

5-苄基-4-叔丁基-2-苄亚氨基噻唑的合成与杀菌活性

杨林涛^a 覃智^a 陈平^b 胡艾希^{a*}(^a 湖南大学化学化工学院 长沙 410082; ^b 长沙理工大学化学与生物工程学院 长沙)

摘要 5-苄基-4-叔丁基-2-氨基噻唑与水杨醛衍生物反应制备了12种5-苄基-4-叔丁基-2-苄亚氨基噻唑类新化合物。初步测试了25种5-苄基-4-叔丁基-2-苄亚氨基噻唑的杀菌活性。结果表明,化合物1a(500 mg/L)对水稻纹枯病菌抑制率为95%;化合物1i、1j、1l、1p、1q和1s(25 mg/L)对小麦赤霉病菌的抑制率分别为55.1%、55.1%、51.3%、51.5%、51.5%和51.5%;化合物1i、1l和1s(25 mg/L)对辣椒疫霉病菌抑制率分别为51.1%、51.9%和64.9%;化合物1h和1j(25 mg/L)对黄瓜灰霉病菌抑制率为53.1%和61.2%;化合物1t、1o和1r(25 mg/L)对油菜菌核病菌的抑制率分别为56.1%、56.1%和65.4%;化合物1w(25 mg/L)对烟草赤星病菌的抑制率为52.6%。

关键词 苄基叔丁基苄亚氨基噻唑,合成,杀菌活性

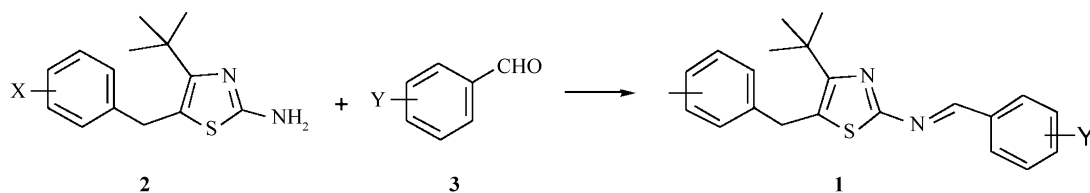
中图分类号:O626

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2010)06-0664-05

DOI:10.3724/SP.J.1095.2010.90541

噻唑类化合物具有杀菌^[1]、杀虫^[2]、除草^[3]和抗病毒^[4]等不同的生物活性。将噻唑和亚胺活性基拼合在同一分子中可设计合成出具有杀菌活性的新化合物。前文^[5,6]报道了4-芳基-2-(2-羟苄亚氨基)噻唑类化合物的合成与杀菌活性以及5-苄基-4-叔丁基-2-苄亚氨基噻唑(1a~1m)的合成及其对环氧合酶-2的抑制活性^[7,8]与晶体结构^[9~11]。本文在前文^[7]基础上,又合成了12种5-苄基-4-叔丁基-2-苄亚氨基噻唑新化合物(1n~1y)测试了25种5-苄基-4-叔丁基-2-苄亚氨基噻唑的杀菌活性,合成路线如Scheme 1所示。



- a. X = 4-OMe, Y = 2-OH; b. X = 4-OEt, Y = 2-OH; c. X = 2-Cl, Y = 2-OH; d. X = 4-Cl, Y = 2-OH;
 e. X = 2,4-diCl, Y = 2-OH; f. X = 3-CF₃, Y = 2-OH; g. 3,4,5-triOMe, Y = 2-OH;
 h. 3,5-diCF₃, Y = 2-OH; i. X = 4-OMe, Y = 4-Cl; j. X = 4-Cl, Y = 4-Cl; k. X = 4-Cl, Y = 2-NO₂;
 l. X = 4-Cl, Y = 4-NO₂; m. X = 4-Cl, Y = 2-Cl,4-NO₂; n. X = 4-Cl, Y = 2-OH,5-Br;
 o. X = 4-Cl, Y = 2-OH,3,5-diBr; p. X = 4-Cl, Y = 2-OH,3,5-diCl; q. X = 4-Cl, Y = 2-OH,3,5-diI;
 r. X = 4-Cl, Y = 2-OH,5-NO₂; s. X = 4-Cl, Y = 2-OH,4-N(CH₃)₂; t. X = 2,4-diCl, Y = 2-OH,5-Br;
 u. X = 2,4-diCl, Y = 2-OH,3,5-diBr; v. X = 2,4-diCl, Y = 2-OH,3,5-diI; w. X = 2-Cl, Y = 2-OH,5-Br;
 x. X = 2-Cl, Y = 2-OH,3,5-diBr; y. X = 2-Cl, Y = 2-OH,3,5-diI

