1-{4-[(2-氰基亚胺基-1,3-噻唑烷-3-基)甲基]-噻唑-2-基}-3-取代苯甲酰基脲类化合物的合成及其生物活性

戴红^a 赵元飞^a 牛平^a 钱翊钧^a 李永强^{*,b}
方建新^b 石玉军^{*,a}^(a) 南通大学化学化工学院 南通 226019^(b) 南开大学元素有机化学研究所 天津 300071

摘要 为了从噻唑类化合物中寻找新的活性物质, 利用 4-[(2-氰基亚胺基-1,3-噻唑烷-3-基)甲基]-2-氨基噻唑与芳酰基异氰酸酯的缩合反应, 合成了一系列未见文献报道的新型含酰基脲结构的噻唑类衍生物 **6**。经 ¹H NMR, MS 和元素分析对所有目标化合物的结构进行了表征, 此外, 经 ¹³C NMR 进一步证实了化合物 **6a**, **6e** 及 **6h** 的结构。初步生物活性试验结果表明, 在浓度为 50 μg/mL 时, 部分目标化合物表现出一定的杀菌活性。如化合物 **6d** 对小麦赤霉的抑制率为 65.3%; 化合物 **6f** 对花生褐斑的抑制率为 67.3%; 化合物 **6g** 对苹果轮纹的抑制率为 56.1%。

关键词 酰基脲; 噻唑; 合成; 生物活性

Synthesis and Biological Activity of 1-{4-[(2-Cyanoimino-1,3-thiazolidine-3-yl)methyl]thiazol-2-yl}-3-aryl Ureas

Dai, Hong^a Zhao, Yuanfei^a Niu, Ping^a Qian, Yijun^a Li, Yongqiang^{*,b}
Fang, Jianxin^b Shi, Yujun^{*,a}^(a) College of Chemistry and Chemical Engineering, Nantong University, Nantong 226019^(b) Institute of Elemento-Organic Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071

Abstract In search of novel thiazole derivatives with potent biological activities, a series of new thiazole compounds **6** containing acyl urea moiety were synthesized by the condensation of 2-cyanoimino-3-(2-aminothiazol-4-ylmethyl)thiazolidine with various arylacetyl isocyanates. The structures of the target compounds were determined by ¹H NMR, MS and elemental analysis. The structures of **6a**, **6e** and **6h** were further characterized by ¹³C NMR spectra. The bioassay data indicated that some of the title compounds showed fungicidal activities to some extent at the concentration of 50 μg/mL. For example, compound **6d** displayed 65.3% inhibition rate against *Gibberella zeae*, compound **6f** exhibited 67.3% inhibition rate against *Cercospora arachidicola*, and compound **6g** showed 56.1% inhibition rate against *Physalospora piricola*.

Keywords acyl urea; thiazole; synthesis; biological activity

近年来, 噻唑类衍生物作为含氮杂环体系中的重要一员, 因其具有高效、低毒等优良的生物活性以及较好的环境相容性等特点, 一直颇受化学家和药物学家的青睐^[1-5]。不少噻唑类化合物在农业生产中显示出越来越重要的作用, 如杀菌剂噻氟菌胺^[6]、噻唑菌胺^[7]; 杀虫剂噻虫嗪^[8]、氯噻啉^[9]; 抗植物病毒剂毒氟磷^[10]等。另外,

取代脲类化合物也以其良好的杀虫、杀菌、除草及植物生长调节等生物活性而引起人们广泛的研究兴趣, 有关其分子合成及生物活性研究已成为新农药创制研究的一个热点^[11-16]。最近, 戴红等^[17]设计合成了一系列含噻唑环的酰基硫脲类化合物, 发现其中部分化合物具有较好的杀菌、除草或植物生长调节活性。为了进一步从

* E-mail: lyq@nankai.edu.cn, gaofz2005@yahoo.com.cn

Received January 29, 2013; revised February 7, 2013; published online March 6, 2013.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21102077, 21202089), the Science and Technology Innovation Foundation for the College Students of China (No. 201210304039) and the Research Foundation of the Six People Peak of Jiangsu Province (No. 2011-SWYY-009).

国家自然科学基金(Nos. 21102077, 21202089)、国家级大学生创新训练计划项目(No. 201210304039)和江苏省“六大人才高峰”(No. 2011-SWYY-009)资助项目。

噻唑类化合物中寻找新的活性物质, 本文利用活性基团拼接方法, 将酰基脲活性结构单元引入到噻唑环上, 设计合成了一系列未见文献报道的新型含酰基脲结构的噻唑类化合物. 其结构均经 ^1H NMR, MS 和元素分析确证. 此外, 通过 ^{13}C NMR 进一步证实了化合物 **6a**, **6e** 及 **6h** 的结构. 初步生物活性试验结果表明, 部分化合物在试验浓度下表现出一定的杀菌活性. 目标化合物的合成路线如 Scheme 1 所示.

Scheme 1

1 结果与讨论

1.1 化合物的合成

在目标化合物的合成中, 我们以化合物 **6f** 的合成作为研究对象, 探讨了不同的反应条件对 **6f** 收率的影响. 最初选用氯仿为溶剂, 加热回流 6 h, **6f** 的收率为 30%, 薄层色谱监测反应的进程, 仍有大部分原料未发生反应; 接着以二氯乙烷作溶剂, 加热回流 6 h, **6f** 的收率为 48%; 后来选用乙腈为溶剂, 温度控制在 55 °C, 反应 6 h, **6f** 的收率为 60%, 较前面两种方法有了较大的提高. 由此可以看出, 选用乙腈为溶剂, 温度控制在 55 °C, 反应 6 h, 是合成目标化合物的较佳方法. 该法不仅能反应顺利进行, 而且后续分离比较容易. 采用该法成功地合成了其它的目标化合物.

1.2 目标化合物波谱解析

分别以目标化合物 **6a** 和 **6h** 的 ^1H NMR, ^{13}C NMR

数据为例进行说明. 对于化合物 **6a**, 化学位移 δ 在 11.98 和 11.42 处的单峰分别为酰基脲桥上两个 N—H 的质子信号峰; δ 7.20 处的单峰为噻唑环上氢的质子信号峰; δ 4.59 处的单峰为噻唑环相连的亚甲基上氢的质子信号峰; δ 3.97 和 3.51 处的三重峰分别为噻唑烷两个亚甲基上氢的质子信号峰; 化学位移 δ 在 46.1 处的峰为与噻唑环相连的亚甲基碳原子的吸收峰; δ 53.5 和 27.7 处的峰分别为噻唑烷环上两个亚甲基碳原子的吸收峰; δ 21.6 处的峰为苯环上 4-位甲基碳原子的吸收峰. 对于化合物 **6h**, 化学位移在 δ 11.62 和 11.53 处的单峰分别为酰基脲桥上两个 NH 的质子信号峰; δ 7.22 处的单峰为噻唑环上氢的质子信号峰; δ 4.59 处的单峰为噻唑环相连的亚甲基上氢的质子信号峰; δ 3.95 和 3.49 处的三重峰分别为噻唑烷两个亚甲基上氢的质子信号峰; 化学位移在 δ 46.0 处的峰为与噻唑环相连的亚甲基碳原子的吸收峰; δ 53.4 和 27.7 处的峰分别为噻唑烷环上两个亚甲基碳原子的吸收峰.

1.3 生物活性

目标化合物的杀菌活性见表 1. 初步的试验结果表明, 部分目标化合物具有一定的杀菌活性. 由表 1 可以看出, 当化合物苯环的 4-位被 F 取代(化合物 **6d**)时, 对小麦赤霉和番茄早疫的抑制率分别为 65.3%和 64.2%; 当化合物苯环的 4-位被 CH₂CH₃ 取代(化合物 **6b**)时, 对番茄早疫的抑制率为 62.7%; 当化合物苯环的 4-位被 Cl 取代(化合物 **6f**)时, 对花生褐斑的抑制率为 67.3%; 当化合物苯环的 4-位被 Br 取代(化合物 **6g**)时, 对苹果轮纹的抑制率为 56.1%; 此外, 当苯环的 2,4-位同时被 Cl 取代(化合物 **6h**)时, 对小麦赤霉和苹果轮纹的抑制率分别为 58.5%和 56.8%.

表 1 目标化合物 6 的杀菌活性

Table 1 Fungicidal activity of the target compounds 6

化合物	杀菌活性 ^a /%				
	小麦赤霉	番茄早疫	花生褐斑	苹果轮纹	黄瓜枯萎
6a	0	38.2	22.5	0	0
6b	0	62.7	0	33.1	27.6
6c	18.9	26.4	18.6	0	32.4
6d	65.3	64.2	28.5	24.5	35.1
6e	23.5	0	46.8	0	12.5
6f	0	22.9	67.3	30.5	27.2
6g	17.5	0	25.3	56.1	30.3
6h	58.5	22.4	36.5	56.8	32.8
6i	22.6	32.9	0	14.3	0

^a c=50 μg/mL.

2 结论

本研究通过 4-((2-氰基亚胺基-1,3-噻唑烷-3-基)甲基)-2-氨基噻唑与取代苯甲酰基异氰酸酯的缩合反应,

以较高收率合成了一系列新型含酰基脲结构的噻唑类衍生物。初步的生测结果表明,部分目标化合物具有一定的杀菌活性,进一步的衍生合成及生物活性研究正在进行中。

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

X-4 型数字显示熔点测定仪(北京泰克仪器有限公司),温度计未经校正;Yanaco-CHN CORDER MT-3 自动元素分析仪;Varian Mercury-400 MHz 型核磁共振仪(以 DMSO- d_6 为溶剂, TMS 为内标);LCQ-Advantage 液-质联用质谱仪;柱层析所用硅胶为青岛海洋化工有限公司生产(200~300 目)。所用试剂均为分析纯。中间体 4-氯甲基-2-氨基噻唑盐酸盐(4)按文献[18]方法制备,中间体 4-[(2-氰基亚胺基-1,3-噻唑烷-3-基)甲基]-2-氨基噻唑(5)的合成按文献[19]方法制备。

3.2 目标化合物的合成

3.2.1 取代苯甲酰胺 2 的合成

在一装有干燥管的 100 mL 四口瓶中,加入 10 mmol 取代苯甲酸,搅拌下缓慢滴加 100 mmol 二氯亚砷,滴毕,将反应混合物加热回流 5~10 h。停止加热,蒸出过量的二氯亚砷,得到相应的中间体 1,不经纯化直接用于下一步反应。在一 100 mL 四口圆底瓶中加入 20 mL 氨水($w\%=25\%$),冰浴条件下,向其中慢慢滴加 10 mmol 取代苯甲酰氯(1),滴加过程中不断有白色固体生成,滴毕,保持 0 °C 继续搅拌 1 h,静置,析出大量白色固体。抽滤得到相应的取代苯甲酰胺 2,不经提纯直接用于下一步反应。

3.2.2 取代苯甲酰基异氰酸酯 3 的合成

在一 100 mL 四口圆底瓶中加入 5 mmol 取代苯甲酰胺(2)和 30 mL 1,2-二氯乙烷,冰浴条件下,向其中慢慢滴加 10 mmol 草酰氯,滴毕,保持 0 °C 搅拌 1 h,撤去冰浴室温搅拌 1 h 后,慢慢加热至 55 °C 搅拌 3 h,然后再加热回流 2 h,冷却脱溶,得到油状的取代苯甲酰基异氰酸酯 3,产品未经纯化直接用于下一步反应。

3.2.3 化合物 6 的合成

在一 100 mL 四口圆底瓶中加入 2 mmol 4-[(2-氰基亚胺基-1,3-噻唑烷-3-基)甲基]-2-氨基噻唑(5)及 20 mL 乙腈,向其中慢慢滴加 2 mmol 取代苯甲酰基异氰酸酯 3 与 25 mL 乙腈的混合溶液。滴毕,室温搅拌 2 h,然后加热至 55 °C,搅拌 3~8 h。反应结束后,停止加热,减压蒸除溶剂,残余物以乙酸乙酯/石油醚($V:V=2:1$)为淋洗剂,通过硅胶(200~300 目)柱层析分离得目标化合物。

1-{4-[(2-氰基亚胺基-1,3-噻唑烷-3-基)甲基]-噻唑-2-基}-3-(4-甲基苯甲酰基)脲(6a): 土白色固体,产率 62%。m.p. 218~220 °C; ^1H NMR (DMSO- d_6 , 400 MHz) δ : 11.98 (s, 1H, NH), 11.42 (s, 1H, NH), 7.95 (d, $J=8.0$ Hz, 2H, Ar-H), 7.37 (d, $J=8.0$ Hz, 2H, Ar-H), 7.20 (s, 1H, S-CH), 4.59 (s, 2H, CH₂), 3.97 (t, $J=8.0$ Hz, 2H, CH₂), 3.51 (t, $J=8.0$ Hz, 2H, CH₂), 2.40 (s, 3H, CH₃); ^{13}C NMR (DMSO- d_6 , 100 MHz) δ : 174.7, 169.0, 158.1, 151.3, 145.3, 144.4, 129.7, 129.4, 129.0, 117.8, 112.6, 53.5, 46.1, 27.7, 21.6; ESI-MS m/z (%): 399 ([M-H]⁻, 100). Anal. calcd for C₁₇H₁₆N₆O₂S₂: C 50.98, H 4.03, N 20.98; found C 50.87, H 4.15, N 20.86.

1-{4-[(2-氰基亚胺基-1,3-噻唑烷-3-基)甲基]-噻唑-2-基}-3-(4-乙基苯甲酰基)脲(6b): 土白色固体,产率 61%。m.p. 216~218 °C; ^1H NMR (DMSO- d_6 , 400 MHz) δ : 11.99 (s, 1H, NH), 11.43 (s, 1H, NH), 7.97 (d, $J=8.0$ Hz, 2H, Ar-H), 7.40 (d, $J=8.0$ Hz, 2H, Ar-H), 7.20 (s, 1H, S-CH), 4.59 (s, 2H, CH₂), 3.97 (t, $J=7.6$ Hz, 2H, CH₂), 3.50 (t, $J=7.6$ Hz, 2H, CH₂), 2.70 (q, $J=7.2$ Hz, 2H, CH₂), 1.21 (t, $J=7.2$ Hz, 3H, CH₃); ESI-MS m/z (%): 413 ([M-H]⁻, 100). Anal. calcd for C₁₈H₁₈N₆O₂S₂: C 52.16, H 4.38, N 20.27; found C 52.32, H 4.43, N 20.15.

1-{4-[(2-氰基亚胺基-1,3-噻唑烷-3-基)甲基]-噻唑-2-基}-3-(3-氟苯甲酰基)脲(6c): 土白色固体,产率 51%。m.p. 219~221 °C; ^1H NMR (DMSO- d_6 , 400 MHz) δ : 11.90 (s, 1H, NH), 11.53 (s, 1H, NH), 8.10~8.14 (m, 2H, ArH), 7.39~7.43 (m, 2H, ArH), 7.20 (s, 1H, SCH), 4.59 (s, 2H, CH₂), 3.97 (t, $J=7.6$ Hz, 2H, CH₂), 3.49 (t, $J=7.6$ Hz, 2H, CH₂); ESI-MS m/z (%): 403 ([M-H]⁻, 100). Anal. calcd for C₁₆H₁₃FN₆O₂S₂: C 47.52, H 3.24, N 20.78; found C 47.38, H 3.37, N 20.92.

1-{4-[(2-氰基亚胺基-1,3-噻唑烷-3-基)甲基]-噻唑-2-基}-3-(4-氟苯甲酰基)脲(6d): 土白色固体,产率 54%。m.p. 228~230 °C; ^1H NMR (DMSO- d_6 , 400 MHz) δ : 11.90 (s, 1H, NH), 11.52 (s, 1H, NH), 8.10~8.13 (m, 2H, ArH), 7.39~7.44 (m, 2H, ArH), 7.20 (s, 1H, SCH), 4.59 (s, 2H, CH₂), 3.97 (t, $J=7.6$ Hz, 2H, CH₂), 3.51 (t, $J=7.6$ Hz, 2H, CH₂); ESI-MS m/z (%): 403 ([M-H]⁻, 100). Anal. calcd for C₁₆H₁₃FN₆O₂S₂: C 47.52, H 3.24, N 20.78; found C 47.41, H 3.06, N 20.95.

1-{4-[(2-氰基亚胺基-1,3-噻唑烷-3-基)甲基]-噻唑-2-基}-3-(2-氯苯甲酰基)脲(6e): 土白色固体,产率 48%。m.p. 196~198 °C; ^1H NMR (DMSO- d_6 , 400 MHz) δ : 11.64 (s, 1H, NH), 11.58 (s, 1H, NH), 7.65 (d, $J=8.0$ Hz, 1H, Ar-H), 7.47~7.61 (m, 3H, ArH), 7.22 (s, 1H,

SCH), 4.59 (s, 2H, CH₂), 3.96 (t, $J=8.0$ Hz, 2H, CH₂), 3.50 (t, $J=8.8$ Hz, 2H, CH₂); ¹³C NMR (DMSO-*d*₆, 100 MHz) δ : 174.7, 169.0, 158.0, 150.5, 145.3, 134.6, 132.8, 130.3, 129.7, 127.8, 117.8, 112.8, 53.5, 46.0, 27.7; ESI-MS m/z (%): 419 ([M-H]⁻, 100). Anal. calcd for C₁₆H₁₃ClN₆O₂S₂: C 45.66, H 3.11, N 19.97; found C 45.72, H 3.03, N 20.08.

1-{4-[(2-氰基亚胺基-1,3-噻唑烷-3-基)甲基]-噻唑-2-基}-3-(4-氯苯甲酰基)脲(**6f**): 棕褐色固体, 产率 60%. m.p. 226~228 °C; ¹H NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz) δ : 11.87 (s, 1H, NH), 11.57 (s, 1H, NH), 8.04 (d, $J=8.0$ Hz, 2H, Ar-H), 7.65 (d, $J=8.0$ Hz, 2H, Ar-H), 7.20 (s, 1H, SCH), 4.59 (s, 2H, CH₂), 3.97 (t, $J=7.6$ Hz, 2H, CH₂), 3.51 (t, $J=7.6$ Hz, 2H, CH₂); ESI-MS m/z (%): 419 ([M-H]⁻, 100). Anal. calcd for C₁₆H₁₃ClN₆O₂S₂: C 45.66, H 3.11, N 19.97; found C 45.60, H 3.25, N 19.90.

1-{4-[(2-氰基亚胺基-1,3-噻唑烷-3-基)甲基]-噻唑-2-基}-3-(4-溴苯甲酰基)脲(**6g**): 棕褐色固体, 产率 57%. m.p. 207~209 °C; ¹H NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz) δ : 11.88 (s, 1H, NH), 11.59 (s, 1H, NH), 7.96 (d, $J=8.0$ Hz, 2H, Ar-H), 7.79 (d, $J=8.0$ Hz, 2H, Ar-H), 7.20 (s, 1H, SCH), 4.59 (s, 2H, CH₂), 3.97 (t, $J=7.2$ Hz, 2H, CH₂), 3.51 (t, $J=7.2$ Hz, 2H, CH₂); ESI-MS m/z (%): 463 ([M-H]⁻, 100). Anal. calcd for C₁₆H₁₃BrN₆O₂S₂: C 41.30, H 2.82, N 18.06; found C 41.43, H 2.70, N 18.14.

1-{4-[(2-氰基亚胺基-1,3-噻唑烷-3-基)甲基]-噻唑-2-基}-3-(2,4-二氯苯甲酰基)脲(**6h**): 土白色固体, 产率 57%. m.p. 200~202 °C; ¹H NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz) δ : 11.62 (s, 1H, NH), 11.53 (s, 1H, NH), 7.81 (s, 1H, Ar-H), 7.68 (d, $J=8.4$ Hz, 1H, Ar-H), 7.60 (d, $J=8.4$ Hz, 1H, Ar-H), 7.22 (s, 1H, SCH), 4.59 (s, 2H, CH₂), 3.95 (t, $J=7.6$ Hz, 2H, CH₂), 3.49 (t, $J=7.6$ Hz, 2H, CH₂); ¹³C NMR (DMSO-*d*₆, 100 MHz) δ : 174.7, 168.2, 157.9, 150.4, 145.3, 136.6, 133.5, 131.6, 131.1, 129.9, 128.0, 117.8, 112.9, 53.4, 46.0, 27.7; ESI-MS m/z (%): 453 ([M-H]⁻, 100). Anal. calcd for C₁₆H₁₂Cl₂N₆O₂S₂: C 42.20, H 2.66, N 18.46; found C 42.02, H 2.80, N 18.55.

