



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101195599 B

(45) 授权公告日 2013.04.10

(21) 申请号 200710301095.0

C07D 495/10 (2006.01)

(22) 申请日 2004.03.02

C07D 487/04 (2006.01)

(30) 优先权数据

C07D 471/04 (2006.01)

10311300.2 2003.03.14 DE

C07D 491/14 (2006.01)

(62) 分案原申请数据

C07D 513/04 (2006.01)

200480013040.4 2004.03.02

C07D 307/60 (2006.01)

(73) 专利权人 拜尔农作物科学股份公司

C07D 307/94 (2006.01)

地址 德国蒙海姆

C07D 493/10 (2006.01)

(72) 发明人 C·埃尔德伦 R·费舍尔 K·昆茨

C07D 231/32 (2006.01)

S·莱尔 M·鲁特尔 U·施奈德尔

C07D 498/04 (2006.01)

M·多林格尔 M·W·德鲁斯

C07D 231/06 (2006.01)

D·福伊希特 J·康策

C07D 231/14 (2006.01)

U·瓦亨多夫-诺伊曼 G·博亚克

T·奥勒 M·J·希尔斯

T·布雷特施奈德 O·马尔萨姆

(56) 对比文件

CN 1240449 A, 2000.01.05, 说明书第1页第1段到第3页最后1段, 第33页第2段.

US 4985063 A, 1991.01.15, 说明书第1栏第1-5段, 第8栏倒数第1段.

CN 1271343 A, 2000.10.25, 说明书第1页第1段到第4页第1段, 第37页倒数第1段.

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

72001

代理人 韦欣华

审查员 刘广宇

(51) Int. Cl.

C07D 207/38 (2006.01)

C07D 209/54 (2006.01)

C07D 491/10 (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 142 页

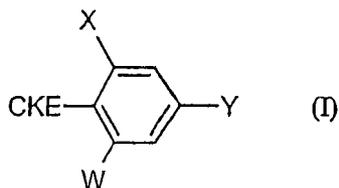
(54) 发明名称

2,4,6-苯基取代的环酮-烯醇

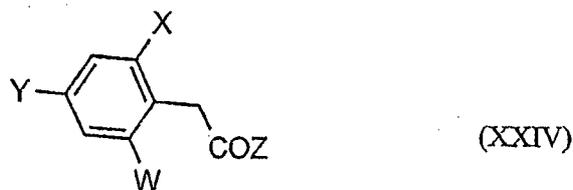
(57) 摘要

本发明涉及新的式(I)的2,4,6-苯基取代的环酮-烯醇,其中W, X, Y和CKE如说明书中所述定义,以及它们的几种制备方法和其作为农药和/或除草剂的用途。本发明还涉及含有2,4,6-苯基取代的环酮-烯醇和能够改善栽培植物的耐受性的化合物的选择性除草剂。

CN 101195599 B



1. 式 (XXIV) 化合物



其中

W 代表 C₁-C₆- 烷氧基, C₁-C₆- 卤代烷氧基, C₁-C₄- 烷氧基 -C₂-C₄- 烷氧基, C₁-C₄- 烷氧基 - 二 -C₂-C₄- 烷氧基, 或代表 C₃-C₆- 环烷基 -C₁-C₃- 烷二基氧基, 其任选被氟, 氯, C₁-C₃- 烷基或 C₁-C₃- 烷氧基一取代至三取代以及环中的一个亚甲基可任选被氧或硫间断,

X 代表 C₁-C₆- 烷基,

Y 代表氯, 溴或碘,

Z 代表通过用于羧酸活化的试剂导入的离去基团。

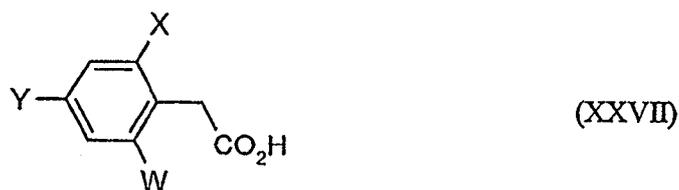
2. 权利要求 1 的化合物, 其中所述试剂是羰基二咪唑, 羰基二酰亚胺, 磷酸化剂, 卤化剂。

3. 权利要求 2 的化合物, 其中所述羰基二酰亚胺是二环己基碳二亚胺。

4. 权利要求 2 的化合物, 其中所述磷酸化剂是 POCl₃, BOP-Cl。

5. 权利要求 2 的化合物, 其中所述卤化剂是亚硫酸氯, 草酰氯, 光气或氯甲酸酯。

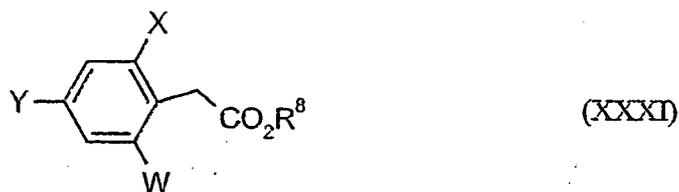
6. 式 (XXVII) 化合物



其中

W, X 和 Y 如权利要求 1 中定义。

7. 式 (XXXI) 化合物



其中

R⁸ 代表 C₁-C₈- 烷基,

W, X 和 Y 如权利要求 1 中定义。

2,4,6-苯基取代的环酮-烯醇

[0001] 本申请是基于申请日为 2004 年 3 月 2 日、申请号为 200480013040.4 的申请所提交的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及新的 2,4,6-苯基取代的环酮烯醇,它们的多种制备方法以及作为农药和 / 或除草剂的用途。本发明还涉及包含 2,4,6-苯基取代的环酮-烯醇和能够改善作物耐受性的化合物的选择性除草组合物。

背景技术

[0003] 先前已经公开了 3-酰基-吡咯烷-2,4-二酮的药学活性 (S. Suzuki et al. Chem. Pharm. Bull. 15 1120 (1967))。而且, R. Schmierer 和 H. Mildenberger 已合成出 N-苯基吡咯烷-2,4-二酮 (Liebigs Ann. Chem. 1985, 1095)。然而, 这些化合物的生物活性尚没有记载。

[0004] EP-A-0262399 和 GB-A-2266888 中公开了类似结构化合物 (3-芳基-吡咯烷-2,4-二酮), 然而, 这些文献中没有记载除草, 杀虫或杀螨活性。现已公开了具有除草, 杀虫或杀螨活性的未取代的二环 3-芳基-吡咯烷-2,4-二酮衍生物 (EP-A-355599, EP-415211 和 JP-A-12-053670) 以及取代的单环 3-芳基-吡咯烷-2,4-二酮衍生物 (EP-A-377893 和 EP-A-442077)。

[0005] 现已公开了多环的 3-芳基吡咯烷-2,4-二酮衍生物 (EP-A-442073) 和 1H-芳基吡咯烷-二酮衍生物 (EP-A-456063, EP-A-521334, EP-A-596298, EP-A-613884, EP-A-613885, WO 94/01997, WO 95/26954, WO 95/20572, EP-A-0668267, WO 96/25395, WO 96/35664, WO97/01535, WO 97/02243, WO 97/36868, WO 97/43275, WO 98/05638, WO 98/06721, WO 98/25928, WO 99/16748, WO 99/24437, W099/43649, WO 99/48869 和 WO 99/55673, WO 01/17972, WO 01/23354, WO 01/74770)。

[0006] 已知某些取代的 Δ^3 -二氢咪喃-2-酮衍生物具有除草活性 (参见 DE-A-4014420)。DE-A-4014420 中还公开了用作起始化合物 (如, 例如 3-(2-甲基-苯基)-4-羟基-5-(4-氟苯基)- Δ^3 -二氢咪喃-2-酮) 的季酮酸衍生物的合成方法。然而, Campbell 等, 在 J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1985, (8) 1567-76 中记载所知类似结构的化合物并不具有杀虫和 / 或杀螨活性。此外, 在下述文献中公开了具有除草, 杀螨和杀虫活性的 3-芳基- Δ^3 -二氢咪喃酮衍生物: EP-A-528156, EP-A-0 647637, WO 95/26345, W096/20196, WO 96/25395, WO 96/35664, WO 97/01535, WO 97/02243, WO 97/36868, WO 98/05638, WO 98/25928, WO 99/16748, W099/43649, WO 99/48869, WO 99/55673, WO 01/17972, WO 01/23354 和 WO 01/74770。下述文献中还公开了 3-芳基- Δ^3 -二氢噻吩酮衍生物 (W095/26345, 96/25395, WO 97/01535, WO 97/02243, WO 97/36868, WO 98/05638, WO 98/25928, WO 99/16748, WO 99/43649, W099/48869, WO 99/55673, WO 01/17972, WO 01/23354 和 W001/74770)。

[0007] 现已公开了某些在苯环上未被取代的苯基-吡喃酮衍生物 (参见 A. M. Chirazi,

T. Kappe 和 E. Ziegler, Arch. Pharm. 309, 558 (1976) 以及 K. -H. Boltze 和 K. Heidenbluth, Chem. Ber. 91, 2849), 但是这些化合物的作为农药的可能的应用尚未公开。下述文献中公开了在苯环上被取代的并具有除草, 杀螨和杀虫活性的苯基 - 吡喃酮衍生物: EP-A-588 137, WO 96/25395, WO 96/35664, WO 97/01535, WO 97/02243, W097/16436, WO 97/19941, WO 97/36868, WO 98/05638, WO 99/43649, WO 99/48869, WO 99/55673, WO 01/17972 和 WO 01/74770。

[0008] 现已公开了某些在苯环上未被取代的 5- 苯基 -1,3- 噻嗪衍生物 (参见 E. Ziegler 和 E. Steiner, Monatsh. 95, 147 (1964), R. Ketcham, T. Kappe 和 E. Ziegler, J. Heterocyc Chem. 10, 223 (1973)), 但是这些化合物的作为农药的可能的应用尚未公开。下述文献中公开了在苯环上被取代的并具有除草, 杀螨和杀虫活性的 5- 苯基 -1,3- 噻嗪衍生物: WO 94/14785, WO 96/02539, WO 96/35664, WO 97/01535, WO 97/02243, W097/02243, WO 97/36868, WO 99/05638, WO 99/43649, WO 99/48869, WO 99/55673, WO 01/17972 和 WO 01/74770。

[0009] 已知某些取代的 2- 芳基环戊烷二酮具有除草, 杀虫和杀螨活性 (参见, 例如, US-4283348 ;4338122 ;4436666 ;4526723 ;4551547 ;4632698, WO 96/01798 ;WO 96/03366 ; WO 97/14667 和 WO 98/39281, WO 99/43649, WO 99/48869, WO 99/55673, WO 01/17972 和 W001/74770)。而且, 类似取代的化合物也是已知的 ;Micklefield 等在 Tetrahedron, (1992), 7519-26 中公开了 3- 羟基 -5,5- 二甲基 -2- 苯基环戊 -2- 烯 -1- 酮以及 Edwards 等在 J. Chem. Soc. S, (1967), 405-9 中公开了天然产物 involutin(-)- 顺式 -5-(3,4- 二羟基苯基) -3,4- 二羟基 -2-(4- 羟基苯基) - 环戊 -2- 烯 - 酮。但其中没有记载杀虫或杀螨活性。另外, J. Economic Entomology, 66, (1973), 584 和 DE-A-2361084 中公开了 2-(2,4,6- 三甲基苯基) -1,3- 二氢化茛二酮, 其中详述了它们的除草和杀螨活性。

[0010] 已知某些取代的 2- 芳基环己烷二酮具有除草, 杀虫和杀螨活性 (US-4175135, 4209432, 4256657, 4256658, 4256659, 4257858, 4283348, 4303669, 4351666, 4409153, 4436666, 4526723, 4613617, 4659372, DE-A2813341 以及 Wheeler, T. N., J. Org. Chem. 44, 4906 (1979), WO 99/43649, WO 99/48869, WO 99/55673, WO 01/17972 和 WO 01/74770)。

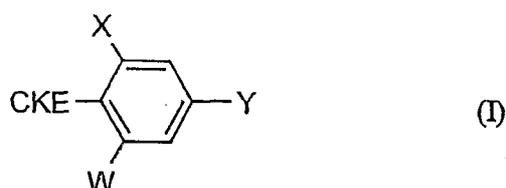
[0011] 已知某些取代的 4- 芳基 - 吡唑烷 -3,5- 二酮具有杀螨, 杀虫和除草活性 (参见, 例如, WO 92/16510, EP-A-508126, WO 96/11574, WO 96/21652, WO 99/47525, WO 01/17351, WO 01/17352, WO 01/17353, W001/17972, WO 01/17973, WO 03/028466 和 WO 03/062244)。

[0012] 然而, 这些化合物的活性和作用谱不能令人完全满意, 尤其是在采用低用量和浓度时。而且, 植物对这些化合物并不总是具有足够好的耐受性。

发明内容

[0013] 现已发现新的式 (I) 化合物

[0014]



[0015] 其中

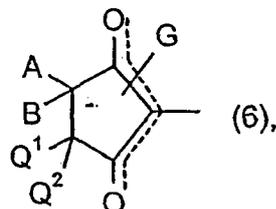
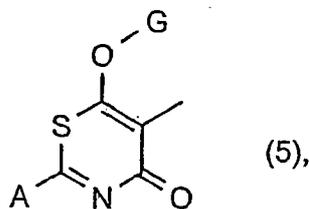
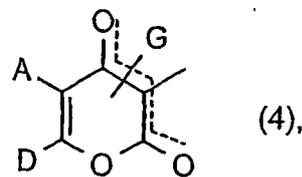
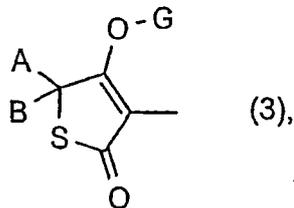
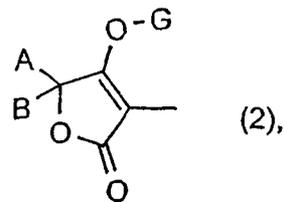
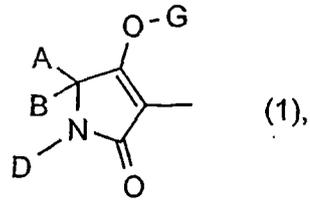
[0016] W 代表烷氧基, 卤代烷氧基, 烷氧基烷氧基, 烷氧基-二-烷氧基或任选取代的环烷基烷二基氧基, 它们可任选被杂原子间断,

[0017] X 代表烷基,

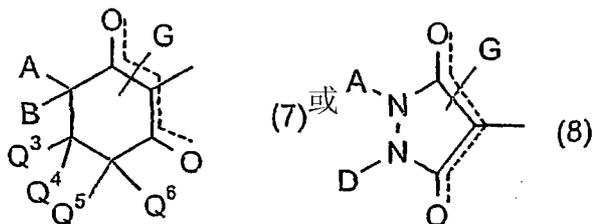
[0018] Y 代表氯, 溴或碘,

[0019] CKE 代表下列基团之一

[0020]



[0021]



[0022] 其中

[0023] A 代表氢, 或代表各自任选卤素取代的烷基, 烯基, 烷氧基烷基或烷硫基烷基, 或者代表饱和或不饱和的、任选取代的环烷基, 其中至少一个环原子任选被杂原子替换, 或代表芳基, 芳烷基或杂芳基, 它们各自任选被卤素, 烷基, 卤代烷基, 烷氧基, 卤代烷氧基, 氰基或硝基取代,

[0024] B 代表氢, 烷基或烷氧基烷基, 或

[0025] A 和 B 与它们键合的碳原子一起代表任选含有至少一个杂原子的饱和或不饱和的、未取代或取代的环,

[0026] D 代表氢或任选取代的选自烷基、烯基、炔基、烷氧基烷基、饱和或不饱和的环烷基的基团, 所述环烷基中任选一个或多个环原子被杂原子替换; 芳烷基, 芳基, 杂芳烷基或

杂芳基,或者

[0027] A 和 D 与它们键合的原子一起代表饱和或不饱和的环,所述的环在 A, D 部分是未取代的或取代的以及任选含有至少一个(当 CKE = 8 时,更多的)杂原子,或

[0028] A 和 Q¹ 一起代表烷二基或烯二基,它们任选被羟基取代或任选被各自任选取代的烷基、烷氧基、烷硫基、环烷基、苄氧基或芳基取代,或者

[0029] Q¹ 代表氢或烷基,

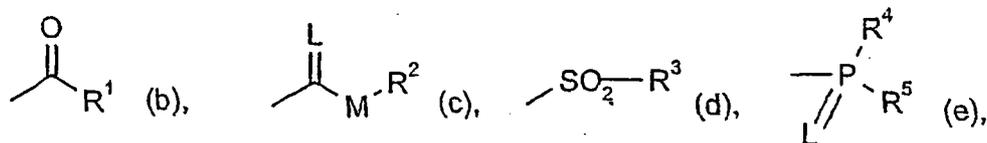
[0030] Q², Q⁴, Q⁵ 和 Q⁶ 各自独立地代表氢或烷基,

[0031] Q³ 代表氢,代表任选取代的烷基,烷氧基烷基,烷硫基烷基,任选取代的环烷基(其中亚甲基任选被氧或硫替换)或任选取代的苯基,或者

[0032] Q³ 和 Q⁴ 与它们键合的碳原子一起代表饱和或不饱和的、未取代或取代的任选含有杂原子的环,

[0033] G 代表氢 (a) 或代表下列基团之一

[0034]



[0035] E(f) 或 $\text{R}^6-\text{N}(\text{R}^7)-\text{C}(\text{L})=\text{CH}_2$ (g),

[0036] 其中

[0037] E 代表金属离子等价物或铵离子,

[0038] L 代表氧或硫,

[0039] M 代表氧或硫,

[0040] R¹ 代表各自任选被卤素取代的烷基,烯基,烷氧基烷基,烷硫基烷基或聚烷氧基烷基,或代表环烷基,该环烷基可被至少一个杂原子间断并任选被卤素、烷基或烷氧基取代,或者代表各自任选取代的苯基,苯基烷基,杂芳基,苯氧基烷基或杂芳氧基烷基,

[0041] R² 代表各自任选被卤素取代的烷基,烯基,烷氧基烷基或聚烷氧基烷基,或代表各自任选取代的环烷基,苯基或苄基,

[0042] R³, R⁴ 和 R⁵ 各自独立地代表各自任选被卤素取代的烷基,烷氧基,烷基氨基,二烷基氨基,烷硫基,烯硫基或环烷硫基,或者代表各自任选取代的苯基,苄基,苯氧基或苯硫基,

[0043] R⁶ 和 R⁷ 各自独立地代表氢,或代表各自任选被卤素取代的烷基,环烷基,烯基,烷氧基或烷氧基烷基,或代表任选取代的苯基,或代表任选取代的苄基,或与它们键合的 N 原子一起代表任选被氧或硫间断的环。

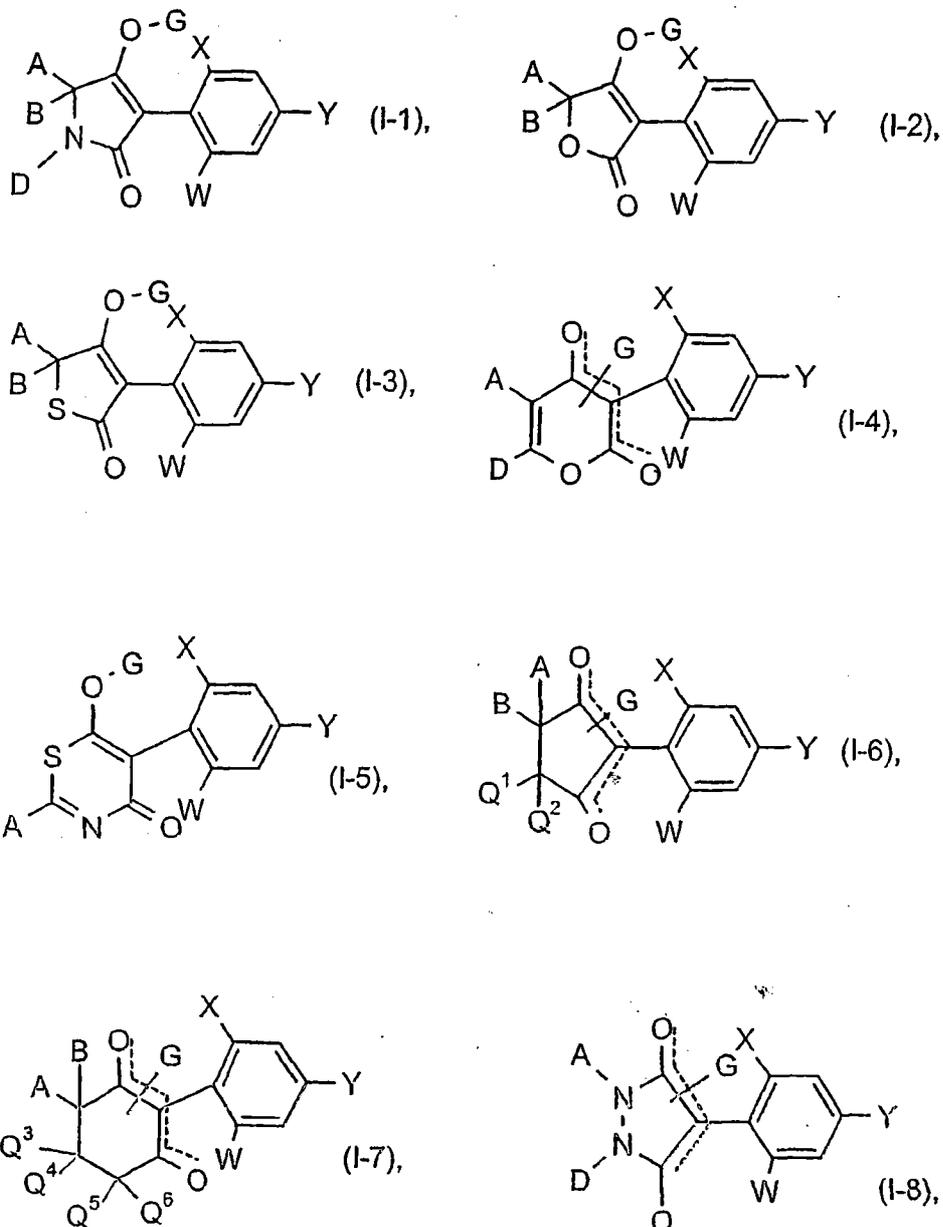
具体实施方式

[0044] 根据取代基的类型,式 (I) 化合物还可以以几何和 / 或旋光异构体或不同组成的异构体混合物的形式存在,它们可任选通过常规方法分离。本发明涉及纯异构体以及异构体混合物,它们的制备方法,其应用以及含有它们的组合物。然而,为了简便起见,下文将全

部提及的式 (I) 化合物, 不仅可以理解为表示纯化合物, 以及如果需要, 还可以表示含有不同组成的异构体化合物的混合物。

[0045] 考虑到 CKE 基团的 (1) 至 (8) 种含义, 下列主体结构 (I-1) 至 (I-8) 表现为:

[0046]



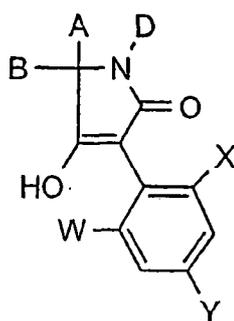
[0047] 其中

[0048] A, B, D, G, Q¹, Q², Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, W, X 和 Y 表示上述定义。

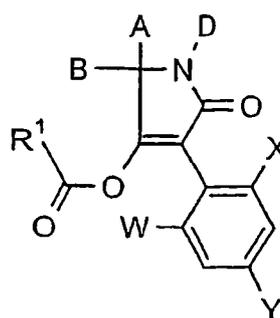
[0049] 考虑到基团 G 的 (a), (b), (c), (d), (e), (f) 和 (g) 的不同含义, 在 CKE 代表基团 (1) 的情况下, 表现为下列的主体结构 (I-1-a) 至 (I-1-g)

[0050]

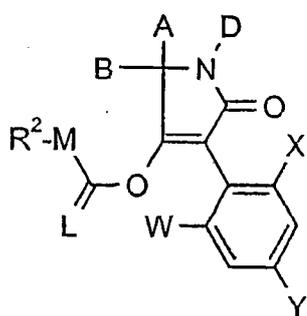
(I-1-a):



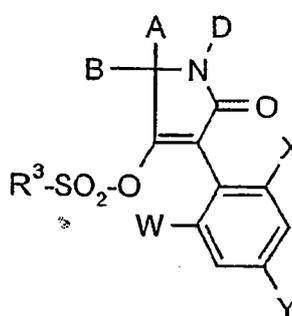
(I-1-b):



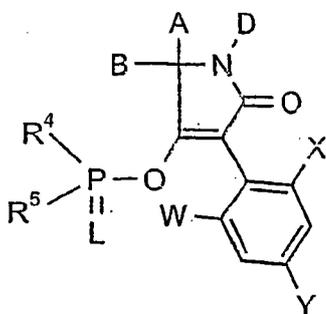
(I-1-c):



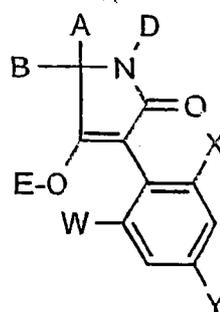
(I-1-d):



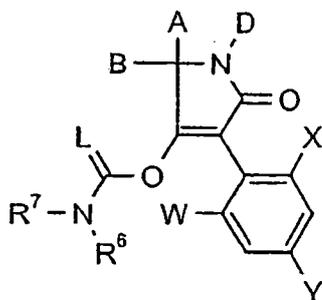
(I-1-e):



(I-1-f):



(I-1-g):



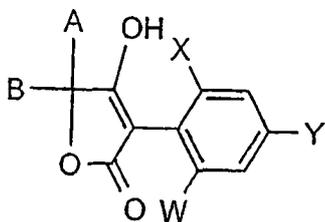
[0051] 其中

[0052] A, B, D, E, L, M, W, X, Y, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ 和 R⁷ 代表上述定义。

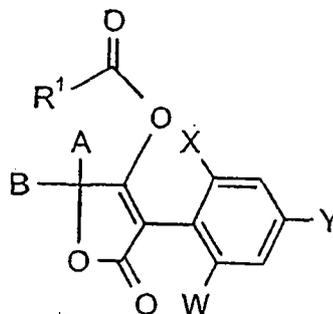
[0053] 考虑到基团 G 的 (a), (b), (c), (d), (e), (f) 和 (g) 的不同含义, 在 CKE 代表基团 (2) 的情况下, 表现为下列的主体结构 (I-2-a) 至 (I-2-g)

[0054]

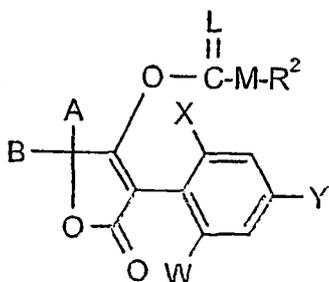
(I-2-a):



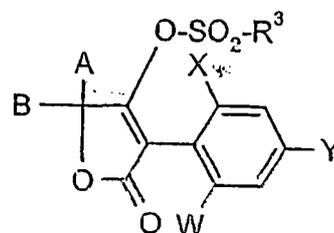
(I-2-b):



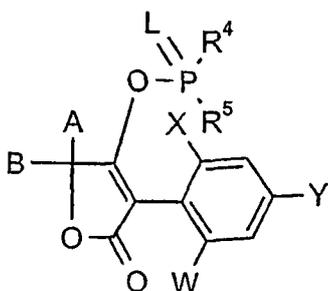
(I-2-c):



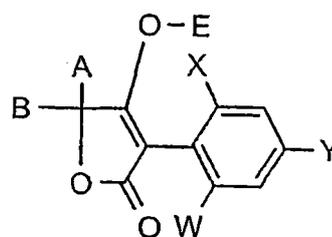
(I-2-d):



(I-2-e):

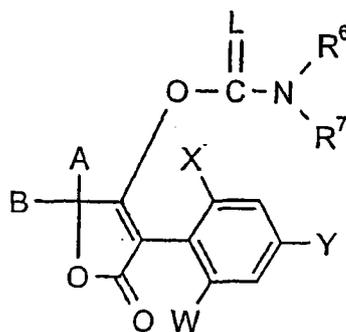


(I-2-f):



[0055]

(I-2-g):



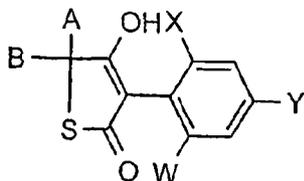
[0056] 其中

[0057] A, B, E, L, M, W, X, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ 和 R⁷ 代表上述定义。

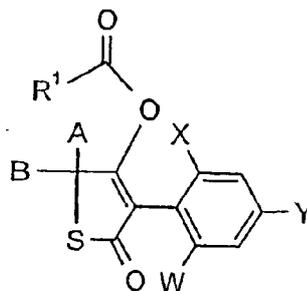
[0058] 考虑到基团 G 的 (a), (b), (c), (d), (e), (f) 和 (g) 的不同含义, 在 CKE 代表基团 (3) 的情况下, 表现为下列的主体结构 (I-3-a) 至 (I-3-g)

[0059]

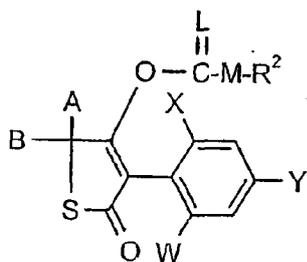
(I-3-a):



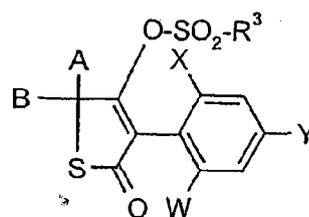
(I-3-b):



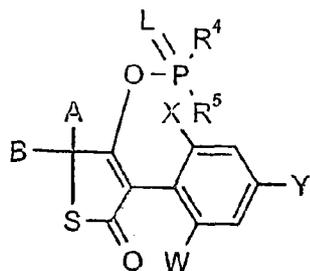
(I-3-c):



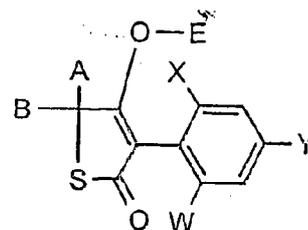
(I-3-d):



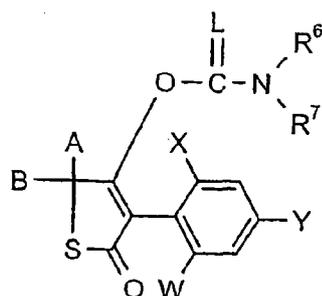
(I-3-e):



(I-3-f):



(I-3-g):

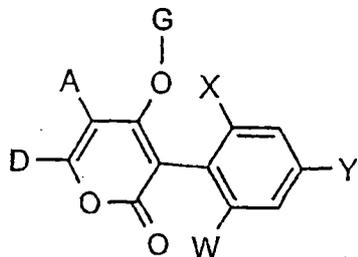


[0060] 其中

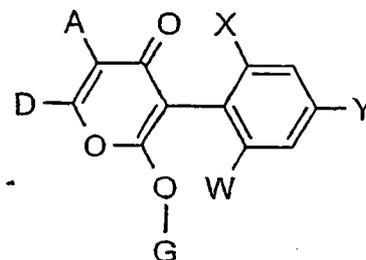
[0061] A, B, E, L, M, W, X, Y, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ 和 R⁷ 代表上述定义。

[0062] 根据取代基 G 的位置, 式 (I-4) 化合物可以两种异构体形式存在, 即式 (I-4-A) 和 (I-4-B)

[0063]



(I-4-A)



(I-4-B)

[0064] 这两种异构体在式 (I-4) 中是以虚线表示的。

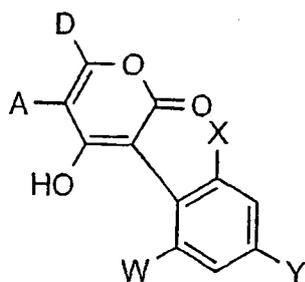
[0065] 式 (I-4-A) 和 (I-4-B) 化合物可以混合物的形式存在, 也可以其纯异构体形式存在。如果需要, 式 (I-4-A) 和 (I-4-B) 化合物的混合物可通过本身已知方式, 使用物理方法, 如通过色谱方法分离。

[0066] 为了表述更加清楚, 下文将仅提及可能存在的异构体之一。然而, 这并不排除下述情况即如果需要, 化合物可以异构体混合物的形式存在或者以其它的异构体形式存在。

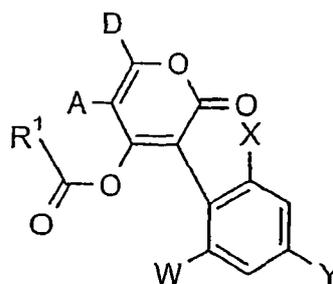
[0067] 考虑到基团 G 的 (a), (b), (c), (d), (e), (f) 和 (g) 的不同含义, 在 CKE 代表基团 (4) 的情况下, 表现为下列的主体结构 (I-4-a) 至 (I-4-g)

[0068]

(I-4-a):

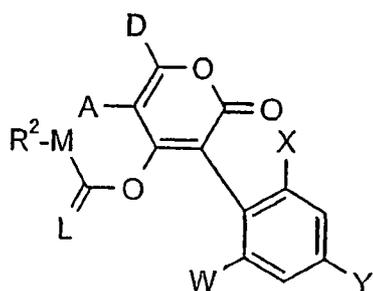


(I-4-b):

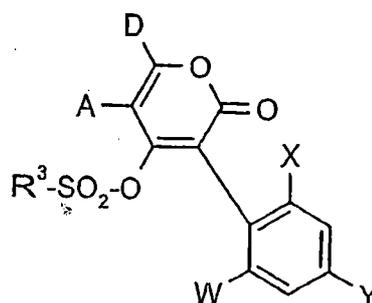


[0069]

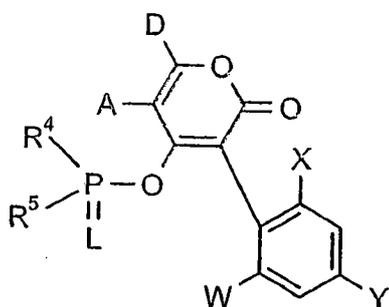
(I-4-c):



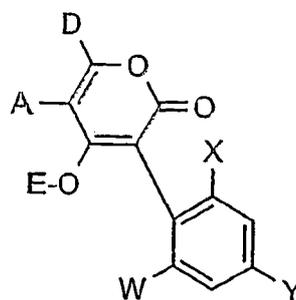
(I-4-d):



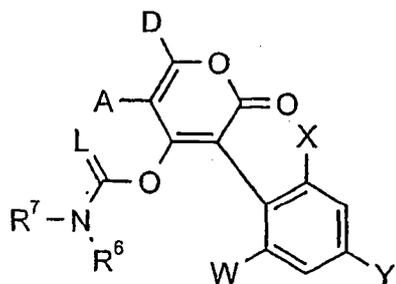
(I-4-e):



(I-4-f):



(I-4-g):



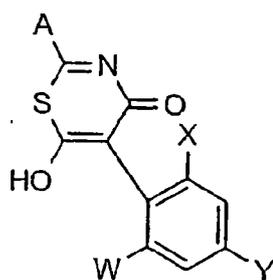
[0070] 其中

[0071] A, D, E, L, M, W, X, Y, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ 和 R⁷ 代表上述定义。

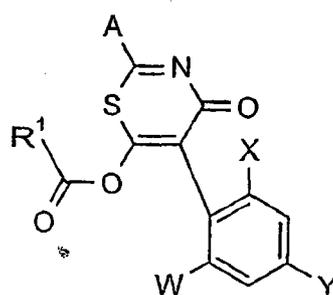
[0072] 考虑到基团 G 的 (a), (b), (c), (d), (e), (f) 和 (g) 的不同含义, 在 CKE 代表基团 (5) 的情况下, 表现为下列的主体结构 (I-5-a) 至 (I-5-g)

[0073]

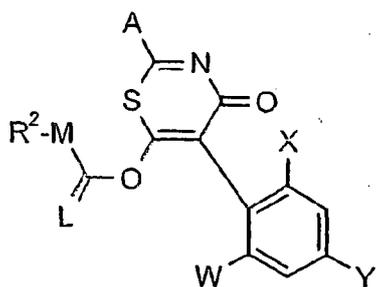
(I-5-a):



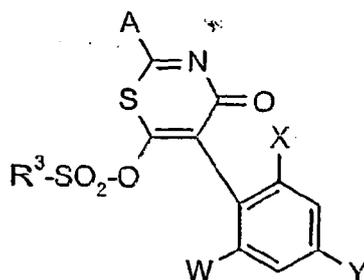
(I-5-b):



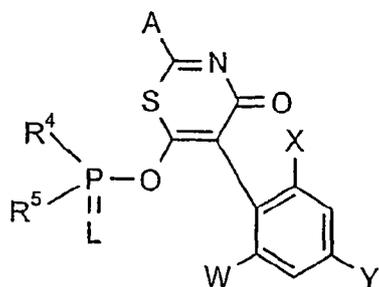
(I-5-c):



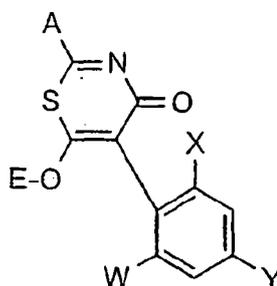
(I-5-d):



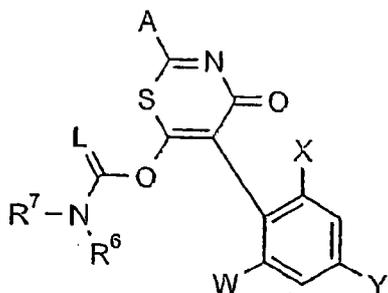
(I-5-e):



(I-5-f):



(I-5-g):

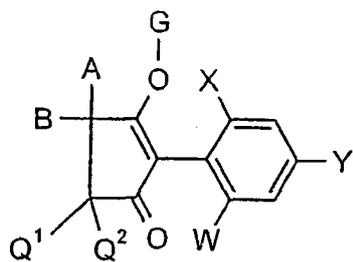


[0074] 其中

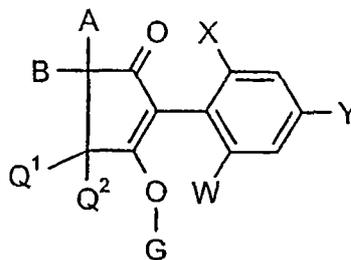
[0075] A, E, L, M, W, X, Y, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ 和 R⁷ 代表上述定义。

[0076] 根据取代基 G 的位置, 式 (I-6) 化合物可以两种异构体形式存在, 即式 (I-6-A) 和 (I-6-B)

[0077]



(I-6-A)



(I-6-B)

[0078] 这两种异构体在式 (I) 中是以虚线表示的。

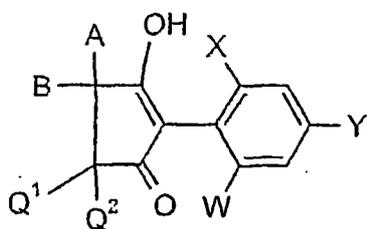
[0079] 式 (I-6-A) 和 (I-6-B) 化合物可以混合物的形式存在, 也可以其纯异构体形式存在。如果需要, 式 (I-6-A) 和 (I-6-B) 化合物的混合物可采用物理方法, 如通过色谱方法分离。

[0080] 为了表述更加清楚, 下文将仅提及可能存在的异构体之一。然而, 这并不排除下述情况即如果需要, 化合物可以异构体混合物的形式存在或者以其它的异构体形式存在。

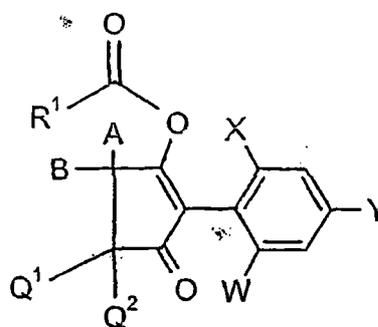
[0081] 考虑到基团 G 的 (a), (b), (c), (d), (e), (f) 和 (g) 的不同含义, 表现为下列的主体结构 (I-6-a) 至 (I-6-g) :

[0082]

(I-6-a):

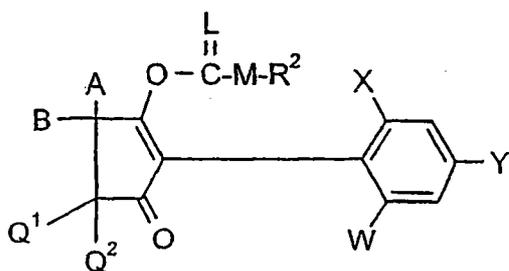


(I-6-b):

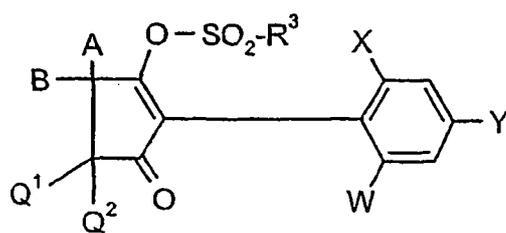


[0083]

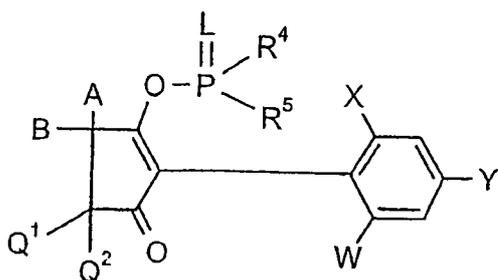
(I-6-c):



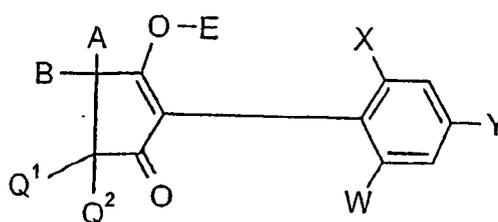
(I-6-d):



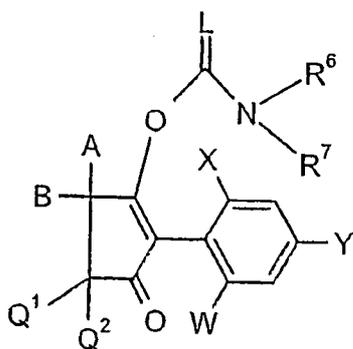
(I-6-e):



(I-6-f):



(I-6-g):

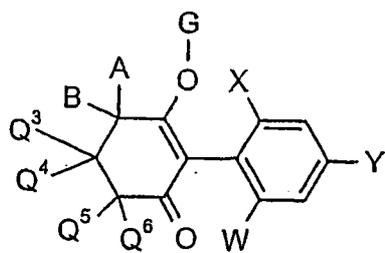


[0084] 其中

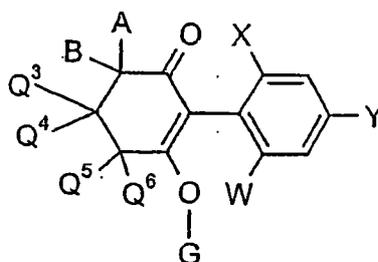
[0085] A, B, Q¹, Q², E, L, M, W, X, Y, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ 和 R⁷ 代表上述定义。

[0086] 根据取代基 G 的位置, 式 (I-7) 化合物可以两种异构体形式存在, 即式 (I-7-A) 和 (I-7-B), 这两种异构体在式 (I-7) 中是以虚线表示的:

[0087]



(I-7-A)



(I-7-B)

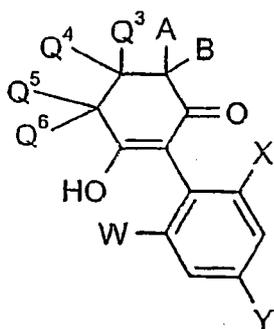
[0088] 式 (I-7-A) 和 (I-7-B) 化合物可以混合物的形式存在,也可以其纯异构体形式存在。如果需要,式 (I-7-A) 和 (I-7-B) 化合物的混合物可采用物理方法,如通过色谱方法分离。

[0089] 为了表述更加清楚,下文将仅提及可能存在的异构体之一。这包括,如果需要,所述化合物可以异构体混合物的形式存在或者以其它的异构体形式存在。

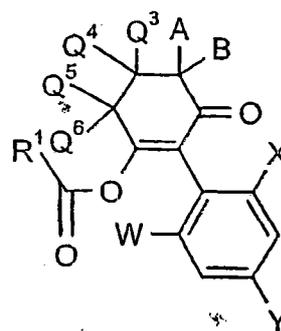
[0090] 考虑到基团 G 的 (a), (b), (c), (d), (e), (f) 和 (g) 的不同含义,表现为下列的主体结构 (I-7-a) 至 (I-7-g) :

[0091]

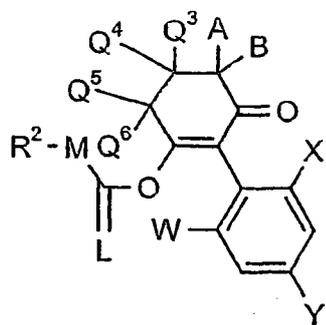
(I-7-a):



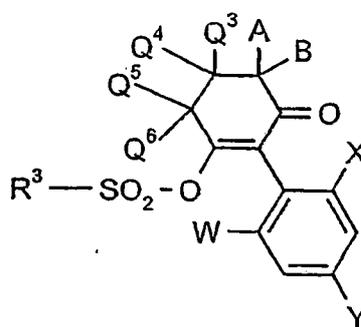
(I-7-b):



(I-7-c):

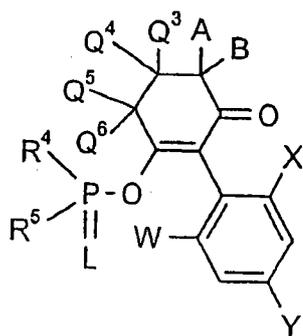


(I-7-d):

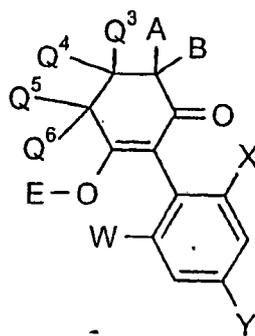


[0092]

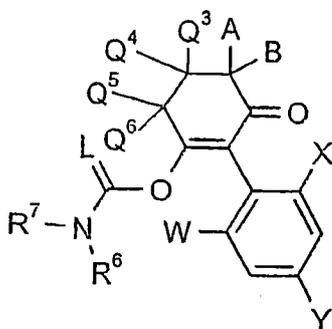
(I-7-e):



(I-7-f):



(I-7-g):

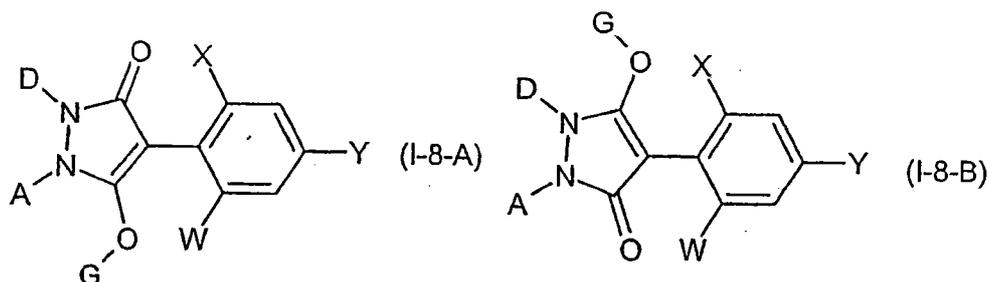


[0093] 其中

[0094] A, B, E, L, M, Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, W, X, Y, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ 和 R⁷ 代表上述定义。

[0095] 根据取代基 G 的位置, 式 (I-8) 化合物可以两种异构体形式存在, 即式 (I-8-A) 和 (I-8-B) :

[0096]



[0097] 这两种异构体在式 (I-8) 中是以虚线表示的。

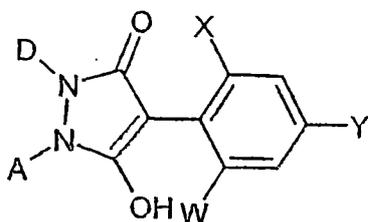
[0098] 式 (I-8-A) 和 (I-8-B) 化合物可以混合物的形式存在, 也可以其纯异构体形式存在。如果需要, 式 (I-8-A) 和 (I-8-B) 化合物的混合物可通过已知方式, 采用物理方法, 如通过色谱方法分离。

[0099] 为了表述更加清楚, 下文将仅提及可能存在的异构体之一。然而, 这并不排除下述情况, 即如果需要, 所述化合物可以异构体混合物的形式存在或者以其它的异构体形式存在。

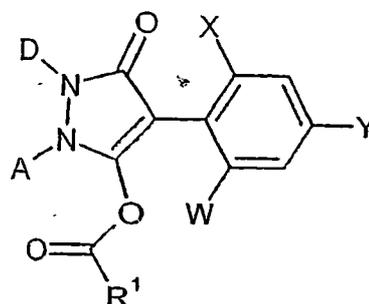
[0100] 考虑到基团 G 的 (a), (b), (c), (d), (e), (f) 和 (g) 的不同含义, 在 CKE 代表基团 (8) 的情况下, 表现为下列的主体结构 (I-8-a) 至 (I-8-g) :

[0101]

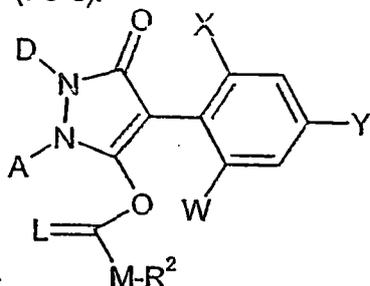
(I-8-a):



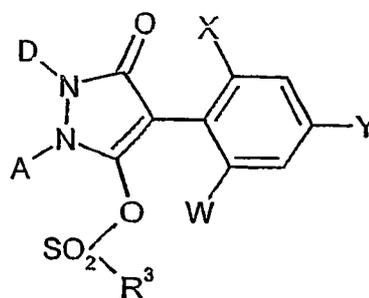
(I-8-b):



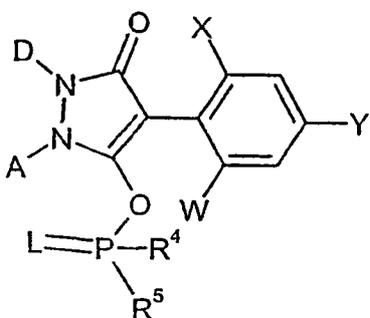
(I-8-c):



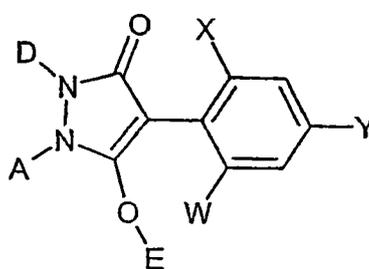
(I-8-d):



(I-8-e):

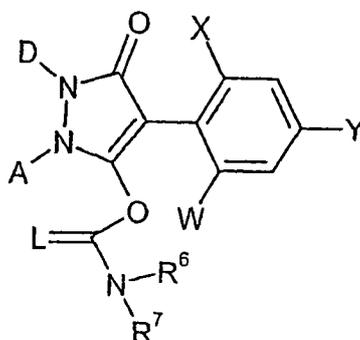


(I-8-f):



[0102]

(I-8-g):



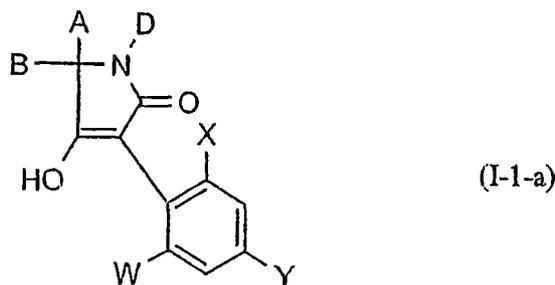
[0103] 其中

[0104] A, D, E, L, M, W, X, Y, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ 和 R⁷ 代表上述定义。

[0105] 而且,已发现新的式 (I) 化合物可通过下述方法之一制备获得:

[0106] (A) 式 (I-1-a) 的取代的 3- 苯基吡咯烷 -2,4- 二酮或其烯醇的制备方法如下

[0107]

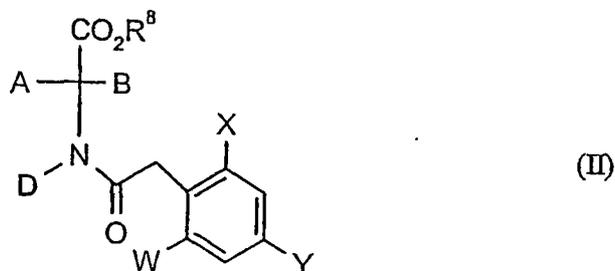


[0108] 其中

[0109] A, B, D, W, X 和 Y 如上定义

[0110] 存在稀释剂以及存在碱的条件下,将式 (II) 的 N- 酰基氨基酸酯进行分子内缩合反应

[0111]



[0112] 其中

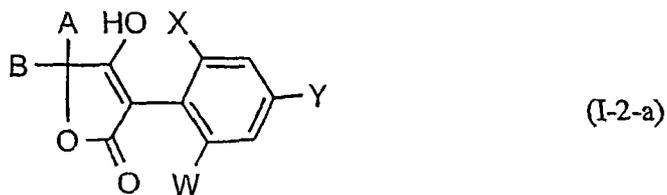
[0113] A, B, D, W, X 和 Y 如上定义

[0114] 以及

[0115] R^B 代表烷基 (优选 C₁-C₆- 烷基)。

[0116] (B) 另外,已发现式 (I-2-a) 的取代的 3- 苯基 -4- 羟基 -Δ³- 二氢咪喃酮衍生物可通过如下方法制备

[0117]

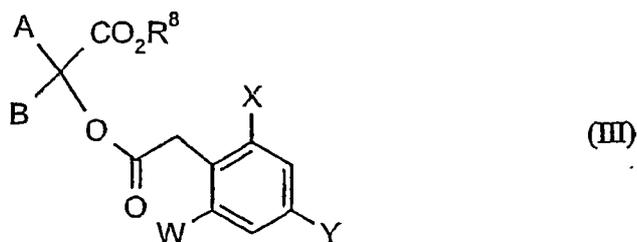


[0118] 其中

[0119] A, B, W, X 和 Y 如上定义

[0120] 即存在稀释剂以及存在碱的条件下,将式 (III) 的羧酸酯进行分子内缩合反应

[0121]

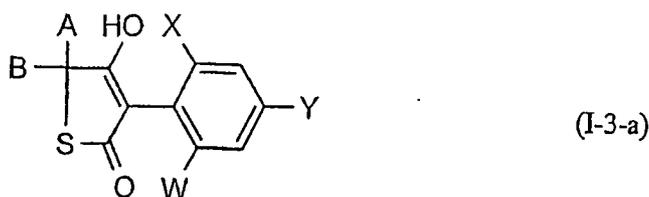


[0122] 其中

[0123] A, B, W, X, Y 和 R^8 如上定义。

[0124] (C) 另外, 已发现式 (I-3-a) 的取代的 3- 苯基 -4- 羟基 - Δ^3 - 二氢噻吩酮衍生物可通过如下方法制备

[0125]

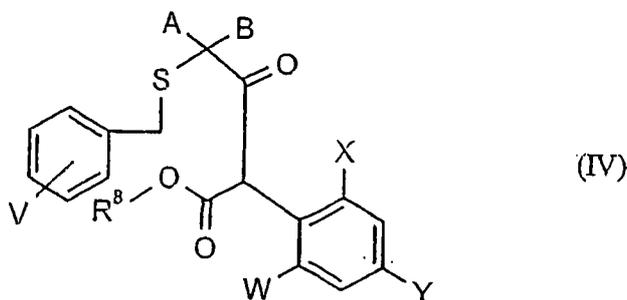


[0126] 其中

[0127] A, B, W, X 和 Y 如上定义

[0128] 即任选地存在稀释剂以及存在酸的条件下, 将式 (IV) 的 β - 酮羧酸酯进行分子内环化而获得

[0129]



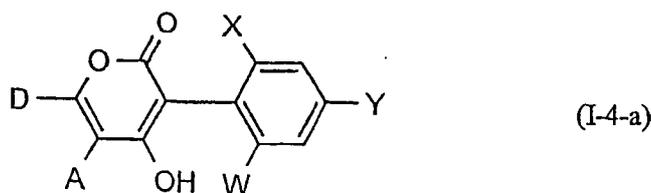
[0130] 其中

[0131] A, B, W, Y 和 R^8 如上定义以及

[0132] V 代表氢, 卤素, 烷基 (优选 C_1-C_6 - 烷基) 或烷氧基 (优选 C_1-C_8 - 烷氧基)。

[0133] (D) 另外, 已发现新的式 (I-4-a) 的取代的 3- 苯基 - 吡喃酮衍生物可通过如下方法制备

[0134]



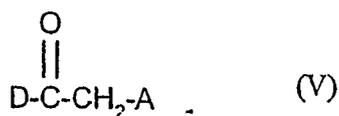
[0135] 其中

[0136] A, D, W, X 和 Y 如上定义

[0137] 即任选地存在稀释剂以及任选地存在酸性接受体的条件下, 将式 (V) 的羰基化合

物

[0138]



[0139] 其中

[0140] A 和 D 代表上述定义

[0141] 或将式 (Va) 的甲硅烷基烯醇醚

[0142]

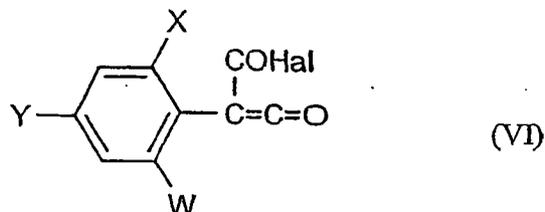


[0143] 其中

[0144] A, D 和 R^8 如上定义

[0145] 与式 (VI) 的乙烯酮酰基卤反应

[0146]



[0147] 其中

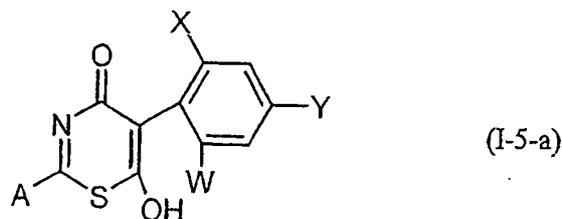
[0148] W, X 和 Y 如上定义以及

[0149] Hal 代表卤素 (优选氯或溴)。

[0150] 再有, 已发现

[0151] (E) 新的式 (I-5-a) 的取代的苯基-1,3-噻嗪衍生物可通过如下方法制备

[0152]



[0153] 其中

[0154] A, W, X 和 Y 如上定义

[0155] 即任选地存在稀释剂以及任选地存在酸性接受体的条件下, 将式 (VII) 的硫代酰胺化合物

[0156]

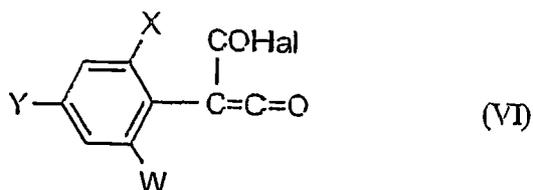


[0157] 其中

[0158] A 如上定义

[0159] 与式 (VI) 的乙烯酮酰基卤反应

[0160]



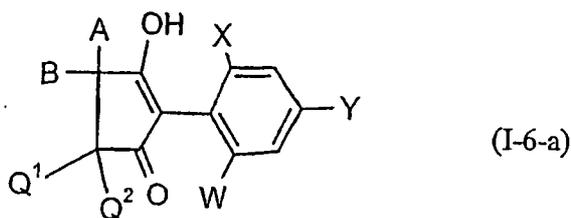
[0161] 其中

[0162] Hal, W, X 和 Y 如上定义。

[0163] 再有, 已发现

[0164] (F) 式 (I-6-a) 化合物可通过如下方法制备

[0165]

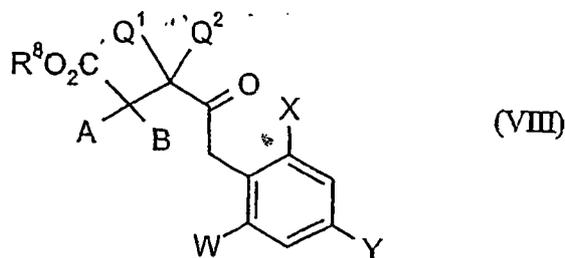


[0166] 其中

[0167] A, B, Q¹, Q², W, X 和 Y 如上定义

[0168] 即任选地存在稀释剂以及存在碱的条件下, 将式 (VIII) 的酮羧酸酯进行分子内环化反应

[0169]



[0170] 其中

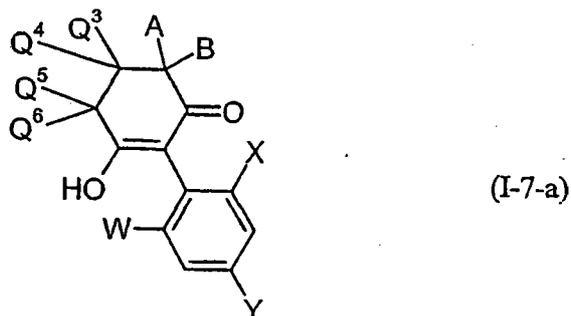
[0171] A, B, Q¹, Q², W, X 和 Y 如上定义以及

[0172] R⁸ 代表烷基 (特别是 C₁-C₈-烷基)。

[0173] 再有, 已发现

[0174] (G) 式 (I-7-a) 化合物可通过如下方法制备

[0175]

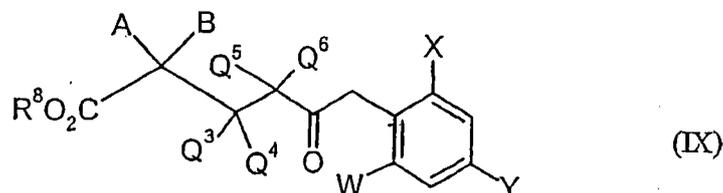


[0176] 其中

[0177] A, B, Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, W, X 和 Y 如上定义

[0178] 即存在稀释剂以及存在碱的条件下,将式 (IX) 的 6-芳基-5-酮己酸酯进行分子内缩合反应

[0179]



[0180] 其中

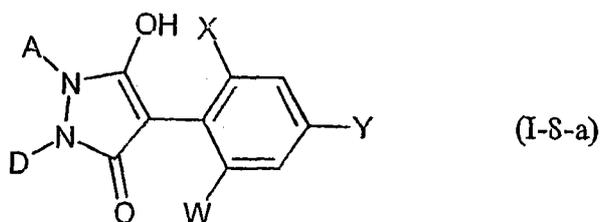
[0181] A, B, Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, W, X 和 Y 如上定义

[0182] 以及

[0183] R⁸ 代表烷基 (优选 C₁-C₆-烷基)。

[0184] (H) 另外,已发现式 (I-8-a) 化合物可通过如下方法制备

[0185]

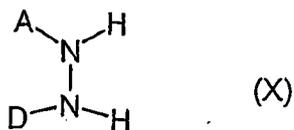


[0186] 其中

[0187] A, D, W, X 和 Y 如上定义

[0188] 即,将式 (X) 化合物

[0189]

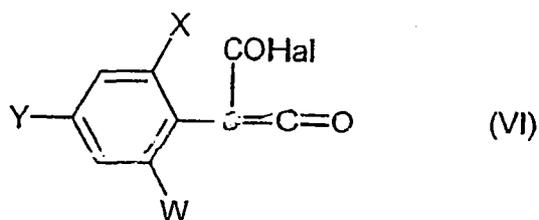


[0190] 其中

[0191] A 和 D 如上定义

[0192] α) 任选地存在稀释剂以及任选地存在酸性接受体的条件下,与式 (VI) 化合物反应

[0193]



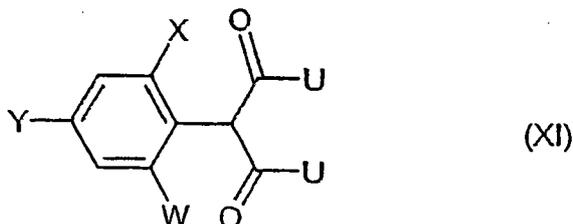
[0194] 其中

[0195] Hal, X, Y 和 W 如上定义,

[0196] 或者

[0197] β) 任选地存在稀释剂以及任选地存在碱的条件下,与式 (XI) 化合物反应

[0198]



[0199] 其中

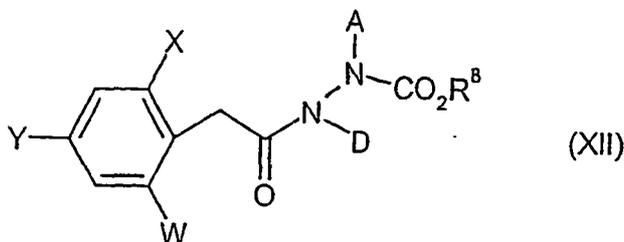
[0200] W, X 和 Y 如上定义,

[0201] 以及 U 代表 NH_2 或 O-R^8 , 其中 R^8 如上定义,

[0202] 或者

[0203] γ) 任选地存在稀释剂以及任选地存在碱的条件下,与式 (XII) 化合物反应

[0204]



[0205] 其中

[0206] A, D, W, X, Y 和 R^8 如上定义。

[0207] 再有,已发现

[0208] (I) 前面所示的式 (I-1-b) 至 (I-8-b) 化合物,其中 A, B, D, $\text{Q}^1, \text{Q}^2, \text{Q}^3, \text{Q}^4, \text{Q}^5, \text{Q}^6, \text{R}^1, \text{W}, \text{X}$ 和 Y 如上定义,可通过如下方法制备

[0209] 即将前面所示的式 (I-1-a) 至 (I-8-a) 化合物,其中 A, B, D, $\text{Q}^1, \text{Q}^2, \text{Q}^3, \text{Q}^4, \text{Q}^5, \text{Q}^6, \text{W}, \text{X}$ 和 Y 如上定义,

[0210] 各自与下列化合物进行反应而制备

[0211] (α) 与式 (XIII) 的酰基卤反应

[0212]



[0213] 其中

[0214] R^1 如上定义以及

[0215] Hal 代表卤素 (特别是氯或溴),

[0216] 或者

[0217] (β) 任选地存在稀释剂以及任选地存在酸结合剂的条件下,与式 (XIV) 的羧酸酐反应

[0218] $\text{R}^1\text{-CO-O-CO-R}^1$ (XIV)

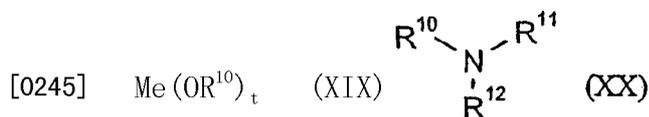
[0240] 其中

[0241] L, R⁴ 和 R⁵ 如上定义以及

[0242] Hal 代表卤素（特别是氯或溴）；

[0243] (N) 前面所示的式 (I-1-f) 至 (I-8-f) 化合物, 其中 A, B, D, E, Q¹, Q², Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, W, X 和 Y 如上定义, 可通过如下方法制备

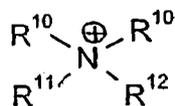
[0244] 即, 任选地存在稀释剂的条件下, 将式 (I-1-a) 至 (I-8-a) 化合物, 其中 A, B, D, Q¹, Q², Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, W, X 和 Y 如上定义, 各自与式 (XIX) 或 (XX) 的金属化合物或胺反应而制备



[0246] 其中

[0247] Me 代表一价或二价金属（优选碱金属或碱土金属, 如锂, 钠, 钾, 镁或钙）, 或代表铵离子

[0248]



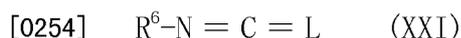
[0249] t 代表 1 或 2 以及

[0250] R¹⁰, R¹¹ 和 R¹² 各自独立地代表氢或烷基（优选 C₁-C₈-烷基）；

[0251] (O) 前面所示的式 (I-1-g) 至 (I-8-g) 化合物, 其中 A, B, D, L, Q¹, Q², Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, R⁶, R⁷, W, X 和 Y 如上定义, 可通过如下方法制备

[0252] 即, 将前面所示的式 (I-1-a) 至 (I-8-a) 化合物, 其中 A, B, D, Q¹, Q², Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, W, X 和 Y 如上定义, 各自与下列化合物进行反应而制备

[0253] (α) 任选地存在稀释剂以及任选地存在催化剂的条件下, 与式 (XXI) 的异氰酸酯或异硫氰酸酯反应



[0255] 其中

[0256] R⁶ 和 L 如上定义,

[0257] 或者

[0258] (β) 任选地存在稀释剂以及任选地存在酸结合剂的条件下, 与式 (XXII) 的氨基甲酰氯或硫代氨基甲酰氯反应

[0259]



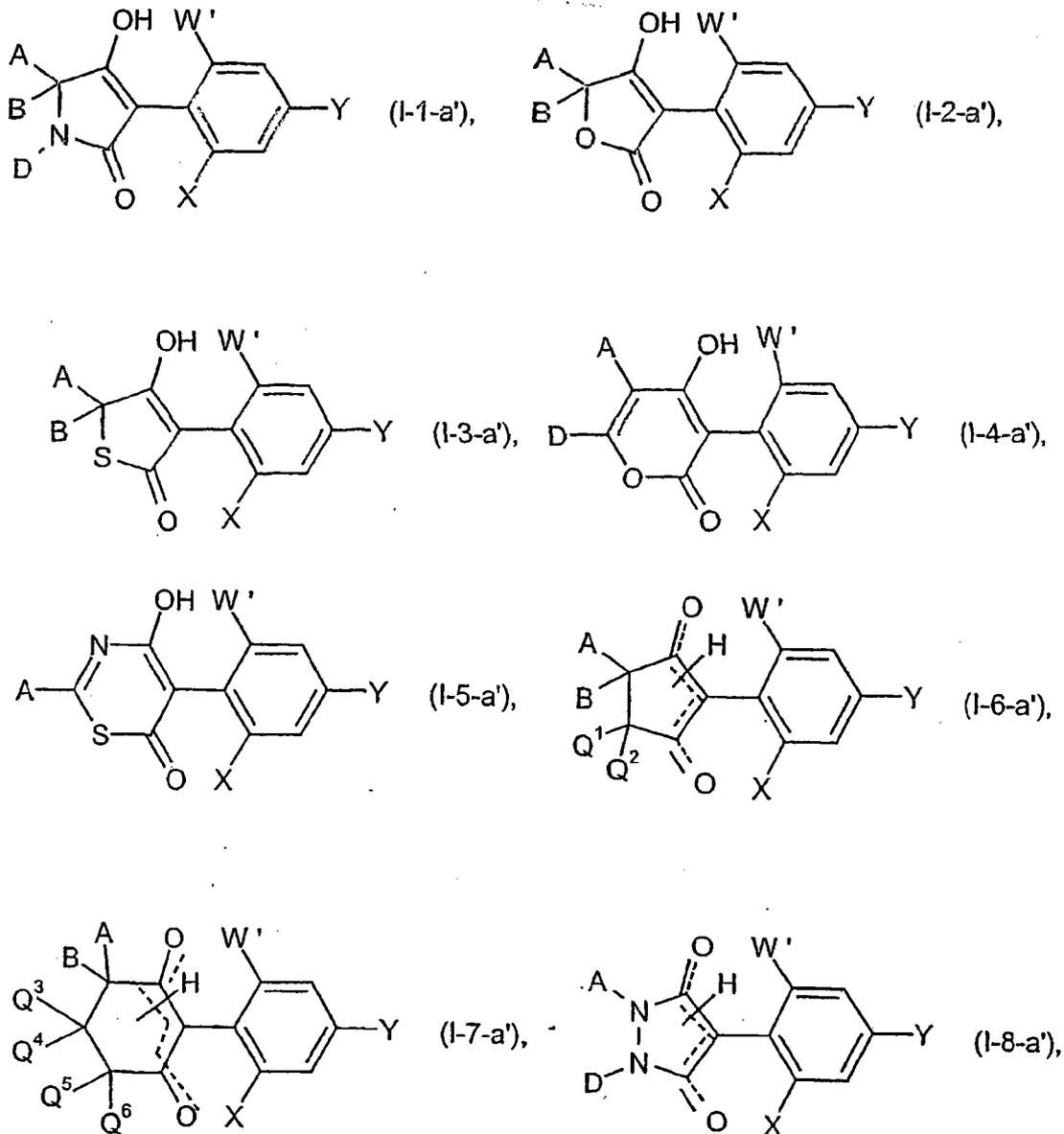
[0260] 其中

[0261] L, R⁶ 和 R⁷ 如上定义；

[0262] (P) 前面所示的式 (I-1-a) 至 (I-8-a) 化合物, 其中 A, B, D, Q¹, Q², Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, W, X 和 Y 如上定义, 可通过如下方法制备

[0263] 即, 任选地存在稀释剂, Cu(I) 盐 (如 CuBr, CuI) 以及强碱 (如氢氧化钠, 叔丁醇钾) 的条件下, 将式 (I-1-a') 至 (I-8-a') 化合物, 其中 A, B, D, Q¹, Q², Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, X 和 Y 如上定义以及 W' 优选代表溴,

[0264]



[0265] 与下式的醇反应

[0266] W-OH

[0267] 其中

[0268] W 如上定义。

[0269] 而且, 已发现新的式 (I) 化合物具有非常好的农药活性, 优选作为杀虫剂, 杀螨剂和 / 或除草剂。

[0270] 令人惊奇的, 现已发现某些取代的环酮烯醇, 当与下述的改善农作物耐受性的化合物 (安全剂 / 解毒剂) 联合使用时, 可特别有效地防止对作物产生伤害以及特别有利地制成具有广谱活性的混剂产品以应用于选择性地防除有用作物中的不需要的植物, 所述有用作物, 如禾谷类作物, 尤其是玉米, 大豆和稻。

[0271] 本发明还涉及包括有效量的活性化合物混剂的选择性除草组合物,其中活性化合物混剂包含下列组分,

[0272] (a') 至少一种式(I)的取代的环酮烯醇,其中 CKE, W, X 和 Y 如上定义

[0273] 和

[0274] (b') 至少一种选自下述一组化合物的改善农作物耐受性的化合物:

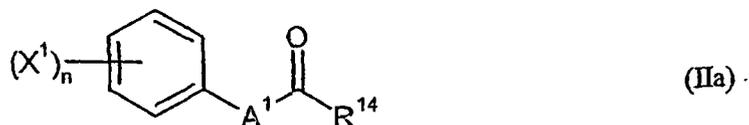
[0275] 4-二氯乙酰基-1-氧杂-4-氮杂螺[4.5]-癸烷(AD-67, MON-4660)、1-二氯乙酰基六氢-3,3,8a-三甲基吡咯并[1,2-a]-咪唑-6(2H)-酮(Dicyclonon, BAS-145138)、4-二氯乙酰基-3,4-二氢-3-甲基-2H-1,4-苯并咪唑(解草酮)、5-氯-喹啉-8-氧基乙酸(1-甲基己基-酯)(解草酯-还可参见 EP-A-86750、EP-A-94349、EP-A-191736、EP-A-492366 中的相关化合物)、3-(2-氯苄基)-1-(1-甲基-1-苯基乙基)脲(苄草隆)、 α -(氰基甲氧亚氨基)苯基乙腈(解草胺腈)、2,4-二氯苯氧基乙酸(2,4-D)、4-(2,4-二氯苯氧基)丁酸(2,4-DB)、1-(1-甲基-1-苯基-乙基)-3-(4-甲基-苯基)-脲(香草隆)、3,6-二氯-2-甲氧基苯甲酸(麦草畏)、哌啶-1-硫代甲酸-S-1-甲基-1-苯基-乙基酯(哌草丹)、2,2-二氯-N-(2-氧代-2-(2-丙烯基氨基)-乙基)-N-(2-丙烯基)-乙酰胺(DKA-24)、2,2-二氯-N,N-二-(2-丙烯基)-乙酰胺(烯丙酰草胺)、4,6-二氯-2-苯基-咪唑(解草啉)、1-(2,4-二氯苄基)-5-三氯甲基-1H-1,2,4-三唑-3-甲酸乙酯(解草唑-乙酯-还可参见 EP-A-174562 和 EP-A-346620 中的相关化合物)、2-氯-4-三氟甲基-噻唑-5-甲酸-苯基甲基酯(解草安)、4-氯-N-(1,3-二氧杂戊环-2-基-甲氧基)- α -三氟-苯乙酮-肟(肟草安)、3-二氯乙酰基-5-(2-呋喃基)-2,2-二甲基-咪唑烷(解草咪唑, MON-13900)、4,5-二氢-5,5-二苯基-3-异噻唑甲酸乙酯(双苯噻唑酸-乙酯-还可参见 WO-A-95/07897 中的相关化合物)、1-(乙氧基羰基)-乙基-3,6-二氯-2-甲氧基苯甲酸酯(Lactidichlor)、(4-氯-邻甲苯基氧基)-乙酸(MCPA)、2-(4-氯-邻甲苯基-氧基)-丙酸(2甲4氯丙酸)、1-(2,4-二氯-苄基)-4,5-二氢-5-甲基-1H-吡唑-3,5-二甲酸二乙酯(吡唑解草酯-还可参见 WO-A-91/07874 中的相关化合物)、2-二氯甲基-2-甲基-1,3-二氧杂戊环(MG-191)、2-丙烯基-1-氧杂-4-氮杂螺[4.5]癸烷 4-二硫代甲酸酯(MG-838)、1,8-萘二甲酸酐、 α -(1,3-二氧杂戊环-2-基-甲氧亚氨基)-苯基乙腈(解草腈)、2,2-二氯-N-(1,3-二氧杂戊环-2-基-甲基)-N-(2-丙烯基)-乙酰胺(PPG-1292)、3-二氯乙酰基-2,2-二甲基-咪唑烷(R-28725)、3-二氯乙酰基-2,2,5-三甲基-咪唑烷(R-29148)、4-(4-氯-邻甲苯基)-丁酸、4-(4-氯-苯氧基)-丁酸、二苯基甲氧基乙酸、二苯基甲氧基乙酸甲酯、二苯基甲氧基乙酸乙酯、1-(2-氯-苄基)-5-苯基-1H-吡唑-3-甲酸甲酯、1-(2,4-二氯-苄基)-5-甲基-1H-吡唑-3-甲酸乙酯、1-(2,4-二氯-苄基)-5-异丙基-1H-吡唑-3-甲酸乙酯、1-(2,4-二氯-苄基)-5-(1,1-二甲基-乙基)-1H-吡唑-3-甲酸乙酯、1-(2,4-二氯-苄基)-5-苯基-1H-吡唑-3-甲酸乙酯(也可参见 EP-A-269806 和 EP-A-333131 中的相关化合物)、5-(2,4-二氯-苄基)-2-异噻唑啉-3-甲酸乙酯、5-苯基-2-异噻唑啉-3-甲酸乙酯、5-(4-氟-苄基)-5-苯基-2-异噻唑啉-3-甲酸乙酯(也可参见 WO-A-91/08202 中的相关化合物)、5-氯-喹啉-8-氧基乙酸-(1,3-二甲基-丁-1-基)-酯、5-氯-喹啉-8-氧基-乙酸-4-烯丙基氧基-丁基酯、5-氯-喹啉-8-氧基-乙酸-1-烯丙基氧基-丙-2-基-酯、5-氯喹啉-8-氧基-乙

酸-甲基酯、5-氯-喹啉-8-氧基-乙酸乙基酯、5-氯-喹啉-8-氧基-乙酸-烯丙基酯、5-氯-喹啉-8-氧基-乙酸-2-氧代-丙-1-基-酯、5-氯-喹啉-8-氧基-丙二酸二乙基酯、5-氯-喹啉-8-氧基-丙二酸二烯丙基酯、5-氯喹啉-8-氧基-丙二酸二乙基酯(也可参见EP-A-582198中的相关化合物)、4-羧基-苯并二氢吡喃-4-基-乙酸(AC-304415,参见EP-A-613618)、4-氯-苯氧基-乙酸、3,3'-二甲基-4-甲氧基-二苯酮、1-溴-4-氯甲基磺酰基-苯、1-[4-(N-2-甲氧基苯甲酰基-氨基磺酰)-苯基]-3-甲基-脲(别名:N-(2-甲氧基-苯甲酰基)-4-[(甲基氨基-羰基)-氨基]-苯磺酰胺)、1-[4-(N-2-甲氧基-苯甲酰基氨基磺酰)-苯基]-3,3-二甲基-脲、1-[4-(N-4,5-二甲基苯甲酰基氨基磺酰)-苯基]-3-甲基-脲、1-[4-(N-萘基氨基磺酰)-苯基]-3,3-二甲基-脲、N-(2-甲氧基-5-甲基-苯甲酰基)-4-(环丙基氨基羰基)-苯磺酰胺,

[0276] 和/或下述化合物(下列通式定义的)之一:

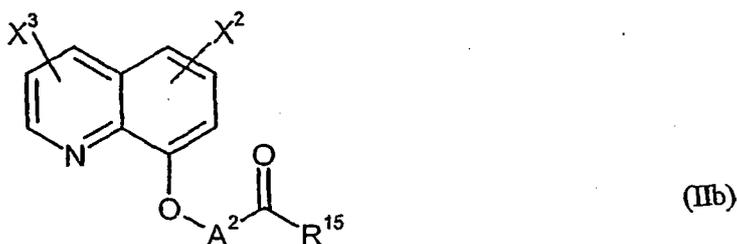
[0277] 通式(IIa)化合物

[0278]



[0279] 或通式(IIb)化合物

[0280]



[0281] 或式(IIc)化合物

[0282]

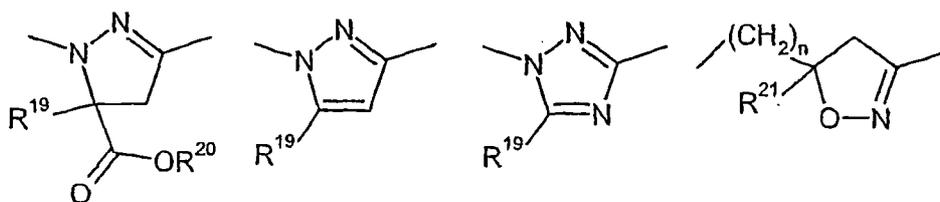


[0283] 其中

[0284] n表示0至5的数,

[0285] A¹代表下列的二价杂环基团之一

[0286]



[0287] 其中

[0288] n表示0至5的数,

[0289] A²代表任选被C₁-C₄-烷基和/或C₁-C₄-烷氧基羰基取代的具有1或2个碳原子的

烷二基,

[0290] R^{14} 代表羟基、巯基、氨基、 C_1-C_6 -烷氧基、 C_1-C_6 -烷硫基、 C_1-C_6 -烷基氨基或二(C_1-C_4 -烷基)氨基,

[0291] R^{15} 代表羟基、巯基、氨基、 C_1-C_6 -烷氧基、 C_1-C_6 -烷硫基、 C_1-C_6 -烷基氨基或二(C_1-C_4 -烷基)氨基,

[0292] R^{16} 代表各自任选被氟、氯和 / 或溴取代的 C_1-C_4 -烷基,

[0293] R^{17} 代表氢,或代表各自任选被氟、氯和 / 或溴取代的 C_1-C_6 -烷基、 C_2-C_6 -烯基或 C_2-C_6 -炔基、 C_1-C_4 -烷氧基- C_1-C_4 -烷基、二氧杂环戊烷基- C_1-C_4 -烷基、呋喃基、呋喃基- C_1-C_4 -烷基、噁吩基、噁唑基、哌啶基,或者代表任选被氟、氯和 / 或溴或 C_1-C_4 -烷基取代的苯基,

[0294] R^{18} 代表氢,或代表各自任选被氟、氯和 / 或溴取代的 C_1-C_6 -烷基、 C_2-C_6 -烯基或 C_2-C_6 -炔基、 C_1-C_4 -烷氧基- C_1-C_4 -烷基、二氧杂环戊烷基- C_1-C_4 -烷基、呋喃基、呋喃基- C_1-C_4 -烷基、噁吩基、噁唑基、哌啶基,或者代表任选被氟、氯和 / 或溴或者 C_1-C_4 -烷基取代的苯基,或者与 R^{17} 一起表示各自任选被 C_1-C_4 -烷基、苯基、呋喃基、稠合的苯环或者被两个与其键合的碳原子一起形成 5- 或 6- 元碳环的取代基取代的 C_3-C_6 -烷二基或 C_2-C_5 -氧杂烷二基,

[0295] R^{19} 代表氢、氰基、卤素,或者代表各自任选被氟、氯和 / 或溴取代的 C_1-C_4 -烷基、 C_3-C_6 -环烷基或苯基,

[0296] R^{20} 代表氢,或代表各自任选被羟基、氰基、卤素或 C_1-C_4 -烷氧基取代的 C_1-C_6 -烷基、 C_3-C_6 -环烷基或三(C_1-C_4 -烷基)甲硅烷基,

[0297] R^{21} 代表氢、氰基、卤素,或者代表各自任选被氟、氯和 / 或溴取代的 C_1-C_4 -烷基、 C_3-C_6 -环烷基或苯基,

[0298] X^1 代表硝基、氰基、卤素、 C_1-C_4 -烷基、 C_1-C_4 -卤代烷基、 C_1-C_4 -烷氧基或 C_1-C_4 -卤代烷氧基,

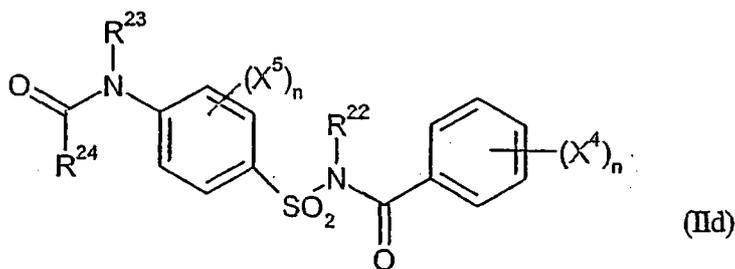
[0299] X^2 代表氢、氰基、硝基、卤素、 C_1-C_4 -烷基、 C_1-C_4 -卤代烷基、 C_1-C_4 -烷氧基或 C_1-C_4 -卤代烷氧基,

[0300] X^3 代表氢、氰基、硝基、卤素、 C_1-C_4 -烷基、 C_1-C_4 -卤代烷基、 C_1-C_4 -烷氧基或 C_1-C_4 -卤代烷氧基,

[0301] 和 / 或下述化合物 (下列通式定义的):

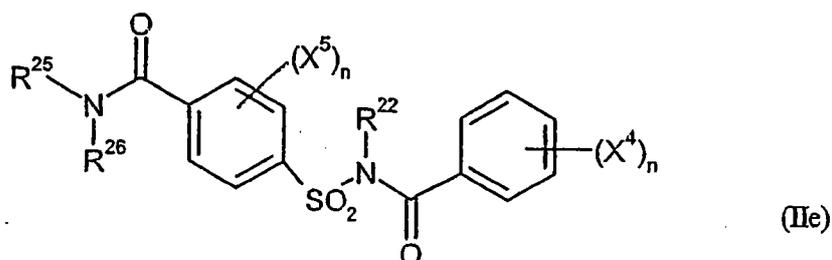
[0302] 通式 (II d) 化合物

[0303]



[0304] 或通式 (II e) 化合物

[0305]



[0306] 其中

[0307] n 表示 0 至 5 的数,

[0308] R^{22} 代表氢或 C_1-C_4 -烷基,

[0309] R^{23} 代表氢或 C_1-C_4 -烷基,

[0310] R^{24} 代表氢,或代表各自任选被氰基、卤素或 C_1-C_4 -烷氧基取代的 C_1-C_6 -烷基、 C_1-C_6 -烷氧基、 C_1-C_6 -烷硫基、 C_1-C_6 -烷基氨基或二(C_1-C_4 -烷基)氨基、或者代表各自任选被氰基、卤素或 C_1-C_4 -烷基取代的 C_3-C_6 -环烷基、 C_3-C_6 -环烷氧基、 C_3-C_6 -环烷硫基或 C_3-C_6 -环烷基氨基,

[0311] R^{25} 代表氢,或代表任选被氰基、羟基、卤素或 C_1-C_4 -烷氧基取代的 C_1-C_6 -烷基,或代表各自任选被氰基或者卤素取代的 C_3-C_6 -烯基或 C_3-C_6 -炔基,或代表任选被氰基、卤素或 C_1-C_4 -烷基取代的 C_3-C_6 -环烷基,

[0312] R^{26} 代表氢,或代表任选被氰基、羟基、卤素或 C_1-C_4 -烷氧基取代的 C_1-C_6 -烷基,或代表各自任选被氰基或卤素取代的 C_3-C_6 -烯基或 C_3-C_6 -炔基,或代表任选被氰基、卤素或 C_1-C_4 -烷基取代的 C_3-C_6 -环烷基,或代表任选被硝基、氰基、卤素、 C_1-C_4 -烷基、 C_1-C_4 -卤代烷基、 C_1-C_4 -烷氧基或 C_1-C_4 -卤代烷氧基取代的苯基,或者与 R^{25} 一起表示各自任选被 C_1-C_4 -烷基取代的 C_2-C_6 -烷二基或 C_2-C_5 -氧杂烷二基,

[0313] X^4 代表硝基、氰基、羧基、氨基甲酰基、甲酰基、氨基磺酰基、羟基、氨基、卤素、 C_1-C_4 -烷基、 C_1-C_4 -卤代烷基、 C_1-C_4 -烷氧基或 C_1-C_4 -卤代烷氧基,和

[0314] X^5 代表硝基、氰基、羧基、氨基甲酰基、甲酰基、氨基磺酰基、羟基、氨基、卤素、 C_1-C_4 -烷基、 C_1-C_4 -卤代烷基、 C_1-C_4 -烷氧基或 C_1-C_4 -卤代烷氧基。

[0315] 式 (I) 提供了本发明化合物的通式定义。上下文中所提及的结构式中给出的优选取代基或基团的范围将在下面进行举例说明:

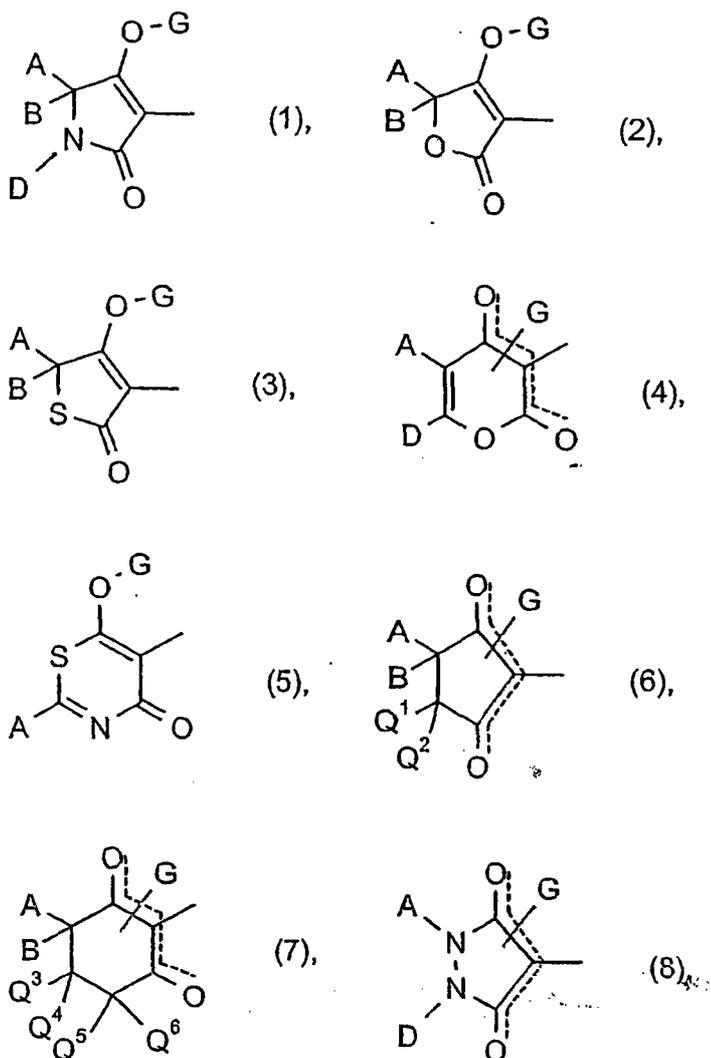
[0316] W 优选代表 C_1-C_6 -烷氧基, C_1-C_6 -卤代烷氧基, C_1-C_4 -烷氧基- C_2-C_4 -烷氧基, C_1-C_4 -烷氧基-二- C_2-C_4 -烷氧基,或代表 C_3-C_6 -环烷基- C_1-C_3 -烷二基氧基,其任选被氟,氯, C_1-C_3 -烷基或 C_1-C_3 -烷氧基一取代至三取代以及环中的一个亚甲基可任选被氧或硫间断,

[0317] X 优选代表 C_1-C_6 -烷基,

[0318] Y 优选代表氯,溴或碘,

[0319] CKE 优选代表下列基团之一

[0320]



[0321] A 优选代表氢,或代表各自任选被卤素取代的 C_1-C_{12} -烷基, C_3-C_8 -烯基, C_1-C_{10} -烷氧基 $-C_1-C_8$ -烷基或 C_1-C_{10} -烷硫基 $-C_1-C_6$ -烷基,或代表 C_3-C_8 -环烷基,所述环烷基中的一个环原子或不直接相邻的两个环原子任选被氧和/或硫替换并且任选被卤素, C_1-C_6 -烷基或 C_1-C_6 -烷氧基取代,或代表各自任选被卤素, C_1-C_6 -烷基, C_1-C_6 -卤代烷基, C_1-C_6 -烷氧基, C_1-C_6 -卤代烷氧基,氰基或硝基取代的苯基,萘基,具有 5-6 个环原子的杂芳基(例如咪喃基,吡啶基,咪唑基,三唑基,吡唑基,噻啶基,噻唑基或噻吩基),苯基 $-C_1-C_6$ -烷基或萘基 $-C_1-C_6$ -烷基,

[0322] B 优选代表氢, C_1-C_{12} -烷基或 C_1-C_8 -烷氧基 $-C_1-C_6$ -烷基,或

[0323] A, B 与它们所键合的碳原子一起优选代表饱和的 C_3-C_{10} -环烷基或不饱和的 C_5-C_{10} -环烷基,上述环烷基中的一个环原子任选被氧或硫替换以及所述环烷基任选被 C_1-C_8 -烷基, C_3-C_{10} -环烷基, C_1-C_8 -卤代烷基, C_1-C_8 -烷氧基, C_1-C_8 -烷硫基,卤素或苯基一取代或二取代,或

[0324] A, B 与它们所键合的碳原子一起优选代表被亚烷基二基取代的 C_3-C_6 -环烷基,所述的亚烷基二基任选被 C_1-C_4 -烷基取代并任选含有一或两个不直接相邻的氧和/或硫原子,或者代表被亚烷基二氧基或亚烷基二硫基取代的 C_3-C_6 -环烷基,亚烷基二氧基或亚烷基二硫基这类基团与其所键合的碳原子一起形成另外的五至八元环,或

[0325] A, B 与它们所键合的碳原子一起优选代表 C_3-C_8 -环烷基或 C_5-C_8 -环烯基,其中两

个取代基与它们所键合的碳原子一起代表 C₂-C₆- 烷二基, C₂-C₆- 烯二基或 C₄-C₆- 烷二烯二基, 所述的环烷基或环烯基的一个亚甲基任选被氧或硫替换以及 C₂-C₆ 烷二基, C₂-C₆ 烯二基或 C₄-C₆ 烷二烯二基各自任选被 C₁-C₆- 烷基, C₁-C₆- 烷氧基或卤素取代,

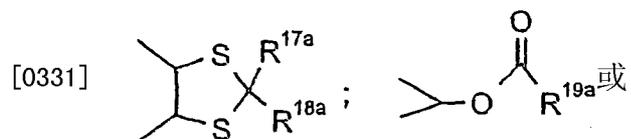
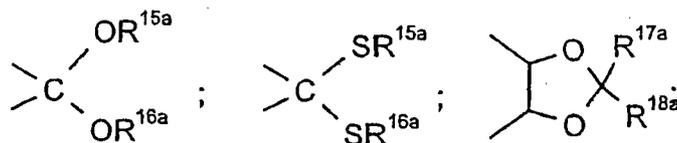
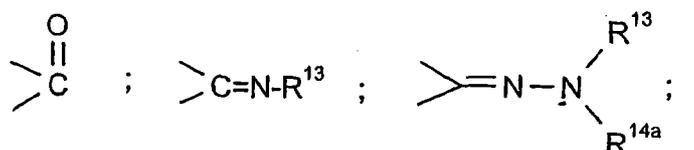
[0326] D 优选代表氢, 或代表各自任选被卤素取代的 C₁-C₁₂- 烷基, C₃-C₈- 烯基, C₃-C₈- 炔基, C₁-C₁₀- 烷氧基 -C₂-C₈- 烷基, 或代表 C₃-C₈- 环烷基, 该环烷基的环原子任选被氧或硫替换并任选被卤素, C₁-C₄- 烷基, C₁-C₄- 烷氧基或 C₁-C₄- 卤代烷基取代, 或代表苯基, 具有 5 或 6 个环原子的杂芳基 (例如咪喃基, 咪唑基, 吡啶基, 噻唑基, 吡唑基, 嘧啶基, 吡咯基, 噻吩基或三唑基), 苯基 -C₁-C₆- 烷基或具有 5 或 6 个环原子的 (例如咪喃基, 咪唑基, 吡啶基, 噻唑基, 吡唑基, 嘧啶基, 吡咯基, 噻吩基或三唑基) 杂芳基 -C₁-C₆- 烷基, 它们各自任选被卤素, C₁-C₆- 烷基, C₁-C₆- 卤代烷基, C₁-C₆- 烷氧基, C₁-C₆- 卤代烷氧基, 氰基或硝基取代, 或

[0327] A 和 D 一起优选代表各自任选取代的 C₃-C₆- 烷二基或 C₃-C₆- 烯二基, 其中一个亚甲基任选被羰基, 氧或硫替换, 以及

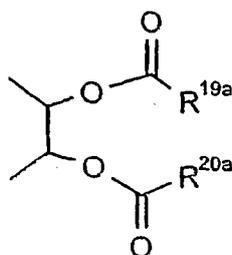
[0328] 适合的取代基各自为:

[0329] 卤素, 羟基, 巯基, 或各自任选被卤素取代的 C₁-C₁₀- 烷基, C₁-C₆- 烷氧基, C₁-C₆- 烷硫基, C₃-C₇- 环烷基, 苯基或苄氧基; 或另一个 C₃-C₆- 烷二基, C₃-C₆- 烯二基或任选被 C₁-C₆- 烷基取代的丁二烯基或者其中两个相邻取代基与它们所键合的碳原子一起任选形成另一饱和或不饱和的具有 5 或 6 个环原子的环 (式 (I-1) 化合物的情况下, A 和 D 将与它们所键合的原子一起代表例如基团 AD-1 至 AD-10, 这将在下文详述), 所述的环可含有氧或硫, 或任选含有下列基团之一

[0330]



[0332]



[0333] 或

[0334] A 和 Q¹ 一起优选代表 C₃-C₆- 烷二基或 C₄-C₆- 烯二基, 它们各自任选被选自下列一

基 $-C_1-C_8-$ 烷基, C_1-C_8- 烷硫基 $-C_1-C_8-$ 烷基或聚 $-C_1-C_8-$ 烷氧基 C_1-C_8- 烷基, 或者代表 C_3-C_8- 环烷基, 其中任选一个或多个 (优选至多两个) 不直接相邻的环原子被氧和 / 或硫替换以及任选被卤素, C_1-C_6- 烷基或 C_1-C_6- 烷氧基取代,

[0350] 或者代表苯基, 所述苯基任选被卤素, 氰基, 硝基, C_1-C_6- 烷基, C_1-C_6- 烷氧基, C_1-C_6- 卤代烷基, C_1-C_6- 卤代烷氧基, C_1-C_6- 烷硫基或 C_1-C_6- 烷基磺酰基取代,

[0351] 或者代表任选被卤素, 硝基, 氰基, C_1-C_6- 烷基, C_1-C_6- 烷氧基, C_1-C_6- 卤代烷基或 C_1-C_6- 卤代烷氧基取代的苯基 $-C_1-C_6-$ 烷基,

[0352] 或代表任选被卤素或 C_1-C_6- 烷基取代的 5- 或 6- 元杂芳基 (例如吡唑基, 噁唑基, 吡啶基, 嘧啶基, 呋喃基或噻吩基),

[0353] 或代表任选被卤素或 C_1-C_6- 烷基取代的苯氧基 $-C_1-C_6-$ 烷基, 或

[0354] 或代表任选被卤素, 氨基或 C_1-C_6- 烷基取代的 5- 或 6- 元杂芳氧基 $-C_1-C_6-$ 烷基 (例如吡啶氧基 $-C_1-C_6-$ 烷基, 嘧啶氧基 $-C_1-C_6-$ 烷基或噁唑氧基 $-C_1-C_6-$ 烷基)

[0355] R^2 优选代表各自任选被卤素取代的 $C_1-C_{20}-$ 烷基, $C_2-C_{20}-$ 烯基, C_1-C_8- 烷氧基 $-C_2-C_8-$ 烷基或聚 $-C_1-C_8-$ 烷氧基 $-C_2-C_8-$ 烷基,

[0356] 或任选被卤素, C_1-C_6- 烷基或 C_1-C_6- 烷氧基取代的 C_3-C_8- 环烷基, 或

[0357] 苯基或苄基, 它们各自任选被卤素, 氰基, 硝基, C_1-C_6- 烷基, C_1-C_6- 烷氧基, C_1-C_6- 卤代烷基或 C_1-C_6- 卤代烷氧基取代,

[0358] R^3 优选代表任选被卤素取代的 C_1-C_8- 烷基, 或代表苯基或苄基, 它们各自任选被卤素, C_1-C_6- 烷基, C_1-C_6- 烷氧基, C_1-C_4- 卤代烷基, C_1-C_4- 卤代烷氧基, 氰基或硝基取代,

[0359] R^4 和 R^5 优选各自独立地代表各自任选被卤素取代的 C_1-C_8- 烷基, C_1-C_8- 烷氧基, C_1-C_8- 烷基氨基, 二- (C_1-C_8- 烷基) 氨基, C_1-C_8- 烷硫基, C_2-C_8- 烯硫基或 C_3-C_7- 环烷硫基, 或代表苯基, 苯氧基或苯硫基, 它们各自任选被卤素, 硝基, 氰基, C_1-C_4- 烷氧基, C_1-C_4- 卤代烷氧基, C_1-C_4- 烷硫基, C_1-C_4- 卤代烷硫基, C_1-C_4- 烷基或 C_1-C_4- 卤代烷基取代,

[0360] R^6 和 R^7 各自独立地优选代表氢, 或各自任选被卤素取代的 C_1-C_8- 烷基, C_3-C_8- 环烷基, C_1-C_8- 烷氧基, C_3-C_8- 烯基或 C_1-C_8- 烷氧基 $-C_1-C_8-$ 烷基, 或代表任选被卤素, C_1-C_8- 卤代烷基, C_1-C_8- 烷基或 C_1-C_8- 烷氧基取代的苯基, 或代表任选被卤素, C_1-C_8- 烷基, C_1-C_8- 卤代烷基或 C_1-C_8- 烷氧基取代的苄基, 或一起代表 C_3-C_6- 亚烷基, 该亚烷基任选被 C_1-C_4- 烷基取代并且其中一个碳原子任选被氧或硫替换,

[0361] R^{13} 优选代表氢, 各自任选被卤素取代的 C_1-C_8- 烷基或 C_1-C_8- 烷氧基, 代表 C_3-C_8- 环烷基, 其中一个亚甲基任选被氧或硫替换以及任选被卤素, C_1-C_4- 烷基或 C_1-C_4- 烷氧基取代, 或代表苯基, 苯基 $-C_1-C_4-$ 烷基或苯基 $-C_1-C_4-$ 烷氧基, 它们各自任选被卤素, C_1-C_6- 烷基, C_1-C_6- 烷氧基, C_1-C_4- 卤代烷基, C_1-C_4- 卤代烷氧基, 硝基或氰基取代,

[0362] R^{14a} 优选代表氢或 C_1-C_8- 烷基, 或

[0363] R^{13} 和 R^{14a} 一起优选代表 C_4-C_6- 烷二基,

[0364] R^{15a} 和 R^{16a} 相同或不同并优选代表 C_1-C_6- 烷基, 或

[0365] R^{15a} 和 R^{16a} 一起优选代表任选被 C_1-C_6- 烷基, C_1-C_6- 卤代烷基或苯基取代的 C_2-C_4- 烷二基, 所述苯基任选被卤素, C_1-C_6- 烷基, C_1-C_4- 卤代烷基, C_1-C_6- 烷氧基, C_1-C_4- 卤代烷氧基, 硝基或氰基取代,

[0366] R^{17a} 和 R^{18a} 各自独立地优选代表氢, 任选被卤素取代的 C_1-C_8- 烷基, 或任选被卤素,

C_1-C_6 -烷基, C_1-C_6 -烷氧基, C_1-C_4 -卤代烷基, C_1-C_4 -卤代烷氧基, 硝基或氰基取代的苯基, 或 [0367] R^{17a} 和 R^{18a} 与它们所键合的碳原子一起优选代表羰基或 C_5-C_7 -环烷基, 其中一个亚甲基任选被氧或硫替换以及任选被卤素, C_1-C_4 -烷基或 C_1-C_4 -烷氧基取代,

[0368] R^{19a} 和 R^{20a} 各自独立地优选代表 C_1-C_{10} -烷基, C_2-C_{10} -烯基, C_1-C_{10} -烷氧基, C_1-C_{10} -烷基氨基, C_3-C_{10} -烯基氨基, 二- $(C_1-C_{10}$ -烷基)氨基或二- $(C_3-C_{10}$ -烯基)氨基。

[0369] 作为优选已提及的基团定义中, 卤素代表氟, 氯, 溴和碘, 特别是氟, 氯和溴。

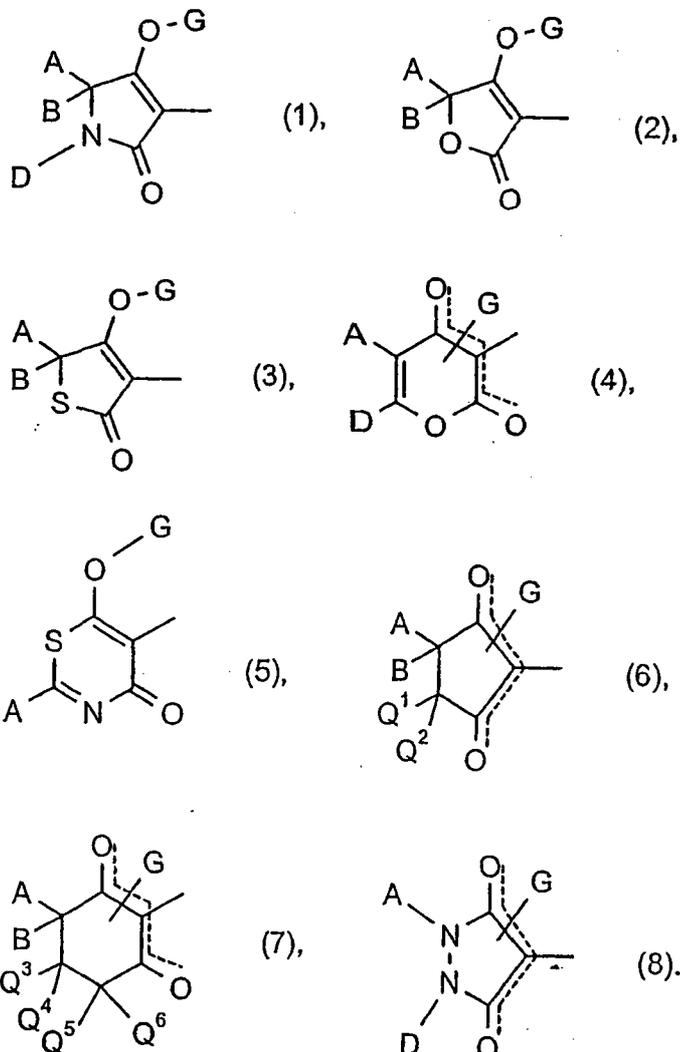
[0370] W 特别优选代表 C_1-C_4 -烷氧基, C_1-C_4 -卤代烷氧基, C_1-C_3 -烷氧基- C_2-C_3 -烷氧基, C_1-C_2 -烷氧基-双- C_2-C_3 -烷氧基或 C_3-C_6 -环烷基- C_1-C_2 -烷二基氧基, 其环中的一个亚甲基可任选被氧间断,

[0371] X 特别优选代表 C_1-C_3 -烷基,

[0372] Y 特别优选代表氯或溴,

[0373] CKE 特别优选代表下列基团之一

[0374]



[0375] A 特别优选代表氢, 或代表各自任选被氟或氯一至三取代的 C_1-C_6 -烷基, C_1-C_4 -烷氧基- C_1-C_2 -烷基, 或代表任选被 C_1-C_2 -烷基或 C_1-C_2 -烷氧基一或二取代的 C_3-C_6 -环烷基, 或 (排除式 (I-3), (I-4), (I-6) 和 (I-7) 化合物的情况) 代表各自任选被氟, 氯, 溴, C_1-C_4 -烷基, C_1-C_2 -卤代烷基, C_1-C_4 -烷氧基, C_1-C_2 -卤代烷氧基, 氰基或硝基一或二取代的

苯基或苄基,

[0376] B 特别优选代表氢, C_1-C_4 -烷基或 C_1-C_2 -烷氧基- C_1-C_2 -烷基, 或

[0377] A, B 与它们所键合的碳原子一起特别优选代表饱和或不饱和的 C_5-C_7 -环烷基, 所述环烷基中的一个环原子任选被氧或硫替换以及所述环烷基任选被 C_1-C_6 -烷基, 三氟甲基或 C_1-C_6 -烷氧基一或二取代, 条件是在这种情况下, Q^3 特别优选代表氢或甲基, 或

[0378] A, B 与它们所键合的碳原子一起特别优选代表任选被亚烷二基取代的 C_5-C_6 -环烷基, 所述的亚烷二基任选含有一个或两个彼此不直接相邻的氧或硫原子以及任选被甲基或乙基取代, 或者代表被亚烷基二氧基或亚烷基二硫基取代的 C_5-C_6 -环烷基, 亚烷基二氧基或亚烷基二硫基这类基团与其所键合的碳原子一起形成另外的五或六元环, 条件是在这种情况下, Q^3 特别优选代表氢或甲基, 或

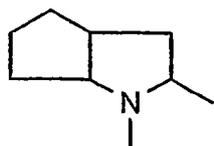
[0379] A, B 与它们所键合的碳原子一起特别优选代表 C_3-C_6 -环烷基或 C_5-C_6 -环烯基, 其中两个取代基与它们所键合的碳原子一起代表各自任选被 C_1-C_2 -烷基或 C_1-C_2 -烷氧基取代的 C_2-C_4 -烷二基, C_2-C_4 -烯二基或丁二烯二基, 条件是在这种情况下, Q^3 特别优选代表氢或甲基,

[0380] D 特别优选代表氢, 或代表各自任选被氟一至三取代的 C_1-C_6 -烷基, C_3-C_6 -烯基, C_1-C_4 -烷氧基- C_2-C_3 -烷基, 或代表 C_3-C_6 -环烷基, 该环烷基任选被 C_1-C_4 -烷基, C_1-C_4 -烷氧基或 C_1-C_2 -卤代烷基一或二取代以及其中一个亚甲基任选被氧替换, 或(排除式(I-1)化合物的情况)代表苯基或吡啶基, 它们各自任选被氟, 氯, 溴, C_1-C_4 -烷基, C_1-C_4 -卤代烷基, C_1-C_4 -烷氧基或 C_1-C_4 -卤代烷氧基一或二取代, 或

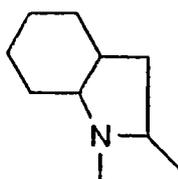
[0381] A 和 D 一起特别优选代表 C_3-C_5 -烷二基, 该烷二基任选被一或二取代以及其中一个亚甲基可被羰基(不包括式(I-1)化合物的情况), 氧或硫替换, 作为适合的取代基是 C_1-C_2 -烷基或 C_1-C_2 -烷氧基, 或

[0382] A 和 D(式(I-1)化合物的情况下)与它们所键合的原子一起代表下列基团 AD-1 至 AD-10 之一

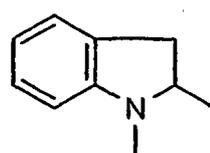
[0383]



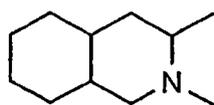
AD-1



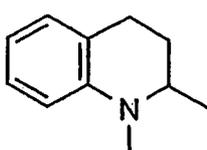
AD-2



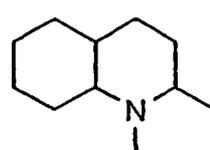
AD-3



AD-4

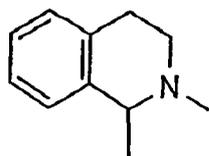


AD-5

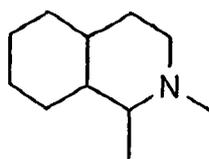


AD-6

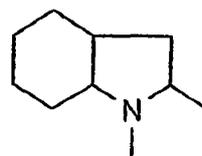
[0384]



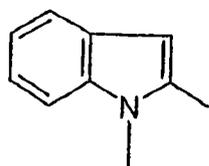
AD-7



AD-8



AD-9



AD-10

[0385] 或

[0386] A 和 Q¹ 一起特别优选代表 C₃-C₄- 烷基, 各自任选被选自 C₁-C₂- 烷基或 C₁-C₂- 烷氧基的相同或不同取代基一或二取代, 或

[0387] Q¹ 特别优选代表氢,

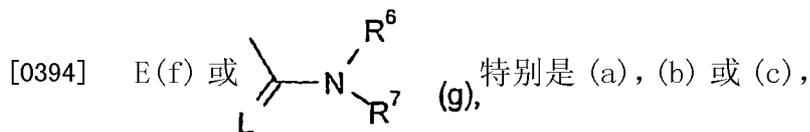
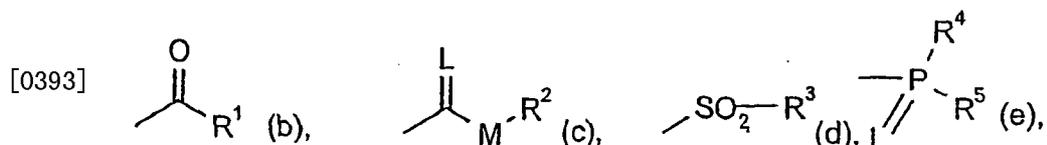
[0388] Q² 特别优选代表氢,

[0389] Q⁴, Q⁵ 和 Q⁶ 特别优选各自独立地代表氢或 C₁-C₃- 烷基,

[0390] Q³ 特别优选代表氢, C₁-C₄- 烷基或任选被甲基或甲氧基一或二取代的 C₃-C₆- 环烷基, 或

[0391] Q³ 和 Q⁴ 特别优选与它们所键合的碳原子一起代表饱和的 C₅-C₆ 环, 该环任选被 C₁-C₂- 烷基或 C₁-C₂- 烷氧基取代以及其中一个环原子任选被氧或硫替换, 条件是, 这种情况下, A 特别优选代表氢或甲基, 或

[0392] G 特别优选代表氢 (a) 或下列基团之一



[0395] 其中

[0396] E 代表金属离子等价物或铵离子,

[0397] L 代表氧或硫以及

[0398] M 代表氧或硫。

[0399] R¹ 特别优选代表各自任选被氟或氯一至三取代的 C₁-C₈- 烷基, C₂-C₁₈- 烯基, C₁-C₄- 烷氧基 -C₁-C₂- 烷基, C₁-C₄- 烷硫基 -C₁-C₂- 烷基, 或代表 C₃-C₆- 环烷基, 所述环烷基任选被氟, 氯, C₁-C₂- 烷基或 C₁-C₂- 烷氧基一或二取代以及其中一个或两个不直接相邻的环原子任选被氧替换,

[0400] 或者代表苯基,所述苯基任选被氟,氯,溴,氰基,硝基, C_1-C_4 -烷基, C_1-C_4 -烷氧基, C_1-C_2 -卤代烷基或 C_1-C_2 -卤代烷氧基一或二取代,

[0401] R^2 特别优选代表各自任选被氟一至三取代的 C_1-C_8 -烷基, C_2-C_8 -烯基或 C_1-C_4 -烷氧基- C_2-C_4 -烷基,或

[0402] 或代表任选被 C_1-C_2 -烷基或 C_1-C_2 -烷氧基取代的 C_3-C_6 -环烷基,或

[0403] 代表苯基或苄基,它们各自任选被氟,氯,溴,氰基,硝基, C_1-C_4 -烷基, C_1-C_3 -烷氧基,三氟甲基或三氟甲氧基一或二取代,

[0404] R^3 特别优选代表任选被氟一至三取代的 C_1-C_6 -烷基,或代表苯基,所述苯基任选各自被氟,氯,溴, C_1-C_4 -烷基, C_1-C_4 -烷氧基,三氟甲基,三氟甲氧基,氰基或硝基一取代,

[0405] R^4 特别优选代表 C_1-C_6 -烷基, C_1-C_6 -烷氧基, C_1-C_6 -烷基氨基,二- $(C_1-C_6$ -烷基)氨基, C_1-C_6 -烷硫基, C_3-C_4 -烯硫基, C_3-C_6 -环烷硫基,或代表苯基,苯氧基或苯硫基,它们各自任选被氟,氯,溴,硝基,氰基, C_1-C_3 -烷氧基, C_1-C_3 -卤代烷氧基, C_1-C_3 -烷硫基, C_1-C_3 -卤代烷硫基, C_1-C_3 -烷基或三氟甲基一取代,

[0406] R^5 特别优选代表 C_1-C_6 -烷氧基或 C_1-C_6 -烷硫基,

[0407] R^6 特别优选代表氢, C_1-C_6 -烷基, C_3-C_6 -环烷基, C_1-C_6 -烷氧基, C_3-C_6 -烯基, C_1-C_6 -烷氧基- C_1-C_4 -烷基,或代表任选被氟,氯,溴,三氟甲基, C_1-C_4 -烷基或 C_1-C_4 -烷氧基一取代的苯基,或代表任选被氟,氯,溴, C_1-C_4 -烷基,三氟甲基或 C_1-C_4 -烷氧基一取代的苄基,

[0408] R^7 特别优选代表 C_1-C_6 -烷基, C_3-C_6 -烯基或 C_1-C_6 -烷氧基- C_1-C_4 -烷基,

[0409] R^6 和 R^7 一起特别优选代表 C_4-C_5 -亚烷基,该亚烷基任选被甲基或乙基取代并且其中一个亚甲基任选被氧或硫替换。

[0410] 作为特别优选提及的基团的定义中,卤素代表氟,氯和溴,特别是氟和氯。

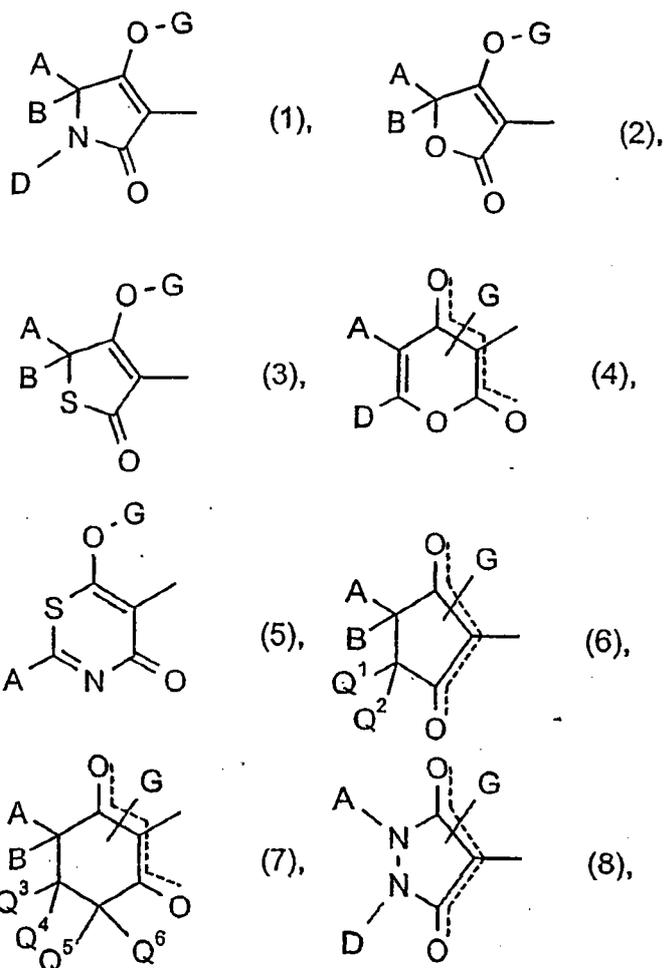
[0411] W 更特别优选代表甲氧基,乙氧基,正丙氧基,异丙氧基,正丁氧基,异丁氧基,仲丁氧基,甲氧基-乙基氧基,乙氧基-乙基氧基,环丙基-甲氧基,环戊基-甲氧基或环己基-甲氧基,

[0412] X 更特别优选代表甲基或乙基,

[0413] Y 更特别优选代表氯或溴,

[0414] CKE 更特别优选代表下列基团之一

[0415]



[0416] A 更特别优选代表氢,或代表各自任选被氟一至三取代的 C_1-C_4 -烷基或 C_1-C_2 -烷氧基- C_1-C_2 -烷基,或代表环丙基,环戊基或环己基,以及仅在式 (I-5) 化合物的情况下代表苯基,所述苯基任选各自被氟,氯,溴,甲基,乙基,正丙基,异丙基,甲氧基,乙氧基,三氟甲基,三氟甲氧基,氰基或硝基取代,

[0417] B 更特别优选代表氢,甲基或乙基,或

[0418] A, B 与它们所键合的碳原子一起更特别优选代表饱和的 C_5-C_6 -环烷基,所述环烷基中的一个环原子任选被氧或硫替换以及所述环烷基任选被甲基,乙基,丙基,异丙基,三氟甲基,甲氧基,乙氧基,丙氧基或丁氧基一取代,条件是在这种情况下, Q^3 更特别优选代表氢,或

[0419] A, B 与它们所键合的碳原子一起更特别优选代表 C_6 -环烷基,该环烷基任选被含有两个不直接相邻的氧原子的亚烷二氧基取代,条件是在这种情况下, Q^3 更特别优选代表氢,或

[0420] A, B 与它们所键合的碳原子一起更特别优选代表 C_5-C_6 -环烷基或 C_5-C_6 -环烯基,其中两个取代基与它们所键合的碳原子一起代表 C_2-C_4 -烷二基或 C_2-C_4 -烯二基或丁二烯二基,条件是在这种情况下, Q^3 更特别优选代表氢,

[0421] D 更特别优选代表氢,或代表各自任选被氟一至三取代的 C_1-C_4 -烷基, C_3-C_4 -烯基, C_1-C_4 -烷氧基- C_2-C_3 -烷基,或代表环丙基,环戊基或环己基,或(排除式 (I-1) 化合物的情况)代表苯基或吡啶基,它们各自任选被氟,氯,甲基,乙基,正丙基,异丙基,甲氧基,乙氧基或三氟甲基一取代,

[0422] 或

[0423] A 和 D 一起更特别优选代表 C₃-C₅- 烷二基, 该烷二基任选被甲基或甲氧基一取代以及其中一个碳原子任选被氧或硫替换, 或代表基团 AD-1,

[0424] A 和 Q¹ 一起更特别优选代表任选被甲基或甲氧基一或二取代的 C₃-C₄- 烷二基, 或

[0425] Q¹ 更特别优选代表氢,

[0426] Q² 更特别优选代表氢,

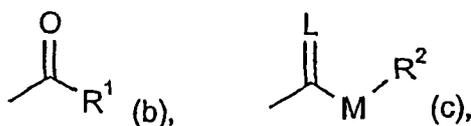
[0427] Q⁴, Q⁵ 和 Q⁶ 更特别优选各自独立地代表氢或甲基,

[0428] Q³ 更特别优选代表氢, 甲基, 乙基或丙基, 或

[0429] Q³ 和 Q⁴ 与它们所键合的碳原子一起更特别优选代表任选被甲基或甲氧基一取代的饱和 C₅-C₆ 环, 条件是这种情况下, A 更特别优选代表氢,

[0430] G 更特别优选代表氢 (a) 或下列基团之一

[0431]



[0432] -SO₂-R³ (d) 或 E (f),

[0433] 其中

[0434] L 代表氧或硫,

[0435] M 代表氧或硫以及

[0436] E 代表铵离子,

[0437] R¹ 更特别优选代表 C₁-C₆- 烷基, C₂-C₁₇- 烯基, C₁-C₂- 烷氧基 -C₁- 烷基, C₁-C₂- 烷硫基 -C₁- 烷基, 或代表环丙基或环己基, 它们各自任选被氟, 氯, 甲基或甲氧基一取代,

[0438] 或者代表苯基, 所述苯基任选被氟, 氯, 溴, 氰基, 硝基, 甲基, 甲氧基, 三氟甲基或三氟甲氧基一取代,

[0439] R² 更特别优选代表各自任选被氟一取代的 C₁-C₈- 烷基, C₂-C₆- 烯基或 C₁-C₄- 烷氧基 -C₂-C₃- 烷基, 苯基或苄基,

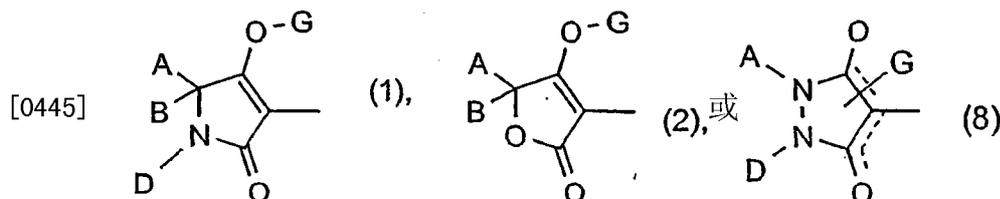
[0440] R³ 更特别优选代表 C₁-C₈- 烷基。

[0441] W 尤其代表甲氧基, 乙氧基, 正丙氧基, 异丙氧基, 正丁氧基, 异丁氧基, 仲丁氧基, 甲氧基 - 乙基氧基, 乙氧基 - 乙基氧基或环丙基甲氧基,

[0442] X 尤其代表甲基或乙基,

[0443] Y 尤其代表氯,

[0444] CKE 尤其代表下列基团之一



[0446] A 尤其代表氢, 甲基, 乙基, 环丙基, 异丙基, 正丙基, 异丁基, 正丁基, 叔丁基或仲丁基 (特别是氢, 甲基或乙基),

[0447] B 尤其代表氢, 甲基或乙基,

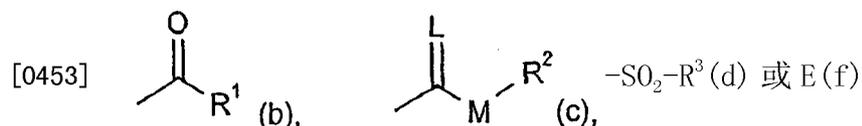
[0448] A, B 与它们所键合的碳原子一起尤其代表饱和的 C₅-C₆- 环烷基, 所述环烷基中的一个环原子任选被氧替换以及所述环烷基任选被甲基, 甲氧基, 乙氧基, 正丙氧基, 正丁氧基或三氟甲基一取代 (特别是甲基或甲氧基),

[0449] D 尤其代表氢, 甲基, 乙基, 异丙基, 环丙基或环己基,

[0450] 或

[0451] A 和 D 一起尤其代表 C₃-C₅- 烷二基或基团 AD-1,

[0452] G 尤其代表氢 (a) 或下列基团之一



[0454] 其中

[0455] L 代表氧,

[0456] M 代表氧以及

[0457] E 代表铵离子 (N⁺(C₆H₁₃)₄),

[0458] R¹ 尤其代表 C₁-C₈- 烷基, C₁-C₂- 烷氧基 -C₁- 烷基或 C₂-C₁₇- 烯基,

[0459] R² 尤其代表 C₁-C₈- 烷基或 C₂-C₆- 烯基,

[0460] R³ 尤其代表 C₁-C₄- 烷基。

[0461] 如果需要, 上面给出的一般或已提及的优选范围的基团定义或举例可以互相组合, 即还可以包括各自的范围和优选范围之间的组合。这既适用于终产物, 也类似地适用于母体和中间体。

[0462] 本发明优选包含上述作为优选给出的定义的相互组合的式 (I) 化合物。

[0463] 本发明特别优选包含上述作为特别优选给出的定义的相互组合的式 (I) 化合物。

[0464] 本发明更特别优选包含上述作为更特别优选给出的定义的相互组合的式 (I) 化合物。

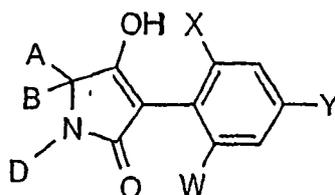
[0465] 具有上述以“尤其”给出的定义的相互组合的式 (I) 化合物是本发明尤其优选的化合物。

[0466] 饱和或不饱和的烃基, 如烷基, 烷二基或烯基, 还包括与杂原子结合, 例如在烷氧基中, 只要可能各自可以为直链或支链。

[0467] 除非另有说明, 任选取代的基团可以是一或多取代的, 其中在多取代的情况下取代基可以相同或不同。

[0468] 除了在制备实施例中给出的化合物外, 还可逐一提及的式 (I-1-a) 化合物是下列化合物:

[0469]



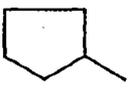
[0470] 表 1: W = OCH₃, X = CH₃, Y = Cl。

[0471]

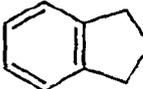
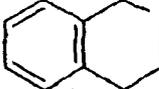
A	B	D
CH ₃	H	H
C ₂ H ₅	H	H
C ₃ H ₇	H	H
i-C ₃ H ₇	H	H
C ₄ H ₉	H	H
i-C ₄ H ₉	H	H
s-C ₄ H ₉	H	H
t-C ₄ H ₉	H	H
CH ₃	CH ₃	H
C ₂ H ₅	CH ₃	H
C ₃ H ₇	CH ₃	H
i-C ₃ H ₇	CH ₃	H
C ₄ H ₉	CH ₃	H
i-C ₄ H ₉	CH ₃	H
s-C ₄ H ₉	CH ₃	H
t-C ₄ H ₉	CH ₃	H

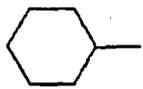
[0472] 表 1(续):

[0473]

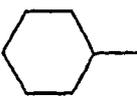
A	B	D
C_2H_5	C_2H_5	H
C_3H_7	C_3H_7	H
	CH_3	H
	CH_3	H
	CH_3	H
	$-(CH_2)_2-$	H
	$-(CH_2)_4-$	H
	$-(CH_2)_5-$	H
	$-(CH_2)_6-$	H
	$-(CH_2)_7-$	H
	$-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$	H
	$-CH_2-O-(CH_2)_3-$	H
	$-(CH_2)_2-S-(CH_2)_2-$	H
	$-CH_2-CHCH_3-(CH_2)_3-$	H
	$-(CH_2)_2-CHCH_3-(CH_2)_2-$	H
	$-(CH_2)_2-CHC_2H_5-(CH_2)_2-$	H
	$-(CH_2)_2-CHC_3H_7-(CH_2)_2-$	H
	$-(CH_2)_2-CHi-C_3H_7-(CH_2)_2-$	H
	$-(CH_2)_2-CHOCH_3-(CH_2)_2-$	H
	$-(CH_2)_2-CHOC_2H_5-(CH_2)_2-$	H
	$-(CH_2)_2-CHOC_3H_7-(CH_2)_2-$	H

[0474] 表1(续):

A	B	D
	$-(\text{CH}_2)_2-\text{CHO}-i-\text{C}_3\text{H}_7-(\text{CH}_2)_2-$	H
	$-(\text{CH}_2)_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-(\text{CH}_2)_2-$	H
	$-\text{CH}_2-(\text{CHCH}_3)_2-(\text{CH}_2)_2-$	H
	$ \begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}- \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{CH}_2 \end{array} $	H
[0475]	$ \begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH} \quad \text{---} \quad \text{CH}-\text{CH}_2- \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad (\text{CH}_2)_4 \end{array} $	H
	$ \begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH} \quad \text{---} \quad \text{CH}-(\text{CH}_2)_2- \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad (\text{CH}_2)_3 \end{array} $	H
		H
		H
	$-(\text{CH}_2)_3-$	H
	$-(\text{CH}_2)_4-$	H
	$-\text{CH}_2-\text{CHCH}_3-\text{CH}_2-$	H
[0476]	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CHCH}_3-$	H
	$-\text{CH}_2-\text{CHCH}_3-\text{CHCH}_3-$	H
	$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OCH}_3)-\text{CH}_2-$	H
[0477]		

A	D	B
	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$	H
	$-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\text{C}}\text{H}-\text{CH}-\text{CH}_2-$	H
	$-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-$	H
	$-\text{CH}_2-\text{S}-(\text{CH}_2)_2-$	H
	$-(\text{CH}_2)_2-\text{S}-\text{CH}_2-$	H
	$-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}-$ $\quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup$ $\quad \quad \quad (\text{CH}_2)_3$	H
H	CH_3	H
H	C_2H_5	H
H	C_3H_7	H
H	<i>i</i> - C_3H_7	H
H		H
H		H
H		H
CH_3	CH_3	H
CH_3	C_2H_5	H
CH_3	C_3H_7	H
CH_3	<i>i</i> - C_3H_7	H
CH_3		H
CH_3		H

[0478]

A	D	B
CH ₃		H
	$ \begin{array}{c} -\text{CH}_2\text{CH}-\text{CH}- \\ \qquad \\ \text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_2 \end{array} $	H
C ₂ H ₅	CH ₃	H
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H

[0479] 表 2 :A, B 和 D 如表 1 中所示

[0480] W = OCH₃ ;X = CH₃ ;Y = Br

[0481] 表 3 :A, B 和 D 如表 1 中所示

[0482] W = OCH₃ ;X = C₂H₅ ;Y = Cl。

[0483] 表 4 :A, B 和 D 如表 1 中所示

[0484] W = OCH₃ ;X = C₂H₅ ;Y = Br。

[0485] 表 5 :A, B 和 D 如表 1 中所示

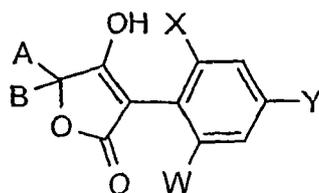
[0486] W = OC₂H₅ ;X = CH₃ ;Y = Cl。

[0487] 表 6 :A, B 和 D 如表 1 中所示

[0488] W = OC₂H₅ ;X = C₂H₅ ;Y = Cl。

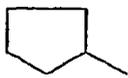
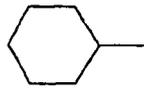
[0489] 除了在制备实施例中给出的化合物外,还可逐一提及的式 (I-2-a) 化合物是下列化合物 :

[0490]



[0491] 表 7 :W = OCH₃, X = CH₃, Y = Cl。

[0492]

A	B
CH ₃	H
C ₂ H ₅	H
C ₃ H ₇	H
i-C ₃ H ₇	H
C ₄ H ₉	H
i-C ₄ H ₉	H
s-C ₄ H ₉	H
t-C ₄ H ₉	H
CH ₃	CH ₃
C ₂ H ₅	CH ₃
C ₃ H ₇	CH ₃
i-C ₃ H ₇	CH ₃
C ₄ H ₉	CH ₃
i-C ₄ H ₉	CH ₃
s-C ₄ H ₉	CH ₃
t-C ₄ H ₉	CH ₃
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
C ₃ H ₇	C ₃ H ₇
	CH ₃
	CH ₃
	CH ₃
-(CH ₂) ₂ -	

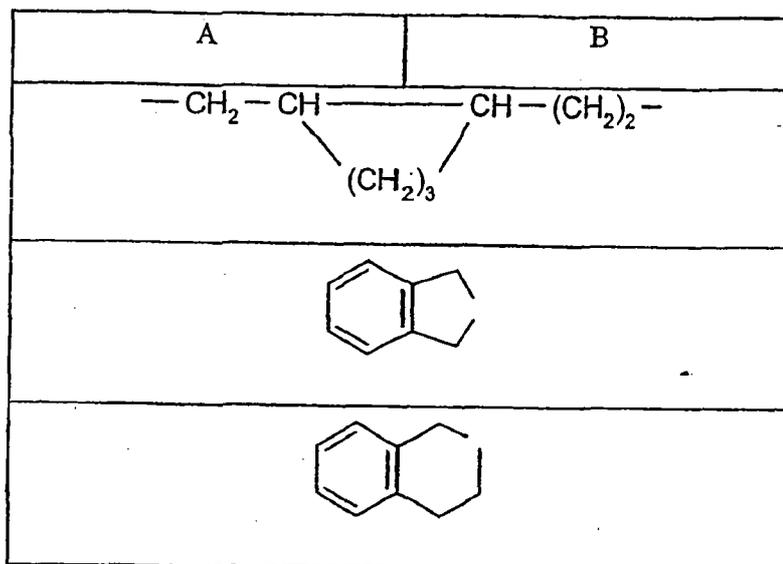
[0493] 表 7(续):

[0494]

A	B
$-(\text{CH}_2)_4-$	
$-(\text{CH}_2)_5-$	
$-(\text{CH}_2)_6-$	
$-(\text{CH}_2)_7-$	
$-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-$	
$-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-$	
$-(\text{CH}_2)_2-\text{S}-(\text{CH}_2)_2-$	
$-\text{CH}_2-\text{CHCH}_3-(\text{CH}_2)_3-$	
$-(\text{CH}_2)_2-\text{CHCH}_3-(\text{CH}_2)_2-$	
$(\text{CH}_2)_2-\text{CHC}_2\text{H}_5-(\text{CH}_2)_2-$	
$-(\text{CH}_2)_2-\text{CHC}_3\text{H}_7-(\text{CH}_2)_2-$	
$-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}-\text{C}_3\text{H}_7-(\text{CH}_2)_2-$	
$-(\text{CH}_2)_2-\text{CHOCH}_3-(\text{CH}_2)_2-$	
$-(\text{CH}_2)_2-\text{CHOC}_2\text{H}_5-(\text{CH}_2)_2-$	
$-(\text{CH}_2)_2-\text{CHOC}_3\text{H}_7-(\text{CH}_2)_2-$	
$-(\text{CH}_2)_2-\text{CHO}-i-\text{C}_3\text{H}_7-(\text{CH}_2)_2-$	
$-(\text{CH}_2)_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-(\text{CH}_2)_2-$	
$-\text{CH}_2-(\text{CHCH}_3)_2-(\text{CH}_2)_2-$	
$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}- \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \quad \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{CH}_2 \end{array}$	
$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_2- \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \quad \quad \diagup \\ \quad \quad \quad (\text{CH}_2)_4 \end{array}$	

[0495] 表 7(续):

[0496]



[0497] 表 8 :A 和 B 如表 7 中所示

[0498] W = OCH₃; X = CH₃; Y = Br。

[0499] 表 9 :A 和 B 如表 7 中所示

[0500] W = OCH₃; X = C₂H₅; Y = Cl。

[0501] 表 10 :A 和 B 如表 7 中所示

[0502] W = OCH₃; X = C₂H₅; Y = Br。

[0503] 表 11 :A 和 B 如表 7 中所示

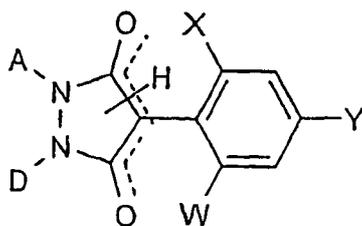
[0504] W = OC₂H₅; X = CH₃; Y = Cl。

[0505] 表 12 :A 和 B 如表 7 中所示

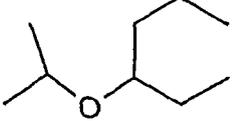
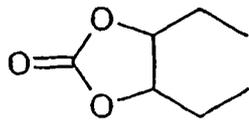
[0506] W = OC₂H₅; X = C₂H₅; Y = Cl。

[0507] 除在制备实施例中给出的化合物外,还可逐一提及下列式 (I-8-a) 化合物:

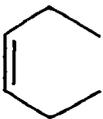
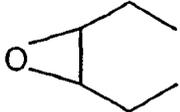
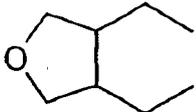
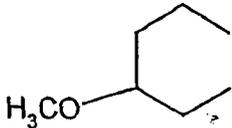
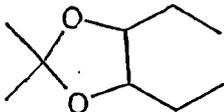
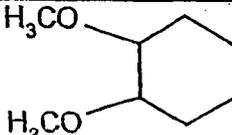
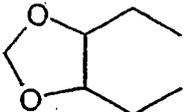
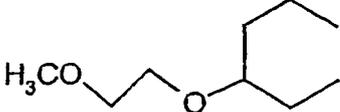
[0508]

[0509] 表 13 :W = OCH₃, X = CH₃, Y = Cl。

[0510]

A	D
CH ₃	CH ₃
CH ₃	-(CH ₂) ₂ OH-
CH ₃	-(CH ₂) ₂ OCH ₃ -
CH ₃	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -OCH ₃ -
-(CH ₂) ₂ -O-CH ₃ -	-(CH ₂) ₂ -O-CH ₃ -
-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -OCH ₃ -	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -OCH ₃ -
-(CH ₂) ₃ -	
-(CH ₂) ₄ -	
-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -	
	
	

[0511]

A	D
	
	
	
	
	
	
	
	

[0512] 表 14 :A 和 D 如表 13 所示

[0513] W = OCH₃ ;X = CH₃ ;Y = Br。

[0514] 表 15 :A 和 D 如表 13 所示

[0515] W = OCH₃ ;X = C₂H₅ ;Y = Cl。

[0516] 表 16 :A 和 D 如表 13 所示

[0517] W = OCH₃ ;X = C₂H₅ ;Y = Br。

[0518] 表 17 :A 和 D 如表 13 所示

[0519] $W = OC_2H_5$; $X = CH_3$; $Y = Cl$.

[0520] 表 18 :A 和 D 如表 13 所示

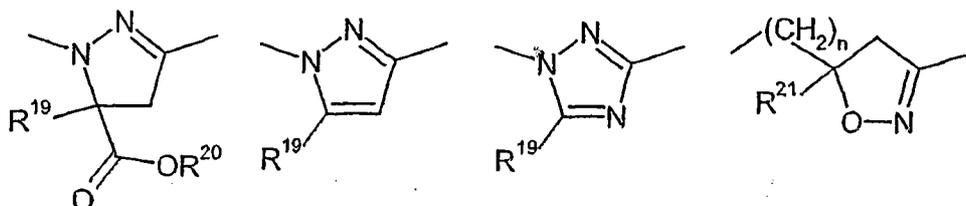
[0521] $W = OC_2H_5$; $X = C_2H_5$; $Y = Cl$.

[0522] 与式 (IIa), (IIb), (IIc), (IId) 和 (IIe) 的改善作物耐受性的化合物 (“除草安全剂”) 相关的上面所列基团的优选定义如下所述。

[0523] n 优选代表 0, 1, 2, 3 或 4 的数,

[0524] A^1 优选代表下列所示的二价杂环基团之一

[0525]



[0526] A^2 优选代表各自任选甲基、乙基、甲氧基羰基或乙氧基羰基取代的亚甲基或亚乙基,

[0527] R^{14} 优选代表羟基、巯基、氨基、甲氧基、乙氧基、正或异丙氧基、正-, 异-, 仲- 或叔丁氧基、甲硫基、乙硫基、正或异丙硫基、正-, 异-, 仲- 或叔丁硫基、甲基氨基、乙基氨基、正或异丙基氨基、正-, 异-, 仲- 或叔丁基氨基、二甲基氨基或二乙基氨基,

[0528] R^{15} 优选代表羟基、巯基、氨基、甲氧基、乙氧基、正或异丙氧基、正-, 异-, 仲- 或叔丁氧基、甲硫基、乙硫基、正或异丙硫基、正-, 异-, 仲- 或叔丁硫基、甲基氨基、乙基氨基、正或异丙基氨基、正-, 异-, 仲- 或叔丁基氨基、二甲基氨基或二乙基氨基,

[0529] R^{16} 优选代表各自任选被氟、氯和 / 或溴取代的甲基, 乙基, 正或异丙基,

[0530] R^{17} 优选代表氢, 或代表各自任选被氟和 / 或氯取代的甲基、乙基、正或异丙基、正-, 异-, 仲- 或叔丁基、丙烯基、丁烯基、丙炔基或丁炔基、甲氧基甲基、乙氧基甲基、甲氧基乙基、乙氧基乙基、二氧杂环戊烷基甲基、呋喃基、呋喃甲基、噻吩基、噻唑基、哌啶基, 或代表任选被氟, 氯, 甲基, 乙基, 正或异丙基, 正-, 异-, 仲- 或叔丁基取代的苯基,

[0531] R^{18} 优选代表氢、或代表各自任选被氟和 / 或氯取代的甲基、乙基、正或异丙基、正-, 异-, 仲- 或叔丁基、丙烯基、丁烯基、丙炔基或丁炔基、甲氧基甲基、乙氧基甲基、甲氧基乙基、乙氧基乙基、二氧杂环戊烷基甲基、呋喃基、呋喃甲基、噻吩基、噻唑基、哌啶基, 或代表任选被氟, 氯, 甲基, 乙基, 正或异丙基, 正-, 异-, 仲- 或叔丁基取代的苯基, 或者与 R^{17} 一起代表下列基团之一: $-CH_2-O-CH_2-CH_2-$ 和 $-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-$, 所列基团任选被甲基, 乙基, 呋喃基, 苯基, 稠合的苯环取代或被两个与其连接的碳原子一起形成 5- 或 6- 元碳环的取代基取代,

[0532] R^{19} 优选代表氢、氰基、氟、氯、溴, 或者代表各自任选被氟、氯和 / 或溴取代的甲基、乙基、正或异丙基、环丙基、环丁基、环戊基、环己基或苯基,

[0533] R^{20} 优选代表氢、或代表各自任选被羟基、氰基、氟、氯、甲氧基、乙氧基、正或异丙氧基取代的甲基、乙基、正或异丙基、正-, 异-, 仲- 或叔丁基,

[0534] R^{21} 优选代表氢、氰基、氟、氯、溴, 或者代表各自任选被氟、氯和 / 或溴取代的甲基、乙基、正或异丙基、正-, 异-, 仲- 或叔丁基、环丙基、环丁基、环戊基、环己基或苯基,

[0535] X^1 优选代表硝基、氰基、氟、氯、溴、甲基、乙基、正或异丙基、正-, 异-, 仲- 或叔丁基、二氟甲基、二氯甲基、三氟甲基、三氯甲基、氯二氟甲基、氟二氯甲基、甲氧基、乙氧基、正或异丙氧基、二氟甲氧基或三氟甲氧基,

[0536] X^2 优选代表氢、硝基、氰基、氟、氯、溴、甲基、乙基、正或异丙基、正-, 异-, 仲- 或叔丁基、二氟甲基、二氯甲基、三氟甲基、三氯甲基、氯二氟甲基、氟二氯甲基、甲氧基、乙氧基、正或异丙氧基、二氟甲氧基或三氟甲氧基,

[0537] X^3 优选代表氢、硝基、氰基、氟、氯、溴、甲基、乙基、正或异丙基、正-, 异-, 仲- 或叔丁基、二氟甲基、二氯甲基、三氟甲基、三氯甲基、氯二氟甲基、氟二氯甲基、甲氧基、乙氧基、正或异丙氧基、二氟甲氧基或三氟甲氧基,

[0538] R^{22} 优选代表氢、甲基、乙基、正或异丙基,

[0539] R^{23} 优选代表氢、甲基、乙基、正或异丙基,

[0540] R^{24} 优选代表氢, 或代表各自任选被氰基, 氟, 氯, 甲氧基, 乙氧基, 正或异丙氧基取代的甲基、乙基、正或异丙基、正-, 异-, 仲- 或叔丁基、甲氧基、乙氧基、正或异丙氧基、正-, 异-, 仲- 或叔丁氧基、甲硫基、乙硫基、正或异丙硫基、正-, 异-, 仲- 或叔丁硫基、甲基氨基、乙基氨基、正或异丙基氨基、正-, 异-, 仲- 或叔丁基氨基、二甲基氨基或二乙基氨基, 或者代表各自任选被氰基、氟、氯、溴、甲基、乙基、正或异丙基取代的环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环丙氧基、环丁氧基、环戊氧基、环己氧基、环丙硫基、环丁硫基、环戊硫基、环己硫基、环丙基氨基、环丁基氨基、环戊基氨基或环己基氨基,

[0541] R^{25} 优选代表氢, 或代表各自任选被氰基、羟基、氟、氯、甲氧基、乙氧基、正或异丙氧基取代的甲基、乙基、正或异丙基、正-, 异- 或仲丁基, 或代表各自任选被氰基、氟、氯或溴取代的丙烯基、丁烯基、丙炔基或丁炔基, 或者代表各自任选被氰基、氟、氯、溴、甲基、乙基、正或异丙基取代的环丙基、环丁基、环戊基或环己基,

[0542] R^{26} 优选代表氢, 或代表各自任选被氰基、羟基、氟、氯、甲氧基、乙氧基、正或异丙氧基取代的甲基、乙基、正或异丙基、正-, 异- 或仲丁基, 或代表各自任选被氰基、氟、氯或溴取代的丙烯基、丁烯基、丙炔基或丁炔基, 或代表各自任选被氰基、氟、氯、溴、甲基、乙基、正或异丙基取代的环丙基、环丁基、环戊基或环己基, 或代表任选硝基、氰基、氟、氯、溴、甲基、乙基、正或异丙基、正-, 异-, 仲- 或叔丁基、三氟甲基、甲氧基、乙氧基、正或异丙氧基、二氟甲氧基或三氟甲氧基取代的苯基, 或者与 R^{25} 一起表示各自任选被甲基或乙基取代的丁烷-1,4-二基(亚丙基(Trimethylen)), 戊烷-1,5-二基, 1-氧杂丁烷-1,4-二基或 3-氧杂戊烷-1,5-二基,

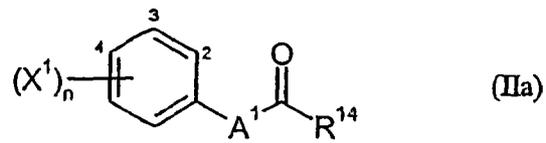
[0543] X^4 优选代表硝基、氰基、羧基、氨基甲酰基、甲酰基、氨基磺酰基、羟基、氨基、氟、氯、溴、甲基、乙基、正或异丙基、正-, 异-, 仲- 或叔丁基、三氟甲基、甲氧基、乙氧基、正或异丙氧基、二氟甲氧基或三氟甲氧基,

[0544] X^5 优选代表硝基、氰基、羧基、氨基甲酰基、甲酰基、氨基磺酰基、羟基、氨基、氟、氯、溴、甲基、乙基、正或异丙基、正-, 异-, 仲- 或叔丁基、三氟甲基、甲氧基、乙氧基、正或异丙氧基、二氟甲氧基或三氟甲氧基。

[0545] 本发明作为除草安全剂的更特别优选式 (IIa) 化合物的实例列于下表中。

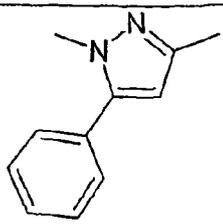
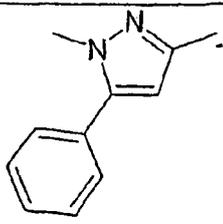
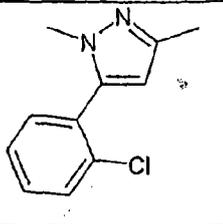
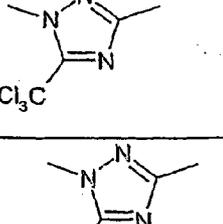
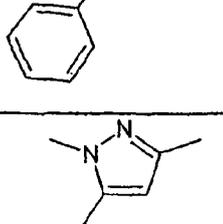
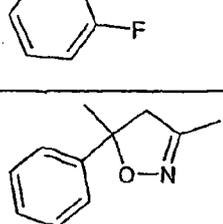
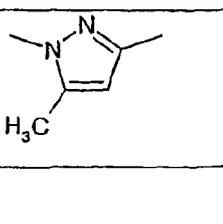
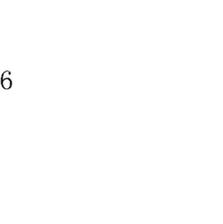
[0546] 表式 (IIa) 化合物的实例

[0547]

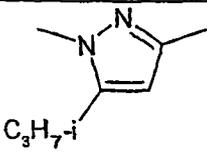
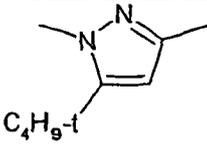
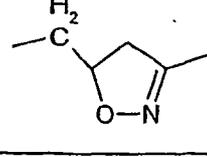
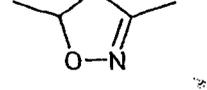
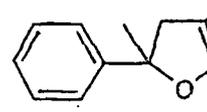


实施例号	(位置) (X ¹) _n	A ¹	R ¹⁴
IIa-1	(2) Cl, (4) Cl		OCH ₃
IIa-2	(2) Cl, (4) Cl		OCH ₃
IIa-3	(2) Cl, (4) Cl		OC ₂ H ₅
IIa-4	(2) Cl, (4) Cl		OC ₂ H ₅
IIa-5	(2) Cl		OCH ₃

[0548]

实施例号	(位置) (X ¹) _n	A ¹	R ¹⁴
IIa-6	(2) Cl, (4) Cl		OCH ₃
IIa-7	(2) F		OCH ₃
IIa-8	(2) F		OCH ₃
IIa-9	(2) Cl, (4) Cl		OC ₂ H ₅
IIa-10	(2) Cl, (4) CF ₃		OCH ₃
IIa-11	(2) Cl		OCH ₃
IIa-12	-		OC ₂ H ₅
IIa-13	(2) Cl, (4) Cl		OC ₂ H ₅

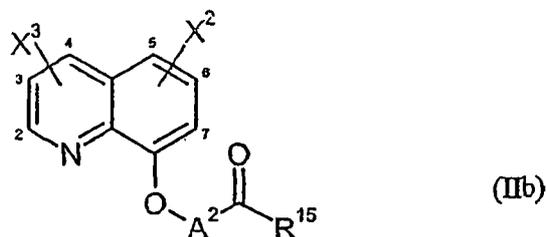
[0549]

实施例号	(位置) (X ¹) _n	A ¹	R ¹⁴
IIa-14	(2) Cl, (4) Cl		OC ₂ H ₅
IIa-15	(2) Cl, (4) Cl		OC ₂ H ₅
IIa-16	(2) Cl, (4) Cl		OC ₂ H ₅
IIa-17	(2) Cl, (4) Cl		OC ₂ H ₅
IIa-18	-		OH

[0550]

[0551] 本发明作为除草安全剂的更特别优选式 (IIb) 化合物的实例列于下表中。

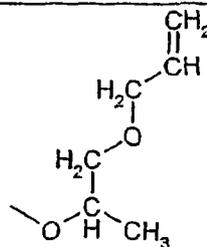
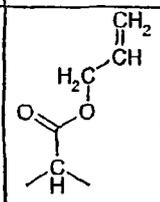
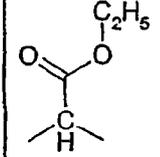
[0552]



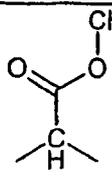
[0553] 表 式 (IIb) 化合物的实例

实施例号	(位置) X ²	(位置) X ³	A ²	R ¹⁵
IIb-1	(5) Cl	-	CH ₂	OH
IIb-2	(5) Cl	-	CH ₂	OCH ₃

[0554]

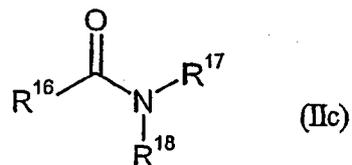
实施例号	(位置) X ²	(位置) X ³	A ²	R ¹⁵
IIb-3	(5) Cl	-	CH ₂	OC ₂ H ₅
IIb-4	(5) Cl	-	CH ₂	OC ₃ H _{7-n}
IIb-5	(5) Cl	-	CH ₂	OC ₃ H _{7-i}
IIb-6	(5) Cl	-	CH ₂	OC ₄ H _{9-n}
IIb-7	(5) Cl	-	CH ₂	OCH(CH ₃)C ₅ H _{11-n}
IIb-8	(5) Cl	(2) F	CH ₂	OH
IIb-9	(5) Cl	(2) Cl	CH ₂	OH
IIb-10	(5) Cl	-	CH ₂	OCH ₂ CH=CH ₂
IIb-11	(5) Cl	-	CH ₂	OC ₄ H _{9-i}
IIb-12	(5) Cl	-	CH ₂	
IIb-13	(5) Cl	-		OCH ₂ CH=CH ₂
IIb-14	(5) Cl	-		OC ₂ H ₅

[0555]

实施例号	(位置) X ²	(位置) X ³	A ²	R ¹⁵
[0556] IIb-15	(5) Cl	-		OCH ₃

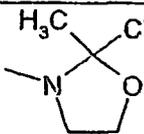
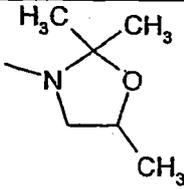
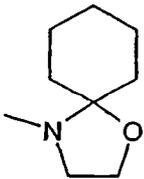
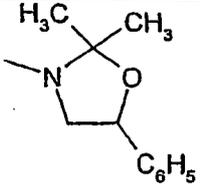
[0557] 本发明作为除草安全剂的更特别优选式 (IIc) 化合物的实例列于下表中。

[0558]

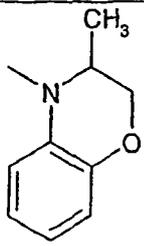
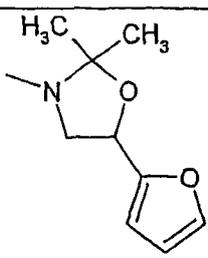


[0559] 表 式 (IIc) 化合物的实例

[0560]

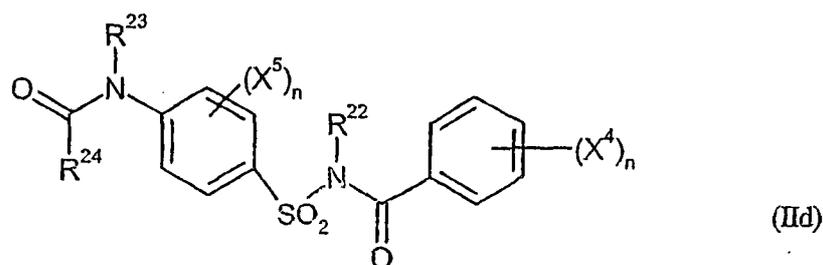
实施例号	R ¹⁶	N(R ¹⁷ , R ¹⁸)
IIc-1	CHCl ₂	N(CH ₂ CH=CH ₂) ₂
IIc-2	CHCl ₂	
IIc-3	CHCl ₂	
IIc-4	CHCl ₂	
IIc-5	CHCl ₂	

[0561]

实施例号	R ¹⁶	N(R ¹⁷ ,R ¹⁸)
IIc-6	CHCl ₂	
IIc-7	CHCl ₂	

[0562] 本发明作为除草安全剂的更特别优选式 (IIId) 化合物的实例列于下表中。

[0563]



[0564] 表 式 (IIId) 化合物的实例

[0565]

实施例号	R ²²	R ²³	R ²⁴	(位置) (X ⁴) _n	(位置) (X ⁵) _n
IIId-1	H	H	CH ₃	(2) OCH ₃	-
IIId-2	H	H	C ₂ H ₅	(2) OCH ₃	-
IIId-3	H	H	C ₃ H _{7-n}	(2) OCH ₃	-
IIId-4	H	H	C ₃ H _{7-i}	(2) OCH ₃	-
IIId-5	H	H		(2) OCH ₃	-
IIId-6	H	H	CH ₃	(2) OCH ₃ (5) CH ₃	-

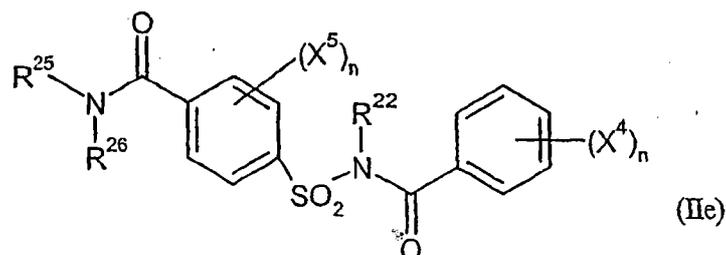
实施例号	R ²²	R ²³	R ²⁴	(位置) (X ⁴) _n	(位置) (X ⁵) _n
II d-7	H	H	C ₂ H ₅	(2) OCH ₃ (5) CH ₃	-
II d-8	H	H	C ₃ H _{7-n}	(2) OCH ₃ (5) CH ₃	-
II d-9	H	H	C ₃ H _{7-i}	(2) OCH ₃ (5) CH ₃	-
II d-10	H	H		(2) OCH ₃ (5) CH ₃	-
II d-11	H	H	OCH ₃	(2) OCH ₃ (5) CH ₃	-
II d-12	H	H	OC ₂ H ₅	(2) OCH ₃ (5) CH ₃	-
II d-13	H	H	OC ₃ H _{7-i}	(2) OCH ₃ (5) CH ₃	-
II d-14	H	H	SCH ₃	(2) OCH ₃ (5) CH ₃	-
II d-15	H	H	SC ₂ H ₅	(2) OCH ₃ (5) CH ₃	-
II d-16	H	H	SC ₃ H _{7-i}	(2) OCH ₃ (5) CH ₃	-
II d-17	H	H	NHCH ₃	(2) OCH ₃ (5) CH ₃	-
II d-18	H	H	NHC ₂ H ₅	(2) OCH ₃ (5) CH ₃	-
II d-19	H	H	NHC ₃ H _{7-i}	(2) OCH ₃ (5) CH ₃	-
II d-20	H	H		(2) OCH ₃ (5) CH ₃	-
II d-21	H	H	NHCH ₃	(2) OCH ₃	-
II d-22	H	H	NHC ₃ H _{7-i}	(2) OCH ₃	-
II d-23	H	H	N(CH ₃) ₂	(2) OCH ₃	-

[0566]

实施例号	R ²²	R ²³	R ²⁴	(位置) (X ⁴) _n	(位置) (X ⁵) _n
[0567] II-d-24	H	H	N(CH ₃) ₂	(3) CH ₃ (4) CH ₃	-
II-d-25	H	H	CH ₂ -O-CH ₃	(2) OCH ₃	-

[0568] 本发明作为除草安全剂的更特别优选式 (IIe) 化合物的实例列于下表中。

[0569]



[0570] 表 式 (IIe) 化合物的实例

实施例号	R ²²	R ²⁵	R ²⁶	(位置) (X ⁴) _n	(位置) (X ⁵) _n
IIe-1	H	H	CH ₃	(2) OCH ₃	-
IIe-2	H	H	C ₂ H ₅	(2) OCH ₃	-
IIe-3	H	H	C ₃ H _{7-n}	(2) OCH ₃	-
IIe-4	H	H	C ₃ H _{7-i}	(2) OCH ₃	-
IIe-5	H	H		(2) OCH ₃	-
[0571] IIe-6	H	CH ₃	CH ₃	(2) OCH ₃	-
IIe-7	H	H	CH ₃	(2) OCH ₃ (5) CH ₃	-
IIe-8	H	H	C ₂ H ₅	(2) OCH ₃ (5) CH ₃	-
IIe-9	H	H	C ₃ H _{7-n}	(2) OCH ₃ (5) CH ₃	-
IIe-10	H	H	C ₃ H _{7-i}	(2) OCH ₃ (5) CH ₃	-

实施例号	R ²²	R ²⁵	R ²⁶	(位置) (X ⁴) _n	(位置) (X ⁵) _n
[0572] IIe-11	H	H		(2) OCH ₃ (5) CH ₃	-
IIe-12	H	CH ₃	CH ₃	(2) OCH ₃ (5) CH ₃	-

[0573] 最优选的改善作物耐受性的化合物 [组分 (b')] 是解草酯, 解草唑 - 乙酯, 双苯噁唑酸 - 乙酯, 吡唑解草酯, 解草噁唑, 解草啉, 苜草隆, 杀草隆, 哌草丹以及化合物 IIe-5 和 IIe-11, 其中解草酯和吡唑解草酯是特别优选的。

[0574] 用作本发明安全剂的通式 (IIa) 化合物是已知的和 / 或可通过本身已知方法制备 (参见 WO-A-91/07874, WO-A-95/07897)。

[0575] 用作本发明安全剂的通式 (IIb) 化合物是已知的和 / 或可通过本身已知方法制备 (参见 EP-A-191736)。

[0576] 用作本发明安全剂的通式 (IIc) 化合物是已知的和 / 或可通过本身已知方法制备 (参见 DE-A-2218097, DE-A-2350547)。

[0577] 用作本发明安全剂的通式 (II d) 化合物是已知的和 / 或可通过本身已知方法制备 (参见 DE-A-19621522/US-A-6235680)。

[0578] 用作本发明安全剂的通式 (IIe) 化合物是已知的和 / 或可通过本身已知方法制备 (参见 WO-A-99/66795/US-A-6251827)。

[0579] 由各自的一种式 (I) 活性化合物与各自的一种前面描述的安全剂形成的本发明的选择性除草组合物的实例列于下表中。

[0580] 表 本发明组合物的实例

[0581]

式(I)活性化合物	安全剂
I-1	解草酯
I-1	解草唑-乙酯
I-1	双苯噁唑酸-乙酯
I-1	吡唑解草酯
I-1	解草噁唑
I-1	解草啶
I-1	苜草隆
I-1	杀草隆
I-1	啉草丹
I-1	II e-11
I-1	II e-5
I-2	解草酯
I-2	解草唑-乙酯
I-2	双苯噁唑酸-乙酯
I-2	吡唑解草酯
I-2	解草噁唑
I-2	解草啶
I-2	苜草隆
I-2	杀草隆
I-2	啉草丹
I-2	II e-11
I-2	II e-5
I-3	解草酯
I-3	解草唑-乙酯
I-3	双苯噁唑酸-乙酯
I-3	吡唑解草酯
I-3	解草噁唑
I-3	解草啶

[0582]

式(I)活性化合物	安全剂
I -3	苄草隆
I -3	杀草隆
I -3	啉草丹
I -3	II e-5
I -3	II e-11
I -4	解草酯
I -4	解草唑-乙酯
I -4	双苯噁唑酸-乙酯
I -4	吡唑解草酯
I -4	解草噁唑
I -4	解草啉
I -4	苄草隆
I -4	杀草隆
I -4	啉草丹
I -4	II e-11
I -4	II e-5
I -5	解草酯
I -5	解草唑-乙酯
I -5	双苯噁唑酸-乙酯
I -5	吡唑解草酯
I -5	解草噁唑
I -5	解草啉
I -5	苄草隆
I -5	杀草隆
I -5	啉草丹
I -5	II e-5
I -5	II e-11
I -6	解草酯
I -6	解草唑-乙酯
I -6	双苯噁唑酸-乙酯

[0583]

式(I)活性化合物	安全剂
I-6	吡唑解草酯
I-6	解草噁唑
I-6	解草啉
I-6	苜草隆
I-6	杀草隆
I-6	啉草丹
I-6	II e-5
I-6	II e-11
I-7	解草酯
I-7	解草唑-乙酯
I-7	双苯噁唑酸-乙酯
I-7	吡唑解草酯
I-7	解草噁唑
I-7	解草啉
I-7	苜草隆
I-7	杀草隆
I-7	啉草丹
I-7	II e-5
I-7	II e-11
I-8	解草酯
I-8	解草唑-乙酯
I-8	双苯噁唑酸-乙酯
I-8	吡唑解草酯
I-8	解草噁唑
I-8	解草啉
I-8	苜草隆
I-8	杀草隆
I-8	啉草丹
I-8	II e-5
I-8	II e-11

[0584] 令人惊奇的是, 现已发现由通式(I)的取代的环酮-烯醇与上面给出的组(b')的安全剂(解毒剂)组成的上述的活性化合物组合物, 在具有很好的有用植物耐受性的同时,

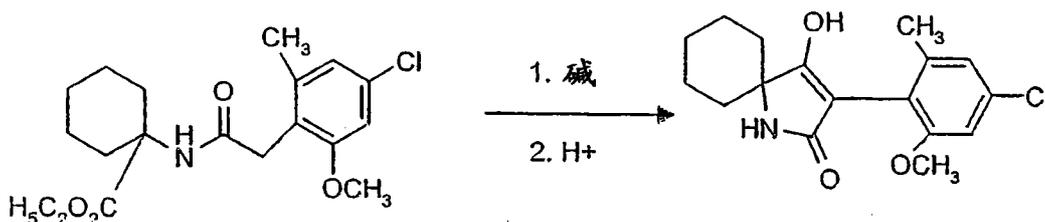
还具有特别高的除草活性并可用于在各种作物,特别是禾谷类作物(尤其是小麦),以及大豆,马铃薯,玉米和稻作物中选择性地防除杂草。

[0585] 此处,应当理解令人惊奇的是,在大量的已知的能够拮抗除草剂对作物的伤害作用的安全剂或解毒剂中,特别是上述的组(b')化合物能够实际上完全抵消取代的环酮-烯醇对作物的伤害作用,而对杂草的除草活性上完全没有不利的影响。

[0586] 在此强调是选自组(b')的特别和最优选组分的特别有利的效果,特别是获得使禾谷类作物,例如小麦,大麦和黑麦,以及玉米和水稻免受伤害的效果。

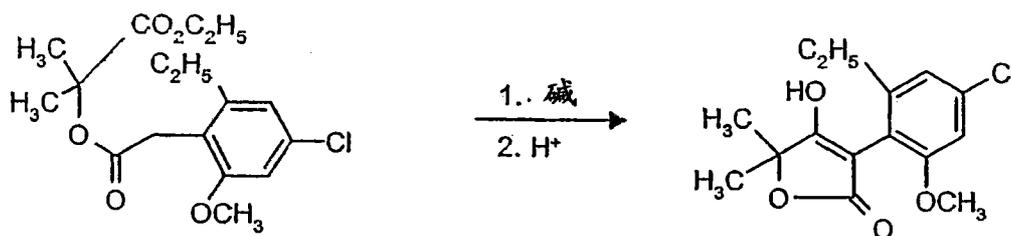
[0587] 如果,例如,根据方法(A),使用N-(2-甲基-4-氯-6-甲氧基苯基乙酰基)-1-氨基环己烷甲酸乙酯作为起始物时,本发明制备方法的反应过程可由下述反应路线图表示:

[0588]



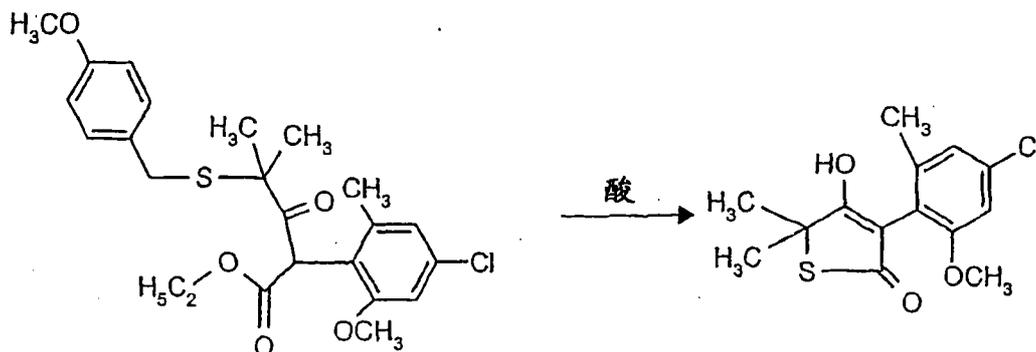
[0589] 如果,例如,根据方法(B),使用O-(2-乙基-4-氯-6-甲氧基苯基乙酰基)-2-羟基异丁酸乙酯时,本发明制备方法的反应过程可由下述反应路线图表示:

[0590]



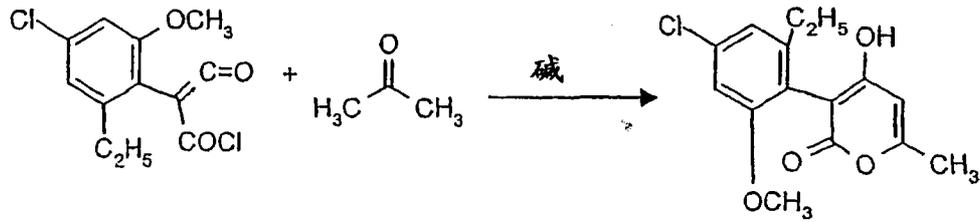
[0591] 如果,例如,根据方法(C),使用2-(2-甲基-4-氯-6-甲氧基苯基)-4-(4-甲氧基)苄基硫醇基-4-甲基-3-氧代戊酸乙酯时,本发明制备方法的反应过程可由下述反应路线图表示:

[0592]



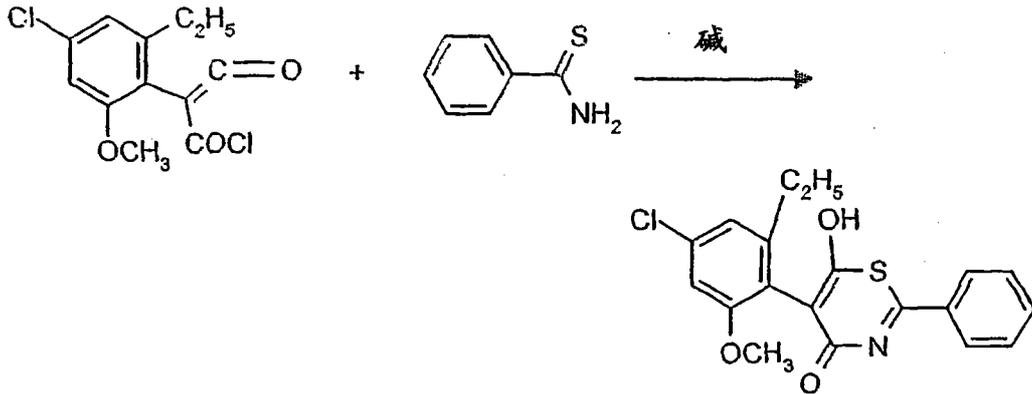
[0593] 如果,例如,根据方法(D),使用氯羰基2-[(2-乙基-4-氯-6-甲氧基)苯基]烯酮和丙酮作为起始化合物时,本发明制备方法的反应过程可由下述反应路线图表示:

[0594]



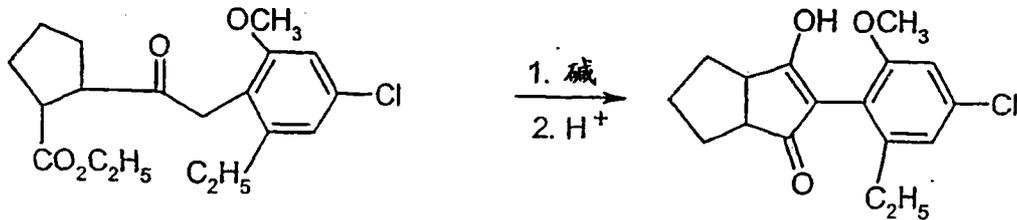
[0595] 如果,例如,根据方法 (E),使用氯羰基 2-(2-乙基-4-氯-6-甲氧基)苯基) 乙烯酮和硫代苯甲酰胺作为起始化合物时,本发明制备方法的反应过程可由下述反应路线图表示:

[0596]



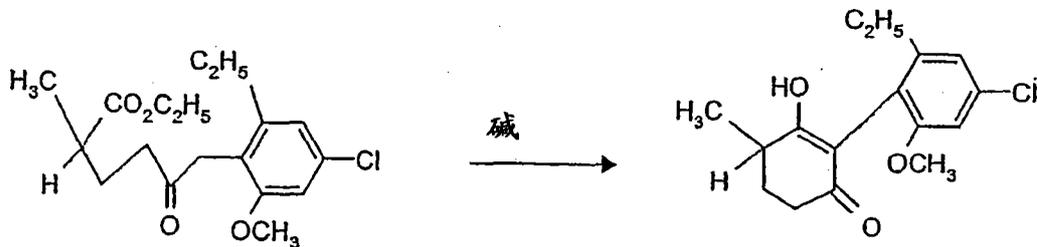
[0597] 如果,例如,根据方法 (F),使用 5-(2-乙基-4-氯-6-甲氧基苯基)-2,3-亚丙基-4-氧代戊酸乙酯时,本发明制备方法的反应过程可由下述反应路线图表示:

[0598]



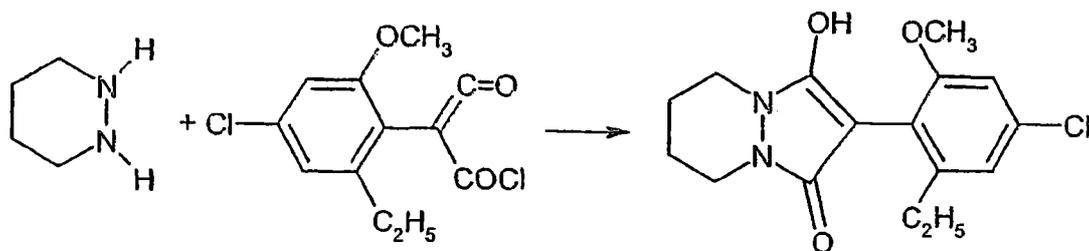
[0599] 如果,例如,根据方法 (G),使用 5-[(2-乙基-4-氯-6-甲氧基)-苯基]-2-甲基-5-氧代-己酸乙酯作为起始物时,本发明制备方法的反应过程可由下述反应路线图表示:

[0600]



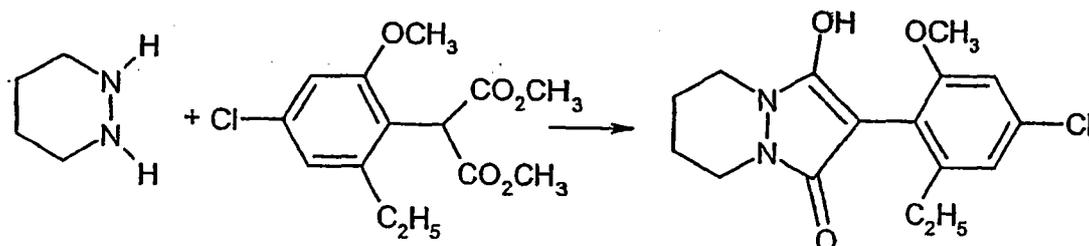
[0601] 如果,例如,根据方法 (Ha),使用六氢化吡嗪和氯羰基 2-[(2-乙基-4-氯-6-甲氧基)苯基] 乙烯酮作为起始化合物时,本发明制备方法的反应过程可由下述反应路线图表示:

[0602]



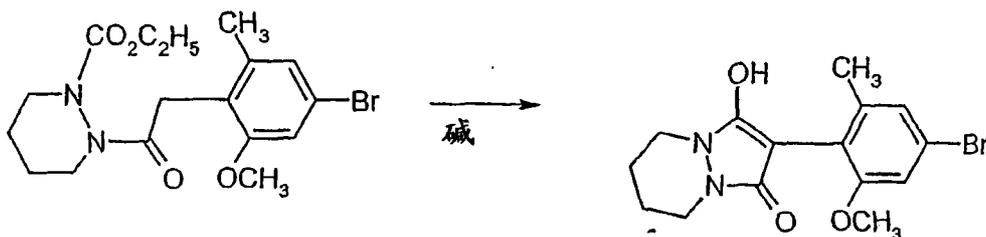
[0603] 如果,例如,根据方法(HB),使用六氢化吡嗪和(2-乙基-4-氯-6-甲氧基)苯基丙二酸二甲酯作为起始物时,本发明制备方法的反应过程可由下述反应路线图表示:

[0604]



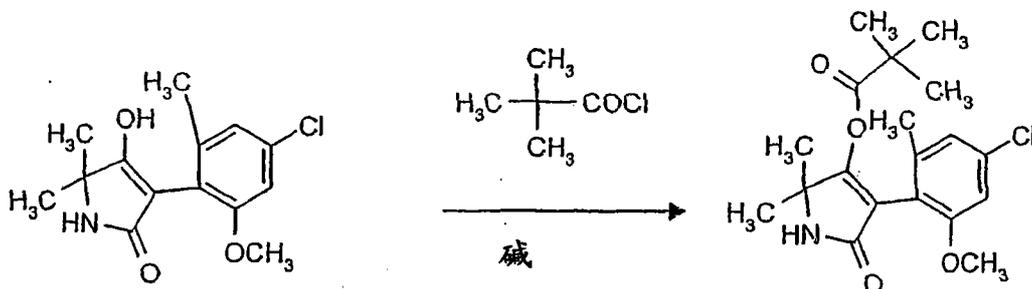
[0605] 如果,例如,根据方法(HY),使用1-乙氧基羰基-2-[(2-甲基-4-溴-6-甲氧基)苯基乙酰基]六氢化吡嗪作为起始物时,本发明制备方法的反应过程可由下述反应路线图表示:

[0606]



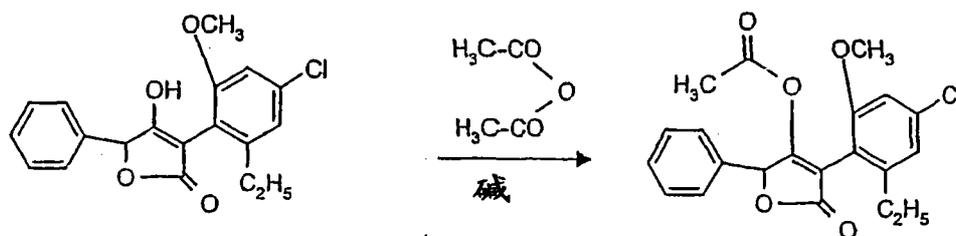
[0607] 如果,例如,根据方法(Ia),使用3-(2-甲基-4-氯-6-甲氧基苯基)-5,5-二甲基吡咯烷-2,4-二酮和新戊酰氯作为起始物时,本发明制备方法的反应过程可由下述反应路线图表示:

[0608]



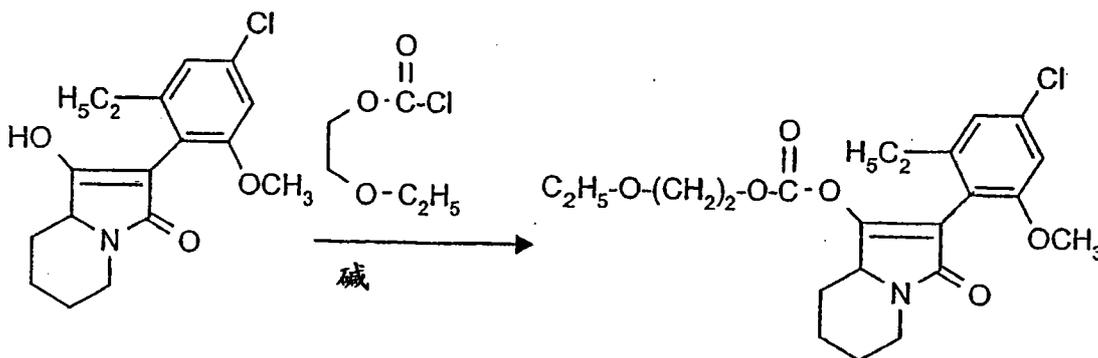
[0609] 如果,例如,根据方法(IB),使用3-(2-乙基-4-氯-6-甲氧基苯基)-4-羟基-5-苯基-Δ³-二氢咪喃-2-酮和乙酸酐作为起始物时,本发明制备方法的反应过程可由下述反应路线图表示:

[0610]



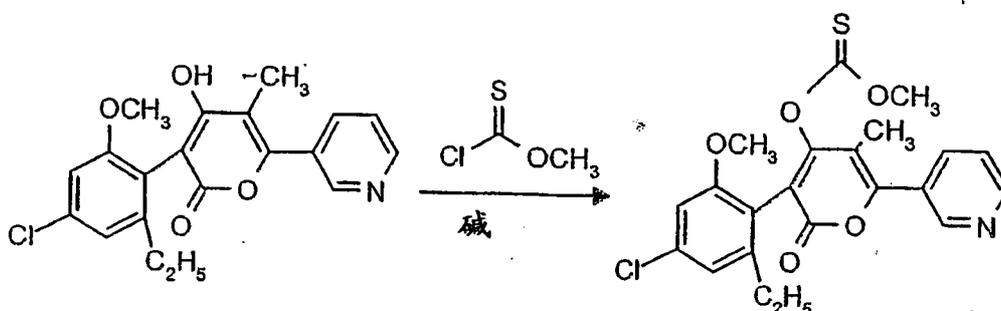
[0611] 如果,例如,根据方法(J),使用8-[2-乙基-4-氯-6-甲氧基]苯基-1-氮杂二环-[4.3.0^{1,6}]-壬烷-7,9-二酮和氯甲酸乙氧基乙酯作为起始物时,本发明制备方法的反应过程可由下述反应路线图表示:

[0612]



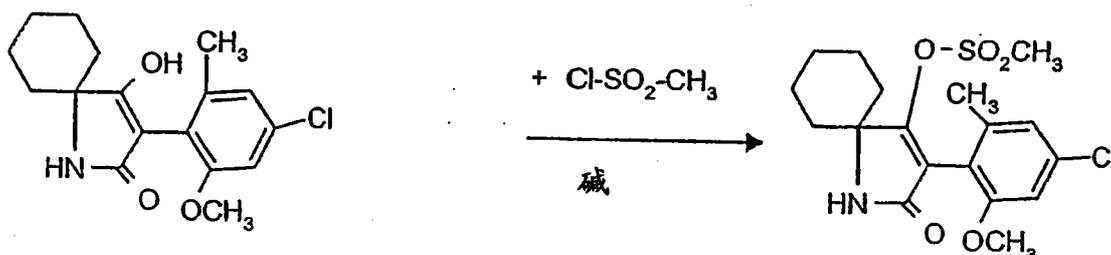
[0613] 如果,例如,根据方法(K),使用3-(2-乙基-4-氯-6-甲氧基苯基)-4-羟基-5-甲基-6-(3-吡啶基)吡喃酮和氯-硫代甲酸甲酯作为起始物时,本发明制备方法的反应过程可由下述反应路线图表示:

[0614]



[0615] 如果,例如,根据方法(L),使用3-(2-甲基-4-氯-6-甲氧基苯基)-5,5-亚戊基吡咯烷-2,4-二酮和甲磺酰氯作为起始物时,本发明制备方法的反应过程可由下述反应路线图表示:

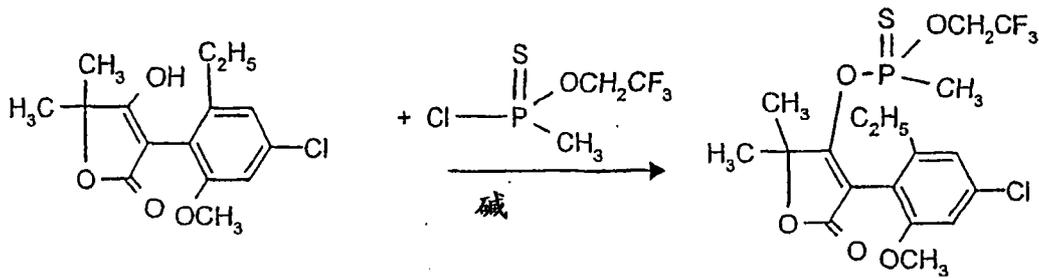
[0616]



[0617] 如果,例如,根据方法(M),使用3-(2-乙基-4-氯-6-甲氧基苯基)-4-羟基-5,5-二甲基-Δ³-二氢呋喃-2-酮和甲氯硫代磷酸2,2,2-三氟乙酯作为起始物时,本发明制

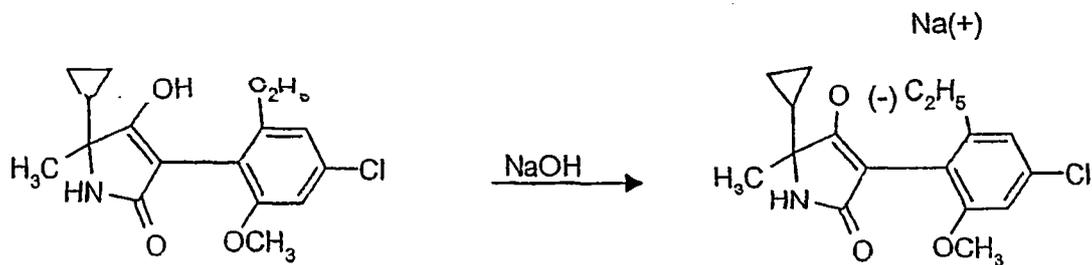
备方法的反应过程可由下述反应路线图表示：

[0618]



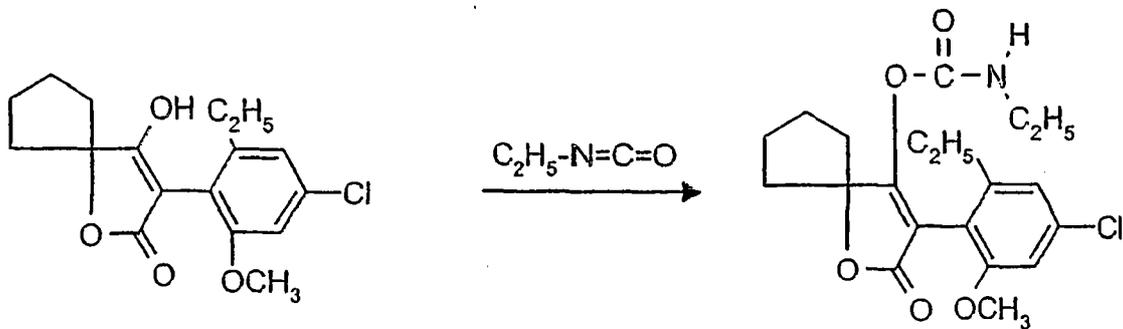
[0619] 如果,例如,根据方法(N),使用3-(2-乙基-4-氯-6-甲氧基苯基)-5-环丙基-5-甲基吡咯烷-2,4-二酮和NaOH作为反应物时,本发明制备方法的反应过程可由下述反应路线图表示：

[0620]



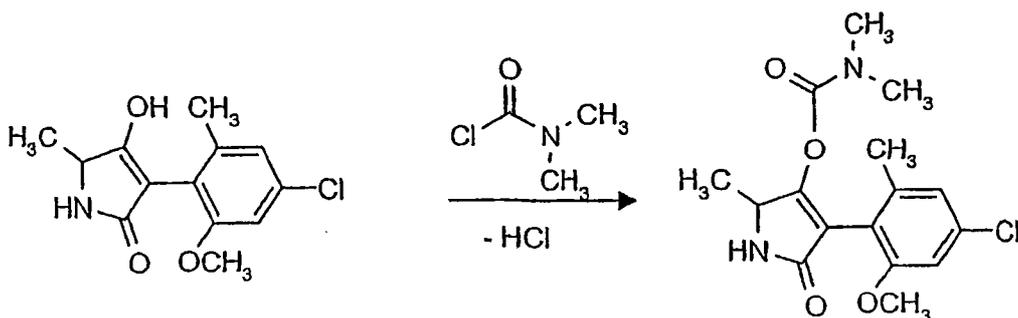
[0621] 如果,例如,根据方法(O),方法 α ,使用3-(2-乙基-4-氯-6-甲氧基苯基)-4-羟基-5-四亚甲基- Δ^3 -二氢咪唑-2-酮和异氰酸乙酯作为起始物时,本发明制备方法的反应过程可由下述反应路线图表示：

[0622]



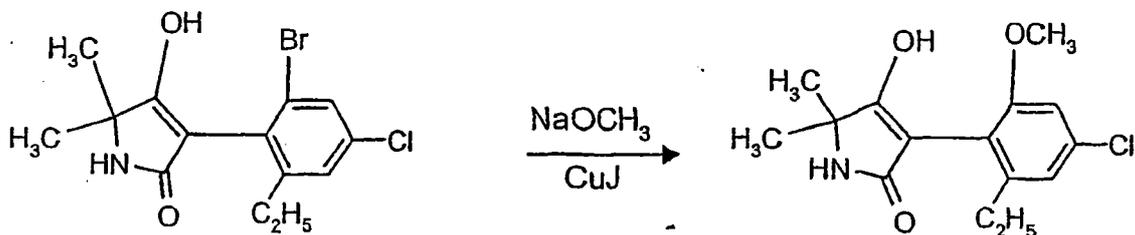
[0623] 如果,例如,根据方法(O),方法 β ,使用3-(2-甲基-4-氯-6-甲氧基苯基)-5-甲基吡咯烷-2,4-二酮和二甲基氨基甲酰氯作为起始物时,本发明制备方法的反应过程可由下述反应路线图表示：

[0624]



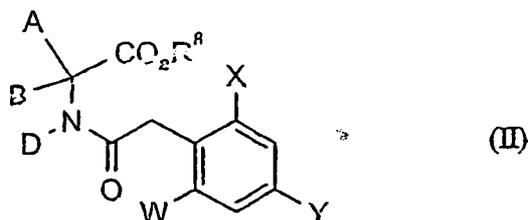
[0625] 如果,例如,根据方法 (P),使用 3-(2-溴-4-氯-6-乙基苯基)-5,5-二甲基吡咯烷-2,4-二酮和甲醇钠作为起始物时,本发明制备方法的反应过程可由下述反应路线图表示:

[0626]



[0627] 在本发明方法 (a) 中用作起始物的式 (II) 化合物是新的

[0628]



[0629] 其中

[0630] A, B, D, W, X, Y 和 R^8 如上所述定义。

[0631] 式 (II) 的酰基氨基酸酯的制备方法是,例如,将式 (XXIII) 的氨基酸衍生物

[0632]

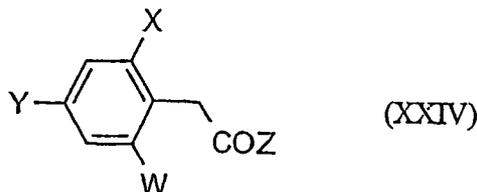


[0633] 其中

[0634] A, B, R^8 和 D 如上所述定义

[0635] 用式 (XXIV) 的取代的苯基乙酸衍生物酰化而获得

[0636]



[0637] 其中

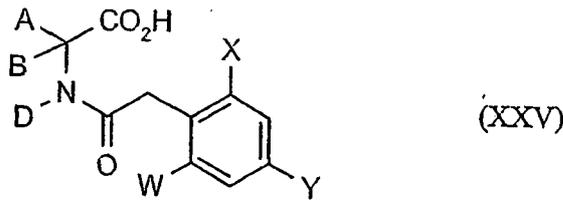
[0638] W, X 和 Y 如上所述定义以及

[0639] Z 代表通过用于羧酸活化的试剂导入的离去基团,该试剂如羰基二咪唑,羰基二酰亚胺(如,例如,二环己基碳二亚胺),磷酸化剂(如,例如,POCl₃, BOP-Cl),卤化剂,例如亚硫酸氯,草酰氯,光气或氯甲酸酯,

[0640] (Chem. Reviews 52, 237-416 (1953); Bhattacharya, Indian J. Chem. 6, 341-5, 1968)

[0641] 或者将式 (XXV) 的酰基氨基酸酯化而获得 (Chem. Ind. (London) 1568 (1968))

[0642]

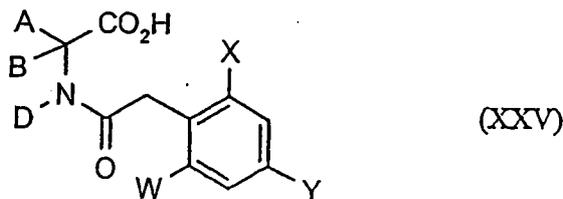


[0643] 其中

[0644] A, B, D, W, X 和 Y 如上所述定义。

[0645] 式 (XXV) 化合物是新的

[0646]



[0647] 其中

[0648] A, B, D, W, X 和 Y 如上所述定义。

[0649] 式 (XXV) 化合物的制备方法是, 将式 (XXVI) 的氨基酸

[0650]

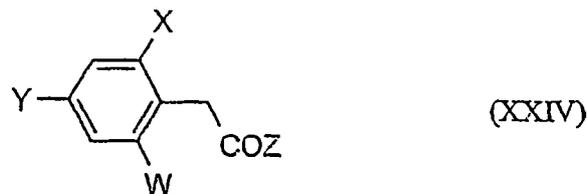


[0651] 其中

[0652] A, B 和 D 如上所述定义

[0653] 用式 (XXIV) 的取代的苯基乙酸衍生物酰化而获得

[0654]



[0655] 其中

[0656] W, X 和 Y 如上所述定义以及

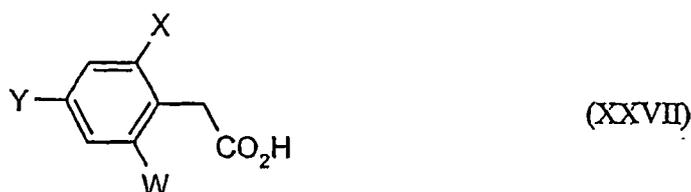
[0657] Z 如上所述定义

[0658] 例如 Schotten-Baumann 反应 (Organikum[Laboratory Practical in Organic Chemistry], VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1977, p. 505)。

[0659] 式 (XXIV) 化合物是新的。这些化合物原则上可通过已知方法制备并可参见制备实例 (参见, 例如, H. Henecka, Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie [Methods in Organic Chemistry], Vol. 8, pp. 467-469 (1952))。

[0660] 式 (XXIV) 化合物的制备方法是, 例如, 任选地存在稀释剂 (例如, 任选氯代的脂族或芳族烃如甲苯或二氯甲烷或醚, 例如四氢呋喃, 二噁烷, 甲基叔丁基醚), 在 -20°C 至

150°C, 优选 -10°C 至 100°C 条件下, 通过将式 (XXVII) 的取代的苯乙酸
[0661]



[0662] 其中

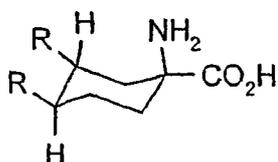
[0663] W, X 和 Y 如上所述定义

[0664] 与下述试剂反应而获得: 卤化剂 (例如亚硫酸氯, 亚硫酸溴, 草酰氯, 光气, 三氯化磷, 三溴化磷或五氯化磷), 磷酰化试剂 (例如, POCl₃, BOP-Cl), 羰基二咪唑, 羰基二酰亚胺 (例如, 二环己基碳二亚胺)。

[0665] 某些式 (XXIII) 和 (XXVI) 化合物是已知的和 / 或可通过已知方法合成 (参见, 例如, Compagnon, Miocque Ann. Chim. (Paris) [14] 5, pp. 11-22, 23-27 (1970))。

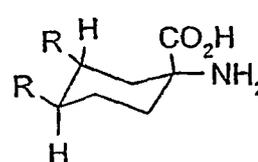
[0666] 通常, A 和 B 形成环的式 (XXVI) 的取代的环氨基羧酸是通过 Bucherer-Bergs 合成方法或 Strecker 合成方法制备, 这些方法都是各自以不同异构体的形式获得的。因此, Bucherer-Bergs 合成条件优先获得这种异构体 (简便起见, 下文称作 β), 即基团 R 和羧基都处于平伏位置, 而 Strecker 合成条件优先获得下述异构体 (简便起见, 下文称作), 即氨基和基团 R 都处于平伏位置。

[0667]



[0668] Bucherer-Bergs 合成方法

[0669] (β 异构体)



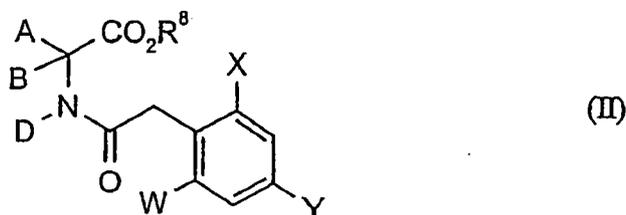
Strecker 合成方法

(异构体)

[0670] (L. Munday, J. Chem. Soc. 4372 (1961); J. T. Eward, C. Jitrangeri, Can. J. Chem. 53, 3339 (1975))。

[0671] 而且, 前面方法 (A) 中使用的式 (II) 起始物可通过下述方法制备,

[0672]



[0673] 其中

[0674] A, B, D, W, X, Y 和 R⁸ 如上所述定义

[0675] 即将式 (XXVIII) 的氨基脒

[0676]

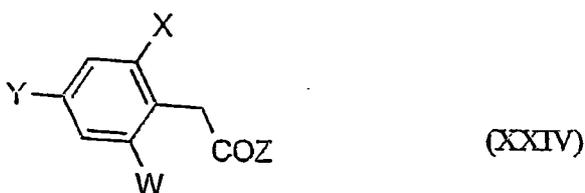


[0677] 其中

[0678] A, B 和 D 如上所述定义

[0679] 与式 (XXIV) 的取代的苯基乙酸衍生物反应

[0680]

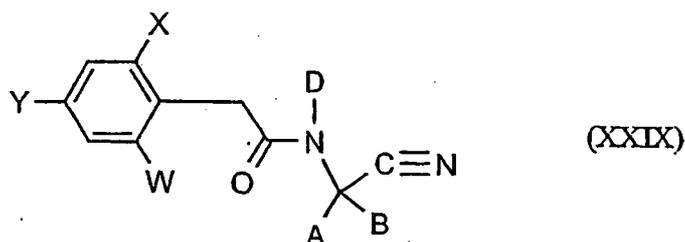


[0681] 其中

[0682] W, X, Y 和 Z 如上所述定义

[0683] 获得式 (XXIX) 化合物

[0684]



[0685] 其中

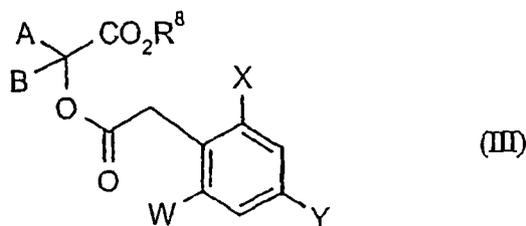
[0686] A, B, D, W, X 和 Y 如上所述定义

[0687] 随后在酸性条件下进行醇解而制得式 (II) 化合物。

[0688] 式 (XXIX) 化合物也是新的。

[0689] 在本发明方法 (B) 中用作起始物的式 (III) 化合物是新的

[0690]



[0691] 其中

[0692] A, B, W, X, Y 和 R⁸ 如上所述定义。

[0693] 这些化合物原则上可通过已知方法制备。

[0694] 因此, 式 (III) 化合物的制备方法, 例如, 通过将

[0695] 式 (XXX-A) 的 2-羟基羧酸酯

[0696]

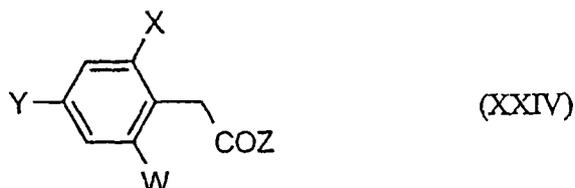


[0697] 其中

[0698] A, B 和 R⁸ 如上所述定义

[0699] 用式 (XXIV) 的取代的苯基乙酸衍生物酰化而获得

[0700]



[0701] 其中

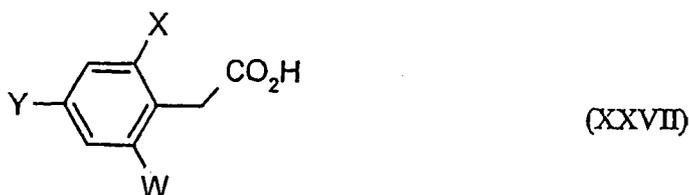
[0702] W, X 和 Y 如上所述定义

[0703] (Chem. Reviews 52, 237-416 (1953))。

[0704] 此外, 式 (III) 化合物可通过下述方法制备, 即

[0705] 将式 (XXVII) 的取代的苯乙酸

[0706]



[0707] 其中

[0708] W, X 和 Y 如上所述定义

[0709] 用式 (XXX-B) 的卤代羧酸酯烷基化而获得

[0710]



[0711] 其中

[0712] A, B 和 R⁸ 如上所述定义以及

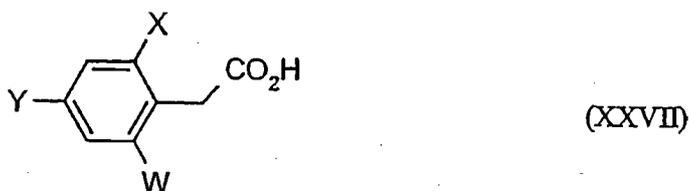
[0713] Hal 代表氯或溴。

[0714] 式 (XXVII) 化合物是新的。

[0715] 式 (XXX-B) 化合物是市场上可购得的。

[0716] 例如, 式 (XXVII) 化合物的制备是

[0717]

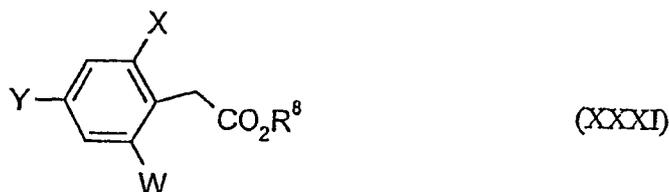


[0718] 其中

[0719] W, X 和 Y 如上所述定义,

[0720] 即,在通常的已知标准条件下,存在酸或碱,存在溶剂的条件下,将式 (XXXI) 的苯乙酸酯水解而获得

[0721]



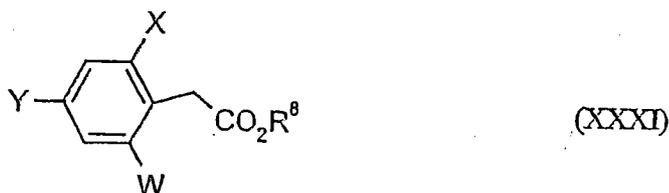
[0722] 其中

[0723] W, X, Y 和 R⁸ 如上所述定义。而且,式 (XXVII) 的苯乙酸可根据方法 (Q) 制备。

[0724] 式 (XXXI) 化合物是新的。

[0725] 式 (XXXI) 化合物,例如可通过方法 (R) 而制备,该制备过程记载于实施例中,

[0726]

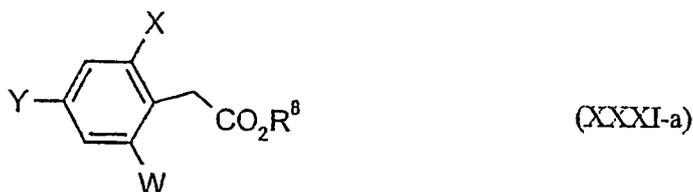


[0727] 其中

[0728] W, X, Y 和 R⁸ 如上所述定义

[0729] 即,存在醇,存在碱以及任选地存在催化剂(优选铜盐如,例如,溴化铜(I))的条件下,将式 (XXXI-a) 的苯乙酸酯反应获得

[0730]



[0731] 其中

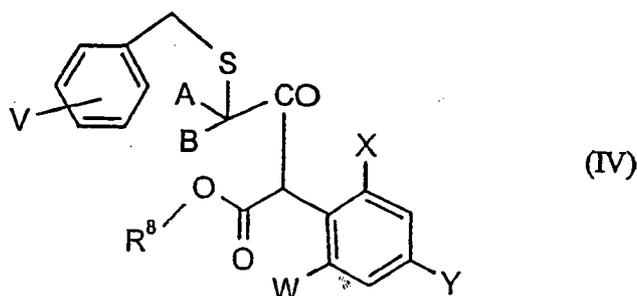
[0732] R⁸, X 和 Y 如上所述定义以及

[0733] W 代表卤素(特别是溴)。

[0734] 式 (XXXI-a) 的苯乙酸酯原则上是已知的,见专利申请 W096/35664 和 DE-A-10301804 中的化合物并可通过其中所描述的方法制备。

[0735] 而且,式 (XXXI) 的苯乙酸酯可由方法 (Q) 获得,这将在下文中进一步描述,即通过常规方法,将在该方法中获得的式 (XXVII) 的苯乙酸酯化而制备。

[0736] 在前述方法 (C) 中用作起始物的式 (IV) 化合物是新的
[0737]



[0738] 其中

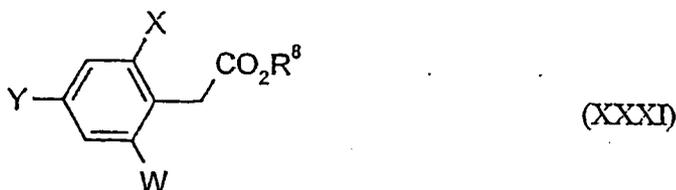
[0739] A, B, V, W, X, Y 和 R⁸ 如上所述定义。

[0740] 这些化合物原则上可通过已知方法制备。

[0741] 式 (IV) 化合物的制备方法, 例如,

[0742] 存在强碱的条件下, 将式 (XXXI) 的取代的苯乙酸酯

[0743]

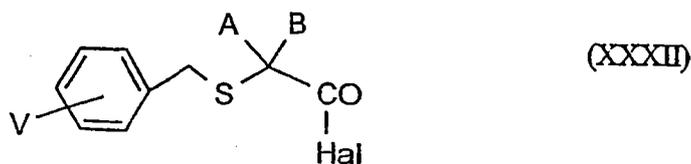


[0744] 其中

[0745] W, X, Y 和 R⁸ 如上所述定义

[0746] 用式 (XXXII) 的 2-苄硫基 - 酰卤酰化而获得 (参见, 例如, M. S. Chambers, E. J. Thomas, D. J. Williams, J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1987), 1228)

[0747]



[0748] 其中

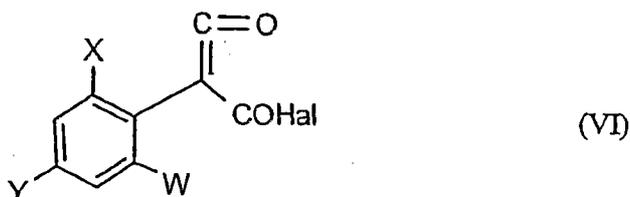
[0749] A, B 和 V 如上所述定义以及

[0750] Hal 代表卤素 (特别是氯或溴)。

[0751] 某些式 (XXXII) 的苄硫基 - 酰卤是已知的和 / 或可通过已知方法制备 (J. Antibiotics(1983), 26, 1589)。

[0752] 前述方法 (D), (E) 和 (H-α) 中用作起始物的式 (VI) 的卤代羰基乙烯酮是新的。这些化合物原则上可通过已知方法制备 (参见, 例如, Org. Prep. Proced. Int. 7, (4), 155-158, 1975 和 DE1945703)。因此, 例如, 式 (VI) 化合物可通过下述方法制备

[0753]



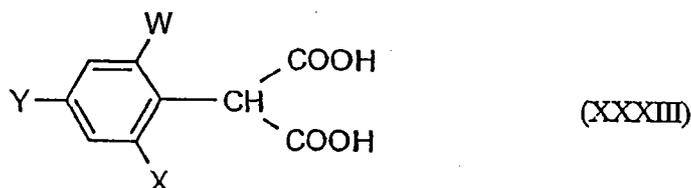
[0754] 其中

[0755] W, X 和 Y 如上所述定义以及

[0756] Hal 代表氯或溴

[0757] 即, 任选地存在催化剂, 如, 例如, 二甲基甲酰胺, 甲基 -steryl 甲酰胺或三苯膦以及任选地存在碱, 如, 例如吡啶或三乙胺的条件下, 将式 (XXXIII) 的取代的苯基丙二酸

[0758]



[0759] 其中

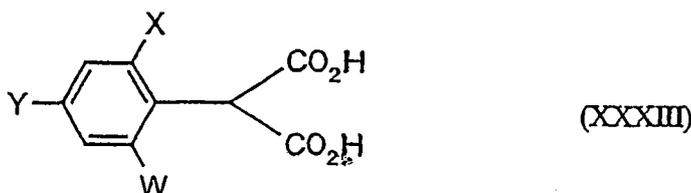
[0760] W, X 和 Y 如上所述定义

[0761] 与酰卤反应, 如, 例如, 亚硫酰氯, 氯化磷 (V), 氯化磷 (III), 草酰氯, 光气或亚硫酰溴。

[0762] 式 (XXXIII) 的取代的苯基丙二酸是新的。这些化合物可通过已知方法以简单的方式制备 (参见, 例如, Organikum[Laboratory Practical in Organic Chemistry], VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1977, p. 517 et seq., EP-A-528156, WO 96/35664, WO 97/02243, WO 97/01535, WO 97/36868 和 WO 98/05638)。

[0763] 因此, 式 (XXXIII) 的苯基丙二酸可通过下述方法制备,

[0764]

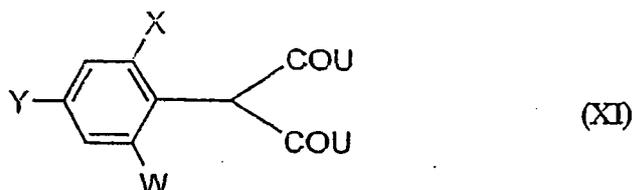


[0765] 其中

[0766] W, X 和 Y 如上所述定义

[0767] 即, 将式 (XI) 的苯基丙二酸酯, 首先在存在碱和溶剂的条件下水解, 然后小心地酸化而获得 (EP-A-528156, WO 96/35664, WO 97/02243)

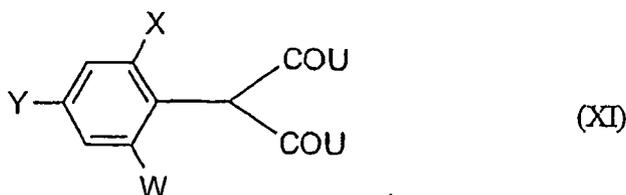
[0768]



[0769] 其中

[0770] W, X 和 Y 如上所述定义

- [0771] 和 U 代表 OR^8 或 NH_2 ，
 [0772] 其中 R^8 如上所述定义。
 [0773] 式 (XI) 的丙二酸酯是新的
 [0774]



- [0775] 其中
 [0776] W, X 和 Y 如上所述定义
 [0777] 和 U 代表 OR^8 或 NH_2 ，
 [0778] 其中 R^8 如上所述定义。
 [0779] 这些化合物可通过有机化学的常规已知方法合成 (参见, 例如, Tetrahedron Lett. 27, 2763 (1986), Organikum VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1977, p. 587 et seq., W096/35664, W097/02243, W097/01535, W097/36868, W098/05638 和 W099/47525)。

- [0780] 在本发明方法 (D) 中用作起始物的式 (V) 的羰基化合物
 [0781]



- [0782] 其中
 [0783] A 和 D 如上所述定义
 [0784] 或其式 (Va) 的甲硅烷基烯醇醚
 [0785]

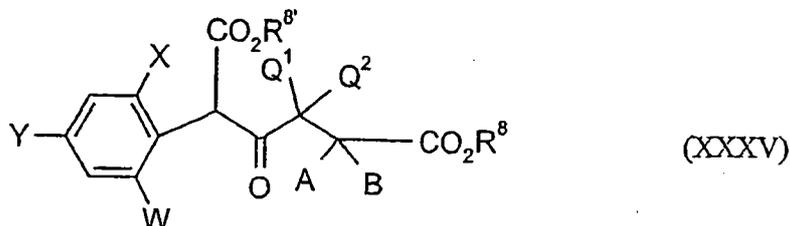


- [0786] 其中
 [0787] A, D 和 R^8 如上所述定义
 [0788] 都是市场上可以购得的化合物, 它们通常是已知的或可通过已知方法制备。
 [0789] 本发明方法 (E) 中用作起始物的式 (VI) 乙烯酮酰基氯的制备方法已在前面描述过。本发明方法 (E) 中使用的式 (VII) 硫代酰胺是有机化学中常见的已知化合物
 [0790]

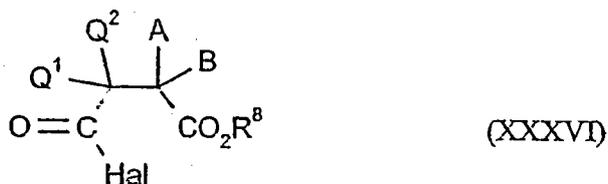


- [0791] 其中
 [0792] A 如上所述定义。
 [0793] 上述方法 (F) 中用作起始物的式 (VIII) 化合物是新的

- [0809] A, B, Q¹, Q², W, X 和 Y 如上所述定义
 [0810] R⁸ 和 R^{8'} 代表烷基 (特别是 C₁-C₈-烷基) 以及
 [0811] 当使用式 (XXXVII-a) 化合物时, R⁸ 代表氢。
 [0812] 式 (XXXV) 化合物是新的
 [0813]



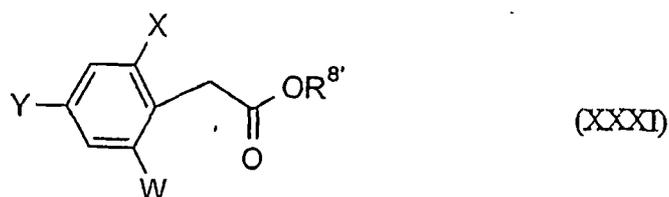
- [0814] 其中
 [0815] A, B, Q¹, Q², W, X, Y, R⁸, R^{8'} 如上所述定义以及,
 [0816] 当使用式 (XXXVII-a) 化合物时, R⁸ 代表氢。
 [0817] 式 (XXXV) 化合物可通过, 例如下述方法制备,
 [0818] 即, 存在稀释剂以及存在碱的条件下, 将式 (XXXVI) 的二羧酸半酯氯化物
 [0819]



- [0820] 其中
 [0821] A, B, Q¹, Q² 和 R⁸ 如上所述定义以及
 [0822] Hal 代表氯或溴
 [0823] 或将式 (XXXVII-a) 的羧酸酐
 [0824]



- [0825] 其中
 [0826] A, B, Q¹ 和 Q² 如上所述定义
 [0827] 用式 (XXXI) 的苯乙酸酯酰化而获得 (参见, 例如, M. S. Chambers, E. J. Thomas, D. J. Williams, J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1987), 1228, 还可参见制备实施例)
 [0828]



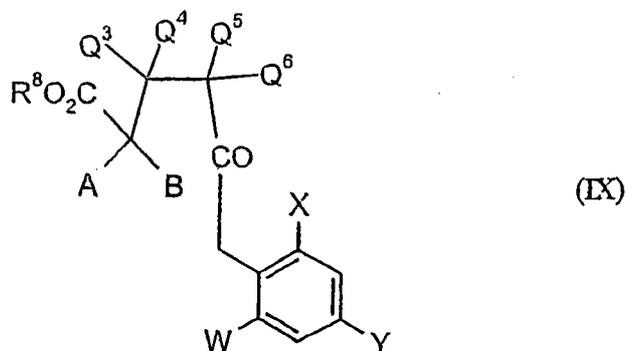
[0829] 其中

[0830] W, X, Y 和 R⁸' 如上所述定义。

[0831] 一些式 (XXXVI) 和 (XXXVII-a) 化合物是已知的有机化合物; 另一些化合物, 它们可以通过原则上已知的方法以简单方式制备。

[0832] 上述方法 (G) 中用作起始物的式 (IX) 化合物是新的

[0833]



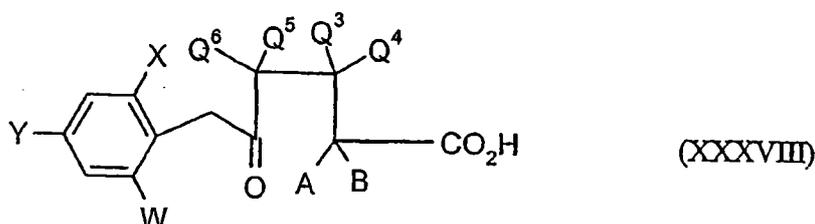
[0834] 其中

[0835] A, B, Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, W, X, Y 和 R⁸ 如上所述定义。

[0836] 这些化合物可通过原则上已知的方法制备。

[0837] 例如, 式 (IX) 的 6-芳基-5-酮羧酸酯的制备, 是将式 (XXXVIII) 的 6-芳基-5-酮羧酸酯化 (参见, 例如, Organikum, 15th edition, Berlin, 1977, 第 499 页) 而获得

[0838]

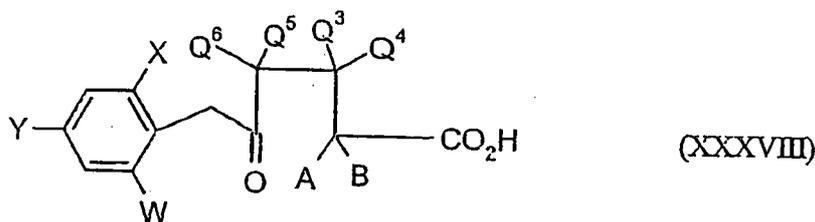


[0839] 其中

[0840] A, B, Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, W, X 和 Y 如上所述定义。

[0841] 式 (XXXVIII) 的 6-芳基-5-酮羧酸是新的

[0842]



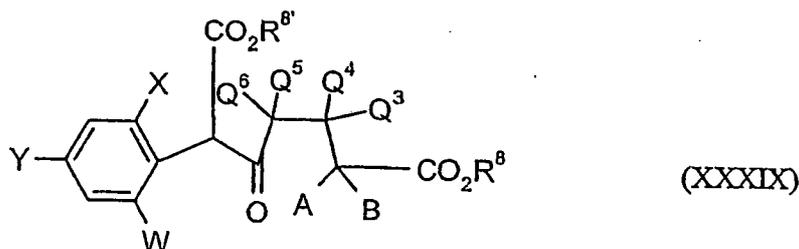
[0843] 其中

[0844] A, B, Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, W, X 和 Y 如上所述定义。

[0845] 这些化合物可通过原则上已知的方法制备 (W099/43649, W099/48869), 例如

[0846] 任选地存在稀释剂以及任选地存在碱或酸条件下, 将式 (XXXIX) 的取代的 2-苯基-3-氧代庚二酸酯水解和脱去羧基而获得 (参见, 例如, Organikum, 15th edition, Berlin, 1977, 第 519-521 页)

[0847]

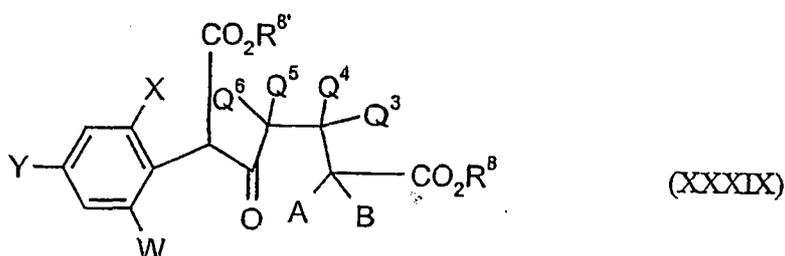


[0848] 其中

[0849] A, B, Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, W, X 和 Y 如上所述定义以及[0850] R⁸ 和 R^{8'} 代表烷基 (优选 C₁-C₆-烷基), 以及,[0851] 当使用式 (XXXVII-b) 化合物时, R⁸ 代表氢。

[0852] 式 (XXXIX) 化合物是新的并可根据下述方法制备

[0853]

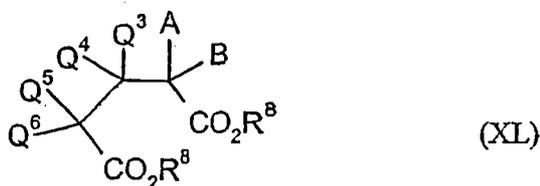


[0854] 其中

[0855] A, B, Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, W, X, Y, R⁸ 和 R^{8'} 如上所述定义

[0856] 即, 存在稀释剂以及存在碱的条件下, 将式 (XL) 的二羧酸酯

[0857]

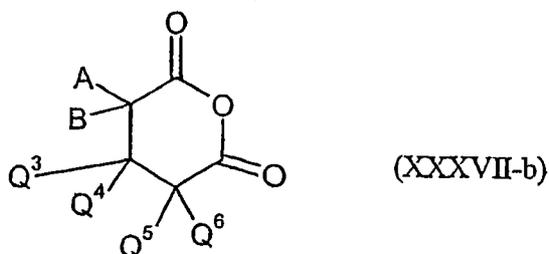


[0858] 其中

[0859] A, B, Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶ 和 R⁸ 如上所述定义

[0860] 或将式 (XXXVII-b) 的羧酸酐

[0861]

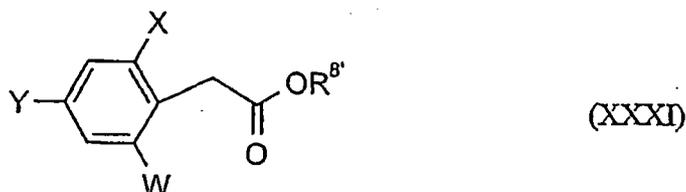


[0862] 其中

[0863] A, B, Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶ 如上所述定义

[0864] 与式 (XXXI) 的取代的苯基乙酸酯进行缩合反应

[0865]



[0866] 其中

[0867] W, X, Y 和 R⁸ 如上所述定义。

[0868] 某些式 (XL) 化合物是已知的;而另一些化合物可通过已知方法合成。

[0869] 本发明方法 (H-α) 和 (H-β) 中用作起始物的某些式 (X) 肼化合物是已知的;另一些化合物可根据文献中公开的已知方法制备(参见,例如, Liebigs Ann. Chem. 585, 6(1954); Reaktionen der organischen Synthese [Reactions in organic synthesis], C. Ferri, p. 212, 513; Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1978; Liebigs Ann. Chem. 443, 242(1925); Chem. Be. 98, 2551(1965), EP-A-508126, WO 92/16510, WO 99/47525, WO 01/17972)

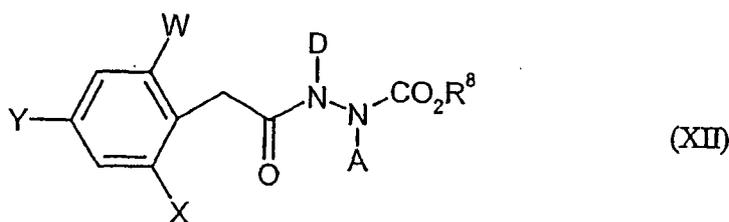
[0870] A-NH-NH-D (X)

[0871] 其中

[0872] A 和 D 如上所述定义。

[0873] 在本发明制备方法 (H-γ) 中使用的式 (XII) 化合物是新的

[0874]

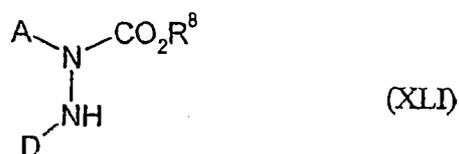


[0875] 其中

[0876] A, D, W, X, Y 和 R⁸ 如上所述定义。

[0877] 式 (XII) 的酰肼甲酸酯的制备是,例如,将式 (XLI) 的肼基甲酸酯

[0878]

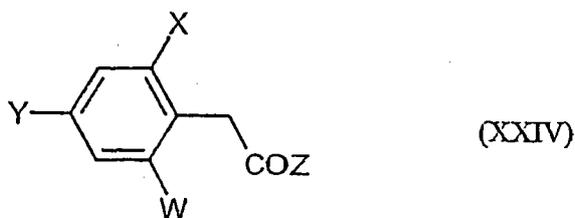


[0879] 其中

[0880] A, R⁸ 和 D 如上所述定义

[0881] 用式 (XXIV) 的取代的苯乙酸衍生物酰化而获得 (Chem. Reviews 52, 237-416(1953); Bhattacharya, Indian J. Chem. 6, 341-5, 1968)

[0882]



[0883] 其中

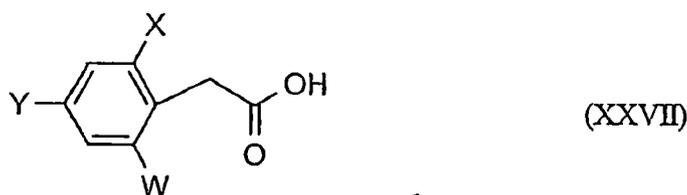
[0884] W, X, Y 和 Z 如上所述定义。

[0885] 某些式 (XLI) 的胍基甲酸酯是市场上可以购得的化合物, 另一些是已知化合物, 或者它们可以通过原则上已知的有机化学方法制备。

[0886] 式 (XXIV) 化合物在上文中已经与用于制备方法 (A) 和 (B) 的母体一起进行了描述。

[0887] (Q) 而且, 式 (XXVII) 苯乙酸的制备方法是

[0888]

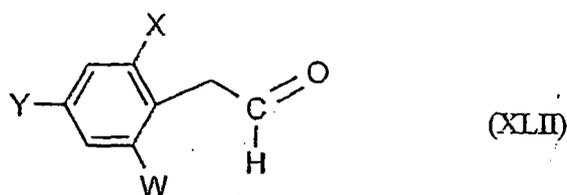


[0889] 其中

[0890] W, X 和 Y 如上所述定义

[0891] 即, 任选地存在溶剂的条件下, 将式 (XLII) 的苯乙醛用适合的氧化剂 (如, 例如, NaOCl) 氧化而获得

[0892]



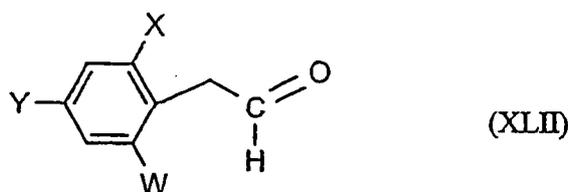
[0893] 其中

[0894] W, X 和 Y 如上所述定义。

[0895] 式 (XLII) 化合物是新的。

[0896] 式 (XLII) 化合物的制备方法如下

[0897]

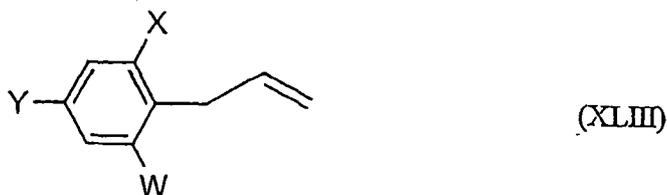


[0898] 其中

[0899] W, X 和 Y 如上所述定义

[0900] 即, 存在溶剂条件下, 将式 (XLIII) 的 3-苯基丙烯进行臭氧解, 然后将所得的臭氧化物进行还原处理, 例如使用二甲基硫化物

[0901]



[0902] 其中

[0903] W, X 和 Y 如上所述定义。

[0904] 在式 (XLII) 化合物的制备中使用的式 (XLIII) 的 2- 烷氧基 - 取代的 3- 苯基丙烯原则上是已知的有机化合物并可通过标准方法用烯丙基卤烷基化苯酚, 然后进行克莱森重排作用, 随后进行烷基化而制备 (W096/25395)。

[0905] 另外, 在本发明制备方法 (I), (J), (K), (L), (M), (N) 和 (O) 中用作起始物的下列化合物通常都是有机或无机化学中的已知化合物: 式 (XIII) 的酰基卤, 式 (XIV) 的羧酸酐, 式 (XV) 的氯甲酸酯或硫代氯甲酸酯, 式 (XVI) 的氯 - 硫代甲酸酯或氯二硫代甲酸酯, 式 (XVII) 的磺酰氯, 式 (XVIII) 的磷化合物, 式 (XIX) 和 (XX) 的金属氢氧化物, 金属醇盐或胺, 式 (XXI) 的异氰酸酯以及式 (XXII) 的氨基甲酰氯。

[0906] 再有, 式 (V), (VII), (XIII) 至 (XXII), (XXIII), (XXVI), (XXVIII), (XXX-A), (XXX-B), (XXXII), (XXXVI), (XXXVII-a), (XXXVII-b), (XL) 和 (XLI) 化合物已在开头引用的专利申请中公开和 / 或可通过其中给出的方法而制备。

[0907] 方法 (A) 的特征在于, 在存在碱的条件下, 将式 (II) 化合物, 其中 A, B, D, W, X, Y 和 R⁸ 如上所述定义, 进行分子内缩合反应。

[0908] 本发明方法 (A) 中可以使用的稀释剂是所有惰性有机溶剂。优选使用下列有机溶剂: 烃, 如甲苯和二甲苯, 还有醚, 如二丁醚, 四氢呋喃, 二噁烷, 乙二醇二甲醚和二乙二醇二甲醚, 再有极性溶剂, 如二甲基亚砷, 环丁砷, 二甲基甲酰胺和 N- 甲基 - 吡咯烷酮, 以及醇, 如甲醇, 乙醇, 丙醇, 异丙醇, 丁醇, 异丁醇和叔丁醇。

[0909] 本发明方法 (A) 中可以使用的碱 (脱质子化试剂) 是所有常用的质子接受体。优选使用下列质子接受体: 碱金属和碱土金属的氧化物, 氢氧化物和碳酸盐, 如氢氧化钠, 氢氧化钾, 氧化镁, 氧化钙, 碳酸钠, 碳酸钾和碳酸钙, 所有这些物质还可以在存在相转移催化剂的条件下使用, 如, 例如, 三乙基苄基氯化铵, 溴化四丁基铵, Adogen464 (= 甲基三烷基 (C₈-C₁₀) 氯化铵) 或 TDA1 (= 三 - (甲氧基乙氧基乙基) - 胺)。还可以使用碱金属, 如钠或钾。其它可以使用的物质包括: 碱金属和碱土金属的氯化物和氢化物, 如氨基化钠, 氢化钠和氢化钙, 以及还可以使用碱金属醇盐, 如甲醇钠, 乙醇钠和叔丁醇钾。

[0910] 本发明方法 (A) 中, 反应温度可在相当宽的范围内变化。通常, 该方法是在 0°C 至 250°C, 优选 50°C 至 150°C 的温度范围内进行。

[0911] 通常, 本发明方法 (A) 是在大气压条件下进行。

[0912] 本发明方法 (A) 中, 通常, 反应物式 (II) 和脱质子化碱都是以近似两倍的等摩尔量使用。然而, 还可以将一种或另一种反应物以较多地过量使用 (至多 3 摩尔)。

[0913] 方法 (B) 的特征在于, 在存在稀释剂以及存在碱的条件下, 将式 (III) 化合物, 其中 A, B, W, X, Y 和 R⁸ 如上所述定义, 进行分子内缩合反应。

[0914] 本发明方法 (B) 中可以使用的稀释剂是所有惰性有机溶剂。优选使用下列有机溶

剂: 烃, 如甲苯和二甲苯, 还有醚, 如二丁醚, 四氢呋喃, 二噁烷, 乙二醇二甲醚和二乙二醇二甲醚, 再有极性溶剂, 如二甲基亚砜, 环丁砜, 二甲基甲酰胺和 N- 甲基 - 吡咯烷酮。可以使用的其它物质包括醇, 如甲醇, 乙醇, 丙醇, 异丙醇, 丁醇, 异丁醇和叔丁醇。

[0915] 本发明方法 (B) 中可以使用的碱 (脱质子化试剂) 是所有常用的质子接受体。优选使用下列质子接受体: 碱金属和碱土金属的氧化物, 氢氧化物和碳酸盐, 如氢氧化钠, 氢氧化钾, 氧化镁, 氧化钙, 碳酸钠, 碳酸钾和碳酸钙, 所有这些物质还可以在存在相转移催化剂的条件下使用, 如, 例如, 三乙基苄基氯化铵, 溴化四丁基铵, Adogen464 (= 甲基三烷基 (C₈-C₁₀) 氯化铵) 或 TDA 1 (= 三-(甲氧基乙氧基乙基)-胺)。还可以使用碱金属, 如钠或钾。其它可以使用的物质包括: 碱金属和碱土金属的氮化物和氢化物, 如氨基化钠, 氢化钠和氢化钙, 以及还可以使用碱金属醇盐, 如甲醇钠, 乙醇钠和叔丁醇钾。

[0916] 本发明方法 (B) 中, 反应温度可在相当宽的范围内变化。通常, 该方法是在 0°C 至 250°C, 优选 50°C 至 150°C 的温度范围内进行。

[0917] 通常, 本发明方法 (B) 是在大气压条件下进行。

[0918] 本发明方法 (B) 中, 通常, 反应物式 (III) 和脱质子化碱都是以近似等摩尔量使用。然而, 还可以将一种或另一种反应物以较多地过量使用 (至多 3 摩尔)。

[0919] 方法 (C) 的特征在于, 在存在酸以及如果需要存在稀释剂的条件下, 将式 (IV) 化合物, 其中 A, B, V, W, X, Y 和 R⁸ 如上所述定义, 进行分子内环化。

[0920] 本发明方法 (C) 中可以使用的稀释剂是所有惰性有机溶剂。优选使用下列有机溶剂: 烃, 如甲苯和二甲苯, 还有卤代烃, 如二氯甲烷, 氯仿, 二氯乙烷, 氯苯, 二氯苯, 再有极性溶剂, 如二甲基亚砜, 环丁砜, 二甲基甲酰胺和 N- 甲基 - 吡咯烷酮。可以使用的其它物质包括醇, 如甲醇, 乙醇, 丙醇, 异丙醇, 丁醇, 异丁醇或叔丁醇。

[0921] 如果需要, 使用的酸还可以用作稀释剂。

[0922] 本发明方法 (C) 中可以使用的酸是所有常用的无机和有机酸, 如, 例如, 氢卤酸, 硫酸, 烷基 -、芳基 - 和卤代烷基磺酸, 特别是卤代烷基羧酸, 如, 例如, 三氟乙酸。

[0923] 本发明方法 (C) 中, 反应温度可在相当宽的范围内变化。通常, 该方法是在 0°C 至 250°C, 优选 50°C 至 150°C 的温度范围内进行。

[0924] 通常, 本发明方法 (C) 是在大气压条件下进行。

[0925] 本发明方法 (C) 中, 通常, 反应物式 (IV) 和酸, 例如, 是以等摩尔量使用。然而, 如果需要, 还可以将酸作为溶剂或催化剂使用。

[0926] 本发明方法 (D) 的特征在于, 存在稀释剂以及如果需要存在酸性接受体的条件下, 将式 (V) 羰基化合物或式 (V-a) 的其烯醇醚与式 (VI) 的乙烯酮酰卤反应。

[0927] 本发明方法 (D) 中可以使用的稀释剂是所有惰性有机溶剂。优选使用下列有机溶剂: 任选卤代的烃, 如甲苯, 二甲苯, 三甲基苯, 氯苯和二氯苯, 还有醚, 如二丁醚, 乙二醇二甲醚, 二乙二醇二甲醚和二苯醚, 再有极性溶剂, 如二甲基亚砜, 环丁砜, 二甲基甲酰胺或 N- 甲基 - 吡咯烷酮。

[0928] 本发明方法 (D) 中可以使用的酸性接受体是所有常用的酸性接受体。

[0929] 优选使用下列物质: 叔胺, 如三乙胺, 吡啶, 二氮杂二环辛烷 (DABCO), 二氮杂二环十一碳烯 (DBU), 二氮杂二环壬烯 (DBN), Hünig 碱和 N, N- 二甲基苯胺。

[0930] 本发明方法 (D) 中, 反应温度可在相当宽的范围内变化。该方法有利地是在 0°C 至

250°C, 优选 50°C 至 220°C 的温度范围内进行。

[0931] 本发明方法 (D), 有利地是在大气压条件下进行。

[0932] 本发明方法 (D) 中, 通常, 反应物式 (V) 和 (VI) 化合物, 其中 A, D, W, X 和 Y 如上所述定义和 Ha1 代表卤素, 以及如果需要, 酸性接受体都是以近似等摩尔量使用。然而, 还可以将一种或另一种反应物以较多地过量使用 (至多 5 摩尔)。

[0933] 本发明方法 (E) 的特征在于, 存在稀释剂以及如果需要存在酸性接受体的条件下, 将式 (VII) 的硫代酰胺与式 (VI) 的乙烯酮酰卤反应。

[0934] 本发明方法 (E) 中可以使用的稀释剂是所有惰性有机溶剂。优选使用下列有机溶剂: 烃, 如甲苯和二甲苯, 还有醚, 如二丁醚, 乙二醇二甲醚和二乙二醇二甲醚, 再有极性溶剂, 如二甲基亚砜, 环丁砜, 二甲基甲酰胺和 N- 甲基 - 吡咯烷酮。

[0935] 本发明方法 (E) 中可以使用的酸性接受体是所有常用的酸性接受体。

[0936] 优选使用下列物质: 叔胺, 如三乙胺, 吡啶, 二氮杂二环辛烷 (DABCO), 二氮杂二环十一碳烯 (DBU), 二氮杂二环壬烯 (DBN), Hünig 碱和 N, N- 二甲基苯胺。

[0937] 本发明方法 (E) 中, 反应温度可在相当宽的范围内变化。该方法有利地是在 0°C 至 250°C, 优选 20°C 至 220°C 的温度范围内进行。

[0938] 本发明方法 (E), 有利地是在大气压条件下进行。

[0939] 本发明方法 (E) 中, 通常, 反应物式 (VII) 和 (VI) 化合物, 其中 A, W, X 和 Y 如上所述定义和 Ha1 代表卤素, 以及如果需要, 酸性接受体都是以近似等摩尔量使用。然而, 还可以将一种或另一种反应物以较多地过量使用 (至多 5 摩尔)。

[0940] 方法 (F) 的特征在于, 在存在碱的条件下, 将式 (VIII) 化合物, 其中 A, B, Q¹, