

[19] 中华人民共和国专利局

[51] Int.Cl.⁴



[12] 发明专利申请公开说明书

[11] CN 87 1 06830 A

C07D 265 / 28

C07D 211 / 08

C07D 207 / 04

A01N 43 / 84

A01N 43 / 36

CN 87 1 06830 A

[43] 公开日 1988年6月29日

[21] 申请号 87 1 06830

[22] 申请日 87.9.10

[30] 优先权

[32]86.9.10 [33]GB [31]8621790

[71] 申请人 帝国化学工业公司

地址 英国伦敦

[72] 发明人 维维恩·玛格丽特·安东尼

克里斯托弗·约翰·乌次

艾莉森·克莱尔·埃利奥特

[74] 专利代理机构 中国专利代理有限公司

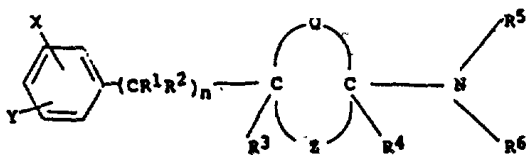
代理人 林玉贞 马崇德

[54] 发明名称 叔胺化合物

[57] 摘要

具有植物杀真菌性质的一类化合物有如下结构，包括其立体异构体，酸加成盐以及 N-氧化物，

其中 R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、X、Y、n、O 和 Z 如说明书所定义。

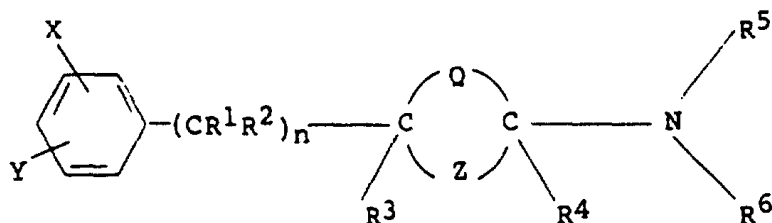


881A03650 / 20-305

(BJ)第1456号

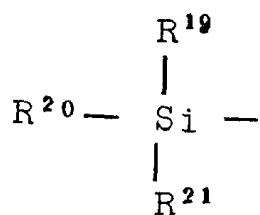
权 利 要 求 书

1、一种具有通式 (I) 的化合物和它的立体异构体, 以及它的酸加成盐和 N-氧化物,

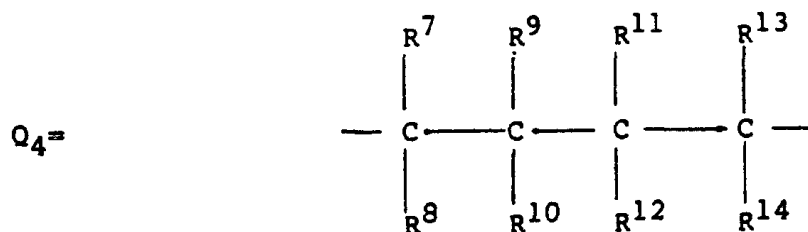
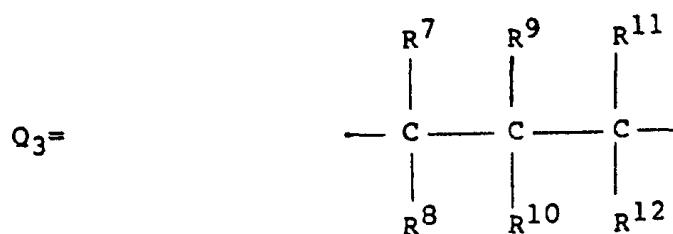
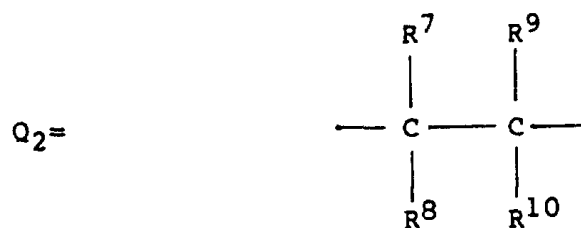
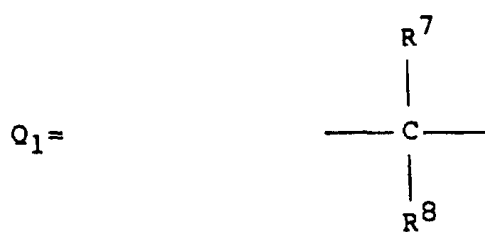


(I)

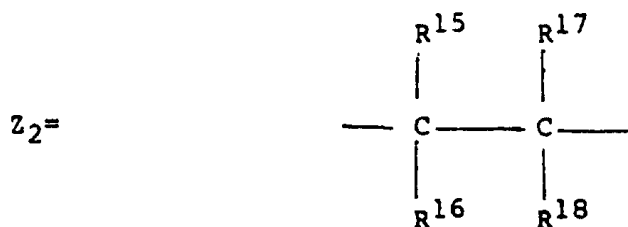
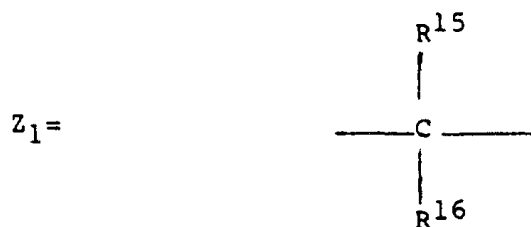
其中 R^1 , R^2 和 R^3 各代表一个氢原子, 一个卤素原子, 或一个含 1 到 4 个碳原子的烷基, R^4 代表一个氢原子或一个含 1 到 4 个碳原子的烷基, R^5 和 R^6 各代表含 1 到 4 个碳原子的烷基或者 R^5 和 R^6 同相连的氮原子一起形成一个杂环, 该环也可任意地含有另外一个杂原子, X 和 Y 各代表一个氢原子, 一个卤素原子, 或一个烷基, 环烷基, 环烷基烷基, 链烯基, 炔基, 芳基, 芳烷基, 烷氧基或芳氧基团, 或一个



基团, 其中 R^{19} , R^{20} 和 R^{21} 可以是一个烷基, 链烯基, 炔基, 环烷基, 环烷基烷基, 芳基或芳烷基, n 为 0 或 1, 同时 Q 是具有下列 Q_1 , Q_2 , Q_3 和 Q_4 四种结构之一的桥基,



其中 R^7 到 R^{14} 各自独立代表一个氢原子，一个卤素原子，一个羟基或一个含 1 到 4 个碳原子的烷基； Z 是一个桥基，它是一个共价键时，记为 Z_0 ，或者具有下列 Z_1 和 Z_2 中的一种结构，



其中 R^{15} 到 R^{18} 各自独立具有上述 R^7 到 R^{14} 相同的意义；但须

(1) 当 Z 为 Z_0 时， Q 不能是 Q_1 ；

(2) 形成式(1)化合物中环的一部分，由基团 Q 和 Z 提供的碳原子总数不能超过 4 个。

2、根据权利要求 1 的化合物，其中 X 和 Y 是甲硅烷基或是苯基，苄基，苯氧基或苄氧基，这些基团也可以任意地被一个或几个如下基团所取代：卤素（如：氟，氯或溴）， C_{1-6} 烷基〔如：甲基，乙基，丙基（正或异丙基）和丁基（正，仲，异或叔丁基）〕， C_{1-6} 烷氧基（如：甲氧基、乙氧基，丙氧基和丁氧基），卤代 C_{1-6} 烷基（如：三氟甲基），卤代 C_{1-6} 烷氧基（如：三氟甲氧基），硝基，苯基和苯氧基。

3、根据权利要求 1 或 2 的化合物，其中 X 和 Y 取代基在环的 2 - 3 - 或 4 - 位上，特别是在 3 - 或 4 - 位上，最好是在 4 - 位上。

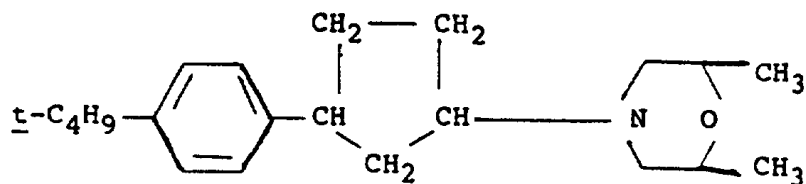
4、根据权利要求 1 到 3 中之一的化合物，其中 R^5 和 R^6 同相连的氮原子一起代表一个哌啶，吗啉，硫代吗啉，吡咯烷或哌嗪环，其中任何一种环也可以被一个或几个 C_{1-4} 烷基，苯基或羟基 C_{1-4} 烷基取代。

5、根据权利要求 1 到 4 中之一的化合物，其中 X 和 Y 是 C_{1-6} 烷基， C_{3-6} 环烷基， C_{4-9} 环烷基烷基， C_{2-6} 链烯基， C_{2-6} 炔基。

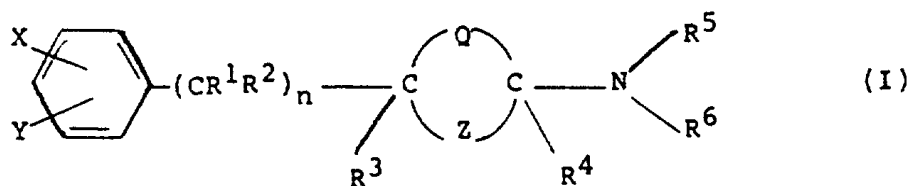
6、根据权利要求 1 到 4 中之一的化合物，其中 Y 是氢， X 是在苯环的 3 - 或 4 - 位上，并且是叔丁基，异丙基或三甲基甲硅烷基； n 是 0 或 1； R^1, R^2, R^3 和 R^4 是氢， Q 和 Z 是 $-CH_2-$ ， $-(CH_2)_2-$ ， $-(CH_2)_3-$ 或 $-\overset{CH_3}{\underset{|}{CH}}-$ ；和 NR^5R^6 是 2, 6 - 二甲基吗啉或哌啶。

7、根据上述权利要求中之一的化合物，这些化合物1,3-环丁烷类或1,3-环戊烷类，或1,3-或1,4-环己烷类化合物。

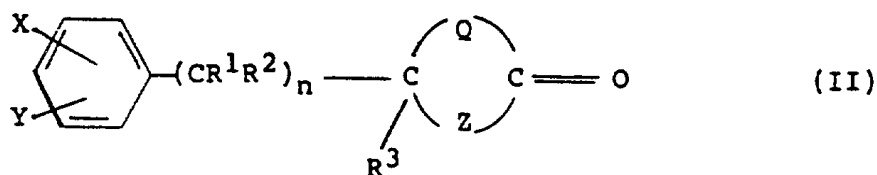
8、如下式的化合物：



9、制备权利要求1中所述的具有通式(I)的化合物的方法，



其中 R^1 到 R^3 , R^5 , R^6 , Q , X , Y , Z 和 n 的意义同前所述，而 R^4 是一个氢原子，该制备方法包括用通式为(III)的胺与通式为(II)的化合物进行还原胺化反应，



其中 X , Y , R^1 , R^2 , R^3 , Q , X , Y , Z 和 n 同权利要求1中的意义一样，



其中 R^5 和 R^6 同权利要求1中的意义一样。

10、一种杀真菌组合物，其中含有根据上述权利要求1-7中之一所确定的一种通式为(I)的化合物，或其盐，同时也可含有一

种载体或稀释剂。

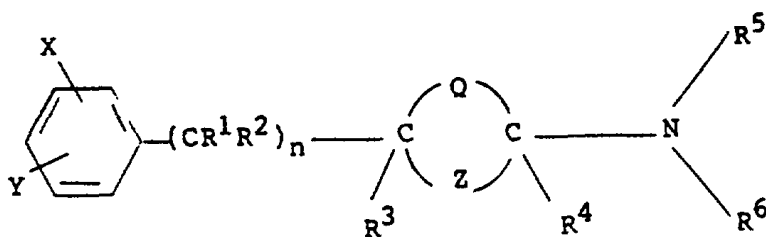
11、一种抗真菌的方法，它包括对一种植物，或一种植物的种子上，或对植物或种子所在区域，施用根据权利要求1—7中之一所述的化合物或它的一种盐，或者施用根据权利要求9中所述的一种制剂。

说 明 书

叔 胺 化 合 物

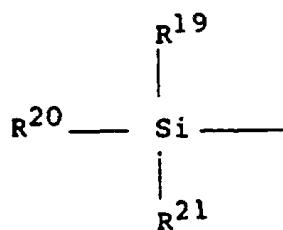
本发明是关于可用作杀真菌剂的，含有一个环丁烷，环戊烷或环己烷环的叔胺化合物，制备这些化合物的方法，含有这些化合物的杀真菌组合物，以及用这些化合物抗真菌，尤其抗真菌对植物感染的方法。

根据本发明，提供有如下通式 (I) 的化合物，包括其立体异构体，酸加成盐，以及 N - 氧化物，

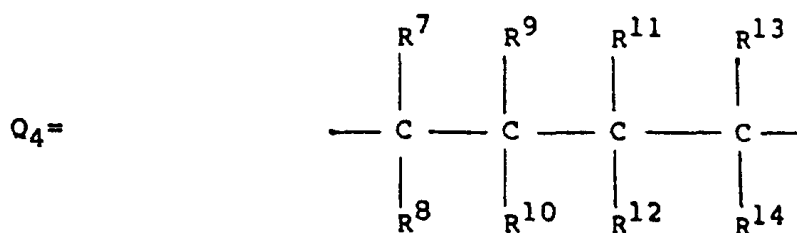
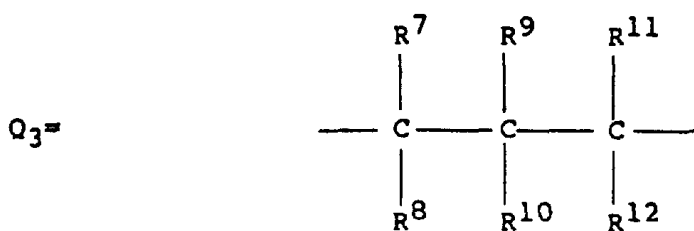
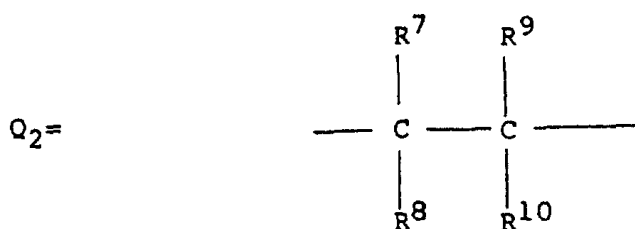
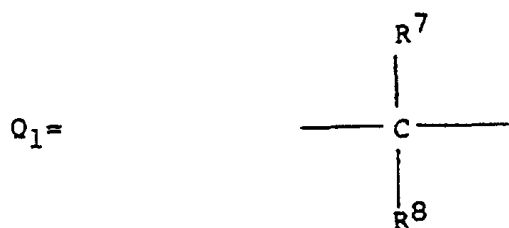


(I)

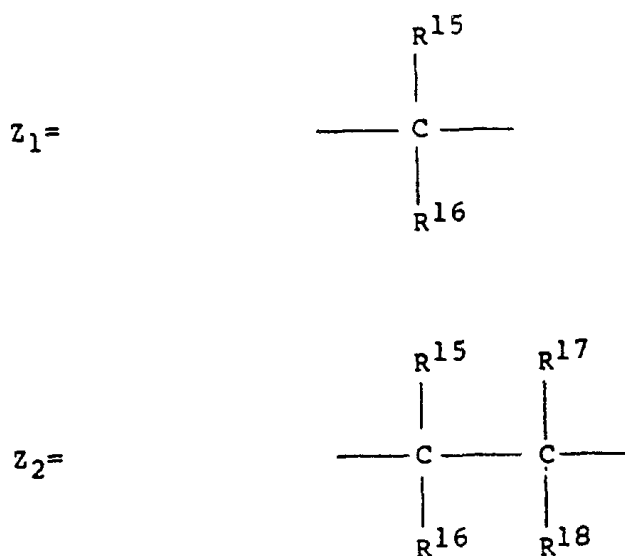
其中 R^1 , R^2 和 R^3 各代表一个氢原子，一个卤素原子，或一个含有 1 到 4 个碳原子的烷基， R^4 代表一个氢原子或含有 1 到 4 个碳原子的烷基， R^5 和 R^6 每各代表一个含 1 到 4 个碳原子的烷基或者 R^5 和 R^6 与相连的氮原子一起构成一个杂环，该环也可以含有另一个杂原子， X 和 Y 各代表一个氢原子，一个卤素原子，或一个烷基，环烷基，环烷烷基，链烯基，炔基，芳基，芳烷基，烷氧基或芳氧基，或者为一个如下结构的基团，



其中 R^{19} , R^{20} 和 R^{21} 能够是一个烷基, 链烯基, 炔基, 环烷基, 环烷烷基, 芳基或芳烷基, n 是 0 或者 1, Q 是如下四种结构 (Q_1 , Q_2 , Q_3 和 Q_4) 中的一种桥连基团,



其中 R^7 到 R^{14} 各自代表一个氢原子，一个卤素原子，一个羟基或一个包含 1 到 4 个碳原子的烷基； Z 是一个桥基，其为共价键则以 Z_0 表示，或者为如下两种结构 (Z_1 和 Z_2) 之一的桥基，



