

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发 明 专 利 说 明 书

专利号 ZL 02808477.2

[51] Int. Cl.

C07D 277/20 (2006.01)

C07D 417/12 (2006.01)

C07D 277/38 (2006.01)

A01N 47/40 (2006.01)

A01N 51/00 (2006.01)

[45] 授权公告日 2006 年 4 月 12 日

[11] 授权公告号 CN 1250533C

[22] 申请日 2002.4.10 [21] 申请号 02808477.2

[30] 优先权

[32] 2001.4.20 [33] DE [31] 10119423.4

[86] 国际申请 PCT/EP2002/003976 2002.4.10

[87] 国际公布 WO2002/085870 德 2002.10.31

[85] 进入国家阶段日期 2003.10.17

[71] 专利权人 拜尔农作物科学股份公司

地址 德国蒙海姆

[72] 发明人 P·耶施克 M·贝克 W·克雷默

D·沃尔韦伯 C·埃尔德伦

A·图尔伯格 O·汉森

H·-D·马丁 P·绍尔

审查员 何小平

[74] 专利代理机构 中国专利代理（香港）有限公司

代理人 谭明胜 徐雁漪

权利要求书 2 页 说明书 50 页

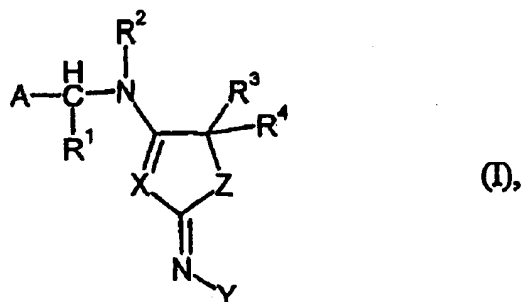
[54] 发明名称

新的杀虫活性的吡咯类化合物

[57] 摘要

本发明涉及新的杂环化合物、其制备方法及其作为植物保护剂，尤其是防治有害动物的用途。

1. 式 (I) 化合物



5 其中

A 表示噻唑基或吡啶基，其未被取代或者被氟、氯或溴取代，

R¹ 表示氢，

R² 表示甲基、乙基、正丙基或异丙基，

R³ 表示氢、甲基、乙基、正丙基或异丙基，

10 R⁴ 表示氢、甲基、乙基、正丙基或异丙基，

X 表示 N 或 CH，

Y 表示 CN，

Z 表示 CH₂、S 或 NR⁵，和

R⁵ 表示氢。

15 2. 按照权利要求 1 的式 (I) 化合物，其中

A 表示噻唑基或吡啶基，它们被氟取代，

R² 表示甲基或乙基，

R³ 表示氢，

R⁴ 表示氢，

20 X 表示 N，

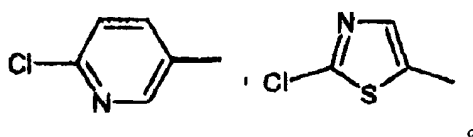
Y 表示 CN，和

Z 表示 S。

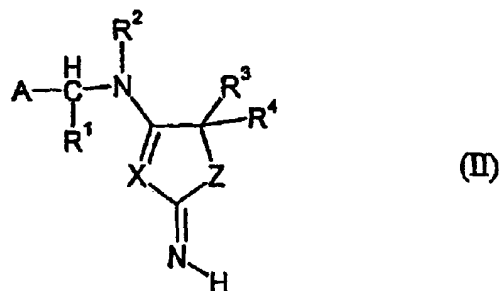
3. 按照权利要求 1 的式 (I) 化合物，其中

A 表示下述基团之一

25



4. 制备式 (I) 化合物的方法, 其特征在于式 (II) 化合物



5

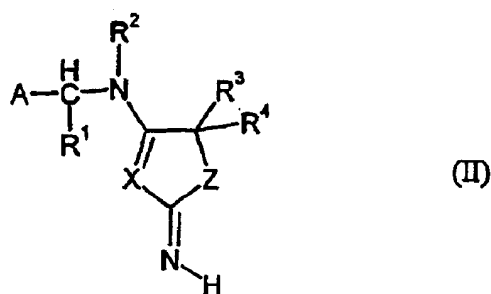
其中 A、R¹、R²、R³、R⁴、X 和 Z 如权利要求 1 所定义,
与合适的氰化试剂或者与合适的硝化试剂反应。

5. 防治有害动物的组合物, 其特征在于其含有至少一种权利要求 1 的式 (I) 化合物。

10 6. 权利要求 1 的式 (I) 化合物用于防治有害动物的用途。

7. 制备防治有害动物的组合物的方法, 其特征在于将权利要求 1 的式 (I) 化合物与稀释剂和/或表面活性剂混合。

8. 式 (II) 化合物



15

其中 A、R¹、R²、R³、R⁴、X 和 Z 如权利要求 1-3 中任一项所定义。

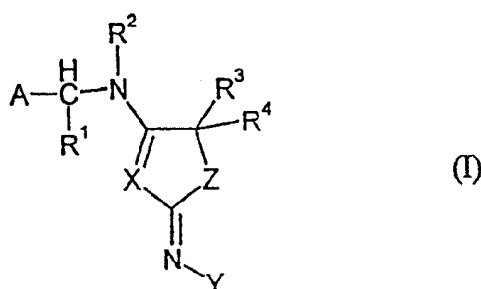
新的杀虫活性的吡咯类化合物

本发明涉及新的杂环化合物、其制备方法以及其作为植物保护剂，尤其是用于防治有害动物的用途。

已知各种氨基取代的亚氨基-杂环化合物，如 2-亚氨基-4-氨基-噻唑啉，作为染料和活性物质的中间体或者作为具有防辐射作用的物质，但是没有公开作为植物保护剂，尤其是用于防治有害动物的用途（参见 DE-OS 2 921 683; S. M. Abdelall 等, J. Heterocyclic. Chem. 25, 1849-1956, 1988; E. N. Goncharenko 等, Radiobiologiya 22 (2), 252-255, 1982）。

已知其它氨基取代的亚氨基-杂环化合物，如 3-氨基-和 3-烷基氨基-5-亚氨基-2,5-二氢咪喃（参见 S. R. Landor, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1201-1204, 1991; M. Yu. Skvortsov 等, Zh. Org. Khim. 27 (3), 526-530, 1991; M. Yu. Skvortsov 等, Zh. Org. Khim. 22 (2), 255-259, 1986; M. Yu. Skvortsov 等, Zh. Org. Khim. 21 (1), 221-222, 1985）。这一结构类型的亚氨基-杂环化合物，例如 2-亚氨基-4-(2-羟基乙基氨基)-5,5-二甲基-2,5-二氢咪喃，表现出抗炎和镇痛活性（参见 B. A. Trofimov 等, SU 1392872, 1998）。但是没有公开作为植物保护剂，尤其是用于防治有害动物的用途。

现已发现新的式 (I) 杂环化合物



其中

A 表示各自任选被取代的芳基或杂芳基或杂环基，
R¹ 表示氢或 C₁-C₃-烷基，

R^2 表示氢或 C_1-C_3 -烷基,

R^3 表示氢或 C_1-C_3 -烷基,

R^4 表示氢或 C_1-C_3 -烷基,

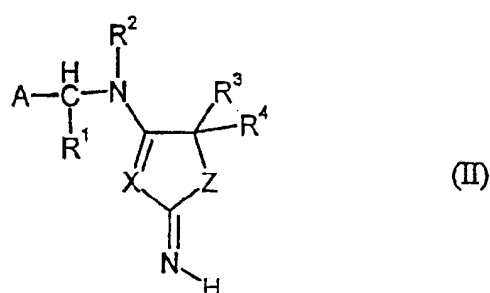
X 表示 N 或 CH,

5 Y 表示 CN 或 NO_2 ,

Z 表示 CH_2 、O、S、SO、 SO_2 或 NR^5 , 和

R^5 表示氢或 C_1-C_3 -烷基。

此外已发现, 式 (I) 化合物可通过式 (II) 化合物



10

与合适的氰化试剂 (得到其中 Y 表示 CN 的式 (I) 化合物) 或与合适的硝化试剂 (得到其中 Y 表示 NO_2 的式 (I) 化合物) 反应得到。

最后, 已发现, 新的式 (I) 化合物具有特别突出的生物学性能, 特别适合用于防治有害动物, 尤其是农业、林业、储藏产品和材料的
15 保护, 以及卫生领域中发生的昆虫、螨和线虫。

本发明的化合物通过式 (I) 一般定义。

下面说明在本发明上下文中提到的结构式中给出的基团的优选的取代基或范围。

A 优选表示任选被卤素、氰基、硝基、 C_1-C_4 -烷基、 C_1-C_4 -卤代烷基、
20 C_1-C_4 -烷氧基或 C_1-C_4 -卤代烷氧基取代的苯基。

此外, A 优选表示吡唑基、1,2,4-三唑基、噁唑基、异噁唑基、噻唑基、异噻唑基、1,2,5-噻二唑基、吡啶基、吡嗪基或嘧啶基, 其
25 任选被氟、氯、溴、氰基、硝基、 C_1-C_2 -烷基 (其任选被氟和/或氯取代)、 C_1-C_2 -烷氧基 (其任选被氟和/或氯取代)、 C_1-C_2 -烷硫基 (其任选被氟和/或氯取代) 或 C_1-C_2 -烷基磺酰基 (其任选被氟和/或氯取代) 取代。

此外, A 优选表示任选被卤素或 C_1-C_3 -烷基取代的饱和的 C_5-C_6 -环烷基, 其中一个亚甲基被 O 或 S 替代。

R^1 优选表示氢、甲基、乙基、正丙基或异丙基。

R^2 优选表示氢、甲基、乙基、正丙基或异丙基。

5 R^3 优选表示氢、甲基、乙基、正丙基或异丙基。

R^4 优选表示氢、甲基、乙基、正丙基或异丙基。

X 优选表示 N 或 CH。

Y 优选表示 CN 或 NO_2 。

Z 优选表示 CH_2 、O、S 或 NR^5 。

10 R^5 优选表示氢、甲基、乙基、正丙基或异丙基。

A 特别优选表示噻唑基或吡啶基, 它们各任选被卤素 (尤其是氯) 或 C_1-C_3 -烷基 (尤其是甲基) 取代。

此外, A 特别优选表示任选被卤素 (尤其是氯) 或 C_1-C_3 -烷基 (尤其是甲基) 取代的四氢呋喃基。

15 R^1 特别优选表示氢或甲基。

R^2 特别优选表示氢或甲基或乙基。

R^3 特别优选表示氢或甲基。

R^4 特别优选表示氢或甲基。

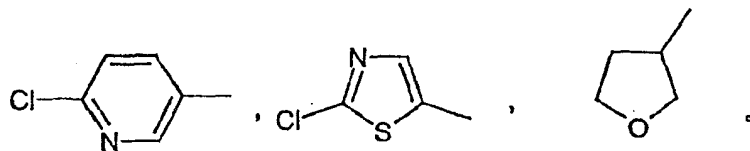
X 特别优选表示 N 或 CH。

20 Y 特别优选表示 CN 或 NO_2 。

Z 特别优选表示 CH_2 、O、S 或 NR^5 。

R^5 特别优选表示氢或甲基。

A 十分特别优选表示下述基团之一



R^1 十分特别优选表示氢或甲基。

R^2 十分特别优选表示甲基或乙基。

R^3 十分特别优选表示氢或甲基。

R^4 十分特别优选表示氢或甲基。

X 十分特别优选表示 N 或 CH。

Y 十分特别优选表示 CN 或 NO₂。

Z 十分特别优选表示 CH₂、O、S 或 NR⁵。

R⁵ 十分特别优选表示氢或甲基。

5 在一组特别优选的式 (I) 化合物中, X 表示 N。

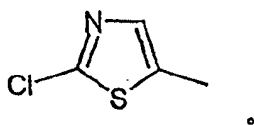
在另一组特别优选的式 (I) 化合物中, X 表示 CH。

在另一组特别优选的式 (I) 化合物中, Y 表示 CN。

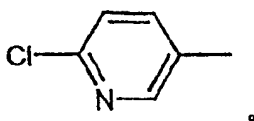
在另一组特别优选的式 (I) 化合物中, Y 表示 NO₂。

在另一组特别优选的式 (I) 化合物中, A 表示

10

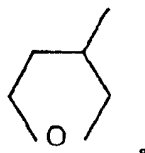


在另一组特别优选的式 (I) 化合物中, A 表示



15

在另一组特别优选的式 (I) 化合物中, A 表示



上述描述的一般的基团定义或者在优选范围给出的基团定义或解释适合于终产物、原料和相应的中间体。这些基团定义可以相互组合,
20 即各种范围和优选范围之间任意组合。

本发明优选由上述优选给出的含义组合的式 (I) 化合物。

本发明特别优选由上述特别优选给出的含义组合的式 (I)

本发明十分特别优选由上述十分特别优选给出的含义组合的式 (I) 化合物。

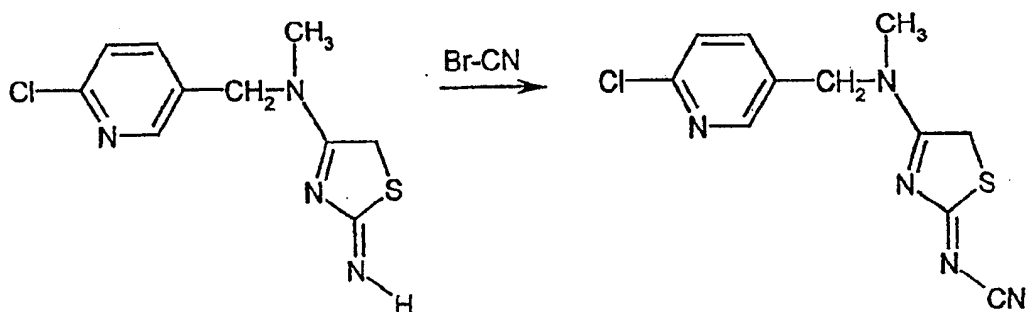
25

在上述和下述给出的基团定义中, 烃基, 如烷基-包括在与杂原

子连接的情况下，如在烷氧基中-只要可能，是直链或支链的。

如果例如应用 4-(N-(6-氯-3-吡啶基甲基)-N-甲基)氨基-2-亚氨基-2,5-二氢-[1,3]-噻唑啉和溴化氰作为原料，那么本发明方法的进程可通过下述反应路线表示：

