



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113549037 A

(43) 申请公布日 2021. 10. 26

(21) 申请号 202110824224.4

A61P 31/04 (2006.01)

(22) 申请日 2021.07.21

A61P 31/10 (2006.01)

(71) 申请人 云南大学

A61P 7/02 (2006.01)

地址 650091 云南省昆明市五华区翠湖北路2号

(72) 发明人 金毅 袁旭 林军

(74) 专利代理机构 成都九鼎天元知识产权代理有限公司 51214

代理人 刘磊

(51) Int. Cl.

C07D 307/79 (2006.01)

C07D 311/74 (2006.01)

C07D 319/16 (2006.01)

A61P 29/00 (2006.01)

A61P 35/00 (2006.01)

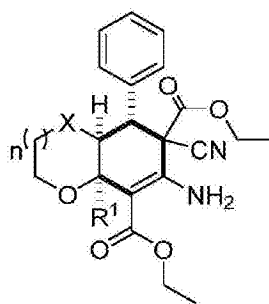
权利要求书5页 说明书18页

(54) 发明名称

一种多取代氢化苯并环醚衍生物及其制备方法

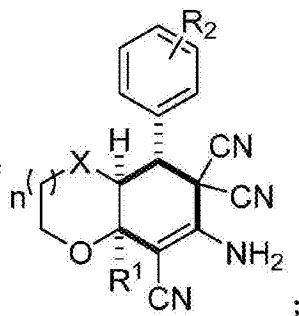
(57) 摘要

本发明公开了一种多取代氢化苯并环醚衍生物及其制备方法,属于有机化学技术领域,包括I类多取代氢化苯并环醚衍生物或II类多取代氢化苯并环醚衍生物;所述I类多取代氢化苯并

其中R₁为甲基或氢;其中

R₂为甲基、甲氧基、氟、氯、溴、硝基、氰基、乙炔基或三氟甲基;其中n为0或1;其中X为CH₂或O。

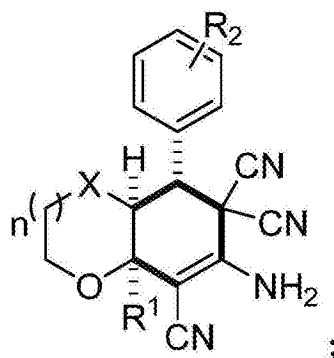
环醚衍生物结构通式:



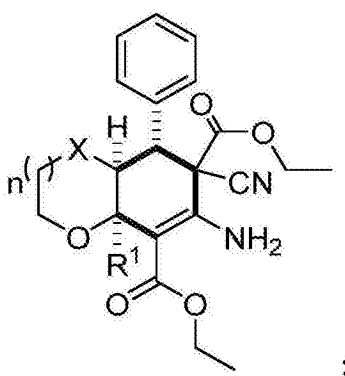
所述II类多取代氢化苯并环醚衍生物结构通式:

1. 一种多取代氢化苯并环醚衍生物, 其特征在于, 包括I类多取代氢化苯并环醚衍生物或II类多取代氢化苯并环醚衍生物;

所述I类多取代氢化苯并环醚衍生物结构通式:



所述II类多取代氢化苯并环醚衍生物结构通式:



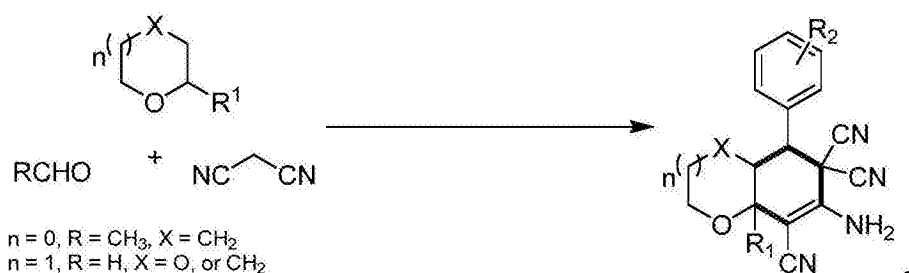
其中R₁为甲基或氢;

其中R₂为甲基、甲氧基、氟、氯、溴、硝基、氰基、乙炔基或三氟甲基;

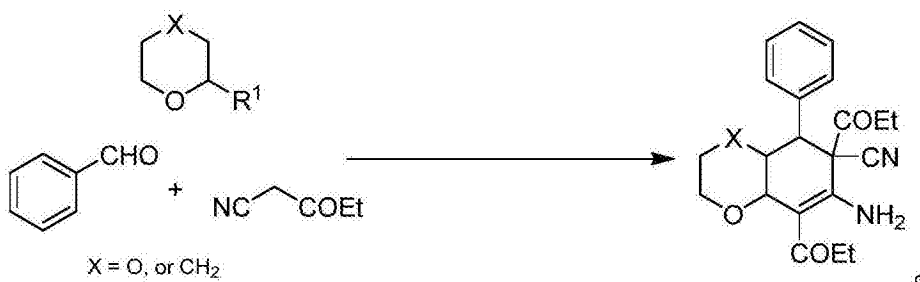
其中n为0或1;

其中X为CH₂或O。

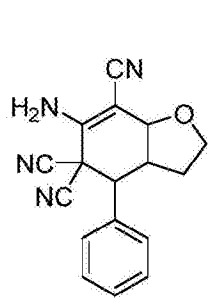
2. 根据权利要求1所述的一种多取代氢化苯并环醚衍生物, 其特征在于, 所述I类多取代氢化苯并环醚衍生物合成路线如下:



3. 根据权利要求1所述的一种多取代氢化苯并环醚衍生物, 其特征在于, 所述II类多取代氢化苯并环醚衍生物合成路线如下:



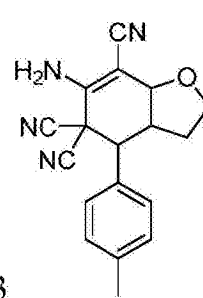
4. 根据权利要求1所述的一种多取代氢化苯并环醚衍生物, 其特征在于, 选自下述化合物中的任一种:



