



〔12〕发明专利申请公开说明书

[11] CN 86 1 04207 A

〔43〕公开日 1987年4月1日

[21]申请号 86 1 04207

〔22〕申请日 86.6.19

〔30〕优先权

[32]85.6.20 [33]美国 [31]747, 142

[32]85.6.20 [33]美国 [31]746,911

(71) 申请人 FMC 有限公司

地址 美国宾夕法尼亚州19103费拉德尔菲亚
市马格特街2000号

[72]发明人 安东尼·约瑟夫·马蒂内兹
托马斯·杰拉德库林

〔74〕专利代理机构 上海专利事务所

代理人 王孙佳 徐志奇

C07D 275 / 02

C07D 285/04

C07D 333/16

C07D 261/00

C07D 207/34,
207/404, 307/40,

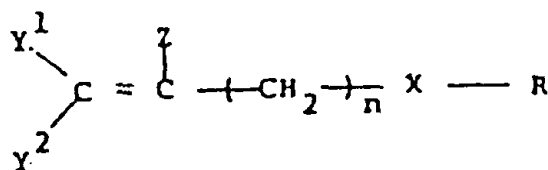
C07C 71/00,
161/00,

A01N 43/00,
37/00

[54]发明名称 多卤烯烃衍生物的杀虫用途

[57]摘要

下列结构式的多卤烯烃化合物:



其中X是硫、氧、氮或亚甲基, Y¹和Y²分别是氟、氯或溴, Z是氢或同Y¹或Y²一样, 且n是1-4。这些化合物显示出抗植物线虫和蠕虫的活性, 这是动物驱蠕虫活性的指示物, 因此在农业和兽医实践中都是有用的。

1. 具有
$$\begin{array}{c} Y^1 \\ \diagdown \\ C \\ \diagup \\ Y^2 \end{array} = \begin{array}{c} Z \\ | \\ C \end{array} - \left(CH_2 \right)_n - X - R$$
 结构的作为杀虫剂

如线虫和蠕虫的多卤烯烃化合物的用途，其特征在于
其中 X 是硫、氧、氮或亚甲基，Y¹和 Y²分别是氟、氯或溴，Z 是氢或同 Y¹或 Y²一样，且 n 是 1-4，只要：

(A) 当 X 是硫时，R 是噻唑基、任意取代的噻吩基、任意取代的硫代萘基、任意取代的噻唑啉基、任意取代的噻二唑基、任意取代的噻二唑基或 3,4,4-三氟-3-丁烯基氧代碳酸酯甲基，

(B) 当 X 是氧时，R 是 C(O)R'，其中 R' 是全氟烷基，任意取代的苯基、任意取代的噻吩基，任意取代的呋喃基、任意取代的吡咯基或二氢噻唑基硫代甲基，

(C) 当 X 是氮时，带有氮的 R 是一种异硫氰酸盐、琥珀酰亚胺或糖精基团，且

(D) 当 X 是亚甲基时，R 是羟基。

2. 根据权利要求 1 所述的结构式的化合物，其特征在于其中 X 是硫。

3. 根据权利要求 1 所述的结构式的化合物，其特征在于其中 X 是硫，且 R 是一种噻唑基基团。

4. 根据权利要求 3 所述的结构式的化合物，其特征在于其为 2-(3,4,4-三氟-3-丁烯基硫代)噻唑或 2-(2,3,3-三氟-2-丙烯基硫代)噻唑。

5. 根据权利要求 1 所述的结构式的化合物，其特征在于其中 X 是

硫和 R 是在一个环中的碳原子上取代的一个噻二唑基或噁二唑基基团。

6. 根据权利要求 5 所述的被取代的噻二唑基化合物，其特征在于其中取代基 R^2S- ，其中 R^2 是 3,4,4-三氟-3-丁烯基、用卤素或硝基任意取代的苯基甲基、或用卤素或硝基任意取代的苯基硫代甲基。

7. 根据权利要求 3 所述的被取代的噻二唑基化合物，其特征在于其中取代基是碘。

8. 根据权利要求 5 所述的被取代的噻二唑基化合物，其特征在于其中取代基 (R^3) 是任意被取代的芳基、芳基烷基、芳氧基烷基、烷基硫代、卤代烷基硫代、氰基烷基硫代、芳基烷基硫代、芳氧基烷基硫代、芳基硫代烷基硫代、任意被取代的杂环烷基硫代、链烯基硫代、卤代链烯基硫代、卤代环烷基链烯基硫代、或用分别选自烷基、烷基羰基、卤代烷基羰基、任意被取代的芳基、芳基氨基羰基、芳基烷基羰基、芳基烷氧基羰基和 3-(2,2-二氯乙烯基)-2,2-二甲基环丙烷羰基的基团单取代或双取代的一种氨基基团。

9. 根据权利要求 5 所述的被取代的噁二唑基化合物，其特征在于其中取代基 (R^4) 是任意被取代的芳基或用氯、氟、烷基、卤代烷基、烷氧基或硝基取代的一种芳基烷基基团。

10. 根据权利要求 5 所述的被取代的噁二唑基化合物，其特征在于其中取代基 (R^5) 是烷基、卤代烷基、任意被取代的芳基、芳基烷基、芳氧基烷基、芳基硫代烷基、任意被取代的杂环烷基、芳基链烯基或炔基。

