

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.



# [12] 发明专利申请公布说明书

C07D 401/04 (2006.01)

A01N 43/56 (2006.01)

A01P 7/04 (2006.01)

[21] 申请号 200910070429.7

[43] 公开日 2010年3月3日

[11] 公开号 CN 101659655A

[22] 申请日 2009.9.15

[21] 申请号 200910070429.7

[71] 申请人 南开大学

地址 300071 天津市南开区卫津路 94 号

[72] 发明人 李正名 赵毓 冯启 王宝雷

李玉新 李永强 熊丽霞 王素华

[74] 专利代理机构 天津佳盟知识产权代理有限公司

代理人 侯力

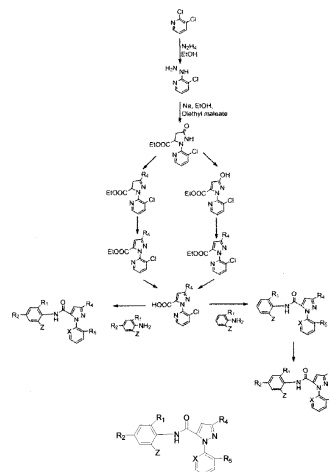
权利要求书 1 页 说明书 20 页 附图 1 页

## [54] 发明名称

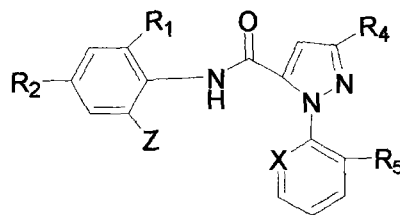
一类吡啶酰胺衍生物及其应用

## [57] 摘要

一类吡啶酰胺衍生物，通过在现有的吡啶酰胺类化合物基础上，引入了醚键或酯键，并将硝基或七氟异丙基引入吡啶酰胺类化合物中，其具有如下通式。本发明的技术效果是：在改善了原有化合物脂溶性的同时，也提高了杀虫活性，特别对鳞翅目害虫如东方粘虫，小菜蛾，甜菜夜蛾等十分有效，是一种具有广阔应用前景的杀虫剂。



1. 一类吡唑酰胺衍生物，其特征在于具有如下结构式：



式中：

X 是 C 或 N；

Z 是 H、卤素、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷基或  $\text{C}(=\text{O})\text{Y-R}_3$ ；

Y 是 O, S 或 N；

R<sub>1</sub> 是 H、卤素、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷基或 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷氧基；

R<sub>2</sub> 是 H、卤素、氰基、硝基、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷基或卤代 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷基；

R<sub>3</sub> 是 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷基、卤代 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷基、C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>烯基、卤代 C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>烯基、C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>炔基、卤代 C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>炔基、C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>环烷基或卤代 C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>环烷基；

R<sub>4</sub> 是卤素、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷氧基、卤代 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷氧基、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷硫基、卤代 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷硫基、C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>烯氧基、卤代 C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>烯氧基、C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>炔氧基、卤代 C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>炔氧基、C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>烷酰氧基或卤代 C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>烷酰氧基；

R<sub>5</sub> 是 H 或卤素；

在上述衍生物的定义中，所用术语不论单独使用还是用在复合词中，代表如下取代基：

卤素为氟、氯、溴或碘；

烷基为直链或支链烷基；

卤代烷基为直链或支链烷基，在这些烷基上的氢原子可以部分或全部被卤原子取代；“卤代烯基”、“卤代炔基”和“卤代环烷基”的定义与术语“卤代烷基”相同；

烯基为有 2-6 个碳原子的直链或支链并可在任何位置上存在有双键；

炔基为有 2-6 个碳原子的直链或支链并可在任何位置上存在有三键。

2. 根据权利要求 1 所述的一类吡唑酰胺衍生物，其特征在于：所述任何一种吡唑酰胺衍生物均可用于制备农用化学杀虫剂。

## 一类吡唑酰胺衍生物及其应用

## 技术领域

本发明涉及农用化学杀虫剂的合成技术，特别是一类吡唑酰胺衍生物及其应用。

## 背景技术

无脊椎动物害虫的防治在实现高种植效率中极为重要。无脊椎动物害虫对生长和贮存的农作物的损害会引起生产率的显著降低，并因此导致消费者的花费增加。同时害虫的防治在林、牧、副、渔以及公共卫生中也很重要。虽然市场上已有很多害虫防治剂，但是由于市场的不断扩大以及害虫的抗性、药物的使用寿命等问题和人们对环境的日益重视，需要科学家们不断研究，进而开发出更有效、低成本、低毒、对环境安全和具有不同种作用方式的杀虫剂品种。

邻甲酰胺基苯甲酰胺类（鱼尼丁受体类）衍生物是近几年开发的防治鳞翅目害虫的有效杀虫剂。日本农药公司、美国杜邦公司以及拜耳农科申请了大量的专利，报道了大量的化合物。

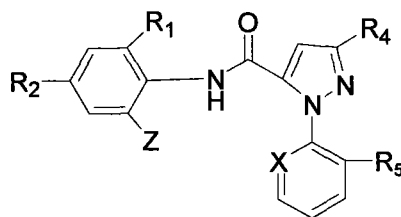
为设计并合成具有杀虫生物活性的新衍生物，并改善此类化合物的脂溶性，我们将醚键或酯键引入了化合物中，并将硝基或七氟异丙基引入了化合物中，设计并合成了未见文献报道的一类吡唑酰胺类衍生物，生物活性测试表明，此类衍生物具有很高的杀虫活性。

## 发明内容

本发明的目的在于针对上述技术分析，提供一类能够改善了原有化合物脂溶性和提高杀虫活性的吡唑酰胺衍生物及其应用。

本发明的技术方案如下：

一类吡唑酰胺衍生物，其特征在于具有如下结构式：



式中：

X 是 C 或 N；

Z 是 H、卤素、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基或  $\text{C}(=\text{O})\text{Y-R}_3$ ；

Y 是 O, S 或 N；

R<sub>1</sub>是H、卤素、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷基或C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷氧基；

R<sub>2</sub>是H、卤素、氰基、硝基、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷基或卤代C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷基；

R<sub>3</sub>是C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷基、卤代C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷基、C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>烯基、卤代C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>烯基、C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>炔基、卤代C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>炔基、C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>环烷基或卤代C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>环烷基；

R<sub>4</sub>是卤素、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷氧基、卤代C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷氧基、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷硫基、卤代C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷硫基、C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>烯氧基、卤代C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>烯氧基、C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>炔氧基、卤代C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>炔氧基、C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>烷酰氧基或卤代C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>烷酰氧基；

R<sub>5</sub>是H或卤素；

在上述衍生物的定义中，所用术语不论单独使用还是用在复合词中，代表如下取代基：

卤素为氟、氯、溴或碘；

烷基为直链或支链烷基；

卤代烷基为直链或支链烷基，在这些烷基上的氢原子可以部分或全部被卤原子取代；

“卤代烯基”、“卤代炔基”和“卤代环烷基”的定义与术语“卤代烷基”相同；

烯基为有2-6个碳原子的直链或支链并可在任何位置上存在有双键；

炔基为有2-6个碳原子的直链或支链并可在任何位置上存在有三键。

所述任何一种吡唑酰胺衍生物均可用于制备农用化学杀虫剂。

本发明的技术效果是：通过在现有的吡唑酰胺类化合物基础上，引入了醚键或酯键，并将硝基或七氟异丙基引入吡唑酰胺类化合物中，在改善了原有化合物脂溶性的同时，也提高了杀虫活性。

## 附图说明

附图为该吡唑酰胺衍生物合成步骤示意图。

## 具体实施方式

以下结合实施例来进一步说明本发明，其目的是能更好的理解本发明的内容乃体现本发明的实质性特点，因此所举之例不应视为对本发明保护范围的限制。

### 实施例1

3-乙酰氧基-1-(3-氯-2-吡啶基)-N-[4-氯-2-甲基-6-(((甲基)氨基)-羰基)苯基]-1*H*-吡唑-5-甲酰胺（衍生物01）的合成：

#### 步骤A：制备3-氯-2-胂基吡啶

将200 mL 50%水合胂于室温下缓慢加入到2,3-二氯吡啶(73.5g, 0.5 mol)的乙醇(300 mL)溶液中，反应混合物回流36 h，冷却至室温；过滤收集白色针状固体，用冷的乙醇(3×50 mL)洗涤固体得3-氯-2-胂基吡啶67.5g。

#### 步骤B：制备1-(3-氯-2-吡啶基)-3-吡唑烷酮-5-甲酸乙酯

在500 mL三颈圆底烧瓶中加入200 mL乙醇，慢慢加入金属钠(6.9g, 0.3 mol)，当所有的金属钠反应完全，反应液被加热至回流，并在回流状态下加入3-氯-2-胂基吡啶

(39.82 g, 0.277 mol)。反应混合物回流 10 min 后, 开始慢慢滴加马来酸二乙酯 (51.65g, 0.3 mol), 滴毕继续回流 30 min, 然后降温至 65°C, 向反应液中滴加冰醋酸 (30 g, 0.51 mol), 至反应液为弱酸性, 脱去大部分溶剂得残余物, 抽滤, 把固体用 50% 的乙醇洗涤, 过滤得白色固体 2-(3-氯-2-吡啶基)-5-羟基吡啶-3-甲酸乙酯 36.6 g。

步骤 C: 制备 3-羟基-1-(3-氯-2-吡啶基)-1*H*-吡啶-5-甲酸乙酯

将 1-(3-氯-2-吡啶基)-3-吡啶烷酮-5-甲酸乙酯 (10 g, 37 mmol) 溶于 100ml 乙腈及浓硫酸 (98%, 7.2 g, 74 mmol), 室温搅拌 10 min 后, 加入  $K_2S_2O_8$  (15 g, 56 mmol), 反应混合物回流反应 4 h, 降温至 60°C, 趁热过滤除去无机盐, 乙腈 (50mL) 洗涤, 减压脱去大部分溶剂, 将溶液倒入 150 mL 水中, 乙酸乙酯萃取, 干燥, 经柱层析得产品 3-羟基-1-(3-氯-2-吡啶基)-1*H*-吡啶-5-甲酸乙酯 6.67g。

步骤 D: 制备 3-羟基-1-(3-氯-2-吡啶基)-1*H*-吡啶-5-甲酸

将 3-羟基-1-(3-氯-2-吡啶基)-1*H*-吡啶-5-甲酸乙酯 (2.16g, 8 mmol) 溶于 30 mL THF, 5 mL 水和 NaOH (0.8 g, 20 mmol), 反应混合物室温搅拌反应 6 h, 减压脱去大部分溶剂, 加水稀释, 用浓盐酸调至 pH 1.5, 析出固体, 抽滤, 干燥得 3-羟基-1-(3-氯-2-吡啶基)-1*H*-吡啶-5-甲酸 1.85 g。

步骤 E: 制备 3-乙酰氧基-1-(3-氯-2-吡啶基)-1*H*-吡啶-5-甲酸

将 3-羟基-1-(3-氯-2-吡啶基)-1*H*-吡啶-5-甲酸 (1.8 g, 7.5 mmol) 溶于 20 mL THF 和加入吡啶 (1.47 g, 18.7 mmol), 室温下滴加乙酸酐 (1.91 g, 18.7 mmol), 滴毕加热回流 2 h, 减压脱去大部分溶剂, 加水稀释, 浓盐酸酸化, 有白色固体析出, 乙酸乙酯萃取, 干燥, 脱溶得 3-乙酰氧基-1-(3-氯-2-吡啶基)-1*H*-吡啶-5-甲酸 1.68g。