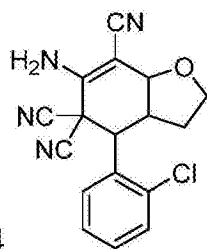
化合物 1



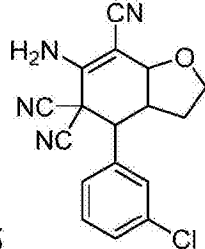
化合物 2



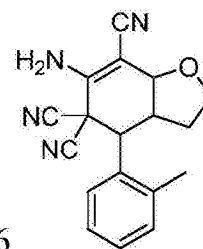
化合物 3



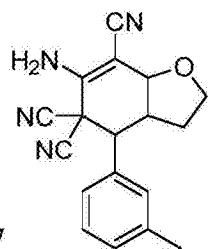
化合物 4



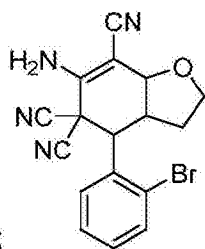
化合物 5



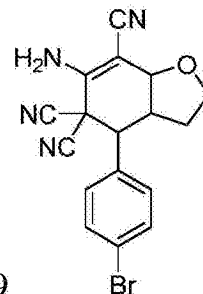
化合物 6



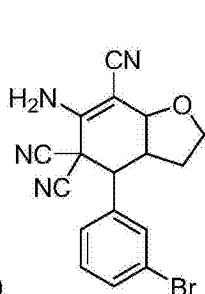
化合物 7



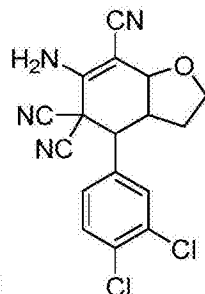
化合物 8



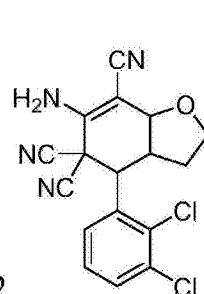
化合物 9



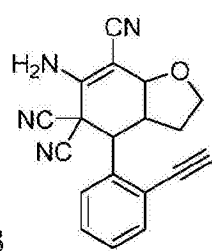
化合物 10



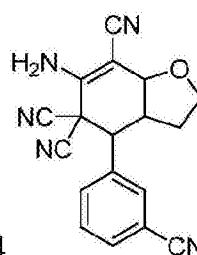
化合物 11



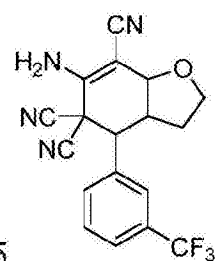
化合物 12



化合物 13



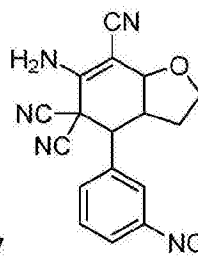
化合物 14



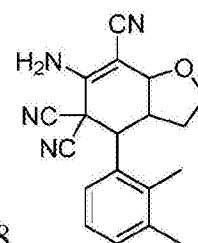
化合物 15



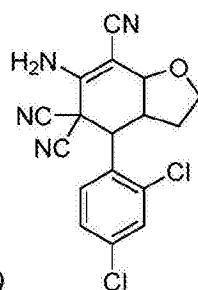
化合物 16



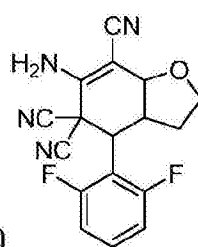
化合物 17



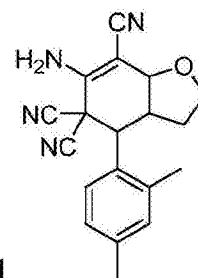
化合物 18



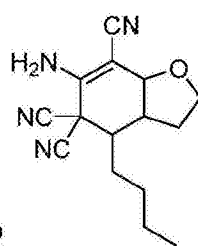
化合物 19



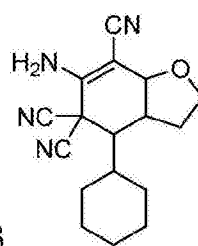
化合物 20



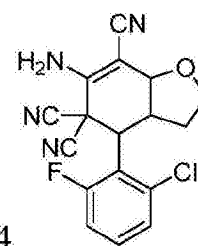
化合物 21



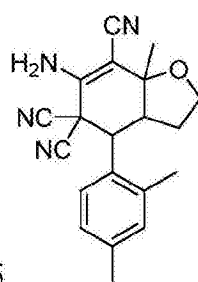
化合物 22



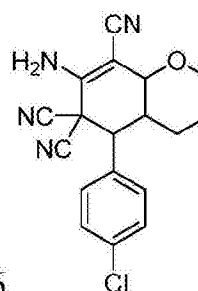
化合物 23



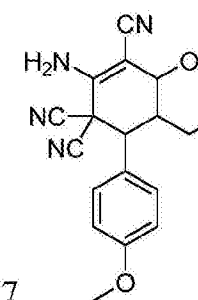
化合物 24



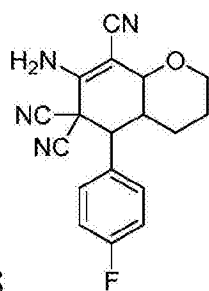
化合物 25



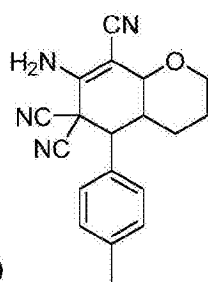
化合物 26



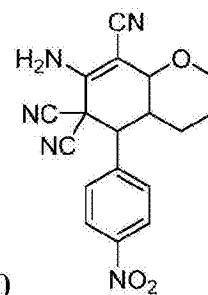
化合物 27



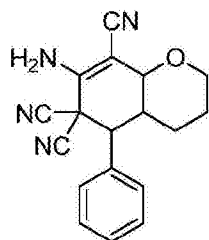
化合物 28



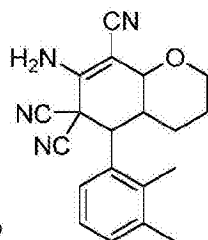
化合物 29



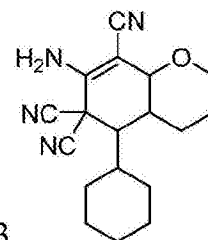
化合物 30



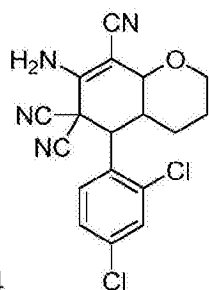
化合物 31



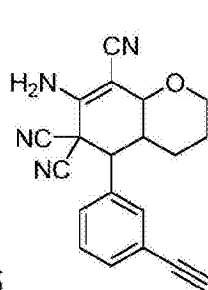
化合物 32



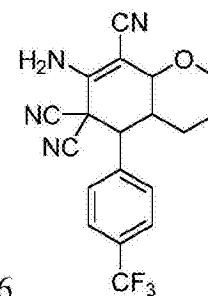
化合物 33



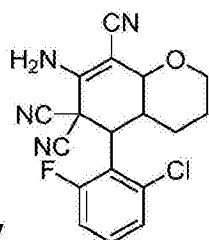
化合物 34



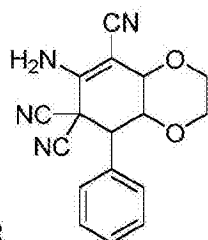
化合物 35



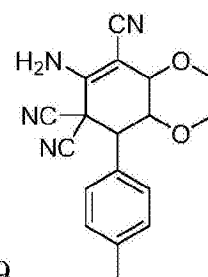
化合物 36



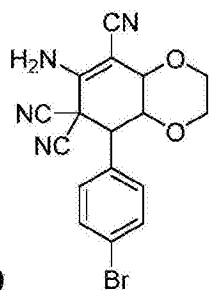
化合物 37



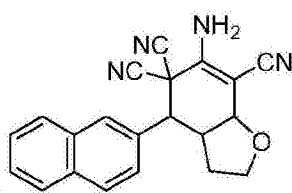
化合物 38



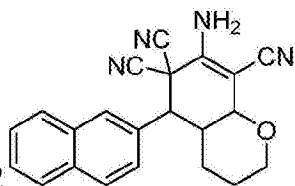
化合物 39



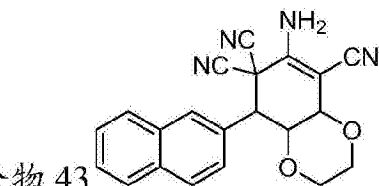
化合物 40



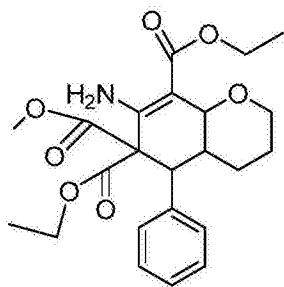
化合物 41



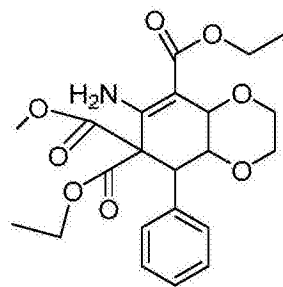
化合物 42



化合物 43



化合物 44



化合物 45

5. 一种多取代氢化苯并环醚衍生物的制备方法, 其特征在于, 包括以下步骤:
- S1. 将醛和反应试剂入到反应管中;
- S2. 加入溶剂环醚, 再加入N,N-二甲基甲酰胺、碱和光敏剂;
- S3. 在光照射气体氛围中, 10-60℃搅拌8小时, 继续照射直至原料醛被消耗完全;
- S4. 反应完成后, 将反应液的环醚通过减压蒸馏除去, 萃取后通过减压蒸馏得到粗产物, 然后通过柱色谱进行纯化, 得到最终产物I类多取代氢化苯并环醚衍生物或II类多取代氢化苯并环醚衍生物。
6. 根据权利要求5一种多取代氢化苯并环醚衍生物的制备方法, 其特征在于, 所述反应试剂为氰基乙酸乙酯溶液或丙二腈溶液。
7. 根据权利要求5一种多取代氢化苯并环醚衍生物的制备方法, 其特征在于, 所述步骤S2中光敏剂为meso-TPP。
8. 根据权利要求5一种多取代氢化苯并环醚衍生物的制备方法, 其特征在于, 所述步骤S3中气体氛围为氧气或空气。
9. 根据权利要求5一种多取代氢化苯并环醚衍生物的制备方法, 其特征在于, 所述步骤S3中光照采用蓝光或紫光。
10. 根据权利要求1-9任一项所述的一种多取代氢化苯并环醚衍生物, 在制备抗癌、抗凝血或抗菌消炎药物中的用途。

一种多取代氢化苯并环醚衍生物及其制备方法

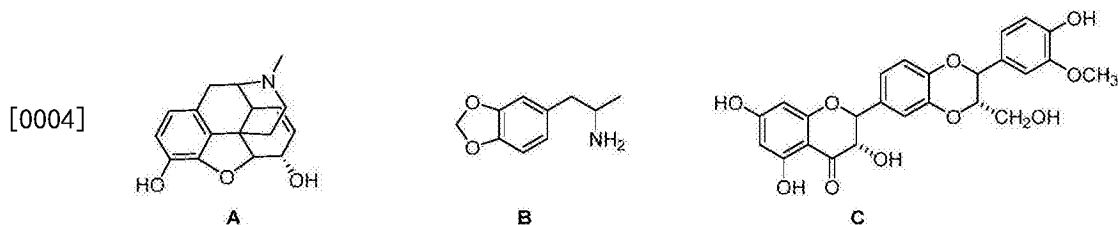
技术领域

[0001] 本发明属于有机化学技术领域,具体涉及一种多取代氢化苯并环醚衍生物及其制备方法。

背景技术

[0002] 氢化苯并环醚基本骨架是一类重要的药物结构单元,广泛存在于生物活性分子当中,具有抗癌、抗凝血、抗菌消炎、等多种治疗应用价值。氢化苯并环醚类骨架也常见于天然产物和活性分子当中。

[0003] 例如常见的麻醉药吗啡(A)、精神振奋药3,4-亚甲二氧基苯并异丙胺(B),生物碱水飞蓟素(C),紫檀素等等。



[0005] 然而选择性和直接的C(sp³)-H功能化提供了一种直接的合成氢化苯并环醚方法,可通过结构核心多元化策略从一个共同的结构前体中访问多个类似物,一步中将醚的-H键官能化的报道很少,但非常有趣。关于饱和环醚的脱氢双官能化的报道很少,其中涉及顺序的金属催化脱氢[4+2]环加成过程。有报道了铁或铜催化剂存在下,N-烷基苯胺衍生物与环醚的醚双氧化脱氢和Povarov反应,以获得相应的双官能化环加合物。无疑,这些双重功能化的转化可用于合成结构复杂和多样的有机分子,但它们仍然面临着过渡金属催化剂的利用和高反应温度的挑战。因此,迫切需要开发一种更温和有效的醚 α,β -双C(sp³)-H键官能化策略。最近报道了使用氢溴酸进行四氢呋喃的氧化-溴化反应,该氢溴酸进行了氧化开环/闭环趋势,以前没有报道过通过氧化环断裂串联将醚双重功能化以构建多环系统。尤其是,通过环醚的直接 α,β -双C(sp³)-H键官能化直接构建苯并呋喃、吡喃、二恶英衍生物是一项巨大的挑战。

[0006] 设计多米诺反应直接从饱和环状醚中高效构建加氢苯并呋喃,加氢苯并吡喃和加氢苯并二恶英衍生物。通过原料易得,催化剂廉价,反应条件温和、对环境污染小的方法去合成氢化苯并环醚衍生物,具有非常重要的意义,然而饱和环醚的 α,β -碳以碳碳单键的方式存在属于sp³杂化方式能量最低,化合物很稳定,以往文献报告几乎都是使用金属催化或是高温反应,实现单一C-H活化,对于同时活化两个惰性的C-H还未有报道。

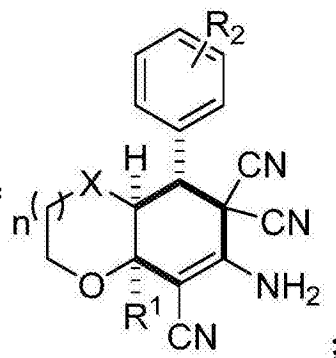
发明内容

[0007] 本发明的目的在于提供一种多取代氢化苯并环醚衍生物及其制备方法,解决现有技术中氢化苯并环醚衍生物没有有效合成方法的技术问题。

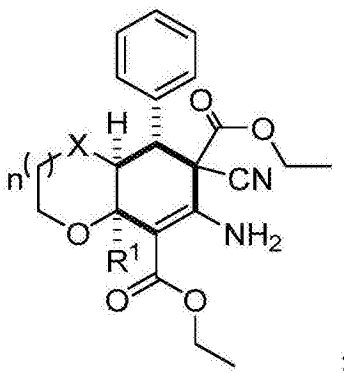
[0008] 本发明公开了一种多取代氢化苯并环醚衍生物,包括I类多取代氢化苯并环醚衍

生物或II类多取代氢化苯并环醚衍生物；

[0009] 所述I类多取代氢化苯并环醚衍生物结构通式：



[0010] 所述II类多取代氢化苯并环醚衍生物结构通式：



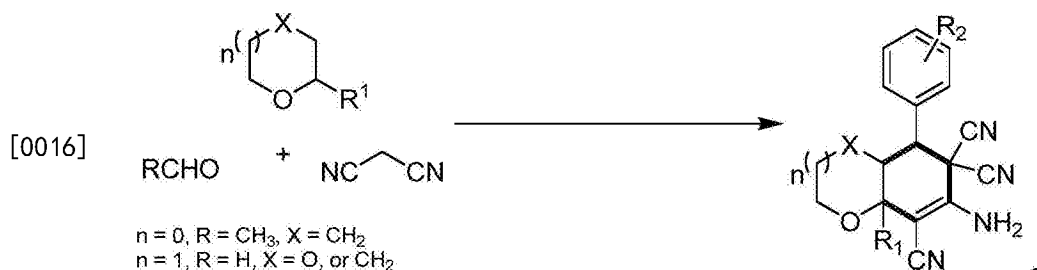
[0011] 其中 R_1 为甲基或氢；

[0012] 其中 R_2 为甲基、甲氧基、氟、氯、溴、硝基、氰基、乙炔基或三氟甲基；

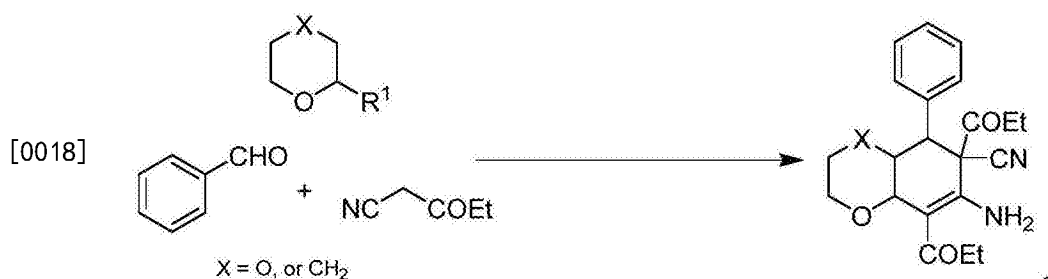
[0013] 其中n为0或1；

[0014] 其中X为 CH_2 或O。

[0015] 进一步的，所述I类多取代氢化苯并环醚衍生物合成路线如下：



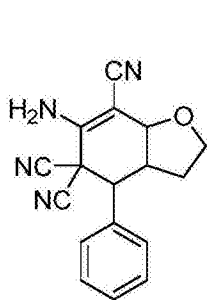
[0017] 进一步的，所述II类多取代氢化苯并环醚衍生物合成路线如下：



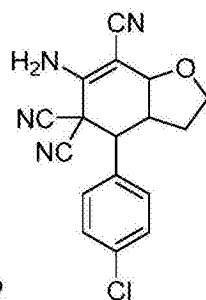
[0019] 进一步的，选自下述化合物中的任一种：

[0020]