11. 根据权利要求 2 所述的化合物，其特征在于其选自：

2-(3,4,4-三氟-3-丁烯基硫代)噻吩、

2-(3,4,4-三氟-3-丁烯基硫代)-4,5-二氢噻唑、

2-甲基硫代-5-(3,4,4-三氟-3-丁烯基硫代)-1,3,4-噻二唑、

2-(1,1,3,3-四甲基丁基硫代)-5-(3,4,4-三氟-3-丁烯基硫代)-1,3,4-噻二唑、

2,5-二(3,4,4-三氟-3-丁烯基硫代)-1,3,4-噻二唑、

2-环丙基甲基硫代-5-(3,4,4-三氟-3-丁烯基硫代)-1,3,4-噻二唑、

3-氟-5-(3,4,4-三氟-3-丁烯基硫代)-1,2,4-噻二唑、

2-(4-氯苯基)-5-(3,4,4-三氟-3-丁烯基硫代)-1,3,4-噻二唑、

3,5-二(3,4,4-三氟-3-丁烯基硫代)-1,2,4-噻二唑、

3-(4-硝基苯基甲基硫代)-5-(3,4,4-三氟-3-丁烯基硫代)-1,2,4-噻二唑、

2-(2-氟乙基硫代)-3-(3,4,4-三氟-3-丁烯基硫代)-1,3,4-噻二唑、

2-(2-氟基乙基硫代)-5-(3,4,4-三氟-3-丁烯基硫代)-1,3,4-噻二唑、

2-丙基硫代-5-(3,4,4-三氟-3-丁烯基硫代)-1,3,4-噻二唑、

2-(1-甲基乙基硫代)-5-(3,4,4-三氟-3-丁烯基硫代)-1,3,4-噻二唑、

2-(2-丙烯基硫代)-5-(3,4,4-三氟-3-丁烯基硫代)-1,3,4-噻二唑、

2-苯基甲基硫代-5-(3,4,4-三氟-3-丁烯基硫代)-1,3,4-噻二唑、

2-(4-溴苯基甲基硫代)-5-(3,4,4-三氟-3-丁烯基硫代)-1,3,4-噻二唑、

2-(2-氟苯基甲基硫代)-5-(3,4,4-三氟-3-丁烯基硫代)-1,3,4-噻二唑、

2-(4-硝基苯基甲基硫代)-5-(3,4,4-三氟-3-丁烯基硫代)-

1,3,4-噻二唑、

2-(2-噻吩基甲基硫代)-5-(3,4,4-三氟-3-丁烯基硫代)-

1,3,4-噻二唑、

2-(4-氯苯基)-5-(3,4,4-三氟-3-丁烯基硫基)-1,3,4-噻二唑、

3-(4-氟苯基甲基)-5-(3,4,4-三氟-3-丁烯基硫基)-1,2,4-噁二唑、

3-(4-氯苯基)-5-(3,4,4-三氟-3-丁烯基硫代)-1,2,4-噁二唑、

3-(4-硝基苯基)-5-(3,4,4-三氟-3-丁烯基硫代)-1,2,4-噁二唑、

2-丙基-5-(3,4,4-三氟-3-丁烯基硫代)-1,3,4-噁二唑、

2-苯基甲基-5-(3,4,4-三氟-3-丁烯基硫代)-1,3,4-噁二唑、

2-(4-氯苯基甲基)-5-(3,4,4-三氟-3-丁烯基硫代)-1,3,4-噁二唑、

2-(2-氟苯基甲基)-5-(3,4,4-三氟-3-丁烯基硫代)-1,3,4-噁二唑、

2-(4-氟苯基甲基)-5-(3,4,4-三氟-3-丁烯基硫代)-1,3,4-噁二唑、

2-(2,4-二氟苯基甲基)-5-(3,4,4-三氟-3-丁烯基硫代)-1,3,4-噁二唑、

2-(2-苯基乙基)-5-(3,4,4-三氟-3-丁烯基硫代)-1,3,4-噁二唑、

2-(3-氯苯基)-5-(3,4,4-三氟-3-丁烯基硫代)-1,3,4-噁二唑、

2-(4-溴苯基)-5-(3,4,4-三氟-3-丁烯基硫代)-1,3,4-噁二唑、

2-(4-氟苯基)-5-(3,4,4-三氟-3-丁烯基硫代)-1,3,4-噁二唑、

2-(3,4,4-三氟-3-丁烯基硫代)噻唑和

2-(2,3,3- 三氟-2- 丁烯基硫代) 噻唑。

12. 根据权利要求1 所述的结构式的化合物，其特征在于其中 X 是氧。

13. 根据权利要求12所述的化合物，其特征在于其选自：(3,4,4- 三氟-3- 丁烯基) 五氟丙酸盐单二乙基醚合物、

(3,4,4- 三氟-3- 丁烯基) 七氯丁酸盐、

(3,4,4- 三氟-3- 丁烯基)4- 氯苯甲酸盐、

(3,4,4- 三氟-3- 丁烯基)2- 噻吩羧酸盐、

(3,4,4- 三氟-3- 丁烯基)5- 硝基-2- 呋喃羧酸盐、

(3,4,4- 三氟-3- 丁烯基)2- 吡咯羧酸盐和

(3,4,4- 三氟-3- 丁烯基)[2-(4,5- 二氢噻唑基) 硫代] 乙酸盐。

14. 根据权利要求1 所述的结构式的化合物，其特征在于其中 X 是氮。

15. 根据权利要求14所述的化合物，其特征在于其选自：(3,4,4- 三氟-3- 丁烯基) 异硫氰酸盐、

N-(3,4,4-三氟-3- 丁烯基) 琥珀酰亚胺和

N-(3,4,4-三氟-3- 丁烯基) 糖精。

16. 根据权利要求1 所述的结构式的化合物，其特征在于其中 X 是亚甲基。

17. 根据权利要求16所述的一种化合物，其特征在于其是4,5,5- 三氟-4- 五亚乙基六胺-1- 醇。

18. 一种防治线虫的方法，其特征在于将杀线虫有效数量的权利要求1 的一种化合物应用于需要防治的地方。

19. 一种防治线虫的方法，其特征在于将杀线虫有效数量的权利要求2 的一种化合物应用于需要防治的地方。

20. 一种防治线虫的方法，其特征在于将杀线虫有效数量的权利要求3的一种化合物应用于需要防治的地方。

21. 一种防治线虫的方法，其特征在于将杀线虫有效数量的权利要求4的一种化合物应用于需要防治的地方。

22. 一种防治线虫的方法，其特征在于将杀线虫有效数量的权利要求5的一种化合物应用于需要防治的地方。

23. 一种防治线虫的方法，其特征在于将杀线虫有效数量的权利要求6的一种化合物应用于需要防治的地方。

24. 一种防治线虫的方法，其特征在于将杀线虫有效数量的权利要求8的一种化合物应用于需要防治的地方。

25. 一种防治线虫的方法，其特征在于将杀线虫有效数量的权利要求9的一种化合物应用于需要防治的地方。

26. 一种防治线虫的方法，其特征在于将杀线虫有效数量的权利要求10的一种化合物应用于需要防治的地方。

27. 一种防治线虫的方法，其特征在于将杀线虫有效数量的权利要求11的至少一种化合物应用于需要防治的地方。

28. 一种防治线虫的方法，其特征在于将杀线虫有效数量的权利要求12的一种化合物应用于需要防治的地方。

29. 一种防治线虫的方法，其特征在于将杀线虫有效数量的权利要求13的一种化合物应用于需要防治的地方。

30. 一种防治线虫的方法，其特征在于将杀线虫有效数量的权利要求14的一种化合物应用于需要防治的地方。

31. 一种防治线虫的方法，其特征在于将杀线虫有效数量的权利要求15的一种化合物应用于需要防治的地方。

32. 一种防治线虫的方法，其特征在于将杀线虫有效数量的权利

要求16的一种化合物应用于需要防治的地方。

33. 一种防治线虫的方法，其特征在于将杀线虫有效数量的权利要求17的一种化合物应用于需要防治的地方。

34. 一种杀线虫剂的组成，其特征在于杀线虫有效量的权利要求1的一种化合物在一种农业上可接受的载体之中。

35. 一种杀线虫剂的组成，其特征在于杀线虫有效量的权利要求2的一种化合物在一种农业上可接受的载体之中。

36. 一种杀线虫剂的组成，其特征在于杀线虫有效量的权利要求3的一种化合物在一种农业上可接受的载体之中。

37. 一种杀线虫剂的组成，其特征在于杀线虫有效量的权利要求4的一种化合物在一种农业上可接受的载体之中。

38. 一种杀线虫剂的组成，其特征在于杀线虫有效量的权利要求5的一种化合物在一种农业上可接受的载体之中。

39. 一种杀线虫剂的组成，其特征在于杀线虫有效量的权利要求6的一种化合物在一种农业上可接受的载体之中。

40. 一种杀线虫剂的组成，其特征在于杀线虫有效量的权利要求8的一种化合物在一种农业上可接受的载体之中。

41. 一种杀线虫剂的组成，其特征在于杀线虫有效量的权利要求9的一种化合物在一种农业上可接受的载体之中。

42. 一种杀线虫剂的组成，其特征在于杀线虫有效量的权利要求10的一种化合物在一种农业上可接受的载体之中。

43. 一种杀线虫剂的组成，其特征在于杀线虫有效量的权利要求11的至少一种化合物在一种农业上可接受的载体之中。

44. 一种杀线虫剂的组成，其特征在于杀线虫有效量的权利要求12的一种化合物在一种农业上可接受的载体之中。

45. 一种杀线虫剂的组成，其特征在于杀线虫有效量的权利要求13的一种化合物在一种农业上可接受的载体之中。

46. 一种杀线虫剂的组成，其特征在于杀线虫有效量的权利要求14的一种化合物在一种农业上可接受的载体之中。

47. 一种杀线虫剂的组成，其特征在于杀线虫有效量的权利要求15的一种化合物在一种农业上可接受的载体之中。

48. 一种杀线虫剂的组成，其特征在于杀线虫有效量的权利要求16的一种化合物在一种农业上可接受的载体之中。

49. 一种杀线虫剂的组成，其特征在于杀线虫有效量的权利要求17的一种化合物在一种农业上可接受的载体之中。

50. 一种可感染动物的蠕虫的防治方法，其特征在于将一种驱蠕虫有效量的权利要求1 的一种化合物给动物施用。

51. 一种可感染动物的蠕虫的防治方法，其特征在于将一种驱蠕虫有效量的权利要求2 的一种化合物给动物施用

52. 一种可感染动物的蠕虫的防治方法，其特征在于将一种驱蠕虫有效量的权利要求3 的一种化合物给动物施用。

53. 一种可感染动物的蠕虫的防治方法，其特征在于将一种驱蠕虫有效量的权利要求4 的一种化合物给动物施用。

54. 一种可感染动物的蠕虫的防治方法，其特征在于将一种驱蠕虫有效量的权利要求5 的一种化合物给动物施用。

55. 一种可感染动物的蠕虫的防治方法，其特征在于将一种驱蠕虫有效量的权利要求6 的一种化合物给动物施用。

56. 一种可感染动物的蠕虫的防治方法，其特征在于将一种驱蠕虫有效量的权利要求8 的一种化合物给动物施用。

57. 一种可感染动物的蠕虫的防治方法，其特征在于将一种驱蠕

虫有效量的权利要求9的一种化合物给动物施用。

58. 一种可感染动物的蠕虫的防治方法，其特征在于将一种驱蠕虫有效量的权利要求10的一种化合物给动物施用。

59. 一种可感染动物的蠕虫的防治方法，其特征在于将一种驱蠕虫有效量的权利要求11的一种化合物给动物施用。

60. 一种驱蠕虫剂组成，其特征在于它是将有效量的权利要求1的一种化合物与一种药物学上可接受的载体混合在一起。

61. 一种驱蠕虫剂组成，其特征在于它是将有效量的权利要求2的一种化合物与一种药物学上可接受的载体混合在一起。

62. 一种驱蠕虫剂组成，其特征在于它是将有效量的权利要求3的一种化合物与一种药物学上可接受的载体混合在一起。

63. 一种驱蠕虫剂组成，其特征在于它是将有效量的权利要求4的一种化合物与一种药物学上可接受的载体混合在一起。

64. 一种驱蠕虫剂组成，其特征在于它是将有效量的权利要求5的一种化合物与一种药物学上可接受的载体混合在一起。

65. 一种驱蠕虫剂组成，其特征在于它是将有效量的权利要求6的一种化合物与一种药物学上可接受的载体混合在一起。

66. 一种驱蠕虫剂组成，其特征在于它是将有效量的权利要求8的一种化合物与一种药物学上可接受的载体混合在一起。

67. 一种驱蠕虫剂组成，其特征在于它是将有效量的权利要求9的一种化合物与一种药物学上可接受的载体混合在一起。

68. 一种驱蠕虫剂组成，其特征在于它是将有效量的权利要求10的一种化合物与一种药物学上可接受的载体混合在一起。

69. 一种驱蠕虫剂组成，其特征在于它是将有效量的权利要求11的一种化合物与一种药物学上可接受的载体混合在一起。

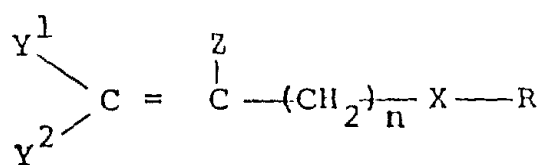
多卤烯烃衍生物的杀虫用途

本发明涉及杀虫剂多卤烯烃衍生物以及对付土壤和植物系统，特别是农作物中线虫的侵害和对付全部或部分由线虫所引起的植物毁灭性的疾病的用途。本发明进一步涉及本化合物的蠕虫应用。

美国专利第3,513,172-布洛克 (Brokke) 和其分案专利揭示了结构式为 $F_2C=CFCH_2CH_2-R$ 的杀线虫剂三氟丁烯基衍生物，其中 R 选自包含某些杂环如 2-噻代-4-烷基噻唑基的各种取代基。这些和其它专利反映工业和政府机构正在努力寻找对付线虫和线虫引起的植物疾病的化学药品并使它商品化，从而降低由线虫侵害所导致的很大的经济损失。

现在已发现一类新的多卤烯烃衍生物，它具有高的杀线虫剂活性和良好的土壤可流动性。另外，这些化合物显示出可防治各种各样线虫以及在某些情况下可显示出系统的活性。此化合物对防治蠕虫也是有效的。这是动物驱虫活性的指示物。

本发明的新型的杀线虫剂的化合物是结构式为 (I) 的多卤烯烃衍生物：



其中 X 是硫、氧、氮或亚甲基， Y^1 和 Y^2 分别是氟、氯或溴，Z 是氢或同 Y^1 或 Y^2 一样，且 n 是 1-4，最好是 1 或 2；只要：

(A) 当 X 是硫时，R 是噻唑基、任意取代的噻吩基，任意取代

的硫代萘基、任意取代的噻唑啉基，任意取代的噻二唑基(thiadiazolyl)、任意取代的噁二唑基(oxadiazolyl)或3,4,4-三氟-3-丁烯基氧代碳酸甲基，

(B) 当X是氧时，R是C(O)R'，其中R'是全氟烷基、任意取代的苯基、任意取代的噻吩基、任意取代的呋喃基、任意取代的吡咯基或二氢噻唑基硫代甲基，

(C) 当X是氮时，带有氮的R是一种异硫氰酸盐、琥珀酰亚胺或糖精基团，且

(D) 当X是亚甲基时，R是羟基。

本发明的其它方面包括控制线虫数量和抑制由线虫和蠕虫所引起的植物和动物疾病的方法，和以多卤烯烃衍生物为基础的杀线虫剂和驱虫剂的配方。根据本发明所防治的典型线虫种类是根瘤、矮化、侵蚀斑、囊肿和C. 埃立根斯(C. elegans)线虫。

在上述结构式为I的化合物的亚类A和B中，除噻唑基外杂环上的有用的碳原子可被任何基团或者具有这些化合物的非毁灭性的杀线虫剂或驱虫剂活性的基团任意取代。典型的取代基包括脂肪族的、芳香族的和杂环族的基团，卤，硝基，氰基，烷氧基、烷基硫代，卤代烷基，卤代烷氧基，卤-、硝基-、氰基-或烷氧基-取代的苯基，多卤链烯基硫代，苯基烷基硫代，苯基硫代烷基硫代，炔丙基硫代，环烷基甲基硫代等等，进一步还包括直链和支链结构，以及这些取代基的各种异构体。

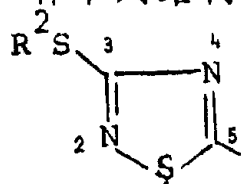
通过这种详细说明，烷基、链烯基和炔基基团可包括1~11个或更多个碳原子。且可为直链或支链。环烷基基团可包括3-8个或更多个碳原子。更好的是，烷基、链烯基、炔基和烷氧基是低级烷基、低级链烯基、低级炔基或低级烷氧基，这就意指这些基团包括1~8个碳

原子，最好是1~4个碳原子如甲基、丙烯基和甲氧基。卤或卤素指氟、氯、溴或碘，最好是氟、氯或溴。芳香族的取代基包括苯基、萘基、蒽、二苯基等等。

结构式为 I 的代表性的化合物列于所附的表1、1a、1b和1c中。

结构式为 I 的更好的化合物是其中 R 如下定义的亚类 A 的化合物：

(1) R 是一种下列结构式的噻二唑基基团：



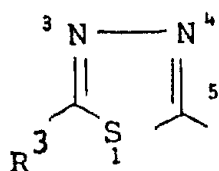
1,2,4-噻二唑-5-基

或1,2,4-噻二唑-3-基

基中 R^2 是3,4,4-三氟-3-丁烯基，或一个苯基甲基或每一个由卤素或硝基任意取代的苯基硫代甲基。 R^2S -基团可以是在1,2,4-噻二唑环(thiadiazole ring)的3-或5-位上。

(2) R 是一种如上述(1)中的噻二唑基基团，但用碘代替 R^2S ；

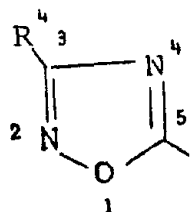
(3) R 是下列结构式的一种噻二唑基基团：



1,3,4-噻二唑-5-基

其中 R^3 是芳基、芳基烷基、芳氧基烷基、芳基硫代、卤代烷基硫代、氰基烷基硫代、芳基烷基硫代、芳氧基烷基硫代、芳基硫代烷基硫代、杂环烷基硫代、链烯基硫代、卤代链烯基硫代、卤代环烷基链烯基硫代、或由分别用选自烷基、烷基羰基、卤代烷基羰基、芳基、芳基氨基羰基、芳基烷基羰基、芳基烷氧基羰基和3-(2,2-二氯乙烯基)-2,2-二甲基环丙烷羰基的基团单取代或双取代的一种氨基基团；

(4) R 是下列结构的一种噻二唑基基团：

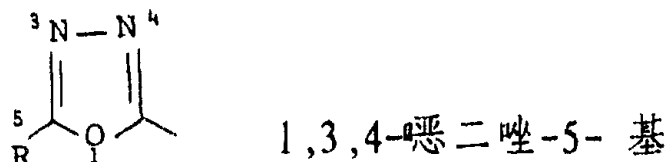


1,2,4-噻二唑-5-基

或1,2,4-噻二唑-3-基

其中 R^4 是用氯、溴、烷基、卤代烷基、烷氧基或硝基取代的芳基或芳基烷基。 R^4 基团可以是在 1,2,4-噁二唑环 (oxadiazole ring) 的 3-或 5-位上, 或

(5) R 是下列结构的一种噁二唑基基团:



其中 R^5 是烷基、卤代烷基、芳基、芳基烷基、芳氧基烷基、芳基硫代烷基、杂环烷基、芳基链烯基或炔基 (C_2-C_{10})。

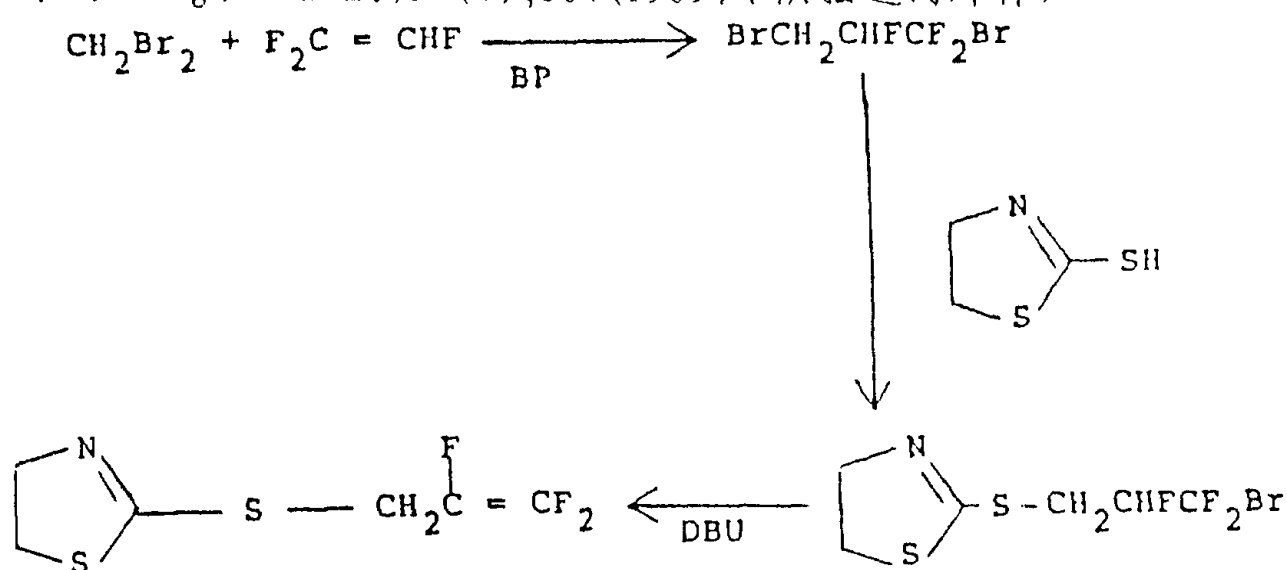
在上述 (3) 和 (4) 中所描述的芳基和杂环可以被分别选自卤素、烷基、卤代烷基、烷氧基、卤代烷氧基、氰基、硝基和苯基的一个或多个基团任意取代。在上述 (5) 中所描述的芳基和杂环可分别被选自卤素、烷基、烷氧基、硝基、氨基、羟基、乙酰氧基 (acetyloxy) 和烷基氨基羧氧基 (alkylaminocarbonyloxy) 的一个或多个基团任意取代。

(6) R 是一种噻唑基基团。

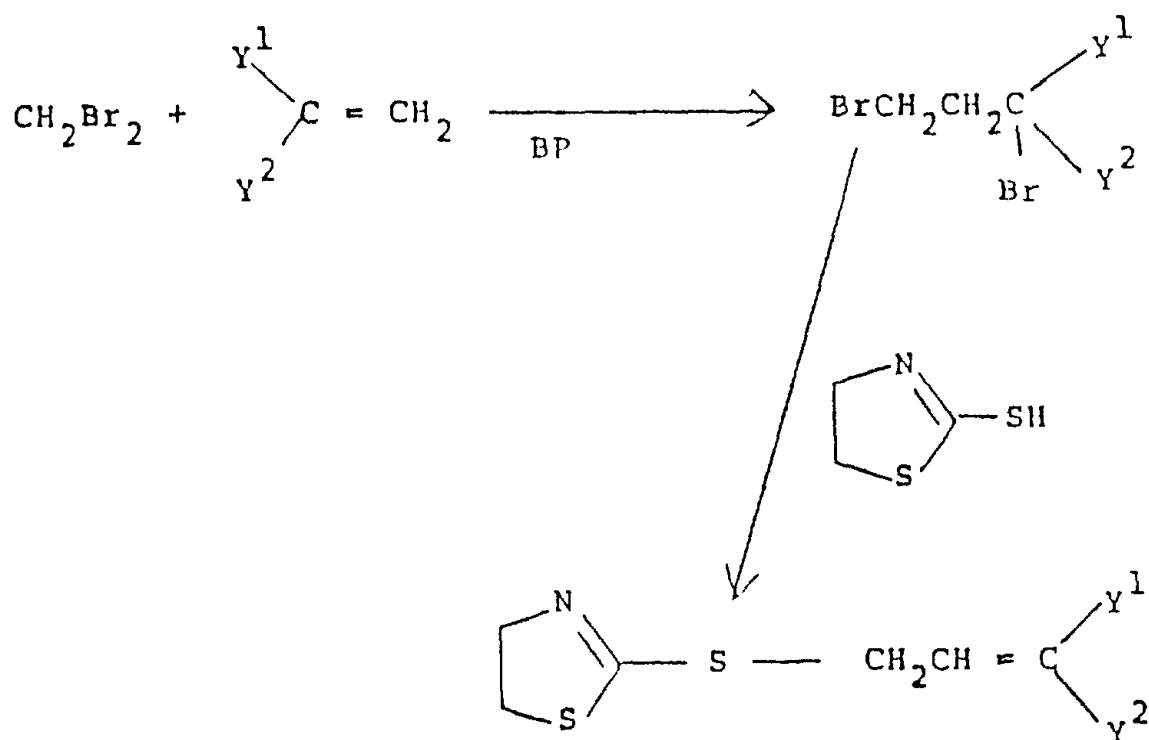
合 成

结构式为 I 的化合物是用一种已知的方法来制备的。例如, 一种多卤烯烃如 4-溴-1,1,2-三氟-1-丁烯是与一种巯基噻唑 (通过噻唑和元素硫反应制备) 或巯基噻唑啉在一种含有乙醇钠的反应溶剂介质中进行反应以生成多卤代烯烃的噻唑或硫代噻唑啉衍生物。下列实施例 1,2,8-14,16 和 17 是为合成结构式为 I 的亚类 A 的化合物 ($X = \text{硫}$) 的这个或其它反应方案的代表。其中 X 是氧 (亚类 B) 的结构式 I 的化合物可以如实施例 3 和 4 中所描述的那样来制备。同样, 亚类 C ($X = \text{氮}$) 和亚类 D 的化合物 ($X = -CH_2-$) 可以如实施例 5 和 6 (亚类 C) 以及 7 (亚类 D) 中所描述方法来制备。

