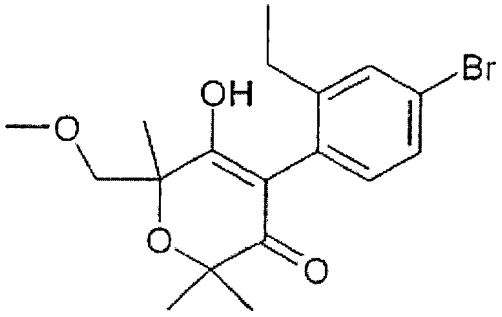
及



對 3-[1-(4-溴-2-乙基苯基)亞甲基]-2-甲氧基甲基 2,5,5—三甲基二氫呋喃-3-酮和 4-[1-(4-溴-2-乙基苯基)亞甲基]-5-甲氧基甲基 2,5,5—三甲基二氫呋喃-3-酮混合物(7 克，0.019 莫耳)在甲醇(280 毫升)的溶液於環境溫度之下加入 50%過氧化氫水溶液(3.3 毫升，0.057 莫耳)和 2N 氫氧化鈉水溶液(3.8 毫升，0.0076 莫耳)。反應混合物在環境溫度下被攪拌 12 至 15 小時。反應混合物經偏二亞硫酸鈉的飽和水溶液驟冷，在減壓之下移除大部分的溶劑，以二氯甲烷(3x75 毫升)予以萃取。合併有機相，經水沖洗，經無水

硫酸鈉乾燥。混合物經過濾以及在減壓之下蒸發濾液而製得呈黃色固體的 2-(4-溴-2-乙基苯基)-6-甲氧基甲基-4,4,6-三甲基-1,5-二噁螺[2.4]庚-7-酮和 2-(4-溴-2-乙基苯基)-4-甲氧基甲基-4,4,6-三甲基-1,5-二噁螺[2.4]庚-7-酮的混合物(5克)，其供下一道步驟使用而不需要進一步純化。

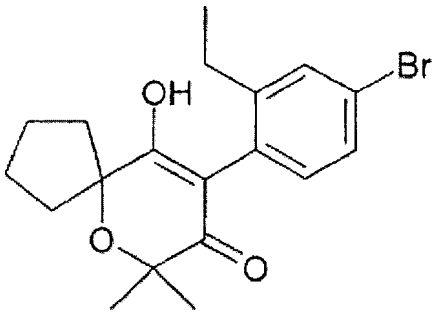
步驟 5：4-(4-溴-2-乙基苯基)-2-甲氧基甲基-2,6,6-三甲基吡喃-3,5-二酮的製備



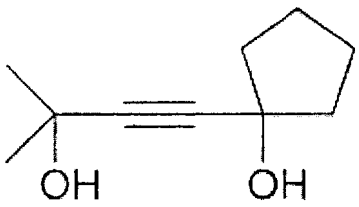
對 2-(4-溴-2-乙基苯基)-6-甲氧基甲基-4,4,6-三甲基-1,5-二噁螺[2.4]庚-7-酮和 2-(4-溴-2-乙基苯基)-4-甲氧基甲基-4,4,6-三甲基-1,5-二噁螺[2.4]庚-7-酮的混合物(5 克，0.013 莫耳)在二氯甲烷(2.5 毫升)中的冰冷溶液於 50 至 60 分鐘滴加濃硫酸(15 毫升)，維持反應混合物的溫度於 5 至 10℃。反應混合物被維持在 5 至 10℃達 10 至 15 分鐘，於碎冰(75 克)，以二氯甲烷(3x50 毫升)予以萃取。合併有機相，經水沖洗，以無水硫酸鈉乾燥。混合物經過濾，以及在減壓之下蒸發濾液。殘留物於矽膠上經管柱層析純化而提供白色固體的 4-(4-溴-2-乙基苯基)-2-甲氧基甲基-2,6,6-三甲基吡喃-3,5-二酮(1.82 克)。

實施例 14：9-(4-溴-2-乙基苯基)-7,7-二甲基-6-噁螺

-[4.5]癸-8,10-二酮的製備

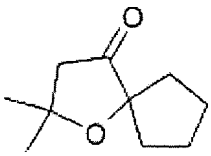
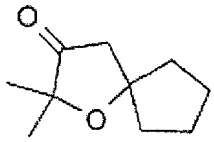


步驟 1：1-(3-羥基-3-甲基丁-1-炔基)環戊醇的製備



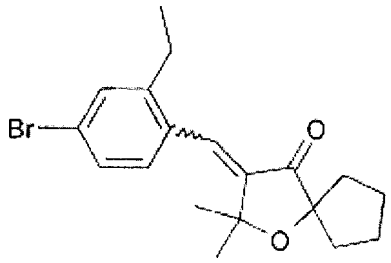
2-甲基-3-丁炔-2-醇(25 克，0.297 莫耳)於四氫呋喃(250 毫升)中的溶液在氮氣大氣中被冷卻至-78℃，於 1.5 至 2.0 小時緩慢加入正-丁基鋰(1.6 莫耳溶液，於己烷中，410 毫升，0.65 莫耳)。反應混合物於-78℃被攪拌 1 小時，對此混合物加入環戊酮(39 毫升，0.44 莫耳)於四氫呋喃(39 毫升)的溶液。反應混合物於-78℃被攪拌 1 小時，使其回溫至環境溫度及攪拌 2 至 3 小時。反應混合物經冷卻至 10℃且經冰水驟冷。混合物經乙酸乙酯(3x250 毫升)萃取，合併有機相，經水沖洗，經無水硫酸鈉乾燥。混合物經過濾以及在減壓之下蒸發濾液殘留物於矽膠上經管柱層析純化而提供而製得無色油的 1-(3-羥基-3-甲基丁-1-炔基)環戊醇(17 克)。

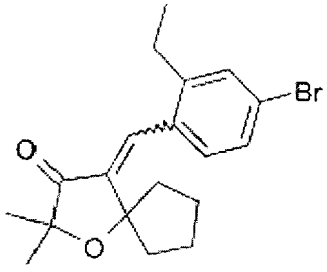
步驟 2：2,2-二甲基-1-噁螺[4.4]壬-4-酮和 2,2-二甲基-1-噁螺[4.4]壬-3-酮混合物的製備


及


乙酸汞(II)(1.5 克，0.0047 莫耳)，硫酸(1.5 毫升)，水(150 毫升)和 1-(3-羥基-3-甲基丁-1-炔基)環戊醇(1.5 克，0.0082 莫耳)的混合物在 80℃被加熱。反應混合物被維持在 80℃達 4 小時，以及使其回溫至環境溫度。混合物經二乙醚(3×150 毫升)萃取，合併有機相，經水沖洗，經無水硫酸鈉乾燥。混合物經過濾以及在減壓之下蒸發濾液，而製得呈無色油的 2,2-二甲基-1-噁螺[4.4]壬-4-酮和 2,2-二甲基-1-噁螺[4.4]壬-3-酮混合物(15 克)，供下一道步驟使用而不需要進一步純化。

步驟 3：3-[1-(4-溴-2-乙基苯基)亞甲基]-2,2-二甲基-1-噁螺[4.4]壬-4-酮和 4-[1-(4-溴-2-乙基苯基)亞甲基]-2,2-二甲基-1-噁螺[4.4]壬-3-酮的混合物的製備

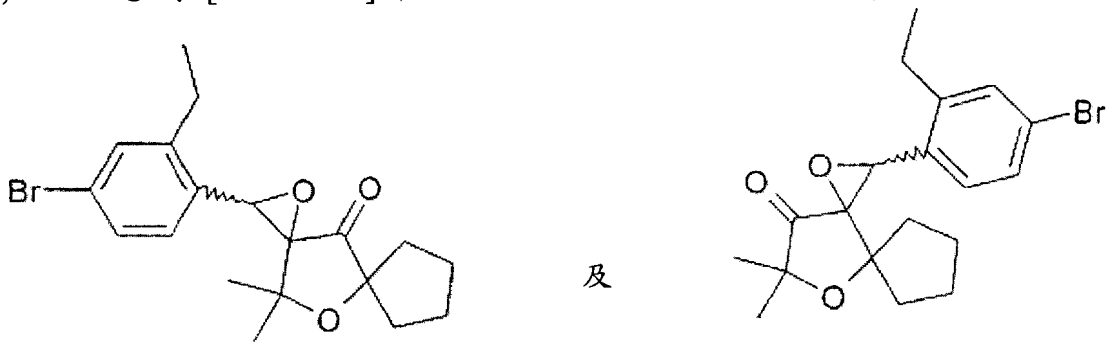


及


0℃將甲氧化鈉(3.27 克，0.06 莫耳)加入 2,2-二甲基-1-噁螺[4.4]壬-4-酮和 2,2-二甲基-1-噁螺[4.4]壬-3-酮混合物(5 克，0.0297 莫耳)在二甲氧基乙烷(25 毫升)中的溶液。反應混合物在 0℃被攪拌 15 分鐘，對此混合物加入 4-溴-2-乙基苯甲醛(5.6 克，0.0267 莫耳)於二甲氧基乙烷(8.4 毫升)中的

溶液。反應混合物在 0℃被攪拌 1 小時，以 2N 水性鹽酸予以酸化至 pH 為 1，經二乙醚(3x50 毫升)萃取。合併有機相，經水沖洗，經無水硫酸鈉乾燥。混合物經過濾以及在減壓之下蒸發濾液而製得 3-[1-(4-溴-2-乙基苯基)亞甲基]-2,2-二甲基-1-噁螺[4.4]壬-4-酮和 4-[1-(4-溴-2-乙基苯基)亞甲基]-2,2-二甲基-1-噁螺[4.4]壬-3-酮的混合物(10 克)，其供下一道步驟使用而不需要進一步純化。

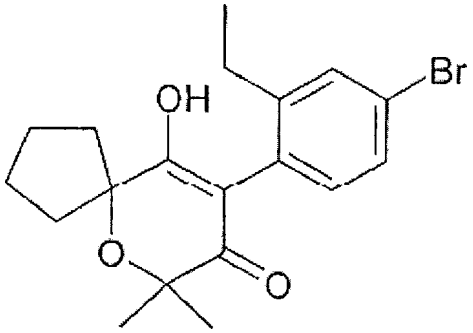
步驟 4：2-(4-溴-2-乙基苯基)-11,11-二甲基-1,10-二噁螺[2.1.4.2]十一-4-酮和 2-(4-溴-2-乙基苯基)-10,10-二甲基-1,9-二噁螺[2.0.4.3]十一-11-酮的混合物的製備



對 3-[1-(4-溴-2-乙基苯基)亞甲基]-2,2-二甲基-1-噁螺[4.4]壬-4-酮和 4-[1-(4-溴-2-乙基苯基)亞甲基]-2,2-二甲基-1-噁螺[4.4]壬-3-酮的混合物(10 克，0.027 莫耳)在甲醇(400 毫升)的溶液於環境溫度之下加入 50%過氧化氫水溶液(4.79 毫升，0.082 莫耳)和 2N 氫氧化鈉水溶液(5.48 毫升，0.011 莫耳)。反應混合物在環境溫度下被攪拌 12 至 15 小時。反應混合物經偏二亞硫酸鈉的飽和水溶液驟冷，在減壓之下移除大部分的溶劑，以二氯甲烷(3x100 毫升)予以萃取。合併有機相，經水沖洗，經無水硫酸鈉乾燥。混合物經過濾以及在減壓之下蒸發濾液而製得呈黃色固體的 2-(4-溴-2-乙

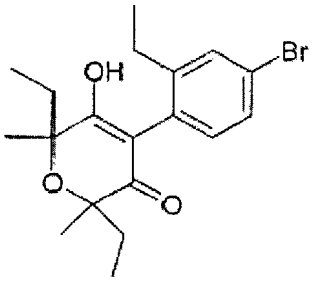
基苯基)-11,11-二甲基-1,10-二噁螺[2.1.4.2]十一-4-酮和2-(4-溴-2-乙基苯基)-10,10-二甲基-1,9-二噁螺[2.0.4.3]十一-11-酮的混合物(7克)，其供下一道步驟使用而不需要進一步純化。

步驟 5：9-(4-溴-2-乙基苯基)-7,7-二甲基-6-噁螺-[4.5]癸-8,10-二酮的製備

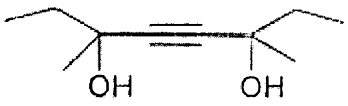


對 2-(4-溴-2-乙基苯基)-11,11-二甲基-1,10-二噁螺[2.1.4.2]十一-4-酮和 2-(4-溴-2-乙基苯基)-10,10-二甲基-1,9-二噁螺[2.0.4.3]十一-11-酮的混合物(7克，0.0185莫耳)在二氯甲烷(3.5毫升)中的冰冷溶液於50至60分鐘滴加濃硫酸(21毫升)，維持反應混合物的溫度於5至10℃。反應混合物被維持在5至10℃達10至15分鐘，於碎冰(100克)，以二氯甲烷(3x75毫升)予以萃取。合併有機相，經水沖洗，以無水硫酸鈉乾燥。混合物經過濾，以及在減壓之下蒸發濾液。殘留物於矽膠上經管柱層析純化而提供白色固體的9-(4-溴-2-乙基苯基)-7,7-二甲基-6-噁螺-[4.5]癸-8,10-二酮(1.1克)。

實施例 15：4-(4-溴-2-乙基苯基)-2,6-二乙基-2,6-二甲基吡喃-3,5-二酮的製備

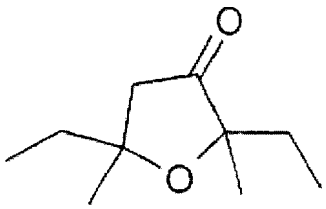


步驟 1：3,6-二甲基辛-4-炔基-3,6-二醇的製備



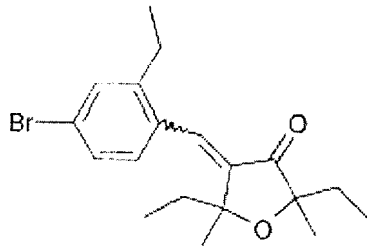
3-甲基-1-戊炔-3-醇(30 克，0.3 莫耳)於四氫呋喃(250 毫升)中的溶液在氮氣大氣中被冷卻至-78℃，於 1.5 至 2.0 小時緩慢加入正-丁基鋰(1.6 莫耳溶液，於己烷中，383 毫升，0.611 莫耳)。反應混合物於-78℃被攪拌 1 小時，對此混合物加入 2-丁酮(41 毫升，0.458 莫耳)於四氫呋喃(50 毫升)的溶液。反應混合物於-78℃被攪拌 1 小時，使其回溫至環境溫度及攪拌 2 至 3 小時。反應混合物經冷卻至 10℃且經冰水驟冷。混合物經乙酸乙酯(3x200 毫升)萃取，合併有機相，經水沖洗，經無水硫酸鈉乾燥。混合物經過濾以及在減壓之下蒸發濾液殘留物於矽膠上經管柱層析純化而提供而製得無色油的 3,6-二甲基辛-4-炔基-3,6-二醇(27 克)。

步驟 2：2,5-二乙基-2,5-二甲基二氫呋喃-3-酮的製備



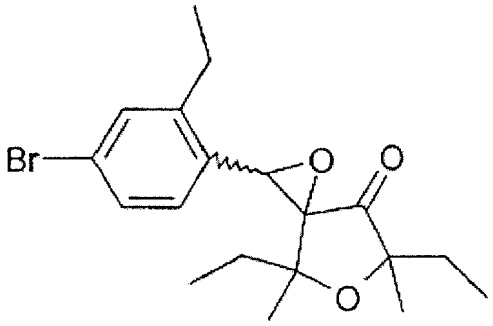
乙酸汞(II)(2.7 克，0.0084 莫耳)，硫酸(2.7 毫升，0.027 莫耳)，水(270 毫升)和 3,6-二甲基辛-4-炔基-3,6-二醇(27.0 克，0.159 莫耳)的混合物在 80℃被加熱。反應混合物被維持在 80℃達 4 小時，以及使其回溫至環境溫度。混合物經二乙醚(3x150 毫升)萃取，合併有機相，經水沖洗，經無水硫酸鈉乾燥。混合物經過濾以及在減壓之下蒸發濾液，而製得呈無色油的 2,5-二乙基-2,5-二甲基二氫呋喃-3-酮(20 克)，供下一道步驟使用而不需要進一步純化。

步驟 3：4-[1-(4-溴-2-乙基苯基)亞甲基]-2,5-二乙基-2,5-二甲基二氫呋喃-3-酮的製備



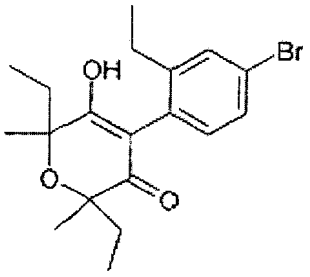
0℃將甲氧化鈉(5.08 克，0.094 莫耳)加入 2,5-二乙基-2,5-二甲基二氫呋喃-3-酮(8 克，0.0047 莫耳)在二甲氧基乙烷(40 毫升)中的溶液。反應混合物在 0℃被攪拌 15 分鐘，對此混合物加入 4-溴-2-乙基苯甲醛(8.96 克，0.042 莫耳)於二甲氧基乙烷(8 毫升)中的溶液。反應混合物在 0℃被攪拌 1 小時，以 2N 水性鹽酸予以酸化至 pH 為 1，經二乙醚(3x75 毫升)萃取。合併有機相，經水沖洗，經無水硫酸鈉乾燥。混合物經過濾以及在減壓之下蒸發濾液而製得 4-[1-(4-溴-2-乙基苯基)亞甲基]-2,5-二乙基-2,5-二甲基二氫呋喃-3-酮(17 克)，其供下一道步驟使用而不需要進一步純化。

步驟 4：2-(4-溴-2-乙基苯基)-4,6-二乙基-4,6-二甲基-1,5-二噁螺[2.4]庚-7-酮的製備



對 4-[1-(4-溴-2-乙基苯基)亞甲基]-2,5-二乙基-2,5-二甲基二氫呋喃-3-酮(20 克，0.055 莫耳)在甲醇(800 毫升)的溶液於環境溫度之下加入 50%過氧化氫水溶液(9.58 毫升，0.165 莫耳)和 2N 氫氧化鈉水溶液(10.98 毫升，0.02 莫耳)。反應混合物在環境溫度下被攪拌 12 至 15 小時。反應混合物經偏二亞硫酸鈉的飽和水溶液驟冷，在減壓之下移除大部分的溶劑，以二氯甲烷(3x100 毫升)予以萃取。合併有機相，經水沖洗，經無水硫酸鈉乾燥。混合物經過濾以及在減壓之下蒸發濾液而製得 2-(4-溴-2-乙基苯基)-4,6-二乙基-4,6-二甲基-1,5-二噁螺[2.4]庚-7-酮(15 克)，其供下一道步驟使用而不需要進一步純化。

步驟 5：4-(4-溴-2-乙基苯基)-2,6-二乙基-2,6-二甲基吡喃-3,5-二酮的製備



對 2-(4-溴-2-乙基苯基)-4,6-二乙基-4,6-二甲基-1,5-二噁螺[2.4]庚-7-酮(15 克，0.0397 莫耳)在二氯甲烷(7.5 毫升)中的冰冷溶液於 50 至 60 分鐘滴加濃硫酸(45 毫升)，維持反應混合物的溫度於 5 至 10℃。反應混合物被維持在 5 至 10℃達 10 至 15 分鐘，於碎冰(225 克)，以二氯甲烷(3x100 毫升)予以萃取。合併有機相，經水沖洗，以無水硫酸鈉乾燥。混合物經過濾，以及在減壓之下蒸發濾液。殘留物於矽膠上經管柱層析純化而提供白色固體的 4-(4-溴-2-乙基苯基)-2,6-二乙基-2,6-二甲基吡喃-3,5-二酮(2 克)。

表 A 中的額外化合物係藉由類似程序自合適的起始材料加以製備。應注意的是，本發明一些化合物在用以得到 ^{1}H NMR 數據的條件之下係以旋轉對映異構物的混合物，或以上示意的其他異構物的形式存在。發生此種情況時，記載的是在環境溫度下於特定溶劑中存在的旋轉對映異構物或其他異構物的混合物的特徵數據。^{1}H NMR 數據係得自於氘化的氯仿($CDCl_3$)，氘化的甲醇(CD_3OD)或氘化的二甲基亞碸(DMSO-d_6)。在一些情況下使用混合溶劑系統，且記錄為(例如($CDCl_3$/CD_3OD)。

以 HPLC-MS 為特徵為化合物係藉由使用 Waters 2777 噴射器，其具有 1525 微汞 HPLC，並配備 Waters Atlantis

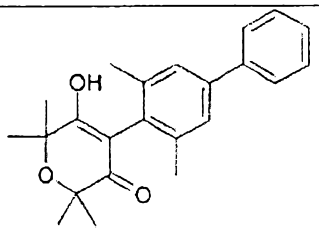
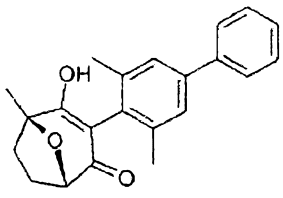
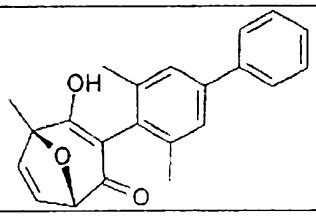
dC18 IS 管柱(管柱長度 20 毫米，管柱內徑 3 毫米，粒徑 3 微米)，Waters 2996 光二極體陣列，Waters 2420 ELSD 以及 Micromass ZQ2000。根據以下梯度表，使用 3 分鐘操作時間進行分析：

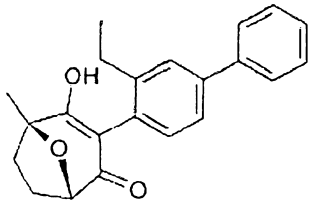
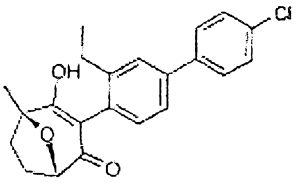
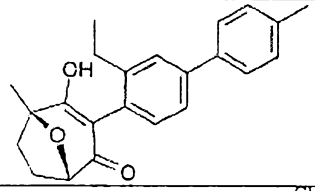
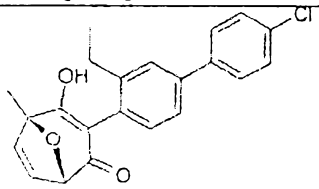
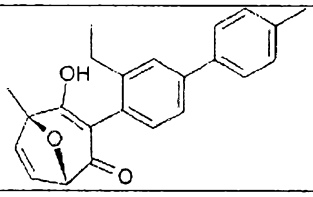
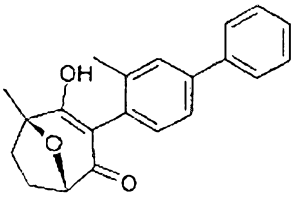
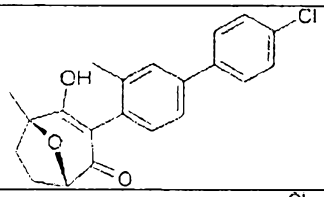
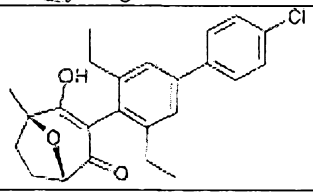
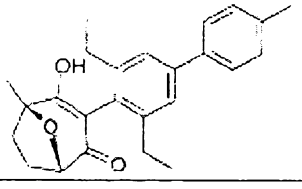
時間(分鐘)	溶劑 A(%)	溶劑 B(%)	流量(毫升/分鐘)
0.00	95.0	5	1.300
2.50	0.0	100	1.300
2.80	0.00	100	1.300
2.90	95.0	5	1.300

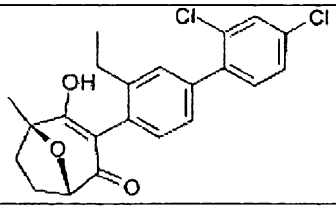
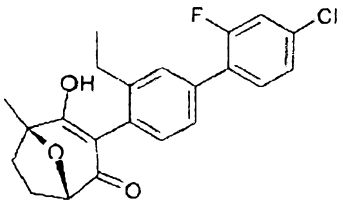
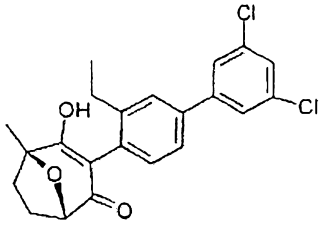
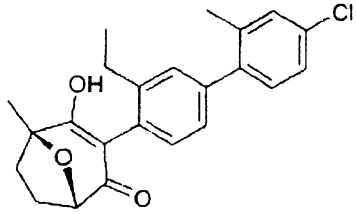
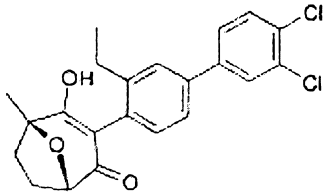
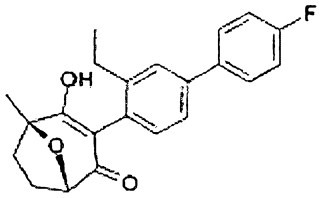
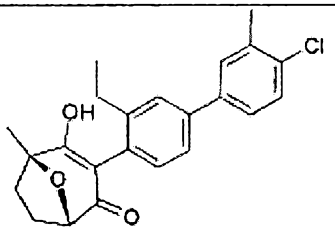
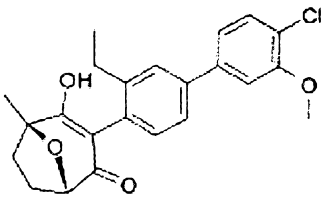
溶劑 A：含 0.05%TFA 的水

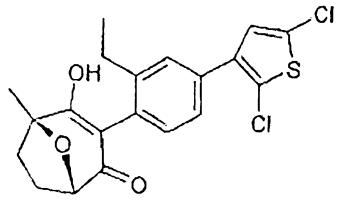
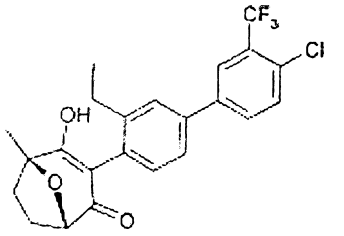
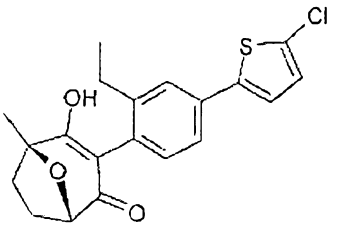
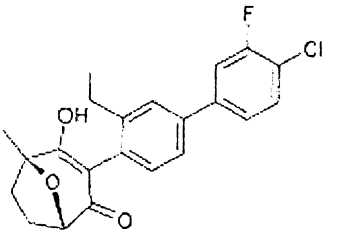
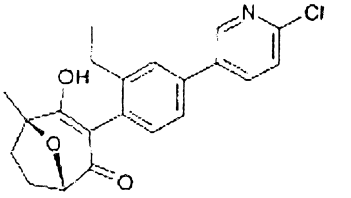
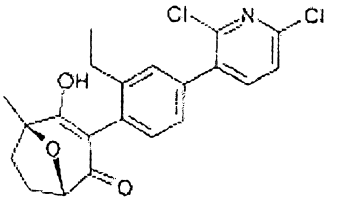
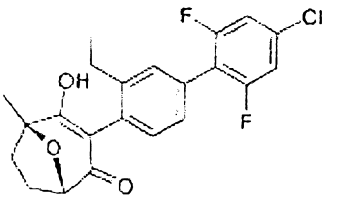
溶劑 B：含 0.05%TFA 的 CH_3CN

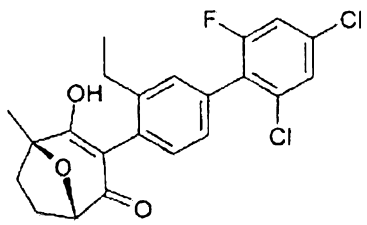
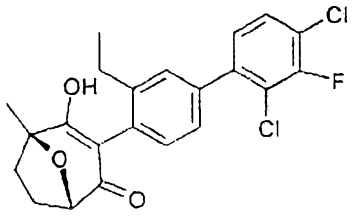
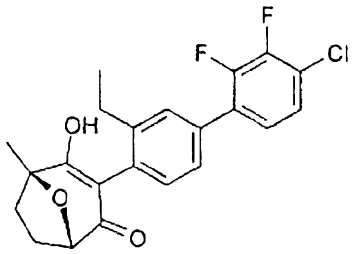
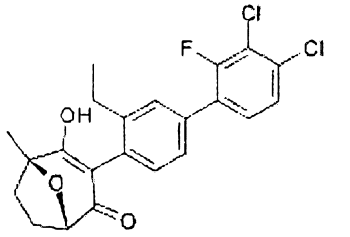
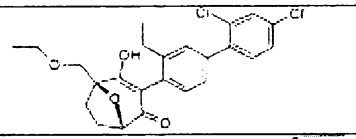
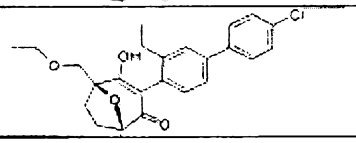
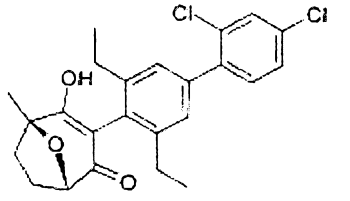
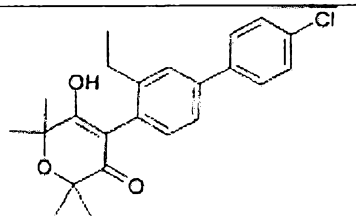
表 A

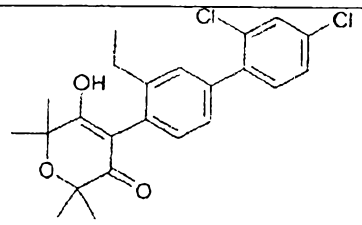
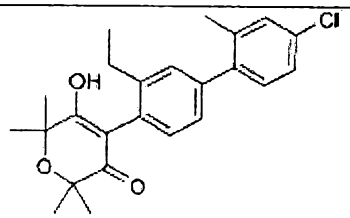
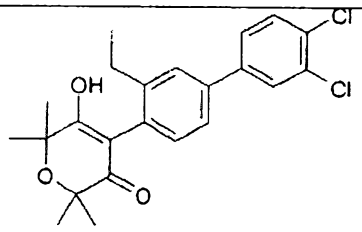
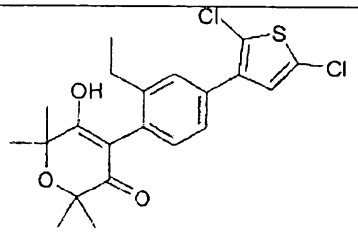
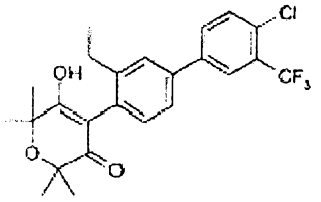
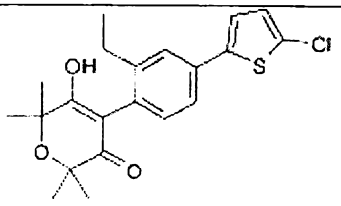
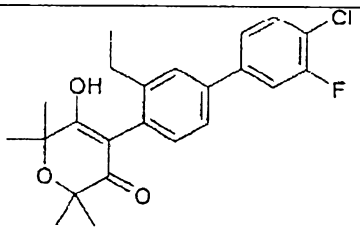
化合物編號	結構	^{1}H nmr (CDCl$_3$，除非有另外陳述) 或其他的物理數據
A-1		δ_H7.61 (d，2H)，7.49 (t，2H)，7.42-7.38 (m，3H)，5.80 (s，1H)，2.23 (s，6H)，1.68 (s，6H)，1.56 (s，6H)。.
A-2		δ_H7.57 -7.25(m，7H)，7.87 (br. s，1H)，4.87 以及 4.7(2 x d，1H)，2.6-2.4 (m，1H)，2.23 以及 2.22 (2 x s，3H)，2.07 (s. 3H)，2.04-1.94(m，3H)，1.67 以及 1.59 (2 x s，3H)。
A-3		δ_H7.56 -7.25(m，7H)，6.41 (dd. 1H)，6.24(dd，1H)，5.76(s，1H)，5.43 (dd，1H)，2.32 (s. 3H)，1.94(s，3H)，1.76 (s，3H)。

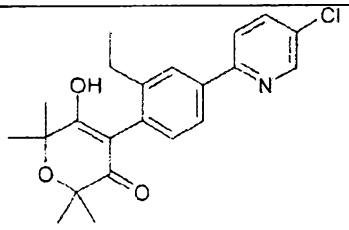
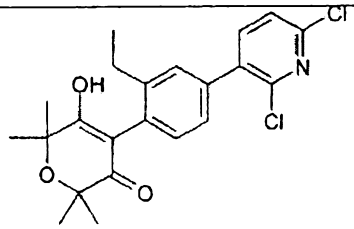
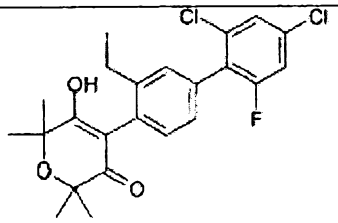
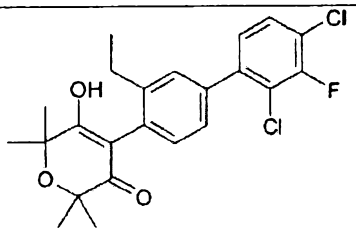
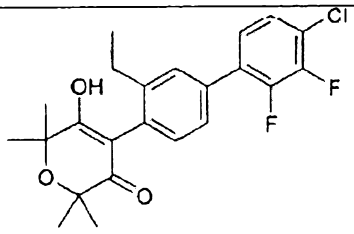
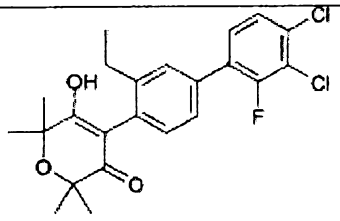
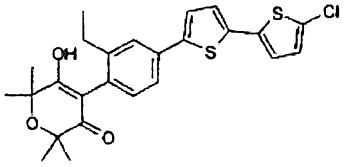
A-4		δ_H7.59 -7.04(m， 8H)， 5.9-5.7 (m. 1H)， 4.87 以及 4.70(d 以及 m， 1H)， 2.6-2.4(m， 3H)， 2.1-.95 (m， 3H)， 1.68 以及 1.59 (2 x s. 3H)， 1.18 以及 1.13(2 x t， 3H)。
A-5		δ_H7.52 -7.4(m， 6H)， 7.17 以及 7.05 (2 x d. 1H)， 5.85(br. s， 1H)， 4.85 以及 4.7(2 x d， 1H)， 2.6-2.3 (m， 3H)， 2.1-1.9 (m 3H)， 1.67 以及 1.58 (2 x s， 3H)， 1.25 以及 1.17 (2 x t， 3H)。
A-6		δ_H7.53 -7.02(m， 7H)， 5.9-5.7(br. s， 1H)， 4.86 以及 4.70(m， 1H)， 2.6-2.3 (m， 6H)， 2.2-1.9 (m 3H)， 1.55 (s， 3H)， 1.15 以及 1.12 (2 x t， 3H)。
A-7		δ_H7.5 -7.33(m， 7H)， 6.4(dd， 1H)， 6.25(d， 1H)， 5.42 (s， 1H)， 5.4 (d， 1H)， 2.5 (m， 2H)， 1.73 (s， 3H)，1.18(t， 3H)。
A-8		δ_H7.48 -7.22(m， 7H)， 6.4(m.， 1H)， 6.25(d， 1H)， 5.41 (s， 1H)， 5.39 (s ， 1H)， 2.52(m， 2H)， 2.38 (st， 3H)， 1.73(s，3H)，1.15(t，3H)。
A-9		δ_H7.67 -7.1(m， 8H)， 5.9-5.7(br. s， 1H)， 4.8-4.6(m， 1H)， 2.26 (s， 3H)， 1.9-2.2 (m ，4H)， 1.6(s， 3H)。
A-10		δ_H7.5 -7.0(m， 7H)， 5.9-5.7 (br. s， 1H)， 4.86 以及 4.7(2 x d， 1H)， 2.5-2.4 (m， 1H)， 2.16 以及 2.11 (2 x s， 3H)， 2.1-1.9(m， 3H)， 1.56 (s， 3H)。
A-11		δ_H7.52 -7.3(m， 6H)， 5.6 (br. s， 1H)， 4.87 以及 4.7(2 x d， 1H)， 2.6-2.45 (m， 3H)， 2.4-2.3 (m， 2H)， 2.2-1.9(m， 3H)， 1.67 以及 1.61 (2 x t， 6H)。
A-12		δ_H7.24 -7.5(m， 6H)， 5.7 (br. s， 1H)， 4.87 以及 4.7(2 x d， 1H)， 2.6-1.9 (m， 11H)， 1.67 以及 1.58 (2 x s， 3H)， 1.27-1.08 (m， 6H)。

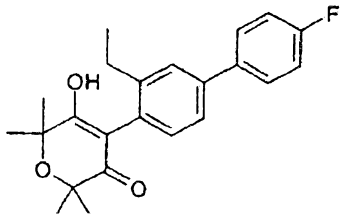
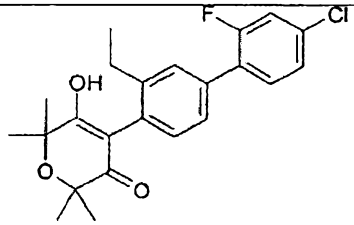
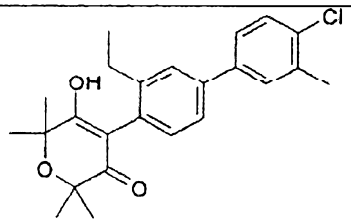
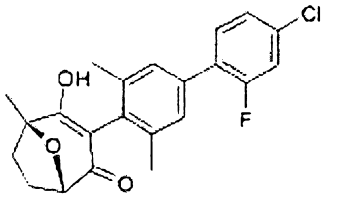
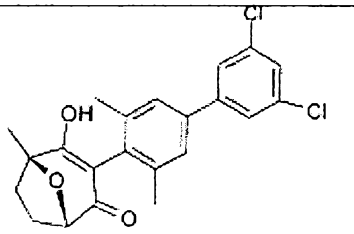
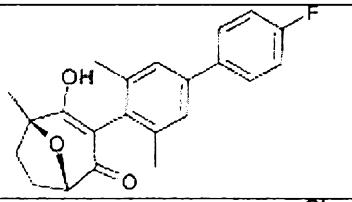
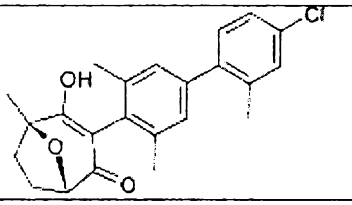
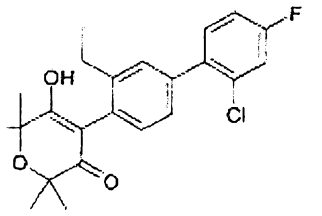
A-13		δ_H7.49(s，1H)，7.4-7.04 (m，5H)，6.0 (m，1H)，4.8 以及 4.7 (2 x d，1H)，2.6-2.3 (m，3H)，2.1-1.9 (m，3H)，1.55 (s，3H)，1.2-1.1 (m，3H)。
A-14		δ_H7.47 -7.35 (m，3H)，7.23-7.05 (m，3H)，5.92-5.81 (m，1H)，4.86 以及 4.7 (2 x d，1H)，2.6-2.3 (m，3H)，2.2-1.9 (m，3H)，1.68 以及 1.58 (2 x s，3H)，1.16 以及 1.11 (2 x t，3H)。
A-15		δ_H7.5 -7.0(m，6H)，5.75 以及 5.85 (2 x br. s，1H)，4.86 以及 4.7 (2 x d，1H)，2.6-2.35 (m，3H)，2.1 -1.9 (m，3H)，1.58 (s，3H)，1.21-1.1 (m，3H)。
A-16		δ_H7.87 以及 7.02 (2 x d，1H)，7.27-7.14 (m，5H)，5.6 (br.s，1H)，5.06 以及 4.87 (2 x d，1H)，2.68-2.32 (m，3H)，2.28 (s，3H)，2.1-1.94 (m，3H)，1.6 以及 1.59 (2 x s，3H)，1.16 以及 1.1 (2 x t，3H)。
A-17		δ_H7.67-7.65 (m，1H)，7.52-7.39 (m，4H)，7.19 以及 7.06 (2 x d，1H)，5.6 (br.s，1H)，4.85 以及 4.7 (2 x d，1H)，2.7-2.38 (m，3H)，2.12-1.95 (m，3H)，1.52 (s，3H)，1.18 以及 1.12 (2 x t，3H)。
A-18		δ_H7.56-7.36 (m，4H)，7.15-7.10 (m，3H)，5.66 (br.s，1H)，4.93 以及 4.86 (2 x d，1H)，2.7-2.3 (m，4H)，2.1-1.9 (m，2H)，1.58 以及 1.53 (2 x s，3H)，1.25-1.1 (m，3H)。
A-19		δ_H7.49-7.32 (m，5H)，7.17-7.02 (2 x d，1H)，6.1 (br.s，1H)，4.78 (br.s，1H)，2.6-2.3 (m，7H)，2.1-1.9 (m，2H)，1.66 (s，3H)，1.16 以及 1.11 (2 x t，3H)。
A-20		δ_H($CDCl_3$/CD_3OD)7.55-7.25 (m，3H)，7.2-7.0 (m，3H)，4.82 (br.s，1H)，3.98 (s，3H)，2.8-2.5 (m，1H)，2.5-2.35 (m，2H)，2.15-1.85 (m 3H)，1.59 (3H，s)，1.22-1.06 (m，3H)。

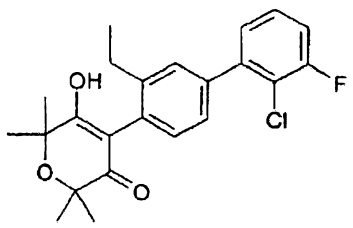
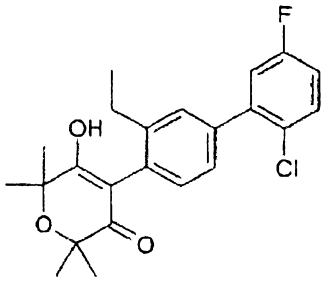
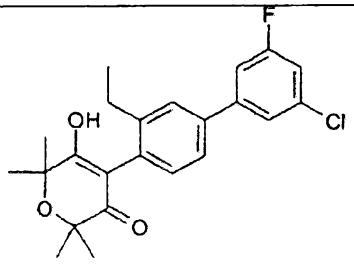
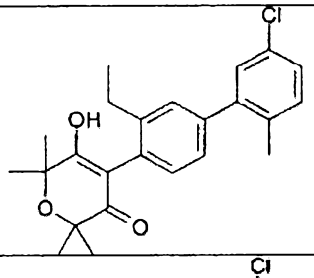
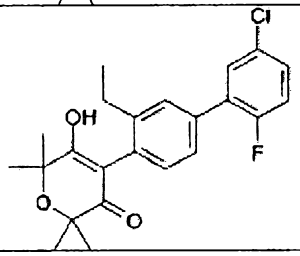
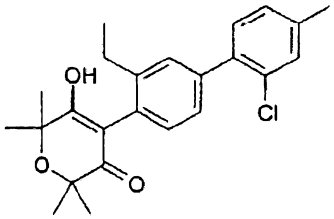
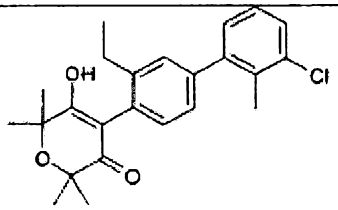
A-21		$\delta_H(CDCl_3/CD_3OD)$7.44-7.34 (m，2H)，7.15 以及 7.06 (2 x d，1H)，6.91 (s，1H)，4.79 (br.s，1H)，2.7-2.5 (m，1H)，2.5-2.35 (m，2H)，2.15-1.9 (m，3H)，1.59 (s 3H)，1.18 以及 1.13 (2 x t，3H)。
A-22		$\delta_H(CDCl_3/CD_3OD)$7.87 (s，1H)，7.67 (d，1H)，7.52 (d，1H)，7.47-7.35 (m，2H)，7.17 以及 7.05 (2 x d，1H)，4.79 (br.s，1H)，2.7-2.5 (m，1H)，2.5-2.35 (m，2H)，2.15-1.9 (m，3H)，1.59 (s 3H)，1.18 以及 1.13 (2 x t，3H)。
A-23		$\delta_H(CDCl_3/CD_3OD)$7.34 (d，2H)，7.08 (s，1H)，7.01 (d，1H)，6.96 (s，1H)，4.79 (br.s，1H)，2.7-2.5 (m，1H)，2.5-2.3 (m，2H)，2.15-1.9 (m，3H)，1.59 (s，3H)，1.2-1.07 (m，3H)。
A-24		$\delta_H(CDCl_3/CD_3OD)$7.50-7.31 (m，5H)，7.17 以及 7.08 (2 x d，1H)，4.81 (br.s，1H)，2.7-2.5 (m，1H)，2.5-2.35 (m，2H)，2.15-1.9 (m，3H)，1.59 (s，3H)，1.18 以及 1.13 (2 x t，3H)。
A-25		$\delta_H(CDCl_3/CD_3OD)$8.4 (s，1H)，7.84 (dd，1H)，7.4-7.3 (m，3H)，7.2 以及 7.1 (2 x d，1H)，4.8 (br.s，1H)，2.7-2.5 (m，1H)，2.5-2.35 (m，2H)，2.15-1.9 (m，3H)，1.59 (s，3H)，1.18 以及 1.13 (2 x t，3H)。
A-26		$\delta_H(CDCl_3/CD_3OD)$ 7.69 (d，1H)，7.34 (d，1H)，7.32-7.24 (m，2H)，7.2 以及 7.1 (2 x d，1H)，4.8 (br.s，1H)，2.8-2.5 (m，1H)，2.5-2.35 (m，2H)，2.15-1.9 (m，3H)，1.59 (s，3H)，1.11 (2 x t，3H)。
A-27		$\delta_H(CDCl_3/CD_3OD)$ 7.35-7.15 (m，3H)，7.1-6.99 (m，2H)，4.78 (br.s，1H)，2.8-2.5 (m，1H)，2.5-2.35 (m，2H)，2.15-1.9 (m，3H)，1.59 (s，3H)，1.16 以及 1.11 (2 x t，3H)。

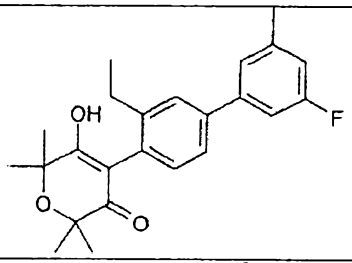
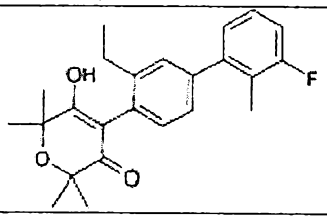
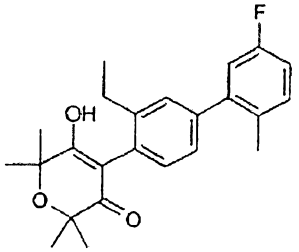
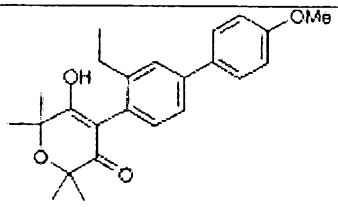
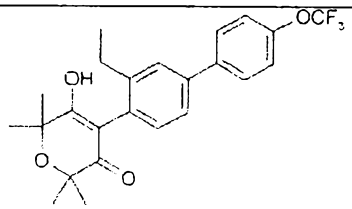
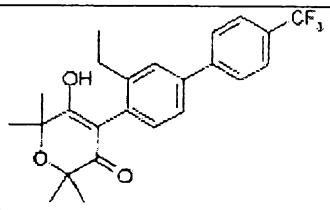
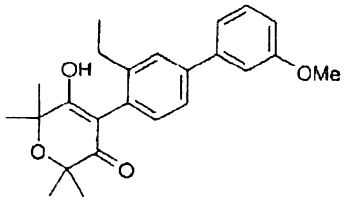
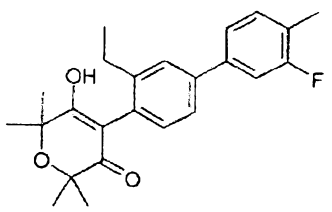
A-28		δ_H($CDCl_3$/CD_3OD) 7.39-7.16 (m，3H)，7.1-6.98 (m， 2H)， 4.78 (br.s， 1H)，2.8-2.5 (m， 1H)， 2.5-2.35 (m， 2H)，2.15-1.9 (m， 3H)， 1.59 (s， 3H)， 1.16 以及 1.11 (2 x t， 3H)。
A-29		δ_H($CDCl_3$/CD_3OD) 7.44-7.08 (m，5H)， 4.8 (br.s，1H)，2.75-2.54 (m，1H)，2.54-2.35 (m， 2H)， 2.15-1.9 (m， 3H)， 1.59 (s，3H)， 1.16 以及 1.11 (2 x t， 3H)。
A-30		δ_H($CDCl_3$/CD_3OD) 7.4-7.04 (m，5H)， 4.78 (br.s，1H)，2.75-2.54 (m，1H)，2.54-2.35 (m， 2H)， 2.15-1.9 (m， 3H)， 1.59 (s，3H)， 1.16 以及 1.11 (2 x t， 3H)。
A-31		δ_H($CDCl_3$/CD_3OD) 7.6-7.08 (m，5H)， 4.78 (br.s， 1H)， 2.95-2.5 (m， 1H)， 2.5-2.35 (m， 2H)， 2.2-1.9 (m， 3H)， 1.59 (s，3H)， 1.16 以及 1.11 (2 x t， 3H)。
A-32		LC-MS (ES-)：448，446 $(M-H)^-$
A-33		LC-MS (ES-)：414，412 $(M-H)^-$
A-34		δ_H7.49 (s， 1H)， 7.3 (d， 2H)， 7.2 (t，2H)， 5.9 以及 5.8 (2 x s， 1H)， 4.87 以及 4.73 (2 x d， 1H)， 2.57-2.42 (m， 3H)，2.39-2.18 (m， 3H)， 2.15-1.93 (m. 2H)，1.67 以及 1.59 (2 x s， 3H)， 1.16-1.06 (m， 6H)。
A-35		δ_H7.60-6.7(m， 7H)， 5.6 (s， 1H)，2.52-2.3(2H， m)， 1.7-1.4 (m， 12H)，1.2-1.1 (m ， 3H)。

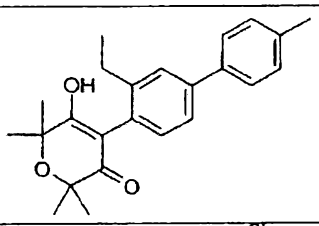
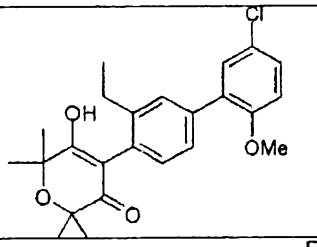
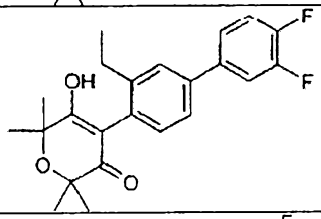
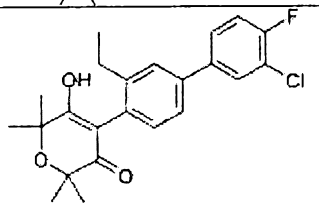
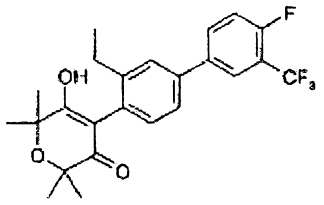
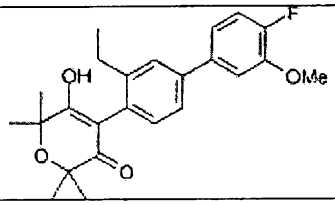
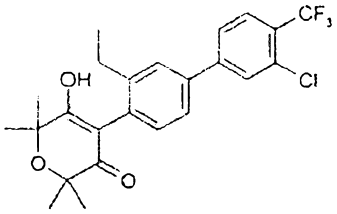
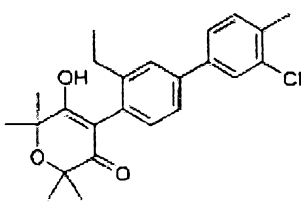
A-36		δ_H7.50-7.13(m，6H)，5.75 (s，1H)，2.51-2.30(m，2H)，1.63 (2 x s，6H)，1.47 (s，6H)，1.17-1.12 (m，3H)。
A-37		δ_H7.30-6.67(m，6H)，5.65 (s，1H)，2.50-2.35(m，2H)，2.3 (s，3H)，1.62-1.42 (m，12H)，1.18-1.11 (m，3H)。
A-38		δ_H(DMSO-d6)：10.42 (s，1H)，7.96 (s，1H)，7.7 (s，2H)，7.58 (d，1H)，7.5 (dd，1H)，7.0 (d，1H)，2.4 (q，2H)，1.5 (s. 6H)，1.35 (s，6H)，1.07 (t，3H)。
A-39		δ_H 7.49 (d，1H)，7.43 (dd，1H)，7.13 (d，1H)，6.92 (s，1H)，5.62 (s，1H)，2.55-2.40 (m，2H)，1.61 (s，6H)，1.50 (s，3H)，1.49 (s，3H)，1.15 (t，3H)。
A-40		δ_H 7.89 (d，1H)，7.69 (dd，1H)，7.58 (d，1H)，7.51 (d，1H)，5.45 (dd，1H)，7.18(d，1H)，5.63(s，1H)，2.57-2.45 (m，2H)，1.61 (s，6H)，1.50 (s，3H)，1.49 (s，3H)，1.16 (t，3H)。
A-41		δ_H 7.46 (s，1H)，7.40 (dd，1H)，7.10 (d，1H)，7.08 (d，1H)，6.90 (d，1H)，5.64(s，1H)，2.51-2.41(m，2H)，1.60 (s，6H)，1.49 (s，6H)，1.49 (s，3H)，1.48(s，3H)，1.14 (t，3H)。
A-42		δ_H 7.51 (d，1H)，7.46 (d，1H)，7.45 (dd，1H)，7.38 (dd，1H)，7.33 (dd，1H)，7.17(d，1H),5.54(s，1H)，2.58-2.44(m，2H)，1.62 (s，6H)，1.50 (s，3H)，1.49 (s，3H)，1.16 (t，3H)。

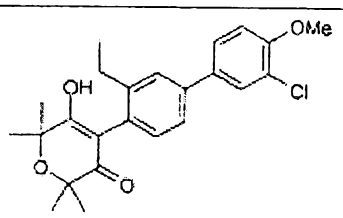
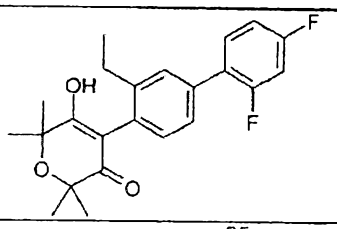
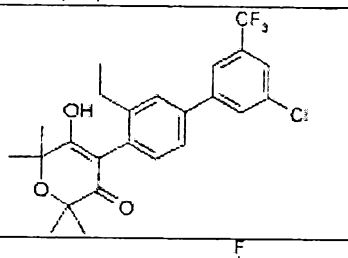
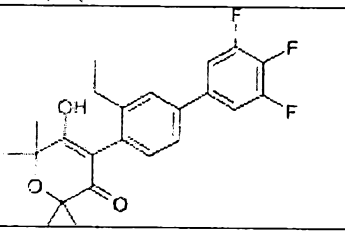
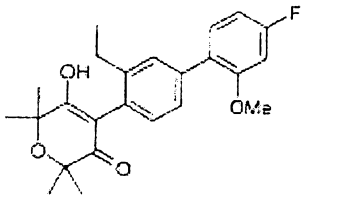
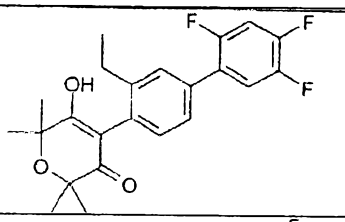
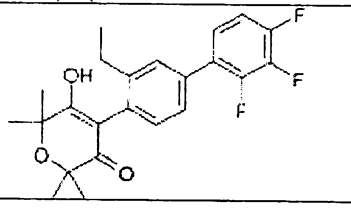
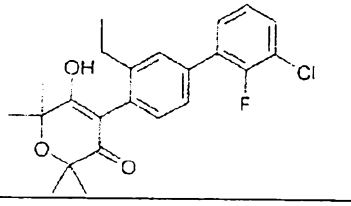
A-43		δ_H 7.96 (d, 1H), 7.76 (dd, 1H), 7.34 (d, 1H), 7.29 (d, 1H), 7.26 (dd, 1H), 7.20(d, H), 5.6(s, 1H), 2.66-2.42 (m, 2H), 1.66 (s, 6H), 1.51 (s, 6H), 1.16 (t, 3H)。
A-44		δ_H 7.67 (d, 1H), 7.42 (d, 1H), 7.37 (d, 1H), 7.36 (dd, 1H), 7.18 (d, 1H), 5.67 (s, 1H), 2.57-2.45 (m, 2H), 1.63 (s, 6H), 1.51 (s, 3H), 1.50 (s, 3H), 1.16 (t, 3H)。
A-45		δ_H 7.33 (d, 1H), 7.28-7.24(m, 2H), 7.19-7.15 (m, 1H), 7.13 (dd, 1H), 5.76-5.69 (m, 1H), 2.59-2.40 (m, 2H), 1.62 (s, 6H), 1.51 (s, 3H), 1.50 (s, 3H), 1.15 (t, 3H)。
A-46		δ_H 7.39 (s, 1H), 7.36(dd, 1H), 7.34 (dd, 1H), 7.16 (d, 1H), 7.12 (dd, 1H), 5.64 (s, 1H), 2.55-2.45 (m, 2H), 1.63 (s, 6H), 1.51 (s, 3H), 1.50 (s, 3H), 1.15 (t, 3H)。
A-47		δ_H 7.49 (s, 1H), 7.43 (dt, 1H), 7.25 (s, 1H), 7.18 (d, 2H), 5.55 (s, 1H), 2.56-2.45 (m, 2H), 1.62 (s, 6H), 1.51 (s, 3H), 1.50 (s, 3H), 1.16 (t, 3H)。
A-48		δ_H 7.47 (s, 1H), 7.41 (ddd, 1H), 7.34 (t, 1H), 7.30 (t, 1H), 7.17 (d, 1H), 5.66 (s, 1H), 2.55-2.45 (m, 2H), 1.62 (s, 6H), 1.50 (s, 3H), 1.49 (s, 3H), 1.15 (t, 3H)。
A-49		δ_H 7.55 (s, 1H), 7.49 (d, 1H), 7.24 (d, 1H), 7.10 (d, 1H), 7.08 (d, 1H), 6.97 (d, 1H), 6.86 (d, 1H), 5.54 (s,1H), 2.54-2.43 (m, 2H), 1.61 (s, 6H), 1.50 (s, 3H), 1.49 (s, 3H), 1.16 (t, 3H)。

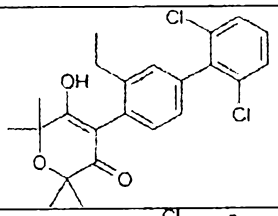
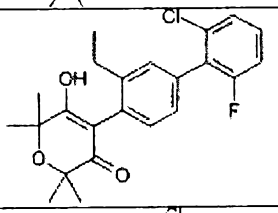
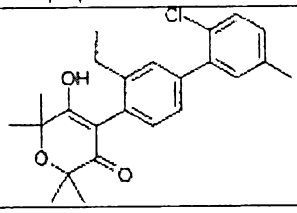
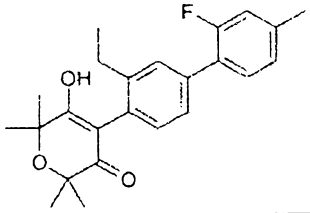
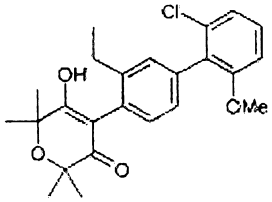
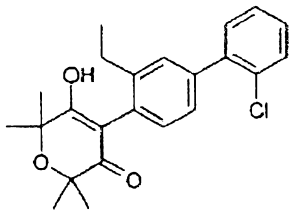
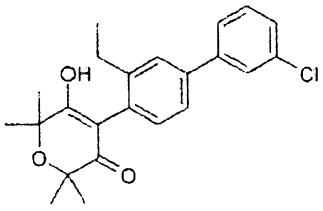
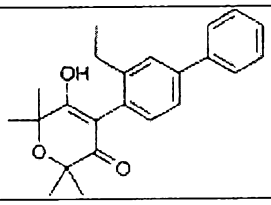
A-50		δ_H(DMSO-d6) 10.34 (s，1H)，7.74-7.70 (m，2H)，7.49 (s，1H)，7.43-7.41 (dd，1H)，7.29 (t，2H)，6.99 (d，1H)，2.4 (m，2H)，1.52 (s，6H)，1.34 (s，6H)，1.07 (s，3H)。
A-51		δ_H(DMSO-d6) 10.44 (s，1H)，7.7-6.7 (m，6H)，2.4 (m，2H)，1.52 (s，6H)，1.36 (s，6H)，1.23 (s，3H)，1.14-1.06 (m，3H)。
A-52		δ_H(DMSO-d6) 10.36 (s，1H)，7.69 (d，1H)，7.55-7.43 (m，4H)，7.0 (d，1H)，2.4 (m，5H)，1.52 (s，6H)，1.35 (s，6H)，1.07 (t，3H)。
A-53		δ_H(DMSO-d6) 11.25 (s，1H)，7.57-7.51 (m，2H)，7.38 (dd，1H)，7.17 (d，2H)，4.86 (s，1H)，2.4-2.3 (m，2H)，2.07 (s，3H)，1.96 (s，3H)，1.92-1.86 (m，2H)，1.4 (s,3H)。
A-54		LC-MS (ES-)：403，401 $(M-H)^-$
A-55		LC-MS (ES-)：351 $(M-H)^-$
A-56		δ_H 7.3-7.0 (m，6H)，5.6 (br .s，1H)，5.1-4.7 (m，1H)，2.6-2.3 (m，3H)，2.28 (s，3H)，2.15-1.9 (m，3H)，1.6 (s，3H)，1.18-1.08 (m，3H)。
A-57		δ_H 7.40 (s，1H)，7.35 (m，2H)，7.25 (dd，1H)，7.15 (d，1H)，7.05 (dt，1H)，5.80 (s，1H)，2.50 (m，2H)，1.60 (s，6H)，1.50 (2x s，6H)，1.15 (t，3H)。

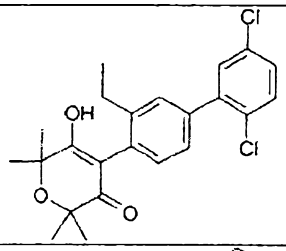
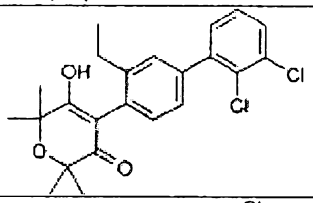
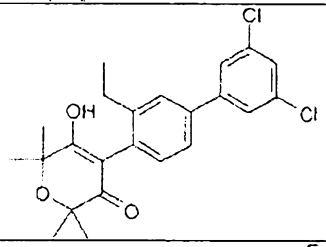
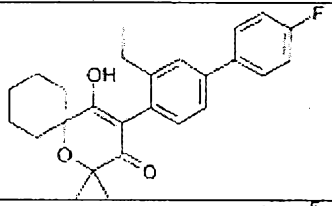
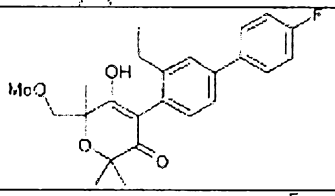
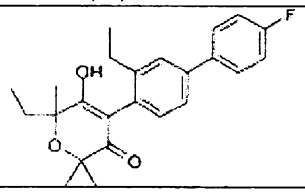
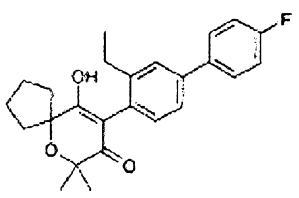
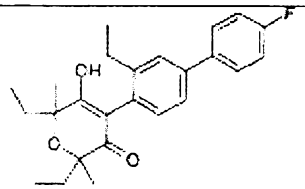
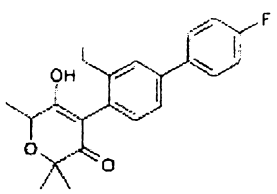
A-58		δ_H 7.40 (s，1H)，7.35 (dd，2H)，7.30 (m，1H)，7.20-7.10 (m，3H)，5.75 (s，1H)，2.50 (m，2H)，1.65 (s，6H)，1.50 (2x s，6H)，1.15 (t，3H)。
A-59		δ_H 7.45 (s，2H)，7.35 (dd，1H)，7.15 (d，1H)，7.10 (dd，1H)，7.00 (m，1H)，5.70 (s，1H)，2.50 (m，2H)，1.65 (s，6H)，1.50 (2x s，6H)，1.15 (t，3H)。
A-60		δ_H 7.50 (s，1H)，7.45 (dd，1H)，7.35 (s，1H)，7.20 (m，1H)，7.15 (d，1H)，7.10 (m，1H)，5.55 (s，1H)，2.50 (m，2H)，1.60 (s，6H)，1.50 (2x s，6H)，1.15 (t，3H)。
A-61		δ_H 7.30-7.15 (m，5H)，7.10 (d，1H)，5.65 (s，1H)，2.50 (m，2H)，2.25 (s，3H)，1.65 (s，6H)，1.50 (2x s，6H)，1.15 (t，3H)。
A-62		δ_H 7.50 (s，1H)，7.45 (m，2H)，7.30 (m，1H)，7.20-7.05 (m，2H)，5.60 (s，1H)，2.50 (m，2H)，1.60 (s，6H)，1.50 (2x s，6H)，1.15 (t，3H)。
A-63		δ_H 7.40 (s，1H)，7.35 (dd，2H)，7.30 (s，1H)，7.25 (d，1H)，7.15-7.10 (m，2H)，7.80 (br.s，1H)，2.50 (m，2H)，2.40 (s，3H)，1.60 (s，6H)，1.50 (2 x s，6H)，1.15 (t，3H)。
A-64		δ_H 7.40 (dd，1H)，7.25 (d，1H)，7.20-7.10 (m，4H)，5.75 (s，1H)，2.50 (m，2H)，2.30 (s，3H)，1.60 (s，6H)，1.50 (2 x s，6H)，1.15 (t，3H)。

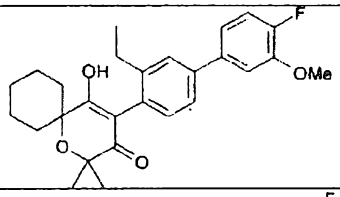
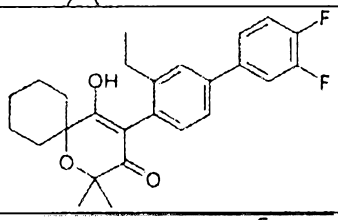
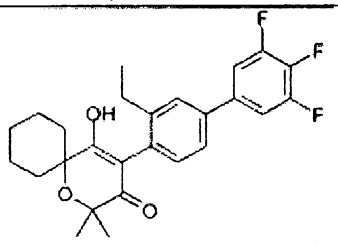
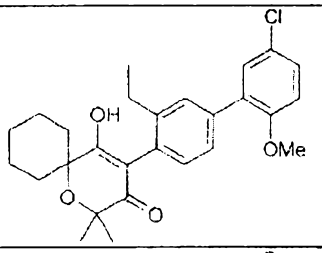
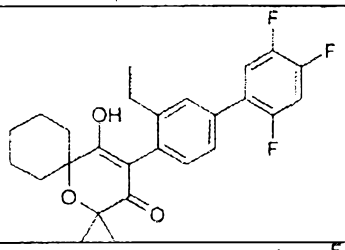
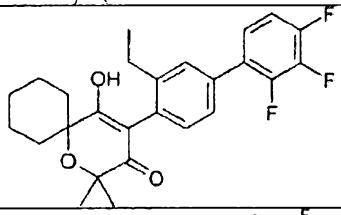
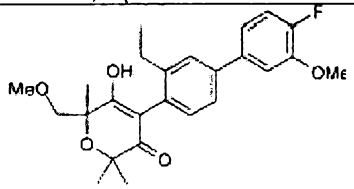
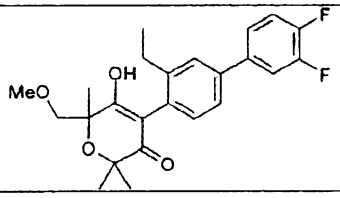
A-65		δ_H 7.50 (s，1H)，7.45 (dd，1H)，7.20 (s，1H)，7.15 (d，1H)，7.10 (d，1H)，6.90 (d，1H)，5.60 (s，1H)，2.50 (m，2H)，2.45 (s，3H)，1.60 (s，6H)，1.50 (2 x s，6H)，1.15 (t，3H)。
A-66		δ_H 7.30 (s，1H)，7.25-7.20 (m，2H)，7.15 (d，1H)，7.05-7.00 (m，2H)，5.65 (br. s，1H)，2.50 (m，2H)，2.20 (d，3H)，1.65 (s，6H)，1.50 (2 x s，6H)，1.15 (t，3H)。
A-67		δ_H 7.30 (s，1H)，7.25-7.20 (m，2H)，7.15 (d，1H)，7.00-6.90 (m，2H)，5.60 (s，1H)，2.50 (m，2H)，2.25 (s，3H)，1.65 (s，6H)，1.50 (2 x s，6H)，1.15 (t，3H)。
A-68		δ_H 7.55 (m，3H)，7.45 (dd，1H)，7.15 (d，1H)，7.00 (d，2H)，5.65 (br. s，1H)，3.85 (s，3H)，2.50 (m，2H)，1.60 (s，6H)，1.50 (2 x s，6H)，1.15 (t，3H)。
A-69		δ_H 7.60 (d，2H)，7.50 (s，1H)，7.45 (dd，1H)，7.30 (d，2H)，7.15 (d，1H)，5.60 (br. s，1H)，2.50 (m，2H)，1.60 (s，6H)，1.50 (2 x s，6H)，1.15 (t，3H)。
A-70		δ_H 7.70 (s，4H)，7.55 (d，1H)，7.50 (dd，1H)，7.20 (d，1H)，5.60 (br. s，1H)，2.50 (m，2H)，1.60 (s，6H)，1.50 (2 x s，6H)，1.15 (t，3H)。
A-71		δ_H 7.55 (d，1H)，7.50 (dd，1H)，7.35 (t，1H)，7.20 (dd，1H)，7.15-7.10 (m，2H)，6.90 (dd，1H)，5.65 (br. s，1H)，3.90 (s，3H)，2.50 (m，2H)，1.60 (s，6H)，1.50 (2 x s，6H)，1.15 (t，3H)。
A-72		δ_H 7.55 (d，1H)，7.45 (dd，1H)，7.30-7.20 (m，3H)，7.15 (d，1H)，6.60 (s，1H)，2.50 (m，2H)，2.30 (s，3H)，1.60 (s，6H)，1.50 (2 x s，6H)，1.15 (t，3H)。

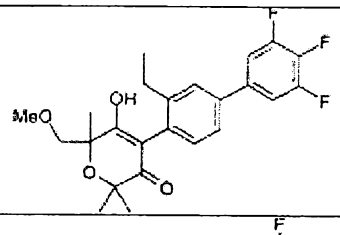
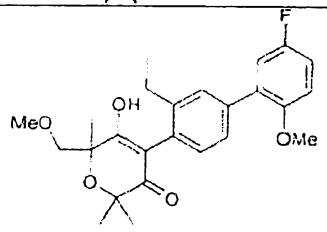
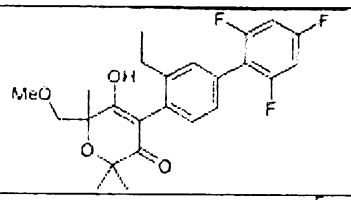
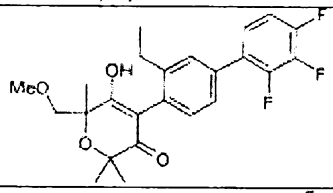
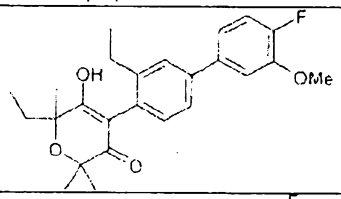
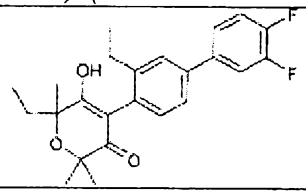
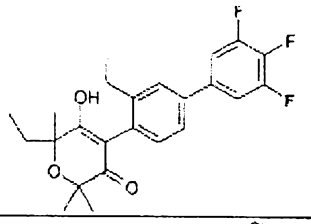
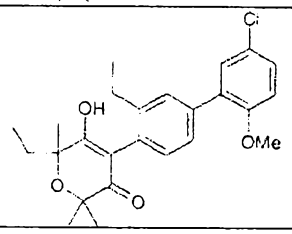
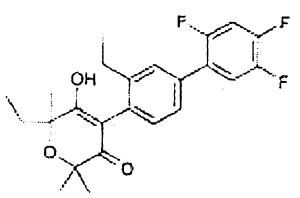
A-73		δ_H 7.55 (d，1H)，7.50 (d，2H)，7.45 (d，1H)，7.35 (d，2H)，7.15 (d，1H)，5.65 (s，1H)，2.50 (m，2H)，2.40 (s，6H)，1.65 (s，6H)，1.50 (2 x s，6H)，1.15 (t，3H)。
A-74		δ_H 7.45 (s，1H)，7.40 (dd，1H)，7.30-7.25 (m，2H)，7.10 (d，1H)，6.90 (d，1H)，5.80 (br. s，1H)，3.80 (s，3H)，2.50 (m，2H)，1.60 (s，6H)，1.50 (2 x s，6H)，1.15 (t，3H)。
A-75		δ_H 7.50 (s，1H)，7.45-7.35 (m，1H)，7.25 (m，1H)，7.15 (m，1H)，5.80 (br. s，1H)，2.50 (q，12H)，1.15 (t，3H)。
A-76		δ_H 7.60 (dd，1H)，7.50 (s，1H)，7.45-7.40 (m，2H)，7.20 (t，1H)，7.15 (d，1H)，5.60 (br. s，1H)，2.50 (m，2H)，1.65 (s，6H)，1.50 (2 x s，6H)，1.15 (t，3H)。
A-77		δ_H 7.80 (m，1H)，7.75 (m，1H)，7.50 (s，1H)，7.45 (dd，1H)，7.30 (t，1H)，7.15 (d，1H)，5.60 (br. s，1H)，2.50 (m，2H)，1.65 (s，6H)，1.50 (2 x s，6H)，1.15 (t，3H)。
A-78		δ_H 7.50 (s，1H)，7.45 (dd，1H)，7.15-7.05 (m，4H)，7.60 (br. s，1H)，3.95 (s，3H)，2.50 (m，2H)，1.65 (br. s，6H)，1.50 (br.s，6H)，1.15 (t，3H)。
A-79		δ_H 7.75 (d，1H)，7.70 (s，1H)，7.55 (d，1H)，7.50 (s，1H)，7.45 (d，1H)，7.20 (d，1H)，5.55 (s，1H)，2.50 (m，2H)，1.60 (s，6H)，1.50 (2 x s，6H)，1.15 (t，3H)。
A-80		δ_H 7.60 (s，1H)，7.50 (s，1H)，7.45 (dd，1H)，7.40 (dd，1H)，7.30 (d，1H)，7.15 (d，1H)，5.60 (br. s，1H)，2.50 (m，2H)，2.50 (m，2H)，1.60 (s，6H)，1.50 (2 x s，6H)，1.15 (t，3H)。

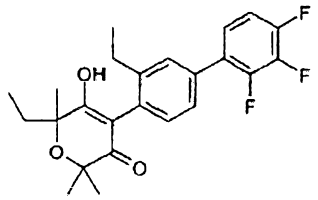
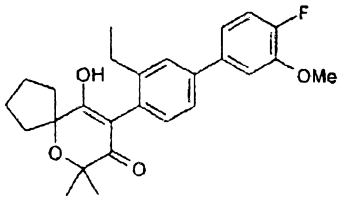
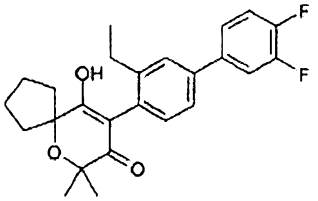
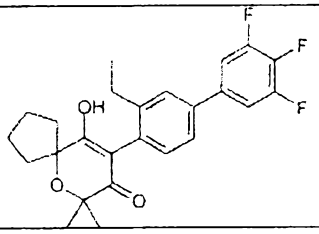
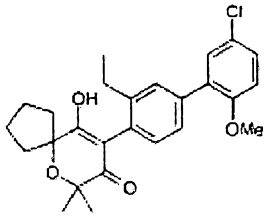
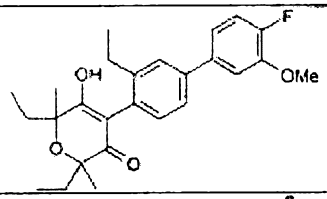
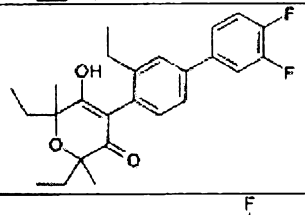
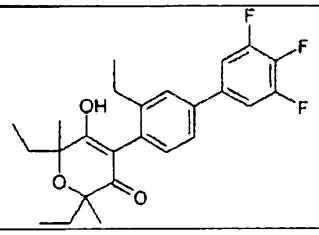
A-81		δ_H 7.60 (d，1H)，7.50 (s，1H)，7.45-7.40 (m，2H)，7.15 (d，1H)，7.00 (d，1H)，5.60 (br. s，1H)，3.95 (s，3H)，2.50 (m，2H)，1.60 (s，6H)，1.50 (2 x s，6H)，1.15 (t，3H)。
A-82		δ_H 7.50 (s，1H)，7.45 -7.40 (m，2H)，7.15 (d，1H)，7.00-6.90 (m，2H)，5.70 (br. s，1H)，2.50 (m，2H)，1.60 (s，6H)，1.50 (2 x s，6H)，1.15 (t，3H)。
A-83		δ_H 7.75 (s，1H)，7.70 (s，1H)，7.60 (s，1H)，7.50 (s，1H)，7.45 (d，1H)，7.20 (d，1H)，5.60 (br. s，1H)，2.50 (m，2H)，1.65 (s，6H)，1.50 (2 x s，6H)，1.15 (t，3H)。
A-84		δ_H 7.45 (s，1H)，7.40 (dd，1H)，7.20-7.15 (m，3H)，5.55 (s，1H)，2.50 (q，2H)，1.60 (s，6H)，1.50 (2 x s，6H)，1.15 (t，3H)。
A-85		δ_H 7.45 (s，1H)，7.40 (dd，1H)，7.30 (d，1H)，7.10 (d，1H)，6.85-6.80 (m，2H)，5.95 (br，1H)，3.80 (s，3H)，2.50 (m，2H)，1.60 (br. s，6H)，1.50 (br. s，6H)，1.15 (t，3H)。
A-86		δ_H 7.45 (s，1H)，7.40 (d，1H)，7.30 (m，1H)，7.15 (d，1H)，7.05 (m，1H)，5.70 (br. s，1H)，2.50 (m，2H)，1.60 (s，6H)，1.50 (2 x s，6H)，1.15 (t，3H)。
A-87		δ_H 7.50 (s，1H)，7.40 (d，1H)，7.15 (m，2H)，7.05 (m，1H)，5.65 (br .s，1H)，2.50 (m，2H)，1.65 (s，6H)，1.50 (2 x s，6H)，1.15 (t，3H)。
A-88		δ_H 7.50 (s，1H)，7.45-7.30 (m，3H)，7.15 (m，2H)，5.70 (br ，1H)，2.50 (m，2H)，1.65 (s，6H)，1.50 (2 x s，6H)，1.15 (t，3H)。

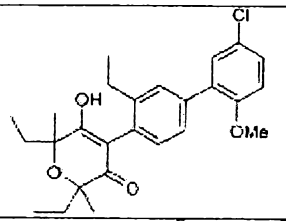
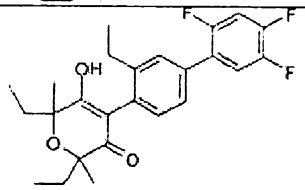
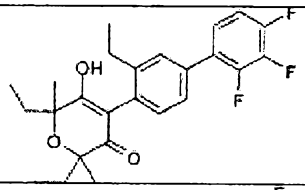
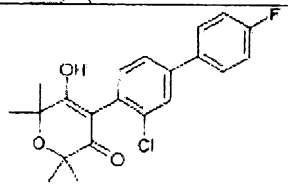
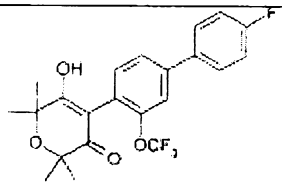
A-89		δ_H 7.40 (d，2H)，7.25-7.15 (m，4H)，6.05 (br，1H)，2.50 (m，2H)，1.65 (br，6H)，1.50 (br.，6H)，1.15 (t，3H)。
A-90		δ_H 7.35 (s，1H)，7.30 (m，3H)，7.15 (d，1H)，7.10 (dt，1H)，6.00 (br，1H)，2.50 (br，2H)，1.70-1.50 (br，12H)，1.15 (t，3H)。
A-91		δ_H 7.40 (s，1H)，7.35 (d，2H)，7.20 (s，1H)，7.10 (m，2H)，6.05 (br.s，1H)，2.50 (br，2H)，2.35 (s，3H)，1.65 (br，6H)，1.50 (br，6H)，1.15 (t，3H)。
A-92		δ_H 7.25 (s，1H)，7.20 (m，2H)，7.10 (d，1H)，7.00-6.90 (m，2H)，5.80 (br，1H)，2.50 (m，2H)，2.30 (s，3H)，1.60 (s，6H)，1.50 (2 x s，6H)，1.15 (t，3H)。
A-93		δ_H 7.25 (m，2H)，7.20 (d，1H)，7.15-7.05 (m，2H)，6.90 (d，1H)，5.80 (br. s，1H)，3.75 (s，3H)，2.50 (m，2H)，1.60 (br，6H)，1.50 (2 x s，6H)，1.15 (t，3H)。
A-94		δ_H (DMSO-d6) 10.44 (s，1H)，7.57 (d，1H)，7.46-7.37 (m，3H)，7.31 (d，1H)，7.26 (dd，1H)，7.01 (d，1H)，2.4 (q，2H)，1.53 (s，6H)，1.35 (s，6H)，1.07 (t，3H)。
A-95		δ_H (DMSO-d6) 10.39 (s，1H)，7.74 (t，1H)，7.66 (d，1H)，7.55 (d，1H)，7.51-7.46 (dd，2H)，7.42 (d，1H)，7.01 (d，1H)，2.4 (q，2H)，1.52 (s，6H)，1.35 (s，6H)，1.08 (t，3H)。
A-96		δ_H 7.62-7.55 (m，3H)，7.52-7.42 (m，3H)，7.39-7.33 (m，1H)，7.15 (d，1H)，5.66 (s，1H)，2.50 (m，2H)，1.6-1.4 (m，12H)，1.16 (t，3H)。

A-97		δ_H 7.48-7.26 (m，5H)，7.15 (d，1H)，5.8 (s，1H)，2.5-2.3 (m，2H)，1.63 (s，3H)，1.62 (s，3H)，1.51 (s，3H)，1.48 (s，3H)，1.2-1.13 (m，3H)。
A-98		δ_H 7.47 (t，1H)，7.39 (d，1H)，7.32 (dd，1H)，7.26-7.24 (m，2H)，7.15 (d，1H)，5.8 (s，1H)，2.5 (m，2H)，1.6-1.5 (m，12H)，1.15 (t，3H)。
A-99		δ_H 7.5 (d，1H)，7.46-7.42 (m，3H)，7.35 (t，1H)，7.17 (d，1H)，5.8 (br. s，1H)，2.5 (m，2H)，1.6 (s，3H)，1.55 (s，6H)，1.5 (s，3H)，1.16 (t，3H)。
A-100		δ_H (DMSO-d6) 10.28 (s，1H)，7.74-7.69 (m，2H)，7.48 (d，1H)，7.42 (dd，1H)，7.3 (t，2H)，6.98 (d，1H)，2.4 (q，2H)，1.9-1.2 (m，16H)，1.06 (t，3H)。
A-101		LC-MS (ES-) 397 $(M-H)^-$
A-102		LC-MS (ES-) 381 $(M-H)^-$
A-103		δ_H (DMSO-d6) 10.38 (br，1H)，7.81-7.77 (m，2H)，7.56 (s，1H)，7.5 (dd，1H)，7.36 (t，2H)，7.06 (d，1H)，2.47 (q，2H)，2.3-1.6 (m，8H)，1.4 (s，3H)，1.39 (s，3H)，1.14 (t，3H)。
A-104		LC-MS (ES+) 397 $(M-H)^+$
A-105		δ_H 7.56-7.51 (m，2H)，7.5 (d，1H)，7.42 (dd，1H)，7.16-7.09 (m，3H)，5.71 以及 5.62 (2 x d，1H)，4.76 以及 4.44 (2 x d，1H)，2.62-2.4 (m，2H)，1.62 以及 1.45 (2 x d，3H)，1.54 以及 1.48 (2 x s，3H)，1.47 (s，3H)，1.17-1.13 (m，3H)。

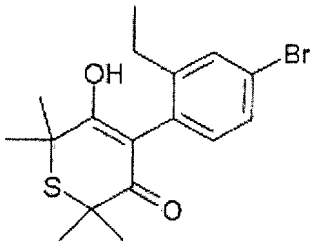
A-106		δ_H 7.50 (s，1H)，7.40 (d，1H)，7.15-7.05 (m，4H)，5.55 (br，1H)，3.95 (s，3H)，2.50 (m，2H)，2.00-1.30 (m，16H)，1.15 (t，3H)。
A-107		δ_H 7.50 (s，1H)，7.40 (m，2H)，7.30 (m，1H)，7.20 (m，1H)，7.10 (d，1H)，5.50 (br，1H)，2.50 (m，2H)，2.00-1.30 (m，16H)，1.15 (t，3H)。
A-108		δ_H 7.45 (s，1H)，7.40 (d，1H)，7.20-7.10 (m，3H)，5.50 (br，1H)，2.50 (m，2H)，2.00-1.30 (m，16H)，1.15 (t，3H)。
A-109		δ_H 7.45 (s，1H)，7.40 (d，1H)，7.30 (2H，m)，7.10 (1H，d)，6.90 (1H，d)，5.70 (1H，br)，3.90 (3H，s)，2.50 (2H，m)，2.00-1.30 (16H，m)，1.15 (3H，t)。
A-110		δ_H 7.45 (s，1H)，7.40 (d，1H)，7.25 (m，1H)，7.15 (d，1H)，7.05 (m，1H)，5.60 (br，1H)，2.50 (m，2H)，2.00-1.30 (m，16H)，1.15 (t，3H)。
A-111		δ_H 7.45 (s，1H)，7.40 (d，1H)，7.15 (m，2H)，7.05 (m，1H)，5.60 (br，1H)，2.50 (m，2H)，2.00-1.30 (m，16H)，1.15 (t，3H)。
A-112		LC-MS (ES-) 427 $(M-H)^-$
A-113		LC-MS (ES-) 415 $(M-H)^-$

A-114		LC-MS (ES-) 433 $(M-H)^-$
A-115		LC-MS (ES-) 445,443 $(M-H)^-$
A-116		LC-MS (ES-) 433 $(M-H)^+$
A-117		LC-MS (ES+) 433 $(M-H)^+$
A-118		LC-MS (ES-) 411 $(M-H)^+$
A-119		LC-MS (ES-) 399 $(M-H)^+$
A-120		LC-MS (ES-) 417 $(M-H)^+$
A-121		LC-MS (ES-) 429,427 $(M-H)^+$
A-122		LC-MS (ES-) 417 $(M-H)^+$

A-123		LC-MS (ES-) 417 $(M-H)^+$
A-124		δ_H 7.50 (s，1H)，7.45 (d，1H)，7.20-7.05 (m，4H)，5.65 以及 5.60 (2 x s，1H)，3.95 (s ，3H)， 2.50 (m， 2H)，2.30-1.70 (m，8H)，1.60 (s ，3H)，1.50 (2 x s，3H)，1.15 (t，3H)。
A-125		δ_H 7.50 (s， 1H)，7.45-7.35 (m， 2H)，7.30 (br，1H)，7.20 (m， 1H)， 7.15 (d，1H)，5.60 以及 5.55 (2 x s，1H)， 2.50 (m，2H)，2.30-1.75 (m，8H)，1.60 (s ，3H)，1.50 (2 x s，3H)，1.15 (t，3H)。
A-126		δ_H 7.45 (s，1H)，7.40 (d，1H)，7.25-7.15 (m，3H)，5.60 (br， 1H)， 2.50 (m， 2H)，2.30-1.70 (m，8H)，1.60 (s ，3H)，1.55 (2 x s，3H)，1.15 (t，3H)。
A-127		δ_H 7.45 (s， 1H)，7.40 (d， 1H)， 7.30 (m，2H)，7.10 (d， 1H)， 6.90 (d，1H)，5.85 以及 5.75 (2 x s，1H)，3.80 (s，3H)，2.50 (m， 2H)，2.30-1.75 (m，8H)，1.60 (s ，3H)，1.50 (2 x s，3H)，1.15 (t，3H)。
A-128		LC-MS (ES-) 425 $(M-H)^+$
A-129		LC-MS (ES-) 413 $(M-H)^+$
A-130		LC-MS (ES-) 431 $(M-H)^+$

A-131		LC-MS (ES-) 443, 441 $(M-H)^-$
A-132		LC-MS (ES-) 431 $(M-H)^-$
A-133		LC-MS (ES-) 431 $(M-H)^-$
A-134		LC-MS (ES-) 375，373 $(M-H)^-$
A-135		δ_H 7.56-7.52 (m， 4H)，7.33 (d， 1H)，7.16 (t，2H)，5.72 (s， 1H)， 1.6 (s， 6H)，1.57 (s，6H)。

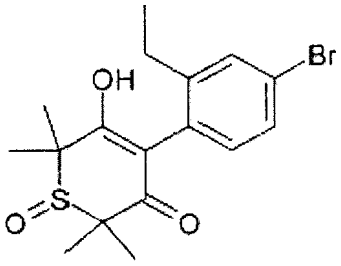
實施例 16：4-(4-溴-2-乙基苯基)-2,2,6,6-四甲基硫代吡喃-3,5-二酮的製備



2,2,6,6-四甲基硫代吡喃(10.0 克，0.053 莫耳)(Helvetica Chimica Acta,1992,75(7),2265 至 69 所述)和 4-二甲基胺基吡啶(32 克，0.26 莫耳)被加入氯仿(200 毫升)和甲苯(50 毫升)的混合物中。此反應混合物於環境溫度之下被通入氮達 15 分鐘。一次加入 4-溴-2-乙基苯基三乙酸鉛(34 克，0.06

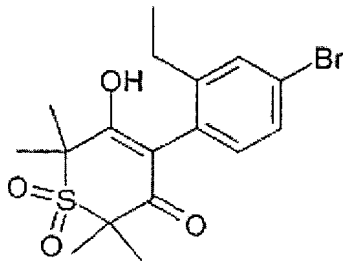
莫耳)，此反應混合物於氮大氣中經攪拌及加熱至 80℃(預熱油浴)達 1 小時。此反應混合物經冷卻至室溫，以 2N 水性鹽酸酸化至 pH1，經矽藻土塞過濾且分離二相。以二氯甲烷萃取水相(2x100 毫升)。合併有機相，以水沖洗，以無水硫酸鈉乾燥。混合物經過濾，在減壓之下蒸發濾液。殘留物於矽膠上進行管柱層析純化而製得呈白色固體的 4-(4-溴-2-乙基苯基)-2,2,6,6-四甲基硫代吡喃-3,5-二酮(8 克)。

實施例 17：4-(4-溴-2-乙基苯基)-2,2,6,6-四甲基-1-氧代-二氫硫代吡喃-3,5-二酮的製備



3-氯過氧苯甲(2.45 克，0.0142 莫耳)於二氯甲烷(40 毫升)中的溶液被加入 4-(4-溴-2-乙基苯基)-2,2,6,6-四甲基硫代吡喃-3,5-二酮(3.5 克，0.0095 莫耳)於二氯甲烷(100 毫升)中的預冷卻溶液(0℃)。此反應混合物於 0℃之下被攪拌 1 小時，然後使其回溫至室溫。反應混合物於室溫之下經攪拌 1 小時，以水(100 毫升)稀釋，予以分離。收集有機相，以二氯甲烷(2x50 毫升)萃取水層。合併有機相，以水沖洗，以無水硫酸鈉乾燥。混合物經過濾，在減壓之下蒸發濾液。殘留物於矽膠上進行管柱層析純化而製得呈白色固體的 4-(4-溴-2-乙基苯基)-2,2,6,6-四甲基-1-氧代-二氫硫代吡喃-3,5-二酮。

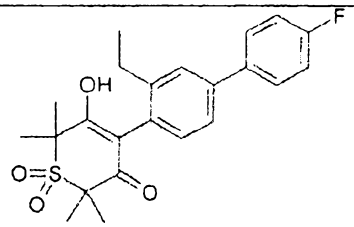
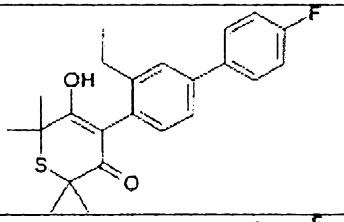
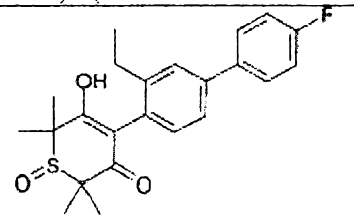
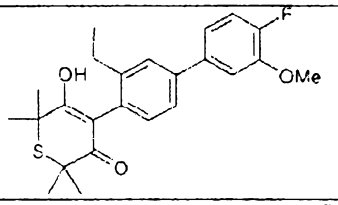
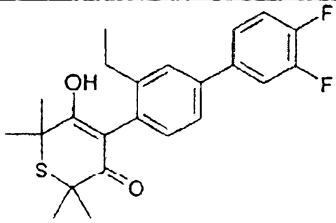
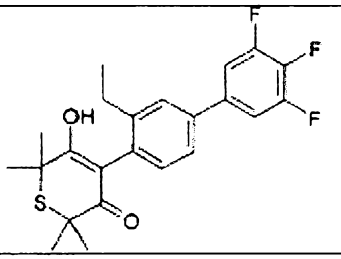
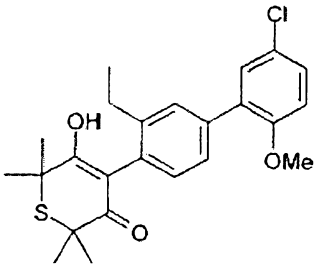
實施例 18：4-(4-溴-2-乙基苯基)-2,2,6,6-四甲基-1,1-二氧代-二氫硫代吡喃-3,5-二酮的製備

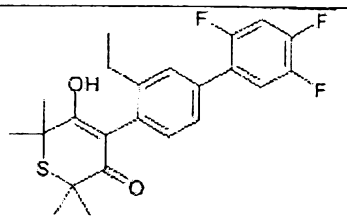
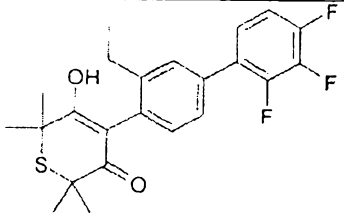
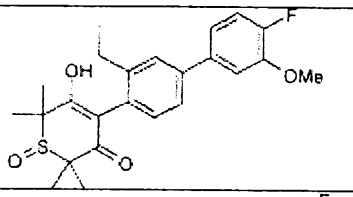
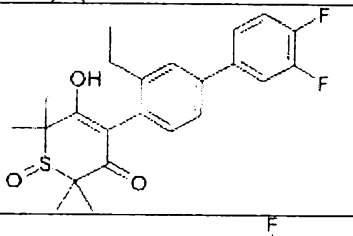
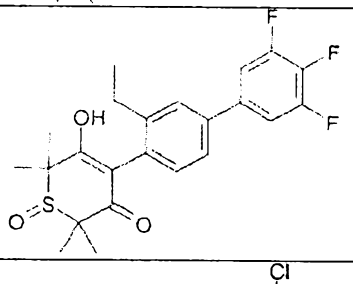
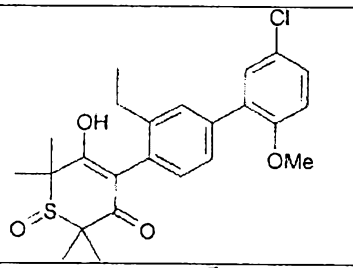
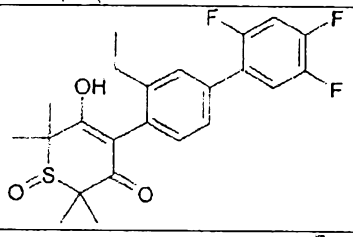
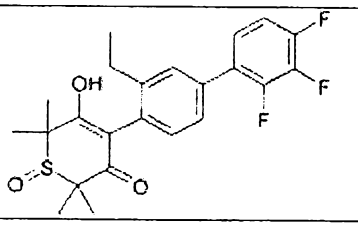


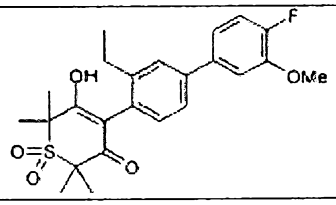
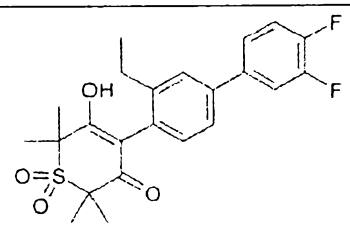
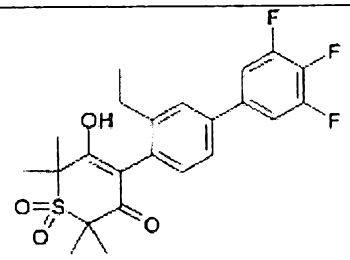
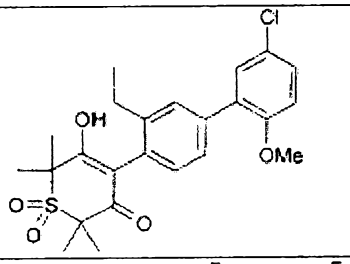
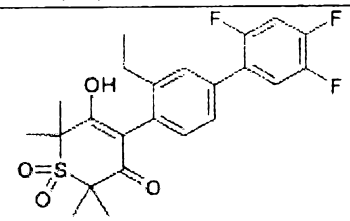
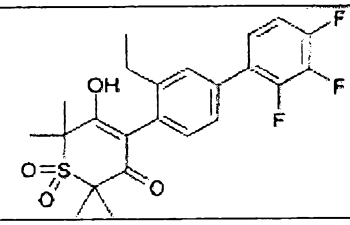
3-氯過氧苯甲(6.54 克，0.038 莫耳)於二氯甲烷(40 毫升)中的溶液被加入 4-(4-溴-2-乙基苯基)-2,2,6,6-四甲基硫代吡喃-3,5-二酮(3.5 克，0.0095 莫耳)於二氯甲烷(100 毫升)中的預冷卻溶液(0℃)。此反應混合物於 0℃之下被攪拌 1 小時，然後使其回溫至室溫。反應混合物於室溫之下經攪拌 1 小時，以水(100 毫升)稀釋，予以分離。收集有機相，以二氯甲烷(2x50 毫升)萃取水層。合併有機相，以水沖洗，以無水硫酸鈉乾燥。混合物經過濾，在減壓之下蒸發濾液。殘留物於矽膠上進行管柱層析純化而製得呈白色固體的 4-(4-溴-2-乙基苯基)-2,2,6,6-四甲基-1,1-二氧代-二氫硫代吡喃-3,5-二酮(2.57 克)。

由實施例 16 至 18 所製備的化合物可使用合適的芳基硼酸於實施例 5 所述步驟中所述的 Suzuki-Miyaura 條件下進行。

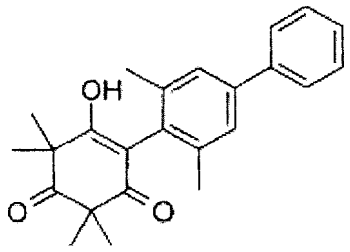
表 B

化合物編號	結構	^{1}H nmr（$CDCl_3$，除非有另外陳述）或其他的物理數據
B-1		δ_H(DMSO-d6) 7.75-7.71 (m，2H)，7.5 (d，1H)，7.44 (dd，1H)，7.29 (t，2H)，6.8 (d，1H)，2.35 (q，2H)，1.65 and 1.63 (2 x s，12H)，1.03 (t，3H) 。.
B-2		LC-MS (ES-) 383 $(M-H)^+$
B-3		LC-MS (ES-) 399 $(M-H)^+$
B-4		δ_H 7.50 (s，1H)，7.45 (d，1H)，7.20-7.10 (m，4H)，5.45 (br，1H)，3.95 (s，3H)，2.50 (m，2H)，1.75 (2 x s，6H)，1.60 (s，6H)，1.15 (t，3H) 。.
B-5		δ_H 7.50 (s，1H)，7.45-7.35 (m，2H)，7.30 (m，1H)，7.25 (m，1H)，7.10 (d，1H)，5.40 (br，1H) 2.50 (m，2H)，1.70 (2 x s，6H)，1.60 (s，6H)，1.20 (t，3H) 。.
B-6		δ_H 7.45 (s，1H)，7.40 (d，1H)，7.20 (m，2H)，7.15 (d，1H)，5.35 (s，1H)，2.50 (m，2H)，1.70 (2 x s，6H)，1.6 (2 x s，6H)，1.20 (t，3H) 。.
B-7		δ_H 7.45 (s，1H)，7.40 (d，1H)，7.30 (m，2H)，7.10 (d，1H)，6.90 (d，1H)，5.60 (br，1H)，3.80 (s，3H)，2.50 (m，2H)，1.75 (2 x s，6H)，1.6 (s，6H)，1.15 (t，3H) 。.