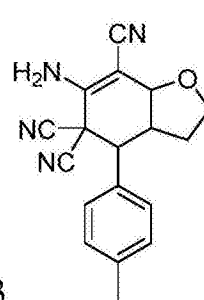
化合物 1



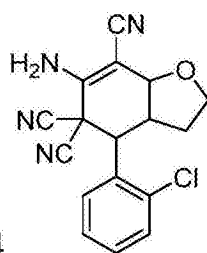
化合物 2



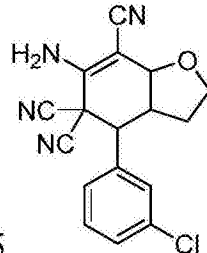
化合物 3



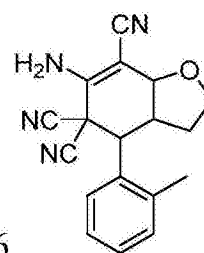
化合物 4

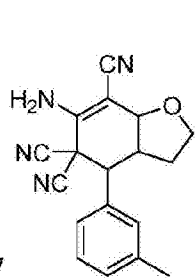


化合物 5

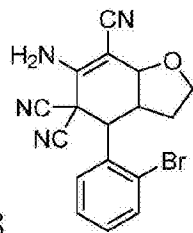


化合物 6

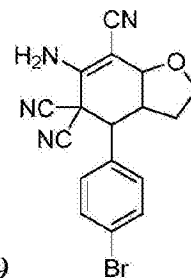




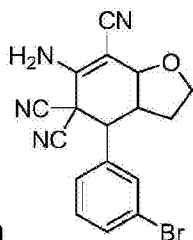
化合物 7



化合物 8



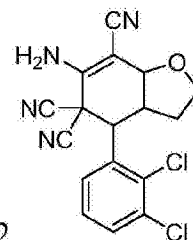
化合物 9



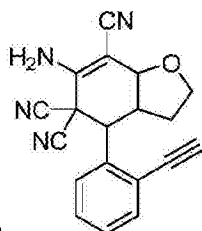
化合物 10



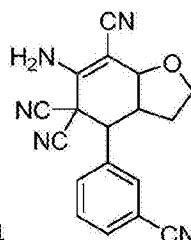
化合物 11



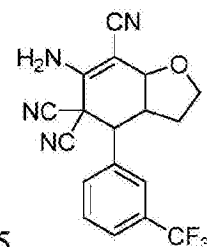
化合物 12



化合物 13

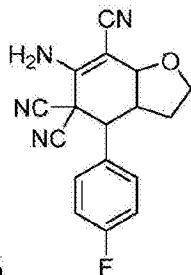


化合物 14

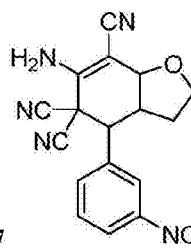


化合物 15

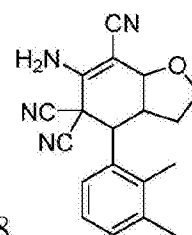
[0021]



化合物 16



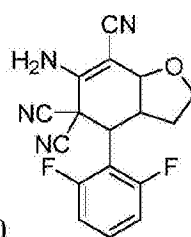
化合物 17



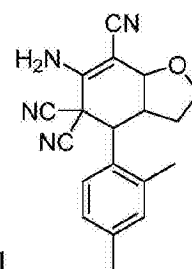
化合物 18



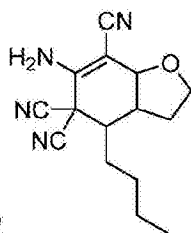
化合物 19



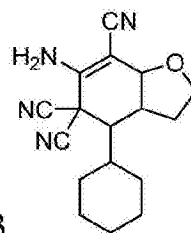
化合物 20



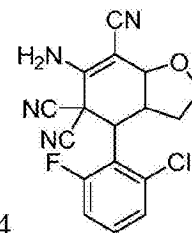
化合物 21



化合物 22



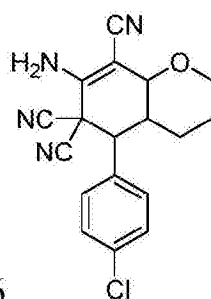
化合物 23



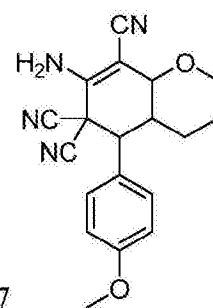
化合物 24



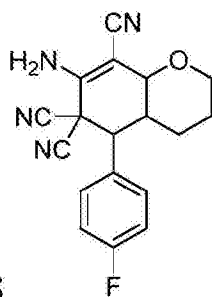
化合物 25



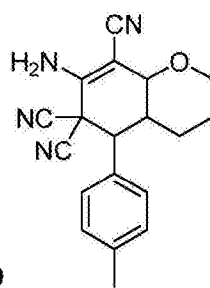
化合物 26



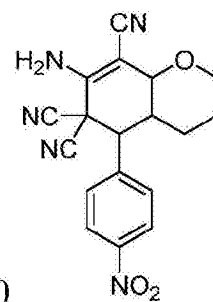
化合物 27



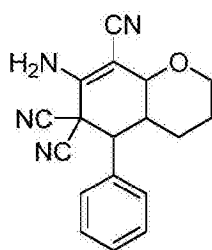
化合物 28



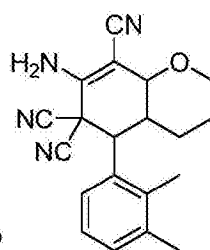
化合物 29



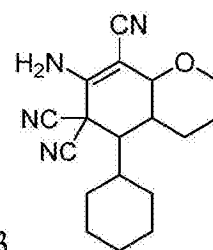
化合物 30



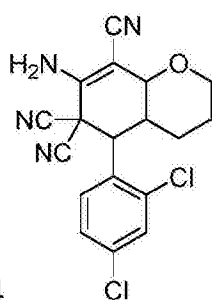
化合物 31



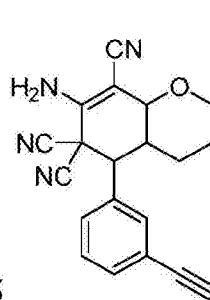
化合物 32



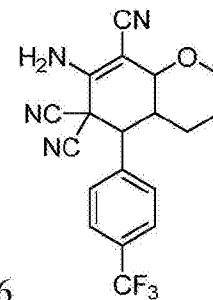
化合物 33



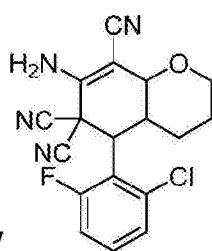
化合物 34



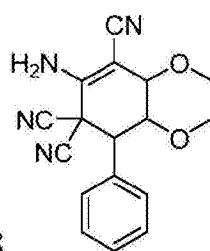
化合物 35



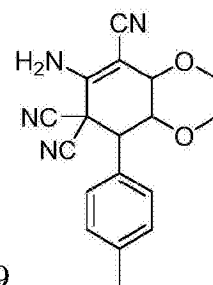
化合物 36



化合物 37

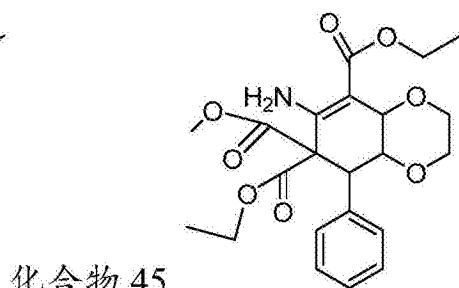
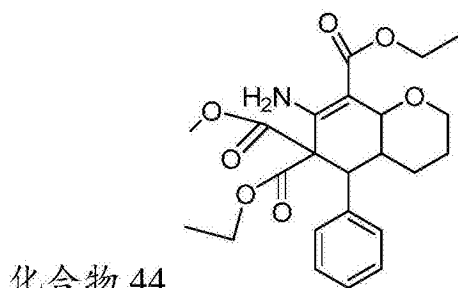
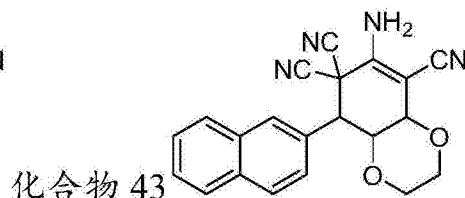
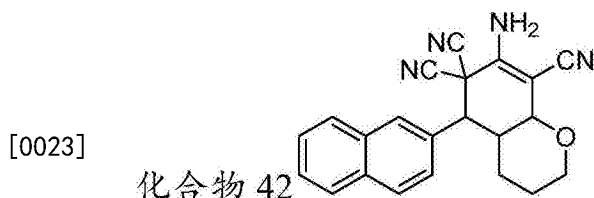
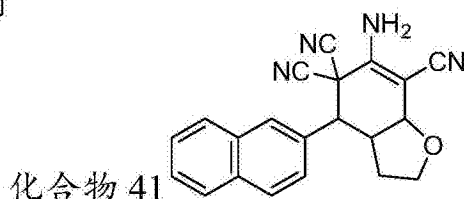
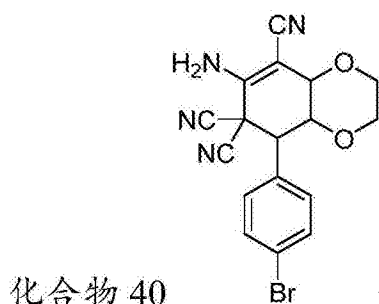


化合物 38



化合物 39

[0022]



[0024] 一种多取代氢化苯并环醚衍生物的制备方法,包括以下步骤:

[0025] S1.将醛和反应试剂入到反应管中;

[0026] S2.加入溶剂环醚,再加入N,N-二甲基甲酰胺、碱和光敏剂;

[0027] S3.在光照射气体氛围中,在10-60℃范围内搅拌8小时,继续照射直至原料醛被消耗完全;

[0028] S4.反应完成后,将反应液的环醚通过减压蒸馏除去,萃取后通过减压蒸馏得到粗产物,然后通过柱色谱进行纯化,得到最终产物I类多取代氢化苯并环醚衍生物或II类多取代氢化苯并环醚衍生物;

[0029] 所述反应试剂为氰基乙酸乙酯溶液或丙二腈溶液。

[0030] 进一步的,所述步骤S1中醛用量为1-20mmol。

[0031] 进一步的,所述步骤S1中反应试剂用量为3-60mmol。

[0032] 进一步的,所述步骤S2中环醚用量为0.15-3.0mol。

[0033] 进一步的,所述步骤S2中光敏剂为meso-TPP。

[0034] 进一步的,所述步骤S2中萃取使用氯化钠饱和水和乙酸乙酯进行。

[0035] 进一步的,所述步骤S3中气体氛围为氧气。

[0036] 进一步的,所述步骤S3中气体氛围为空气。

[0037] 进一步的,所述步骤S3中光照采用蓝光。

[0038] 进一步的,所述步骤S3中光照采用紫光。

[0039] 进一步的,所述反应温度为40-50℃。

[0040] 进一步的,所述反应温度为50℃。

[0041] 一种多取代氢化苯并环醚衍生物,在制备抗癌、抗凝血或抗菌消炎药物中的用途。

[0042] 本发明的有益效果为:

[0043] 1.使用简单、易得的工业原料化合物在温和条件下,一步反应合成多取代的氢化苯并环醚类化合物,提供一种廉价、环境友好的合成方法,更加简便,高效通用地合成高度官能化的氢化苯并环醚类化合物;活化饱和环醚的 α . β -C-H键是非常的困难。过去通常使用过渡金属催化的利用和高温反应等等条件,不利于工业化的生产且原料昂贵危险。我们开发的是一种使用无金属,光照条件下氧气氛围中首先生成过氧环醚,然后再通过开环闭反应就可以同时活化惰性的C-H键去构建含有饱和环醚这一类骨架的复杂有机分子。

[0044] 2.在制备过程中,为了优化提高反应产率,我们筛选了反应溶剂类型,以及光反应的照射波长,从中找出了最优反应条件组合,使反应产率提高到90%以上。

具体实施方式

[0045] 需要说明的是,在不冲突的情况下,本发明中的实施方式及实施方式中的特征可以相互组合。

[0046] 实施例1

[0047] 本发明的实施方式提供了一种多取代氢化苯并环醚衍生物的制备方法,制备化合物1:6-氨基-4-苯基-2,3,3a,7a-四氢苯并呋喃-5,5,7(4H)-三碳腈,具体步骤如下:

