



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 00812135.4

[45] 授权公告日 2004 年 2 月 18 日

[11] 授权公告号 CN 1138758C

[22] 申请日 2000.9.1 [21] 申请号 00812135.4

[30] 优先权

[32] 1999. 9. 3 [33] CH [31] 1607/1999

[86] 国际申请 PCT/EP00/08566 2000.9.1

[87] 国际公布 WO01/17964 英 2001.3.15

[85] 进入国家阶段日期 2002.2.27

[71] 专利权人 辛根塔参与股份公司

地址 瑞士巴塞尔

[72] 发明人 S·特拉

审查员 肖 鹏

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商
标事务所

代理人 杜京英

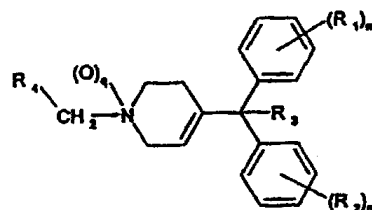
权利要求书 2 页 说明书 32 页

[54] 发明名称 用作农药的四氢吡啶

[57] 摘要

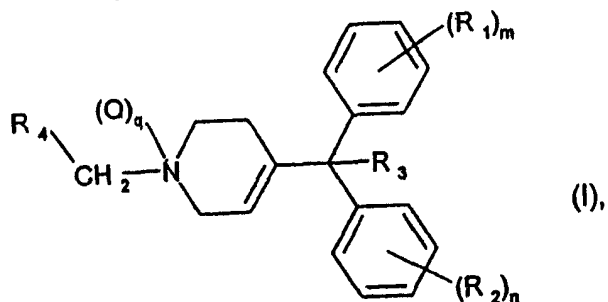
本发明公开了式(I)化合物, 其中 R_1 和 R_2 例如各自独立地是卤素、 $C_1 - C_6$ -烷基、 $C_3 - C_6$ -环烷基、卤代 $C_1 - C_6$ -烷基、卤代 $C_3 - C_6$ -环烷基、 $C_2 - C_4$ -链烯基、 $C_2 - C_4$ -炔基、卤代 $C_2 - C_4$ -链烯基和卤代 $C_2 - C_4$ -炔基; R_3 是氢、OH、卤素、 $C_1 - C_6$ -烷氧基或 $-O - C(=O) - C_1 - C_6$ -烷基; R_4 例如是苯基、苄基、苯氧基或苄氧基, 它们被选自下面的取代基所取代: 卤素、氰基、 NO_2 、 $C_1 - C_6$ -烷基、 $C_3 - C_8$ -环烷基、 $C_3 - C_8$ -环烷基- $C_1 - C_6$ -烷基、卤代 $C_1 - C_6$ -烷基、 $C_1 - C_6$ -烷氧基、 $C_3 - C_8$ -环烷氧基、 $C_3 - C_8$ -环烷氧基- $C_1 - C_6$ -烷基、 $C_3 - C_8$ -环烷氧基- $C_1 - C_6$ -烷氧基、卤代 $C_1 - C_6$ -烷氧基、 $C_2 - C_4$ 链烯基、 $C_2 - C_4$ -炔基、卤代 $C_2 - C_4$ 链烯基、卤代 $C_2 - C_4$ -炔基、 $C_2 - C_6$ 链烯氧基、 $C_2 - C_6$ -炔氧基、卤代 $C_2 - C_6$ 链烯氧基、卤代 $C_2 - C_6$ -炔氧基、 $-NR_6 - C(=O) - O - C_1 - C_6$ -烷基、 $-NR_6 - C(=O) - O -$ 卤代 $C_1 - C_6$ -烷基、 $-C(R_7) = N - W - R_8$ 、苯基、苄基、苯氧基、

苄氧基、杂环基和杂环基氧基; 两个 R_5 彼此独立地是氢或 $C_1 - C_6$ -烷基; R_6 是氢、 $C_1 - C_6$ -烷基或苄基; R_7 例如是卤素或 $C_1 - C_6$ -烷基; R_8 例如是氢或 $C_1 - C_6$ -烷基; m 是 0、1、2、3、4 或 5; n 是 0、1、2、3、4 或 5; p 是 0、1 或 2; q 是 0 或 1; W 是 O 或 NH 或 $N - C_1 - C_6$ -烷基; 这些化合物的制备方法和用途; 活性成分选自这些化合物或其农用化学上的可适用盐的农药; 这些组合物的用途和制备方法; 用这些组合物处理过的植物繁殖材料以及防治害虫的方法。



(I)

1. 下式化合物



其中

R_1 和 R_2 , 各自独立地是卤素、 C_1 - C_6 -烷基、卤代 C_1 - C_6 -烷基、 C_1 - C_6 -烷氧基、卤代 C_1 - C_6 -烷氧基;

R_3 是氢、OH或 C_1 - C_6 -烷氧基;

R_4 是被选自下面的取代基单取代的苯基: 卤素、 C_1 - C_6 -烷氧基、 C_3 - C_8 -环烷氧基、卤代 C_1 - C_6 -烷氧基、 C_2 - C_6 -链烯氧基、 C_2 - C_6 -炔氧基、 $-NR_6-C(=O)-O-C_1-C_6$ -烷基、 $-C(R_7)=N-W-R_8$ 、苯基、苄氧基、杂环基和杂环基氧基, 其中, 该杂环基和杂环基氧基任选被选自下面的取代基单取代: 卤素、 C_1 - C_6 -烷基、卤代 C_1 - C_6 -烷基、 C_1 - C_6 -烷氧基、卤代 C_1 - C_6 -烷氧基和 C_3 - C_6 -链烯基;

R_6 是氢;

R_7 是氢;

R_8 是 C_1 - C_6 -烷基;

m 是1;

n 是1;

q 是0或1;

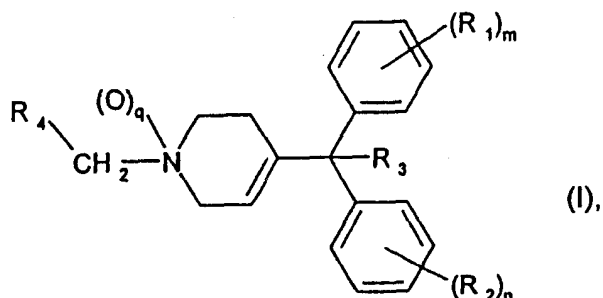
W 是0;

或者, 适当的情况下, 它们的E/Z异构体、E/Z异构体混合物和/或互变异构体, 各自为游离形式或盐的形式。

2. 根据权利要求1的式(I)化合物, 为游离形式。
3. 根据权利要求1或2的式(I)化合物, 其中 R_1 和 R_2 彼此独立地是卤素、卤代 C_1-C_2 -烷氧基。
4. 根据权利要求1-3任一项的式(I)化合物, 其中 R_3 是OH。
5. 一种杀昆虫和蜱螨的组合物, 包括至少一种权利要求1的式(I)化合物作为活性成分和至少一种助剂, 该活性组分是游离形式或者农用化学上可接受的盐形式。
6. 制备权利要求5所述组合物的方法, 其中将活性成分与助剂紧密混合。
7. 一种防治害虫的方法, 其中将权利要求1-4任一项的式(I)化合物作为活性成分, 以游离形式或任选以农用化学上可接受的盐形式施用于害虫或它们的栖息地。

用作农药的四氢吡啶

本发明的目的是下式化合物:



其中

R_1 和 R_2 , 各自独立地是卤素、 C_1-C_6 -烷基、 C_3-C_6 -环烷基、卤代 C_1-C_6 -烷基、卤代 C_3-C_6 -环烷基、 C_2-C_4 -链烯基、 C_2-C_4 -炔基、卤代 C_2-C_4 -链烯基、卤代 C_2-C_4 -炔基、 C_1-C_6 -烷氧基、卤代 C_1-C_6 -烷氧基、 C_2-C_6 -链烯氧基、 C_2-C_6 -炔氧基、卤代 C_2-C_6 -链烯氧基、卤代 C_2-C_6 -炔氧基、 $-SF_5$ 、 $-C(=O)N(R_5)_2$ 、 $-O-C(=O)N(R_5)_2$ 、 $-CN$ 、 $-NO_2$ 、 $-S(=O)_2N(R_5)_2$ 、 $-S(=O)_p-C_1-C_6$ -烷基、 $-S(=O)_p$ -卤代 C_1-C_6 -烷基、 $-O-S(=O)_p-C_1-C_6$ -烷基、 $-O-S(=O)_p$ -卤代 C_1-C_6 -烷基、苯基、苄基、苯氧基或苄氧基, 其中各个苯基、苄基、苯氧基或苄氧基基团在其芳环上是未取代的或分别独立地被选自下面的取代基单取代至五取代: 卤素、氰基、 NO_2 、 C_1-C_6 -烷基、卤代 C_1-C_6 -烷基、 C_1-C_6 -烷氧基和卤代 C_1-C_6 -烷氧基;

R_3 是氢、OH、卤素、 C_1-C_6 -烷氧基或 $-O-C(=O)-C_1-C_6$ -烷基;

R_4 是 C_1-C_6 -烷基、卤代 C_1-C_6 -烷基、 C_3-C_6 -环烷基、卤代 C_3-C_6 -环烷基、 C_3-C_6 -环烷氧基、卤代 C_1-C_6 -烷氧基、 C_2-C_4 -链烯基、 C_2-C_4 -炔基、卤代 C_2-C_4 -链烯基、卤代 C_2-C_4 -炔基、 C_1-C_6 -烷氧基、卤代 C_1-C_6 -烷氧基、 C_2-C_6 -链烯氧基、 C_2-C_6 -炔氧基、卤代 C_2-C_6 -链烯氧基、卤代 C_2-C_6 -炔氧基、 $-C(=O)-C_3-C_6$ -烷基、 $-C(=O)$ -卤代 C_1-C_6 -烷基、 $-C(=O)-OC_1-C_6$ -烷基、