1-{4-[(2-氰基亚胺基-1,3-噻唑烷-3-基)甲基]-噻唑-2-基}-3-(3,4-二氯苯甲酰基)脲(**6i**): 土白色固体, 产率 59%. m.p. 214~216 °C; ¹H NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz) δ : 11.77 (s, 1H, NH), 11.61 (s, 1H, NH), 8.27 (s, 1H, Ar-H), 7.97 (d, $J=8.4$ Hz, 1H, Ar-H), 7.86 (d, $J=8.4$ Hz, 1H, Ar-H), 7.21 (s, 1H, SCH), 4.59 (s, 2H, CH₂), 3.96 (t, $J=7.6$ Hz, 2H, CH₂), 3.51 (t, $J=7.6$ Hz, 2H, CH₂); ESI-MS m/z (%): 453 ([M-H]⁻, 100). Anal. calcd for

C₁₆H₁₂Cl₂N₆O₂S₂: C 42.20, H 2.66, N 18.46; found C 42.33, H 2.60, N 18.29.

3.3 生物活性测试

采用离体平皿法^[20]对所合成的目标化合物进行了杀菌活性试验. 试验菌体为小麦赤霉(*G. zeae*)、番茄早疫(*A. solani*)、花生褐斑(*C. arachidicola*)、苹果轮纹(*P. piricola*)和黄瓜枯萎(*C. cucumerium*)五种菌体, 测试浓度为 50 μg/mL. 采用菌体生长速率测定法, 将供试药剂在无菌条件下稀释成一定倍数, 然后各吸取 1 mL (500 μg/mL)药液注入培养皿内, 再分别加入 9 mL 培养基, 摇匀后制成 50 μg/mL 含药平板, 以添加 1 mL 灭菌水的平板做空白对照. 用直径 4 mm 的打孔器沿菌丝外缘切取菌盘, 移至含药平板上, 每处理重复三次. 将培养皿放在(24±1) °C 恒温培养箱内培养. 72 h 后调查各处理菌盘扩展直径, 求平均值, 与空白对照比较计算相对抑菌率. 相对抑制率(%)=(对照组菌盘扩展平均直径-处理组菌盘扩展平均直径)/对照组菌盘扩展平均直径.

References

- [1] Zhao, P. L.; Wang, F.; Huang, W.; Chen, Q.; Liu, Z. M. *Chin. J. Org. Chem.* **2010**, *30*, 1567 (in Chinese). (赵培亮, 王福, 黄伟, 陈琼, 刘祖明, 有机化学, **2010**, *30*, 1567.)
- [2] Zhao, J. H.; Zhou, Y.; Xu, X. H.; Zhu, L.; Zhu, G. N.; Cheng, J. L. *Chin. J. Org. Chem.* **2010**, *30*, 719 (in Chinese). (赵金浩, 周勇, 徐旭辉, 朱烈, 朱国念, 程敬丽, 有机化学, **2010**, *30*, 719.)
- [3] Takano, M.; Enomoto, M.; Saito, K.; Kizawa, S. *EP 683160*, **1995** [*Chem. Abstr.* **1995**, *124*, 202283].
- [4] Hong, Y. P.; Song, B. A.; Wu, P.; Yan, X. Z.; Liu, N. *J. Anhui Agric. Sci.* **2005**, *33*, 1254 (in Chinese). (洪艳平, 宋宝安, 吴平, 颜贤仔, 刘楠, 安徽农业科学, **2005**, *33*, 1254.)
- [5] Zhang, H.; Li, X. Y.; Hu, D. Y.; Yang, S.; Fan, H. T.; Wei, X.; Song, B. A. *Chin. J. Org. Chem.* **2011**, *31*, 1419 (in Chinese). (章浩, 李向阳, 胡德禹, 杨松, 范会涛, 魏学, 宋宝安, 有机化学, **2011**, *31*, 1419.)
- [6] O'Reilly, P.; Kobayashi, S.; Yamane, S.; Phillips, W. G.; Raymond, P.; Castanho, B. In *Proceedings of the Brighton Crop Protection Conferences, Pest and Diseases*, British Crop Protection Council, Brighton, **1992**, p. 427.
- [7] Kim, D. S.; Chun, S. J.; Jeon, J. J.; Lee, S. W.; Joe, G. H. *Pest Manage. Sci.* **2004**, *60*, 1007.
- [8] Maienfisch, P. L.; Huerlimann, H.; Rindlisbacher, A.; Gsell, L.; Dettwiler, H.; Haettenschwiler, J.; Sieger, E.; Walti, M. *Pest Manage. Sci.* **2001**, *57*, 165.
- [9] Dai, B. J. *World Pestic.* **2005**, *27*, 46 (in Chinese). (戴宝江, 世界农药, **2005**, *27*, 46.)
- [10] Li, N.; Wei, X.; Fan, H. T.; Bi, L.; Li, X. Y.; Yang, S.; Hu, D. Y.; Song, B. A. *Chin. J. Org. Chem.* **2011**, *31*, 1300 (in Chinese). (李娜, 魏学, 范会涛, 毕亮, 李向阳, 杨松, 胡德禹, 宋宝安, 有机化学, **2011**, *31*, 1300.)
- [11] Ling, Y.; Zhu, W. W.; Shi, W. P.; Li, X. C.; Qiu, L. H.; Sun, Y. F.; Yang, X. L. *Chin. J. Pestic. Sci.* **2008**, *10*, 141 (in Chinese). (凌云, 朱伟文, 石旺鹏, 李希晨, 邱立红, 孙玉凤, 杨新玲, 农