5



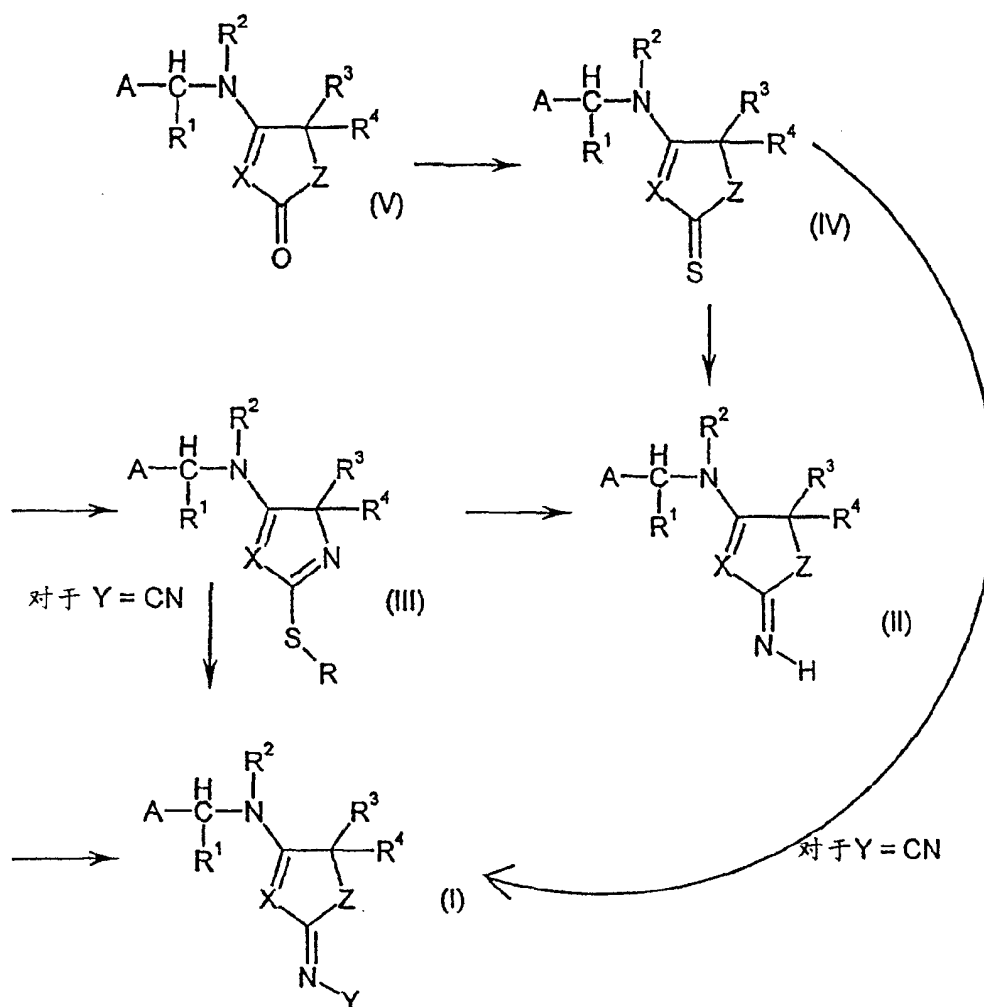
式(II)化合物是新化合物并且也是本发明的主题。

特别是依据变量 X 和 Z 的含义的变化，可通过不同方法制备式(II)化合物。一些式(I)化合物也可以通过其它方法制备。

10

首先用下述反应路线 1 进行说明。

反应路线 1



5 在反应路线 1 中描述的反应可通过已知方式进行。

通过与硫化剂反应可以将式 (V) 化合物转化成式 (IV) 化合物。

在文献中描述了许多不同的硫化剂，如硫化氢 (H_2S)、硫化氢/氯化氢 ($\text{H}_2\text{S}/\text{HCl}$)、过硫化氢/氯化氢 ($\text{H}_2\text{S}_2/\text{HCl}$)、二-(二乙基铝)-硫醚 [$(\text{Et}_2\text{Al})_2\text{S}$]、聚合的乙基铝硫醚 [$(\text{EtAlS})_n$]、二硫化硅 (SiS_2)、
 10 三硫化二硼 (B_2S_3)、五氯化磷/三硫化二铝/硫酸钠 ($\text{PCl}_5/\text{Al}_2\text{S}_3/\text{Na}_2\text{SO}_4$)、硫化钠/硫酸 ($\text{Na}_2\text{S}/\text{H}_2\text{SO}_4$)、五硫化二磷 (P_2S_5)、五硫化二磷/吡啶 ($\text{P}_2\text{S}_5/\text{Py}$)、二乙基硫代氨基甲酸氯、五硫化二磷/三乙胺 ($\text{P}_2\text{S}_5/\text{NEt}_3$)、五硫化二磷/正丁基锂 ($\text{P}_2\text{S}_5/n\text{-BuLi}$)、五硫化

二磷/碳酸氢钠 ($P_2S_5/NaHCO_3$; “Scheeren's 试剂”, 生成 $Na^{2+}[P_4S_{10}O]^{2-}$)、五硫化二磷/甲醇 ($P_2S_5/MeOH$)、SCN-CO-OEt, $PSCl_x \cdot (NMe_2)_{3-x}$ ($x = 0-3$)、二(三环己基锡)硫化物/三卤化硼 $[(C_6H_{11})_3Sn]S_2 + BX_3$ ($x = Cl, F$), EP 0 280 867 (1988)、二(1,5-环辛二基硼烷基)硫醚 $[(9-BBN)_2S]$ 作为硫化试剂或作为五硫化二磷替代物的 2,4-二-(甲硫基)-1,3,2,4-二硫杂二磷杂环己烷-2,4-二硫化物 “Davy-试剂甲基” (DR-Me)、2,4-二-(乙硫基)-1,3,2,4-二硫杂二磷杂环己烷-2,4-二硫化物 “Davy-试剂乙基” (DR-Et)、2,4-二-(对甲苯硫基)-1,3,2,4-二硫杂二磷杂环己烷-2,4-二硫化物 “Davy-试剂对甲苯基或 Heimgartner 试剂” (DR-T)、2,4-二-(4-苯氧基苯基)-2,4-二硫代-1,3,2,4-二硫杂二磷杂环己烷 “Belleau's 试剂 (BR)”、2,4-二-(4-苯硫基苯基)-2,4-二硫代-1,3,2,4-二硫杂二磷杂环己烷、2,4-二-(4-甲氧基苯基)-2,4-二硫代-1,3,2,4-二硫杂二磷杂环己烷 “Lawesson's 试剂 (LR)” (参见 Davy-试剂: H. Heimgartner 等, *Helv. Chim. Acta* 70, 1987, 第 1001 页; Belleau's 试剂: *Tetrahedron* 40, 1984, 第 2047 页; *Tetrahedron* 40, 1984, 第 2663 页; *Tetrahedron Letters* 24, 1983, 第 3815 页; I. Thomson 等, *Org. Synth.* 62, 1984, 第 158 页以及其中所引用的文献; D. Brillon *Synthetic Commun.* 20 (19), 1990, 第 3085 页以及其中所引用的文献; 寡肽的选择性硫代: K. Clausen 等, *J. Chem. Soc., Perkin Trans I* 1984, 785; O. E. Jensen 等, *Tetrahedron* 41, 1985, 第 5595 页; 关于 “Lawesson's 试剂, (LR)” 的综述: R. A. Cherkasov 等, *Tetrahedron* 41, 1985, 第 2567 页; M. P. Cava 等, *Tetrahedron* 41, 1985, 第 5061 页; 二硼烷基硫醚: *Liebigs Ann. Chem.* 1992, 第 1081 页以及其中所引用的文献; Metzner 等在 *Sulfur Reagents in Organic Synthesis*, B. Harcourt: London 1994, Academic Press, 第 44-45 页)。

另外,也可以是反应进程,如用 $R_3O^+BF_4^-$ (R: 甲基、乙基) 进行 O-烷基化 (H. Meerwein 等, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 641, (1961) 第 1 页), 然后使中间体与无水 NaSH (R. E. Eibeck, *Anorg. Syn.* 7, (1963) 第 128 页) 反应, 其就地生成氯亚胺盐并随后与四硫代钼酸盐, 特别是苄基三乙基铵四钼酸盐 $[(Ph-CH_2-NEt_3)_2MoS_4]$

(Tetrahedron Lett. 36 (45), 1995, 第 8311 页) 或六甲基二硅硫醚 (TMS_2S) (TMS : 三甲基甲硅烷基; P. L. Fuchs 等, J. Org. Chem. 59, 1994, 第 348 页)。

进行硫化优选应用磷试剂如五硫化二磷 (P_2S_5)、五硫化二磷/吡啶 ($\text{P}_2\text{S}_5/\text{Py}$)、五硫化二磷/三乙胺 ($\text{P}_2\text{S}_5/\text{NEt}_3$)、五硫化二磷/碳酸氢钠 ($\text{P}_2\text{S}_5/\text{NaHCO}_3$, “Scheeren's 试剂”) 或特别优选不外消旋化的 2,4-二-(4-甲氧基苯基)-2,4-二硫代-1,3,2,4-二硫杂二磷杂环己烷 (LR: Lawesson's 试剂) (K. Clausen, M. Thorsen, S.-O. Lawesson Tetrahedron 37, 1981, 第 3635 页) 2,4-二-(4-苯氧基苯基)-2,4-二硫代-1,3,2,4-二硫杂二磷杂环己烷 “Belleau's 试剂 (BR)” 或 2,4-二-(4-苯硫基苯基)-2,4-二硫代-1,3,2,4-二硫杂二磷杂环己烷作为硫化剂。

一般地, 该方法在稀释剂存在下进行有利。稀释剂的加量有利地使在整个过程中反应混合物可很好地搅拌。用于实施本发明方法的稀释剂包括所有惰性有机溶剂。

作为举例可提及: 卤代烃类, 尤其是氯代烃类, 如四氯乙烯、四氯乙烷、二氯丙烷、二氯甲烷、二氯丁烷、氯仿、四氯化碳、三氯乙烷、三氯乙烯、五氯乙烷、二氯苯、1,2-二氯乙烷、氯苯、溴苯、二氯苯、氯甲苯、三氯苯; 醇类如甲醇、乙醇、异丙醇、丁醇; 醚类如乙基丙基醚、甲基-叔丁基醚、正丁基醚、苯甲醚、苯乙醚、环己基甲基醚、二甲基醚、二乙基醚、二丙基醚、二异丙基醚、二正丁基醚、二异丁基醚、二异戊基醚、乙二醇二甲基醚、四氢呋喃、二噁烷、二氯二乙基醚和环氧乙烷和/或环氧丙烷的聚醚; 胺类如三甲基胺、三乙基胺、三丙基胺、三丁基胺、N-甲基-吗啉、吡啶和四亚甲基二胺、硝化的烃类如硝基甲烷、硝基乙烷、硝基丙烷、硝基苯、氯硝基苯、邻硝基甲苯; 腈类如乙腈、丙腈、丁腈、异丁腈、苄腈、间氯苄腈以及化合物如四氢噻吩二氧化物和二甲基亚砷、四亚甲基亚砷、二丙基亚砷、苄基甲基亚砷、二异丁基亚砷、二丁基亚砷、二异戊基亚砷; 砷类如二甲基-、二乙基-、二丙基-、二丁基-、二苯基-、二己基-、甲基乙基-、乙基丙基-、乙基异丁基-和五亚甲基砷; 脂族、环脂族或芳族烃如戊烷、己烷、庚烷、辛烷、壬烷和工业烃类如所谓的具有沸点例如 40°C 至 250°C 石油溶剂、甲基异丙基苯、沸点范围为 70°C 至

190℃的汽油馏份、环己烷、甲基环己烷、石油醚、挥发油、辛烷、苯、甲苯、氯苯、溴苯、硝基苯、二甲苯；酯类如乙酸甲基酯、乙酸乙基酯、乙酸丁基酯、乙酸异丁基酯、以及碳酸二甲酯、碳酸二丁酯、碳酸亚乙基酯；酰胺类如六甲基磷三酰胺、甲酰胺、N-甲基-甲酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二丙基甲酰胺、N,N-二丁基甲酰胺、N-甲基-吡咯烷、N-甲基-己内酰胺、1,3-二甲基-3,4,5,6-四氢-2(1H)-嘧啶、辛基吡咯烷酮、辛基己内酰胺、1,3-二甲基-2-咪唑烷酮、N-甲酰基-哌啶、N,N'-1,4-二甲酰基哌嗪；酮类如丙酮、苯乙酮、甲基乙基酮、甲基丁基酮。

10 当然，本发明方法也可在上述溶剂或稀释剂的混合物中进行。

所用稀释剂的量取决于在各种情况下所用的硫化剂。

但是，用于硫化优选的稀释剂是芳族烃如苯、甲苯、氯苯、溴苯、硝基苯或二甲苯，醚类如乙基丙基醚、甲基-叔丁基醚、苯甲醚、苯乙醚、环己基甲基醚、四氢呋喃或二噁烷。

15 可通过与 $\text{HgCl}_2/(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}/\text{H}_2\text{NCN}$ 反应将式(IV)化合物直接转化成其中Y表示CN的式(I)化合物(参见Can. J. Chem. 1985, 63, 3089以及J. Med. Chem. 1988, 31, 264)。

此外，通过用氨在汞盐存在下氨解，通过在反应瓶中与氨水在合适氧化剂如叔丁基氢过氧化物(TBHP)存在下加热可将式(IV)化合物转变成式(II)化合物(参见M. G. Bock等, J. Med. Chem. 1988, 20 31, 264-268; N. W. Jacobsen等, Aust. J. Chem. 1987, 40, 491-499; T. Lindel等, Tetrahedron Lett. 1997, 38, (52), 8935-8938)。

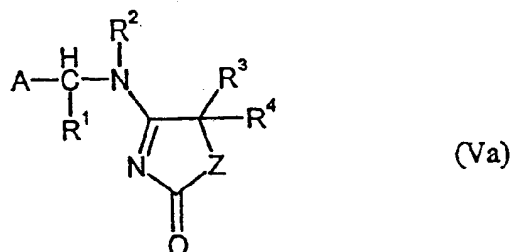
式(IV)化合物($Z = \text{NH}$)与烷基碘化物在碱存在下的反应生成式(III)化合物($Z = \text{N}$)(对此,参见T. Lindel等, Tetrahedron Lett. 1997, 38, (52), 8935-8938; M. G. Bock等, J. Med. Chem. 1988, 25 31, 264-268)。在式(III)化合物中,R例如表示烷基,优选表示甲基。式(III)化合物本身可按原则上已知的方式通过与氨/氯化铵的混合物反应转变成式(II)化合物(参见T. Lindel等, Tetrahedron Lett. 1997, 38, (52), 8935-8938)。

30 式(II)化合物与氰化试剂或硝化试剂反应生成式(I)化合物。

氰化试剂包括例如溴化氰(BrCN)。该反应按通常已知的方式进行(参见US 4 098 791和DE 29 16 140)。

硝化可按照已知方法进行, 如 Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Band XI/2 (Georg Thieme Verlag - Stuttgart 1958), 第 99-116 页所述。硝化试剂可提及发烟或 100%浓度的硝酸(无水硝酸的制备参见 F. D. Chattaway, Soc. 97, 2100 (1910), 任选在硫酸存在下进行 (W. J. Middleton 等, J. Heterocycl. Chem. 7, 1045-1049 (1970); L. W. Deady 等, Aust. J. Chem. 35(10), 2025-2034 (1982); EP 0192060) 或应用硝酸酯、硝酸乙酰基酯或四氟硼酸硝酸酯。优选按已知方式实施与硝酸乙酰基酯的反应。