步骤 F: 制备 3-乙酰氧基-1-(3-氯-2-吡啶基)-*N*-[4-氯-2-甲基-6-[(*N*-甲基氨基)-羰基]苯基]-1*H*-吡啶-5-甲酰胺

将 3-乙酰氧基-1-(3-氯-2-吡啶基)-1*H*-吡啶-5-甲酸 (0.3 g, 1.07 mmol) 溶于 20 mL 二氯甲烷, 加入草酰氯 (0.2 g, 1.6 mmol) 和两滴 DMF, 反应混合物在室温反应 3 h, 减压蒸除溶剂得酰氯粗品; 在冰浴下, 酰氯溶于 10 mL 四氢呋喃中, 慢慢滴入 *N*-甲基-2-氨基-3-甲基-5-氯苯甲酰胺 (0.25 g, 1.28 mmol) 与三乙胺 (0.16 g, 1.6 mmol) 的 20 mL 四氢呋喃溶液中, 室温搅拌 6 h。减压脱去大部分溶剂, 向反应瓶中加入二氯甲烷 (60 mL), 然后分别用水和饱和食盐水溶液洗涤有机层, 无水  $Na_2SO_4$  干燥, 减压脱溶, 再经减压柱层析得到标题化合物, 0.36g 白色粉末, m. p. 188-189°C。

实施例 2

3-乙酰氧基-1-(3-氯-2-吡啶基)-*N*-[4-溴-2-甲基-6-[(*N*-异丙基氨基)-羰基]苯基]-1*H*-吡啶-5-甲酰胺 (衍生物 15) 的合成:

步骤 A: 制备 2-氨基-3-甲基-5-溴苯甲酸

将 2-氨基-3-甲基苯甲酸 (10 g, 66 mmol) 溶于 50 mL DMF, 缓慢分次向其中加入 NBS (11.7 g, 66 mmol), 然后加热至 100°C, 反应 2 h, 冷却后倒入 200 mL 冰水中, 有白色

固体出现，过滤，将固体用乙酸乙酯溶解，干燥，脱溶得灰白色固体，乙醚洗涤得 2-氨基-3-甲基-5-溴苯甲酸为白色固体 12.9 g。

步骤 B: 制备 N-异丙基-2-氨基-3-甲基-5-溴苯甲酰胺

将 2-氨基-3-甲基-5-溴苯甲酸 (3.7 g, 20 mmol) 溶于 40 mL 二氯亚砷，回流 4 h，减压脱除二氯亚砷，将残余物溶于 20 mL 四氢呋喃，冰盐浴下，缓慢滴入异丙胺 (11.8 g, 200 mmol) 的四氢呋喃溶液中，滴毕在室温下搅拌 8 h，脱除四氢呋喃，乙酸乙酯溶解，水洗，有机层干燥，脱溶后柱层析得 N-异丙基-2-氨基-3-甲基-5-溴苯甲酰胺 3.7 g。

步骤 C: 制备 3-乙酰氧基-1-(3-氯-2-吡啶基)-N-[4-溴-2-甲基-6-(((异丙基)氨基)-羰基]苯基]-1H-吡啶-5-甲酰胺

将 3-乙酰氧基-1-(3-氯-2-吡啶基)-1H-吡啶-5-甲酸 (0.3 g, 1.07 mmol) 溶于 20 mL 二氯甲烷，加入草酰氯 (0.2 g, 1.6 mmol) 和两滴 DMF，反应混合物在室温反应 3 h，减压蒸除溶剂得酰氯粗品。在冰浴下，酰氯溶于 10 mL 四氢呋喃中，慢慢滴入 N-异丙基-2-氨基-3-甲基-5-溴苯甲酰胺 (0.35 g, 1.28 mmol) 与三乙胺 (0.16 g, 1.6 mmol) 的 20 mL 四氢呋喃溶液中，室温搅拌 6 h。减压脱去大部分溶剂，向反应瓶中加入二氯甲烷 (60 mL)，然后分别用水和饱和食盐水溶液洗涤有机层，无水 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 干燥，减压脱溶，再经减压柱层析得到标题化合物，0.41g 白色粉末，m. p. 203-205℃。

实施例 3

3-三氟乙氧基-1-(3-氯-2-吡啶基)-N-[4-氯-2-甲基-6-(((环丙基)氨基)-羰基]苯基]-1H-吡啶-5-甲酰胺 (衍生物 18) 的合成:

步骤 A: 制备 3-三氟乙氧基-1-(3-氯-2-吡啶基)-1H-吡啶-5-甲酸乙酯

将 3-羟基-1-(3-氯-2-吡啶基)-1H-吡啶-5-甲酸乙酯 (1.0 g, 3.7 mmol) 溶于 20 mL DMF 和加入碳酸钾 (0.76 g, 5.5 mmol)，加热至 100℃ 下滴入三氟碘乙烷 (0.94 g, 4.4 mmol)，滴毕继续反应 3 h，加水稀释，乙酸乙酯萃取，干燥，脱溶得 3-三氟乙氧基-1-(3-氯-2-吡啶基)-1H-吡啶-5-甲酸乙酯 1.30g。

步骤 B: 制备 3-三氟乙氧基-1-(3-氯-2-吡啶基)-1H-吡啶-5-甲酸

将 3-三氟乙氧基-1-(3-氯-2-吡啶基)-1H-吡啶-5-甲酸乙酯 (1.3 g, 3.7 mmol) 溶于 20 mL 甲醇，室温下滴加氢氧化钠 (0.18 g, 4.5 mmol) 水溶液 4 mL，滴毕继续反应 5 h，减压脱去大部分溶剂，加水稀释，乙酸乙酯萃出未反应的原料及杂质，水层用浓盐酸酸化，有白色固体析出，乙酸乙酯萃取，干燥，脱溶得 3-三氟乙氧基-1-(3-氯-2-吡啶基)-1H-吡啶-5-甲酸 1.15g。

步骤 C: 制备 2-氨基-3-甲基-5-氯苯甲酸

将 2-氨基-3-甲基苯甲酸 (10 g, 66 mmol) 溶于 50 mL DMF，缓慢分次向其中加入 NCS (8.8 g, 66 mmol)，然后加热至 100℃，反应 2 h，冷却后倒入 200 mL 冰水中，有白色固体出现，过滤，将固体用乙酸乙酯溶解，干燥，脱溶得灰白色固体，乙醚洗涤得 2-氨基-3-甲基-5-氯苯甲酸为白色固体 8.6 g。

**步骤 D: 制备 N-环丙基-2-氨基-3-甲基-5-氯苯甲酰胺**

将 2-氨基-3-甲基-5-氯苯甲酸 (3.3 g, 18 mmol) 溶于 30 mL 二氯亚砒, 回流 4 h, 减压脱除二氯亚砒, 将残余物溶于 20 mL 四氢呋喃, 冰盐浴下, 缓慢滴入环丙胺 (9.9 g, 180 mmol) 的四氢呋喃溶液中, 滴毕在室温下搅拌 8 h, 脱除四氢呋喃, 乙酸乙酯溶解, 水洗, 有机层干燥, 脱溶后柱层析得 N-环丙基-2-氨基-3-甲基-5-氯苯甲酰胺 2.6 g。

**步骤 E: 制备 3-三氟乙氧基-1-(3-氯-2-吡啶基)-N-[4-氯-2-甲基-6-(((环丙基)氨基)-羰基)苯基]-1H-吡啶-5-甲酰胺**

将 3-三氟乙氧基-1-(3-氯-2-吡啶基)-1H-吡啶-5-甲酸 (0.3 g, 1.07 mmol) 溶于 20 mL 二氯甲烷, 加入草酰氯 (0.2 g, 1.6 mmol) 和两滴 DMF, 反应混合物在室温反应 3 h, 减压蒸除溶剂得酰氯粗品。在冰浴下, 酰氯溶于 10 mL 四氢呋喃中, 慢慢滴入 N-环丙基-2-氨基-3-甲基-5-氯苯甲酰胺 (0.28 g, 1.28 mmol) 与三乙胺 (0.16 g, 1.6 mmol) 的 20 mL 四氢呋喃溶液中, 室温搅拌 6 h。减压脱去大部分溶剂, 向反应瓶中加入二氯甲烷 (60 mL), 然后分别用水和饱和食盐水溶液洗涤有机层, 无水 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 干燥, 减压脱溶, 再经减压柱层析得到标题化合物, 0.29 g 白色粉末, m. p. 211-213°C。

**实施例 4**

3-三氟乙氧基-1-(3-氯-2-吡啶基)-N-[4-氯-2-甲基-6-(甲氧基-羰基)苯基]-1H-吡啶-5-甲酰胺 (衍生物 33) 的合成:

**步骤 A: 制备 2-氨基-3-甲基-5-氯苯甲酸甲酯**

将 2-氨基-3-甲基-5-氯苯甲酸 (2.5 g, 13.4 mmol) 溶于 20 mL 二氯亚砒, 回流 4 h, 减压脱除二氯亚砒, 将残余物溶于 10 mL 四氢呋喃, 冰盐浴下, 缓慢滴入甲醇 15 mL 与四氢呋喃 15 mL 的混合溶液中, 滴毕在室温下搅拌 8 h, 脱除大部分溶剂, 乙酸乙酯溶解, 水洗, 有机层干燥, 脱溶后柱层析得 2-氨基-3-甲基-5-氯苯甲酸甲酯 1.9 g。

**步骤 B: 制备 3-三氟乙氧基-1-(3-氯-2-吡啶基)-N-[4-氯-2-甲基-6-(甲氧基-羰基)苯基]-1H-吡啶-5-甲酰胺**

将 3-三氟乙氧基-1-(3-氯-2-吡啶基)-1H-吡啶-5-甲酸 (0.3 g, 1.07 mmol) 溶于 20 mL 二氯甲烷, 加入草酰氯 (0.2 g, 1.6 mmol) 和两滴 DMF, 反应混合物在室温反应 3 h, 减压蒸除溶剂得酰氯粗品。在冰浴下, 酰氯溶于 10 mL 二氯甲烷中, 慢慢滴入 2-氨基-3-甲基-5-氯苯甲酸甲酯 (0.25 g, 1.28 mmol) 与三乙胺 (0.16 g, 1.6 mmol) 的 20 mL 二氯甲烷溶液中, 室温搅拌 6 h。向反应瓶中加入二氯甲烷 (30 mL), 然后分别用水和饱和食盐水溶液洗涤有机层, 无水 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 干燥, 减压脱溶, 再经减压柱层析得到标题化合物, 0.26 g 白色粉末, m. p. 50-52°C。

**实施例 5**

3-溴-1-(3-氯-2-吡啶基)-N-[4-硝基-2-甲基-6-(((甲基)氨基)-羰基)苯基]-1H-吡啶-5-甲酰胺 (衍生物 95) 的合成:

**步骤 A: 制备 3-溴-1-(3-氯-2-吡啶基)-N-[2-甲基-6-(((甲基)氨基)-羰基)苯基]-1H-**

### 吡啶-5-甲酰胺

将 3-溴-1-(3-氯-2-吡啶基)-1*H*-吡啶-5-甲酸 (0.30g, 1.00 mmol) 溶于 20 mL 二氯甲烷, 加入草酰氯 (0.2 g, 1.6 mmol) 和两滴 DMF, 反应混合物在室温反应 3 h, 减压蒸除溶剂得酰氯粗品。在冰浴下, 酰氯溶于 10 mL 四氢呋喃中, 慢慢滴入 *N*-甲基-2-氨基-3-甲基苯甲酰胺 (0.25 g, 1.28 mmol) 与三乙胺 (0.16 g, 1.6 mmol) 的 20 mL 四氢呋喃溶液中, 室温搅拌 6 h。减压脱去大部分溶剂, 向反应瓶中加入二氯甲烷 (60 mL), 然后分别用水和饱和食盐水溶液洗涤有机层, 无水 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 干燥, 减压脱溶, 再经减压柱层析得到标题化合物, 0.38g 白色粉末, m. p. 223-225°C。

步骤 B: 制备 3-溴-1-(3-氯-2-吡啶基)-*N*-[4-硝基-2-甲基-6-(((甲基氨基)-羰基)苯基)]-1*H*-吡啶-5-甲酰胺

将 3-溴-1-(3-氯-2-吡啶基)-*N*-[2-甲基-6-(((甲基氨基)-羰基)苯基)]-1*H*-吡啶-5-甲酰胺 (0.487g, 1.00 mmol) 溶于 5ml 浓硫酸中, 冰浴下冷却到 0°C, 滴加发烟硝酸 0.3 mL (6.0mmol), 滴加完毕后继续搅拌 3 h。倒入 20 mL 冰水中, 析出固体, 过滤得到标题所示化合物, 用乙醇重结晶得到 0.35g 白色粉末, m. p. 234-236°C。