B-8		δ_H 7.45 (s，1H)，7.40 (d，1H)，7.30 (m，1H)，7.15 (d，1H)，7.05 (m，1H)，5.40 (s，1H)，2.50 (m，2H)，1.70 (2 x s，6H)，1.6 (s，6H)，1.15 (t，3H)。
B-9		δ_H 7.50 (s，1H)，7.40 (d，1H)，7.20-7.10 (m，2H)，7.05 (m，1H)，5.40 (s，1H)，2.50 (m，2H)，1.70 (2 x s，6H)，1.60 (s，6H)，1.15 (t，3H)。
B10		LC-MS (ES-) 429 $(M-H)^-$
B-11		LC-MS (ES-) 417 $(M-H)^-$
B-12		LC-MS (ES-) 436 $(M-H)^-$
B-13		LC-MS (ES-) 477，445 $(M-H)^-$
B-14		LC-MS (ES-) 436 $(M-H)^-$
B-15		LC-MS (ES-) 436 $(M-H)^-$

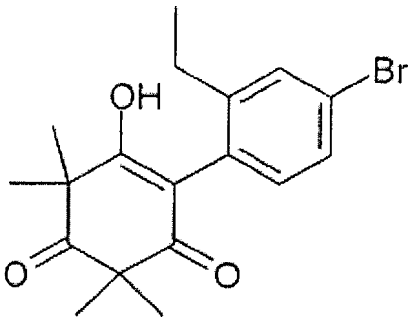
B-16		δ_H 7.50 (s，1H)，7.45 (d，1H)，7.20-7.10 (m，4H)，3.95 (s，3H)，2.50 (m，2H)，1.80 (br，12H)，1.15 (t，3H) 。.
B-17		δ_H 7.50 (s，1H)，7.45 (d，1H)，7.40 (m，1H)，7.30 (br，1H)，7.20 (m，1H)，7.15 (d，1H)，5.80 (s，1H)，2.50 (m，2H)，1.90 (2 x s，6H)，1.70 (s，6H)，1.15 (t，3H) 。.
B-18		δ_H 7.50 (s，1H)，7.45 (d，1H)，7.20-7.10 (m，3H)，5.80 (br，1H)，2.50 (m，2H)，1.90 (2 x s，6H)，1.70 (s，6H)，1.15 (t，3H) 。.
B-19		δ_H 7.50 (s，1H)，7.45 (d，1H)，7.3 (m，2H)，7.10 (d，1H)，6.90 (d，1H)，3.80 (s，3H)，2.45 (q，2H)，1.90 (br，12H)，1.15 (t，3H) 。.
B-20		δ_H 7.50 (s，1H)，7.40 (d，1H)，7.25 (m，1H)，7.20 (d，1H)，7.05 (m，1H)，2.50 (m，2H)，1.90-1.70 (br，12H)，1.15 (t，3H) 。.
B-21		δ_H 7.50 (s，1H)，7.45 (d，1H)，7.15 (m，1H)，7.05 (m，1H)，5.90 (br，1H)，2.45 (m，2H)，1.90 (2 x s，6H)，1.75 (s，6H)，1.15 (t，3H) 。.

實施例 19：6-(3,5-二甲基聯苯-4-基)-2,2,4,4-四甲基環己烷-1,3,5-三酮的製備



對 2,2,4,4-四甲基環己烷-1,3,5-三酮(182 毫克，1 毫莫耳)和 4-二甲基胺基吡啶(610 毫克，5 毫莫耳)的混合物於氮氣大氣下加入無水氯仿(5.6 毫升)，接著於室溫之下經攪拌直到完全溶解為止。然後，此溶液加入無水甲苯(2 毫升)和 3,5-二甲基聯苯三乙酸鉛(0.5M 溶液，於無水氯仿中，2.4 毫升，1.2 毫莫耳)。然後，此溶液在回流之下被加熱 1 小時。此反應混合物經冷卻至室溫，以 2N 水性鹽酸酸化至 pH 1，過濾，濾液經二氯甲烷(2x40 毫升)萃取。合併有機萃取液，以無水硫酸鈉乾燥，經過濾，在減壓之下蒸發濾液。殘留物於矽膠上進行管柱層析純化而製得 6-(3,5-二甲基聯苯-4-基)-2,2,4,4-四甲基環己烷-1,3,5-三酮(166 毫克)。

實施例 20：4-(溴-2-乙基苯基)-2,2,6,6-四甲基環己烷-1,3,5-三酮的製備

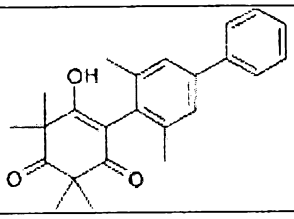
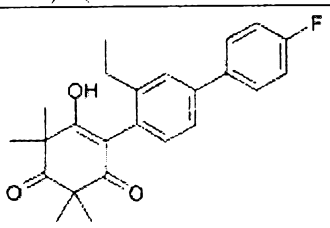
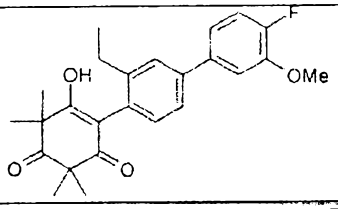
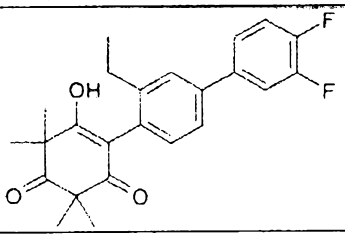


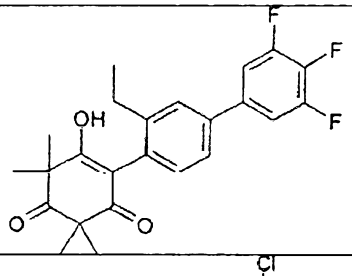
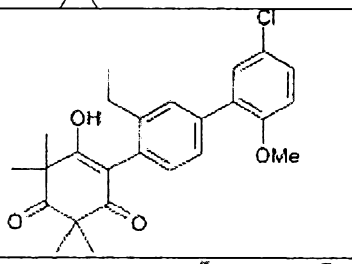
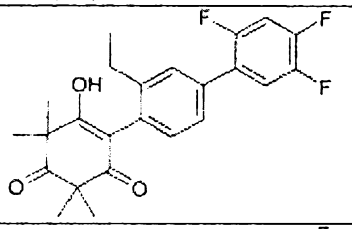
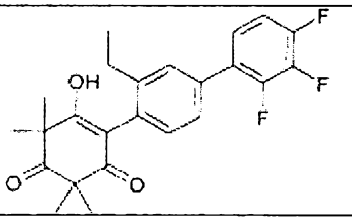
2,2,6,6-四甲基環己烷-1,3,5-三酮(5 克，0.027 莫耳)和 4-二甲基胺基吡啶(16.47 克，0.135 莫耳)被加入氯仿(100 毫升)和甲苯(25 毫升)的混合物中。此反應混合物於環境溫度之下被通入氮達 15 分鐘。一次加入 4-溴-2-乙基苯基三乙酸鉛(17.16 克，0.03 莫耳)，此反應混合物於氮大氣中經攪拌及加熱至 80℃(預熱油浴)達 1 小時。此反應混合物經冷卻至

室溫，以 2N 水性鹽酸酸化至 pH 1，經矽藻土塞過濾且分離二相。以二氯甲烷萃取水相(2x75 毫升)。合併有機相，以水沖洗，以無水硫酸鈉乾燥。混合物經過濾，在減壓之下蒸發濾液。殘留物於矽膠上進行管柱層析純化而製得呈白色固體的 4-(4-溴-2-乙基苯基)-2,2,6,6-四甲基環己烷-1,3,5-三酮(3.5 克)。

由化合物可在使用合適的芳基硼酸於實施例 5 步驟 5 中所述的 Suzuki-Miyaura 條件下被轉換成為表 C 中的化合物 C-2 至 C-8。

表 C

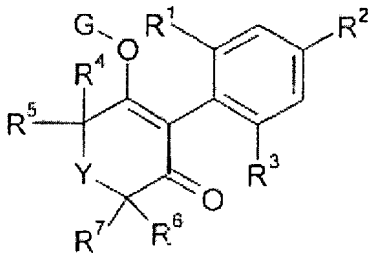
化合物編號	結構	^{1}H nmr（$CDCl_3$，除非有另外陳述）或其他的物理數據
C-1		δ_H 7.60 (d，2H)，7.45 (t，2H)，7.38-7.34 (m，3H)，5.73 (s，1H)，2.18 (s，6H)，1.57 (s，6H)，1.47 (s，6H) 。.
C-2		δ_H (DMSO-d6) 10.32 (s，1H)，7.75-7.71 (m，2H)，7.5 (d，1H)，7.44 (dd，1H)，7.3 (t，2H)，7.02 (d，1H)，2.4 (m，2H)，1.46 (s，6H)，1.3 (br s，6H)，1.17 (t，3H) 。.
C-3		δ_H 7.50 (s，1H)，7.45 (d，1H)，7.20-7.10 (m，4H)，5.85 (br 1H)，3.95 (s，3H)，2.50 (m，2H)，1.60 (s，6H)，1.45 (2 x s，6H)，1.15 (t，3H) 。.
C-4		

C-5		δ_H 7.50 (s，1H)，7.40 (d， 1H)， 7.20 (m，3H)， 5.80 (br ，1H)， 2.50 (m，2H)，1.60 (s， 6H)，1.50 (2 x s， 6H)， 1.10 (t，3H) 。.
C-6		δ_H 7.50 (s，1H)，7.45 (d， 1H)， 7.35 (s，1H)， 7.30 (m ，1H)，7.10 (d，1H)，6.90 (d， 1H)， 6.00 (br， 1H)，3.80 (s，3H)，2.50 (m， 2H)，1.60 (s， 6H)，1.45 (2 x s，6H)， 1.15 (t， 3H) 。.
C-7		δ_H 7.50 (s，1H)，7.40 (d， 1H)， 7.30 (m，1H)， 7.20 (d ，1H)，7.05 (m，1H)，5.80 (br， 1H)， 2.50 (m， 2H)，1.60 (s， 6H)，1.45 (2 x s， 6H)， 1.15 (t， 3H) 。.
C-8		δ_H 7.50 (s，1H)，7.40 (d， 1H)， 7.20 (m，3H)， 5.90 (br ，1H)， 2.50 (m， 2H)，1.60 (s， 6H)，1.45 (2 x s， 6H)， 1.15 (t，3H) 。.

下列表 1 至 40 的化合物可以類似的方式獲得。

表 1：

該表涵蓋 1134 種下列 T-1 類型的化合物：



其中 Y 為 O，R^4、R^5、R^6 及 R^7 為氫，G 為氫且 R^1、R^2 及 R^3 為以下所述所定義者。

化合物編號	R^1	R^2	R^3
1.001	CH_3	苯基	H
1.002	CH_3	2-氟苯基	H
1.003	CH_3	3-氟苯基	H
1.004	CH_3	4-氟苯基	H
1.005	CH_3	2-氯苯基	H
1.006	CH_3	3-氯苯基	H
1.007	CH_3	4-氯苯基	H
1.008	CH_3	2-溴苯基	H
1.009	CH_3	3-溴苯基	H
1.010	CH_3	4-溴苯基	H
1.011	CH_3	4-第三丁基	H
1.012	CH_3	2-碘苯基	H
1.013	CH_3	3-碘苯基	H
1.014	CH_3	4-碘苯基	H
1.015	CH_3	2-甲苯基	H
1.016	CH_3	3-甲苯基	H
1.017	CH_3	4-甲苯基	H
1.018	CH_3	2-氰苯基	H
1.019	CH_3	3-氰苯基	H
1.020	CH_3	4-氰苯基	H
1.021	CH_3	2-甲氧基苯基	H
1.022	CH_3	3-甲氧基苯基	H

1.023	CH_3	4-甲氧基苯基	H
1.024	CH_3	2-二氟甲氧基苯基	H
1.025	CH_3	3-二氟甲氧基苯基	H
1.026	CH_3	4-二氟甲氧基苯基	H
1.027	CH_3	2-二氟甲基苯基	H
1.028	CH_3	3-二氟甲基苯基	H
1.029	CH_3	4-二氟甲基苯基	H
1.030	CH_3	2-三氟甲基苯基	H
1.031	CH_3	3-三氟甲基苯基	H
1.032	CH_3	4-三氟甲基苯基	H
1.033	CH_3	2-三氟甲氧基苯基	H
1.034	CH_3	3-三氟甲氧基苯基	H
1.035	CH_3	4-三氟甲氧基苯基	H
1.036	CH_3	4-甲硫基苯基	H
1.037	CH_3	4-甲基亞磺醯基苯基	H
1.038	CH_3	4-甲基磺醯基苯基	H
1.039	CH_3	4-三氟甲硫基苯基	H
1.040	CH_3	4-三氟甲基亞磺醯基苯基	H
1.041	CH_3	4-三氟甲基磺醯基苯基	H
1.042	CH_3	2,3-二氟苯基	H
1.043	CH_3	2,4-二氟苯基	H
1.044	CH_3	2,5-二氟苯基	H
1.045	CH_3	2,6-二氟苯基	H
1.046	CH_3	3,4-二氟苯基	H
1.047	CH_3	3,5-二氟苯基	H

1.048	CH_3	2,3-二氯苯基	H
1.049	CH_3	2,4-二氯苯基	H
1.050	CH_3	2,5-二氯苯基	H
1.051	CH_3	2,6-二氯苯基	H
1.052	CH_3	3,4-二氯苯基	H
1.053	CH_3	3,4-二氯苯基	H
1.054	CH_3	4-氯基-2-氰苯基	H
1.055	CH_3	4-氯基-3-氰苯基	H
1.056	CH_3	4-氯基-2-氟苯基	H
1.057	CH_3	4-氯基-3-氟苯基	H
1.058	CH_3	4-氯基-2-甲氧基苯基	H
1.059	CH_3	4-氯基-3-甲氧基苯基	H
1.060	CH_3	4-氯基-2-甲苯基	H
1.061	CH_3	4-氯基-3-甲苯基	H
1.062	CH_3	4-氯基-2-二氟甲氧基苯基	H
1.063	CH_3	4-氯基-3-二氟甲氧基苯基	H
1.064	CH_3	4-氯基-2-三氟甲氧基苯基	H
1.065	CH_3	4-氯基-3-三氟甲氧基苯基	H
1.066	CH_3	4-氯基-2-二氟甲苯基	H
1.067	CH_3	4-氯基-3-二氟甲苯基	H
1.068	CH_3	4-氯基-2-三氟甲苯基	H
1.069	CH_3	4-氯基-3-三氟甲苯基	H
1.070	CH_3	4-氯基-2,3-二氟苯基	H
1.071	CH_3	4-氯基-2,5-二氟苯基	H
1.072	CH_3	4-氯基-2,6-二氟苯基	H

1.073	CH_3	2,4-二氯基-3-氟苯基	H
1.074	CH_3	2,4-二氯基-5-氟苯基	H
1.075	CH_3	2,4-二氯基-6-氟苯基	H
1.076	CH_3	2,3,4-三氯苯基	H
1.077	CH_3	2,3,5-三氯苯基	H
1.078	CH_3	2,3,6-三氯苯基	H
1.079	CH_3	2,4,5-三氯苯基	H
1.080	CH_3	2,4,6-三氯苯基	H
1.081	CH_3	2,3,4-三氟苯基	H
1.082	CH_3	2,3,5-三氟苯基	H
1.083	CH_3	2,3,6-三氟苯基	H
1.084	CH_3	2,4,5-三氟苯基	H
1.085	CH_3	2,4,6-三氟苯基	H
1.086	CH_3	2-氟基-4-三氟甲苯基	H
1.087	CH_3	3-氟基-4-三氟甲苯基	H
1.088	CH_3	2-氯基吡啶-5-基	H
1.089	CH_3	3-氯基吡啶-5-基	H
1.090	CH_3	2-甲基吡啶-5-基	H
1.091	CH_3	3-甲基吡啶-5-基	H
1.092	CH_3	2-三氟甲基吡啶-5-基	H
1.093	CH_3	3-三氟甲基吡啶-5-基	H
1.094	CH_3	2-氯基-3-甲基吡啶-5-基	H
1.095	CH_3	2-氯基-4-甲基吡啶-5-基	H
1.096	CH_3	6-氯基-2-甲基吡啶-3-基	H
1.097	CH_3	2,3-二氯基吡啶-5-基	H

1.098	CH_3	2,4-二氯基吡啶-5-基	H
1.099	CH_3	2,6-二氯基吡啶-3-基	H
1.100	CH_3	吡啡-2-基	H
1.101	CH_3	2-氯基吡啡-5-基	H
1.102	CH_3	2-溴基吡啡-5-基	H
1.103	CH_3	嗒啡-3-基	H
1.104	CH_3	6-溴基嗒啡-3-基	H
1.105	CH_3	6-氯基嗒啡-3-基	H
1.106	CH_3	嘧啶-5-基	H
1.107	CH_3	2-溴基嘧啶-5-基	H
1.108	CH_3	5-溴基嘧啶-2-基	H
1.109	CH_3	2-氯基嘧啶-5-基	H
1.110	CH_3	5-氯基嘧啶-2-基	H
1.111	CH_3	2-呋喃基	H
1.112	CH_3	3-呋喃基	H
1.113	CH_3	2-噻吩基	H
1.114	CH_3	3-噻吩基	H
1.115	CH_3	4-溴基噻吩-2-基	H
1.116	CH_3	5-溴基噻吩-2-基	H
1.117	CH_3	4-氯基噻吩-2-基	H
1.118	CH_3	5-氯基噻吩-2-基	H
1.119	CH_3	吡唑-1-基	H
1.120	CH_3	3-氯基吡唑-1-基	H
1.121	CH_3	4-氯基吡唑-1-基	H
1.122	CH_3	1-甲基吡唑-4-基	H

1.123	CH_3	1-甲基-3-三氟甲基吡唑-5-基	H
1.124	CH_3	2-噻唑基	H
1.125	CH_3	4-甲基噻唑-2-基	H
1.126	CH_3	5-甲基噻唑-2-基	H
1.127	CH_3CH_2	苯基	H
1.128	CH_3CH_2	2-氟苯基	H
1.129	CH_3CH_2	3-氟苯基	H
1.130	CH_3CH_2	4-氟苯基	H
1.131	CH_3CH_2	2-氯苯基	H
1.132	CH_3CH_2	3-氯苯基	H
1.133	CH_3CH_2	4-氯苯基	H
1.134	CH_3CH_2	2-溴苯基	H
1.135	CH_3CH_2	3-溴苯基	H
1.136	CH_3CH_2	4-溴苯基	H
1.137	CH_3CH_2	4-第三丁基	H
1.138	CH_3CH_2	2-碘苯基	H
1.139	CH_3CH_2	3-碘苯基	H
1.140	CH_3CH_2	4-碘苯基	H
1.141	CH_3CH_2	2-甲苯基	H
1.142	CH_3CH_2	3-甲苯基	H
1.143	CH_3CH_2	4-甲苯基	H
1.144	CH_3CH_2	2-氰苯基	H
1.145	CH_3CH_2	3-氰苯基	H
1.146	CH_3CH_2	4-氰苯基	H
1.147	CH_3CH_2	2-甲氧基苯基	H

1.148	CH_3CH_2	3-甲氧基苯基	H
1.149	CH_3CH_2	4-甲氧基苯基	H
1.150	CH_3CH_2	2-二氟甲氧基苯基	H
1.151	CH_3CH_2	3-二氟甲氧基苯基	H
1.152	CH_3CH_2	4-二氟甲氧基苯基	H
1.153	CH_3CH_2	2-二氟甲基苯基	H
1.154	CH_3CH_2	3-二氟甲基苯基	H
1.155	CH_3CH_2	4-二氟甲基苯基	H
1.156	CH_3CH_2	2-三氟甲基苯基	H
1.157	CH_3CH_2	3-三氟甲基苯基	H
1.158	CH_3CH_2	4-三氟甲基苯基	H
1.159	CH_3CH_2	2-三氟甲氧基苯基	H
1.160	CH_3CH_2	3-三氟甲氧基苯基	H
1.161	CH_3CH_2	4-三氟甲氧基苯基	H
1.162	CH_3CH_2	4-甲硫基苯基	H
1.163	CH_3CH_2	4-甲基亞磺醯基苯基	H
1.164	CH_3CH_2	4-甲基磺醯基苯基	H
1.165	CH_3CH_2	4-三氟甲硫基苯基	H
1.166	CH_3CH_2	4-三氟甲基亞磺醯基苯基	H
1.167	CH_3CH_2	4-三氟甲基磺醯基苯基	H
1.168	CH_3CH_2	2,3-二氟苯基	H
1.169	CH_3CH_2	2,4-二氟苯基	H
1.170	CH_3CH_2	2,5-二氟苯基	H
1.170	CH_3CH_2	2,6-二氟苯基	H
1.172	CH_3CH_2	3,4-二氟苯基	H

1.173	CH_3CH_2	3,5-二氟苯基	H
1.174	CH_3CH_2	2,3-二氯苯基	H
1.175	CH_3CH_2	2,4-二氯苯基	H
1.176	CH_3CH_2	2,5-二氯苯基	H
1.177	CH_3CH_2	2,6-二氯苯基	H
1.178	CH_3CH_2	3,4-二氯苯基	H
1.179	CH_3CH_2	3,4-二氯苯基	H
1.180	CH_3CH_2	4-氯基-2-氰苯基	H
1.181	CH_3CH_2	4-氯基-3-氰苯基	H
1.182	CH_3CH_2	4-氯基-2-氟苯基	H
1.183	CH_3CH_2	4-氯基-3-氟苯基	H
1.184	CH_3CH_2	4-氯基-2-甲氧基苯基	H
1.185	CH_3CH_2	4-氯基-3-甲氧基苯基	H
1.186	CH_3CH_2	4-氯基-2-甲苯基	H
1.187	CH_3CH_2	4-氯基-3-甲苯基	H
1.188	CH_3CH_2	4-氯基-2-二氟甲氧基苯基	H
1.189	CH_3CH_2	4-氯基-3-二氟甲氧基苯基	H
1.190	CH_3CH_2	4-氯基-2-三氟甲氧基苯基	H
1.191	CH_3CH_2	4-氯基-3-三氟甲氧基苯基	H
1.192	CH_3CH_2	4-氯基-2-二氟甲苯基	H
1.193	CH_3CH_2	4-氯基-3-二氟甲苯基	H
1.194	CH_3CH_2	4-氯基-2-三氟甲苯基	H
1.195	CH_3CH_2	4-氯基-3-三氟甲苯基	H
1.196	CH_3CH_2	4-氯基-2,3-二氟苯基	H

1.197	CH_3CH_2	4-氯基-2,5-二氟苯基	H
1.198	CH_3CH_2	4-氯基-2,6-二氟苯基	H
1.199	CH_3CH_2	2,4-二氯基-3-氟苯基	H
1.200	CH_3CH_2	2,4-二氯基-5-氟苯基	H
1.201	CH_3CH_2	2,4-二氯基-6-氟苯基	H
1.202	CH_3CH_2	2,3,4-三氯苯基	H
1.203	CH_3CH_2	2,3,5-三氯苯基	H
1.204	CH_3CH_2	2,3,6-三氯苯基	H
1.205	CH_3CH_2	2,4,5-三氯苯基	H
1.206	CH_3CH_2	2,4,6-三氯苯基	H
1.207	CH_3CH_2	2,3,4-三氟苯基	H
1.208	CH_3CH_2	2,3,5-三氟苯基	H
1.209	CH_3CH_2	2,3,6-三氟苯基	H
1.210	CH_3CH_2	2,4,5-三氟苯基	H
1.211	CH_3CH_2	2,4,6-三氟苯基	H
1.212	CH_3CH_2	2-氟基-4-三氟甲苯基	H
1.213	CH_3CH_2	3-氟基-4-三氟甲苯基	H
1.214	CH_3CH_2	2-氯基吡啶-5-基	H
1.215	CH_3CH_2	3-氯基吡啶-5-基	H
1.216	CH_3CH_2	2-甲基吡啶-5-基	H
1.217	CH_3CH_2	3-甲基吡啶-5-基	H
1.218	CH_3CH_2	2-三氟甲基吡啶-5-基	H
1.219	CH_3CH_2	3-三氟甲基吡啶-5-基	H
1.220	CH_3CH_2	2-氯基-3-甲基吡啶-5-基	H

1.221	CH_3CH_2	2-氯基-4-甲基吡啶-5-基	H
1.222	CH_3CH_2	6-氯基-2-甲基吡啶-3-基	H
1.223	CH_3CH_2	2,3-二氯基吡啶-5-基	H
1.224	CH_3CH_2	2,4-二氯基吡啶-5-基	H
1.225	CH_3CH_2	2,6-二氯基吡啶-3-基	H
1.226	CH_3CH_2	吡咔-2-基	H
1.227	CH_3CH_2	2-氯基吡咔-5-基	H
1.228	CH_3CH_2	2-溴基吡咔-5-基	H
1.229	CH_3CH_2	嗒咔-3-基	H
1.230	CH_3CH_2	6-溴基嗒咔-3-基	H
1.231	CH_3CH_2	6-氯基嗒咔-3-基	H
1.232	CH_3CH_2	嘧啶-5-基	H
1.233	CH_3CH_2	2-溴基嘧啶-5-基	H
1.234	CH_3CH_2	5-溴基嘧啶-2-基	H
1.235	CH_3CH_2	2-氯基嘧啶-5-基	H
1.236	CH_3CH_2	5-氯基嘧啶-2-基	H
1.237	CH_3CH_2	2-呋喃基	H
1.238	CH_3CH_2	3-呋喃基	H
1.239	CH_3CH_2	2-噻吩基	H
1.240	CH_3CH_2	3-噻吩基	H
1.241	CH_3CH_2	4-溴基噻吩-2-基	H
1.242	CH_3CH_2	5-溴基噻吩-2-基	H
1.243	CH_3CH_2	4-氯基噻吩-2-基	H
1.244	CH_3CH_2	5-氯基噻吩-2-基	H
1.245	CH_3CH_2	吡唑-1-基	H

1.246	CH_3CH_2	3-氯基吡唑-1-基	H
1.247	CH_3CH_2	4-氯基吡唑-1-基	H
1.248	CH_3CH_2	1-甲基吡唑-4-基	H
1.249	CH_3CH_2	1-甲基-3-三氟甲基吡唑-5-基	H
1.250	CH_3CH_2	2-噻唑基	H
1.251	CH_3CH_2	4-甲基噻唑-2-基	H
1.252	CH_3CH_2	5-甲基噻唑-2-基	H
1.253	乙烯基	苯基	H
1.254	乙烯基	2-氟苯基	H
1.255	乙烯基	3-氟苯基	H
1.256	乙烯基	4-氟苯基	H
1.257	乙烯基	2-氯苯基	H
1.258	乙烯基	3-氯苯基	H
1.259	乙烯基	4-氯苯基	H
1.260	乙烯基	2-溴苯基	H
1.261	乙烯基	3-溴苯基	H
1.262	乙烯基	4-溴苯基	H
1.263	乙烯基	4-第三丁基	H
1.264	乙烯基	2-碘苯基	H
1.265	乙烯基	3-碘苯基	H
1.266	乙烯基	4-碘苯基	H
1.267	乙烯基	2-甲苯基	H
1.268	乙烯基	3-甲苯基	H
1.269	乙烯基	4-甲苯基	H
1.270	乙烯基	2-氰苯基	H

1.271	乙烯基	3-氰苯基	H
1.272	乙烯基	4-氰苯基	H
1.273	乙烯基	2-甲氧基苯基	H
1.274	乙烯基	3-甲氧基苯基	H
1.275	乙烯基	4-甲氧基苯基	H
1.276	乙烯基	2-二氟甲氧基苯基	H
1.277	乙烯基	3-二氟甲氧基苯基	H
1.278	乙烯基	4-二氟甲氧基苯基	H
1.279	乙烯基	2-二氟甲基苯基	H
1.280	乙烯基	3-二氟甲基苯基	H
1.281	乙烯基	4-二氟甲基苯基	H
1.282	乙烯基	2-三氟甲基苯基	H
1.283	乙烯基	3-三氟甲基苯基	H
1.284	乙烯基	4-三氟甲基苯基	H
1.285	乙烯基	2-三氟甲氧基苯基	H
1.286	乙烯基	3-三氟甲氧基苯基	H
1.287	乙烯基	4-三氟甲氧基苯基	H
1.288	乙烯基	4-甲硫基苯基	H
1.289	乙烯基	4-甲基亞磺醯基苯基	H
1.290	乙烯基	4-甲基磺醯基苯基	H
1.291	乙烯基	4-三氟甲硫基苯基	H
1.292	乙烯基	4-三氟甲基亞磺醯基苯基	H
1.293	乙烯基	4-三氟甲基磺醯基苯基	H
1.294	乙烯基	2,3-二氟苯基	H

1.295	乙烯基	2,4-二氟苯基	H
1.296	乙烯基	2,5-二氟苯基	H
1.297	乙烯基	2,6-二氟苯基	H
1.298	乙烯基	3,4-二氟苯基	H
1.299	乙烯基	3,5-二氟苯基	H
1.300	乙烯基	2,3-二氯苯基	H
1.301	乙烯基	2,4-二氯苯基	H
1.302	乙烯基	2,5-二氯苯基	H
1.303	乙烯基	2,6-二氯苯基	H
1.304	乙烯基	3,4-二氯苯基	H
1.305	乙烯基	3,4-二氯苯基	H
1.306	乙烯基	4-氯基-2-氰苯基	H
1.307	乙烯基	4-氯基-3-氰苯基	H
1.308	乙烯基	4-氯基-2-氟苯基	H
1.309	乙烯基	4-氯基-3-氟苯基	H
1.310	乙烯基	4-氯基-2-甲氧基苯基	H
1.311	乙烯基	4-氯基-3-甲氧基苯基	H
1.312	乙烯基	4-氯基-2-甲苯基	H
1.313	乙烯基	4-氯基-3-甲苯基	H
1.314	乙烯基	4-氯基-2-二氟甲氧基苯基	H
1.315	乙烯基	4-氯基-3-二氟甲氧基苯基	H
1.316	乙烯基	4-氯基-2-三氟甲氧基苯基	H
1.317	乙烯基	4-氯基-3-三氟甲氧基苯基	H
1.318	乙烯基	4-氯基-2-二氟甲苯基	H

1.319	乙烯基	4-氯基-3-二氟甲苯基	H
1.320	乙烯基	4-氯基-2-三氟甲苯基	H
1.321	乙烯基	4-氯基-3-三氟甲苯基	H
1.322	乙烯基	4-氯基-2,3-二氟苯基	H
1.323	乙烯基	4-氯基-2,5-二氟苯基	H
1.324	乙烯基	4-氯基-2,6-二氟苯基	H
1.325	乙烯基	2,4-二氯基-3-氟苯基	H
1.326	乙烯基	2,4-二氯基-5-氟苯基	H
1.327	乙烯基	2,4-二氯基-6-氟苯基	H
1.328	乙烯基	2,3,4-三氯苯基	H
1.329	乙烯基	2,3,5-三氯苯基	H
1.330	乙烯基	2,3,6-三氯苯基	H
1.331	乙烯基	2,4,5-三氯苯基	H
1.332	乙烯基	2,4,6-三氯苯基	H
1.333	乙烯基	2,3,4-三氟苯基	H
1.334	乙烯基	2,3,5-三氟苯基	H
1.335	乙烯基	2,3,6-三氟苯基	H
1.336	乙烯基	2,4,5-三氟苯基	H
1.337	乙烯基	2,4,6-三氟苯基	H
1.338	乙烯基	2-氟基-4-三氟甲苯基	H
1.339	乙烯基	3-氟基-4-三氟甲苯基	H
1.340	乙烯基	2-氯基吡啶-5-基	H
1.341	乙烯基	3-氯基吡啶-5-基	H
1.342	乙烯基	2-甲基吡啶-5-基	H

1.343	乙烯基	3-甲基吡啶-5-基	H
1.344	乙烯基	2-三氟甲基吡啶-5-基	H
1.345	乙烯基	3-三氟甲基吡啶-5-基	H
1.346	乙烯基	2-氯基-3-甲基吡啶-5-基	H
1.347	乙烯基	2-氯基-4-甲基吡啶-5-基	H
1.348	乙烯基	6-氯基-2-甲基吡啶-3-基	H
1.349	乙烯基	2,3-二氯基吡啶-5-基	H
1.350	乙烯基	2,4-二氯基吡啶-5-基	H
1.351	乙烯基	2,6-二氯基吡啶-3-基	H
1.352	乙烯基	吡咔-2-基	H
1.353	乙烯基	2-氯基吡咔-5-基	H
1.354	乙烯基	2-溴基吡咔-5-基	H
1.355	乙烯基	嗒咔-3-基	H
1.356	乙烯基	6-溴基嗒咔-3-基	H
1.357	乙烯基	6-氯基嗒咔-3-基	H
1.358	乙烯基	嘧啶-5-基	H
1.359	乙烯基	2-溴基嘧啶-5-基	H
1.360	乙烯基	5-溴基嘧啶-2-基	H
1.361	乙烯基	2-氯基嘧啶-5-基	H
1.362	乙烯基	5-氯基嘧啶-2-基	H
1.363	乙烯基	2-呋喃基	H
1.364	乙烯基	3-呋喃基	H
1.365	乙烯基	2-噻吩基	H
1.366	乙烯基	3-噻吩基	H

1.367	乙烯基	4-溴基噻吩-2-基	H
1.368	乙烯基	5-溴基噻吩-2-基	H
1.369	乙烯基	4-氯基噻吩-2-基	H
1.370	乙烯基	5-氯基噻吩-2-基	H
1.371	乙烯基	吡唑-1-基	H
1.372	乙烯基	3-氯基吡唑-1-基	H
1.373	乙烯基	4-氯基吡唑-1-基	H
1.374	乙烯基	1-甲基吡唑-4-基	H
1.375	乙烯基	1-甲基-3-三氟甲基吡唑-5-基	H
1.376	乙烯基	2-噻唑基	H
1.377	乙烯基	4-甲基噻唑-2-基	H
1.378	乙烯基	5-甲基噻唑-2-基	H
1.379	乙炔基	苯基	H
1.380	乙炔基	2-氟苯基	H
1.381	乙炔基	3-氟苯基	H
1.382	乙炔基	4-氟苯基	H
1.383	乙炔基	2-氯苯基	H
1.384	乙炔基	3-氯苯基	H
1.385	乙炔基	4-氯苯基	H
1.386	乙炔基	2-溴苯基	H
1.387	乙炔基	3-溴苯基	H
1.388	乙炔基	4-溴苯基	H
1.389	乙炔基	4-第三丁基	H
1.390	乙炔基	2-碘苯基	H

1.391	乙炔基	3-碘苯基	H
1.392	乙炔基	4-碘苯基	H
1.393	乙炔基	2-甲苯基	H
1.394	乙炔基	3-甲苯基	H
1.395	乙炔基	4-甲苯基	H
1.396	乙炔基	2-氰苯基	H
1.397	乙炔基	3-氰苯基	H
1.398	乙炔基	4-氰苯基	H
1.399	乙炔基	2-甲氧基苯基	H
1.400	乙炔基	3-甲氧基苯基	H
1.401	乙炔基	4-甲氧基苯基	H
1.402	乙炔基	2-二氟甲氧基苯基	H
1.403	乙炔基	3-二氟甲氧基苯基	H
1.404	乙炔基	4-二氟甲氧基苯基	H
1.405	乙炔基	2-二氟甲基苯基	H
1.406	乙炔基	3-二氟甲基苯基	H
1.407	乙炔基	4-二氟甲基苯基	H
1.408	乙炔基	2-三氟甲基苯基	H
1.409	乙炔基	3-三氟甲基苯基	H
1.410	乙炔基	4-三氟甲基苯基	H
1.411	乙炔基	2-三氟甲氧基苯基	H
1.412	乙炔基	3-三氟甲氧基苯基	H
1.413	乙炔基	4-三氟甲氧基苯基	H
1.414	乙炔基	4-甲硫基苯基	H

1.415	乙炔基	4-甲基亞磺醯基苯基	H
1.416	乙炔基	4-甲基磺醯基苯基	H
1.417	乙炔基	4-三氟甲硫基苯基	H
1.418	乙炔基	4-三氟甲基亞磺醯基苯基	H
1.419	乙炔基	4-三氟甲基磺醯基苯基	H
1.420	乙炔基	2,3-二氟苯基	H
1.421	乙炔基	2,4-二氟苯基	H
1.422	乙炔基	2,5-二氟苯基	H
1.423	乙炔基	2,6-二氟苯基	H
1.424	乙炔基	3,4-二氟苯基	H
1.425	乙炔基	3,5-二氟苯基	H
1.426	乙炔基	2,3-二氯苯基	H
1.427	乙炔基	2,4-二氯苯基	H
1.428	乙炔基	2,5-二氯苯基	H
1.429	乙炔基	2,6-二氯苯基	H
1.430	乙炔基	3,4-二氯苯基	H
1.431	乙炔基	3,4-二氯苯基	H
1.432	乙炔基	4-氯基-2-氰苯基	H
1.433	乙炔基	4-氯基-3-氰苯基	H
1.434	乙炔基	4-氯基-2-氟苯基	H
1.435	乙炔基	4-氯基-3-氟苯基	H
1.436	乙炔基	4-氯基-2-甲氧基苯基	H
1.437	乙炔基	4-氯基-3-甲氧基苯基	H
1.438	乙炔基	4-氯基-2-甲苯基	H

1.439	乙炔基	4-氯基-3-甲苯基	H
1.440	乙炔基	4-氯基-2-二氟甲氧基苯基	H
1.441	乙炔基	4-氯基-3-二氟甲氧基苯基	H
1.442	乙炔基	4-氯基-2-三氟甲氧基苯基	H
1.443	乙炔基	4-氯基-3-三氟甲氧基苯基	H
1.444	乙炔基	4-氯基-2-二氟甲苯基	H
1.445	乙炔基	4-氯基-3-二氟甲苯基	H
1.446	乙炔基	4-氯基-2-三氟甲苯基	H
1.447	乙炔基	4-氯基-3-三氟甲苯基	H
1.448	乙炔基	4-氯基-2,3-二氟苯基	H
1.449	乙炔基	4-氯基-2,5-二氟苯基	H
1.450	乙炔基	4-氯基-2,6-二氟苯基	H
1.451	乙炔基	2,4-二氯基-3-氟苯基	H
1.452	乙炔基	2,4-二氯基-5-氟苯基	H
1.453	乙炔基	2,4-二氯基-6-氟苯基	H
1.454	乙炔基	2,3,4-三氯苯基	H
1.455	乙炔基	2,3,5-三氯苯基	H
1.456	乙炔基	2,3,6-三氯苯基	H
1.457	乙炔基	2,4,5-三氯苯基	H
1.458	乙炔基	2,4,6-三氯苯基	H
1.459	乙炔基	2,3,4-三氟苯基	H
1.460	乙炔基	2,3,5-三氟苯基	H
1.461	乙炔基	2,3,6-三氟苯基	H
1.462	乙炔基	2,4,5-三氟苯基	H

1.463	乙炔基	2,4,6-三氟苯基	H
1.464	乙炔基	2-氟基-4-三氟甲苯基	H
1.465	乙炔基	3-氟基-4-三氟甲苯基	H
1.466	乙炔基	2-氯基吡啶-5-基	H
1.467	乙炔基	3-氯基吡啶-5-基	H
1.468	乙炔基	2-甲基吡啶-5-基	H
1.469	乙炔基	3-甲基吡啶-5-基	H
1.470	乙炔基	2-三氟甲基吡啶-5-基	H
1.470	乙炔基	3-三氟甲基吡啶-5-基	H
1.472	乙炔基	2-氯基-3-甲基吡啶-5-基	H
1.473	乙炔基	2-氯基-4-甲基吡啶-5-基	H
1.474	乙炔基	6-氯基-2-甲基吡啶-3-基	H
1.475	乙炔基	2,3-二氯基吡啶-5-基	H
1.476	乙炔基	2,4-二氯基吡啶-5-基	H
1.477	乙炔基	2,6-二氯基吡啶-3-基	H
1.478	乙炔基	吡咔-2-基	H
1.479	乙炔基	2-氯基吡咔-5-基	H
1.480	乙炔基	2-溴基吡咔-5-基	H
1.481	乙炔基	嗒咔-3-基	H
1.482	乙炔基	6-溴基嗒咔-3-基	H
1.483	乙炔基	6-氯基嗒咔-3-基	H
1.484	乙炔基	嘧啶-5-基	H
1.485	乙炔基	2-溴基嘧啶-5-基	H
1.486	乙炔基	5-溴基嘧啶-2-基	H

1.487	乙炔基	2-氯基嘧啶-5-基	H
1.488	乙炔基	5-氯基嘧啶-2-基	H
1.489	乙炔基	2-呋喃基	H
1.490	乙炔基	3-呋喃基	H
1.491	乙炔基	2-噻吩基	H
1.492	乙炔基	3-噻吩基	H
1.493	乙炔基	4-溴基噻吩-2-基	H
1.494	乙炔基	5-溴基噻吩-2-基	H
1.495	乙炔基	4-氯基噻吩-2-基	H
1.496	乙炔基	5-氯基噻吩-2-基	H
1.497	乙炔基	吡唑-1-基	H
1.498	乙炔基	3-氯基吡唑-1-基	H
1.499	乙炔基	4-氯基吡唑-1-基	H
1.500	乙炔基	1-甲基吡唑-4-基	H
1.501	乙炔基	1-甲基-3-三氟甲基吡唑-5-基	H
1.502	乙炔基	2-噻唑基	H
1.503	乙炔基	4-甲基噻唑-2-基	H
1.504	乙炔基	5-甲基噻唑-2-基	H
1.505	Cl	苯基	H
1.506	Cl	2-氟苯基	H
1.507	Cl	3-氟苯基	H
1.508	Cl	4-氟苯基	H
1.509	Cl	2-氯苯基	H
1.510	Cl	3-氯苯基	H

1.511	Cl	4-氯苯基	H
1.512	Cl	2-溴苯基	H
1.513	Cl	3-溴苯基	H
1.514	Cl	4-溴苯基	H
1.515	Cl	4-第三丁基	H
1.516	Cl	2-碘苯基	H
1.517	Cl	3-碘苯基	H
1.518	Cl	4-碘苯基	H
1.519	Cl	2-甲苯基	H
1.520	Cl	3-甲苯基	H
1.521	Cl	4-甲苯基	H
1.522	Cl	2-氰苯基	H
1.523	Cl	3-氰苯基	H
1.524	Cl	4-氰苯基	H
1.525	Cl	2-甲氧基苯基	H
1.526	Cl	3-甲氧基苯基	H
1.527	Cl	4-甲氧基苯基	H
1.528	Cl	2-二氟甲氧基苯基	H
1.529	Cl	3-二氟甲氧基苯基	H
1.530	Cl	4-二氟甲氧基苯基	H
1.531	Cl	2-二氟甲基苯基	H
1.532	Cl	3-二氟甲基苯基	H
1.533	Cl	4-二氟甲基苯基	H
1.534	Cl	2-三氟甲基苯基	H

1.535	Cl	3-三氟甲基苯基	H
1.536	Cl	4-三氟甲基苯基	H
1.537	Cl	2-三氟甲氧基苯基	H
1.538	Cl	3-三氟甲氧基苯基	H
1.539	Cl	4-三氟甲氧基苯基	H
1.540	Cl	4-甲硫基苯基	H
1.541	Cl	4-甲基亞磺醯基苯基	H
1.542	Cl	4-甲基磺醯基苯基	H
1.543	Cl	4-三氟甲硫基苯基	H
1.544	Cl	4-三氟甲基亞磺醯基苯基	H
1.545	Cl	4-三氟甲基磺醯基苯基	H
1.546	Cl	2,3-二氟苯基	H
1.547	Cl	2,4-二氟苯基	H
1.548	Cl	2,5-二氟苯基	H
1.549	Cl	2,6-二氟苯基	H
1.550	Cl	3,4-二氟苯基	H
1.551	Cl	3,5-二氟苯基	H
1.552	Cl	2,3-二氯苯基	H
1.553	Cl	2,4-二氯苯基	H
1.554	Cl	2,5-二氯苯基	H
1.555	Cl	2,6-二氯苯基	H
1.556	Cl	3,4-二氯苯基	H
1.557	Cl	3,4-二氯苯基	H
1.558	Cl	4-氯基-2-氰苯基	H

1.559	Cl	4-氯基-3-氰苯基	H
1.560	Cl	4-氯基-2-氟苯基	H
1.561	Cl	4-氯基-3-氟苯基	H
1.562	Cl	4-氯基-2-甲氧基苯基	H
1.563	Cl	4-氯基-3-甲氧基苯基	H
1.564	Cl	4-氯基-2-甲苯基	H
1.565	Cl	4-氯基-3-甲苯基	H
1.566	Cl	4-氯基-2-二氟甲氧基苯基	H
1.567	Cl	4-氯基-3-二氟甲氧基苯基	H
1.568	Cl	4-氯基-2-三氟甲氧基苯基	H
1.569	Cl	4-氯基-3-三氟甲氧基苯基	H
1.570	Cl	4-氯基-2-二氟甲苯基	H
1.571	Cl	4-氯基-3-二氟甲苯基	H
1.572	Cl	4-氯基-2-三氟甲苯基	H
1.573	Cl	4-氯基-3-三氟甲苯基	H
1.574	Cl	4-氯基-2,3-二氟苯基	H
1.575	Cl	4-氯基-2,5-二氟苯基	H
1.576	Cl	4-氯基-2,6-二氟苯基	H
1.577	Cl	2,4-二氯基-3-氟苯基	H
1.578	Cl	2,4-二氯基-5-氟苯基	H
1.579	Cl	2,4-二氯基-6-氟苯基	H
1.580	Cl	2,3,4-三氯苯基	H
1.581	Cl	2,3,5-三氯苯基	H
1.582	Cl	2,3,6-三氯苯基	H

1.583	Cl	2,4,5-三氯苯基	H
1.584	Cl	2,4,6-三氯苯基	H
1.585	Cl	2,3,4-三氟苯基	H
1.586	Cl	2,3,5-三氟苯基	H
1.587	Cl	2,3,6-三氟苯基	H
1.588	Cl	2,4,5-三氟苯基	H
1.589	Cl	2,4,6-三氟苯基	H
1.590	Cl	2-氟基-4-三氟甲苯基	H
1.591	Cl	3-氟基-4-三氟甲苯基	H
1.592	Cl	2-氯基吡啶-5-基	H
1.593	Cl	3-氯基吡啶-5-基	H
1.594	Cl	2-甲基吡啶-5-基	H
1.595	Cl	3-甲基吡啶-5-基	H
1.596	Cl	2-三氟甲基吡啶-5-基	H
1.597	Cl	3-三氟甲基吡啶-5-基	H
1.598	Cl	2-氯基-3-甲基吡啶-5-基	H
1.599	Cl	2-氯基-4-甲基吡啶-5-基	H
1.600	Cl	6-氯基-2-甲基吡啶-3-基	H
1.601	Cl	2,3-二氯基吡啶-5-基	H
1.602	Cl	2,4-二氯基吡啶-5-基	H
1.603	Cl	2,6-二氯基吡啶-3-基	H
1.604	Cl	吡咁-2-基	H
1.605	Cl	2-氯基吡咁-5-基	H
1.606	Cl	2-溴基吡咁-5-基	H

1.607	Cl	嗒吡-3-基	H
1.608	Cl	6-溴基嗒吡-3-基	H
1.609	Cl	6-氯基嗒吡-3-基	H
1.610	Cl	嘧啶-5-基	H
1.611	Cl	2-溴基嘧啶-5-基	H
1.612	Cl	5-溴基嘧啶-2-基	H
1.613	Cl	2-氯基嘧啶-5-基	H
1.614	Cl	5-氯基嘧啶-2-基	H
1.615	Cl	2-呋喃基	H
1.616	Cl	3-呋喃基	H
1.617	Cl	2-噻吩基	H
1.618	Cl	3-噻吩基	H
1.619	Cl	4-溴基噻吩-2-基	H
1.620	Cl	5-溴基噻吩-2-基	H
1.621	Cl	4-氯基噻吩-2-基	H
1.622	Cl	5-氯基噻吩-2-基	H
1.623	Cl	吡唑-1-基	H
1.624	Cl	3-氯基吡唑-1-基	H
1.625	Cl	4-氯基吡唑-1-基	H
1.626	Cl	1-甲基吡唑-4-基	H
1.627	Cl	1-甲基-3-三氟甲基吡唑-5-基	H
1.628	Cl	2-噻唑基	H
1.629	Cl	4-甲基噻唑-2-基	H
1.630	Cl	5-甲基噻唑-2-基	H

1.631	CH_3	苯基	CH_3
1.632	CH_3	2-氟苯基	CH_3
1.633	CH_3	3-氟苯基	CH_3
1.634	CH_3	4-氟苯基	CH_3
1.635	CH_3	2-氯苯基	CH_3
1.636	CH_3	3-氯苯基	CH_3
1.637	CH_3	4-氯苯基	CH_3
1.638	CH_3	2-溴苯基	CH_3
1.639	CH_3	3-溴苯基	CH_3
1.640	CH_3	4-溴苯基	CH_3
1.641	CH_3	4-第三丁基	CH_3
1.642	CH_3	2-碘苯基	CH_3
1.643	CH_3	3-碘苯基	CH_3
1.644	CH_3	4-碘苯基	CH_3
1.645	CH_3	2-甲苯基	CH_3
1.646	CH_3	3-甲苯基	CH_3
1.647	CH_3	4-甲苯基	CH_3
1.648	CH_3	2-氰苯基	CH_3
1.649	CH_3	3-氰苯基	CH_3
1.650	CH_3	4-氰苯基	CH_3
1.651	CH_3	2-甲氧基苯基	CH_3
1.652	CH_3	3-甲氧基苯基	CH_3
1.653	CH_3	4-甲氧基苯基	CH_3
1.654	CH_3	2-二氟甲氧基苯基	CH_3

1.655	CH_3	3-二氟甲氧基苯基	CH_3
1.656	CH_3	4-二氟甲氧基苯基	CH_3
1.657	CH_3	2-二氟甲基苯基	CH_3
1.658	CH_3	3-二氟甲基苯基	CH_3
1.659	CH_3	4-二氟甲基苯基	CH_3
1.660	CH_3	2-三氟甲基苯基	CH_3
1.661	CH_3	3-三氟甲基苯基	CH_3
1.662	CH_3	4-三氟甲基苯基	CH_3
1.663	CH_3	2-三氟甲氧基苯基	CH_3
1.664	CH_3	3-三氟甲氧基苯基	CH_3
1.665	CH_3	4-三氟甲氧基苯基	CH_3
1.666	CH_3	4-甲硫基苯基	CH_3
1.667	CH_3	4-甲基亞磺醯基苯基	CH_3
1.668	CH_3	4-甲基磺醯基苯基	CH_3
1.669	CH_3	4-三氟甲硫基苯基	CH_3
1.670	CH_3	4-三氟甲基亞磺醯基苯基	CH_3
1.671	CH_3	4-三氟甲基磺醯基苯基	CH_3
1.672	CH_3	2,3-二氟苯基	CH_3
1.673	CH_3	2,4-二氟苯基	CH_3
1.674	CH_3	2,5-二氟苯基	CH_3
1.675	CH_3	2,6-二氟苯基	CH_3
1.676	CH_3	3,4-二氟苯基	CH_3
1.677	CH_3	3,5-二氟苯基	CH_3
1.678	CH_3	2,3-二氯苯基	CH_3

1.679	CH_3	2,4-二氯苯基	CH_3
1.680	CH_3	2,5-二氯苯基	CH_3
1.681	CH_3	2,6-二氯苯基	CH_3
1.682	CH_3	3,4-二氯苯基	CH_3
1.683	CH_3	3,4-二氯苯基	CH_3
1.684	CH_3	4-氯基-2-氰苯基	CH_3
1.685	CH_3	4-氯基-3-氰苯基	CH_3
1.686	CH_3	4-氯基-2-氟苯基	CH_3
1.687	CH_3	4-氯基-3-氟苯基	CH_3
1.688	CH_3	4-氯基-2-甲氧基苯基	CH_3
1.689	CH_3	4-氯基-3-甲氧基苯基	CH_3
1.690	CH_3	4-氯基-2-甲苯基	CH_3
1.691	CH_3	4-氯基-3-甲苯基	CH_3
1.692	CH_3	4-氯基-2-二氟甲氧基苯基	CH_3
1.693	CH_3	4-氯基-3-二氟甲氧基苯基	CH_3
1.694	CH_3	4-氯基-2-三氟甲氧基苯基	CH_3
1.695	CH_3	4-氯基-3-三氟甲氧基苯基	CH_3
1.696	CH_3	4-氯基-2-二氟甲苯基	CH_3
1.697	CH_3	4-氯基-3-二氟甲苯基	CH_3
1.698	CH_3	4-氯基-2-三氟甲苯基	CH_3
1.699	CH_3	4-氯基-3-三氟甲苯基	CH_3
1.700	CH_3	4-氯基-2,3-二氟苯基	CH_3
1.701	CH_3	4-氯基-2,5-二氟苯基	CH_3
1.702	CH_3	4-氯基-2,6-二氟苯基	CH_3

1.703	CH_3	2,4-二氯基-3-氟苯基	CH_3
1.704	CH_3	2,4-二氯基-5-氟苯基	CH_3
1.705	CH_3	2,4-二氯基-6-氟苯基	CH_3
1.706	CH_3	2,3,4-三氯苯基	CH_3
1.707	CH_3	2,3,5-三氯苯基	CH_3
1.708	CH_3	2,3,6-三氯苯基	CH_3
1.709	CH_3	2,4,5-三氯苯基	CH_3
1.710	CH_3	2,4,6-三氯苯基	CH_3
1.711	CH_3	2,3,4-三氟苯基	CH_3
1.712	CH_3	2,3,5-三氟苯基	CH_3
1.713	CH_3	2,3,6-三氟苯基	CH_3
1.714	CH_3	2,4,5-三氟苯基	CH_3
1.715	CH_3	2,4,6-三氟苯基	CH_3
1.716	CH_3	2-氟基-4-三氟甲苯基	CH_3
1.717	CH_3	3-氟基-4-三氟甲苯基	CH_3
1.718	CH_3	2-氯基吡啶-5-基	CH_3
1.719	CH_3	3-氯基吡啶-5-基	CH_3
1.720	CH_3	2-甲基吡啶-5-基	CH_3
1.721	CH_3	3-甲基吡啶-5-基	CH_3
1.722	CH_3	2-三氟甲基吡啶-5-基	CH_3
1.723	CH_3	3-三氟甲基吡啶-5-基	CH_3
1.724	CH_3	2-氯基-3-甲基吡啶-5-基	CH_3
1.725	CH_3	2-氯基-4-甲基吡啶-5-基	CH_3
1.726	CH_3	6-氯基-2-甲基吡啶-3-基	CH_3

1.727	CH_3	2,3-二氯基吡啶-5-基	CH_3
1.728	CH_3	2,4-二氯基吡啶-5-基	CH_3
1.729	CH_3	2,6-二氯基吡啶-3-基	CH_3
1.730	CH_3	吡咁-2-基	CH_3
1.731	CH_3	2-氯基吡咁-5-基	CH_3
1.732	CH_3	2-溴基吡咁-5-基	CH_3
1.733	CH_3	嗒咁-3-基	CH_3
1.734	CH_3	6-溴基嗒咁-3-基	CH_3
1.735	CH_3	6-氯基嗒咁-3-基	CH_3
1.736	CH_3	嘧啶-5-基	CH_3
1.737	CH_3	2-溴基嘧啶-5-基	CH_3
1.738	CH_3	5-溴基嘧啶-2-基	CH_3
1.739	CH_3	2-氯基嘧啶-5-基	CH_3
1.740	CH_3	5-氯基嘧啶-2-基	CH_3
1.741	CH_3	2-呋喃基	CH_3
1.742	CH_3	3-呋喃基	CH_3
1.743	CH_3	2-噻吩基	CH_3
1.744	CH_3	3-噻吩基	CH_3
1.745	CH_3	4-溴基噻吩-2-基	CH_3
1.746	CH_3	5-溴基噻吩-2-基	CH_3
1.747	CH_3	4-氯基噻吩-2-基	CH_3
1.748	CH_3	5-氯基噻吩-2-基	CH_3
1.749	CH_3	吡唑-1-基	CH_3
1.750	CH_3	3-氯基吡唑-1-基	CH_3

1.751	CH_3	4-氯基吡唑-1-基	CH_3
1.752	CH_3	1-甲基吡唑-4-基	CH_3
1.753	CH_3	1-甲基-3-三氟甲基吡唑-5-基	CH_3
1.754	CH_3	2-噻唑基	CH_3
1.755	CH_3	4-甲基噻唑-2-基	CH_3
1.756	CH_3	5-甲基噻唑-2-基	CH_3
1.757	CH_3	苯基	CH_3CH_2
1.758	CH_3	2-氟苯基	CH_3CH_2
1.759	CH_3	3-氟苯基	CH_3CH_2
1.760	CH_3	4-氟苯基	CH_3CH_2
1.761	CH_3	2-氯苯基	CH_3CH_2
1.762	CH_3	3-氯苯基	CH_3CH_2
1.763	CH_3	4-氯苯基	CH_3CH_2
1.764	CH_3	2-溴苯基	CH_3CH_2
1.765	CH_3	3-溴苯基	CH_3CH_2
1.766	CH_3	4-溴苯基	CH_3CH_2
1.767	CH_3	4-第三丁基	CH_3CH_2
1.768	CH_3	2-碘苯基	CH_3CH_2
1.769	CH_3	3-碘苯基	CH_3CH_2
1.770	CH_3	4-碘苯基	CH_3CH_2
1.771	CH_3	2-甲苯基	CH_3CH_2
1.772	CH_3	3-甲苯基	CH_3CH_2
1.773	CH_3	4-甲苯基	CH_3CH_2
1.774	CH_3	2-氰苯基	CH_3CH_2

1.775	CH_3	3-氰苯基	CH_3CH_2
1.776	CH_3	4-氰苯基	CH_3CH_2
1.777	CH_3	2-甲氧基苯基	CH_3CH_2
1.778	CH_3	3-甲氧基苯基	CH_3CH_2
1.779	CH_3	4-甲氧基苯基	CH_3CH_2
1.780	CH_3	2-二氟甲氧基苯基	CH_3CH_2
1.781	CH_3	3-二氟甲氧基苯基	CH_3CH_2
1.782	CH_3	4-二氟甲氧基苯基	CH_3CH_2
1.783	CH_3	2-二氟甲基苯基	CH_3CH_2
1.784	CH_3	3-二氟甲基苯基	CH_3CH_2
1.785	CH_3	4-二氟甲基苯基	CH_3CH_2
1.786	CH_3	2-三氟甲基苯基	CH_3CH_2
1.787	CH_3	3-三氟甲基苯基	CH_3CH_2
1.788	CH_3	4-三氟甲基苯基	CH_3CH_2
1.789	CH_3	2-三氟甲氧基苯基	CH_3CH_2
1.790	CH_3	3-三氟甲氧基苯基	CH_3CH_2
1.791	CH_3	4-三氟甲氧基苯基	CH_3CH_2
1.792	CH_3	4-甲硫基苯基	CH_3CH_2
1.793	CH_3	4-甲基亞磺醯基苯基	CH_3CH_2
1.794	CH_3	4-甲基磺醯基苯基	CH_3CH_2
1.795	CH_3	4-三氟甲硫基苯基	CH_3CH_2
1.796	CH_3	4-三氟甲基亞磺醯基苯基	CH_3CH_2
1.797	CH_3	4-三氟甲基磺醯基苯基	CH_3CH_2
1.798	CH_3	2,3-二氟苯基	CH_3CH_2

1.799	CH_3	2,4-二氟苯基	CH_3CH_2
1.800	CH_3	2,5-二氟苯基	CH_3CH_2
1.801	CH_3	2,6-二氟苯基	CH_3CH_2
1.802	CH_3	3,4-二氟苯基	CH_3CH_2
1.803	CH_3	3,5-二氟苯基	CH_3CH_2
1.804	CH_3	2,3-二氯苯基	CH_3CH_2
1.805	CH_3	2,4-二氯苯基	CH_3CH_2
1.806	CH_3	2,5-二氯苯基	CH_3CH_2
1.807	CH_3	2,6-二氯苯基	CH_3CH_2
1.808	CH_3	3,4-二氯苯基	CH_3CH_2
1.809	CH_3	3,4-二氯苯基	CH_3CH_2
1.810	CH_3	4-氯基-2-氰苯基	CH_3CH_2
1.811	CH_3	4-氯基-3-氰苯基	CH_3CH_2
1.812	CH_3	4-氯基-2-氟苯基	CH_3CH_2
1.813	CH_3	4-氯基-3-氟苯基	CH_3CH_2
1.814	CH_3	4-氯基-2-甲氧基苯基	CH_3CH_2
1.815	CH_3	4-氯基-3-甲氧基苯基	CH_3CH_2
1.816	CH_3	4-氯基-2-甲苯基	CH_3CH_2
1.817	CH_3	4-氯基-3-甲苯基	CH_3CH_2
1.818	CH_3	4-氯基-2-二氟甲氧基苯基	CH_3CH_2
1.819	CH_3	4-氯基-3-二氟甲氧基苯基	CH_3CH_2
1.820	CH_3	4-氯基-2-三氟甲氧基苯基	CH_3CH_2
1.821	CH_3	4-氯基-3-三氟甲氧基苯基	CH_3CH_2
1.822	CH_3	4-氯基-2-二氟甲苯基	CH_3CH_2

1.823	CH_3	4-氯基-3-二氟甲苯基	CH_3CH_2
1.824	CH_3	4-氯基-2-三氟甲苯基	CH_3CH_2
1.825	CH_3	4-氯基-3-三氟甲苯基	CH_3CH_2
1.826	CH_3	4-氯基-2,3-二氟苯基	CH_3CH_2
1.827	CH_3	4-氯基-2,5-二氟苯基	CH_3CH_2
1.828	CH_3	4-氯基-2,6-二氟苯基	CH_3CH_2
1.829	CH_3	2,4-二氯基-3-氟苯基	CH_3CH_2
1.830	CH_3	2,4-二氯基-5-氟苯基	CH_3CH_2
1.831	CH_3	2,4-二氯基-6-氟苯基	CH_3CH_2
1.832	CH_3	2,3,4-三氯苯基	CH_3CH_2
1.833	CH_3	2,3,5-三氯苯基	CH_3CH_2
1.834	CH_3	2,3,6-三氯苯基	CH_3CH_2
1.835	CH_3	2,4,5-三氯苯基	CH_3CH_2
1.836	CH_3	2,4,6-三氯苯基	CH_3CH_2
1.837	CH_3	2,3,4-三氟苯基	CH_3CH_2
1.838	CH_3	2,3,5-三氟苯基	CH_3CH_2
1.839	CH_3	2,3,6-三氟苯基	CH_3CH_2
1.840	CH_3	2,4,5-三氟苯基	CH_3CH_2
1.841	CH_3	2,4,6-三氟苯基	CH_3CH_2
1.842	CH_3	2-氟基-4-三氟甲苯基	CH_3CH_2
1.843	CH_3	3-氟基-4-三氟甲苯基	CH_3CH_2
1.844	CH_3	2-氯基吡啶-5-基	CH_3CH_2
1.845	CH_3	3-氯基吡啶-5-基	CH_3CH_2
1.846	CH_3	2-甲基吡啶-5-基	CH_3CH_2

1.847	CH_3	3-甲基吡啶-5-基	CH_3CH_2
1.848	CH_3	2-三氟甲基吡啶-5-基	CH_3CH_2
1.849	CH_3	3-三氟甲基吡啶-5-基	CH_3CH_2
1.850	CH_3	2-氯基-3-甲基吡啶-5-基	CH_3CH_2
1.851	CH_3	2-氯基-4-甲基吡啶-5-基	CH_3CH_2
1.852	CH_3	6-氯基-2-甲基吡啶-3-基	CH_3CH_2
1.853	CH_3	2,3-二氯基吡啶-5-基	CH_3CH_2
1.854	CH_3	2,4-二氯基吡啶-5-基	CH_3CH_2
1.855	CH_3	2,6-二氯基吡啶-3-基	CH_3CH_2
1.856	CH_3	吡咁-2-基	CH_3CH_2
1.857	CH_3	2-氯基吡咁-5-基	CH_3CH_2
1.858	CH_3	2-溴基吡咁-5-基	CH_3CH_2
1.859	CH_3	嗒咁-3-基	CH_3CH_2
1.860	CH_3	6-溴基嗒咁-3-基	CH_3CH_2
1.861	CH_3	6-氯基嗒咁-3-基	CH_3CH_2
1.862	CH_3	嘧啶-5-基	CH_3CH_2
1.863	CH_3	2-溴基嘧啶-5-基	CH_3CH_2
1.864	CH_3	5-溴基嘧啶-2-基	CH_3CH_2
1.865	CH_3	2-氯基嘧啶-5-基	CH_3CH_2
1.866	CH_3	5-氯基嘧啶-2-基	CH_3CH_2
1.867	CH_3	2-呋喃基	CH_3CH_2
1.868	CH_3	3-呋喃基	CH_3CH_2
1.869	CH_3	2-噻吩基	CH_3CH_2
1.870	CH_3	3-噻吩基	CH_3CH_2

1.871	CH_3	4-溴基噻吩-2-基	CH_3CH_2
1.872	CH_3	5-溴基噻吩-2-基	CH_3CH_2
1.873	CH_3	4-氯基噻吩-2-基	CH_3CH_2
1.874	CH_3	5-氯基噻吩-2-基	CH_3CH_2
1.875	CH_3	吡唑-1-基	CH_3CH_2
1.876	CH_3	3-氯基吡唑-1-基	CH_3CH_2
1.877	CH_3	4-氯基吡唑-1-基	CH_3CH_2
1.878	CH_3	1-甲基吡唑-4-基	CH_3CH_2
1.879	CH_3	1-甲基-3-三氟甲基吡唑-5-基	CH_3CH_2
1.880	CH_3	2-噻唑基	CH_3CH_2
1.881	CH_3	4-甲基噻唑-2-基	CH_3CH_2
1.882	CH_3	5-甲基噻唑-2-基	CH_3CH_2
1.883	CH_3CH_2	苯基	CH_3CH_2
1.884	CH_3CH_2	2-氟苯基	CH_3CH_2
1.885	CH_3CH_2	3-氟苯基	CH_3CH_2
1.886	CH_3CH_2	4-氟苯基	CH_3CH_2
1.887	CH_3CH_2	2-氯苯基	CH_3CH_2
1.888	CH_3CH_2	3-氯苯基	CH_3CH_2
1.889	CH_3CH_2	4-氯苯基	CH_3CH_2
1.890	CH_3CH_2	2-溴苯基	CH_3CH_2
1.891	CH_3CH_2	3-溴苯基	CH_3CH_2
1.892	CH_3CH_2	4-溴苯基	CH_3CH_2
1.893	CH_3CH_2	4-第三丁基	CH_3CH_2
1.894	CH_3CH_2	2-碘苯基	CH_3CH_2

1.895	CH_3CH_2	3-碘苯基	CH_3CH_2
1.896	CH_3CH_2	4-碘苯基	CH_3CH_2
1.897	CH_3CH_2	2-甲苯基	CH_3CH_2
1.898	CH_3CH_2	3-甲苯基	CH_3CH_2
1.899	CH_3CH_2	4-甲苯基	CH_3CH_2
1.900	CH_3CH_2	2-氰苯基	CH_3CH_2
1.901	CH_3CH_2	3-氰苯基	CH_3CH_2
1.902	CH_3CH_2	4-氰苯基	CH_3CH_2
1.903	CH_3CH_2	2-甲氧基苯基	CH_3CH_2
1.904	CH_3CH_2	3-甲氧基苯基	CH_3CH_2
1.905	CH_3CH_2	4-甲氧基苯基	CH_3CH_2
1.906	CH_3CH_2	2-二氟甲氧基苯基	CH_3CH_2
1.907	CH_3CH_2	3-二氟甲氧基苯基	CH_3CH_2
1.908	CH_3CH_2	4-二氟甲氧基苯基	CH_3CH_2
1.909	CH_3CH_2	2-二氟甲基苯基	CH_3CH_2
1.910	CH_3CH_2	3-二氟甲基苯基	CH_3CH_2
1.911	CH_3CH_2	4-二氟甲基苯基	CH_3CH_2
1.912	CH_3CH_2	2-三氟甲基苯基	CH_3CH_2
1.913	CH_3CH_2	3-三氟甲基苯基	CH_3CH_2
1.914	CH_3CH_2	4-三氟甲基苯基	CH_3CH_2
1.915	CH_3CH_2	2-三氟甲氧基苯基	CH_3CH_2
1.916	CH_3CH_2	3-三氟甲氧基苯基	CH_3CH_2
1.917	CH_3CH_2	4-三氟甲氧基苯基	CH_3CH_2
1.918	CH_3CH_2	4-甲硫基苯基	CH_3CH_2

1.919	CH_3CH_2	4-甲基亞磺醯基苯基	CH_3CH_2
1.920	CH_3CH_2	4-甲基磺醯基苯基	CH_3CH_2
1.921	CH_3CH_2	4-三氟甲硫基苯基	CH_3CH_2
1.922	CH_3CH_2	4-三氟甲基亞磺醯基苯基	CH_3CH_2
1.923	CH_3CH_2	4-三氟甲基磺醯基苯基	CH_3CH_2
1.924	CH_3CH_2	2,3-二氟苯基	CH_3CH_2
1.925	CH_3CH_2	2,4-二氟苯基	CH_3CH_2
1.926	CH_3CH_2	2,5-二氟苯基	CH_3CH_2
1.927	CH_3CH_2	2,6-二氟苯基	CH_3CH_2
1.928	CH_3CH_2	3,4-二氟苯基	CH_3CH_2
1.929	CH_3CH_2	3,5-二氟苯基	CH_3CH_2
1.930	CH_3CH_2	2,3-二氯苯基	CH_3CH_2
1.931	CH_3CH_2	2,4-二氯苯基	CH_3CH_2
1.932	CH_3CH_2	2,5-二氯苯基	CH_3CH_2
1.933	CH_3CH_2	2,6-二氯苯基	CH_3CH_2
1.934	CH_3CH_2	3,4-二氯苯基	CH_3CH_2
1.935	CH_3CH_2	3,4-二氯苯基	CH_3CH_2
1.936	CH_3CH_2	4-氯基-2-氰苯基	CH_3CH_2
1.937	CH_3CH_2	4-氯基-3-氰苯基	CH_3CH_2
1.938	CH_3CH_2	4-氯基-2-氟苯基	CH_3CH_2
1.939	CH_3CH_2	4-氯基-3-氟苯基	CH_3CH_2
1.940	CH_3CH_2	4-氯基-2-甲氧基苯基	CH_3CH_2
1.941	CH_3CH_2	4-氯基-3-甲氧基苯基	CH_3CH_2
1.942	CH_3CH_2	4-氯基-2-甲苯基	CH_3CH_2

1.943	CH_3CH_2	4-氯基-3-甲苯基	CH_3CH_2
1.944	CH_3CH_2	4-氯基-2-二氟甲氧基苯基	CH_3CH_2
1.945	CH_3CH_2	4-氯基-3-二氟甲氧基苯基	CH_3CH_2
1.946	CH_3CH_2	4-氯基-2-三氟甲氧基苯基	CH_3CH_2
1.947	CH_3CH_2	4-氯基-3-三氟甲氧基苯基	CH_3CH_2
1.948	CH_3CH_2	4-氯基-2-二氟甲苯基	CH_3CH_2
1.949	CH_3CH_2	4-氯基-3-二氟甲苯基	CH_3CH_2
1.950	CH_3CH_2	4-氯基-2-三氟甲苯基	CH_3CH_2
1.951	CH_3CH_2	4-氯基-3-三氟甲苯基	CH_3CH_2
1.952	CH_3CH_2	4-氯基-2,3-二氟苯基	CH_3CH_2
1.953	CH_3CH_2	4-氯基-2,5-二氟苯基	CH_3CH_2
1.954	CH_3CH_2	4-氯基-2,6-二氟苯基	CH_3CH_2
1.955	CH_3CH_2	2,4-二氯基-3-氟苯基	CH_3CH_2
1.956	CH_3CH_2	2,4-二氯基-5-氟苯基	CH_3CH_2
1.957	CH_3CH_2	2,4-二氯基-6-氟苯基	CH_3CH_2
1.958	CH_3CH_2	2,3,4-三氯苯基	CH_3CH_2
1.959	CH_3CH_2	2,3,5-三氯苯基	CH_3CH_2
1.960	CH_3CH_2	2,3,6-三氯苯基	CH_3CH_2
1.961	CH_3CH_2	2,4,5-三氯苯基	CH_3CH_2
1.962	CH_3CH_2	2,4,6-三氯苯基	CH_3CH_2
1.963	CH_3CH_2	2,3,4-三氟苯基	CH_3CH_2
1.964	CH_3CH_2	2,3,5-三氟苯基	CH_3CH_2
1.965	CH_3CH_2	2,3,6-三氟苯基	CH_3CH_2
1.966	CH_3CH_2	2,4,5-三氟苯基	CH_3CH_2

1.967	CH_3CH_2	2,4,6-三氟苯基	CH_3CH_2
1.968	CH_3CH_2	2-氟基-4-三氟甲苯基	CH_3CH_2
1.969	CH_3CH_2	3-氟基-4-三氟甲苯基	CH_3CH_2
1.970	CH_3CH_2	2-氯基吡啶-5-基	CH_3CH_2
1.971	CH_3CH_2	3-氯基吡啶-5-基	CH_3CH_2
1.972	CH_3CH_2	2-甲基吡啶-5-基	CH_3CH_2
1.973	CH_3CH_2	3-甲基吡啶-5-基	CH_3CH_2
1.974	CH_3CH_2	2-三氟甲基吡啶-5-基	CH_3CH_2
1.975	CH_3CH_2	3-三氟甲基吡啶-5-基	CH_3CH_2
1.976	CH_3CH_2	2-氯基-3-甲基吡啶-5-基	CH_3CH_2
1.977	CH_3CH_2	2-氯基-4-甲基吡啶-5-基	CH_3CH_2
1.978	CH_3CH_2	6-氯基-2-甲基吡啶-3-基	CH_3CH_2
1.979	CH_3CH_2	2,3-二氯基吡啶-5-基	CH_3CH_2
1.980	CH_3CH_2	2,4-二氯基吡啶-5-基	CH_3CH_2
1.981	CH_3CH_2	2,6-二氯基吡啶-3-基	CH_3CH_2
1.982	CH_3CH_2	吡咔-2-基	CH_3CH_2
1.983	CH_3CH_2	2-氯基吡咔-5-基	CH_3CH_2
1.984	CH_3CH_2	2-溴基吡咔-5-基	CH_3CH_2
1.985	CH_3CH_2	嗒咔-3-基	CH_3CH_2
1.986	CH_3CH_2	6-溴基嗒咔-3-基	CH_3CH_2
1.987	CH_3CH_2	6-氯基嗒咔-3-基	CH_3CH_2
1.988	CH_3CH_2	嘧啶-5-基	CH_3CH_2
1.889	CH_3CH_2	2-溴基嘧啶-5-基	CH_3CH_2
1.990	CH_3CH_2	5-溴基嘧啶-2-基	CH_3CH_2

1.991	CH_3CH_2	2-氯基嘧啶-5-基	CH_3CH_2
1.992	CH_3CH_2	5-氯基嘧啶-2-基	CH_3CH_2
1.993	CH_3CH_2	2-呋喃基	CH_3CH_2
1.994	CH_3CH_2	3-呋喃基	CH_3CH_2
1.995	CH_3CH_2	2-噻吩基	CH_3CH_2
1.996	CH_3CH_2	3-噻吩基	CH_3CH_2
1.997	CH_3CH_2	4-溴基噻吩-2-基	CH_3CH_2
1.998	CH_3CH_2	5-溴基噻吩-2-基	CH_3CH_2
1.999	CH_3CH_2	4-氯基噻吩-2-基	CH_3CH_2
1.1000	CH_3CH_2	5-氯基噻吩-2-基	CH_3CH_2
1.1001	CH_3CH_2	吡唑-1-基	CH_3CH_2
1.1002	CH_3CH_2	3-氯基吡唑-1-基	CH_3CH_2
1.803	CH_3CH_2	4-氯基吡唑-1-基	CH_3CH_2
1.1004	CH_3CH_2	1-甲基吡唑-4-基	CH_3CH_2
1.1005	CH_3CH_2	1-甲基-3-三氟甲基吡唑-5-基	CH_3CH_2
1.1006	CH_3CH_2	2-噻唑基	CH_3CH_2
1.1007	CH_3CH_2	4-甲基噻唑-2-基	CH_3CH_2
1.1008	CH_3CH_2	5-甲基噻唑-2-基	CH_3CH_2
1.1009	CH_3CH_2	苯基	CH_3O
1.1010	CH_3CH_2	2-氟苯基	CH_3O
1.1011	CH_3CH_2	3-氟苯基	CH_3O
1.1012	CH_3CH_2	4-氟苯基	CH_3O
1.1013	CH_3CH_2	2-氯苯基	CH_3O
1.1014	CH_3CH_2	3-氯苯基	CH_3O

1.1015	CH_3CH_2	4-氯苯基	CH_3O
1.1016	CH_3CH_2	2-溴苯基	CH_3O
1.1017	CH_3CH_2	3-溴苯基	CH_3O
1.1018	CH_3CH_2	4-溴苯基	CH_3O
1.1019	CH_3CH_2	4-第三丁基	CH_3O
1.1020	CH_3CH_2	2-碘苯基	CH_3O
1.1021	CH_3CH_2	3-碘苯基	CH_3O
1.1022	CH_3CH_2	4-碘苯基	CH_3O
1.1023	CH_3CH_2	2-甲苯基	CH_3O
1.1024	CH_3CH_2	3-甲苯基	CH_3O
1.1025	CH_3CH_2	4-甲苯基	CH_3O
1.1026	CH_3CH_2	2-氰苯基	CH_3O
1.1027	CH_3CH_2	3-氰苯基	CH_3O
1.1028	CH_3CH_2	4-氰苯基	CH_3O
1.1029	CH_3CH_2	2-甲氧基苯基	CH_3O
1.1030	CH_3CH_2	3-甲氧基苯基	CH_3O
1.1031	CH_3CH_2	4-甲氧基苯基	CH_3O
1.1032	CH_3CH_2	2-二氟甲氧基苯基	CH_3O
1.1033	CH_3CH_2	3-二氟甲氧基苯基	CH_3O
1.1034	CH_3CH_2	4-二氟甲氧基苯基	CH_3O
1.1035	CH_3CH_2	2-二氟甲基苯基	CH_3O
1.1036	CH_3CH_2	3-二氟甲基苯基	CH_3O
1.1037	CH_3CH_2	4-二氟甲基苯基	CH_3O
1.1038	CH_3CH_2	2-三氟甲基苯基	CH_3O

1.1039	CH_3CH_2	3-三氟甲基苯基	CH_3O
1.1040	CH_3CH_2	4-三氟甲基苯基	CH_3O
1.1041	CH_3CH_2	2-三氟甲氧基苯基	CH_3O
1.1042	CH_3CH_2	3-三氟甲氧基苯基	CH_3O
1.1043	CH_3CH_2	4-三氟甲氧基苯基	CH_3O
1.1044	CH_3CH_2	4-甲硫基苯基	CH_3O
1.1045	CH_3CH_2	4-甲基亞磺醯基苯基	CH_3O
1.1046	CH_3CH_2	4-甲基磺醯基苯基	CH_3O
1.1047	CH_3CH_2	4-三氟甲硫基苯基	CH_3O
1.1048	CH_3CH_2	4-三氟甲基亞磺醯基苯基	CH_3O
1.1049	CH_3CH_2	4-三氟甲基磺醯基苯基	CH_3O
1.1050	CH_3CH_2	2,3-二氟苯基	CH_3O
1.1051	CH_3CH_2	2,4-二氟苯基	CH_3O
1.1052	CH_3CH_2	2,5-二氟苯基	CH_3O
1.1053	CH_3CH_2	2,6-二氟苯基	CH_3O
1.1054	CH_3CH_2	3,4-二氟苯基	CH_3O
1.1055	CH_3CH_2	3,5-二氟苯基	CH_3O
1.1056	CH_3CH_2	2,3-二氯苯基	CH_3O
1.1057	CH_3CH_2	2,4-二氯苯基	CH_3O
1.1058	CH_3CH_2	2,5-二氯苯基	CH_3O
1.1059	CH_3CH_2	2,6-二氯苯基	CH_3O
1.1060	CH_3CH_2	3,4-二氯苯基	CH_3O
1.1061	CH_3CH_2	3,4-二氯苯基	CH_3O
1.1062	CH_3CH_2	4-氯基-2-氰苯基	CH_3O

1.1063	CH_3CH_2	4-氯基-3-氰苯基	CH_3O
1.1064	CH_3CH_2	4-氯基-2-氟苯基	CH_3O
1.1065	CH_3CH_2	4-氯基-3-氟苯基	CH_3O
1.1066	CH_3CH_2	4-氯基-2-甲氧基苯基	CH_3O
1.1067	CH_3CH_2	4-氯基-3-甲氧基苯基	CH_3O
1.1068	CH_3CH_2	4-氯基-2-甲苯基	CH_3O
1.1069	CH_3CH_2	4-氯基-3-甲苯基	CH_3O
1.1070	CH_3CH_2	4-氯基-2-二氟甲氧基苯基	CH_3O
1.1071	CH_3CH_2	4-氯基-3-二氟甲氧基苯基	CH_3O
1.1072	CH_3CH_2	4-氯基-2-三氟甲氧基苯基	CH_3O
1.1073	CH_3CH_2	4-氯基-3-三氟甲氧基苯基	CH_3O
1.1074	CH_3CH_2	4-氯基-2-二氟甲苯基	CH_3O
1.1075	CH_3CH_2	4-氯基-3-二氟甲苯基	CH_3O
1.1076	CH_3CH_2	4-氯基-2-三氟甲苯基	CH_3O
1.1077	CH_3CH_2	4-氯基-3-三氟甲苯基	CH_3O
1.1078	CH_3CH_2	4-氯基-2,3-二氟苯基	CH_3O
1.1079	CH_3CH_2	4-氯基-2,5-二氟苯基	CH_3O
1.1080	CH_3CH_2	4-氯基-2,6-二氟苯基	CH_3O
1.1081	CH_3CH_2	2,4-二氯基-3-氟苯基	CH_3O
1.1082	CH_3CH_2	2,4-二氯基-5-氟苯基	CH_3O
1.1083	CH_3CH_2	2,4-二氯基-6-氟苯基	CH_3O
1.1084	CH_3CH_2	2,3,4-三氯苯基	CH_3O
1.1085	CH_3CH_2	2,3,5-三氯苯基	CH_3O
1.1086	CH_3CH_2	2,3,6-三氯苯基	CH_3O

1.1087	CH_3CH_2	2,4,5-三氯苯基	CH_3O
1.1088	CH_3CH_2	2,4,6-三氯苯基	CH_3O
1.1089	CH_3CH_2	2,3,4-三氟苯基	CH_3O
1.1090	CH_3CH_2	2,3,5-三氟苯基	CH_3O
1.1091	CH_3CH_2	2,3,6-三氟苯基	CH_3O
1.1092	CH_3CH_2	2,4,5-三氟苯基	CH_3O
1.1093	CH_3CH_2	2,4,6-三氟苯基	CH_3O
1.1094	CH_3CH_2	2-氟基-4-三氟甲苯基	CH_3O
1.1095	CH_3CH_2	3-氟基-4-三氟甲苯基	CH_3O
1.1096	CH_3CH_2	2-氯基吡啶-5-基	CH_3O
1.1097	CH_3CH_2	3-氯基吡啶-5-基	CH_3O
1.1098	CH_3CH_2	2-甲基吡啶-5-基	CH_3O
1.1099	CH_3CH_2	3-甲基吡啶-5-基	CH_3O
1.1100	CH_3CH_2	2-三氟甲基吡啶-5-基	CH_3O
1.1101	CH_3CH_2	3-三氟甲基吡啶-5-基	CH_3O
1.1102	CH_3CH_2	2-氯基-3-甲基吡啶-5-基	CH_3O
1.1103	CH_3CH_2	2-氯基-4-甲基吡啶-5-基	CH_3O
1.1104	CH_3CH_2	6-氯基-2-甲基吡啶-3-基	CH_3O
1.1105	CH_3CH_2	2,3-二氯基吡啶-5-基	CH_3O
1.1106	CH_3CH_2	2,4-二氯基吡啶-5-基	CH_3O
1.1107	CH_3CH_2	2,6-二氯基吡啶-3-基	CH_3O
1.1108	CH_3CH_2	吡咔-2-基	CH_3O
1.1109	CH_3CH_2	2-氯基吡咔-5-基	CH_3O
1.1110	CH_3CH_2	2-溴基吡咔-5-基	CH_3O

1.1111	CH_3CH_2	嗒呯-3-基	CH_3O
1.1112	CH_3CH_2	6-溴基嗒呯-3-基	CH_3O
1.1113	CH_3CH_2	6-氯基嗒呯-3-基	CH_3O
1.1114	CH_3CH_2	嘧啶-5-基	CH_3O
1.1115	CH_3CH_2	2-溴基嘧啶-5-基	CH_3O
1.1116	CH_3CH_2	5-溴基嘧啶-2-基	CH_3O
1.1117	CH_3CH_2	2-氯基嘧啶-5-基	CH_3O
1.1118	CH_3CH_2	5-氯基嘧啶-2-基	CH_3O
1.1119	CH_3CH_2	2-呋喃基	CH_3O
1.1120	CH_3CH_2	3-呋喃基	CH_3O
1.1121	CH_3CH_2	2-噻吩基	CH_3O
1.1122	CH_3CH_2	3-噻吩基	CH_3O
1.1123	CH_3CH_2	4-溴基噻吩-2-基	CH_3O
1.1124	CH_3CH_2	5-溴基噻吩-2-基	CH_3O
1.1125	CH_3CH_2	4-氯基噻吩-2-基	CH_3O
1.1126	CH_3CH_2	5-氯基噻吩-2-基	CH_3O
1.1127	CH_3CH_2	吡唑-1-基	CH_3O
1.1128	CH_3CH_2	3-氯基吡唑-1-基	CH_3O
1.1129	CH_3CH_2	4-氯基吡唑-1-基	CH_3O
1.1130	CH_3CH_2	1-甲基吡唑-4-基	CH_3O
1.1131	CH_3CH_2	1-甲基-3-三氟甲基吡唑-5-基	CH_3O
1.1132	CH_3CH_2	2-噻唑基	CH_3O
1.1133	CH_3CH_2	4-甲基噻唑-2-基	CH_3O
1.1134	CH_3CH_2	5-甲基噻唑-2-基	CH_3O

表 2：

此表涵蓋 1134 種下列 T-1 類型的化合物，其中 Y 為 O，R^4 為甲基，R^5，R^6 和 R^7 為氫，G 為氫且 R^1，R^2 和 R^3 為如表 1 中所定義者。

表 3：

此表涵蓋 1134 種下列 T-1 類型的化合物，其中 Y 為 O，R^4 和 R^5 為甲基，R^6 和 R^7 為氫，G 為氫且 R^1，R^2 和 R^3 為如表 1 中所定義者。

表 4：

此表涵蓋 1134 種下列 T-1 類型的化合物，其中 Y 為 O，R^4 和 R^6 為甲基，R^5 和 R^7 為氫，G 為氫且 R^1，R^2 和 R^3 為如表 1 中所定義者。

表 5：

此表涵蓋 1134 種下列 T-1 類型的化合物，其中 Y 為 O，R^4 和 R^5 和 R^6 為甲基，R^7 為氫，G 為氫且 R^1，R^2 和 R^3 為如表 1 中所定義者。

表 6：

此表涵蓋 1134 種下列 T-1 類型的化合物，其中 Y 為 O，R^4，R^5 和 R^6 和 R^7 為甲基，G 為氫且 R^1，R^2 和 R^3 為如表 1 中所定義者。

表 7：

此表涵蓋 1134 種下列 T-1 類型的化合物，其中 Y 為 O，R^4，R^5 和 R^6 為甲基，R^7 為甲氧基甲基，G 為氫且 R^1，R^2 和 R^3 為如表 1 中所定義者。

表 8：

此表涵蓋 1134 種下列 T-1 類型的化合物，其中 Y 為 S，R^4，R^5 R^6 和 R^7 為氫，G 為氫且 R^1，R^2 和 R^3 為如表 1 中所定義者。

表 9：

此表涵蓋 1134 種下列 T-1 類型的化合物，其中 Y 為 S，R^4 為甲基，R^5，R^6 和 R^7 為氫，G 為氫且 R^1，R^2 和 R^3 為如表 1 中所定義者。

表 10：

此表涵蓋 1134 種下列 T-1 類型的化合物，其中 Y 為 S，R^4 和 R^5 為甲基，R^6 和 R^7 為氫，G 為氫且 R^1，R^2 和 R^3 為如表 1 中所定義者。

表 11：

此表涵蓋 1134 種下列 T-1 類型的化合物，其中 Y 為 S，R^4 和 R^6 為甲基，R^5 和 R^7 為氫，G 為氫且 R^1，R^2 和 R^3 為如表 1 中所定義者。

表 12：

此表涵蓋 1134 種下列 T-1 類型的化合物，其中 Y 為 S，R^4，R^5 和 R^6 為甲基，R^7 為氫，G 為氫且 R^1，R^2 和 R^3 為如表 1 中所定義者。

表 13：

此表涵蓋 1134 種下列 T-1 類型的化合物，其中 Y 為 S，R^4，R^5，R^6 和 R^7 為甲基，G 為氫且 R^1，R^2 和 R^3 為如表 1 中所定義者。

表 14：

此表涵蓋 1134 種下列 T-1 類型的化合物，其中 Y 為 S=O，R^4，R^5，R^6 和 R^7 為氫，G 為氫且 R^1，R^2 和 R^3 為如表 1 中所定義者。

表 15：

此表涵蓋 1134 種下列 T-1 類型的化合物，其中 Y 為 S=O，R^4 為甲基，R^5，R^6 和 R^7 為氫，G 為氫且 R^1，R^2 和 R^3 為如表 1 中所定義者。

表 16：

此表涵蓋 1134 種下列 T-1 類型的化合物，其中 Y 為 S=O，R^4 和 R^5 為甲基，R^6 和 R^7 為氫，G 為氫且 R^1，R^2 和 R^3 為如表 1 中所定義者。

表 17：

此表涵蓋 1134 種下列 T-1 類型的化合物，其中 Y 為 S=O，R^4 和 R^6 為甲基，R^5 和 R^7 為氫，G 為氫且 R^1，R^2 和 R^3 為如表 1 中所定義者。

表 18：

此表涵蓋 1134 種下列 T-1 類型的化合物，其中 Y 為 S=O，R^4，R^5 和 R^6 為甲基，R^7 為氫，G 為氫且 R^1，R^2 和 R^3 為如表 1 中所定義者。

表 19：

此表涵蓋 1134 種下列 T-1 類型的化合物，其中 Y 為 S=O，R^4，R^5 R^6 和 R^7 為甲基，G 為氫且 R^1，R^2 和 R^3 為如表 1 中所定義者。

表 20：

此表涵蓋 1134 種下列 T-1 類型的化合物，其中 Y 為 $S(=O)_2$，R^4，R^5，R^6 和 R^7 為氫，G 為氫且 R^1，R^2 和 R^3 為如表 1 中所定義者。

表 21：

此表涵蓋 1134 種下列 T-1 類型的化合物，其中 Y 為 $S(=O)_2$，R^4 為甲基，R^5，R^6 和 R^7 為氫，G 為氫且 R^1，R^2 和 R^3 為如表 1 中所定義者。

表 22：

此表涵蓋 1134 種下列 T-1 類型的化合物，其中 Y 為 $S(=O)_2$，R^4 和 R^5 為甲基，R^6 和 R^7 為氫，G 為氫且 R^1，R^2 和 R^3 為如表 1 中所定義者。

表 23：

此表涵蓋 1134 種下列 T-1 類型的化合物，其中 Y 為 $S(=O)_2$，R^4 和 R^6 為甲基，R^5 和 R^7 為氫，G 為氫且 R^1，R^2 和 R^3 為如表 1 中所定義者。

表 24：

此表涵蓋 1134 種下列 T-1 類型的化合物，其中 Y 為 $S(=O)_2$，R^4，R^5 和 R^6 為甲基，R^7 為氫，G 為氫且 R^1，R^2 和 R^3 為如表 1 中所定義者。

表 25：

此表涵蓋 1134 種下列 T-1 類型的化合物，其中 Y 為 $S(=O)_2$，R^4，R^5 R^6 和 R^7 為甲基，G 為氫且 R^1，R^2 和 R^3 為如表 1 中所定義者。

表 26：

此表涵蓋 1134 種下列 T-1 類型的化合物，其中 Y 為 C=O，R^4 和 R^5 為甲基，R^6 和 R^7 為氫，G 為氫且 R^1，R^2 和 R^3 為如表 1 中所定義者。

表 27：

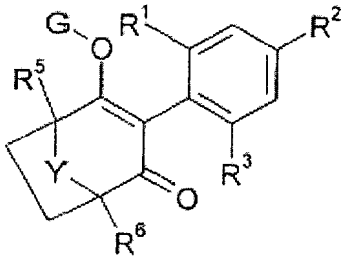
此表涵蓋 1134 種下列 T-1 類型的化合物，其中 Y 為 C=O，R^4，R^5 和 R^6 為甲基，R^7 為氫，G 為氫且 R^1，R^2 和 R^3 為如表 1 中所定義者。

表 28：

此表涵蓋 1134 種下列 T-1 類型的化合物，其中 Y 為 C=O，R^4，R^5，R^6 和 R^7 為甲基，G 為氫且 R^1，R^2 和 R^3 為如表 1 中所定義者。

表 29：

此表涵蓋 1134 種下列 T-2 類型的化合物，



T-2

其中 Y 為 O，R^5 和 R^6 為氫，G 為氫且 R^1，R^2 和 R^3 為如表 1 中所定義者。

表 30：

此表涵蓋 1134 種下列 T-2 類型的化合物，其中 Y 為 O，R^5 為氫，和 R^6 為甲基，G 為氫且 R^1，R^2 和 R^3 為如表 1 中

所定義者。

表 31：

此表涵蓋 1134 種下列 T-2 類型的化合物，其中 Y 為 O，R^5 和 R^6 為甲基，G 為氫且 R^1，R^2 和 R^3 為如表 1 中所定義者。

表 32：

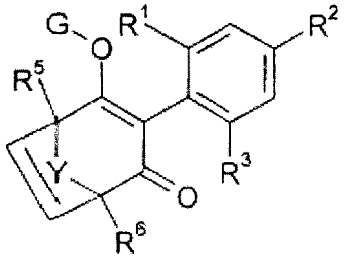
此表涵蓋 1134 種下列 T-2 類型的化合物，其中 Y 為 O，R^5 為氫且 R^6 為甲氧基甲基，G 為氫且 R^1，R^2 和 R^3 為如表 1 中所定義者。

表 33：

此表涵蓋 1134 種下列 T-2 類型的化合物，其中 Y 為 O，R^5 為氫且 R^6 為乙氧基甲基，G 為氫且 R^1，R^2 和 R^3 為如表 1 中所定義者。

表 34：

此表涵蓋 1134 種下列 T-3 類型的化合物，



T-3

其中 Y 為 O，R^5 和 R^6 為氫，G 為氫且 R^1，R^2 和 R^3 為如表 1 中所定義者。

表 35：

此表涵蓋 1134 種下列 T-3 類型的化合物，其中 Y 為 O，R^5 為氫且 R^6 為甲基，G 為氫且 R^1，R^2 和 R^3 為如表 1 中所

定義者。

表 36：

此表涵蓋 1134 種下列 T-3 類型的化合物，其中 Y 為 O，R^5 和 R^6 為甲基，G 為氫且 R^1，R^2 和 R^3 為如表 1 中所定義者。

表 37：

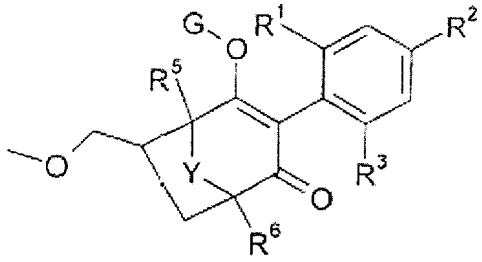
此表涵蓋 1134 種下列 T-3 類型的化合物，其中 Y 為 O，R^5 為氫，R^6 為甲氧基甲基，G 為氫且 R^1，R^2 和 R^3 為如表 1 中所定義者。

表 38：

此表涵蓋 1134 種下列 T-3 類型的化合物，其中 Y 為 O，R^5 為氫，R^6 為乙氧基甲基，G 為氫且 R^1，R^2 和 R^3 為如表 1 中所定義者。

表 39：

此表涵蓋 1134 種下列 T-4 類型的化合物：



T-4

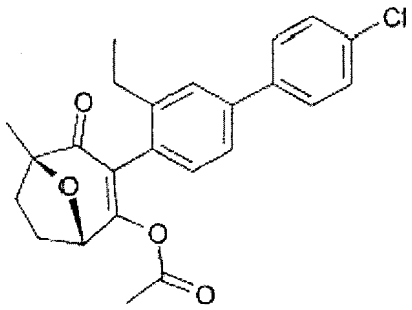
其中 Y 為 O，R^5 和 R^6 為氫，G 為氫且 R^1，R^2 和 R^3 為如表 1 中所定義者。

表 40：

此表涵蓋 1134 種下列 T-4 類型的化合物，其中 Y 為 O，

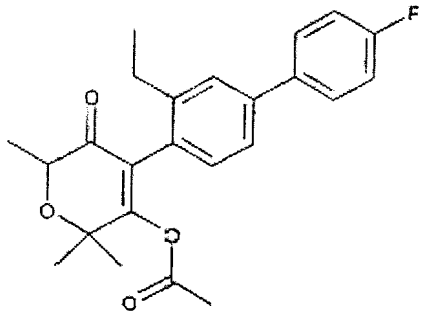
R^5為甲基，且R^6為氫，G為氫且R^1，R^2和R^3為如表1中所定義者。

實施例 21：乙酸(1S*,5R*)-3-(4'-氯-3-乙基聯苯-4-基)-5-甲基-4-氧代-8-噁二環[3.2.1]-辛-2-烯-2-基酯的製備



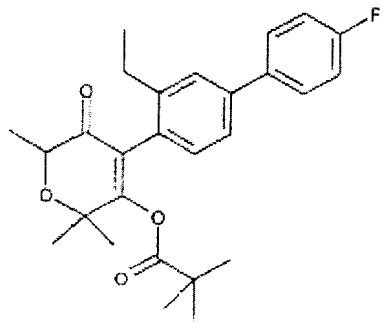
將三乙胺(0.12毫升，0.88毫莫耳)加入(1R*,5S*)-3-(4'-氯-3-乙基聯苯-4-基)-1-甲基-8-噁二環[3.2.1]-辛烷-2,4-二酮(75毫克，0.20毫莫耳)於二氯甲烷(5毫升)中的溶液中，將此混合物冷卻至0℃。滴加入乙醯氯(0.07毫升，0.88毫莫耳)，此反應於0℃經攪拌6小時。將此反應混合物倒入水中，以二氯甲烷萃取之(3x15毫升)。合併有機萃取物，於無水硫酸鈉乾燥，過濾，濾液在減壓之下被蒸發，製得(1S*,5R*)-3-(4'-氯-3-乙基聯苯-4-基)-5-甲基-4-氧代-8-噁二環[3.2.1]-辛-2-烯-2-基酯(83毫克)。

實施例 22：乙酸-4-(3-乙基-4'-氟聯苯-4-基)-2,2,6-三甲基-5-氧代-5,6-二氫-2H-吡喃-3-基酯的製備



對 4-(3-乙基-4'-氟聯苯-4-基)-2,2,6-三甲基吡喃-3,5-二酮(0.125 克，0.35 毫莫耳)於二氯甲烷(5 毫升)中的溶液加入三乙胺(0.2 毫升，1.38 毫莫耳)，將此反應混合物冷卻至 0℃。於 0℃緩慢加入乙醯氯(0.22 克，2.8 毫莫耳)，混合物於 0℃經攪拌 5 小時。反應混合物經水稀釋，以二氯甲烷(3x25 毫升)萃取。合併有機萃取物，於無水硫酸鈉乾燥，在減壓之下濃縮。殘留物於矽膠上經管柱層析純化而提供呈白色固體的乙酸-4-(3-乙基-4'-氟聯苯-4-基)-2,2,6-三甲基-5-氧代-5,6-二氫-2H-吡喃-3-基酯(0.085 克)。

實施例 23：2,2-二甲基丙酸-4-(3-乙基-4'-氟聯苯-4-基)-2,2,6-三甲基-5-氧代-5,6-二氫-2H-吡喃-3-基酯的製備

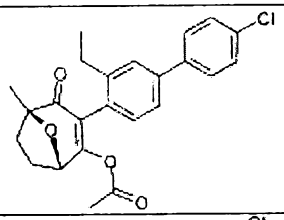
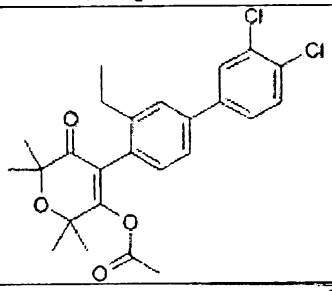
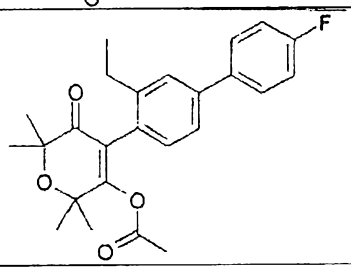


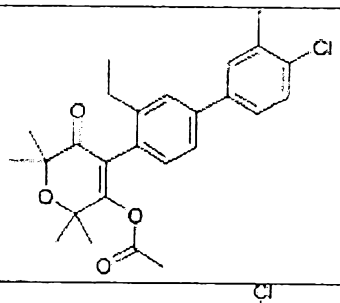
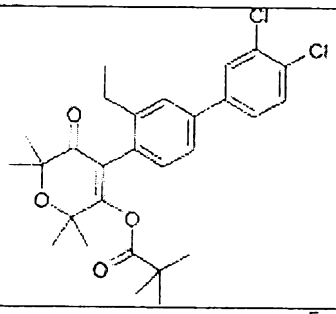
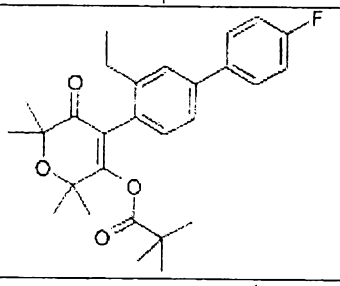
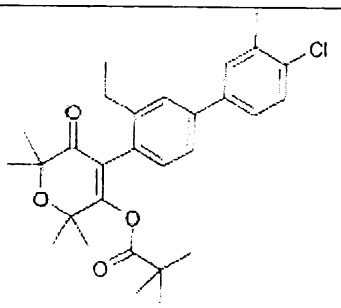
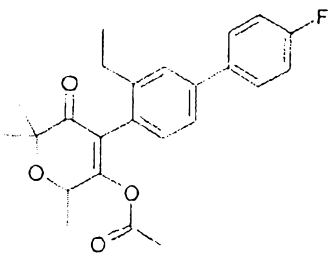
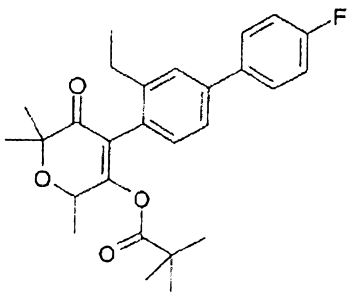
對 4-(3-乙基-4'-氟聯苯-4-基)-2,2,6-三甲基吡喃-3,5-二酮(0.125 克，0.35 毫莫耳)於二氯甲烷(5 毫升)中的溶液加入三乙胺(0.2 毫升，1.38 毫莫耳)，將此反應混合物冷卻至 0

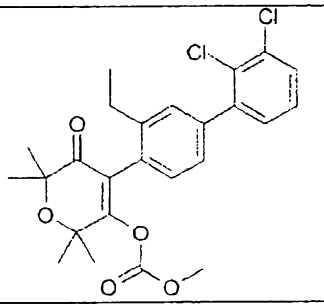
℃。於 0℃緩慢加入特戊醯氯(0.2 毫升，1.63 毫莫耳)，混合物於 0℃經攪拌 5 小時。反應混合物經水稀釋，以二氯甲烷(3x25 毫升)予以萃取。合併有機萃取物，於無水硫酸鈉乾燥，在減壓之下濃縮。殘留物於矽膠上經管柱層析純化而提供呈白色固體的 2,2-二甲基丙酸-4-(3-乙基-4'-氟聯苯-4-基)-2,2,6-三甲基-5-氧代-5,6-二氫-2H-吡喃-3-基酯 (130 毫克)。

以下表 D 中的額外化合物係以類似方法使用合適的起始材料予以製備。

表 D

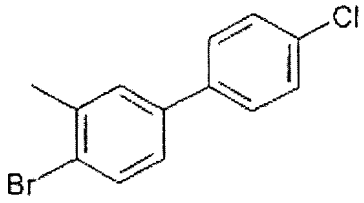
化合物編號	結構	^{1}H nmr (CDCl$_3$，除非有另外陳述) 或其他的物理數據
D-1		δ_H 7.53-7.33 (m，6H)，7.05 以及 6.9 (2x d，1H)，4.92-4.89 (m，1H)，2.6-2.0 (m，6H)，1.99 以及 1.98 (2 x s，3H)，1.59 以及 1.58 (2 x s，3H)，1.19-1.5 (m，3H)。.
D-2		δ_H (DMSO-d6) 7.99 (d，1H)，7.7 (s，2H)，7.6 (d，1H)，7.53 (dd，1H)，7.0 (d，1H)，2.4 (q，2H)，1.82 (s，3H)，1.44 (2 x s，6H)，1.42 (2 x s，6H)，1.1 (t，3H)。.
D-3		δ_H (DMSO-d6) 7.76-7.72 (m，2H)，7.53 (d，1H)，7.46 (dd，1H)，7.29 (t，2H)，6.97 (d，1H)，2.4 (q，2H)，1.82 (s，3H)，1.5 (2 x s，6H)，1.42 (2 x s，6H)，1.12(t，3H)。.

D-4		δ_H (DMSO-d6) 7.7 (d， 1H)， 7.55-7.46 (m， 4H)， 6.97 (d， 1H)， 2.4 (m，5H)， 1.82 (s，3H)， 1.5 (2 x s， 6H)， 1.43 (2 x s， 6H)，1.1 (t， 3H)。.
D-5		δ_H (DMSO-d6) 7.94 (d， 1H)， 7.72-7.67 (m， 2H)， 7.6 (d， 1H)， 7.53-7.51 (dd，1H)，6.95 (d， 1H)，2.43 (q，2H)，1.49 (s，3H)， 1.46 (s， 3H)， 1.44 (s，3H)，1.43 (s，3H)，1.1 1(t，3H)，0.82 (s，9H)。.
D-6		δ_H (DMSO-d6) 7.68 (m， 2H)， 7.51 (s，1H)， 7.44 (d， 1H)， 7.28 (t，2H)，6.93 (d， 1H)，2.4 (q，2H)，1.48 (s，3H)， 1.46 (s， 3H)， 1.44 (s，3H)，1.43 (s，3H)，1.1 (t，3H)，0.82 (s，9H)。.
D-7		δ_H (DMSO-d6) 7.66 (s， 1H)， 7.54-7.45 (m， 4H)， 6.9 (d， 1H)， 2.44 (q，2H)，2.4 (s，3H)，1.49 (s，3H)， 1.46 (s， 3H)，1.44 (s，3H)，1.43 (s，3H)，1.11 (t，3H)，0.82 (s，9H)。.
D-8		δ_H 7.58-7.53 (m， 2H)， 7.42 (d， 1H)，7.33 (dt， 1H)， 7.12 (dt，2H)，7.06 以及 6.94 (2 x d，1H)，4.94-4.9 (m， 1H)，2.53-2.48 以及 2.4-2.37 (2 x m，2H)，1.93 以及 1.89 (2 x s，3H)，1.53 (s，3H)，1.47-1.42 (m，6H)， 1.19-1.15 (m， 3H)。.
D-9		δ_H 7.54-7.49 (m， 2H)， 7.39 (d， 1H)，7.32 (dt， 1H)， 7.11 (dt，2H)，7.06 以及 6.91 (2 x d，1H)，4.93-4.86 (m， 1H)，2.58-2.48 以及 2.39-2.36 (2 x m，2H)，1.55 (s，3H)，1.46 (s， 3H)，1.45 以及 1.43 (2 x d，3H)，1.17 以及 1.13 (2 x t，3H)， 0.92 以及 0.90 (2 x s，9H)。.

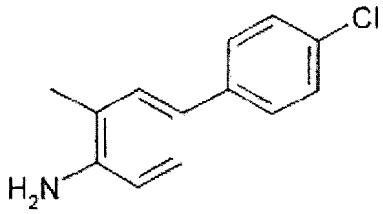
D-10		δ_H 7.47-7.44 (m， 1H)， 7.29 (d， 1H)，7.27-7.20 (m， 3H)， 7.06 (dt，1H)，3.5 (s，3H)，2.5 (q， 2H)， 1.59 (2 x s，6H)，1.53 (2 x s，6H)，1.18 (t， 3H)。.

中間物的製備

實施例 A：4-溴-4'-氯-3-甲基聯苯的製備

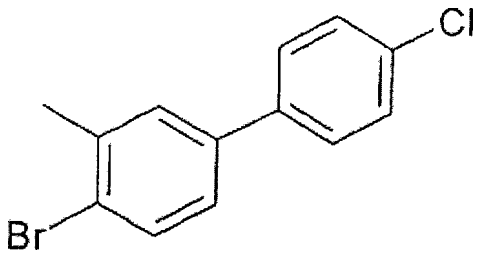


步驟 1：4'-氯-3-甲基聯苯-4-基胺的製備



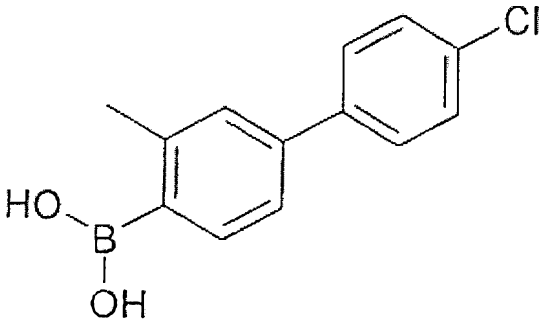
在氮氣大氣中，對 4-溴-2-甲基苯胺(20 克，0.107 莫耳)在甲苯(1200 毫升)和乙醇(40 毫升)中經攪拌及脫氣的溶液加入 4-氯苯基硼酸(20.32 克，0.13 莫耳)，此反應混合物經攪拌及被加熱至 80℃。將四(三苯基膦)鈀(O)(2.48 克，0.002 莫耳)加入反應混合物，且對此加入 2M 碳酸鉀水溶液(160 毫升)。反應混合物經回流 4 小時，然後經冷卻至室溫。反應混合物經矽藻土過濾，濾液於減壓之下經蒸發。殘留物於乙酸乙酯和水之間分層。水相經乙酸乙酯萃取(3x50 毫升)，有機萃取物經合併且在減壓之下濃縮而製得 4'-氯-3-甲基聯苯-4-基胺(16.5 克)。

步驟 2：4-溴-4'-氯-3-甲基聯苯的製備



將 4'-氯-3-甲基聯苯-4-基胺(16.5 克，0.077 莫耳)加入乙腈(140 毫升)，並於室溫之下經攪拌直到完全溶解。此反應混合物經冷卻至-5℃和 0℃之間。滴加入三級-丁基腈(90%，12.4 毫升，0.093 莫耳)，使反應混合物維持在-5℃和 0℃之間達 30 至 40 分鐘。將混合物緩慢地加入經預熱(50℃)的溴化銅(I)(5.8 克，0.04 莫耳)於氫溴酸(5.8 毫升)中的懸浮液，於 50℃之下攪拌 10 至 15 分鐘。將反應混合物冷卻至室溫，然後被倒入冰冷水中，並以乙酸乙酯(3x300 毫升)中。此有機萃取物經水沖洗，經無水硫酸鈉乾燥以及於減壓之下經濃縮。殘留物於矽膠之上經管柱層析術純化，以製得 4-溴-4'-氯-3-甲基聯苯(11.5 克)。

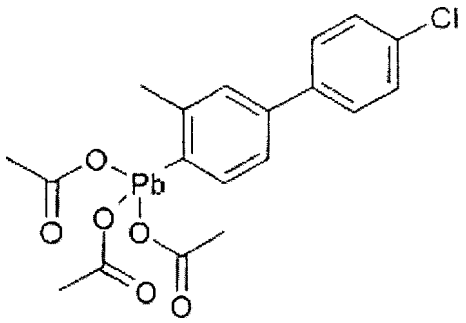
實施例 B：4'-氯-3-甲基聯苯-4-基硼酸的製備



於-78℃以及在氮氣大氣之下，將正丁基鋰(於己烷中的 1.6M，37.5 毫升，0.060 莫耳)滴加入 4-溴-4'-氯-3-甲基聯

苯(11.5 克，0.041 莫耳)在四氫呋喃(120 毫升)中的溶液中，在-78℃將混合物攪拌 30 分鐘。於-78℃緩慢地加入硼酸三甲酯(27.4 毫升，0.245 莫耳)，此混合物經攪拌 1 小時。使反應混合物回溫至室溫之下達 2 至 3 小時，然後於室溫之下攪拌 1 小時。加入 0.1N 水性氫氯酸(320 毫升)，讓混合物於室溫之下攪拌隔夜。反應混合物經乙酸乙酯(3x300 毫升)萃取，合併有機萃取物，於無水硫酸鈉乾燥，過濾，於減壓之下濃縮濾液。殘留物於矽膠之上經管柱層析術純化，以製得為白色固體的 4'-氯-3-甲基聯苯-4-基硼酸(6.0 克)。

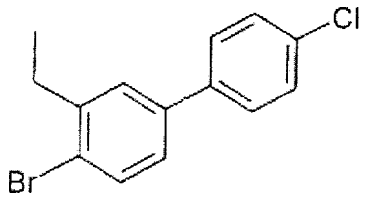
實施例 C：4'-氯-3-甲基聯苯-4-基三乙酸鉛的製備



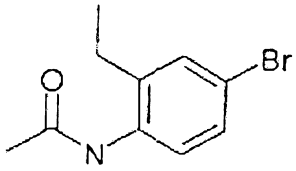
在氮氣大氣之下，將 4'-氯-3-甲基聯苯-4-基硼酸(6.0 克，0.024 莫耳)一次加入四乙酸鉛(13.0 克，0.029 莫耳)和乙酸汞(0.38 克，5 莫耳%)在氯仿中的混合物。在環境溫之下攪拌此反應混合物直到完成溶解為止，然後在 40℃加熱 4 小時。將反應混合物冷卻至環境溫度，經矽藻土塞過濾，且在減壓之下濃縮濾液以製得橙色固體。經已烷(50 毫升)研製而獲得黃色固體，在高度真空之下經乾燥。然後將此固體溶解於氯仿(100 毫升)，加入無水碳酸鉀(42.5 克，0.3 莫耳)，此懸浮液經快速攪拌 10 分鐘。混合物經矽藻土塞過

濾，且在減壓之下濃縮濾液以製得為乳狀固體的 4'-氯-3-甲基聯苯-4-基三乙酸鉛(7.8 克)。

實施例 D：4-溴-4'-氯-3-乙基聯苯的製備

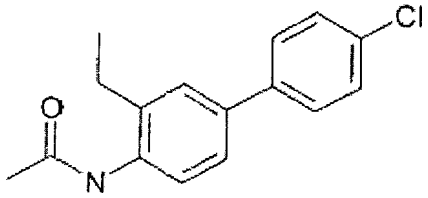


步驟 1：N-(4-溴-2-乙基苯基)乙醯胺



對 4-溴-2-乙基苯胺(50 克，0.25 莫耳)於二氯甲烷(250 毫升)中的溶液加入三乙胺(63.24 克，0.62 莫耳)，此混合物於室溫之下經攪拌 30 分鐘。此反應混合物經冷卻至 0℃，且滴加入乙醯氯(39.25 克，0.5 莫耳)。將反應混合物於 25 至 30℃攪拌 60 分鐘，然後倒入水中，分離二相。以水沖洗有，經無水硫酸鈉乾燥，過濾，濾液在減壓之下經蒸發，以製得 N-(4-溴-2-乙基苯基)乙醯胺(40 克)。

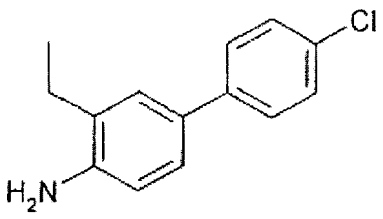
步驟 2：N-(4'-氯-3-乙基聯苯)乙醯胺的製備



N-(4-溴-2-乙基苯基)乙醯胺(20 克，0.082 莫耳)在甲苯(200 毫升)和乙醇(400 毫升)中經脫氣的溶液，在氮氣大氣之

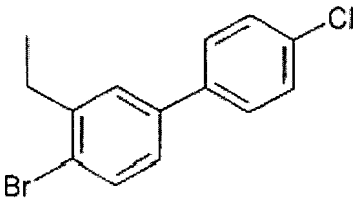
下加入 4-氯苯硼酸(15.5 克，0.099 莫耳)，反應混合物被加熱至 80℃。加入四(三苯基膦)鈀(O)(2.0 克，0.0017 莫耳)，接著加入 2M 水性碳酸鉀溶液(160 毫升)。此反應混合物被回流 4 小時，然後經冷卻至室溫。反應物團經矽藻土過濾，濾液在減壓之下經蒸發。殘留物於乙酸乙酯和水之間分層。含水相經乙酸乙酯(3x500 毫升)萃取，有機溶液經合併且在減壓之下經濃縮，以製得 N-(4'-氯-3-乙基聯苯)乙醯胺(20.5 克)。

步驟 3：4'-氯-3-乙基聯苯-4-基胺的製備



對 N-(4'-氯-3-乙基聯苯)乙醯胺(18 克，0.06 莫耳)在二噁烷(126 毫升)中的溶液加入濃氫氯酸(36 毫升)，此反應混合物經回流 2 小時。在減壓之下蒸發二噁烷。殘留物經水稀釋，藉添加 2N 氫氧化鉀水溶液使溶液呈鹼性，並以乙酸乙酯予以萃取(3x500 毫升)。合併有機萃取物，在減壓之下經濃縮，以製備 4'-氯-3-乙基聯苯-4-基胺(13.5 克)。

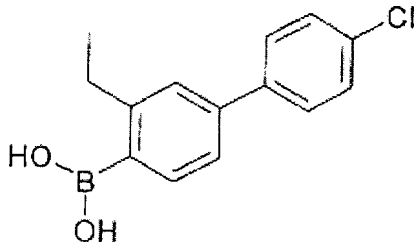
步驟 4：4'-溴-4'-氯-3-乙基聯苯的製備



將 4'-氯-3-乙基聯苯-4-基胺(14.3 克，0.06 莫耳)加入乙

腈(143 毫升)，在室溫之下攪拌直到完全溶解為止。此反應混合物經冷卻至-5℃和 0℃之間。滴加入三級-丁基腈(90%，9.8 毫升，0.074 莫耳)，使反應混合物維持在-5℃和0℃之間達 30 至 40 分鐘。將混合物緩慢地加入經預熱(50℃)的溴化銅(I)(4.87 克，0.034 莫耳)於氫溴酸(4.8 毫升)中的懸浮液，於 50℃之下攪拌 10 至 15 分鐘。將反應混合物冷卻至室溫，然後被倒入冰冷水中，並以乙酸乙酯(3x500 毫升)中。此有機萃取物經水沖洗，經無水硫酸鈉乾燥以及於減壓之下經濃縮。殘留物於矽膠之上經管柱層析術純化，以製得 4'-溴-4'-氟-3-乙基聯苯(12 克)。

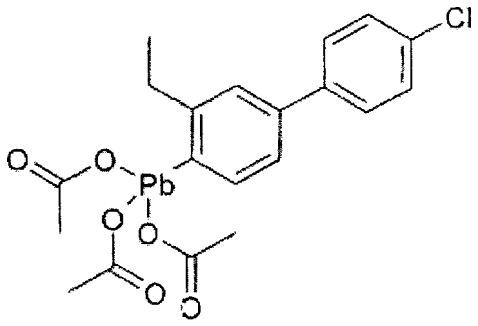
實施例 E：4'-氟-3-乙基聯苯-4-基硼酸的製備



於-78℃以及在氮氣大氣之下，將正丁基鋰(於己烷中的1.6M，38.75 毫升，0.062 莫耳)滴加入 4-溴-4'-氟-3-甲基聯苯(12.35 克，0.041 莫耳)在四氫呋喃(125 毫升)中的溶液中，在-78℃將混合物攪拌 30 分鐘。於-78℃緩慢地加入硼酸三甲酯(27.8 毫升，0.25 莫耳)，此混合物經攪拌 1 小時。使反應混合物回溫至室溫之下達 2 至 3 小時，然後於室溫之下攪拌 1 小時。加入 0.1N 水性氫氯酸(343 毫升)，讓混合物於室溫之下攪拌隔夜。反應混合物經乙酸乙酯(3x300 毫升)萃取，合併有機萃取物，於無水硫酸鈉乾燥，過濾，於減壓

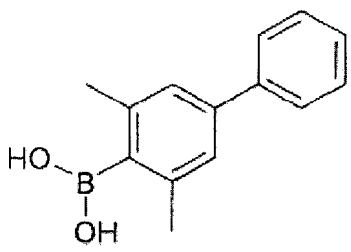
之下濃縮濾液。殘留物於矽膠之上經管柱層析術純化，以製得為白色固體的 4'-氯-3-乙基聯苯-4-基硼酸(4.5 克)。

實施例 F：4'-氯-3-乙基聯苯-4-基三乙酸鉛的製備



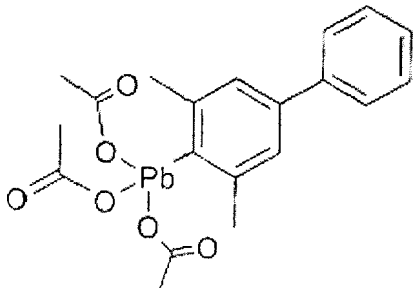
在氮氣大氣之下，將 4'-氯-3-甲基聯苯-4-基硼酸(4.2 克，0.016 莫耳)一次加入四乙酸鉛(7.86 克，0.017 莫耳)和乙酸汞(0.25 克，5 莫耳%)在氯仿(23 毫升)中的混合物。在環境溫之下攪拌此反應混合物直到完成溶解為止，然後在 40℃加熱 4 小時。將反應混合物冷卻至環境溫度，經矽藻土塞過濾，且在減壓之下濃縮濾液以製得橙色固體。經已烷(50 毫升)研製而獲得黃色固體，在高度真空之下經乾燥。然後將此固體溶解於氯仿(100 毫升)，加入無水碳酸鉀(26.7 克，0.19 莫耳)，此懸浮液經快速攪拌 10 分鐘。混合物經矽藻土塞過濾，且在減壓之下濃縮濾液以製得為乳狀固體的 4'-氯-3-乙基聯苯-4-基三乙酸鉛(5.6 克)。

實施例 G：3,5-二甲基聯苯-4-基硼酸的製備



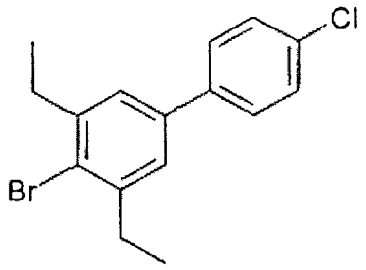
在-78℃及在氮氣大氣之下，將三級-丁基鋰(於己烷中的1.7M，36.2毫升，61.6毫莫耳)滴加入3,5-二甲基聯苯(7.27克，28毫莫耳)在無水四氫呋喃(125毫升)。反應混合物於-78℃之下被攪拌30分鐘，然後加入硼酸三甲酯(9.54毫升，84毫莫耳)。反應混合物於-78℃之下被攪拌30分鐘，然後使其回溫至室溫。反應混合物經10%氫氯酸水溶液酸化，以及以二乙醚予以萃取(2x150毫升)。合併有機層，於無水硫酸乾燥，過濾以及在減壓之下蒸發濾液，以製得黃色固體。經異己烷研製而製得3,5-二甲基聯苯-4-基硼酸(5.89克)。

實施例H：3,5-二甲基聯苯-4-基三乙酸鉛的製備

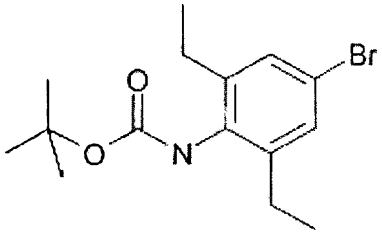


在40℃以及氮氣大氣之下對四乙酸鉛(4.3克，9.7毫莫耳)在無水氯仿(15毫升)中的溶液中一次加入3,5-二甲基聯苯-4-基硼酸(2.0克，8.8毫莫耳)。反應混合物於40℃被攪拌4小時，然後被冷卻至室溫且經過濾，以氯仿(50毫升)沖洗殘留的固體。以承載於矽藻土上的碳酸鉀塞過濾濾液，且在減壓之下蒸發濾液，以提供呈棕色油的3,5-二甲基聯苯-4-基三乙酸鉛(3.37克)。

實施例I：4-溴-4'-氯-3,5-二乙基聯苯的製備

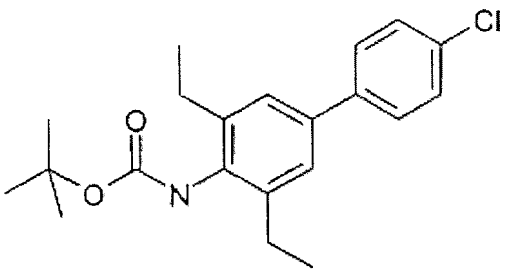


步驟 1：(4-溴-2,6-二乙基苯基)胺基甲酸三級-丁酯的製備



將二羧酸二-三級-丁酯(106.13 克，0.486 莫耳)加入 2,6-二乙基-4-溴苯胺(74 克，0.324 莫耳)在乙醇(500 毫升)中的溶液中，反應混合物於室溫之下經攪拌 50 小時。在減壓之下蒸發溶劑，殘留經溶解於乙酸乙酯，以飽和碳酸鈉水溶液予以沖洗。有機相於無水硫酸鈉乾燥，過濾以及在減壓之下濃縮濾液以製得(4-溴-2,6-二乙基苯基)胺基甲酸三級-丁酯(68 克)。

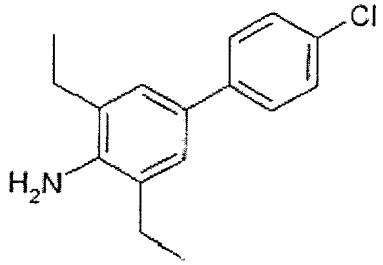
步驟 2：(4'-氯-3,5-二乙基苯基-4-基)胺基甲酸三級-丁酯的製備



碳酸銫(89.12 克，0.27 莫耳)在水(600 毫升)中的溶液被

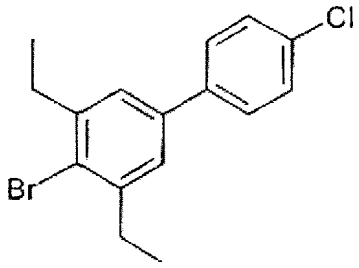
加入(4-溴-2,6-二乙基苯基)胺基甲酸三級-丁酯(30克，0.091莫耳)和 4-氯苯基硼酸(21.54 克，0.138 莫耳)在丙酮(3000毫升)中的經脫氣溶液中，此混合物於室溫及氮氣大氣之下被攪拌。加入乙酸鈀(1.02 克，0.004 莫耳)2-(二環己基膦基)-2'-4',6'-三-異-丙基-1,1'-聯苯(4.33 克，0.009 莫耳)，反應混合物於室溫之下經攪拌 12 小時。混合物經矽藻土過濾，在減壓之下蒸發濾液以移除大部分的丙酮。殘留的溶液經乙酸乙酯萃取(3x300 毫升)。有機萃取物經合併且在減壓之下經濃縮而製得(4'-氯-3,5-二乙基苯基-4-基)胺基甲酸三級-丁酯(22 克)。

步驟 3：4'-氯-3,5-二乙基聯苯-4-基胺的製備



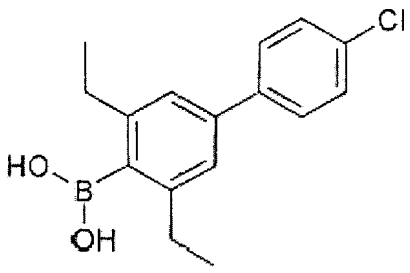
將濃氫氯酸(22 毫升)加入(4'-氯-3,5-二乙基苯基-4-基)胺基甲酸三級-丁酯(22 克，0.06 莫耳)於甲醇(110 毫升)中的溶液中，反應混合物被加熱至 60℃達 2 小時。混合物經冷卻至室溫，在減壓之下移除大部分甲醇。以水稀釋混合物，藉添加 2N 氫氧化鉀水溶液使混合物呈鹼性，以乙酸乙酯予以萃取(3x200 毫升)。合併有機萃取物，在減壓之下移除溶劑而製得 4'-氯-3,5-二乙基聯-4-基胺(9.6 克)。

步驟 4：4-溴-4'-氯-3,5-二乙基聯苯的製備



將 4'-氯-3,5-二乙基聯苯-4-基胺(9.6 克，0.036 莫耳)加入乙腈(95 毫升)，在室溫之下攪拌直到完全溶解為止。此反應混合物經冷卻至-5℃和 0℃之間。滴加入三級-丁基腈(5.7 毫升，0.044 莫耳)，使反應混合物維持在-5℃和 0℃之間達 30 至 40 分鐘。將混合物緩慢地加入經預熱(50℃)的溴化銅(I)(2.87 克，0.02 莫耳)於氫溴酸(2.8 毫升)中的懸浮液，於 50℃之下攪拌 10 至 15 分鐘。將反應混合物冷卻至室溫，然後被倒入冰冷水中，並以乙酸乙酯(3x250 毫升)中。此有機萃取物經水沖洗，經無水硫酸鈉乾燥以及於減壓之下經濃縮。殘留物於矽膠之上經管柱層析術純化，以製得 4-溴-4'-氯-3,5-二乙基聯苯(4.5 克)。

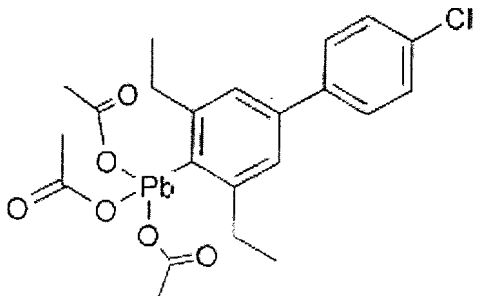
實施例 J：3,5-二甲基聯苯-4-基硼酸的製備



在-78℃及在氮氣大氣之下，將三級-丁基鋰(於己烷中的 1.6M，13 毫升，0.02 莫耳)滴加入 4-溴-4'-氯-3,5-二乙基聯苯(4.5 克，0.0139 莫耳)在無水四氫呋喃(50 毫升)。反應

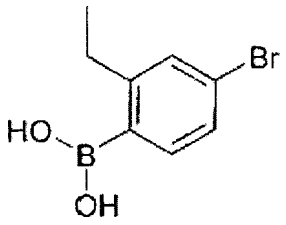
混合物於-78℃之下被攪拌 30 分鐘，然後加入硼酸三甲酯(9.3 毫升，0.083 莫耳)。反應混合物於-78℃之下被攪拌 1 小時，然後使其回溫至室溫達 3 小時。反應混合物經 0.1N 氫氯酸水溶液酸化，混合物在室之下經攪拌隔夜。混合物經乙酸乙酯(3x100 毫升)萃取。合併有機層，於無水硫酸乾燥，過濾以及在減壓之下蒸發濾液。殘留物於矽膠之上經管柱層析術純化，以製得呈白色粉末的 3,5-二甲基聯苯-4-基硼酸(1.8 克)。

實施例 K：4'-氯-3,5-二乙基聯苯-4-基三乙酸鉛的製備

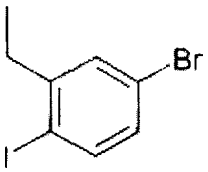


在氮氣大氣之下，將 3,5-二甲基聯苯-4-基硼酸(2.1 克，0.007 莫耳)加入四乙酸鉛(3.67 克，0.008 莫耳)和乙酸汞(0.12 克，5 莫耳%)在氯仿(15 毫升)中的混合物。在環境溫之下攪拌此反應混合物 15 分鐘，然後在 40℃加熱 4 小時。將反應混合物冷卻至環境溫度，經矽藻土塞過濾，且在減壓之下濃縮濾液以製得橙色固體。經已烷(20 毫升)研製而獲得黃色固體，在高度真空之下經乾燥。然後將此固體溶解於氯仿(50 毫升)，加入無水碳酸鉀(11.6 克，0.084 莫耳)，此懸浮液經快速攪拌 10 分鐘。混合物經矽藻土塞過濾，且在減壓之下濃縮濾液以製得為乳狀固體的 4'-氯-3,5-二乙基聯苯-4-基三乙酸鉛(2.0 克)。

實施例 L：4-溴-2-乙基苯基硼酸的製備

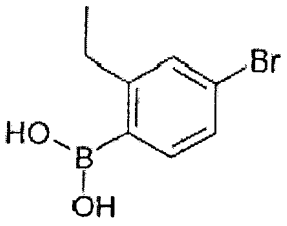


步驟 1：4-溴-2-乙基-1-碘苯的製備



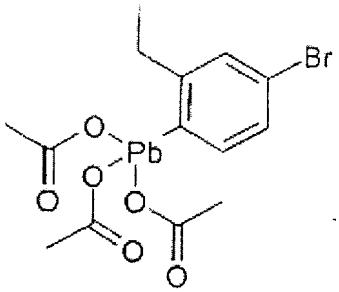
對 4-溴-2-乙基苯胺(80 克，0.4 莫耳)在蒸餾水(40 毫升)中的攪拌混合物中加入濃硫酸(80 毫升)，接著以 1 小時經快速加熱至 60℃，直到完成溶解為止。讓混合物冷卻至室溫，然後進一步在冰/鹽浴中被冷卻至約 0℃。於 15 分鐘對此漿液滴加入亞硝酸鈉(28 克，0.4 莫耳)在蒸餾水(150 毫升)中的水溶液，維持溫度低於 5℃，接著攪拌 30 分鐘。讓混合物回溫至室溫，然後在室溫之下滴加入碘化鉀(199 克，1.2 莫耳)在蒸餾水(200 毫升)中的水溶液。添加完成之後，快速將此溶液加熱至 80℃，然後再度讓溶液冷卻至室溫。以乙酸乙酯萃取此反應混合物(1000 毫升×3)，且以 1M 水性氫氯酸(500 毫升)以及水性硫代硫酸鈉(2×250 毫升)沖洗有機相。有機相經無水硫酸鈉乾燥，過濾以及在減壓之下濃縮濾液。殘留物於矽膠之上經管柱層析術純化，以製得呈橙色液體的 4-溴-2-乙基-1-碘苯(84.6 克)。

步驟 2：4-溴-2-乙基苯基硼酸的製備



於-75℃，將正丁基鋰(於己烷中的 1.6M，188 毫升，0.3 莫耳)滴加入 4-溴-2-乙基-1-碘苯(80 克，0.25 莫耳)在四氫呋喃(800 毫升)中的溶液中，維持反應混合物低於-70℃。當添加完成之後，於-75℃另外攪拌混合物 30 分鐘，然後滴加入硼酸三甲酯(153.7 毫升，1.48 莫耳)。當添加完成之後，於-75℃攪拌 1 小時，然後使其回溫至室溫且攪拌 2 小時，接著於冰浴中冷卻且以 0.5N 水性氫氯酸酸化。混合物經乙酸乙酯(3x500 毫升)萃取，合併有機部分，以鹽水沖洗，然後經無水硫酸鈉乾燥。混合物經過濾，於減壓之下蒸發濾液。殘留物於矽膠之上經管柱層析術純化，以製得為白色固體的 4-溴-2-乙基苯基硼酸(26 克)。

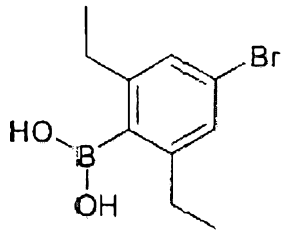
實施例 M：4-溴-2-乙基苯基三乙酸鉛的製備



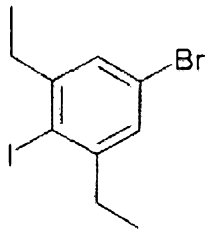
四乙酸四鉛(53 克，0.12 莫耳)和二乙酸汞(2.5 克，0.0078 莫耳)的混合物經氮徹底沖洗之後被加入無水氯仿(250 毫升)。此混合物經回溫至 40℃且一次加入 4-溴-2-乙基苯基硼酸(25 克，0.11 莫耳)，且混合物在此溫度之下經攪拌及加

熱 4 小時。在冷卻至室溫之後，於冰浴中冷卻，經矽藻土塞過濾，以及將濾液濃縮至約其體積的四分之一。加入己烷以誘導結晶且在減壓之下蒸發溶劑。經己烷研製以製備4-溴-2-乙基苯基三乙酸鉛(28 克)。

實施例 N：4-溴-2,6-二乙基苯基硼酸的製備



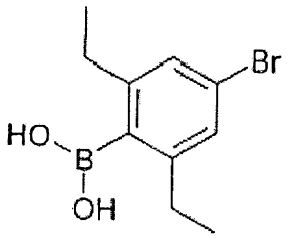
步驟 1：4-溴-2,6-二乙基-1-碘苯的製備



對 4-溴-2,6-二乙基苯胺(13.6 克，0.06 莫耳)在蒸餾水(14 毫升)中的攪拌混合物中加入濃硫酸(14 毫升)，接著以 1 小時經快速加熱至 60℃，直到完成溶解為止。讓混合物冷卻至室溫，然後進一步在冰/鹽浴中被冷卻至約 0℃。於 15 分鐘對此漿液滴加入亞硝酸鈉(4.1 克，0.059 莫耳)在蒸餾水(20 毫升)中的水溶液，維持溫度低於 5℃，接著攪拌 30 分鐘。讓反應混合物回溫至室溫，然後在室溫之下滴加入碘化鉀(29.8 克，0.18 莫耳)在蒸餾水(30 毫升)中的水溶液。添加完成之後，快速將此溶液加熱至 80℃，然後再度讓溶液冷卻至室溫。以乙酸乙酯萃取此反應混合物(150 毫升x3)，且以 1M 水性氫氯酸(75 毫升)以及水性硫代硫酸鈉(2x75 毫

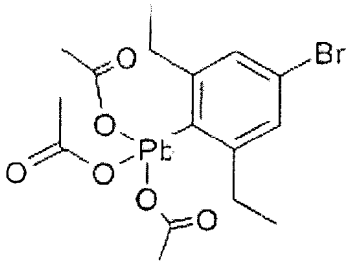
升)沖洗有機相。有機相經無水硫酸鈉乾燥，過濾以及在減壓之下濃縮濾液。殘留物於矽膠之上經管柱層析術純化，以製得呈橙色液體的 4-溴-2,6-二乙基-1-碘苯(19 克)。

步驟 2：4-溴-2,6-二乙基苯基硼酸的製備



於-75℃，將正丁基鋰(於己烷中的 1.6M，22.2 毫升，0.035 莫耳)滴加入 4-溴-2,6-二乙基-1-碘苯(10 克，0.029 莫耳)在四氫呋喃(100 毫升)中的溶液中，維持反應混合物低於-70℃。當添加完成之後，於-75℃另外攪拌混合物 30 分鐘，然後滴加入硼酸三甲酯(17.98 毫升，0.17 莫耳)。當添加完成之後，於-75℃攪拌 1 小時，然後使其回溫至室溫且攪拌 2 小時，接著於冰浴中冷卻且以 0.5N 水性氫氯酸酸化。混合物經乙酸乙酯(3x300 毫升)萃取，合併有機部分，以鹽水沖洗，然後經無水硫酸鈉乾燥。混合物經過濾，於減壓之下蒸發濾液。殘留物於矽膠之上經管柱層析術純化，以製得為白色固體的 4-溴-2,6-二乙基苯基硼酸(5 克)。

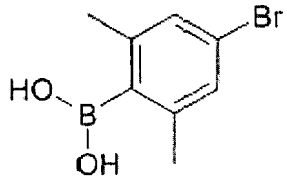
實施例 O：4-溴-2,6-二乙基苯基三乙酸鉛的製備



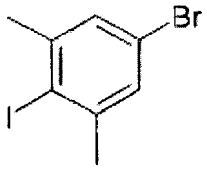
四乙酸四鉛(9.5 克，0.02 莫耳)和二乙酸汞(0.25 克，0.78

莫耳)的混合物經氮徹底沖洗之後被加入無水氯仿(25 毫升)。此混合物經回溫至 60℃且一次加入 4-溴-2,6-二乙基苯基硼酸(5 克，0.019 莫耳)，且混合物在此溫度之下經攪拌及加熱 4 小時。在冷卻至室溫之後，於冰浴中冷卻，經矽藻土塞過濾，以及將濾液濃縮至約其體積的四分之一。加入己烷以誘導結晶且在減壓之下蒸發溶劑。經己烷研製以製備 4-溴-2,6-二乙基苯基三乙酸鉛(5 克)。

實施例 P：4-溴-2,6-二甲基苯基硼酸的製備



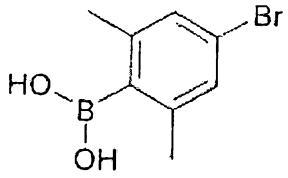
步驟 1：4-溴-2,6-二甲基-1-碘苯的製備



對 4-溴-2,6-二甲基苯胺(75 克，0.37 耳)在蒸餾水(75 毫升)中的攪拌混合物中加入濃硫酸(75 毫升)，接著以 1 小時經快速加熱至 60℃，直到完成溶解為止。讓混合物冷卻至室溫，然後進一步在冰/鹽浴中被冷卻至約 0℃。於 15 分鐘對此漿液滴加入亞硝酸鈉(25.33 克，0.36 莫耳)在蒸餾水(126 毫升)中的水溶液，維持溫度低於 5℃，接著攪拌 30 分鐘。讓混合物回溫至室溫，然後在室溫之下滴加入碘化鉀(187.6 克，1.13 莫耳)在蒸餾水(190 毫升)中的水溶液。添加完成之後，快速將此溶液加熱至 80℃，然後再度讓溶液冷

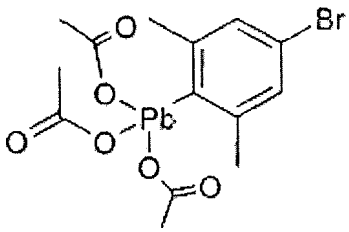
卻至室溫。以乙酸乙酯萃取此反應混合物(750 毫升x3)，且以 1M 水性氫氯酸(200 毫升)以及水性硫代硫酸鈉(2x200 毫升)沖洗有機相。有機相經無水硫酸鈉乾燥，過濾以及在減壓之下濃縮濾液。殘留物於矽膠之上經管柱層析術純化，以製得呈橙色液體的 4-溴-2,6-二甲基-1-碘苯(75 克)。

步驟 2：4-溴-2,6-二甲基苯基硼酸的製備



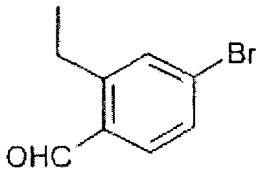
於-75℃，將正丁基鋰(於己烷中的 1.6M，364 毫升，0.58 莫耳)滴加入 4-溴-2,6-二甲基-1-碘苯(150 克，0.48 莫耳)在四氫呋喃(1500 毫升)中的溶液中，維持反應混合物低於-70℃。當添加完成之後，於-75℃另外攪拌混合物 30 分鐘，然後滴加入硼酸三甲酯(302 毫升，2.9 莫耳)。當添加完成之後，於-75℃攪拌 1 小時，然後使其回溫至室溫且攪拌 2 小時，接著於冰浴中冷卻且以 0.5N 水性氫氯酸酸化。混合物經乙酸乙酯(3x1000 毫升)萃取，合併有機部分，以鹽水沖洗，然後經無水硫酸鈉乾燥。混合物經過濾，於減壓之下蒸發濾液。殘留物於矽膠之上經管柱層析術純化，以製得為白色固體的 4-溴-2,6-二甲基苯基硼酸(48 克)。

實施例 Q：4-溴-2,6-二甲基苯基三乙酸鉛的製備



四乙酸四鉛(112.16 克，0.25 莫耳)和二乙酸汞(4.8 克，0.015 莫耳)的混合物經氮徹底沖洗之後被加入無水氯仿(480 毫升)。此混合物經回溫至 40℃且一次加入 4-溴-2,6-二甲基苯基硼酸(48 克，0.21 莫耳)，且混合物在此溫度之下經攪拌及加熱 4 小時。在冰浴中冷卻之後，快速加入粉末狀無水碳酸鉀(350 克)，接著快速攪拌 5 分鐘。過濾移除固體且將濾液濃縮至約其體積的四分之一。加入己烷以誘導結晶且在減壓之下蒸發溶劑。經己烷研製以製備 4-溴-2,6-二甲基苯基三乙酸鉛(30 克)。

實施例 R：4-溴-2-乙基苯甲醛的製備



於-75℃，將正丁基鋰(於己烷中的 1.6M，196 毫升，0.31 莫耳)滴加入 4-溴-2-乙基-1-碘苯(75 克，0.24 莫耳)在四氫呋喃(375 毫升)中的溶液中，維持反應混合物低於-70℃。當添加完成之後，於-75℃另外攪拌混合物 30 分鐘，然後滴加入 N,N-二甲基甲醯胺(70.7 克，0.97 莫耳)。當添加完成之後，於-75℃攪拌 2 小時，然後使其回溫至室溫 2 小時，接著於冰浴中冷卻且以 0.5N 水性氫氯酸酸化。混合物經乙酸乙酯(3x500 毫升)萃取，合併有機部分，以鹽水沖洗，然後

經無水硫酸鈉乾燥。混合物經過濾，於減壓之下蒸發濾液。殘留物於矽膠之上經管柱層析術純化，以製得為白色固體的 4-溴-2-乙基苯甲醛(48 克)。

生物實施例

將各種試驗物種的種子播種在罐子內的標準土壤中。在溫室內受控制的條件下(24/16℃，日/夜；14 小時光線照射；65%濕度)栽種 1 天之後（萌芽前）或在栽種 8 天之後（萌芽後），將植物以在 0.6 毫升丙酮及含有 0.5%Tween 20(聚氧乙烯山梨醚酐單月桂酸酯，CAS RN 9005-64-5)之丙酮/水(50：50)溶液中的技術級活性成分之調配物所衍生之水性噴霧溶液噴霧。接著使試驗植物在受控制的條件下在溫室(24/16℃，日/夜；14 小時光線照射；65%濕度)中生長以及每天供水二次。在萌芽前 15 天以及經萌芽後之後 15 天之後，評估試驗（100=對植物完全損害；0=對植物沒有任何損害）。

試驗植物：

大大狗尾草(Setaria faberi)（SETFA）、黑麥草(Lolium perenne)（LOLPE）、穗看麥娘（Alopecurus myosuroides）（ALOMY）、稗草（Echinochloa crus-galli）（ECHCG）以及燕麥草（Avena fatua）（AVEFA）。

萌芽前活性

化合物編號	施予率公克/公頃	SETFA	LOLPE	ALOMY	ECHCG	AVEFA
A-1	250	90	—	30	70	40
A-2	250	60	—	50	70	20
A-3	250	90	—	0	70	20
A-4	250	20	—	40	40	0
A-5	250	70	—	30	40	0
A-6	250	0	—	0	0	0
A-7	250	0	—	0	0	0
A-10	250	0	—	0	30	0
A-11	250	100	—	80	100	100
A-12	250	80	—	30	70	20
A-13	250	—	20	0	50	0
A-14	250	—	80	50	80	50
A-15	250	40	—	0	30	40
A-16	250	50	—	0	0	0
A-17	250	100	—	30	100	80
A-18	250	100	—	90	100	70
A-19	250	0	—	0	80	30
A-20	250	80	—	70	70	40
A-22	250	50	—	0	40	50
A-23	250	60	—	60	50	40

A-24	250	90	—	70	100	60
A-25	250	90	—	30	50	20
A-27	250	30	—	20	40	0
A-29	250	50	—	30	40	50
A-30	250	0	—	0	0	0
A-31	250	60	—	30	50	30
A-33	250	30	—	20	60	40
A-35	250	—	80	50	90	40
A-36	250	—	0	0	0	0
A-38	250	—	70	0	50	0
A-41	250	—	20	0	0	30
A-42	250	—	90	10	90	20
A-43	250	—	50	20	70	30
A-46	250	—	40	0	30	0
A-47	250	—	50	0	30	40
A-48	250	—	0	0	0	0
A-50	250	—	100	60	90	60
A-51	250	—	0	0	20	0
A-52	250	—	0	0	20	0
A-53	250	—	90	50	100	60
A-54	250	—	0	0	0	0
A-55	250	—	90	70	100	70
A-60	250	—	0	0	0	0
A-70	250	—	0	0	0	0

A-71	250	—	0	0	0	0
A-72	250	—	0	0	0	0
A-73	250	—	0	0	0	0
A-74	250	—	0	0	0	0
A-75	250	—	40	0	0	30
A-76	250	—	0	0	0	0
A-78	250	—	80	20	0	30
A-82	250	—	70	10	30	20
A-83	250	—	0	0	0	0
A-84	250	—	70	30	30	40
A-85	250	—	70	0	20	30
A-86	250	—	0	0	0	0
A-87	250	—	0	0	0	0
A-95	250	—	30	10	30	0
A-96	250	—	0	0	20	10
A-99	250	—	60	10	50	0
A-101	250	—	90	70	30	50
A-102	250	—	70	60	20	10
A-103	250	—	20	20	40	0
A-104	250	—	60	50	20	0
A-105	250	—	40	40	100	0
A-112	250	—	90	80	100	80
A-113	250	—	100	100	100	90
A-114	250	—	100	90	90	90

A-115	250	—	50	60	90	30
A-116	250	—	70	90	100	60
A-117	250	—	60	70	90	40
A-118	250	—	90	20	40	0
A-119	250	—	60	40	30	10
A-120	250	—	90	60	70	40
A-122	250	—	0	20	10	0
A-123	250	—	0	0	0	0
A-125	250	—	0	0	0	0
A-126	250	—	10	10	10	0
A-128	250	—	20	10	40	0
A-129	250	—	30	30	90	10
A-130	250	—	60	50	40	10
A-132	250	—	20	20	10	0
A-133	250	—	30	30	0	0
A-134	250	—	30	40	80	0
A-135	250	—	10	30	30	10
B-4	250	—	0	0	0	0
B-5	250	—	30	50	0	20
B-6	250	—	50	10	0	0
B-9	250	—	10	50	0	0
B-11	250	—	40	50	0	20
B-12	250	—	10	20	0	20
B-16	250	—	40	20	40	30

B-17	250	—	50	50	10	10
B-18	250	—	50	30	30	30
C-3	250	—	10	10	10	0
C-4	250	—	20	20	0	0
C-5	250	—	40	30	0	20
C-6	250	—	70	40	0	10
C-7	250	—	20	30	0	0
C-8	250	—	30	10	30	0
D-1	250	80	—	60	70	40
D-2	250	—	100	30	90	20
D-3	250	—	100	90	100	70
D-9	250	—	90	60	50	0

萌芽後活性

化合物編號	施予率公克/公頃	SETFA	LOLPE	ALOMY	ECHCG	AVEFA
A-1	250	80	—	50	100	0
A-2	250	80	—	90	100	0
A-3	250	100	—	70	100	0
A-4	250	60	—	80	80	0
A-5	250	100	—	70	100	70
A-6	250	80	—	60	80	30
A-7	250	100	—	60	100	30
A-10	250	100	—	90	100	50

A-11	250	100	—	100	100	100
A-12	250	100	—	70	100	0
A-13	250	—	100	70	100	80
A-14	250	—	100	80	100	100
A-15	250	100	—	100	100	80
A-16	250	80	—	90	20	0
A-17	250	100	—	100	100	100
A-18	250	100	—	100	100	90
A-19	250	80	—	90	90	60
A-20	250	90	—	90	100	70
A-22	250	100	—	100	90	70
A-23	250	80	—	90	100	30
A-24	250	100	—	90	100	80
A-25	250	100	—	90	100	60
A-27	250	100	—	90	100	70
A-29	250	100	—	90	100	60
A-30	250	90	—	30	50	0
A-31	250	100	—	90	100	40
A-33	250	100	—	90	100	80
A-34	250	90	—	30	70	20
A-35	250	—	90	100	100	80
A-36	250	—	40	30	60	20
A-38	250	—	70	80	80	50
A-41	250	—	60	20	70	0

A-42	250	—	90	90	100	80
A-43	250	—	80	80	70	70
A-46	250	—	40	50	80	0
A-47	250	—	60	90	100	20
A-48	250	—	30	50	100	20
A-50	250	—	100	90	100	80
A-51	250	—	50	60	70	60
A-52	250	—	40	40	70	20
A-53	250	—	100	90	100	80
A-54	250	—	40	40	80	30
A-55	250	—	100	100	100	90
A-60	250	—	70	60	90	70
A-70	250	—	50	40	80	0
A-71	250	—	80	30	80	0
A-72	250	—	70	0	80	0
A-73	250	—	60	30	80	0
A-74	250	—	70	80	100	40
A-75	250	—	100	90	100	90
A-76	250	—	80	80	70	40
A-78	250	—	100	80	100	90
A-82	250	—	80	80	80	0
A-83	250	—	70	80	80	50
A-84	250	—	100	80	100	100
A-85	250	—	70	60	80	40

A-86	250	—	90	80	100	70
A-87	250	—	90	70	100	90
A-95	250	—	80	80	80	50
A-96	250	—	80	80	90	10
A-99	250	—	90	90	100	90
A-101	250	—	100	100	100	100
A-102	250	—	90	100	90	80
A-103	250	—	60	60	90	10
A-104	250	—	60	90	90	10
A-105	250	—	90	80	100	30
A-112	250	—	90	80	100	80
A-113	250	—	100	100	100	90
A-114	250	—	100	90	90	90
A-115	250	—	50	60	100	30
A-116	250	—	70	90	100	60
A-117	250	—	80	90	100	80
A-118	250	—	80	60	90	80
A-119	250	—	90	100	100	90
A-120	250	—	100	100	100	100
A-122	250	—	70	90	70	30
A-123	250	—	80	80	90	80
A-125	250	—	30	50	70	10
A-126	250	—	40	40	70	20
A-128	250	—	60	60	80	70
A-129	250	—	80	90	90	70

A-130	250	—	60	60	90	70
A-132	250	—	50	60	80	0
A-133	250	—	50	70	6	20
A-134	250	—	50	60	100	20
A-135	250	—	60	40	100	10
B-4	250	—	50	40	60	80
B-5	250	—	60	70	60	70
B-6	250	—	80	90	80	90
B-9	250	—	60	60	40	80
B-11	250	—	60	60	40	70
B-12	250	—	50	60	70	90
B-16	250	—	60	50	80	80
B-17	250	—	70	80	50	70
B-18	250	—	80	70	80	90
C-3	250	—	60	30	70	50
C-4	250	—	80	80	70	30
C-5	250	—	70	100	100	90
C-6	250	—	20	20	50	10
C-7	250	—	60	40	40	10
C-8	250	—	60	60	60	10
D-1	250	100	—	90	100	80
D-2	250	—	80	70	90	40
D-3	250	—	100	100	100	80
D-9	250	—	80	70	80	10

【圖式簡單說明】

無

【主要元件符號說明】

無

五、中文發明摘要：

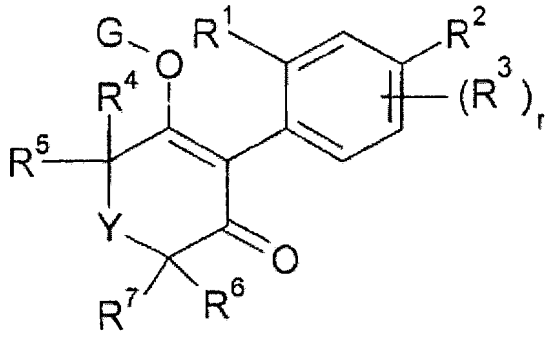
本發明關於吡喃二酮、硫代吡喃二酮及環己三酮化合物，彼等適合用作除草劑。

六、英文發明摘要：

Pyrandione, thiopyrandione and cyclohexanetrione compounds, which are suitable for use as herbicides.

十、申請專利範圍：

1.一種式 I 化合物，



(I)，

其中

R^1 為鹵素、C_1-C_4 烷基、C_1-C_4 鹵烷基、C_3-C_6 環烷基、C_2-C_4 烯基、C_2-C_4 鹵烯基、C_2-C_4 炔基、C_1-C_4 烷氧基、C_1-C_4 鹵烷氧基、C_1-C_4 烷硫基、C_1-C_4 烷基亞磺醯基、C_1-C_4 烷基磺醯基、硝基或氰基；

R^2 為視需要取代之芳基或視需要取代之雜芳基；

r 為 0、1、2 或 3；

如果 r 為 1，則 R^3 為鹵素、C_1-C_6 烷基、C_1-C_6 鹵烷基、C_1-C_6 烷氧基、C_1-C_6 鹵烷氧基、C_2-C_6 烯基、C_2-C_6 炔基、C_1-C_6 烷硫基、C_1-C_6 烷基亞磺醯基、C_1-C_6 烷基磺醯基、氰基或硝基；或如果 r 為 2 或 3，則取代基 R^3 彼此獨立為鹵素、C_1-C_6 烷基、C_1-C_6 鹵烷基、C_1-C_6 烷氧基、C_1-C_6 鹵烷氧基、C_2-C_6 烯基、C_2-C_6 炔基、C_1-C_6 烷硫基、C_1-C_6 烷基亞磺醯基、C_1-C_6 烷基磺醯基、氰基或硝基；

R^4、R^5、R^6 及 R^7 彼此獨立為氫、C_1-C_4 烷基、C_1-C_4 鹵烷基、C_1-C_4 烷氧基 C_1-C_4 烷基、C_1-C_4 烷硫基 C_1-C_4 烷基、C_1-C_4 烷基亞磺醯基 C_1-C_4 烷基、C_1-C_4 烷基磺醯基 C_1-C_4 烷

基、環丙基或被 C_1-或 C_2 烷基、C_1-或 C_2 鹵烷基或鹵素取代之環丙基；環丁基或被 C_1-或 C_2 烷基取代之環丁基；氧雜環丁烷基(oxetanyl)或被 C_1-或 C_2 烷基取代之氧雜環丁烷基；C_5-C_7 環烷基或被 C_1-或 C_2 烷基或 C_1-或 C_2 鹵烷基取代之 C_5-C_7 環烷基，其中環烷基部分的亞甲基視需要被氧或硫原子或亞磺醯基或磺醯基代替；C_4-C_7 環烯基或被 C_1-或 C_2 烷基或 C_1-或 C_2 鹵烷基取代之 C_4-C_7 環烯基，其中環烯基部分的亞甲基視需要被氧或硫原子或亞磺醯基或磺醯基代替；環丙基 C_1-C_5 烷基或被 C_1-或 C_2 烷基、C_1-或 C_2 鹵烷基或鹵素取代之環丙基 C_1-C_5 烷基；環丁基 C_1-C_5 烷基或被 C_1-C_2 烷基取代之環丁基 C_1-C_5 烷基；氧雜環丁烷基 C_1-C_5 烷基或被 C_1-或 C_2 烷基取代之氧雜環丁烷基 C_1-C_5 烷基；C_5-C_7 環烷基 C_1-C_5 烷基或被 C_1-或 C_2 烷基或 C_1-或 C_2 鹵烷基取代之 C_5-C_7 環烷基 C_1-C_5 烷基，其中環烷基部分的亞甲基視需要被氧或硫原子或亞磺醯基或磺醯基代替；C_4-C_7 環烯基 C_1-C_5 烷基或被 C_1-或 C_2 烷基或 C_1-或 C_2 鹵烷基取代之 C_4-C_7 環烯基 C_1-C_5 烷基，其中環烯基部分的亞甲基視需要被氧或硫原子或亞磺醯基或磺醯基代替；苯基或被 C_1-C_4 烷基、C_1-C_4 烷氧基、C_1-C_4 鹵烷基、鹵素、硝基、氰基、C_1-C_4 烷硫基、C_1-C_4 烷基亞磺醯基、C_1-C_4 烷基磺醯基或 C_1-C_4 烷羰基取代之苯基；苯甲基或被 C_1-C_4 烷基、C_1-C_4 烷氧基、C_1-C_4 鹵烷基、鹵素、硝基、氰基、C_1-C_4 烷硫基、C_1-C_4 烷基亞磺醯基、C_1-C_4 烷基磺醯基或 C_1-C_4 烷羰基取代之苯甲基；雜芳基或被 C_1-C_4 烷基、C_1-C_4 烷氧基、C_1-C_4

鹵烷基、鹵素、硝基、氰基、C_1-C_4烷硫基、C_1-C_4烷基亞磺醯基、C_1-C_4烷基磺醯基或C_1-C_4烷羰基取代之雜芳基；或

R^4與R^5，或R^6與R^7連結形成5-7員飽和或不飽和環，其中亞甲基視需要被氧原子或硫原子代替；或被C_1-或C_2烷基取代之5-7員飽和或不飽和環，其中環的亞甲基視需要被氧原子或硫原子代替；或

R^4與R^7連結形成4-8員飽和或不飽和環，其未被取代或被C_1-C_2烷基、C_1-C_2烷氧基、C_1-C_2烷氧基C_1-C_2烷基、羥基、鹵素、苯基或被C_1-C_4烷基、C_1-C_4烷氧基、C_1-C_4鹵烷基、鹵素、硝基、氰基、C_1-C_4烷硫基、C_1-C_4烷基亞磺醯基、C_1-C_4烷基磺醯基或C_1-C_4烷羰基取代之苯基；雜芳基或被C_1-C_4烷基、C_1-C_4烷氧基、C_1-C_4鹵烷基、鹵素、硝基、氰基、C_1-C_4烷硫基、C_1-C_4烷基亞磺醯基、C_1-C_4烷基磺醯基或C_1-C_4烷羰基取代之雜芳基取代；

Y為O、C=O、$S(O)_m$或$S(O)_nNR^8$，其先決條件係當Y為C=O時，當R^4或R^5中任一者為氫時，則R^6及R^7不同於氫，當R^6或R^7中任一者為氫時，則R^4及R^5不同於氫；

m為0或1或2及n為0或1；

R^8為氫、C_1-C_6烷基、C_3-C_6環烷基、C_1-C_6烷氧基羰基、三(C_1-C_6烷基)甲矽烷基乙氧基羰基、C_1-C_6鹵烷氧基羰基、氰基、C_1-C_6鹵烷基、C_1-C_6羥烷基、C_2-C_6烯基、C_2-C_6炔基、C_2-C_6鹵烯基、C_1-C_6烷羰基、C_1-C_6鹵烷羰基、C_1-C_6環烷基羰基、苯羰基或被R^9取代之苯羰基；苯甲羰基或被

R^9取代之苯甲羰基；吡啶羰基或被R^9取代之吡啶羰基；苯氧羰基或被R^9取代之苯氧羰基；苯甲氧基羰基或被R^9取代之苯甲氧基羰基；

R^9為C_1-C_6鹵烷基、C_1-C_6烷氧基羰基、硝基、氰基、甲醯基、羧基或鹵素；及

G為氫、農業上可接受之陽離子或潛伏化基團（latentiating group）。

2.根據申請專利範圍第1項之化合物，其中R^1為鹵素、C_1-C_4烷基、C_1-C_4鹵烷基、C_2-C_4烯基或C_2-C_4炔基。

3.根據申請專利範圍第1項之化合物，其中R^2為苯基或吡啶基；或被鹵素、硝基、氰基、C_1-C_2烷基、C_1-C_2鹵烷基、C_1-C_2烷氧基或C_1-C_2鹵烷氧基取代之苯基或吡啶基二者。

4.根據申請專利範圍第1項之化合物，其中R^3為氫、鹵素或C_1-C_6烷基。

5.根據申請專利範圍第1項之化合物，其中R^4、R^5、R^6及R^7彼此獨立為氫、C_1-C_2烷基、C_1-C_2鹵烷基或C_1-C_2烷氧基C_1-C_2烷基。

6.根據申請專利範圍第1項之化合物，其中Y為O、S或C=O。

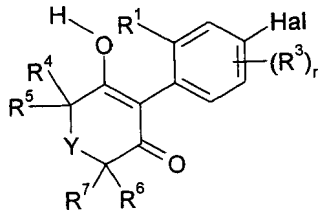
7.根據申請專利範圍第1項之化合物，其中G為氫。

8.根據申請專利範圍第1項之化合物，其中R^1為C_1-C_2烷基，R^2為被鹵素、C_1-C_2烷氧基或C_1-C_2鹵烷基取代之苯基，R^3為C_1-C_2烷基，r為1，R^4、R^5、R^6及R^7彼此獨立為

氫，C_1-C_2烷基，C_1-C_4鹵烷基或C_1-C_2烷氧基C_1-C_2烷基，或R^4及R^7經連接形成伸乙基，Y為O且G為氫，或R^1為C_1-C_4烷基，R^2為苯基或被鹵素或C_1-C_2烷基取代之苯基，R^3為C_1-C_2烷基，R^5和R^6彼此獨立為氫或C_1-C_2烷基，R^4及R^7經連接而形成4至8員的飽和或不飽和的環，其未經取代或經C_1-C_2烷基，C_1-C_2烷氧基或C_1-C_2烷氧基-C_1-C_2烷基取代，Y為O及G為氫。

9.根據申請專利範圍第1項之化合物，其中R^1為C_1-C_4烷基，R^2為苯基或被鹵素或C_1-C_2烷基取代之苯基，R^3為氫，R^4、R^5、R^6及R^7彼此獨立為C_1-C_2烷基，Y為O及G為氫，或者，R^1為C_1-C_4烷基，R^2為苯基或被鹵素或C_1-C_2烷基取代之苯基，R^3為氫，R^5和R^6彼此獨立為氫或C_1-C_2烷基，R^4及R^7經連接而形成4至8員的飽和或不飽和的環，其未經取代或經C_1-C_2烷基，C_1-C_2烷氧基或C_1-C_2烷氧基-C_1-C_2烷基取代，Y為O及G為氫。

10.一種用於製備根據申請專利範圍第1項之式I化合物的方法，該方法包含將式(H)化合物

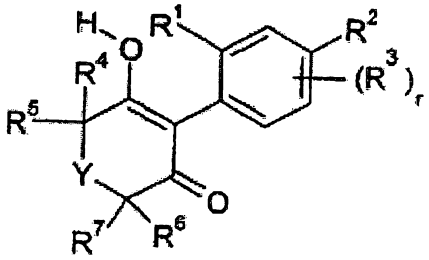


式(H)

其中R^1、R^3、R^4、R^5、R^6、R^7、Y及r具有申請專利範圍第1項中賦予彼等的意義及Hal為氯、溴、碘或三氟甲磺醯氧基，與式$R^2B(OH)_2$之芳基-或雜芳基硼酸，其中R^2

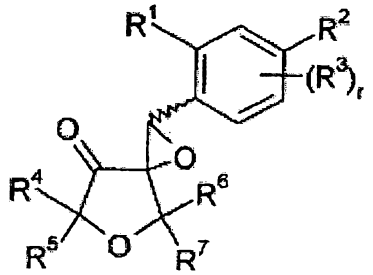
具有申請專利範圍第 1 項中賦予其的意義，或其鹽或酯，在適合的鈀催化劑、配位基與鹼的存在下，及在適合的溶劑中反應。

11.一種用於製備根據申請專利範圍第 1 項之式 I 化合物的方法，該化合物係為式(A)化合物



式(A)

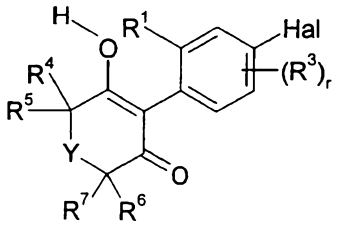
其包括使式(AA)化合物



式(AA)

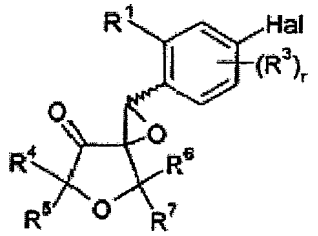
與路易酸或布氏酸、視需要在溶劑存在下反應，其中式(A)和式(AA)化合物中的取代基係如申請專利範圍第 1 項所定義。

12.一種用於製備根據申請專利範圍第 1 項之式 I 化合物的方法，該化合物係為式(H)化合物



式(H)

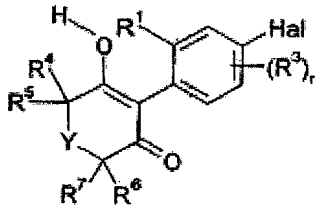
其包括使式(EE)化合物



式(EE)

與路易酸或布氏酸、視需要在溶劑存在下反應，其中式(A)和式(EE)化合物中的取代基係如申請專利範圍第1項所定義。

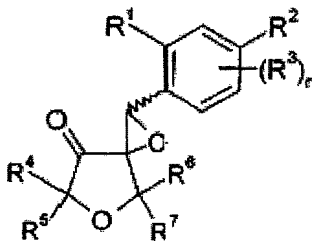
13.一種式(H)化合物



式(H)

其中R^1、R^3、R^4、R^5、R^6、R^7以及Y具有申請專利範圍第1項中賦予彼等的意義且Hal為氯，溴，碘或三氟甲磺醯氧基。

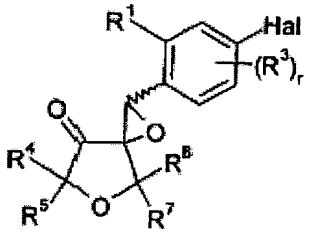
14.一種式(AA)化合物



式(AA)

其中取代基係如申請專利範圍第1項所定義者。

15.一種式(EE)化合物



式(EE)

其中取代基 R^1、R^3、R^4、R^5、R^6、R^7 以及 Y 具有申請專利範圍第 1 項中賦予彼等的意義且 Hal 為氯，溴或碘。

16.一種控制在有用植物之作物中的禾草及雜草之方法，其包含將除草有效量之式 I 化合物或含有該化合物之組成物施予植物或其所在地。

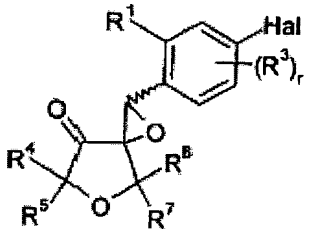
17.一種除草組成物，其除了包含調配佐劑之外，還包含除草有效量之式 I 化合物。

18.根據申請專利範圍第 17 項之組成物，其除了包含式 I 化合物之外，還包含另外的除草劑作為混合伙伴以及視需要的安全劑（safener）。

十一、圖式：

無

15.一種式(EE)化合物



式(EE)

其中取代基 R^1、R^3、R^4、R^5、R^6、R^7 以及 Y 具有申請專利範圍第 1 項中賦予彼等的意義且 Hal 為氯，溴或碘。

16.一種控制在有用植物之作物中的禾草及雜草之方法，其包含將除草有效量之式 I 化合物或含有該化合物之組成物施予植物或其所在地。

17.一種除草組成物，其除了包含調配佐劑之外，還包含除草有效量之式 I 化合物。

18.根據申請專利範圍第 17 項之組成物，其除了包含式 I 化合物之外，還包含另外的除草劑作為混合伙伴以及視需要的安全劑（safener）。

十一、圖式：

無

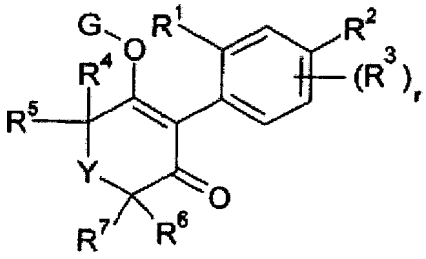
七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（ 無 ）圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明:

無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



(I),

98年9月15日修正補充

%。由油或礦物油或其衍生物與界面活性劑之混合物所組成的油添加劑的實例為 Edenor ME SU®、Turbocharge®（Snygenta AG, CH）及 Actipron®（BP Oil UK Limited, GB）。

該表面活性物質也可單獨用在調配物中，換言之，沒有油添加劑。

而且，加入油添加劑／界面活性劑混合物中的有機溶劑可貢獻另外的作用增強性。適合的溶劑為例如 Solvesso®（ESSO）及 Aromatic Solvent®（Exxon 公司）。該等溶劑的濃度可以總重量計從 10 至 80 重量%。可與溶劑摻合的該等油添加劑的濃度被敘述在例如 US-A-4 834 908 中。在本文所揭示之市售可取得的油添加劑係以名稱 MERGE®（BASF 公司）已知。根據本發明較佳的另外的油添加劑為 SCORE®（Syngenta Crop Protection Canada）。

除了上述所列之油添加劑之外，為了增強根據本發明的組成物之活性，故也有可能將烷基吡咯啶酮之調配物（例如，Agrimax®）加入噴霧混合物中。也可使用合成乳膠之調配物，像是例如聚丙烯醯胺、聚乙烯基化合物或聚-1-對-孟烯（例如，Bond®、Courier®或 Emerald®）。包括丙酸之溶液，例如 Eurogkem Pen-e-trate®也可混合至噴霧混合物中，作為活性增強劑。

除草調配物通常包從 0.1 至 99 重量%，尤其從 0.1 至 95 重量%之式 I 化合物及從 1 至 99.9 重量%之調配佐劑，其較佳地包括從 0 至 25 重量%之表面活性物質。反之，市

售商品較佳地被調配成濃縮劑，而最終使用者一般係使用稀釋的調配物。

式I化合物的施予率可在寬廣的限度內改變，並依據土壤性質、施予方法（萌芽前或後、種子披覆、施予種溝、非耕種作物上的施予等）、作物植物、欲控制之雜草或禾草、當時的氣候條件及由施予方法、施予時間與標的作物所支配的其他因素而定。根據本發明的式I化合物通常以1至4000公克／公頃之施予率施予，尤其從5至1000公克／公頃。

可乳化濃縮劑：

活性成分：	1至95%，較佳地為60至90%
表面活性劑：	1至30%，較佳地為5至20%
液體載劑：	1至80%，較佳地為1至35%

粉劑：

活性成分：	0.1至10%，較佳地為1至35%
固體載劑：	99.9至90%，較佳地為99.9至99%

懸浮濃縮劑：

活性成分：	5至75%，較佳地為10至50%
水：	94至24%，較佳地為88至30%
表面活性劑：	1至40%，較佳地為2至30%

可濕性粉劑：

活性成分：	0.5至90%，較佳地為1至80%
表面活性劑：	0.5至20%，較佳地為1至15%
固體載劑：	5至95%，較佳地為15至90%

顆粒：

活性成分：　0.1至30%，較佳地為0.1至15%

固體載劑：　99.5至70%，較佳地為97至85%

下列的實施例進一步說明本發明，但不是限制。

F1.可乳化濃縮劑	a)	b)	c)	d)
活性成分	5%	10%	25%	50%
十二烷基苯磺酸鈣	6%	8%	6%	8%
蓖麻油聚乙二醇醚（36莫耳之環氧乙烷）	4%	-	4%	4%
辛酚聚乙二醇醚（7-8莫耳之環氧乙烷）	-	4%	-	2%
NMP	-	-	10%	20%
芳香族烴混合物 C_9-C_{12}	85%	78%	55%	16%

任何所欲濃度之乳劑可從該濃縮劑藉由以水稀釋而製備。

F2.溶液	a)	b)	c)	d)
活性成分	5%	10%	50%	90%
1-甲氧基-3-(3-甲氧基丙氧基)-丙烷	-	20%	20%	-
聚乙二醇 MW 400	20%	10%	-	-
NMP	-	-	30%	10%

芳香族烴混合物				
C_9-C_{12}	75%	60%	-	-

該溶液適合以微滴形式施予。

F3.可濕性粉劑	a)	b)	c)	d)
活性成分	5%	25%	50%	80%
木質磺酸鈉	4%	-	3%	-
月桂基硫酸鈉	2%	3%	-	4%
二異丁基萘磺酸鈉	-	6%	5%	6%
辛酚聚乙二醇醚（7-8莫耳之環氧乙烷）	-	1%	2%	-
高分散性矽酸	1%	3%	5%	10%
高嶺土	88%	62%	35%	-

將活性成分與佐劑徹底混合及將混合物在適合的磨碎機中徹底研磨，得到可濕性粉劑，其可以水稀釋，得到任何所欲濃度的懸浮劑。

F4.包膜顆粒	a)	b)	c)
活性成分	0.1%	5%	15%
高分散性矽酸	0.9%	2%	2%
無機載劑（直徑0.1-1毫米），例如 $CaCO_3$ 或 SiO_2	99.0%	93%	83%

將活性成分溶解在二氯甲烷中，將溶液噴霧在載劑上及接著將溶劑在真空中蒸發。

F5.包膜顆粒	a)	b)	c)

活性成分	0.1%	5%	15%
聚乙二醇 MW 200	1.0%	2%	3%
高分散性矽酸	0.9%	1%	2%
無機載劑	98.0%	92%	80%

（直徑 0.1-1 毫米）

，例如 $CaCO_3$ 或 SiO_2

將細研磨之活性成分在混合器中均勻地塗覆於以聚乙二醇弄濕的載劑上。以該方式獲得無粉塵之包膜顆粒。

F6.擠壓器顆粒	a)	b)	c)	d)
活性成分	0.1%	3%	5%	15%
木質磺酸鈉	1.5%	2%	3%	4%
羧甲基纖維素	1.4%	2%	2%	2%
高嶺土	97.0%	93%	90%	79%

將活性成分與佐劑混合及研磨，並將混合物以水弄濕。將所得混合物擠壓及接著在空氣流中乾燥。

F7.粉劑	a)	b)	c)
活性成分	0.1%	1%	5%
滑石	39.9%	49%	35%
高嶺土	60.0%	50%	60%

即用型粉劑係藉由將活性成分與載劑混合及在適合的磨碎機中研磨混合物而獲得。

F8.懸浮濃縮劑	a)	b)	c)	d)
活性成分	3%	10%	25%	50%
乙二醇	5%	5%	5%	5%

辛酚聚乙二醇醚（15莫耳之環氧乙烷）	-	1%	2%	-
木質磺酸鈉	3%	3%	4%	5%
羧甲基纖維素	1%	1%	1%	1%
37%甲醛水溶液	0.2%	0.2%	0.2%	0.2%
聚矽氧油乳液	0.8%	0.8%	0.8%	0.8%
水	87%	79%	62%	38%

將細研磨之活性成分與佐劑緊密混合，得到懸浮濃縮劑，可藉由以水稀釋而從該濃縮劑製備任何所欲濃度之懸浮劑。

本發明也關於一種選擇性控制在有用植物之作物中的禾草及雜草之方法，其包含以式I化合物處理有用植物或在栽種下的面積或其所在地。

其中可使用根據本發明的組成物的有用植物之作物包括穀類、棉、大豆、甜菜、甘蔗、農園作物、油菜、粟米及稻米，及用於非選擇性雜草控制。根據本發明的組成物特別有用於選擇性控制在穀類、粟米及稻米中的禾草及雜草控制，尤其在稻米中。應瞭解術語〝作物〞也包括由於習知的繁殖或基因工程方法而成為耐受於除草劑或除草劑類別（例如，ALS、GS、EPSPS、PPO、ACCase及HPPD抑制劑）之作物。已藉由習知的繁殖方法而成為耐受於例如咪唑啉酮，如甲氧咪草煙（imazamox）之作物的實例為Clearfield®夏日油菜（Canola）。已藉由基因工程方法而成為耐受於除草劑之作物的實例包括例如抗嘉磷塞

物＋吡唑解草酯二酸、式(I)化合物＋雙苯噁唑酸（isoxadifen-ethyl）、式(I)化合物＋雙苯噁唑酸（isoxadifen-acid）、式(I)化合物＋解草噁唑（furilazole）、式(I)化合物＋解草噁唑 R 異構物、式(I)化合物＋解草啡（benoxacor）、式(I)化合物＋二氯丙烯胺（dichlormid）、式(I)化合物＋AD-67、式(I)化合物＋解草腈（oxabetrinil）、式(I)化合物＋解草胺腈（cyometrinil）、式(I)化合物＋解草胺腈 Z-異構物、式(I)化合物＋解草啶（fenclorim）、式(I)化合物＋賽普蘇法麥得（cyprosulfamide）、式(I)化合物＋萘酸酐、式(I)化合物＋萘酸酐、式(I)化合物＋解草安（flurazole）、式(I)化合物＋N-(2-甲氧基苯甲醯基)-4-[(甲胺基羰基)胺基]苯磺醯胺(CAS RN 129531-12-0)、式(I)化合物＋CL 304,415、式(I)化合物＋二賽可羅諾（dicyclonon）、式(I)化合物＋氟草肟（fluxofenim）、式(I)化合物＋DKA-24、式(I)化合物＋R-29148 及式(I)化合物＋PPG-1292。安全化效果也可於式(I)化合物＋汰草龍（dymron）、式(I)化合物＋MCPA、式(I)化合物＋米可迫普（mecoprop）及式(I)化合物＋米可迫普-P 之混合物而觀察到。

上述安全劑及除草劑被述敘在，例如，英國作物保護委員會（British Crop Protection Council）於 2000 年的第 12 版殺蟲劑手冊中。R-29148 係由例如 P. B. Goldsbrough 等人於 Plant Physiology, (2002), Vol. 130, pp. 1497-1505 與其中的參考文獻所敘述。PPG-1292 係從 WO09211761 已知

及 N-(2-甲氧基苯甲醯基)-4-[(甲胺基羰基)胺基]苯磺醯胺係從 EP365484 已知。

除了含有式 I 化合物之外，根據本發明較佳的組成物包括另外的除草劑作為混合伙伴及安全劑。

下列的實施例進一步說明本發明，但不是限制本發明。

那些熟習所屬技術領域者將理解下述的某些化合物為 β-酮烯類，並照其原樣子可以單一互變異構物或以酮基-烯醇與二酮互變異構物之混合物存在，如例由 J. March 於 John Wiley and Sons 的第 3 版 Advanced Organic Chemistry 所述。在下列及於表 T1 與 P1 中所示之化合物係以任意的單一烯醇互變異構物所描繪，但是應做出該說明涵蓋二酮型式及可經由互變異構現象引起的任何可能的烯醇二者的推斷。而且，一些下列及於表 A、表 B、表 C 和表 D 中所示之化合物係以簡化為目的的單一互變異構物所描繪，但是除非指定為單一互變異構物，這些結構應被理解為代表鏡像異構物之混合物。另外，一些化合物可以非鏡像異構物存在，並且應做出這些化合物可以非鏡像異構物之混合物或任何可能的單一鏡像異構物存在。在詳細的實驗章節之內，二酮互變異構物係以命名為目的而選擇，即使主要的互變異構物為烯醇型式。

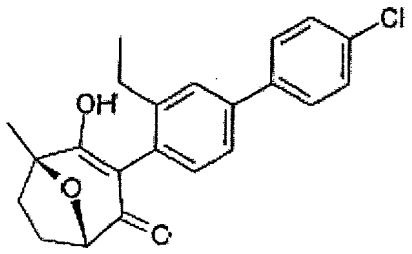
【實施方式】

製備實施例：

實施例 1：(1R*,5S*)-3-(4'-氯-3-乙基聯苯)-1-甲基-8-

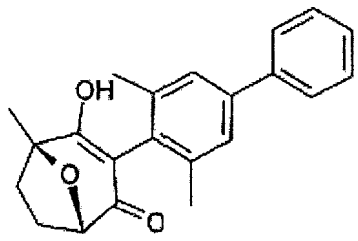
克)。

步驟 7：(1R*,5S*)-3-(4'-氯-3-乙基聯苯)-1-甲基-8-噁二環[3.2.1]辛烷-2,4-二酮的製備



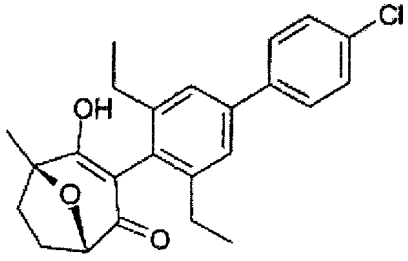
將(1R*,5S*)-1-甲基-8-噁二環[3.2.1]辛烷-2,4-二酮(0.20 克，1.30 毫莫耳)和 4-二甲基胺基吡啶(0.792 克，6.49 毫莫耳加入氯仿(4 毫升)和甲苯(1 毫升)的混合物中。在室溫之下將氮氣通入反應混合物。一次加入 4'-氯-3-乙基聯苯-4-基三乙酸鉛(0.856，1.43 毫莫耳)，在氮氣大氣之下攪拌反應混合物以及加熱至 80℃達 1 小時。將反應混合物冷卻至室溫，以 2N 水性鹽酸予以酸化，經混合物經矽藻土塞過濾，以及分離二相。水相經二氯甲烷(2x5 毫升)萃取，合併有機萃取物，經水沖洗，經無水硫酸鈉乾燥。混合物經過濾以及在減壓之下蒸發濾液。殘留物於矽膠上經管柱層析純化而提供白色固體的(1R*,5S*)-3-(4'-氯-3-乙基聯苯)-1-甲基-8-噁二環[3.2.1]辛烷-2,4-二酮(0.16 克)。

實施例 2：(1R*,5S*)-3-(3,5-二甲基聯苯)-4-基)-1-甲基-8-噁二環[3.2.1]辛烷-2,4-二酮的製備



將(1R*,5S*)-1-甲基-8-噁二環[3.2.1]辛烷-2,4-二酮(0.20克，1.30毫莫耳)和4-二甲基胺基吡啶(0.792克，6.49毫莫耳)被加入氯仿(4毫升)和甲苯(1毫升)的混合物中。反應混合物在室溫之下經通入氮氣達15分鐘。一次加入3,5-二甲基聯苯-4-基三乙酸鉛(0.805克，1.43毫莫耳)，在氮氣大氣之下攪拌反應混合物以及加熱至80℃達1小時。將反應混合物冷卻至室溫，以2N水性鹽酸予以酸化至pH 1，經混合物經矽藻土塞過濾，以及分離二相。水相經二氯甲烷(2x5毫升)萃取，合併有機相，經水沖洗，經無水硫酸鈉乾燥。混合物經過濾以及在減壓之下蒸發濾液。殘留物於矽膠上經管柱層析純化而提供白色固體的(1R*,5S*)-3-(3,5-二甲基聯苯)-4-基)-1-甲基-8-噁二環[3.2.1]辛烷-2,4-二酮(0.139克)。

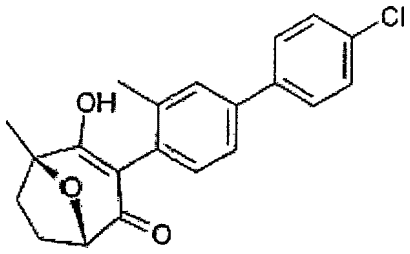
實施例3:(1R*,5S*)-3-(4'-氯-3,5-二乙基聯苯)-4-基)-1-甲基-8-噁二環[3.2.1]辛烷-2,4-二酮的製備



將(1R*,5S*)-1-甲基-8-噁二環[3.2.1]辛烷-2,4-二酮

(0.20 克，1.30 毫莫耳)和 4-二甲基胺基吡啶(0.792 克，6.49 毫莫耳)被加入氯仿(4 毫升)和甲苯(1 毫升)的混合物中。反應混合物在室溫之下經通入氮氣達 15 分鐘。一次加入 4'-氯-3,5-二乙基聯苯-4-基三乙酸鉛(0.896 克，1.43 毫莫耳)，在氮氣大氣之下攪拌反應混合物以及加熱至 80℃達 1 小時。將反應混合物冷卻至室溫，以 2N 水性鹽酸予以酸化至 pH 1，經混合物經矽藻土塞過濾，以及分離二相。水相經二氯甲烷(2x5 毫升)萃取，合併有機相，經水沖洗，經無水硫酸鈉乾燥。混合物經過濾以及在減壓之下蒸發濾液。殘留物於矽膠上經管柱層析純化而提供白色固體的(1R*,5S*)-3-(4'-氯-3,5-二乙基聯苯)-4-基)-1-甲基-8-噁二環[3.2.1]辛烷-2,4-二酮(0.064 克)。

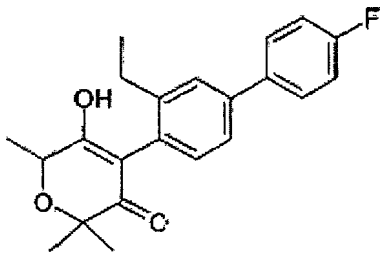
實施例 4：(1R*,5S*)-3-(4'-氯-3-甲基聯苯)-4-基)-1-甲基-8-噁二環[3.2.1]辛烷-2,4-二酮的製備



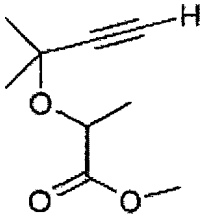
將(1R*,5S*)-1-甲基-8-噁二環[3.2.1]辛烷-2,4-二酮(0.20 克，1.298 毫莫耳)和 4-二甲基胺基吡啶(0.792 克，6.49 毫莫耳)被加入氯仿(4 毫升)和甲苯(1 毫升)的混合物中。反應混合物在室溫之下經通入氮氣達 15 分鐘。一次加入 4-氯-3-甲基聯苯-4-基三乙酸鉛(0.836 克，1.428 毫莫耳)，在氮氣大氣之下攪拌反應混合物以及加熱至 80℃達 1 小時。將

反應混合物冷卻至室溫，以 2N 水性鹽酸予以酸化至 pH 1，經混合物經矽藻土塞過濾，以及分離二相。水相經二氯甲烷(2x5 毫升)萃取，合併有機相，經水沖洗，經無水硫酸鈉乾燥。混合物經過濾以及在減壓之下蒸發濾液。殘留物於矽膠上經管柱層析純化而提供白色固體的(1R*,5S*)-3-(4'-氟-3-甲基聯苯)-4-基)-1-甲基-8-噁二環[3.2.1]辛烷-2,4-二酮(0.142 克)。

實施例 5：4-(3-乙基-4'-氟聯苯-4-基)-2,2,6-三甲基吡喃-3,5-二酮的製備



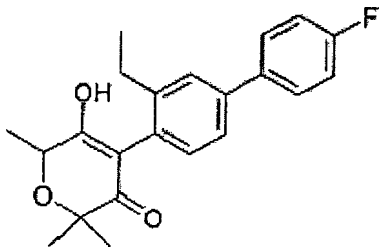
步驟 1：2-(1,1-二甲基丙-2-基丙炔氧基)丙酸甲酯的製備



對氫化鈉(23.8 克，0.595 莫耳)於四氫呋喃(400 毫升)中的混合物冷卻至 0℃，加入 2-甲基-3-丁炔-2-醇(50 克，0.595 莫耳)於四氫呋喃(50 毫升)的溶液。反應混合物於 0℃被攪拌 1 小時。在 0℃緩慢加入甲基-2-溴-丙酸酯(99.36 克，0.595 莫耳)於四氫呋喃(100 毫升)的溶液。在 0℃攪拌反應混合物 2 小時，使其回溫至環境溫度及攪拌 1 小時。反應

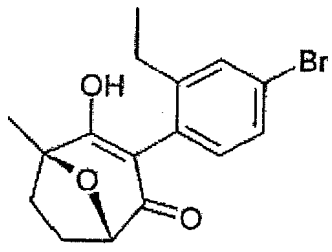
吡喃-3,5-二酮(0.5 克)。

步驟 5：4-(3-乙基-4'-氟聯-4-基)-2,2,6-三甲基吡喃-3,5-二酮的製備



對 4-(4-溴-2-乙基苯基)-2,2,6-三甲基吡喃-3,5-二酮(0.5 克，1.48 毫莫耳)，氟化銫(0.70 克，4.4 毫莫耳)，4-氟苯基硼酸(0.31 克，2.23 毫莫耳)和[1,]1'-雙(二苯基膦基)二茂鐵]一氯-鈀(II) (0.19 克，0.23 毫莫耳)的混合物加入經脫氣的二甲氧基乙烷(15 毫升)，所得懸浮液於氮氣之下被攪拌 45 分鐘，然後在 80℃被加熱 24 小時。在冷卻至室溫之後，反應混合物經 1N 水性鹽酸予以酸化至 pH 1。混合物經乙酸乙酯(3x25 毫升)萃取，然後合併所有有機部分，經無水硫酸鈉乾燥。混合物在減壓之下蒸發濾液。殘留物於矽膠上經管柱層析純化而提供白色固體的 4-(3-乙基-4'-氟聯-4-基)-2,2,6-三甲基吡喃-3,5-二酮(0.27 克)。

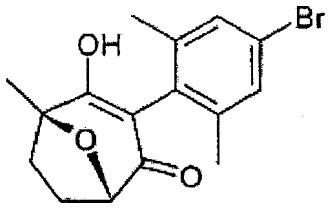
實施例 6：(1R*,5S*)-3-(4-溴-2-乙基苯基)-1-甲基-8-噁二環[3.2.1]辛烷-2,4-二酮的製備



將(1R*,5S*)-1-甲基-8-噁二環[3.2.1]辛烷-2,4-二酮(6克，38.96毫莫耳)和4-二甲基胺基吡啶(23.76克，194.75毫莫耳)被加入氯仿(120毫升)和甲苯(30毫升)的混合物中。反應混合物在室溫之下經通入氮氣達15分鐘。一次加入4-溴-2-乙基苯基-4-基三乙酸鉛(24.3克，42.85毫莫耳)，在氮氣大氣之下攪拌反應混合物以及加熱至80℃(預熱的油浴)達1小時。將反應混合物冷卻至室溫，以2N水性鹽酸予以酸化至pH 1，經混合物經矽藻土塞過濾，以及分離二相。水相經二氯甲烷(2x50毫升)萃取，合併有機相，經水沖洗，經無水硫酸鈉乾燥。混合物經過濾以及在減壓之下蒸發濾液。殘留物於矽膠上經管柱層析純化而提供白色固體的(1R*,5S*)-3-(4-溴-2-乙基苯基)-1-甲基-8-噁二環[3.2.1]辛烷-2,4-二酮(6克)。

此化合物以及以下所述的芳基溴化物，在使用合適的芳基-和雜芳基硼酸以及在如實施例5之步驟5的Suzuki-Miyaura條件之下可被轉化成為表A中額外的化合物。

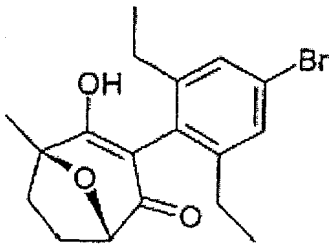
實施例7：(1R*,5S*)-3-(4-溴-2,6-二甲基苯基)-1-甲基-8-噁二環[3.2.1]辛烷-2,4-二酮的製備



將(1R*,5S*)-1-甲基-8-噁二環[3.2.1]辛烷-2,4-二酮(6克，0.039莫耳)和4-二甲基胺基吡啶(24克，0.196毫莫耳)

被加入氯仿(120 毫升)和甲苯(30 毫升)的混合物中。反應混合物在室溫之下經通入氮氣達 15 分鐘。一次加入 4-溴-2,6-二甲基苯基-4-基三乙酸鉛(24 克，0.042 毫莫耳)，在氮氣大氣之下攪拌反應混合物以及加熱至 80℃(預熱的油浴)達 1 小時。將反應混合物冷卻至室溫，以 2N 水性鹽酸予以酸化至 pH 1，經混合物經矽藻土塞過濾，以及分離二相。水相經二氯甲烷(2x100 毫升)萃取，合併有機相，經水沖洗，經無水硫酸鈉乾燥。混合物經過濾以及在減壓之下蒸發濾液。殘留物於矽膠上經管柱層析純化而提供白色固體的(1R*,5S*)-3-(4-溴-2,6-二甲基苯基)-1-甲基-8-噁二環[3.2.1]辛烷-2,4-二酮(1 克)。

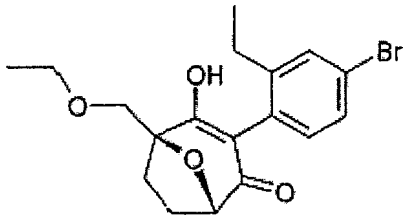
實施例 8：(1R*,5S*)-3-(4-溴-2,6-二乙基苯基)-1-甲基-8-噁二環[3.2.1]辛烷-2,4-二酮的製備



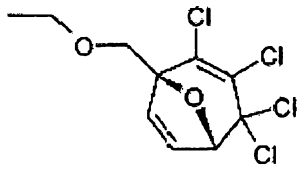
將(1R*,5S*)-1-甲基-8-噁二環[3.2.1]辛烷-2,4-二酮(1 克，6.5 毫莫耳)和 4-二甲基胺基吡啶(3.96 克，32.5 毫莫耳)被加入氯仿(20 毫升)和甲苯(5 毫升)的混合物中。反應混合物在室溫之下經通入氮氣達 15 分鐘。一次加入 4-溴-2,6-二乙基苯基-4-基三乙酸鉛(4.25 克，7.14 毫莫耳)，在氮氣大氣之下攪拌反應混合物以及加熱至 80℃(預熱的油浴)達 1 小時。將反應混合物冷卻至室溫，以 2N 水性鹽酸予以酸化

至 pH1，經混合物經矽藻土塞過濾，以及分離二相。水相經二氯甲烷(2x25 毫升)萃取，合併有機相，經水沖洗，經無水硫酸鈉乾燥。混合物經過濾以及在減壓之下蒸發濾液。殘留物於矽膠上經管柱層析純化而提供白色固體的(1R*,5S*)-3-(4-溴-2,6-二乙基苯基)-1-甲基-8-噁二環[3.2.1]辛烷-2,4-二酮(0.1 克)。

實施例 9：(1S*,5S*)-3-(4-溴-2-乙基苯基)-1-乙氧基甲基-8-噁二環[3.2.1]辛烷-2,4-二酮的製備

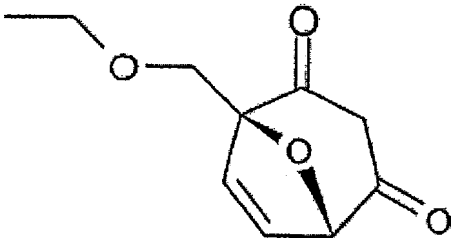


步驟 1：(1S*,5S*)-2,3,4,4-四氯-1-乙氧基甲基-8-噁二環[3.2.1]辛-2,6-二烯的製備



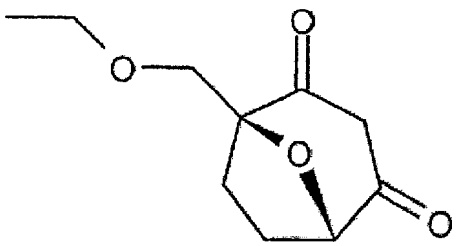
五氯環丙烷(25 克，0.116 莫耳)被加入氫氧化鉀(7.8 克，0.139 莫耳)於 1,4-二噁烷(900 毫升)中的懸浮液中，此混合物於室溫之下經攪拌 30 分鐘，然後另外被加熱至 65℃達 30 分鐘。將 2-乙氧基甲基呋喃(17.5 克，0.139 莫耳)加入此反應混合物，將溫度提升至 85 至 90℃，攪拌混合物 16 小時。反應混合物經冷卻至室溫，經矽藻土塞過濾，在減壓之下蒸發濾液，以製得(1S*,5S*)-2,3,4,4-四氯-1-乙氧基甲基-8-噁二環[3.2.1]辛-2,6-二烯(23

烯-2,4-二酮的製備



分三次將濃鹽酸(18 毫升)加入(1S*,5S*)-1-乙氧基甲基-4-氧代-螺(1,3-二氧戊環-2,2'[8]噁二環[3.2.1]辛-6-烯(6克，0.025 莫耳)在丙酮(80 毫升)和水(40 毫升)中的混合物中，65 至 70℃攪拌反應混合物 48 小時。混合物經冷卻至室溫，在減壓之下藉蒸發移除丙酮，所得到水溶液被乙酸乙酯(3x100 毫升)萃取。合併有機萃取物，經無水硫酸鈉乾燥，過濾及蒸發濾液。殘留物於矽膠上經管柱層析純化而提供黃色油的(1S*,5S*)-1-乙氧基甲基-8 噁二環[3.2.1]辛-6-烯-2,4-二酮(2.8 克)。

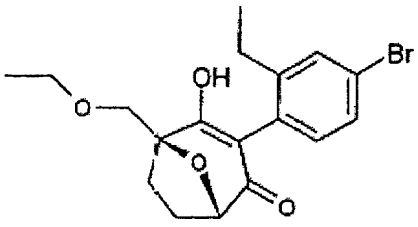
步驟 6：(1S*,5S*)-1-乙氧基甲基-8-噁二環[3.2.1]辛烷-2,4-二酮的製備