$-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 卤代 C_1-C_6 -烷基、 $-\text{NR}_6-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}_1-\text{C}_6$ -烷基、 $-\text{NR}_6-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 卤代 C_1-C_6 -烷基、 $-\text{C}(=\text{O})\text{N}(\text{R}_5)_2$ 、 $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})\text{N}(\text{R}_5)_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{S}(=\text{O})_2\text{N}(\text{R}_5)_2$ 、 $-\text{S}(=\text{O})_p-\text{C}_1-\text{C}_6$ -烷基、 $-\text{S}(=\text{O})_p-$ 卤代 C_1-C_6 -烷基、 $-\text{O}-\text{S}(=\text{O})_p-\text{C}_1-\text{C}_6$ -烷基、 $-\text{O}-\text{S}(=\text{O})_p-$ 卤代 C_1-C_6 -烷基，苄基、苯氧基或苄氧基，或各自独立地被选自下面的取代基单取代至五取代的苯基、苄基、苯氧基或苄氧基：卤素、氰基、 NO_2 、 C_1-C_6 -烷基、 C_3-C_8 -环烷基、 C_3-C_8 -环烷基- C_1-C_6 -烷基、卤代 C_1-C_6 -烷基、 C_1-C_6 -烷氧基、 C_3-C_8 -环烷氧基、 C_3-C_8 -环烷氧基- C_1-C_6 -烷基、 C_3-C_8 -环烷基- C_1-C_6 -烷氧基、卤代 C_1-C_6 -烷氧基、 C_2-C_4 -链烯基、 C_2-C_4 -炔基、卤代 C_2-C_4 -链烯基、卤代 C_2-C_4 -炔基、 C_2-C_6 -链烯氧基、 C_2-C_6 -炔氧基、卤代 C_2-C_6 -链烯氧基、卤代 C_2-C_6 -炔氧基、 $-\text{NR}_6-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}_1-\text{C}_6$ -烷基、 $-\text{NR}_6-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}_2-\text{C}_8$ -链烯基、 $-\text{NR}_6-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 卤代 C_1-C_6 -烷基、 $-\text{C}(\text{R}_7)=\text{N}-\text{W}-\text{R}_8$ 、苯基、苄基、苯氧基、苄氧基、杂环基和杂环基氧基，其中，根据环上取代的可能性，所述杂环基和杂环基氧基任选被选自下面的取代基单取代至三取代：卤素、 C_1-C_6 -烷基、卤代 C_1-C_6 -烷基、 C_1-C_6 -烷氧基、卤代 C_1-C_6 -烷氧基、 C_3-C_6 -环烷基- C_1-C_6 -烷基、氰基- C_1-C_6 -烷基、 C_3-C_6 -链烯基、 C_3-C_6 -炔基、苯基或苄基；

两个 R_5 彼此独立地是氢或 C_1-C_6 -烷基；

R_6 是氢、 C_1-C_6 -烷基或苄基；

R_7 是卤素、 C_1-C_6 -烷基、 C_3-C_8 -环烷基、 C_3-C_8 -环烷基- C_1-C_6 -烷基、卤代 C_1-C_6 -烷基、 C_1-C_6 -烷氧基、 C_3-C_8 -环烷氧基、 C_3-C_8 -环烷氧基- C_1-C_6 -烷基、卤代 C_1-C_6 -烷氧基、 $-\text{NH}(\text{C}_1-\text{C}_6\text{-烷基})$ 或 $-\text{N}(\text{C}_1-\text{C}_6\text{-烷基})_2$ ；

R_8 是氢、 C_1-C_6 -烷基、 C_3-C_8 -环烷基、 C_3-C_8 -环烷基- C_1-C_6 -烷基、卤代 C_1-C_6 -烷基或 $-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_1-\text{C}_6$ -烷基；

m 是0、1、2、3、4或5；

n 是0、1、2、3、4或5；

p 是0、1或2；

q 是0或1；

W 是O或NH或 $\text{N}-\text{C}_1-\text{C}_6$ -烷基；

以及,适当的情况下,它们的E/Z异构体、E/Z异构体混合物和/或互变异构体,各自为游离形式或盐的形式;

这些化合物的制备方法和应用,其活性成分选自这些化合物或其适用于农用化学的盐的农药,这些组合物的制备方法和应用,用这些组合物处理过的植物繁殖材料和控制虫害的方法。

在文献中,已经有人提出用某些嘧啶衍生物作为农药的活性成分,但是,这些已知化合物的生物学特性在虫害控制领域并不十分令人满意,这就是为什么需要进一步生产具有杀虫剂性能,特别是在控制昆虫和蜚蠊目害虫方面的化合物。根据本发明开发的式(I)化合物解决了这一问题。

式(I)化合物以及适当的话其互变异构体可以形成盐,例如酸加成盐。生成这些盐,例如可以用强的无机酸,典型的无机酸如硫酸、磷酸或氢卤酸,或者用强有机羧酸,常见的有C₁-C₄链烷羧酸如乙酸,适当的情况下可以被取代,例如被卤素取代;任选不饱和的二羧酸如草酸、丙二酸、马来酸、富马酸或邻苯二甲酸,羟基羧酸如抗坏血酸、乳酸、苹果酸、酒石酸、或柠檬酸,或安息香酸;或者用有机磺酸,常见的有C₁-C₄烷基磺酸或芳基磺酸如甲磺酸或对-甲苯磺酸,适当的情况下可以被取代,例如被卤素取代。更广义而言,具有至少一个酸基团的式(I)化合物可以与碱形成盐,适当的与碱形成的盐举例是金属盐,象碱金属或碱土金属盐,如钠、钾或镁盐;或者与氨或有机胺形成的盐,例如吗啉、嘧啶、吡咯烷,单-、二-或三-低级烷基胺,如乙胺、二乙胺、三乙胺或二甲基丙胺,单-、二-或三-羟基-低级烷基胺,如乙醇胺、二乙醇胺或三乙醇胺;在适当情况下还可以形成相应的内盐。另一方面游离形式是优选的。在式(I)化合物的盐中,有益于农用化学的盐是优选的。在上文和下文中,游离的式(I)化合物或它们的盐应当理解为,在适当的情况下还包括相应的盐;或者,盐应当理解为还包括游离的式(I)化合物。这同样适用于式(I)化合物的互变异构体及其盐。

除另外定义之外,上文和下文采用的一般术语具有下面所给出的

含义。

卤素——本身作为一个基团或作为其它基团和化合物如卤代烷基、卤代环烷基、卤代链烯基、卤代炔基和卤代烷氧基的一个结构要素——是氟、氯、溴或碘，特别是氟、氯或溴，主要是指氟或氯，尤其是氯。

如果没有另外定义，含碳基团和化合物各自含有1-20，优选1-18，特别优选1-10，更优选1-6，特别优选1-4，更优选1-3，特别优选1或2个碳原子，特别优选甲基。

烷基——本身作为一个基团或作为其它基团和化合物(如卤代烷基、烷氧基、烷氧基烷基、卤代烷氧基、烷氧羰基、烷硫基、卤代烷硫基、烷基磺酰基和烷基磺酰氧基)的一个结构要素，在适当考虑所讨论的基团或化合物的具体碳原子个数的各个情况下——是直链的如甲基、乙基、正-丙基、正-丁基、正-己基、正-辛基、正-癸基、正-十二烷基、正-十六烷基或正-十八烷基，或支链的如异丙基、异丁基、仲丁基、叔丁基、异戊基、新戊基或异己基。

链烯基和炔基——本身作为一个基团或作为其它基团和化合物(如卤代链烯基、卤代炔基、链烯氧基、卤代链烯氧基、炔氧基或卤代炔氧基)的一个结构要素——是直链或支链的，且分别含有两个或优选含有一个不饱和碳-碳键。可以举例提及的是乙烯基、丙-2-烯-1-基、2-甲基丙-2-烯-1-基、丁-2-烯-1-基、丁-3-烯-1-基、丙-2-炔-1-基、丁-2-炔-1-基和丁-3-炔-1-基。

环烷基——本身作为一个基团或作为其它基团和化合物，如烷基的一个结构要素——是环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基和环辛基，环戊基和环己基是优选的，特别优选环丙基。

卤素取代的含碳基团和化合物，如卤代烷基和卤代烷氧基，可以是部分卤代或全卤代，对于全卤代的情况，卤素取代基可以是相同的或不同的。卤代烷基——本身作为一个基团或作为其它基团和化合物(如卤代烷氧基)的一个结构要素——的例子是被氟、氯和/或溴单取代至三取代的甲基，如 CHF_2 、 CF_3 或 CH_2Cl ；或被氟、氯和/或溴单取代

至五取代的乙基, 如 CH_2CF_3 、 CF_2CF_3 、 CF_2CCl_3 、 CF_2CHCl_2 、 CF_2CHF_2 、 CF_2CFCl_2 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ 、 CF_2CHBr_2 、 CF_2CHClF 、 CF_2CHBrF 或 CClFCHClF ; 或被氟、氯和/或溴单取代至七取代的丙基或异丙基, 如 $\text{CH}_2\text{CHBrCH}_2\text{Br}$ 、 $\text{CF}_2\text{CHFCH}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}(\text{CF}_3)_2$ 或 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$; 以及被氟、氯和/或溴单取代至九取代的丁基或它的异构体, 如 $\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CHFCF}_3$ 、 $\text{CF}_2(\text{CF}_2)_2\text{CF}_3$ 或 $\text{CH}_2(\text{CF}_2)_2\text{CF}$ 。

芳基尤其是指苯基或萘基, 优选苯基。

杂环基表示具有1-4个选自N、O、和S的杂原子的5-至7-员饱和或不饱和环, 优选芳环。优选具有一个氮原子作为杂原子并且任选具有一个另外的杂原子, 优选氮或硫, 更优选氮的5-和6-元芳环。优选的杂环基是例如吡咯基、吡唑基、咪唑基、1,2,4-三唑基、四唑基、吡嗪基、吡啶基、嘧啶基、哒嗪基、噻唑基、异噻唑基、异噁唑基、吡啶基、吡唑基、苯并咪唑基、苯并噻唑基、呋喃基、四氢呋喃基和噻吩基; 优选四唑基, 更优选的是被 C_1 - C_3 -烷基, 特别优选甲基、乙基、丙基或异丙基, 更优选乙基所取代的四唑基。