### 实施例 6

3-溴-1-(3-氯-2-吡啶基)-*N*-(4-七氟异丙基苯基)-1*H*-吡啶-5-甲酰胺 (衍生物 136) 的合成:

#### 步骤 A: 制备 4-七氟异丙基苯胺

将苯胺 (1.0 g, 10.8 mmol) 溶于 20ml 水和 20ml 甲基叔丁基醚的混合溶剂中, 搅拌下依次加入七氟异丙基碘 (3.8 g, 13mmol), 连二亚硫酸钠 (保险粉) (2.2 g, 13mmol), 碳酸氢钠 (1.1 g, 13mmol) 和四丁基硫酸氢铵 (0.4 g, 1.2mmol), 室温下搅拌 8 小时。分离有机相, 水层用 30ml 乙醚萃取, 合并有机相, 有机相依次用 2mol L<sup>-1</sup> 盐酸, 饱和碳酸氢钠, 饱和食盐水洗, 干燥, 脱溶剂得黄色粘稠液 2.39 g。

#### 步骤 B: 制备 3-溴-1-(3-氯-2-吡啶基)-*N*-(4-七氟异丙基苯基)-1*H*-吡啶-5-甲酰胺

将 3-溴-1-(3-氯-2-吡啶基)-1*H*-吡啶-5-甲酸 (0.302g, 1.00 mmol) 溶于 20 mL 二氯甲烷, 加入草酰氯 (0.2g, 1.6 mmol) 和两滴 DMF, 反应混合物在室温反应 3 h, 减压蒸除溶剂得酰氯粗品。在冰浴下, 酰氯溶于 10 mL 四氢呋喃中, 慢慢滴入 4-七氟异丙基苯胺 (0.392g, 1.5 mmol) 与三乙胺 (0.15 g, 1.5 mmol) 的 20 mL 四氢呋喃溶液中, 室温搅拌 6 h。减压脱去大部分溶剂, 向反应瓶中加入乙酸乙酯 (60 mL), 然后分别用 2M 盐酸、饱和碳酸氢钠、饱和食盐水溶液洗涤有机层, 干燥, 减压脱溶, 再经乙酸乙酯、石油醚重结晶得到标题化合物为 0.46g 白色粉末, m. p. 109-111°C。

现将根据实施例 1~6 的制备方法而采用不同的原料制备的该类衍生物 01~222, 列入表 1a、表 1b, 部分衍生物 <sup>1</sup>H NMR (Bruker AV400 spectrometer using tetramethylsilane as the internal standard) 数据列入表 2a、表 2b。



表 1a

No.	X	Y	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	熔点(°C)
01	N	N	CH <sub>3</sub>	Cl	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> COO	Cl	188-189
02	N	N	CH <sub>3</sub>	Cl	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub> COO	Cl	108-110
03	N	N	CH <sub>3</sub>	Cl	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub> COO	Cl	164-166
04	N	N	CH <sub>3</sub>	Cl	cyclopropyl	CH <sub>3</sub> COO	Cl	208-210
05	N	N	CH <sub>3</sub>	Cl	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub> COO	Cl	195-197
06	N	N	CH <sub>3</sub>	Cl	i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub> COO	Cl	202-204
07	N	N	CH <sub>3</sub>	Cl	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub> COO	Cl	161-163
08	N	N	CH <sub>3</sub>	Cl	cyclohexyl	CH <sub>3</sub> COO	Cl	159-161
09	N	N	H	Cl	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub> COO	Cl	181-182
10	N	N	H	Cl	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub> COO	Cl	185-187
11	N	N	H	Cl	cyclopropyl	CH <sub>3</sub> COO	Cl	215-216
12	N	N	CH <sub>3</sub>	H	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub> COO	Cl	227-229
13	N	N	CH <sub>3</sub>	H	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub> COO	Cl	196-198
14	N	N	CH <sub>3</sub>	H	cyclopropyl	CH <sub>3</sub> COO	Cl	235-237
15	N	N	CH <sub>3</sub>	Br	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub> COO	Cl	203-205
16	N	N	CH <sub>3</sub>	Br	cyclopropyl	CH <sub>3</sub> COO	Cl	199-201
17	N	N	CH <sub>3</sub>	Cl	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O	Cl	200-201
18	N	N	CH <sub>3</sub>	Cl	cyclopropyl	CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O	Cl	211-213
19	N	N	CH <sub>3</sub>	Cl	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O	Cl	173-175
20	N	N	CH <sub>3</sub>	Cl	i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O	Cl	220-221
21	N	N	CH <sub>3</sub>	Cl	cyclohexyl	CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O	Cl	160-162
22	N	N	H	Cl	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O	Cl	102-104
23	N	N	H	Cl	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O	Cl	186-188
24	N	N	H	Cl	cyclopropyl	CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O	Cl	198-199
25	N	N	H	Cl	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O	Cl	96-98
26	N	N	H	Cl	cyclohexyl	CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O	Cl	145-146
27	N	N	H	Cl	i-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O	Cl	131-133
28	N	N	CH <sub>3</sub>	H	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O	Cl	185-187
29	N	N	CH <sub>3</sub>	H	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O	Cl	166-168
30	N	N	CH <sub>3</sub>	H	cyclopropyl	CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O	Cl	172-173
31	N	N	CH <sub>3</sub>	H	cyclohexyl	CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O	Cl	147-149
32	N	N	CH <sub>3</sub>	H	i-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O	Cl	193-195

33	N	O	CH <sub>3</sub>	Cl	CH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O	Cl	50-52
34	N	O	CH <sub>3</sub>	Br	CH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O	Cl	40-42
35	N	N	CH <sub>3</sub>	Cl	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub> O	Cl	162-164
36	N	N	CH <sub>3</sub>	Cl	cyclopropyl	CH <sub>3</sub> O	Cl	229-230
37	N	N	CH <sub>3</sub>	Cl	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub> O	Cl	203-205
38	N	N	CH <sub>3</sub>	Cl	i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub> O	Cl	187-189
39	N	N	CH <sub>3</sub>	Cl	cyclohexyl	CH <sub>3</sub> O	Cl	208-210
40	N	N	H	Cl	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub> O	Cl	185-186
41	N	N	H	Cl	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub> O	Cl	226-228
42	N	N	H	Cl	cyclopropyl	CH <sub>3</sub> O	Cl	234-235
43	N	N	H	Cl	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub> O	Cl	172-173
44	N	N	H	Cl	cyclohexyl	CH <sub>3</sub> O	Cl	198-199
45	N	N	CH <sub>3</sub>	H	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub> O	Cl	197-198
46	N	N	CH <sub>3</sub>	H	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub> O	Cl	194-195
47	N	N	CH <sub>3</sub>	H	cyclopropyl	CH <sub>3</sub> O	Cl	219-221
48	N	N	CH <sub>3</sub>	Br	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub> O	Cl	211-213
49	N	N	CH <sub>3</sub>	Br	cyclopropyl	CH <sub>3</sub> O	Cl	206-207
50	N	N	CH <sub>3</sub>	Cl	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHO	Cl	216-217
51	N	N	CH <sub>3</sub>	Cl	cyclopropyl	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHO	Cl	252-254
52	N	N	CH <sub>3</sub>	Cl	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHO	Cl	208-210
53	N	N	CH <sub>3</sub>	Cl	i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHO	Cl	231-232
54	N	N	CH <sub>3</sub>	Cl	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHO	Cl	124-126
55	N	N	CH <sub>3</sub>	Cl	cyclohexyl	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHO	Cl	210-211
56	N	N	H	Cl	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHO	Cl	155-157
57	N	N	H	Cl	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHO	Cl	193-195
58	N	N	H	Cl	cyclopropyl	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHO	Cl	130-132
59	N	N	H	Cl	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHO	Cl	142-143
60	N	N	H	Cl	cyclohexyl	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHO	Cl	214-216
61	N	N	CH <sub>3</sub>	H	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHO	Cl	188-189
62	N	N	CH <sub>3</sub>	H	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHO	Cl	151-153
63	N	N	CH <sub>3</sub>	H	cyclopropyl	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHO	Cl	212-214
64	N	N	CH <sub>3</sub>	Br	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHO	Cl	191-192
65	N	N	CH <sub>3</sub>	Br	cyclopropyl	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHO	Cl	182-184
66	N	N	CH <sub>3</sub>	Cl	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> O	Cl	209-211
67	N	N	CH <sub>3</sub>	Cl	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> O	Cl	183-185
68	N	N	CH <sub>3</sub>	Cl	i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> O	Cl	233-234
69	N	N	CH <sub>3</sub>	Cl	cyclohexyl	CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> O	Cl	142-144
70	N	N	H	Cl	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> O	Cl	197-198

71	N	N	H	Cl	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> O	Cl	188-190
72	N	N	H	Cl	cyclopropyl	CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> O	Cl	195-196
73	N	N	H	Cl	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> O	Cl	96-98
74	N	N	H	Cl	cyclohexyl	CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> O	Cl	145-147
75	N	N	CH <sub>3</sub>	H	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> O	Cl	177-179
76	N	N	CH <sub>3</sub>	H	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> O	Cl	158-160
77	N	N	CH <sub>3</sub>	H	cyclopropyl	CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> O	Cl	183-185
78	N	N	CH <sub>3</sub>	Br	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> O	Cl	181-182
79	N	N	CH <sub>3</sub>	Br	cyclopropyl	CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> O	Cl	177-179
80	N	N	CH <sub>3</sub>	Cl	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH≡CCH <sub>2</sub> O	Cl	198-200
81	N	N	CH <sub>3</sub>	Cl	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH≡CCH <sub>2</sub> O	Cl	200-202
82	N	N	CH <sub>3</sub>	Cl	i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH≡CCH <sub>2</sub> O	Cl	230-231
83	N	N	CH <sub>3</sub>	Cl	cyclohexyl	CH≡CCH <sub>2</sub> O	Cl	152-154
84	N	N	H	Cl	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH≡CCH <sub>2</sub> O	Cl	185-187
85	N	N	H	Cl	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH≡CCH <sub>2</sub> O	Cl	171-172
86	N	N	H	Cl	cyclopropyl	CH≡CCH <sub>2</sub> O	Cl	230-232
87	N	N	H	Cl	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH≡CCH <sub>2</sub> O	Cl	142-144
88	N	N	H	Cl	i-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	CH≡CCH <sub>2</sub> O	Cl	186-188
89	N	N	H	Cl	cyclohexyl	CH≡CCH <sub>2</sub> O	Cl	163-164
90	N	N	CH <sub>3</sub>	H	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH≡CCH <sub>2</sub> O	Cl	130-132
91	N	N	CH <sub>3</sub>	H	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH≡CCH <sub>2</sub> O	Cl	69-70
92	N	N	CH <sub>3</sub>	H	cyclopropyl	CH≡CCH <sub>2</sub> O	Cl	106-108
93	N	N	CH <sub>3</sub>	Br	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH≡CCH <sub>2</sub> O	Cl	204-206
94	N	N	CH <sub>3</sub>	Br	cyclopropyl	CH≡CCH <sub>2</sub> O	Cl	178-180
95	N	N	CH <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	Br	Cl	234-236
96	N	N	CH <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	Br	Cl	-
97	N	N	CH <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	Br	Cl	204-205
98	N	N	CH <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Br	Cl	-
99	N	N	CH <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Br	Cl	-
100	N	N	CH <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	cyclohexyl	Br	Cl	-
101	N	N	CH <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl	Cl	-
102	N	N	CH <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	Cl	Cl	-
103	N	N	CH <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	Cl	Cl	207-208
104	N	N	CH <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Cl	Cl	259-261
105	N	N	CH <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	cyclohexyl	Cl	Cl	-
106	N	N	CH <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> COO	Cl	-
107	N	N	CH <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub> COO	Cl	-
108	N	N	CH <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub> COO	Cl	-