Scheme 1 Synthesis of 5-benzyl-4-tert-butyl-2-benzyliminothiazoles

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

RY-1 型熔点仪(天津天分仪器厂);VARIAN INOVA-400 型核磁共振仪(美国),TMS 为内标;

2009-08-19 收稿,2009-11-04 修回

中央高校基本科研业务费专项资金(531107040010)资助项目

通讯联系人:胡艾希,男,教授,博士生导师;E-mail:axhu0731@yahoo.com.cn;研究方向:药物化学

VARIO EL III 型元素分析仪(德国);ZF-2 型三用紫外仪(上海安亭仪器厂),253.7 nm 波长检测;薄层色谱采用薄层层析硅胶板(烟台市芝罘黄务硅胶开发试剂厂);5-苄基-4-叔丁基-2-氨基噻唑(**2**)按文献[12]方法合成;其它试剂为化学纯或分析纯。

1.2 合成方法

1.2.1 水杨醛衍生物(**3**)的合成 将 3.0 mL 液溴溶解在 60 mL 四氯化碳中,控制温度 10 ~ 15 °C,滴加至 6.2 g 水杨醛的乙醇溶液中,同温度反应 1 h,析出沉淀,抽滤,95% 乙醇洗涤,得 5-溴水杨醛白色针状晶体 7.42 g,产率 73%,mp 104 ~ 106 °C。

用冰醋酸溶解 6.2 g 水杨醛,加入质量分数为 40% 氢溴酸水溶液 25 g,控制水浴温度 30 ~ 40 °C,搅拌下缓慢滴加 NaClO₃ 溶液,反应 1.5 h,加 30 mL 无水乙醇,温热使其全溶,冷却析出白色针晶,抽滤,少量乙醇洗涤,干燥,得 3,5-二溴水杨醛 9.41 g,产率 75.2%,mp 83 ~ 85 °C。

将 5.4 g 水杨醛溶在 20 mL 乙醇中,分批加入 8.7 g 1,3-二氯-5,5-二甲基海因,回流反应 5 h。停止加热后加入 50 mL 水,搅拌析出黄色固体,抽滤,干燥,乙醇重结晶,得 3,5-二氯水杨醛 5.06 g,产率 60.3%,mp 92 ~ 95 °C。

将 3.68 g 水杨醛溶解到乙醇中,加 10 mL 醋酸和 10 mL 磷酸为催化剂,加入 3.8 g 碘化钾和 6.48 g 碘酸钾,于 50 ~ 70 °C 反应 2 h,析出固体,抽滤,干燥,乙醇重结晶得淡黄色晶体 3,5-二碘水杨醛 8.25 g,产率 76%,mp 101 ~ 104 °C。

6.11 g 水杨醛溶解在 50 mL 醋酸中,温度控制在 10 ~ 15 °C 下,滴加发烟硝酸,45 °C 反应 1.5 h,反应后将溶液倒入冰水中,静置过夜析出固体,抽滤得 5-硝基水杨醛和 3-硝基水杨醛混合物 7.91 g,产率 89.3%。将上述混合物溶于温热的 50 mL 质量分数 3% 的氢氧化钠溶液,成盐,盐酸调节 pH = 4.0,过滤得纯 5-硝基水杨醛 4.53 g,收率 54.3%,mp 125 ~ 127 °C。

1.2.2 5-苄基-4-叔丁基-2-苄氨基噻唑(**1**)的合成 1 mmol 5-苄基-4-叔丁基-2-氨基噻唑溶于 5 mL 苯中,室温搅拌下缓慢滴加 1 mmol 水杨醛衍生物的苯溶液,加 0.2 mL 哌啶催化,回流分水反应不同时间,冷却,抽滤,重结晶得化合物 **1**。

化合物 **1a** ~ **1m** 的合成方法见文献[7]。

1.3 生物活性测试

杀菌活性按文献[3]方法测试,受试作物病菌有:小麦赤霉病菌(*G. zeae*)、辣椒疫霉病菌(*P. capsici*)、黄瓜灰霉病菌(*B. cinerea*)和烟草赤星病菌(*A. alternate*),药质量浓度为 25 mg/L;水稻纹枯病菌(*R. solani*)和油菜菌核病菌(*S. sclerotiorum*),药物质量浓度为 500 或 25 mg/L。

根据病情指数和菌落直径(6.5 mm),计算生长抑制率:

$$\text{生长抑制率}(\%) = \frac{\text{对照菌落直径} - \text{处理菌落直径}}{\text{对照菌落直径} - 6.5 \text{ mm}} \times 100\%$$

2 结果与讨论

2.1 化合物表征与合成

合成各化合物的反应时间、合成收率、熔点和¹H NMR 和元素分析数据为:

化合物 **1n**: 反应 1.5 h, mp 145 ~ 148 °C, 收率 77.8%, ¹H NMR(400 MHz, CDCl₃), δ: 1.43 (s, 9H, (CH₃)₃), 4.27 (s, 2H, CH₂), 6.91 (d, J = 8.8 Hz, 2-OHC₆H₃, 3-H), 7.15 (d, J = 8.0 Hz, 2H, 4-ClC₆H₄, 2,6-H), 7.30 (d, J = 8.8 Hz, 2H, 4-ClC₆H₄, 3,5-H), 7.46 (dd, J = 8.8 Hz, J = 2.4 Hz, 1H, 2-OHC₆H₃, 4-H), 7.58 (d, J = 2.0 Hz, 1H, 2-OHC₆H₃, 6-H), 9.02 (s, 1H, N=CH), 12.32 (s, 1H, OH); C₂₁H₂₀BrClN₂OS 元素分析(计算值)/%: C 54.30(54.38), H 4.37(4.35), N 6.00(6.04)。

化合物 **1o**: 反应 1.5 h, mp 171 ~ 174 °C, 收率 80.2%, ¹H NMR(400 MHz, CDCl₃), δ: 1.42 (s, 9H, (CH₃)₃), 4.28 (s, 2H, CH₂), 7.14 (d, J = 8.0 Hz, 2H, 4-ClC₆H₄, 2,6-H), 7.30 (d, J = 8.4 Hz, 2H, 4-ClC₆H₄, 3,5-H), 7.57 (d, J = 2.0 Hz, 1H, 2-HOC₆H₂, 4-H), 7.76 (d, J = 2.0 Hz, 1H, 2-HOC₆H₂, 6-H), 9.05 (s, 1H, N=CH), 13.30 (s, 1H, OH); C₂₁H₁₉Br₂ClN₂OS 元素分析(计算值)/%: C 46.43(46.47),

H 3.55(3.53), N 5.12(5.16)。

化合物 **1p**: 反应 3.5 h, mp 161 ~ 164 °C、158 ~ 161 °C, 收率 72.5%, $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3), δ : 1.43(s, 9H, $(\text{CH}_3)_3$), 4.28(s, 2H, CH_2), 7.14(d, $J = 8.4$ Hz, 2H, 4- ClC_6H_4 , 2,6-H), 7.30(d, $J = 7.6$ Hz, 2H, 4- ClC_6H_4 , 3,5-H), 7.39(d, $J = 2.4$ Hz, 1H, 2- HOC_6H_2 , 4-H), 7.47(d, $J = 2.4$ Hz, 1H, 2- HOC_6H_2 , 6-H), 9.06(s, 1H, $\text{N}=\text{CH}$), 13.12(s, 1H, OH); $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{Cl}_3\text{N}_2\text{OS}$ 元素分析(计算值)/%: C 55.51(55.58), H 4.19(4.22), N 6.19(6.17)。

化合物 **1q**: 反应 3.0 h, mp 133 ~ 135 °C, 收率 70.2%, $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3), δ : 1.41(s, 9H, $(\text{CH}_3)_3$), 4.27(s, 2H, CH_2), 7.13(d, $J = 8.4$ Hz, 2H, 4- ClC_6H_4 , 2,6-H), 7.30(d, $J = 8.8$ Hz, 2H, 4- ClC_6H_4 , 3,5-H), 7.75(d, $J = 2.0$ Hz, 1H, 2- HOC_6H_2 , 4-H), 8.11(d, $J = 2.0$ Hz, 1H, 2- HOC_6H_2 , 6-H), 8.96(s, 1H, $\text{N}=\text{CH}$), 13.56(s, 1H, OH); $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{OS}$ 元素分析(计算值)/%: C 39.65(39.61), H 3.04(3.01), N 4.37(4.40)。

化合物 **1r**: 反应 1.5 h, mp 161 ~ 164 °C, 收率 65.0%, $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3), δ : 1.45(s, 9H, $(\text{CH}_3)_3$), 4.29(s, 2H, CH_2), 7.09(d, $J = 9.2$ Hz, 2- OHC_6H_3 , 3-H), 7.16(d, $J = 8.4$ Hz, 2H, 4- ClC_6H_4 , 2,6-H), 7.31(d, $J = 8.4$ Hz, 2H, 4- ClC_6H_4 , 3,5-H), 8.28(dd, $J = 8.8$ Hz, $J = 2.4$ Hz, 1H, 2- OHC_6H_3 , 4-H), 8.45(d, $J = 2.4$ Hz, 1H, 2- OHC_6H_3 , 6-H), 9.19(s, 1H, $\text{N}=\text{CH}$), 13.24(s, 1H, OH); $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{ClN}_3\text{O}_3\text{S}$ 元素分析(计算值)/%: C 58.61(58.67), H 4.65(4.69), N 9.73(9.77)。

化合物 **1s**: 反应 1.5 h, mp 165 ~ 167 °C, 收率 70.32%, $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3), δ : 1.43(s, 9H, $(\text{CH}_3)_3$), 3.07(s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 4.25(s, 2H, CH_2), 6.69(d, $J = 8.8$ Hz, 2H, 4- $\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4$, 3,5-H), 7.15(d, $J = 8.4$ Hz, 2H, 4- ClC_6H_4 , 2,6-H), 7.28(d, $J = 8.4$ Hz, 2H, 4- ClC_6H_4 , 3,5-H), 7.80(d, $J = 8.8$ Hz, 2H, 4- $\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4$, 2,6-H), 8.51(s, 1H, $\text{N}=\text{CH}$); $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{Br}_2\text{ClN}_2\text{OS}$ 元素分析(计算值)/%: C 67.09(67.05), H 6.26(6.36), N 10.17(10.20)。

化合物 **1t**: 反应 1.0 h, mp 158 ~ 161 °C, 收率 75.4%, $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3), δ : 1.43(s, 9H, $(\text{CH}_3)_3$), 4.33(s, 2H, CH_2), 6.91(d, $J = 8.4$ Hz, 1H, 2- OHC_6H_3 , 3-H), 7.09(d, $J = 8.0$ Hz, 1H, 2,4- $\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3$, 6-H), 7.22(dd, $J = 8.0$ Hz, $J = 2.4$ Hz, 1H, 2,4- $\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3$, 5-H), 7.44(d, $J = 1.6$ Hz, 1H, 2,4- $\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3$, 3-H), 7.47(dd, $J = 8.8$ Hz, $J = 2.4$ Hz, 1H, 2- OHC_6H_3 , 4-H), 7.58(d, $J = 2.8$ Hz, 1H, 2- OHC_6H_3 , 6-H), 9.03(s, 1H, $\text{N}=\text{CH}$), 12.28(s, 1H, OH); $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{BrCl}_2\text{N}_2\text{OS}$ 元素分析(计算值)/%: C 50.65(50.62), H 3.87(3.84), N 5.57(5.62)。

化合物 **1u**: 反应 1.5 h, mp 186 ~ 189 °C, 收率 72.0%, $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3), δ : 1.42(s, 9H, $(\text{CH}_3)_3$), 4.34(s, 2H, CH_2), 7.07(d, $J = 8.4$ Hz, 1H, 2,4- $\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3$, 6-H), 7.22(dd, $J = 8.8$ Hz, $J = 1.6$ Hz, 1H, 2,4- $\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3$, 5-H), 7.44(d, $J = 2.0$ Hz, 1H, 2,4- $\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3$, 3-H), 7.58(d, $J = 2.0$ Hz, 1H, 2- OHC_6H_2 , 4-H), 7.77(d, $J = 2.0$ Hz, 1H, 2- OHC_6H_2 , 6-H), 9.05(s, 1H, $\text{N}=\text{CH}$), 12.28(s, 1H, OH); $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{Br}_2\text{Cl}_2\text{N}_2\text{OS}$ 元素分析(计算值)/%: C 43.65(43.70), H 3.10(3.14), N 4.88(4.85)。

化合物 **1v**: 反应 45 min, mp 174 ~ 177 °C, 收率 67.3%, $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3), δ : 1.43(s, 9H, $(\text{CH}_3)_3$), 4.33(s, 2H, CH_2), 7.07(d, $J = 8.0$ Hz, 1H, 2,4- $\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3$, 6-H), 7.22(dd, $J = 8.4$ Hz, $J = 2.0$ Hz, 1H, 2,4- $\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3$, 5-H), 7.44(d, $J = 2.0$ Hz, 1H, 2,4- $\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3$, 3-H), 7.75(d, $J = 2.0$ Hz, 1H, 2- OHC_6H_2 , 4-H), 8.11(d, $J = 2.0$ Hz, 1H, 2- OHC_6H_2 , 6-H), 8.96(s, 1H, $\text{N}=\text{CH}$), 12.52(s, 1H, OH); $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{I}_2\text{N}_2\text{OS}$ 元素分析(计算值)/%: C 37.52(37.58), H 2.68(2.70), N 4.20(4.17)。

化合物 **1w**: 反应 1.5 h, mp 192 ~ 195 °C, 收率 80.4%, $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3), δ : 1.44(s, 9H, $(\text{CH}_3)_3$), 4.38(s, 2H, CH_2), 6.90(d, $J = 7.2$ Hz, 1H, 2- OHC_6H_3 , 3-H), 7.18(dd, $J = 6.0$ Hz, $J = 2.4$ Hz, 1H, 2- ClC_6H_4 , 6-H), 7.24(m, 2H, 2- ClC_6H_4 , 4,5-H), 7.42(dd, $J = 9.2$ Hz, $J = 5.6$ Hz, 1H, 2- ClC_6H_4 , 3-H), 7.46(d, $J = 8.8$ Hz, 1H, 2- OHC_6H_3 , 4-H), 7.57(d, $J = 2.4$ Hz, 1H, 2- OHC_6H_3 , 6-H), 9.02(s, 1H, $\text{N}=\text{CH}$), 12.32(s, 1H, OH); $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{BrClN}_2\text{OS}$ 元素分析(计算值)/%: C 54.41(54.38), H 4.31(4.35), N 6.08(6.04)。

化合物 **1x**: 反应 1.0 h, mp 172 ~ 175 °C, 收率 72.5%, $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3), δ : 1.44(s, 9H,

(CH₃)₃), 4.38 (s, 2H, CH₂), 7.16 (dd, *J* = 5.2 Hz, *J* = 3.6 Hz, 1H, 2-ClC₆H₄, 6-H), 7.25 (m, 2H, 2-ClC₆H₄, 4, 5-H), 7.41 (dd, *J* = 5.2 Hz, *J* = 3.6 Hz, 1H, 2-ClC₆H₄, 3-H), 7.46 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H, 2-OHC₆H₂, 4-H), 7.5 (d, *J* = 2.4 Hz, 1H, 2-OHC₆H₂, 6-H), 9.02 (s, 1H, N=CH), 12.29 (s, 1H, OH); C₂₁H₁₉Br₂ClN₂OS元素分析(计算值)/%: C 46.51 (46.47), H 3.50(3.53), N 5.19(5.16)。

化合物 1y: 反应 2.0 h, mp 134 ~ 136 °C, 收率 80.4%, ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃), δ: 1.43 (s, 9H, (CH₃)₃), 4.38s, 2H, CH₂), 7.16 (dd, *J* = 7.2 Hz, *J* = 2.8 Hz, 1H, 2-ClC₆H₄, 6-H), 7.25 (m, 2H, 2-ClC₆H₄, 4, 5-H), 7.41 (dd, *J* = 6.0 Hz, *J* = 3.2 Hz, 1H, 2-ClC₆H₄, 3-H), 7.74 (d, *J* = 1.6 Hz, 2H, 2-OHC₆H₂, 4-H), 8.10 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H, 2-OHC₆H₂, 6-H), 8.96 (s, 1H, N=CH), 13.58 (s, 1H, OH); C₂₁H₁₉ClH₂N₂OS 元素分析(计算值)/%: C 39.66 (39.61), H 2.97(3.01), N 4.44(4.40)。

