

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 99805378.3

[51] Int. Cl.

C07D 231/52 (2006.01)

C07D 405/04 (2006.01)

A01N 43/56 (2006.01)

[45] 授权公告日 2006 年 3 月 29 日

[11] 授权公告号 CN 1247546C

[22] 申请日 1999.4.22 [21] 申请号 99805378.3

[30] 优先权

[32] 1998.4.23 [33] JP [31] 113290/98

[32] 1998.10.5 [33] JP [31] 282487/98

[32] 1998.11.30 [33] JP [31] 339441/98

[86] 国际申请 PCT/JP1999/002147 1999.4.22

[87] 国际公布 WO1999/054307 日 1999.10.28

[85] 进入国家阶段日期 2000.10.23

[71] 专利权人 住友化学工业株式会社

地址 日本大阪

[72] 发明人 桥爪雅也 木村教男 山本登

审查员 张 锐

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 杜京英

权利要求书 3 页 说明书 100 页

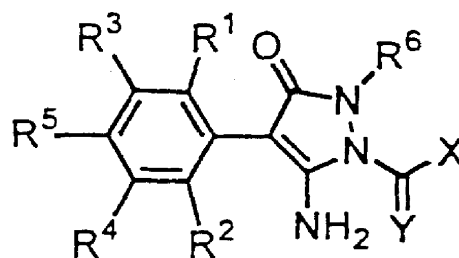
[54] 发明名称

吡唑啉酮衍生物

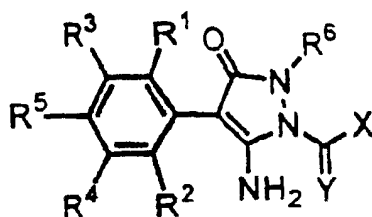
[57] 摘要

本发明提供了式 [I] 所示的吡唑啉酮衍生物：

[其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 和 R^5 可以相同或不同，并且独立地代表氢原子、卤原子、烷基、卤代烷基、烷氧基等基团； R^6 代表任选取代的烷基等基团；X 代表任选取代的烷基等基团；并且 Y 代表氧原子或硫原子]。



1. 式[I]所示的吡唑啉酮衍生物



其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 和 R^5 可以相同或不同，并且独立地代表氢原子、卤原子、C1-C5 烷基，或者

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 和 R^5 中两个相邻基团在其末端相互键连形成式 $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}$ 基团；

R^6 代表 C1-C10 烷基；

X 代表 C1-C10 烷基，C1 - C10 烷氧基，C2 - C10 链烯氧基，C2 - C10 炔氧基，C1 - C10 卤代烷氧基，被 C3 - C8 脂环烃基取代的 C1 - C5 烷氧基，C7 - C17 芳烷氧基，C1 - C10 烷硫基，C2 - C10 链烯硫基，或 C3 - C8 脂环烃基，以及

Y 代表氧原子。

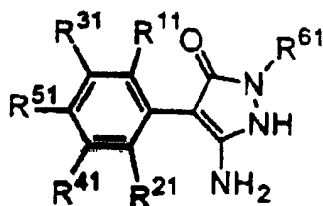
2. 根据权利要求 1 的吡唑啉酮衍生物，其中式[I]中， R^1 和 R^2 独立地代表氢原子、卤原子或 C1-C5 烷基， R^3 、 R^4 和 R^5 为氢原子。

3. 根据权利要求 2 的吡唑啉酮衍生物，其中式[I]中， R^1 为卤原子或甲基，并且 R^2 为氢原子，卤原子或甲基。

4. 根据权利要求 1 的吡唑啉酮衍生物，其中式[I]中，X 为 C1-C10 烷基，C1 - C10 烷氧基、C2 - C10 链烯氧基、C2 - C10 炔氧基、C1 - C10 卤代烷氧基，C1 - C10 烷硫基或 C3 - C8 脂环烃基。

5. 根据权利要求 1 的吡唑啉酮衍生物，其中式[I]中，X 为乙硫基或 2 - 丙烯硫基。

6. 根据权利要求 1 的吡唑啉酮衍生物, 其中式[II]中, R^6 为异丙基或仲丁基。
7. 植物病害防治剂, 其特征在于含有权利要求 1、2、3、4、5 或 6 中所述的吡唑啉酮衍生物作为活性成分。
8. 式[III]所示的吡唑啉酮化合物:

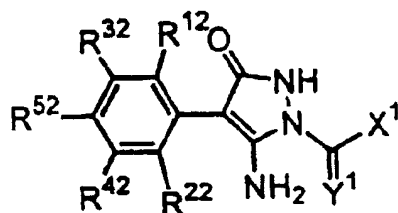


其中 R^{11} 和 R^{21} 可以相同或不同, 并且独立地代表氢原子、卤原子或 C1-C5 烷基,

R^{31} 、 R^{41} 和 R^{51} 代表氢原子;

R^{61} 代表 C1-C10 烷基。

9. 根据权利要求 8 的吡唑啉酮化合物, 其中式[III]中, R^{61} 为异丙基或仲丁基。
10. 式[III]所所示的吡唑啉酮化合物:



其中 R^{12} 、 R^{22} 、 R^{32} 、 R^{42} 和 R^{52} 可以相同或不同, 并且独立地代表氢原子、卤原子、C1-C5 烷基, 或者

R^{12} 、 R^{22} 、 R^{32} 、 R^{42} 和 R^{52} 中两个相邻基团在其末端相互键连形成式 $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}$ 基团;

X^1 代表 C1-C10 烷基, C7-C17 芳烷氧基, C1-C10 烷氧基、C2-C10 链烯氧基、C2-C10 炔氧基、C1-C10 卤代烷氧基、被 C3-C8

脂环烃基取代的 C1 - C5 烷氧基、C1 - C10 烷硫基、C2 - C10 链烯硫基或 C3 - C8 脂环烃基, 以及

Y¹ 代表氧原子。

11. 根据权利要求 10 的吡唑啉酮化合物, 其中式[III]中, R³²、R⁴² 和 R⁵² 为氢原子。

12. 根据权利要求 10 或 11 的吡唑啉酮化合物, 其中式[III]中, R¹² 为卤原子或甲基, 并且 R²² 为氢原子、卤原子或甲基。

13. 根据权利要求 10 的吡唑啉酮化合物, 其中式[III]中, X¹ 为乙硫基或 2 - 丙烯硫基。

14. 防治植物病害的方法, 该方法包括对植物病原菌的繁殖场所施用作活性成分的权利要求 1 所述的式[I]吡唑啉酮衍生物。

15. 权利要求 1 所述的式[I]吡唑啉酮衍生物作为植物病害防治剂活性成分的应用。

吡唑啉酮衍生物

技术领域

本发明涉及吡唑啉酮衍生物、其用途及中间产物。

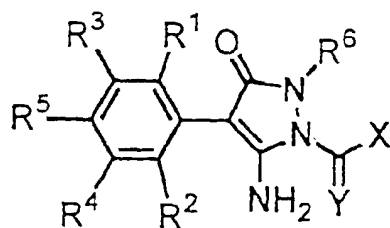
背景技术

本发明目的在于提供对植物病害具有优越防治活性的化合物。

本发明的详细描述

经对上述主题广泛研究，本发明人发现下面通式[I]所示的吡唑啉酮衍生物对植物病害具有良好的防治作用，由此完成了本发明。

本发明提供了式[I]所示的吡唑啉酮衍生物（以下称作本发明化合物）以及含有本发明化合物作为活性成分的植物病害防治剂：



[其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 和 R^5 可以相同或不同，并且独立地代表氢原子、卤原子、烷基、卤代烷基、烷氧基、烷氧基烷基、烷氧基烷氧基、卤代烷氧基、烷硫基、卤代烷硫基、氰基、硝基、任选取代的苯基或任选取代的苯氧基，或者

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 和 R^5 中两个相邻基团在其末端相互键连形成式 $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}$ 基团、可被卤原子取代的亚甲二氧基基团、或可含有一个氧原子并且可被烷基取代的亚烷基基团；

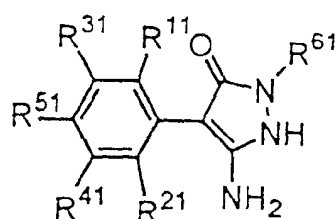
R^6 代表任选取代的烷基、任选取代的链烯基、任选取代的炔基、任选取代的苯基、或任选取代的脂环烃基；

X 代表任选取代的烷基、任选取代的链烯基、任选取代的炔基、

任选取代的苯基、任选取代的烷氧基、任选取代的链烯氧基、任选取代的炔氧基、任选取代的苯氧基、任选取代的烷硫基、任选取代的链烯硫基、任选取代的炔硫基、任选取代的苯硫基、或任选取代的脂环烃基；以及

Y 代表氧原子或硫原子]。

本发明进一步提供了下式[II]所示的吡唑啉酮化合物，它们可用作制备本发明化合物用的中间体（这些吡唑啉酮化合物以下称作中间体 A）：

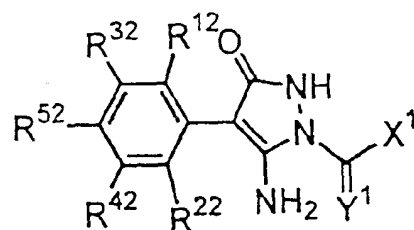


[其中 R^{11} 、 R^{21} 、 R^{31} 、 R^{41} 和 R^{51} 可以相同或不同，并且独立地代表氢原子、卤原子、烷基、卤代烷基、烷氧基、烷氧基烷基、烷氧基烷氧基、卤代烷氧基、烷硫基、卤代烷硫基、氰基、硝基、任选取代的苯基或任选取代的苯氧基，或者

R^{11} 、 R^{21} 、 R^{31} 、 R^{41} 和 R^{51} 中两个相邻基团在其末端相互键连形成式 $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}$ 基团、可被卤原子取代的亚甲二氧基基团、或可含有一个氧原子并且可被烷基取代的亚烷基基团；

R^{61} 代表任选取代的烷基、任选取代的链烯基、任选取代的炔基、任选取代的苯基或任选取代的脂环烃基]

以及式[III]所示的吡唑啉酮化合物，它们也可用作制备本发明化合物用的中间体（这些吡唑啉酮化合物以下称作中间体 B）：



[其中 R^{12} 、 R^{22} 、 R^{32} 、 R^{42} 和 R^{52} 可以相同或不同，并且独立地代表氢原子、卤原子、烷基、卤代烷基、烷氧基、烷氧基烷基、烷氧基烷氧基、卤代烷氧基、烷硫基、卤代烷硫基、氰基、硝基、任选取代的苯基或任选取代的苯氧基，或者

R^{12} 、 R^{22} 、 R^{32} 、 R^{42} 和 R^{52} 中两个相邻基团在其末端相互键合形成式 $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}$ 基团、可被卤原子取代的亚甲二氧基基团、或可含有一个氧原子并且可被烷基取代的亚烷基基团；

X^1 代表任选取代的烷基、任选取代的链烯基、任选取代的炔基、任选取代的苯基、任选取代的烷氧基、任选取代的链烯氧基、任选取代的炔氧基、任选取代的苯氧基、任选取代的烷硫基、任选取代的链烯硫基、任选取代的炔硫基、任选取代的苯硫基、或任选取代的脂环烃基；以及

Y^1 代表氧原子或硫原子]。

实施本发明的方式

在本发明中，式[I] - [III]中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^{11} 、 R^{21} 、 R^{31} 、 R^{41} 、 R^{51} 、 R^{12} 、 R^{22} 、 R^{32} 、 R^{42} 和 R^{52} 所示的卤原子包括氟、氯、溴和碘。

烷基包括 C1 - C5 烷基基团，如甲基、乙基、正丙基、异丙基、叔丁基和正戊基。

卤代烷基包括 C1 - C5 卤代烷基基团，如三氟甲基、四氟乙基和七氟丙基。

烷氧基包括 C1 - C5 烷氧基基团，如甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基和正戊氧基。

烷氧基烷基包括 C1 - C3 烷氧基 C1 - C3 烷基基团，如甲氧基甲基、甲氧基乙基、甲氧基丙基、乙氧基甲基、乙氧基乙基和乙氧基丙基。

烷氧基烷氧基包括 C1 - C3 烷氧基 C1 - C3 烷氧基基团，如甲氧基甲氧基、甲氧基乙氧基、甲氧基丙氧基、乙氧基甲氧基、乙氧基乙

氧基和乙氧基丙氧基。

卤代烷氧基包括 C1 - C5 卤代烷氧基基团，如三氟甲氧基、二氟甲氧基和四氟乙氧基。

烷硫基包括 C1 - C5 烷硫基基团，如甲硫基、乙硫基、正丙硫基、正丁硫基和正戊硫基。

卤代烷硫基包括 C1 - C5 卤代烷硫基基团，如三氟甲硫基。

任选取代的苯基和苯氧基包括这些，它们可被至少一个选自如下的基团取代：卤原子、C1 - C5 烷基、C1 - C5 烷氧基、C1 - C5 烷硫基、C1 - C5 卤代烷基、C1 - C5 卤代烷氧基、C1 - C5 卤代烷硫基和氰基。

上述取代基的实例如下所示：

卤原子：氟、氯、溴和碘；

C1 - C5 烷基：甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基和正戊基；

C1 - C5 烷氧基：甲氧基和乙氧基；

C1 - C5 烷硫基：甲硫基和乙硫基；

C1 - C5 卤代烷基，优选 C1 - C2 卤代烷基：三氟甲基；

C1 - C5 卤代烷氧基，优选 C1 - C2 卤代烷氧基：三氟甲氧基和二氟甲氧基；

C1 - C5 卤代烷硫基，优选 C1 - C2 卤代烷硫基：三氟甲硫基；和氰基。

关于上述 R's, $R^1 - R^5$ 、 $R^{11} - R^{51}$ 以及 $R^{12} - R^{52}$ 中两个相邻基团在其末端相互键连形成可被卤原子取代的亚甲二氧基基团，如二氟亚甲二氧基，或形成可含有一个氧原子并且可被烷基（如 C1 - C4 烷基）取代的亚烷基基团，如三亚甲基，四亚甲基，式 OCH_2CH_2 基团或式 $OCH_2CH(CH_3)$ 基团。

就本发明化合物而言，考虑到对植物病害的防治效果，优选选自 $R^1 - R^5$ 的 1 - 3 个取代基为卤原子（特别是氯）、卤代烷基（特别是三氟甲基）或烷基（特别是甲基），而剩余的取代基为氢原子。鉴于对灰色葡萄孢（*Botrytis cinerea*）的效力，较为理想的是 R^3 、 R^4 和 R^5

均为氢原子。

在本发明中， R^6 和 R^{61} 所代表的任选取代烷基的实例包括：

C1 - C10 烷基，如乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、1-甲基丁基和1-乙基丙基；

C1 - C10 卤代烷基，如1-甲基-2, 2, 2-三氟乙基和1-甲基-3-氯丙基；

C1 - C5 烷氧基 C1 - C5 烷基，如2-甲氧基乙基；

C1 - C5 烷硫基 C1 - C5 烷基，如2-甲硫基乙基；

C1 - C5 卤代烷氧基 C1 - C5 烷基，如1-甲基-(2, 2, 2-三氟乙氧基)乙基；

C1 - C5 卤代烷氧基 C1 - C5 卤代烷基；

C1 - C5 卤代烷硫基 C1 - C5 烷基，如1-甲基-(2, 2, 2-三氟乙硫基)乙基；

C1 - C5 卤代烷硫基 C1 - C5 卤代烷基；

氰基 C1 - C5 烷基，如1-氰基乙基；

氰基 C1 - C5 卤代烷基，如1-氰基-2, 2, 2-三氟乙基；

C1 - C5 烷氧基羰基 C1 - C5 烷基，如1-(甲氧基羰基)乙基；

和

被 C3 - C8 脂环烃基取代的 C1 - C5 烷基，所述脂环烃基可被卤原子取代并且还可以含有不饱和键。这种取代烷基如1-环丙基乙基。

R^6 和 R^{61} 所代表的任选取代链烯基的实例包括：

C3 - C10 链烯基，如1-甲基-2-丙烯基；和

C3 - C10 卤代链烯基。

任选取代的炔基的实例包括：

C3 - C10 炔基，如1-甲基-2-丙炔基，和 C3 - C10 卤代炔基。

任选取代的脂环烃基的实例包括：

C3 - C8 脂环烃基；

可被卤原子取代并且可含有不饱和键的 C3 - C8 脂环烃基，如环戊基和环己基；以及

可被至少一个选自如下基团取代的苯基和 C7 - C17 芳烷基：卤原子、C1 - C5 烷基、C1 - C5 烷氧基、C1 - C5 烷硫基、C1 - C5 卤代烷基、C1 - C5 卤代烷氧基和 C1 - C5 卤代烷硫基以及氰基；如苄基、 α - 甲基苄基和 α, α - 二甲基苄基。

本发明中，X 和 X¹ 所代表的任选取代烷基的实例包括：

C1 - C10 烷基，如甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、2 - 甲基丁基、异戊基和叔丁基；

C1 - C10 卤代烷基，如三氟甲基、四氟乙基、2 - 氯乙基、3 - 氯丙基和 4 - 氯丁基；

C1 - C5 烷氧基 C1 - C5 烷基，如甲氧基甲基和 2 - 甲氧基乙基；

C1 - C5 烷硫基 C1 - C5 烷基，如甲硫基甲基和 2 - 甲硫基乙基；

C1 - C5 卤代烷氧基 C1 - C5 烷基，如 2, 2, 2 - 三氟乙氧基甲基；

C1 - C5 卤代烷氧基 C1 - C5 卤代烷基；

C1 - C5 卤代烷硫基 C1 - C5 烷基，如 2, 2, 2 - 三氟乙硫基甲基；

C1 - C5 卤代烷硫基 C1 - C5 卤代烷基；

氰基 C1 - C5 烷基，如氰基甲基、1 - 氰基乙基和 2 - 氰基乙基；

氰基 C1 - C5 卤代烷基；和

C1 - C5 烷氧基羰基 C1 - C5 烷基，如 1 - (甲氧基羰基) 乙基。

任选取代的芳烷基的实例包括可被至少一个选自如下基团取代的 C7 - C17 芳烷基：卤原子、C1 - C5 烷基、C1 - C5 烷氧基、C1 - C5 烷硫基、C1 - C5 卤代烷基、C1 - C5 卤代烷氧基、C1 - C5 卤代烷硫基和氰基，如苄基、 α - 甲基苄基和 α, α - 二甲基苄基；和

被 C3 - C8 脂环烃基取代的 C1 - C5 烷基，并且所述脂环烃基可被卤原子取代并且可含有不饱和键，如环丙基甲基、环丁基甲基、环戊基甲基和环己基甲基。

任选取代的链烯基的实例包括 C2 - C10 链烯基，如乙烯基、1 - 丙烯基、2 - 丙烯基、1 - 丁烯基、2 - 丁烯基和 3 - 丁烯基；和

C2 - C10 卤代链烯基、如 3, 3, 3 - 三氟丙烯基、和 1, 1, 2, 3, 3 - 五氟 - 2 - 丙烯基。

任选取代的炔基的实例包括 C2 - C10 炔基, 如乙炔基、炔丙基 (propargyl)、2 - 丁炔基和 3 - 丁炔基; 以及 C2 - C10 卤代炔基如 3, 3, 3 - 三氟丙炔基 (3,3,3-tetrafluoropropynyl)。

任选取代的烷氧基的实例包括 C1 - C10 烷氧基, 如甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、戊氧基、己氧基、异丁氧基、2 - 甲基丁氧基和异戊氧基;

C1 - C10 卤代烷氧基, 如三氟乙氧基、四氟乙氧基、五氟乙氧基、四氟丙氧基、2 - 氯乙氧基、3 - 氯丙氧基和 4 - 氯丁氧基;

C1 - C5 烷氧基 C1 - C5 烷氧基, 如 2 - 甲氧基乙氧基;

C1 - C5 烷硫基 C1 - C5 烷氧基, 如 2 - 甲硫基乙氧基;

C1 - C5 卤代烷氧基 C1 - C5 烷氧基, 如 2, 2, 2 - 三氟乙氧基甲氧基;

C1 - C5 卤代烷氧基 C1 - C5 卤代烷氧基;

C1 - C5 卤代烷硫基 C1 - C5 烷氧基, 如 2, 2, 2 - 三氟乙硫基甲氧基;

C1 - C5 卤代烷硫基 C1 - C5 卤代烷氧基;

氟基 C1 - C5 烷氧基, 如 2 - 氟基乙氧基;

C1 - C5 烷氧基羰基 C1 - C5 烷氧基, 如 2 - (甲氧基羰基) 乙氧基;

被 C3 - C8 脂环烃基取代的 C1 - C5 烷氧基, 所述脂环烃基可被卤原子取代并且可含有不饱和键。如环丙基甲氧基、环丁基甲氧基、环戊基甲氧基和环己基甲氧基。

任选取代的链烯氧基的实例包括 C2 - C10 链烯氧基, 如 2 - 丙烯氧基、2 - 丁烯氧基和 3 - 丁烯氧基; 和

C2 - C10 卤代链烯氧基, 如 2, 3, 3 - 三氟 - 2 - 丙烯氧基、4, 4, 4 - 三氟 - 2 - 丁烯氧基、2, 3 - 二氟 - 2 - 丁烯氧基、和 2, 4, 4, 4 - 四氟 - 2 - 丁烯氧基。

任选取代的炔氧基的实例包括 C2 - C10 炔氧基, 如 2 - 丙炔氧基、2 - 丁炔氧基和 3 - 丁炔氧基; 和

C2 - C10 卤代炔氧基, 如 4 - 氯 - 2 - 丁炔氧基。

任选取代的烷硫基的实例包括 C1 - C10 烷硫基, 如甲硫基、乙硫基、丙硫基、丁硫基、戊硫基、己硫基、异丁硫基、2-甲基丁硫基和异戊硫基;

C1 - C10 卤代烷硫基, 如三氟乙硫基、四氟乙硫基、五氟乙硫基、四氟丙硫基、2-氯乙硫基、3-氯丙硫基和 4-氯丁硫基;

C1 - C5 烷氧基 C1 - C5 烷硫基, 如 2-甲氧基乙硫基;

C1 - C5 烷硫基 C1 - C5 烷硫基, 如 2-甲硫基乙硫基;

C1 - C5 卤代烷氧基 C1 - C5 烷硫基, 如 2, 2, 2-三氟乙氧基甲硫基;

C1 - C5 卤代烷氧基 C1 - C5 卤代烷硫基;

C1 - C5 卤代烷硫基 C1 - C5 烷硫基, 如 2, 2, 2-三氟乙硫基甲硫基;

C1 - C5 卤代烷硫基 C1 - C5 卤代烷硫基;

氰基 C1 - C5 烷硫基, 如 2-氰基乙硫基;

C1 - C5 烷氧基羰基 C1 - C5 烷硫基, 如 2-(甲氧基羰基)乙硫基;