109	N	N	CH <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	t- C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub> COO	Cl	-
110	N	N	CH <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	cyclohexyl	CH <sub>3</sub> COO	Cl	-
111	N	N	CH <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O	Cl	-
112	N	N	CH <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O	Cl	-
113	N	N	CH <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O	Cl	-
114	N	N	CH <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	t- C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O	Cl	-
115	N	N	CH <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	cyclohexyl	CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O	Cl	-
116	N	N	CH <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> O	Cl	-
117	N	N	CH <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub> O	Cl	-
118	N	N	CH <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub> O	Cl	-
119	N	N	CH <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	t- C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub> O	Cl	-
120	N	N	CH <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	cyclohexyl	CH <sub>3</sub> O	Cl	-
121	N	N	CH <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHO	Cl	-
122	N	N	CH <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHO	Cl	-
123	N	N	CH <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHO	Cl	-
124	N	N	CH <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	t- C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHO	Cl	-
125	N	N	CH <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	cyclohexyl	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHO	Cl	-
126	N	N	CH <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> O	Cl	-
127	N	N	CH <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> O	Cl	-
128	N	N	CH <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> O	Cl	-
129	N	N	CH <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	t- C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> O	Cl	-
130	N	N	CH <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	cyclohexyl	CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> O	Cl	-
131	N	N	CH <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	CH≡CCH <sub>2</sub> O	Cl	-
132	N	N	CH <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH≡CCH <sub>2</sub> O	Cl	-
133	N	N	CH <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH≡CCH <sub>2</sub> O	Cl	-
134	N	N	CH <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	t- C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH≡CCH <sub>2</sub> O	Cl	-
135	N	N	CH <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	cyclohexyl	CH≡CCH <sub>2</sub> O	Cl	-

表 1b

<p>z未选自 <math>\text{C}(=\text{O})\text{Y-R}_3</math> 时</p>							
No.	X	Z	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	熔点 (°C)
136	N	H	H	C <sub>3</sub> F <sub>7</sub>	Br	Cl	109-111
137	N	H	Cl	C <sub>3</sub> F <sub>7</sub>	Br	Cl	148-150
138	N	H	Br	C <sub>3</sub> F <sub>7</sub>	Br	Cl	157-159

139	N	H	CH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> F <sub>7</sub>	Br	Cl	211-213
140	N	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	C <sub>3</sub> F <sub>7</sub>	Br	Cl	138-140
141	N	H	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>3</sub> F <sub>7</sub>	Br	Cl	187-189
142	N	CH <sub>3</sub>	H	C <sub>3</sub> F <sub>7</sub>	Br	Cl	-
143	N	CH <sub>3</sub>	Cl	C <sub>3</sub> F <sub>7</sub>	Br	Cl	-
144	N	CH <sub>3</sub>	Br	C <sub>3</sub> F <sub>7</sub>	Br	Cl	-
145	N	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> F <sub>7</sub>	Br	Cl	158-160
146	N	Cl	H	C <sub>3</sub> F <sub>7</sub>	Br	Cl	-
147	N	Cl	Cl	C <sub>3</sub> F <sub>7</sub>	Br	Cl	-
148	N	Cl	Br	C <sub>3</sub> F <sub>7</sub>	Br	Cl	-
149	N	Cl	CH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> F <sub>7</sub>	Br	Cl	-
150	N	H	H	C <sub>3</sub> F <sub>7</sub>	Cl	Cl	-
151	N	H	Cl	C <sub>3</sub> F <sub>7</sub>	Cl	Cl	oil
152	N	H	Br	C <sub>3</sub> F <sub>7</sub>	Cl	Cl	oil
153	N	H	CH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> F <sub>7</sub>	Cl	Cl	196-198
154	N	H	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>3</sub> F <sub>7</sub>	Cl	Cl	167-169
155	N	CH <sub>3</sub>	H	C <sub>3</sub> F <sub>7</sub>	Cl	Cl	-
156	N	CH <sub>3</sub>	Cl	C <sub>3</sub> F <sub>7</sub>	Cl	Cl	-
157	N	CH <sub>3</sub>	Br	C <sub>3</sub> F <sub>7</sub>	Cl	Cl	-
158	N	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> F <sub>7</sub>	Cl	Cl	150-152
159	N	Cl	H	C <sub>3</sub> F <sub>7</sub>	Cl	Cl	-
160	N	Cl	Cl	C <sub>3</sub> F <sub>7</sub>	Cl	Cl	-
161	N	Cl	Br	C <sub>3</sub> F <sub>7</sub>	Cl	Cl	-
162	N	Cl	CH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> F <sub>7</sub>	Cl	Cl	-
163	N	H	H	C <sub>3</sub> F <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub> O	Cl	-
164	N	H	Cl	C <sub>3</sub> F <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub> O	Cl	-
165	N	H	Br	C <sub>3</sub> F <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub> O	Cl	-
166	N	H	CH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> F <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub> O	Cl	-
167	N	CH <sub>3</sub>	H	C <sub>3</sub> F <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub> O	Cl	-
168	N	CH <sub>3</sub>	Cl	C <sub>3</sub> F <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub> O	Cl	-
169	N	CH <sub>3</sub>	Br	C <sub>3</sub> F <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub> O	Cl	-
170	N	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> F <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub> O	Cl	-
171	N	Cl	H	C <sub>3</sub> F <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub> O	Cl	-
172	N	Cl	Cl	C <sub>3</sub> F <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub> O	Cl	-
173	N	Cl	Br	C <sub>3</sub> F <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub> O	Cl	-
174	N	Cl	CH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> F <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub> O	Cl	-
175	N	H	H	C <sub>3</sub> F <sub>7</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHO	Cl	-
176	N	H	Cl	C <sub>3</sub> F <sub>7</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHO	Cl	-

177	N	H	Br	C <sub>3</sub> F <sub>7</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHO	Cl	-
178	N	H	CH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> F <sub>7</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHO	Cl	-
179	N	CH <sub>3</sub>	H	C <sub>3</sub> F <sub>7</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHO	Cl	-
180	N	CH <sub>3</sub>	Cl	C <sub>3</sub> F <sub>7</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHO	Cl	-
181	N	CH <sub>3</sub>	Br	C <sub>3</sub> F <sub>7</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHO	Cl	-
182	N	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> F <sub>7</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHO	Cl	-
183	N	Cl	H	C <sub>3</sub> F <sub>7</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHO	Cl	-
184	N	Cl	Cl	C <sub>3</sub> F <sub>7</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHO	Cl	-
185	N	Cl	Br	C <sub>3</sub> F <sub>7</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHO	Cl	-
186	N	Cl	CH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> F <sub>7</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHO	Cl	-
187	N	H	H	C <sub>3</sub> F <sub>7</sub>	CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> O	Cl	-
188	N	H	Cl	C <sub>3</sub> F <sub>7</sub>	CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> O	Cl	-
189	N	H	Br	C <sub>3</sub> F <sub>7</sub>	CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> O	Cl	-
190	N	H	CH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> F <sub>7</sub>	CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> O	Cl	-
191	N	CH <sub>3</sub>	H	C <sub>3</sub> F <sub>7</sub>	CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> O	Cl	-
192	N	CH <sub>3</sub>	Cl	C <sub>3</sub> F <sub>7</sub>	CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> O	Cl	-
193	N	CH <sub>3</sub>	Br	C <sub>3</sub> F <sub>7</sub>	CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> O	Cl	-
194	N	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> F <sub>7</sub>	CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> O	Cl	-
195	N	Cl	H	C <sub>3</sub> F <sub>7</sub>	CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> O	Cl	-
196	N	Cl	Cl	C <sub>3</sub> F <sub>7</sub>	CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> O	Cl	-
197	N	Cl	Br	C <sub>3</sub> F <sub>7</sub>	CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> O	Cl	-
198	N	Cl	CH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> F <sub>7</sub>	CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> O	Cl	-
199	N	H	H	C <sub>3</sub> F <sub>7</sub>	CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O	Cl	-
200	N	H	Cl	C <sub>3</sub> F <sub>7</sub>	CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O	Cl	-
201	N	H	Br	C <sub>3</sub> F <sub>7</sub>	CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O	Cl	-
202	N	H	CH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> F <sub>7</sub>	CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O	Cl	-
203	N	CH <sub>3</sub>	H	C <sub>3</sub> F <sub>7</sub>	CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O	Cl	-
204	N	CH <sub>3</sub>	Cl	C <sub>3</sub> F <sub>7</sub>	CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O	Cl	-
205	N	CH <sub>3</sub>	Br	C <sub>3</sub> F <sub>7</sub>	CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O	Cl	-
206	N	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> F <sub>7</sub>	CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O	Cl	-
207	N	Cl	H	C <sub>3</sub> F <sub>7</sub>	CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O	Cl	-
208	N	Cl	Cl	C <sub>3</sub> F <sub>7</sub>	CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O	Cl	-
209	N	Cl	Br	C <sub>3</sub> F <sub>7</sub>	CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O	Cl	-
210	N	Cl	CH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> F <sub>7</sub>	CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O	Cl	-
211	N	H	H	C <sub>3</sub> F <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub> COO	Cl	-
212	N	H	Cl	C <sub>3</sub> F <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub> COO	Cl	-
213	N	H	Br	C <sub>3</sub> F <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub> COO	Cl	-
214	N	H	CH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> F <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub> COO	Cl	-

215	N	CH <sub>3</sub>	H	C <sub>3</sub> F <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub> COO	Cl	-
216	N	CH <sub>3</sub>	Cl	C <sub>3</sub> F <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub> COO	Cl	-
217	N	CH <sub>3</sub>	Br	C <sub>3</sub> F <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub> COO	Cl	-
218	N	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> F <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub> COO	Cl	-
219	N	Cl	H	C <sub>3</sub> F <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub> COO	Cl	-
220	N	Cl	Cl	C <sub>3</sub> F <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub> COO	Cl	-
221	N	Cl	Br	C <sub>3</sub> F <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub> COO	Cl	-
222	N	Cl	CH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> F <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub> COO	Cl	-