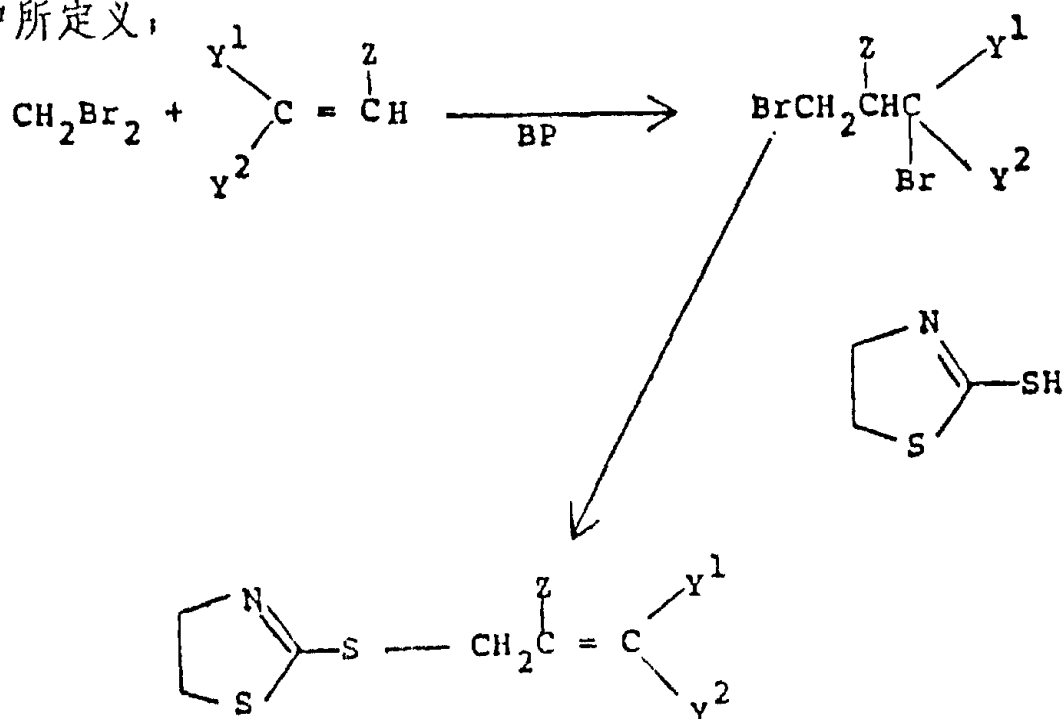
在已知的方法中可用其它多卤代烯烃来制备结构式为 I 的其它化合物。例如，三氟乙烯可用甲基二溴化物和 1,3-二溴-1,1,2-三氟丙烷进行链延长，然后将其与一种巯醇进行反应以生成一种硫代中间体。然后如下(所述)此中间体被脱去卤化氢，其中“BP”是苯甲酰过氧化物，且“DBU”是 1,8-重氮二环[5.4.0]十一-7-烯催化剂，正如泰伦特(Tarrant)和泰顿(Tandon)，在《有机化学杂志》(J. Org. Chem.)34(4),864(1969)中所描述的那样，



在结构式为 I 的范围内的二卤代丙烯衍生物可以通过下列一般反应来制备，其中 Y¹和 Y²如上述定义，且 Y¹和 Y²之一也可以为氢：



三卤丙烯衍生物也可用与泰伦特和泰顿方案相同的一种方法和反应来制备以生成结构式为 I 的其它化合物，其中 Y^1 、 Y^2 和 Z 如结构式为 I 中所定义：



用于制备丙烯、丁烯和其它具有混合了的卤取代基的链烯的以及在本发明中用于制备结构式为 I 的化合物的一些方法已在佛罗里达大学 M. R. 列林奎因斯特 (Lillyguist) 的博士论文 (1955 年) 的第 9, 39, 59 和 60 页中有所描述。因此，显而易见，用于制备结构式为 I 的化合物的多卤代烯烃和杂环族化合物或其它化合物通常是已知的材料或者可用已知的方法来合成。

下面实施例进一步描述了制备本发明的化合物的方法。在实施例中，各部分和百分率均以重量计，而且各种温度均匀为 $^{\circ}\text{C}$ ，除非另外说明。与化合物 1-9 相应的实施例 1-9 的产物列于表 1 和 1b 中。实施例 10-17 确定了列于表中的有关化合物。

实施例 1

2-(3,4,4-三氟-3-丁烯基硫代)-4,5-二氢噻唑

通过搅拌在 30 毫升无水醇中的 0.25 克 (0.011 摩尔) 金属钠来制备

乙醇钠。在其中加入1.2 克(0.01 摩尔)2- 巯基噻唑啉。搅拌此反应混合物1 小时，并在减压下去除过量的乙醇，将剩余物溶解于35毫升甲基乙基酮中，并加入2.0 克(0.01 摩尔)4- 溴-1,1,2- 三氟-1- 丁烯。在室温下搅拌此反应混合物4 小时，然后在减压下将它浓缩成剩余物。将此剩余物溶解于50毫升甲苯中，并用三份25毫升水洗涤。有机层用硫酸钠干燥，并过滤。滤液在减压下浓缩得出1.7 克一种油状2-(3,4,4- 三氟-3- 丁烯基硫代)-4,5-二氢噻唑。核磁共振谱和红外光谱与所提出的结构一致。

实施例2

5-甲基硫代-2-(3,4,4-三氟-3- 丁烯基硫代)-1,3,4-噻二唑

将一种在25毫升馏过的丙酮中的2.0 克(0.012摩尔)2- 巯基-5-甲基硫代-1,3,4- 噻二唑溶液加入经搅拌的在25毫升馏过的丙酮中的0.84克(0.006摩尔) 碳酸钾和0.2 克(0.001摩尔) 碘化钾的混合物中。在继续搅拌下滴加2.2 克 (0.012 摩尔)4- 溴-1,1,2三氟-1- 丁烯。添加完成后，此反应混合物在回流下加热4 小时。冷却过滤此反应混合物，然后在减压下，将此滤液浓缩成剩留物。将此剩留物溶解于二乙醚中，并用含水的5%氢氧化钠洗涤。有机层用硫酸镁干燥并过滤。滤液在减压下浓缩就得到1.3 克一种油状的5-甲基硫代-2-(3,4,4-三氟-3- 丁烯基硫代)-1,3,4-噻二唑。核磁共振谱和红外光谱与所提出的结构一致。

实施例3

(3,4,4- 三氟-3- 丁烯基) 七氟丁酸盐

(A) 将一种在50毫升水中的2.6 毫升(0.02 摩尔) 七氟丁酸的经搅拌的溶液加热至50℃，并加入5.1 克(0.022摩尔) 氧化银。在添加完成后，将此反应混合物的温度保持在50-60 ℃ 2 小时。让此反应

混合物冷却至室温，然后将它过滤。在减压下，将此滤液浓缩而得出6.4 克一种固体状七氟丁酸的银盐。

(B) 向一种在40毫升二乙醚中的3.2 克(0.01 摩尔) 七氟丁酸的银盐的经搅拌的混合物中滴加溶在10毫升二乙醚中的1.9 克(0.01 摩尔)4- 溴-1,1,2- 三氟-1- 丁烯。在添加完成后，在室温下搅拌此反应混合物2 小时，然后在回流下将它加热1 小时。通过蒸馏去除醚溶剂，并在减压下蒸馏残留的油而得出1.0 克 (3,4,4-三氟-3- 丁烯基) 七氟丁酸盐，沸点为25℃ /4.0毫米汞柱。核磁共振谱和红外光谱与所提出的结构一致。

实施例4

(3,4,4- 三氟-3- 丁烯基)4- 氯苯甲酸盐

向一种在35毫升乙腈中的1.6 克 (0.01摩尔)4- 氯苯甲酸的经搅拌的溶液中加入1.5 毫升(0.01 摩尔)8- 重氮二环[5.4.0]-十一-7-烯，随后加入1.9 克(0.01 摩尔)4- 溴- 1,1,2-三氟-1- 丁烯。在回流下加热此反应混合物4 小时，然后让它冷却至室温。向此反应混合物中加入25毫升水。然后反应混合物用三份20毫升二乙醚萃取。这种混合的萃取液依次地用一份25毫升水，二份25毫升含水的5%氢氧化钠，最后一份25毫升水进行洗涤。有机层用硫酸钠干燥并过滤。在减压下，浓缩此滤液就得到1.2 克一种油状的(3,4,4-三氟-3- 丁烯基)4- 氯苯甲酸盐。核磁共振谱和红外光谱与所提出的结构一致。

实施例5

N- (3,4,4- 三氟-3- 丁烯基) 琥珀酰亚胺

这种化合物可用与实施例1 类似的方法用1.1 克(0.01 摩尔) 琥珀酰亚胺、1.9 克(0.01 摩尔)4- 溴-1,1,2- 三氟-1- 丁烯、0.25克(0.01 摩尔) 金属钠、30毫升无水乙醇和20毫升二甲基甲酰胺来制备。

N-(3,4,4-三氟-3-丁烯基)琥珀酰亚胺的产量是0.3 克一种油状产物。核磁共振谱和红外光谱与所提出的结构一致。

实施例6

(3,4,4-三氟-3-丁烯基)异硫氰酸盐。

(A) 向一种在15毫升二甲基甲酰胺中的10.0克 (0.053 摩尔) 4-溴-1,1,2-三氟-1-丁烯的经搅拌的溶液中加入10.4克苯邻二甲酰亚胺的工业级的钾盐。此反应混合物加热至50℃，搅拌4 小时。让此反应混合物冷却，并加入50毫升氯仿。将此混合物倒入200 毫升水中。将水层分离出来并用二份50毫升氯仿萃取。将这种混合的有机层用二份50毫升含水的5%氢氧化钠洗涤，并用一份50毫升水洗涤。有机层用硫酸钠干燥并过滤。在减压下浓缩此滤液得到4.8 克一种油状的N(3,4,4-三氟-3-丁烯基)苯邻二甲酰亚胺。核磁共振谱红外光谱与所提出的结构一致。

(B) 在回流下，将一种在50毫升甲醇中的4.2 克(0.016摩尔) N-(3,4,4-三氟-3-丁烯基)苯邻二甲酰亚胺和1.0 毫升(0.032摩尔) 无水肼的经搅拌的溶液加热1 小时。让此反应混合物冷却，并在减压下去除溶剂。将残余物溶解于25毫升水和30毫升经浓缩的盐酸中。在回流下加热此反应混合物2 小时，然后冷却至0℃。通过过滤从此反应混合物中提取出一种固体。在减压下，将此滤液浓缩至剩留物。将此剩留物溶解于50毫升水，并用含水的10% 氢氧化钠使其成碱性。用二份25毫升二乙醚萃取此混合物。此混合的萃取液用硫酸钠干燥，并过滤。在减压下，浓缩此滤液而得出0.4 克一种油状的4-氨基-1,1,2-三氟-1-丁烯。红外光谱与所提出的结构一致。

(C) 一种在25毫升二乙醚中的0.4 克(0.004摩尔) 4-氨基-1,1,2-三氟-1-丁烯的经搅拌的溶液用气态盐酸饱和。在减压下，

浓缩此反应混合物而得出0.4 克一种固体状的4-氨基-1,1,2- 三氟-1- 丁烯。核磁共振谱与所提出的结构一致。

(D) 向一种在15毫升氯仿中的0.4 克 (0.0027摩尔)4- 氨基-1,1,2- 三氟-1- 丁烯氢氯化物的经搅拌的溶液中加入0.3 克(0.003 摩尔) 硫光气, 然后加入0.7 毫升(0.009摩尔) 三乙胺。添加完成后, 在室温下搅拌此反应混合物3 小时。然后此反应混合物依次用一份25 毫升水、二份25毫升含水的5%氢氧化钠和最后一份25毫升水进行洗涤。有机层, 用硫酸钠干燥, 并过滤。在减压下, 浓缩此滤液而得出0.3 克一种固体状的(3,4,4- 三氟-3- 丁烯基) 异硫氰酸盐。红外光谱与所提出的结构一致。

实施例7

4,5,5-三氟-4- 五亚乙基六胺-1- 醇

(A) 向一种100 毫升二乙醚中的2.4 克(0.1摩尔) 镁的经搅拌的混合物中加入18.9克(0.1摩尔)4- 溴-1,1,2- 三氟-1- 丁烯。添加完成后, 在回流下加热此反应混合物直至反应进行完全。将此反应混合物冷却至0 °C, 且用9.0 克(0.2摩尔) 二氧化碳慢慢鼓泡。添加完成后, 搅拌此反应混合物1 小时, 然后加入100 毫升含水的20% 盐酸除去过量的镁。此反应混合物用三份40毫升二乙醚萃取。冷却这种混合的萃取物, 且缓慢地加入40毫升含水的25% 氢氧化钠。分离有机层, 并用一份40毫升含水的25% 氢氧化钠萃取。此混合的碱层小心地用含水的20% 盐酸酸化。用二份100 毫升二乙醚萃取此混合物。这种混合的萃取物用硫酸钠干燥并过滤。在减压下, 浓缩此滤液而得到6.9 克一种油状的4,5,5-三氟-4- 戊烯酸。核磁共振谱和红外光谱与所提出的结构一致。

(B) 向一种在20毫升二乙醚中的0.4 克(0.01 摩尔) 氢化锂铝

的经搅拌的悬浮液中滴加一种在30毫升二乙醚中的1.5 克(0.01 摩尔) 4,5,5- 三氟-4- 戊烯酸。添加完成后, 在室温下搅拌此反应混合物 1 小时, 然后小心地加入20毫升水。过滤此混合物, 且在减压下浓缩此滤液而得到0.8 克一种油状的4,5,5-三氟-4- 戊烯-1- 醇。核磁共振谱和红外光谱与所提出的结构一致。

实施例8

3-氟-5-(3,4,4-三氟-3- 丁烯基硫代)-1,2,4-噻二唑

(A) 将一种在19毫升丙酮和22毫升水中的5.0 克(0.026摩尔) 氰基亚氨基二硫代碳酸二钾[通过 L. S. 怀顿布鲁克(Wittenbrook)等在《有机化学杂志》38,3,465(1973)(中所述的) 方法制备] 的经搅拌的溶液冷却至0 °C , 并将在10毫升丙酮中的4.9 克(0.026摩尔) 4- 溴-1,1,2- 三氟-1- 丁烯滴加入。添加完成后, 让此反应混合物热至室温, 搅拌16小时。在减压下, 浓缩此反应混合物成剩留固体物。将此固体溶解于乙酸乙酯中, 并过滤。在减压下, 浓缩此滤液, 并在真空箱中干燥此剩余固体。将此干燥的固体溶解于热的氯仿- 乙酸乙酯中, 并过滤。在减压下浓缩此滤液, 在真空箱中干燥剩余固体就得到4.4 克(3,4,4- 三氟-3- 丁烯基) 氰基亚氨基二硫代碳酸钾。核磁共振谱与所提出的结构一致。

(B) 将一种在10毫升氯仿中的2.0 克 (0.008 摩尔)(3,4,4-三氟-3- 丁烯基) 氰基亚氨基二硫代碳酸钾的经搅拌的溶液冷却至0 °C , 并滴加入1.2 克(0.009摩尔) 硫酰氯。添加完成后, 此反应混合物保持在0 °C 1 小时, 在回流下加热4 小时, 然后在室温下16小时, 在整个21小时内连续搅拌。过滤此反应混合物, 并在减压下浓缩此滤液。此浓缩物通过用二乙醚作为洗脱液的硅胶。过滤此醚洗脱液, 且在减压下经浓缩的滤液成剩留的油。此油放在真空箱中干燥就得到0.9 克

3-氯-5-(3,4,4-三氟-3-丁烯基硫代)-1,2,4-噻二唑。核磁共振谱和红外光谱与所提出的结构一致。

实施例9

3-溴-5-(3,4,4-三氟-3-丁烯基硫代)-1,2,4-噻二唑

将一种在25毫升水中的3.0克(0.011摩尔)(3,4,4-三氟-3-丁烯基)氰基亚氨基二硫代碳酸钾(如实施例8步骤A制备)的经搅拌的溶液冷却至0℃,且在正的气态氮压下滴加入2.2克(0.014摩尔)溴。添加完成后,此反应混合物保持在0℃1小时,然后让它热至室温,搅拌16小时。在此反应混合物之中加入硫代硫酸钠,然后分布在氯仿和附加的水之间。氯仿层分离出来并用硫酸镁干燥。过滤此混合物,并在减压下浓缩成剩留的油。此油通过用4:1-己烷:二乙醚作为洗脱液的硅胶。在减压下浓缩此洗脱液就得到1.1克一种油状的3-溴-5-(3,4,4-三氟-3-丁烯基硫代)-1,2,4-噻二唑。核磁共振谱与所提出的结构一致。