10 式 (Va) 化合物



其中

A、R¹、R²、R³和 R⁴具有上述含义, 和

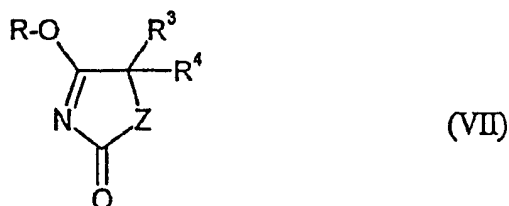
15 Z 表示 O 或 CH₂,

例如通过式 (VI) 的胺与式 (VII) 化合物在稀释剂如甲醇或乙醇存在下, 在 0℃至 78℃温度下反应得到



20 其中

A、R¹和 R²具有上述含义



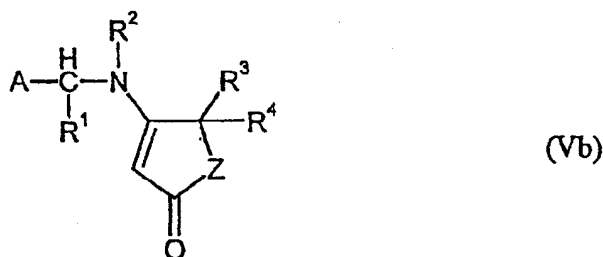
其中

R³、R⁴和Z具有上述含义，和

5 R表示氢、甲基或乙基。

式(VII)化合物及其制备方法是已知的，例如 Org. Synth. (1980), 59, 132 (对于 Z = CH₂)。

式(Vb)化合物



10

其中

A、R¹、R²、R³和R⁴具有上述含义，和

Z表示CH₂、S或NR⁵，且

R⁵具有上述含义，

15 例如通过式(VI)的胺

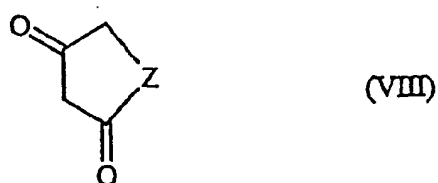


其中

A、R¹和R²具有上述含义，

20 与式(VIII)化合物在稀释剂如乙腈、乙醇、苯、甲苯、氯苯、溴苯、硝基苯或二甲苯存在下，和任选在酸性催化剂如对甲苯磺酸存在下反

应得到,



其中

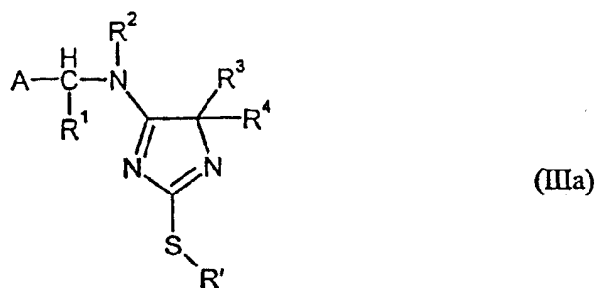
- 5 Z 表示 CH_2 、S 或 NR^5 , 和
 R^5 具有上述含义。

优选的稀释剂是芳香烃如苯、甲苯或二甲苯。

- 该反应在 -10°C 至 $+200^\circ\text{C}$, 优选 0°C 至 $+150^\circ\text{C}$, 特别优选在 $+10^\circ\text{C}$ 至 $+130^\circ\text{C}$ 的温度或在合适稀释剂的沸点温度下进行。该反应原则上可以
 10 在常压下进行, 优选在常压下进行并除去水, 例如通过分水器或在分子筛存在下进行。

- 式 (VIII) 化合物也可以烯醇的形式存在。对于式 (VIII) 化合物参见例如 Arch. Pharm. (Weinheim, Ger.), 321 (7), 439, 1988; Aust. J. Chem. 38 (12), 1847, 1985; Bull. Soc. Chim. Fr., 133
 15 (6), 625, 1996; Synthesis (2), 176, 1991; Tetrahedron Lett., 30 (29), 3865, 1989; Can. J. Chem., 67 (2), 213, 1989。

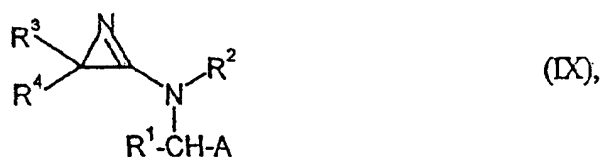
式 (IIIa) 化合物



20 其中

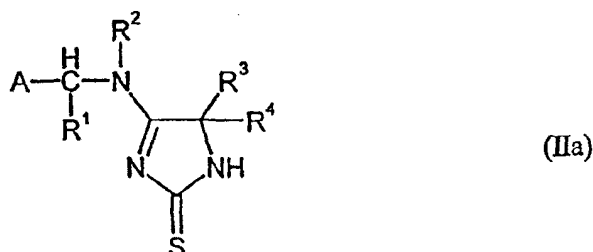
A、 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 具有上述含义, 和
 R' 表示烷基, 优选甲基,

例如通过式 (IX) 化合物



其中

- 5 A、R¹、R²、R³和R⁴具有上述含义，
首先在稀释剂如醚中与三甲基甲硅烷基异硫氰酸酯反应，然后得到的
中间体例如用甲醇溶解并将得到的式 (IIa) 中间体

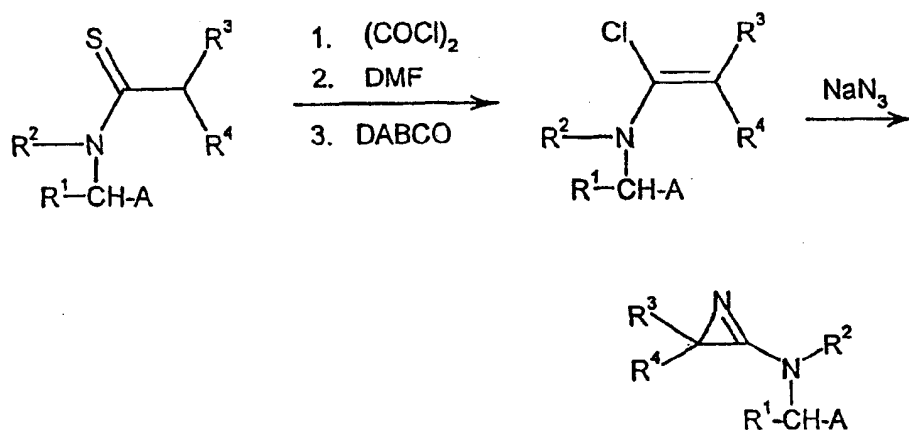


10 其中

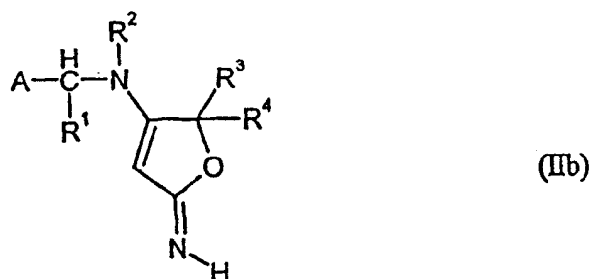
A、R¹、R²、R³和R⁴具有上述含义，
首先与烷基卤化物，优选与烷基碘化物，特别是碘甲烷在稀释剂如丙酮存在下反应，并且与碱，如碳酸钠，在稀释剂如丙酮存在下游离出
式 (IIIa) 的终产物。

15 式 (IX) 化合物是新化合物并且也是本发明的主题。

式 (IX) 化合物例如通过下述反应路线得到 (参见制备实施例)



此外，式 (IIb) 化合物



5

其中

A、R¹、R²、R³和 R⁴具有上述含义，
通过式 (VI) 化合物



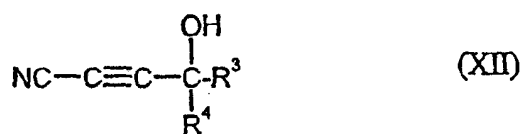
10

其中

A、R¹和 R²具有上述含义，

与式 (XII) 化合物在稀释剂如二氯甲烷、甲醇或乙腈存在下反应 (参见 J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 (5), 1201, 1991; Zh. Org. Khim., 27 (3), 526, 1991)

15

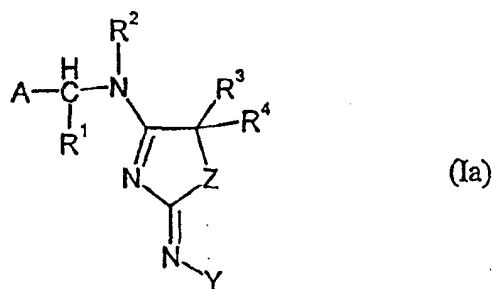


其中

R^3 和 R^4 具有上述含义。

- 5 式 (III) 化合物也可直接转化成其中 Y 表示 CN 的式 (I) 化合物。合适的方法例如公开于 JP 7126483 和 Arch. Pharm., 303 (8), 625-633 (1970) 中, 其公开内容引入本文作为参考。

此外, 式 (Ia) 化合物



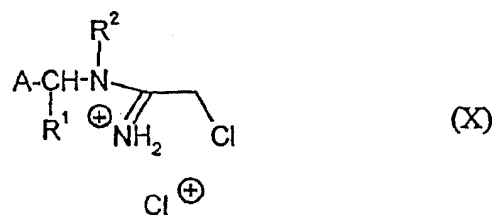
10

其中

A、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 和 Y 具有上述含义, 和 Z 表示 S,

例如通过式 (X) 化合物

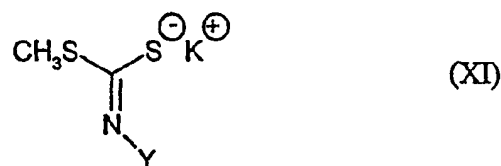
15



其中

A、 R^1 和 R^2 具有上述含义,

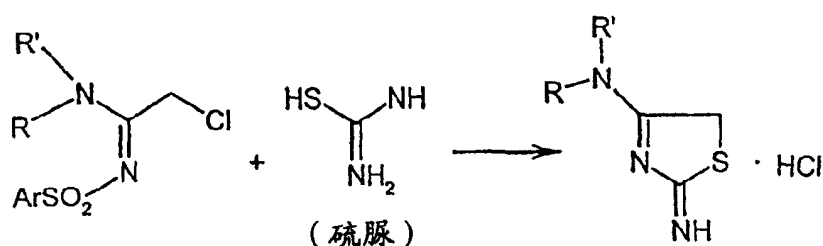
与式 (XI) 的 N-氟基 (硝基) 亚氨基甲硫基甲烷硫化钾在稀释剂存在
20 下反应得到



其中

Y 具有上述含义。

- 5 其中 Z 表示 S 的式 (I) 化合物也可按照 J. Heterocyclic Chem. 25, 1849-1856 (1988) 根据下述反应式制备:



式 (X) 化合物例如通过式 (VI) 化合物

10



其中

A、R¹ 和 R² 具有上述含义，

在稀释剂如甲醇存在下并且在碱如甲醇钠存在下与氯乙腈反应得到。

- 15 其中 Z 表示 SO 或 SO₂ 的式 (I) 化合物可通过其中 Z 表示 S 的式 (I) 化合物通过常规方法氧化得到，例如用合适的氧化剂，如过氧化物，例如过氧化氢、叔丁基过氧化物、有机和无机过氧化物或其盐，如 3-氯过苯甲酸、过乙酸、过甲酸、二苯甲酰基过氧化物、高锰酸盐，或用过氧单硫酸钾、2KHSO₅、KHSO₄ 的混合物和溶剂或溶剂混合物（例
- 20 如水、乙酸、甲醇、二氯甲烷）氧化得到。

所述过氧化物也可就地由其它过氧化物制备，例如过乙酸由乙酸和过氧化氢制备（参见 A. R. Katritzky, C. W. Rees 的 Comprehensive

Heterocyclic Chemistry, Pergamon Press, Oxford, New York, 1984, Vol. 3, 第 96 页; D. J. Brown 等, Chem. Soc. (c), 1971, 第 256 页)。

所述氧化也可通过合适的催化剂引发或加速。

- 5 所述活性化合物适于控制动物害虫,特别是在农业、林业、储藏产品和材料的保护,以及卫生领域中发生的昆虫、蜘蛛类动物和线虫,同时具有很好的植物耐受性以及对于温血动物的可接受的毒性。它们可优选用作植物保护剂。它们对正常敏感和抗性种类以及对所有或某些发育阶段都具有活性。上述害虫包括:

- 10 等足目,例如,潮虫 (*Oniscus asellus*)、平甲虫、鼠妇。
倍足目,例如,具斑马陆。
唇足目,例如,食果地蜈蚣、蚰蜒属。
综合目,例如,庭园么蚰。
缨尾目,例如,台湾衣鱼。
15 弹尾目,例如,武装棘跳虫。
直翅目,例如,家蟋蟀、蝼蛄属、非洲飞蝗、黑蝗属、沙漠蝗。
蜚蠊目,例如,东方蜚蠊、美洲大蠊、马得拉蜚蠊、德国小蠊。
革翅目,例如,欧洲球螋。
等翅目,例如,散白蚁属。
20 虱目,例如,体虱、血虱属、顎虱属、嚼虱属、畜虱属。
缨翅目,例如,温室条蓟马、烟蓟马、棕榈蓟马、苜蓿蓟马。
异翅亚目,例如,扁盾蝽属、棉红蝽 (*Dysdercus intermedius*)、方背皮蝽、温带臭虫、长红猎蝽、椎猎蝽属。
同翅目,例如,甘蓝粉虱、甘薯粉虱、温室白粉虱、棉蚜、甘蓝
25 蚜、茶藨隐瘤蚜、豆卫矛蚜、苹果蚜、苹果绵蚜、桃大尾蚜、葡萄根瘤蚜、瘿绵蚜属、麦长管蚜、瘤蚜属、忽布疣蚜、禾谷缢管蚜、绿小叶蝉属、殃叶蝉 (*Euscelis bilobatus*)、黑尾叶蝉、欧果坚球蚧、橄榄珠蜡蚧、灰飞虱、褐飞虱、红肾圆盾蚧、常春藤圆盾蚧、粉蚧属、木虱属。
30 鳞翅目,例如,棉红铃虫、松粉蝶尺蛾、果园秋尺蛾、潜叶细蛾 (*lithocolletis blancardella*)、苹果巢蛾、小菜蛾、黄褐天幕毛虫、黄毒蛾、毒蛾属、棉潜蛾 (*Bucculatrix thurberiella*)、柑橘

潜叶蛾、地夜蛾属、切夜蛾属、脏切夜蛾、埃及钻夜蛾、实夜蛾属、甘蓝夜蛾、小眼夜蛾、灰翅夜蛾属、粉纹夜蛾、苹果蠹蛾、粉蝶属、禾草螟属、玉米螟、地中海粉斑螟、蜡螟、幕谷蛾、袋谷蛾、褐织蛾、黄尾卷叶蛾、烟卷蛾 (*Capua reticulana*)、云杉色卷蛾、葡萄果蠹蛾、茶长卷蛾、栎绿卷蛾、*Cnaphalocerus* 属、水稻负泥虫。

鞘翅目，例如，家具窃蠹、谷蠹、豆象 (*Bruchidius obtectus*)、菜豆象、北美家天牛、蓝毛臀萤叶甲、马铃薯叶甲、辣根猿叶甲、条叶甲属、油菜金头跳甲、墨西哥豆瓢虫、隐食甲属、锯谷盗、花象属、米象属、葡萄黑耳喙象、香蕉根颈象、种子象、紫苜蓿叶象、皮蠹属、斑皮蠹属、圆皮蠹属、毛皮蠹属、粉蠹属、油菜花露尾甲、蛛甲属、黄蛛甲、麦蛛甲、拟谷盗属、黄粉甲、叩甲属、宽胸叩甲属、五月鳃金龟、马铃薯鳃金龟、褐新西兰肋翅鳃角金龟、稻水象。

膜翅目，例如，松叶蜂属、实叶蜂属、毛蚁属、小家蚁、胡蜂属。

双翅目，例如，伊蚊属、按蚊属、库蚊属、黄猩猩果蝇、家蝇属、厕蝇属、红头丽蝇、绿蝇属、金蝇属、疽蝇属、胃蝇属、虱蝇属、螫蝇属、狂蝇属、皮蝇属、虻属、塘虱属 (*Tannia* spp.)、花园毛蚊、瑞典麦杆蝇、草种蝇属、菠菜象蝇、地中海实蝇、油橄榄果实蝇、沼泽大蚊、种蝇属、斑潜蝇属。