[0048] 于50mL圆底烧瓶中分别加入1.0mmol苯甲醛和3.0mmol丙二腈,加入20mL四氢呋喃和4mL N,N-二甲基甲酰胺,加入meso-TPP,5mmol%,加入0.15mmol三乙胺,反应瓶中充入氧气,在50℃蓝光照射8h,TLC监测反应,反应完全后用饱和氯化钠水溶液和乙酸乙酯萃取3次,再用无水硫酸钠干燥,通过减压蒸馏得到粗产物,然后通过柱色谱(石油醚/乙酸乙酯=6:1)进行纯化得到化合物1,产率90%。白色固体:mp.232.6~233.9℃;yield:90%;IR (KBr, $\nu_{\max}$, cm^{-1}): 3350, 3213, 2934, 2889, 2222, 1666, 1635, 1456, 1392, 1072, 1028, 961, 913.; ^1H NMR (600MHz, DMSO- d_6) δ : 7.57 (dd, $J=6.0, 1.6\text{Hz}$, 2H, ArH), 7.50-7.42 (m, 5H, ArH, NH_2), 4.37 (d, $J=5.1\text{Hz}$, 1H, OCH), 3.86 (td, $J=8.2, 6.3\text{Hz}$, 1H, $\text{OCH}_2\text{H}_\beta$), 3.64-3.58 (m, 2H, ArCH and $\text{OCH}_2\text{H}_\beta$), 3.00 (dddd, $J=13.1, 7.6, 5.0, 1.9\text{Hz}$, 1H, CH), 2.04 (dtd, $J=13.0, 8.5, 6.4\text{Hz}$, 1H, $\text{CH}_2\text{H}_\beta$), 1.27 (dtd, $J=13.0, 8.5, 6.4\text{Hz}$, 1H, $\text{CH}_2\text{H}_\beta$). ^{13}C NMR (151MHz, DMSO- d_6) δ : 148.60, 135.07, 129.60, 129.25, 129.18, 118.64, 112.58, 112.49, 75.18, 74.83, 65.94, 47.00, 43.27, 37.58, 30.20. HRMS (TOF-ESI $^+$): m/z calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{N}_4\text{O}[\text{M}+\text{H}]^+$, 291.1240; found, .291.1242。

[0049] 实施例2

[0050] 本实施方式作为本发明的一较佳实施例,提供了一种多取代氢化苯并环醚衍生物的制备方法,制备化合物1:6-氨基-4-苯基-2,3,3a,7a-四氢苯并呋喃-5,5,7(4H)-三碳腈,具体步骤如下:

[0051] 于50mL圆底烧瓶中分别加入1.0mmol苯甲醛和3.0mmol丙二腈,加入20mL四氢呋喃和10mL N,N-二甲基甲酰胺,加入meso-TPP,5mmol%,加入0.15mmol三乙胺,反应瓶中充入氧气,在50℃蓝光照射8h,TLC监测反应,反应完全后用饱和氯化钠水溶液和乙酸乙酯萃取3次,再用无水硫酸钠干燥,通过减压蒸馏得到粗产物,然后通过柱色谱(石油醚/乙酸乙酯=

6:1) 进行纯化得到化合物1, 产率83%。

[0052] 实施例3

[0053] 本实施方式作为本发明的一较佳实施例, 提供了一种多取代氢化苯并环醚衍生物的制备方法, 制备化合物1: 6-氨基-4-苯基-2,3,3a,7a-四氢苯并呋喃-5,5,7(4H)-三碳腈, 具体步骤如下:

[0054] 于50mL圆底烧瓶中分别加入1.0mmol苯甲醛和3.0mmol丙二腈, 加入20mL四氢呋喃和2mL N,N-二甲基甲酰胺, 加入meso-TPP, 5mmol%, 加入0.15mmol三乙胺, 反应瓶中充入氧气, 在50℃蓝光照射8h, TLC监测反应, 反应完全后用饱和氯化钠水溶液和乙酸乙酯萃取3次, 再用无水硫酸钠干燥, 通过减压蒸馏得到粗产物, 然后通过柱色谱(石油醚/乙酸乙酯=6:1) 进行纯化得到化合物1, 产率84%。

[0055] 实施例4

[0056] 本实施方式作为本发明的一较佳实施例, 提供了一种多取代氢化苯并环醚衍生物的制备方法, 制备化合物1: 6-氨基-4-苯基-2,3,3a,7a-四氢苯并呋喃-5,5,7(4H)-三碳腈, 具体步骤如下:

[0057] 于50mL圆底烧瓶中分别加入1.0mmol苯甲醛和3.0mmol丙二腈, 加入20mL四氢呋喃, 加入meso-TPP, 10mmol%, 加入0.15mmol三乙胺, 反应瓶中充入氧气, 在50℃蓝光照射8h, TLC监测反应, 反应完全后用饱和氯化钠水溶液和乙酸乙酯萃取3次, 再用无水硫酸钠干燥, 通过减压蒸馏得到粗产物, 然后通过柱色谱(石油醚/乙酸乙酯=6:1) 进行纯化得到化合物1, 产率75%。

[0058] 实施例5

[0059] 本实施方式作为本发明的一较佳实施例, 提供了一种多取代氢化苯并环醚衍生物的制备方法, 制备化合物1: 6-氨基-4-苯基-2,3,3a,7a-四氢苯并呋喃-5,5,7(4H)-三碳腈, 具体步骤如下:

[0060] 于50mL圆底烧瓶中分别加入1.0mmol苯甲醛和3.0mmol丙二腈, 加入20mL四氢呋喃, 加入meso-TPP, 5mmol%, 加入0.15mmol三乙胺, 反应瓶中充入氧气, 在50℃蓝光照射8h, TLC监测反应, 反应完全后用饱和氯化钠水溶液和乙酸乙酯萃取3次, 再用无水硫酸钠干燥, 通过减压蒸馏得到粗产物, 然后通过柱色谱(石油醚/乙酸乙酯=6:1) 进行纯化得到化合物1, 产率78%。

[0061] 对比例1

[0062] 本实施方式作为本发明的一对比例, 提供了一种多取代氢化苯并环醚衍生物的制备方法, 制备化合物1: 6-氨基-4-苯基-2,3,3a,7a-四氢苯并呋喃-5,5,7(4H)-三碳腈, 具体步骤如下:

[0063] 于50mL圆底烧瓶中分别加入1.0mmol苯甲醛和3.0mmol丙二腈, 加入20mL四氢呋喃, 加入meso-TPP, 1mmol%, 加入0.15mmol三乙胺, 反应瓶中充入氧气, 在50℃蓝光照射8h, TLC监测反应, 反应完全后用饱和氯化钠水溶液和乙酸乙酯萃取3次, 再用无水硫酸钠干燥, 通过减压蒸馏得到粗产物, 然后通过柱色谱(石油醚/乙酸乙酯=6:1) 进行纯化得到化合物1, 产率小于50%。

[0064] 对比例2

[0065] 本实施方式作为本发明的一个对比例, 提供了一种多取代氢化苯并环醚衍生物的

制备方法,制备化合物1:6-氨基-4-苯基-2,3,3a,7a-四氢苯并呋喃-5,5,7(4H)-三碳腈,具体步骤如下:

[0066] 于50mL圆底烧瓶中分别加入1.0mmol苯甲醛和3.0mmol丙二腈,加入20mL四氢呋喃,加入meso-TPP,1mmol%,加入0.15mmol三乙胺,反应瓶中充入氮气,在50℃蓝光照射8h,TLC监测反应,该反应没有发生。

[0067] 对比例3

[0068] 本实施方式作为本发明的一个对比例,提供了一种多取代氢化苯并环醚衍生物的制备方法,制备化合物1:6-氨基-4-苯基-2,3,3a,7a-四氢苯并呋喃-5,5,7(4H)-三碳腈,具体步骤如下:

[0069] 于50mL圆底烧瓶中分别加入1.0mmol苯甲醛和3.0mmol丙二腈,加入20mL四氢呋喃,加入meso-TPP,1mmol%,加入0.15mmol三乙胺,反应瓶中充入空气,在50℃(无光照)8h,TLC监测反应,反应完全后用饱和氯化钠水溶液和乙酸乙酯萃取3次,再用无水硫酸钠干燥,通过减压蒸馏得到粗产物,然后通过柱色谱(石油醚/乙酸乙酯=6:1)进行纯化得到化合物1,产率小于10%。

[0070] 对比例4

[0071] 本实施方式作为本发明的一个对比例,提供了一种多取代氢化苯并环醚衍生物的制备方法,制备化合物1:6-氨基-4-苯基-2,3,3a,7a-四氢苯并呋喃-5,5,7(4H)-三碳腈,具体步骤如下:

[0072] 于50mL圆底烧瓶中分别加入1.0mmol苯甲醛和3.0mmol丙二腈,加入20mL四氢呋喃,加入meso-TPP,1mmol%,加入0.15mmol三乙胺,反应瓶中充入空气,在50℃蓝光照射8h,TLC监测反应,反应完全后用饱和氯化钠水溶液和乙酸乙酯萃取3次,再用无水硫酸钠干燥,通过减压蒸馏得到粗产物,然后通过柱色谱(石油醚/乙酸乙酯=6:1)进行纯化得到化合物1,产率50%。

[0073] 实施例6

[0074] 使用实施例1中的方法制备化合物2-化合物45。

[0075] 化合物26-氨基-4-(4-氯苯基)-2,3,3a,7a-四氢苯并呋喃-5,5,7(4H)-三碳腈

[0076] 白色固体:Mp:248.1~249.9℃;yield:81%;IR(KBr, $\nu_{\max}$, cm^{-1}):3352,3288,3215,2933,2862,2223,1664,1634,1495,1394,1094,1057,1024,964,840,742. ^1H NMR(600MHz, DMSO- d_6) δ :7.61(d, $J=8.6\text{Hz}$, 2H, NH_2), 7.56(d, $J=8.6\text{Hz}$, 2H, ArH), 7.46(s, 2H, ArH), 4.37(d, $J=5.0\text{Hz}$, 1H, OCH), 3.86(td, $J=8.2, 6.3\text{Hz}$, 1H, OCH_aH_b), 3.72(d, $J=12.8\text{Hz}$, 1H, ArCH), 3.62(td, $J=8.8, 5.8\text{Hz}$, 1H, OCH_aH_b), 2.98(dddd, $J=13.0, 7.7, 5.0, 1.9\text{Hz}$, 1H, CH), 2.05(dtd, $J=12.9, 8.5, 6.4\text{Hz}$, 1H, CH_aH_b), 1.25(dtd, $J=12.9, 8.5, 6.4\text{Hz}$, 1H, CH_aH_b). ^{13}C NMR(151MHz, DMSO- d_6) δ :148.37, 134.50, 134.12, 129.25, 118.58, 112.47, 112.35, 75.23, 74.78, 65.94, 46.17, 43.10, 37.49, 30.18. HRMS(TOF-ESI $^+$): m/z calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{ClN}_4\text{ONa}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 347.0670, found, 347.0667.

[0077] 化合物36-氨基-4-(对甲苯基)-2,3,3a,7a-四氢苯并呋喃-5,5,7(4H)-三碳腈

[0078] 白色固体:Mp:189.9~191.5℃;yield:85%;IR(KBr, $\nu_{\max}$, cm^{-1}):3351, 3300,

3216, 2933, 2882, 2221, 1666, 1635, 1518, 1460, 1391, 1291, 1187, 1068, 1029, 963, 903, 699. ^1H NMR (600MHz, DMSO- d_6) δ : 7.44 (d, $J=7.0\text{Hz}$, 4H, NH_2 , and ArH), 7.27 (d, $J=7.9\text{Hz}$, 2H, ArH), 4.35 (d, $J=5.0\text{Hz}$, 1H, OCH), 3.85 (td, $J=8.2, 6.2\text{Hz}$, 1H, $\text{OCH}_2\text{H}_\beta$), 3.61 (td, $J=8.8, 5.7\text{Hz}$, 1H, $\text{OCH}_2\text{H}_\beta$), 3.53 (d, $J=12.8\text{Hz}$, 1H, ArCH), 2.96 (dddd, $J=13.0, 7.6, 5.1, 1.9\text{Hz}$, 1H, $\text{CH}_2\text{H}_\beta$), 2.34 (s, 3H, CH_3), 2.08-1.99 (m, 1H, CH), 1.27 (dddd, $J=14.8, 12.8, 6.3, 3.5\text{Hz}$, 1H, $\text{CH}_2\text{H}_\beta$). ^{13}C NMR (151MHz, DMSO- d_6) δ : 148.63, 139.04, 132.02, 129.77, 118.65, 112.65, 112.54, 75.17, 74.85, 65.92, 46.77, 43.39, 37.62, 30.19, 21.19; . HRMS (TOF-ESI $^+$): m/z calcd for $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{N}_4\text{O}[\text{M}+\text{H}]^+$, 305.1397; found, .305.1395.