根据本发明, 在式(I)化合物的优选实施方案中:

a) R_1 和 R_2 , 各自独立地是卤素、 C_1 - C_2 -烷基、 C_3 - C_6 -环烷基、卤代 C_1 - C_2 -烷基、 C_1 - C_2 -烷氧基、卤代 C_1 - C_2 -烷氧基、 $-\text{C}(=\text{O})\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 、 $-\text{CN}$ 或 $-\text{NO}_2$; 优选它们各自独立地是卤素、 C_1 - C_2 -烷基、卤代 C_1 - C_2 -烷基、 C_1 - C_2 -烷氧基或卤代 C_1 - C_2 -烷氧基;

更优选它们各自独立地是氟、氯、甲基、三氟甲基、甲氧基或三氟甲氧基;

更优选它们各自独立地是氟、三氟甲基或三氟甲氧基;

最优选的情况是两个取代基相同, n 和 m 是1, 且 R_1 和 R_2 处于对位;

b) R_3 是氢、OH、卤素或 C_1 - C_6 -烷氧基;

特别优选氢、OH、氟或甲氧基;

更优选氢或OH, 再优选OH;

c) R_4 是 C_1-C_2 -烷基、卤代 C_1-C_2 -烷基、 C_3-C_6 -环烷基、 C_3-C_6 -环烷氧基、卤代 C_1-C_2 -烷氧基、 C_2-C_4 -链烯基、 C_2-C_4 -炔基、 C_1-C_2 -烷氧基、卤代 C_1-C_2 -烷氧基、 $-C(=O)-C_3-C_6$ -烷基、 $-C(=O)-$ 卤代 C_1-C_2 -烷基、 $-C(=O)-OC_1-C_2$ -烷基、 $-C(=O)-O-$ 卤代 C_1-C_2 -烷基、 $-NH-C(=O)-O-C_1-C_2$ -烷基、 $-NH-C(=O)-O-$ 卤代 C_1-C_2 -烷基、 $-C(=O)N(R_5)_2$ 、 $-CN$ 、 $-S(=O)_2N(R_5)_2$ 、 $S(=O)_p-C_1-C_2$ -烷基、 $-S(=O)_p-$ 卤代 C_1-C_2 -烷基、 $-O-S(=O)_p-C_1-C_6$ -烷基、 $-O-S(=O)_p-$ 卤代 C_1-C_6 -烷基；

苄基、苯氧基、苄氧基；或各自独立地被选自下面的取代基单取代至五取代的苯基、苄基、苯氧基或苄氧基：卤素、氟基、 C_1-C_6 -烷基、 C_3-C_8 -环烷基、 C_3-C_8 -环烷基- C_1-C_6 -烷基、卤代 C_1-C_6 -烷基、 C_1-C_6 -烷氧基、 C_3-C_8 -环烷氧基、 C_3-C_8 -环烷氧基- C_1-C_6 -烷基、 C_3-C_8 -环烷基- C_1-C_6 -烷氧基、卤代 C_1-C_6 -烷氧基、 C_2-C_4 -链烯基、 C_2-C_4 -炔基、 C_2-C_6 -链烯氧基、 C_2-C_6 -炔氧基、 $-NH-C(=O)-O-C_1-C_6$ -烷基、 $-NH-C(=O)-$ 卤代 C_1-C_6 -烷基、 $-C(R_7)=N-W-R_8$ 、苯基、苄基、苯氧基、苄氧基、杂环基和杂环氧基，其中杂环基和杂环氧基任选被 C_1-C_4 -烷基所取代；优选的情况下 R_4 是苯基，它独立地被选自下面的取代基单取代或二取代，并优选单取代，特别是对位取代：氟、 C_1-C_6 -烷氧基、 C_3-C_8 -环烷氧基、 C_3-C_8 -环烷氧基- C_1-C_6 -烷基、 C_3-C_8 -环烷基- C_1-C_6 -烷氧基、卤代 C_1-C_6 -烷氧基、 C_2-C_6 -链烯氧基、 C_2-C_6 -炔氧基、 $-NH-C(=O)-O-C_1-C_4$ -烷基、 $-C(R_7)=N-W-R_8$ 、吡啶氧基、哒嗪氧基和四唑基，其中四唑基被 C_1-C_4 -烷基、卤代 C_1-C_4 -烷基或 C_3 -链烯基所取代；

d) R_5 是 C_1-C_2 -烷基，尤其是甲基；

e) R_6 是氢或 C_1-C_3 -烷基，尤其是氢；

f) m 是1、2或3，尤其是1或2，特别是1；

g) n是1、2或3, 尤其是1或2, 特别是1;

h) p是1或2, 尤其是2;

i) q是1;

k) R_7 是卤素、 C_1-C_6 -烷基、 C_3-C_8 -环烷基、 C_3-C_8 -环烷基- C_1-C_6 -烷基、卤代 C_1-C_6 -烷基、 C_1-C_6 -烷氧基、 C_3-C_8 -环烷氧基、 C_3-C_8 -环烷氧基- C_1-C_6 -烷基、卤代 C_1-C_6 -烷氧基、 $-NH(C_1-C_6\text{-烷基})$ 或 $-N(C_1-C_6\text{-烷基})_2$;

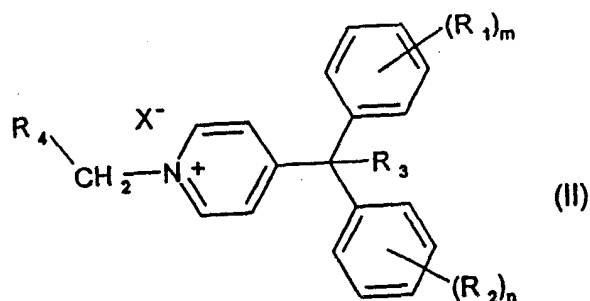
l) R_8 是氢、 C_1-C_2 -烷基、 C_3-C_8 -环烷基、 C_1-C_2 -卤代烷基或 $-C(=O)-C_1-C_6$ -烷基;

m) W是O或NH; 优选O;

表2所列的式(I)化合物是本发明特别优选的。

所以, 本发明的另一个目的是制备新的式(I)化合物或其盐的方法, 该方法是本领域技术人员已知的, 其特征在于:

1) 为制备q为0的式(I)化合物, 先将下式化合物与适当的还原剂, 如 $NaBH_4$ 作用(如果合适的话在所选反应条件下的呈惰性的溶剂中进行):



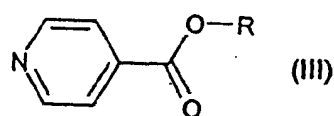
其中 $(R_1)_m$ 、 $(R_2)_n$ 、 R_4 如上述式(I)所给出的定义, 而X是一个相反电荷的离子, 如卤素、硫酸根或磷酸根, 该化合物是已知的或者可以通

过已知方法制备；以及

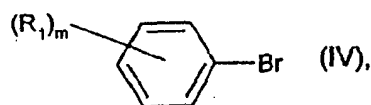
2) 所得到的 q 为0的式(I)化合物, 任选与氧化剂, 特别是 H_2O_2 进行反应。

式(II)化合物可以通过以下方法获得,

3) 在 $(R_1)_n$ 、 $(R_2)_n$ 相同的情况下, 将下式化合物

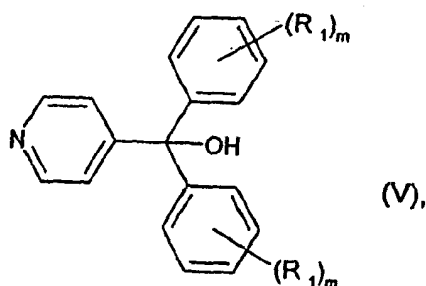


其中 R 为 C_1 - C_{12} -烷基, 在镁或正丁基锂的存在下与两摩尔的下式化合物反应

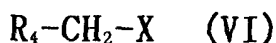


该化合物是已知的或者可以通过已知方法制备, 并且其中的 $(R_1)_m$ 如上述式(I)所给出的定义; 以及

4) 将所得到的下式化合物



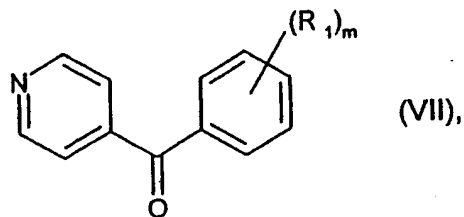
其中 R_1 和 m 如上述式(I)所给出的定义, 与式



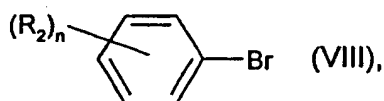
化合物反应, 其中 R_4 如上述式(I)所给出的定义, X 是离去基团, 优选氯或溴。

本发明的另一个目的是制备式(I)化合物或其盐的方法,其特征在于:

5) 为了制备 $(R_1)_m$ 、 $(R_2)_n$ 相同或不同且 R_3 是OH的式(I)化合物,将式(IV)化合物在镁或正丁基锂的存在下,与异烟腈反应,经酸水解后得到的下式化合物:

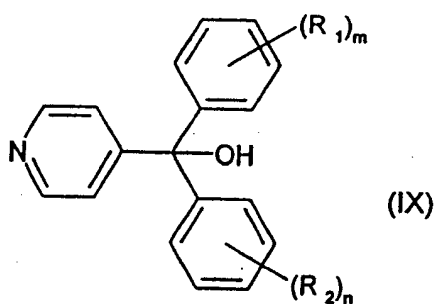


其中 $(R_1)_m$ 如上述式(I)所给出的定义,在镁或正丁基锂的存在下,与下式化合物反应:



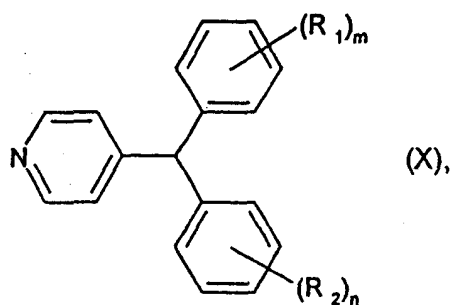
该化合物是已知的或者可以通过已知方法制备,且其中 $(R_2)_n$ 如上述式(I)所给出的定义;

所得到的下式化合物:



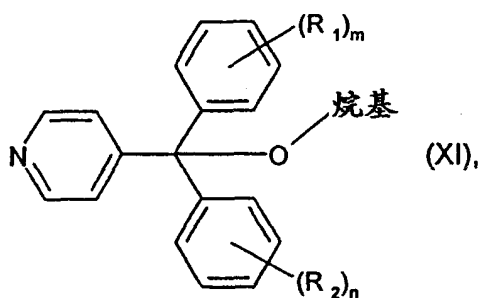
其中 $(R_1)_m$ 、 $(R_2)_n$ 如上述式(I)所给出的定义,再类似于方法步骤4)、1)并任选2)进行反应,生成式(I)化合物。

6) 为了制备 R_3 为氢的式(I)化合物,将式(IX)化合物在三氟乙酸或三氟甲磺酸的存在下,与还原剂,如三乙基甲硅烷反应,生成下式化合物:



其中 $(R_1)_m$ 、 $(R_2)_n$ 如上述式(I)所给出的定义, 再将式(X)化合物类似于方法步骤4)、1)并任选2)进行反应。

7) 为了制备 R_3 为烷氧基的式(I)化合物, 将式(IX)化合物在强碱, 如氢氧化钠的存在下, 与烷基卤反应, 生成下式化合物:



其中 $(R_1)_m$ 、 $(R_2)_n$ 如上述式(I)所给出的定义, 再将式(XI)类似于方法步骤4)、1)并任选2)进行反应以生成式(I)化合物。

和/或, 如果需要的话, 根据上述方法或通过其它方法得到的式(I)化合物, 以游离形式或盐的形式存在, 将其转化为不同的式(I)化合物, 将按照该方法得到的异构体混合物进行分离, 分离出所需的异构体; 和/或将该方法或通过其它方法得到的游离形式式(I)化合物转化为盐, 或者将该方法或通过其它方法得到的式(I)化合物的盐转化为游离形式的式(I)化合物或转化为不相同的盐。

在上下文所列出的、用于制备式(I)化合物的式(III)、(IV)、

(VI) 和 (VIII) 起始原料, 无论游离形式或盐的形式, 均是已知的或者可以按照已知方法制备。式 (II)、(V)、(IX)、(X) 和 (XI) 化合物一部分是已知的, 如果它们是新的, 则它们同样构成本发明的目的。

在上下文中所述的反应按照已知方式进行, 例如, 在没有溶剂的条件下, 或者适当的情况下, 在合适的溶剂或稀释剂或它们的混合物存在下进行; 需要的话, 在冷却、室温或加热条件下进行, 例如在约 -80°C 至反应介质的沸腾温度范围, 优选约 -20°C 至 $+150^{\circ}\text{C}$, 以及在适当的情况下, 在密闭的容器中, 在加压条件下, 在惰性气氛中, 和/或在无水条件下进行。特别有利的反应条件有描述在实施例中的。

在上下文中, 离去基团被理解为在化学反应中常见的所有可除去的基团, 对本领域技术人员而言是已知的, 尤其是卤素如氟、氯、溴、碘, $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{A}$ 、 $-\text{O}-\text{P}(=\text{O})(\text{W})_2$ 、 $-\text{O}-\text{Si}(\text{C}_1-\text{C}_8\text{-烷基})_3$ 、 $-\text{O}-(\text{C}_1-\text{C}_8\text{-烷基})$ 、 $-\text{O}$ -芳基、 $-\text{O}-\text{S}(=\text{O})_2\text{W}$ 、 $-\text{S}-\text{P}(=\text{O})(\text{W})_2$ 、 $-\text{S}-\text{P}(=\text{S})(\text{W})_2$ 、 $-\text{S}-\text{S}-(\text{C}_1-\text{C}_8\text{-烷基})$ 、 $-\text{S}-\text{S}$ -芳基、 $\text{S}-(\text{C}_1-\text{C}_8\text{-烷基})$ 、 $-\text{S}$ -芳基、 $-\text{S}(=\text{O})\text{W}$ 或 $-\text{S}(=\text{O})_2\text{W}$, 其中 W 是任选取代的 $\text{C}_1-\text{C}_8\text{-烷基}$ 、 $\text{C}_2-\text{C}_8\text{-链烯基}$ 、 $\text{C}_2-\text{C}_8\text{-炔基}$ 、任选取代的芳基、任选取代的苄基、 $\text{C}_1-\text{C}_8\text{-烷氧基}$ 或二- $(\text{C}_1-\text{C}_8\text{-烷基})$ 胺, 其中的烷基基团是相互独立的; NO_3 、 NO_2 或硫酸酯、亚硫酸酯、磷酸酯、亚磷酸酯、羧酸酯、亚氨酯、 N_2 或氨基甲酸酯。氯和溴是特别优选的离去基团, 特别是氯。

所使用的氧化剂例如是无机过氧化物, 如过硼酸钠、高锰酸钾或过氧化氢, 或mCPBA, 或过有机酸, 如过苯甲酸或过乙酸, 或有机酸与过氧化氢的混合物, 如过乙酸/过氧化氢。

反应步骤 1) 优选在醇中进行, 例如甲醇或乙醇, 温度范围是 0°C 至 $+50^{\circ}\text{C}$, 优选在室温下进行, 优选的还原剂是硼氢化钠。

在可变步骤 2) 中, 所用的溶剂优选醇, 例如甲醇或乙醇, 优选在

室温下进行，特别合适的氧化剂是 H_2O_2 或过酸，特别是 H_2O_2 。

在可变步骤 3) 和 5) 中，所用的溶剂优选二烷基醚或四氢呋喃，该步骤在 -70°C 至室温的温度范围进行，所用的金属化(metallising)试剂是镁或正丁基锂。

在可变步骤 4) 中，采用惰性溶剂，如苯、甲苯、二甲苯、乙腈、丙腈、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸丁酯、丙酮、二乙基酮、甲基乙基酮或甲基异丁基酮，温度范围为室温至相应溶剂的回流温度，优选回流温度。

在可变步骤 6) 中，在酸(如三氟乙酸或三氟甲磺酸)的存在下所用的还原剂优选为三乙基甲硅烷。

在可变步骤 7) 中，二甲基甲酰胺或四氢呋喃是适当的溶剂，优选二甲基甲酰胺，优选的碱是氢氧化钠。

按照该方法或其它方法得到的式(I)化合物，可以按照已知的方式转化为另外的式(I)化合物，即，按照常规方法以本发明的其它取代基替换起始的式(I)化合物中的一个或多个取代基。

根据所选择的适当反应条件或起始原料，可以在一个反应步骤中以本发明的另一个取代基仅仅替换一个取代基，或者在同一个反应步骤中以本发明另外的取代基替换几个取代基。

式(I)化合物的盐可以通过已知方法制备，例如用适当的碱或适当的离子交换试剂处理游离形式的化合物，可以得到式(I)化合物的与碱形成的盐。

式(I)化合物的盐可以按照常规方法转化为游离形式的式(I)化合物，例如用适当的酸或适当的离子交换剂进行处理。

式(I)化合物的盐可以按照已知的方法转化为式(I)化合物的其它盐。

游离形式或盐形式的式(I)化合物可以以可能异构体的一种形式

或它们的混合物存在，例如，根据分子中所存在的不对称碳原子数目、绝对和相对构型，和/或根据分子中所存在的非芳香双键的构型，作为单纯异构体，如对映体和/或非对映异构体，或作为异构体混合物，如对映异构体混合物（例如外消旋体）、非对映异构体混合物或外消旋体混合物存在。本发明涉及单纯异构体和所有可能的异构体混合物，并且在上下文中，即使在立体化学细节没有具体描述的情况下，也应当如此理解。

根据所选的起始原料和方法，游离形式或盐形式的式(I)化合物的非对映异构体混合物、外消旋混合物和双键异构体的混合物，无论是通过本方法，还是其它方法获得的，均可以基于其组分的化学-物理性质差异，分离为单纯的对映异构体或外消旋体，例如，通过分步结晶、蒸馏和/或色谱法来实现。

可相应得到的对映异构体混合物，如外消旋体，可以通过已知方法拆分为光学对映体，例如通过从光活性溶剂重结晶；通过在手性吸附剂上层析，如用乙酰基纤维素进行高效液相色谱；在适当的微生物帮助下通过特异的固定化酶裂解；通过包合物的形成，例如应用手性冠醚，其中只有一种对映体进行包合；或者通过转化为非对映异构的盐，并将所得到的非对映异构体混合物分离，例如，根据每不同的溶解性能分步结晶分成非对映异构体，在适当的试剂作用下，能够由该非对映异构体释放出所需的对映体。

根据本发明，除了从相应的异构体混合物分离之外，非对映异构选择性或旋光异构选择性合成的公知方法，也可以应用于制备单纯的非对映异构体或对映体，例如，将具有适当立体化学的离析产物应用于本发明的方法中。

假如单个组分具有不同的生物效能，则分离或合成更强生物活性的异构体（如对映异构体或非对映异构体）或异构体混合物（如对映体混合物或非对映异构体混合物）是有益的。

游离形式或盐形式的式(I)化合物还可以以其水合物的形式获得,和/或可以包含其它溶剂,例如,必要时结晶以固体形式存在的化合物所用的溶剂。

本发明还涉及本方法的所有可变形式,根据这些形式,从本方法任一步骤中作为初始物质或中间体的化合物开始,并实施全部或部分的缺省步骤,或者使用,或制备(尤其是在所述反应条件下)衍生物或盐和/或其消旋体或对映体形式的起始物。

在本发明方法中,所用的起始物和中间体,各自为游离形式或盐的形式,优选的是它们所生成的式(I)化合物或其盐为特别有用的那些,如开始时所述。

本发明特别涉及实施例 P1 所述的制备方法。

本发明的式(I)化合物是具有预防和/或治疗效果的活性物质,用于害虫的控制,并且即使在低浓度下也提供十分有利的生物活性谱,对温血动物、鱼类和植物具有良好的耐受性。对于显示正常敏感性的以及显示抗药性的有害动物,如昆虫或蜱螨目害虫,本发明的活性成分对其全部或个别发育阶段均有活性。本发明活性物质的杀虫或杀蜱螨效果能直接表现出来,即,立即杀死昆虫,或经过一段时间后,例如发生蜕皮时杀死,或者间接地表现出来,如减少产卵的数目和/或孵化率,良好效力所对应的杀虫率(死亡率)为至少 50-60%。

所述的有害昆虫包括,例如欧洲专利申请 EP-A-736252 中所提及的那些。因此,其中所提及的昆虫引入本发明中作为参考。本发明的活性成分特别适用于控制微小牛蜱(*Boophilus microplus*)、褐飞虱(*Nilaparvata lugens*)和二斑叶螨(*Tetranychus urticae*),特别是用

于控制生长在蔬菜、水果和稻作物上的这些害虫。

出现在植物上的所述类型害虫，尤其是发生在农业、园艺和林业上的作物和观赏植物，或者发生在这些植物某些部位，诸如果实、花、叶、茎、块茎或根部，能够得到控制，也就是说能够使之得到抑制或根除，采用本发明的活性成分，对后长出来的一些植物某些部位的有持续保护作用。

靶作物尤其包括禾谷类，如小麦、大麦、黑麦、燕麦、稻、玉米或高粱。甜菜，如制糖甜菜、饲用甜菜；水果，如梨果、核果和浆果（如苹果、梨、李、桃、杏、樱桃或浆果（如草莓、覆盆子或黑莓））；豆科植物，如菜豆、兵豆、豌豆或大豆；产油果实，如油菜、芥菜、罂粟、油橄榄、向日葵、椰子、蓖麻、可可豆或落花生；黄瓜科植物，如南瓜、黄瓜或甜瓜；纤维植物，如棉花、亚麻、大麻或黄麻；柑橘类果实，如橙、柠檬、葡萄柚或橘子；蔬菜，如菠菜、莴苣、芦笋、卷心菜、胡萝卜、洋葱、番茄、马铃薯或辣椒；樟科植物，如鳄梨、肉桂或樟脑；以及烟草、坚果、咖啡、茄子、甘蔗、茶、胡椒、葡萄、啤酒花、香蕉、天然橡胶和观赏植物。

本发明活性成分的其它应用领域是贮藏产品、库存物资和原材料的保护，以及在卫生保健领域，尤其是保护家禽和牲畜免遭所述类型害虫的侵扰。

因此，本发明还涉及农药制剂，如乳油、悬浮浓缩液、即用喷雾剂、即用稀释液、可涂覆糊剂、稀释乳剂、喷雾粉剂、可溶性粉剂、分散性粉剂、可湿性粉剂、粉剂、颗粒剂或聚合物胶囊（根据欲达到的目的和主要虫害情况进行选择），该农药制剂至少包含一种本发明的活性成分。

所述活性成分是以纯净形式用于这些组合物中的，并且固体的活性成分，例如是以特定的粒度使用的，或者优选与至少一种制剂领域常用的助剂，例如增量剂（如溶剂或固体载体）或表面活性化合物（表面活性剂）一起使用。

可用于制剂的助剂为，例如，固体载体、溶剂、稳定剂、缓释剂、

颜料以及如合适的话表面活性剂，载体和辅剂可以是植物保护剂中常用的任何物质，尤其是控制蛴螬和蜗牛的药剂中使用的那些。助剂如溶剂、固体载体、表面活性剂、非离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、阴离子表面活性剂和本发明组合物中的其它助剂可以是，例如 EP-A-736252 中所述的相同助剂，并作为参考被引入本发明中。

通常，组合物包括 0.1-99%，优选 0.1-95% 的活性成分和 1-99.9% 优选 5-99.9% 的至少一种固体或液体助剂，通常组合物的 0-25%，尤其是 0.1-20% 可以是表面活性剂（% 均指重量百分比）。对商品而言，浓缩的组合物是优选的，而终端用户通常使用稀释的组合物，其活性成分的浓度相当低的。优选的组合物尤其如下组成（% = 重量百分比）：

乳油：

活性成分：	1 - 95 %，优选 5 - 20 %
表面活性剂：	1 - 30 %，优选 10 - 20 %
溶剂：	5 - 98 %，优选 70 - 85 %

粉剂：

活性成分：	0.1 - 10 %，优选 0.1 - 1 %
固体载体：	99.9 - 90 %，优选 99.9 - 99 %

悬浮浓缩液：

活性成分：	5 - 75 %，优选 10 - 50 %
水：	94 - 24 %，优选 88 - 30 %
表面活性剂：	1 - 40 %，优选 2 - 30 %

可湿性粉剂：

活性成分：	0.5 - 90 %，优选 1 - 80 %
-------	------------------------

表面活性剂: 0.5 - 20%, 优选 1 - 15%

固体载体: 5 - 99%, 优选 15 - 98%

颗粒剂:

活性成分: 0.5 - 30%, 优选 3 - 15%

固体载体: 99.5 - 70%, 优选 97 - 85%

通过加入其它杀虫物质, 本发明组合物的活性可以显著拓宽, 从而适应普遍的环境。其它的活性成分是, 例如选自以下各类的物质: 有机磷化合物、硝基苯酚类和它们的衍生物, 甲脒类、酰基脲类、氨基甲酸酯类、拟除虫菊酯类、硝基烯胺和它们的衍生物、吡咯类、硫脲类和它们的衍生物、氯化烃和苏云金芽孢杆菌制剂。本发明的组合物还可以进一步含有固体或液体助剂, 例如, 稳定剂如植物油、适当情况下使用环氧化油(如环氧化的椰子油、菜籽油或豆油), 消泡剂, 例如硅油、防腐剂、粘度调节剂、粘合剂和/或增粘剂, 以及肥料或其它活性成分, 以获得特殊的效果, 如杀螨剂、杀细菌剂、杀真菌剂、杀线虫剂、杀软体动物剂或选择性除草剂。

本发明的组合物按照已知方法制备, 例如, 在没有辅剂的情况下, 将活性成分或活性成分的混合物进行研磨、过筛和/或压制, 达到特定的粒度; 以及在至少有一种辅剂的情况下, 例如, 可以将活性成分或活性成分的混合物与辅剂紧密地混合和/或研磨。制备本发明混合物的这些方法和式(I)化合物用于制备这些组合物的用途, 同样构成本发明的目的。

所述组合物的施用方法, 即控制所述类型害虫的方法(如喷雾、弥雾、喷粉、涂覆、拌种、撒施或浇淋)和组合物用于控制所述害虫的用途是本发明进一步的目的, 方法的选择要与所欲达到的目标和主要虫害情况相一致。活性成分的一般浓度为 0.1-1000ppm, 优选 0.1-500ppm, 施用量一般为 1-2000g/ha 活性成分, 优选 10-1000g/ha, 更优选 20-600g/ha。

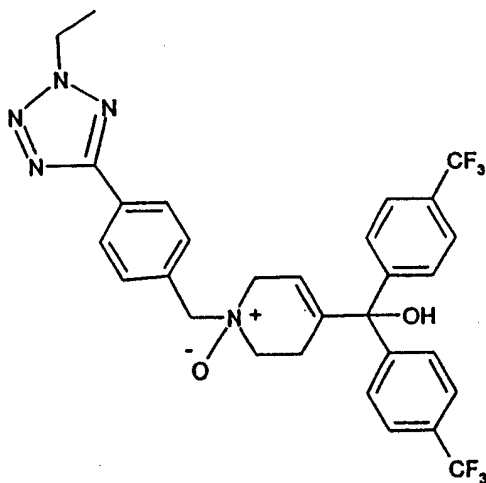
用于作物保护的优选施用方法是将活性成分施用于植物的叶面（叶面施用），施用的次数和施用量取决于虫害侵染的程度。但是，用液体组合物在植物生长位置进行浸透，或者以固体形式（如以颗粒形式）将活性成分施用到植物生长位置（如土壤），活性成分也可以通过根部渗透到植物中（内吸作用）。对于水稻谷的栽培，可以将颗粒剂定量撒入灌溉后稻田中。

本发明的组合物还适用于植物繁殖材料的保护，包括基因修饰的繁殖材料，如种子（例如果实、块茎或谷粒）或植物幼苗，使之免遭虫害的侵袭。繁殖材料可以在开始栽培之前用组合物处理，例如，种子在播种前进行拌种。用液体组合物浸泡种子或者用固体组合物将其涂覆，也可以将本发明的组合物施用于种子。当繁殖材料引入到栽培场所时，例如，当种子播种到犁沟时，也可以施用组合物。对植物繁殖材料的处理方法以及所处理的植物繁殖材料也是本发明的目的。

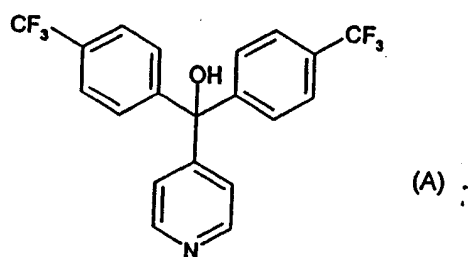
本发明通过以下实施例进行进一步说明，它们对本发明没有施加任何限定。所给出的温度是摄氏度，所给的混合物中溶剂比例为体积比。