表 2a

No.	<sup>1</sup> H NMR (400 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) δ (ppm)
01	9.98 (s, 1H); 8.46 (d, 1H); 7.86 (d, 1H); 7.38 (dd, 1H); 7.26 (s, 1H); 7.23 (s, 1H); 7.09 (s, 1H); 6.17 (d, 1H); 2.97 (d, 3H); 2.37 (s, 3H); 2.22 (s, 3H)
02	10.17 (s, 1H); 8.43 (d, 1H); 7.82 (d, 1H); 7.40 (dd, 1H); 7.28 (s, 1H); 7.12 (s, 1H); 7.11 (s, 1H); 6.44 (s, 1H); 3.30 (m, 2H); 2.35 (s, 3H); 2.14 (s, 3H); 1.49 (m, 2H); 0.89 (t, 3H)
03	10.02 (s, 1H); 8.46 (d, 1H); 7.85 (d, 1H); 7.75 (dd, 1H); 7.27 (s, 1H); 7.22 (s, 1H); 7.08 (s, 1H); 5.93 (s, 1H); 4.20 (m, 1H); 2.37 (s, 3H); 2.22 (s, 3H); 1.23 (d, 6H)
04	9.90 (s, 1H); 8.37 (d, 1H); 7.76 (d, 1H); 7.28 (dd, 1H); 7.16 (s, 1H); 7.08 (s, 1H); 7.03 (s, 1H); 6.19 (s, 1H); 2.75 (m, 1H); 2.27 (s, 3H); 2.11 (s, 3H); 0.78 (m, 2H); 0.49 (m, 2H)
05	9.97 (s, 1H); 8.46 (d, 1H); 7.86 (d, 1H); 7.38 (dd, 1H); 7.28 (s, 1H); 7.22 (s, 1H); 7.05 (s, 1H); 6.14 (s, 1H); 3.39 (m, 2H); 2.37 (s, 3H); 2.21 (s, 3H); 1.55 (m, 2H); 1.39 (m, 2H); 0.95 (t, 3H)
06	9.98 (s, 1H); 8.46 (d, 1H); 7.85 (d, 1H); 7.38 (dd, 1H); 7.28 (s, 1H); 7.24 (s, 1H); 7.05 (s, 1H); 6.14 (s, 1H); 3.24 (m, 1H); 2.37 (s, 3H); 2.22 (s, 3H); 1.85 (m, 1H); 0.97 (d, 6H)
07	10.10 (s, 1H); 8.45 (d, 1H); 7.84 (d, 1H); 7.37 (dd, 1H); 7.25 (s, 1H); 7.17 (s, 1H); 7.15 (s, 1H); 5.96 (s, 1H); 2.36 (s, 3H); 2.18 (s, 3H); 1.38 (s, 9H)
08	9.98 (s, 1H); 8.48 (d, 1H); 7.89 (d, 1H); 7.39 (dd, 1H); 7.24 (s, 1H); 7.00 (s, 1H); 6.73 (s, 1H); 6.00 (d, 1H); 3.72 (m, 1H); 2.37 (s, 3H); 2.22 (s, 3H); 1.97 (m, 2H); 1.75 (m, 2H); 1.22 (m, 2H); 1.20 (m, 2H); 1.17 (m, 2H)
09	12.22 (s, 1H); 8.49 (d, 1H); 8.47 (d, 1H); 7.92 (d, 1H); 7.46 (dd, 1H); 7.40 (m, 1H); 7.37 (m, 1H); 7.00 (s, 1H); 6.28 (m, 1H); 3.45 (m, 2H); 2.37 (s, 3H); 1.71 (m, 2H); 1.05 (t, 3H)
10	12.24 (s, 1H); 8.50 (d, 1H); 8.47 (d, 1H); 7.92 (d, 1H); 7.44 (m, 1H); 7.37 (d, 1H); 7.28 (m, 1H); 7.00 (s, 1H); 6.10 (m, 1H); 4.32 (m, 1H); 2.37 (s, 3H); 1.32 (d, 6H)
11	12.23 (s, 1H); 8.51 (d, 1H); 8.46 (d, 1H); 7.91 (d, 1H); 7.44 (m, 1H); 7.35 (d, 1H); 7.28 (m, 1H); 7.00 (s, 1H); 6.56 (m, 1H); 2.91 (m, 1H); 2.37 (s, 3H); 0.93 (m, 2H); 0.67 (m, 2H)
12	10.18 (s, 1H); 8.45 (dd, 1H); 7.84 (dd, 1H); 7.36 (dd, 1H); 7.26 (m, 1H); 7.22 (m, 1H); 7.14 (m, 1H); 7.05 (s, 1H); 6.30 (s, 1H); 3.33 (m, 2H); 2.36 (s, 3H); 2.23 (s, 3H); 1.57 (m, 2H); 0.95 (t, 3H)
13	10.18 (s, 1H); 8.46 (dd, 1H); 7.84 (dd, 1H); 7.35 (dd, 1H); 7.26 (m, 1H); 7.25 (m, 1H); 7.16 (m, 1H); 7.09 (s, 1H); 6.09 (s, 1H); 4.20 (m, 1H); 2.37 (s, 3H); 2.23 (s, 3H); 1.20 (d, 6H)
14	9.90 (s, 1H); 8.37 (dd, 1H); 7.86 (dd, 1H); 7.38 (dd, 1H); 7.19 (s, 1H); 7.07 (s, 1H); 7.03 (s, 1H); 6.19 (s, 1H); 2.75 (m, 1H); 2.27 (s, 3H); 2.11 (s, 3H); 0.78 (m, 2H); 0.49 (m, 2H)
15	9.95 (s, 1H); 8.44 (dd, 1H); 7.84 (dd, 1H); 7.38 (m, 1H); 7.35 (m, 1H); 7.31 (m, 1H); 6.46 (s, 1H); 6.12 (m, 1H); 4.16 (m, 1H); 4.29 (s, 3H); 2.14 (s, 3H); 1.21 (d, 6H)

16	9.90 (s, 1H); 8.42 (dd, 1H); 7.83 (dd, 1H); 7.38 (m, 1H); 7.34 (m, 1H); 7.32 (m, 1H); 6.41 (s, 1H); 6.13 (m, 1H); 4.09 (m, 1H); 4.28 (s, 3H); 2.15 (s, 3H); 0.93 (m, 2H); 0.69 (m, 2H)
17	9.97 (s, 1H); 8.38 (d, 1H); 7.75 (d, 1H); 7.27 (dd, 1H); 7.14 (s, 1H); 7.10 (s, 1H); 6.58 (s, 1H); 6.10 (m, 1H); 4.60 (q, 2H); 3.24 (m, 2H); 2.10(s, 3H); 1.48 (m, 2H); 0.87 (t, 3H)
18	10.02 (s, 1H); 8.45 (d, 1H); 7.82 (d, 1H); 7.34 (dd, 1H); 7.17 (s, 1H); 7.10 (s, 1H); 6.74 (s, 1H); 6.43 (m, 1H); 4.67 (q, 2H); 2.78 (m, 1H); 2.15 (s, 3H); 0.83 (m, 2H); 0.53 (t, 3H)
19	9.99 (s, 1H); 8.39 (d, 1H); 7.77 (d, 1H); 7.29 (dd, 1H); 7.27 (s, 1H); 7.15 (s, 1H); 6.55 (s, 1H); 6.11 (m, 1H); 4.60 (q, 2H); 3.32 (m, 2H); 2.14(s, 3H); 1.54 (m, 2H); 1.32 (m, 2H); 0.89 (t, 3H)
20	10.04 (s, 1H); 8.47 (d, 1H); 7.84 (d, 1H); 7.36 (dd, 1H); 7.27 (s, 1H); 7.22 (s, 1H); 6.59 (s, 1H); 6.19 (m, 1H); 4.68 (q, 2H); 3.21 (m, 2H); 2.19(s, 3H); 1.84 (m, 1H); 0.95 (d, 6H)
21	10.06 (s, 1H); 8.47 (d, 1H); 7.84 (d, 1H); 7.35 (dd, 1H); 7.26 (s, 1H); 7.20 (s, 1H); 6.60 (s, 1H); 5.96 (m, 1H); 4.69 (q, 2H); 3.85 (m, 1H); 2.19 (s, 3H); 1.96 (m, 2H); 1.74 (m, 2H); 1.64 (m, 2H); 1.39 (m, 2H); 1.20 (m, 2H)
22	12.24 (s, 1H); 8.52 (d, 1H); 8.48 (d, 1H); 7.92 (d, 1H); 7.46 (dd, 1H); 7.40 (m, 1H); 7.39 (m, 1H); 6.61 (s, 1H); 6.30 (m, 1H); 4.69 (q, 2H); 3.45 (m, 2H); 1.67 (m, 2H); 1.01 (t, 3H)
23	12.26 (s, 1H); 8.50 (d, 1H); 8.47 (d, 1H); 7.42 (m, 2H); 7.34 (dd, 1H); 6.58 (s, 1H); 6.06 (m, 1H); 4.66 (q, 2H); 4.28 (m, 1H); 1.30 (d, 6H)
24	12.24 (s, 1H); 8.50 (d, 1H); 8.48 (d, 1H); 7.92 (d, 1H); 7.42 (dd, 1H); 7.40 (m, 1H); 7.29 (m, 1H); 6.63 (s, 1H); 6.38 (m, 1H); 4.69 (q, 2H); 2.92 (m, 1H); 0.97(m, 1H); 0.67 (m, 1H)
25	12.15 (s, 1H); 8.42 (d, 1H); 7.83 (d, 1H); 7.47 (d, 1H); 7.36 (dd, 1H); 7.33 (m, 1H); 7.29 (m, 1H); 6.51 (s, 1H); 6.16 (m, 1H); 4.61 (q, 2H); 3.38 (m, 2H); 1.56 (m, 2H); 1.35 (m, 2H); 0.90 (t, 3H)
26	12.26 (s, 1H); 8.52 (d, 1H); 8.48 (d, 1H); 7.89 (d, 1H); 7.42 (dd, 1H); 7.40 (m, 1H); 7.38 (m, 1H); 6.60 (s, 1H); 6.22 (m, 1H); 4.68 (q, 2H); 3.97 (m, 1H); 1.80 (m, 2H); 1.69 (m, 2H); 1.44 (m, 2H); 1.28 (m, 2H); 1.22 (m, 2H)
27	12.24 (s, 1H); 8.52 (dd, 1H); 8.48 (d, 1H); 7.91 (dd, 1H); 7.43 (m, 1H); 7.42 (m, 1H); 7.36 (dd, 1H); 6.60 (s, 1H); 6.19 (m, 1H); 4.68 (q, 2H); 3.50 (m, 2H); 1.70 (m, 1H); 1.56 (m, 2H); 1.00 (d, 6H)
28	10.10 (s, 1H); 8.39 (dd, 1H); 7.75 (dd, 1H); 7.36 (dd, 1H); 7.25 (m, 1H); 7.17 (m, 1H); 7.07 (m, 1H); 6.48 (s, 1H); 6.05 (m, 1H); 4.61 (q, 2H); 3.28 (m, 2H); 2.15 (s, 3H); 1.52 (m, 2H); 0.89 (t, 3H)
29	8.54 (s, 1H); 8.38 (dd, 1H); 7.92 (dd, 1H); 7.54 (m, 1H); 7.44 (m, 1H); 7.39 (dd, 1H); 7.22 (m, 1H); 6.54 (s, 1H); 6.04 (m, 1H); 4.69 (q, 2H); 4.20 (m, 1H); 2.30 (s, 3H); 1.16 (d, 6H)
30	10.16 (s, 1H); 8.38 (dd, 1H); 7.76 (dd, 1H); 7.27 (dd, 1H); 7.14 (m, 1H); 7.00 (m, 2H); 6.57 (s, 1H); 6.45 (m, 1H); 4.61 (q, 2H); 2.64 (m, 1H); 2.10 (s, 3H); 0.73 (m, 2H); 0.41 (m, 2H)
31	10.22 (s, 1H); 8.47 (dd, 1H); 7.83 (dd, 1H); 7.34 (dd, 1H); 7.28 (m, 1H); 7.24 (m, 1H); 7.16 (m, 1H); 6.61 (s, 1H); 6.22 (m, 1H); 4.69 (q, 2H); 3.87 (m, 1H); 2.23 (s, 3H); 1.94 (m, 2H); 1.73 (m, 2H); 1.66 (m, 2H); 1.39 (m, 2H); 1.18 (m, 2H)
32	10.20 (s, 1H); 8.46 (dd, 1H); 7.84 (dd, 1H); 7.35 (dd, 1H); 7.29 (m, 1H); 7.22 (m, 1H); 7.16 (m, 1H); 6.59 (s, 1H); 6.20 (m, 1H); 4.69 (q, 2H); 3.40 (m, 2H); 2.22 (s, 3H); 1.65 (m, 1H); 1.46 (m, 2H); 0.93 (d, 6H)
33	10.02 (s, 1H); 8.45 (dd, 1H); 7.83 (dd, 1H); 7.79 (m, 1H); 7.37 (m, 1H); 7.35 (dd, 1H); 6.56 (s, 1H); 4.68 (q, 2H); 3.91 (s, 3H); 2.21(s, 3H)
34	10.03 (s, 1H); 8.45 (dd, 1H); 7.94 (dd, 1H); 7.85 (m, 1H); 7.53 (m, 1H); 7.36 (dd, 1H); 6.56 (s, 1H); 4.68 (q, 2H); 3.91 (s, 3H); 2.21(s, 3H)
35	9.89 (s, 1H); 8.47 (d, 1H); 7.82 (d, 1H); 7.33 (dd, 1H); 7.25 (s, 1H); 7.21 (s, 1H); 6.52 (s, 1H); 6.18 (m, 1H); 4.02 (s, 3H); 3.34 (m, 2H); 2.20(s, 3H); 1.58 (m, 2H); 0.96 (t, 3H)