其中 R^{15} 到 R^{18} 和上述 R^7 到 R^{14} 代表的意义相同， Q 和 Z 的含义受以下条件限制：

- (1) 当 Z 为 Z_0 时， Q 不能为 Q_1 ；
- (2) 形成式(1)化合物中环的一部分、由基团 Q 和 Z 提供的碳原子总数不能超过 4 个。

一般得到的本发明的化合物是其几何异构体的混合物。但是这些和其它光学异构体混合物都能够用本技术领域中的方法分离成单一的异构体，这些异构体也是本发明的一部分内容。

当 R^5 和 R^6 和相连的 N 原子一起代表一个杂环时，这可以是例如一个哌啶，吗啉，硫代吗啉，吡咯烷或哌嗪环，同时这些环都可以带

有取代基，例如一个或几个 C_{1-4} 烷基或一个苯基，或一个羟基— C_{1-4} 烷基。

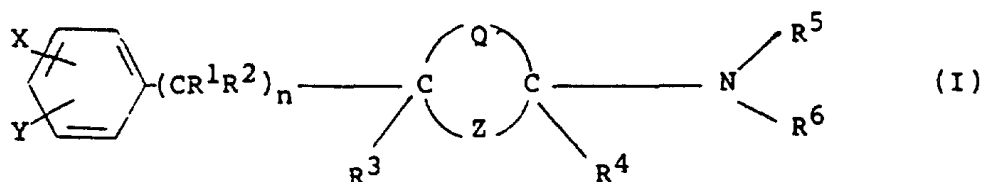
$R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6$ 和 R^7 到 R^{18} 所代表的含有从 1 到 4 个碳原子的烷基基团可以是直链或有支链的基团，例如甲基，乙基，正丙基，异丙基，正丁基，仲丁基，异丁基，叔丁基。由 X 和 Y 代表的烷基和烷氧基以及当 R^{19} 到 R^{21} 这些基团为烷基时，它们可以是包含 1 到 6 个碳原子的直链或带支链的基团；由 X 和 Y 以及 R^{19} 到 R^{21} 代表的环烷基可以是 C_{3-6} 环烷基例如环丙基，环丁基，环戊基或环己基；或者是环烷烷基，例如 C_{4-9} 环烷烷基。

R^1 到 R^3 ， R^7 到 R^{18} ，和 X 及 Y 代表的卤素原子可以是氟，氯或溴原子。

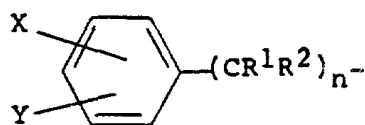
X 和 Y 代表的链烯基和炔基可以含有 2 到 6 个碳原子，而 R^{19} 到 R^{21} 的碳原子数从 2 到 4。

X 和 Y 是芳基，芳烷基，芳氧基或芳烷氧基的例子是苯基，苄基，苯氧基和苄氧基。 R^{19} 到 R^{21} 是芳基和芳烷基的例子是苯基和苄基。这些环可以被卤素（例如氟、氯或溴）， C_{1-6} 烷基〔例如甲基、乙基、丙基（正或异丙基）和丁基（正、仲、异或叔丁基）〕， C_{1-6} 烷氧基（例如甲氧基、乙氧基、丙氧基和丁氧基），卤代 C_{1-6} 烷氧基（例如三氟甲氧基），卤代 C_{1-6} 烷基（例如三氟甲基），硝基，苯基和苯氧基取代。X 和 Y 是一个甲硅烷基的例子是三甲基甲硅烷基、三乙基甲硅烷基、叔丁基二甲基甲硅烷基、苯基二甲基甲硅烷基和烯丙基二甲基甲硅烷基。苯环可以不被取代或用上面确定的环状取代基取代。X 和 Y 取代基可以在苯环的 2—，3—或 4—位上，并且在 3—和 4—位上更为合适，4—位比 3—位更好。

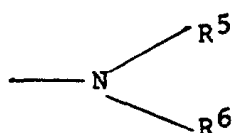
根据本发明的一种情况，提供含有环丁烷环并具有通式 (I) 的一些化合物和其立体异构体



以及它们与酸形成的盐，其中或者 Q 为上述的 Q₂ 结构和 Z 为 Z₀，或者 Q 为 Q₁ 和 Z 为 Z₁ 的结构，其余的符号和前述的相同。这样相应于两类化合物，在这两类化合物的分子中，基团，



和



分别联在环丁烷环的 1,2-位和 1,3-位上。1,3-取代的化合物更好。

根据本发明的另一种情况，提供含有环戊烷环并具有上述通式 (I) 的化合物，其中 Q 为 Q₃，同时 Z 为 Z₀，或者 Q 为 Q₂，同时 Z 为 Z₁ 结构，其它符号的意义和前述相同。相应于环戊烷环由上述的两个分子基团取代，取代有两种可能性，分别为 1,2-位和 1,3-位取代。最好的是 1,3-取代的化合物。

根据本发明还有一种情况，提供含有环己烷环并具有上述通式

(I) 的化合物，其中 Q 为 Q_4 同时 Z 为 Z_0 ，或者 Q 为 Q_3 同时 Z 为 Z_1 ，或者 Q 为 Q_2 同时 Z 为 Z_2 ，其余符号与前述意义相同。相应于环己烷环由上述的两个分子基团取代，有在 1, 2-，1, 3- 或 1, 4- 位上取代的三种可能性。最好的是 1, 3- 和 1, 4- 取代的化合物。

本发明化合物的实例列于表 1 中。这些化合物相应于通式 (I)，表中各栏列出了不同的取代基。

下面是表 1 中缩写符号的说明：

<u>t</u> - Bu	代表叔丁基
<u>S</u> - Bu	代表仲丁基
<u>i</u> - Bu	代表异丁基
<u>n</u> - Bu	代表正丁基
<u>i</u> - Pr	代表异丙基
T M S	代表三甲基甲硅烷基
M e	代表甲基
E t	代表乙基
P h	代表苯基

表 I


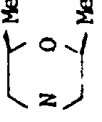
化合物 编号	X	Y	CR ¹ R ²	R ³	R ⁴	Q	Z	NR ⁵ R ⁶	熔点	说明	核磁共振数据
1	4- <u>t</u> -Bu	H	-	H	H	CH ₂	CH ₂		Oil	顺式 Ar/N	¹ H NMR (CDCl ₃ , 270 MHz): 7.31 (2H, m), 7.19 (2H, m), 3.69 (2H, m), 3.11 (1H, tt, J=10.7 and 7.4 Hz), 2.72 (2H, d, J=10.7 Hz), 2.67 (1H, tt, J=9.4 and 6.7 Hz), 2.46 (2H, m), 1.99 (2H, m), 1.59 (2H, t, J=10.7 Hz), 1.31 (9H, s) and 1.17 (6H, d, J=6.0 Hz).
2	4- <u>t</u> -Bu	H	-	H	H	CH ₂	CH ₂		Oil	反式 Ar/N	¹ H NMR (CDCl ₃ , 270 MHz): 7.34 (2H, m), 7.22 (2H, m), 3.71 (2H, m), 3.47 (1H, sept., J=5.3 Hz), 2.91 (1H, pent, J=8.0 Hz), 2.79 (2H, d, J=10.7 Hz), 2.43 (2H, m), 2.34 (2H, m), 1.53 (2H, t, J=10.7 Hz), 1.32 (9H, s) and 1.18 (6H, d, J=6.7 Hz).

表 I (续)



化合物编号	X	Y	CR ¹ R ²	R ³	R ⁴	Q	Z	NR ⁵ R ⁶	熔点	说明	核磁共振数据
3	4-t-Bu	H	-	H	H	CH ₂	CH ₂		011	顺式/反式 Ar/N	¹ H NMR (CDCl ₃ , 270 MHz); 7.35-7.05 (4H, m), 3.05 and 2.63 (1H, 2xm), 2.55-2.10 (7H, m), 1.98 (2H, m), 1.60 (4H, m), 1.44 (2H, m) and 1.30 and 1.27 (9H, 2xs).
4	4-t-Bu	H	CH ₂	H	H	CH ₂	CH ₂		011	顺式/反式 Ar/N	¹ H NMR (CDCl ₃ , 270 MHz); 7.28 (2H, m), 7.08 (2H, m), 3.64 (2H, m), 2.85-2.60 (4H, m), 2.50 (1H, m), 2.20 (2H, m), 2.05 (1H, m), 1.87 (1H, m), 1.58 (1H, m), 1.50 (2H, t, J=10.7 Hz), 1.30 (9H, s) and 1.16 (6H, d, J=6.0 Hz).

表 I (续)

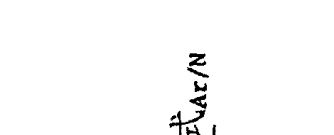


化合物 编号	X	Y	CR ¹ R ²	R ³	R ⁴	Q	Z	NR ⁵ R ⁶	熔点	说明	核磁共振数据
5	4- <u>I</u> -Pr	H	CH ₂	H	H	CH ₂	CH ₂		011		¹ H NMR (CDCl ₃ , 270 MHz); 7.46 (2H, m), 7.24 (2H, m), 3.66 (2H, m), 3.13 (1H, m), 2.72 (2H, d, J=11 Hz), 2.68 (1H, m), 2.49 (2H, m), 1.97 (2H, m), 1.58 (2H, t, J=11 Hz), 1.17 (6H, d, J=6 Hz) and 0.25 (9H, s).
6a	4-TMS	H	-	H	H	CH ₂	CH ₂		011	顺式Ar/N	
6b	4-TMS	H	-	H	H	CH ₂	CH ₂		011	顺式反式 Ar/N=1:1	

表 I (续)

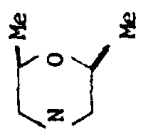
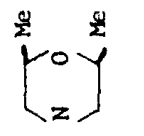
化合物 编号	X	Y	CR ¹ R ²	R ³	R ⁴	Q	Z	NR ⁵ R ⁶	熔点	说明	核磁共振数据
7a	4-t-Bu	H	~	H	H	(CH ₂) ₂	CH ₂		011	顺式 Ar/N	¹ H NMR (CDCl ₃ , 400 MHz); 7.34 (2H, m), 7.18 (2H, m), 3.72 (2H, m), 3.03 (1H, m), 2.85 (2H, t, J=11 Hz), 2.64 (1H, m) 2.23 (1H, dt, J=12 and 6 Hz), 2.07 (1H, m), 1.98 (1H, m), 1.78 (2H, m), 1.74 (2H, t, J=11 Hz), 1.60 (1H, m), 1.31 (9H, s), 1.18 (3H, d, J=6 Hz), and 1.16 (3H, d, J=6 Hz).
7b	4-t-Bu	H	~	H	H	(CH ₂) ₂	CH ₂		011	反式 Ar/N	¹ H NMR (CDCl ₃ , 400 MHz); 7.32 (2H, m), 7.16 (2H, m), 3.72 (2H, m), 3.20 (1H, m), 2.85 (2H, t, J=11 Hz), 2.74 (1H, m), 2.14 (1H, m), 2.06 (2H, m), 1.88 (1H, m), 1.74 (2H, t, J=11 Hz), 1.64 (2H, m), 1.30 (9H, s), 1.18 (3H, d, J=6 Hz) and 1.16 (3H, d, J=6 Hz).

表 I (续)

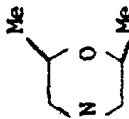

化合物 编号	X	Y	CR ¹ R ²	R ³	R ⁴	Q	Z	NR ⁵ R ⁶	熔点	说 明	核磁共振数据
8a	4- <u>I</u> -Pr	H	-	H	H	(CH ₂) ₂	CH ₂		Oil	顺式 Ar/N	¹ H NMR (CDCl ₃ , 270 MHz): 7.17 (4H, m), 3.71 (2H, m), 3.01 (1H, m), 2.85 (3H, m), 2.61 (1H, m), 2.23 (1H, m), 2.05 (1H, m), 1.97 (1H, m), 1.76 (4H, m), 1.59 (1H, m), 1.24 (6H, d, J=6 Hz), 1.18 (3H, d, J=6 Hz) and 1.16 (3H, d, J=6 Hz).
8b	4- <u>I</u> -Pr	H	-	H	H	(CH ₂) ₂	CH ₂		Oil	反式 Ar/N	¹ H NMR (CDCl ₃ , 270 MHz): 7.15 (4H, m), 3.70 (2H, m), 3.18 (1H, m), 2.86 (3H, m), 2.73 (1H, m), 2.12 (1H, m), 2.05 (2H, m), 1.90 (1H, m), 1.72 (2H, m), 1.58 (2H, m), 1.24 (6H, d, J=6 Hz), 1.18 (3H, d, J=6 Hz) and 1.15 (3H, d, J=6 Hz).

表 I (续)

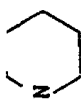

化合物 编号	X	Y	CR ¹ R ²	R ³	R ⁴	Q	Z	NR ⁵ R ⁶	熔点	说明	核磁共振数据
9	4-t-Bu	H	-	H	H	(CH ₂) ₂	CH ₂		Oil	顺式:反式 Ar/N=2:1	¹ H NMR (CDCl ₃ , 270 MHz); 7.30 (2H, m), 7.17 (2H, m), 3.18 and 3.00 (1H, 2xm), 2.74 and 2.64 (1H, 2xm), 2.44 (4H, m), 2.23 (1H, m), 2.04 (2H, m), 1.77 (1H, m), 1.60 (6H, m), 1.44 (2H, m) and 1.30 (9H, s).
10	4-t-Bu	H	-	H	H	(CH ₂) ₃	CH ₂		Oil	反式 Ar/N	¹ H NMR (CDCl ₃); 7.33 (2H, m), 7.16 (2H, m), 3.67 (2H, m), 2.98 (1H, m), 2.88 (2H, m), 2.29 (1H, m), 2.08 (1H, m), 1.91 (2H, m), 1.76 (1H, m), 1.35-1.70 (6H, m), 1.29 (9H, s), 1.16 (3H, d, J=7 Hz) and 1.14 (3H, d, J=7 Hz).

表 I (续)



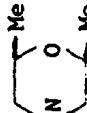
化合物 编号	X	Y	CR ¹ R ²	R ³	R ⁴	Q	Z	NR ⁵ R ⁶	熔点	说明	核磁共振数据
11	4-t-Bu	H	-	H	H	(CH ₂) ₃	CH ₂		Oil	顺式 _{Az/N}	¹ H NMR (CDCl ₃); 7.31 (2H, m), 7.14 (2H, m), 3.64 (2H, m), 2.78 (2H, m), 2.53 (1H, m), 2.38 (1H, m), 2.08 (1H, m), 1.95 (4H, m), 1.84 (1H, m), 1.30-1.45 (4H, m), 1.28 (9H, s), 1.16 (3H, d, J=7 Hz) and 1.14 (3H, d, J=7 Hz).
12	4-l-Pr	H	-	H	H	(CH ₂) ₃	CH ₂				
13	3-t-Bu	H	-	H	H	CH ₂	CH ₂				

表 1 (续)


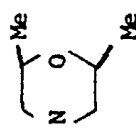

化合物 编号	X	Y	CR ¹ R ²	R ³	R ⁴	Q	Z	NR ⁵ R ⁶	熔点	说 明	核磁共振数据
14	4- <u>t</u> -Bu	H	-	Me	H	CH ₂	CH ₂		Oil	顺式反式 Ar/N	¹ H NMR (CDCl ₃ , 270 MHz); 7.30 (2H, m), 7.30 and 7.10 (2H, 2xm), 3.64 (2H, m), 2.90-1.95 (4H, m), 1.54 and 1.50 (2H, 2xt, J=11 Hz), 1.41 and 1.38 (3H, 2xs), 1.32 and 1.30 (9H, 2xs) and 1.17 (6 H, d, J=6 Hz).
15	4- <u>t</u> -Bu	H	-	H	H	CH ₂	CHMe		Oil	顺式 Ar/N	¹ H NMR (CDCl ₃ , 270 MHz); 7.35-7.15 (4H, m), 3.72 (2H, m), 2.90-2.20 (6H, m), 1.87 (1H, m), 1.60 (2H, m), 1.31 (9H, s) and 1.20 (9H, m).
16	4- <u>t</u> -Bu	H	-	H	H	CH ₂	CH ₂		107- 109	顺式 Ar/N	¹ H NMR (CDCl ₃ , 400 MHz); 7.34 (4H, m), 4.56 (2H, m), 3.62 (1H, m), 3.12 (1H, m), 3.00 (4H, m),

表 I (续)



化合物 编号	X	Y	CR ¹ R ²	R ³	R ⁴	Q	Z	NR ⁵ R ⁶	熔点	说明	核磁共振数据
16 (cont/d)											2.59 (2H, t, J=11 Hz), 2.44 (2H, m), 1.31 (9H, s) and 1.22 (6H, d, J=6 Hz).
17	4- <u>I</u> -Pr	H	-	H	H	CH ₂	CH ₂		Oil	顺式Ar/N	¹ H NMR (CDCl ₃ , 270 MHz): 7.17 (4H, m), 3.68 (2H, m), 3.11 (1H, m), 2.87 (1H, sept., J=7 Hz), 2.73 (2H, d, J=11 Hz), 2.64 (1H, m), 2.46 (2H, m), 1.95 (2H, m), 1.58 (2H, t, J=11 Hz), 1.24 (6H, d, J=7 Hz) and 1.18 (6H, d, J=6 Hz).
18	4- <u>I</u> -Pr	H	-	H	H	CH ₂	CH ₂		Oil	顺式/反式 Ar/N	

表 I (续)




化合物 编号	X	Y	CR ¹ R ²	R ³	R ⁴	Q	Z	NR ⁵ R ⁶	熔点	说明	核磁共振数据
19	4-t-Bu	H	-	Me	H	CH ₂	CH ₂		Oil	顺式 _{Ar/N}	¹ H NMR (CDCl ₃ , 400 MHz); 7.25 (2H, m), 7.08 (2H, m), 2.81 (1H, m), 2.30- 2.10 (8H, m), 1.55 (4H, m), 1.42 (2H, m), 1.42 (3H, s) and 1.30 (9H, s).
20	4-t-Bu	H	-	Me	H	CH ₂	CH ₂		Oil	反式 _{Ar/N}	¹ H NMR (CDCl ₃ , 400 MHz); 7.36 (2H, m), 7.25 (2H, m), 2.60 (2H, m), 2.47 (1H, m), 2.24 (4H, m), 2.01 (2H, m), 1.57 (4H, m), 1.42 (2H, m), 1.39 (3H, s) and 1.32 (9H, s).
21	3-TMS	H	-	H	H	CH ₂	CH ₂		Oil	顺式/反式 _{Ar/N}	¹ H NMR (CDCl ₃ , 270 MHz); 7.32 (4H, m), 3.44 and 3.09 (1H, 2xm), 2.89 and 2.63 (1H, 2xm), 2.46 (2H, m), 2.29 (4H, m), 1.98 (2H, m), 1.57 (4H, m), 1.43 (2H, m) and 0.27 and 0.25 (9H, 2xs).

表 I (续)



化合物 编号	X	Y	CR ¹ R ²	R ³	R ⁴	Q	Z	NR ⁵ R ⁶	熔点	说明	核磁共振数据
22	3-TMS	H	-	H	H	CH ₂	CH ₂		Oil	顺式 Ar/N	¹ H NMR (CDCl ₃ , 270 MHz); 7.35 (4H, m), 3.67 (2H, m), 3.16 (1H, m), 2.75 (2H, d, J=11 Hz), 2.68 (1H, m), 2.50 (2H, m), 1.98 (2H, m), 1.59 (2H, t, J=11 Hz), 1.17 (6H, d, J=6 Hz) and 0.26 (9H, s).
23	3-TMS	H	-	H	H	CH ₂	CH ₂		Oil	顺式/反式 Ar/N	¹ H NMR (CDCl ₃ , 270 MHz); 7.36 (4H, m), 3.67 (2H, m), 3.50 and 3.16 (1H, 2xm), 2.90 and 2.68 (2H, 2xm), 2.78 and 2.75 (2H, 2xd, J=11 Hz), 2.52-1.90 (4H, m), 1.57 (2H, m), 1.17 and 1.14 (6H, 2xd, J=6 Hz) and 0.28 and 0.26 (9H, 2xs).

表 I (续)




化合物 编号	X	Y	CR ¹ R ²	R ³	R ⁴	Q	Z	NR ⁵ R ⁶	熔点	说明	核磁共振数据
24	4-Cl	H	-	H	H	CH ₂	CH ₂		Oil	顺式 _{Ar/N}	¹ H NMR (CDCl ₃ , 400 MHz), 7.23 (2H, m), 7.14 (2H, m), 3.68 (2H, m), 3.13 (1H, m), 2.72 (2H, d, J=10 Hz), 2.67 (1H, m), 2.49 (2H, m), 1.92 (2H, m), 1.60 (2H, t, J=10 Hz) and 1.19 (6H, d, J=6Hz).
25	4-Cl	H	-	H	H	CH ₂	CH ₂		Oil	顺式:反式 Ar/N=7:3	
26	3-TMS	H	-	H	H	CH ₂	CH ₂		Oil	顺式 _{Ar/N}	¹ H NMR (CDCl ₃ , 270 MHz); 7.30 (4H, m), 3.73 (4H, m), 3.16 (1H, m), 2.72 (1H, m), 2.50 (2H, m), 2.38 (4H, m), 1.98 (2H, m) and 0.24 (9H, s).

表 I (续)




化合物 编号	X	Y	CR ¹ R ²	R ³	R ⁴	Q	Z	NR ⁵ R ⁶	熔点	说明	核磁共振数据
		H	-	H	H	CH ₂	CH ₂		011	顺式/反式 AF/N	¹ H NMR (CDCl ₃ , 270 MHz): 7.30 (4H, m), 3.73 (4H, m), 3.52 and 3.16 (1H, 2xm), 2.96 and 2.72 (1H, 2xm), 2.55-1.90 (4H, m), 2.38 (4H, m) and 0.26 and 0.24 (9H, 2xs).
28	4-t-Bu	H	-	Cl	H	CH ₂	CH ₂			顺式 AF/N	¹ H NMR (CDCl ₃ , 270 MHz): 7.28 (2H, m), 7.06 (2H, m), 3.68 (4H, m), 2.91 (1H, m), 2.70-2.10 (8H, m), 1.45 (3H, s) and 1.29 (9H, s).
29	4-t-Bu	H	-	Me	H	CH ₂	CH ₂		011		

表 I (续)




化合物 编号	X	Y	CR ¹ R ²	R ³	R ⁴	Q	Z	NR ⁵ R ⁶	熔点	说明	核磁共振数据
30	4- <u>t</u> -Bu	H	-	Me	H	CH ₂	CH ₂		Oil	反式 Ar/N	¹ H NMR (CDCl ₃ , 270 MHz); 7.34 (2H, m), 7.25 (2H, m), 3.71 (4H, m), 2.60 (3H, m), 2.30 (4H, m), 2.00 (2H, m), 1.39 (3H, m) and 1.32 (9H, s).
31	4- <u>t</u> -Bu	H	-	H	H	(CH ₂) ₂	CH ₂		38-39	顺式 Ar/N	¹ H NMR (CDCl ₃ , 270 MHz); 7.31 (2H, m), 7.17 (2H, m), 3.75 (4H, m), 3.00 (1H, m), 2.65 (1H, m), 2.50 (4H, m), 2.30-1.50 (6H, m) and 1.31 (9H, s).
32	4- <u>t</u> -Bu	H	-	H	H	(CH ₂) ₂	CH ₂		44-46	反式 Ar/N	¹ H NMR (CDCl ₃ , 270 MHz); 7.32 (2H, m), 7.15 (2H, m), 3.75 (4H, m), 3.18 (1H, m), 2.77 (1H, m), 2.50 (4H, m), 2.20-1.50 (6H, m) and 1.31 (9H, s).

表 I (续)




化合物 编号	X	Y	CR ¹ R ²	R ³	R ⁴	Q	Z	NR ⁵ R ⁶	熔点	说明	核磁共振数据
33	4- <u>I</u> -Pr	H	-	Me	H	CH ₂	CH ₂		Oil	顺式/反式 Ar/N	¹ H NMR (CDCl ₃ , 270 MHz): 7.08 (4H, m), 2.83 (2H, m), 2.24 (8H, m), 1.50 (6H, m), 1.43 (3H, s) and 1.21 (6H, d, J=6 Hz).
34	4- <u>I</u> -Pr	H	-	H	H	CHMe	CH ₂		Oil	立体异构体 混合物	¹ H NMR (CDCl ₃ , 270 MHz): 7.16 (4H, m), 2.85 (1H, m), 2.60-2.10 (9H, m), 1.70-1.30 (9H, m) and 1.23 (6H, d, J=6 Hz).
35	4- <u>I</u> -Pr	H	-	H	H	CH ₂	CH ₂		Oil	顺式 Ar/N	¹ H NMR (CDCl ₃ , 270 MHz): 7.16 (4H, m), 3.15 (1H, m), 2.85 (1H, m), 2.60 (1H, m), 2.45 (2H, m), 2.28 (4H, m), 1.94 (2H, m), 1.56 (4H, m), 1.43 (2H, m) and 1.22 (6H, d, J=6 Hz).

表 I (续)



化合物 编号	X	Y	CR ¹ R ²	R ³	R ⁴	Q	Z	NR ⁵ R ⁶	熔点	说明	核磁共振数据
36	4-t-Bu	H	-	H	H	CH ₂	CH ₂		Oil	顺式 _{Ar/N}	¹ H NMR (CDCl ₃ , 270 MHz): 7.34 (2H, m), 7.20 (2H, m), 3.73 (4H, m), 3.13 (1H, m), 2.72 (1H, m), 2.47 (2H, m), 2.38 (4H, m), 1.87 (2H, m) and 1.31 (9H, s).
37	4-TMS	H	-	Me	H	CH ₂	CH ₂		Oil	顺式 _{Ar/N}	¹ H NMR (CDCl ₃ , 270 MHz): 7.45 (2H, m), 7.13 (2H, m), 3.61 (2H, m), 2.88 (1H, m), 2.64 (2H, d, J=11 Hz), 2.22 (4H, m), 1.56 (2H, d, J=11 Hz), 1.44 (3H, s), 1.15 (6H, d, J=6 Hz) and 0.25 (9H, s).

表 1 (续)



化合物 编号	X	Y	CR ¹ R ²	R ³	R ⁴	Q	Z	NR ⁵ R ⁶	熔点	说 明	核磁共振数据
38	4-TMS	H	-	Me	H	CH ₂	CH ₂		011	反式 Ar/N	¹ H NMR (CDCl ₃ , 270 MHz); 7.50 (2H, m), 7.34 (2H, m), 3.67 (2H, m), 2.71 (2H, d, J=11 Hz), 2.60 (2H, m), 2.50 (1H, m), 2.01 (2H, m), 1.47 (2H, t, J=11 Hz), 1.41 (3H, s), 1.15 (6H, d, J=6 Hz) and 0.27 (9H, s).
39	4-Cl	H	-	H	H	(CH ₂) ₂	CH ₂		011	顺式 Ar/N	¹ H NMR (CDCl ₃ , 270 MHz); 7.25 (2H, m), 7.18 (2H, m), 3.69 (2H, m), 3.02 (1H, m), 2.85 (2H, m), 2.62 (1H, m), 2.30-1.50 (8H, m), 1.17 (3H, d, J=6Hz) and 1.16 (3H, d, J=6 Hz).

表 I (续)

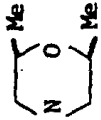

化合物 编号	X	Y	CR ¹ R ²	R ³	R ⁴	Q	Z	NR ⁵ R ⁶	熔点	说明	核磁共振数据
40	4-Cl	H	-	H	H	(CH ₂) ₂	CH ₂		Oil	反式 $\frac{Ar}{N}$	¹ H NMR (CDCl ₃ , 270 MHz): 7.24 (2H, m), 7.14 (2H, m), 3.69 (2H, m), 3.18 (1H, m), 2.83 (2H, m), 2.72 (1H, m), 2.08 (2H, m), 1.90-1.50 (6H, m), 1.18 (3H, d, J=6Hz) and 1.16 (3H, d, J=6Hz).
41	4-t-Bu	H	-	H	H	CH ₂	CH ₂		Oil	顺式:反式 $\frac{Ar}{N}=4:1$	¹ H NMR (CDCl ₃ , 270 MHz): 7.34 (2H, m), 7.20 (2H, m), 3.73 (4H, m), 3.48 and 3.13 (1H, 2xm), 2.96 and 2.72 (1H, 2xm), 2.5-2.2 (2H, m), 2.38 (4H, m), 1.97 (2H, m) and 1.31 (9H, s).

表 I (续)



化合物 编号	X	Y	CR ¹ R ²	R ³	R ⁴	Q	Z	NR ⁵ R ⁶	熔点	说明	核磁共振数据
42	4-Cl	H	-	Me	H	CH ₂	CH ₂		Oil	顺式 _{Var/N}	¹ H NMR (CDCl ₃ , 270 MHz): 7.25 (2H, m), 7.06 (2H, m), 3.65 (2H, m), 2.86 (1H, m), 2.70 (2H, d, J=11 Hz), 2.28 (2H, m), 2.15 (2H, m), 1.56 (2H, m), 1.42 (3H, m) and 1.18 (6H, d, J=6 Hz).
43	4-TMS	H	-	H	H	(CH ₂) ₂	CH ₂		Oil	顺式 _{Var/N}	¹ H NMR (CDCl ₃ , 270 MHz): 7.47 (2H, m), 7.25 (2H, m), 3.75 (2H, m), 3.05 (1H, m), 3.87 (2H, t, J=11Hz), 2.66 (1H, m), 2.25 (1H, m), 2.08 (1H, m), 2.00 (1H, m), 1.90-1.60 (5H, m), 1.18 (3H, d, J=6Hz), 1.16 (3H, d, J=6Hz) and 0.25 (9H, s).

表 I (续)


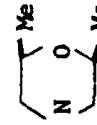
化合物 编号	X	Y	CR ¹ R ²	R ³	R ⁴	Q	Z	NR ⁵ R ⁶	熔点	说明	核磁共振数据
44	4-TMS	H	-	H	H	(CH ₂) ₂	CH ₂		Oil	反式 _{Ar/N}	¹ H NMR (CDCl ₃ , 270 MHz); 7.48 (2H, m), 7.22 (2H, m), 3.76 (2H, m), 3.24 (1H, m), 2.88 (2H, d, J=11Hz), 2.78 (1H, m), 2.16 (1H, m), 2.09 (2H, m), 1.90 (1H, m), 1.80- 1.60 (4H, m), 1.18 (3H, d, J=6Hz), 1.16 (3H, d, J=6Hz) and 0.25 (9H, s).
45	4-t-Bu	H	-	H	H	CH ₂	CH ₂		Oil	顺式 _{Ar/N}	¹ H NMR (CDCl ₃ , 270 MHz); 7.15 (2H, m), 7.06 (2H, m), 3.66 (2H, m), 3.11 (1H, m), 3.73 (2H, d, J=11 Hz), 2.66 (1H, m), 2.46 (2H, m), 2.42 (2H, d, J=7 Hz), 1.96 (2H, m), 1.82 (1H, m), 1.57 (2H, t, J=11 Hz), 1.17 (6H, d, J=6 Hz) and 0.89 (6H, d, J=7 Hz).

表 I (续)



化合物编号	X	Y	CR ¹ R ²	R ³	R ⁴	Q	Z	NR ⁵ R ⁶	熔点	说明	核磁共振数据
46	4- <u>1</u> -Pr	H	-	Me	H	CH ₂	CH ₂		011	顺式 <u>Ar/N</u>	¹ H NMR (CDCl ₃ , 400 MHz); 7.13 (2H, m), 7.06 (2H, m), 3.62 (2H, m), 2.86 (2H, m), 2.70 (2H, d, J=11 Hz), 2.26 (2H, m), 2.18 (2H, m), 1.56 (2H, t, J=11 Hz), 1.44 (3H, s), 1.24 (6H, d, J=7 Hz) and 1.16 (6H, d, J=6 Hz).
47	4- <u>1</u> -Pr	H	-	Me	H	CH ₂	CH ₂		011	反式 <u>Ar/N</u>	¹ H NMR (CDCl ₃ , 400 MHz); 7.24 (2H, m), 7.19 (2H, m), 3.68 (2H, m), 2.90 (1H, m), 2.82 (2H, d, J=11 Hz), 2.60 (2H, m), 2.50 (1H, m), 2.00 (2H, m), 1.49 (2H, t, J=11 Hz), 1.27 (6H, d, J=6 Hz) and 1.15 (6H, d, J=6 Hz).

表 1 (续)



化合物 编号	X	Y	CR ¹ R ²	R ³	R ⁴	Q	Z	NR ⁵ R ⁶	熔点	说 明	核磁共振数据
48	4- <u>t</u> -Bu	H	-	H	H	(CH ₂) ₃	-		Oil	顺式 _{Ar} /N	¹ H NMR (CDCl ₃ , 400 MHz): 7.27 (2H, m), 7.18 (2H, m), 3.62 (2H, m), 3.00 (2H, m), 2.69 (2H, m), 2.13 (1H, m), 1.98 (1H, m), 1.85-1.55 (6H, m), 1.32 (9H, s), 1.10 (3H, d, J=6 Hz) and 1.04 (3H, d, J=6 Hz).
49	4- <u>i</u> -Pr	H	-	Me	H	(CH ₂) ₂	CH ₂		Oil	顺式 _{Ar} /N	¹ H NMR (CDCl ₃ , 400 MHz): 7.22 (2H, m), 7.15 (2H, m), 3.69 (2H, m), 3.86 (4H, m), 2.06 (3H, m), 1.85 (2H, m), 1.74 (3H, m), 1.28 (3H, s), 1.25 (6H, d, J=7 Hz) and 1.18 (6H, d, J=6 Hz).

表 I (续)




化合物 编号	X	Y	CR ¹ R ²	R ³	R ⁴	Q	Z	NR ⁵ R ⁶	熔点	说明	核磁共振数据
50	4- <u>1</u> -Pr	H	-	Me	H	(CH ₂) ₂	CH ₂		Oil	反式 $\frac{Ar}{N}$	¹ H NMR (CDCl ₃ , 400 MHz), 7.23 (2H, m), 7.17 (2H, m), 3.69 (2H, m), 2.86 (3H, m), 2.55 (1H, m), 2.38 (1H, m), 2.10 (1H, m), 1.85 (2H, m), 1.67 (4H, m), 1.38 (3H, s), 1.25 (6H, d, J=6 Hz), 1.16 (6H, d, J=6 Hz).
51	4- <u>t</u> -Bu	H	-	H	H	(CH ₂) ₂	CH ₂		Oil	顺式反式 $\frac{Ar}{N}$ Ar/N=2:1	¹ H NMR (CDCl ₃ , 270 MHz): 7.23 (2H, m), 7.10 (2H, m), 3.2-2.4 (6H, m), 2.20-1.55 (10H, m) and 1.24 (9H, s).
52	(<u>2-g</u> -Bu): (<u>4-g</u> -Bu) = 1:1	H	-	H	H	(CH ₂) ₂	(CH ₂) ₂		Oil	反式 $\frac{Ar}{N}$	¹ H NMR (CDCl ₃ , 270 MHz): 7.10 (4H, m), 3.70 (2H, m), 2.81 (2H, d, J=11

表 I (续)



化合物 编号	X	Y	CR ¹ R ²	R ³	R ⁴	Q	Z	NR ⁵ R ⁶	熔点	说明	核磁共振数据
52 (cont/d)											Hz), 2.59 (1H, m), 2.46 (1H, m), 2.32 (1H, m), 2.00 (6H, m), 1.70-1.30 (6H, m), 1.22 (3H, d, J=7 Hz), 1.18 (6H, d, J=6 Hz) and 0.82 (3H, t, J=7 Hz).
53	4- <u>t</u> -Bu	H	-	Me	H	(CH ₂) ₂	CH ₂		Oil	顺式 _{Ar/N}	¹ H NMR (CDCl ₃ , 400 MHz): 7.32 (2H, m), 7.24 (2H, m), 3.70 (2H, m), 2.85 (3H, m), 2.05 (4H, m), 1.90-1.55 (4H, m), 1.32 (9H, s), 1.29 (3H, s) and 1.17 (6H, d, J=6 Hz).
54	4- <u>t</u> -Bu	H	-	Me	H	(CH ₂) ₂	CH ₂		Oil	反式 _{Ar/N}	¹ H NMR (CDCl ₃ , 400 MHz): 7.33 (2H, m), 7.23 (2H, m), 3.71 (2H, m), 2.84 (2H, m), 2.56 (1H, m),

表 I (续)



化合物 编号	X	Y	CR ¹ R ²	R ³	R ⁴	Q	Z	NR ⁵ R ⁶	熔点	说明	核磁共振数据
54 (cont/d)											2.36 (1H, m), 2.10 (1H, m), 1.88 (2H, m), 1.65 (4H, m), 1.37 (3H, m), 1.33 (9H, s) and 1.16 (6H, d, J=6 Hz).
55	3-g-Bu	5-g-Bu	-	H	H	(CH ₂) ₂	(CH ₂) ₂		011		¹ H NMR (CDCl ₃ , 270 MHz); 6.85 (3H, m), 3.70 (2H, m), 2.90 (2H, m), 2.70-2.40 (4H, m), 2.25-1.80 (6H, m), 1.75-1.40 (8H, m), 1.23 (6H, d, J=7 Hz), 1.21 (6H, d, J=6 Hz) and 0.83 (6H, t, J=7 Hz).
56	4-t-Bu	H	-	Cl	H	(CH ₂) ₂	CH ₂				

表 I (续)



化合物 编号	X	Y	CR ¹ R ²	R ³	R ⁴	Q	Z	NR ⁵ R ⁶	熔点	说明	核磁共振数据
57	4-s-Bu	H	-	H	H	(CH ₂) ₂	CH ₂		011	顺式 _{Ar/N}	¹ H NMR (CDCl ₃ , 270 MHz); 7.20 (2H, m), 7.10 (2H, m), 3.73 (2H, m), 3.03 (1H, m), 2.86 (2H, m), 2.60 (2H, m), 2.24 (1H, m), 2.04 (2H, m), 1.90-1.50 (7H, m), 1.24 (3H, d, J=7 Hz), 1.18 (3H, d, J=6 Hz) and 0.82 (3H, t, J=7 Hz).
58	4-s-Bu	H	-	H	H	(CH ₂) ₂	CH ₂		011	反式 _{Ar/N}	¹ H NMR (CDCl ₃ , 270 MHz); 7.12 (4H, m), 3.72 (2H, m), 3.21 (1H, m), 2.86 (2H, m), 2.77 (1H, m), 2.55 (1H, m), 2.20-1.50 (10H, m), 1.22 (3H, d, J=7 Hz), 1.18 (3H, d, J=6 Hz), 1.16 (3H, d, J=6 Hz) and 0.83 (3H, t, J=7 Hz).

表 I (续)



化合物编号	X	Y	CR ¹ R ²	R ³	R ⁴	Q	Z	NR ⁵ R ⁶	熔点	说明	核磁共振数据
59	3-TMS	H	-	H	H	(CH ₂) ₂	CH ₂		011	顺式 _{Ar/N}	¹ H NMR (CDCl ₃ , 270 MHz): 7.35 (4H, m), 3.74 (2H, m), 3.06 (1H, m), 2.88 (2H, m), 2.64 (1H, m), 2.28 (1H, m), 2.08 (2H, m), 1.90-1.50 (5H, m), 1.19 (3H, d, J=6 Hz), 1.17 (3H, d, J=6 Hz) and 0.26 (9H, s).
60	3-TMS	H	-	H	H	(CH ₂) ₂	CH ₂		011	顺式:反式 _{Ar/N=1:3}	¹ H NMR (CDCl ₃ , 270 MHz): 7.30 (4H, m), 3.72 (2H, m), 3.21 and 3.06 (1H, 2xm), 2.95-2.60 (3H, m), 2.35-1.50 (11H, m), 1.19 (3H, d, J=6 Hz), 1.17 (3H, d, J=6 Hz) and 0.27 (9H, s).

表 I (续)

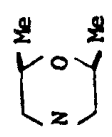
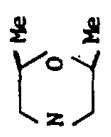
化合物 编号	X	Y	CR ¹ R ²	R ³	R ⁴	Q	Z	NR ⁵ R ⁶	熔点	说明	核磁共振数据
61	4- <u>l</u> -Pr	H	-	H	Me	CH ₂	CH ₂		Oil	顺式:反式 Ar/N=2:1	¹ H NMR (CDCl ₃ , 270 MHz); 7.17 (4H, m), 3.61 (2H, m), 3.49 and 3.24 (1H, 2xm), 2.95-1.80 (8H, m) and 1.20 (18H, m).
62	4- <u>t</u> -Bu	H	-	H	H	CCl ₂	CH ₂		Oil		¹ H NMR (CDCl ₃ , 270 MHz); 7.27 (2H, m), 7.18 (2H, m), 4.33 (1H, m), 3.96 (1H, m), 3.67 (2H, m), 3.52 (1H, m), 2.97 (1H, m), 2.75 (1H, d, J=11 Hz), 2.56 (1H, d, J=11 Hz), 1.84 (1H, t, J=11 Hz), 1.73 (1H, t, J=11 Hz), 1.33 (9H, s), 1.15 (3H, d, J=6 Hz) and 1.07 (3H, d, J=6 Hz).

表 I (续)

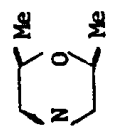

化合物 编号	X	Y	CR ¹ R ²	R ³	R ⁴	Q	Z	NR ⁵ R ⁶	熔点	说明	核磁共振数据
63	4- <u>1</u> -Pr	H	-	H	H	CHMe	CH ₂		Oil	立体异构体 混合物	¹ H NMR (CDCl ₃ , 270 MHz): 7.17 (4H, m), 3.68 (2H, m), 2.90-2.20 (7H, m), 2.00-1.55 (3H, m), 1.24 (6H, d, J=7 Hz) and 1.19 (9H, m).
64	4- <u>1</u> -Pr	H	-	H	H	CHMe	CH ₂		Oil	反式 反式	¹ H NMR (CDCl ₃ , 400 MHz): 7.17 (4H, m), 3.67 (2H, m), 2.89 (1H, sept., J=7 Hz), 2.78 (1H, d, J=11 Hz), 2.70 (1H, d, J=11 Hz), 2.59 (1H, m), 2.40 (1H, m), 2.26 (2H, m), 1.84 (1H, m), 1.70 (1H, t, J=11 Hz), 1.53 (1H, t, J=11 Hz), 1.24 (6H, d, J=7 Hz), 1.21 (3H, d, J = 7 Hz), 1.19 (3H, d, J=6 Hz) and 1.17 (3H, d, J=6 Hz).

表 I (续)

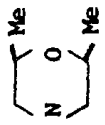
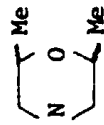
化合物 编号	X	Y	CR ¹ R ²	R ³	R ⁴	Q	Z	NR ⁵ R ⁶	熔点	说明	核磁共振数据
65	4- <u>1</u> -Pr	H	-	H	H	CHMe	CH ₂		Oil	顺式 _{Ar/N} 反式 _{Ar/Me}	¹ H NMR (CDCl ₃ , 270 MHz); 7.19 (4H, m), 3.69 (2H, m), 2.89 (3H, m), 2.67 (2H, d, J=11 Hz), 2.48 (1H, m), 2.21 (1H, m), 1.50 (2H, m), 1.27 (6H, d, J=7 Hz), 1.27 (3H, m), 1.17 (3H, d, J=6 Hz) and 1.15 (3H, d, J=6 Hz).
66	4- <u>1</u> -Pr	H	-	H	H	CHMe	CH ₂		Oil	顺式 _{Ar/N} 顺式 _{Ar/Me}	¹ H NMR (CDCl ₃ , 270 MHz); 7.18 (2H, m), 7.06 (2H, m), 3.70 (2H, m), 3.35 (1H, m), 2.90 (2H, m), 2.70 (3H, m), 2.23 (2H, m), 1.55 (2H, m), 1.26 (6H, d, J=7 Hz), 1.17 (3H, d, J=6 Hz), 1.15 (3H, d, J=6 Hz) and 0.74 (3H, d, J=7 Hz).

表 I (续)



化合物 编号	X	Y	CR ¹ R ²	R ³	R ⁴	Q	Z	NR ⁵ R ⁶	熔点	说明	核磁共振数据
67	4- <u>i</u> -Pr	H	-	H	H	CHMe	CHMe		011	立体异构体 混合物	¹ H NMR (CDCl ₃ , 270 MHz): 7.10 (4H, m), 3.68 (2H, m), 2.95-2.20 (7H, m), 1.60 (2H, m) and 1.20 and 0.66 (18H, 2xm).
68	4- <u>s</u> -Bu	H	-	H	H	CH ₂	CH ₂		011	顺式 _{Ar/N}	¹ H NMR (CDCl ₃ , 270 MHz): 7.16 (2H, m), 7.09 (2H, m), 3.67 (2H, m), 3.11 (1H, m), 2.73 (2H, d, J=11 Hz), 2.66 (1H, m), 2.57 (1H, m), 2.46 (2H, m), 1.96 (2H, m), 1.60 (4H, m), 1.22 (3H, d, J=6 Hz), 1.17 (6H, d, J=6 Hz) and 0.81 (3H, t, J=7 Hz).

表 I (续)




化合物 编号	X	Y	CR ¹ R ²	R ³	R ⁴	Q	Z	NR ⁵ R ⁶	熔点	说明	核磁共振数据
69	4-s-Bu	H	-	H	H	CH ₂	CH ₂		Oil	顺式/反式 Ar/N=1:4	¹ H NMR (CDCl ₃ , 270 MHz): 7.17 (4H, m), 3.69 (2H, m), 3.47 and 3.11 (1H, 2xm), 3.00-2.20 (8H, m), 1.55 (4H, m), 1.20 (9H, m) and 0.83 (3H, t, J=7 Hz).
70	4-Cl	H	CH ₂	H	H	CH ₂	CH ₂		Oil	顺式/反式 Ar/N	¹ H NMR (CDCl ₃ , 270 MHz): 7.22 (2H, m), 7.04 (2H, m), 3.66 (2H, m), 2.80-2.10 (10H, m), 1.55 (2H, m) and 1.17 (6H, d, J=6 Hz).
71	4-Cl	H	CH ₂	H	H	(CH ₂) ₂	CH ₂		Oil		¹ H NMR (CDCl ₃ , 270 MHz): 7.25 (2H, m), 7.09 (2H, m), 3.73 (2H, m), 2.84 (2H, m), 2.70-2.40 (3H, m), 2.20-1.40 (9H, m), 1.15 (6H, d, J=6Hz).

表 I (续)




化合物 编号	X	Y	CR ¹ R ²	R ³	R ⁴	Q	Z	NR ⁵ R ⁶	熔点	说明	核磁共振数据
72	4- <u>t</u> -Bu	H	-	H	H	CH ₂ CHMe	CH ₂		Oil	1RS, 3RS, 5SR	¹ H NMR (CDCl ₃ , 270 MHz); 7.33 (2H, m), 7.18 (2H, m), 3.73 (2H, m), 3.10 (1H, m), 2.82 (2H, m), 2.48 (2H, m), 2.33 (1H, m), 2.13 (1H, m), 1.90-1.60 (4H, m), 1.31 (9H, s), 1.15 (6H, m) and 1.02 (3H, d, J=7Hz).
73	4- <u>t</u> -Bu	H	-	H	H	CH ₂ CHMe	CH ₂		Oil	1RS, 3SR, 5RS:1RS, 3RS, 5RS = 3:2	¹ H NMR (CDCl ₃ , 270 MHz); 7.34 (2H, m), 7.15 (2H, m), 3.74 (2H, m), 3.20-1.60 (11H, m), 1.31 (9H, s) and 1.20 (9H, m).
74	4- <u>t</u> -Bu	H	-	H	H	CH ₂	CH ₂		99°C	顺式:反式 Ar/N=4:1	¹ H NMR (CDCl ₃ , 270 MHz); 7.42 (2H, m), 7.37 (2H, m), 4.24 (1H, m), 3.60-2.10 (H, m), 1.91 (2H, d, J=11Hz) and 1.29 (9H, s).

表 I (续)

化合物编号	X	Y	CR ¹ R ²	R ³	R ⁴	Q	Z	NR ⁵ R ⁶	熔点	说明	核磁共振数据
75	4- <u>t</u> -Bu	H	-	H	H	CMe ₂	CH ₂				
76	4- <u>t</u> -Bu	H	-	H	H	(CH ₂) ₂	CH ₂		Gum	顺式/反式 Ar/N	¹ H NMR (CDCl ₃ , 270 MHz); 7.32 (2H, m), 7.15 (2H, m), 4.52 (2H, m), 3.40 (2H, m), 3.40-1.60 (12H, m), 1.32 (9H, m) and 1.20 (6H, m).
77	4- <u>i</u> -Pr	H	-	H	H	CH ₂	CH ₂		Gum	顺式反式 Ar/N	¹ H NMR (CDCl ₃ , 270 MHz); 7. (H, m), 4.53 (2H, m), 3.72 (2H, m), 3.40-1.60 (13H, m), 1.20 (12H, m).
78	4- <u>t</u> -Bu	H	-	H	H	(CH ₂) ₂	CHMe				

表 I (续)

化合物 编号	X	Y	CR ¹ R ²	R ³	R ⁴	Q	Z	NR ⁵ R ⁶	熔点	说 明	核磁共振数据
79	4- <u>t</u> -Bu	H	-	H	H	CHMeCH ₂	CH ₂			环戊烷 4 位上 的甲基	
80	4- <u>i</u> -Pr	H	-	H	H	(CH ₂) ₂	CHMe				
81	4- <u>t</u> -Bu	H	-	H	H	(CH ₂) ₂	CHOH				
82	4-Me	3-Me	-	H	H	(CH ₂) ₂	CH ₂				
83	4- <u>t</u> -Bu	H	-	H	H	(CH ₂) ₂	(CH ₂) ₂				

表 I (续.)

化合物 编号	X	Y	CR ¹ R ²	R ³	R ⁴	Q	Z	NR ⁵ R ⁶	熔点	说明	核磁共振数据
84	4- <u>t</u> -Bu	H	-	H	H	(CH ₂) ₂	CHCl				
85	4- <u>t</u> -Bu	H	-	H	H	CH ₂ CHCl	CH ₂				
86	4- <u>t</u> -Bu	H	-	H	H	CH ₂ CHOH	CH ₂				
87	4- <u>t</u> -Bu	H	-	H	H	CHOH	CH ₂				
88	4- <u>t</u> -Bu	H	-	H	H	CH ₂	CH ₂				

表 I (续)

化合物编号	X	Y	CR ¹ R ²	R ³	R ⁴	Q	Z	NR ⁵ R ⁶	熔点	说明	核磁共振数据
89	4- <u>t</u> -Bu	H	-	H	H	CH ₂	CH ₂				
90	4- <u>t</u> -Bu	H	-	H	H	CH ₂	CH ₂				
91	4- <u>t</u> -Bu	H	-	H	H	CH ₂	CH ₂				
92	4- <u>t</u> -Bu	H	-	H	H	(CH ₂) ₂	CH ₂				
93	4- <u>t</u> -Bu	H	-	H	H	(CH ₂) ₂	CH ₂				

CPCH 876496

表 I (续)

化合物编号	X	Y	CR ¹ R ²	R ³	R ⁴	Q	Z	NR ⁵ R ⁶	熔点	说明	核磁共振数据
94	4-t-Bu	H	-	H	H	(CH ₂) ₂	CH ₂				
95	4-t-Bu	H	-	H	H	(CH ₂) ₂	CH ₂				
96	4-i-Pr	Me	-	H	H	CH ₂	CH ₂				
97	4-i-Pr	Me	-	H	H	(CH ₂) ₂	CH ₂				
98	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ - 在3和4位	-	-	H	H	CH ₂	CH ₂				

表 I (续.)

化合物 编号	x	y	CR ¹ R ²	R ³	R ⁴	Q	Z	MR ⁵ R ⁶	熔点	说 明	核磁共振数据
99	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ - 在 3 和 4 位		-	H	H	(CH ₂) ₂	CH ₂				
100		H	-	H	H	CH ₂	CH ₂				
101		H	-	H	H	(CH ₂) ₂	CH ₂				
102		H	-	H	H	CH ₂	CH ₂				

表 I (续)





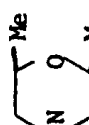
化合物 编号	X	Y	CR ¹ R ²	R ³	R ⁴	Q	Z	NR ⁵ R ⁶	熔点	说明	核磁共振数据
103	4- 	H	-	H	H	(CH ₂) ₂	CH ₂				
104	4-t-Bu	H	-	H	H	CH ₂	CH ₂ C				
105	4-i-Pr	H	-	H	H	CH ₂	CH ₂ C				
106	4-t-Bu	H	-	H	H	(CH ₂) ₂	CH ₂ C				

表 I (续)





化合物 编号	X	Y	CR ¹ R ²	R ³	R ⁴	Q	Z	NR ⁵ R ⁶	熔点	说明	核磁共振数据
107	4- $\bar{1}$ -Pr	H	-	H	H	(CH ₂) ₂	CHEt				
108	4- $\bar{1}$ -Pr	H	-	H	H	(CH ₂) ₂	(CH ₂) ₂				
109	4-O- $\bar{1}$ -Bu	H	-	H	H	CH ₂	CH ₂				
110	4-O- $\bar{1}$ -Bu	H	-	H	H	(CH ₂) ₂	CH ₂				

表 I (续)



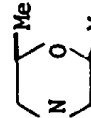
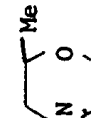

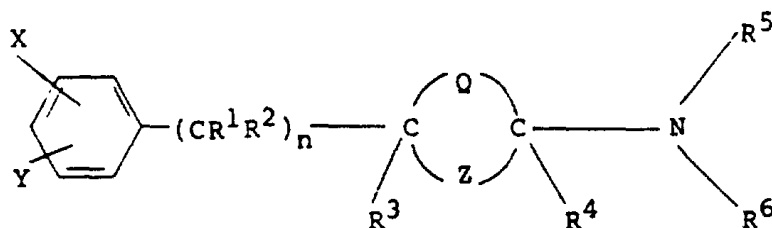
化合物 编号	X	Y	CR ¹ R ²	R ³	R ⁴	Q	Z	NR ⁵ R ⁶	熔点	说明	核磁共振数据
111	4-OMe	H	-	H	H	CH ₂	CH ₂				
112	4-OMe	H	-	H	H	(CH ₂) ₂	CH ₂				
113	4-Cl	H	-	H	H	(CH ₂) ₂	(CH ₂) ₂				
114	4-TMS	H	-	H	H	(CH ₂) ₂	(CH ₂) ₂				

表 I (续)

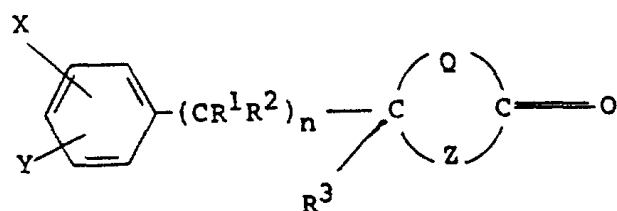
化合物 编号	X	Y	CR ¹ R ²	R ³	R ⁴	Q	Z	NR ⁵ R ⁶	熔点	说明	核磁共振数据
115	3-TMS	H	-	H	H	(CH ₂) ₂	(CH ₂) ₂				

通式为 (I) 的化合物:



(I)

其中 R^1 到 R^3 , R^5 , R^6 , Q , X , Y , Z 和 n 的含义同前所述, 而 R^4 是氢的化合物能由还原胺化通式 (II) 的化合物来制备,



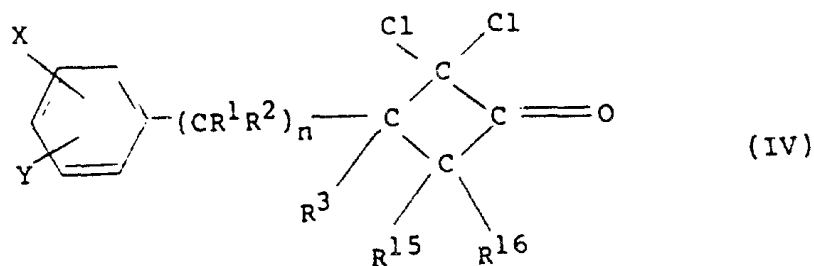
(II)

其中 R^1 到 R^3 , Q , X , Y , Z 和 n 与前文所述的相同。所用胺的通式为 (III):



其中 R^5 和 R^6 和上述的相同。所用的还原剂例如甲酸, 氰硼氢化钠或氰硼氢化四丁基铵。

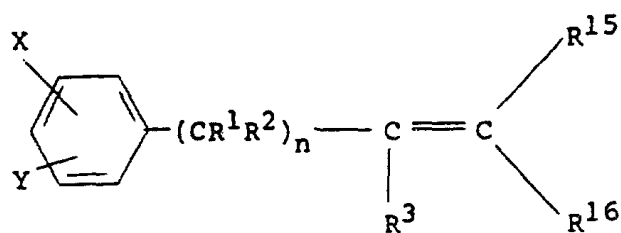
$Q = Q_1$ ($R^7 = R^8 = \text{氢}$) 和 $Z = Z_1$ 的通式为 (II) 的化合物可以用去氯试剂例如氢化三丁基锡或金属锌在乙酸中处理通式为 (IV) 的化合物来制备,



(IV)

其中 R^1 到 R^3 , R^{15} , R^{16} , X , Y 和 n 和上述的相同。

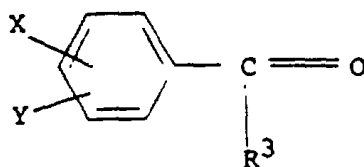
通式为 (IV) 的化合物可以用二氯乙烯酮处理通式为 (V) 的化合物来制备, 二氯乙烯酮用例如三氯乙酰氯和锌反应产生, 或二氯乙酰氯和叔胺 (例如三乙胺) 反应产生,



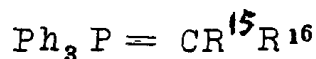
其中 R^1 到 R^3 , R^{15} , R^{16} , X , Y 和 n 与上述的相同。

另外, 通式为 (II) 的化合物 [其中 $Q = Q_1$ ($R^7 = R^8 = \text{氢}$) 和 $Z = Z_1$] 也可以用例如丙酮热裂所产生的乙烯酮和通式为 (V) 的化合物进行反应来制备

通式为 (V) 的化合物可以按文献中的方法制备。例如, 在 $n=0$ 的情况时, 在 Wittig 反应条件或作些改变的条件, 可以用通式为 (VI) 的化合物



其中 R^3 , X 和 Y 如上述的定义, 和通式为 (VII) 的正膦反应制备通式为 (V) 的化合物,

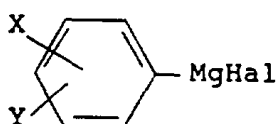


(VII)

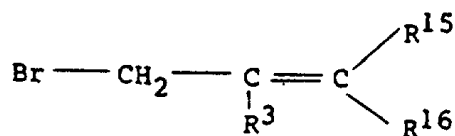
其中 R^{15} 和 R^{16} 如上述的定义。

通式为 (VI) 的化合物可以按文献中的方法制备。

$n = 1$ 和 $R^1 = R^2 = \text{氢}$ 的通式为 (V) 的化合物可以例如用通式为 (VIII) 的格氏试剂



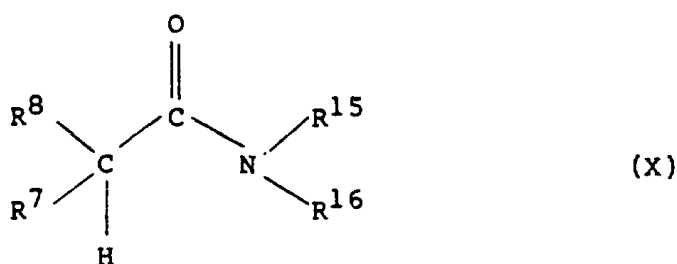
其中 X 和 Y 如上述的定义, Hal 是氯、溴或碘, 和通式为 (IX) 的烯丙基溴反应来制备,



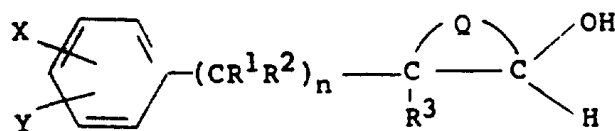
其中 R^3, R^{15} 和 R^{16} 如上述定义。

通式为 (VIII) 和 (IX) 的化合物可以按文献中的方法制备。

还有一种方法制备 $Q = Q_1$, $Z = Z_1$ 和 $R^4 = \text{氢}$ 的通式为 (I) 的化合物。在三氟甲磺酸酐和一种胺类的碱, 例如可力丁 (4-乙基-2-甲基吡啶) 或卢剔啶 (二甲基吡啶) 存在下, 用一种通式为 (X) 的酰胺处理一种通式为 (V) 的化合物 (其中 R^1 到 R^3 , R^{15} , R^{16} , X, Y 和 n 的定义同前), 接着在原反应器中用还原剂例如氰硼氢化四丁基铵处理,



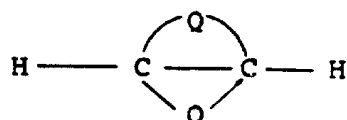
式为 (XV) 的化合物,



(XV)

其中 R^1 到 R^3 , Q , X , Y 和 n 的意义同前。

$R^3 = \text{氢}$ 的通式为 (XV) 的化合物可以在一种铜 (I) 催化剂存在下, 用一种通式为 (XIII) 的格氏试剂处理一种通式为 (XVI) 的环氧化合物来制备,



(XVI)

其中 Q 的意义同前。

通式为 (XVI) 的化合物能够用一种过氧酸, 例如过氧乙酸或间氯过氧苯甲酸, 处理通式为 (XVII) 的化合物来制备,

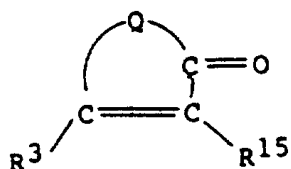


(XVII)

其中 Q 的意义同前。

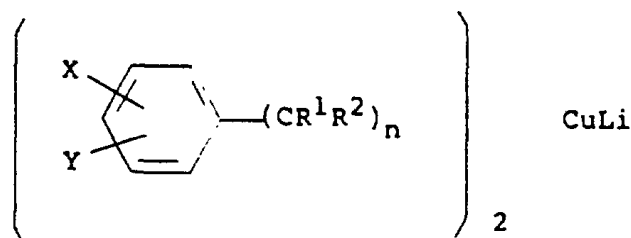
通式为 (XVII) 的化合物可以用文献中的方法制备。

$Z = Z_1$ 的通式为 (II) 的化合物可以由通式为 (XVIII) 的烯酮:



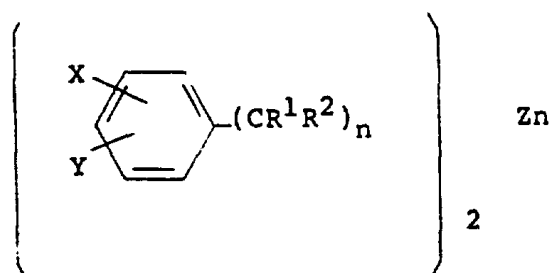
(XVIII)

其中 R^3 , R^{15} 和 Q 的意义同前, 与一种通式为 (XIX) 的有机铜锂试剂:



(XIX)

其中 R^1 , R^2 , X , Y 和 n 的意义同前, 或者与一种通式为 (XX) 的有机锌试剂:

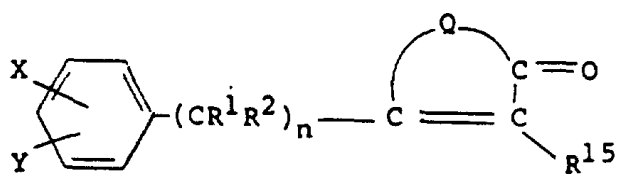


(XX)

其中 R^1 , R^2 , X , Y 和 n 的意义同前, 在任意催化量的乙酰丙酮镍存在下反应制备。

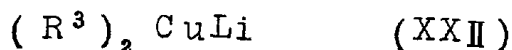
通式为 (XVIII) 的化合物能够按文献中的方法制备。

另一种可以制备 $Z = Z_1$ 的通式为 (II) 的化合物的方法是由通式为 (XXI) 的化合物:



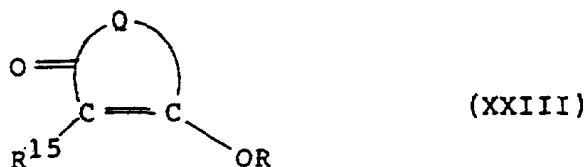
(XXI)

其中 R^1, R^2, R^5, Q, X, Y 和 n 的意义同前, 用一种通式为 (XXII) 的有机铜锂试剂处理来制备。

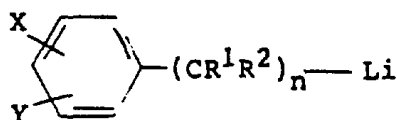


其中 R^3 的意义同前。对于 $R^3 = R^{16} = \text{氢}$ 的通式为 (II) 的化合物, 可以在一般氢化催化剂, 例如钨炭, 氢化通式为 (XXI) 的化合物来制备。

通式为 (XXI) 的化合物可以用下述方法制备, 将通式为 (XXIII) 的化合物:



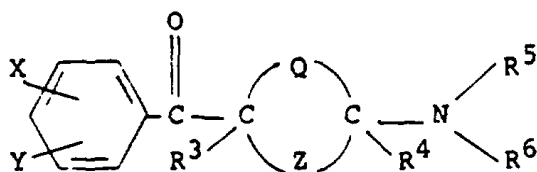
其中 R^{15} 和 Q 的意义同前, $R = \text{烷基}$, 用一种通式为 (XXIV) 的有机锂试剂处理:



其中 R^1, R^2, X, Y 和 n 的意义同前, 或者用一种通式为 (XIII) 的格氏试剂处理, 接着进行酸催化重排。

通式为 (XXIII) 的化合物可以按文献中的方法制备。

$n = 1$ 的通式为 (I) 的化合物可以用不同的方法从通式为 (XXV) 的化合物制备,

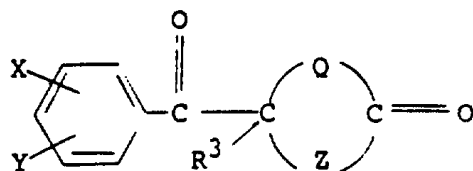


其中 R^3 到 R^6 , Q , X , Y 和 Z 的意义同前。例如对于 $R^1 = R^2 = \text{氢}$, $n = 1$ 的通式为 (I) 的化合物, 能够用还原剂, 例如三乙基硅烷, 在三氟乙酸中处理通式为 (XXV) 的化合物来制备。对于 $R^1 = \text{氢}$, $R^2 = \text{烷基}$ 和 $n = 1$ 的通式为 (I) 的化合物, 能够用通式为 (XXVI) 的一种格氏试剂:



其中 R^2 和 Hal 的意义同前, 处理通式为 (XXV) 的化合物, 随后用一种还原剂处理来制备。对于 $R^2 = \text{氢}$ 或 烷基 和 $R^1 = \text{氟}$, 氯 或 溴 , 同时 $n = 1$ 的通式为 (I) 的化合物, 能够用或者是硼氢化钠 (对于 $R^2 = \text{氢}$ 的) 或者是一种通式为 (XXVI) 的格氏试剂 (对于 $R^2 = \text{烷基}$ 的) 处理通式为 (XXV) 的化合物, 接着用一种卤化剂处理, 来制备, 例如, 亚硫酸氯 ($R^1 = \text{氯}$), 三溴化磷 ($R^1 = \text{溴}$) 或二乙氨基三氟化硫 ($R^1 = \text{氟}$)。

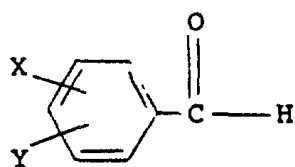
$R^4 = \text{氢}$ 的通式为 (XXV) 的化合物, 能够在前面叙述的还原条件下, 用通式为 (III) 的一种胺来处理通式为 (XXVII) 的化合物制备,



(XXVII)

其中 R^3 , Q , X , Y 和 Z 的意义同前。

$Z = Z_1$ 和 $R^{16} = \text{氢}$ 的通式为 (XXVII) 的化合物能够用一种通式为 (XXVIII) 的化合物在一种氰化物催化剂存在下, 处理通式为 (XVIII) 的化合物来制备,



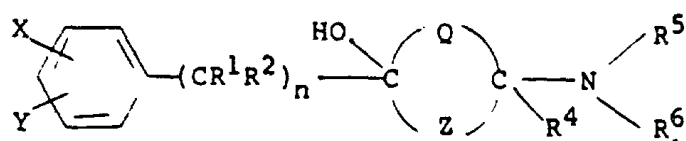
(XXVIII)

其中 X 和 Y 的意义同前。

通式为 (XXVIII) 的化合物能够按文献中的方法制备。

另一种制备 $R^3=H$ 的通式为 (I) 的化合物的方法是用氢化三丁基锡处理 $R^3=Cl$ 或 $R^3=Br$ 的通式为 (I) 的化合物。

$R^3=Cl$ 或 $R^3=Br$ 的通式为 (I) 的化合物能够用通常的卤化剂处理通式为 (XXIX) 的化合物制备，

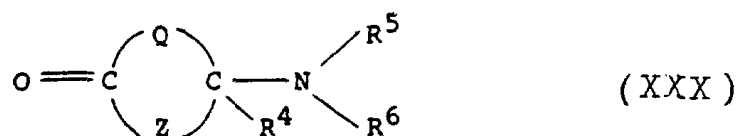


(XXIX)

其中 R^1, R^2, R^4 到 R^6, Q, X, Y, Z 和 n 的意义同前。常用的卤化剂例如亚硫酸氯或三氯化磷 ($R^3=Cl$) 或三溴化磷 ($R^3=Br$)。

作为另一种方法， $n=0$ 和 $R^3=H$ 的通式为 (I) 的化合物能够用还原剂，例如三乙基硅烷，在三氟乙酸中处理通式为 (XXIX) 的化合物，或者通过化合物 (XXIX) 氢化作用来制备。

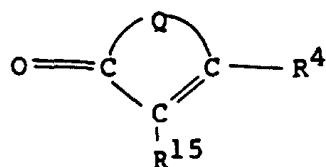
通式为 (XXIX) 的化合物能够用一种通式为 (XIII) 的格氏试剂或一种通式为 (XXIV) 的有机锂试剂处理通式为 (XXX) 的化合物制备，



(XXX)

其中 R^4 到 R^6 , Q 和 Z 的意义同前。

$Z = Z_1$ 和 $R^{16} = \text{氢}$ 的通式为 (XXX) 的化合物能够用一种通式为 (III) 的胺处理通式为 (XXXI) 的化合物来制备,



(XXXI)

其中 R^4 , R^{15} 和 Q 的意义同前。

通式为 (XXXI) 的化合物能够按文献中的方法制备。

本发明的化合物, 它们的盐和 N -氧化物是有效的杀真菌剂, 尤其是对小麦上的隐锈柄锈菌, 条形柄锈菌和其它锈菌, 大麦上的大麦柄锈菌, 条形柄锈菌和其它锈菌, 以及其它作物, 例如咖啡, 苹果, 蔬菜和观赏植物上的锈菌; 大麦和小麦上的禾白粉菌 (粉霉), 以及各种栽培植物上的粉霉, 例如葫芦科 (如黄瓜) 上的单丝壳, 苹果上的白叉丝单囊壳和葡萄上的葡萄钩丝壳;

长蠕孢, 例如核腔菌, 核黑粉菌, 壳针孢和丝核菌, 例如五谷丝核菌;

花生上的落花生尾孢, 以及例如在甜菜, 香蕉和大豆上的其他尾孢;

苹果上的苹果黑星菌 (斑点病)

有些化合物在体外也显示在对抗病菌上有广泛的活性。它们对水果收获以后的病害有活性 (例如桔子上的 *diagram* 青霉和意大利青霉, 香蕉上的香蕉盘长孢和葡萄上的灰葡萄孢)。

还有些化合物用作拌种, 对下列病菌有活性: 谷物上的镰孢,

壳针孢，星黑粉菌（即小麦种子的星黑穗病），黑粉菌和长孺孢。

化合物能够在植物组织中向顶迁移。并且，化合物能挥发，使在蒸汽状态时对抗植物菌害有活性。

它们也可用作工业（相对于农业而言）杀菌剂，例如用在木材，皮革，革制品，尤其是油漆层的保存防护上。

化合物可以用于杀菌，而更方便是制成剂型使用。本发明提供一类杀菌剂型组成，它包括一种上文确定的通式为（I）的化合物，或者它的盐，也可以包括载体或稀释剂。

本发明也提供一种灭菌的方法，它包括施用上文确定的化合物或者它的盐，到一种植物，植物的种子，或植物或种子所在地。

化合物和它们的盐能够用若干种方法施用，例如它们能够做成制剂或不做成制剂直接施到植物的叶子上；或者也能施用于灌木和树木，施于种子上，或者施于作物，灌木和树木正在生长或将要种植的其他介质上；它们能喷雾，喷粉或乳剂或膏剂方式施用；它们可以以蒸汽形式施用；或缓释颗粒剂形式使用。能够施用于作物，灌木或树木的任何部位，例如叶子，茎，枝或根部，或根周围的土壤，或播种以前的种子；或一般土壤，或者稻田水中或水栽培系统。本发明化合物也可以注射入作物或树木中，同时它们也可以用电动喷药技术喷于植物上。

这里所用术语“植物”包括籽苗，灌木和树木。而且，本发明的杀菌方法包括预防，防护，预防和灭杀处理。

本发明化合物最好以组合物形式用于农业和园艺防治病害上。用于任何情况的组合物剂型将根据具体实际情况而定。

组合物可以是包括活性成份和一种固体稀释剂或载体的粉剂或颗粒

剂，例如填充剂如高岭土，膨润土，硅藻土，白云石，碳酸钙，滑石，氧化镁粉，漂白土，石膏，Hewitt土和瓷土。这些颗粒剂不经处理即适合施于土壤中。颗粒剂可通过用活性成份浸渍到填料颗粒中，或者是活性成份和填料粉混合压制成型来制造。例如拌种用制剂可以包含一种试剂（例如矿物油），有利于制剂附着到种子上；或者为拌种的目的，能使用一种有机溶剂（例如N-甲基吡咯烷酮或二甲基甲酰胺）将活性成份加工成制剂。

制剂也可以是分散性粉剂或颗粒剂，它们包含润湿剂，有利于粉剂或颗粒在液体中分散均匀，它们也可以含有填充剂和悬浮剂。

水分散性剂型或可乳化剂型可以这样制备，将活性成份溶解于一种有机溶剂中，这种有机溶剂中可以选择地含有润湿剂，分散剂或乳化剂，然后将这些混合物加到也可以含有润湿剂，分散剂或乳化剂的水中。合适的有机溶剂是二氯乙烯，异丙醇，丙二醇，双丙酮醇，甲苯，煤油，甲基萘，二甲苯，三氯乙烯，糠醇，四氢化糠醇和乙二醇醚类（例如2-乙氧基乙醇和2-丁氧基乙醇）。

喷雾所用的制剂也可以是气雾剂的形式，它们装在有发射剂的压力容器中，发射剂例如用一氟三氯甲烷或二氟二氯甲烷。

化合物能够以干的形式和焰火剂混合物混合，制成适合于在密闭空间产生含有这些化合物的烟雾的组合物。

另外，化合物也可以制成微囊型制剂使用。它们也可以制成可生物降解的聚合制剂，使活性物质慢慢有控制地释放。

通过加入适合的添加剂，例如为改进在处理表面的分布，粉的附着和耐雨淋性能，为各种目的使用，最好能够采用不同的制剂剂型。

化合物也能以和化肥（如含氮，钾或磷的肥料）混合的形式使用。例如，最好是只含有用化合物包复的颗粒肥料的组合物。这样的颗粒适宜含有高到 25% 重量的化合物。因此本发明也提供一类包含通式为 (I) 的化合物或其盐的化肥制剂。

组合物也可以是液体制剂形式用于浸渍或喷洒，它一般为水分散剂型或乳化剂型，包含活性成份和一种或几种表面活性剂，例如润湿剂，分散剂，乳化剂或悬浮剂；或为一类适于电动喷洒机施用的剂型。前述试剂可以是阳离子，阴离子或非离子试剂。适合的阳离子试剂是季铵化合物，例如十六烷基三甲基溴化铵。

适合的阴离子试剂是肥皂，硫酸脂肪族单酯盐（例如十二烷基硫酸钠）和磺酸盐类芳香族化合物（例如十二烷基苯磺酸钠，木质磺酸钠、钙或铵，丁基萘磺酸盐和二异丙基和三异丙基萘磺酸钠混合物）。

适宜的非离子型试剂是环氧乙烷和脂肪醇类（例如油醇或十六醇）的缩合物，或和烷基酚类（例如辛酚或壬酚和辛基甲酚）的缩合物。其它非离子型试剂是从长链脂肪酸和己糖醇酐衍生来的部分酯类，上述部分酯类和环氧乙烷的缩合物，和卵磷脂类。适合的悬浮剂是亲水胶体（例如聚乙烯吡咯烷酮和羧甲基纤维素钠），和植物胶（例如金合欢胶和黄耆胶）。

用作水分散剂或乳剂的组合物一般以高含量的活性成份的浓集物形式提供，在使用前用水稀释。这些浓集物常常应当能够放置贮存较长时间，同时在贮存后能用水稀释，以形成保持均匀的水制剂，可供通常的和电动的喷洒设备施用。浓集物可以含有按重量计达到 95% 的活性成份，适中的是 10—85%，例如 25—60%。这些浓集物适宜含有有机酸（例如烷芳基磺酸或芳基磺酸，如二甲苯磺酸或十二烷

基苯磺酸)，因为这些酸存在能够增加活性成份在常常用于浓集物的极性溶剂中的溶解度。浓集物也适宜含有高含量的表面活性剂，使得在水中能得到足够稳定的乳化液。稀释配成水制备液后，这种制备液可以根据不同的需要含有不同数量的活性成份，可用含有0.0005%或0.01%到10%重量的活性成份的水制备液。

本发明的组合物也能够包含有生物活性的其它化合物，例如具有类似的或补充的杀菌活性的化合物或具有植物生长调节作用，除草或杀虫活性的化合物。

其它的杀菌剂化合物能够是例如一种杀灭谷类穗病（例如小麦上的针壳孢，赤霉和长蠕孢），种子和土壤带的病，和葡萄上的绒霉和粉霉，和苹果等上的粉霉和斑疤病。这些杀菌剂混合物比单独的通式(I)化合物能够有更加广谱的杀菌活性；并且其它杀菌剂对通式为(I)的化合物的杀菌活性能有增效作用。其它杀菌化合物的例子是 Carbendazim, 苯菌灵, 甲基托布津, 噻菌灵, 麦穗宁, 氯唑灵, dichlorofluanid, Cymoxanil, oxadixyl, ofurace, metalaxyl, furalaxyl, benalaxyl, fosetyl - aluminium, 双氯苯嘧啶醇, iprodione, procymidione, Vinclozolin, penconazole, Myclobutanil, RO-151297, 定菌灵, 乙嘧啶醇, 灭菌灵, 环吗啉, 噻胺灵, nuarimol, triazbutyl, 双辛胍胺, propiconazole, prochloraz, flutriafol, hexaconazole [即化合物 1 - (1, 2, 4 - 三唑基 - 1) - 2 - (2, 4 - 二氯苯基) 己醇 - 2], DPXH6573 (1 - ((双 - 4 - 氯苯基) 甲基甲硅烷基) 甲基) - 1H - 1, 2, 4 - 三唑, 三唑二甲酮, 三唑二甲醇, diclobutrazol, fenpropimorph, fenpropidin, chlorozolinat, e,

diniconazole, imazilil, 一甲咪唑灵, 萎锈灵, 氧化萎锈灵, methfuroxam, dodemorph, BAS454, 灭瘟素, 春日霉素, 克瘟散, 异稻瘟净, 放线菌酮, 四氯苯酞, 噻菌烯, 稻瘟灵, 三唑苯噻, Pyroquilan, Chlorbenzthiazole, 甲肿酸铁铵, 多氧霉素 (D), 有效霉素, repronil, fluotolanil, pencycuron, diclomezine, 叶枯净, 福美镍, techlorthalem, bitertanol, 磺酸丁啉啉, etaconazole, streptomycin, cyprofuram, biloxazol, 甲基克杀螨, 甲啉醇 (灭霉灵), 1-(2-氟基-2-甲氧亚氨基-乙酰)-3-乙基脒, fenapanil, tolclofosmethyl, pyroxyfur, 代森联, 代森锰, 代森锰锌, Captafol, 百菌清, 敌菌灵, 福美双, Captan, 灭灵丹, 代森锌, 甲基代森锌, 硫磺, 消螨普, 乐杀螨, nitrothalisopropyl, 多果定, 二噻农, 三苯羟基锡, 乙酸三苯基锡, 四氯硝基苯, 五氯硝基苯, 氯硝胺, 含铜的化合物如: 氯氧化铜、硫酸铜和波尔多合剂, 和有机汞化合物。

通式为 (I) 的化合物能够和土壤, 泥炭或其它植根的介质混合, 为保护植物, 防治种子和土壤传播的或叶子上的病菌引起的病害。

可以在本发明制剂中包含的合适杀虫剂是灭定威, 乐果, 异吸硫磷 II, 安果, 西维因, isoprocarb, 二甲威, 丁苯威, 呋喃丹, Carbosulfan, 地亚农, 倍硫磷, 杀螟松, phenothoate, 氯蜚硫磷, isoxathion, 丙虫磷, 久效磷, buprofezin, ethroproxyfen 和 Cycloprothrin。

用于本发明组合物中的植物生长调节化合物是, 控制杂草或胚芽 (Seedhead) 形成, 或有选择性地控制不大需要的植物 (如: 草类)

的生长。

适合用于本发明组合物中的植物生长调节化合物是赤霉素 (例如 GA_3 , GA_4 或 GA_7), auxins (例如吲哚乙酸, 吲哚丁酸, 萘氧乙酸或萘乙酸), Cytokinins (例如激动素, 二苯基脲, 苯塞氮合剂, 苄基腺嘌呤或苄基氨基嘌呤), 苯氧乙酸 (例如 2, 4-D 或 2 甲 4 氯), 被取代的苯甲酸 (例如三碘苯甲酸), 整形素 (例如 Chlorfluoroecol), 抑芽丹, 镇草宁, 催熟磷, 长链脂肪族醇类和酸类, dikegulac, paclobutrazol, flurprimidol, 氟磺安, mefluidide, 被取代的季铵和季磷化合物 (例如 chloromequat Chlorphonium 或 mepiquatchloride), 乙烯利, 草威安, 3, 6-二氯茴香酸甲酯, 二甲基琥珀酰肼, 黄草灵, 松香酸, isopyrimil, 1-(4-氯苯基)-4, 6-二甲基-2-氧-1, 2-二氢吡啶-3-羧酸, 羟基苄腈 (如溴草腈), 草吡唑, 苯酰丙乙基-3, 6-二氯吡啶羧酸 (benzoylpropentezol, 3, 6-dichloropicolinic acid), fenpentezol, inabenfide, triapenthenol 和四氯硝基苯。

下列实例阐述本发明, 温度是用摄氏度 ($^{\circ}C$) 给出。

例 1

本例叙述 Z 和 E 3-(4-叔丁苯基)-1-[4-(顺式 2, 6-二甲基吗啉代)] 环丁烷 (表 1 中化合物编号 1 和 2) 的制备方法。

在氩气氛下, 将二甲基亚砜 (90 毫升) 加到用正己烷洗过的氢氧化钠 (6.0 克 50% 油分散液中; 124 毫摩尔), 在 $70^{\circ}C$ 搅拌加热该悬浮液 2 小时。然后将混合物冷至 $0^{\circ}C$, 加入四氢呋喃 (100 毫升),

接着分批加入溴化甲基三苯基磷(46.2克, 130毫摩尔), 每批为5克。搅拌1小时以后, 慢慢加入4-叔丁基苯甲醛(20克, 124毫摩尔)。搅拌24小时以后, 加入水, 混合物用己烷萃取两次。萃取物用水反复洗几次, 用 Na_2SO_4 干燥, 并且真空蒸发。色谱法(SiO_2 , 己烷)纯化, 得(4-叔丁基)乙烯(14.1克, 71%)。

在氩气氛下, 用30分钟将在无水乙醚(50毫升)中的三氯乙酰氯(12.5毫升, 112毫摩尔)加到置于声波槽的在无水乙醚(300毫升)中的(4-叔丁基)乙烯(12.0克, 75毫摩尔)和锌粉(9.8克, 150毫摩尔)中, 1小时后, 加入锌粉(2.0克, 30毫摩尔)。再过1小时, 小心地加入水, 并将混合物通过硅藻土(Celite)过滤。滤液用水洗, 再用饱和的碳酸氢钠溶液洗, 最后用水洗, 用 Na_2SO_4 干燥, 并真空蒸发。通过硅胶过滤, 用乙醚—己烷(10:90)洗脱, 得到3-(4-叔丁基)-2,2-二氯环丁酮(17.0克, 84%)。

在氩气氛下, 将在环己烷(12毫升)中的偶氮双异丁腈(50毫克)和3-(4-叔丁基)-2,2-二氯环丁酮(5.36克, 19.8毫摩尔)慢慢地加到回流着的环己烷(20毫升)与氢化三正丁基锡(11.7毫升, 43.7毫摩尔)的溶液中。2小时以后, 冷却混合物, 真空蒸发, 色谱法纯化[SiO_2 , 己烷—甲基叔丁基醚(100:0)到(80:20)], 得到3-(4-叔丁基)-环丁酮(3.80克, 95%)。

将甲酸(1毫升)加到3-(4-叔丁基)-环丁酮(1.32克, 6.5毫摩尔)和顺式2,6-二甲基吗啉(0.75克, 6.5毫摩尔)中, 在130℃将混合物搅拌7小时。冷却混合物, 加入乙醚,

用水洗三次，用 Na_2SO_4 干燥，然后真空蒸发。色谱法纯化〔 SiO_2 ，甲基叔丁基醚——己烷（10：90）到（50：50）〕，得到 $\underline{\text{Z}}$ 3-（4-叔丁苯基）-1-〔4-（顺式2，6-二甲基吗啉代）〕环丁烷（0.600克，31%）（表1中1号化合物）和 $\underline{\text{E}}$ 3-（4-叔丁苯基）-1-〔4-（顺式2，6-二甲基吗啉代）〕环丁烷（0.234克，12%）（表1中2号化合物）。

例 2

本例叙述 3-（4-叔丁基苯甲基）-1-〔4-（顺式2，6-二甲基吗啉代）〕-环丁烷（表1中4号化合物）的制备。

将无水乙醚（55毫升）中的 4-叔丁基溴苯（24.5克，115毫摩尔）以使能保持回流的速度，加到在水乙醚（10毫升）中有镁屑（3.05克，125毫摩尔）和催化量碘的搅拌着的混合物中。再回流45分钟后，以保持回流的速度加入烯丙基溴（12.1克，100毫摩尔）。再过30分钟以后，加入溴化亚铜（催化量）。将混合物倒在冰（50克）上，加入2M盐酸（40毫升），然后用乙醚萃取混合物。用 MgSO_4 干燥萃取液，并真空蒸发。经色谱法纯化（ SiO_2 ，己烷）得到 3-（4-叔丁基苯基）丙烯-1（13.77克，79%）。

用30分钟的时间，将在无水乙醚（40毫升）中的三氯乙酰氯（12.4毫升，111毫摩尔）加到放在声波槽内的、无水乙醚（250毫升）、锌粉（9.8克，150毫摩尔）和 3-（4-叔丁基苯基）丙烯-1（13.0克，74.5毫摩尔）的混合物中。当不再剩下 3-（4-叔丁基苯基）丙烯-1（约需1小时），将混合物经硅藻土过滤，滤液用水，饱和碳酸氢钠溶液和水依次洗涤，用 MgSO_4

干燥、真空蒸发。经色谱法〔 SiO_2 , 己烷—乙酸乙酯 (95:5)〕纯化得到 3-(4-叔丁基苯甲基)-2, 2-二氯环丁酮 (5.44克, 26%)。

将 3-(4-叔丁基苯甲基)-2, 2-二氯环丁酮 (5.44克, 19毫摩尔) 和偶氮双异丁腈 (0.05克) 在无水环己烷 (40毫升) 中的混合物, 于 30分钟内慢慢加到搅拌下的氢化三正丁基锡 (11毫升, 41毫摩尔) 的无水环己烷 (20毫升) 回流着的溶液中。三小时后, 将混合物冷却至室温, 并真空蒸发。经色谱法纯化〔 SiO_2 , 己烷—乙酸乙酯 (100:0) 到 (80:20)〕, 得到 3-(4-叔丁基苯甲基)环丁酮 (0.91克, 20%), 熔点 49—51°C。

将甲酸 (0.35毫升) 加到搅拌着的 3-(4-叔丁基苯甲基)环丁酮 (0.50克, 2.3毫摩尔) 和顺式 2, 6-二甲基吗啉 (0.53克, 4.6毫摩尔) 的混合物中。混合物在 140°C 加热 7 小时, 然后冷却到室温。加入乙醚, 同时用碳酸氢钠饱和溶液洗一次, 用水洗三次, 用 MgSO_4 干燥, 在真空下蒸发。经色谱法纯化〔 SiO_2 , 己烷—乙酸乙酯 (90:10) 到 (50:50)〕得到 3-(4-叔丁基苯甲基)-1-[4-(顺式 2, 6-二甲基吗啉代)]环丁烷 (0.18克, 25%) (表 1 中 4 号化合物)。

例 3

本例叙述 Z 和 E 3-(4-叔丁基苯基)-1-[4-(顺式 2, 6-二甲基吗啉代)]-环戊烷 (表 1 中 7 a 和 7 b 化合物) 的制备。

在 0°C 和氮气氛下, 将正丁基锂 (1.6 摩尔浓度的己烷溶液 25.0 毫升, 4.0 毫摩尔) 滴加到 4-溴叔丁基苯 (8.52 克, 4.0 毫摩尔) 在无水乙醚 (80 毫升) 的搅拌着的溶液中。30 分钟以后, 在 0°C 时加入 3-乙氧基环戊〔2〕烯酮 (2.40 毫升, 2.0 毫摩尔)

的无水乙醚 (10 毫升) 溶液。在 0 °C 保持 15 分钟后, 在室温放置 15 分钟, 混合物倒入 2 摩尔浓度的盐酸 (100 毫升) 中。分出有机层。水层用乙醚萃取 2 次。合并有机相, 依次用水, 碳酸氢钠饱和溶液, 水和盐水洗涤, 用 $MgSO_4$ 干燥, 真空蒸发。经色谱法纯化 [SiO_2 , 己烷—乙酸乙酯 (80:20) 到 (40:60)] 得到 3-(4-叔丁基苯基) 环戊[2]烯酮 (3.04 克, 71%)。

在氢气氛 (40 磅/吋²) 下, 3-(4-叔丁基苯基) 环戊-2-烯酮 (1.0 克, 4.67 毫摩尔) 和 10% 的钯炭 (约 0.2 克) 置于甲醇 (11 毫升) 和三乙胺 (2.2 毫升) 中搅拌 5 小时, 吸取氢已经完全时。混合物经硅藻土过滤, 真空蒸发滤液, 得到 3-(4-叔丁基苯基) 环戊酮 (0.966 克, 96%)。

在氮气氛中滴加氯化氢甲醇溶液 (3.6 毫升 2.5 摩尔浓度溶液, 9.0 毫摩尔) 到搅拌着的 3-(4-叔丁基苯基) 环戊酮 (0.966 克, 4.5 毫摩尔), 氰硼氢化四丁基铵 (2.52 克, 8.9 毫摩尔), 顺式 2,6-二甲基吗啉 (3.10 克, 2.7 毫摩尔) 和 4A 分子筛 (1 克) 在无水二氯甲烷 (50 毫升) 中的混合物中。48 小时以后, 过滤混合物, 滤液用 2 摩尔浓度的氢氧化钠溶液洗 2 次, 水洗 4 次, 用 $MgSO_4$ 干燥, 然后真空蒸发。经色谱法纯化 [SiO_2 , 己烷—乙酸乙酯 (50:50)] 得到 Z 3-(4-叔丁基苯基)-1-[4-(顺式 2,6-二甲基吗啉代)] 环戊烷 (0.751 克, 53%) (表 1 中 7a 化合物) 和 E 3-(4-叔丁基苯基)-1-[4-(顺式 2,6-二甲基吗啉代)] 环戊烷 (0.340 克, 24%) (表 1 中 7b 化合物)。

例 4

本例叙述 Z 和 E 3-(4-异丙基苯基)-1-[4-(顺式 2,6-二甲基吗啉代)]环戊烷(表 1 中 8 a 和 8 b 化合物)的制备。

在氮气气氛中,将锂(0.28克,40毫摩尔),加到4-异丙基溴苯(4.04克,20.3毫摩尔)和溴化锌(2.25克,10毫摩尔)在无水乙醚(60毫升)的混合物中。在回流条件下声波处理直到实际上全部的锂均已消失(大约2小时)。加入2-环戊烯酮(0.41克,5毫摩尔)和乙酰丙酮镍(30毫克,0.1毫摩尔)的无水乙醚(5毫升)液。20小时以后,将混合物倒入饱和氯化铵水溶液中。混合液用乙醚萃取2次,合并萃取液,用 $MgSO_4$ 干燥,然后真空蒸发。经色谱法纯化 [SiO_2 , 己烷—甲基叔丁基醚(95:5)到(90:10)] 得到3-(4-异丙基苯基)环戊酮(0.34克,34%)。

在氮气气氛,将氯化氢甲醇溶液(1.25毫升2摩尔浓度溶液2.5毫摩尔)加到搅拌着的3-(4-异丙基苯基)环戊酮(0.228克,1.1毫摩尔),氰硼氢化钠(0.05克,0.8毫摩尔), aliquat 336 (0.325克,0.8毫摩尔),顺式2,6-二甲基吗啉(0.80克,7毫摩尔)和4A分子筛(约1克)在无水二氯甲烷(13毫升)中的混合物中。48小时以后,过滤混合物,滤液用2摩尔浓度氢氧化钠洗2次,再用水洗,经 $MgSO_4$ 干燥后,真空蒸发。经色谱法纯化 [SiO_2 , 叔丁基甲基醚—己烷(20:80)到(50:50)] 得到 Z 3-(4-异丙基苯基)-1-[顺式2,6-二甲基吗啉代)]环戊烷(0.070克,21%)(表 1 中 8 a 化合物)和 E 3-(4-异丙基苯基)-1-[顺式2,6-二甲基吗啉代)]环戊烷(0.022克,7%)(表 1 中 8 b 化合物)。

例 5

本例叙述 E 和 Z 3-(4-叔丁基苯基)-1-[4-(顺式 2,6-二甲基吗啉代)]环己烷(表 1 中 10 和 11 号化合物的制备)。

在 0 °C 和氮气气氛下,将正丁基锂(7.2 毫升 1.6 摩尔浓度的正己烷溶液,10 毫摩尔)加到搅拌着的 4-溴叔丁基苯(2.13 克,10 毫摩尔)的无水乙醚(20 毫升)溶液中。在室温过两小时以后,将混合物冷至 0 °C,用 5 分多钟将该混合物滴加到搅拌着的,温度为 -15 °C 的溴化亚铜二甲基硫醚络合物(1.24 克,6 毫摩尔)在无水乙醚(20 毫升)中的悬浮液中。在 -10 到 -15 °C 下搅拌 20 分钟后,滴加入在无水乙醚(10 毫升)中的 2-环己烯酮(0.192 克,2 毫摩尔)。在 -10 到 -15 °C 两小时后,滴入甲醇,将混合物倒入氯化铵和氢氧化铵水溶液中。混合物用乙醚萃取,萃取物依次用 3% 氨水洗 3 次,水洗和盐水洗涤,用 $MgSO_4$ 干燥,并真空蒸发。经色谱法纯化 [SiO_2 , 乙酸乙酯—己烷(0:100)到(20:80)]得到 3-(4-叔丁基苯基)环己酮(0.49 克,纯度 82%, 87%),不经进一步纯化即可使用。

滴加顺式 2,6-二甲基吗啉(0.35 克,3 毫摩尔)到 3-(4-叔丁基苯基)环己酮(0.49 克,纯度 82%, 1.75 毫摩尔)中。搅拌 1 小时以后,滴加入甲酸(0.2 毫升),在室温经过 20 小时以后,混合物在 140 °C 加热共 10 小时。混合物在 2 摩尔浓度盐酸和乙醚两相间进行分配,乙醚层进一步用 2 摩尔浓度盐酸萃取 2 次。合并的酸性萃取物,调节到大约 PH 9,用乙醚萃取 3 次。合并的乙醚萃取物用水和盐水洗涤,用 $MgSO_4$ 干燥,并真空蒸发。经色谱法纯化 [SiO_2 , 乙酸乙酯—己烷(0:100)到(20:80)]得到 E 3-(4-叔丁基苯基)-1-[4-(顺式 2,6-二甲基吗啉代)]

环己烷 (0.074 克, 1.3%) (表 1 中 10 号化合物) 和 Z 3-(4-叔丁基苯基)-1-[4-(顺式 2,6-二甲基吗啉代)] 环己烷 (0.102 克, 1.8%) (表 1 中 11 号化合物)。

例 6

本例叙述 Z 和 E 3-(4-三甲基甲硅烷基苯基)-3-甲基-1-[4-(顺式 2,6-二甲基吗啉代)] 环丁烷 (表 1 中 37 和 38 号化合物) 的制备。

在氩气氛下, 将二甲基亚砷 (35 毫升) 加到己烷洗过的氢化钠 (2,5 克 50% 油中悬浮液, 50 毫摩尔) 中。搅拌混合物并在 70°C 加热 1 小时, 然后冷至 0°C。加入四氢呋喃 (40 毫升), 接着分批加入溴化甲基三苯基磷 (1.8 克, 50 毫摩尔)。30 分钟后, 缓缓加入 4-溴苯乙酮 (1.0 克, 50 毫摩尔)。24 小时后, 将混合物倒入水中, 用己烷萃取。合并的萃取液用水洗涤, 用 $MgSO_4$ 干燥, 然后真空蒸发。经色谱法纯化 (SiO_2 , 己烷) 得到 2-(4-溴苯基) 丙烯-1 (7.5 克, 76%)。

在氩气氛下, 以保持温度在 -60°C 以下的滴加速度, 将正丁基锂 (24.3 毫升 1.6 摩尔浓度己烷溶液, 39 毫摩尔) 滴到搅拌着的 2-(4-溴苯基) 丙烯-1 (7.50 克, 38 毫摩尔) 的无水四氢呋喃 (52 毫升) 溶液中。1.5 小时后, 让混合物升温到 -55°C, 滴加三甲基甲硅烷基氯 (4.9 毫升, 38 毫摩尔)。30 分钟以后, 将混合物升温到室温, 并加入乙酸乙酯 (1 毫升)。混合物被倒入水中, 分出有机相, 用水洗 3 次, 盐水洗 1 次, 用 $MgSO_4$ 干燥, 然后真空蒸发得到 2-(4-三甲基甲硅烷基苯基) 丙烯-1 (6.5 克, 90%)。

在回流状态下, 将三氟甲磺酸酐 (0.9 毫升, 5.4 毫摩尔) 在

无水氯仿 (37 毫升) 中的混合物, 用 7 小时时间, 加到搅拌着的 2-(4-三甲基甲硅烷基苯基) 丙烯-1 (2.80 克, 14.7 毫摩尔), N-乙酰基-顺式 2,6-二甲基吗啉 (0.75 克, 4.8 毫摩尔) 和二甲基吡啶 (0.59 克, 5.5 毫摩尔) 的无水氯仿 (20 毫升) 溶液中。将混合物冷却到室温, 加入氰硼氢化四丁基铵 (2.02 克, 7.2 毫摩尔)。16 小时后, 混合物用氢氧化钠溶液洗涤, 用 $MgSO_4$ 干燥, 并真空蒸发。经色谱法纯化 [SiO_2 , 己烷—乙酸乙酯 (100:0) 到 (50:50)] 得到 Z 3-(4-三甲基甲硅烷基苯基)-3-甲基-1-[4-(顺式 2,6-二甲基吗啉代)] 环丁烷 (0.733 克, 4.6%) (表 1 中 37 号化合物) 和 E 3-(4-三甲基甲硅烷基苯基)-3-甲基-1-[4-(顺式 2,6-二甲基吗啉代)] 环丁烷 (0.348 克, 2.2%) (表 1 中 38 号化合物)。

例 7

本例叙述 Z 和 E 3-(4-氯苯基)-1-[4-(顺式 2,6-二甲基吗啉代)] 环戊烷 (表 1 中 39 和 40 号化合物) 的制备。

在 0 °C 和氮气气氛下, 将正丁基锂 (26.0 毫升 1.55 摩尔浓度溶液, 40.3 毫摩尔) 滴加到搅拌着的 4-氯溴苯 (7.66 克, 4.0 毫摩尔) 的无水乙醚 (60 毫升) 溶液中。在室温保持 1 小时后, 将混合物加到无水乙醚 (20 毫升) 中的溴化锌 (4.5 克, 2.0 毫摩尔) 中, 混合物超声处理约 30 分钟, 直至溴化锌全部溶解。然后在室温加入在无水乙醚 (10 毫升) 中的 2-环戊烯酮 (0.82 克, 1.0 毫摩尔) 和乙酰丙酮镍 (0.060 克, 0.2 毫摩尔)。1 小时后, 将混合物倒入饱和氯化铵水溶液中, 并用乙醚萃取。合并的萃取液用 $MgSO_4$ 干燥, 并真空蒸发。经色谱法纯化 [SiO_2 , 己烷—乙酸乙酯 (80:20)] 得到 3

— (4-氯苯基)环戊酮 (1.03克, 5.3%)。

在氮气氛下, 将氯化氢甲醇溶液 (1.3毫升 2.5摩尔浓度溶液, 3.25毫摩尔) 加到搅拌着的 3-(4-氯苯基)环戊酮 (0.32克, 1.65毫摩尔), 氰硼氢化四丁基铵 (0.88克, 3.1毫摩尔), 顺式 2,6-二甲基吗啉 (1.14克, 9.9毫摩尔) 和 4A 分子筛 (1克) 在无水二氯甲烷 (20毫升) 的混合物中。48 小时以后, 过滤混合物, 滤液用 2 摩尔浓度的氢氧化钠溶液洗 2 次, 再用水洗 2 次, 用 $MgSO_4$ 干燥后, 真空蒸发。经色谱法纯化 [SiO_2 , 己烷—叔丁基甲基醚 (20:80)] 得到 Z 3-(4-氯苯基)-1-[4-(顺式 2,6-二甲基吗啉代)]环戊烷 (74毫克, 15%) (表 1 中 39 号化合物) 和 E 3-(4-氯苯基)-1-[4-(顺式 2,6-二甲基吗啉代)]环戊烷 (41毫克, 9%) (表 1 中 40 号化合物)。

例 8

本例叙述 Z 2-(4-叔丁基苯基)-1-[4-(顺式 2,6-二甲基吗啉代)]环戊烷 (表 1 中 48 号化合物) 的制备。

在氮气氛下, 将无水乙醚 (10 毫升) 中的 4-叔丁基溴苯 (4.50 克, 21.1 毫摩尔) 加到搅拌着的镁 (0.56 克, 23.2 毫摩尔) 在无水乙醚 (5 毫升) 的混合物中。一旦反应已经开始, 控制加入速度, 以使反应保持回流状态。加完以后, 在回流状态下搅拌混合物 40 分钟, 然后冷却到室温。然后在 0°C 和氮气氛下, 将反应混合物滴加到无水甲苯 (10 毫升) 中的 2-氯环戊酮 (2.5 克, 21.1 毫摩尔) 中。然后让混合物升温到室温, 然后在 80°C 加热 1.5 小时。混合物冷到室温后, 倒入稀氯化铵水溶液中, 并用乙醚萃取。合并的萃取液用 $MgSO_4$ 干燥, 然后真空蒸发。经色谱法纯化 [SiO_2 , 己烷—乙酸乙酯 (80:20)] 得到 2-(4-叔丁基苯基)环戊酮 (1.78 克, 39%)。

将氯化氢甲醇溶液 (1. 5 毫升 2. 5 摩尔浓度溶液, 3. 75 毫摩尔) 加到搅拌着的 2 - (4 - 叔丁基苯基) 环戊酮 (0. 40 克, 1. 85 毫摩尔), 氰硼氢化钠 (0. 23 克, 3. 7 毫摩尔) aliquat 336 (1. 48 克, 3. 7 毫摩尔), 顺式 2, 6 - 二甲基吗啉 (1. 28 克, 11. 1 毫摩尔) 和 4 A 分子筛 (约 1 克) 在无水二氯甲烷 (30 毫升) 中的混合物中。4 8 小时后, 混合物用硅藻土过滤, 滤液用 2 摩尔浓度的氢氧化钠洗 2 次, 用水洗, 然后用 $MgSO_4$ 干燥, 真空蒸发。经色谱法纯化 [SiO_2 , 己烷—叔丁基甲基醚 (50 : 50)] 得到 Z 2 - (4 - 叔丁基苯基) - 1 - [4 - (顺式 2, 6 - 二甲基吗啉代)] 环戊烷 (50 毫克, 11 %) (表 1 中 4 8 号化合物)。

例 9

本例叙述 Z 和 E 3 - (4 - 叔丁基苯基) - 1 - [4 - (顺式 2, 6 - 二甲基吗啉代)] - 3 - 甲基环戊烷 (表 1 中 5 3 和 5 4 号化合物) 的制备。

在氮气氛下, 将锂丝 (0. 56 克, 80. 6 毫摩尔) 加到 4 - 叔丁基溴化苯 (8. 52 克, 4 0 毫摩尔) 和溴化锌 (4. 50 克, 20 毫摩尔) 在无水乙醚 (100 毫升) 的混合物中。在回流状态下超声处理至全部锂消失 (约 2. 5 小时)。让混合物冷到室温, 加入 3 - 甲基 - 2 - 环戊烯酮 (0. 66 毫升, 9. 7 毫摩尔) 和乙酰丙酮镍 (0. 06 克, 0. 2 毫摩尔) 在无水乙醚 (1 0 毫升) 中的混合物。1 8 小时后, 将混合物倒入氯化铵饱和水溶液中, 用乙醚萃取 3 次。合并的萃取物用 $MgSO_4$ 干燥, 然后真空蒸发。经色谱法纯化, 得到 3 - (4 - 叔丁基苯基) - 3 - 甲基环戊酮 (0. 58 克, 63%) [SiO_2 己烷—乙酸乙酯 (80 : 20)]。

将氯化氢甲醇溶液 (1. 92 毫升 2. 6 摩尔浓度溶液, 5. 0 毫摩

尔) 加到搅拌着的 3-(4-叔丁基苯基)-3-甲基环戊酮(0.58 克, 2.52 毫摩尔), 氰硼氢化四丁基铵(1.42 克, 5.0 毫摩尔), 顺式 2,6-二甲基吗啉(1.48 克, 12.9 毫摩尔) 和 4A 分子筛(约 1 克) 的无水二氯甲烷(30 毫升) 溶液中。48 小时后过滤混合物, 滤液用 2 摩尔浓度的氢氧化钠溶液洗 2 次, 然后用水洗, 经 $MgSO_4$ 干燥, 真空蒸发。经色谱法纯化 [SiO_2 , 己烷—乙酸乙酯(70:30)] 得到 Z 3-(4-叔丁基苯基)-1-[4-(顺式 2,6-二甲基吗啉代)]-3-甲基环戊烷(0.356 克, 4.3%) (表 1 中 53 号化合物) 和 E 3-(4-叔丁基苯基)-1-[4-(顺式 2,6-二甲基吗啉代)]-3-甲基环戊烷(0.348 克, 4.2%) (表 1 中 54 号化合物)。

例 10

本例叙述 3-(4-异丙基苯基)-1-甲基-1-[4-(顺式 2,6-二甲基吗啉代)] 环丁烷(表 1 中 61 号化合物) 的制备。

在迴流状态下, 在 7 小时内, 将三氟甲磺酸酐(0.97 毫升, 5.8 毫摩尔) 的无水氯仿(32 毫升) 液加到搅拌着的 4-异丙基苯乙烯(2.3 克, 1.6 毫摩尔), N-乙酰基顺式 2,6-二甲基吗啉(0.80 克, 5 毫摩尔) 和二甲基吡啶(0.63 克, 6 毫摩尔) 的无水氯仿(20 毫升) 溶液中。将混合物冷却到 $-30^{\circ}C$, 缓缓加入溴化甲基镁(6 毫升 3 摩尔浓度乙醚溶液, 1.8 毫摩尔)。混合物升温到室温, 过 30 分钟后加入甲醇(25 毫升)。将混合物倒入水中, 并用乙醚萃取。萃取物用 2 摩尔浓度氢氧化钠洗 3 次, 再用水洗 5 次, 用 $MgSO_4$ 干燥后, 真空蒸发。得到的油状物溶解于乙醚中, 用 2 摩尔浓度的盐酸萃取。碱化(用 2 摩尔浓度氢氧化钠溶液) 水相萃取液,

再用乙醚萃取。该萃取物用 MgSO_4 干燥，真空蒸发，得到 3-(4-异丙基苯基)-1-甲基-1-[4-(顺式 2,6-二甲基吗啉代)]环丁烷(0.29克, 19%)，它是一种 Z 和 E 异构体 2:1 的混合物(表 1 中 61 号化合物)。

例 11

本例叙述 3-(4-氯苯基甲基)-1-[4-(顺式 2,6-二甲基吗啉代)]环戊烷(表 1 中 71 化合物)的制备。

在 35℃ 和氮气气氛下，将在无水二甲基甲酰胺(50毫升)中的 4-氯苯甲醛(14.05克, 100毫摩尔)滴加(用十几分钟)到搅拌着的氰化钠(2.45克, 50毫摩尔)的无水二甲基甲酰胺(50毫升)混合物中。5分钟后，保持在 35℃，加入 2-环戊烯酮(6.15克, 75毫摩尔)的无水二甲基甲酰胺(100毫升)液，用 30 几分钟时间加完。2小时后，将混合物倒入水(400毫升)中，加入盐水，然后用氯仿萃取。合并的萃取物用水洗，经 MgSO_4 干燥和真空蒸发。经色谱法纯化[SiO_2 ，己烷—乙酸乙酯(80:20)]，得到 3-(4-氯苯甲酰基)环戊酮(6.13克, 37%)。

将氯化氢甲醇溶液(14.0毫升 2.6 摩尔浓度溶液, 37.3毫摩尔)加到搅拌着的 3-(4-氯苯甲酰基)环戊酮(4.15克, 18.6毫摩尔)，氰硼氢化四丁基铵(7.98克, 22.8毫摩尔)，顺式 2,6-二甲基吗啉(12.87克, 112毫摩尔)和 4A 分子筛(约 1克)的无水二氯甲烷(200毫升)混合物中。48 小时后，过滤混合物，滤液用 2 摩尔浓度氢氧化钠溶液洗 2 次，然后水洗，经 MgSO_4 干燥和真空蒸发。得到的油状物溶解于乙醚中，并用 2 摩尔浓度盐酸萃取。合并的萃取物用乙醚洗，然后用 2 摩尔浓度的氢氧化钠溶液碱

化，再用二氯甲烷萃取。萃取物用碳酸氢钠溶液洗，经 $MgSO_4$ 干燥和真空蒸发，得到 3-(4-氯苯甲酰基)-1-[4-(顺式 2,6-二甲基吗啉代)]环戊烷(1.64克, 27%)。

在氮气氛下，将三乙基甲硅烷(0.62毫升, 3.9毫摩尔)加到搅拌着的 3-(4-氯苯甲酰基)-1-[4-(顺式 2,6-二甲基吗啉代)]环戊烷(0.50克, 1.56毫摩尔)的三氟乙酸(1.20毫升, 15.6毫摩尔)混合物中。48小时后，加入三乙基甲硅烷(0.62毫升, 3.9毫摩尔)和三氟乙酸(1.20毫升, 15.6毫摩尔)。48小时后加入乙醚，混合物依次用水、饱和碳酸氢钠水溶液、水和盐水洗，经 $MgSO_4$ 干燥和真空蒸发。色谱法纯化[SiO_2 , 己烷—乙酸乙酯(70:30)到(50:50)]得到 3-(4-氯苯甲基)-1-[4-(顺式 2,6-二甲基吗啉代)]环戊烷(0.089克, 1.9%)(表 1 中 71 号化合物)。

例 12

本例叙述 3-(4-叔丁基苯基)-1-[4-(顺式 2,6-二甲基吗啉代)]-5-甲基环戊烷(表 1 中 72 和 73 号化合物)的制备。

在 $0^\circ C$ 和氮气氛下，将正丁基锂(9.90毫升 1.6摩尔浓度己烷溶液, 15.8毫摩尔)滴加到搅拌着的二异丙基胺(2.20毫升, 15.8毫摩尔)中。20分钟后，冷却混合物到 $-78^\circ C$ ，加入在无水四氢呋喃(20毫升)中的 3-(4-叔丁基苯基)环戊(2)烯酮(3.0克, 14毫摩尔)。让混合物升温到室温，30分钟后加入碘甲烷(1.75毫升, 2.8毫摩尔)。30分钟后将该混合物倒入饱和的氯化铵水溶液中，用乙醚萃取。合并的萃取物用水和盐水洗，经 $MgSO_4$ 干燥和真空蒸发。

色谱法纯化〔 SiO_2 , 己烷—乙酸乙酯 (80:20)〕, 得到 3-(4-叔丁基苯基)-5-甲基环戊[2]烯酮 (2.01 克, 6.3%)。

在氢气压力 40 磅/吋² 条件下, 在 5% 钨炭上氢化 3-(4-叔丁基苯基)-5-甲基环戊[2]烯酮 (2.00 克, 8.8 毫摩尔) 的甲醇 (15 毫升) 和三乙胺 (4 毫升) 溶液。8 小时后, 氢气摄取完成, 过滤混合物, 真空蒸发滤液, 得到 3-(4-叔丁基苯基)-5-甲基环戊酮 (2.30 克, 100%)。

在氮气氛下, 将氯化氢甲醇溶液 (7.08 毫升 2.5 摩尔浓度溶液, 17.7 毫摩尔) 滴加到搅拌着的 3-(4-叔丁基苯基)-5-甲基环戊酮 (2.03 克, 8.8 毫摩尔), 氰硼氢化四丁基铵 (5.02 克, 17.7 毫摩尔), 顺式 2,6-二甲基吗啉 (6.07 克, 52.9 毫摩尔) 和 4A 分子筛 (1 克) 在无水二氯甲烷 (40 毫升) 中的混合物中。48 小时后过滤混合物, 滤液用 2 摩尔浓度的氢氧化钠溶液洗涤。水萃取液用乙醚萃取, 合并的有机萃取物用水洗 6 次再用盐水洗, 经 MgSO_4 干燥和真空蒸发。经色谱纯化分离〔 SiO_2 , 己烷—乙酸乙酯 (70:30)〕得到 1RS, 3RS, 5SR 3-(4-叔丁基苯基)-1-[4-(顺式 2,6-二甲基吗啉代)]-5-甲基环戊烷 (0.477 克, 17%) (表 1 中化合物编号 72), 和 1RS, 3SR, 5RS 和 1RS, 3RS, 5RS 3-(4-叔丁基苯基)-1-[4-(顺式 2,6-二甲基吗啉代)]-5-甲基环戊烷 (0.780 克, 27%) 3:2 的混合物 (表 1 中化合物编号 73)。

例 13

将各成份混合并搅拌混合物直至全部组分溶解制成的乳油。

表 1 中 1 号化合物	1 0 %
二氯化乙烯	4 0 %
十二烷基苯磺酸钙	5 %
“Lubrol” L	1 0 %
“Aromasol” H	3 5 %

例 1 4

一种易于在液体（例如水）中分散的颗粒剂。它是通过将前面三种成份放在一起加水研磨，然后混入乙酸钠制成，得到的混合物经干燥，过英国标准筛，44—100目为要求的颗粒大小。

表 1 中 1 号化合物	5 0 %
“Dispersol” T	2 5 %
“Lubrol” APN 5	1.5%
乙酸钠	23.5 %

例 1 5

将全部成份一起研磨，制成一种易分散在液体中的粉剂。

表 1 中 1 号化合物	4 5 %
“Dispersol” T	5 %
“Lissapol” N X	0.5 %
“Cellofas” B 600	2 %
乙酸钠	47.5 %

例 1 6

将活性成份溶解在一种溶剂中，得到的液体喷在瓷土颗粒上。然后让溶剂蒸发得到一种颗粒剂。

表 1 中 1 号化合物	5 %
瓷土颗粒	9 5 %

例 17

混合三种成分，制成适合于拌种用的制剂。

表 1 中 1 号化合物	5 0 %
矿物油	2 %
瓷土	4 8 %

例 18

活性成分和滑石混合成一种粉剂。

表 1 中 1 号化合物	5 %
滑石	9 5 %

例 19

球磨下列组分，然后用水制成磨料的水悬浮的胶性 (Col) 剂型。

表 1 中 1 号化合物	4 0 %
“Dispersol” T	1 0 %
“Lubrol” APN 5	1 %
水	

例 20

混合下列成份，研磨至全部混匀制成可分散粉剂。

表 1 中 1 号化合物	2 5 %
“Aerosol” OT/B	2 %
“Dispersol” A.C.	5 %
瓷土	2 8 %
二氧化硅	4 0 %

例 21

本例叙述一种可分散性粉剂的制备方法。将各成份混合，然后在磨研机中粉碎。

表 1 中 1 号化合物	2 5 %
“Perminal” BX	1 %
“Dispersol” T	5 %
聚乙烯吡咯烷酮	1 0 %
二氧化硅	2 5 %
瓷土	3 4 %

例 2 2

将下列成份混合磨碎制成可分散性粉剂。

表 1 中 1 号化合物	2 5 %
“Aerosol” OT/B	2 %
“Dispersol” A	5 %
瓷土	6 8 %

例 1 3 到 2 2 中成份的比例是按重量百分比计算的。

表 1 中其余的化合物用类似于例 1 3 到 2 2 中叙述的各种方法制成制剂。

下面说明上述各种商标代表的组分或物质。

LUBROL L:	一种壬酚 (1 摩尔) 和环氧乙烷 (1 3 摩尔) 的缩合物
AROMASOL H:	一种烷基苯溶剂混合物
DISPERSOL T&AC:	一种硫酸钠和甲醛同萘磺酸钠缩合物的混合物
LUBROL APN 5:	一种壬酚 (1 摩尔) 和氧化萘 (5.5 摩尔) 的缩合物
CELLOFAS B600:	一种羧甲基纤维素钠粘稠剂
LISSAPOL NX:	一种壬酚 (1 摩尔) 和环氧乙烷 (8 摩尔) 的缩合物

AEROSOL OT/B : 磺基丁二酸二辛酯钠盐 (dioctyl sodium sulphosuccinate)

PERMINAL BX : 一种烷基萘磺酸钠

例 23

化合物对植物叶子所受各种菌害的试验方法如下。

植物在装 John Innes 混合肥料 (1 或 2 号) 的 4 厘米直径小盆中生长。试验的化合物或者用含水 Dispersol T 研磨成小粒, 或者作为丙酮或丙酮/乙醇溶液, 在施用前才稀释到所需浓度。对于叶上的病害, 制剂 (100 PPM 活性成份) 喷在叶片上和施到土壤中植物的根部。喷洒使叶上要有尽量多的药液, 根部则要求浸透, 使最后浓度相当于大约 40 PPM 活性成份/干土。当喷洒施到谷物上时, 为了得到最终浓度为 0.05%, 加上非离子活性剂 (Tween 20)。

对于大多数试验, 在植物接种病害前一或两天, 施用化合物到土壤 (根系) 和叶子 (喷洒) 上。对于禾白粉菌试验是一个例外, 植物在施药前 24 小时接种。叶子病菌作为孢子悬浮液喷洒施到试验植物的叶子上。接种以后, 将植物放到合适的环境中, 进行感染, 然后培育到可以评价的时候。根据病害和环境, 从接种到评价之间的时间, 从四到十四天不等。

按下列等级记录病害控制的程度:

4 = 无病害

3 = 痕量——相当于未施药植物病害的 5%

2 = 相当于未施药植物病害的 6—25%

1 = 相当于未施药植物病害的 26—59%

0 = 相当于未施药植物病害的 60—100%

结果列于表 II。

表 II

化合物 编号	隐锈柄 锈菌 (小麦)	禾白粉菌 (大麦)	苹果黑星菌 (苹果)	落花生尾孢 (花生)
1	1	4	0	4
2	1	4	3	4
3	0	4	0	0
4	3	4	4	4
6a	0	4	4	4
6b	0	4	4	3
7a	0	4	4	4
7b	3	4	4	4
8a	0	4	2	4
8b	0	4	0	0
9	3	4	0	3
10	0	4	0	0
11	0	4	0	0
14	0	4	4	3
15	-	-	-	-
16	0	4	4	4
17	0	4	0	0
18	0	4	4	4
19	4	4	4	4
20	4	4	0	4
21	0*	2*	0*	0*
22	0	4	0	1
23	0	4	0	0
24	0	4	0	0
25	0	1	0	0

表 II (续)

化合物 编号	隐锈柄 锈菌 (小麦)	禾白粉菌 (大麦)	苹果黑星菌 (苹果)	落花生尾孢 (花生)
26	0	2	0	0
27	0	4	0	0
29	0	4	0	0
30	0	3	0	0
31	0*	4*	0*	0*
32	0*	3*	0*	0*
33	0	3	0	0
34	0	4	0	0
35	0	3	1	0
36	3	4	0	0
37	0	4	3	3
38	0	4	0	0
39	0	4	0	0
40	0	4	0	0
41	0	4	0	0
42	0	4	0	0
43	0	4	4	4
44	0*	4*	0	4*
45	0	4	4	4
46	0	4	4	0
47	0	4	0	0
48	-	2**	3	0
49	0	4	4	3
50	0	4	4	0
51	-	4**	-	-
52	2	4	4	4
53	0	4	3	4
54	1	4	4	4
55	0	4	0	0

表 II (续)

化合物 编号	隐锈柄 锈菌 (小麦)	禾白粉菌 (大麦)	苹果黑星菌 (苹果)	落花生尾孢 (花生)
57	0	4	4	4
58	0*	4*	4*	0*
59	0*	4*	4*	1*
60	0*	4*	4*	3*
61	1	4	2	3
62	0	1	3	4
63	0	4	4	3
64	0	4	4	3
65	-	-	-	-
66	0	0	4	4
67	0	4	0	4
68	0	4	4	2
69	-	-	-	-
70	2	4	0	3
71	0*	4*	0*	3*
72	0	4	4	4
73	0	4	4	0
74	0	4	2	4
76	-	-	-	-
77	-	-	-	-

* = 25ppm 叶喷洒
 ** = 100ppm 叶喷洒
 - = 尚未得到结果

PP 34022
 HGHA/dlc
 4 Aug 87