蚤目，例如，印鼠客蚤、角叶蚤属。

蛛形纲，例如，蝎 (*Scorpio maurus*)、红斑蛛、粗脚粉螨、锐缘蜱属、纯缘蜱属、鸡皮刺螨、兔瘰螨、柑橘皱叶刺瘰螨、牛蜱属、扇头蜱属、花蜱属、璃眼蜱属、硬蜱属、瘙螨属、痒螨属、疥螨属、跗线螨属、苜蓿苔螨、全爪螨属、叶螨属、半跗线螨属、短须螨属。

植物寄生线虫包括，例如短体线虫属、相似穿孔线虫、起绒草茎线虫、半穿刺线虫、异皮属、球异皮属、根结属、滑刃线虫属、长针线虫属、剑线属、毛刺属、伞滑刃线虫属。

本发明的式 (I) 化合物特别是对刺吸口器害虫 (*saugende Insekten*) 具有突出的活性。

本发明化合物在一定的浓度或用量下还可任选用作除草剂和杀微生物剂，例如用作杀真菌剂、抗霉菌剂和杀细菌剂。如需要，还可以作为合成其它活性化合物的中间体或前体。

根据本发明，可以处理所有植物和植物各部分。此处植物可以理

解为所有植物以及植物群落如需要和不需要的野生植物或农作物（包括自然长出的农作物）。农作物可以是通过常规植物育种和优化方法或通过生物技术和重组方法或上述方法的结合获得的植物，包括转基因植物以及包括可获得或不能获得植物品种保护的植物品种。植物的各部分应理解为植物的所有地上和地下部分以及器官，如茎、叶、花和根，可提及的实例为叶片、针叶、叶柄、树干、花、子实体、果实、种子、根、块茎和根状茎。植物各部分还包括收获材料以及无性和有性繁殖材料，例如插条、块茎、根状茎、压枝和种子。

按照本发明采用活性化合物进行植物和植物各部分的处理是通过常规处理方法直接施用或将化合物作用于它们的环境、栖息地或贮藏区进行，例如浸渍、喷雾、熏蒸、弥雾、撒播、刷涂以及在繁殖材料，特别是种子的情况下还可以进行一层或多层包衣。

所述活性化合物可被转化成为常规制剂，如溶液剂、乳剂、可湿性粉剂、悬浮剂、粉剂、细粉剂、糊剂、可溶性粉剂、颗粒剂、悬浮乳剂浓缩物、用活性化合物浸渍的天然和合成材料以及聚合物包封的微胶囊剂。

这些制剂是以已知方法制备的，例如通过将活性化合物与填充剂，即液体溶剂和/或固体载体混合而生产，制剂中任选使用表面活性剂，即乳化剂和/或分散剂和/或发泡剂。

在使用水作为填充剂的情况下，例如，也可使用有机溶剂作为助溶剂。适合的液体溶剂主要有：芳香烃类，如二甲苯、甲苯或烷基苯；氯代芳烃类或氯代脂肪烃类，如氯苯、氯乙烯或二氯甲烷；脂肪烃类，如环己烷或链烷烃，例如矿物油馏份、矿物油和植物油；醇类，如丁醇或乙二醇及其醚和酯类，酮类，如丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮或环己酮；强极性溶剂，如二甲基甲酰胺和二甲基亚砷，以及水。

适合的固体载体有：

例如，铵盐和天然矿物粉末，如高岭土、粘土、滑石粉、白垩、石英、硅镁土、蒙脱土或硅藻土，和合成矿物粉末，如高分散二氧化硅、氧化铝和硅酸盐；适合颗粒剂的固体载体有：例如，粉碎和分级的天然岩石，如方解石、大理石、浮石、海泡石和白云石，以及合成的无机和有机粉末颗粒，以及有机材料的颗粒如锯末、坚果壳、玉米穗茎和烟草茎；适合的乳化剂和/或发泡剂有：例如非离子和阴离子乳

化剂,如聚氧乙烯脂肪酸酯、聚氧乙烯脂肪醇醚,例如烷基芳基聚乙二醇醚、烷基磺酸盐、烷基硫酸盐、芳基磺酸盐以及蛋白水解产物;适合的分散剂有:例如木素亚硫酸废液和甲基纤维素。

在制剂中还可使用粘着剂如羧甲基纤维素和粉末、颗粒或胶乳状的天然或合成聚合物,如阿拉伯树胶、聚乙烯醇和聚乙酸乙烯酯,以及天然磷脂如脑磷脂和卵磷脂和合成磷脂。其它添加剂可以是矿物油和植物油。

可以使用着色剂如无机颜料,例如氧化铁、氧化钛和普鲁士兰,和有机染料,如茜素染料、偶氮染料和金属酞菁染料,和痕量营养物如铁、锰、硼、铜、钴、钼和锌的盐。

制剂中通常含有按重量计0.1-95%,优选0.5-90%的活性化合物。

本发明活性化合物可以其市售通用制剂和从上述制剂制备的应用形式,与其它活性化合物的混合物的形式存在,其它活性化合物如杀虫剂、引诱剂、消毒剂、杀细菌剂、杀螨剂、杀线虫剂、杀真菌剂、植物生长调节剂或除草剂。杀虫剂包括,例如磷酸酯、氨基甲酸酯、羧酸酯、卤代烃类、苯基脲类和从微生物中生产的物质等。

特别令人满意的混合组分的实例如下:

杀真菌剂:

Aldimorph, 氯丙腈酸、氯丙腈酸钾、Andoprim、敌菌灵、戊环唑、腈嘧菌酯,

苯霜灵、麦锈灵、苯菌灵、苄烯酸、苄烯酸-异丁酯、双丙氨酰腈、乐杀螨、联苯、双苯三唑醇、灭瘟素、糠菌素、磺嘧菌灵、粉病定,

石硫合剂、Capsimycin、敌菌丹、克菌丹、多菌灵、萎锈灵、Carvon、灭螨锰、灭瘟唑、苯咪唑菌、地茂散、氯化苦、百菌清、乙菌利、Clozylacon、硫杂灵、清菌脲、环唑醇、环丙嘧啶、酯菌胺,

双乙氧咪唑威、双氯酚、苄氯三唑醇、Diclofluanid、啞菌清、氯硝胺、乙霉威、噁醚唑、甲菌定、烯酰吗啉、烯唑醇、烯唑醇-M、敌螨普、二苯胺、吡菌硫、灭菌磷、二噻农、吗菌灵、多果定、敌菌酮,

克瘟散、氧唑菌、乙环唑、乙菌定、氯唑灵,

噁唑酮菌、菌拿灵、异嘧菌醇、腈苯唑、呋菌胺、种衣酯、拌种

咯、苯锈定、丁苯吗啉、薯瘟锡、毒菌锡、福美铁、嘧菌胺、氟定胺、
 氟联苯菌 (Flumetover)、氟菌安、喹唑菌酮、调密醇、氟硅唑、磺
 菌胺、氟酰胺、粉唑胺、灭菌丹、藻菌磷 (Fosetyl-Aluminium)、藻
 菌磷 (Fosetyl-Natrium)、四氯苯酞、麦穗宁、呋氧丙灵、呋吡唑灵、
 5 灭菌安 (Furcarbonil)、呋菌唑、呋醚唑、拌种胺、双胍辛醋酸酯、
 六氯苯、己唑醇、噁霉灵，

烯菌灵、酰胺唑、双胍辛 (Iminoctadin)、双胍辛对十二烷基苯
 磺酸盐 (Iminoctadinealbesilate)、双胍辛醋酸盐、Iodocarb、环
 戊唑醇、异稻瘟脞 (IBP)、异丙定、Irumamycin、富士一号、氯苯咪
 10 菌酮，

春雷霉素、亚胺菌、铜制品，如，氢氧化铜、环烷酸铜、氯氧化
 铜、硫酸铜、氧化铜、喹啉铜和碱式硫酸铜混合物，

锰铜混剂、代森锰锌、代森锰、Meferimzone、嘧菌胺、丙氧灭
 锈胺、甲霜灵、环戊唑菌、磺菌威、甲呋菌胺、代森联、苯吡洛菌
 15 (Metomeclam)、Metsulfovax、米多霉素、腈菌唑、甲菌利，

福美镍、异丙消、氟苯嘧啶醇，

甲呋酰胺、噁霜灵、Oxamocarb、喹菌酮、氧化萎锈灵
 (Oxycarboxim)、Oxyfenthiin，

多效唑、稻瘟酯、戊菌唑、戊菌隆、双氯苯磷、多马霉素、粉病
 20 灵、多氧霉素、Ployoxorim、噻菌灵、丙氯灵、杀菌利、百维灵、
 Propanosine-Natrium、丙环唑、甲基代森锌、定菌磷、啉斑脞、二
 甲嘧菌胺、咯嗉酮、氯吡呋醚，

唑嗉菌酮、五氯硝基苯 (PCNB)，

硫和硫制剂，

戊唑醇、叶枯酞、四氯硝基苯、调环烯、氟醚唑、涕必灵、噻菌
 25 脞、溴氟唑菌、甲基托布津、福美双、硫氧苯甲酰胺、甲基立枯磷、
 对甲抑菌灵、三唑酮、菌唑醇、叶锈特、唑菌嗉、杨菌胺、三环唑、
 克啉菌、氟菌唑、噻氧灵、戊叉唑菌，

烯效唑，

30 有效霉素、烯菌酮、烯霜芽唑，
 氟菌胺、代森锌、福美锌以及
 咪草酯 G、OK-8705、OK-8801，

α -(1,1-二甲基乙基)- β -(2-苯氧基乙基)-1H-1,2,4-三唑-1-乙醇,

α -(2,4-二氯苯基)- β -氟- β -丙基-1H-1,2,4-三唑-1-乙醇,

α -(2,4-二氯苯基)- β -甲氧基- α -甲基-1H-1,2,4-三唑-1-乙醇,

5 α -(5-甲基-1,3-二噁烷-5-基)- β -[[4-(三氟甲基)-苯基]-亚甲基]-1H-1,2,4-三唑-1-乙醇,

(5RS,6RS)-6-羟基-2,2,7,7-四甲基-5-(1H-1,2,4-三唑-1-基)-3-辛酮,

(E)- α -(甲氧基亚氨基)-N-甲基-2-苯氧基-苯基乙酰胺,

10 (2-甲基-1-[[[1-(4-甲基苯基)-乙基]-氨基]-羰基]-丙基)-氨基甲酸-1-异丙基酯,

1-(2,4-二氯苯基)-2-(1H-1,2,4-三唑-1-基)-乙酮-0-(苯基甲基)-肟,

1-(2-甲基-1-萘基)-1H-吡咯-2,5-二酮,

15 1-(3,5-二氯苯基)-3-(2-丙烯基)-2,5-吡咯烷二酮,

1-[(二碘甲基)-磺酰基]-4-甲基-苯,

1-[[2-(2,4-二氯苯基)-1,3-二氧戊环-2-基]-甲基]-1H-咪唑,

1-[[2-(4-氯苯基)-3-苯基环氧乙烷基]-甲基]-1H-1,2,4-三唑,

20 1-[1-[2-[(2,4-二氯苯基)-甲氧基]-苯基]-乙烯基]-1H-咪唑,

1-甲基-5-壬基-2-(苯基甲基)-3-吡咯烷醇 (pyrrolidinol),

2',6'-二溴-2-甲基-4'-三氟甲氧基-4'-三氟甲基-1,3-噻唑-5-甲酰苯胺 (carboxanilid),

25 2,2-二氯-N-[1-(4-氯苯基)-乙基]-1-乙基-3-甲基环丙烷甲酰胺,

2,6-二氯-5-(甲基硫基)-4-嘧啶基硫氰酸酯,

2,6-二氯-N-(4-三氟甲基苄基)-苯甲酰胺,

2,6-二氯-N-[[4-(三氟甲基)-苯基]-甲基]-苯甲酰胺,

2-(2,3,3-三碘-2-丙烯基)-2H-四唑,

30 2-[(1-甲基乙基)-磺酰基]-5-(三氟甲基)-1,3,4-噻二唑,

2-[[6-去氧-4-O-(4-O-甲基- β -3-D-吡喃葡萄糖苷基)- α -D-吡喃葡萄糖基]-氨基]-4-甲氧基-1H-吡咯并[2,3-d]嘧啶-5-腈,

- 2-氨基丁烷,
 2-溴-2-(溴甲基)-戊烷二腈,
 2-氯-N-(2,3-二氢-1,1,3-三甲基-1H-茚-4-基)-3-吡啶甲酰胺
 2-氯-N-(2,6-二甲基苯基)-N-(异硫氰酸根合甲基)-乙酰胺,
 5 2-苯基苯酚(OPP),
 3,4-二氯-1-[4-(二氟甲氧基)-苯基]-1H-吡咯-2,5-二酮,
 3,5-二氯-N-[氰基[(1-甲基-2-丙炔基)-氧基]-甲基]-苯甲酰胺,
 3-(1,1-二甲基丙基)-1-氧代-1H-茚-2-腈,
 10 3-[2-(4-氯苯基)-5-乙氧基-3-异噁唑烷基]-吡啶,
 4-氯-2-氰基-N,N-二甲基-5-(4-甲基苯基)-1H-咪唑-1-磺酰胺,
 4-甲基-四唑并[1,5-a]喹唑啉-5(4H)-酮,
 8-(1,1-二甲基乙基)-N-乙基-N-丙基-1,4-二氧杂螺[4.5]癸烷-2-甲胺,
 15 8-羟基喹啉硫酸盐,
 9H-咕吨-9-甲酸-2-[(苯基氨基)-羰基]-酰肼,
 双-(1-甲基乙基)-3-甲基-4-[(3-甲基苯甲酰基)-氧基]-2,5-噻吩二甲酸酯,
 顺-1-(4-氯苯基)-2-(1H-1,2,4-三唑-1-基)-环庚醇,
 20 顺-4-[3-[4-(1,1-二甲基丙基)-苯基-2-甲基丙基]-2,6-二甲基-吗啉盐酸盐,
 [(4-氯苯基)-偶氮]-氰基乙酸乙酯,
 碳酸氢钾,
 甲烷四硫醇钠盐,
 25 1-(2,3-二氢-2,2-二甲基-1H-茚-1-基)-1H-咪唑-5-甲酸甲酯,
 N-(2,6-二甲基苯基)-N-(5-异噁唑基羰基)-DL-丙氨酸甲酯,
 N-(氯乙酰基)-N-(2,6-二甲基苯基)-DL-丙氨酸甲酯,
 N-(2,3-二氯-4-羟基苯基)-1-甲基-环己烷甲酰胺,
 N-(2,6-二甲基苯基)-2-甲氧基-N-(四氢-2-氧代-3-呋喃基)
 30 -乙酰胺,
 N-(2,6-二甲基苯基)-2-甲氧基-N-(四氢-2-氧代-3-噻吩基)-乙酰胺,

- N-(2-氯-4-硝基苯基)-4-甲基-3-硝基-苯磺酰胺,
 N-(4-环己基苯基)-1,4,5,6-四氢-2-嘧啶胺,
 N-(4-己基苯基)-1,4,5,6-四氢-2-嘧啶胺,
 N-(5-氯-2-甲基苯基)-2-甲氧基-N-(2-氧代-3-噁唑烷基)-
 5 乙酰胺,
 N-(6-甲氧基)-3-吡啶基)-环丙烷甲酰胺,
 N-[2,2,2-三氯-1-[(氯乙酰基)-氨基]-乙基]-苯甲酰胺,
 N-[3-氯-4,5-双(2-丙炔基氧基)-苯基]-N'-甲氧基-甲亚氨酰胺 (methanimidamid),
 10 N-甲酰基-N-羟基-DL-丙氨酸-钠盐,
 0,0-二乙基-[2-(二丙基氨基)-2-氧代乙基]-乙基硫代氨基磷酸酯 (ethylphosphoramidothioat)
 0-甲基-S-苯基-苯基丙基硫代氨基磷酸酯,
 1,2,3-苯并噻二唑-7-硫代羧酸 S-甲酯,
 15 螺[2H]-1-苯并吡喃-2,1'(3'H)-异苯并呋喃]-3'-酮,
 杀菌剂:
 溴硝丙二醇、双氯酚、氯定、福美镍、春雷霉素、异噻菌酮、呋喃甲酸、土霉素、噻菌灵、链霉素、叶枯酞、硫酸铜和其它铜制剂。
 杀虫剂/杀螨剂/杀线虫剂:
 20 阿维菌素、乙酰甲胺磷、啉虫脒、氟丙菊酯、棉铃威、涕灭威、涕灭砒威、甲体氯氟菊酯 (Alphacypermethrin)、甲体氯氟菊酯 (Alphamethrin)、双甲脒、齐墩螨素、AZ 60541、艾扎丁、甲基吡啶磷、谷硫磷 A、谷硫磷 M、三唑锡,
 波林杆菌芽孢、Bacillus sphaericus、柯敌克菌、苏金杆菌、
 25 Baculoviruses、Beauveria bassiana、Beauveria tenella、噁虫威、丙硫克百威、杀虫磺、苯螨特、β-氯氯氟菊酯、联苯肼酯、联苯菊酯、Bioethanomethrin、生物氯菊酯、BPMC、溴硫磷 A、合杀威、噻嗪酮、特噻硫磷、丁酮威、丁基吡啶灵 (Butylpyridaben),
 硫线磷、甲萘威、克百威、三硫磷、丁硫克百威、杀螟丹、
 30 Chloethocarb、氯氧磷、氟唑虫清、毒虫畏、氟啉脒、氯甲硫磷、毒死蜱、毒死蜱 M、Chlovaporthrin、Cis-Resmethrin、Cispermethrin、Clocythrin、除线威、四螨嗪、杀螟腈、Cycloprene、乙氧菊酯、氟

氯氟菊酯、氯氟氯菊酯、三环锡、氯氟菊酯、灭蝇胺，

溴氟菊酯、内吸磷 M、内吸磷 S、甲基内吸磷、丁醚脲、二嗪磷、敌敌畏、除虫脲、乐果、甲基毒虫畏、苯虫醚、乙拌磷、碘酞丁二辛、苯氧炔螨、

- 5 Eflusilanate、Emamectin、右旋烯炔菊酯、硫丹、Entomopftthora spp.、Eprinomecin、S-氟戊菊酯、乙硫苯威、乙硫磷、灭线磷、醚菊酯、特苯噁唑、乙嘧硫磷，

- 苯线磷、喹螨醚、苯丁锡、杀螟硫磷、苯硫威、Fenoxacrim、Fenoxycarb、甲氟菊酯、Fenpyrad、Fenpyrithrin、唑螨酯、杀灭菊
10 酯、锐劲特、氟啶胺、氟啶蜱脲、Flubrocycuthrin、氟环脲、氟氯戊菊酯、氟虫脲、Flutenzine、氟胺氟菊酯、地虫硫磷、丁苯硫磷、噻唑磷、Fubfenprox、呋线威，

颗粒层增殖病毒，

- 特丁苯酞肼、HCH、庚烯磷、氟铃脲、噻螨酮、烯虫乙酯，
15 吡虫啉、氯唑磷、异柳磷、噁唑磷、齐墩螨素，

核多角体病毒，

氯氟氯菊酯、虱螨脲，

- 马拉硫磷、灭蚜磷、四聚乙醛、甲胺磷、Metharhizium anisopliae、Metharhizium flavoviride、杀扑磷、甲硫威、灭多威、甲氧苯酞肼、
20 速灭威、噁虫酮、速灭磷、米尔螨素、久效磷，

二溴磷、烯啶虫胺、硝虫噻嗪、双苯氟脲，

氧乐果、杀线威、亚砷磷，

- Paecilomyces fumosoroseus、对硫磷 A、甲基对硫磷、氟菊酯、稻丰散、甲拌磷、伏杀硫磷、亚胺硫磷、磷胺、辛硫磷、抗蚜威、噻
25 啶磷 A、甲基噻啶磷、丙溴磷、猛杀威、残杀威、丙硫磷、发硫磷、吡蚜酮、吡唑硫磷、反灭虫菊、除虫菊、哒螨灵、pyridathion、噻螨醚、吡丙醚，

喹硫磷，

Ribavirin，

- 30 杀抗松、硫线磷、Selamectin、氟硅菊酯、艾克敌、治螟磷、硫丙磷，

氟胺氟菊酯、双苯酞肼、吡螨胺、噻丙磷 (Tebupirimiphos)、

- 氟苯脲、七氟菊酯、双硫磷、灭虫威、特丁磷、杀虫威、辛体氟氟菊酯、Thiamethoxam、蛾蝇脲、Thiatriphos、硫环杀、硫双威、久效威、敌贝特、溴氟氟菊酯、四溴菊酯、苯螨噻、唑蚜威、三唑磷、Triazuron、Trichlophenidine、敌百虫、杀灵脲、混杀威，
 5 蚜灭磷、氟吡唑虫、麦柯特尔，
 YI 5302，
 Zeta-cypermethrin、Zolaprofos，
 2,2-二甲基环丙烷甲酸(1R-顺)-[5-(苯基甲基)-3-呋喃基]-
 甲基-3-[(二氢-2-氧代-3(2H)呋喃亚基)-甲基]酯，
 10 2,2,3,3-四甲基环丙烷甲酸[(3-苯氧基苯基)-甲基]酯，
 1-[(2-氟-5-噻唑基) 甲基]四氢-3,5-二甲基-N-硝基-1,3,5-三
 嗪-2(1H)-亚胺，
 2-(2-氟-6-氟苯基)-4-[4-(1,1-二甲基乙基)苯基]-4,5-二
 氟-噁唑，
 15 2-(乙酰基氧基)-3-十二烷基-1,4-萘二酮，
 2-氟-N-[[[4-(1-苯基乙氧基)-苯基]-氨基]-羰基]-苯甲酰胺，
 2-氟-N-[[[4-(2,2-二氟-1,1-二氟乙氧基)-苯基]-氨基]-羰基]
 苯甲酰胺，
 丙基氨基甲酸(3-甲基苯基)酯，
 20 4-[4-(4-乙氧基苯基)-4-甲基戊基]-1-氟-2-苯氧基-苯，
 4-氟-2-(1,1-二甲基乙基)-5-[[2-(2,6-二甲基-4-苯氧基苯
 氧基)乙基]硫基]-3(2H)-吡嗪酮，
 4-氟-2-(2-氟-2-甲基丙基)-5-[(6-碘-3-吡啶基)甲氧基]-3
 (2H)-吡嗪酮，
 25 4-氟-5-[(6-氟-3-吡啶基)甲氧基]-2-(3,4-二氟苯基)-3(2H)
 吡嗪酮，
 苏云金杆菌菌株 EG-2348，
 苯甲酸[2-苯甲酰基-1-(1,1-二甲基乙基)-酰肼，
 丁酸[2,2-二甲基-3-(2,4-二氟苯基)-2-氧代-1-氧杂螺[4.5]
 30 癸-3-烯-4-基]酯，
 [3-[(6-氟-3-吡啶基)甲基]-2-噻唑烷亚基]-氨基氟，
 二氢-2-(硝基亚甲基)-2H-1,3-噻嗪-3(4H)-甲醛，

[2-[[1,6-二氢-6-氧代-1-(苯基甲基)-4-哒嗪基]氧基]乙基]-氨基甲酸乙酯,

N-(3,4,4-三氟-1-氧代-3-丁烯基)-甘氨酸,

5 N-(4-氯苯基)-3-[4-(二氟甲氧基)苯基]-4,5-二氢-4-苯基-1H-吡唑-1-甲酰胺,

N-[(2-氯-5-噻唑基)甲基]-N'-甲基-N''-硝基-胍,

N-甲基-N'-(1-甲基-2-丙烯基)-1,2-胂二硫代甲酰胺,

N-甲基-N'-2-丙烯基-1,2-胂二硫代甲酰胺,

10 0,0-二乙基-[2-(二丙基氨基)-2-氧代乙基]-乙基硫代氨基磷酸酯。

与其它已知活性化合物例如除草剂或肥料以及生长调节剂的混合物也是可能的。

当用作杀虫剂时,本发明活性化合物可以以其市售制剂和由上述制剂制备的应用形式与增效剂的混合物的形式存在。增效剂是能够增加活性化合物活性的化合物,但加入的增效剂本身不是必须有活性。

由市售制剂制备的应用形式中活性化合物的含量可以在很宽的范围内变化。使用形式中活性化合物的浓度为 0.0000001-95 重量%、优选 0.0001-1 重量%。

以适用于应用形式的常规方法进行使用。

20 当用于防治卫生害虫和储藏物品中的害虫时,活性化合物具有优良的木材和粘土残留活性以及对刷有石灰的基底具有很好的碱稳定性。

25 本发明活性化合物不仅对植物害虫、卫生害虫和储藏物品中的害虫具有活性,而且在兽医领域,对防治动物寄生虫(外寄生虫)也有活性,例如硬蜱、软蜱、兽疥癣螨、虱状蒲螨、蝇(叮咬和吸食)、寄生性蝇幼虫、虱、毛虱、羽虱和跳蚤。这些寄生虫包括:

虱目,例如,血虱属、颚虱属、虱属、Pthirus spp.、管虱属;

30 食毛目以及钝角亚目和细角亚目,例如,毛羽虱属、Menopon spp.、巨毛虱属、羽虱属、Werneckiella spp.、Lepikentron spp.、畜虱属、嚼虱属、猫羽虱属;

双翅目以及长角亚目和短角亚目,例如,伊蚊属、按蚊属、库蚊属、蚋属、真蚋属、白蛉属、Lutzomyia spp.、库蠓属、斑虻属、瘤

虻属、黄虻属、虻属、麻翅虻属、*Philipomyia* spp.、蜂虻属、家蝇属、齿股蝇属、螫蝇属、角蝇属、莫蝇属、厕蝇属、舌蝇属、丽蝇属、绿蝇属、金蝇属、*Wohlfahrtia* spp.、麻蝇属、狂蝇属、皮蝇属、胃蝇属、虱蝇属、*Lipoptena* spp.、婢蝇属;

- 5 蚤目, 例如, 蚤属、栉首蚤属、印鼠客蚤属、角叶蚤属;
异翅亚目, 例如, 臭虫属、椎猎蝽属、红腹猎蝽属、全圆蝽属;
蜚蠊目, 例如, 东方蜚蠊、美洲大蠊、德国小蠊、蜚蠊属;
婢螨目以及后气门亚目和中气门亚目, 例如, 锐缘婢属、纯缘婢属、残喙婢属、硬婢属、花婢属、牛婢属、革婢属、*Haemophysalis* spp.、
10 璃眼婢属、扇头婢属、皮刺螨属、刺利螨属、肺刺螨属、胸孔螨属、瓦螨属;

辐螨亚目(前气门亚目)和粉螨目(无气门亚目), 例如, 蜂跗线螨属、姬螯螨属、禽螯厘螨属、肉螨属、疮螨属、蠕形螨属、恙螨属、牦螨属、粉螨属、食酪螨属、嗜木螨属、颈下螨属、翅螨属、瘰
15 螨属、痒螨属、耳螨属、疥螨属、痂螨属、疣螨属、胞螨属、皮膜螨属。

例如, 它们对蚜虫属和瘤额蚜属具有突出的活性。

本发明的式(I)活性化合物也适用于防治侵扰农业家畜的节肢动物, 所述农业家畜如牛、绵羊、山羊、马、猪、驴、骆驼、水牛、
20 兔、鸡、火鸡、鸭、鹅、蜜蜂, 其它家养动物, 例如狗、猫、笼养鸟、水族馆的鱼, 还有所谓的试验动物, 例如田鼠、豚鼠、大鼠和小鼠。通过防治上述节肢动物, 旨在减少动物死亡和减产(肉、奶、毛、皮、蛋、蜜等)的情况, 因此, 通过使用本发明的式(I)活性化合物可以使畜牧业管理更经济而简便。

25 应用于兽医领域时, 本发明式(I)活性化合物可通过已知方法即经肠给药, 例如以片剂、胶囊剂、饮剂、灌药剂、颗粒剂、膏剂、大丸剂、喂食方法、栓剂等形式给药; 非经肠给药, 例如通过注射(肌肉注射、皮下注射、静脉注射、腹膜内注射等), 植入法给药; 经鼻给药; 经皮肤给药, 例如以浸泡或药浴、喷雾、泼浇、擦、洗刷、撒
30 粉方式给药, 也可借助于含有活性化合物的成型制品, 例如项圈、耳饰物、尾饰物、肢环(带)、笼头、装饰器具等给药。

当用于家畜、家禽、宠物等时, 可将式(I)活性化合物作为含

有1-80重量%的活性化合物的制剂形式(例如粉剂、乳剂、流动剂)直接或100-10,000倍稀释后使用,或用作药浴。

另外,发现本发明活性化合物还对损坏工业材料的昆虫具有很强的杀虫活性。

5 作为实例并优选列出下述昆虫,但并不限于此:

鞘翅目昆虫,如

北美家天牛、绿虎天牛(*Chlorophorus pilosis*)、家具窃蠹、
报死材窃蠹、类翼窃蠹、*Dendrobium pertinex*、松芽枝窃蠹、松产
品窃蠹(*Priobium carpini*)、褐粉蠹、粉蠹(*Lyctus africanus*)、
10 南方粉蠹、栎粉蠹、粉蠹(*Lyctus pubescens*)、胸粉蠹(*Trogoxylon*
aequale)、鳞毛粉蠹、材小蠹属、条木小蠹属、咖啡黑长蠹、*Bostrychus*
capucins、褐异翅长蠹、棘长蠹属、竹竿粉长蠹。

革翅目,例如

蓝黑树蜂、云杉大树蜂、泰加大树蜂、大树蜂(*Urocerus augur*)。

15 白蚁,例如

木白蚁(*Kaloterms flavicollis*)、麻头堆砂白蚁、印巴结构
木异白蚁、欧美散白蚁、散白蚁(*Reticulitermes santonensis*)、
散白蚁(*Reticulitermes lucifugus*)、达尔文澳白蚁、内华达古白
蚁、台湾乳白蚁。

20 缨尾目,例如台湾衣鱼。

本发明意义上的工业材料可以理解为表示无生命材料,例如优选
合成材料、粘合剂、胶、纸和板、皮革、木材、木制品和涂料。

木材以及木制品是特别需要优选保护使其免受昆虫侵袭的材料。

可用本发明组合物或含有本发明组合物的混合物保护的木材和木
25 制品可以理解为表示,例如:

建筑用木材、木梁、铁路轨枕、桥梁组件、桥型码头、木制交通
工具、箱子、货架、集装箱、电话线杆、木外罩、木窗和木门、胶合
板、粗纸板、在房屋建筑或建筑细木工行业中常用的细木工或木制品。

30 所述活性化合物可直接,或以浓缩形式或常规制剂,如粉剂、颗
粒剂、溶液、悬浮剂、乳剂或糊剂方式使用。

上述制剂可以已知方法制备,例如通过将活性化合物与至少一种
溶剂或稀释剂、乳化剂、分散剂和/或粘合剂或固定剂、抗水剂混合,

以及如需要加入催干剂和UV稳定剂以及如需要加入染料和颜料,和其它加工助剂。

用于保护木材和木制品的杀虫组合物或浓缩物中包括0.0001至95重量%,特别是0.001至60重量%浓度的本发明活性化合物。

5 组合物或浓缩物的使用量是根据昆虫的种类和个体密度以及介质而确定的。最佳施用量各自可在应用时通过系列试验确定。然而基于需保护的材料,通常使用0.0001至20重量%,优选0.001至10重量%的活性化合物是足够的。