实施例10(化合物25)

3,5-二(3,4,4-三氟-3-丁烯基硫代)-1,2,4-噻二唑

(A)将一种在425毫升甲醇中的16.0克(0.08摩尔)氰基亚氨基二硫代碳酸二钾(如实施例8步骤A所制备的)和2.6克(0.08摩尔)硫的经搅拌的溶液在回流下加热15分钟。让此反应混合物冷却,然后在减压下将它浓缩成剩余固体物。在减压下,干燥此固体就生成18.1克3,5-二巯基-1,2,4-噻二唑的二钾盐。

(B)搅拌一种在35毫升甲基乙基酮中的1.0克(0.004摩尔)3,5-二巯基-1,2,4-噻二唑的二钾盐的溶液,并加入1.7克(0.009摩尔)4-溴-1,1,2-三氟-1-丁烯。在回流下加热此反应混合物2小时,然后让它冷却至室温,搅拌18小时。在减压下浓缩此反应混合物成剩

留物。搅拌在25毫升水中的此剩留物并用二份25毫升甲苯萃取。有机层用硫酸钠干燥并过滤。在减压下浓缩此滤液就生成1.1 克一种液状的3,5-二-(3,4,4-三氟-3- 丁烯基硫代)-1,2,4-噻二唑。核磁共振谱与所提出的结构一致。

实施例11(化合物26)

3-(4- 硝基苯基甲基硫代)-5-(3,4,4- 三氟-3- 丁烯基硫代)-1,2,4-噻二唑

(A) 用浓盐酸使一种在200 毫升水中的24.7克(0.109摩尔)3,5- 二巯基-1,2,4- 噻二唑的二钾盐(如实施例10步骤 A 制备) 的经搅拌的溶液酸化。通过过滤收集固体产物就得到17.3克湿的5-氨基-1,2,4- 二噻唑-3- 硫酮, 熔点为217 —220 °C。

(B) 搅拌一种在7 毫升水和20毫升乙醇中的2.2 克(0.055摩尔) 氢氧化钠的溶液, 并一部分一部分地加入4.0 克(0.027摩尔)5- 氨基-1,2,4- 二噻唑-3- 硫酮。当5-氨基中间体全部处在溶解状态中后, 滴加入4.7 克(0.027摩尔)4- 硝基苯基甲基氯化物。添加完成后, 在室温下搅拌此反应混合物16小时。在减压下, 浓缩此反应混合物成剩留物。将此沉淀物溶解于20毫升水中, 然后用二份25毫升二乙醚萃取。水层用经浓盐酸酸化而产生一种粘性的固体。用二份25毫升乙酸乙酯从水层中萃取此固体。此混合的萃取液用硫酸钠干燥并过滤。在减压下, 浓缩此滤液而产生一种粘性的固体。将此固体溶解于二氯甲烷中并过滤而去除少量不溶性物质。在减压下浓缩此滤液而产生2.8 克一种固体的3-(4- 硝基苯基甲基硫代)-5-巯基-1,2,4- 噻二唑。核磁共振谱与所提出的结构一致。

(C) 搅拌一种在35毫升乙醇中的0.25克(0.011摩尔) 钠的溶液, 并加入2.7 克(0.0095 摩尔)3-(4-硝基苯基甲基硫代)-5-巯基

-1,2,4- 噻二唑。添加完成后，在室温下搅拌此反应混合物1 小时。在减压下去除乙醇溶剂。将剩余物溶解于35毫升甲基乙基酮中，并加入1.6 克(0.0085 摩尔)4- 溴-1,1,2- 三氟-1- 丁烯。添加完成后，搅拌此反应混合物16小时，然后在减压下将它浓缩成残留物。将此残留物溶解于50毫升甲苯中，并用25毫升水、二份25毫升含水的5%氢氧化钠溶液和25毫升水洗涤。有机层用硫酸钠干燥并过滤。在减压下浓缩此滤液而产生残留油。将此油溶解于二氯甲烷中，并通过一个硅胶柱。在减压下浓缩此洗脱液而产生2.1 克3-(4- 硝基苯基甲基硫代)-5-(3,4,4- 三氟-3- 丁烯基硫代)-1,2,4-噻二唑。核磁共振谱与所提出的结构一致。

实施例12 (化合物30)

2-(1- 甲基乙基硫)-5-(3,4,4- 三氟丁烯基硫)-1,3,4-噻二唑

使在200 毫升四氢呋喃中的22.5克(0.15 摩尔)2,5- 二巯基-1,3,4- 噻二唑的溶液受到搅拌，再一滴一滴地往里加入21毫升(0.15 摩尔)的三乙基胺。完全加入后，立即在环境温度下对该反应混合物进行15分钟的搅拌，然后又一滴一滴地加入28.4克(0.15 摩尔)的4-溴-1,1,2- 三氟-1- 丁烯。完全加入后，又马上在回流条件下对该反应混合物加热达2 小时。冷却的反应混合物在减压条件下被浓缩成残留物。该残留物又在250 毫升乙醚中受到搅拌，并用2 批100 毫升10%的氢氧化钾水溶液进行萃取。该合并的萃取液受到10% 盐酸的酸化，然后再用2 批100 毫升的乙醚进行萃取。接着用硫酸钠对该合并的乙醚萃取液进行干燥并进行过滤。在减压条件下对该滤液进行浓缩并经过干燥之后就获得了35.6克2-巯基-5-(3,4,4-三氟-3- 丁烯基硫)-1,3,4-噻二唑，它是一种固体。核磁共振谱是与所提出的结构一致的。

(B) 按照与实施例11步骤 C相同的方法,1.3克(0.005摩尔)的

2-巯基-5-(3,4,4-三氟-3-丁烯基硫)-1,3,4-噻二唑、0.5 毫升 (0.005摩尔) 的2-碘丙烷、0.15克 (0.007摩尔) 的钠, 在35毫升的乙醇和35毫升的甲基乙基酮中, 通过在回流条件下对该混合物加热5 小时、然后在环境温度下搅拌16小时而接受反应。从而获得1.3 克2-(1-甲基乙基硫)-5-(3,4,4-三氟-3-丁烯基硫)-1,3,4-噻二唑, 它是一种液体。其核磁共振谱是与所提出的结构一致的。

实施例13(化合物37)

2-(4- 氯苯基)-5-(3,4,4-三氟-3-丁烯基硫)-1,3,4-噻二唑

(A) 在300 毫升原甲酸三乙酯中的8.1 克 (0.048摩尔) 4- 氯苯甲酸酰肼的经过搅拌的溶液在回流条件下被加热16小时。接着经蒸馏除去多余的原甲酸三乙酯, 并用石油醚与残留的固体一起进行搅拌, 从而获得7.7 克2-(4- 氯苯基)-1,3,4-噻二唑; 熔点为129 °C。其核磁共振谱是与所提出的结构一致的。

(B) 在氮气氛下, 使在100 毫升干二甲苯中的17克 (0.084摩尔) 五硫化二磷的溶液受到搅拌, 并往里加入7.6 克 (0.042摩尔) 2-(4- 氯苯基)-1,3,4-噻二唑。完全加入后, 立即在回流条件下对该反应混合物进行加热达30小时。然后, 该反应混合物受到冷却并往里一滴一滴地加入100 毫升的水。接着该混合物经硅藻土而接受过滤从而使有机相和水相得到分离。此后, 用10% 氢氧化钾的水溶液对有机相 (滤液) 进行萃取。再用5%的盐酸水溶液使萃取液酸化, 然后再用乙醚进行萃取。在减压的条件下对乙醚萃取液加以浓缩之后就获得了0.3 克2-(4- 氯苯基)-5-巯基- 1,3,4-噻二唑; 熔点为178 °C。

(C) 按照与实施例2 相同的方法, 0.3克 (0.0015 摩尔) 的2-(4- 氯苯基)-5-巯基- 1,3,4-噻二唑、0.4 克 (0.002摩尔) 的4-溴-1,1,2-三氟-1-丁烯、0.2 克 (0.005摩尔) 的碳酸钾和0.05克的碘化钾

在9 毫升甲基乙基酮中接受反应。于是就获得了0.1 克2-(4- 氯苯基)-5-(3,4,4- 三氟-3- 丁烯基硫)-1,3,4-噻二唑，熔点为68~69℃。其核磁共振谱是与所提出的结构一致的。

实施例14(化合物39)

2-(4- 氯苯基)-5-(3,4,4- 三氟-3- 丁烯基硫)-1,3,4-噻二唑

(A) 使在10毫升水和100 毫升乙醇中的4.1 克(0.03 摩尔)4-氯苄晴、2.1 克(0.03 摩尔)盐酸化脒、2.1 克(0.015摩尔)碳酸钾的经过搅拌的溶液在回流条件下接受加热达16小时。然后，该反应混合物受到冷却并再往里加50毫升水。接着，在减压条件下除去乙醇溶剂。之后又在冰浴中对浓缩物进行冷却并经过滤把生成的固体收集起来。对该固体加以干燥之后就获得了4.4 克N- 羟基亚氨-4- 氯苯甲酰胺；熔点为122 ~130 ℃。

(B) 使在50毫升乙醚中的4.4 克(0.028摩尔) N- 羟基亚氨-4- 氯苯甲酰胺的溶液受到搅拌，并往里一滴一滴地加入0.55毫升(0.007摩尔)的二氯硫化碳。完全加入之后，立即在环境温度下对该反应混合物进行搅拌达15分钟，然后在回流条件下接受加热达1 小时。对该反应混合物进行冷却和过滤之后从而收集到了3 双0,0'- 硫代羰基[4- 氯- N- 羟基苯羰基咪酰胺(hydroxybenzenecarboximidamide)], 得率为100%。

(C) 使在90毫升水中的10.0克(0.25 摩尔)氢氧化钠的溶液受到搅拌，并往里加入5.4 克(0.14 摩尔)双0,0'- 硫代羰基 (4-氯-N- 羟基苯羰基咪酰胺)。完全加入之后，立刻在回流条件下对该反应混合物进行1 小时的加热。接着对该反应混合物进行冷却并用二批50毫升的乙醚加以萃取。此后用浓盐酸使含水层酸化。并经过滤把生成的沉淀物收集起来，用水洗涤，经干燥后就获得了1.0 克3-(4- 氯

苯基)-5-巯基-1,2,4-噁二唑; 熔点为139 ~ 156 °C, 分解(dec.)。其核磁共振谱是与所提出的结构一致的。

(D) 按照与实施例2 相同的方法, 0.7克(0.003摩尔)3-(4-氯苯基)-5-巯基-1,2,4-噁二唑、0.6 克(0.003摩尔)4- 溴-1,1,2- 三氟-1- 丁烯、0.2 克(0.0015 摩尔) 碳酸钾和0.1 克碘化钾在40毫升蒸馏过的丙酮中接受反应。于是就获得0.3 克3-(4- 氯苯基)-5-(3,4,4- 三氟-3- 丁烯基硫)-1,2,4-噁二唑; 熔点为49~52°C。其核磁共振谱是与所提出的结构一致的。

实施例15(化合物43)

5-(3,4,4- 三氟-3- 丁烯基硫)-1,3,4-噁二唑

(A) 使在250 毫升乙腈中的25克(0.147摩尔)4- 氯苯基乙酸的溶液受到搅拌, 先往里加入15.0克(0.0147 摩尔) 溴乙烷, 再加入22.0克(0.147摩尔)1,8- 二氮杂双环[5.4.0] 十一 -7-碳烯。完全加入之后立即在水浴中一边搅拌一边对该反应混合物进行冷却达18小时。接着在减压条件下把反应混合物浓缩至原体积的一半, 并被加入到50毫升的水中。此后用两批乙醚对该混合物进行萃取。该混合的萃取液受到硫酸镁的干燥并接受过滤。在减压条件下对滤液浓缩之后, 就获得了18.2克(4- 氯苯基) 乙酸乙酯。

(B) 使在10毫升乙醇中的18.2克(0.091摩尔)(4- 氯苯基) 乙酸乙酯和10毫升水合肼的经搅拌的溶液在回流条件下受到加热达1 小时, 并在这段时间中有固体沉淀。该固体经过滤而被收集, 从而在干燥时就获得了14.9克 4- 氯苯基乙酸酰肼; 熔点为159 ~ 161 °C。其核磁共振谱是与所提出的结构一致的。

(C) 使在10毫升水和200 毫升乙醇中的7.0 克(0.038摩尔) 4- 氯苯基乙酸酰肼、3.0 克(0.039摩尔) 二硫化碳和2.8 克(0.050摩尔)

氢氧化钾的经过搅拌的溶液在回流条件下受到加热达4 小时。然后在减压条件下除去乙醇。接着，该浓缩物被溶解在水中并用乙醚对该混合物进行洗涤。此后，用5%的盐酸水溶液使含水层酸化，然后再用乙醚进行萃取。后来该萃取液又用硫酸镁进行干燥并受到过滤。在减压条件下对滤液进行浓缩之后就获得了3.9 克2-(4- 氯苯基甲基)-5-巯基- 1,3,4-噁二唑；熔点为115 °C。其核磁共振谱是与所提出的结构一致的。

(D) 按照与实施例2 相同的方法,2.4克(0.011摩尔) 2-(4- 氯苯基甲基)-5-巯基- 1,3,4-噁二唑、2.0克(0.011 摩尔)4- 溴-1,1,2-三氟-1- 丁烯、1.5 克(0.011摩尔) 碳酸钾和0.5 克碘化钾在45毫升的丙酮中接受反应。于是就获得了1.5 克2-(4- 氯苯基甲基)-5-(3,4,4- 三氟-3- 丁烯基硫)-1,3,4-噁二唑，它是一种液体。其核磁共振谱是与所提出的结构一致的。

实施例16 (化合物230)

2-(3,4,4- 三氟-3- 丁烯基硫) 噻唑的合成

在氮气氛下，使在30毫升干四氢呋喃中的2.0 克(0.024摩尔) 噻唑的经过搅拌的溶液冷却至-65 °C并往里一滴一滴地加入16毫升1.55摩尔的正- 丁基锂。完全加入之后便立即对该反应混合物进行搅拌达45分钟，并分批地加入0.8 克(0.024摩尔) 元素硫。接着该反应混合物再被搅拌1 小时，然后温度被调整到-60 °C，并一滴一滴地加入4.5 克(0.024摩尔)4- 溴-1,1,2- 三氟-1- 丁烯。完全加入之后，该反应混合物立刻受到3 小时的搅拌，并在这段时间内被允许温热至环境温度。在减压条件下除去溶剂。然后，残留物被溶解在乙醚中，并用两批以氯化钠饱和的水溶液进行洗涤。接着，用硫酸镁对有机层进行干燥，并进行过滤。又在减压条件下把滤液浓缩成残留的半固体。

该固体又在硅胶上接受柱型色层分离。然后用1:1-己烷: 乙醚来完成洗脱。合适的组份被合并, 并且在减压下被浓缩之后就获得了0.4 克2-(3,4,4- 三氟-3- 丁烯基硫) 噻唑, 它是一种油。其核磁共振谱和红外光谱是与所提出的结构一致的。

实施例17 (化合物231)

2-(2,3,3- 三氟-2- 丙烯基硫) 噻唑的合成

(A) 把50克(0.6摩尔) 三氟乙烯、300 克(1.7摩尔) 二溴甲烷和5 克(0.02 摩尔) 过氧化苯甲酰装入一不锈钢压热器。该反应混合物受到搅拌, 并在100 °C下被加热达6 小时, 然后被冷却至- 70 °C。该压热器被打开, 而反应混合物受到分级蒸馏。合适的组份被合并之后就给出了1,3-二溴-1,1,2- 三氟丙烷。

(B) 在氮气氛下, 使在300 毫升干四氢呋喃中的20克(0.24 摩尔) 噻唑的经过搅拌的溶液冷却至-65 °C, 然后一滴一滴地往里加入160 毫升正- 丁基锂(1.55 摩尔)。完全加入之后, 该反应混合物立刻受到45分钟的搅拌, 并分批地往里加入8.0 克(0.24 摩尔) 元素硫。完全加入之后, 立刻对该反应混合物进行1 小时的搅拌, 并在-60 °C的温度下一滴一滴地加入61.4克(0.24 摩尔)1,3- 二溴-1,1,2- 三氟丙烷。完全加入之后, 该反应混合物就立即被允许温热至环境温度, 并在该温度下搅拌3 小时。在减压条件下把反应混合物浓缩至残留物。该残留物被溶解在乙醚中, 并用两批氯化钠水溶液进行洗涤。用硫酸镁对有机层进行干燥, 并进行过滤。在减压条件下把滤液浓缩成残留物。该残留物经柱型色层分离法提纯后就给出了2-(3- 溴2,3,3-三氟丙基硫)-噻唑。

(C) 使在40毫升甲苯中的2.9 克(0.01 摩尔)2-(3-溴-2,3,3-三氟丙基硫) 噻唑和1.5 克(0.01 摩尔)1,8- 二氮杂双环[5,4,0]-十

—7— 碳烯在回流条件下被加热达2 小时。经蒸馏除去溶剂，并经柱型色层分离法对残留物进行提纯，从而给出1.1 克2-(2,3,3- 三氟-2- 丙烯基硫) 噻唑。

附表1 、1a、1b和1c列出了以上实施例中所制备的化合物。在表1a和表1c中，化合物是指那些化学式为 I 的化合物，其中，Y¹、Y²和Z为氟（基），它们是基于使用4-溴-1,1,2- 三氟-1- 丁烯作为合成中的起始物质。

杀虫用途

本发明的化合物可被用于防治各种侵害植物和动物的害虫。在农业上，它们是有有效的杀线虫剂，尤其能防治寄生于植物的线虫和“自由生活”的线虫，即不倚靠于任何特定在植物或其它宿主的线虫。后者的例子是食微生物线虫（*Caenorhabditis elegans*）。这种线虫将捕食例如大肠杆菌（*Escherichia Coli*）这样的细菌，并被用作为农业上的和兽医学上的杀线虫剂或驱蠕虫剂的屏蔽。

被用作驱蠕虫剂时，例如在对 *Ascaris lumbricoides*（猪元虫）的侵扰进行治疗的兽医学处理中，该化合物可被口服，或不经肠胃，或局部地被单独使用，但更通常地承载在药学上可接受的载体中被使用，从而给出了一合适的剂量。这种载体包括一种或多种以下物质：水、凝胶、糖、淀粉、有机酸（例如硬脂酸或柠檬酸）及其它们的盐、滑石、植物脂肪或植物油、树胶、二元醇类以及其他的赋形剂，用药时可作成固体（例如片剂或胶囊）或液体（例如溶液、悬浊液或乳化液）。该组成也可含有保存剂、稳定剂、湿润剂或乳化剂、缓冲剂、盐和其他治疗剂。该组成可按传统的方法来配制，以便含有大约5 ~ 95%（重量）的驱蠕虫剂化合物，最好含大约25 ~ 75℃（重量）。

再者，对使用本发明化合物I 的驱（蠕）虫剂活性、配方和处理

方式的指南可以从下列有关的出版物中得到，例如 Kirk - Othmer 中的“化学疗法驱（蠕）虫剂”（ Chemotherapeutics, Anthelmintic ）一章，化学工艺学百科全书第三版 5451 ~ 468, 以及那里所引用的文章，还有专利文献，例如美国专利 3,576,892 第3 栏第29~56 行。

在把本发明的化合物用作为农业上的杀线虫剂时，这些化合物也象其他农用化学品一样，通常不是足额地被应用的，而是与农业上可接受的载体以及各种添加剂相配制（所说的添加剂通常用于促进活性组份的分散），也可选择性地与其他活性组份相配制，这是因为考虑到毒物的配方和施用方式可影响物料的活性。现有的这些化合物可被用作：例如粉剂或液剂，施用方式的选择取决于侵扰的特定区域中所存在的线虫种类和环境因素。于是，这些化合物可被配制成颗粒剂、粉剂、可湿性粉剂、乳油、溶液、悬浮液、分散体、受控释放组成等等。

一种典型的配方其活性组份的浓度可以变化很大，这取决于所采用的特殊试剂、添加剂、载体或其他所使用的活性组份以及待防治的线虫种类和所需的施用方式。根据对这些因素的适当考虑，一个典型配方的活性组份可以例如适宜地以 0.5% ~ 99.5 % (重量) 的浓度存在于组成中。表面活性剂如果被使用在该配方中，也可以各种浓度存在，合适地为 1 ~ 30% (重量) 之范围。

粉剂是活性组份与细粉碎固体载体和 / 或稀释剂 [例如滑石、天然粘土、硅藻土、叶蜡石、白垩、硅藻软泥（硅藻土）、磷酸钙、碳酸钙和碳酸镁、硫、石灰、面粉、和其他有机和无机固体载体] 的掺合物。这些细粉碎的成分通常具有小于约 50 微米的平均颗粒尺寸 (325 目，标准美国筛系列)。在多数情况下，活性组份将以粉剂剂型形存

在，其浓度为1 ~ 15% 之范围，有时也为1 ~ 30%，组成的平衡（配重）

典型地包含有一种或多种作为佐药、载体或稀释剂的农业上可接受的隋性组份。

本发明的杀线虫化合物也可被配制成可湿性粉剂。这些剂型处于细粉碎的容易在水中和其他液体媒介物中分散的颗粒之形式。可湿性粉剂最终地是被用作为干粉剂或在水中或其他液体中的分散体。用于可湿性粉剂的典型载体包括富勒土（漂白土）、高岭土、硅石和其他高吸收或吸附的无机稀释剂。可湿性粉剂中活性的浓度取决于活性组份的物理性质和载体的吸收性。液体和低熔点固体（熔点低于100 °C）被适当地配进剂型，其浓度范围为5 ~ 50%（重量）；通常是10 ~ 30%；高熔点固体（熔点高于100 °C）被配进剂型时，其浓度范围为5 ~ 95%（重量），通常是50 ~ 85%，一种农业上可接受的载体或稀释剂通常含有少量的能促进湿润、分散和悬浮的表面活性剂，构成了剂型的平衡。

微囊的或其他受控释放的剂型也可被用于与本发明相一致的化合物的应用。

可乳化的浓缩物（乳油）（E C's）是均匀的液体组成物，通常含有溶解于液态载体的活性组份。一般所使用的液态载体包括二甲苯、重芳烃石蜡油、异佛尔酮和其他不挥发的或轻度挥发的有机溶剂。作杀线虫剂应用时，这些浓缩物被分散在水或其他液体媒介物中从而形成乳化液，并通常被用作喷雾液而喷淋至需治理的区域。乳油中必需的活性组份之浓度可根据施用该组成时所采取的方式进行变化，但一般说来，它是处在0.5 ~ 95%（活性组份重量）之范围，通常是10 ~ 80%，余下99.5 ~ 5%为表面活性剂和液态载体。

流性剂相似于乳油，所不同的是（活性）组份悬浮在液态载体中，通常是悬浮在水中。流性剂与乳油一样，可包括少量的表面活性剂，

并含有0.5 ~ 95% 范围的活性组份，通常是10~50%(组成的重量)。在使用时，流性剂可在水或其他液体媒介物中被稀释，通常被用作喷雾液而喷淋到所需治理的区域。

这些配方中的所使用的典型的湿润剂、分散剂或乳化剂包括(但不限于):烷基和烷芳基磺酸盐类和硫酸盐类及其它们的钠或钙盐;烷芳基聚醚醇类;硫酸化的高级醇;聚环氧乙烷;磺化的动物油和植物油;磺化的石油;多元醇的脂肪酸酯类和这些酯类的环氧乙烷加成产物;长链硫醇和环氧乙烷的加成产物;烷基酚类(例如壬基酚)和环氧乙烷的加成产物。许多其他类型的有效表面活性剂可在市场上买到。表面活性剂当它们被使用时，通常包含有1~15%(重量)的杀线虫剂组成。

其他有效的配方包括:处于相对不挥发溶剂(例如玉米油、煤油、丙二醇或其他有机溶剂)中的活性组份的简单溶液。这种类型的配方对极低容量的应用来说特别有效。

使用时的稀释液中活性组份的浓度一般大约为2~0.1%之范围。喷雾和喷粉操作的许多不同方式以及本技术领域受控的或缓慢释放的组成可通过把本发明的化合物取代或加入到本技术中已知或显然的组成中而得到使用。

这些组成可与其他合适的活性组份一起配制并应用，这些合适的活性组份包括其他的杀线虫剂、杀虫剂、杀螨剂、杀菌剂、植物(生长)调节剂、除莠剂、肥料等等。

在施用上述化学品时，必须使用有效的线虫控制量的活性组份，有时它在这里被称为“杀线虫量”。虽然施用比率会随化合物的选择、剂型和施用的方式、被保护的植物种类及种植密度而会有很大的变化，但合适的施用比率可以为0.5~25公斤/公顷之范围，最好为1~20

公斤/公顷。

本发明的化合物通常通过掺入一种剂型而被施用到植物或农业庄稼已种植或将要种植的土壤中，也就是有虫害侵扰的区域。这可通过下列途径来实现，即把该化合物掺入土壤，或者在种植了的区域或将要种植的区域撒播该剂型，或者把该施用限制在植物已种植或将要种植的根部区域的小块面积或地带。在使用后者方法的地方将很可能出现这种情况，即，杀线虫剂量（它是土壤中的杀线虫剂浓度）必须被施用至根部区域。为这一目的合适浓度为每万份土壤中有0.1 ~ 50份（重量）本发明的化合物。

然而，在本发明的一个重要方面，人们已经发现，本发明的某些的卤（链）烯烃衍生物通过叶面施药量有防治线虫的效用，这就是说该化合物为内吸性杀线虫剂。这方面将在下面得到举例说明。

下述是可根据本发明被应用的配方的特定例子。在这些配方中，百分比为重量/重量

1.典型的粉剂配方：

试验化合物	5%
基剂（载体）	95%

96% 活性白土（Attaclay）
2%高度提纯的木素磺化钠（100%）
2%粉状的烷基萘磺酸钠（75%）

2.典型的可乳化浓缩物（乳油）：

（A）试验化合物	5.0%
乳化剂 A	4.0%
乳化剂 B	0.4%
乳化剂 C	0.8%

乳化剂 D	1.3%
精制的二甲苯溶剂	88.5%

乳化剂 A 是十二烷基磺酸盐的阴离子钙盐。乳化剂 B 是壬基酚的非离子型6-摩尔环氧乙烷缩合产物。乳化剂 C 是壬基酚的非离子型30-摩尔环氧乙烷缩合产物。乳化剂 D 是100%聚(亚烷基)二醇醚的非离子型浆料。

(B) 试验化合物	21.3%
乳化剂 A	4.2%
乳化剂 B	0.5%
乳化剂 C	0.9%
乳化剂 D	1.4%
精制的二甲苯溶剂	71.7%

(C) 试验化合物	5.0%
乳化剂 E	4.0%
乳化剂 F	3.0%
乳化剂 G	3.0%
冬季喷药矿油溶剂	
(非挥发性)	85.0%

乳化剂 E 是商标和商品名为“ T Mulz 808 A ”的可从市场上买到的聚氧乙烯醚类的油溶性非离子型掺合物。乳化剂 F 是按配方制造的非离子型浓缩物，它可在“ F L O M O 200 —4 ”的商标和商品名下从市场上买到。乳化剂 G 是在“ Gafac R E—401 ”的商标和商品名下从市场上买到的复合有机磷酸盐酯的阴离子游离酸。

3. 典型的颗粒剂配方：

(A) 试验化合物(工业用)	5.0%
--------------------	------

硅镁土载体 / 稀释剂 95.0%

该载体 / 稀释剂为20/40 或60/90 目、含有2%游离水份的低挥发物质的水合的硅酸铝镁。

(B) 试验化合物 (工业用) 5.0%

磨碎的玉米棒子,14/40目 95.0%

(C) 试验化合物 [如以上可乳化的

浓缩物 (乳油) 2 (B)] 23.5%

硅镁土载体 / 稀释剂

[如以上的3 (A)] 76.5%

4. 典型的溶液配方:

试验化合物 0.3%

丙酮 55.9%

水 43.8%

生物试验

本发明的化合物通过如下方式测试了其作为粉剂配方 (初始和残留的活性) 和作为丙酮 / 水配方 (内吸的活性) 时的杀线虫和驱蠕虫的活性。这些配方已在上面作了描述。

1. 初始的杀根瘤线虫活性

通过把本发明的化合物在10~0.078ppm的比率范围施入受线虫侵扰的土壤来确定防治根瘤线虫 (*Meloidogyne incognita*) 的活性。几颗西红柿或黄瓜的苗被种植在受线虫侵扰的土壤中。种植后两个星期时, 这些试验钵受到评定从而确定了在植物的根部生虫瘿 (肿胀) 的程度, 指示由试验化学品所提供的防治。

表示为百分控制的结果 (由瘤指数确定) 以平均值列在表2 (附件)。

瘤指数是一种在评定时规定的数字标态，它具有下列意义：

瘤指数	观察
0	无肿胀 - 完全控制
1	比对照植物少肿胀75%
2	比对照植物少肿胀50%
3	比对照植物少肿胀25%
4	大致相同于对照植物- 无控制

百分控制与瘤指数的关系如下：

瘤指数	百分控制
0	100
1	75
2	50
3	25
4	0

当瘤指数处于0 ~1 时，它就被进一步按如下被细分以表明百分控制是如何接近于75% 或100%的：

瘤指数	百分控制
0.8	80
0.5	90
0.1 ~ 0.4	95 ~ 99

这些结果表明，本发明的化合物在试验的施用比率时具有很强的抗根瘤线虫效果。

2. 残留的杀根瘤线虫活性

对本发明杀线虫化合物在处理后的一段时间内控制土壤中根瘤线虫侵扰的能力作了评定。试验化合物(5%)的粉剂组成以5 ~ 10ppm 的

试验化合物比率被施入土壤样品中。然后，该经过处理的土壤样品以一星期的间隔用线虫接种物来接种，而瘤指数及百分控制就在种植于土壤样品的苗上得到了确定。特别地，经过试验化合物处理的土壤被放置在直径为7.6 厘米的纤维钵中，并被保管于温室中。在一、二和四个星期的后处理时，相当数量的钵大批出现了根瘤线虫的卵和幼虫。一根黄瓜或西红柿苗被种植在每一钵中，在土壤传染的大约两个星期后进行评定时获得了附件的表3 和3a中所报告的结果。这些数据表明，通过与未经处理的、但为线虫接种过的并种植有苗（显示出无线虫控制）的对照土壤作比较时，处于试验过的施用比率的大多数试验化合物显示出了实质上的残留活性。

3.矮生性线虫试验

该程序基本上与以上所描述的初始根瘤线虫试验相同，所不同的是配制化合物的施用比率在含有玉米苗的土壤中为2.5 ~ 5ppm，尔后还要用合并的幼虫和成年矮生线虫对土壤进行接种。在侵扰的大约四个星期后，对这些样品进行评定。其结果（附件的表4 和4a）表明了，与未处理的、观察不到控制作用的样品相比较时，它在试验的施用比率时的良好控制效果。“百分控制”是指未处理的与处理的样品之间平均杀虫数的差再除以未处理样品的平均虫口数，最后再乘以100 。

4.病痕线虫试验

该程序基本上与以上所描述的矮生线虫试验相同，所不同的是使用了豌豆苗。其结果（附表5）表明许多试验的化合物在施用比率时与未处理的样品（无控制）比较，具有良好的防止效果。“百分防治”被定义为如下：

$$\left[\frac{\text{对照中的虫口数}}{\text{对照植物中的根部重量}} - \frac{\text{处理中的虫口数}}{\text{经处理植物的根部重量}} \right] \times 100$$

$$\left[\frac{\text{对照中的虫口数}}{\text{对照植物中的根部重量}} \right]$$

5.包囊线虫试验

该程序基本上与矮生线虫试验中所描述的相同，所不同的是使用了大豆苗。“百分防治”(附表6)如矮生线虫试验结果中的定义。这些数据表明了试验的施用比率上多数化合物所表现的良好活性。