- 药学报, **2008**, *10*, 141.)
- [12] Jiang, L.; Liu, F.; Zhang, D. K.; Wang, H. B. *J. Pestic. Sci.* **2010**, *35*, 33.
- [13] Xue, S. J.; Ke, S. Y.; Duan, L. P. *Chin. J. Org. Chem.* **2004**, *24*, 227 (in Chinese).
(薛思佳, 柯少勇, 段李平, 有机化学, **2004**, *24*, 227.)
- [14] Song, X. J.; Tang, X. H.; Yu, A. N.; Wang, Y. G. *Chin. J. Org. Chem.* **2006**, *26*, 803 (in Chinese).
(宋新建, 谭小红, 余爱农, 汪焱钢, 有机化学, **2006**, *26*, 803.)
- [15] Song, X. J.; Wang, S.; Tan, X. H.; Wang, Z. Y.; Wang, Y. G. *Chin. J. Org. Chem.* **2007**, *27*, 72 (in Chinese).
(宋新建, 王胜, 谭小红, 王子云, 汪焱钢, 有机化学, **2007**, *27*, 72.)
- [16] Sun, C. W.; Zhang, X. D.; Huang, H.; Zhou, P. *Bioorg. Med. Chem.* **2006**, *14*, 8574.
- [17] Dai, H.; Miao, W. K.; Liu, J. B.; Wu, S. S.; Qin, X.; Zhang, X.; Fang, J. X. *Chin. J. Org. Chem.* **2012**, *32*, 1327 (in Chinese).
(戴红, 苗文科, 刘建兵, 吴珊珊, 秦雪, 张欣, 方建新, 有机化学, **2012**, *32*, 1327.)
- [18] Hanson, R. N.; Davis, M. A. *J. Heterocycl. Chem.* **1981**, *18*, 205.
- [19] Dai, H.; Liu, J. B.; Zhang, X.; Yu, H. B.; Qin, X.; Qin, Z. F.; Wang, T. T.; Fang, J. X. *Chin. J. Org. Chem.* **2009**, *29*, 123 (in Chinese).
(戴红, 刘建兵, 张欣, 于海波, 秦雪, 秦振芳, 王婷婷, 方建新, 有机化学, **2009**, *29*, 123.)
- [20] Liu, J. B.; Tao, W. F.; Hu, Y.; Dai, H.; Fang, J. X. *Chin. J. Org. Chem.* **2006**, *26*, 1566 (in Chinese).
(刘建兵, 陶伟峰, 胡燕, 戴红, 方建新, 有机化学, **2006**, *26*, 1566.)

(Zhao, X.)