在水杨醛衍生物的合成中,首次采用 1,3-二氯-5,5-二甲基海因氯化水杨醛,在温和条件下得到 3,5-二氯水杨醛。水杨醛衍生物与 5-苄基-4-叔丁基-2-氨基噻唑(2)的反应在苯中回流分水,另外反应产物结构为席夫碱,能形成稳定分子内氢键^[7],均有利反应进行,收率较高。

2.2 生物活性分析

25 种化合物 1 对小麦赤霉病菌(*G. zeae*)、辣椒疫霉病菌(*P. capsici*)、黄瓜灰霉病菌(*B. cinerea*)、烟草赤星病菌(*A. alternata*)、水稻纹枯病菌(*R. solani*)和油菜菌核病菌(*S. sclerotiorum*)的杀菌活性列入表 1。

表 1 化合物 1a ~ 1y 的杀菌活性(抑制率/%)

Table 1 Fungicidal activities (Inhibition rate/%) of compounds 1a ~ 1y

Compd.	<i>G. zeae</i> (25 mg/L)	<i>P. capsici</i> (25 mg/L)	<i>B. cinerea</i> (25 mg/L)	<i>A. alternata</i> (25 mg/L)	<i>R. solani</i> *	<i>S. sclerotiorum</i> *
1a	0	0	0	-	95.0	0
1b	0	41.2	5.4	-	9.5	0
1c	0	0	0	-	0	0
1d	23.6	30.9	27.2	-	0	18.7
1e	3.1	0	2.7	-	0	0
1f	0	0	10.9	-	0	0
1g	47.2	20.6	31.3	-	0	46.7
1h	23.6	20.6	53.1	-	0	9.3
1i	55.1	51.1	2.7	-	0	9.3
1j	55.1	30.9	61.2	-	0	0
1k	47.8	47.2	13.6	-	0	28.1
1l	51.3	51.9	6.8	-	0	0
1m	40.7	47.2	0	-	0	17.5
1n	0	13.0	-	35.1	0	0
1o	18.7	13.0	-	17.5	0	56.1
1p	51.5	33.8	-	35.1	19.1	37.4
1q	51.5	0	-	0	0	0
1r	14.4	0	-	24.6	12.7	56.1
1s	51.5	64.9	-	35.1	19.1	0
1t	0	0	-	0	19.1	65.4
1u	0	0	-	0	0	0
1v	0	13.0	-	35.1	19.1	9.3
1w	0	33.8	-	52.6	8.9	9.3
1x	10.3	31.2	-	17.5	19.1	7.5
1y	0	31.2	-	17.5	19.1	9.3

* c(1a ~ 1m) = 500 mg/L, c(1n ~ 1y) = 25 mg/L.

由表 1 可知,苄基苯环对位有甲氧基和氯的化合物杀菌活性较高,如化合物 1a(500 mg/L)对水稻纹枯病菌抑制率为 95%;化合物 1i、1j、1l、1p、1q 和 1s(25 mg/L)对小麦赤霉病菌的抑制率分别为 55.1%、55.1%、51.3%、51.5%、51.5% 和 51.5%;化合物 1i、1l 和 1s(25 mg/L)对辣椒疫霉病菌抑制率分别为 51.1%、51.9% 和 64.9%;化合物 1h 和 1j(25 mg/L)对黄瓜灰霉病菌抑制率为 53.1% 和

61.2% ; 化合物 **1t**、**1o** 和 **1r** (25 mg/L) 对油菜菌核病菌的抑制率分别为 56.1%、56.1% 和 65.4% ; 苜蓿苯环邻位有氯的化合物 **1w** (25 mg/L) 对烟草赤星病菌的抑制率为 52.6%。

参 考 文 献

- 1 SHI Xiao-Qing(石小清), ZHANG Mei(张梅), GU Qun(顾群), BAI Ya-Luo(柏亚罗), FENG Jian(冯坚). *Mod Agrochem*(现代农药)[J], 2003, **2**(1):31
- 2 CHEN Cai-Jun(陈才俊), SONG Bao-An(宋宝安). *Chinese J Pestic*(农药)[J], 2005, **44**(2):53
- 3 Dayan F E, Vincent A C, Romagni J G, Allen S N, Duke S O, Duke M V, Bowling J J, Zjawiony J K. *J. Agric Food Chem* [J], 2000, **48**:3 689
- 4 ZHANG Hua(张华), SONG Bao-An(宋宝安). *Chinese J Pestic*(农药)[J], 2002, **41**(2):6
- 5 HU Ai-Xi(胡艾希), MA Ying-Qi(马颖琦), XIA Lin(夏林), YU Zheng-Ying(于正英). *Chinese J Appl Chem*(应用化学)[J], 2008, **25**(8):966
- 6 HE Dao-Hang(何道航), MA Ying-Qi(马颖琦), HU Ai-Xi(胡艾希), XIA Lin(夏林), OU Xiao-Ming(欧晓明). *South China Univ Technol*(Nat Sci Edn)(华南理工大学学报(自然科学版))[J], 2008, (3):60
- 7 HU Ai-Xi(胡艾希), DONG Min-Yu(董敏宇), LIN Huan-Bing(林焕冰), XU Jiang-Ping(徐江平), MA Ying-Qi(马颖琦), CAO Gao(曹高), XIA Lin(夏林), YE Jiao(叶姣). *Hunan Univ*(Nat Sci Edn)(湖南大学学报(自然科学版))[J], 2009, (2):70
- 8 HU Ai-Xi(胡艾希), XU Jiang-Ping(徐江平), LIN Huan-Bing(林焕冰), YE Jiao(叶姣). CN 101 492 426[P], 2009
- 9 HU Ai-Xi(胡艾希), CAO Gao(曹高), MA Ying-Qi(马颖琦), ZHANG Jiang-Yu(张建宇), OU Xiao-Ming(欧晓明). *Chinese J Struct Chem*(结构化学)[J], 2008, **27**(10):1 235
- 10 Hu A X, Cao G, Ma Y Q. *Acta Cryst*[J], 2007, **E63**:o4 812
- 11 Hu A X, Cao G, Ma Y Q. *Acta Cryst*[J], 2008, **E64**:o191
- 12 HU Ai-Xi(胡艾希), CAO Gao(曹高), XU Juan-Juan(徐娟娟), XIA Lin(夏林), HE Dao-Hang(何道航). *Hunan Univ*(Nat Sci Edn)(湖南大学学报(自然科学版))[J], 2007, **34**(10):78

Synthesis and Fungicidal Activities of 4-Tert-butyl-5-benzyl-2-benzyliminothiazoles

YANG Lin-Tao^a, QIN Zhi^a, CHEN Ping^b, HU Ai-Xi^{a*}

(^aCollege of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University, Changsha 410082;

^bInstitute of Chemistry and Biological Technology, Changsha University of Science & Technology, Changsha)

Abstract Twelve new 5-benzyl-4-tert-butyl-2-benzyliminothiazoles were synthesized *via* the reactions of 5-benzyl-4-tert-butylthiazol-2-amines with salicylaldehyde derivatives. The bioassay of twenty five 4-tert-butyl-5-benzyl-2-benzyliminothiazoles were made. The results of preliminary bioassay show that the inhibition rate of compound **1a** (500 mg/L) is 95% against *R. solani*; the inhibition rates of compounds **1i**, **1j**, **1l**, **1p**, **1q** and **1s** (25 mg/L) are 55.1%, 55.1%, 51.3%, 51.5%, 51.5% and 51.5% against *G. zaeae* respectively; the inhibition rates of compounds **1i**, **1l** and **1s** are 51.1%, 51.9% and 64.9% against *P. capsici*; the inhibition rates of compounds **1h** and **1j** (25 mg/L) are 53.1% and 61.2% against *B. cinerea* respectively; the inhibition rates of compounds **1t**, **1o** and **1r** (25 mg/L) are 56.1%, 56.1% and 65.4% against *S. sclerotiorum* respectively; and the inhibition rate of compound **1w** (25 mg/L) is 52.6% against *A. alternata*.

Keywords tert-butylbenzylbenzyliminothiazole, synthesis, fungicidal activity