6.土壤流动性

本发明杀线虫化合物在线虫侵扰的土壤中通过或控制线虫的能力是借助如下途径而进行评定的，即：把30ppm比率的5%粉剂配方的试验化合物掺入装有受根瘤线虫侵扰的土壤的钵中，然后用15厘米的水(相等于降雨量的15厘米)把土壤洗提入一系列未经处理但受线虫侵扰的两只或多只钵中。特别地，这些钵是直径为8厘米并在粗级滤纸盘上含有10立方厘米砂层的塑料钵。足量的土壤被放置在砂上从而填满钵，并在土壤上再放置第二只滤纸盘。每一只经试验化合物处理的钵被叠垒在一系列两只或多只含有未处理的但受线虫侵扰的土壤的、也含有砂滤纸盘(如经处理的土壤钵的描述)的钵上。15厘米的水被慢慢地滴入最上面的钵中，这些钵又被允许漏滴16~18小时从而除去多余的水。然后，每只钵的顶部滤纸盘被拿走，并把黄瓜或西红柿的苗植入钵中。在种植的两个星期后，对这些苗进行评定时获得了附表7和7a中所报告的结果。这些数据表明了，与未处理的、显示无线虫控制的系统相比较时表现的在试验的施用比率时的良好的土壤流动性和线虫控制效果。“瘤指数”和“百分控制”如同已在以上初始的根瘤线虫试验中所定义的。

8.内吸的活性

对本发明的化合物测试了其抗根瘤线虫的基生内吸的活性。在这一试验中，西红柿幼苗生长在直径为10.2厘米的含有蒸汽杀菌的土壤化合物(50%土壤,50%砂)的纤维钵中，直到4~6片真叶出现为止。其中的三只钵那时被放置在喷雾通风橱中的转台上，并用50毫升含有试验化合物的水/丙酮溶液对植物进行喷洒。在喷洒过程中土壤的表面被覆盖住以避免把土壤喷射掉。处理以后，钵装的植物被放置在照亮的干燥室中。然后植物在25℃的生长室中生长了3天，并通过把接种物掺入钵中土壤的顶部1厘米处而把标准线虫培养物接种进去。植物再回到生长室达大约两星期，在这一时间内钵就允许接受干燥，直到植物开始枯萎为止。接着把根部的土壤摇落，并注意其与未处理的对照植物相比较的生虫瘿(肿胀)的程度。其结果被表示为瘤指数和百分控制，如以上表2中报告的初始根瘤线虫活性试验中所定义的。附表8报告了试验结果。这些数据表明，许多化合物展示了它们在试验的施用比例时与未处理的其中没有一种杀线虫活性是显著的植物比较时所表现出来的良好的内吸性杀线虫活性。任何相当大程度的内吸性杀线虫活性是很不寻常的，并且是所希望的，这尚不可能从任何已市售的杀线虫剂获得。

9. 食微生物线虫(*C. Elegans*) 的筛选试验及评价

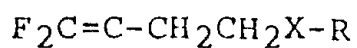
该使用(*Caenorhabditis elegans*)自由生活线虫的生物体外试验是对 Simpkinhe 和 Coles 所做测定(*J. Chem. Tech. Tiotechnol*, 3, 1:66~69(1981)的一种修改。在这一试验中，通过把 *C. elegans* 线虫的悬浮液放置在以5.0~0.156ppm的试验比率含有食源(*E. Coli*)和选择的杀线虫剂的培养基中而评定了杀线虫活性。由5毫克氨必西林(氯苄青霉素)、10,000单位制霉菌素和10毫升大肠杆菌(*Escherichia Coli*)的稠悬浮液及100毫升缓冲溶液

所组成的试验培养基的一毫升被吸移入24穴微滴盘中的每一个穴。以合适的浓度悬浮在二甲亚砜中的选择的杀线虫剂被加入至2.5 升体积的穴内。每一施用比率被平行测定二至三次。在每一穴内的内容物被完全混合之后，处于缓冲溶液中的50~100 升的线虫悬浮液就被加入，从而每个穴就接收到10~15只线虫。当线虫被加入之后，该微滴盘在20℃的温度下被保温5~6 天。

通过把经处理的穴中发育的虫口水平与未处理穴中发育的虫口水平进行比较，从而对选择的杀线虫剂在 *C.elegans* 存活和繁殖方面所产生的作用进行评价。假如是明显的话，就可以观察到对抑制虫口发育所起的特效作用，例如减少卵孵化和使蜕皮破裂。附表9 和10表明，本发明的化合物在试验的施用比率时具有很高的活性试验结果。

表 1

F



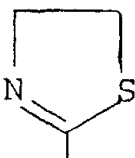
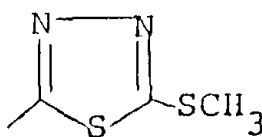
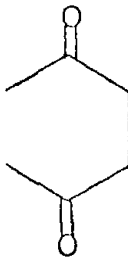
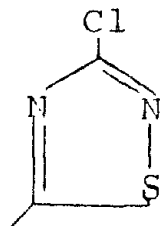
化合物编号	X	R	经验式
1	S		$\text{C}_7\text{H}_8\text{F}_3\text{NS}_2$
2	S		$\text{C}_7\text{H}_7\text{F}_3\text{N}_2\text{S}_3$
3	O	$\text{C}(\text{O})\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$	$\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_{10}\text{O}_2$
4	O	4-氯苯甲酰基	$\text{C}_{11}\text{H}_8\text{ClF}_3\text{O}_2$
5	N		$\text{C}_8\text{H}_8\text{F}_3\text{NO}_2$
6	N	$=\text{C}=\text{S}$	$\text{C}_5\text{H}_4\text{F}_3\text{NS}$
7	CH_2	OH	$\text{C}_5\text{H}_7\text{F}_3\text{O}$
8	S		$\text{C}_6\text{H}_4\text{ClF}_3\text{N}_2\text{S}_2$

表 1 (续)

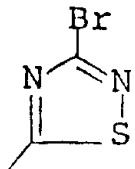
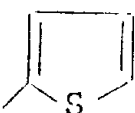
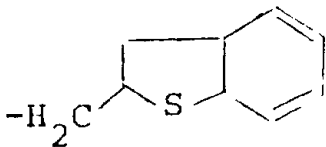
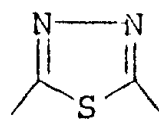
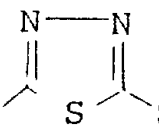
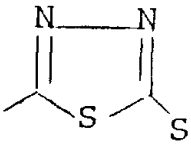
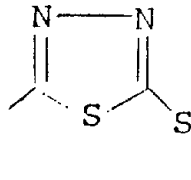
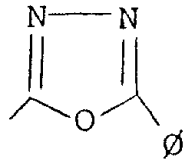
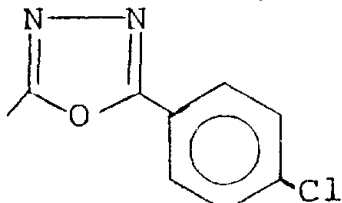
化合物编号	X	R	经验式
9	S		$C_6H_4BrF_3N_2S_2$
10	S		$C_8H_7F_3S_2$
11	S		$C_{13}H_{11}F_3S_2$
12	S	 $SC(CH_3)_2CH_2C(CH_3)_3$	$C_{14}H_{21}F_3N_2S_3$
13	S	 $SCH_2CH_2C(F)=CF_2$	$C_{10}H_{18}F_6N_2S_3$
14	S	 $SCH_2C \equiv CH$	$C_9H_7F_3N_2S_3$
15	S	 SCH_2 (cyclopropyl)	$C_9H_9F_3N_2S_3$
16	S	 $\emptyset$	$C_{12}H_9F_3N_2OS$
17	S	 Cl	$C_{12}H_8ClF_3N_2OS$

表 1 (续)

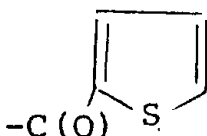
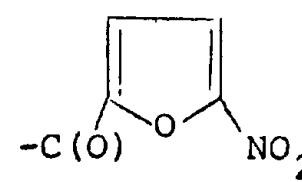
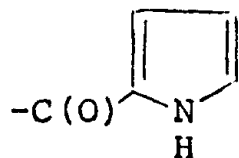
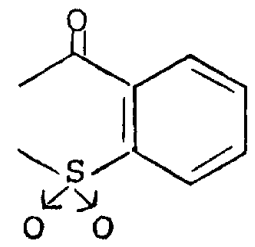
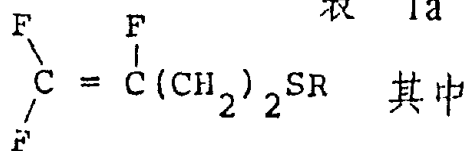
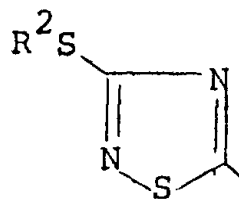
化合物编号	X	R	经验式
18	S	$-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\underset{\text{F}}{\underset{ }{\text{C}}}=\text{CF}_2$	$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{F}_6\text{O}_2\text{S}$
19	O	$-\text{C}(\text{O})\text{CF}_2\text{CF}_3 (\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}$	$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{F}_8\text{O}_3$
20	O		$\text{C}_9\text{H}_6\text{F}_3\text{NO}_5$
21	O		$\text{C}_9\text{H}_6\text{F}_3\text{NO}_5$
22	O		$\text{C}_9\text{H}_7\text{F}_3\text{NO}_2$
23	O	$-\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{S}-\left[\text{C}(\text{N})=\text{S}\right]$	$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{F}_3\text{NO}_2\text{S}_2$
24	N		$\text{C}_{11}\text{H}_8\text{F}_3\text{NO}_3\text{S}$

表 1a

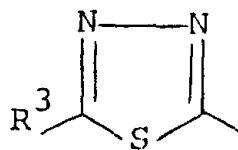


R 是



化合物编号	<u>R²</u>	经验式, 熔点 (°C)
25	-CH ₂ CH ₂ CF=CF ₂	C ₁₀ H ₈ F ₆ N ₂ S ₃ 液体
26	4-硝基苯基甲基	C ₁₃ H ₁₀ F ₃ N ₃ O ₂ S ₃ 液体

R 是

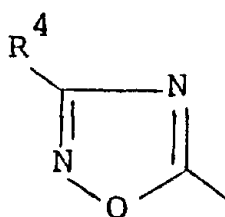


	<u>R³</u>	
27	-SCH ₂ CH ₂ F	C ₈ H ₈ F ₄ N ₂ S ₃ 液体
28	-SCH ₂ CH ₂ C≡N	C ₉ H ₈ F ₃ N ₃ S ₃ 液体
29	-SC ₃ H ₇	C ₉ H ₁₁ F ₃ N ₂ S ₃ 液体
30	-SCH(CH ₃) ₂	C ₉ H ₁₁ F ₃ N ₂ S ₃ 液体
31	-SCH ₂ CH=CH ₂	C ₉ H ₉ F ₃ N ₂ S ₃ 液体
32	-SCH ₂ φ	C ₁₃ H ₁₁ F ₃ N ₂ S ₃ 液体
33	-SCH ₂ φ, 4-溴	C ₁₃ H ₁₀ BrF ₃ N ₂ S ₃ (49-51)

表 1a (续)

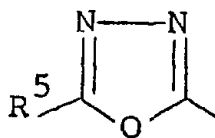
化合物编号	<u>R³</u>	经验式, 熔点 (°C)
34	-SCH ₂ φ, 2-氟	C ₁₃ H ₁₀ F ₄ N ₂ S ₃ 液体
35	-SCH ₂ φ, 4-硝基	C ₁₃ H ₁₀ F ₃ N ₃ O ₂ S ₃ 液体
36	2-噻吩基甲基硫	C ₁₁ H ₉ F ₃ N ₂ S ₄ 液体
37	-φ, 4-氯	C ₁₂ H ₈ ClF ₃ N ₂ S ₂ S (68-69)

R 是



	<u>R⁴</u>	
38	-CH ₂ φ, 4-氟	C ₁₃ H ₁₀ F ₄ N ₂ OS 液体
39	-φ, 4-氯	C ₁₂ H ₈ ClF ₃ N ₂ OS S (49-52)
40	-φ, 4-硝基	C ₁₂ H ₈ F ₃ N ₃ O ₃ S S (61-64)

R 是



	<u>R⁵</u>	
41	-C ₃ H ₇	C ₉ H ₁₁ F ₃ N ₂ OS 液体
42	-CH ₂ φ	C ₁₃ H ₁₁ F ₃ N ₂ OS 液体
43	-CH ₂ φ, 4-氯	C ₁₃ H ₁₀ ClF ₃ N ₂ OS 液体

表 1a (续)

化合物编号	R^5	经验式, 熔点 ($^{\circ}\text{C}$)
44	$-\text{CH}_2\phi$, 2- 氟	$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{F}_4\text{N}_2\text{OS}$ 液体
45	$-\text{CH}_2\phi$, 4- 氟	$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{F}_4\text{N}_2\text{OS}$ 液体
46	$-\text{CH}_2\phi$, 2, 4- 二氟	$\text{C}_{13}\text{H}_9\text{F}_5\text{N}_2\text{OS}$ 液体
47	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\phi$	$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{F}_3\text{N}_2\text{OS}$ 液体
48	$-\phi$, 3- 氯	$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{ClF}_3\text{N}_2\text{OS}$ S (55)
49	$-\phi$, 4- 溴	$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{BrF}_3\text{N}_2\text{OS}$ S (58-61)
50	$-\phi$, 4- 氟	$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{F}_4\text{N}_2\text{OS}$ S (56-59)

表 1b

化合物 编号	名称
1	2-(3,4,4-三氟-3-丁烯基硫)4,5-二氢噻唑
2	2-甲基硫-5-(3,4,4-三氟-3-丁烯基硫)-1,3,4-噻二唑
3	(3,4,4-三氟-3-丁烯基)七氟丁酸酯
4	(3,4,4-三氟-3-丁烯基)4-氯苯甲酸酯
5	N-(3,4,4-三氟-3-丁烯基)琥珀酰亚胺
6	(3,4,4-三氟-3-丁烯基)异硫氰酸盐
7	4,5,5-三氟-4-戊烯-1-醇
8	3-氯-5-(3,4,4-三氟-3-丁烯基硫)-1,2,4-噻二唑
9	3-溴-5-(3,4,4-三氟-3-丁烯基硫)-1,2,4-噻二唑
10	2-(3,4,4-三氟-3-丁烯基硫)噻吩
11	2-(3,4,4-三氟-3-丁烯基硫代甲基)硫茛
12	2-(1,1,3,3-四甲基丁基硫)-5-(3,4,4-三氟-3-丁烯基硫)-1,3,4-噻二唑
13	2,5-双(3,4,4-三氟-3-丁烯基硫)-1,3,4-噻二唑
14	2-炔丙基硫-5-(3,4,4-三氟-3-丁烯基硫)-1,3,4-噻二唑
15	2-环丙基甲基硫-5-(3,4-三氟-3-丁烯基硫)-1,3,4-噻二唑
16	2-苯基-5-(3,4,4-三氟-3-丁烯基硫)-1,3,4-噻二唑
17	2-(4-氯苯基)5-(3,4,4-三氟-3-丁烯基硫)-1,3,4-噻二唑
18	(3,4,4-三氟-3-丁烯基)(3,4,4-三氟-3-丁烯基硫)乙酸酯
19	(3,4,4-三氟-3-丁烯基)五氟丙酸酯, 单二乙基醚合物
20	(3,4,4-三氟-3-丁烯基)2-噻吩羧化物
21	(3,3,4-三氟-3-丁烯基)5-硝基-2-呋喃羧化物

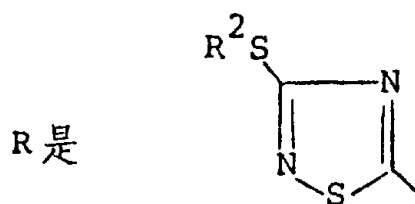
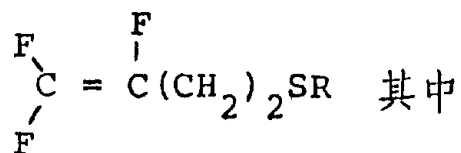
- 22 (3,4,4- 三氟-3- 丁烯基)2- 吡咯羧化物
- 23 (3,4,4- 三氟-3- 丁烯基)[2-(4,5- 二氢噻唑基) 硫] 乙酸酯
- 24 N-(3,4,4-三氟-3- 丁烯基) 糖精
- 25 3,5-双(3,4,4- 三氟-3- 丁烯基硫)-1,2,4-噻二唑
- 26 3-(4- 硝基苯基甲基硫)-5-(3,4,4- 三氟-3- 丁烯基硫)-1,2,4-噻二唑
- 27 2-(2- 氟乙基硫)-5-(3,4,4- 三氟-3- 丁烯基硫)-1,3,4-噻二唑
- 28 2-(2- 氟基乙基硫)-5-(3,4,4- 三氟-3- 丁烯基硫)-1,3,4-噻二唑
- 29 2-丙基硫-5- (3,4,4- 三氟-3- 丁烯基硫)-1,3,4-噻唑
- 30 2-(1- 甲基乙基硫)-5-(3,4,4- 三氟-3- 丁烯基硫)-1,3,4-噻二唑
- 31 2-(2- 丙基基硫)-5-(3,4,4- 三氟-3- 丁烯基硫)-1,3,4-噻二唑
- 32 2-苯基甲基硫)-5-(3,4,4- 三氟-3- 丁烯基硫)-1,3,4-噻二唑
- 33 2-(4- 溴苯基甲基硫)-5-(3,4,4- 三氟-3- 丁烯基硫)-1,3,4-噻二唑
- 34 2-(2- 氟苯基甲基硫)-5-(3,4,4- 三氟-3- 丁烯基硫)-1,3,4-噻二唑
- 35 2-(4- 硝基苯基甲基硫)-5-(3,4,4- 三氟-3- 丁烯基硫)-1,3,4-噻二唑
- 36 2-(2- 噻吩基甲基硫)-5-(3,4,4- 三氟-3- 丁烯基硫)-1,3,4-噻二唑

- 37 2-(4- 氯苯基)-5-(3,4,4- 三氟-3- 丁烯基硫)-1,3,4-噁二唑
- 38 3-(4- 氟苯基甲基)-5-(3,4,4- 三氟-3- 丁烯基硫)-1,2,4-噁二唑
- 39 3-(4- 氟苯基)-5-(3,4,4- 三氟-3- 丁烯基硫)-1,2,4-噁二唑
- 40 3-(4- 硝基苯基)-5-(3,4,4- 三氟-3- 丁烯基硫)-1,2,4-噁二唑
- 41 2-丙基-5-(3,4,4- 三氟-3- 丁烯基硫)-1,3,4-噁二唑
- 42 2-苯基甲基-5-(3,4,4- 三氟-3- 丁烯基硫)-1,3,4-噁二唑
- 43 2-(4- 氯苯基甲基)-5-(3,4,4- 三氟-3- 丁烯基硫)-1,3,4-噁二唑
- 44 2-(2- 氟苯基甲基)-5-(3,4,4- 三氟-3- 丁烯基硫)-1,3,4-噁二唑
- 45 2-(4- 氟苯基甲基)-5-(3,4,4- 三氟-3- 丁烯基硫)-1,3,4-噁二唑
- 46 2-(2,4- 二氟苯基甲基)-5-(3,4,4- 三氟-3- 丁烯基硫)-1,3,4-噁二唑
- 47 2-(2- 苯基乙基)-5-(3,4,4- 三氟-3- 丁烯基硫)-1,3,4-噁二唑
- 48 2-(3- 氯苯基)-5-(3,4,4- 三氟-3- 丁烯基硫)-1,3,4-噁二唑
- 49 2-(4- 溴苯基)-5-(3,4,4- 三氟-3- 丁烯基硫)-1,3,4-噁二唑
- 50 2-(4- 氟苯基)-5-(3,4,4- 三氟-3- 丁烯基硫)-1,3,4-噁二唑

230	2-(3,4,4- 三氟-3- 丁烯基硫) 噻唑
231	2-(3,4,4- 三氟-2- 丙烯基硫) 噻唑
232	2- (4,4- 二氟-3- 丁烯基硫) 噻唑
233	2- (3,3- 二氟-2- 丙烯基硫) 噻唑
234	2- (4,4- 二氯-3- 丁烯基硫) 噻唑
235	2- (3,3- 二氯-2- 丙烯基硫) 噻唑
236	2- (4,4- 二溴-3- 丁烯基硫) 噻唑
237	2- (3,3- 二溴-2- 丙烯基硫) 噻唑
238	2-(2,3,3- 三氯-2- 丙烯基硫) 噻唑
239	2-(3,4,4- 三氯-3- 丁烯基硫) 噻唑
240	2-(2,3,3- 三溴-2- 丙烯基硫) 噻唑
241	2-(3,4,4- 三溴-3- 丁烯基硫) 噻唑

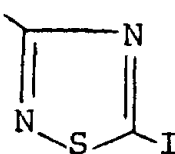
表 1c

取代的噻二唑基/噁二唑基化合物



化合物编号	R^2	熔点 ($^{\circ}\text{C}$)
-------	--------------	---------------------------

51	苯基甲基	液体
52	4-氯苯基甲基	液体
53	4-氯苯基硫代甲基	液体

54	R 是 	液体
----	---	----

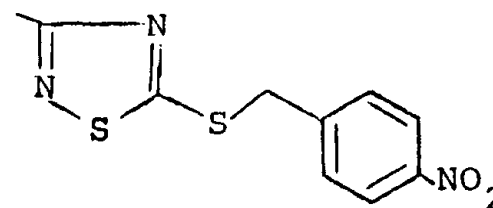
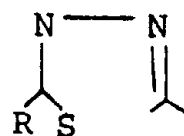
55	R 是 	液体
----	--	----

表 1c (续)



化合物编号

R^3

熔点 ($^{\circ}\text{C}$)

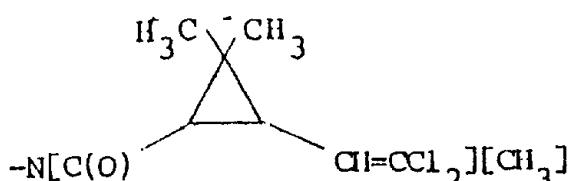
56	4-氯苯基甲基	液体
57	$-\text{SCH}_2\text{CH}_3$	“
58	$-\text{SCH}_2\text{CF}_3$	“
59	$-\text{SC}_4\text{H}_9$	“
60	$-\text{SCH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5$	“
61	$-\text{SCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	“
62	$-\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{CClFCBrF}_2$	“
63	$-\text{S}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$	“
64	$-\text{S}(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$	“
65	$-\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}_2$	“
66	$-\text{SCH}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$	“
67	$-\text{SCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$	“
68	$-\text{SCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$	“
69	$-\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CH}_2$	“
70	$-\text{SCH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	“
71	$-\text{SCH}_2\text{C}(\text{Cl})=\text{CH}_2$	“
72	$-\text{SCH}_2\text{C}(\text{Br})=\text{CH}_2$	“
73	$-\text{SCH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{Br})_2$	“
74	$-\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{C}(\text{Cl})-\triangle$	固体 (55°)
75	$-\text{SCH}_2\text{C}\equiv\text{N}$	固体 (69°)
76	$-\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{C}\equiv\text{N}$	液体
77	$-\text{S}(\text{CH}_2)_4\text{C}\equiv\text{N}$	“
78		“
79	2,4-二甲基苯氧基甲基	液体
80	3-氯苯基甲基硫	“
81	4-氯苯基甲基硫	固体 (38°)

表 1c (续)

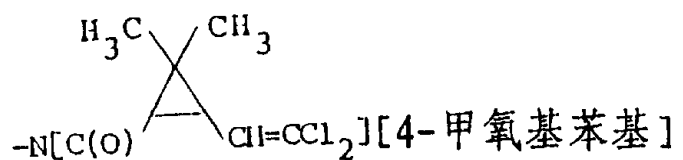
化合物 编号	<u>R³</u>	熔 点 (°C)
82	3,4-二氯苯基甲基硫-	液体
83	2,6-二氯苯基甲基硫-	液体
84	2-溴苯基甲基硫-	液体
85	3-溴苯基甲基硫-	液体
86	3,5-二溴苯基甲基硫-	液体
87	3-氟苯基甲基硫-	液体
88	4-氟苯基甲基硫-	液体
89	2,4-二氟苯基甲基硫-	液体
90	2,5-二氟苯基甲基硫-	液体
91	3,4-二氟苯基甲基硫-	液体
92	2,6-二氟苯基甲基硫-	液体
93	2,3,4,5,6-五氯苯基甲基硫-	液体
94	2-氯-6-氟苯基甲基硫-	液体
95	2-碘苯基甲基硫-	液体
96	2-甲基苯基甲基硫-	液体
97	3-甲基苯基甲基硫-	液体
98	2-三氟甲基苯基甲基硫-	液体
99	3-三氟甲基苯基甲基硫-	液体
100	4-三氟甲基苯基甲基硫-	液体
101	3-甲氧基苯基甲基硫-	液体
102	4-甲氧基苯基甲基硫-	固体 (42 ~ 44 °C)
103	4-三氟甲氧基苯基甲基硫-	液体
104	2-氰基苯基甲基硫-	液体

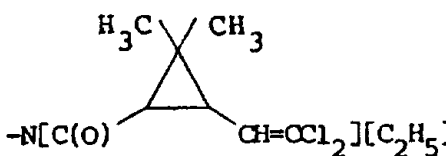
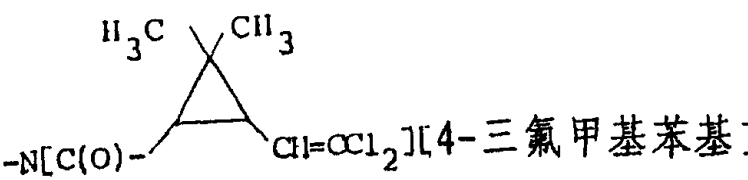
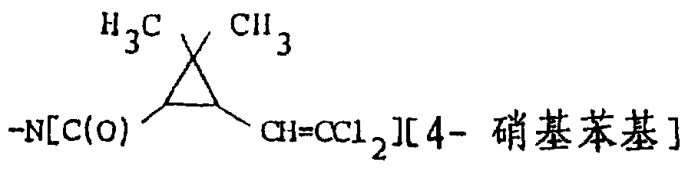
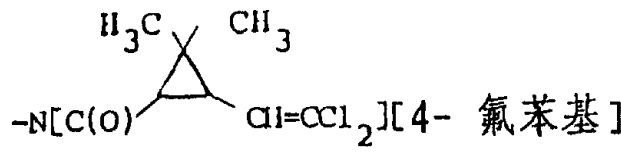
105	3-氰基苯基甲基硫-	液体
106	4-氰基苯基甲基硫-	固体
107	2-硝基苯基甲基硫-	液体
108	3-硝基苯基甲基硫-	液体
109	2-氯-4-硝基苯基甲基硫-	液体
110	4-氯-2-硝基苯基甲基硫-	液体
111	2-氟-4-硝基苯基甲基硫-	液体
112	2-甲基-3-硝基苯基甲基硫-	液体
113	2-硝基-5-甲基苯基甲基硫-	液体
114	2-甲氧基-5-硝基苯基甲基硫-	液体
115	3,5-二硝基苯基甲基硫-	液体
116	4-苯基苯基甲基硫-	固体 (62 °C)
117	2-甲基-3-苯基苯基甲基硫-	固体
118	蒽-9-基甲基硫-	液体
119	5-氯噻吩并-2-基甲基硫-	液体
120	2-甲基噻唑-4-基甲基硫-	液体
121	2,6-二氯吡啶-4-基甲基硫-	液体
122	1,3-苯并二噁茂-5-基甲基硫-	液体
123	苯基硫代甲基硫-	液体
124	1-苯基乙基硫-	液体
125	2-(4-硝基苯基)乙基硫-	液体
126	3-苯氧基丙基硫-	液体
127	- N[C(O) C F ₃] [C ₂ H ₅]	液体
128	- N[C(O) C H ₃] [C H ₃]	液体
129	- N[C(O) C H ₃] [4-三氟甲基苯基]	固体

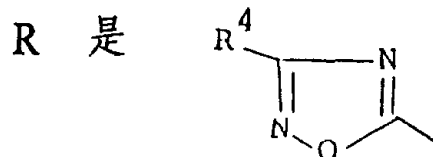
130	1,2-双(4-氯苯基)脲-	固体
131	- N[C(O) C F ₃] [4- 甲氧基苯基]	固体
132	4-三氟甲基苯基氨基-	固体
133	4-甲氧基苯基氨基-	固体
134	4-氯苯基氨基-	固体

135	 <chem>C[C@H]1CC(C1)C=C</chem>	液体
-----	--	----

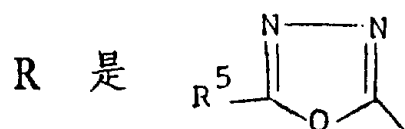
136	1-(4-三氟甲基苯基)-2-(4-氯苯基)脲-	固体
137	1-甲基-2-(4-氯苯基)脲-	固体(141 ~ 2 °)
138	- N[C(O) C H ₃][4-氯苯基]	固体(84 ~ 85 °)
139	- N[C(O) C H ₃][4-氟苯基]	固体(96 ~ 97 °)

140	 <chem>C[C@H]1CC(C1)C=C</chem>	液体
141	4-硝基苯基氨基-	固体
142	1-乙基-2-(4-氯苯基)脲-	固体
143	- N[C(O) C H ₃] [4- 甲氧基苯基]	固体
144	1-(4-氟苯基)-2-(4-氯苯基)脲-	固体
145	- N H C ₂ H ₅	固体
146	4-氟苯基氨基-	固体
147	- N[C H ₃][2,4-二氯苯基甲基羧基]	液体

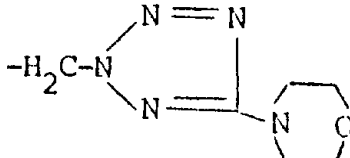
148	 $-N[C(O)-\text{cyclopropane ring}-CH=CCl_2][C_2H_5]$	液体
149	4-溴苯基氨基-	固体
150	 $-N[C(O)-\text{cyclopropane ring}-CH=CCl_2][4\text{-三氟甲基苯基}]$	液体
151	- N[C ₂ H ₅][苯基甲氧基羰基]	固体
152	- N[C(O) C H ₃][C ₂ H ₅]	液体
153	溴甲基硫	液体
154	- N[C(O) C H ₃][4-溴苯基]	固体
155	 $-N[C(O)-\text{cyclopropane ring}-CH=CCl_2][4\text{-硝基苯基}]$	固体
156	 $-N[C(O)-\text{cyclopropane ring}-CH=CCl_2][4\text{-氟苯基}]$	液体
157	- S(C H ₂) ₃ C H ₂ Cl	半固体
158	- S C H ₂ Cl	液体
159	- S(C H ₂) ₄ Cl	液体
160	- S(C H ₂) ₂ C H ₂ Cl	液体
161	- S(C H ₂) ₃ C H ₂ Br	固体(67~69 °)



化合物 编号	<u>R⁴</u>	<u>熔点 (°C)</u>
162	4- 氯苯基甲基-	液体
163	4- 甲基苯基-	液体
164	苯基甲基-	液体
165	苯基-	液体
166	2- 氯苯基-	液体
167	3- 氯苯基-	固体 (48 ~ 51 °)
168	3- 三氟甲基苯基-	固体 (41 ~ 44 °)
169	4- 甲氧基苯基甲基-	液体
170	3- 硝基苯基-	固体 (69 ~ 71 °)



化合物 编号	<u>R⁵</u>	<u>熔点 (°C)</u>
171	- CH ₃	液体
172	- C ₂ H ₅	液体
173	- CH (CH ₃) ₂	液体
174	- CH ₂ CH (CH ₃) ₂	液体
175	- C (CH ₃) ₃	液体
176	- (CH ₂) ₄ CH ₃	液体
177	- (CH ₂) ₁₆ CH ₃	固体 (45 °)

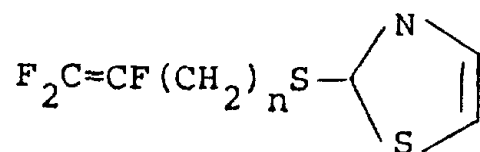
178	- $C \equiv C (C_2H)_4 CH_3$	液体
179	- $CH_2CH (CH_3) CF_3$	液体
180	2-氯苯基甲基-	液体
181	2-溴苯基甲基-	液体
182	4-溴苯基甲基-	固体 (38 ~ 40°)
183	2-甲基苯基甲基-	液体
184	3-甲基苯基甲基-	液体
185	2-溴-4,5-二甲氧基苯基甲基-	固体 (54 ~ 59°)
186	2-硝基苯基甲基-	液体
187	2-硝基苯基甲基-	液体
188	噻吩并-2-基甲基-	液体
189	1,4-苯并二噁烷-6-基甲基	液体
190	1,3-苯并二噁茂-5-基甲基	固体 (69 ~ 71°)
191		液体
192	1-苯基乙基-	液体
193	2-(4-硝基苯基)乙基-	液体
194	2-(4-氯苯基)乙烯基-	液体
195	2-(4-溴苯基)乙烯基-	液体
196	2-(2-氟苯基)乙烯基-	液体
197	3-苯基丙基-	液体
198	4-苯基丁基-	液体
199	4-氯苯氧基甲基-	液体
200	4-甲基苯氧基甲基-	液体
201	3-甲基-4-氯苯氧基甲基-	液体

202	4-硝基苯氧基甲基-	液体
203	1-(4- 氯苯氧基) 乙基-	液体
204	1-(4- 甲基苯氧基) 乙基-	液体
205	2-(4- 氯苯基硫) 乙基-	固体
206	1-(4- 氯苯氧基) 丙基-	液体
207	2-氯苯基-	液体
208	2-溴苯基-	液体
209	2,5-二氯苯基-	液体
210	4-(1- 甲基乙基) 苯基-	液体
211	2-甲氧基苯基-	液体
212	3-甲氧基苯基-	液体
213	4-甲氧基苯基-	液体
214	3,4-二甲氧基苯基-	固体(51 °)
215	4-硝基苯基-	固体(94 ~ 96 °)
216	2-氨基苯基-	固体(57 ~ 61 °)
217	4-羟基苯基-	固体(96 ~ 101 °)
218	4-乙酰基氧代苯基-	固体(63 ~ 66 °)
219	4-(甲基氨基羰基氧代) 苯基-	固体(108 ~ 111 °)
220	4-苯基苯基-	固体(49 ~ 52 °)
221	萘-2- 基-	固体(70 ~ 72 °)
222	萘-1- 基-	固体(68 °)
223	噻吩并-2- 基-	液体
224	呋喃-2- 基-	液体
225	4- 甲基-1,2,3- 噻二唑-5- 基-	液体
226	2-(4- 氯苯基) 乙基-	固体(43 ~ 45 °)
227	2-(2- 氯苯基) 乙基-	液体

228	2-(4- 氟苯基) 乙基-	液体
229	苯基甲基	液体

表 1d(续)

多卤链烯基硫代噻唑化合物



<u>化合物编号</u>	<u>n</u>	<u>熔点 (°C)</u>
230	2	液体
231	1	液体

表 2
抗根瘤线虫的初始活性

化合物编号	施用比率(ppm)	百分控制
1	10.0	100
	5.0	99
	2.5	99
	5.0	100
	2.5	100
	1.25	99
	0.625	100
	0.313	99
	0.625	100
	0.313	98
	0.156	95
	0.078	56
	10.0	100
	5.0	96
2	2.5	96
	5.0	99
	2.5	95
	1.25	86
	0.625	84
	0.313	38
	10.0	95
3	5.0	83
	2.5	71
	10.0	95
4	2.5	99
	1.25	56
	0.625	44
	0.313	38
5	2.5	81
	1.25	70
	0.625	6
	0.313	0
6	10.0	100
	5.0	78
	2.5	38
7	10.0	79
	5.0	44
	2.5	25

表 2(续)

化合物编号	施用比率	百分控制
8	2.5	100
	1.25	100
	0.625	100
	0.312	100
	0.625	100
	0.312	98
	0.156	95
	0.078	58
10	5.0	99
	2.5	95
	1.25	81
	0.625	63
11	5.0	83
	2.5	78
	1.25	67
	0.625	0
12	2.5	100
	1.25	79
	0.625	69
	0.313	8
13	2.5	99
	1.25	99
	0.625	96
	0.313	71
	0.625	95
	0.313	79
	0.156	13
	0.078	0
14	2.5	83
	1.25	25
	0.625	0
	0.313	0
15	2.5	100
	1.25	97
	0.625	31
	0.313	6

表 2 (续)

化合物编号	施用比率	百分控制
16	2.5	95
	1.25	44
	0.625	25
	0.313	0
17	10.0	100
	5.0	100
	2.5	100
18	10.0	100
	5.0	99
	2.5	96
	5.0	80
	2.5	69
	1.25	38
	0.625	19
	0.313	0
19	10.0	69
	5.0	75
	2.5	58
20	2.5	98
	1.25	63
	0.625	6
	0.313	0
21	2.5	64
	1.25	31
	0.625	8
	0.313	0
22	2.5	96
	1.25	44
	0.625	0
	0.313	0
23	10.0	96
	5.0	84
	2.5	76
24	10.0	78
	5.0	63
	2.5	19

表 2 (续)

化合物编号	施用比率 (ppm)	百分控制
25	2.5	99
	1.25	97
	.625	97
	.312	78
26	2.5	86
	1.25	63
	.625	0
	.312	0
27	2.5	100
	1.25	99
	.625	79
	.312	31
28	2.5	100
	1.25	98
	.625	86
	.312	81
29	2.5	99
	1.25	99
	.625	99
	.312	95
30	2.5	100
	1.25	99
	.625	99
	.312	97
31	2.5	99
	1.25	96
	.625	78
	.312	69
	.625	63
	.312	44
	.156	13
	.078	0
32	2.5	100
	1.25	99
	.625	97
	.312	78

表 2 (续)

<u>化合物编号.</u>	<u>施用比率 (ppm)</u>	<u>百分控制</u>
32	.625	98
	.312	69
	.156	31
	.078	8
33	2.5	97
	1.25	84
	.625	70
	.312	38
34	2.5	100
	1.25	99
	.625	99
	.312	86
	.625	99
	.312	86
	.156	64
	.078	38
	.625	97
	.312	51
35	2.5	100
	1.25	98
	.625	70
	.312	67
	.625	97
	.312	51
	.156	6
	.078	0
	.625	99
	.312	71
35	2.5	100
	1.25	99
	.625	96
	.312	69
	.625	99
	.312	71
	.156	25
	.078	0
	.625	0
	.312	0
37	.625	0
	.312	0
	.156	0
	.078	0

表 2 (续)

化合物编号.	施用比率 (ppm)	百分控制
38	2.5	98
	1.25	96
	.625	76
	.312	63
39	2.5	100
	1.25	98
	.625	84
	.312	19
	2.5	100
	1.25	99
	.625	83
	.312	19
40	2.5	99
	1.25	84
	.625	56
	.312	0
41	2.5	100
	1.25	100
	.625	98
	.312	76
	.625	100
	.312	97
	.156	84
	.078	31
42	2.5	100
	1.25	98
	.625	98
	.312	86
	.625	96
	.312	83
	.156	50
	.078	38
43	.625	99
	.312	78
	.156	38
	.078	13

表 2 (续)

化合物编号	施用比率 (ppm)	百分控制
43	.5	99
	2.5	97
	1.25	56
	.625	13
44	2.5	98
	1.25	86
	.625	76
	.312	50
45	2.5	99
	1.25	99
	.625	99
	.312	95
46	2.5	99
	1.25	98
	.625	98
	.312	85
47	2.5	100
	1.25	96
	.625	95
	.312	95
48	2.5	98
	1.25	95
	.625	78
	.312	64
	.625	87
	.312	56
	.156	38
	.078	6
49	2.5	100
	1.25	100
	.625	100
	.312	98
50	2.5	100
	1.25	99
	.625	99
	.312	76

表 2 (续)

<u>化合物编号</u>	<u>施用比率 (ppm)</u>	<u>百分控制</u>
230	2.5	100
	1.25	100
	0.625	81
	0.313	44

表 3
抗根瘤线虫的残留活性

化合物编号	施用比率 (ppm)	接种，处理后 的星期数	百分控制
1	10	1	98
		2	44
		4	0
	10	1	99
		2	75
		4	42
	5	1	99
		2	63
		4	25
2	10	1	77
		2	56
		4	69
	10	1	96
		2	38
		4	50
	5	1	98
		2	38
		4	42
8	5	1	-
		2	-
		4	98
13	10	1	99
		2	99
		4	95
	5	1	98
		2	98
		4	75
18	10	1	0
		2	0
		4	0
21	5	1	13
		2	8
		4	0

表 3a

抗根瘤线虫的残留活性

- 5% 粉剂 - 施用比率 : 5 ppm

化合物编号	接种后处理	百分控制
25	1 星期	100
	2 "	97
	4 "	98
27	1 "	99
	2 "	97
	4 "	99
28	1 "	100
	2 "	100
	4 "	8
29	1 "	100
	2 "	98
	4 "	81
30	1 "	98
	2 "	97
	4 "	83
31	1 "	97
	2 "	97
	4 "	95
32	1 "	99
	2 "	99
	4 "	82
	1 "	99
	2 "	99
	4 "	98
35	1 "	99
	2 "	96
	4 "	84
36	1 "	98
	2 "	99
	4 "	95

表 3a (续)

化合物编号	接种,后处理	百分控制
41	1 星期	97
	2 ✓	63
	4 ✓	6
42	1 ✓	99
	2 ✓	97
	4 ✓	0
43	1 ✓	100
	2 ✓	100
	4 ✓	100
44	1 ✓	100
	2 ✓	100
	4 ✓	100
45	1 ✓	99
	2 ✓	100
	4 ✓	98
46	1 ✓	99
	2 ✓	100
	4 ✓	99
47	1 ✓	96
	2 ✓	25
	4 ✓	0
48	1 ✓	97
	2 ✓	97
	4 ✓	69

表 4

抗矮生性线虫的初始活性

<u>化合物编号</u>	<u>施用比率 (ppm)</u>	<u>百分控制</u>
1	10	61
	5	30
2	5	72
6	5	51

表 4a

抗矮生性线虫的初始活性

施用比率 : 5 ppm

化合物编号	百分控制	化合物编号	百分控制
25	89	41	29
	56	42	76*
27	62		33
28	38	43	81
29	56		76
30	66		62
31	52	44	75
32	84	45	80*
33	52	46	65*
34	88	47	35
	56	48	82
35	77		66
	83	49	58
36	64	50	53
	91		

有些植物毒性 (药害)

表 5

抗病痕线虫的初始活性

化合物编号	施用比率 (ppm)	百分控制
1	5	82
	5	52
	2.5	0
2	5	0
10	2.5	33
18	5	0
21	2.5	54
25	2.5	77
	2.5	79
27	2.5	63
28	2.5	45
29	2.5	68
30	2.5	75
31	2.5	11
32	2.5	28
	2.5	15
	1.25	0
	.625	0
33	2.5	46
34	2.5	52
	2.5	58
	2.5	55
35	2.5	52
	2.5	78

表 5 (续)

化合物编号	施用比率 (ppm)	百分控制
36	2.5	59
	2.5	19
	1.25	2
	.625	0
	2.5	71
41	2.5	64
42	2.5	73
		82
43	2.5	93
	2.5	78
44	2.5	88
45	2.5	41
46	2.5	77
47	2.5	69
48	2.5	85
	2.5	78

表 6

抗囊肿线虫的初始活动

化合物编号	施用比率 (ppm)	百分控制
1	5	94
	5	79 ¹
2	5	70
8	5	92
18	5	8
21	2.5	33
25	5	83
27	5	57
31	5	7
32	5	16
	5	78
35	5	0
36	5	37
41	5	0
42	5	30
44	5	59
48	5	86

1 使用了整体囊肿而不是均化囊肿

表 7

抗根瘤线虫的土壤流动性评定

化合物编号	施用比率 (ppm)	试验容器 的位置	百分控制
1	30	顶部	97
		中部	95
		底部	85
	10	1(顶部)	100
		2	100
		3	100
		4	99
		5	97
		6(底部)	42
	5	顶部	100
		中部	98
		底部	99
	2.5	顶部	100
		中部	100
		底部	100
	1.25	顶部	100
		中部	99
		底部	96
	0.625	顶部	97
		中部	98
		底部	77
	0.313	顶部	77
		中部	75
		底部	25

表 7(续)
抗根瘤线虫的土壤流动性评定

化合物编号	施用比率(ppm)	试验容器的位置	百分控制
2	30	顶部	42
		中部	33
		底部	25
8	5	顶部	100
		中部	100
		底部	96
18	30	顶部	33
		中部	25
		底部	25
21	30	顶部	100
		中部	96
		底部	99

表 7a

抗根瘤线虫的土壤流动性评定

- 5% 粉剂; 施用比率 : 5 ppm

化合物编号	试验容器的位置	百分控制
25	顶部	100
	中部	69
	底部	8
27	顶部	99
	中部	100
	底部	100
28	顶部	68
	中部	83
	底部	68
29	顶部	98
	中部	81
	底部	50
30	顶部	99
	中部	100
	底部	17
31	顶部	98
	中部	86
	底部	50
32	顶部	99
	中部	75
	底部	25

表 7a (续)
抗根瘤线虫的土壤流动性评定
-5% 粉剂； 施用比率：5 PPM

化合物编号	试验容器的位置	百分控制
34	顶部	
	中部	98
	底部	67
35	顶部	8
	中部	99
	底部	50
36	顶部	0
	中部	97
	底部	17
38	顶部	0
	中部	0
	底部	0

表 7a (续)

化合物编号	试验容器的位置	百分控制
41	顶部	97*
	中部	95*
	底部	8
42	顶部	100
	中部	100
	底部	100
43	顶部	99
	中部	97
	底部	81
44	顶部	100
	中部	100
	底部	96
45	顶部	98
	中部	97
	底部	83
46	顶部	96
	中部	97
	底部	78
47	顶部	98
	中部	96
	底部	58
48	顶部	50
	中部	0
	底部	0
	顶部	96*
	中部	75
	底部	42
49	顶部	99
	中部	71
	底部	8
50	顶部	98
	中部	71
	底部	33

有些植物毒性(药害)

表 8

抗根瘤线虫的内吸活性

<u>化合物编号</u>	<u>施用比率 (ppm)</u>	<u>百分控制</u>
12	2000	73, 99
	1000	42, 95
13	2000	79
15	2000	83
16	2000	67
17	2000	42
31	2000	71
	1250	0
32	2000	25
33	2500	17
35	2000	0
36	2000	97
	1250	17
41	2000	17
48	2000	50
	2500	33

表 9

抗 C. Elegans 的筛选- 比率:5PPm

<u>化合物编号</u>	<u>繁殖的百分抑制</u>	<u>百分死亡率</u>
25	100	75
26	100	100
27	38	0
31	38	0
32	100	100
33	100	100
34	100	25
35	100	100
37	100	100
39	100	100
43	100	25
44	25	0
45	25	0
48	100	88

表 10
抗 C. Elegans 的评定

化合物编号	比率 (PPM)	繁殖的百分抑制	百分死亡率
25	5	100	100
	2.5	58	0
	1.25	17	0
26	5	100	100
	2.5	100	100
	1.25	100	100
32	5	100	8
	2.5	42	0
	1.25	25	0
33	5	100	100
	2.5	100	100
	1.25	100	100
34	5	100	100
	2.5	100	100
	1.25	0	0
35	5	100	100
	2.5	100	100
	1.25	100	100
37	5	100	100
	2.5	100	100
	1.25	100	100
39	5	100	100
	5	100	100
	2.5	100	100
	2.5	100	100
	1.25	100	67
	1.25	100	58
40	5	100	100
	2.5	100	100
	1.25	100	100
43	5	100	83
	2.5	100	67
	1.25	42	0
48	5	100	100
	2.5	25	0
	1.25	17	0