10 适合的溶剂和/或稀释剂是有机化学溶剂或溶剂混合物和/或低挥发性的油性或油类有机化学溶剂或溶剂混合物和/或极性有机化学溶剂或溶剂混合物和/或水,如需要可加入乳化剂和/或湿润剂。

15 优选使用的有机化学溶剂是油性或油类溶剂,其蒸发值大于35以及闪点大于30℃,并优选大于45℃。用作上述低挥发度以及不溶于水的油性和油类溶剂物质是相应的矿物油或它们的芳族馏分,或含有矿物油的溶剂混合物,优选石油溶剂、石油和/或烷基苯。

优选使用沸程为170-220℃的矿物油、沸程为170-220℃的石油溶剂、沸程为250-350℃的锭子油、沸程为160-280℃的石油或芳烃,以及松节油等。

20 在一个优选实施方案中,使用沸程为180-210℃的液体脂族烃或沸程为180-220℃的芳族和脂族烃的高沸程混合物和/或锭子油和/或一氯代萘,优选 α -一氯代萘。

25 蒸发值大于35以及闪点大于30℃并优选大于45℃的低挥发度的有机油性或油类溶剂可用易或中挥发度的有机溶剂部分替换,条件是溶剂混合物的蒸发值同样大于35以及闪点大于30℃并优选大于45℃,以及该杀虫剂-杀菌剂混合物可溶或可乳化于上述溶剂混合物中。

在优选实施方案中,部分有机化学溶剂或溶剂混合物被脂族极性有机化学溶剂或溶剂混合物替代。优选使用含有羟基和/或酯基和/或醚基的脂族有机溶剂,例如乙二醇醚、酯等。

30 本发明使用的有机化学粘合剂是合成树脂和/或粘合干性油,它们本身已知可用水稀释和/或可溶解或分散或乳化于上述使用的机化学溶剂中,特别是由下列物质组成的或包含下列物质的粘合剂丙烯酸树脂、乙烯基树脂,例如聚乙酸乙烯酯、聚酯类树脂、缩聚或加聚树

脂、聚氨酯树脂、醇酸树脂或改性的醇酸树脂、酚醛树脂、烃类树脂，如茛/香豆酮树脂、有机硅树脂、干性植物油和/或干性油和/或基于天然和/或合成树脂的物理干性粘合剂。

5 用作粘合剂的合成树脂可以乳剂、分散剂或溶液形式使用。沥青或沥青状物质也可用作粘合剂，用量至多为10重量%。还可以使用已知的染料、颜料、防水剂、气味调节剂和抑制剂或防腐剂等。

在本发明组合物或浓缩物中优选包括作为有机化学粘合剂的至少一种醇酸树脂或改性醇酸树脂和/或干性植物油。本发明优选使用含油量大于45重量%，优选50-68重量%的醇酸树脂。

10 上述粘合剂可全部或部分被固定剂（混合物）或增塑剂（混合物）替代。加入这些添加剂的目的是防止活性化合物的蒸发以及结晶或沉淀。它们优选替代0.01至30%的粘合剂（以使用的粘合剂为100%计）。

15 增塑剂选自邻苯二甲酸酯类的化学物质，如邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二辛酯或邻苯二甲酸苄基丁基酯；磷酸酯类如磷酸三丁酯；己二酸酯，如二-（2-乙基己基）己二酸酯；硬脂酸酯，如硬脂酸丁酯或硬脂酸戊酯；油酸酯，如油酸丁酯；甘油醚或高分子量的乙二醇醚；甘油酯和对甲苯磺酸酯。

固定剂在化学上基于聚乙烯烷基醚，如聚乙烯基甲基醚或酮，如二苯甲酮和亚乙基二苯甲酮。

20 其它适用的溶剂或稀释剂特别是水，任选与一种或多种上述有机化学溶剂或稀释剂、乳化剂和分散剂混合使用。

特别有效的木材保护方法是通过大批量的浸渍方法，例如通过真空、双真空或加压方法达到。

25 现用制剂还可任选包含其它的杀虫剂和任选其它的一种或多种杀菌剂。

其它的共混组分优选包括在 W0 94/29 268 中提及的杀虫剂和杀菌剂。将在这些文献中提及的化合物引入本文并作为本申请的一部分。

30 十分特别优选的共混组分可以是杀虫剂，如毒死蜱、腈肟磷、灭虫硅醚（Silafloofin）、甲体氯氰菊酯、氟氯氰菊酯、氯氰菊酯、溴氰菊酯、氯菊酯、吡虫啉、NI-25、氟虫脲、氟铃脲、四氯菊酯、噻虫啉（Thiacloprid）、methoxyphenoxid 和杀虫隆，以及杀菌剂，如

Epoxyconazole、己唑醇、戊环唑、丙环唑、戊唑醇、环唑醇、环戊唑菌、烯菌灵、抑菌灵、对甲抑菌灵、3-碘-2-丙炔基-丁基氨基甲酸酯、N-辛基-异噻唑啉-3-酮和4,5-二氯-N-辛基-异噻唑啉-3-酮。

同样，本发明的活性化合物可用于保护经常与海水或盐水接触的各种物品，如船体、滤器、网、船体结构、锚和信号装置免受生物附着。

由于定居性寡毛纲目，如龙介虫科以及甲壳类和Ledamorpha（茗荷儿）类，如各种茗荷属和铠茗荷属，或藤壶亚目（藤壶虫），如藤壶属或指茗荷属的附着增加了船体的摩擦阻力并由于增加了能源消耗以及此外经常滞留于船坞，这样明显增加了运营成本。

此外附着生物还有海藻，例如水云属和仙菜属，特别重要的是定居性软甲亚纲（昆甲类）的附着，该昆甲类包括在蔓足纲（蔓足类甲壳动物）中。

令人惊奇地，现已发现本发明的活性化合物本身或者与其它活性物质的组合具有突出的防污（抗植被）作用。

通过使用本发明的活性化合物本身或者与其它活性物质组合，可以不使用重金属，如，例如硫化二（三烷基锡）、月桂酸三正丁基锡、氯化三正丁基锡、氧化亚铜、氯化三乙基锡、三正丁基（2-苯基-4-氯苯氧基）-锡、氧化三丁基锡、二硫化钼、氧化铈、聚合钛酸丁酯、苯基-（联吡啶）-三氯化铋、氟化三正丁基锡、亚乙基二硫代氨基甲酸锰、二甲基二硫代氨基甲酸锌、亚乙基双硫代氨基甲酸锌、2-吡啶硫醇-1-氧化物的锌和铜盐、双二甲基二硫代氨基甲酸亚乙基双硫代氨基甲酸锌、氧化锌、亚乙基双二硫代氨基甲酸亚铜、硫氰酸铜、环烷酸铜和卤化三丁基锡，或显著降低上述化合物浓度。

即用防污漆还可任选包含其它活性化合物，优选杀藻剂、杀菌剂、除草剂、杀软体动物剂或其它防污活性化合物。

下列组分优选用于本发明防污组合物的混合组分：

杀藻剂，如

2-叔丁基氨基-4-环丙基氨基-6-甲硫基-1,3,5-三嗪、双氯酚、敌草隆、草藻灭、醋酸三苯基锡、异丙隆、噻唑隆、乙氧氟草醚、灭藻醌和特丁净，

杀菌剂，如

苯并[b]噻吩甲酸环己基酰胺-S,S-二氧化物、抑菌灵、Fluorfolpet、3-碘-2-丙炔基丁基氨基甲酸酯、对甲抑菌灵和唑类，如戊环唑、环唑醇、氧唑菌、己唑醇、环戊唑菌、丙环唑和戊唑醇；

杀软体动物剂，如

5 醋酸三苯基锡、四聚乙醛、灭虫威、贝螺杀、硫双威和混杀威；
或常用防污活性化合物，如

4,5-二氯-2-辛基-4-异噻唑啉-3-酮、二碘甲基paratryl砒、2-(N,N-二甲基硫代氨基甲酰基硫基)-5-硝基噻唑基、2-吡啶硫醇-1-氧化物的钾、铜、钠和锌盐、吡啶三苯基硼烷、四丁基二锡氧烷、
10 2,3,5,6-四氯-4-(甲磺酰基)-吡啶、2,4,5,6-四氯间苯二腈、二硫化四甲基秋兰姆和2,4,6-三氯苯基马来酰亚胺。

使用的防污组合物中包含浓度为0.001至50重量%，特别是0.01至20重量%的本发明活性化合物。

本发明防污组合物还包括在下述文献例如 Ungerer,
15 Chem. Ind. 1985, 37, 730-732 和 Williams, Antifouling Marine Coatings, Noyes, Park Ridge, 1973 中公开的常用组分。

除了杀藻、杀菌、杀软体动物活性化合物和本发明的杀虫活性化合物外，防污涂料组合物中还特别包括粘合剂。

公知的粘合剂的实例包括溶剂体系中的聚氯乙烯、溶剂体系中的
20 氯化橡胶、溶剂体系特别是含水体系中的丙烯酸树脂、水分散体形式或有机溶剂体系形式的氯乙烯/醋酸乙烯酯共聚物体系、丁二烯/苯乙烯/丙烯腈橡胶、干性油，如亚麻子油，树脂酯或与焦油或沥青、柏油以及环氧化合物、少量的氯化橡胶、氯化聚丙烯和乙烯基树脂混合形成的改性硬树脂。

25 涂料中还任选可包含优选不溶于海水的无机颜料、有机颜料或染料。涂料中还可包括如松香类物质，以使活性化合物可控制地释放。此外，涂料中可以包含增塑剂，影响流变性质的改良剂，以及其它常规组分。还可以将本发明化合物或上述混合物加入自抛光防污体系中。

30 所述活性化合物还适于防治封闭空间，如公寓、厂房、办公室、车厢等空间中发生的有害动物，特别是昆虫、蜘蛛和螨。它们本身或与其它活性物质和助剂组合可通过被加入用于防治上述害虫的家用杀

虫剂产品中使用。它们对敏感和抗性种群以及所有发育阶段都有杀虫活性。这些有害动物包括:

蝎目, 例如钳蝎 (*Buthus occitanus*)。

5 蜱螨目, 例如波斯锐缘蜱、翘缘锐缘蜱、苔螨属、鸡皮刺螨、家食甜螨、非洲钝缘蜱、血红扇头蜱、恙螨 (*Trombicula alfreddugesi*)、*Neutrombicula autumnalis*、屋尘螨、粉尘螨。

蛛形目, 例如鸟蛤蛛科、园蛛科。

盲蛛目, 例如拟蝎类 (*Pseudoscorpiones chelifer*)、*Pseudoscorpiones cheiridium*、*Opiliones phalangium*。

10 等足目, 例如潮虫、鼠妇。

倍足目, 例如具斑马陆、山蛩虫属。

唇足目, 例如地蜈蚣属。

Zygentoma 目, 例如栉衣鱼属、台湾衣鱼、*Lepismodes inquilinus*。

15 蜚蠊目, 例如东方蜚蠊、德国小蠊、小蠊属 (*Blattella asahinai*)、马得拉蜚蠊、角腹蠊属、木蠊属、澳洲大蠊、美洲大蠊、褐斑大蠊、黑胸大蠊、长须蜚蠊。

跳跃亚目, 例如家蟀。

革翅目, 例如欧洲球螋。

等翅目, 例如木白蚁属、散白蚁属。

20 啮虫目, 例如 *Lepinatus* 属、粉啮虫属。

鞘翅目, 例如圆皮蠹属、毛皮蠹属、皮蠹属、长头谷蠹、隐跗郭公虫属、蛛甲属、谷蠹、谷象、米象、玉米象、药材甲。

25 双翅目, 例如埃及伊蚊、白纹伊蚊、*Aedes taeniorhynchus*、按蚊属、红头丽蝇、高额麻虻、致倦库蚊、尖音库蚊、*Culex tarsalis*、果蝇属、夏厕蝇、家蝇、白蛉属、麻蝇 (*Sarcophaga carnaria*)、蚋属、厩螫蝇、大蚊 (*Tipula paludosa*)。

鳞翅目, 例如小蜡螟、蜡螟、印度古斑螟、谷蛾、袋谷蛾、幕谷蛾。

30 蚤目, 例如犬栉首蚤、猫栉首蚤指名亚种、人蚤、穿皮潜蚤、印鼠客蚤。

膜翅目, 例如广布弓背蚁、亮毛蚁、黑毛蚁、*Lasius umbratus*、小家蚁、*Paravespula* 属、铺道蚁。

虱目，例如头虱、体虱、阴虱。

异翅亚目，例如热带臭虫、温带臭虫、长红猎蝽、侵扰锥猎蝽。

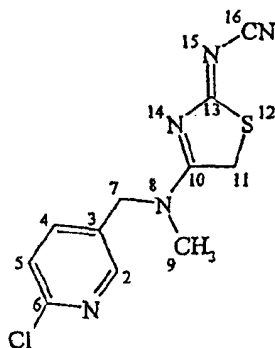
在家用杀虫剂领域的应用通过它们本身或者与其它合适的活性物质，如磷酸酯类、氨基甲酸酯类、拟除虫菊酯类、生长调节剂类或其它已知杀虫剂类的活性化合物联合进行。

它们可以如下述使用：气溶胶，非增压喷雾剂，例如泵喷雾、喷洒喷雾、烟雾发生器、浓雾、泡沫、凝胶、带有纤维素或聚合物制成的蒸发片的蒸发产品、液体蒸发器、凝胶和薄膜蒸发器、推进式蒸发器、不需能量或被动式蒸发系统、捕蛀虫纸、捕蛾袋和捕虫胶、作为颗粒剂或粉剂、在撒布饵料中或饵料位置。

制备实施例

实施例 I-1

4- (N-6-氯-3-吡啶基甲基-N-甲基) 氨基-2-氰基亚氨基-2,5-二氢-[1,3]-噻唑啉



将 0.75 g (10.0 mmol) 氯乙腈滴加到冷却到 5℃ 的 0.03 g (1.3 mmol) 钠在 20 ml 绝对甲醇中的溶液中，加完后在该温度下隔绝湿气搅拌 1 小时。用 1 小时向该溶液中滴加 1.93 g (10.0 mmol) N,N-甲基-(6-氯-3-吡啶基甲基)-胺-盐酸盐在 60 ml 绝对甲醇中的溶液，将该反应混合物升温至室温并搅拌 20 小时。在室温、减压下于旋转蒸发器上将溶剂完全除去，将油状残余物不经进一步处理溶解在 40 ml 丙酮中，用 1.70 g (10.0 mmol) N-氰基亚氨基甲硫基甲烷硫化钾处理并在室温下搅拌 5 小时。于旋转蒸发器上浓缩反应混合物，其中产

物结晶出，过滤残余物并用乙醇重结晶。

收率: 0.42 g (理论量的 15%); $C_{11}H_{10}ClN_5S$ ($M = 279.75$ g/mol)

MS (FAB/NBA-Matrix)

m/z (%) = 283 (5), 282 (31), 281 (15), 280 (80) $[M + 1]^+$, 279 (7)。

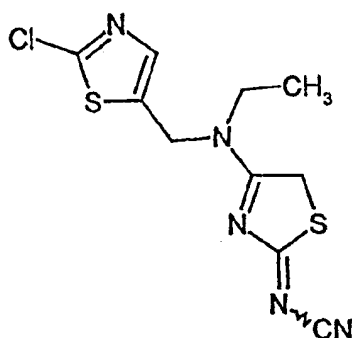
IR (固体, 在 KBr 中)

ν/cm^{-1} = 2971 (C-H 烷基), 2180 (C $\equiv$ N), 1625 (C=N), 1588 和 1566 和 1458 (环振动), 1500 (C=N), 1407, 1381, 1300, 1264, 1221, 1097 (C 芳基-Cl), 879, 835。

10

实施例 I-2

4-(N-(2-氯-噻唑-5-基)-N-乙基)氨基-2-氰基亚氨基-2,5-二氢-[1,3]-噻唑啉



15

类似于实施例 I-1 的反应步骤用

5.30 g (30 mMol) N-乙基-N-(2-氯-噻唑-5-基-甲基)胺(参见 EP 302389 A2, 1989)

2.26 g (30 mMol) 氯乙腈

20 5.11 g (30 mMol) N-氰基亚氨基甲硫基甲烷硫化钾

0.10 g 钠

240.9 ml 甲醇

120.5 ml 丙酮

进行闭环反应，得到的粗产物用流动相水(A)/甲醇(B)(程序-开始: 50:50/步骤 1: 90%A, 10 分钟/步骤 2: 90%至 10% A, 90 分钟

25

/步骤 3: 10% A, 10 分钟; 泵的扬程 (Pumpenhub) 约 40%) 经反相 (RP) 色谱预分级, 对前面得到的产物 (1.3 g) 进行第二次分离并随后用制备 HPLC 得到纯的 4-(N-(2-氯-噻唑-5-基)-N-乙基)氨基-2-氰基亚氨基-2,5-二氢-[1,3]-噻唑啉, 为 E/Z-异构体混合物 (参见 NMR)。

$C_{10}H_{10}ClN_5S_2$ ($M = 299,8 \text{ g/mol}$)

LC-MS (ESI- 正) (m/z , %) = 300 (MH^+ , 100)

$R_t = 3,54 \text{ min}$ (0,1 % $HCOOH$ / 乙腈)

^1H -NMR (600 MHz, CD_3CN , TMS) $\delta = 1,25$ (3H, $-CH_3$); 3,50 (2H, $-CH_2-$); 4,48 (2H, $-S-CH_2-$); 4,90 (2H, $-N-CH_2-Ct$); 7,61 (1H, $Ct-H$) ppm.