被 C3 - C8 脂环烃基取代的 C1 - C5 烷硫基, 且所述脂环烃基可被卤原子取代并可含有不饱和键, 如环丙基甲硫基、环丁基甲硫基、环戊基甲硫基、环己基甲硫基、(1-环戊烯基)甲硫基、和(1-环己烯基)甲硫基。

任选取代的链烯硫基的实例包括 C2 - C10 链烯硫基, 如 2-丙烯硫基、2-丁烯硫基和 3-丁烯硫基;

C2 - C10 卤代链烯硫基, 如 2, 3, 3-三氟-2-丙烯硫基、4, 4, 4-三氟-2-丁烯硫基、2, 3-二氟-2-丁烯硫基和 2, 4, 4, 4-四氟-2-丁烯硫基。

任选取代的炔硫基的实例包括 C2 - C10 炔硫基, 如 2-丙炔硫基、2-丁炔硫基和 3-丁炔硫基; 和 C2 - C10 卤代炔硫基。

任选取代的脂环烃基的实例包括可被卤原子取代并且可含有不饱和键的 C3 - C8 脂环烃基, 如环丙基、环丁基、环戊基、环己基、1-

环戊烯基、2-环戊烯基、3-环戊烯基、1,3-环戊二烯基、2,4-环戊二烯基、1-环己烯基、2-环己烯基和3-环己烯基。

任选取代的苯基、苯氧基、C7-C17芳烷氧基、C7-C17芳烷硫基和苯硫基基团的实例包括可被至少一个选自如下基团取代的苯基、苯氧基、C7-C17芳烷基（如苄基、 α -甲基苄基和 α,α -二甲基苄基）、C7-C17芳烷氧基和C7-C17芳烷硫基（如苄硫基）基团：卤原子、C1-C5烷基、C1-C5烷氧基、C1-C5烷硫基、C1-C5卤代烷基、C1-C5卤代烷氧基、C1-C5卤代烷硫基和氰基。

取代基的实例包括：

卤原子，如氟、氯、溴和碘；

C1-C5烷基，如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基和正戊基；

C1-C5烷氧基，如甲氧基和乙氧基；

C1-C5烷硫基，如甲硫基和乙硫基；

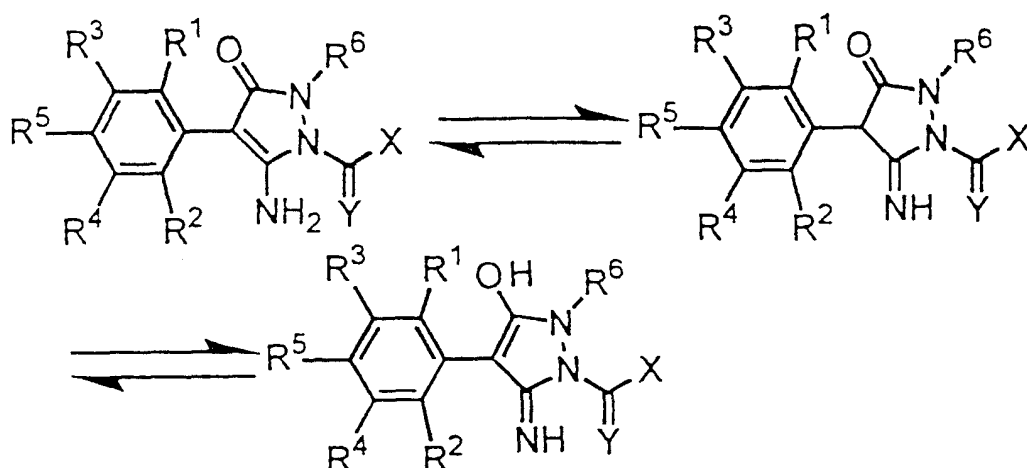
C1-C5卤代烷基，优选C1-C2卤代烷基，如三氟甲基；

C1-C5卤代烷氧基，优选C1-C2卤代烷氧基，如三氟甲氧基和二氟甲氧基；

C1-C5卤代烷硫基，优选C1-C2卤代烷硫基，如三氟甲硫基；和氰基。

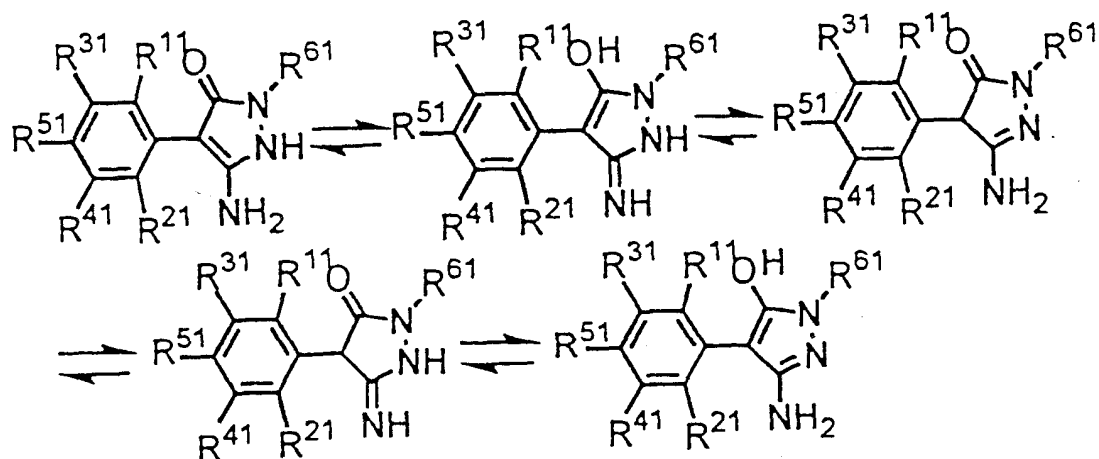
本发明化合物中，根据其对植物病害的防治效力，X所代表取代基的优选实例为C1-C5烷基、C1-C5卤代烷氧基、C2-C5链烯氧基、C2-C5卤代链烯氧基、C2-C5炔氧基、C2-C5卤代炔氧基、C1-C5烷硫基、C1-C5卤代烷硫基、C2-C5链烯硫基、C2-C5卤代链烯硫基、C2-C5炔硫基和C2-C5卤代炔硫基。

本发明化合物可以以式[VII]所示的各种不同互变结构形式存在，而且所有这些互变异构体都包含在本发明化合物范畴之内。



进一步地, 本发明化合物可以由所存在的双键和不对称碳原子产生的立体异构体形式, 并且这些立体异构体及其混合物也包含在本发明化合物范畴内。

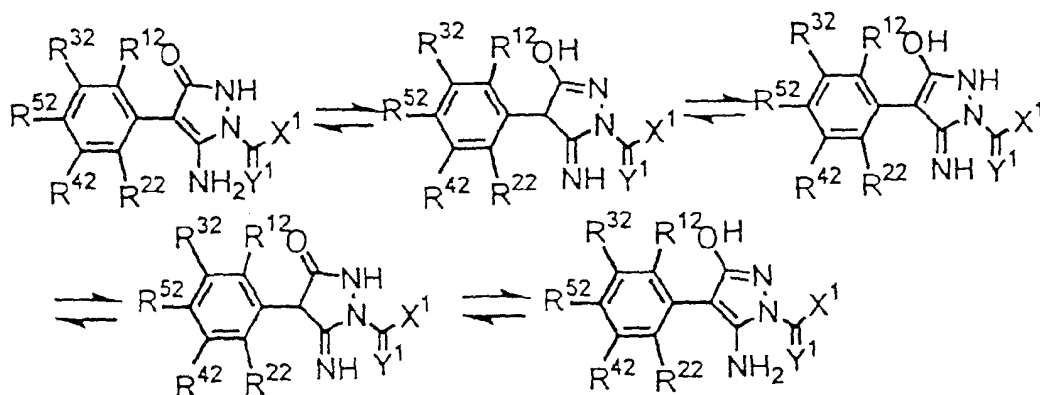
中间体 A 可以以下面式[VIII]所示的各种不同互变结构形式存在, 并且所有这些互变异构体都包含在本发明中间体 A 范围之内。



中间体 A 还可以为由所存在的双键和不对称碳原子产生的立体异构体形式, 并且这些立体异构体及其混合物也都落在本发明化合物范围内。

中间体 B 可以以下面式[IX]所示的各种不同互变结构形式存在,

而且所有这些互变异构体都包含在本发明中间体 B 的范围内。

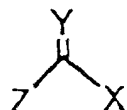


进一步地, 中间体 B 还可以为由所存在的双键和不对称碳原子产生的立体异构体形式, 并且这些立体异构体及其混合物也都包含在本发明中间体 B 的范畴内。

本发明化合物可用下述方法制备。

(方法 1)

在有机溶剂中使中间体 A 的碱金属盐与式 [X] 所示化合物反应:



[其中 X 和 Y 如上定义, 且 Z 代表卤原子 (如氯原子或溴原子)].

上述反应通常在 80-140℃ 下进行 0.1-5 小时, 并且相对于一摩尔中间体 A 的碱金属盐, 通常使用 1-3 摩尔, 优选 1.1-2 摩尔式 [X] 化合物。

作为上述反应的有机溶剂, 可以使用芳烃, 如甲苯、二甲苯和氯苯, 醚类如乙醚、1, 4-二噁烷、四氢呋喃、四氢吡喃、二异丙醚和二甲氧基乙烷, 二甲基甲酰胺, 以及它们的混合物。优选使用 1, 4-二噁烷或二甲氧基乙烷。

反应完成后, 将反应溶液倒入水内, 进行常规后处理如用有机溶

剂提取和浓缩，得到本发明化合物。所得化合物可用适当方式加以纯化，如用有机溶剂洗涤、重结晶和柱层析。

中间体 A 的碱金属盐可如下制得：在共沸脱水条件下使中间体 A 与氢氧化钠、无水氢氧化锂或氢氧化锂一水合物反应，或者由中间体 A 与氢化钠或氢化锂反应制得。

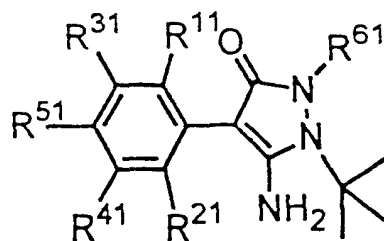
在中间体 A 与氢氧化钠、无水氢氧化锂或氢氧化锂一水合物于共沸脱水条件下反应的情况下，反应通常在 80-140℃ 进行 0.5-12 小时，相对于一摩尔中间体 A，通常使用 1-5 摩尔，优选 1.1-2 摩尔氢氧化钠、无水氢氧化锂或氢氧化锂一水合物，并且使用例如芳烃如甲苯、二甲苯或氯苯作为反应溶剂。

在中间体 A 与氢化钠或氢化锂反应的情况下，反应通常在 60-120℃ 下进行 1-12 小时，相对于一摩尔中间体 A，使用 1-2 摩尔氢化钠或氢化锂，并且使用例如芳烃如甲苯、二甲苯或氯苯，醚如乙醚、1,4-二噁烷、四氢呋喃、四氢吡喃、二异丙醚或二甲氧基乙烷，或二甲基甲酰胺，优选 1,4-二噁烷或二甲氧基乙烷作为反应溶剂。

反应完成后，减压蒸除反应溶液内的溶剂，得到中间体的碱金属盐。

式[X]所示化合物例如可按照下述文献中所述方法制备：《合成通信》(Org. Syn.) 1, 147；《美国化学会志》(J. Am. Chem. Soc.) 73, 3796 (1951)；《美国化学会志》(J. Am. Chem. Soc.) 81, 714 (1959)；Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 26, 894 (1987)；和《合成》(Synthesis), 760 (1986)。

中间体 A 可通过酸催化剂作用于式[XI]所示吡唑啉酮衍生物而制得：



[其中 R^{11} 、 R^{21} 、 R^{31} 、 R^{41} 、 R^{51} 和 R^{61} 如上定义]。

反应通常在 $80 - 120^{\circ}\text{C}$ 下进行 1 - 12 小时, 并且相对于一摩尔式[XI]的吡唑啉酮衍生物, 通常使用 0.1 摩尔至过量的酸。

作为上述反应中的酸, 例如可以使用无机酸, 如水溶液形式的盐酸和硫酸。

作为溶剂, 可以使用上述酸、醇如甲醇和乙醇、它们的混合物等。

反应完成之后, 可将反应溶液用碱性水溶液如氢氧化钠溶液或碳酸氢钠溶液中和, 然后浓缩并水洗, 得到中间体 A。所得化合物可用适当方式如用有机溶剂洗涤、重结晶和柱层析等方式加以纯化。

式[XI]所示吡唑啉酮衍生物可按照 JP-A-8-208621 中所述方法制得。

(方法 2)

在有机溶剂中, 使中间体 B 的碱金属盐与式[XII]所示化合物反应:



[其中 R^6 如上定义, 而 L 代表氯原子、溴原子、碘原子、C1 - C10 链烷磺酰氧基或任选取代的苯磺酰氧基]。

上述反应通常在 $60 - 150^{\circ}\text{C}$, 优选 $80 - 120^{\circ}\text{C}$ 进行, 并且通常进行 0.1 - 12 小时, 而且相对于一摩尔中间体 B 的碱金属盐, 通常使用 1 - 5 摩尔, 优选 1 - 2.5 摩尔式[XI]化合物。

适用于上述反应的有机溶剂包括芳烃, 如苯、甲苯、二甲苯和氯苯, 脂族烃如正己烷和正庚烷, 醚类如四氢呋喃、1, 4 - 二噁烷和四氢呋喃, 以及它们的混合物。

反应完成之后, 将反应溶液倒入酸性水中, 然后进行常规后处理如用有机溶剂提取, 浓缩等, 得到本发明化合物。所得化合物可用适当方式如用有机溶剂洗涤、重结晶和柱层析等方式加以纯化。

中间体 B 的碱金属盐可由中间体 B 与氢氧化钠、无水氢氧化锂或氢氧化锂一水合物在共沸脱水条件下反应, 或者由中间体 B 与氯化钠

或氢化锂反应制得。

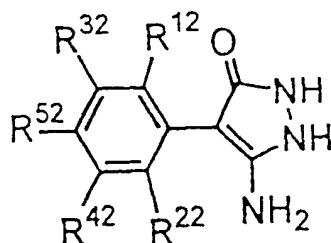
在中间体 B 与氢氧化钠、无水氢氧化锂或氢氧化锂一水合物于共沸脱水条件下反应的情况下，反应通常在 80-140℃ 进行 0.5-12 小时，相对于一摩尔中间体 B，通常使用 1-5 摩尔，优选 1.1-2 摩尔氢氧化钠、无水氢氧化锂或氢氧化锂一水合物，并且使用例如芳烃如甲苯、二甲苯或氯苯作为反应溶剂。

在中间体 B 与氢化钠或氢化锂反应的情况下，反应通常在 60-120℃ 下进行 1-12 小时，相对于一摩尔中间体 B，使用 1-2 摩尔氢化钠或氢化锂，并且使用例如芳烃如甲苯、二甲苯或氯苯，醚如乙醚、1,4-二噁烷、四氢呋喃、四氢吡喃、二异丙醚或二甲氧基乙烷，二甲基甲酰胺等，优选 1,4-二噁烷或二甲氧基乙烷作为反应溶剂。

中间体 B 例如可用下述方法制得。

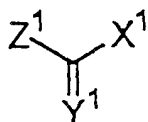
{中间体的制备方法 1}

在碱存在下，在有机溶剂中使式[V']所示的吡唑啉酮化合物：



[其中 R^{12} 、 R^{22} 、 R^{32} 、 R^{42} 和 R^{52} 如上定义]

与式[XIII]所示化合物反应：



[其中 X^1 和 Y^1 如上定义，而 Z^1 代表卤原子（如氯原子或溴原子）]。

反应通常在 0-100℃，优选 10-50℃ 下进行 1-12 小时，并且相对于一摩尔式[V']吡唑啉酮化合物，通常使用 0.8-1.2 摩尔，优选 1-1.1 摩尔式[XIII]化合物。碱的用量通常为 1-5 摩尔，优选 1-1.5 摩尔。

作为碱，可使用无机碱，例如碱金属氢氧化物（如氢氧化锂、氢氧化钠和氢氧化钾），碱土金属氢氧化物（如氢氧化镁和氢氧化钙），碱金属或碱土金属的碳酸盐（如碳酸钠、碳酸钾、碳酸镁和碳酸钙），和碱金属碳酸氢盐（如碳酸氢钠和碳酸氢钾），以及有机碱如吡啶、N, N-二甲基吡啶和三乙胺。对于无机碱的使用，可以使用水溶液形式。

作为溶剂，可以使用芳烃如苯、甲苯、二甲苯和氯苯，脂族烃如正己烷和正庚烷，酮类如甲乙酮和甲基异丁基酮，醚类如四氢呋喃、1, 4-二噁烷和四氢吡喃，以及它们的混合物。水可以与有机溶剂共存，在这种情况下水与有机溶剂可以保持均相或非均相状态。

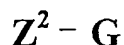
反应完成之后，将反应溶液倒入酸性水中，并进行常规后处理如用有机溶剂提取、浓缩有机层等，得到中间体 B。所得化合物可用适当方式如以有机溶剂洗涤、重结晶、柱层析等方式加以纯化。

式[V']所示化合物例如可按照《化学会志·化学通信》（J. Chem. Soc. Chem. Commun.），23, 1755-1757 (1993)中所述方法制得。

式[XIII]所示化合物可根据下列文献中所述方法制得：《有机合成》（Org. Syn.）1, 147；《美国化学会志》73, 3796 (1951)；《美国化学会志》81, 714 (1959)；Angew Chem. Int. Ed. Engl., 26, 984 (1987)；《合成》（Synthesis），760 (1986)等。

{中间体的制备方法 2}

在碱存在下，在有机溶剂中使式[V']所示的吡唑啉酮化合物与式[XIV]所示化合物反应：



[其中 G 代表 C1 - C5 三烷基甲硅烷基，如三甲基甲硅烷基、三乙基甲硅烷基、二甲基乙基甲硅烷基、二甲基异丙基或叔丁基二甲基甲硅烷基，而 Z^2 代表卤原子如氯、溴或碘]

然后进一步与式[XIII]所示化合物反应，并在酸性水中进行后处理。

反应一般在 0 - 100℃、优选 0 - 30℃ 下进行 1 - 12 小时，并且相对于一摩尔式[V']吡唑啉酮化合物，通常使用 1 - 1.5 摩尔，优选 1 - 1.2

摩尔式[XIV]化合物和式[XIII]化合物。碱的用量比一般为 2-10 摩尔，优选 2-5 摩尔。

关于碱，可使用有机碱，如吡啶和三乙胺。

作为溶剂，可以使用芳烃如苯、甲苯、二甲苯和氯苯，脂族烃如正己烷和正庚烷，酮如甲乙酮和甲基异丁基酮，醚如四氢呋喃、1,4-二噁烷和四氢吡喃，以及它们的混合物。

反应完成后，将反应溶液倒入酸性水内，或者如果需要的话先过滤反应溶液以除去沉淀物，然后再将滤液倒入酸性水内。随后在回流状态下搅拌 0.5-5 小时，优选 0.5-2 小时，进而用有机溶剂提取，并进行后处理如浓缩有机层，得到式[VI]吡唑啉酮化合物。所得化合物可以适当方式如用有机溶剂洗涤、重结晶、柱层析等加以纯化。

(方法 3)

在碱存在下，使中间体 B 与式[XII]所示化合物在有机溶剂中反应。

反应通常在 60-180℃、优选 80-120℃下进行 1-12 小时。相对于一摩尔中间体 B 的碱金属盐，通常使用 1-5 摩尔、优选 1-2.5 摩尔式[XI]化合物，并且碱的用量比一般为 1-5 摩尔，优选 1-2.5 摩尔。

有关上述反应中的碱，可以使用无机碱，例如碱金属氢氧化物如氢氧化锂、氢氧化钠和氢氧化钾，碱土金属氢氧化物如氢氧化镁和氢氧化钙，碱金属或碱土金属的碳酸盐如碳酸钠、碳酸钾、碳酸镁和碳酸钙，碱金属碳酸氢盐如碳酸氢钠和碳酸氢钾，吡啶，N,N-二甲基吡啶，三乙胺等。

作为上述反应用的有机溶剂，可以使用芳烃如苯、甲苯、二甲苯和氯苯，脂族烃如正己烷和正庚烷、醚如四氢呋喃、1,4-二噁烷和四氢吡喃，以及它们的混合物。

如果需要，反应体系中还可以存在有分子筛（合成沸石）。

反应完成后，将反应溶液倒入酸性水中，进行常规后处理如用有机溶剂提取、浓缩等，得到本发明化合物。所得化合物可通过诸如用有机溶剂洗涤、重结晶、柱层析等适当方式加以纯化。

当本发明化合物用作植物病害防治剂的活性成分时，这些化合物可以以其原有形式直接使用，无需加入任何其它组分，但通常是将它们与诸如固体载体、液体载体、表面活性剂等合适助剂混合，配制加工成所需剂型，如乳油、可湿性粉剂、悬浮剂、粉剂、颗粒剂等。这些制剂中，活性成分本发明化合物的含量通常为 0.1 - 99%，优选 1 - 90% 重量。

可用于制剂中的固体载体实例包括高岭土、美国活性白土、膨润土、酸性粘土、叶腊石、滑石、硅藻土、方解石、玉米芯、胡桃壳、尿素、硫酸铵、合成水合二氧化硅等的细粉或颗粒。液体载体的实例包括芳烃（如二甲苯和甲基萘）、醇类（如异丙醇、乙二醇和溶剂纤）、酮类（如丙酮、环己酮和异佛尔酮）、植物油（如豆油和棉籽油）、二甲亚砷、乙腈和水。

适用于上述制剂的表面活性剂实例包括阴离子表面活性剂，如烷基硫酸酯盐、烷基（芳基）磺酸盐、二烷基磺基琥珀酸、聚氧乙烯烷基芳基醚磷酸酯盐、萘磺酸 - 福尔马林缩合物等，以及非离子表面活性剂，如聚氧乙烯烷基醚、聚氧乙烯 - 烷基聚氧丙烯嵌段共聚物、脱水山梨醇脂肪酸酯等。

适用于上述制剂的助剂实例包括木素磺酸盐、藻酸盐、聚乙烯醇、阿拉伯胶、羧甲基纤维素（CMC）、酸性磷酸异丙酯(PAP)等。

本发明化合物可以以叶面喷洒、土壤处理、种子消毒等方式施用，同样还可以使用本领域技术人员惯常使用的任何施用方法。

当使用本发明化合物作为植物病害防治剂的活性成分时，尽管化合物（活性成分）的施用量随下列因素而变：欲处理植物种类（作物等）、欲防治的植物病害类型、病害侵染程度、施用方式、施用时间、气候条件等，但通常为 0.01 - 50 g/亩，优选 0.05 - 10 g/亩。

在本发明化合物以乳油、可湿性粉剂、悬浮剂等剂型通过加水稀释方式使用时，化合物在这种含水制剂中的浓度应当为 0.0001 - 0.5%，优选 0.0005 - 0.2%。当本发明化合物以粉剂或颗粒剂形式使用时，它们可以无需稀释而直接使用。