[0079] 化合物46—氨基—4—(2—氯苯基)—2,3,3a,7a—四氢苯并呋喃—5,5,7(4H)—三碳腈

[0080] 白色固体: Mp: 189.6~190.9 $^{\circ}\text{C}$; yield: 89%. IR (KBr, ν_{max} , cm^{-1}): 3461, 3332, 3209, 2959, 2895, 2205, 1643, 1477, 1441, 1301, 1280, 1248, 1124, 1032, 1007, 952, 925, 847, 742, 684, 651. ^1H NMR (600MHz, DMSO- d_6) δ : 7.76 (dd, $J=7.9, 1.6\text{Hz}$, 1H, ArH), 7.65 (dd, $J=8.0, 1.4\text{Hz}$, 1H, ArH), 7.59-7.53 (m, 3H, ArH and NH_2), 7.50 (dd, $J=7.7, 1.7\text{Hz}$, 1H, ArH), 4.38 (d, $J=4.9\text{Hz}$, 1H, OCH), 4.05 (d, $J=12.7\text{Hz}$, 1H, ArCH), 3.87 (td, $J=8.3, 6.1\text{Hz}$, 1H, $\text{OCH}_2\text{H}_\beta$), 3.65 (td, $J=8.9, 5.9\text{Hz}$, 1H, $\text{OCH}_2\text{H}_\beta$), 3.02 (dddd, $J=12.8, 7.9, 4.9, 1.9\text{Hz}$, 1H, $\text{CH}_2\text{H}_\beta$), 2.04 (dtd, $J=13.4, 8.5, 6.2\text{Hz}$, 1H, CH), 1.16 (dddd, $J=13.6, 8.0, 5.9, 1.8\text{Hz}$, 1H, $\text{CH}_2\text{H}_\beta$). ^{13}C NMR (151MHz, DMSO- d_6) δ : 148.70, 136.08, 132.41, 131.37, 130.61, 129.59, 128.69, 118.47, 112.27, 111.78, 75.00, 74.96, 66.13, 42.90, 41.99, 38.55, 29.98; . HRMS (TOF-ESI $^+$): m/z calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{ClN}_4\text{ONa}[\text{M}+\text{Na}]^+$, 347.0670, found, 347.0667.

[0081] 化合物56—氨基—4—(3—氯苯基)—2,3,3a,7a—四氢苯并呋喃—5,5,7(4H)—三碳腈

[0082] 白色固体: Mp: 244.2~246.3 $^{\circ}\text{C}$; yield: 87%; IR (KBr, ν_{max} , cm^{-1}): 3439, 3344, 3281, 3236, 2934, 2885, 2856, 2210, 1657, 1616, 1479, 1390, 1081, 1047, 1004, 798, 763, 620. ^1H NMR (600MHz, DMSO- d_6) δ : 7.67 (d, $J=2.0\text{Hz}$, 1H, ArH), 7.59-7.55 (d, 1H, ArH), 7.53 (dd, $J=5.0, 2.1\text{Hz}$, 2H, ArH), 7.48 (s, 2H, NH_2), 4.36 (d, $J=5.0\text{Hz}$, 1H, OCH), 3.87 (td, $J=8.2, 6.4\text{Hz}$, 1H, $\text{OCH}_2\text{H}_\beta$), 3.74 (d, $J=12.9\text{Hz}$, 1H, ArCH), 3.62 (td, $J=8.8, 5.7\text{Hz}$, 1H, $\text{OCH}_2\text{H}_\beta$), 3.01 (dddd, $J=13.0, 7.6, 5.0, 1.9\text{Hz}$, 1H, $\text{CH}_2\text{H}_\beta$), 2.07 (dtd, $J=13.0, 8.5, 6.4\text{Hz}$, 1H, CH), 1.27 (dddd, $J=13.7, 11.7, 5.7, 2.9\text{Hz}$, 1H, $\text{CH}_2\text{H}_\beta$). ^{13}C NMR (151MHz, DMSO- d_6) δ : 148.31, 137.58, 133.78, 131.08, 129.70, 118.58, 112.40, 112.32, 75.21, 74.75, 65.96, 46.23, 43.03, 37.39, 30.20. HRMS (TOF-ESI $^+$): m/z calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{ClN}_4\text{ONa}[\text{M}+\text{Na}]^+$, 347.0670, found, 347.0667.

[0083] 化合物66—氨基—4—(邻甲苯基)—2,3,3a,7a—四氢苯并呋喃—5,5,7(4H)—三碳腈

[0084] 白色固体: Mp: 155.6~156.8 $^{\circ}\text{C}$; yield: 88%; IR (KBr, ν_{max} , cm^{-1}): 3462, 3334, 3209, 2964, 2929, 2205, 1643, 1493, 1462, 1391, 1028, 960, 925, 732. ^1H NMR (600MHz, DMSO- d_6) δ : 7.59 (d, $J=7.5, 1.2\text{Hz}$, 1H, ArH), 7.58-7.55 (m, 1H), 7.53 (dd, $J=5.0, 2.1\text{Hz}$, 2H, ArH), 7.53 (7.48 (s, 2H, NH_2), 4.36 (d, $J=5.0\text{Hz}$, 1H, OCH), 3.89 (td, $J=8.3, 6.2\text{Hz}$, 1H, $\text{OCH}_2\text{H}_\beta$), 3.70 (d, $J=12.6\text{Hz}$, 1H, ArCH), 3.63 (td, $J=8.9, 5.9\text{Hz}$, 1H, $\text{OCH}_2\text{H}_\beta$), 3.01 (dddd, $J=13.0, 7.6,$

5.0, 1.9Hz, 1H, $\text{CH}_\alpha\text{H}_\beta$), 2.40 (s, 3H, CH_3), 2.07 (dtd, $J=13.0, 8.5, 6.4\text{Hz}$, 1H, CH), 1.27 (dddd, $J=13.7, 11.7, 5.7, 2.9\text{Hz}$, 1H, $\text{CH}_\alpha\text{H}_\beta$). ^{13}C NMR (151MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 149.09, 138.99, 133.54, 131.55, 129.22, 127.56, 127.23, 118.69, 112.67, 112.46, 75.09, 74.95, 66.12, 42.48, 42.19, 38.90, 30.00, 20.17. HRMS (TOF-ESI⁺): m/z calcd for $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{N}_4\text{O}[\text{M}+\text{H}]^+$, 305.1397; found, 305.1398.

[0085] 化合物76—氨基—4—(间甲苯基)—2,3,3a,7a—四氢苯并呋喃—5,5,7(4H)—三腈

[0086] 白色固体: Mp: 233.0~234.6°C; yield: 90%; IR (KBr, ν_{max} , cm^{-1}): 3417, 3350, 3280, 3242, 2931, 2875, 2207, 1660, 1616, 1490, 1391, 1132, 1041, 1001, 951, 728. ^1H NMR (600MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 7.44 (s, 2H, NH_2), 7.38-7.32 (m, 3H, ArH), 7.26 (dq, $J=6.5, 2.3\text{Hz}$, 1H, ArH), 4.36 (d, $J=5.0\text{Hz}$, 1H, OCH), 3.86 (td, $J=8.1, 6.3\text{Hz}$, 1H, $\text{OCH}_\alpha\text{H}_\beta$), 3.61 (td, $J=8.8, 5.8\text{Hz}$, 1H, $\text{OCH}_\alpha\text{H}_\beta$), 3.52 (d, $J=12.8\text{Hz}$, 1H, ArCH), 2.97 (dddd, $J=13.1, 7.5, 5.0, 1.9\text{Hz}$, 1H, $\text{CH}_\alpha\text{H}_\beta$), 2.34 (s, 3H, CH_3), 2.04 (dtd, $J=15.1, 7.3, 2.2\text{Hz}$, 1H, CH), 1.28 (dddd, $J=11.4, 8.0, 5.8, 2.9\text{Hz}$, 1H, $\text{CH}_\alpha\text{H}_\beta$). ^{13}C NMR (151MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 148.64, 138.35, 135.01, 130.25, 129.07, 118.66, 112.60, 112.51, 75.15, 74.82, 65.93, 47.00, 43.27, 37.62, 30.22, 21.55. HRMS (TOF-ESI⁺): m/z calcd for $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{N}_4\text{O}[\text{M}+\text{H}]^+$, 305.1397; found, 305.1398.

[0087] 化合物86—氨基—4—(2-溴苯基)—2,3,3a,7a—四氢苯并呋喃—5,5,7(4H)—三碳腈

[0088] 白色固体: Mp: 232.6~233.9°C; yield: 84%; IR (KBr, ν_{max} , cm^{-1}): 33460, 3335, 3208, 2959, 2898, 2202, 1640, 1475, 1445, 1300, 1284, 1241, 1122, 1031, 1002, 951, 924, 847, 745, 682, 659. ^1H NMR (600MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 7.81 (dd, $J=8.1, 1.3\text{Hz}$, 1H, ArH), 7.74 (dd, $J=7.9, 1.6\text{Hz}$, 1H, ArH), 7.62-7.56 (m, 3H, ArH and NH_2), 7.41 (dd, $J=7.7, 1.6\text{Hz}$, 1H, ArH), 4.38 (d, $J=4.9\text{Hz}$, 1H, OCH), 4.06 (d, $J=12.6\text{Hz}$, 1H, ArCH), 3.88 (td, $J=8.3, 6.2\text{Hz}$, 1H, $\text{OCH}_\alpha\text{H}_\beta$), 3.67 (td, $J=8.9, 5.8\text{Hz}$, 1H, $\text{OCH}_\alpha\text{H}_\beta$), 3.02 (dddd, $J=9.8, 8.0, 4.8, 1.8\text{Hz}$, 1H, $\text{CH}_\alpha\text{H}_\beta$), 2.04 (dtd, $J=14.1, 8.6, 6.3\text{Hz}$, 1H, CH), 1.17 (dddd, $J=13.6, 7.9, 5.8, 1.9\text{Hz}$, 1H, $\text{CH}_\alpha\text{H}_\beta$). ^{13}C NMR (151MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 148.73, 134.07, 133.99, 131.66, 129.61, 129.26, 127.57, 118.48, 112.30, 111.73, 75.01, 74.91, 66.18, 45.55, 41.96, 38.77, 29.92. HRMS (TOF-ESI⁺): m/z calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{BrN}_4\text{O}[\text{M}+\text{Na}]^+$, 391.0165, found, 391.0160.

[0089] 化合物96—氨基—4—(4-溴苯基)—2,3,3a,7a—四氢苯并呋喃—5,5,7(4H)—三碳腈

[0090] 白色固体: Mp: 184.2~185.9°C; yield: 80%; IR (KBr, ν_{max} , cm^{-1}): 3437, 3350, 3216, 2957, 2882, 2212, 1654, 1493, 1390, 1283, 1251, 1137, 1074, 1022, 957, 921, 838, 775, 734, 674, 605. ^1H NMR (600MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 7.70 (d, $J=8.5\text{Hz}$, 2H, ArH), 7.54 (d, $J=8.6\text{Hz}$, 2H, ArH), 7.47 (s, 2H, NH_2), 4.36 (d, $J=5.0\text{Hz}$, 1H, OCH), 3.86 (td, $J=8.1, 6.3\text{Hz}$, 1H, $\text{OCH}_\alpha\text{H}_\beta$), 3.71 (d, $J=12.9\text{Hz}$, 1H, ArCH), 3.62 (td, $J=8.7, 5.8\text{Hz}$, 1H, $\text{OCH}_\alpha\text{H}_\beta$), 2.97 (dddd, $J=13.0, 7.7, 5.0, 1.8\text{Hz}$, 1H, $\text{CH}_\alpha\text{H}_\beta$), 2.05 (ddt, $J=10.6, 8.3, 4.3\text{Hz}$, 1H, CH), 1.25 (dddd, $J=15.1, 5.5, 1.8\text{Hz}$, 1H, $\text{CH}_\alpha\text{H}_\beta$). ^{13}C NMR (151MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 148.36, 134.54, 132.19, 123.18, 118.60, 112.46, 112.35, 75.18, 74.77, 65.95, 46.20, 43.02, 37.41, 30.18. HRMS (TOF-ESI⁺): m/z calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{BrN}_4\text{O}[\text{M}+\text{Na}]^+$, 391.0165, found, 391.0158.