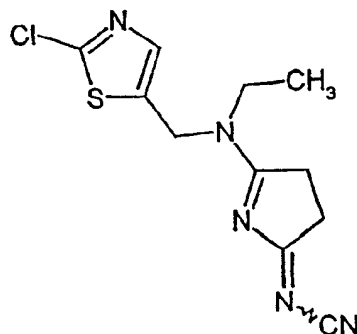
^{13}C - 与 ^1H - 去耦合和 ^1H -/ ^{13}C - 相关性 (HMBC, HMQC, CD_3CN , TMS) $\delta = 13,0$ ($-CH_3$); 40,1 ($-S-CH_2-$); 40,8 ($-S-CH_2-$); 46,5 ($-CH_2-$); 46,6 ($-CH_2-$); 47,5 ($-N-CH_2-$); 117,9 ($-CN$); 135,6 ($Ct-C$); 142,5 ($Ct-C$); 153,5 ($Ct-C-Cl$); 178,7 ($-N-C=N-$); 181,4 ($-N-C=N-$); 191,0 ($-C=N-$); 191,9 ($-C=N-$) ppm. (E/Z- 异构体混合物)

HPLC (水 / 乙腈) = 3,17 min; $\lambda_{max} = 287,5 \text{ nm}$

实施例 I-3

5-氰基亚氨基-2-(N-(2-氯-噻唑-5-基)-N-乙基)氨基吡咯啉

10

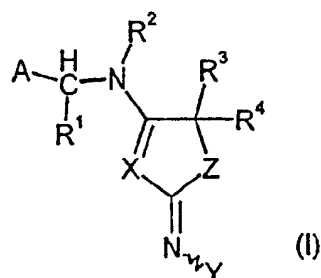


在 5.0 ml 甲醇中搅拌 0.011 g (0.039 mMol) 2-(N-(2-氯-噻唑-5-基)-N-乙基)氨基吡咯啉-5-硫酮 (IV-1)、0.002 g (0.039 mMol) 氨基氰和 0.01 ml (0.039 mMol) 三乙胺并在保护气氛(氩气)下将该反应混合物与 0.011g (0.039 mMol) 氯化汞 (II) 混合。15 分钟后, 将形成的悬浮体经硅胶 60-Merck (粒度 0.04 至 0.063 mm) 过滤并在真空下浓缩滤液, 残余物用流动相水 (A) / 甲醇 (B) (程序 - 开始: 50:50/步骤 1: 90% A, 10 分钟/步骤 2: 90% 至 10% A, 90 分钟/步骤 3: 10% A, 10 分钟; 泵的扬程约 40%) 经反相 (RP) 色谱分离, 将得到的四个级分中的第二至四级分再一次用流动相水 (A) / 甲醇 (B) (程序 - 开始: 50:50/步骤 1: 90% A, 10 分钟/步骤 2: 90% 至 10% A, 90 分钟/步骤 3: 10% A, 10 分钟; 泵的扬程约 40%) 经 RP 色谱纯化。

收率: 1.4 mg (理论量的 0.05%) $C_{11}H_{12}ClN_5S$ ($M = 281.7$ g/mol)
LC-MS (ESI-正) (m/z , %) = 282 (MH^+ , 100)
 $R_t = 2.93$ (0.1% $HCOOH$ /乙腈)

类似于实施例 I-1 至 I-3 可制备下表中列出的通式 (I) 的化合物

表 1 通式 (I) 的化合物的实施例

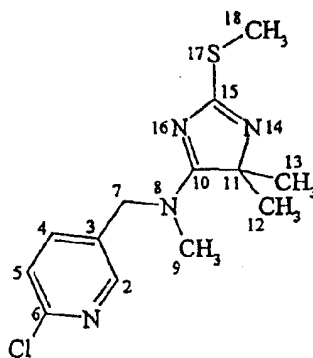


实施 例号	A	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	X	Y	Z	物理数据 ^{a)}
I-4		-H	-Et	-H	-H	-N=	-CN	-S-	294 (MH ⁺ , 100); 3.73 min

^{a)} LC-MS (ESI- 正) (m/z, %); R_t (分钟) (0.1 % HCOOH / 乙腈)

实施例 III-1

5- (N- (6-氯-3-吡啶基甲基) -N-甲基氨基) -4, 4-二甲基-2-甲硫基
-4H-咪唑



将 2.26 g (8.0 mmol) 4- (N- (6-氯-3-吡啶基甲基) -N-甲基) 氨基) -5, 5-二甲基-2, 5-二氢-1H-咪唑-2-硫酮溶于 80 ml 无水丙酮中, 与在 10 ml 无水丙酮中的 3.40 g (24.0 mmol) 碘甲烷混合并在
10 室温下搅拌 4 小时直至硫酮完全反应 (DC-检测)。在旋转蒸发器上于减压下除去多余的碘甲烷和溶剂。为了得到碱, 将残余的油状物加到 60 ml 丙酮中, 与固体碳酸钠在室温下搅拌 14 小时。过滤分离产品,

减压除去溶剂，经硅胶色谱分离，用乙酸乙酯/甲醇 2/1 ($R_f = 0.2$) 洗脱，得到游离碱，为很粘稠的油状物。

收率：1.93 g (理论量的 81%); $C_{13}H_{17}ClN_4S$ ($M = 296.82$ g/mol)

MS (EI/70 eV)

5 m/z (%) = 298 (13), 297 (7), 296 (35), 283 (5), 281 (13), 226 (3), 224 (8), 170 (24), 128 (11), 126 (33), 115 (24), 100 (100), 99 (10), 89 (16), 82 (15), 74 (14), 58 (30), 56 (11), 43 (96).

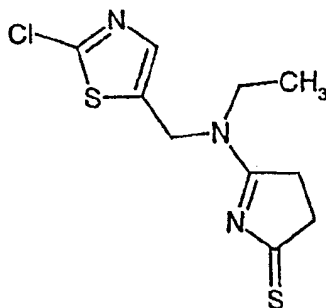
^1H -NMR₃₀₀ (DMSO- d_6 /TMS) 在 343 K 下

10 δ /ppm = 1.41 (s, 6 H, H-12 和 -13), 2.36 (s, 3 H, H-18), 3.12 (s, 3 H, H-9), 4.73 (s, 2 H, H-7), 7.48 (d, 1 H, H-5, $J = 8.2$ Hz), 7.72 (dd, 1 H, H-4, $J = 8.2$ Hz, $J = 2.5$ Hz), 8.32 (d, 1 H, H-2, $J = 2.5$ Hz).

实施例 IV-1

15

2-(N-(2-氯-噻唑-5-基)-N-乙基)氨基吡咯啉-5-硫酮



20 在室温下，在 50 ml 四氢呋喃中搅拌 0.5 g (1.94 mmol) 2-(N-(2-氯-噻唑-5-基)-N-乙基)氨基吡咯啉-5-酮 (V-7) 与 0.81 g (2.00 mmol) 4-甲氧基苯基-二硫代磷酸酐 (Lawesson 试剂) 约 18 小时，然后将所有反应混合物经硅胶柱 (硅胶 60-Merck 粒度 0.04 至 0.063 mm) 分离。残余物用乙酸乙酯/甲醇洗涤，在真空下浓缩有机相，残余物用流动相水 (A) / 甲醇 (B) (程序 - 开始: 50:50/步骤 1: 90% A, 10 分钟/步骤 2: 90% 至 10% A, 90 分钟/步骤 3: 10% A, 10 分钟; 25 泵的扬程约 40%) 经反相 (RP) 色谱分离，将得到的四个级分中的第二至四级分再一次用流动相水 (A) / 甲醇 (B) (程序 - 开始: 50:50/

步骤 1: 90% A, 10 分钟/步骤 2: 90% 至 10% A, 90 分钟/步骤 3: 10% A, 10 分钟; 泵的扬程约 40%) 经 RP 色谱纯化。

收率: 0.01 g (理论量的 1.8%); $C_{10}H_{12}ClN_3S_2$ ($M = 273.8$ g/mol)

LC-MS (ESI-正) (m/z , %) = 274 (MH^+ , 100)

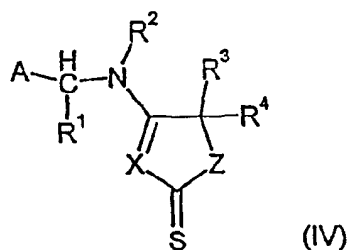
5 $R_t = 3.12$ 分钟 (0.1% $HCOOH$ /乙腈)

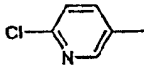
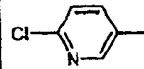
^1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$, TMS) $\delta = 1.33$ (3H, $-CH_3$); 2.88 (2H, $-CH_2-$); 3.23 (2H, $-CH_2-$); 3.48 (2H, $-N-CH_2-$); 5.00 (2H, $-N-CH_2-Ct$); 7.52 (1H, Ct-H) ppm.

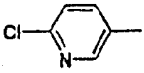
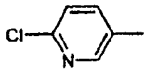
^{13}C -与 ^1H - 去耦合和 ^1H -/ ^{13}C - 相关性 (HMBC, HMQC, $CDCl_3$, TMS) $\delta = 13.4$ ($-CH_3$); 30.6 ($-CH_2-$); 44.9 ($-CH_2-$); 45.1 ($-N-CH_2-$); 45.5 ($-N-CH_2-Ct$); 134.0, (Ct-C); 140.9 (Ct-C); 154.2 (Ct-C-Cl); 185.1 ($-N-C=N-$); 230.8 ($C=S$) ppm.

类似于实施例 IV-1 可以制备下表 II 中给出的通式 (IV) 化合物

10 表 II 通式 (IV) 化合物的实施例



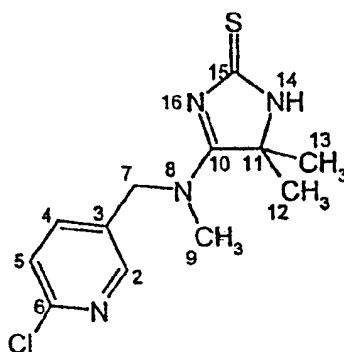
实施例号	A	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	X	Z	物理数据 ^{a)}
IV-2		-H	-Me	-H	-H	-N=	-CH ₂ -	254 (MH^+ , 100); 2.49 min
IV-3		-H	-Et	-H	-H	-N=	-CH ₂ -	268 (MH^+ , 100); 2.73 min

实施 例号	A	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	X	Z	物理数据 ^{a)}
IV-4		-H	-Me	-H	-H	-CH=	-S-	271 (MH ⁺ , 100); 3.80 min
IV-5		-H	-Et	-H	-H	-CH=	-S-	285 (MH ⁺ , 100); 4.19 min

^{a)} LC-MS (ESI- 正) (m/z, %); R_t (分钟) (0.1 % HCOOH / 乙腈)

实施例 IV-6

4- (N- (6-氯-3-吡啶基甲基) -N-甲基氨基) -5, 5-二甲基-2, 5-二氢
5 -1H- 咪唑-2-硫酮



在室温、氮气氛下，将 10 ml 无水乙醚中的 1.31 g (10.0 mmol) 三
甲基甲硅烷基异硫氰酸酯滴加到 30 ml 无水乙醚中的 2.24 g (10.0
10 mmol) 6-氯-3- (N- (2, 2-二甲基-2H-氮杂环丙烯-3-基) -N-甲基) -
氨基甲基吡啶，加完后，搅拌该混合物 20 分钟并加入 8 ml 无水乙醚
中的 4 ml 无水甲醇进行水解。过滤得到的固体，在甲醇中搅拌 2 小
时并再过滤，得到 2.69 g (理论量的 95%); C₁₂H₁₅ClN₄S (M = 282.80
g/mol)

MS (EI / 70 eV)

m/z (%) = 284 (34), 283 (18), 282 (93), 281 (12), 269 (8), 267 (20), 247 (14), 156 (18), 128 (23), 127 (14), 126 (55), 101 (9), 100 (29), 99 (100), 83 (10), 72 (11), 58 (17), 42 (74), 41 (25).

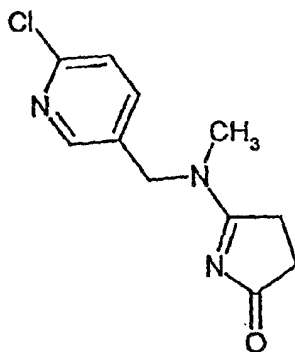
^1H -NMR₃₀₀ (DMSO- d_6 / TMS)

δ / ppm = 1.59 (s, 6 H, H-12 u. H-13), 1.65 (s, 4.8 H, H-12 u. H-13)*, 3.18 (s, 2.4 H, H-9)*, 3.23 (s, 3 H, H-9), 4.85 (s, 2 H, H-7), 5.01 (s, 1.6 H, H-7)*, 7.58 (t, 3.8 H, H-5, J = 8.8 Hz), 7.84 (dd, 1 H, H-4, J = 7.8 Hz, J < 1 Hz), 7.93 (dd, 0.8 H, H-4, J = 8.1 Hz, J < 1 Hz)*, 8.42 (d, 1 H, H-2, J < 1 Hz), 8.47 (d, 0.8 H, H-2, J < 1 Hz)*, 10.09 (br, 1 H, H-14), 10.70 (br, 0.8 H, H-14)*.

实施例 V-1

2-(N-(2-氯吡啶-5-基)-N-甲基)氨基-吡咯啉-5-酮

5



将 3.70 g (29.0 mmol) 2-乙氧基-吡咯啉-5-酮 (参见 K. Matoba 等, Chem. Pharm. Bull. 1974, 22 (12), 2999-3001; G. Crockett 等, Org. Synth. 1980, 59, 132-40) 溶于 60 ml 甲醇中, 与 4.4 g (29.0 mmol) N-甲基-N-(2-氯-吡啶-5-基-甲基)胺 (参见 EP 302389 A2, 1989) 混合并在室温下搅拌 5 天, 然后在真空下浓缩该反应混合物, 残余的晶体用 25ml 乙醇研制并分离, 得到 4.6 g (理论量的 66.7%) $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{ClN}_3\text{O}$ (M = 237.7 g/mol).

LC-MS (ESI- 正) (m/z, %) = 238 (MH^+ , 100)

R_t = 1.08 min (0.1 % HCOOH / 乙腈)

^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3 , TMS) δ = 2.66 (2H, $-\text{CH}_2-$); 2.84 (2H, $-\text{CH}_2-$); 3.08 (3H, $-\text{N}-\text{CH}_3$); 4.88 (2H, $-\text{CH}_2-\text{Cl-Py}$); 7.31 (1H, Cl-Py-H); 7.78 (1H, Cl-Py-H); 8.34 (1H, Cl-Py-H) ppm.

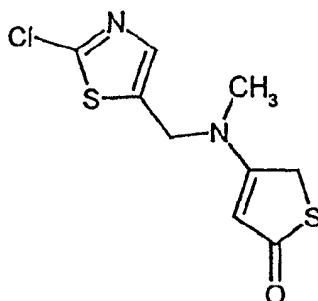
^{13}C - 与 ^1H - 去耦合和 $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ - 相关性 (600 MHz, HMBC, HMQC, CDCl_3 , TMS) δ = 28.4 ($-\text{CH}_2-$); 31.9 ($-\text{CH}_2-$); 35.5 ($-\text{N}-\text{CH}_3$); 51.4 ($-\text{N}-\text{CH}_2-\text{Cl-Py}$); 124.5 (Cl-Py-C), 139.3 (Cl-Py-C); 149.2 (Cl-Py-C); 151.2 (Cl-Py-C-Cl); 185.5 ($-\text{C}=\text{O}$); 192.7 ($\text{C}=\text{O}$) ppm.

HPLC (0.05M NH_4HCO_3 / 乙腈) = 1.41 min; λ_{max} = 238 nm

实施例 V-2

4- (N- (2-氯-噻唑-5-基-) -N-甲基) 胺-2 (5H) -噻吩酮

5



在 17.1 g 4Å 分子筛存在下, 在 (氩气) 保护气氛下, 在 57 ml 甲苯中于回流温度下, 在分水器中搅拌 1.32 g (11.4 mmol) 4-羟基-2 (5H) -噻吩酮 (EP 189096 A1, 1986) 和 1.85 g (11.4 mmol) N-甲基-N- (2-氯-噻唑-5-基-甲基) 胺 (参见 EP 302389 A2, 1989) 12 小时。然后在真空下浓缩该反应混合物, 残余物用硅胶柱 (硅胶 60-Merck, 粒度 0.04 至 0.063 mm) 分离, 用乙酸乙酯洗脱, 得到 0.20 g (理论量的 6.4%) $\text{C}_9\text{H}_7\text{ClN}_2\text{OS}_2$ ($M = 260.7 \text{ g/mol}$)。

LC-MS (ESI- 正) (m/z, %) = 261 (MH⁺, 100)

R_t = 3.33 min (0.1 % HCOOH / 乙腈)

¹H-NMR (400 MHz, CD₃CN, TMS) δ = 2.99 (3H, -CH₃); 4.06 (2H, -CH₂-); 4.61 (2H, -N-CH₂-Ct); 5.15 (1H, -CH=); 7.50 (1H, Ct-H) ppm.

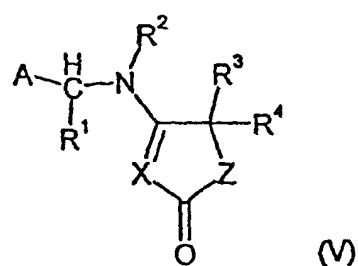
HPLC (0.1% H₃PO₄ / 乙腈) = 2.71 min; λ_{max} = 242.298 nm

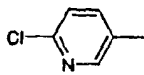
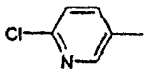
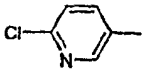
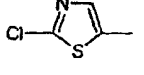
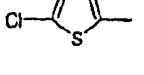
类似于实施例 V-1 和 V-2 可以制备下表 III 中给出的通式 (V) 化合物。

5

表 III

通式 (V) 化合物的实施例

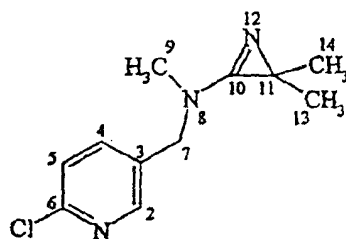


实施 例号	A	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	X	Z	物理数据 ^{a)}
V-3		-H	-Me	-H	-H	-CH=	-S-	255 (MH ⁺ , 100); 3.10 min
V-4		-H	-Et	-H	-H	-CH=	-S-	269 (MH ⁺ , 100); 3.61 min
V-5		-H	-Et	-H	-H	-N=	-CH ₂ -	252 (MH ⁺ , 100); 1.65 min
V-6		-H	-Me	-H	-H	-N=	-CH ₂ -	244 (MH ⁺ , 100); 1.39 min
V-7		-H	-Et	-H	-H	-N=	-CH ₂ -	258 (MH ⁺ , 100); 2.16 min

^{a)} LC-MS (ESI- 正) (m/z, %); R_t (分钟) (0.1 % HCOOH / 乙腈)

实施例 IX-1

- 5 6-氯-3-(N-(2,2-二甲基-2H-氮杂环丙烯-3-基)-N-甲基)-氨基甲基吡啶



- 10 在具有滴液漏斗、内温度计和干冰冷却器的 sekurierten 250 ml 四颈烧瓶中，在冰浴冷却下加入在 20 ml 无水 CH₂Cl₂ 中的 1.78 g (9.0 mmol) 双光气。于氮气氛、0-5℃下滴加 3.63 g (15.0 mmol) N-(6-氯-3-吡啶基甲基)-N-甲基-2-甲基硫代丙酰胺在 10 ml 无水 CH₂Cl₂

- 中的溶液, 然后加入 4 滴无水 DMF, 将反应混合物慢慢温至室温并搅拌 4 小时, 然后在水泵真空下经过一个冷阱完全除去过量的光气和溶剂。在氮气气氛下将残余的固体物质溶于 60 ml 无水 THF 中, 冷却至 0-5 °C, 并在剧烈搅拌下与 1.68 g (15.0 mmol) DABCO 混合, 将反应混合物温至室温并搅拌 45 分钟, 形成的大量沉淀在通过弯管通入惰性气体气氛下过滤并用无水 THF 洗涤两次, 将得到的澄清溶液在氮气气氛下不经进一步处理与 1.95 g (30 mmol) 固体叠氮化钠混合并搅拌 48 小时。过滤出无机盐, 减压除去溶剂并将得到的残余物用硅胶柱色谱纯化, 用乙酸乙酯/甲醇 = 10/2 ($R_f = 0.2$) 洗脱分离出产物。
- 10 收率: 1.92 g (理论量的 57%); $C_{11}H_{14}ClN_3$ ($M = 223.71$ g/mol)

MS (EI / 70 eV)

m/z (%) = 224 (6), 222 (13), 178 (17), 128 (3), 126 (10), 99 (5), 97 (100), 70 (11), 68 (14), 57 (10), 56 (17), 44 (10), 43 (16), 42 (15), 41 (19), 40 (19), 39 (7).

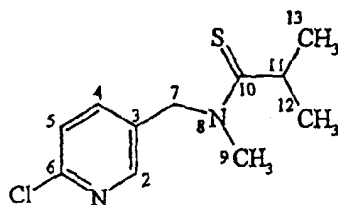
^1H -NMR₃₀₀ (DMSO- d_6 / TMS) 在 373K 下

δ / ppm = 1.22 (s, 6 H, H-13 u. H-14), 2.90 (s, 3 H, H-9), 4.44 (s, 2 H, H-7), 7.47 (dd, 1 H, H-5, $J = 8.2$ Hz, $J < 1$ Hz), 7.73 (ddt, 1 H, H-4, $J = 8.2$ Hz, $J = 2.5$ Hz, $J < 1$ Hz), 8.33 (dd, 1 H, H-2, $J = 2.5$ Hz, $J < 1$ Hz).

实施例

N-(6-氯-3-吡啶基甲基)-N-甲基-2-甲基硫代丙酰胺

15



- 在 250 ml 两颈烧瓶中, 将 N-(6-氯-3-吡啶基甲基)-N-甲基-2-甲基丙酰胺 (6.80 g, 30.0 mmol) 溶于 120 ml 苯中, 与 1.47 g (3.3 mmol) 五硫化二磷混合并加热回流 1.5 小时, 然后冷却至室温, 过滤, 在旋转蒸发器上减压浓缩滤液。为了提高收率, 应将产品在当天用柱
- 20

色谱纯化, 用二氯甲烷/乙醚 10/3 洗脱; $R_f = 0.8$ 。

熔点: 56°C

收率: 5.16 g (理论量的 71%); $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{ClN}_2\text{S}$ ($M = 242.77 \text{ g/mol}$)

MS (EI / 70 eV)

m/z (%) = 245 (5), 244 (38), 243 (16), 242 (100) [M^+], 211 (15), 210 (6), 209 (51), 170 (7), 169 (4), 168 (10), 167 (8), 129 (6), 128 (23), 127 (18), 126 (67), 116 (32), 103 (8), 101 (5), 99 (13), 98 (28), 90 (13), 88 (16), 87 (56), 84 (22), 83 (39), 82 (13), 75 (12), 74 (16), 73 (13), 70 (22), 45 (14), 43 (14), 42 (44), 41 (13).

5

$^1\text{H-NMR}_{300}(\text{CDCl}_3/\text{TMS})$ * = 由于酰胺振动产生双重信号

$\delta / \text{ppm} = 1.25$ (d, 1.2 H, H-12 u. H-13, $^3J = 6.5 \text{ Hz}$)^{*}, 1.26 (d, 6 H, H-12 u. H-13, $^3J = 6.5 \text{ Hz}$), 3.14 (sept, 0.2 H, H-11, $^3J = 6.5 \text{ Hz}$)^{*}, 3.21 (sept, 1 H, H-11, $^3J = 6.5 \text{ Hz}$), 3.29 (s, 0.6 H, H-9), 3.47 (s, 3 H, H-9)^{*}, 4.93 (s, 0.4 H, H-7)^{*}, 5.37 (s, 2 H, H-7), 7.31 (d, 1 H, H-5, $J = 8.2 \text{ Hz}$), 7.36 (d, 0.2 H, H-5, $J = 8.2 \text{ Hz}$)^{*}, 7.43 (dd, 0.2 H, H-4, $J = 8.2 \text{ Hz}$, $J = 2.5 \text{ Hz}$)^{*}, 7.71 (dd, 1 H, H-4, $J = 8.2 \text{ Hz}$, $J = 2.5 \text{ Hz}$), 8.24 (d, 0.2 H, H-2, $J = 2.5 \text{ Hz}$)^{*}, 8.32 (d, 1 H, H-2, $J = 2.4 \text{ Hz}$).

N-氰基亚氨基甲硫基甲烷硫化钾 (XI)

10 a) 氰基亚氨基二硫代甲酸二钾盐的制备

在氮气氛下, 在 500 ml 具有 KPG-搅拌器、滴液漏斗、温度计和回流冷凝器的四颈烧瓶中, 将 40 ml 乙醇中的 21.0 g (0.50 mol) 氨基氰冷却至 0°C , 在该温度下依次滴加 41.9 g (0.55 mol) 二硫化碳和在 180 ml 乙醇中的 56.1 g (1.00 mol) 氢氧化钾, 使内部温度不高于 5°C (约 4 小时)。加完后, 撤去冷却浴并在室温下搅拌过夜。过滤生成的固体, 用乙醇洗涤并在真空下干燥。所得到的盐是吸湿性的, 只允许在过滤时短时与空气/空气潮气接触。该盐在下一步中作为粗品应用。收率为理论量的 75-80%。

20 b) N-氰基亚氨基甲硫基甲烷硫化钾

将 77.7 g (0.40 mol) 粗产品溶于 270 ml 丙酮和 300 ml 水的

混合物中并冷却至 0℃,在该温度并剧烈搅拌下经 3 小时慢慢滴加 56.8 g (0.40 mol) 碘甲烷的 150 ml 丙酮溶液。加完后在 0℃搅拌反应混合物 1 小时并在室温下继续搅拌 3 小时。在旋转蒸发器上除去溶剂至干,用 250 ml 无水丙酮处理残余物并在旋转蒸发器上浓缩至原体积的一半。为了使生成的碘化钾结晶,将该反应混合物放置于冰箱中过夜,过滤生成的固体,将滤液再一次浓缩至近干,冷却沉淀出目的产物。为了完全除去碘化钾可重复最后的步骤。收率为理论量的 75-80%。分析数据与文献一致。

10 应用实施例

实施例 A

Meloidogyne-试验

溶剂: 7 重量份的二甲基甲酰胺

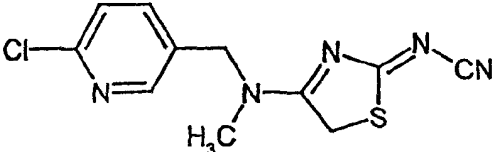
乳化剂: 2 重量份的烷基芳基聚乙二醇醚

15 为制备合适的活性化合物制剂,将 1 重量份活性化合物与上述量的溶剂和乳化剂混合,并用水稀释浓缩物至所需浓度。

将砂子、活性化合物溶液、*Meloidogyne incognita*-卵-幼虫的混悬液和莴苣种子装填于容器中。莴苣种子发芽并发育成幼苗。在根部形成瘿。

20 在规定时间后,根据瘿的形成确定用 % 表示的杀线虫活性。其中 100% 表示没有发现瘿的形成; 0% 表示处理过的植物的瘿的数量与未处理的对照相当。

表 A
损害植物的线虫
Meloidogyne-试验

活性化合物	活性化合物的 浓度, ppm	14 天后的杀死 率, %
实施例 (I-1) 化合物	20	98
		

5

用猫跳蚤测试/口服吸收

测试动物: 成年的猫栉头蚤 (*Ctenocephalides felis*)

溶剂: 二甲基亚砜 (DMSO)

为制备合适的制剂, 用 20mg 活性化合物与 1 ml DMSO 制备合适的活性化合物溶液, 将 20 μ l 该制剂加到 4 ml 柠檬酸化的 (citriertem) 牛血中并搅拌。

将 20 只成年跳蚤 (猫栉头蚤, “Georgi”种) 放置在筒 (Kammer) 中 (直径为 5 厘米), 上下用丝网封住。在所述室中放置一金属圆筒, 其下端用封口膜密封。该圆筒中含有 4 ml 血-活性化合物制剂, 跳蚤通过封口膜可以吃到。将所述血温热至 37 $^{\circ}$ C, 而将跳蚤室的温度调节为 25 $^{\circ}$ C。对照用相同体积的 DMSO 不加化合物进行混合得到。进行三次试验。

24 小时后测定用 % 表示的杀死率。

在 24 小时内至少杀死 25 % 的跳蚤的化合物被认为有效。

在该试验中, 例如制备实施例中的下述化合物有效:

	%活性 (幼虫杀死率)
化合物	100 ppm
I-1	30