本发明化合物可作为植物病害防治剂应用于耕地、水田、果园、茶场、牧场、草地等场所。还有，当本发明化合物与其它已知的植物病害防治剂混用时，预期会产生增强的杀菌效果。这些可混用的其它防治剂包括唑类杀菌化合物如丙环唑、三唑醇、咪鲜安、戊菌唑、戊唑醇、氟硅唑、烯唑醇、糠菌唑、氟环唑、噁醚唑、环唑醇、环戊唑菌(Metoconazole)、氟菌唑、氟醚唑、腈菌唑、腈苯唑(Fenbuconal)、己唑醇、氟唑唑、灭菌唑(RPA4007)、联苯三唑醇、抑霉唑和粉唑醇，环胺类杀菌化合物如丁苯吗啉、十三吗啉和苯锈啉，苯并咪唑类杀菌化合物如多菌灵、苯菌灵、噻菌灵和甲基硫菌灵、腐霉利、啞菌环胺、啞霉胺、乙霉威、福美双、氟啶胺、代森锰锌、异菌脲、乙烯菌核利、百菌清、克菌丹、Mapanipyrim、拌种咯、醚菌酯(Kresoxim-methyl)、咯菌腈、苯氟磺胺、灭菌丹、啞菌酯(Azoxystrobin)，和N-甲基- α -甲氧基亚氨基-2-[(2,5-二甲基苯氧基)甲基]-苯基乙酰胺。进一步地，本发明化合物可与已知的杀虫剂、杀螨剂、杀线虫剂、除草剂、植物生长调节剂和肥料混合或结合使用。

本发明化合物对多种不同的植物病害具有防治作用，例如下述病害：

稻瘟病(*Pyricularia oryzae*)、稻胡麻斑病(*Cochliobolus miyabeanus*)、叶腐病(*Rhizoctonia solani*)、麦类白粉病(*Erysiphe graminis*)、麦类赤霉病(*Gibberella zeae*)、粟锈病(*Puccinia striiformis*)、鸭茅秆锈病(*P.graminis*)、小麦叶锈病(*P.recondita*)、大麦叶锈病(*P.hordei*)、雪腐菌核病(*Typhula* sp.)、*Micronectriella nivalis*、小麦散黑穗病(*Ustilago tritici*)、大麦散黑穗病(*U.nuda*)、小麦网星黑穗病(*Tilletia caries*)、眼斑病(*Pseudocercospora herpotrichoides*)、大麦云纹病(*Rhynchosporium secalis*)、小麦叶枯病(*Septoria tritici*)、*Leptosphaeria nodorum*、柑桔褐蒂腐病(*Diaporthe citri*)、疮痂病(*Elsinoe fawcetti*)、柑桔绿霉病(*Penicillium digitatum*)、柑桔青霉病(*P.italicum*)、苹果花腐病(*Sclerotinia mali*)、苹果树腐烂病(*Valsa mali*)、苹果白粉病(*Podosphaera leucotricha*)、苹果轮斑落叶病

(*Alternaria mali*)、苹果黑星病(*Venturia inaequalis*)、梨黑星病(*Venturia nashicola*)、梨黑星病(*V. pirina*)、梨黑斑病(*Alternaria kikuchiana*)、梨锈病(*Gymnosporangium haraeaeum*)、桃褐腐病(*Sclerotinia cinerea*)、樱桃疮痂病(*Cladosporium carpophilum*)、柑桔流胶病(*Phomopsis* sp.)、葡萄黑痘病(*Elsinoe ampelina*)、苹果枯腐病(*Glomerella cingulata*)、葡萄白粉病(*Uncinula necator*)、葡萄锈病(*Phakopsora ampelopsidis*)、皮委里氏球座菌(*Guignardia bidwellii*)、葡萄霜霉病(*Plasmopara viticola*)、柿炭疽病(*Gloeosporium kaki*)、柿斑病(*Cercospora kaki*)、柿叶球腔菌病(*Mycosphaerella nawae*)、黄瓜炭疽病(*Colletotrichum lagenarium*)、黄瓜白粉病(*Sphaerotheca fuliginea*)、白兰瓜黑腐病(*Mycosphaerella melonis*)、甘薯蔓枯病(*Fusarium oxysporum*)、黄瓜霜霉病(*Pseudoperonospora cubensis*)、疫霉病(*Phytophthora* sp.)、稻苗绵腐病(*Pythium* sp.)、马铃薯早疫病(*Alternaria solani*)、水稻黑霉病(*Cladosporium fulvum*)、马铃薯晚疫病(*Phytophthora infestans*)、茄褐纹病(*Phomopsis vexans*)、烟草白粉病(*Erysiphe cichoracearum*)、十字花科黑斑病(*Alternaria japonica*)、十字花科白斑病(*Cercospora brassicae*)、葱锈病(*Puccinia allii*)、大豆紫斑病(*Cercospora kikuchii*)、大豆疮痂病(*Elsinoe glycines*)、大豆黑点病(*Diaporthe phaseolorum* var. *sojae*)、菜豆炭疽病(*Colletotrichum lindemthianum*)、花生黑斑病(*Cercospora personata*)、花生褐斑病(*Cercospora arachidicola*)、豌豆白粉病(*Erysiphe pisi*)、马铃薯早疫病(*Alternaria solani*)、番茄晚疫病(*Phytophthora infestans*)、草莓白粉病(*Sphaerotheca humuli*)、茶网饼病(*Exobasidium reticulatum*)、茶疮痂病(*Elsinoe leucospila*)、烟草赤斑病(*Alternaria longipes*)、烟草白粉病(*Erysiphe cichoracearum*)、烟草炭疽病(*Colletotrichum tabacum*)、*Peronospora tabacina*、菸草疫霉病(*Phytophthora nicotianae*)、甜菜褐斑病(*Cercospora beticola*)、玫瑰黑点病(*Diplocarpon rosae*)、玫瑰白粉病(*Sphaerotheca pannosa*)、菊花叶枯病(*Septoria chrysanthemi indicii*)、菊花锈病(*Puccinia horiana*)、各种农作物灰霉病(*Botrytis cinerea*)和油

菜菌核病(*Sclerotinia sclerotiorum*)。

本发明通过下面的制备实施例、剂型实施例和试验实施例详细说明，但应当理解本发明范围并不局限于这些实施例。

首先描述本发明化合物、其中间体 A 和中间体 B 的制备实施例。在下列实施例的描述中，化合物序号对应于下面表 1-64 中给出的那些序号。化合物序号前的符号“(+)”或“(-)”表示该化合物为单一的旋光物或为旋光物混合物，并且具有正(+)或负(-)比旋光度。

所得目标产物的纯度测定是在下列条件下通过液相色谱分析(下文称为 LC)完成的。

<LC 条件>

分析仪器：低压梯度型(Hitachi L-6000 系列)

柱： L-柱 ODS (4.6 mm ϕ x 150 mm; 制造商:Kagakuhin Kensa Kyokai
(Chemical Substances Testing Association)

柱温： 40℃

检测器： UV (254 nm)

流动相条件： 梯度方法 (溶液 A & 溶液 B)

时间 (min): 0, 10, 35, 45

溶液 B 浓度(%): 50, 50, 100, 100

流速 (ml/min): 1.0 ml/min

(溶液 A: 0.1%磷酸/水; 溶液 B: 0.1 磷酸/乙腈)

制备实施例 1

将 1.57g (5.5 mmol)中间体 A (化合物 1007) 悬浮在 20ml 二噁烷中，向其中加入 0.30g (7.5 mmol) 60%含油氢化钠，并加热混合物至 90℃。然后滴加入 0.72g (7.6 mmol)氯甲酸甲酯。在同样温度下搅拌 1 小时后，将反应溶液倒入水中，用乙酸乙酯提取。水洗有机层，尔后减压蒸除溶剂。残留物通过硅胶柱层析，所得白色固体用乙酸乙酯与己烷混合溶剂洗涤后得到 0.13mg (0.38 mmol)本发明化合物 (化合物 138)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ (ppm): 7.33 (1H), 7.15-7.21 (2H), 5.74 (2H), 4.02 (1H), 3.96 (3H), 1.37 (6H).

制备实施例 2

向含 5.00g (17.5 mmol) 中间体 A (化合物 1007) 和 1.47g (35.0 mmol) 氢氧化锂一水合物的混合物内加入 50ml 甲苯, 回流所得混合物 30 分钟, 与此同时通过共沸脱水除去水。减压蒸除甲苯, 然后加入 35ml 1, 4-二噁烷, 并进一步在回流状态下滴加入 4.22g (35.0 mmol) 氯甲酸烯丙基酯 (acryl chloroformate)。在回流条件下搅拌 15 分钟后, 减压蒸除 1, 4-二噁烷。向残留物中加入水, 并用乙酸乙酯提取所得溶液。有机层用水洗涤两次, 然后减压蒸除溶剂。向残留物中加入少量己烷/乙酸乙酯混合溶剂, 滤出沉淀固体, 用己烷/乙酸乙酯混合溶剂洗涤, 得到 2.67g (7.22 mmol) 本发明化合物 (化合物 203), 熔点: 173.8℃。

制备实施例 3

向含 2.45g (10.0 mmol) 中间体 A (化合物 1017) 和 0.84g (20.0 mmol) 氢氧化锂一水合物的混合物内加入 20ml 甲苯, 回流所得混合物 30 分钟, 同时通过共沸脱水除去水。减压蒸除甲苯, 然后加入 20ml 1, 4-二噁烷, 并进一步在回流状态下滴加入 2.41g (20.0 mmol) 氯甲酸烯丙基酯。在回流条件下搅拌 10 分钟后, 减压蒸除 1, 4-二噁烷。向残留物中加入水, 并用乙酸乙酯提取所得溶液。有机层用水洗涤两次, 然后减压蒸除溶剂, 并将残留物通过硅胶柱层析, 从而得到 0.53g (1.88 mmol) 本发明化合物 (化合物 330), 熔点: 102.1℃。

制备实施例 4

将 1.57g (5.5 mmol) 中间体 A (化合物 1007) 溶于 5 ml 二甲基甲酰胺中, 然后在水冷却下加入 0.30g (7.5 mmol) 60% 含油氢化钠, 继而在水冷却下滴加入 0.65g (5.99 mmol) 氯甲酸乙酯。室温搅拌 30 分钟后, 将反应溶液倒入水中, 用乙酸乙酯提取, 并水洗有机层。减压蒸除溶剂, 残留物用乙酸乙酯/己烷混合溶剂洗涤, 从而得到 0.61g (1.76 mmol) 本发明化合物 (化合物 151)。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ (ppm): 7.37 (1H), 7.18-7.23 (2H), 5.71 (2H),

4.42 (2H), 4.05 (1H), 1.40-1.47 (9H).

制备实施例 5

将 0.98g (3.44 mmol) 中间体 A (化合物 1007) 溶于 5 ml 二甲基甲酰胺中, 然后在水冷却下加入 0.15g (3.75 mmol) 60% 含油氢化钠并搅拌 30 分钟。然后在水冷却下滴加入 0.54g (3.78 mmol) 氯甲酸 2-氯乙基酯。室温搅拌 1 小时后, 将反应溶液倒入水中, 用乙酸乙酯提取, 并水洗有机层。减压蒸除溶剂, 用乙酸乙酯/己烷混合溶剂洗涤残留物, 从而得到 0.68g (1.72 mmol) 本发明化合物 (化合物 582)。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ (ppm): 7.37 (1H), 7.19-7.24 (2H), 5.69 (2H), 4.60 (2H), 4.09 (1H), 3.84 (2H), 1.44 (6H).

制备实施例 6

向含 2.00g (6.99 mmol) 中间体 A (化合物 1007) 和 0.59g (14 mmol) 氢氧化锂一水合物的混合物内加入 15ml 甲苯, 回流所得混合物 30 分钟, 同时通过共沸脱水除去水。减压蒸除甲苯, 然后加入 20ml 1, 4-二噁烷, 并进一步在回流状态下滴加入 1.91g (14 mmol) 氯甲酸异丁酯。在回流条件下搅拌 10 分钟后, 减压蒸除 1, 4-二噁烷。向残留物中加入水, 用乙酸乙酯/己烷混合溶剂洗涤所得溶液, 从而得到 1.0 g (2.59 mmol) 本发明化合物 (化合物 190), 熔点: 153.7°C。

制备实施例 7

将 1.41 g (4.73 mmol) 碳酸双(三氯甲基)酯溶于 10ml 1, 4-二噁烷, 在水冷却下向其中滴加入 1.12g (14.2 mmol) 吡啶。室温搅拌 15 分钟后, 滴加入 0.79g (14.1 mmol) 2-丙炔-1-醇, 加毕室温再搅拌 35 分钟, 尔后过滤反应溶液得到滤液。此滤液称作“滤液 A”。

向含 2.02g (7.06 mmol) 中间体 A (化合物 1007) 和 0.59g (14.0 mmol) 氢氧化锂一水合物的混合物内加入 20 ml 甲苯, 回流所得混合物 30 分钟, 同时通过共沸脱水除去水。减压蒸除甲苯, 然后加入 15ml 1, 4-二噁烷, 并进一步在回流状态下滴加预先制得的“滤液 A”。在回流条件下搅拌 5 分钟后, 减压蒸除 1, 4-二噁烷。向残留物中加入水, 所得溶液用乙酸乙酯提取, 并水洗有机层两次。减压蒸除溶剂, 残留

物通过硅胶柱层析，从而得到 0.53g (1.44 mmol)本发明化合物（化合物 229），熔点: 137.4℃。

制备实施例 8

将 0.98 g (3.29 mmol)碳酸双（三氯甲基）酯溶于 10ml 1, 4-二噁烷，在水冷却下向其中滴加入 0.79g (10.0 mmol)吡啶。室温搅拌 15 分钟后，滴加 0.56g (10.0 mmol) 2-丙炔-1-醇，加毕室温再搅拌 15 分钟，尔后过滤反应溶液得到一滤液。此滤液称作“滤液 B”。

向含 1.50g (5.00 mmol)中间体 A(化合物 1020)和 0.42g (10.0 mmol)氢氧化锂一水合物的混合物内加入 20 ml 甲苯，回流所得混合物 30 分钟，同时通过共沸脱水除去水。减压蒸除甲苯，然后加入 10ml 1, 4-二噁烷，并在回流状态下滴加入预先所制的“滤液 B”。在回流条件下搅拌 1 小时后，减压蒸除 1, 4-二噁烷。向残留物中加入水，所得溶液用乙酸乙酯提取，并水洗有机层两次。减压蒸除溶剂，残留物通过硅胶柱层析，从而得到 0.33g (0.86 mmol)本发明化合物（化合物 359），熔点: 132.7℃。

制备实施例 9

将 1.40 g (4.67 mmol)碳酸双（三氯甲基）酯溶于 10ml 1, 4-二噁烷，在水冷却下向其中逐滴加入 1.11g (14 mmol)吡啶。室温搅拌 1 小时后，滴加入 1.03g (14 mmol) 环丙烷甲醇，加毕室温再搅拌 15 分钟，尔后过滤反应溶液得到一滤液。此滤液称作“滤液 C”。

向含 2.0g (7.00 mmol)中间体 A(化合物 1007)和 0.59g (14.0 mmol)氢氧化锂一水合物的混合物内加入 20 ml 甲苯，回流所得混合物 1 小时，同时通过共沸脱水除去水。减压蒸除甲苯，加入 10ml 1, 4-二噁烷。然后在回流状态下滴加预先制得的滤液 C，在回流条件下搅拌 10 分钟后，减压蒸除 1, 4-二噁烷。向残留物中加入水，将所得溶液用乙酸乙酯提取，并水洗有机层两次。减压蒸除溶剂，残留物用乙醚/己烷混合溶剂洗涤，从而得到 0.80g (2.08 mmol)本发明化合物（化合物 578），熔点: 178.2℃。

制备实施例 10

将 1.40 g (4.67 mmol)碳酸双(三氯甲基)酯溶于 10ml 1, 4-二噁烷, 在水冷却下向其中滴加入 1.1g (14 mmol)吡啶。室温搅拌 15 分钟后, 滴加入 1.03g (14 mmol) 3-丁烯-1-醇, 加毕室温再搅拌 15 分钟, 尔后过滤反应溶液得到一滤液。此滤液称作“滤液 D”。

向含 2.0g (7.00 mmol)中间体 A(化合物 1007)和 0.59g (14.0 mmol)氢氧化锂一水合物的混合物内加入 20 ml 甲苯, 回流所得混合物 1 小时, 同时通过共沸脱水除去水。减压蒸除甲苯, 然后加入 10ml 1, 4-二噁烷, 并在回流状态下滴加滤液 D。在回流条件下搅拌 10 分钟后, 减压蒸除 1, 4-二噁烷。向残留物中加入水, 将所得溶液用乙酸乙酯提取, 并水洗有机层两次。减压蒸除溶剂, 残留物用乙酸乙酯/己烷混合溶剂洗涤, 从而得到 0.65g (1.84 mmol)本发明化合物(化合物 216), 熔点: 133.1℃。

制备实施例 11

将 1.40 g (4.67 mmol)碳酸双(三氯甲基)酯溶于 10ml 1, 4-二噁烷, 在水冷却下向其中滴加入 1.1g (14 mmol)吡啶。室温搅拌 30 分钟后, 滴加入 0.98g (14 mmol) 1-丁炔-1-醇, 加毕室温再搅拌 15 分钟, 尔后过滤反应溶液得到一滤液。此滤液称作“滤液 E”。

向含 2.0g (7.00 mmol)中间体 A(化合物 1007)和 0.59g (14.0 mmol)氢氧化锂一水合物的混合物内加入 20 ml 甲苯, 回流所得混合物 1 小时, 同时通过共沸脱水除去水。减压蒸除甲苯, 然后加入 10ml 1, 4-二噁烷, 并在回流状态下进一步滴加滤液 E。在回流条件下搅拌 10 分钟后, 减压蒸除 1, 4-二噁烷。向残留物中加入水, 将所得溶液用乙酸乙酯提取, 并水洗有机层两次。减压蒸除溶剂后, 将残留物通过硅胶柱层析, 从而得到 1.0g (2.84 mmol)本发明化合物(化合物 255), 熔点: 152.0℃。

制备实施例 12

将 1.41 g (4.67 mmol)碳酸双(三氯甲基)酯溶于 10ml 1, 4-二噁烷, 在水冷却下向其中滴加入 1.1g (14 mmol)吡啶。室温搅拌 15 分钟后, 滴加入 0.98g (14 mmol) 3-丁烯-1-醇, 加毕室温再搅拌 1 小时,

尔后过滤反应溶液得到一滤液。此滤液称作“滤液 F”。

向含 2.0g (7.00 mmol) 中间体 A(化合物 1007)和 0.59g (14.0 mmol) 氢氧化锂一水合物的混合物内加入 20 ml 甲苯, 回流所得混合物 1 小时, 同时通过共沸脱水除去水。减压蒸除甲苯后, 加入 10ml 1, 4- 二噁烷, 并在回流状态下滴加滤液 F。在回流条件下搅拌 10 分钟后, 减压蒸除 1, 4- 二噁烷。向残留物中加入水, 将所得溶液用乙酸乙酯提取, 并水洗有机层两次。减压蒸除溶剂, 残留物通过硅胶柱层析, 从而得到 0.58g (1.65 mmol) 本发明化合物 (化合物 242), 熔点: 160.3 °C。

制备实施例 13

将 0.98 g (3.29 mmol) 碳酸双 (三氯甲基) 酯溶于 10ml 1, 4- 二噁烷, 在水冷却下向其中滴加入 0.79g (10 mmol) 吡啶。室温搅拌 25 分钟后, 滴加入 0.72g (10 mmol) 2- 丁烯 - 1- 醇, 加毕室温再搅拌 15 分钟, 尔后过滤反应溶液得到一滤液。此滤液称作“滤液 G”。

向含 1.5g (5.00 mmol) 中间体 A(化合物 1020)和 0.42g (10.0 mmol) 氢氧化锂一水合物的混合物内加入 10 ml 甲苯, 回流所得混合物 1 小时, 同时通过共沸脱水除去水。减压蒸除甲苯, 然后加入 10ml 1, 4- 二噁烷, 并在回流状态下滴加滤液 G。在回流条件下进一步搅拌 10 分钟后, 减压蒸除 1, 4- 二噁烷。向残留物中加入水, 将所得溶液用乙酸乙酯提取, 并水洗有机层两次。减压蒸除溶剂, 残留物通过硅胶柱层析, 从而得到 0.47g (1.18 mmol) 本发明化合物 (化合物 346), 熔点: 127.7 °C。

制备实施例 14

向含 1.43g (5.00 mmol) 中间体 A(化合物 1007)和 0.42g (10.0 mmol) 氢氧化锂一水合物的混合物内加入 20 ml 甲苯, 回流所得混合物 30 分钟, 同时通过共沸脱水除去水。减压蒸除甲苯, 然后加入 20ml 1, 4- 二噁烷, 并在回流状态下进一步滴加入 1.1 ml (9.1 mmol) S- 乙基硫代氯甲酸酯。在回流条件下搅拌 10 分钟后, 减压蒸除 1, 4- 二噁烷。向残留物中加入水, 将所得溶液用乙酸乙酯提取, 并水洗有机层两次。

减压蒸除溶剂，收集残留物并进行薄层层析，从而得到 0.24g (0.64 mmol)本发明化合物（化合物 411），熔点：177.5℃。

制备实施例 15

将 0.98 g (3.29 mmol)碳酸双（三氯甲基）酯溶于 10ml 1, 4-二噁烷，在水冷却下向其中滴加入 0.79g (10.0 mmol)吡啶。室温搅拌 30 分钟后，滴加入 1.35g (10.0 mmol) 55% 2-丙烯-1-硫醇，加毕室温再搅拌 30 分钟，尔后过滤反应溶液得到一滤液。此滤液称作“滤液 H”。

向含 1.41g (4.93 mmol)中间体 A(化合物 1007)和 0.42g (10.0 mmol)氢氧化锂一水合物的混合物内加入 20 ml 甲苯，回流所得混合物 30 分钟，同时通过共沸脱水除去水。减压蒸除甲苯，加入 10ml 1, 4-二噁烷。然后在回流状态下滴加入滤液 H，加毕在回流条件下进一步搅拌 10 分钟后，再减压蒸除 1, 4-二噁烷。向残留物中加入水，将所得溶液用乙酸乙酯提取，水洗有机层两次。减压蒸除溶剂，残留物通过硅胶柱层析，从而得到 0.14g (0.36 mmol)本发明化合物（化合物 463），m.p.: 170.8℃。

制备实施例 16

向含 1.22g (5.0 mmol)中间体 A(化合物 1017)和 0.42g (10.0 mmol)氢氧化锂一水合物的混合物内加入 10 ml 甲苯，回流所得混合物 30 分钟，同时通过共沸脱水除去水。减压蒸除甲苯，加入 10ml 1, 4-二噁烷，然后在回流状态下滴加入 1.25g (10.0 mol) S-乙基硫代氯甲酸酯。在回流条件下进一步搅拌 30 分钟后，减压蒸除 1, 4-二噁烷。向残留物中加入水，将所得溶液用乙酸乙酯提取，并水洗有机层。减压蒸除溶剂，将残留物通过硅胶柱层析，从而得到 0.14g (0.42 mmol)本发明化合物（化合物 499），m.p.: 137.8℃。

制备实施例 17

向含 1.20g (4.9 mmol)中间体 A(化合物 1017)和 0.41g (9.8 mmol)氢氧化锂一水合物的混合物内加入 10 ml 甲苯，回流所得混合物 30 分钟，同时通过共沸脱水除去水。减压蒸除甲苯，加入 10ml 1, 4-二噁烷，然后在回流状态下滴加入 1.0g (7.3 mmol) S-烯丙基硫代氯甲酸

酯。在回流条件下搅拌 15 分钟后，减压蒸除 1, 4-二噁烷。向残留物中加入水，将所得溶液用乙酸乙酯提取，并用盐水溶液洗涤有机层两次。减压蒸除溶剂，残留物通过硅胶柱层析，从而得到 0.09g (0.26 mmol) 本发明化合物（化合物 551），m.p. : 146.6℃。

制备实施例 18

向含 2.2g (7.7 mmol) 中间体 A (化合物 1007) 和 0.48g (11.4 mmol) 氢氧化锂一水合物的混合物内加入 20 ml 甲苯，回流所得混合物 1 小时，同时通过共沸脱水除去水。减压蒸除甲苯，加入 20ml 1, 4-二噁烷，然后在回流状态下滴加入 1.46g (11.7 mmol) O-乙基硫代氯甲酸酯。在回流条件下搅拌 5 分钟后，减压蒸除 1, 4-二噁烷。向残留物中加入水，将所得溶液用乙酸乙酯提取，并水洗有机层。减压蒸除溶剂，残留物通过硅胶柱层析，从而得到 0.11g (0.29 mmol) 本发明化合物（化合物 621）。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ (ppm): 7.38 (1H), 7.20-7.26 (2H), 6.45 (2H), 4.66 (2H), 3.94 (1H), 1.53 (3H), 1.43 (6H).

制备实施例 19

向中间体 B (化合物 2147) 在 1.39g (5 mmol) 二噁烷中的溶液内加入 60mg (7.5 mmol) 氢化锂，并回流混合物 10 分钟。然后加入 1.0g (7.2 mmol) 甲磺酸异丙酯，进一步回流该混合物 30 分钟。减压蒸除 1, 4-二噁烷，向残留物中加入水。所得溶液用乙酸乙酯提取，并水洗有机层。减压蒸除溶剂，将残留物通过硅胶柱层析，从而得到 1.14g (3.57 mmol) 本发明化合物（化合物 408）。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ (ppm): 7.17-7.24 (4H), 5.5 (2H), 3.91 (1H), 2.95 (2H), 2.26 (3H), 1.43 (6H), 1.36 (3H).

制备实施例 20

向 852mg (3.08 mmol) 中间体 B (化合物 2147) 的二噁烷溶液中加入 32mg (4 mmol) 氢化锂，并回流混合物 10 分钟。然后加入 570mg (4.6 mmol) 甲磺酸乙酯，进一步回流该混合物 1 小时。减压蒸除 1, 4-二噁烷，向残留物中加入水。所形成的溶液用乙酸乙酯提取，并水洗有

机层。减压蒸除溶剂，残留物用乙酸乙酯/己烷混合溶剂洗涤，从而得到 230 mg (0.75 mmol) 本发明化合物（化合物 595）。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ (ppm): 7.21-7.26 (4H), 5.7 (2H), 3.8 (2H), 2.98 (2H), 2.28 (3H), 1.38 (3H), 1.05 (3H).

制备实施例 21

向 2.07g (6.23 mmol) 中间体 B(化合物 2150) 的二噁烷溶液中加入 85mg (10.6 mmol) 氢化锂，并回流混合物 10 分钟。然后加入 1.6 g (10.5 mmol) 甲磺酸仲丁酯，进一步回流混合物 1 小时。减压蒸除 1, 4-二噁烷，向残留物中加入水。所形成的溶液用乙酸乙酯提取，并水洗有机层。减压蒸除溶剂后，残留物用乙酸乙酯/己烷混合溶剂洗涤，从而得到 1.25 g (3.22 mmol) 本发明化合物（化合物 502）。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ (ppm): 7.37 (1H), 7.18-7.26 (2H), 5.63 (2H), 3.63 (1H), 2.97 (2H), 1.88-2.09 (2H), 1.35-1.41 (6H), 1.00 (3H).

制备实施例 22

向 2.0 g (7.2 mmol) 中间体 B(化合物 2147) 的二噁烷溶液中加入 95mg (12 mmol) 氢化锂，并回流混合物 10 分钟。然后加入 1.8 g (11.8 mmol) (-)-甲磺酸仲丁酯 $\{[\alpha]^{18}_{\text{D}} = -1.42$ ($c=7$, CHCl_3) $\}$ ，进一步回流此混合物 1 小时。减压蒸除 1, 4-二噁烷，向残留物中加入水。所得溶液用乙酸乙酯提取，并水洗有机层。减压蒸除溶剂，将残留物用乙酸乙酯/己烷混合溶剂洗涤，从而得到 1.3 g (3.9 mmol) 本发明化合物（化合物 (+)-499）。

$[\alpha]^{18}_{\text{D}} = +0.422$ ($c = 5.5$, CHCl_3)

制备实施例 23

向 1.93 g (7.0 mmol) 中间体 B(化合物 2147) 的二噁烷溶液中加入 90mg (11.3 mmol) 氢化锂，并回流混合物 10 分钟。然后加入 1.7 g (11.1 mmol) (+)-甲磺酸仲丁酯 $\{[\alpha]^{18}_{\text{D}} = +1.49$ ($c=7$, CHCl_3) $\}$ ，进一步回流所得混合物 1 小时。减压蒸除 1, 4-二噁烷，向残留物中加入水。所得溶液用乙酸乙酯提取，并水洗有机层。减压蒸除溶剂，残留物用乙酸乙酯/己烷混合溶剂洗涤，从而得到 1.0 g (3.0 mmol) 本发明化合物（化合

物(-)-499)。

$[\alpha]_D^{18} = -0.389$ ($c = 5.4$, CHCl_3)

制备实施例 24

向 2.0 g (6.0 mmol) 中间体 B(化合物 2150) 的二噁烷溶液中加入 77mg (9.6 mmol) 氢化锂，并回流混合物 10 分钟。然后加入 1.5 g (10.0 mmol) (+)-甲磺酸仲丁酯 $\{[\alpha]_D^{18} = +1.49$ ($c=7$, CHCl_3) $\}$ ，进一步回流所得 1 小时。减压蒸除 1, 4-二噁烷，向残留物中加入水。所得溶液用乙酸乙酯提取，并水洗有机层。减压蒸除溶剂，残留物用乙酸乙酯/己烷混合溶剂洗涤，从而得到 1.1 g (2.8 mmol) 本发明化合物 (化合物(-)-502)。

$[\alpha]_D^{18} = -0.98$ ($c = 8.5$, CHCl_3)

制备实施例 25

向 1.9 g (5.8 mmol) 中间体 B(化合物 2150) 的二噁烷溶液中加入 70mg (8.8 mmol) 氢化锂，并回流混合物 10 分钟。然后加入 1.4 g (9.2 mmol) (-)-甲磺酸仲丁酯 $\{[\alpha]_D^{18} = -1.43$ ($c=7$, CHCl_3) $\}$ ，进一步回流所得 1 小时。减压蒸除 1, 4-二噁烷，向残留物中加入水。所得溶液用乙酸乙酯提取，并水洗有机层。减压蒸除溶剂，残留物用乙酸乙酯/己烷混合溶剂洗涤，从而得到 1.1 g (2.8 mmol) 本发明化合物 (化合物(+)-502)。

$[\alpha]_D^{18} = +0.90$ ($c = 8.3$, CHCl_3)

制备实施例 26

向 0.0242g (3.04 mmol) 氢化锂与 10.00g 二噁烷的混合物中加入 0.50g (1.52 mmol) 中间体 B(化合物 2072)，所得混合物在同一温度下搅拌 30 分钟。然后缓慢滴加入 0.42g (3.04 mmol) 甲磺酸异丙酯。加毕，加热混合物至 100℃，并在此温度下反应 2 小时。冷却后加入 10.00g 5% 盐酸溶液，混合物用 20.00g 甲苯提取两次。合并有机层，以硫酸镁干燥，然后蒸除溶剂。加正己烷结晶残留物，然后过滤、用正己烷洗涤并干燥，得到 0.59g (LC 面积百分比: 77.4%) 本发明化合物 (化合物序号 203)。

制备实施例 27 -

室温下,向 0.128g (3.04 mmol)氢氧化锂一水合物与 20.00g 甲苯的混合物中加入 0.50g (1.52 mmol)中间体 B(化合物 2072),并加热回流所得混合物 2 小时进行共沸脱水。冷却后,最好蒸去甲苯并干燥残留物。向所得固体中加入 10.00g 二噁烷,接着在室温下逐滴加入 0.42g (3.04 mmol)甲磺酸异丙基酯。加毕,加热混合物至 100℃,并在此温度下搅拌 2 小时。然后冷却混合物,加入 10.00g 5%盐酸溶液,用 20.00g 甲苯提取两次。合并有机层,以硫酸镁干燥,然后蒸除溶剂。加正己烷结晶残留物,然后过滤、用正己烷洗涤并干燥,得到 0.45g (LC 面积百分比: 64.6%)本发明化合物(化合物 203)。

制备实施例 28

室温下,向 0.0239g (3.02 mmol)氯化锂与 10.00g 二噁烷的混合物中加入 0.50g (1.51 mmol)中间体 B(化合物 2150),并在同一温度下搅拌 30 分钟。然后缓慢滴加入 0.42g (3.04 mmol)甲磺酸异丙酯。随后加热混合物至 100℃,并在此温度下搅拌 2 小时。然后冷却混合物,加入 10.00g 5%盐酸溶液,并用 20.00g 甲苯提取两次。合并有机层,以硫酸镁干燥。蒸除溶剂后通过硅胶柱层析残留物,得到 0.42g (LC 面积百分比: 95.9%)本发明化合物(化合物 411)。

制备实施例 29

向 0.0287g (3.60 mmol)氯化锂与 10.00g 二噁烷的混合物中加入 0.50g (1.80 mmol)中间体 B(化合物 2147),并在同一温度下搅拌所得混合物 30 分钟。然后缓慢滴加入 0.55g (3.60 mmol)甲磺酸仲丁酯,接着加热至 100℃,并在此温度下搅拌 2 小时。然后冷却混合物,之后加入 10.00g 5%盐酸溶液,并用 20.00g 甲苯提取两次。合并有机层,以硫酸镁干燥,然后蒸除溶剂,通过硅胶柱层析残留物,得到 0.42g (LC 面积百分比: 99.2%)本发明化合物(化合物 499)。

制备实施例 30

室温下,向 0.0871g (2.07 mmol)氢氧化锂一水合物与 20.00g 甲苯的混合物中加入 0.50g (1.80 mmol)中间体 B(化合物 2147),通过加热回

流共沸脱水所得混合物 2 小时。冷却后，最好蒸除甲苯并将残留物加以干燥。室温下向所得固体中加入 2.50g 二噁烷，然后缓慢滴加入 0.38g (2.43 mmol) 甲磺酸仲丁酯，之后加热混合物至 100℃，并在此温度下搅拌 3 小时。冷却反应溶液，之后加入 10.00g 5% 盐酸溶液，用 20.00g 甲苯提取两次。合并有机层，以硫酸镁干燥，然后蒸除溶剂，加正己烷结晶残留物，随后过滤、用正己烷洗涤并干燥，得到 0.44g (LC 面积百分比: 93.5%) 本发明化合物 (化合物 499)。

制备实施例 31

加热含 0.0871g (2.07 mmol) 氢氧化锂一水合物、0.50g (1.80 mmol) 中间体 B (化合物 2147) 和 2.50g 二噁烷的混合物至 100℃，然后在同样温度下缓慢滴加入 0.37g (2.43 mmol) 甲磺酸仲丁酯，之后再于同样温度下搅拌 4 小时。冷却反应溶液，加入 10.00g 5% 盐酸溶液，用 20.00g 甲苯提取两次。合并有机层，以硫酸镁干燥，然后蒸除溶剂。残留物通过加正己烷进行结晶，然后过滤、用正己烷洗涤并干燥，得到 0.42g (LC 面积百分比: 98.4%) 本发明化合物 (化合物 499)。

制备实施例 32

加热含 0.0871g (2.07 mmol) 氢氧化锂一水合物、0.50g (1.80 mmol) 中间体 B (化合物 2147)、0.50g 分子筛 3A 和 2.50g 二噁烷的混合物至 100℃，然后在同样温度下缓慢滴加入 0.37g (2.43 mmol) 甲磺酸仲丁酯，加毕，再于同样温度下搅拌混合物 4 小时，然后冷却，并加入 10.00g 5% 盐酸溶液，用 20.00g 甲苯提取两次。合并有机层，以硫酸镁干燥，然后蒸除溶剂。残留物通过加正己烷加以结晶，随后过滤、用正己烷洗涤并干燥，得到 0.45g (LC 面积百分比: 99.1%) 本发明化合物 (化合物 499)。

制备实施例 33

加热含 1.00g (3.60 mmol) 中间体 B (化合物 2147)、0.50g 分子筛 3A、0.74g (4.86 mmol) 甲磺酸仲丁酯和 5.00g 二噁烷的混合物至 90℃，然后在 2 小时内分三批加入 0.174g (4.14 mmol) 氢氧化锂一水合

物。随后再于此温度下搅拌混合物 5 小时，然后冷却，加入 20.00g 5% 盐酸溶液，并用 40.00g 甲苯提取两次。合并有机层，以硫酸镁干燥，然后蒸除溶剂。残留物通过加正己烷加以结晶，然后过滤、用正己烷洗涤并干燥，得到 0.95g (LC 面积百分比: 97.8%) 本发明化合物 (化合物 499)。

制备实施例 34

室温下，向 0.0305g (3.80 mmol) 氢化锂与 10.00g 二噁烷的混合物中加入 0.50g (1.90 mmol) 中间体 B (化合物 2017)，并将所得混合物在此温度下搅拌 30 分钟。然后缓慢滴加入 0.58g (3.80 mmol) 甲磺酸仲丁酯，接着加热至 100℃，并在此温度下搅拌 4 小时。冷却反应溶液，加入 10.00g 5% 盐酸溶液，用 20.00g 甲苯提取两次。合并有机层，以硫酸镁干燥，然后蒸除溶剂。残留物通过加正己烷加以结晶，随后过滤、用正己烷洗涤并干燥，得到 0.25g (LC 面积百分比: 95.2%) 本发明化合物 (化合物 278)，m.p. 70.0℃。

制备实施例 35

将 300ml 3N 盐酸和 100 ml 乙醇加到 107g (313 mmol) 3-氨基-2-叔丁基-1-异丙基-4-(2,6-二氯苯基)-3-吡唑啉-5-酮中，在回流条件下搅拌 4 小时。然后减压蒸除乙醇，水层用稀氧化钠溶液中和。滤出所沉淀出的固体，用水及乙酸乙酯洗涤，真空干燥后得到 88.4g (309 mmol) 中间体 A (化合物 1007)。

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD , TMS) δ (ppm): 7.47 (1H), 7.33-7.36 (2H), 4.93 (2H), 4.41 (1H), 1.30 (6H).

制备实施例 36

将 300ml 3N 盐酸和 100 ml 乙醇加到 54.6g (181 mmol) 3-氨基-2-叔丁基-1-仲丁基-4-(2-甲基苯基)-3-吡唑啉-5-酮中，并在回流条件下搅拌 4 小时。然后减压蒸除乙醇，水层用碳酸氢钠溶液中和。滤出所沉淀的固体物，用水及乙酸乙酯洗涤，真空干燥后得到 35.3g (144 mmol) 中间体 A (化合物 1017)。

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD , TMS) δ (ppm): 7.17 (4H), 4.83 (2H), 4.1 (1H), 2.25

(3H), 1.5-1.9 (2H), 1.21 (3H), 0.94 (3H).

制备实施例 37

将 5.19g (27.5 mmol) 3-氨基-4-(2-甲基苯基)-3-吡唑啉-5-酮和 11.1 g (110 mmol) 三乙胺悬浮在四氢呋喃内, 在冰水冷却下滴加入 2.5g (30.7 mmol) 三甲基氯硅烷。然后在冰水冷却下滴加 3.7g (30.7 mmol) 氯甲酸烯丙酯。室温搅拌混合物 1 小时, 然后滤出所形成的沉淀物。向滤液中加入 8ml 水和 8ml (140 mmol) 乙酸, 回流 30 分钟。冷却反应溶液至室温, 尔后加入水, 用乙酸乙酯提取, 并水洗有机层。减压蒸除溶剂, 将残留物通过硅胶柱层析, 从而得到 1.4g (5.1 mmol) 中间体 B (化合物 2069)。M.p. 187.4℃.

实施例 38

25℃下, 向 30.00g (0.123 mol) 3-氨基-4-(2, 6-二氯苯基)-3-吡唑啉-5-酮、15.56g (0.129 mol) 氯甲酸烯丙酯和 150.00g 甲苯的混合物内缓慢滴加 59.02g (0.148 mol) 10% 氢氧化钠溶液, 之后在同样温度下搅拌混合物 2 小时。然后加入 5% 盐酸溶液调节混合物呈酸性, 滤出沉淀结晶体, 用 30.00g 甲苯洗涤, 干燥后得到 36.84g (LC 面积百分比: 99.1%) 中间体 B (化合物 2072), m.p. 169.0℃.

实施例 39

25℃下, 向 20.00g (81.97 mmol) 3-氨基-4-(2, 6-二氯苯基)-3-吡唑啉-5-酮、10.72g (86.07 mmol) S-乙基硫代氯甲酸酯和 100.00g 甲苯的混合物内缓慢滴加 39.34g (98.36 mmol) 10% 氢氧化钠溶液, 加毕, 在同样温度下搅拌混合物 2 小时。然后加入 5% 盐酸溶液调节反应混合物呈酸性, 用甲苯和甲基叔丁基醚提取。浓缩有机层, 将残留物通过硅胶柱色谱加以层析, 得到 19.16g (LC 面积百分比: 98.4%) 中间体 B (化合物 2150), m.p. 198.5℃.

实施例 40

25℃下, 向 0.50g (2.65 mmol) 3-氨基-4-(2-甲基苯基)-3-吡唑啉-5-酮、0.33 g (2.78 mmol) 氯甲酸烯丙酯和 2.50g 甲苯的混合物中缓慢滴加 1.27g (3.18 mmol) 10% 氢氧化钠溶液, 之后在同样温

度下搅拌混合物 1 小时。然后加 5% 盐酸溶液调节混合物呈酸性, 用甲苯和甲基叔丁基醚提取。浓缩溶剂, 将残留物通过硅胶柱加以层析, 得到 0.56g (LC 面积百分比: 99.6%) 中间体 B (化合物 2069)。

实施例 41

25℃ 下, 向 20.00g (0.106 mol) 3-氨基-4-(2-甲基苯基)-3-吡唑啉-5-酮、13.84g (0.111 mol) S-乙基硫代氯甲酸酯和 100.00g 甲苯的混合物中缓慢滴加 50.79g (0.127 mol) 10% 氢氧化钠溶液, 之后在同样温度下搅拌混合物 1 小时。然后加 5% 盐酸溶液调节混合物呈酸性, 用 40.00g 乙酸乙酯提取两次。合并有机层, 以硫酸镁干燥。浓缩溶剂, 残留物通过硅胶柱加以层析。进一步浓缩后, 将残留物用 200ml 1/9 乙酸乙酯/正己烷混合溶液洗涤, 干燥后得到 24.39g (LC 面积百分比: 98.5%) 中间体 B (化合物 2147), m.p. 172.5℃。

实施例 42

25℃ 下, 向 2.00g (10.6 mmol) 3-氨基-4-(2-甲基苯基)-3-吡唑啉-5-酮、1.21g (11.1 mmol) 氯甲酸乙酯和 10.00g 甲苯的混合物中缓慢滴加 5.08g (12.7 mmol) 10% 氢氧化钠溶液, 之后在同样温度下搅拌混合物 1 小时。然后加 5% 盐酸溶液调节混合物呈酸性, 用 10.00g 乙酸乙酯提取两次。合并有机层, 以硫酸镁干燥, 然后浓缩溶剂, 残留物通过硅胶柱加以层析, 得到 2.10g (LC 面积百分比: 98.9%) 中间体 B (化合物 2017), m.p. 161.5℃。

本发明化合物的实例以表 1-41 中给出的化合物序号表示。

下式所示化合物:

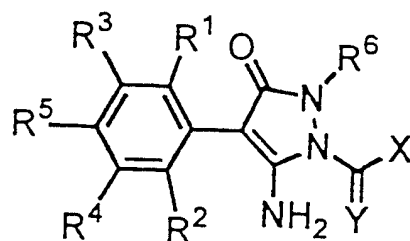


表 1

化合物 序号	R^1, R^2, R^3, R^4, R^5	R^6	X
1	2-F	iPr	Me
2	2-Cl	iPr	Me
3	2-Br	iPr	Me
4	2, 6-F ₂	iPr	Me
5	2,6-Cl ₂	iPr	Me
6	2-F, 6-Cl	iPr	Me
7	2,3,5-Cl ₃	iPr	Me
8	2-CF ₃	iPr	Me
9	2-CH ₃	iPr	Me
10	2-OCH ₃	iPr	Me
11	2,6-(CH ₃) ₂	iPr	Me
12	2-Cl, 6-CH ₃	iPr	Me
13	2-F, 6-CH ₃	iPr	Me
14	2-F	iPr	Et
15	2-Cl	iPr	Et
16	2-Br	iPr	Et
17	2,6-F ₂	iPr	Et
18	2,6-Cl ₂	iPr	Et
19	2-F, 6-Cl	iPr	Et
20	2,3,5-Cl ₃	iPr	Et
21	2-CF ₃	iPr	Et
22	2-CH ₃	iPr	Et
23	2-OCH ₃	iPr	Et
24	2,6-(CH ₃) ₂	iPr	Et
25	2-Cl, 6-CH ₃	iPr	Et

表 2

化合物 序号	R^1, R^2, R^3, R^4, R^5	R^6	X
26	2-F, 6-CH ₃	iPr	Et
27	2-F	iPr	nPr
28	2-Cl	iPr	nPr
29	2-Br	iPr	nPr
30	2,6-F ₂	iPr	nPr
31	2,6-Cl ₂	iPr	nPr
32	2-F, 6-Cl	iPr	nPr
33	2,3,5-Cl ₃	iPr	nPr
34	2-CF ₃	iPr	nPr
35	2-CH ₃	iPr	nPr
36	2-OCH ₃	iPr	nPr
37	2,6-(CH ₃) ₂	iPr	nPr
38	2-Cl, 6-CH ₃	iPr	nPr
39	2-F, 6-CH ₃	iPr	nPr
40	2-F	iPr	nBu
41	2-Cl	iPr	nBu
42	2-Br	iPr	nBu
43	2,6-F ₂	iPr	nBu
44	2,6-Cl ₂	iPr	nBu
45	2-F, 6-Cl	iPr	nBu
46	2,3,5-Cl ₃	iPr	nBu
47	2-CF ₃	iPr	nBu
48	2-CH ₃	iPr	nBu
49	2-OCH ₃	iPr	nBu
50	2,6-(CH ₃) ₂	iPr	nBu

表 3

化合物 序号	R^1, R^2, R^3, R^4, R^5	R^6	X
51	2-Cl, 6-CH ₃	iPr	nBu
52	2-F, 6-CH ₃	iPr	nBu
53	2-F	iPr	nPen
54	2-Cl	iPr	nPen
55	2-Br	iPr	nPen
56	2,6-F ₂	iPr	nPen
57	2,6-Cl ₂	iPr	nPen
58	2-F, 6-Cl	iPr	nPen
59	2,3,5-Cl ₃	iPr	nPen
60	2-CF ₃	iPr	nPen
61	2-CH ₃	iPr	nPen
62	2-OCH ₃	iPr	nPen
63	2,6-(CH ₃) ₂	iPr	nPen
64	2-Cl, 6-CH ₃	iPr	nPen
65	2-F, 6-CH ₃	iPr	nPen
66	2-F	sBu	Me
67	2-Cl	sBu	Me
68	2-Br	sBu	Me
69	2,6-F ₂	sBu	Me
70	2,6-Cl ₂	sBu	Me
71	2-F, 6-Cl	sBu	Me
72	2,3,5-Cl ₃	sBu	Me
73	2-CF ₃	sBu	Me
74	2-CH ₃	sBu	Me
75	2-OCH ₃	sBu	Me

表 4

化合物 序号	R^1, R^2, R^3, R^4, R^5	R^6	X
76	2,6-(CH ₃) ₂	sBu	Me
77	2-Cl, 6-CH ₃	sBu	Me
78	2-F, 6-CH ₃	sBu	Me
79	2-F	sBu	Et
80	2-Cl	sBu	Et
81	2-Br	sBu	Et
82	2,6-F ₂	sBu	Et
83	2,6-Cl ₂	sBu	Et
84	2-F, 6-Cl	sBu	Et
85	2,3,5-Cl ₃	sBu	Et
86	2-CF ₃	sBu	Et
87	2-CH ₃	sBu	Et
88	2-OCH ₃	sBu	Et
89	2,6-(CH ₃) ₂	sBu	Et
90	2-Cl, 6-CH ₃	sBu	Et
91	2-F, 6-CH ₃	sBu	Et
92	2-F	sBu	nPr
93	2-Cl	sBu	nPr
94	2-Br	sBu	nPr
95	2-CF ₃	sBu	nPr
96	2-CH ₃	sBu	nPr
97	2-OCH ₃	sBu	nPr
98	2,6-F ₂	sBu	nPr
99	2,6-Cl ₂	sBu	nPr
100	2,6-(CH ₃) ₂	sBu	nPr

表 5

化合物 序号	R^1, R^2, R^3, R^4, R^5	R^6	X
101	2-F, 6-Cl	sBu	nPr
102	2,3,5-Cl ₃	sBu	nPr
103	2-Cl, 6-CH ₃	sBu	nPr
104	2-F, 6-CH ₃	sBu	nPr
105	2-F	sBu	nBu
106	2-Cl	sBu	nBu
207	2-Br	sBu	nBu
108	2-CF ₃	sBu	nBu
109	2-CH ₃	sBu	nBu
110	2-OCH ₃	sBu	nBu
111	2,6-F ₂	sBu	nBu
112	2,6-Cl ₂	sBu	nBu
113	2,6-(CH ₃) ₂	sBu	nBu
114	2-F, 6-Cl	sBu	nBu
115	2,3,5-Cl ₃	sBu	nBu
116	2-Cl, 6-CH ₃	sBu	nBu
117	2-F, 6-CH ₃	sBu	nBu
118	2-F	sBu	nPen
119	2-Cl	sBu	nPen
120	2-Br	sBu	nPen
121	2-CF ₃	sBu	nPen
122	2-CH ₃	sBu	nPen
123	2-OCH ₃	sBu	nPen
124	2,6-F ₂	sBu	nPen
125	2,6-Cl ₂	sBu	nPen

表 6

化合物 序号	R^1, R^2, R^3, R^4, R^5	R^6	X
126	2,6-(CH ₃) ₂	sBu	nPen
127	2-F, 6-Cl	sBu	nPen
128	2,3,5-Cl ₃	sBu	nPen
129	2-Cl, 6-CH ₃	sBu	nPen
130	2-F, 6-CH ₃	sBu	nPen
131	2-F	iPr	O-Me
132	2-Cl	iPr	O-Me
133	2-Br	iPr	O-Me
134	2-CF ₃	iPr	O-Me
135	2-CH ₃	iPr	O-Me
136	2-OCH ₃	iPr	O-Me
137	2,6-F ₂	iPr	O-Me
138	2,6-Cl ₂	iPr	O-Me
139	2,6-(CH ₃) ₂	iPr	O-Me
140	2-F, 6-Cl	iPr	O-Me
141	2,3,5-Cl ₃	iPr	O-Me
142	2-Cl, 6-CH ₃	iPr	O-Me
143	2-F, 6-CH ₃	iPr	O-Me
144	2-F	iPr	O-Et
145	2-Cl	iPr	O-Et
146	2-Br	iPr	O-Et
147	2-CF ₃	iPr	O-Et
148	2-CH ₃	iPr	O-Et
149	2-OCH ₃	iPr	O-Et
150	2,6-F ₂	iPr	O-Et

表 7

化合物 序号	R^1, R^2, R^3, R^4, R^5	R^6	X
151	2,6-Cl ₂	iPr	O-Et
152	2,6-(CH ₃) ₂	iPr	O-Et
153	2-F, 6-Cl	iPr	O-Et
154	2,3,5-Cl ₃	iPr	O-Et
155	2-Cl, 6-CH ₃	iPr	O-Et
156	2-F, 6-CH ₃	iPr	O-Et
157	2-F	iPr	O-nPr
158	2-Cl	iPr	O-nPr
159	2-Br	iPr	O-nPr
160	2-CF ₃	iPr	O-nPr
161	2-CH ₃	iPr	O-nPr
162	2-OCH ₃	iPr	O-nPr
163	2,6-F ₂	iPr	O-nPr
164	2,6-Cl ₂	iPr	O-nPr
165	2,6-(CH ₃) ₂	iPr	O-nPr
166	2-F, 6-Cl	iPr	O-nPr
167	2,3,5-Cl ₃	iPr	O-nPr
168	2-Cl, 6-CH ₃	iPr	O-nPr
169	2-F, 6-CH ₃	iPr	O-nPr
170	2-F	iPr	O-nBu
171	2-Cl	iPr	O-nBu
172	2-Br	iPr	O-nBu
173	2-CF ₃	iPr	O-nBu
174	2-CH ₃	iPr	O-nBu
175	2-OCH ₃	iPr	O-nBu

表 8

化合物 序号	R^1, R^2, R^3, R^4, R^5	R^6	X
176	2,6-F ₂	iPr	O-nBu
177	2,6-Cl ₂	iPr	O-nBu
178	2,6-(CH ₃) ₂	iPr	O-nBu
179	2-F, 6-Cl	iPr	O-nBu
180	2,3,5-Cl ₃	iPr	O-nBu
181	2-Cl, 6-CH ₃	iPr	O-nBu
182	2-F, 6-CH ₃	iPr	O-nBu
183	2-F	iPr	O-iBu
184	2-Cl	iPr	O-iBu
185	2-Br	iPr	O-iBu
186	2-CF ₃	iPr	O-iBu
187	2-CH ₃	iPr	O-iBu
188	2-OCH ₃	iPr	O-iBu
189	2,6-F ₂	iPr	O-iBu
190	2,6-Cl ₂	iPr	O-iBu
191	2,6-(CH ₃) ₂	iPr	O-iBu
192	2-F, 6-Cl	iPr	O-iBu
193	2,3,5-Cl ₃	iPr	O-iBu
194	2-Cl, 6-CH ₃	iPr	O-iBu
195	2-F, 6-CH ₃	iPr	O-iBu
196	2-F	iPr	O-Allyl
197	2-Cl	iPr	O-Allyl
198	2-Br	iPr	O-Allyl
199	2-CF ₃	iPr	O-Allyl
200	2-CH ₃	iPr	O-Allyl

表 9

化合物 序号	R^1, R^2, R^3, R^4, R^5	R^6	X
201	2-OCH ₃	iPr	O-Allyl
202	2,6-F	iPr	O-Allyl
203	2,6-Cl ₂	iPr	O-Allyl
204	2,6-(CH ₃) ₂	iPr	O-Allyl
205	2-F, 6-Cl	iPr	O-Allyl
206	2,3,5-Cl ₃	iPr	O-Allyl
207	2-Cl, 6-CH ₃	iPr	O-Allyl
208	2-F, 6-CH ₃	iPr	O-Allyl
209	2-F	iPr	OCH ₂ -Allyl
210	2-Cl	iPr	OCH ₂ -Allyl
211	2-Br	iPr	OCH ₂ -Allyl
212	2-CF ₃	iPr	OCH ₂ -Allyl
213	2-CH ₃	iPr	OCH ₂ -Allyl
214	2-OCH ₃	iPr	OCH ₂ -Allyl
215	2,6-F ₂	iPr	OCH ₂ -Allyl
216	2,6-Cl ₂	iPr	OCH ₂ -Allyl
217	2,6-(CH ₃) ₂	iPr	OCH ₂ -Allyl
218	2-F, 6-Cl	iPr	OCH ₂ -Allyl
219	2,3,5-Cl ₃	iPr	OCH ₂ -Allyl
220	2-Cl, 6-CH ₃	iPr	OCH ₂ -Allyl
221	2-F, 6-CH ₃	iPr	OCH ₂ -Allyl
222	2-F	iPr	OCH ₂ C≡CH
223	2-Cl	iPr	OCH ₂ C≡CH
224	2-Br	iPr	OCH ₂ C≡CH
225	2-CF ₃	iPr	OCH ₂ C≡CH

表 10

化合物 序号	R^1, R^2, R^3, R^4, R^5	R^6	X
226	2-CH ₃	iPr	OCH ₂ C≡CH
227	2-OCH ₃	iPr	OCH ₂ C≡CH
228	2,6-F ₂	iPr	OCH ₂ C≡CH
229	2,6-Cl ₂	iPr	OCH ₂ C≡CH
230	2,6-(CH ₃) ₂	iPr	OCH ₂ C≡CH
231	2-F, 6-Cl	iPr	OCH ₂ C≡CH
232	2,3,5-Cl ₃	iPr	OCH ₂ C≡CH
233	2-Cl, 6-CH ₃	iPr	OCH ₂ C≡CH
234	2-F, 6-CH ₃	iPr	OCH ₂ C≡CH
235	2-F	iPr	OCH ₂ CH ₂ C≡CH
236	2-Cl	iPr	OCH ₂ CH ₂ C≡CH
237	2-Br	iPr	OCH ₂ CH ₂ C≡CH
238	2-CF ₃	iPr	OCH ₂ CH ₂ C≡CH
239	2-CH ₃	iPr	OCH ₂ CH ₂ C≡CH
240	2-OCH ₃	iPr	OCH ₂ CH ₂ C≡CH
241	2,6-F ₂	iPr	OCH ₂ CH ₂ C≡CH
242	2,6-Cl ₂	iPr	OCH ₂ CH ₂ C≡CH
243	2,6-(CH ₃) ₂	iPr	OCH ₂ CH ₂ C≡CH
244	2-F, 6-Cl	iPr	OCH ₂ CH ₂ C≡CH
245	2,3,5-Cl ₃	iPr	OCH ₂ CH ₂ C≡CH
246	2-Cl, 6-CH ₃	iPr	OCH ₂ CH ₂ C≡CH
247	2-F, 6-CH ₃	iPr	OCH ₂ CH ₂ C≡CH
248	2-F	iPr	OCH ₂ C≡CCH ₃
249	2-Cl	iPr	OCH ₂ C≡CCH ₃
250	2-Br	iPr	OCH ₂ C≡CCH ₃

表 11

化合物 序号	R^1, R^2, R^3, R^4, R^5	R^6	X
251	2-CF ₃	iPr	OCH ₂ C≡CCH ₃
252	2-CH ₃	iPr	OCH ₂ C≡CCH ₃
253	2-OCH ₃	iPr	OCH ₂ C≡CCH ₃
254	2,6-F ₂	iPr	OCH ₂ C≡CCH ₃
255	2,6-Cl ₂	iPr	OCH ₂ C≡CCH ₃
256	2-F, 6-Cl	iPr	OCH ₂ C≡CCH ₃
257	2,3,5-Cl ₃	iPr	OCH ₂ C≡CCH ₃
258	2-Cl, 6-CH ₃	iPr	OCH ₂ C≡CCH ₃
259	2-F, 6-CH ₃	iPr	OCH ₂ C≡CCH ₃
260	2,6-(CH ₃) ₂	iPr	OCH ₂ C≡CCH ₃
261	2-F	sBu	O-Me
262	2-Cl	sBu	O-Me
263	2-Br	sBu	O-Me
264	2-CF ₃	sBu	O-Me
265	2-CH ₃	sBu	O-Me
266	2-OCH ₃	sBu	C-Me
267	2,6-F ₂	sBu	O-Me
268	2,6-Cl ₂	sBu	O-Me
269	2,6-(CH ₃) ₂	sBu	O-Me
270	2-F, 6-Cl	sBu	O-Me
271	2,3,5-Cl ₃	sBu	O-Me
272	2-Cl, 6-CH ₃	sBu	O-Me
273	2-F, 6-CH ₃	sBu	O-Me
274	2-F	sBu	O-Et
275	2-Cl	sBu	O-Et

表 12

化合物 序号	R^1, R^2, R^3, R^4, R^5	R^6	X
276	2-Br	sBu	O-Et
277	2-CF ₃	sBu	O-Et
278	2-CH ₃	sBu	O-Et
279	2-OCH ₃	sBu	O-Et
280	2,6-F ₂	sBu	O-Et
281	2,6-Cl ₂	sBu	O-Et
282	2,6-(CH ₃) ₂	sBu	O-Et
283	2-F, 6-Cl	sBu	O-Et
284	2,3,5-Cl ₃	sBu	O-Et
285	2-Cl, 6-CH ₃	sBu	O-Et
286	2-F, 6-CH ₃	sBu	O-Et
287	2-F	sBu	O-nPr
288	2-Cl	sBu	O-nPr
289	2-Br	sBu	O-nPr
290	2-CF ₃	sBu	O-nPr
291	2-CH ₃	sBu	O-nPr
292	2-OCH ₃	sBu	O-nPr
293	2,6-F ₂	sBu	O-nPr
294	2,6-Cl ₂	sBu	O-nPr
295	2,6-(CH ₃) ₂	sBu	O-nPr
296	2-F, 6-Cl	sBu	O-nPr
297	2,3,5-Cl ₃	sBu	O-nPr
298	2-Cl, 6-CH ₃	sBu	O-nPr
299	2-F, 6-CH ₃	sBu	O-nPr
300	2-F	sBu	O-nBu

表 13

化合物 序号	R^1, R^2, R^3, R^4, R^5	R^6	X
301	2-Cl	sBu	O-nBu
302	2-Br	sBu	O-nBu
303	2-CF ₃	sBu	O-nBu
304	2-CH ₃	sBu	O-nBu
305	2-OCH ₃	sBu	O-nBu
306	2,6-F ₂	sBu	O-nBu
307	2,6-Cl ₂	sBu	O-nBu
308	2,6-(CH ₃) ₂	sBu	O-nBu
309	2-F, 6-Cl	sBu	O-nBu
310	2,3,5-Cl ₃	sBu	O-nBu
311	2-Cl, 6-CH ₃	sBu	O-nBu
312	2-F, 6-CH ₃	sBu	O-nBu
313	2-F	sBu	O-iBu
314	2-Cl	sBu	O-iBu
315	2-Br	sBu	O-iBu
316	2-CF ₃	sBu	O-iBu
317	2-CH ₃	sBu	O-iBu
318	2-OCH ₃	sBu	O-iBu
319	2,6-F ₂	sBu	O-iBu
320	2,6-Cl ₂	sBu	O-iBu
321	2,6-(CH ₃) ₂	sBu	O-iBu
322	2-F, 6-Cl	sBu	O-iBu
323	2,3,5-Cl ₃	sBu	O-iBu
324	2-Cl, 6-CH ₃	sBu	O-iBu
325	2-F, 6-CH ₃	sBu	O-iBu

表 14

化合物 序号	R^1, R^2, R^3, R^4, R^5	R^6	X
326	2-F	sBu	O-Allyl
327	2-Cl	sBu	O-Allyl
328	2-Br	sBu	O-Allyl
329	2-CF ₃	sBu	O-Allyl
330	2-CH ₃	sBu	O-Allyl
331	2-OCH ₃	sBu	O-Allyl
332	2,6-F ₂	sBu	O-Allyl
333	2,6-Cl ₂	sBu	O-Allyl
334	2,6-(CH ₃) ₂	sBu	O-Allyl
335	2-F, 6-Cl	sBu	O-Allyl
336	2,3,5-Cl ₃	sBu	O-Allyl
337	2-Cl, 6-CH ₃	sBu	O-Allyl
338	2-F, 6-CH ₃	sBu	O-Allyl
339	2-F	sBu	OCH ₂ -Allyl
340	2-Cl	sBu	OCH ₂ -Allyl
341	2-Br	sBu	OCH ₂ -Allyl
342	2-CF ₃	sBu	OCH ₂ -Allyl
343	2-CH ₃	sBu	OCH ₂ -Allyl
344	2-OCH ₃	sBu	OCH ₂ -Allyl
345	2,6-F ₂	sBu	OCH ₂ -Allyl
346	2,6-Cl ₂	sBu	OCH ₂ -Allyl
347	2,6-(CH ₃) ₂	sBu	OCH ₂ -Allyl
348	2-F, 6-Cl	sBu	OCH ₂ -Allyl
349	2,3,5-Cl ₃	sBu	OCH ₂ -Allyl
350	2-Cl, 6-CH ₃	sBu	OCH ₂ -Allyl

表 15

化合物 序号	R^1, R^2, R^3, R^4, R^5	R^6	X
351	2-F, 6-CH ₃	sBu	OCH ₂ -Allyl
352	2-F	sBu	OCH ₂ C≡CH
353	2-Cl	sBu	OCH ₂ C≡CH
354	2-Br	sBu	OCH ₂ C≡CH
355	2-CF ₃	sBu	OCH ₂ C≡CH
356	2-CH ₃	sBu	OCH ₂ C≡CH
357	2-OCH ₃	sBu	OCH ₂ C≡CH
358	2,6-F ₂	sBu	OCH ₂ C≡CH
359	2,6-Cl ₂	sBu	OCH ₂ C≡CH
360	2,6-(CH ₃) ₂	sBu	OCH ₂ C≡CH
361	2-F, 6-Cl	sBu	OCH ₂ C≡CH
362	2,3,5-Cl ₃	sBu	OCH ₂ C≡CH
363	2-Cl, 6-CH ₃	sBu	OCH ₂ C≡CH
364	2-F, 6-CH ₃	sBu	OCH ₂ C≡CH
365	2-F	sBu	OCH ₂ CH ₂ C≡CH
366	2-Cl	sBu	OCH ₂ CH ₂ C≡CH
367	2-Br	sBu	OCH ₂ CH ₂ C≡CH
368	2-CF ₃	sBu	OCH ₂ CH ₂ C≡CH
369	2-CH ₃	sBu	OCH ₂ CH ₂ C≡CH
370	2-OCH ₃	sBu	OCH ₂ CH ₂ C≡CH
371	2,6-F ₂	sBu	OCH ₂ CH ₂ C≡CH
372	2,6-Cl ₂	sBu	OCH ₂ CH ₂ C≡CH
373	2,6-(CH ₃) ₂	sBu	OCH ₂ CH ₂ C≡CH
374	2-F, 6-Cl	sBu	OCH ₂ CH ₂ C≡CH
375	2,3,5-Cl ₃	sBu	OCH ₂ CH ₂ C≡CH

表 16 -

化合物 序号	R^1, R^2, R^3, R^4, R^5	R^6	X
376	2-Cl, 6-CH ₃	sBu	OCH ₂ CH ₂ C≡CH
377	2-F, 6-CH ₃	sBu	OCH ₂ CH ₂ C≡CH
378	2-F	sBu	OCH ₂ ≡CCH ₃
379	2-Cl	sBu	OCH ₂ ≡CCH ₃
380	2-Br	sBu	OCH ₂ ≡CCH ₃
381	2-CF ₃	sBu	OCH ₂ ≡CCH ₃
382	2-CH ₃	sBu	OCH ₂ ≡CCH ₃
383	2-OCH ₃	sBu	OCH ₂ ≡CCH ₃
384	2,6-F ₂	sBu	OCH ₂ ≡CCH ₃
385	2,6-Cl ₂	sBu	OCH ₂ ≡CCH ₃
386	2,6-(CH ₃) ₂	sBu	OCH ₂ ≡CCH ₃
387	2-F, 6-Cl	sBu	OCH ₂ ≡CCH ₃
388	2,3,5-Cl ₃	sBu	OCH ₂ ≡CCH ₃
389	2-Cl, 6-CH ₃	sBu	OCH ₂ ≡CCH ₃
390	2-F, 6-CH ₃	sBu	OCH ₂ ≡CCH ₃
391	2-F	iPr	S-Me
392	2-Cl	iPr	S-Me
393	2-Br	iPr	S-Me
394	2-CF ₃	iPr	S-Me
395	2-CH ₃	iPr	S-Me
396	2-OCH ₃	iPr	S-Me
397	2,6-F ₂	iPr	S-Me
398	2,6-Cl ₂	iPr	S-Me
399	2,6-(CH ₃) ₂	iPr	S-Me
400	2-F, 6-Cl	iPr	S-Me

表 17

化合物 序号	R^1, R^2, R^3, R^4, R^5	R^6	X
401	2,3,5-Cl ₃	iPr	S-Me
402	2-Cl, 6-CH ₃	iPr	S-Me
403	2-F, 6-CH ₃	iPr	S-Me
404	2-F	iPr	S-Et
405	2-Cl	iPr	S-Et
406	2-Br	iPr	S-Et
407	2-CF ₃	iPr	S-Et
408	2-CH ₃	iPr	S-Et
409	2-OCH ₃	iPr	S-Et
410	2,6-F ₂	iPr	S-Et
411	2,6-Cl ₂	iPr	S-Et
412	2,6-(CH ₃) ₂	iPr	S-Et
413	2-F, 6-Cl	iPr	S-Et
414	2,3,5-Cl ₃	iPr	S-Et
415	2-Cl, 6-CH ₃	iPr	S-Et
416	2-F, 6-CH ₃	iPr	S-Et
417	2-F	iPr	S-nPr
418	2-Cl	iPr	S-nPr
419	2-Br	iPr	S-nPr
420	2-CF ₃	iPr	S-nPr
421	2-CH ₃	iPr	S-nPr
422	2-OCH ₃	iPr	S-nPr
423	2,6-F ₂	iPr	S-nPr
424	2,6-Cl ₂	iPr	S-nPr
425	2,6-(CH ₃) ₂	iPr	S-nPr

表 18

化合物 序号	R^1, R^2, R^3, R^4, R^5	R^6	X
426	2-F, 6-Cl	iPr	S-nPr
427	2,3,5-Cl ₃	iPr	S-nPr
428	2-Cl, 6-CH ₃	iPr	S-nPr
429	2-F, 6-CH ₃	iPr	S-nPr
430	2-F	iPr	S-nBu
431	2-Cl	iPr	S-nBu
432	2-Br	iPr	S-nBu
433	2-CF ₃	iPr	S-nBu
434	2-CH ₃	iPr	S-nBu
435	2-OCH ₃	iPr	S-nBu
436	2,6-F ₂	iPr	S-nBu
437	2,6-Cl ₂	iPr	S-nBu
438	2,6-(CH ₃) ₂	iPr	S-nBu
439	2-F, 6-Cl	iPr	S-nBu
440	2,3,5-Cl ₃	iPr	S-nBu
441	2-Cl, 6-CH ₃	iPr	S-nBu
442	2-F, 6-CH ₃	iPr	S-nBu
443	2-F	iPr	S-iBu
444	2-Cl	iPr	S-iBu
445	2-Br	iPr	S-iBu
446	2-CF ₃	iPr	S-iBu
447	2-CH ₃	iPr	S-iBu
448	2-OCH ₃	iPr	S-iBu
449	2,6-F ₂	iPr	S-iBu
450	2,6-Cl ₂	iPr	S-iBu

表 19

化合物 序号	R^1, R^2, R^3, R^4, R^5	R^6	X
451	2,6-(CH ₃) ₂	iPr	S-iBu
452	2-F, 6-Cl	iPr	S-iBu
453	2,3,5-Cl ₃	iPr	S-iBu
454	2-Cl, 6-CH ₃	iPr	S-iBu
455	2-F, 6-CH ₃	iPr	S-iBu
456	2-F	iPr	S-Allyl
457	2-Cl	iPr	S-Allyl
458	2-Br	iPr	S-Allyl
459	2-CF ₃	iPr	S-Allyl
460	2-CH ₃	iPr	S-Allyl
461	2-OCH ₃	iPr	S-Allyl
462	2,6-F ₂	iPr	S-Allyl
463	2,6-Cl ₂	iPr	S-Allyl
464	2,6-(CH ₃) ₂	iPr	S-Allyl
465	2-F, 6-Cl	iPr	S-Allyl
466	2,3,5-Cl ₃	iPr	S-Allyl
467	2-Cl, 6-CH ₃	iPr	S-Allyl
468	2-F, 6-CH ₃	iPr	S-Allyl
469	2-F	iPr	SCH ₂ -Allyl
470	2-Cl	iPr	SCH ₂ -Allyl
471	2-Br	iPr	SCH ₂ -Allyl
472	2-CF ₃	iPr	SCH ₂ -Allyl
473	2-CH ₃	iPr	SCH ₂ -Allyl
474	2-OCH ₃	iPr	SCH ₂ -Allyl
475	2,6-F ₂	iPr	SCH ₂ -Allyl

表 20 -

化合物 序号	R^1, R^2, R^3, R^4, R^5	R^6	X
476	2,6-Cl ₂	iPr	SCH ₂ -Allyl
477	2,6-(CH ₃) ₂	iPr	SCH ₂ -Allyl
478	2-F, 6-Cl	iPr	SCH ₂ -Allyl
479	2,3,5-Cl ₃	iPr	SCH ₂ -Allyl
480	2-Cl, 6-CH ₃	iPr	SCH ₂ -Allyl
481	2-F, 6-CH ₃	iPr	SCH ₂ -Allyl
482	2-F	sBu	S-Me
483	2-Cl	sBu	S-Me
484	2-Br	sBu	S-Me
485	2-CF ₃	sBu	S-Me
486	2-CH ₃	sBu	S-Me
487	2-OCH ₃	sBu	S-Me
488	2,6-F ₂	sBu	S-Me
489	2,6-Cl ₂	sBu	S-Me
490	2,6-(CH ₃) ₂	sBu	S-Me
491	2-F, 6-Cl	sBu	S-Me
492	2,3,5-Cl ₃	sBu	S-Me
493	2-Cl, 6-CH ₃	sBu	S-Me
494	2-F, 6-CH ₃	sBu	S-Me
495	2-F	sBu	S-Et
496	2-Cl	sBu	S-Et
497	2-Br	sBu	S-Et
498	2-CF ₃	sBu	S-Et
499	2-CH ₃	sBu	S-Et
500	2-OCH ₃	sBu	S-Et

表 21

化合物 序号	R^1, R^2, R^3, R^4, R^5	R^6	X
501	2,6-F ₂	sBu	S-Et
502	2,6-Cl ₂	sBu	S-Et
503	2,6-(CH ₃) ₂	sBu	S-Et
504	2-F, 6-Cl	sBu	S-Et
505	2,3,5-Cl ₃	sBu	S-Et
506	2-Cl, 6-CH ₃	sBu	S-Et
507	2-F, 6-CH ₃	sBu	S-Et
508	2-F	sBu	S-nPr
509	2-Cl	sBu	S-nPr
510	2-Br	sBu	S-nPr
511	2-CF ₃	sBu	S-nPr
512	2-CH ₃	sBu	S-nPr
513	2-OCH ₃	sBu	S-nPr
514	2,6-F ₂	sBu	S-nPr
515	2,6-Cl ₂	sBu	S-nPr
516	2,6-(CH ₃) ₂	sBu	S-nPr
517	2-F, 6-Cl	sBu	S-nPr
518	2,3,5-Cl ₃	sBu	S-nPr
519	2-Cl, 6-CH ₃	sBu	S-nPr
520	2-F, 6-CH ₃	sBu	S-nPr
521	2-F	sBu	S-nBu
522	2-Cl	sBu	S-nBu
523	2-Br	sBu	S-nBu
524	2-CF ₃	sBu	S-nBu
525	2-CH ₃	sBu	S-nBu

表 22

化合物 序号	R^1, R^2, R^3, R^4, R^5	R^6	X
526	2-OCH ₃	sBu	S-nBu
527	2,6-F ₂	sBu	S-nBu
528	2,6-Cl ₂	sBu	S-nBu
529	2,6-(CH ₃) ₂	sBu	S-nBu
530	2-F, 6-Cl	sBu	S-nBu
531	2,3,5-Cl ₃	sBu	S-nBu
532	2-Cl, 6-CH ₃	sBu	S-nBu
533	2-F, 6-CH ₃	sBu	S-nBu
534	2-F	sBu	S-iBu
535	2-Cl	sBu	S-iBu
536	2-Br	sBu	S-iBu
537	2-CF ₃	sBu	S-iBu
538	2-CH ₃	sBu	S-iBu
539	2-OCH ₃	sBu	S-iBu
540	2,6-F ₂	sBu	S-iBu
541	2,6-Cl ₂	sBu	S-iBu
542	2,6-(CH ₃) ₂	sBu	S-iBu
543	2-F, 6-Cl	sBu	S-iBu
544	2,3,5-Cl ₃	sBu	S-iBu
545	2-Cl, 6-CH ₃	sBu	S-iBu
546	2-F, 6-CH ₃	sBu	S-iBu
547	2-F	sBu	S-Allyl
548	2-Cl	sBu	S-Allyl
549	2-Br	sBu	S-Allyl
550	2-CF ₃	sBu	S-Allyl

表 23

化合物 序号	R^1, R^2, R^3, R^4, R^5	R^6	X
551	2-CH ₃	sBu	S-Allyl
552	2-OCH ₃	sBu	S-Allyl
553	2,6-F ₂	sBu	S-Allyl
554	2,6-Cl ₂	sBu	S-Allyl
555	2,6-(CH ₃) ₂	sBu	S-Allyl
556	2-F, 6-Cl	sBu	S-Allyl
557	2,3,5-Cl ₃	sBu	S-Allyl
558	2-Cl, 6-CH ₃	sBu	S-Allyl
559	2-F, 6-CH ₃	sBu	S-Allyl
560	2-F	sBu	SCH ₂ -Allyl
561	2-Cl	sBu	SCH ₂ -Allyl
562	2-Br	sBu	SCH ₂ -Allyl
563	2-CF ₃	sBu	SCH ₂ -Allyl
564	2-CH ₃	sBu	SCH ₂ -Allyl
565	2-OCH ₃	sBu	SCH ₂ -Allyl
566	2,6-F ₂	sBu	SCH ₂ -Allyl
567	2,6-Cl ₂	sBu	SCH ₂ -Allyl
568	2,6-(CH ₃) ₂	sBu	SCH ₂ -Allyl
569	2-F, 6-Cl	sBu	SCH ₂ -Allyl
570	2,3,5-Cl ₃	sBu	SCH ₂ -Allyl
571	2-Cl, 6-CH ₃	sBu	SCH ₂ -Allyl
572	2-F, 6-CH ₃	sBu	SCH ₂ -Allyl
573	2-Me	iPr	cPr
574	2,6-Cl ₂	iPr	cPr
575	2-Me	sBu	cPr

表 24

化合物 序号	R^1, R^2, R^3, R^4, R^5	R^6	X
576	2,6-Cl ₂	sBu	cPr
577	2-Me	iPr	OCH ₂ -cPr
578	2,6-Cl ₂	iPr	OCH ₂ -cPr
579	2-Me	sBu	OCH ₂ -cPr
580	2,6-Cl ₂	sBu	OCH ₂ -cPr
581	2-Me	iPr	OCH ₂ CH ₂ Cl
582	2,6-Cl ₂	iPr	OCH ₂ CH ₂ Cl
583	2-Me	sBu	OCH ₂ CH ₂ Cl
584	2,6-Cl ₂	sBu	OCH ₂ CH ₂ Cl
585	2-Me	iPr	OCH ₂ Ph
586	2,6-Cl ₂	iPr	OCH ₂ Ph
587	2-Me	sBu	OCH ₂ Ph
588	2,6-Cl ₂	sBu	OCH ₂ Ph
589	2-Me	iPr	OCH ₂ C (Me) =CH ₂
590	2,6-Cl ₂	iPr	OCH ₂ C (Me) =CH ₂
591	2-Me	sBu	OCH ₂ C (Me) =CH ₂
592	2,6-Cl ₂	sBu	OCH ₂ C (Me) =CH ₂
593	2-Me	Et	O-Allyl
594	2-Me	Et	OCH ₂ C≡CH
595	2-Me	Et	SEt
596	2-Me	Et	S-Allyl
597	2,6-Cl ₂	Et	O-Allyl
598	2,6-Cl ₂	Et	OCH ₂ C≡CH
599	2,6-Cl ₂	Et	SEt
600	2,6-Cl ₂	Et	S-Allyl

表 25

化合物 序号	R^1, R^2, R^3, R^4, R^5	R^6	X
(-)-499	2-Me	sBu	SEt
(+)-499	2-Me	sBu	SEt
(-)-502	2,6-Cl ₂	sBu	SEt
(+)-502	2,6-Cl ₂	sBu	SEt

下式所示化合物:

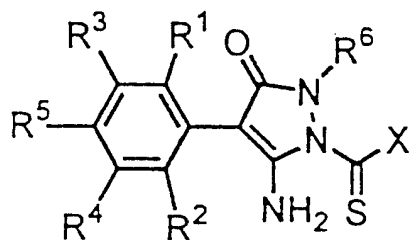


表 26

化合物 序号	R^1, R^2, R^3, R^4, R^5	R^6	X
601	2-F	iPr	O-Me
602	2-Cl	iPr	O-Me
603	2-Br	iPr	O-Me
604	2-CF ₃	iPr	O-Me
605	2-CH ₃	iPr	O-Me
606	2-OCH ₃	iPr	O-Me
607	2,6-F ₂	iPr	O-Me
608	2,6-Cl ₂	iPr	O-Me
609	2,6-(CH ₃) ₂	iPr	O-Me
610	2-F, 6-Cl	iPr	O-Me
611	2,3,5-Cl ₃	iPr	O-Me
612	2-Cl, 6-CH ₃	iPr	O-Me
613	2-F, 6-CH ₃	iPr	O-Me
614	2-F	iPr	O-Et
615	2-Cl	iPr	O-Et
616	2-Br	iPr	O-Et
617	2-CF ₃	iPr	O-Et
618	2-CH ₃	iPr	O-Et
619	2-OCH ₃	iPr	O-Et
620	2,6-F ₂	iPr	O-Et
621	2,6-Cl ₂	iPr	O-Et
622	2,6-(CH ₃) ₂	iPr	O-Et
623	2-F, 6-Cl	iPr	O-Et
624	2,3,5-Cl ₃	iPr	O-Et
625	2-Cl, 6-CH ₃	iPr	O-Et

表 27

化合物 序号	R^1, R^2, R^3, R^4, R^5	R^6	X
626	2-F, 6-CH ₃	iPr	O-Et
627	2-F	iPr	O-nPr
628	2-Cl	iPr	O-nPr
629	2-Br	iPr	O-nPr
630	2-CF ₃	iPr	O-nPr
631	2-CH ₃	iPr	O-nPr
632	2-OCH ₃	iPr	O-nPr
633	2,6-F ₂	iPr	O-nPr
634	2,6-Cl ₂	iPr	O-nPr
635	2,6-(CH ₃) ₂	iPr	O-nPr
636	2-F, 6-Cl	iPr	O-nPr
637	2,3,5-Cl ₃	iPr	O-nPr
638	2-Cl, 6-CH ₃	iPr	O-nPr
639	2-F, 6-CH ₃	iPr	O-nPr
640	2-F	iPr	O-nBu
641	2-Cl	iPr	O-nBu
642	2-Br	iPr	O-nBu
643	2-CF ₃	iPr	O-nBu
644	2-CH ₃	iPr	O-nBu
645	2-OCH ₃	iPr	O-nBu
646	2,6-F ₂	iPr	O-nBu
647	2,6-Cl ₂	iPr	O-nBu
648	2,6-(CH ₃) ₂	iPr	O-nBu
649	2-F, 6-Cl	iPr	O-nBu
650	2,3,5-Cl ₃	iPr	O-nBu

表 28

化合物 序号	R^1, R^2, R^3, R^4, R^5	R^6	X
651	2-Cl, 6-CH ₃	iPr	O-nBu
652	2-F, 6-CH ₃	iPr	O-nBu
653	2-F	iPr	O-iBu
654	2-Cl	iPr	O-iBu
655	2-Br	iPr	O-iBu
656	2-CF ₃	iPr	O-iBu
657	2-CH ₃	iPr	O-iBu
658	2-OCH ₃	iPr	O-iBu
659	2,6-F ₂	iPr	O-iBu
660	2,6-Cl ₂	iPr	O-iBu
661	2,6-(CH ₃) ₂	iPr	O-iBu
662	2-F, 6-Cl	iPr	O-iBu
663	2,3,5-Cl ₃	iPr	O-iBu
664	2-Cl, 6-CH ₃	iPr	O-iBu
665	2-F, 6-CH ₃	iPr	O-iBu
666	2-F	iPr	O-Allyl
667	2-Cl	iPr	O-Allyl
668	2-Br	iPr	O-Allyl
669	2-CF ₃	iPr	O-Allyl
670	2-CH ₃	iPr	O-Allyl
671	2-OCH ₃	iPr	O-Allyl
672	2,6-F ₂	iPr	O-Allyl
673	2,6-Cl ₂	iPr	O-Allyl
674	2,6-(CH ₃) ₂	iPr	O-Allyl
675	2-F, 6-Cl	iPr	O-Allyl

表 29

化合物 序号	R^1, R^2, R^3, R^4, R^5	R^6	X
676	2,3,5-Cl ₃	iPr	O-Allyl
677	2-Cl, 6-CH ₃	iPr	O-Allyl
678	2-F, 6-CH ₃	iPr	O-Allyl
679	2-F	iPr	OCH ₂ -Allyl
680	2-Cl	iPr	OCH ₂ -Allyl
681	2-Br	iPr	OCH ₂ -Allyl
682	2-CF ₃	iPr	OCH ₂ -Allyl
683	2-CH ₃	iPr	OCH ₂ -Allyl
684	2-OCH ₃	iPr	OCH ₂ -Allyl
685	2,6-F ₂	iPr	OCH ₂ -Allyl
686	2,6-Cl ₂	iPr	OCH ₂ -Allyl
687	2,6-(CH ₃) ₂	iPr	OCH ₂ -Allyl
688	2-F, 6-Cl	iPr	OCH ₂ -Allyl
689	2,3,5-Cl ₃	iPr	OCH ₂ -Allyl
690	2-Cl, 6-CH ₃	iPr	OCH ₂ -Allyl
691	2-F, 6-CH ₃	iPr	OCH ₂ -Allyl
692	2-F	iPr	OCH ₂ C≡CH
693	2-Cl	iPr	OCH ₂ C≡CH
694	2-Br	iPr	OCH ₂ C≡CH
695	2-CF ₃	iPr	OCH ₂ C≡CH
696	2-CH ₃	iPr	OCH ₂ C≡CH
697	2-OCH ₃	iPr	OCH ₂ C≡CH
698	2,6-F ₂	iPr	OCH ₂ C≡CH
699	2,6-Cl ₂	iPr	OCH ₂ C≡CH
700	2,6-(CH ₃) ₂	iPr	OCH ₂ C≡CH

表 30

化合物 序号	R^1, R^2, R^3, R^4, R^5	R^6	X
701	2-F, 6-Cl	iPr	$OCH_2C\equiv CH$
702	2,3,5-Cl ₃	iPr	$OCH_2C\equiv CH$
703	2-Cl, 6-CH ₃	iPr	$OCH_2C\equiv CH$
704	2-F, 6-CH ₃	iPr	$OCH_2C\equiv CH$
705	2-F	iPr	$OCH_2CH_2C\equiv CH$
706	2-Cl	iPr	$OCH_2CH_2C\equiv CH$
707	2-Br	iPr	$OCH_2CH_2C\equiv CH$
708	2-CF ₃	iPr	$OCH_2CH_2C\equiv CH$
709	2-CH ₃	iPr	$OCH_2CH_2C\equiv CH$
710	2-OCH ₃	iPr	$OCH_2CH_2C\equiv CH$
711	2,6-F ₂	iPr	$OCH_2CH_2C\equiv CH$
712	2,6-Cl ₂	iPr	$OCH_2CH_2C\equiv CH$
713	2,6-(CH ₃) ₂	iPr	$OCH_2CH_2C\equiv CH$
714	2-F, 6-Cl	iPr	$OCH_2CH_2C\equiv CH$
715	2,3,5-Cl ₃	iPr	$OCH_2CH_2C\equiv CH$
716	2-Cl, 6-CH ₃	iPr	$OCH_2CH_2C\equiv CH$
717	2-F, 6-CH ₃	iPr	$OCH_2CH_2C\equiv CH$
718	2-F	iPr	$OCH_2C\equiv CCH_3$
719	2-Cl	iPr	$OCH_2C\equiv CCH_3$
720	2-Br	iPr	$OCH_2C\equiv CCH_3$
721	2-CF ₃	iPr	$OCH_2C\equiv CCH_3$
722	2-CH ₃	iPr	$OCH_2C\equiv CCH_3$
723	2-OCH ₃	iPr	$OCH_2C\equiv CCH_3$
724	2,6-F ₂	iPr	$OCH_2C\equiv CCH_3$
725	2,6-Cl ₂	iPr	$OCH_2C\equiv CCH_3$

表 31

化合物 序号	R^1, R^2, R^3, R^4, R^5	R^6	X
726	2,6-(CH ₃) ₂	iPr	OCH ₂ C≡CCH ₃
727	2-F, 6-Cl	iPr	OCH ₂ C≡CCH ₃
728	2,3,5-Cl ₃	iPr	OCH ₂ C≡CCH ₃
729	2-Cl, 6-CH ₃	iPr	OCH ₂ C≡CCH ₃
730	2-F, 6-CH ₃	iPr	OCH ₂ C≡CCH ₃
731	2-F	sBu	O-Me
732	2-Cl	sBu	O-Me
733	2-Br	sBu	O-Me
734	2-CF ₃	sBu	O-Me
735	2-CH ₃	sBu	O-Me
736	2-OCH ₃	sBu	O-Me
737	2,6-F ₂	sBu	O-Me
738	2,6-Cl ₂	sBu	O-Me
739	2,6-(CH ₃) ₂	sBu	O-Me
740	2-F, 6-Cl	sBu	O-Me
741	2,3,5-Cl ₃	sBu	O-Me
742	2-Cl, 6-CH ₃	sBu	O-Me
743	2-F, 6-CH ₃	sBu	O-Me
744	2-F	sBu	O-Et
745	2-Cl	sBu	O-Et
746	2-Br	sBu	O-Et
747	2-CF ₃	sBu	O-Et
748	2-CH ₃	sBu	O-Et
749	2-OCH ₃	sBu	O-Et
750	2,6-F ₂	sBu	O-Et

表 32

化合物 序号	R^1, R^2, R^3, R^4, R^5	R^6	X
751	2,6-Cl ₂	sBu	O-Et
752	2,6-(CH ₃) ₂	sBu	O-Et
753	2-F, 6-Cl	sBu	O-Et
754	2,3,5-Cl ₃	sBu	O-Et
755	2-Cl, 6-CH ₃	sBu	O-Et
756	2-F, 6-CH ₃	sBu	O-Et
757	2-F	sBu	O-nPr
758	2-Cl	sBu	O-nPr
759	2-Br	sBu	O-nPr
760	2-CF ₃	sBu	O-nPr
761	2-CH ₃	sBu	O-nPr
762	2-OCH ₃	sBu	O-nPr
763	2,6-F ₂	sBu	O-nPr
764	2,6-Cl ₂	sBu	O-nPr
765	2,6-(CH ₃) ₂	sBu	O-nPr
766	2-F, 6-Cl	sBu	O-nPr
767	2,3,5-Cl ₃	sBu	O-nPr
768	2-Cl, 6-CH ₃	sBu	O-nPr
769	2-F, 6-CH ₃	sBu	O-nPr
770	2-F	sBu	O-nBu
771	2-Cl	sBu	O-nBu
772	2-Br	sBu	O-nBu
773	2-CF ₃	sBu	O-nBu
774	2-CH ₃	sBu	O-nBu
775	2-OCH ₃	sBu	O-nBu

表 33 -

化合物 序号	R^1, R^2, R^3, R^4, R^5	R^6	X
776	2,6-F ₂	sBu	O-nBu
777	2,6-Cl ₂	sBu	O-nBu
778	2,6-(CH ₃) ₂	sBu	O-nBu
779	2-F, 6-Cl	sBu	O-nBu
780	2,3,5-Cl ₃	sBu	O-nBu
781	2-Cl, 6-CH ₃	sBu	O-nBu
782	2-F, 6-CH ₃	sBu	O-nBu
783	2-F	sBu	O-iBu
784	2-Cl	sBu	O-iBu
785	2-Br	sBu	O-iBu
786	2-CF ₃	sBu	O-iBu
787	2-CH ₃	sBu	O-iBu
788	2-OCH ₃	sBu	O-iBu
789	2,6-F ₂	sBu	O-iBu
790	2,6-Cl ₂	sBu	O-iBu
791	2,6-(CH ₃) ₂	sBu	O-iBu
792	2-F, 6-Cl	sBu	O-iBu
793	2,3,5-Cl ₃	sBu	O-iBu
794	2-Cl, 6-CH ₃	sBu	O-iBu
795	2-F, 6-CH ₃	sBu	O-iBu
796	2-F	sBu	O-Allyl
797	2-Cl	sBu	O-Allyl
798	2-Br	sBu	O-Allyl
799	2-CF ₃	sBu	O-Allyl
800	2-CH ₃	sBu	O-Allyl

表 34 -

化合物 序号	R^1, R^2, R^3, R^4, R^5	R^6	X
801	2-OCH ₃	sBu	O-Allyl
802	2,6-F ₂	sBu	O-Allyl
803	2,6-Cl ₂	sBu	O-Allyl
804	2,6-(CH ₃) ₂	sBu	O-Allyl
805	2-F, 6-Cl	sBu	O-Allyl
806	2,3,5-Cl ₃	sBu	O-Allyl
807	2-Cl, 6-CH ₃	sBu	O-Allyl
808	2-F, 6-CH ₃	sBu	O-Allyl
809	2-F	sBu	OCH ₂ -Allyl
810	2-Cl	sBu	OCH ₂ -Allyl
811	2-Br	sBu	OCH ₂ -Allyl
812	2-CF ₃	sBu	OCH ₂ -Allyl
813	2-CH ₃	sBu	OCH ₂ -Allyl
814	2-OCH ₃	sBu	OCH ₂ -Allyl
815	2,6-F ₂	sBu	OCH ₂ -Allyl
816	2,6-Cl ₂	sBu	OCH ₂ -Allyl
817	2,6-(CH ₃) ₂	sBu	OCH ₂ -Allyl
818	2-F, 6-Cl	sBu	OCH ₂ -Allyl
819	2,3,5-Cl ₃	sBu	OCH ₂ -Allyl
820	2-Cl, 6-CH ₃	sBu	OCH ₂ -Allyl
821	2-F, 6-CH ₃	sBu	OCH ₂ -Allyl
822	2-F	sBu	OCH ₂ C≡CH
823	2-Cl	sBu	OCH ₂ C≡CH
824	2-Br	sBu	OCH ₂ C≡CH
825	2-CF ₃	sBu	OCH ₂ C≡CH

表 35 -

化合物 序号	R^1, R^2, R^3, R^4, R^5	R^6	X
826	2-CH ₃	sBu	OCH ₂ C≡CH
827	2-OCH ₃	sBu	OCH ₂ C≡CH
828	2,6-F ₂	sBu	OCH ₂ C≡CH
829	2,6-Cl ₂	sBu	OCH ₂ C≡CH
830	2,6-(CH ₃) ₂	sBu	OCH ₂ C≡CH
831	2-F, 6-Cl	sBu	OCH ₂ C≡CH
832	2,3,5-Cl ₃	sBu	OCH ₂ C≡CH
833	2-Cl, 6-CH ₃	sBu	OCH ₂ C≡CH
834	2-F, 6-CH ₃	sBu	OCH ₂ C≡CH
835	2-F	sBu	OCH ₂ CH ₂ C≡CH
836	2-Cl	sBu	OCH ₂ CH ₂ C≡CH
837	2-Br	sBu	OCH ₂ CH ₂ C≡CH
838	2-CF ₃	sBu	OCH ₂ CH ₂ C≡CH
839	2-CH ₃	sBu	OCH ₂ CH ₂ C≡CH
840	2-OCH ₃	sBu	OCH ₂ CH ₂ C≡CH
841	2,6-F ₂	sBu	OCH ₂ CH ₂ C≡CH
842	2,6-Cl ₂	sBu	OCH ₂ CH ₂ C≡CH
843	2,6-(CH ₃) ₂	sBu	OCH ₂ CH ₂ C≡CH
844	2-F, 6-Cl	sBu	OCH ₂ CH ₂ C≡CH
845	2,3,5-Cl ₃	sBu	OCH ₂ CH ₂ C≡CH
846	2-Cl, 6-CH ₃	sBu	OCH ₂ CH ₂ C≡CCH
847	2-F, 6-CH ₃	sBu	OCH ₂ CH ₂ C≡CCH
848	2-F	sBu	OCH ₂ C≡CCH ₃
849	2-Cl	sBu	OCH ₂ C≡CCH ₃
850	2-Br	sBu	OCH ₂ C≡CCH ₃

表 36 -

化合物 序号	R^1, R^2, R^3, R^4, R^5	R^6	X
851	2-CF ₃	sBu	OCH ₂ C≡CCH ₃
852	2-CH ₃	sBu	OCH ₂ C≡CCH ₃
853	2-OCH ₃	sBu	OCH ₂ C≡CCH ₃
854	2,6-F ₂	sBu	OCH ₂ C≡CCH ₃
855	2,6-Cl ₂	sBu	OCH ₂ C≡CCH ₃
856	2,6-(CH ₃) ₂	sBu	OCH ₂ C≡CCH ₃
857	2-F, 6-Cl	sBu	OCH ₂ C≡CCH ₃
858	2,3,5-Cl ₃	sBu	OCH ₂ C≡CCH ₃
859	2-Cl, 6-CH ₃	sBu	OCH ₂ C≡CCH ₃
860	2-F, 6-CH ₃	sBu	OCH ₂ C≡CCH ₃
861	2,6-Cl ₂	iPr	OCH ₂ -cPr
862	2,6-Cl ₂	sBu	OCH ₂ -cPr
863	2-CH ₃	iPr	OCH ₂ -cPr
864	2-CH ₃	sBu	OCH ₂ -cPr

表 37 -

化合物 序号	R^1, R^2, R^3, R^4, R^5	R^6	X
865	2,6-Cl ₂	iPr	OCH ₂ CH ₂ Cl
866	2,6-Cl ₂	sBu	OCH ₂ CH ₂ Cl
867	2-CH ₃	iPr	OCH ₂ CH ₂ Cl
868	2-CH ₃	sBu	OCH ₂ CH ₂ Cl
869	2,6-Cl ₂	iPr	OCH ₂ Ph
870	2,6-Cl ₂	sBu	OCH ₂ Ph
871	2-CH ₃	iPr	OCH ₂ Ph
872	2-CH ₃	sBu	OCH ₂ Ph
873	2,6-Cl ₂	iPr	OCH ₂ C(Me)=CH ₂
874	2,6-Cl ₂	sBu	OCH ₂ C(Me)=CH ₂
875	2-CH ₃	iPr	OCH ₂ C(Me)=CH ₂
876	2-CH ₃	sBu	OCH ₂ C(Me)=CH ₂

下式所示化合物:

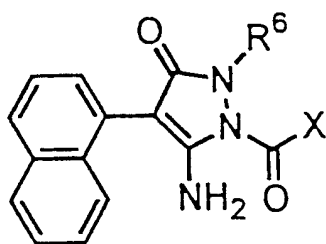


表 38 -

化合物 序号	R ⁶	X
877	iPr	O-Me
878	iPr	O-Et
879	iPr	O-nPr
880	iPr	O-nBu
881	iPr	O-iBu
882	iPr	O-Allyl
883	iPr	OCH ₂ -Allyl
884	iPr	OCH ₂ C≡CH
885	iPr	OCH ₂ CH ₂ C≡CH
886	iPr	OCH ₂ C≡CCH ₃
887	sBu	O-Me
888	sBu	O-Et
889	sBu	O-nPr
890	sBu	O-nBu
891	sBu	O-iBu
892	sBu	O-Allyl
893	sBu	OCH ₂ -Allyl
894	sBu	OCH ₂ C≡CH
895	sBu	OCH ₂ CH ₂ C≡CH
896	sBu	OCH ₂ C≡CCH ₃
897	iPr	Me
898	iPr	Et
899	iPr	nPr
900	sBu	Me
901	sBu	Et

表 39 -

化合物 序号	R ⁶	X
902	sBu	nPr
903	iPr	S-Me
904	iPr	S-Et
905	iPr	S-nPr
906	iPr	S-nBu
907	iPr	S-Allyl
908	iPr	SCH ₂ -Allyl
909	sBu	S-Me
910	sBu	S-Et
911	sBu	S-nPr
912	sBu	S-nBu
913	sBu	S-Allyl
914	sBu	SCH ₂ -Allyl

下式所示化合物:

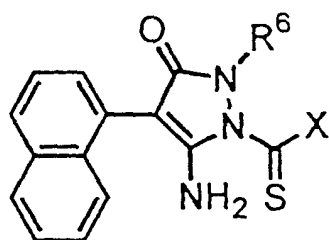


表 40

化合物 序号	R ⁶	X
915	iPr	O-Me
916	iPr	O-Et
917	iPr	O-nPr
918	iPr	O-nBu
919	iPr	O-iBu
920	iPr	O-Allyl
921	iPr	OCH ₂ -Allyl
922	iPr	OCH ₂ C≡CH
923	iPr	OCH ₂ CH ₂ C≡CH
924	iPr	OCH ₂ C≡CCH ₃
925	sBu	O-Me
926	sBu	O-Et
927	sBu	O-nPr
928	sBu	O-nBu
929	sBu	O-iBu
930	sBu	O-Allyl
931	sBu	OCH ₂ -Allyl
932	sBu	OCH ₂ C≡CH
933	sBu	OCH ₂ CH ₂ C≡CH
934	sBu	OCH ₂ C≡CCH ₃

表 41 -

化合物 序号	R ⁶	X
935	iPr	Me
936	iPr	Et
937	iPr	nPr
938	sBu	Me
939	sBu	Et
940	sBu	nPr

中间体 A 的实例用表 42 - 44 中的化合物序号表示。

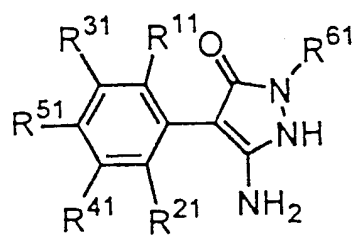


表 42 -

化合物 序号	$R^{11}, R^{21}, R^{31}, R^{41}, R^{51}$	R^{61}
1000	2-F	iPr
1001	2-Cl	iPr
1002	2-Br	iPr
1003	2-CF ₃	iPr
1004	2-CH ₃	iPr
1005	2-OCH ₃	iPr
1006	2,6-F ₂	iPr
1007	2,6-Cl ₂	iPr
1008	2,6-(CH ₃) ₂	iPr
1009	2-F, 6-Cl	iPr
1010	2,3,5-Cl ₃	iPr
1011	2-Cl, 6-CH ₃	iPr
1012	2-F, 6-CH ₃	iPr
1013	2-F	sBu
1014	2-Cl	sBu
1015	2-Br	sBu
1016	2-CF ₃	sBu
1017	2-CH ₃	sBu
1018	2-OCH ₃	sBu
1019	2,6-F ₂	sBu
1020	2,6-Cl ₂	sBu
1021	2,6(CH ₃) ₂	sBu
1022	2-F, 6-Cl	sBu

表 43

化合物序号	$R^{11}, R^{21}, R^{31}, R^{41}, R^{51}$	R^{61}
1023	2, 3, 5-Cl ₃	sBu
1024	2-Cl, 6-CH ₃	sBu
1025	2-F, 6-CH ₃	sBu

下式所示化合物:

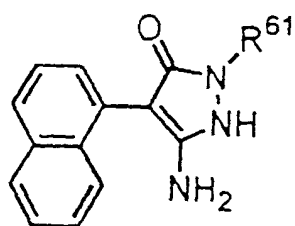


表 44

化合物序号	R^{61}
1026	iPr
1027	sBu

中间体 B 的实例以表 45 - 64 中的化合物序号表示
下式所示化合物:

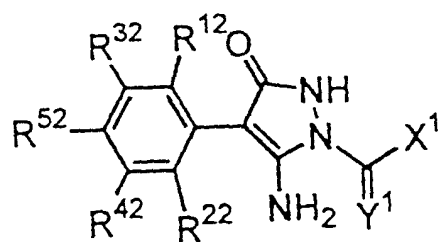


表 45

化合物 序号	$R^{12}, R^{22}, R^{32}, R^{42}, R^{52}$	Y^1	X^1
2000	2-F	O	O-Me
2001	2-Cl	O	O-Me
2002	2-Br	O	O-Me
2003	2-CF ₃	O	O-Me
2004	2-CH ₃	O	O-Me
2005	2-OCH ₃	O	O-Me
2006	2,6-F ₂	O	O-Me
2007	2,6-Cl ₂	O	O-Me
2008	2,6-(CH ₃) ₂	O	O-Me
2009	2-F, 6-Cl	O	O-Me
2010	2,3,5-Cl ₃	O	O-Me
2011	2-Cl, 6-CH ₃	O	O-Me
2012	2-F, 6-CH ₃	O	O-Me
2013	2-F	O	O-Et
2014	2-Cl	O	O-Et
2015	2-Br	O	O-Et
2016	2-CF ₃	O	O-Et
2017	2-CH ₃	O	O-Et
2018	2-OCH ₃	O	O-Et
2019	2,6-F ₂	O	O-Et
2020	2,6-Cl ₂	O	O-Et
2021	2,6-(CH ₃) ₂	O	O-Et
2022	2-F, 6-Cl	O	O-Et
2023	2,3,5-Cl ₃	O	O-Et
2024	2-Cl, 6-CH ₃	O	O-Et

表 46

化合物 序号	$R^{12}, R^{22}, R^{32}, R^{42}, R^{52}$	Y^1	X^1
2025	2-F, 6-CH ₃	O	O-Et
2026	2-F	O	nPr
2027	2-Cl	O	nPr
2028	2-Br	O	nPr
2029	2-CF ₃	O	nPr
2030	2-CH ₃	O	nPr
2031	2-OCH ₃	O	nPr
2032	2,6-F ₂	O	nPr
2033	2,6-Cl ₂	O	nPr
2034	2,6-(CH ₃) ₂	O	nPr
2035	2-F, 6-Cl	O	nPr
2036	2,3,5-Cl ₃	O	nPr
2037	2-Cl, 6-CH ₃	O	nPr
2038	2-F, 6-CH ₃	O	nPr
2039	2-F	O	O-nBu
2040	2-Cl	O	O-nBu
2041	2-Br	O	O-nBu
2042	2-CF ₃	O	O-nBu
2043	2-CH ₃	O	O-nBu
2044	2-OCH ₃	O	O-nBu
2045	2,6-F ₂	O	O-nBu
2046	2,6-Cl ₂	O	O-nBu
2047	2,6-(CH ₃) ₂	O	O-nBu
2048	2-F, 6-Cl	O	O-nBu
2049	2,3,5-Cl ₃	O	O-nBu

表 47

化合物 序号	$R^{12}, R^{22}, R^{32}, R^{42}, R^{52}$	Y^1	X^1
2050	2-Cl, 6-CH ₃	O	O-nBu
2051	2-F, 6-CH ₃	O	O-nBu
2052	2-F	O	O-iBu
2053	2-Cl	O	O-iBu
2054	2-Br	O	O-iBu
2055	2-CF ₃	O	O-iBu
2056	2-CH ₃	O	O-iBu
2057	2-OCH ₃	O	O-iBu
2058	2,6-F ₂	O	O-iBu
2059	2,6-Cl ₂	O	O-iBu
2060	2,6-(CH ₃) ₂	O	O-iBu
2061	2-F, 6-Cl	O	O-iBu
2062	2,3,5-Cl ₃	O	O-iBu
2063	2-Cl, 6-CH ₃	O	O-iBu
2064	2-F, 6-CH ₃	O	O-iBu
2065	2-F	O	O-Allyl
2066	2-Cl	O	O-Allyl
2067	2-Br	O	O-Allyl
2068	2-CF ₃	O	O-Allyl
2069	2-CH ₃	O	O-Allyl
2070	2-OCH ₃	O	O-Allyl
2071	2,6-F ₂	O	O-Allyl
2072	2,6-Cl ₂	O	O-Allyl
2073	2,6-(CH ₃) ₂	O	O-Allyl
2074	2-F, 6-Cl	O	O-Allyl

表 48 -

化合物 序号	$R^{12}, R^{22}, R^{32}, R^{42}, R^{52}$	Y^1	X^1
2075	2,3,5-Cl ₃	O	O-Allyl
2076	2-Cl, 6-CH ₃	O	O-Allyl
2077	2-F, 6-CH ₃	O	O-Allyl
2078	2-F	O	OCH ₂ -Allyl
2079	2-Cl	O	OCH ₂ -Allyl
2080	2-Br	O	OCH ₂ -Allyl
2081	2-CF ₃	O	OCH ₂ -Allyl
2082	2-CH ₃	O	OCH ₂ -Allyl
2083	2-OCH ₃	O	OCH ₂ -Allyl
2084	2,6-F ₂	O	OCH ₂ -Allyl
2085	2,6-Cl ₂	O	OCH ₂ -Allyl
2086	2,6-(CH ₃) ₂	O	OCH ₂ -Allyl
2087	2-F, 6-Cl	O	OCH ₂ -Allyl
2088	2,3,5-Cl ₃	O	OCH ₂ -Allyl
2089	2-Cl, 6-CH ₃	O	OCH ₂ -Allyl
2090	2-F, 6-CH ₃	O	OCH ₂ -Allyl
2091	2-F	O	OCH ₂ C≡CH
2092	2-Cl	O	OCH ₂ C≡CH
2093	2-Br	O	OCH ₂ C≡CH
2094	2-CF ₃	O	OCH ₂ C≡CH
2095	2-CH ₃	O	OCH ₂ C≡CH
2096	2-OCH ₃	O	OCH ₂ C≡CH
2097	2,6-F ₂	O	OCH ₂ C≡CH
2098	2,6-Cl ₂	O	OCH ₂ C≡CH
2099	2,6-(CH ₃) ₂	O	OCH ₂ C≡CH

表 49

化合物 序号	$R^{12}, R^{22}, R^{32}, R^{42}, R^{52}$	Y^1	X^1
2100	2-F, 6-Cl	O	$OCH_2C\equiv CH$
2101	2,3,5-Cl ₃	O	$OCH_2C\equiv CH$
2102	2-Cl, 6-CH ₃	O	$OCH_2C\equiv CH$
2103	2-F, 6-CH ₃	O	$OCH_2C\equiv CH$
2104	2-F	O	$OCH_2CH_2C\equiv CH$
2105	2-Cl	O	$OCH_2CH_2C\equiv CH$
2106	2-Br	O	$OCH_2CH_2C\equiv CH$
2107	2-CF ₃	O	$OCH_2CH_2C\equiv CH$
2108	2-CH ₃	O	$OCH_2CH_2C\equiv CH$
2109	2-OCH ₃	O	$OCH_2CH_2C\equiv CH$
2110	2,6-F ₂	O	$OCH_2CH_2C\equiv CH$
2111	2,6-Cl ₂	O	$OCH_2CH_2C\equiv CH$
2112	2,6-(CH ₃) ₂	O	$OCH_2CH_2C\equiv CH$
2113	2-F, 6-Cl	O	$OCH_2CH_2C\equiv CH$
2114	2,3,5-Cl ₃	O	$OCH_2CH_2C\equiv CH$
2115	2-Cl, 6-CH ₃	O	$OCH_2CH_2C\equiv CH$
2116	2-F, 6-CH ₃	O	$OCH_2CH_2C\equiv CH$
2117	2-F	O	$OCH_2C\equiv CCH_3$
2118	2-Cl	O	$OCH_2C\equiv CCH_3$
2119	2-Br	O	$OCH_2C\equiv CCH_3$
2120	2-CF ₃	O	$OCH_2C\equiv CCH_3$
2121	2-CH ₃	O	$OCH_2C\equiv CCH_3$
2122	2-OCH ₃	O	$OCH_2C\equiv CCH_3$
2123	2,6-F ₂	O	$OCH_2C\equiv CCH_3$
2124	2,6-Cl ₂	O	$OCH_2C\equiv CCH_3$

表 50

化合物 序号	$R^{12}, R^{22}, R^{32}, R^{42}, R^{52}$	Y^1	X^1
2125	2,6-(CH ₃) ₂	O	OCH ₂ C≡CCH ₃
2126	2-F, 6-Cl	O	OCH ₂ C≡CCH ₃
2127	2,3,5-Cl ₃	O	OCH ₂ C≡CCH ₃
2128	2-Cl, 6-CH ₃	O	OCH ₂ C≡CCH ₃
2129	2-F, 6-CH ₃	O	OCH ₂ C≡CCH ₃
2130	2-F	O	S-Me
2131	2-Cl	O	S-Me
2132	2-Br	O	S-Me
2133	2-CF ₃	O	S-Me
2134	2-CH ₃	O	S-Me
2135	2-OCH ₃	O	S-Me
2136	2,6-F ₂	O	S-Me
2137	2,6-Cl ₂	O	S-Me
2138	2,6-(CH ₃) ₂	O	S-Me
2139	2-F, 6-Cl	O	S-Me
2140	2,3,5-Cl ₃	O	S-Me
2141	2-Cl, 6-CH ₃	O	S-Me
2142	2-F, 6-CH ₃	O	S-Me
2143	2-F	O	S-Et
2144	2-Cl	O	S-Et
2145	2-Br	O	S-Et
2146	2-CF ₃	O	S-Et
2147	2-CH ₃	O	S-Et
2148	2-OCH ₃	O	S-Et
2149	2,6-F ₂	O	S-Et

表 51 -

化合物 序号	$R^{12}, R^{22}, R^{32}, R^{42}, R^{52}$	Y^1	X^1
2150	2,6-Cl ₂	O	S-Et
2151	2,6-(CH ₃) ₂	O	S-Et
2152	2-F, 6-Cl	O	S-Et
2153	2,3,5-Cl ₃	O	S-Et
2154	2-Cl, 6-CH ₃	O	S-Et
2155	2-F, 6-CH ₃	O	S-Et
2156	2-F	O	S-nPr
2157	2-Cl	O	S-nPr
2158	2-Br	O	S-nPr
2159	2-CF ₃	O	S-nPr
2160	2-CH ₃	O	S-nPr
2161	2-OCH ₃	O	S-nPr
2162	2,6-F ₂	O	S-nPr
2163	2,6-Cl ₂	O	S-nPr
2164	2,6-(CH ₃) ₂	O	S-nPr
2165	2-F, 6-Cl	O	S-nPr
2166	2,3,5-Cl ₃	O	S-nPr
2167	2-Cl, 6-CH ₃	O	S-nPr
2168	2-F, 6-CH ₃	O	S-nPr
2169	2-F	O	S-nBu
2170	2-Cl	O	S-nBu
2171	2-Br	O	S-nBu
2172	2-CF ₃	O	S-nBu
2173	2-CH ₃	O	S-nBu
2174	2-OCH ₃	O	S-nBu