[0091] 化合物106—氨基—4—(3—溴苯基)—2,3,3a,7a—四氢苯并呋喃—5,5,7(4H)—三碳腈

[0092] 白色固体;Mp:235.8~236.9℃;yield:81%;IR(KBr, $\nu_{\max}$, cm^{-1}):3441,3344,3277,3237,2950,2886,2854,2210,1656,1616,1571,1476,1388,1288,1244,1180,1049,1003,949,785,763. ^1H NMR(600MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ :7.81(t, $J=1.9\text{Hz}$, 1H, ArH), 7.66(ddd, $J=8.0, 2.1, 1.0\text{Hz}$, 1H, ArH), 7.61(dt, $J=7.8, 1.3\text{Hz}$, 1H, ArH), 7.51-7.43(m, 3H, ArH and NH_2), 4.36(d, $J=5.1\text{Hz}$, 1H, OCH), 3.87(td, $J=8.1, 6.3\text{Hz}$, 1H, OCH_aH_b), 3.73(d, $J=12.9\text{Hz}$, 1H, ArCH), 3.62(td, $J=8.7, 5.7\text{Hz}$, 1H, OCH_aH_b), 3.01(dddd, $J=13.1, 7.5, 5.0, 1.9\text{Hz}$, 1H, CH_aH_b), 2.06(dtd, $J=12.9, 8.5, 6.4\text{Hz}$, 1H, CH), 1.26(dddd, $J=13.8, 11.8, 5.7, 3.0\text{Hz}$, 1H, CH_aH_b). ^{13}C NMR(151MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ :148.31, 137.81, 132.60, 131.33, 122.34, 118.59, 112.39, 112.31, 75.18, 74.75, 65.96, 46.16, 43.06, 37.38, 30.21. HRMS(TOF-ESI $^+$): m/z calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{BrN}_4\text{ONa}[\text{M}+\text{Na}]^+$, 391.0165, found, 391.0169.

[0093] 化合物116—氨基—4—(3,4—二氯苯基)—2,3,3a,7a—四氢苯并呋喃—5,5,7(4H)—三腈

[0094] 白色固体;Mp:208.9~210.5℃;yield:83%;IR(KBr, $\nu_{\max}$, cm^{-1}):3404,3347,3287,3243,2962,2873,2211,1656,1617,1476,1386,1263,1191,1135,1039,1008,955,771. ^1H NMR(600MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ :7.90(d, $J=2.1\text{Hz}$, 1H, ArH), 7.79(d, $J=8.4\text{Hz}$, 1H, ArH), 7.61(dd, $J=8.4, 2.2\text{Hz}$, 1H, ArH), 7.50(s, 2H, NH_2), 4.36(d, $J=5.1\text{Hz}$, 1H, OCH), 3.87(td, $J=8.1, 6.3\text{Hz}$, 1H, OCH_aH_b), 3.82(d, $J=12.9\text{Hz}$, 1H, ArCH), 3.63(td, $J=8.7, 5.7\text{Hz}$, 1H, OCH_aH_b), 3.06-2.97(m, 1H, CH_aH_b), 2.07(dtd, $J=13.1, 8.5, 6.5\text{Hz}$, 1H, CH), 1.28(dddd, $J=13.3, 7.7, 5.6, 1.9\text{Hz}$, 1H, CH_aH_b). ^{13}C NMR(600MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ :148.14, 136.23, 132.62, 131.88, 131.62, 131.44, 130.23, 118.53, 112.33, 112.20, 75.23, 74.71, 65.97, 45.62, 42.91, 37.28, 30.19. HRMS(TOF-ESI $^+$): m/z calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{ONa}[\text{M}+\text{Na}]^+$, 381.0280, found, 381.0285.

[0095] 化合物126—氨基—4—(2,3—二氯苯基)—2,3,3a,7a—四氢苯并呋喃—5,5,7(4H)—三腈

[0096] 白色固体;Mp:249.1~250.7℃;yield:81%;IR(KBr, $\nu_{\max}$, cm^{-1}):3383,3331,3287,3192,2943,2886,2218,1667,1621,1424,1396,1248,1157,1035,1001,955,932,739,671. ^1H NMR(600MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ :7.80(dd, $J=8.0, 1.4\text{Hz}$, 1H, ArH), 7.76(dd, $J=8.0, 1.5\text{Hz}$, 1H, ArH), 7.64-7.57(m, 3H, ArH and NH_2), 4.38(d, $J=4.9\text{Hz}$, 1H, OCH), 4.14(d, $J=12.6\text{Hz}$, 1H, ArCH), 3.87(td, $J=8.3, 6.1\text{Hz}$, 1H, OCH_aH_b), 3.66(td, $J=8.9, 5.9\text{Hz}$, 1H, OCH_aH_b), 3.08-2.98(m, 1H, CH_aH_b), 2.05(dtd, $J=14.2, 8.6, 6.2\text{Hz}$, 1H, CH), 1.17(dddd, $J=13.7, 8.0, 5.8, 1.8\text{Hz}$, 1H, CH_aH_b). ^{13}C NMR(151MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ :148.55, 135.00, 134.25, 133.22, 132.06, 129.47, 128.29, 118.41, 112.07, 111.71, 74.99, 74.94, 66.16, 43.85, 41.90, 38.67, 29.96. HRMS(TOF-ESI $^+$): m/z calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{ONa}[\text{M}+\text{Na}]^+$, 381.0280, found, 381.0275.

[0097] 化合物136—氨基—4—(2—乙炔基苯基)—2,3,3a,7a—四氢苯并呋喃—5,5,7(4H)—三腈

[0098] 白色固体;Mp:219.3~220.9℃;yield:79%;IR(KBr, $\nu_{\max}$, cm^{-1}):3461,3334,3264,

3210, 2959, 2893, 2205, 1642, 1485, 1399, 1251, 1032, 929, 852, 763, 664. ^1H NMR (600MHz, Acetone- d_6) δ : 7.76-7.68 (m, 2H, ArH), 7.34-7.26 (m, 2H, ArH), 6.75 (s, 2H, NH_2), 4.44 (d, $J=5.1\text{Hz}$, 1H, OCH), 3.94 (td, $J=8.4, 5.9\text{Hz}$, 1H, OCH_aH_b), 3.71 (td, $J=8.8, 6.1\text{Hz}$, 1H, OCH_aH_b), 3.64 (d, $J=12.8\text{Hz}$, 1H, ArCH), 3.13 (dddd, $J=13.1, 7.8, 5.2, 2.1\text{Hz}$, 1H, CH_aH_b), 2.94 (s, 1H, CCH), 2.23-2.16 (m, 1H, CH), 1.48 (dddd, $J=13.1, 8.1, 6.1, 2.1\text{Hz}$, 1H, CH_aH_b). ^{13}C NMR (151MHz, Acetone- d_6) δ : 147.96, 136.65, 133.34, 129.79, 129.23, 127.29, 125.16, 116.98, 112.09, 111.30, 84.78, 80.65, 77.84, 74.78, 66.12, 44.22, 42.05, 38.90, 29.79. HRMS (TOF-ESI $^+$): m/z calcd for $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{N}_4\text{O}[\text{M}+\text{H}]^+$, 315.1240; found, 315.1239.

[0099] 化合物146-氨基-4-(3-氰基苯基)-2,3,3a,7a-四氢苯并呋喃-5,5,7(4H)-三碳腈

[0100] 白色固体; Mp: 223.2~224.9 $^{\circ}\text{C}$; yield: 80%; IR (KBr, ν_{max} , cm^{-1}): 3395, 3339, 3272, 3237, 2962, 2933, 2872, 2237, 2205, 1658, 1619, 1396, 1066, 1033, 1001, 962, 690, 615. ^1H NMR (600MHz, DMSO- d_6) δ : 8.10 (d, $J=1.8\text{Hz}$, 1H, ArH), 7.98-7.93 (m, 2H, ArH), 7.72 (t, $J=7.9\text{Hz}$, 1H, ArH), 7.52 (s, 2H, NH_2), 4.37 (d, $J=5.0\text{Hz}$, 1H, OCH), 3.90-3.81 (m, 2H, ArCH and OCH_aH_b), 3.63 (td, $J=8.8, 5.7\text{Hz}$, 1H, OCH_aH_b), 3.13-3.05 (m, 1H, CH_aH_b), 2.07 (dtd, $J=13.0, 8.5, 6.4\text{Hz}$, 1H, CH), 1.23 (dddd, $J=13.4, 7.8, 5.8, 1.9\text{Hz}$, 1H, CH_aH_b). ^{13}C NMR (151MHz, DMSO- d_6) δ : 148.13, 136.75, 133.48, 130.53, 118.89, 118.54, 112.34, 112.15, 74.71, 65.97, 60.21, 46.09, 42.95, 40.15, 40.01, 39.87, 37.10, 30.20. HRMS (TOF-ESI $^+$): m/z calcd for $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_5\text{O}[\text{M}+\text{H}]^+$, 316.1193; found, 316.1198.

[0101] 化合物156-氨基-4-(3-(三氟甲基)苯基)-2,3,3a,7a-四氢苯并呋喃-5,5,7(4H)-三碳腈

[0102] 白色固体; Mp: 252.9~254.1 $^{\circ}\text{C}$; yield: 80%; IR (KBr, ν_{max} , cm^{-1}): 3431, 3356, 3287, 3218, 2945, 2871, 2212, 1660, 1455, 1395, 1332, 1251, 1170, 1132, 1097, 1033, 957, 929, 905, 813, 727, 712, 667, 605. ^1H NMR (600MHz, DMSO- d_6) δ : 7.98 (s, 1H, ArH), 7.92 (d, $J=8.0\text{Hz}$, 1H, ArH), 7.84 (dd, $J=7.5, 1.7\text{Hz}$, 1H, ArH), 7.74 (t, $J=7.8\text{Hz}$, 1H, ArH), 7.50 (s, 2H, NH_2), 4.38 (d, $J=5.1\text{Hz}$, 1H, OCH), 3.92-3.86 (m, 2H, ArCH and OCH_aH_b), 3.63 (td, $J=8.7, 5.8\text{Hz}$, 1H, OCH_aH_b), 3.09 (dddd, $J=13.2, 7.6, 5.1, 1.9\text{Hz}$, 1H, CH_aH_b), 2.07 (dtd, $J=12.9, 8.5, 6.3\text{Hz}$, 1H, CH), 1.24 (dddd, $J=13.3, 7.8, 5.7, 1.9\text{Hz}$, 1H, CH_aH_b). ^{13}C NMR (151MHz, DMSO- d_6) δ : 148.20, 136.51, 130.36, 129.97, 126.46 (d, $J_{\text{C-F}}=4.2\text{Hz}$), 125.35 (d, $J_{\text{C-F}}=272.2\text{Hz}$), 123.55, 118.58, 112.37, 112.25, 75.24, 74.75, 65.99, 46.28, 43.07, 37.24, 30.22. ^{19}F NMR (565MHz, DMSO- d_6) δ : -61.07, -61.15, -61.30. HRMS (TOF-ESI $^+$): m/z calcd for $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{F}_3\text{N}_4\text{O}[\text{M}+\text{H}]^+$, 359.1114; found, 359.1104.

[0103] 化合物166-氨基-4-(4-氟苯基)-2,3,3a,7a-四氢苯并呋喃-5,5,7(4H)-三碳腈

[0104] 白色固体; Mp: 202.6~204.3 $^{\circ}\text{C}$; yield: 70%; IR (KBr, ν_{max} , cm^{-1}): 3352, 3292, 3216, 2933, 2886, 2224, 1666, 1634, 1514, 1394, 1294, 1237, 1164, 1026, 961, 917, 845, 660. ^1H NMR (600MHz, Acetone- d_6) δ : 7.63-7.54 (m, 2H, ArH), 7.20-7.13 (m, 2H, ArH), 6.60 (s, 2H, NH_2), 4.30 (d, $J=5.2\text{Hz}$, 1H, OCH), 3.81 (td, $J=8.3, 6.0\text{Hz}$, 1H, OCH_aH_b), 3.58 (td, $J=8.8, 6.1\text{Hz}$, 1H, OCH_aH_b), 3.50 (d, $J=12.8\text{Hz}$, 1H, ArCH), 2.99 (dddd, $J=13.1, 7.7, 5.1, 2.1\text{Hz}$, 1H, CH_aH_b).