(1S*,5S*)-1-乙氧基甲基-8 噁二環[3.2.1]辛-6-烯-2,4-二酮(2.8 克，0.014 莫耳)於乙酸乙酯(10 毫升)中的溶液經加入 10%炭上鈀(0.056 克)，接著在 1 巴氫大氣中攪拌 24 小時。反應混合物經矽藻土塞過濾，在減壓之下濃縮。殘留

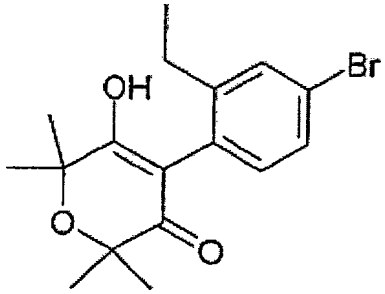
物於矽膠上經管柱層析純化而提供呈淺黃色固體的(1S*,5S*)-1-乙氧基甲基-8-噁二環[3.2.1]辛烷-2,4-二酮(2.3克)。

步驟 7：(1S*,5S*)-3-(4-溴-2-乙基苯基)-1-乙氧基甲基-8-噁二環[3.2.1]辛烷-2,4-二酮的製備



將(1S*,5S*)-1-乙氧基甲基-8-噁二環[3.2.1]辛烷-2,4-二酮(0.80 克，4.04 毫莫耳)和 4-二甲基胺基吡啶(2.4 克，19.67 毫莫耳加入氯仿(16 毫升)和甲苯(4 毫升)的混合物中。在室溫之下將氮氣通入反應混合物。一次加入 4-溴-2-乙基苯基-4-基三乙酸鉛(2.49，4.38 毫莫耳)，在氮氣大氣之下攪拌反應混合物以及加熱至 80℃達 1 小時。將反應混合物冷卻至室溫，以 2N 水性鹽酸予以酸化，經混合物經矽藻土塞過濾，以及分離二相。水相經二氯甲烷(2x25 毫升)萃取，合併有機萃取物，經水沖洗，經無水硫酸鈉乾燥。混合物經過濾以及在減壓之下蒸發濾液。殘留物於矽膠上經管柱層析純化而提供白色固體的(1S*,5S*)-3-(4-溴-2-乙基苯基)-1-乙氧基甲基-8-噁二環[3.2.1]辛烷-2,4-二酮(0.45克)。

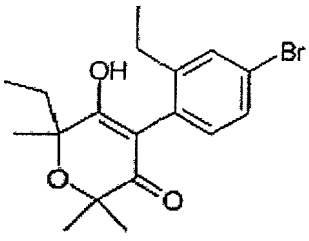
實施例 10：4-(4-溴-2-乙基苯基)-2,2,6,6-四甲基吡喃-3,5-二酮的製備



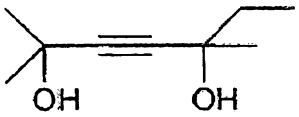
步驟 1：

將 2,2,6,6-四甲基吡喃-3,5-二酮(8 克，0.047 毫莫耳)和 4-二甲基胺基吡啶(24 克，0.196 毫莫耳)被加入氯仿(160 毫升)和甲苯(40 毫升)的混合物中。反應混合物在室溫之下經通入氮氣達 15 分鐘。一次加入 4-溴-2-乙基苯基-4-基三乙酸鉛(29.4 克，0.051 莫耳)，在氮氣大氣之下攪拌反應混合物以及加熱至 80℃達 1 小時。將反應混合物冷卻至室溫，以 2N 水性鹽酸予以酸化至 pH 1，經混合物經矽藻土塞過濾，以及分離二相。水相經二氯甲烷(2x100 毫升)萃取，合併有機相，經水沖洗，經無水硫酸鈉乾燥。混合物經過濾以及在減壓之下蒸發濾液。殘留物於矽膠上經管柱層析純化而提供白色固體的 4-(4-溴-2-乙基苯基)-2,2,6,6-四甲基吡喃-3,5-二酮(0.139 克)。

實施例 11：4-(4-溴-2-乙基苯基)-2-乙基-2,2,6-三甲基吡喃-3,5-二酮的製備

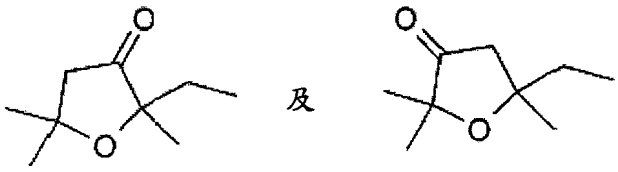


步驟 1：2,5-二甲基庚-3-炔-2,5-二醇的製備

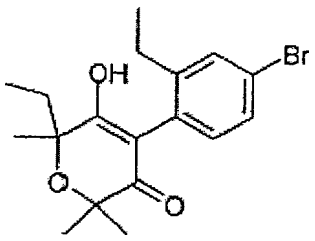


2-甲基-3-丁炔-2-醇(15 克，0.178 莫耳)於四氫呋喃(150 毫升)中的溶液在氮氣大氣中被冷卻至-78℃，於 1.5 至 2.0 小時緩慢加入正-丁基鋰(1.6 莫耳溶液，於己烷中，244 毫升，0.39 莫耳)。反應混合物於-78℃被攪拌 1 小時，對此混合物加入 2-丁酮(24 毫升，0.266 莫耳)於四氫呋喃(24 毫升)的溶液。反應混合物於-78℃被攪拌 1 小時，使其回溫至環境溫度及攪拌 2 至 3 小時。反應混合物經冷卻至 10℃且經冰水驟冷。水相經二氯甲烷(3x150 毫升)萃取，合併有機相，經水沖洗，經無水硫酸鈉乾燥。混合物經過濾以及在減壓之下蒸發濾液殘留物於矽膠上經管柱層析純化而提供而製得無色油的 2,5-二甲基庚-3-炔-2,5-二醇(15 克)。

步驟 2：2-乙基-2,5,5-三甲基二氫呋喃-3-酮和 5-乙基-2,2,5-三甲基二氫呋喃-3-酮的混合物的製備

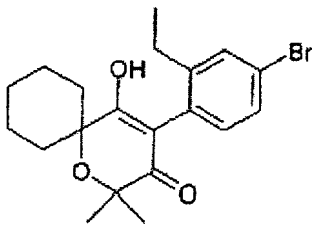


乙酸汞(II)(1.5 克，0.0047 莫耳)，硫酸(1.5 毫升)，水(150 毫升)和 2,5-二甲基庚-3-炔-2,5-二醇(15 克，0.096 莫耳)的混合物在 80℃被加熱。將反應混合物維持在 80℃達 4 小時以及被冷卻至環境溫度。混合物經二乙醚(3x150 毫升)萃

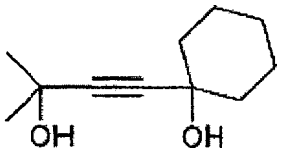


對 2-(4-溴-2-乙基苯基)-6-乙基-4,4,6-三甲基-1,5-二氧代螺[2.4]庚烷-7-酮和 2-(4-溴-2-乙基苯基)-4-乙基-4,4,6-三甲基-1,5-二氧代螺[2.4]庚烷-7-酮的混合物(15 克，0.041 莫耳)在二氯甲烷(7.5 毫升)中的冰冷溶液於 50 至 60 分鐘滴加濃硫酸(45 毫升)，維持反應混合物的溫度於 5 至 10℃。反應混合物被維持在 5 至 10℃達 10 至 15 分鐘，於碎冰(225 克)，以二氯甲烷(3×100 毫升)予以萃取。合併有機相，經水沖洗，以無水硫酸鈉乾燥。混合物經過濾，以及在減壓之下蒸發濾液。殘留物於矽膠上經管柱層析純化而提供白色固體的 4-(4-溴-2-乙基苯基)-2-乙基-2,2,6-三甲基吡喃-3,5-二酮(3.5 克)。

實施例 12：4-(4-溴-2-乙基苯基)-2,2-二甲基-1-噁-螺[5.5]-十一烷-3,5-二酮的製備



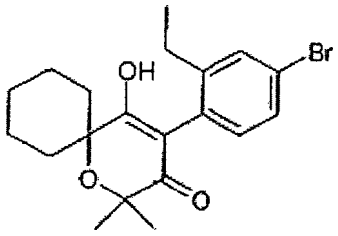
步驟 1：1-(3-羥基-3-甲基丁-1-炔基)環己醇的製備



2-甲基-3-丁炔-2-醇(25克，0.297莫耳)於四氫呋喃(250毫升)中的溶液在氮氣大氣中被冷卻至-78℃，於1.5至2.0小時緩慢加入正-丁基鋰(1.6莫耳溶液，於己烷中，410毫升，0.65莫耳)。反應混合物於-78℃被攪拌1小時，對此混合物加入環己酮(46.2毫升，0.44莫耳)於四氫呋喃(46毫升)的溶液。反應混合物於-78℃被攪拌1小時，使其回溫至環境溫度及攪拌2至3小時。反應混合物經冷卻至10℃且經冰水驟冷。混合物經二氯甲烷(3x250毫升)萃取，合併有機相，經水沖洗，經無水硫酸鈉乾燥。混合物經過濾以及在減壓之下蒸發濾液殘留物於矽膠上經管柱層析純化而提供而製得無色油的1-(3-羥基-3-甲基丁-1-炔基)環己醇(20克)。

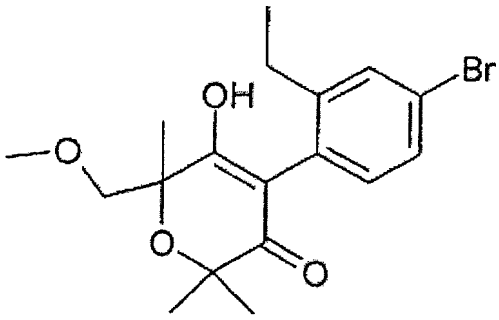
步驟2：2,2-二甲基-1-噁螺[4.5]癸-4-酮和2,2-二甲基-1-噁螺[4.5]癸-3-酮的混合物的製備

乙酸汞(II)(1.8克，0.0056莫耳)，硫酸(1.8毫升，0.018莫耳)，水(180毫升)和1-(3-羥基-3-甲基丁-1-炔基)環己醇(18克，0.099莫耳)的混合物在80℃被加熱。將反應混合物維持在80℃達4小時以及被冷卻至環境溫度。混合物經二乙醚(3x200毫升)萃取，合併有機相，經水沖洗，經無水硫

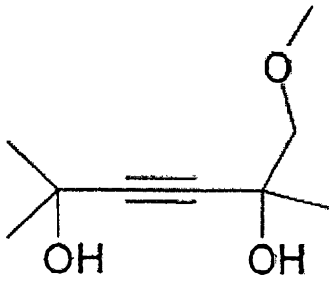


對 2-(4-溴-2-乙基苯基)-12,12-二甲基-1,11-二噁螺[2.1.5.2]十二-4-酮和 2-(4-溴-2-乙基苯基)-11,11-二甲基-1,10-二噁螺[2.0.5.3]十二-12-酮的混合物(15 克，0.038 莫耳)在二氯甲烷(7.5 毫升)中的冰冷溶液於 50 至 60 分鐘滴加濃硫酸(45 毫升)，維持反應混合物的溫度於 5 至 10℃。反應混合物被維持在 5 至 10℃達 10 至 15 分鐘，於碎冰(225 克)，以二氯甲烷(3x100 毫升)予以萃取。合併有機相，經水沖洗，以無水硫酸鈉乾燥。混合物經過濾，以及在減壓之下蒸發濾液。殘留物於矽膠上經管柱層析純化而提供白色固體的 4-(4-溴-2-乙基苯基)-2,2-二甲基-1-噁螺[5.5]-十一-3,5-二酮(3 克)。

實施例 13：4-(4-溴-2-乙基苯基)-2-甲氧基甲基-2,6,6-三甲基吡喃-3,5-二酮的製備



步驟 1：1-甲氧基-2,5-二甲基己-3-炔基-2,5-二醇的製備



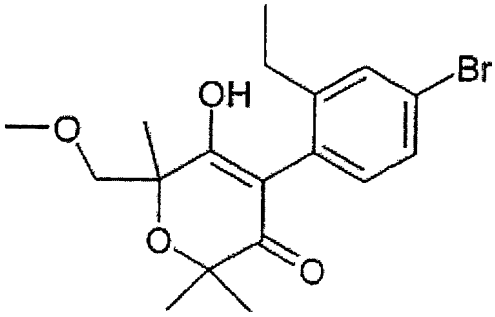
2-甲基-3-丁炔-2-醇(25 克，0.3 莫耳)於四氫呋喃(250 毫升)中的溶液在氮氣大氣中被冷卻至-78℃，於 1.5 至 2.0 小時緩慢加入正-丁基鋰(1.6 莫耳溶液，於己烷中，372 毫升，0.59 莫耳)。反應混合物於-78℃被攪拌 1 小時，對此混合物加入甲氧基丙酮(38 毫升，0.43 莫耳)於四氫呋喃(50 毫升)的溶液。反應混合物於-78℃被攪拌 1 小時，使其回溫至環境溫度及攪拌 2 至 3 小時。反應混合物經冷卻至 10℃且經冰水驟冷。混合物經乙酸乙酯(3x250 毫升)萃取，合併有機相，經水沖洗，經無水硫酸鈉乾燥。混合物經過濾以及在減壓之下蒸發濾液殘留物於矽膠上經管柱層析純化而提供而製得無色油的 1-甲氧基-2,5-二甲基己-3-炔基-2,5-二醇(15 克)。

步驟 2：2-甲氧基甲基-2,5,5-三甲基二氫呋喃-3-酮和 5-甲氧基甲基-2,2,5-三甲基二氫呋喃-3-酮的混合物的製備

乙酸汞(II)(0.6 克，0.0027 莫耳)，三氟乙酸(0.2 毫升，0.0027 莫耳)，三氟化硼-二乙基醚酯(0.6 毫升，0.0047 莫耳)

硫酸鈉乾燥。混合物經過濾以及在減壓之下蒸發濾液而製得呈黃色固體的 2-(4-溴-2-乙基苯基)-6-甲氧基甲基-4,4,6-三甲基-1,5-二噁螺[2.4]庚-7-酮和 2-(4-溴-2-乙基苯基)-4-甲氧基甲基-4,4,6-三甲基-1,5-二噁螺[2.4]庚-7-酮的混合物(5克)，其供下一道步驟使用而不需要進一步純化。

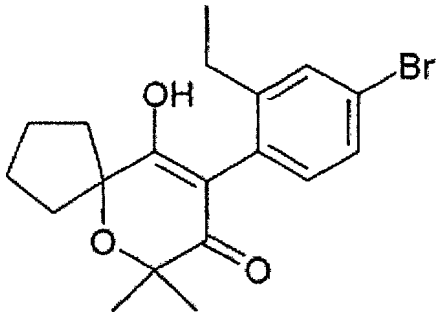
步驟 5：4-(4-溴-2-乙基苯基)-2-甲氧基甲基-2,6,6-三甲基吡喃-3,5-二酮的製備



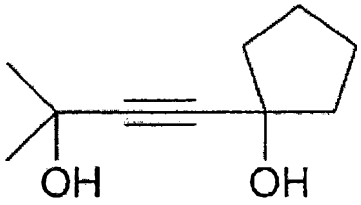
對 2-(4-溴-2-乙基苯基)-6-甲氧基甲基-4,4,6-三甲基-1,5-二噁螺[2.4]庚-7-酮和 2-(4-溴-2-乙基苯基)-4-甲氧基甲基-4,4,6-三甲基-1,5-二噁螺[2.4]庚-7-酮的混合物(5 克，0.013 莫耳)在二氯甲烷(2.5 毫升)中的冰冷溶液於 50 至 60 分鐘滴加濃硫酸(15 毫升)，維持反應混合物的溫度於 5 至 10℃。反應混合物被維持在 5 至 10℃達 10 至 15 分鐘，於碎冰(75 克)，以二氯甲烷(3x50 毫升)予以萃取。合併有機相，經水沖洗，以無水硫酸鈉乾燥。混合物經過濾，以及在減壓之下蒸發濾液。殘留物於矽膠上經管柱層析純化而提供白色固體的 4-(4-溴-2-乙基苯基)-2-甲氧基甲基-2,6,6-三甲基吡喃-3,5-二酮(1.82 克)。

實施例 14：9-(4-溴-2-乙基苯基)-7,7-二甲基-6-噁螺

-[4.5]癸-8,10-二酮的製備



步驟 1：1-(3-羥基-3-甲基丁-1-炔基)環戊醇的製備

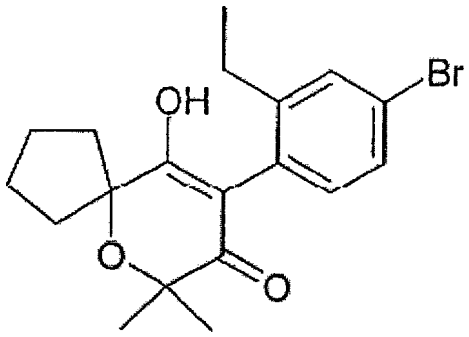


2-甲基-3-丁炔-2-醇(25 克，0.297 莫耳)於四氫呋喃(250 毫升)中的溶液在氮氣大氣中被冷卻至-78℃，於 1.5 至 2.0 小時緩慢加入正-丁基鋰(1.6 莫耳溶液，於己烷中，410 毫升，0.65 莫耳)。反應混合物於-78℃被攪拌 1 小時，對此混合物加入環戊酮(39 毫升，0.44 莫耳)於四氫呋喃(39 毫升)的溶液。反應混合物於-78℃被攪拌 1 小時，使其回溫至環境溫度及攪拌 2 至 3 小時。反應混合物經冷卻至 10℃且經冰水驟冷。混合物經乙酸乙酯(3x250 毫升)萃取，合併有機相，經水沖洗，經無水硫酸鈉乾燥。混合物經過濾以及在減壓之下蒸發濾液殘留物於矽膠上經管柱層析純化而提供而製得無色油的 1-(3-羥基-3-甲基丁-1-炔基)環戊醇(17 克)。

步驟 2：2,2-二甲基-1-噁螺[4.4]壬-4-酮和 2,2-二甲基-1-噁螺[4.4]壬-3-酮混合物的製備

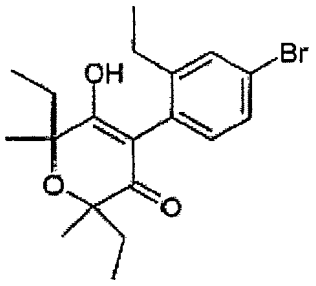
基苯基)-11,11-二甲基-1,10-二噁螺[2.1.4.2]十一-4-酮和2-(4-溴-2-乙基苯基)-10,10-二甲基-1,9-二噁螺[2.0.4.3]十一-11-酮的混合物(7克)，其供下一道步驟使用而不需要進一步純化。

步驟 5：9-(4-溴-2-乙基苯基)-7,7-二甲基-6-噁螺-[4.5]癸-8,10-二酮的製備

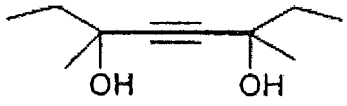


對 2-(4-溴-2-乙基苯基)-11,11-二甲基-1,10-二噁螺[2.1.4.2]十一-4-酮和 2-(4-溴-2-乙基苯基)-10,10-二甲基-1,9-二噁螺[2.0.4.3]十一-11-酮的混合物(7克，0.0185莫耳)在二氯甲烷(3.5毫升)中的冰冷溶液於50至60分鐘滴加濃硫酸(21毫升)，維持反應混合物的溫度於5至10℃。反應混合物被維持在5至10℃達10至15分鐘，於碎冰(100克)，以二氯甲烷(3x75毫升)予以萃取。合併有機相，經水沖洗，以無水硫酸鈉乾燥。混合物經過濾，以及在減壓之下蒸發濾液。殘留物於矽膠上經管柱層析純化而提供白色固體的9-(4-溴-2-乙基苯基)-7,7-二甲基-6-噁螺-[4.5]癸-8,10-二酮(1.1克)。

實施例 15：4-(4-溴-2-乙基苯基)-2,6-二乙基-2,6-二甲基吡喃-3,5-二酮的製備

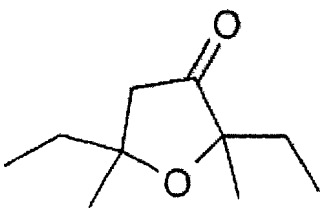


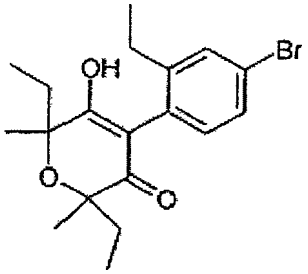
步驟 1：3,6-二甲基辛-4-炔基-3,6-二醇的製備



3-甲基-1-戊炔-3-醇(30 克，0.3 莫耳)於四氫呋喃(250 毫升)中的溶液在氮氣大氣中被冷卻至-78℃，於 1.5 至 2.0 小時緩慢加入正-丁基鋰(1.6 莫耳溶液，於己烷中，383 毫升，0.611 莫耳)。反應混合物於-78℃被攪拌 1 小時，對此混合物加入 2-丁酮(41 毫升，0.458 莫耳)於四氫呋喃(50 毫升)的溶液。反應混合物於-78℃被攪拌 1 小時，使其回溫至環境溫度及攪拌 2 至 3 小時。反應混合物經冷卻至 10℃且經冰水驟冷。混合物經乙酸乙酯(3x200 毫升)萃取，合併有機相，經水沖洗，經無水硫酸鈉乾燥。混合物經過濾以及在減壓之下蒸發濾液殘留物於矽膠上經管柱層析純化而提供而製得無色油的 3,6-二甲基辛-4-炔基-3,6-二醇(27 克)。

步驟 2：2,5-二乙基-2,5-二甲基二氫呋喃-3-酮的製備





對 2-(4-溴-2-乙基苯基)-4,6-二乙基-4,6-二甲基-1,5-二噁螺[2.4]庚-7-酮(15 克，0.0397 莫耳)在二氯甲烷(7.5 毫升)中的冰冷溶液於 50 至 60 分鐘滴加濃硫酸(45 毫升)，維持反應混合物的溫度於 5 至 10℃。反應混合物被維持在 5 至 10℃達 10 至 15 分鐘，於碎冰(225 克)，以二氯甲烷(3x100 毫升)予以萃取。合併有機相，經水沖洗，以無水硫酸鈉乾燥。混合物經過濾，以及在減壓之下蒸發濾液。殘留物於矽膠上經管柱層析純化而提供白色固體的 4-(4-溴-2-乙基苯基)-2,6-二乙基-2,6-二甲基吡喃-3,5-二酮(2 克)。

表 A 中的額外化合物係藉由類似程序自合適的起始材料加以製備。應注意的是，本發明一些化合物在用以得到 ^{1}H NMR 數據的條件之下係以旋轉對映異構物的混合物，或以上示意的其他異構物的形式存在。發生此種情況時，記載的是在環境溫度下於特定溶劑中存在的旋轉對映異構物或其他異構物的混合物的特徵數據。^{1}H NMR 數據係得自於氘化的氯仿($CDCl_3$)，氘化的甲醇(CD_3OD)或氘化的二甲基亞碸(DMSO-d_6)。在一些情況下使用混合溶劑系統，且記錄為(例如($CDCl_3$/CD_3OD)。

以 HPLC-MS 為特徵為化合物係藉由使用 Waters 2777 噴射器，其具有 1525 微汞 HPLC，並配備 Waters Atlantis

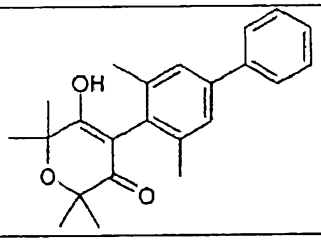
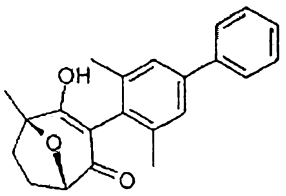
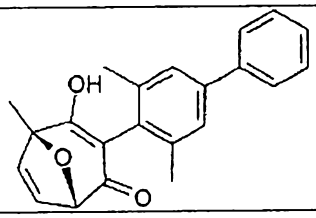
dC18 IS 管柱(管柱長度 20 毫米，管柱內徑 3 毫米，粒徑 3 微米)，Waters 2996 光二極體陣列，Waters 2420 ELSD 以及 Micromass ZQ2000。根據以下梯度表，使用 3 分鐘操作時間進行分析：

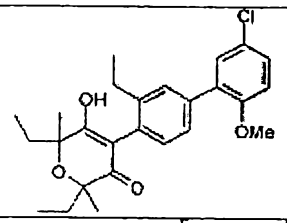
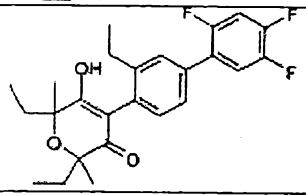
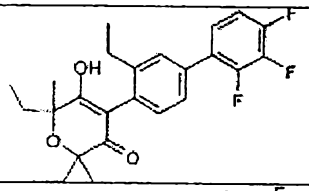
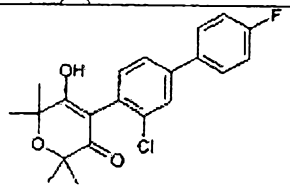
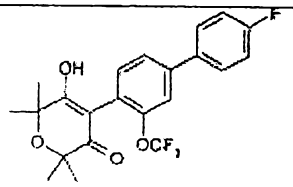
時間(分鐘)	溶劑 A(%)	溶劑 B(%)	流量(毫升/分鐘)
0.00	95.0	5	1.300
2.50	0.0	100	1.300
2.80	0.00	100	1.300
2.90	95.0	5	1.300

溶劑 A：含 0.05%TFA 的水

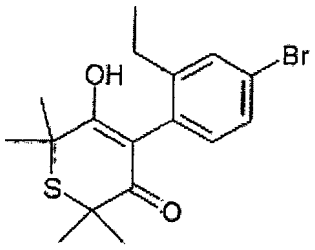
溶劑 B：含 0.05%TFA 的 CH_3CN

表 A

化合物編號	結構	^{1}H nmr (在 $CDCl_3$，除非有另外陳述) 或其他的物理數據
A-1		δ_H7.61 (d, 2H), 7.49 (t, 2H), 7.42-7.38 (m, 3H), 5.80 (s, 1H), 2.23 (s, 6H), 1.68 (s, 6H), 1.56 (s, 6H)。.
A-2		δ_H7.57 -7.25(m, 7H), 7.87 (br. s, 1H), 4.87 以及 4.7(2 x d, 1H), 2.6-2.4 (m, 1H), 2.23 以及 2.22 (2 x s, 3H), 2.07 (s. 3H), 2.04-1.94(m, 3H), 1.67 以及 1.59 (2 x s, 3H)。
A-3		δ_H7.56 -7.25(m, 7H), 6.41 (dd. 1H), 6.24(dd, 1H), 5.76(s, 1H), 5.43 (dd, 1H), 2.32 (s. 3H), 1.94(s, 3H), 1.76 (s, 3H)。

A-131		LC-MS (ES-) 443, 441 $(M-H)^-$
A-132		LC-MS (ES-) 431 $(M-H)^-$
A-133		LC-MS (ES-) 431 $(M-H)^-$
A-134		LC-MS (ES-) 375，373 $(M-H)^-$
A-135		δ_H 7.56-7.52 (m， 4H)，7.33 (d， 1H)，7.16 (t，2H)，5.72 (s， 1H)， 1.6 (s， 6H)，1.57 (s，6H)。

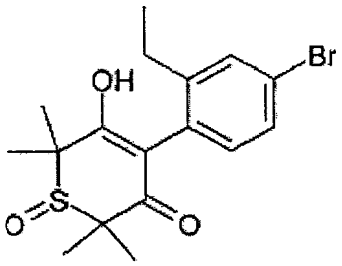
實施例 16：4-(4-溴-2-乙基苯基)-2,2,6,6-四甲基硫代吡喃-3,5-二酮的製備



2,2,6,6-四甲基硫代吡喃(10.0 克，0.053 莫耳)(Helvetica Chimica Acta,1992,75(7),2265 至 69 所述)和 4-二甲基胺基吡啶(32 克，0.26 莫耳)被加入氯仿(200 毫升)和甲苯(50 毫升)的混合物中。此反應混合物於環境溫度之下被通入氮達 15 分鐘。一次加入 4-溴-2-乙基苯基三乙酸鉛(34 克，0.06

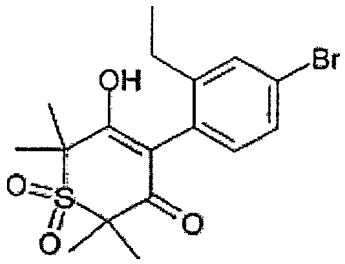
莫耳)，此反應混合物於氮大氣中經攪拌及加熱至 80℃(預熱油浴)達 1 小時。此反應混合物經冷卻至室溫，以 2N 水性鹽酸酸化至 pH1，經矽藻土塞過濾且分離二相。以二氯甲烷萃取水相(2x100 毫升)。合併有機相，以水沖洗，以無水硫酸鈉乾燥。混合物經過濾，在減壓之下蒸發濾液。殘留物於矽膠上進行管柱層析純化而製得呈白色固體的 4-(4-溴-2-乙基苯基)-2,2,6,6-四甲基硫代吡喃-3,5-二酮(8 克)。

實施例 17：4-(4-溴-2-乙基苯基)-2,2,6,6-四甲基-1-氧代-二氫硫代吡喃-3,5-二酮的製備



3-氯過氧苯甲(2.45 克，0.0142 莫耳)於二氯甲烷(40 毫升)中的溶液被加入 4-(4-溴-2-乙基苯基)-2,2,6,6-四甲基硫代吡喃-3,5-二酮(3.5 克，0.0095 莫耳)於二氯甲烷(100 毫升)中的預冷卻溶液(0℃)。此反應混合物於 0℃之下被攪拌 1 小時，然後使其回溫至室溫。反應混合物於室溫之下經攪拌 1 小時，以水(100 毫升)稀釋，予以分離。收集有機相，以二氯甲烷(2x50 毫升)萃取水層。合併有機相，以水沖洗，以無水硫酸鈉乾燥。混合物經過濾，在減壓之下蒸發濾液。殘留物於矽膠上進行管柱層析純化而製得呈白色固體的 4-(4-溴-2-乙基苯基)-2,2,6,6-四甲基-1-氧代-二氫硫代吡喃-3,5-二酮。

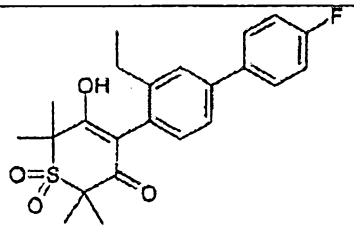
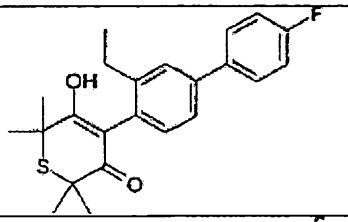
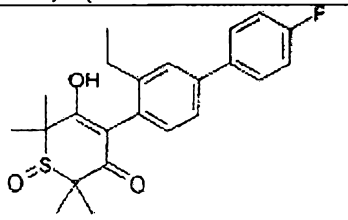
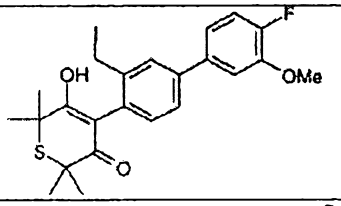
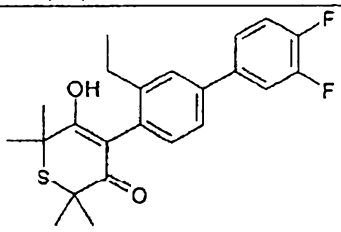
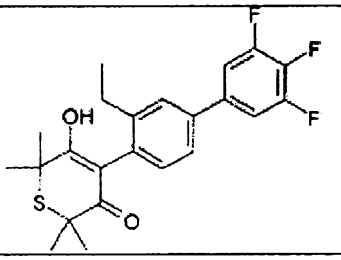
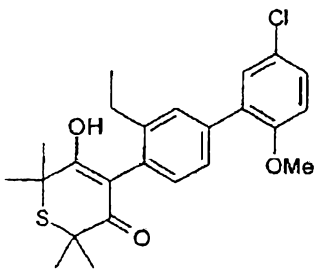
實施例 18：4-(4-溴-2-乙基苯基)-2,2,6,6-四甲基-1,1-二氧代-二氫硫代吡喃-3,5-二酮的製備

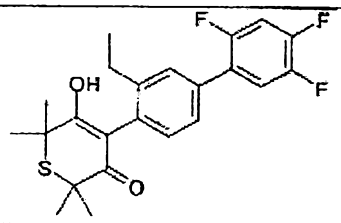
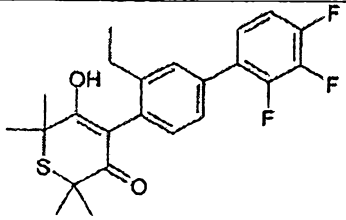
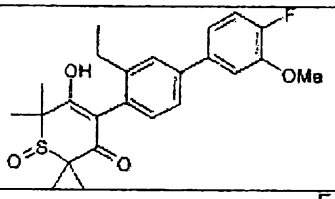
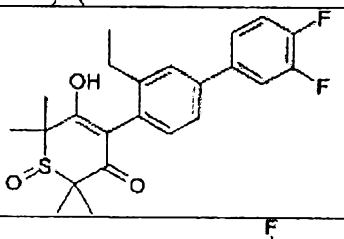
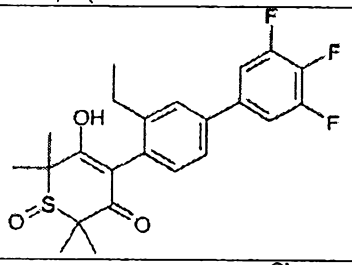
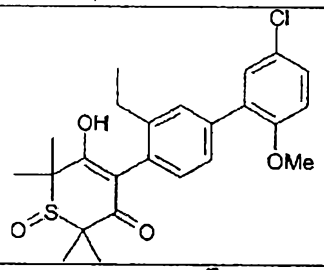
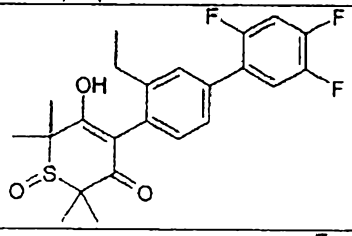
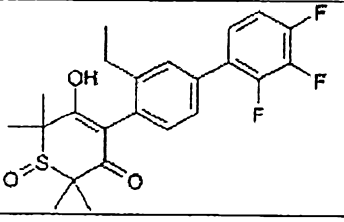


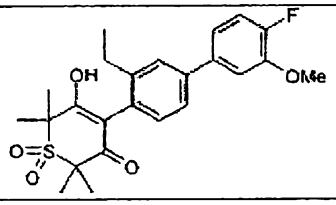
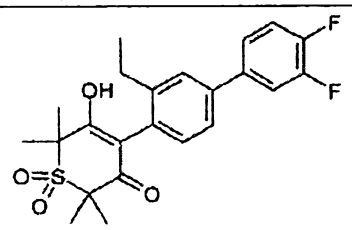
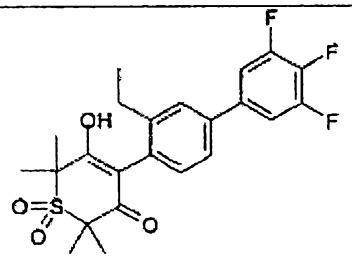
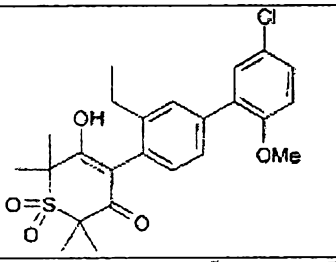
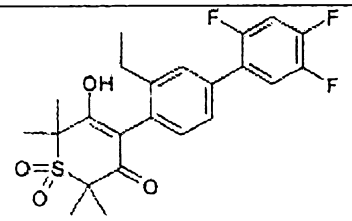
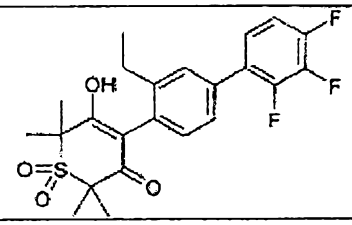
3-氯過氧苯甲(6.54 克，0.038 莫耳)於二氯甲烷(40 毫升)中的溶液被加入 4-(4-溴-2-乙基苯基)-2,2,6,6-四甲基硫代吡喃-3,5-二酮(3.5 克，0.0095 莫耳)於二氯甲烷(100 毫升)中的預冷卻溶液(0℃)。此反應混合物於 0℃之下被攪拌 1 小時，然後使其回溫至室溫。反應混合物於室溫之下經攪拌 1 小時，以水(100 毫升)稀釋，予以分離。收集有機相，以二氯甲烷(2x50 毫升)萃取水層。合併有機相，以水沖洗，以無水硫酸鈉乾燥。混合物經過濾，在減壓之下蒸發濾液。殘留物於矽膠上進行管柱層析純化而製得呈白色固體的 4-(4-溴-2-乙基苯基)-2,2,6,6-四甲基-1,1-二氧代-二氫硫代吡喃-3,5-二酮(2.57 克)。

由實施例 16 至 18 所製備的化合物可使用合適的芳基硼酸於實施例 5 所述步驟中所述的 Suzuki-Miyaura 條件下進行。

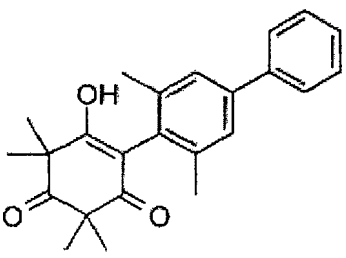
表 B

化合物編號	結構	^{1}H nmr（$CDCl_3$，除非有另外陳述）或其他的物理數據
B-1		δ_H(DMSO-d6) 7.75-7.71 (m，2H)，7.5 (d，1H)，7.44 (dd，1H)，7.29 (t，2H)，6.8 (d，1H)，2.35 (q，2H)，1.65 and 1.63 (2 x s，12H)，1.03 (t，3H) 。.
B-2		LC-MS (ES-) 383 $(M-H)^+$
B-3		LC-MS (ES-) 399 $(M-H)^+$
B-4		δ_H 7.50 (s，1H)，7.45 (d，1H)，7.20-7.10 (m，4H)，5.45 (br，1H)，3.95 (s，3H)，2.50 (m，2H)，1.75 (2 x s，6H)，1.60 (s，6H)，1.15 (t，3H) 。.
B-5		δ_H 7.50 (s，1H)，7.45-7.35 (m，2H)，7.30 (m，1H)，7.25 (m，1H)，7.10 (d，1H)，5.40 (br，1H) 2.50 (m，2H)，1.70 (2 x s，6H)，1.60 (s，6H)，1.20 (t，3H) 。.
B-6		δ_H 7.45 (s，1H)，7.40 (d，1H)，7.20 (m，2H)，7.15 (d，1H)，5.35 (s，1H)，2.50 (m，2H)，1.70 (2 x s，6H)，1.6 (2 x s，6H)，1.20 (t，3H) 。.
B-7		δ_H 7.45 (s，1H)，7.40 (d，1H)，7.30 (m，2H)，7.10 (d，1H)，6.90 (d，1H)，5.60 (br，1H)，3.80 (s，3H)，2.50 (m，2H)，1.75 (2 x s，6H)，1.6 (s，6H)，1.15 (t，3H) 。.

B-8		δ_H 7.45 (s，1H)，7.40 (d，1H)，7.30 (m，1H)，7.15 (d，1H)，7.05 (m，1H)，5.40 (s，1H)，2.50 (m，2H)，1.70 (2 x s，6H)，1.6 (s，6H)，1.15 (t，3H)。
B-9		δ_H 7.50 (s，1H)，7.40 (d，1H)，7.20-7.10 (m，2H)，7.05 (m，1H)，5.40 (s，1H)，2.50 (m，2H)，1.70 (2 x s，6H)，1.60 (s，6H)，1.15 (t，3H)。
B10		LC-MS (ES-) 429 $(M-H)^-$
B-11		LC-MS (ES-) 417 $(M-H)^-$
B-12		LC-MS (ES-) 436 $(M-H)^-$
B-13		LC-MS (ES-) 477，445 $(M-H)^-$
B-14		LC-MS (ES-) 436 $(M-H)^-$
B-15		LC-MS (ES-) 436 $(M-H)^-$

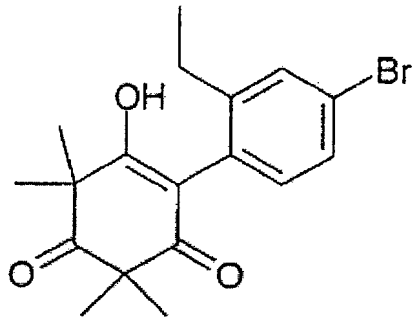
B-16		δ_H 7.50 (s，1H)，7.45 (d，1H)，7.20-7.10 (m，4H)，3.95 (s，3H)，2.50 (m，2H)，1.80 (br，12H)，1.15 (t，3H) 。.
B-17		δ_H 7.50 (s，1H)，7.45 (d，1H)，7.40 (m，1H)，7.30 (br，1H)，7.20 (m，1H)，7.15 (d，1H)，5.80 (s，1H)，2.50 (m，2H)，1.90 (2 x s，6H)，1.70 (s，6H)，1.15 (t，3H) 。.
B-18		δ_H 7.50 (s，1H)，7.45 (d，1H)，7.20-7.10 (m，3H)，5.80 (br，1H)，2.50 (m，2H)，1.90 (2 x s，6H)，1.70 (s，6H)，1.15 (t，3H) 。.
B-19		δ_H 7.50 (s，1H)，7.45 (d，1H)，7.3 (m，2H)，7.10 (d，1H)，6.90 (d，1H)，3.80 (s，3H)，2.45 (q，2H)，1.90 (br，12H)，1.15 (t，3H) 。.
B-20		δ_H 7.50 (s，1H)，7.40 (d，1H)，7.25 (m，1H)，7.20 (d，1H)，7.05 (m，1H)，2.50 (m，2H)，1.90-1.70 (br，12H)，1.15 (t，3H) 。.
B-21		δ_H 7.50 (s，1H)，7.45 (d，1H)，7.15 (m，1H)，7.05 (m，1H)，5.90 (br，1H)，2.45 (m，2H)，1.90 (2 x s，6H)，1.75 (s，6H)，1.15 (t，3H) 。.

實施例 19：6-(3,5-二甲基聯苯-4-基)-2,2,4,4-四甲基環己烷-1,3,5-三酮的製備



對 2,2,4,4-四甲基環己烷-1,3,5-三酮(182 毫克，1 毫莫耳)和 4-二甲基胺基吡啶(610 毫克，5 毫莫耳)的混合物於氮氣大氣下加入無水氯仿(5.6 毫升)，接著於室溫之下經攪拌直到完全溶解為止。然後，此溶液加入無水甲苯(2 毫升)和 3,5-二甲基聯苯三乙酸鉛(0.5M 溶液，於無水氯仿中，2.4 毫升，1.2 毫莫耳)。然後，此溶液在回流之下被加熱 1 小時。此反應混合物經冷卻至室溫，以 2N 水性鹽酸酸化至 pH 1，過濾，濾液經二氯甲烷(2x40 毫升)萃取。合併有機萃取液，以無水硫酸鈉乾燥，經過濾，在減壓之下蒸發濾液。殘留物於矽膠上進行管柱層析純化而製得 6-(3,5-二甲基聯苯-4-基)-2,2,4,4-四甲基環己烷-1,3,5-三酮(166 毫克)。

實施例 20：4-(溴-2-乙基苯基)-2,2,6,6-四甲基環己烷-1,3,5-三酮的製備

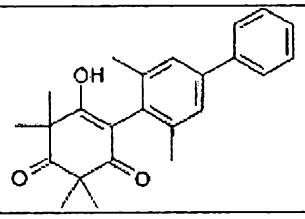
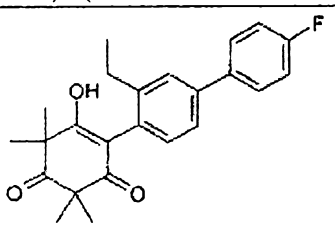
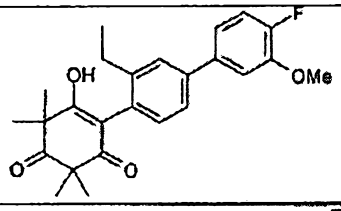
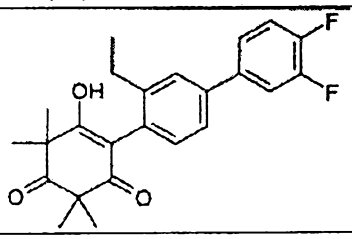


2,2,6,6-四甲基環己烷-1,3,5-三酮(5 克，0.027 莫耳)和 4-二甲基胺基吡啶(16.47 克，0.135 莫耳)被加入氯仿(100 毫升)和甲苯(25 毫升)的混合物中。此反應混合物於環境溫度之下被通入氮達 15 分鐘。一次加入 4-溴-2-乙基苯基三乙酸鉛(17.16 克，0.03 莫耳)，此反應混合物於氮大氣中經攪拌及加熱至 80℃(預熱油浴)達 1 小時。此反應混合物經冷卻至

室溫，以 2N 水性鹽酸酸化至 pH 1，經矽藻土塞過濾且分離二相。以二氯甲烷萃取水相(2x75 毫升)。合併有機相，以水沖洗，以無水硫酸鈉乾燥。混合物經過濾，在減壓之下蒸發濾液。殘留物於矽膠上進行管柱層析純化而製得呈白色固體的 4-(4-溴-2-乙基苯基)-2,2,6,6-四甲基環己烷-1,3,5-三酮(3.5 克)。

由化合物可在使用合適的芳基硼酸於實施例 5 步驟 5 中所述的 Suzuki-Miyaura 條件下被轉換成為表 C 中的化合物 C-2 至 C-8。

表 C

化合物編號	結構	^{1}H nmr（$CDCl_3$，除非有另外陳述）或其他的物理數據
C-1		δ_H 7.60 (d，2H)，7.45 (t，2H)，7.38-7.34 (m，3H)，5.73 (s，1H)，2.18 (s，6H)，1.57 (s，6H)，1.47 (s，6H) 。.
C-2		δ_H (DMSO-d6) 10.32 (s，1H)，7.75-7.71 (m，2H)，7.5 (d，1H)，7.44 (dd，1H)，7.3 (t，2H)，7.02 (d，1H)，2.4 (m，2H)，1.46 (s，6H)，1.3 (br s，6H)，1.17 (t，3H) 。.
C-3		δ_H 7.50 (s，1H)，7.45 (d，1H)，7.20-7.10 (m，4H)，5.85 (br 1H)，3.95 (s，3H)，2.50 (m，2H)，1.60 (s，6H)，1.45 (2 x s，6H)，1.15 (t，3H) 。.
C-4		

定義者。

表 36：

此表涵蓋 1134 種下列 T-3 類型的化合物，其中 Y 為 O，R^5 和 R^6 為甲基，G 為氫且 R^1，R^2 和 R^3 為如表 1 中所定義者。

表 37：

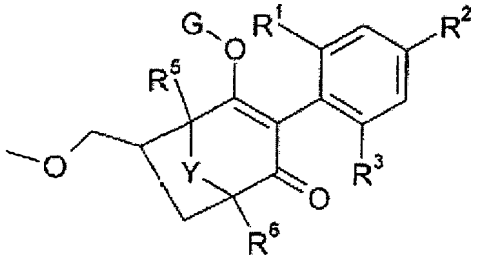
此表涵蓋 1134 種下列 T-3 類型的化合物，其中 Y 為 O，R^5 為氫，R^6 為甲氧基甲基，G 為氫且 R^1，R^2 和 R^3 為如表 1 中所定義者。

表 38：

此表涵蓋 1134 種下列 T-3 類型的化合物，其中 Y 為 O，R^5 為氫，R^6 為乙氧基甲基，G 為氫且 R^1，R^2 和 R^3 為如表 1 中所定義者。

表 39：

此表涵蓋 1134 種下列 T-4 類型的化合物：



T-4

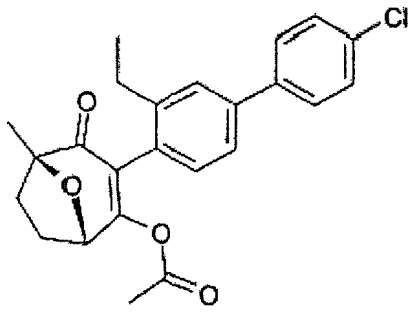
其中 Y 為 O，R^5 和 R^6 為氫，G 為氫且 R^1，R^2 和 R^3 為如表 1 中所定義者。

表 40：

此表涵蓋 1134 種下列 T-4 類型的化合物，其中 Y 為 O，

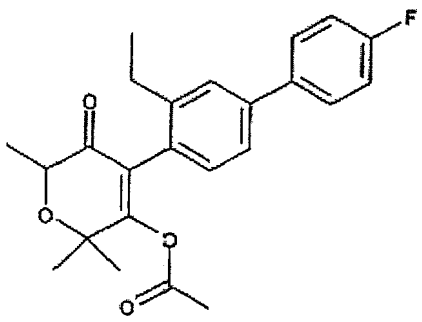
R^5為甲基，且R^6為氫，G為氫且R^1，R^2和R^3為如表1中所定義者。

實施例21：乙酸(1S*,5R*)-3-(4'-氯-3-乙基聯苯-4-基)-5-甲基-4-氧代-8-噁二環[3.2.1]-辛-2-烯-2-基酯的製備



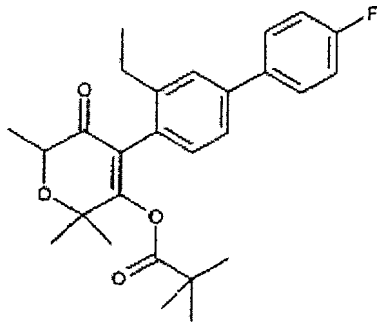
將三乙胺(0.12毫升，0.88毫莫耳)加入(1R*,5S*)-3-(4'-氯-3-乙基聯苯-4-基)-1-甲基-8-噁二環[3.2.1]-辛烷-2,4-二酮(75毫克，0.20毫莫耳)於二氯甲烷(5毫升)中的溶液中，將此混合物冷卻至0℃。滴加入乙醯氯(0.07毫升，0.88毫莫耳)，此反應於0℃經攪拌6小時。將此反應混合物倒入水中，以二氯甲烷萃取之(3x15毫升)。合併有機萃取物，於無水硫酸鈉乾燥，過濾，濾液在減壓之下被蒸發，製得(1S*,5R*)-3-(4'-氯-3-乙基聯苯-4-基)-5-甲基-4-氧代-8-噁二環[3.2.1]-辛-2-烯-2-基酯(83毫克)。

實施例22：乙酸-4-(3-乙基-4'-氟聯苯-4-基)-2,2,6-三甲基-5-氧代-5,6-二氫-2H-吡喃-3-基酯的製備



對 4-(3-乙基-4'-氟聯苯-4-基)-2,2,6-三甲基吡喃-3,5-二酮(0.125 克，0.35 毫莫耳)於二氯甲烷(5 毫升)中的溶液加入三乙胺(0.2 毫升，1.38 毫莫耳)，將此反應混合物冷卻至 0℃。於 0℃緩慢加入乙醯氯(0.22 克，2.8 毫莫耳)，混合物於 0℃經攪拌 5 小時。反應混合物經水稀釋，以二氯甲烷(3×25 毫升)萃取。合併有機萃取物，於無水硫酸鈉乾燥，在減壓之下濃縮。殘留物於矽膠上經管柱層析純化而提供呈白色固體的乙酸-4-(3-乙基-4'-氟聯苯-4-基)-2,2,6-三甲基-5-氧代-5,6-二氫-2H-吡喃-3-基酯(0.085 克)。

實施例 23：2,2-二甲基丙酸-4-(3-乙基-4'-氟聯苯-4-基)-2,2,6-三甲基-5-氧代-5,6-二氫-2H-吡喃-3-基酯的製備

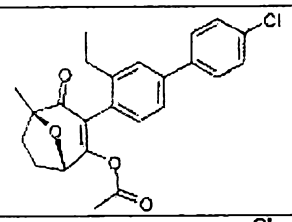
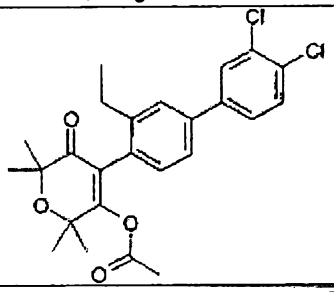
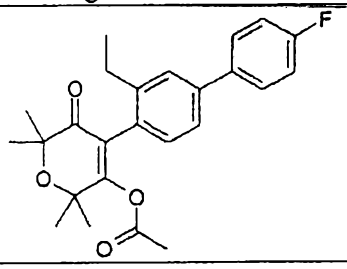


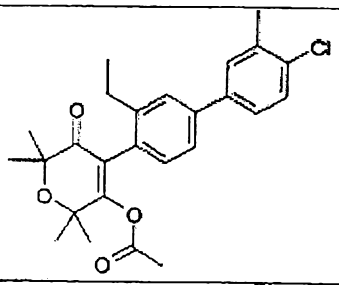
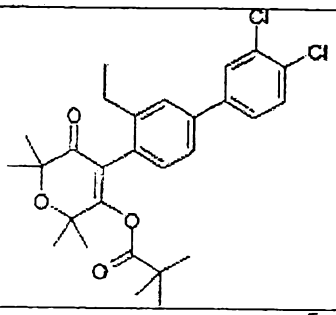
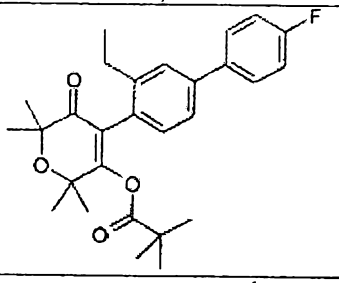
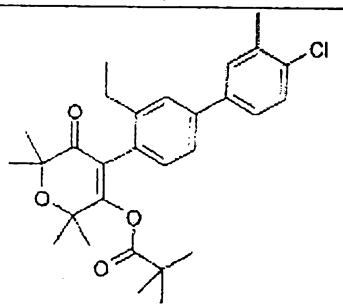
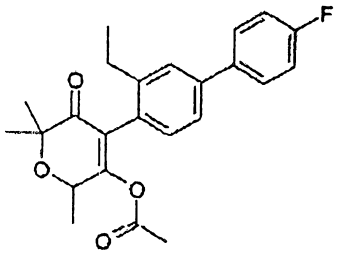
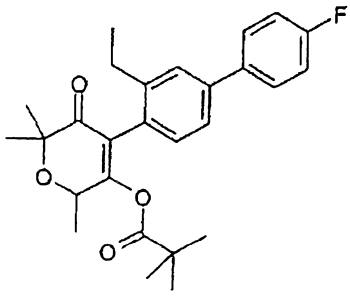
對 4-(3-乙基-4'-氟聯苯-4-基)-2,2,6-三甲基吡喃-3,5-二酮(0.125 克，0.35 毫莫耳)於二氯甲烷(5 毫升)中的溶液加入三乙胺(0.2 毫升，1.38 毫莫耳)，將此反應混合物冷卻至 0

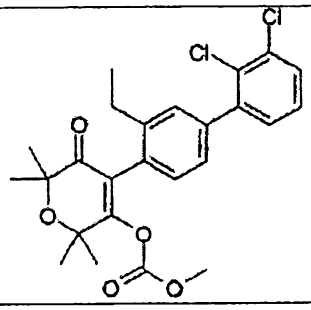
℃。於 0℃緩慢加入特戊醯氯(0.2 毫升，1.63 毫莫耳)，混合物於 0℃經攪拌 5 小時。反應混合物經水稀釋，以二氯甲烷(3x25 毫升)予以萃取。合併有機萃取物，於無水硫酸鈉乾燥，在減壓之下濃縮。殘留物於矽膠上經管柱層析純化而提供呈白色固體的 2,2-二甲基丙酸-4-(3-乙基-4'-氟聯苯-4-基)-2,2,6-三甲基-5-氧代-5,6-二氫-2H-吡喃-3-基酯 (130 毫克)。

以下表 D 中的額外化合物係以類似方法使用合適的起始材料予以製備。

表 D

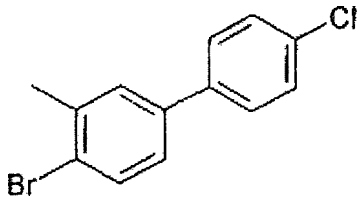
化合物編號	結構	^{1}H nmr (CDCl$_3$，除非有另外陳述) 或其他的物理數據
D-1		δ_H 7.53-7.33 (m，6H)，7.05 以及 6.9 (2x d，1H)，4.92-4.89 (m，1H)，2.6-2.0 (m，6H)，1.99 以及 1.98 (2 x s，3H)，1.59 以及 1.58 (2 x s，3H)，1.19-1.5 (m，3H)。.
D-2		δ_H (DMSO-d6) 7.99 (d，1H)，7.7 (s，2H)，7.6 (d，1H)，7.53 (dd，1H)，7.0 (d，1H)，2.4 (q，2H)，1.82 (s，3H)，1.44 (2 x s，6H)，1.42 (2 x s，6H)，1.1 (t，3H)。.
D-3		δ_H (DMSO-d6) 7.76-7.72 (m，2H)，7.53 (d，1H)，7.46 (dd，1H)，7.29 (t，2H)，6.97 (d，1H)，2.4 (q，2H)，1.82 (s，3H)，1.5 (2 x s，6H)，1.42 (2 x s，6H)，1.12(t，3H)。.

D-4		δ_H (DMSO-d6) 7.7 (d， 1H)， 7.55-7.46 (m， 4H)， 6.97 (d， 1H)， 2.4 (m，5H)， 1.82 (s，3H)， 1.5 (2 x s， 6H)， 1.43 (2 x s， 6H)，1.1 (t， 3H)。.
D-5		δ_H (DMSO-d6) 7.94 (d， 1H)， 7.72-7.67 (m， 2H)， 7.6 (d， 1H)， 7.53-7.51 (dd，1H)，6.95 (d， 1H)，2.43 (q，2H)，1.49 (s，3H)， 1.46 (s， 3H)， 1.44 (s，3H)，1.43 (s，3H)，1.1 1(t，3H)，0.82 (s，9H)。.
D-6		δ_H (DMSO-d6) 7.68 (m， 2H)， 7.51 (s，1H)， 7.44 (d， 1H)， 7.28 (t，2H)，6.93 (d， 1H)，2.4 (q，2H)，1.48 (s，3H)， 1.46 (s， 3H)， 1.44 (s，3H)，1.43 (s，3H)，1.1 (t，3H)，0.82 (s，9H)。.
D-7		δ_H (DMSO-d6) 7.66 (s， 1H)， 7.54-7.45 (m， 4H)， 6.9 (d， 1H)， 2.44 (q，2H)，2.4 (s，3H)，1.49 (s，3H)， 1.46 (s， 3H)，1.44 (s，3H)，1.43 (s，3H)，1.11 (t，3H)，0.82 (s，9H)。.
D-8		δ_H 7.58-7.53 (m， 2H)， 7.42 (d， 1H)，7.33 (dt， 1H)， 7.12 (dt，2H)，7.06 以及 6.94 (2 x d，1H)，4.94-4.9 (m， 1H)，2.53-2.48 以及 2.4-2.37 (2 x m，2H)，1.93 以及 1.89 (2 x s，3H)，1.53 (s，3H)，1.47-1.42 (m，6H)， 1.19-1.15 (m， 3H)。.
D-9		δ_H 7.54-7.49 (m， 2H)， 7.39 (d， 1H)，7.32 (dt， 1H)， 7.11 (dt，2H)，7.06 以及 6.91 (2 x d，1H)，4.93-4.86 (m， 1H)，2.58-2.48 以及 2.39-2.36 (2 x m，2H)，1.55 (s，3H)，1.46 (s， 3H)，1.45 以及 1.43 (2 x d，3H)，1.17 以及 1.13 (2 x t，3H)， 0.92 以及 0.90 (2 x s，9H)。.

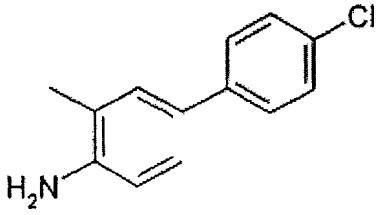
D-10		δ_H 7.47-7.44 (m， 1H)， 7.29 (d， 1H)，7.27-7.20 (m， 3H)， 7.06 (dt，1H)，3.5 (s，3H)，2.5 (q， 2H)， 1.59 (2 x s，6H)，1.53 (2 x s，6H)，1.18 (t， 3H)。.

中間物的製備

實施例 A：4-溴-4'-氯-3-甲基聯苯的製備

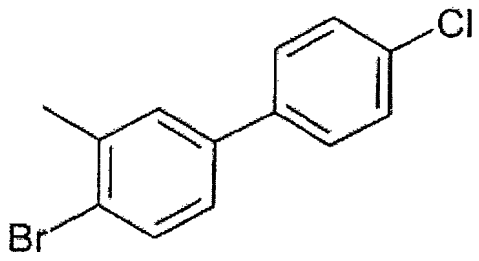


步驟 1：4'-氯-3-甲基聯苯-4-基胺的製備



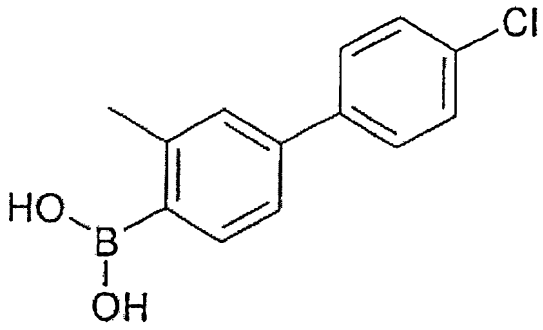
在氮氣大氣中，對 4-溴-2-甲基苯胺(20 克，0.107 莫耳)在甲苯(1200 毫升)和乙醇(40 毫升)中經攪拌及脫氣的溶液加入 4-氯苯基硼酸(20.32 克，0.13 莫耳)，此反應混合物經攪拌及被加熱至 80℃。將四(三苯基膦)鈀(O)(2.48 克，0.002 莫耳)加入反應混合物，且對此加入 2M 碳酸鉀水溶液(160 毫升)。反應混合物經回流 4 小時，然後經冷卻至室溫。反應混合物經矽藻土過濾，濾液於減壓之下經蒸發。殘留物於乙酸乙酯和水之間分層。水相經乙酸乙酯萃取(3x50 毫升)，有機萃取物經合併且在減壓之下濃縮而製得 4'-氯-3-甲基聯苯-4-基胺(16.5 克)。

步驟 2：4-溴-4'-氯-3-甲基聯苯的製備



將 4'-氯-3-甲基聯苯-4-基胺(16.5 克，0.077 莫耳)加入乙腈(140 毫升)，並於室溫之下經攪拌直到完全溶解。此反應混合物經冷卻至-5℃和 0℃之間。滴加入三級-丁基腈(90%，12.4 毫升，0.093 莫耳)，使反應混合物維持在-5℃和 0℃之間達 30 至 40 分鐘。將混合物緩慢地加入經預熱(50℃)的溴化銅(I)(5.8 克，0.04 莫耳)於氫溴酸(5.8 毫升)中的懸浮液，於 50℃之下攪拌 10 至 15 分鐘。將反應混合物冷卻至室溫，然後被倒入冰冷水中，並以乙酸乙酯(3x300 毫升)中。此有機萃取物經水沖洗，經無水硫酸鈉乾燥以及於減壓之下經濃縮。殘留物於矽膠之上經管柱層析術純化，以製得 4-溴-4'-氯-3-甲基聯苯(11.5 克)。

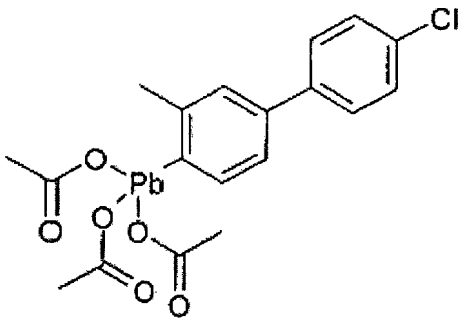
實施例 B：4'-氯-3-甲基聯苯-4-基硼酸的製備



於-78℃以及在氮氣大氣之下，將正丁基鋰(於己烷中的 1.6M，37.5 毫升，0.060 莫耳)滴加入 4-溴-4'-氯-3-甲基聯

苯(11.5 克，0.041 莫耳)在四氫呋喃(120 毫升)中的溶液中，在-78℃將混合物攪拌 30 分鐘。於-78℃緩慢地加入硼酸三甲酯(27.4 毫升，0.245 莫耳)，此混合物經攪拌 1 小時。使反應混合物回溫至室溫之下達 2 至 3 小時，然後於室溫之下攪拌 1 小時。加入 0.1N 水性氫氯酸(320 毫升)，讓混合物於室溫之下攪拌隔夜。反應混合物經乙酸乙酯(3x300 毫升)萃取，合併有機萃取物，於無水硫酸鈉乾燥，過濾，於減壓之下濃縮濾液。殘留物於矽膠之上經管柱層析術純化，以製得為白色固體的 4'-氯-3-甲基聯苯-4-基硼酸(6.0 克)。

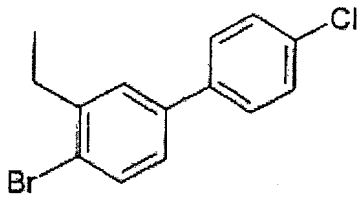
實施例 C：4'-氯-3-甲基聯苯-4-基三乙酸鉛的製備



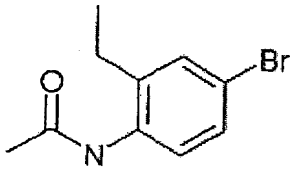
在氮氣大氣之下，將 4'-氯-3-甲基聯苯-4-基硼酸(6.0 克，0.024 莫耳)一次加入四乙酸鉛(13.0 克，0.029 莫耳)和乙酸汞(0.38 克，5 莫耳%)在氯仿中的混合物。在環境溫之下攪拌此反應混合物直到完成溶解為止，然後在 40℃加熱 4 小時。將反應混合物冷卻至環境溫度，經矽藻土塞過濾，且在減壓之下濃縮濾液以製得橙色固體。經已烷(50 毫升)研製而獲得黃色固體，在高度真空之下經乾燥。然後將此固體溶解於氯仿(100 毫升)，加入無水碳酸鉀(42.5 克，0.3 莫耳)，此懸浮液經快速攪拌 10 分鐘。混合物經矽藻土塞過

濾，且在減壓之下濃縮濾液以製得為乳狀固體的 4'-氯-3-甲基聯苯-4-基三乙酸鉛(7.8 克)。

實施例 D：4-溴-4'-氯-3-乙基聯苯的製備

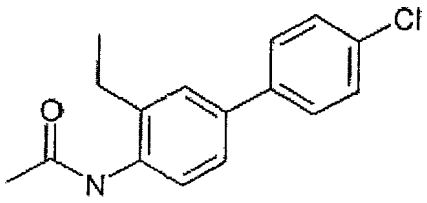


步驟 1：N-(4-溴-2-乙基苯基)乙醯胺



對 4-溴-2-乙基苯胺(50 克，0.25 莫耳)於二氯甲烷(250 毫升)中的溶液加入三乙胺(63.24 克，0.62 莫耳)，此混合物於室溫之下經攪拌 30 分鐘。此反應混合物經冷卻至 0℃，且滴加入乙醯氯(39.25 克，0.5 莫耳)。將反應混合物於 25 至 30℃攪拌 60 分鐘，然後倒入水中，分離二相。以水沖洗有，經無水硫酸鈉乾燥，過濾，濾液在減壓之下經蒸發，以製得 N-(4-溴-2-乙基苯基)乙醯胺(40 克)。

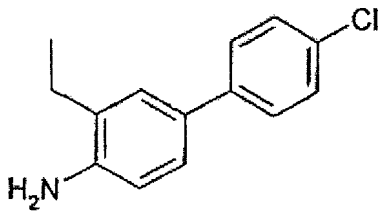
步驟 2：N-(4'-氯-3-乙基聯苯)乙醯胺的製備



N-(4-溴-2-乙基苯基)乙醯胺(20 克，0.082 莫耳)在甲苯(200 毫升)和乙醇(400 毫升)中經脫氣的溶液，在氮氣大氣之

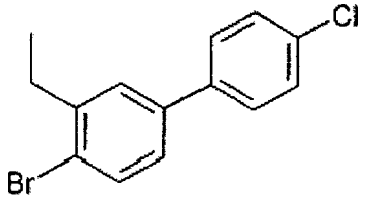
下加入 4-氯苯硼酸(15.5 克，0.099 莫耳)，反應混合物被加熱至 80℃。加入四(三苯基膦)鈀(O)(2.0 克，0.0017 莫耳)，接著加入 2M 水性碳酸鉀溶液(160 毫升)。此反應混合物被回流 4 小時，然後經冷卻至室溫。反應物團經矽藻土過濾，濾液在減壓之下經蒸發。殘留物於乙酸乙酯和水之間分層。含水相經乙酸乙酯(3x500 毫升)萃取，有機溶液經合併且在減壓之下經濃縮，以製得 N-(4'-氯-3-乙基聯苯)乙醯胺(20.5 克)。

步驟 3：4'-氯-3-乙基聯苯-4-基胺的製備



對 N-(4'-氯-3-乙基聯苯)乙醯胺(18 克，0.06 莫耳)在二噁烷(126 毫升)中的溶液加入濃氫氯酸(36 毫升)，此反應混合物經回流 2 小時。在減壓之下蒸發二噁烷。殘留物經水稀釋，藉添加 2N 氫氧化鉀水溶液使溶液呈鹼性，並以乙酸乙酯予以萃取(3x500 毫升)。合併有機萃取物，在減壓之下經濃縮，以製備 4'-氯-3-乙基聯苯-4-基胺(13.5 克)。

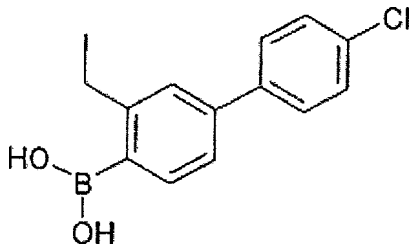
步驟 4：4'-溴-4'-氯-3-乙基聯苯的製備



將 4'-氯-3-乙基聯苯-4-基胺(14.3 克，0.06 莫耳)加入乙

腈(143 毫升)，在室溫之下攪拌直到完全溶解為止。此反應混合物經冷卻至-5℃和 0℃之間。滴加入三級-丁基腈(90%，9.8 毫升，0.074 莫耳)，使反應混合物維持在-5℃和0℃之間達 30 至 40 分鐘。將混合物緩慢地加入經預熱(50℃)的溴化銅(I)(4.87 克，0.034 莫耳)於氫溴酸(4.8 毫升)中的懸浮液，於 50℃之下攪拌 10 至 15 分鐘。將反應混合物冷卻至室溫，然後被倒入冰冷水中，並以乙酸乙酯(3x500 毫升)中。此有機萃取物經水沖洗，經無水硫酸鈉乾燥以及於減壓之下經濃縮。殘留物於矽膠之上經管柱層析術純化，以製得 4'-溴-4'-氟-3-乙基聯苯(12 克)。

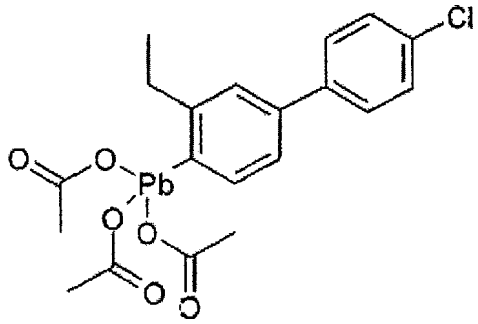
實施例 E：4'-氟-3-乙基聯苯-4-基硼酸的製備



於-78℃以及在氮氣大氣之下，將正丁基鋰(於己烷中的1.6M，38.75 毫升，0.062 莫耳)滴加入 4-溴-4'-氟-3-甲基聯苯(12.35 克，0.041 莫耳)在四氫呋喃(125 毫升)中的溶液中，在-78℃將混合物攪拌 30 分鐘。於-78℃緩慢地加入硼酸三甲酯(27.8 毫升，0.25 莫耳)，此混合物經攪拌 1 小時。使反應混合物回溫至室溫之下達 2 至 3 小時，然後於室溫之下攪拌 1 小時。加入 0.1N 水性氫氯酸(343 毫升)，讓混合物於室溫之下攪拌隔夜。反應混合物經乙酸乙酯(3x300 毫升)萃取，合併有機萃取物，於無水硫酸鈉乾燥，過濾，於減壓

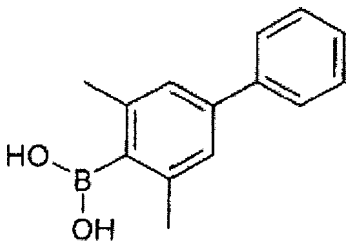
之下濃縮濾液。殘留物於矽膠之上經管柱層析術純化，以製得為白色固體的 4'-氯-3-乙基聯苯-4-基硼酸(4.5 克)。

實施例 F：4'-氯-3-乙基聯苯-4-基三乙酸鉛的製備



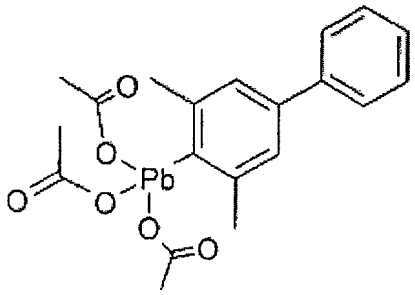
在氮氣大氣之下，將 4'-氯-3-甲基聯苯-4-基硼酸(4.2 克，0.016 莫耳)一次加入四乙酸鉛(7.86 克，0.017 莫耳)和乙酸汞(0.25 克，5 莫耳%)在氯仿(23 毫升)中的混合物。在環境溫之下攪拌此反應混合物直到完成溶解為止，然後在 40℃加熱 4 小時。將反應混合物冷卻至環境溫度，經矽藻土塞過濾，且在減壓之下濃縮濾液以製得橙色固體。經已烷(50 毫升)研製而獲得黃色固體，在高度真空之下經乾燥。然後將此固體溶解於氯仿(100 毫升)，加入無水碳酸鉀(26.7 克，0.19 莫耳)，此懸浮液經快速攪拌 10 分鐘。混合物經矽藻土塞過濾，且在減壓之下濃縮濾液以製得為乳狀固體的 4'-氯-3-乙基聯苯-4-基三乙酸鉛(5.6 克)。

實施例 G：3,5-二甲基聯苯-4-基硼酸的製備



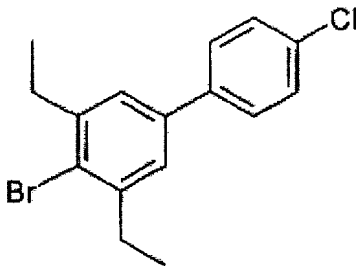
在-78℃及在氮氣大氣之下，將三級-丁基鋰(於己烷中的1.7M，36.2毫升，61.6毫莫耳)滴加入3,5-二甲基聯苯(7.27克，28毫莫耳)在無水四氫呋喃(125毫升)。反應混合物於-78℃之下被攪拌30分鐘，然後加入硼酸三甲酯(9.54毫升，84毫莫耳)。反應混合物於-78℃之下被攪拌30分鐘，然後使其回溫至室溫。反應混合物經10%氫氯酸水溶液酸化，以及以二乙醚予以萃取(2x150毫升)。合併有機層，於無水硫酸乾燥，過濾以及在減壓之下蒸發濾液，以製得黃色固體。經異己烷研製而製得3,5-二甲基聯苯-4-基硼酸(5.89克)。

實施例H：3,5-二甲基聯苯-4-基三乙酸鉛的製備

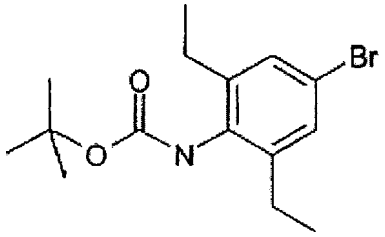


在40℃以及氮氣大氣之下對四乙酸鉛(4.3克，9.7毫莫耳)在無水氯仿(15毫升)中的溶液中一次加入3,5-二甲基聯苯-4-基硼酸(2.0克，8.8毫莫耳)。反應混合物於40℃被攪拌4小時，然後被冷卻至室溫且經過濾，以氯仿(50毫升)沖洗殘留的固體。以承載於矽藻土上的碳酸鉀塞過濾濾液，且在減壓之下蒸發濾液，以提供呈棕色油的3,5-二甲基聯苯-4-基三乙酸鉛(3.37克)。

實施例I：4-溴-4'-氯-3,5-二乙基聯苯的製備

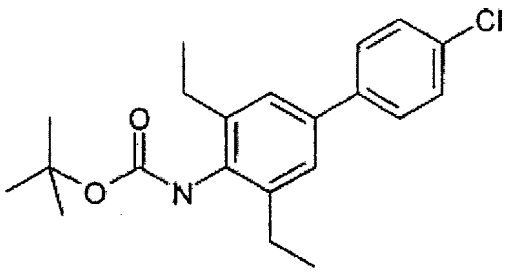


步驟 1：(4-溴-2,6-二乙基苯基)胺基甲酸三級-丁酯的製備



將二羧酸二-三級-丁酯(106.13 克，0.486 莫耳)加入 2,6-二乙基-4-溴苯胺(74 克，0.324 莫耳)在乙醇(500 毫升)中的溶液中，反應混合物於室溫之下經攪拌 50 小時。在減壓之下蒸發溶劑，殘留經溶解於乙酸乙酯，以飽和碳酸鈉水溶液予以沖洗。有機相於無水硫酸鈉乾燥，過濾以及在減壓之下濃縮濾液以製得(4-溴-2,6-二乙基苯基)胺基甲酸三級-丁酯(68 克)。

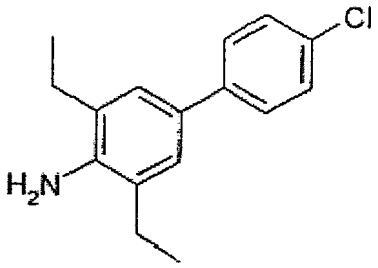
步驟 2：(4'-氯-3,5-二乙基苯基-4-基)胺基甲酸三級-丁酯的製備



碳酸銫(89.12 克，0.27 莫耳)在水(600 毫升)中的溶液被

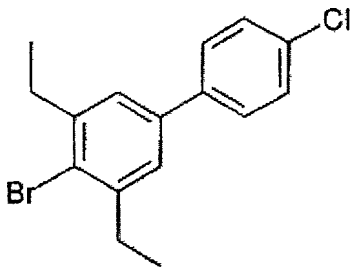
加入(4-溴-2,6-二乙基苯基)胺基甲酸三級-丁酯(30克，0.091莫耳)和 4-氯苯基硼酸(21.54 克，0.138 莫耳)在丙酮(3000毫升)中的經脫氣溶液中，此混合物於室溫及氮氣大氣之下被攪拌。加入乙酸鈀(1.02 克，0.004 莫耳)2-(二環己基膦基)-2'-4',6'-三-異-丙基-1,1'-聯苯(4.33 克，0.009 莫耳)，反應混合物於室溫之下經攪拌 12 小時。混合物經矽藻土過濾，在減壓之下蒸發濾液以移除大部分的丙酮。殘留的溶液經乙酸乙酯萃取(3x300 毫升)。有機萃取物經合併且在減壓之下經濃縮而製得(4'-氯-3,5-二乙基苯基-4-基)胺基甲酸三級-丁酯(22 克)。

步驟 3：4'-氯-3,5-二乙基聯苯-4-基胺的製備



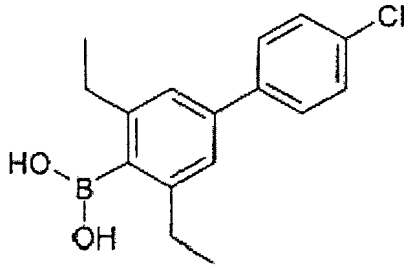
將濃氫氯酸(22 毫升)加入(4'-氯-3,5-二乙基苯基-4-基)胺基甲酸三級-丁酯(22 克，0.06 莫耳)於甲醇(110 毫升)中的溶液中，反應混合物被加熱至 60℃達 2 小時。混合物經冷卻至室溫，在減壓之下移除大部分甲醇。以水稀釋混合物，藉添加 2N 氫氧化鉀水溶液使混合物呈鹼性，以乙酸乙酯予以萃取(3x200 毫升)。合併有機萃取物，在減壓之下移除溶劑而製得 4'-氯-3,5-二乙基聯-4-基胺(9.6 克)。

步驟 4：4-溴-4'-氯-3,5-二乙基聯苯的製備



將 4'-氯-3,5-二乙基聯苯-4-基胺(9.6 克，0.036 莫耳)加入乙腈(95 毫升)，在室溫之下攪拌直到完全溶解為止。此反應混合物經冷卻至-5℃和 0℃之間。滴加入三級-丁基腈(5.7 毫升，0.044 莫耳)，使反應混合物維持在-5℃和 0℃之間達 30 至 40 分鐘。將混合物緩慢地加入經預熱(50℃)的溴化銅(I)(2.87 克，0.02 莫耳)於氫溴酸(2.8 毫升)中的懸浮液，於 50℃之下攪拌 10 至 15 分鐘。將反應混合物冷卻至室溫，然後被倒入冰冷水中，並以乙酸乙酯(3x250 毫升)中。此有機萃取物經水沖洗，經無水硫酸鈉乾燥以及於減壓之下經濃縮。殘留物於矽膠之上經管柱層析術純化，以製得 4-溴-4'-氯-3,5-二乙基聯苯(4.5 克)。

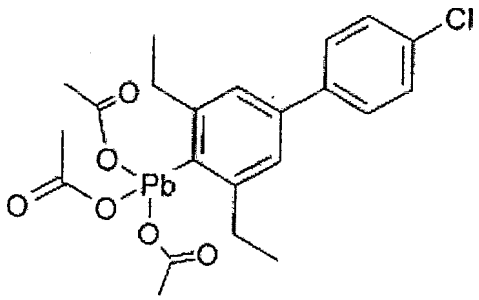
實施例 J：3,5-二甲基聯苯-4-基硼酸的製備



在-78℃及在氮氣大氣之下，將三級-丁基鋰(於己烷中的 1.6M，13 毫升，0.02 莫耳)滴加入 4-溴-4'-氯-3,5-二乙基聯苯(4.5 克，0.0139 莫耳)在無水四氫呋喃(50 毫升)。反應

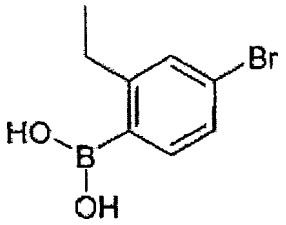
混合物於-78℃之下被攪拌 30 分鐘，然後加入硼酸三甲酯(9.3 毫升，0.083 莫耳)。反應混合物於-78℃之下被攪拌 1 小時，然後使其回溫至室溫達 3 小時。反應混合物經 0.1N 氫氯酸水溶液酸化，混合物在室之下經攪拌隔夜。混合物經乙酸乙酯(3x100 毫升)萃取。合併有機層，於無水硫酸乾燥，過濾以及在減壓之下蒸發濾液。殘留物於矽膠之上經管柱層析術純化，以製得呈白色粉末的 3,5-二甲基聯苯-4-基硼酸(1.8 克)。

實施例 K：4'-氯-3,5-二乙基聯苯-4-基三乙酸鉛的製備

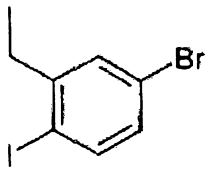


在氮氣大氣之下，將 3,5-二甲基聯苯-4-基硼酸(2.1 克，0.007 莫耳)加入四乙酸鉛(3.67 克，0.008 莫耳)和乙酸汞(0.12 克，5 莫耳%)在氯仿(15 毫升)中的混合物。在環境溫之下攪拌此反應混合物 15 分鐘，然後在 40℃加熱 4 小時。將反應混合物冷卻至環境溫度，經矽藻土塞過濾，且在減壓之下濃縮濾液以製得橙色固體。經已烷(20 毫升)研製而獲得黃色固體，在高度真空之下經乾燥。然後將此固體溶解於氯仿(50 毫升)，加入無水碳酸鉀(11.6 克，0.084 莫耳)，此懸浮液經快速攪拌 10 分鐘。混合物經矽藻土塞過濾，且在減壓之下濃縮濾液以製得為乳狀固體的 4'-氯-3,5-二乙基聯苯-4-基三乙酸鉛(2.0 克)。

實施例 L：4-溴-2-乙基苯基硼酸的製備

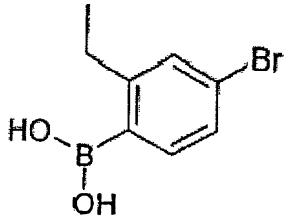


步驟 1：4-溴-2-乙基-1-碘苯的製備



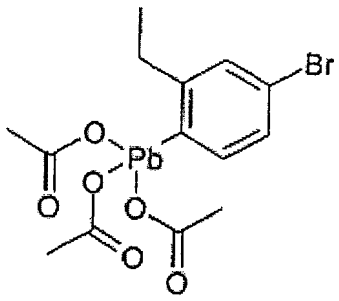
對 4-溴-2-乙基苯胺(80 克，0.4 莫耳)在蒸餾水(40 毫升)中的攪拌混合物中加入濃硫酸(80 毫升)，接著以 1 小時經快速加熱至 60℃，直到完成溶解為止。讓混合物冷卻至室溫，然後進一步在冰/鹽浴中被冷卻至約 0℃。於 15 分鐘對此漿液滴加入亞硝酸鈉(28 克，0.4 莫耳)在蒸餾水(150 毫升)中的水溶液，維持溫度低於 5℃，接著攪拌 30 分鐘。讓混合物回溫至室溫，然後在室溫之下滴加入碘化鉀(199 克，1.2 莫耳)在蒸餾水(200 毫升)中的水溶液。添加完成之後，快速將此溶液加熱至 80℃，然後再度讓溶液冷卻至室溫。以乙酸乙酯萃取此反應混合物(1000 毫升x3)，且以 1M 水性氫氯酸(500 毫升)以及水性硫代硫酸鈉(2x250 毫升)沖洗有機相。有機相經無水硫酸鈉乾燥，過濾以及在減壓之下濃縮濾液。殘留物於矽膠之上經管柱層析術純化，以製得呈橙色液體的 4-溴-2-乙基-1-碘苯(84.6 克)。

步驟 2：4-溴-2-乙基苯基硼酸的製備



於-75℃，將正丁基鋰(於己烷中的1.6M，188毫升，0.3莫耳)滴加入4-溴-2-乙基-1-碘苯(80克，0.25莫耳)在四氫呋喃(800毫升)中的溶液中，維持反應混合物低於-70℃。當添加完成之後，於-75℃另外攪拌混合物30分鐘，然後滴加入硼酸三甲酯(153.7毫升，1.48莫耳)。當添加完成之後，於-75℃攪拌1小時，然後使其回溫至室溫且攪拌2小時，接著於冰浴中冷卻且以0.5N水性氫氯酸酸化。混合物經乙酸乙酯(3x500毫升)萃取，合併有機部分，以鹽水沖洗，然後經無水硫酸鈉乾燥。混合物經過濾，於減壓之下蒸發濾液。殘留物於矽膠之上經管柱層析術純化，以製得為白色固體的4-溴-2-乙基苯基硼酸(26克)。

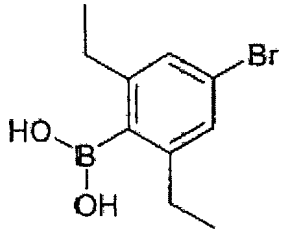
實施例M：4-溴-2-乙基苯基三乙酸鉛的製備



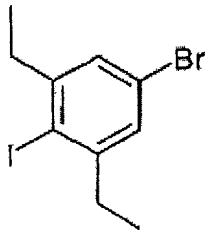
四乙酸四鉛(53克，0.12莫耳)和二乙酸汞(2.5克，0.0078莫耳)的混合物經氮徹底沖洗之後被加入無水氯仿(250毫升)。此混合物經回溫至40℃且一次加入4-溴-2-乙基苯基硼酸(25克，0.11莫耳)，且混合物在此溫度之下經攪拌及加

熱 4 小時。在冷卻至室溫之後，於冰浴中冷卻，經矽藻土塞過濾，以及將濾液濃縮至約其體積的四分之一。加入己烷以誘導結晶且在減壓之下蒸發溶劑。經己烷研製以製備4-溴-2-乙基苯基三乙酸鉛(28 克)。

實施例 N：4-溴-2,6-二乙基苯基硼酸的製備



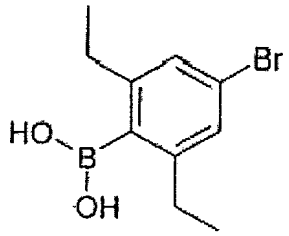
步驟 1：4-溴-2,6-二乙基-1-碘苯的製備



對 4-溴-2,6-二乙基苯胺(13.6 克，0.06 莫耳)在蒸餾水(14 毫升)中的攪拌混合物中加入濃硫酸(14 毫升)，接著以 1 小時經快速加熱至 60℃，直到完成溶解為止。讓混合物冷卻至室溫，然後進一步在冰/鹽浴中被冷卻至約 0℃。於 15 分鐘對此漿液滴加入亞硝酸鈉(4.1 克，0.059 莫耳)在蒸餾水(20 毫升)中的水溶液，維持溫度低於 5℃，接著攪拌 30 分鐘。讓反應混合物回溫至室溫，然後在室溫之下滴加入碘化鉀(29.8 克，0.18 莫耳)在蒸餾水(30 毫升)中的水溶液。添加完成之後，快速將此溶液加熱至 80℃，然後再度讓溶液冷卻至室溫。以乙酸乙酯萃取此反應混合物(150 毫升x3)，且以 1M 水性氫氯酸(75 毫升)以及水性硫代硫酸鈉(2x75 毫

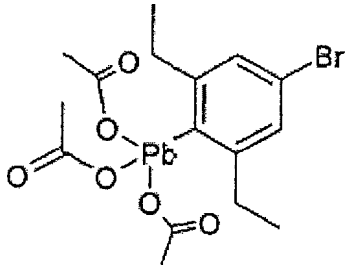
升)沖洗有機相。有機相經無水硫酸鈉乾燥，過濾以及在減壓之下濃縮濾液。殘留物於矽膠之上經管柱層析術純化，以製得呈橙色液體的 4-溴-2,6-二乙基-1-碘苯(19 克)。

步驟 2：4-溴-2,6-二乙基苯基硼酸的製備



於-75℃，將正丁基鋰(於己烷中的 1.6M，22.2 毫升，0.035 莫耳)滴加入 4-溴-2,6-二乙基-1-碘苯(10 克，0.029 莫耳)在四氫呋喃(100 毫升)中的溶液中，維持反應混合物低於-70℃。當添加完成之後，於-75℃另外攪拌混合物 30 分鐘，然後滴加入硼酸三甲酯(17.98 毫升，0.17 莫耳)。當添加完成之後，於-75℃攪拌 1 小時，然後使其回溫至室溫且攪拌 2 小時，接著於冰浴中冷卻且以 0.5N 水性氫氯酸酸化。混合物經乙酸乙酯(3x300 毫升)萃取，合併有機部分，以鹽水沖洗，然後經無水硫酸鈉乾燥。混合物經過濾，於減壓之下蒸發濾液。殘留物於矽膠之上經管柱層析術純化，以製得為白色固體的 4-溴-2,6-二乙基苯基硼酸(5 克)。

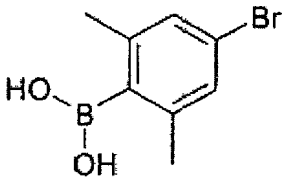
實施例 O：4-溴-2,6-二乙基苯基三乙酸鉛的製備



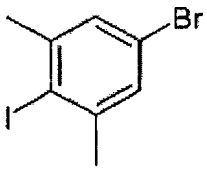
四乙酸四鉛(9.5 克，0.02 莫耳)和二乙酸汞(0.25 克，0.78

莫耳)的混合物經氮徹底沖洗之後被加入無水氯仿(25 毫升)。此混合物經回溫至 60℃且一次加入 4-溴-2,6-二乙基苯基硼酸(5 克，0.019 莫耳)，且混合物在此溫度之下經攪拌及加熱 4 小時。在冷卻至室溫之後，於冰浴中冷卻，經矽藻土塞過濾，以及將濾液濃縮至約其體積的四分之一。加入己烷以誘導結晶且在減壓之下蒸發溶劑。經己烷研製以製備 4-溴-2,6-二乙基苯基三乙酸鉛(5 克)。

實施例 P：4-溴-2,6-二甲基苯基硼酸的製備



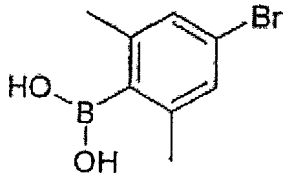
步驟 1：4-溴-2,6-二甲基-1-碘苯的製備



對 4-溴-2,6-二甲基苯胺(75 克，0.37 耳)在蒸餾水(75 毫升)中的攪拌混合物中加入濃硫酸(75 毫升)，接著以 1 小時經快速加熱至 60℃，直到完成溶解為止。讓混合物冷卻至室溫，然後進一步在冰/鹽浴中被冷卻至約 0℃。於 15 分鐘對此漿液滴加入亞硝酸鈉(25.33 克，0.36 莫耳)在蒸餾水(126 毫升)中的水溶液，維持溫度低於 5℃，接著攪拌 30 分鐘。讓混合物回溫至室溫，然後在室溫之下滴加入碘化鉀(187.6 克，1.13 莫耳)在蒸餾水(190 毫升)中的水溶液。添加完成之後，快速將此溶液加熱至 80℃，然後再度讓溶液冷

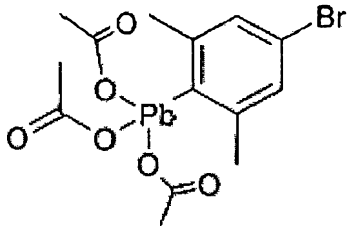
卻至室溫。以乙酸乙酯萃取此反應混合物(750 毫升x3)，且以 1M 水性氫氯酸(200 毫升)以及水性硫代硫酸鈉(2x200 毫升)沖洗有機相。有機相經無水硫酸鈉乾燥，過濾以及在減壓之下濃縮濾液。殘留物於矽膠之上經管柱層析術純化，以製得呈橙色液體的 4-溴-2,6-二甲基-1-碘苯(75 克)。

步驟 2：4-溴-2,6-二甲基苯基硼酸的製備



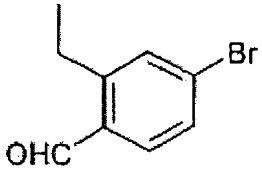
於-75℃，將正丁基鋰(於己烷中的 1.6M，364 毫升，0.58 莫耳)滴加入 4-溴-2,6-二甲基-1-碘苯(150 克，0.48 莫耳)在四氫呋喃(1500 毫升)中的溶液中，維持反應混合物低於-70℃。當添加完成之後，於-75℃另外攪拌混合物 30 分鐘，然後滴加入硼酸三甲酯(302 毫升，2.9 莫耳)。當添加完成之後，於-75℃攪拌 1 小時，然後使其回溫至室溫且攪拌 2 小時，接著於冰浴中冷卻且以 0.5N 水性氫氯酸酸化。混合物經乙酸乙酯(3x1000 毫升)萃取，合併有機部分，以鹽水沖洗，然後經無水硫酸鈉乾燥。混合物經過濾，於減壓之下蒸發濾液。殘留物於矽膠之上經管柱層析術純化，以製得為白色固體的 4-溴-2,6-二甲基苯基硼酸(48 克)。

實施例 Q：4-溴-2,6-二甲基苯基三乙酸鉛的製備



四乙酸四鉛(112.16 克，0.25 莫耳)和二乙酸汞(4.8 克，0.015 莫耳)的混合物經氮徹底沖洗之後被加入無水氯仿(480 毫升)。此混合物經回溫至 40℃且一次加入 4-溴-2,6-二甲基苯基硼酸(48 克，0.21 莫耳)，且混合物在此溫度之下經攪拌及加熱 4 小時。在冰浴中冷卻之後，快速加入粉末狀無水碳酸鉀(350 克)，接著快速攪拌 5 分鐘。過濾移除固體且將濾液濃縮至約其體積的四分之一。加入己烷以誘導結晶且在減壓之下蒸發溶劑。經己烷研製以製備 4-溴-2,6-二甲基苯基三乙酸鉛(30 克)。

實施例 R：4-溴-2-乙基苯甲醛的製備



於-75℃，將正丁基鋰(於己烷中的 1.6M，196 毫升，0.31 莫耳)滴加入 4-溴-2-乙基-1-碘苯(75 克，0.24 莫耳)在四氫呋喃(375 毫升)中的溶液中，維持反應混合物低於-70℃。當添加完成之後，於-75℃另外攪拌混合物 30 分鐘，然後滴加入 N,N-二甲基甲醯胺(70.7 克，0.97 莫耳)。當添加完成之後，於-75℃攪拌 2 小時，然後使其回溫至室溫 2 小時，接著於冰浴中冷卻且以 0.5N 水性氫氯酸酸化。混合物經乙酸乙酯(3x500 毫升)萃取，合併有機部分，以鹽水沖洗，然後

經無水硫酸鈉乾燥。混合物經過濾，於減壓之下蒸發濾液。殘留物於矽膠之上經管柱層析術純化，以製得為白色固體的 4-溴-2-乙基苯甲醛(48 克)。

生物實施例

將各種試驗物種的種子播種在罐子內的標準土壤中。在溫室內受控制的條件下(24/16℃，日/夜；14 小時光線照射；65%濕度)栽種 1 天之後（萌芽前）或在栽種 8 天之後（萌芽後），將植物以在 0.6 毫升丙酮及含有 0.5%Tween 20(聚氧乙烯山梨醚酐單月桂酸酯，CAS RN 9005-64-5)之丙酮/水(50：50)溶液中的技術級活性成分之調配物所衍生之水性噴霧溶液噴霧。接著使試驗植物在受控制的條件下在溫室(24/16℃，日/夜；14 小時光線照射；65%濕度)中生長以及每天供水二次。在萌芽前 15 天以及經萌芽後之後 15 天之後，評估試驗（100=對植物完全損害；0=對植物沒有任何損害）。

試驗植物：

大大狗尾草(Setaria faberi)（SETFA）、黑麥草(Lolium perenne)（LOLPE）、穗看麥娘（Alopecurus myosuroides）（ALOMY）、稗草（Echinochloa crus-galli）（ECHCG）以及燕麥草（Avena fatua）（AVEFA）。

萌芽前活性

化合物編號	施予率公克/公頃	SETFA	LOLPE	ALOMY	ECHCG	AVEFA
A-1	250	90	—	30	70	40
A-2	250	60	—	50	70	20
A-3	250	90	—	0	70	20
A-4	250	20	—	40	40	0
A-5	250	70	—	30	40	0
A-6	250	0	—	0	0	0
A-7	250	0	—	0	0	0
A-10	250	0	—	0	30	0
A-11	250	100	—	80	100	100
A-12	250	80	—	30	70	20
A-13	250	—	20	0	50	0
A-14	250	—	80	50	80	50
A-15	250	40	—	0	30	40
A-16	250	50	—	0	0	0
A-17	250	100	—	30	100	80
A-18	250	100	—	90	100	70
A-19	250	0	—	0	80	30
A-20	250	80	—	70	70	40
A-22	250	50	—	0	40	50
A-23	250	60	—	60	50	40

A-115	250	—	50	60	90	30
A-116	250	—	70	90	100	60
A-117	250	—	60	70	90	40
A-118	250	—	90	20	40	0
A-119	250	—	60	40	30	10
A-120	250	—	90	60	70	40
A-122	250	—	0	20	10	0
A-123	250	—	0	0	0	0
A-125	250	—	0	0	0	0
A-126	250	—	10	10	10	0
A-128	250	—	20	10	40	0
A-129	250	—	30	30	90	10
A-130	250	—	60	50	40	10
A-132	250	—	20	20	10	0
A-133	250	—	30	30	0	0
A-134	250	—	30	40	80	0
A-135	250	—	10	30	30	10
B-4	250	—	0	0	0	0
B-5	250	—	30	50	0	20
B-6	250	—	50	10	0	0
B-9	250	—	10	50	0	0
B-11	250	—	40	50	0	20
B-12	250	—	10	20	0	20
B-16	250	—	40	20	40	30

B-17	250	—	50	50	10	10
B-18	250	—	50	30	30	30
C-3	250	—	10	10	10	0
C-4	250	—	20	20	0	0
C-5	250	—	40	30	0	20
C-6	250	—	70	40	0	10
C-7	250	—	20	30	0	0
C-8	250	—	30	10	30	0
D-1	250	80	—	60	70	40
D-2	250	—	100	30	90	20
D-3	250	—	100	90	100	70
D-9	250	—	90	60	50	0

萌芽後活性

化合物編號	施予率公克/公頃	SETFA	LOLPE	ALOMY	ECHCG	AVEFA
A-1	250	80	—	50	100	0
A-2	250	80	—	90	100	0
A-3	250	100	—	70	100	0
A-4	250	60	—	80	80	0
A-5	250	100	—	70	100	70
A-6	250	80	—	60	80	30
A-7	250	100	—	60	100	30
A-10	250	100	—	90	100	50