36	9.86 (s, 1H); 8.47 (d, 1H); 7.83 (d, 1H); 7.34 (dd, 1H); 7.25 (d, 1H); 7.17 (d, 1H); 6.56 (s, 1H); 6.31 (m, 1H); 4.03 (s, 3H); 2.83 (m, 1H); 2.20(s, 3H); 0.87 (m, 2H); 0.58 (m, 2H)
37	9.87 (s, 1H); 8.47 (d, 1H); 7.82 (d, 1H); 7.34 (dd, 1H); 7.26 (d, 1H); 7.22 (d, 1H); 6.50 (s, 1H); 6.11 (m, 1H); 4.02 (s, 3H); 3.38 (m, 2H); 2.21(s, 3H); 1.55 (m, 2H); 1.38 (m, 2H); 0.95 (t, 3H)
38	9.91 (s, 1H); 8.47 (dd, 1H); 7.82 (dd, 1H); 7.33 (dd, 1H); 7.24 (d, 1H); 7.20 (d, 1H); 6.55 (s, 1H); 6.25 (m, 1H); 4.02 (s, 3H); 3.20 (m, 2H); 2.22(s, 3H); 1.83 (m, 1H); 0.94 (d, 6H)
39	9.94 (s, 1H); 8.47 (dd, 1H); 7.84 (dd, 1H); 7.33 (dd, 1H); 7.24 (d, 1H); 7.20 (d, 1H); 6.56 (s, 1H); 6.06 (m, 1H); 4.02 (s, 3H); 3.86 (m, 2H); 2.19(s, 3H); 1.95 (m, 2H); 1.73 (m, 2H); 1.63 (m, 2H); 1.35 (m, 2H); 1.17 (m, 2H)
40	12.11 (s, 1H); 8.50 (d, 1H); 8.47 (d, 1H); 7.90 (dd, 1H); 7.46 (d, 1H); 7.38 (dd, 1H); 7.35 (dd, 1H); 6.51 (s, 1H); 6.36 (m, 1H); 4.02 (s, 3H); 3.42 (m, 2H); 1.68 (m, 2H); 1.03 (t, 3H)
41	12.12 (s, 1H); 8.52 (d, 1H); 8.49(d, 1H); 7.90 (dd, 1H); 7.42 (d, 1H); 7.38 (dd, 1H); 7.35 (dd, 1H); 6.51 (s, 1H); 6.07 (m, 1H); 4.29 (m, 1H); 4.02 (s, 3H); 1.32 (d, 6H)
42	12.10 (s, 1H); 8.51 (d, 1H); 8.47 (d, 1H); 7.90 (dd, 1H); 7.40 (m, 2H); 7.34 (dd, 1H); 6.55 (s, 1H); 6.50 (m, 1H); 4.02 (s, 3H); 2.90 (m, 1H); 0.95 (m, 2H); 0.67 (m, 2H)
43	12.11 (s, 1H); 8.51 (d, 1H); 8.48 (d, 1H); 7.90 (dd, 1H); 7.44 (d, 1H); 7.39 (dd, 1H); 7.35 (dd, 1H); 6.51 (s, 1H); 6.29 (m, 1H); 4.02 (s, 3H); 3.46 (m, 2H); 1.65 (m, 2H); 1.45 (m, 2H); 1.01 (t, 3H)
44	12.11 (s, 1H); 8.51 (d, 1H); 8.49 (d, 1H); 7.90 (dd, 1H); 7.42 (m, 2H); 7.34 (dd, 1H); 6.51 (s, 1H); 6.08 (m, 1H); 4.02 (s, 3H); 3.95 (m, 1H); 2.05 (m, 2H); 1.83 (m, 2H); 1.70 (m, 2H); 1.46 (m, 2H); 1.26 (m, 2H)
45	10.07 (s, 1H); 8.46 (dd, 1H); 7.82 (dd, 1H); 7.33 (dd, 1H); 7.26 (m, 1H); 7.22 (m, 1H); 7.14 (m, 1H); 6.50 (s, 1H); 6.35 (m, 1H); 4.02 (s, 3H); 3.31 (m, 2H); 2.22 (s, 3H); 1.56 (m, 2H); 0.95 (t, 3H)
46	10.08 (s, 1H); 8.47 (dd, 1H); 7.82 (dd, 1H); 7.32 (dd, 1H); 7.29 (m, 1H); 7.23 (m, 1H); 7.13 (m, 1H); 6.56 (s, 1H); 6.09 (m, 1H); 4.18 (m, 1H); 4.02 (s, 3H); 2.20 (s, 3H); 1.21 (d, 6H)
47	9.89 (s, 1H); 8.25 (dd, 1H); 7.61 (dd, 1H); 7.11 (dd, 1H); 7.04 (m, 1H); 6.88 (m, 2H); 6.30 (s, 1H); 6.25 (m, 1H); 3.80 (s, 3H); 2.53 (m, 1H); 1.99 (s, 3H); 0.61 (m, 2H); 0.31 (m, 2H)
48	9.90 (s, 1H); 8.43 (dd, 1H); 7.84 (dd, 1H); 7.38 (m, 1H); 7.35 (m, 1H); 7.31 (m, 1H); 6.40 (s, 1H); 6.08 (m, 1H); 4.11 (m, 1H); 4.06 (s, 3H); 2.19 (s, 3H); 1.21 (d, 6H)
49	9.89 (s, 1H); 8.41 (dd, 1H); 7.82 (dd, 1H); 7.38 (m, 1H); 7.34 (m, 1H); 7.31 (m, 1H); 6.41 (s, 1H); 6.00 (m, 1H); 4.02 (m, 1H); 4.02 (s, 3H); 2.17 (s, 3H); 0.91 (m, 2H); 0.66 (m, 2H)
50	9.81 (s, 1H); 8.46 (d, 1H); 7.85 (d, 1H); 7.34 (dd, 1H); 7.28 (s, 1H); 7.25 (s, 1H); 6.44 (s, 1H); 6.12 (m, 1H); 4.98 (m, 1H); 3.36 (m, 2H); 2.22 (s, 3H); 1.60 (m, 2H); 1.41 (d, 6H); 0.98 (t, 3H)
51	9.78 (s, 1H); 8.47 (d, 1H); 7.85 (d, 1H); 7.36 (dd, 1H); 7.25 (s, 1H); 7.22 (s, 1H); 6.46 (s, 1H); 6.14 (m, 1H); 5.04 (m, 1H); 2.86 (m, 1H); 2.23 (s, 3H); 1.62 (d, 6H); 0.90 (m, 2H); 0.62 (m, 2H)
52	9.85 (s, 1H); 8.46 (d, 1H); 7.83 (d, 1H); 7.33 (dd, 1H); 7.26 (s, 1H); 7.23 (s, 1H); 6.49 (s, 1H); 6.20 (m, 1H); 4.97 (m, 1H); 3.38 (m, 2H); 2.22 (s, 3H); 1.43 (m, 2H); 1.41 (d, 6H); 0.96 (t, 3H)
53	9.63 (s, 1H); 8.24 (d, 1H); 7.62 (d, 1H); 7.13 (dd, 1H); 7.06 (s, 1H); 7.02 (s, 1H); 6.26 (s, 1H); 5.98 (m, 1H); 4.76 (m, 1H); 3.01 (m, 2H); 2.00 (s, 3H); 1.64 (m, 1H); 1.21 (d, 6H); 0.75 (d, 6H)
54	9.88 (s, 1H); 8.45 (d, 1H); 7.83 (d, 1H); 7.34 (dd, 1H); 7.18 (s, 1H); 7.15 (s, 1H); 6.63 (s, 1H); 5.99 (m, 1H); 4.95 (m, 1H); 2.18(s, 3H); 1.41 (d, 6H); 1.39 (d, 9H)
55	9.80 (s, 1H); 8.47 (d, 1H); 7.86 (d, 1H); 7.37 (dd, 1H); 7.26 (s, 1H); 7.23 (s, 1H); 6.11 (s, 1H); 5.98 (m, 1H); 4.95 (m, 1H); 3.81 (m, 1H); 2.22(s, 3H); 1.92

	(m, 2H); 1.70 (m, 2H); 1.61 (m, 2H); 1.58 (d, 6H); 1.37 (m, 2H); 1.15 (m, 2H)
56	12.09 (s, 1H); 8.51 (d, 1H); 8.47 (d, 1H); 7.92 (dd, 1H); 7.46 (d, 1H); 7.41 (dd, 1H); 7.35 (dd, 1H); 6.49 (s, 1H); 6.36 (m, 1H); 4.99 (m, 1H); 4.42 (m, 2H); 1.68 (m, 2H); 1.41 (d, 6H); 1.04 (t, 3H)
57	12.09 (s, 1H); 8.50 (d, 1H); 8.47 (d, 1H); 7.90 (dd, 1H); 7.42 (d, 1H); 7.38 (dd, 1H); 7.35 (dd, 1H); 6.49 (s, 1H); 6.03 (m, 1H); 4.98 (m, 1H); 4.30 (m, 1H); 1.42 (d, 6H); 1.33 (d, 6H)
58	11.83 (s, 1H); 8.25 (d, 1H); 7.65 (d, 1H); 7.15 (dd, 1H); 7.12 (m, 1H); 6.99 (s, 1H); 6.93 (d, 1H); 6.28 (s, 1H); 5.95 (m, 1H); 4.74 (m, 1H); 1.16 (d, 6H); 0.64 (m, 2H); 0.40 (m, 2H)
59	12.09 (s, 1H); 8.50 (d, 1H); 8.47 (d, 1H); 7.89 (dd, 1H); 7.44 (d, 1H); 7.40 (m, 1H); 7.34 (dd, 1H); 6.49 (s, 1H); 6.30 (m, 1H); 4.99 (m, 1H); 3.46 (m, 2H); 1.62 (m, 2H); 1.46 (m, 2H); 1.40 (d, 6H); 1.01 (t, 3H)
60	11.93 (s, 1H); 8.35 (d, 1H); 8.32 (d, 1H); 7.75 (dd, 1H); 7.26 (m, 2H); 7.20 (dd, 1H); 6.34 (s, 1H); 5.90 (m, 1H); 4.84 (m, 1H); 3.80 (m, 1H); 1.91 (m, 2H); 1.65 (m, 2H); 1.54 (m, 2H); 1.31 (m, 2H); 1.25 (d, 6H); 1.11 (m, 2H)
61	9.80 (s, 1H); 8.25 (d, 1H); 7.62 (d, 1H); 7.11 (m, 1H); 7.09 (m, 1H); 7.03 (m, 1H); 6.94 (m, 1H); 6.24 (s, 1H); 5.98 (m, 1H); 4.77 (m, 1H); 3.15 (m, 2H); 2.03 (s, 3H); 1.39 (m, 2H); 1.21 (d, 6H); 0.77 (t, 3H)
62	10.00 (s, 1H); 8.46 (d, 1H); 7.82 (d, 1H); 7.33 (m, 1H); 7.30 (m, 1H); 7.24 (m, 1H); 7.15 (m, 1H); 6.46 (s, 1H); 5.97 (m, 1H); 4.98 (m, 1H); 4.22 (m, 1H); 2.24 (s, 3H); 1.43 (d, 6H); 1.23 (d, 6H)
63	10.00 (s, 1H); 8.46 (d, 1H); 7.84 (d, 1H); 7.33 (m, 1H); 7.30 (m, 1H); 7.18 (m, 1H); 7.12 (m, 1H); 6.47 (s, 1H); 6.36 (m, 1H); 4.98 (m, 1H); 2.82 (m, 1H); 2.23 (s, 3H); 1.42 (d, 6H); 0.86 (m, 2H); 0.58 (m, 2H)
64	9.99 (s, 1H); 8.46 (dd, 1H); 7.82 (dd, 1H); 7.39 (m, 1H); 7.33 (m, 1H); 7.31 (m, 1H); 6.46 (s, 1H); 6.18 (m, 1H); 4.98 (m, 1H); 4.01 (m, 1H); 2.17 (s, 3H); 1.49 (d, 6H); 1.22 (d, 6H)
65	9.91 (s, 1H); 8.39 (dd, 1H); 7.80 (dd, 1H); 7.35 (m, 1H); 7.30 (m, 1H); 7.22 (m, 1H); 6.45 (s, 1H); 6.18 (m, 1H); 4.65 (m, 1H); 3.88 (m, 1H); 2.17 (s, 3H); 1.40 (d, 6H); 0.96 (m, 2H); 0.78 (m, 2H)
66	9.78 (s, 1H); 8.37 (d, 1H); 7.73 (d, 1H); 7.23 (dd, 1H); 7.18 (s, 1H); 7.14 (s, 1H); 6.42 (s, 1H); 6.03 (m, 1H); 5.98 (m, 1H); 5.26 (m, 2H); 4.73 (d, 2H); 3.26 (m, 2H); 2.12 (s, 3H); 1.53 (m, 2H); 0.88 (t, 3H)
67	9.81 (s, 1H); 8.36 (d, 1H); 7.73 (d, 1H); 7.23 (dd, 1H); 7.14 (s, 1H); 7.10 (s, 1H); 6.46 (s, 1H); 6.09 (m, 1H); 5.99 (m, 1H); 5.26 (m, 2H); 4.72 (d, 2H); 3.27 (m, 2H); 2.10 (s, 3H); 1.44 (m, 2H); 1.27 (m, 2H); 0.85 (t, 3H)
68	9.77 (s, 1H); 8.37 (d, 1H); 7.74 (d, 1H); 7.25 (dd, 1H); 7.18 (s, 1H); 7.13 (s, 1H); 6.42 (s, 1H); 6.07 (m, 1H); 5.99 (m, 1H); 5.28 (m, 2H); 4.73 (d, 2H); 3.12 (m, 2H); 2.12 (s, 3H); 1.75 (m, 1H); 0.86 (d, 6H)
69	9.83 (s, 1H); 8.39 (d, 1H); 7.78 (d, 1H); 7.28 (dd, 1H); 7.18 (s, 1H); 7.13 (s, 1H); 6.41 (s, 1H); 6.00 (m, 1H); 5.89 (m, 1H); 5.27 (m, 2H); 4.71 (d, 2H); 3.70 (m, 1H); 2.13 (s, 3H); 1.97 (m, 1H); 1.85 (m, 1H); 1.48 (m, 1H); 1.23 (m, 1H); 1.02 (m, 1H);
70	12.02 (s, 1H); 8.42 (dd, 1H); 8.39 (dd, 1H); 7.81 (dd, 1H); 7.33 (m, 2H); 7.27 (dd, 1H); 6.45 (s, 1H); 6.17 (m, 1H); 6.02 (m, 1H); 5.24 (m, 2H); 4.73 (d, 2H); 3.35 (m, 2H); 1.60 (m, 2H); 0.96 (t, 3H)
71	12.15 (s, 1H); 8.52 (dd, 1H); 8.46 (d, 1H); 7.93 (dd, 1H); 7.42 (m, 2H); 7.33 (dd, 1H); 6.53 (s, 1H); 6.12 (m, 1H); 6.07 (m, 1H); 5.36 (m, 2H); 4.80 (d, 2H); 4.28 (m, 1H); 1.31 (d, 6H); 0.96 (t, 3H)
72	12.05 (s, 1H); 8.42 (dd, 1H); 8.38 (d, 1H); 7.80 (dd, 1H); 7.31 (m, 2H); 7.25 (dd, 1H); 6.48 (s, 1H); 6.24 (m, 1H); 6.02 (m, 1H); 5.07 (m, 2H); 4.72 (d, 2H); 2.81 (m, 1H); 0.86 (m, 2H); 0.59 (m, 2H)
73	12.03 (s, 1H); 8.40 (dd, 1H); 8.36 (dd, 1H); 7.79 (dd, 1H); 7.35 (m, 2H); 7.29 (dd, 1H); 6.43 (s, 1H); 6.19 (m, 1H); 5.99 (m, 1H); 5.26 (m, 2H); 4.71 (d, 2H); 3.36 (m, 2H); 1.51 (m, 2H); 1.33 (m, 2H); 0.89 (t, 3H)
74	12.04 (s, 1H); 8.42 (dd, 1H); 8.39 (dd, 1H); 7.80 (dd, 1H); 7.34 (m, 2H); 7.27 (dd, 1H); 6.45 (s, 1H); 6.03 (m, 1H); 5.90 (m, 1H); 5.27 (m, 2H); 4.73 (d, 2H); 3.88 (m, 1H); 1.96 (m, 2H); 1.71 (m, 2H); 1.61 (t, 3H); 1.37 (m, 2H); 1.19 (m,

	2H)
75	9.96 (s, 1H); 8.38 (dd, 1H); 7.74 (dd, 1H); 7.25 (dd, 1H); 7.20 (m, 2H); 7.07 (m, 1H); 6.41 (s, 1H); 6.09 (m, 1H); 6.02 (m, 1H); 5.26 (m, 2H); 4.73 (d, 2H); 3.26 (m, 2H); 2.15 (s, 3H); 1.51 (m, 2H); 1.19 (t, 3H)
76	9.97 (s, 1H); 8.38 (dd, 1H); 7.74 (dd, 1H); 7.24 (dd, 1H); 7.19 (m, 2H); 7.05 (m, 1H); 6.43 (s, 1H); 6.05 (m, 1H); 5.93 (m, 1H); 5.26 (m, 2H); 4.73 (d, 2H); 4.10 (m, 1H); 3.26 (m, 2H); 2.15 (s, 3H); 1.12 (d, 6H)
77	9.92 (s, 1H); 8.39 (dd, 1H); 7.74 (dd, 1H); 7.24 (dd, 1H); 7.20 (m, 2H); 7.06 (m, 1H); 6.42 (s, 1H); 6.15 (m, 1H); 6.04 (m, 1H); 5.27 (m, 2H); 4.73 (d, 2H); 2.75 (m, 1H); 2.15 (s, 3H); 1.56 (m, 2H); 0.80 (m, 2H)
78	9.98 (s, 1H); 8.46 (dd, 1H); 7.82 (dd, 1H); 7.39 (m, 1H); 7.33 (m, 1H); 7.31 (m, 1H); 6.56 (s, 1H); 6.10 (m, 1H); 5.96 (m, 1H); 5.37 (m, 2H); 4.81 (d, 2H); 4.17(m, 1H); 2.19 (s, 3H); 1.21 (d, 6H)
79	9.95 (s, 1H); 8.44 (dd, 1H); 7.81 (dd, 1H); 7.40 (m, 1H); 7.33 (m, 2H); 6.55 (s, 1H); 6.11 (m, 1H); 5.96 (m, 1H); 5.37 (m, 2H); 4.80 (d, 2H); 4.12 (m, 1H); 2.18 (s, 3H); 0.98 (m, 2H); 0.76 (m, 2H)
80	9.75 (s, 1H); 8.24 (dd, 1H); 7.62 (dd, 1H); 7.13 (dd, 1H); 7.02 (d, 1H); 7.00 (d, 1H); 6.39 (s, 1H); 6.01 (m, 1H); 4.74 (d, 2H); 3.13 (m, 2H); 2.48 (t, 1H); 1.98 (s, 3H); 1.37 (m, 2H); 0.75 (t, 3H)
81	9.87 (s, 1H); 8.37 (dd, 1H); 7.75 (dd, 1H); 7.26 (dd, 1H); 7.15 (d, 1H); 7.12 (d, 1H); 6.50 (s, 1H); 6.11 (m, 1H); 4.87 (d, 2H); 3.28 (m, 2H); 2.48 (t, 1H); 2.11 (s, 3H); 1.45 (m, 2H); 1.30 (m, 2H); 0.86 (t, 3H)
82	9.84 (s, 1H); 8.37 (dd, 1H); 7.75 (dd, 1H); 7.26 (dd, 1H); 7.18 (d, 1H); 7.14 (d, 1H); 6.46 (s, 1H); 6.09 (m, 1H); 4.87 (d, 2H); 3.13 (m, 2H); 2.48 (t, 1H); 2.12 (s, 3H); 1.75 (m, 1H); 0.87 (d, 6H)
83	9.84 (s, 1H); 8.37 (dd, 1H); 8.09 (dd, 1H); 7.54 (dd, 1H); 7.38 (d, 1H); 7.10 (d, 1H); 6.60 (s, 1H); 6.26 (m, 1H); 4.82 (d, 2H); 3.60 (t, 1H); 2.05 (s, 3H); 1.77 (m, 2H); 1.65 (m, 2H); 1.54 (m, 2H); 1.26 (m, 2H); 1.19 (m, 2H);
84	12.06 (s, 1H); 8.41 (dd, 1H); 8.37 (m, 1H); 7.80 (dd, 1H); 7.35 (m, 2H); 7.29 (dd, 1H); 6.48 (s, 1H); 6.20 (m, 1H); 4.85 (d, 2H); 3.34 (m, 2H); 2.47 (t, 1H); 1.58 (m, 2H); 0.94 (t, 3H)
85	12.18 (s, 1H); 8.53 (dd, 1H); 8.45 (d, 1H); 7.94 (dd, 1H); 7.40 (m, 2H); 7.34 (dd, 1H); 6.58 (s, 1H); 6.02 (m, 1H); 4.95 (d, 2H); 4.29 (m, 1H); 2.56 (t, 1H); 1.31 (d, 6H)
86	12.07 (s, 1H); 8.42 (dd, 1H); 8.38 (m, 1H); 7.83 (dd, 1H); 7.34 (m, 2H); 7.27 (dd, 1H); 6.53 (s, 1H); 6.28 (m, 1H); 4.86 (d, 2H); 2.83 (m, 1H); 2.47 (t, 1H); 0.88 (m, 2H); 0.79 (m, 2H)
87	12.08 (s, 1H); 8.41 (dd, 1H); 8.38 (m, 1H); 7.81 (dd, 1H); 7.35 (m, 2H); 7.26 (dd, 1H); 6.49 (s, 1H); 6.17 (m, 1H); 4.87 (d, 2H); 3.38 (m, 2H); 2.48 (t, 1H); 1.56 (m, 2H); 1.37 (m, 2H); 0.92 (t, 3H)
88	12.17 (s, 1H); 8.50 (dd, 1H); 8.47 (m, 1H); 7.90 (dd, 1H); 7.42 (m, 2H); 7.36 (dd, 1H); 6.58 (s, 1H); 6.19 (m, 1H); 4.95 (d, 2H); 3.48 (m, 2H); 2.56 (t, 1H); 1.72 (m, 1H); 1.54 (m, 2H); 1.00 (d, 6H)
89	12.07 (s, 1H); 8.48 (dd, 1H); 8.38 (m, 1H); 7.83 (dd, 1H); 7.34 (m, 2H); 7.27 (dd, 1H); 6.18 (s, 1H); 5.97 (m, 1H); 4.91 (d, 2H); 3.76 (m, 1H); 2.55 (t, 1H); 1.93 (m, 2H); 1.71 (m, 2H); 1.60 (m, 2H); 1.31 (m, 2H); 1.15 (m, 2H)
90	8.75 (s, 1H); 8.38 (dd, 1H); 7.94 (dd, 1H); 7.58 (m, 1H); 7.52 (m, 1H); 7.36 (dd, 1H); 7.22 (m, 1H); 6.46 (s, 1H); 6.05 (m, 1H); 4.91 (d, 2H); 2.87 (m, 2H); 2.58 (t, 1H); 2.24 (s, 3H); 1.59 (m, 2H); 1.01 (t, 3H)
91	8.54 (s, 1H); 8.30 (dd, 1H); 7.92 (dd, 1H); 7.57 (m, 1H); 7.55 (m, 1H); 7.36 (dd, 1H); 7.21 (m, 1H); 6.44 (s, 1H); 6.06 (m, 1H); 4.96 (d, 2H); 4.13 (m, 1H); 2.57 (t, 1H); 2.29 (s, 3H); 1.13 (d, 6H)
92	8.55 (s, 1H); 8.32 (dd, 1H); 7.96 (dd, 1H); 7.58 (m, 1H); 7.55 (m, 1H); 7.36 (dd, 1H); 7.22 (m, 1H); 6.46 (s, 1H); 6.03 (m, 1H); 4.90 (d, 2H); 2.77 (m, 1H); 2.57 (t, 1H); 2.29 (s, 3H); 1.52 (m, 2H); 0.88 (m, 2H)
93	9.99 (s, 1H); 8.46 (dd, 1H); 7.83 (dd, 1H); 7.41 (m, 1H); 7.34 (m, 2H); 6.57 (s, 1H); 5.93 (m, 1H); 4.94 (d, 2H); 4.17 (m, 1H); 2.57 (t, 1H); 2.19 (s, 3H); 1.22 (d, 6H)