表 52 -

化合物 序号	$R^{12}, R^{22}, R^{32}, R^{42}, R^{52}$	Y^1	X^1
2175	2,6-F ₂	O	S-nBu
2176	2,6-Cl ₂	O	S-nBu
2177	2,6-(CH ₃) ₂	O	S-nBu
2178	2-F, 6-Cl	O	S-nBu
2179	2,3,5-Cl ₃	O	S-nBu
2180	2-Cl, 6-CH ₃	O	S-nBu
2181	2-F, 6-CH ₃	O	S-nBu
2182	2-F	O	S-iBu
2183	2-Cl	O	S-iBu
2184	2-Br	O	S-iBu
2185	2-CF ₃	O	S-iBu
2186	2-CH ₃	O	S-iBu
2187	2-OCH ₃	O	S-iBu
2188	2,6-F ₂	O	S-iBu
2189	2,6-Cl ₂	O	S-iBu
2190	2,6-(CH ₃) ₂	O	S-iBu
2191	2-F, 6-Cl	O	S-iBu
2192	2,3,5-Cl ₃	O	S-iBu
2193	2-Cl, 6-CH ₃	O	S-iBu
2194	2-F, 6-CH ₃	O	S-iBu
2195	2-F	O	S-Allyl
2196	2-Cl	O	S-Allyl
2197	2-Br	O	S-Allyl
2198	2-CF ₃	O	S-Allyl
2199	2-CH ₃	O	S-Allyl

表 53

化合物 序号	$R^{12}, R^{22}, R^{32}, R^{42}, R^{52}$	Y^1	X^1
2200	2-OCH ₃	O	S-Allyl
2201	2,6-F ₂	O	S-Allyl
2202	2,6-Cl ₂	O	S-Allyl
2203	2,6-(CH ₃) ₂	O	S-Allyl
2204	2-F, 6-Cl	O	S-Allyl
2205	2,3,5-Cl ₃	O	S-Allyl
2206	2-Cl, 6-CH ₃	O	S-Allyl
2207	2-F, 6-CH ₃	O	S-Allyl
2208	2-F	O	SCH ₂ -Allyl
2209	2-Cl	O	SCH ₂ -Allyl
2210	2-Br	O	SCH ₂ -Allyl
2211	2-CF ₃	O	SCH ₂ -Allyl
2212	2-CH ₃	O	SCH ₂ -Allyl
2213	2-OCH ₃	O	SCH ₂ -Allyl
2214	2,6-F ₂	O	SCH ₂ -Allyl
2215	2,6-Cl ₂	O	SCH ₂ -Allyl
2216	2,6-(CH ₃) ₂	O	SCH ₂ -Allyl
2217	2-F, 6-Cl	O	SCH ₂ -Allyl
2218	2,3,5-Cl ₃	O	SCH ₂ -Allyl
2219	2-Cl, 6-CH ₃	O	SCH ₂ -Allyl
2220	2-F, 6-CH ₃	O	SCH ₂ -Allyl
2221	2,6-Cl ₂	O	cPr
2222	2-CH ₃	O	cPr
2223	2,6-Cl ₂	O	OCH ₂ -cPr
2224	2-CH ₃	O	OCH ₂ -cPr

表 54 -

化合物 序号	$R^{12}, R^{22}, R^{32}, R^{42}, R^{52}$	Y^1	X^1
2225	2,6-Cl ₂	O	OCH ₂ CH ₂ Cl
2226	2-CH ₃	O	OCH ₂ CH ₂ Cl
2227	2,6-Cl ₂	O	OCH ₂ CH ₂ Ph
2228	2-CH ₃	O	OCH ₂ CH ₂ Ph
2229	2,6-Cl ₂	O	OCH ₂ C(Me)=CH ₂
2230	2-CH ₃	O	OCH ₂ C(Me)=CH ₂

表 55 -

化合物 序号	$R^{12}, R^{22}, R^{32}, R^{42}, R^{52}$	Y^1	X^1
2231	2-F	S	O-Me
2232	2-Cl	S	O-Me
2233	2-Br	S	O-Me
2234	2-CF ₃	S	O-Me
2235	2-CH ₃	S	O-Me
2236	2-OCH ₃	S	O-Me
2237	2,6-F ₂	S	O-Me
2238	2,6-Cl ₂	S	O-Me
2239	2,6-(CH ₃) ₂	S	O-Me
2240	2-F, 6-Cl	S	O-Me
2241	2,3,5-Cl ₃	S	O-Me
2242	2-Cl, 6-CH ₃	S	O-Me
2243	2-F, 6-CH ₃	S	O-Me
2244	2-F	S	O-Et
2245	2-Cl	S	O-Et
2246	2-Br	S	O-Et
2247	2-CF ₃	S	O-Et
2248	2-CH ₃	S	O-Et
2249	2-OCH ₃	S	O-Et
2250	2,6-F ₂	S	O-Et
2251	2,6-Cl ₂	S	O-Et
2252	2,6-(CH ₃) ₂	S	O-Et
2253	2-F, 6-Cl	S	O-Et
2254	2,3,5-Cl ₃	S	O-Et
2255	2-Cl, 6-CH ₃	S	O-Et

表 56 -

化合物 序号	$R^{12}, R^{22}, R^{32}, R^{42}, R^{52}$	Y^1	X^1
2256	2-F, 6-CH ₃	S	O-Et
2257	2-F	S	O-nPr
2258	2-Cl	S	O-nPr
2259	2-Br	S	O-nPr
2260	2-CF ₃	S	O-nPr
2261	2-CH ₃	S	O-nPr
2262	2-OCH ₃	S	O-nPr
2263	2,6-F ₂	S	O-nPr
2264	2,6-Cl ₂	S	O-nPr
2265	2,6-(CH ₃) ₂	S	O-nPr
2266	2-F, 6-Cl	S	O-nPr
2267	2,3,5-Cl ₃	S	O-nPr
2268	2-Cl, 6-CH ₃	S	O-nPr
2269	2-F, 6-CH ₃	S	O-nPr
2270	2-F	S	O-nBu
2271	2-Cl	S	O-nBu
2272	2-Br	S	O-nBu
2273	2-CF ₃	S	O-nBu
2274	2-CH ₃	S	O-nBu
2275	2-OCH ₃	S	O-nBu
2276	2,6-F ₂	S	O-nBu
2277	2,6-Cl ₂	S	O-nBu
2278	2,6-(CH ₃) ₂	S	O-nBu
2279	2-F, 6-Cl	S	O-nBu
2280	2,3,5-Cl ₃	S	O-nBu

表 57

化合物 序号	$R^{12}, R^{22}, R^{32}, R^{42}, R^{52}$	Y^1	X^1
2281	2-Cl, 6-CH ₃	S	O-nBu
2282	2-F, 6-CH ₃	S	O-nBu
2283	2-F	S	O-iBu
2284	2-Cl	S	O-iBu
2285	2-Br	S	O-iBu
2286	2-CF ₃	S	O-iBu
2287	2-CH ₃	S	O-iBu
2288	2-OCH ₃	S	O-iBu
2289	2,6-F ₂	S	O-iBu
2290	2,6-Cl ₂	S	O-iBu
2291	2,6-(CH ₃) ₂	S	O-iBu
2292	2-F, 6-Cl	S	O-iBu
2293	2,3,5-Cl ₃	S	O-iBu
2294	2-Cl, 6-CH ₃	S	O-iBu
2295	2-F, 6-CH ₃	S	O-iBu
2296	2-F	S	O-Allyl
2297	2-Cl	S	O-Allyl
2298	2-Br	S	O-Allyl
2299	2-CF ₃	S	O-Allyl
2300	2-CH ₃	S	O-Allyl
2301	2-OCH ₃	S	O-Allyl
2302	2,6-F ₂	S	O-Allyl
2303	2,6-Cl ₂	S	O-Allyl
2304	2,6-(CH ₃) ₂	S	O-Allyl
2305	2-F, 6-Cl	S	O-Allyl

表 58

化合物 序号	$R^{12}, R^{22}, R^{32}, R^{42}, R^{52}$	Y^1	X^1
2306	2,3,5-Cl ₃	S	O-Allyl
2307	2-Cl, 6-CH ₃	S	O-Allyl
2308	2-F, 6-CH ₃	S	O-Allyl
2309	2-F	S	OCH ₂ -Allyl
2310	2-Cl	S	OCH ₂ -Allyl
2311	2-Br	S	OCH ₂ -Allyl
2312	2-CF ₃	S	OCH ₂ -Allyl
2313	2-CH ₃	S	OCH ₂ -Allyl
2314	2-OCH ₃	S	OCH ₂ -Allyl
2315	2,6-F ₂	S	OCH ₂ -Allyl
2316	2,6-Cl ₂	S	OCH ₂ -Allyl
2317	2,6-(CH ₃) ₂	S	OCH ₂ -Allyl
2318	2-F, 6-Cl	S	OCH ₂ -Allyl
2319	2,3,5-Cl ₃	S	OCH ₂ -Allyl
2320	2-Cl, 6-CH ₃	S	OCH ₂ -Allyl
2321	2-F, 6-CH ₃	S	OCH ₂ -Allyl
2322	2-F	S	OCH ₂ C≡CH
2323	2-Cl	S	OCH ₂ C≡CH
2324	2-Br	S	OCH ₂ C≡CH
2325	2-CF ₃	S	OCH ₂ C≡CH
2326	2-CH ₃	S	OCH ₂ C≡CH
2327	2-OCH ₃	S	OCH ₂ C≡CH
2328	2,6-F ₂	S	OCH ₂ C≡CH
2329	2,6-Cl ₂	S	OCH ₂ C≡CH
2330	2,6-(CH ₃) ₂	S	OCH ₂ C≡CH

表 59

化合物 序号	$R^{12}, R^{22}, R^{32}, R^{42}, R^{52}$	Y^1	X^1
2331	2-F, 6-Cl	S	$OCH_2C\equiv CH$
2332	2,3,5-Cl ₃	S	$OCH_2C\equiv CH$
2333	2-Cl, 6-CH ₃	S	$OCH_2C\equiv CH$
2334	2-F, 6-CH ₃	S	$OCH_2C\equiv CH$
2335	2-F	S	$OCH_2CH_2C\equiv CH$
2336	2-Cl	S	$OCH_2CH_2C\equiv CH$
2337	2-Br	S	$OCH_2CH_2C\equiv CH$
2338	2-CF ₃	S	$OCH_2CH_2C\equiv CH$
2339	2-CH ₃	S	$OCH_2CH_2C\equiv CH$
2340	2-OCH ₃	S	$OCH_2CH_2C\equiv CH$
2341	2,6-F ₂	S	$OCH_2CH_2C\equiv CH$
2342	2,6-Cl ₂	S	$OCH_2CH_2C\equiv CH$
2343	2,6-(CH ₃) ₂	S	$OCH_2CH_2C\equiv CH$
2344	2-F, 6-Cl	S	$OCH_2CH_2C\equiv CH$
2345	2,3,5-Cl ₃	S	$OCH_2CH_2C\equiv CH$
2346	2-Cl, 6-CH ₃	S	$OCH_2CH_2C\equiv CH$
2347	2-F, 6-CH ₃	S	$OCH_2CH_2C\equiv CH$
2348	2-F	S	$OCH_2C\equiv CCH_3$
2349	2-Cl	S	$OCH_2C\equiv CCH_3$
2350	2-Br	S	$OCH_2C\equiv CCH_3$
2351	2-CF ₃	S	$OCH_2C\equiv CCH_3$
2352	2-CH ₃	S	$OCH_2C\equiv CCH_3$
2353	2-OCH ₃	S	$OCH_2C\equiv CCH_3$
2354	2,6-F ₂	S	$OCH_2C\equiv CCH_3$
2355	2,6-Cl ₂	S	$OCH_2C\equiv CCH_3$

表 60

化合物 序号	$R^{12}, R^{22}, R^{32}, R^{42}, R^{52}$	Y^1	X^1
2356	2,6-(CH ₃) ₂	S	OCH ₂ C≡CCH ₃
2357	2-F, 6-Cl	S	OCH ₂ C≡CCH ₃
2358	2,3,5-Cl ₃	S	OCH ₂ C≡CCH ₃
2359	2-Cl, 6-CH ₃	S	OCH ₂ C≡CCH ₃
2360	2-F, 6-CH ₃	S	OCH ₂ C≡CCH ₃
2361	2,6-Cl ₂	S	cPr
2362	2-CH ₃	S	cPr
2363	2,6-Cl ₂	S	OCH ₂ -cPr
2364	2-CH ₃	S	OCH ₂ -cPr
2365	2,6-Cl ₂	S	OCH ₂ CH ₂ Cl
2366	2-CH ₃	S	OCH ₂ CH ₂ Cl
2367	2,6-Cl ₂	S	OCH ₂ CH ₂ Ph
2368	2-CH ₃	S	OCH ₂ CH ₂ Ph
2369	2,6-Cl ₂	S	OCH ₂ C(Me)=CH ₂
2370	2-CH ₃	S	OCH ₂ C(Me)=CH ₂
2371	2-F	O	Me
2372	2-Cl	O	Me
2373	2-Br	O	Me
2374	2-CF ₃	O	Me
2375	2-CH ₃	O	Me
2376	2-OCH ₃	O	Me
2377	2,6-F ₂	O	Me
2378	2,6-Cl ₂	O	Me
2379	2,6-(CH ₃) ₂	O	Me
2380	2-F, 6-Cl	O	Me

表 61 -

化合物 序号	$R^{12}, R^{22}, R^{32}, R^{42}, R^{52}$	Y^1	X^1
2381	2,3,5-Cl ₃	O	Me
2382	2-Cl, 6-CH ₃	O	Me
2383	2-F, 6-CH ₃	O	Me
2384	2-F	O	Et
2385	2-Cl	O	Et
2386	2-Br	O	Et
2387	2-CF ₃	O	Et
2388	2-CH ₃	O	Et
2389	2-OCH ₃	O	Et
2390	2,6-F ₂	O	Et
2391	2,6-Cl ₂	O	Et
2392	2,6-(CH ₃) ₂	O	Et
2393	2-F, 6-Cl	O	Et
2394	2,3,5-Cl ₃	O	Et
2395	2-Cl, 6-CH ₃	O	Et
2396	2-F, 6-CH ₃	O	Et
2397	2-F	O	nPr
2398	2-Cl	O	nPr
2399	2-Br	O	nPr
2400	2-CF ₃	O	nPr
2401	2-CH ₃	O	nPr
2402	2-OCH ₃	O	nPr
2403	2,6-F ₂	O	nPr
2404	2,6-Cl ₂	O	nPr
2405	2,6-(CH ₃) ₂	O	nPr

表 62

化合物 序号	$R^{12}, R^{22}, R^{32}, R^{42}, R^{52}$	Y^1	X^1
2406	2-F, 6-Cl	O	nPr
2407	2,3,5-Cl ₃	O	nPr
2408	2-Cl, 6-CH ₃	O	nPr
2409	2-F, 6-CH ₃	O	nPr
2410	2-F	O	nBu
2411	2-Cl	O	nBu
2412	2-Br	O	nBu
2413	2-CF ₃	O	nBu
2414	2-CH ₃	O	nBu
2415	2-OCH ₃	O	nBu
2416	2,6-F ₂	O	nBu
2417	2,6-Cl ₂	O	nBu
2418	2,6-(CH ₃) ₂	O	nBu
2419	2-F, 6-Cl	O	nBu
2420	2,3,5-Cl ₃	O	nBu
2421	2-Cl, 6-CH ₃	O	nBu
2422	2-F, 6-CH ₃	O	nBu
2423	2-F	O	nPen
2424	2-Cl	O	nPen
2425	2-Br	O	nPen
2426	2-CF ₃	O	nPen
2427	2-CH ₃	O	nPen
2428	2-OCH ₃	O	nPen
2429	2,6-F ₂	O	nPen
2430	2,6-Cl ₂	O	nPen

下式所示化合物:

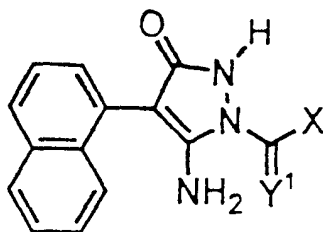


表 63

化合物 序号	$R^{12}, R^{22}, R^{32}, R^{42}, R^{52}$	Y^1	X^1
2431	2,6-(CH ₃) ₂	O	nPen
2432	2-F, 6-Cl	O	nPen
2433	2,3,5-Cl ₃	O	nPen
2435	2-Cl, 6-CH ₃	O	nPen

表 64 -

化合物 序号	Y ¹	X ¹
2436	O	Me
2437	O	Et
2438	O	nPr
2439	O	nBu
2440	O	nPen
2441	O	cPr
2442	O	CH ₂ Ph
2443	O	O-Me
2444	O	O-Et
2445	O	O-nPr
2446	O	O-nBu
2447	O	O-iBu
2448	O	O-Allyl
2449	O	OCH ₂ C≡CH
2450	O	OCH ₂ CH ₂ C≡CH
2451	O	OCH ₂ C≡CCH ₃
2452	O	O-Me
2453	O	O-Et
2454	O	O-nPr
2455	O	O-nBu
2456	O	O-iBu
2457	O	O-Allyl
2458	O	OCH ₂ C≡CH
2459	O	OCH ₂ CH ₂ C≡CH
2560	O	OCH ₂ C≡CCH ₃

[在上述表 I-64 中, Me 代表甲基, Et 代表乙基, nPr 代表正丙基, iPr 表示异丙基, cPr 代表环丙基, nBu 代表正丁基, sBu 代表仲丁基, iBu 代表异丁基, nPen 代表正戊基, Allyl 代表 2-丙烯基, 以及 Ph 代表苯基。在化合物含有不对称碳原子的情况下, 它包括旋光化合物之一以及它们的混合物]

下面示出了本发明一些化合物的熔点。

化合物 18: 170.3°C

化合物 31: 160.2°C

化合物 164: 168.7°C

化合物 177: 142.3°C

化合物 281: 150.6°C

化合物 291: 92.9°C

化合物 294: 163.3°C

化合物 327: 111.2°C

化合物 590: 146.7°C

化合物 333: 150.9°C

化合物 359: 132.7°C

化合物 372: 121.1°C

化合物 385: 143.7°C

化合物 586: 148.2°C

化合物 587: 89.8°C

下面给出了本发明某些化合物的 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) 数据。

化合物 87: 7.15-7.3 (4H), 5.8 (2H), 3.15 (1H), 2.8 (2H), 2.27 (3H), 1.8-2.2 (2H), 1.36 (3H), 1.24 (3H), 1.01 (3H).

化合物 278: 7.16-7.24 (4H), 5.5 (2H), 4.41 (2H), 3.8 (1H), 2.27 (3H), 2.1 (1H), 1.7 (1H), 1.43 (3H), 1.32 (3H), 1.00 (3H).

化合物 878: 7.8-7.9 (3H), 7.46-7.50 (4H), 5.68 (2H), 4.43 (2H), 4.13 (1H), 1.47 (9H).

下面示出了一些中间体 A 的 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) 数据。

化合物 1014: 7.23-7.46 (4H), 4.86 (2H), 4.15 (1H), 1.55-1.8 (2H), 1.22 (3H), 0.91 (3H).

化合物 1020: 7.4 (1H), 7.2-7.3 (2H), 4.83 (2H), 4.15 (1H), 1.55-1.8 (2H), 1.23 (3H), 0.92 (3H).

化合物 1026: 7.80-7.86 (3H), 7.42-7.50 (4H), 4.83 (2H), 4.43 (1H), 1.29 (6H).

下面给出本发明化合物的剂型实施例。在剂型实施例的描述中, 所有“份”数均指重量份, 但另有说明除外。本发明化合物以表 1-40 中的化合物序号表示。

制剂实施例 1

将 50 份化合物 1-940 中的每一种化合物、3 份木素磺酸钙、2 份十二烷基硫酸钠和 45 份合成的水合二氧化硅充分研磨混合, 得到可湿性粉剂。

制剂实施例 2

将 25 份化合物 1-940 中的每一种化合物、3 份聚氧乙烯脱水山梨糖醇单油酸酯、3 份 CMC 以及 69 份水混合, 并湿磨至活性成分的粒度小于 5 微米, 得到悬浮剂。

制剂实施例 3

将 2 份化合物 1-940 中的每一种化合物、88 份高岭土和 10 份滑石一起充分研磨并混合, 得到粉剂。

制剂实施例 4

将 2 份化合物 1-940 中的每一种化合物、1 份合成的水合二氧化硅、2 份木素磺酸钙、30 份膨润土以及 65 份高岭土一起充分研磨混合, 然后加水充分捏合所得混合物, 造粒并干燥, 得到颗粒剂。

制剂实施例 5

将 20 份化合物 1-940 中的每一种化合物和 1.5 份山梨糖醇三油酸酯与含 2 份聚乙烯醇的 28.5 份水溶液混合, 用砂磨机研磨混合物成细粒 (至小于 3 微米粒度)。向此研磨混合物中加入 40 份其中含有 0.05

份黄原胶和 0.1 份铝镁硅酸盐的水溶液，接着再加入 10 份丙三醇，搅拌混合后得到 20% 水悬液。

本发明化合物作为植物病害防治剂的用途通过试验实施例举例说明。所用的本发明化合物以表 1-40 中给出的化合物序号表示。

通过肉眼观测试验时试验植株病态斑点的面积比，并比较未处理（对照）部分与化合物处理部分的斑点总面积，确定本发明化合物对植物病害的防治效果。

试验实施例：黄瓜灰霉病 (*Botrytis cinerea*) 防治效果试验（预防作用）

在填充有砂壤土的塑料盆内播种黄瓜籽（品种：Sagami hanpaku），温室发芽并生长 12 天。按照制剂实施例 1 的方法制备下列化合物的可湿性粉剂：化合物 18、31、87、151、164、177、190、203、216、229、242、255、278、281、294、327、330、333、346、356、359、372、385、408、411、463、499、(+)-499、(-)-499、502、(+)-502、(-)-502、551、574、578、582、595 和 621，并将这些可湿性粉剂都加水稀释至预定浓度(200 ppm)。将如此制得的每一种溶液喷洒到黄瓜的叶茎上，使溶液充分存积于叶表面。风干喷洒植株，在黄瓜叶表面接种含有黄瓜灰霉病真菌菌丝 (hyphae) 的 PDA 培养基。将试验塑料盆在 10℃ 潮湿环境中放置 4 天，然后检测化合物对黄瓜灰霉病的防治效果。结果显示，化合物处理部分植株的病态斑点面积比未处理部分植株低 10%。

发明效果

本发明化合物对植物病害具有良好的防治作用。