制备实施例

制备实施例 P1: 下式化合物的制备

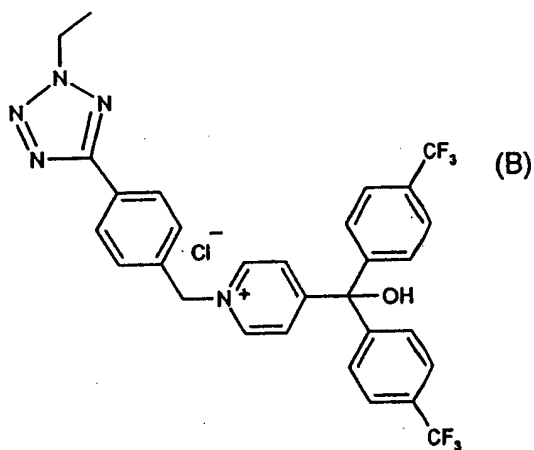


a) 下式化合物的制备

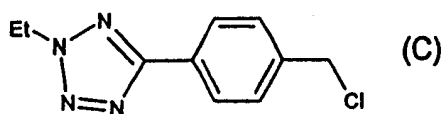


用 20ml 乙醚将 3.4g 镁淹没, 然后, 搅拌下缓慢滴加 30.0g 4-溴-三氟甲苯于 80ml 乙醚中的溶液, 搅拌 1 小时后, 缓慢滴加 6.1ml 异烟酸乙基酯于 40ml 乙醚中的溶液, 再继续搅拌 5 小时, 然后将混合物用稀醋酸进行水解, 用水洗涤两次, 氯化钠溶液洗涤一次, 有机相用硫酸钠干燥并在真空下浓缩, 残留物用己烷/乙酸乙酯 (2:1) 在硅胶上层析, 得到黄色油状物, 从乙醚/己烷中结晶为米色晶体, m. p. 161-163℃。

b) 制备下式化合物

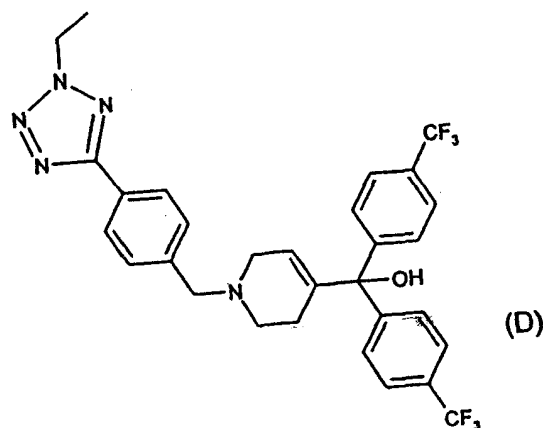


将 2.0g 上述化合物 (A) 和 1.4g 下式化合物:



于 50ml 甲苯中回流加热 72 小时，反应混合物冷却后，滴加乙醚，化合物 (C) 结晶为无色晶体 m. p. 233 - 242 °C。

c) 下式化合物的制备



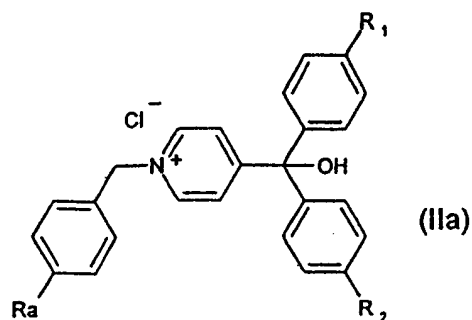
将 1.2g 化合物 (B) 于 20ml 甲醇中，与 0.14g 硼氢化钠分批地混合，并搅拌 1 小时。加入 1ml 丙酮后，将反应混合物与乙酸乙酯混合，并用水洗涤两次，氯化钠溶液洗涤一次，有机相用硫酸钠干燥并在真空下浓缩，得到 (D)，为无色沫状物。

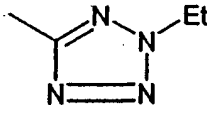
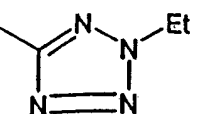
d) 标题化合物的制备

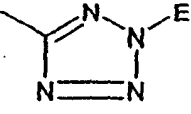
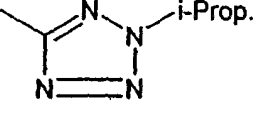
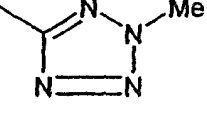
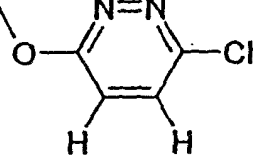
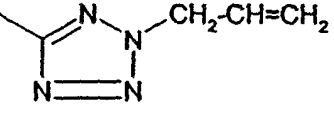
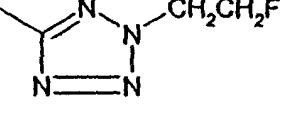
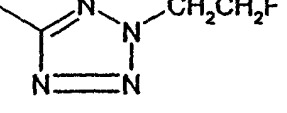
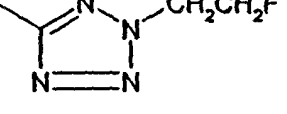
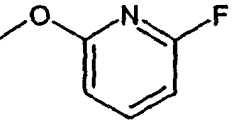
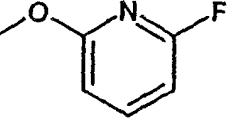
在室温下，将 0.84g 化合物 (D) 于 25ml 甲醇中，与 2.8 ml 30% 的过氧化氢一起搅拌 48 小时。将反应混合物与乙酸乙酯混合，并用水洗涤两次，氯化钠溶液洗涤一次，有机相用硫酸钠干燥并在真空下浓缩，该化合物从二氯甲烷/己烷中结晶为无色晶体，m. p. 156 - 157 °C。

实施例 P2: 表 1 和表 2 的其余化合物可以按照类似于上述的方法进行制备，在表中，m. p. 表示熔点 °C，Me 是甲基，Et 为乙基，i-prop 为异丙基，i-but 为异丁基，而 c-prop 为环丙基。

表 1: 下式化合物



实施例编号	R ₁	R ₂	R _a	熔点
1.1	OCF ₃	OCF ₃	正丙氧基	147-150
1.2	OCF ₃	OCF ₃	OMe	108-114
1.3	OCF ₃	OCF ₃	苄氧基	149-151
1.4	OCF ₃	OCF ₃	环戊基氧基	137-145
1.5	OCF ₃	CF ₃	异丙氧基	76-84
1.6	OCF ₃	OMe	异丙氧基	固体
1.7	OCF ₃	F	异丙氧基	58-63°C
1.8	CF ₃	OMe	-O-CH ₂ -c-prop.	111-118
1.9	OCF ₃	CF ₃	2-吡啶基氧基	83-90
1.10	OCF ₃	OCF ₃	NHCOOEt	135-143
1.11	CF ₃	CF ₃	NHCOOEt	238-240
1.12	CF ₃	F	NHCOOEt	固体
1.13	OCF ₃	OMe	NHCOOEt	179-184
1.14	OCF ₃	OCF ₃	NHCOO-i-prop.	130-133
1.15	CF ₃	CF ₃	NHCOO-i-prop	239-241
1.16	CF ₃	CF ₃		233-242
1.17	Cl	Cl	NHCOO-i-butyl	150-153
1.18	CF ₃	CF ₃	NHCOO-i-butyl	145-147
1.19	OCF ₃	OCF ₃		206-208

实施例编号	R ₁	R ₂	R _a	熔点
1.20	OCF ₃	CF ₃		203-205
1.21	CF ₃	CF ₃		229-232
1.22	CF ₃	CF ₃		260-262
1.23	CF ₃	CF ₃		247-249
1.24	叔丁基	叔丁基	NHCOO-i-prop.	190-197
1.25	CF ₃	CF ₃		135-140
1.26	CF ₃	CF ₃		224-227
1.27	OCF ₃	CF ₃		193-197
1.28	OCF ₃	OCF ₃		188-192
1.29	CF ₃	CF ₃	-C ₆ H ₅	160-165
1.30	CF ₃	CF ₃		210-212
1.31	OCF ₃	OCF ₃		116-120

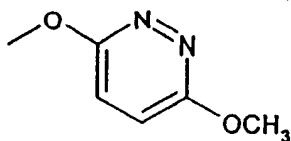
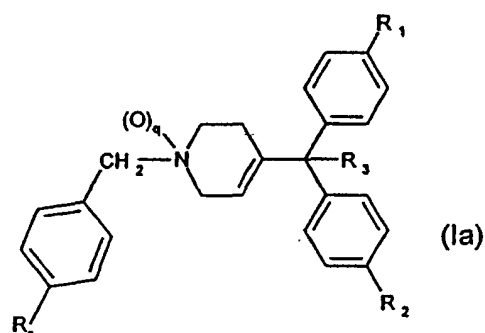
实施例编号	R ₁	R ₂	R _a	熔点
1.32	CF ₃	CF ₃		195-200

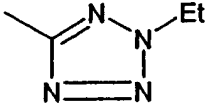
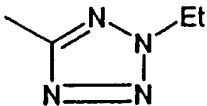
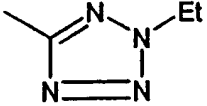
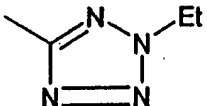
表 2: 下式化合物

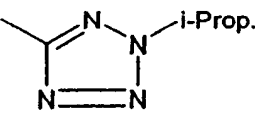
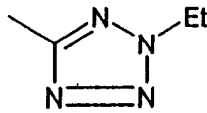
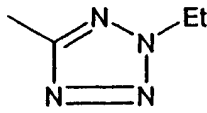
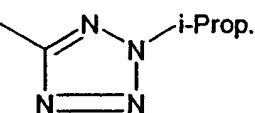
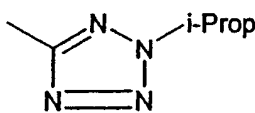
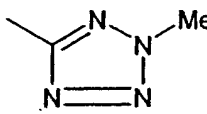
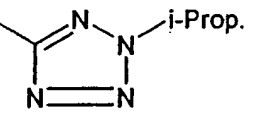
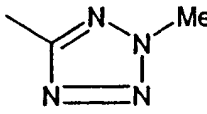
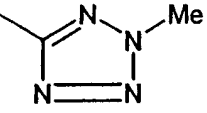
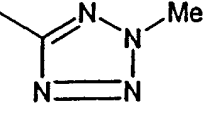
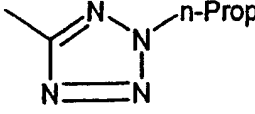