H_B) , 2.06 (dtd, J=13.1, 8.6, 6.0Hz, 1H, CH) , 1.34 (dddd, J=13.1, 8.2, 6.1, 2.1Hz, 1H, CH_aH_B) . ¹³C NMR (151MHz, Acetone-d₆) δ: 163.23 (d, J_{C-F}=247.6Hz) , 147.65, 130.83 (d, J=3.0) , 117.07, 115.80, 115.66, 111.96, 111.84, 77.73, 74.55, 65.85, 46.67, 43.15, 37.92, 29.86. ¹⁹F NMR (565MHz, Acetone-d₆) δ -113.85. HRMS (TOF-ESI⁺) : m/z calcd for C₁₇H₁₄FN₄O [M+H]⁺, 309.1146; found, .309.1140.

[0105] 化合物176-氨基-4-(3-硝基苯基)-2,3,3a,7a-四氢苯并呋喃-5,5,7(4H)-三碳腈

[0106] 白色固体; Mp: 236.2~237.8℃; yield: 89%; IR (KBr, ν_{max}, cm⁻¹) : 3439, 3354, 3283, 2931, 2861, 2213, 1657, 1616, 1534, 1382, 1355, 1052, 717, 607. ¹H NMR (600MHz, Acetone-d₆) δ: 8.45 (t, J=2.0Hz, 1H, ArH) , 8.26 (ddd, J=8.2, 2.3, 1.0Hz, 1H, ArH) , 8.02 (dt, J=7.7, 1.4Hz, 1H, ArH) , 7.74 (t, J=8.0Hz, 1H, ArH) , 6.67 (s, 2H, NH₂) , 4.35 (d, J=5.1Hz, 1H, OCH) , 3.85 (td, J=8.3, 6.0Hz, 1H, OCH_aH_B) , 3.80 (d, J=12.8Hz, 1H, ArCH) , 3.60 (td, J=8.8, 6.1Hz, 1H, OCH_aH_B) , 3.14 (dddd, J=13.1, 7.7, 5.1, 2.1Hz, 1H, CH_aH_B) , 2.18-2.07 (m, 1H, CH) , 1.37 (dddd, J=13.2, 8.2, 6.1, 2.1Hz, 1H, CH_aH_B) . ¹³C NMR 151MHz, Acetone-d₆) δ: 148.55, 147.28, 136.93, 130.46, 124.30, 116.96, 111.75, 111.61, 77.89, 74.50, 65.92, 46.78, 42.78, 37.69, 29.90. HRMS (TOF-ESI⁺) : m/z calcd for C₁₇H₁₄N₅O₃ [M+Na]⁺, 358.0911, found, 358.0912.

[0107] 化合物186-氨基-4-(2,3-二甲基苯基)-2,3,3a,7a-四氢苯并呋喃-5,5,7(4H)-三碳腈

[0108] 白色固体; Mp: 230.9~232.1℃; yield: 90%; IR (KBr, ν_{max}, cm⁻¹) : 3351, 3216, 2933, 2882, 2221, 1757, 1666, 1635, 1518, 1480, 1391, 1291, 1187, 1136, 1088, 1029, 983, 903, 669. ¹H NMR (600MHz, Acetone-d₆) δ: 7.4 (dd, J=6.6, 2.7Hz, 1H, ArH) , 7.15-7.10 (m, 2H, ArH) , 6.57 (s, 2H, NH₂) , 4.31 (d, J=5.1Hz, 1H, OCH) , 3.86 (d, J=12.4Hz, 1H, ArCH) , 3.81 (td, J=8.2, 6.4Hz, 1H, OCH_aH_B) , 3.58 (td, J=8.8, 6.1Hz, 1H, OCH_aH_B) , 2.98 (dddd, J=12.9, 7.7, 5.1, 2.1Hz, 1H, CH_aH_B) , 2.27 (s, 3H, CH₃) , 2.23 (s, 3H, CH₃) , 1.99 (dddd, J=13.3, 8.0, 7.1, 5.3Hz, 1H, CH) , 1.24 (dddd, J=13.2, 8.2, 6.1, 2.1Hz, 1H, CH_aH_B) . ¹³C NMR (151MHz, Acetone-d₆) δ: 148.39, 137.77, 137.49, 133.01, 130.46, 126.05, 125.07, 117.16, 112.21, 111.92, 82.17, 74.89, 69.99, 42.61, 42.02, 39.28, 29.84, 20.50, 15.05. ¹⁹F NMR (565MHz, Chloroform-d) δ: -113.73. HRMS (TOF-ESI⁺) : m/z calcd for C₁₉H₁₉N₄O [M+H]⁺, 319.1553; found, .319.1549.

[0109] 化合物196-氨基-4-(2,4-二氯苯基)-2,3,3a,7a-四氢苯并呋喃-5,5,7(4H)-三碳腈

[0110] 白色固体; Mp: 159.9~261.2℃; yield: 89%; IR (KBr, ν_{max}, cm⁻¹) : 3383, 3338, 3198, 2961, 2885, 2217, 1665, 1620, 1599, 1476, 1392, 1139, 1107, 1033, 1001, 926, 872, 827, 792. ¹H NMR (600MHz, Acetone-d₆) δ: 7.73 (d, J=8.5Hz, 1H, ArH) , 7.60 (d, J=2.2Hz, 1H, ArH) , 7.50 (dd, J=8.5, 2.2Hz, 1H, ArH) , 6.67 (s, 2H, NH₂) , 4.34 (d, J=5.0Hz, 1H, OCH) , 4.08 (d, J=12.6Hz, 1H, ArCH) , 3.85 (td, J=8.4, 6.1Hz, 1H, OCH_aH_B) , 3.62 (td, J=8.8, 6.0Hz, 1H, OCH_aH_B) , 3.01 (dddd, J=12.9, 7.6, 5.1, 2.1Hz, 1H, CH_aH_B) , 2.06 (dddd, J=13.3, 8.9, 8.1, 6.1Hz, 1H, CH) , 1.25 (dddd, J=13.7, 8.1, 6.0, 2.1Hz, 1H, CH_aH_B) . ¹³C NMR (151MHz, Acetone-d₆) δ:

147.63, 137.22, 135.54, 131.42, 130.48, 129.86, 128.41, 116.86, 111.74, 111.15, 77.78, 74.71, 66.04, 42.46, 41.73, 38.77, 29.75. HRMS (TOF-ESI⁺): m/z calcd for C₁₇H₁₂Cl₂N₄ONa [M+Na]⁺, 381.0280, found, 381.0279.

[0111] 化合物206—氨基—4—(2,6—二氟苯基)—2,3,3a,7a—四氢苯并呋喃—5,5,7(4H)—三腈

[0112] 白色固体; Mp: 230.9~232.6℃; yield: 75%; IR (KBr, $\nu_{\max}$, cm⁻¹): 3345, 3295, 3213, 2930, 2225, 1669, 1630, 1588, 1470, 1392, 1273, 1234, 1064, 1026, 992, 959, 921, 795, 751. ¹H NMR (600MHz, Acetone-d₆) δ : 7.51 (tt, J=8.5, 6.3Hz, 1H, ArH), 7.12-7.06 (m, 2H, ArH), 6.69 (s, 2H, NH₂), 4.32 (d, J=4.9Hz, 1H, OCH), 3.85 (td, J=8.5, 5.9Hz, 1H, OCH_aH_b), 3.81 (d, J=12.8Hz, 1H, ArCH), 3.64 (td, J=9.0, 6.0Hz, 1H, OCH_aH_b), 3.30 (dddd, J=12.9, 8.2, 5.0, 1.8Hz, 1H, CH_aH_b), 2.21-2.12 (m, 1H, CH), 1.44-1.36 (m, 1H, CH_aH_b). ¹³C NMR (151MHz, Acetone-d₆) δ : 163.28 (dd, J_{C-F}=9.06, 4.53Hz), 162.98, 161.65 (dd, J_{C-F}=9.06, 4.53Hz), 161.32, 147.98, 132.60 (t, J_{C-F}=11.1Hz), 116.92, 113.16 (dd, J_{C-F}=23.3, 3.6Hz), 113.03, 112.24 (dd, J_{C-F}=23.9, 3.5Hz), 112.08, 111.71, 111.45, 109.98, 77.57, 74.75, 65.97, 41.24, 40.06 (t, J_{C-F}=3.5Hz), 36.89 (d, J_{C-F}=7.9Hz), 29.37. ¹⁹F NMR (565MHz, Chloroform-d) δ : -108.73, -114.77. HRMS (TOF-ESI⁺): m/z calcd for C₁₇H₁₃F₂N₄O [M+H]⁺, 327.1052; found, 327.1055.

[0113] 化合物216—氨基—4—(2,5—二氯苯基)—2,3,3a,7a—四氢苯并呋喃—5,5,7(4H)—三腈

[0114] 白色固体; Mp: 263.7~264.9℃; yield: 89%; IR (KBr, $\nu_{\max}$, cm⁻¹): 3456, 3329, 3207, 2930, 2903, 2205, 1642, 1466, 1392, 1102, 1027, 924, 826. ¹H NMR (600MHz, Acetone-d₆) δ : 7.74 (d, J=2.5Hz, 1H, ArH), 7.55 (d, J=8.6Hz, 1H, ArH), 7.45 (dd, J=8.7, 2.5Hz, 1H, ArH), 6.69 (s, 2H, NH₂), 4.34 (d, J=5.1Hz, 1H, OCH), 4.10 (d, J=12.6Hz, 1H, ArCH), 3.86 (td, J=8.4, 6.1Hz, 1H, OCH_aH_b), 3.63 (td, J=8.9, 6.0Hz, 1H, OCH_aH_b), 3.07 (dddd, J=12.9, 8.1, 5.1, 2.1Hz, 1H, CH_aH_b), 2.10 (dddd, J=13.3, 9.0, 8.1, 6.1Hz, 1H, CH), 1.27 (dddd, J=13.6, 8.1, 6.0, 2.1Hz, 1H, CH_aH_b). ¹³C NMR (151MHz, Acetone-d₆) δ : 147.54, 134.88, 134.37, 133.44, 131.74, 130.92, 129.21, 116.85, 111.70, 111.07, 77.80, 74.69, 66.07, 42.82, 41.67, 38.70, 29.80. HRMS (TOF-ESI⁺): m/z calcd for C₁₇H₁₂Cl₂N₄ONa [M+Na]⁺, 381.0280, found, 381.0275.

[0115] 化合物226—氨基—4—丁基—2,3,3a,7a—四氢苯并呋喃—5,5,7(4H)—三碳腈

[0116] 白色固体; Mp: 200.0~201.1℃; yield: 65%; IR (KBr, $\nu_{\max}$, cm⁻¹): 3342, 3262, 3232, 2935, 2869, 2205, 1652, 1596, 1463, 1419, 1317, 1248. ¹H NMR (600MHz, Acetone-d₆) δ : 6.46 (s, 2H, NH₂), 4.14 (d, J=5.5Hz, 1H, OCH), 3.84 (td, J=8.2, 5.9Hz, 1H, OCH_aH_b), 3.60 (td, J=8.5, 6.2Hz, 1H, OCH_aH_b), 2.31 (ddq, J=11.8, 5.5, 2.7Hz, 1H, CH), 2.21 (dtd, J=12.9, 8.3, 6.0Hz, 1H, CH), 2.12 (dt, J=12.0, 4.7Hz, 1H, CH), 1.90-1.84 (m, 1H, CH), 1.75-1.65 (m, 2H, CH₂), 1.57-1.49 (m, 2H, CH₂), 1.30 (ddt, J=14.9, 7.4, 4.0Hz, 2H, CH₂), 0.83 (m, 3H, CH₃). ¹³C NMR (151MHz, Acetone-d₆) δ : 147.33, 116.90, 113.01, 112.14, 78.16, 74.21, 65.88, 41.90, 41.39, 39.70, 31.42, 30.34, 29.71, 22.66, 13.13; HRMS (TOF-ESI⁺): m/z calcd for C₁₅H₁₉N₄O [M+H]⁺, 270.1553; found, 270.1553.

[0117] 化合物236—氨基—4—环己基—2,3,3a,7a—四氢苯并呋喃—5,5,7(4H)—三碳腈

[0118] 白色固体;Mp:160.0~161.3℃;yield:67%;IR(KBr, $\nu_{\max}$, cm^{-1}):3349,3216,2939,2860,2210,1640,1451,1385,1069,1031. ^1H NMR(600MHz, Acetone- d_6) δ :6.51(s, 2H, NH_2), 4.67(d, $J=7.0\text{Hz}$, 1H, OCH), 3.84(dd, $J=8.4, 6.0\text{Hz}$, 2H, OCH_2), 2.94(dddd, $J=10.9, 8.6, 7.0, 3.7\text{Hz}$, 1H, CH), 2.64(dd, $J=8.8, 3.7\text{Hz}$, 1H, CH), 2.19(dd, $J=12.2, 5.1\text{Hz}$, 2H, CH_2), 1.93-1.87(m, 4H, CH_2), 1.75-1.68(m, 2H, CH_2), 1.41(d, $J=3.1\text{Hz}$, 1H, CH), 1.40-1.37(m, 2H, CH_2), 1.29(d, $J=2.6\text{Hz}$, 1H, CH) 1.29-1.24((dd, $J=3.6, 2.6\text{Hz}$, 2H, CH_2). ^{13}C NMR(151MHz, Acetone- d_6) δ :144.80, 116.34, 114.66, 112.97, 82.03, 73.78, 65.85, 45.36, 41.64, 40.28, 36.73, 32.33, 29.97, 25.90, 25.76, 23.79. HRMS(TOF-ESI $^+$): m/z calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{N}_4\text{O}[\text{M}+\text{H}]^+$, 297.1710; found, 297.1707.

[0119] 化合物246—氨基—4—(2—氯—6—氟苯基)—2,3,3a,7a—四氢苯并呋喃—5,5,7(4H)—三碳腈

[0120] 白色固体;Mp:202.9~204.0℃;yield:76%;IR(KBr, $\nu_{\max}$, cm^{-1}):3464,3341,3214,2956,2894,2209,1646,1612,1581,1458,1390,1248,1069,1029,903,792. ^1H NMR(600MHz, Acetone- d_6) δ :7.47(td, $J=8.2, 5.7\text{Hz}$, 1H, ArH), 7.39(dt, $J=8.1, 1.1\text{Hz}$, 1H, ArH), 7.22(dddd, $J=11.5, 8.4, 1.3\text{Hz}$, 1H, ArH), 6.69(s, 2H, NH_2), 4.34(d, $J=4.8\text{Hz}$, 1H, OCH), 4.16(d, $J=12.6\text{Hz}$, 1H, ArCH), 3.85(td, $J=8.4, 6.3\text{Hz}$, 1H, $\text{OCH}_2\text{H}_\text{P}$), 3.66(td, $J=8.9, 5.7\text{Hz}$, 1H, $\text{OCH}_2\text{H}_\text{P}$), 3.31(dtd, $J=14.7, 5.0, 2.0\text{Hz}$, 1H, $\text{CH}_2\text{H}_\text{P}$), 2.13(dddd, $J=13.3, 9.1, 8.0, 6.3\text{Hz}$, 1H, CH), 1.32(dddd, $J=13.5, 7.9, 5.7, 1.9\text{Hz}$, 1H, $\text{CH}_2\text{H}_\text{P}$). ^{13}C NMR(151MHz, Acetone- d_6) δ :162.51(d, $J_{\text{C-F}}=252.2\text{Hz}$), 161.96, 148.42, 137.74(d, $J=6.0\text{Hz}$), 132.35(d, $J=10.6\text{Hz}$), 126.66(d, $J=3.0\text{Hz}$), 119.72(d, $J=15.1\text{Hz}$), 116.94, 116.32(d, $J=24.2\text{Hz}$), 111.48(d, $J=28.7\text{Hz}$), 77.45, 74.93, 66.13, 43.75, 40.62, 37.38, 29.40. HRMS(TOF-ESI $^+$): m/z calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{ClFN}_4\text{O}[\text{M}+\text{H}]^+$, 343.0756; found, 343.0758.

[0121] 化合物256—氨基—4—(萘—2—基)—2,3,3a,7a—四氢苯并呋喃—5,5,7(4H)—三碳腈

[0122] 白色固体;Mp:225.7~227.1℃;yield:89%;IR(KBr, $\nu_{\max}$, cm^{-1}):3354,3211,3066,2933,2208,1685,1621,1396,1258,1030. ^1H NMR(600MHz, Acetone- d_6) δ :8.08(d, $J=1.9\text{Hz}$, 1H, ArH), 7.92(d, $J=8.5\text{Hz}$, 1H, ArH), 7.88-7.84(m, 2H, ArH), 7.65(dd, $J=8.6, 1.9\text{Hz}$, 1H, ArH), 7.48-7.44(m, 2H, ArH), 6.61(s, 2H, NH_2), 4.36(d, $J=5.1\text{Hz}$, 1H, OCH), 3.84(td, $J=8.4, 6.0\text{Hz}$, 1H, $\text{OCH}_2\text{H}_\text{P}$), 3.63(d, $J=12.5\text{Hz}$, 1H, ArCH), 3.61-3.57(m, 1H, $\text{OCH}_2\text{H}_\text{P}$), 3.16(dddd, $J=13.1, 7.7, 5.1, 2.1\text{Hz}$, 1H, $\text{CH}_2\text{H}_\text{P}$), 2.12-2.04(m, 1H, CH), 1.40(dddd, $J=13.7, 8.2, 6.1, 2.1\text{Hz}$, 1H, $\text{CH}_2\text{H}_\text{P}$). ^{13}C NMR(151MHz, Acetone- d_6) δ :147.84, 133.75, 133.28, 132.15, 128.66, 128.20, 127.73, 126.94, 126.69, 117.09, 112.07, 112.02, 77.92, 74.66, 65.93, 47.70, 43.21, 37.98, 29.99. HRMS(TOF-ESI $^+$): m/z calcd for $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{ONa}[\text{M}+\text{Na}]^+$, 363.1216; found, 363.1216.

[0123] 化合物267—氨基—5—(4—氯苯基)—3,4,4a,8a—四氢—2H—色烯—6,6,8(5H)—三碳腈

[0124] 白色固体;Mp:249.7~251.0℃;yield:84%;IR(KBr, $\nu_{\max}$, cm^{-1}):3405,3341,3278,

3238, 2955, 2861, 2206, 1654, 1621, 1496, 1388, 1094, 1059, 1034, 889, 836, 764. ^1H NMR (600MHz, Acetone- d_6) δ : 7.64-7.40 (m, 4H, ArH), 6.67 (s, 2H, NH_2), 4.12 (d, $J=2.6\text{Hz}$, 1H, OCH), 3.96 (d, $J=12.3\text{Hz}$, 1H, ArCH), 3.82-3.75 (m, 1H, OCH_aH_b), 3.39 (dtd, $J=12.4, 11.4, 2.3\text{Hz}$, 1H, OCH_aH_b), 2.37 (ddt, $J=12.3, 4.9, 2.4\text{Hz}$, 1H, CH), 1.67 (tt, $J=14.0, 4.5\text{Hz}$, 1H, CH_aH_b), 1.53 (dt, $J=14.2, 3.2\text{Hz}$, 1H, CH_aH_b), 1.26 (dtd, $J=13.6, 9.3, 4.6\text{Hz}$, 1H, CH_aH_b), 1.08-0.98 (m, 1H, CH_aH_b). ^{13}C NMR (151MHz, Acetone- d_6) δ : 147.10, 134.80, 132.60, 129.00, 117.37, 112.37, 112.31, 80.41, 72.37, 67.98, 44.72, 43.63, 32.76, 24.79, 20.06. HRMS (TOF-ESI $^+$): m/z calcd for $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{ClN}_4\text{ONa}[\text{M}+\text{Na}]^+$, 361.0827, found, 361.0822.

[0125] 化合物277-氨基-5-(4-甲氧基苯基)-3,4,4a,8a-四氢-2H-色烯-6,6,8(5H)-三腈

[0126] 白色固体; Mp: 121.3~122.5 $^{\circ}\text{C}$; yield: 80%; IR (KBr, ν_{max} , cm^{-1}): 3442, 3350, 3231, 2952, 2864, 2207, 1635, 1622, 1615, 1516, 1464, 1445, 1252, 1182, 1101, 1035, 938, 889, 844, 838. ^1H NMR (600MHz, Acetone- d_6) δ : 7.15 (d, $J=8.5\text{Hz}$, 2H, ArH), 7.00-6.92 (m, 2H, ArH), 6.43 (s, 2H, NH_2), 4.17-4.10 (m, 2H, OCH, OCH_aH_b), 3.80 (s, 3H, ArOCH $_3$), 3.66 (td, $J=11.8, 2.5\text{Hz}$, 1H, OCH_aH_b), 3.33 (d, $J=10.1\text{Hz}$, 1H, ArCH), 1.76-1.73 (m, 1H, CH), 1.70 (m, 2H, CH_2), 1.49-1.41 (m, 1H, CH_aH_b), 1.32-1.25 (m, 1H, CH_aH_b). ^{13}C NMR (151MHz, Acetone- d_6) δ : 159.32, 143.46, 132.03, 129.37, 116.62, 114.15, 112.27, 83.05, 78.30, 68.27, 54.66, 46.32, 41.76, 41.69, 26.47, 24.84. HRMS (TOF-ESI $^+$): m/z calcd for $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{BrN}_4\text{O}_2[\text{M}+\text{H}]^+$, 335.1503; found, 335.1500.

[0127] 化合物287-氨基-5-(4-氟苯基)-3,4,4a,8a-四氢-2H-色烯-6,6,8(5H)-三腈。

[0128] 化合物297-氨基-5-(对甲苯基)-3,4,4a,8a-四氢-2H-色烯-6,6,8(5H)-三腈。

[0129] 化合物307-氨基-5-(4-硝基苯基)-3,4,4a,8a-四氢-2H-色烯-6,6,8(5H)-三腈。

[0130] 化合物317-氨基-5-苯基-3,4,4a,8a-四氢-2H-色烯-6,6,8(5H)-三碳腈。

[0131] 化合物327-氨基-5-(2,3-二甲基苯基)-3,4,4a,8a-四氢-2H-色烯-6,6,8(5H)-三腈。

[0132] 化合物337-氨基-5-环己基-3,4,4a,8a-四氢-2H-色烯-6,6,8(5H)-三碳腈。

[0133] 化合物347-氨基-5-(2,4-二氯苯基)-3,4,4a,8a-四氢-2H-色烯-6,6,8(5H)-三腈。

[0134] 化合物357-氨基-5-(2-乙炔基苯基)-3,4,4a,8a-四氢-2H-色烯-6,6,8(5H)-三腈。

[0135] 化合物367-氨基-5-(4-(三氟甲基)苯基)-3,4,4a,8a-四氢-2H-色烯-6,6,8(5H)-三腈。

[0136] 化合物377-氨基-5-(2-氯-6-氟苯基)-3,4,4a,8a-四氢-2H-色烯-

6,6,8 (5H) -三腈。

[0137] 化合物38 6-氨基-8-苯基-2,3,8,8a-四氢苯并[b][1,4]二恶英-5,7,7 (4aH) -三腈。

[0138] 化合物39 6-氨基-8-(对甲苯基)-2,3,8,8a-四氢苯并[b][1,4]二恶英-5,7,7 (4aH) -三碳腈。

[0139] 化合物40 6-氨基-8-(4-溴苯基)-2,3,8,8a-四氢苯并[b][1,4]二恶英-5,7,7 (4aH) -三碳腈。

[0140] 化合物41 6-氨基-7a-甲基-4-苯基-2,3,3a,7a-四氢苯并呋喃-5,5,7 (4H) -三碳腈。

[0141] 化合物42 7-氨基-5-(萘-2-基)-3,4,4a,8a-四氢-2H-色烯-6,6,8 (5H) -三腈。

[0142] 化合物43 6-氨基-8-(萘-2-基)-2,3,8,8a-四氢苯并[b][1,4]二恶英-5,7,7 (4aH) -三碳腈。

[0143] 化合物44 7-氨基-6-氰基-5-苯基二乙基-3,4,4a,5,6,8a-六氢-2H-色烯-6,8-二羧酸酯。

[0144] 化合物45二乙基6-氨基-7-氰基-8-苯基-2,3,4a,7,8,8a-六氢苯并[b][1,4]二恶英-5,7-二羧酸酯。

[0145] 化合物1-化合物45均为白色固体。

[0146] 本发明不局限于上述可选实施方式,任何人在本发明的启示下都可得出其他各种形式的产品,但不论在其形状或结构上作任何变化,凡是落入本发明权利要求界定范围内的技术方案,均落在本发明的保护范围之内。