94	9.95 (s, 1H); 8.43 (dd, 1H); 7.81 (dd, 1H); 7.44 (m, 1H); 7.33 (m, 2H); 6.55 (s, 1H); 5.90 (m, 1H); 4.90 (d, 2H); 4.11 (m, 1H); 2.57 (t, 1H); 2.18 (s, 3H); 0.98 (m, 2H); 0.76 (m, 2H)
95	10.61 (s, 1H); 8.50 (d, 2H); 8.27 (d, 1H); 8.17 (d, 1H); 8.12 (d, 1H); 7.61 (dd, 1H); 7.42(s, 1H); 2.69 (d, 3H); 2.30 (s,3H)
96	10.56 (s, 1H); 8.53 (t, 1H); 8.49 (d, 1H); 8.27 (d, 1H); 8.17 (d, 1H); 8.10 (d, 1H); 7.61 (dd, 1H); 7.43 (s, 1H); 3.10 (dd, 2H); 2.31 (s, 3H); 1.42 (m, 2H); 0.83 (t, 3H)
97	10.55 (s, 1H); 8.49 (d, 1H); 8.36 (d, 1H); 8.27 (s, 1H); 8.17 (d, 1H); 8.07 (s, 1H); 7.61 (t, 1H); 7.45 (s, 1H); 3.92 (m, 1H); 2.31 (s, 3H); 1.05 (d, 6H)
98	10.49 (s, 1H); 8.49 (d, 1H); 8.24 (d, 1H); 8.17 (d, 1H); 8.02 (d, 1H); 7.96 (s, 1H); 7.61 (dd, 1H); 7.42 (s, 1H); 2.30 (s, 1H); 1.25 (s, 9H)
100	10.53 (s, 1H); 8.48 (d, 1H); 8.34 (d, 1H); 8.26 (s, 1H); 8.15 (d, 1H); 8.06 (s, 1H); 7.61 (m, 1H); 7.46 (s, 1H); 2.31 (s, 1H); 1.69 (t, 4H); 1.57 (d, 1H); 1.19 (m, 6H)
101	10.63 (s, 1H); 8.51 (m, 2H); 8.28 (d, 1H); 8.19 (dd, 1H); 8.13 (d, 1H); 7.62 (dd, 1H); 7.38 (s, 1H); 2.69 (d, 3H); 2.30 (s, 3H)
103	10.58 (s, 1H); 8.49 (dd, 1H); 8.36 (d, 1H); 8.27 (d, 1H); 8.16 (d, 1H); 8.07 (d, 1H); 7.61 (dd, 1H); 7.40 (s, 1H); 3.92 (m, 1H); 2.31 (s, 3H); 1.05 (d, 6H)
104	10.53 (s, 1H); 8.49 (d, 1H); 8.25 (d, 1H); 8.18 (dd, 1H); 8.03 (d, 1H); 7.99 (s, 1H); 7.61 (dd, 1H); 7.39 (s, 1H); 2.30 (s, 3H); 1.26 (s, 9H)
105	10.56 (s, 1H); 8.48 (d, 1H); 8.36 (d, 1H); 8.28 (d, 1H); 8.16 (d, 1H); 8.06 (d, 1H); 7.62 (dd, 1H); 7.42 (s, 1H); 1.64 (m, 5H); 1.18 (m, 6H)

表 2b

No.	<sup>1</sup> H NMR (400 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) δ (ppm)
136	8.48 (dd, 1H); 8.43 (s, 1H); 7.94 (dd, 1H); 7.57 (dd, 4H); 7.45 (dd, 1H); 6.93 (s, 1H)
137	8.51 (dd, 1H); 8.48 (s, 1H); 8.45 (d, 1H); 7.95 (dd, 1H); 7.66 (d, 1H); 7.46 (m, 2H); 6.96 (s, 1H)
138	8.51 (dd, 1H); 8.45 (s, 1H); 8.41 (d, 1H); 7.94 (dd, 1H); 7.81 (d, 1H); 7.51 (d, 1H); 7.46 (dd, 1H); 6.96 (s, 1H)
139	8.49 (d, 1H); 7.99 (d, 1H); 7.93 (d, 1H); 7.79 (s, 1H); 7.43 (m, 3H); 6.91 (s, 1H); 2.37 (s, 3H)
140	8.49 (dd, 1H); 8.35 (d, 1H); 7.93 (dd, 1H); 7.44 (dd, 1H); 7.14 (d, 1H); 7.08 (s, 1H); 6.84 (s, 1H); 4.21 (dd, 2H); 1.55 (t, 3H)
141	8.47 (dd, 1H); 7.92 (dd, 1H); 7.86 (t, 2H); 7.51 (s, 1H); 7.42 (m, 2H); 6.88 (s, 1H); 3.05 (m, 1H); 1.30 (d, 6H)
145	8.46 (dd, 1H); 7.88 (dd, 1H); 7.57 (s, 1H); 7.39 (dd, 1H); 7.30 (s, 2H); 6.95 (s, 1H); 2.27 (s, 6H)
151	8.51 (dd, 1H); 8.49 (s, 1H); 8.45 (d, 1H); 7.95 (dd, 1H); 7.66 (d, 1H); 7.46 (m, 2H); 6.88 (s, 1H)
152	8.44 (d, 1H); 8.39 (s, 1H); 8.34 (d, 1H); 7.87 (dd, 1H); 7.75 (s, 1H); 7.44 (d, 1H); 7.38 (dd, 1H); 6.81 (s, 1H)
153	8.40 (d, 1H); 7.87 (t, 2H); 7.78 (s, 1H); 7.35 (d, 2H); 7.19 (s, 1H); 6.75 (s, 1H); 2.29 (s, 3H)
154	8.46 (dd, 1H); 7.90 (dd, 1H); 7.50 (s, 1H); 7.40 (dd, 1H); 7.30 (s, 2H); 6.87 (s, 1H); 2.28 (s, 6H)
158	8.47 (dd, 1H); 7.92 (dd, 1H); 7.86 (d, 2H); 7.51 (s, 1H); 7.42 (m, 2H); 6.81 (s, 1H); 3.05 (m, 1H); 1.29 (d, 6H)

### 实施例 7

利用本发明提供的衍生物（01~222）进行测试，验证对害虫进行生物活性评价：

将本发明提供的任一种衍生物（01~222）溶于溶剂、水和表面活性剂，混合成为均一水相，使用时可用水稀释至任何所需的浓度，测试对象和测试方法如下：

1) 对东方粘虫的生物活性评价：供试昆虫是东方粘虫 (*Mythimna separata* Walker)，室内用玉米叶饲养的正常群体。采用浸叶法，浸渍苗期玉米叶于已配置好的溶液中，晾干后放入直径 7 cm 培养皿中，接入 4 龄幼虫，每个浓度重复 3 次；对照用丙酮溶液浸渍玉米叶饲养幼虫；24 小时、48 小时、72 小时后观察试验结果；

2) 对小菜蛾的生物活性评价：供试昆虫是小菜蛾 2 龄幼虫 (*Plutella xylostella* (L.))，为室内正常饲养的正常群体；采用浸叶法，用镊子浸渍甘蓝叶片于已配置好的溶液中，时间 2—3 秒，甩掉余液；每次 1 片，每个样品共 3 片；待药液干后，放入 10cm 长的直型试管内，接入 2 龄小菜蛾幼虫，用纱布盖好管口；将试验处理置于标准处理室内，24 小时、48 小时、72 小时后观察试验结果；

3) 对甜菜夜蛾的生物活性评价：供试昆虫是甜菜夜蛾 3 龄幼虫 (*Laphygma exigua* Hubner)，为室内正常饲养的正常群体；采用浸叶法，用镊子浸渍甘蓝叶片于已配置好的溶液中，时间 2—3 秒，甩掉余液；每次 1 片，每个样品共 3 片；待药液干后，放入直径 7 cm 培养皿中，接入甜菜夜蛾 3 龄幼虫，将试验处理置于标准处理室内，24 小时、48 小时、72 小时后观察试验结果；

上述试验的测试结果如表 3 所示。

表 3

No.	东方粘虫 (500 ppm)	小菜蛾 (500 ppm)	甜菜夜蛾 (500 ppm)
17	A	A	A
18	A	A	A
19	A	A	A
20	A	A	A
21	A	A	A
22	A	A	A
23	A	A	A
24	A	A	A
25	A	A	A
26	C	A	B
27	A	A	A
28	A	A	A
29	A	A	A
30	A	A	A
66	A	A	A
67	A	A	A
68	A	A	A
69	A	A	A
70	A	A	A

---

71	A	A	A
72	A	A	A
73	A	A	A
74	A	A	A
75	A	A	A
76	A	A	A
80	A	A	A
81	A	A	A
82	A	A	A
83	A	A	A
84	A	A	A
85	A	A	A
86	A	A	A
87	A	A	A
88	A	A	A

表中死亡率等级：A级为100%-90%；B级为90%-70%；C级为70%-50%；D级为50%-0%。

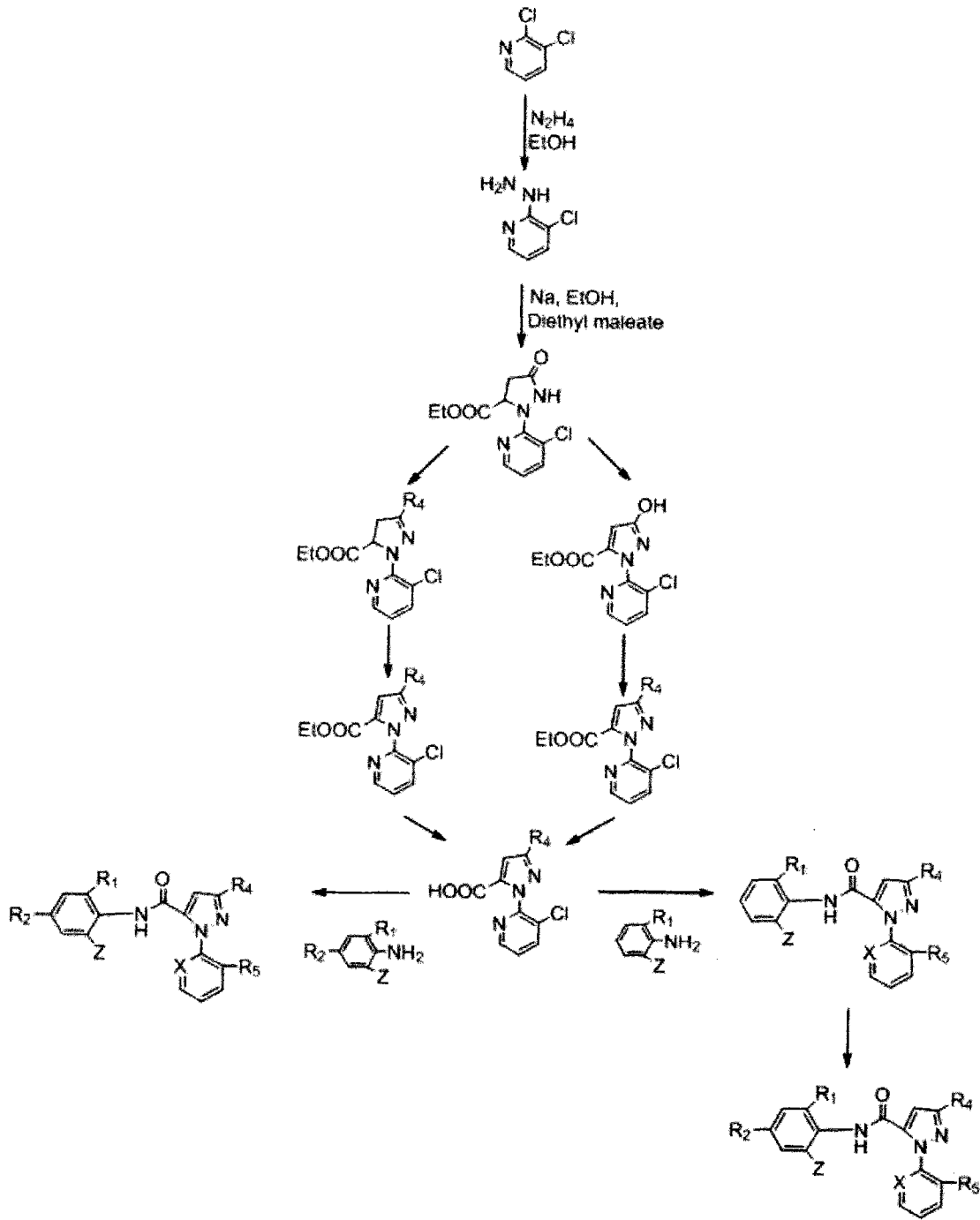


图 1