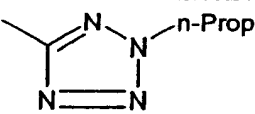
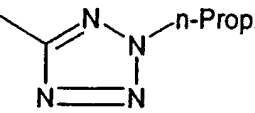
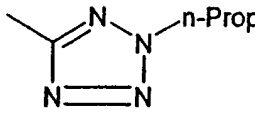
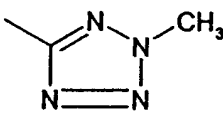
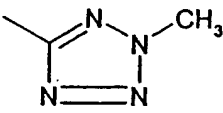
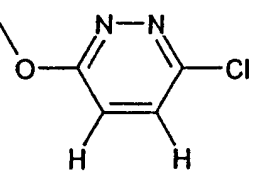
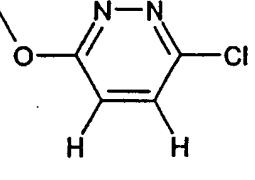
No.	R ₁	R ₂	R _a	R ₃	q	物理数据
2.1	OCF ₃	OCF ₃	正-丙氧基	OH	0	树脂状
2.2	OCF ₃	OCF ₃	OEt	OH	0	树脂状
2.3	OCF ₃	OCF ₃	正-丁氧基	OH	0	树脂状
2.4	OCF ₃	OCF ₃	OMe	OH	0	树脂状
2.5	OCF ₃	OCF ₃	正-丙氧基	OH	1	m.p. 175
2.6	OCF ₃	OCF ₃	-O-CH ₂ -c-Prop.	OH	0	泡沫状
2.7	OCF ₃	OCF ₃	烯丙氧基	OH	0	树脂状
2.8	OCF ₃	OCF ₃	异丁氧基	OH	0	泡沫状
2.9	OCF ₃	OCF ₃	炔丙氧基	OH	0	油状
2.10	OCF ₃	OCF ₃	苄氧基	OH	0	树脂状
2.11	OCF ₃	OCF ₃	仲丁氧基	OH	0	树脂状
2.12	OCF ₃	OCF ₃	异丙氧基	OH	0	树脂状
2.13	OCF ₃	OCF ₃	F	OH	0	树脂状
2.14	CF ₃	CF ₃	正丙氧基	OH	0	泡沫状
2.15	F	OMe	正丙氧基	OH	0	树脂状
2.16	OCF ₃	OCF ₃	环戊基氧基	OH	0	泡沫状

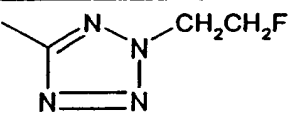
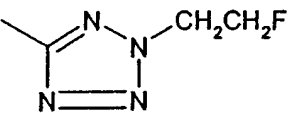
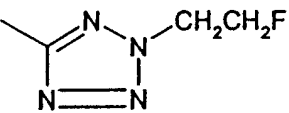
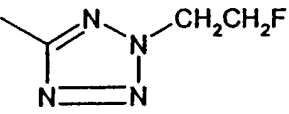
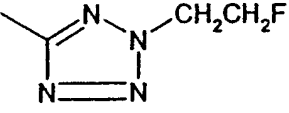
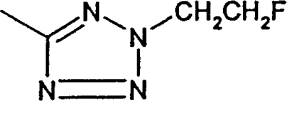
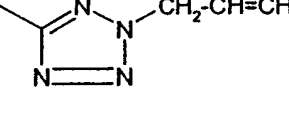
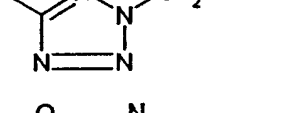
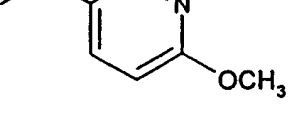
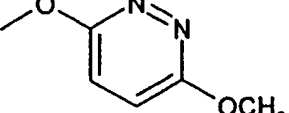
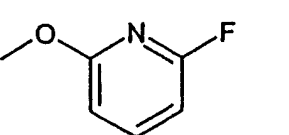
No.	R ₁	R ₂	R _a	R ₃	q	物理数据
2.17	OCF ₃	OCF ₃	正丙氧基	OH	0	树脂状
2.18	OCF ₃	F	正丙氧基	OH	0	树脂状
2.19	CF ₃	OMe	正丙氧基	OH	0	树脂状
2.20	OCF ₃	OMe	OE _t	OH	0	泡沫状
2.21	OCF ₃	F	OE _t	OH	0	泡沫状
2.22	OCF ₃	F	正丁氧基	OH	0	树脂状
2.23	CF ₃	CF ₃	OE _t	OH	0	泡沫状
2.24	CF ₃	CF ₃	正丁氧基	OH	0	泡沫状
2.25	OCF ₃	OMe	正丁氧基	OH	0	树脂状
2.26	OCF ₃	CF ₃	正丁氧基	OH	0	泡沫状
2.27	OCF ₃	CF ₃	OE _t	OH	0	泡沫状
2.28	CF ₃	OCF ₃	-O-CH ₂ -c-prop.	OH	0	泡沫状
2.29	OCF ₃	F	-O-CH ₂ -c-prop.	OH	0	泡沫状
2.30	OCF ₃	CF ₃	-O-CH ₂ -c-prop.	OH	0	泡沫状
2.31	OCF ₃	OMe	-O-CH ₂ -c-prop.	OH	0	泡沫状
2.32	OCF ₃	OMe	烯丙氧基	OH	0	树脂状
2.33	OCF ₃	CF ₃	烯丙氧基	OH	0	油状
2.34	OCF ₃	F	异丙氧基	OH	0	泡沫状
2.35	OCF ₃	OMe	异丙氧基	OH	0	泡沫状
2.36	OCF ₃	CF ₃	异丙氧基	OH	0	泡沫状
2.37	OCF ₃	CF ₃	炔丙氧基	OH	0	树脂状
2.38	OCF ₃	OMe	炔丙氧基	OH	0	树脂状
2.39	OCF ₃	F	炔丙氧基	OH	0	油状
2.40	OCF ₃	F	烯丙氧基	OH	0	树脂状
2.41	CF ₃	OMe	正丁氧基	OH	0	树脂状
2.42	CF ₃	OMe	OE _t	OH	0	泡沫状
2.43	OCF ₃	OCF ₃	F	OH	1	m.p. 97 - 100
2.44	CF ₃	OMe	烯丙氧基	OH	0	树脂状
2.45	CF ₃	OMe	炔丙氧基	OH	0	树脂状
2.46	CF ₃	OMe	-O-CH ₂ -c-prop.	OH	0	泡沫状
2.47	OCF ₃	OCF ₃	炔丙氧基	OH	1	m.p. 98 - 102
2.48	OCF ₃	CF ₃	烯丙氧基	OH	1	m.p. 105 - 110

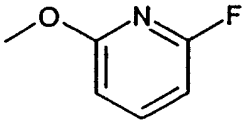
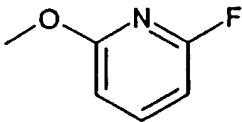
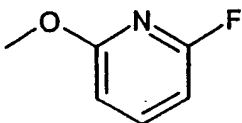
No.	R ₁	R ₂	R _a	R ₃	q	物理数据
2.49	CF ₃	CF ₃	正丙氧基	OH	1	m.p. 135 - 140
2.50	OCF ₃	CF ₃	正丁氧基	OH	1	m.p. 124 - 127
2.51	CF ₃	CF ₃	正丁氧基	OH	1	m.p. 167 - 172
2.52	CF ₃	CF ₃	OE _t	OH	1	m.p. 183 - 188
2.53	OCF ₃	CF ₃	-O-CH ₂ -c-prop.	OH	1	m.p. 181 - 184
2.54	CF ₃	CF ₃	-O-CH ₂ -c-prop.	OH	1	m.p. 189 - 191
2.55	OCF ₃	OCF ₃	环戊基氧基	OH	1	泡沫状
2.56	CF ₃	F	正丙氧基	OH	O	树脂状
2.57	CF ₃	F	正丁氧基	OH	O	树脂状
2.58	CF ₃	F	-O-CH ₂ -c-prop.	OH	O	树脂状
2.59	CF ₃	F	烯丙氧基	OH	O	树脂状
2.60	CF ₃	F	炔丙氧基	OH	O	泡沫状
2.61	CF ₃	F	炔丙氧基	OH	1	泡沫状
2.62	CF ₃	F	正丙氧基	OH	1	泡沫状
2.63	CF ₃	F	-O-CH ₂ -c-prop.	OH	1	泡沫状
2.64	OCF ₃	F	-O-CH ₂ -c-prop.	OH	1	m.p. 174 - 178
2.65	OCF ₃	OCF ₃	2-吡啶基氧基	OH	0	泡沫状
2.66	CF ₃	OMe	2-吡啶基氧基	OH	0	泡沫状
2.67	OCF ₃	CF ₃	2-吡啶基氧基	OH	0	泡沫状
2.68	OCF ₃	F	2-吡啶基氧基	OH	0	泡沫状
2.69	OCF ₃	OCF ₃	NHCOOMe	OH	0	泡沫状
2.70	OCF ₃	CF ₃	NHCOOMe	OH	0	泡沫状
2.71	OCF ₃	OMe	2-吡啶基氧基	OH	0	泡沫状
2.72	CF ₃	F	2-吡啶基氧基	OH	0	泡沫状
2.73	CF ₃	CF ₃	2-吡啶基氧基	OH	0	泡沫状
2.74	CF ₃	CF ₃	NHCOOMe	OH	0	泡沫状
2.75	CF ₃	F	NHCOOMe	OH	0	泡沫状
2.76	OCF ₃	OMe	NHCOOMe	OH	0	泡沫状
2.77	OCF ₃	CF ₃	NHCOOMe	OH	1	m.p. 159 - 161
2.78	OCF ₃	OCF ₃	NHCOOMe	OH	1	m.p. 159 - 161
2.79	OCF ₃	OCF ₃	NHCOOEt	OH	0	泡沫状
2.80	OCF ₃	OMe	NHCOOEt	OH	0	泡沫状

No.	R ₁	R ₂	R _a	R ₃	q	物理数据
2.81	OCF ₃	CF ₃	NHCOOEt	OH	0	泡沫状
2.82	CF ₃	CF ₃	NHCOOEt	OH	0	泡沫状
2.83	CF ₃	F	NHCOOEt	OH	0	泡沫状
2.84	OCF ₃	OCF ₃	NHCOOEt	OH	1	m.p. 148 - 151
2.85	OCF ₃	CF ₃	NHCOOEt	OH	1	m.p. 130 - 134
2.86	CF ₃	CF ₃	NHCOOEt	OH	1	m.p. 154 - 157
2.87	CF ₃	F	NHCOOEt	OH	1	m.p. 157 - 160
2.88	OCF ₃	OCF ₃	NHCOOMe	H	0	泡沫状
2.89	OCF ₃	OCF ₃	NHCOOMe	H	1	m.p. 147 - 150
2.90	OCF ₃	OCF ₃	NHCOOEt	OMe	0	树脂状
2.91	OCF ₃	OCF ₃	NHCOOEt	OMe	1	m.p. 113- 117
2.92	OCF ₃	OCF ₃	NHCOOEt	H	0	泡沫状
2.93	OCF ₃	OCF ₃	NHCOOEt	H	1	m.p. 135 - 139
2.94	CF ₃	CF ₃	NHCOOMe	OH	1	m.p. 163 - 167
2.95	CF ₃	CF ₃	NHCOO-i-prop.	OH	0	泡沫状
2.96	OCF ₃	OCF ₃	NHCOO-i-prop.	OH	0	泡沫状
2.97	CF ₃	CF ₃		OH	0	泡沫状
2.98	CF ₃	CF ₃		OH	1	m.p. 156 - 167
2.99	CF ₃	CF ₃	NHCOO-i-prop.	OH	1	m.p. 183 - 186
2.100	OCF ₃	OCF ₃	NHCOO-i-prop.	OH	1	m.p. 181 - 184
2.101	CF ₃	CF ₃	NHCOO-i-but.	OH	0	泡沫状
2.102	Cl	Cl	NHCOO-i-but.	OH	0	泡沫状
2.103	OCF ₃	CF ₃		OH	0	泡沫状
2.104	OCF ₃	OCF ₃		OH	0	泡沫状

No.	R ₁	R ₂	R _a	R ₃	q	物理数据
2.105	OCF ₃	OCF ₃		OH	0	泡沫状
2.106	OCF ₃	OCF ₃		OH	1	m.p. 173 - 175
2.107	OCF ₃	CF ₃		OH	1	m.p. 70 - 75°C
2.108	Cl	Cl	NHCOO-i-but.	OH	1	m.p. 177 - 179
2.109	CF ₃	CF ₃	NHCOO-i-but.	OH	1	m.p. 180 - 183
2.110	OCF ₃	OCF ₃		OH	1	m.p. 136 - 139
2.111	CF ₃	CF ₃		OH	0	泡沫状
2.112	CF ₃	CF ₃		OH	0	泡沫状
2.113	OCF ₃	OCF ₃	NHCOO-i-but.	OH	1	m.p. 179 - 181
2.114	CF ₃	CF ₃		OH	1	m.p. 148 - 151
2.115	CF ₃	CF ₃		OH	1	m.p. 165 - 167
2.116	OCF ₃	OCF ₃		OH	0	泡沫状
2.117	OCF ₃	OCF ₃		OH	1	m.p. 125 - 135
2.118	CF ₃	CF ₃		OH	0	泡沫状

No.	R ₁	R ₂	R _a	R ₃	q	物理数据
2.119	CF ₃	CF ₃		OH	1	m.p. 157 - 160
2.120	OCF ₃	OCF ₃		OH	0	树脂状
2.121	OCF ₃	OCF ₃		OH	1	固体
2.122	CF ₃	F	NHCOO-i-Prop.	OH	0	泡沫状
2.123	OCF ₃	CF ₃		OH	0	树脂状
2.124	OCF ₃	CF ₃		OH	1	m.p. 155 - 162
2.125	CF ₃	CF ₃	-CH=NOCH ₃	OH	0	泡沫状
2.126	CF ₃	CF ₃	-CH=NOC ₂ H ₅	OH	0	泡沫状
2.127	OCF ₃	OCF ₃	-CH=NOC ₂ H ₅	OH	0	树脂状
2.128	OCF ₃	CF ₃	-CH=NOC ₂ H ₅	OH	0	树脂状
2.129	OCF ₃	CF ₃	-CH=NOCH ₃	OH	0	树脂状
2.130	OCF ₃	CF ₃	-CH=NOC ₂ H ₅	OH	1	泡沫状
2.131	OCF ₃	OCF ₃	-CH=NOC ₂ H ₅	OH	1	泡沫状
2.132	CF ₃	CF ₃		OH	0	泡沫状
2.133	CF ₃	CF ₃		OH	1	m.p. 159-163
2.134	t-But	t-But	NHCOO-i-prop.	OH	0	泡沫状
2.135	t-But	t-But	NHCOO-i-prop.	OH	1	m.p. 204-205

No.	R ₁	R ₂	R _a	R ₃	q	物理数据
2.136	CF ₃	CF ₃		OH	0	泡沫状
2.137	CF ₃	CF ₃		OH	0	m.p. 156-164
2.138	OCF ₃	CF ₃		OH	0	泡沫状
2.139	OCF ₃	CF ₃		OH	1	m.p. 167-169
2.140	OCF ₃	OCF ₃		OH	0	泡沫状
2.141	OCF ₃	OCF ₃		OH	1	m.p. 165-167
2.142	CF ₃	CF ₃		OH	0	树脂状
2.143	CF ₃	CF ₃		OH	1	固体
2.144	CF ₃	CF ₃		OH	0	树脂状
2.145	CF ₃	CF ₃		OH	1	m.p. 164
2.146	CF ₃	CF ₃		OH	0	树脂状

No.	R ₁	R ₂	R _a	R ₃	q	物理数据
2.147	CF ₃	CF ₃		OH	1	m.p. 145-149
2.148	OCF ₃	OCF ₃		OH	0	树脂状
2.149	OCF ₃	OCF ₃		OH	1	m.p. 128-134
2.150	CF ₃	CF ₃	苯基	OH	0	泡沫状
2.151	CF ₃	CF ₃	苯基	OH	1	m.p. 150-153

制剂实施例 (% = 百分重量)

实施例 F1: 乳油

	a)	b)	c)
活性成分	25%	40%	50%
十二烷基苯磺酸钙	5%	8%	6%
蓖麻油聚乙二醇醚(36摩尔EO)	5%	—	—
三丁基苯酚聚乙二醇醚(30摩尔EO)	—	12%	4%
环己酮	—	15%	20%
二甲苯混合物	65%	25%	20%

将精细研磨的活性成分与助剂混合, 得到乳油, 用水将其稀释得到所需浓度的乳液。

<u>实施例 F2: 溶液剂</u>	a)	b)	c)	d)
活性成分	80%	10%	5%	95%
乙二醇单甲基醚	20%	-	-	-
聚乙二醇(MW 400)	-	70%	-	-
N-甲基吡咯烷-2-酮	-	20%	-	-
环氧化椰子油	-	-	1%	5%
汽油(沸程: 160 - 190℃)	-	-	94%	-

将精细研磨的活性成分与助剂混合, 得到溶液, 该溶液适合以细微的雾滴形式施用。

<u>实施例 F3: 颗粒剂</u>	a)	b)	c)	d)
活性成分	5%	10%	8%	21%
高岭土	94%	-	79%	54%
高度分散的硅酸	1%	-	13%	7%
坡缕石(attapulgit)	-	90%	-	18%

将活性成分溶解于二氯甲烷, 溶液喷撒在载体混合物上, 真空下蒸去溶剂。

生物学实施例

实施例 B1: 对烟芽夜蛾(*Heliothis virescens*)毛虫的作用

以含有400ppm活性成分的水性乳液喷雾混合物, 对大豆幼株进行喷雾。喷雾层干燥后, 向大豆植株移植10只初龄烟芽夜蛾毛虫, 并置于塑料容器内。6天后对其进行评价, 将处理过的植株上的毛虫死亡数

目与摄食损伤程度与未处理过的植株相比较，测定种群减少百分率和摄食损伤减少百分率（%响应值）。

该试验中，表 2 化合物对烟芽夜蛾显示出良好的效果，尤其是化合物 2.85、2.86、2.98、2.99、2.100 和 2.115 显示出大于 80% 的效率。

实施例 B2: 对小菜蛾 (*Plutella xylostella*) 毛虫的作用

以含有 400ppm 活性成分的水性乳液喷雾混合物，对卷心菜幼株进行喷雾。喷雾层干燥后，向卷心菜植株移植 10 只三龄小菜蛾毛虫，并置于塑料容器内。3 天后对其进行评价，将处理过的植株上的毛虫死亡数目与摄食损害程度与未处理过的植株相比较，测定种群减少百分率和摄食损害减少百分率（%响应值）。

该试验中，表 2 化合物对小菜蛾显示出良好的效果，尤其是化合物 2.85、2.86、2.94、2.98、2.99、2.100 和 2.115 显示出大于 80% 的效率。

实施例 B3: 对带斑黄瓜叶甲 (*Diabrotica Belteata*) 幼虫的作用

以含有 400ppm 活性成分的水性乳液喷雾混合物，对玉米秧苗进行喷雾。喷雾层干燥后，向玉米秧苗移植 10 只二龄带斑黄瓜叶甲幼虫，并置于塑料容器内。6 天后对其进行评价，将处理过的植株上的幼虫死亡数目与未处理过的植株相比较，测定种群减少百分率（%响应值）。

该试验中，表 2 化合物对带斑黄瓜叶甲显示出良好的效果，尤其是化合物 2.85、2.86、2.99 和 2.100 显示出大于 80% 的效率。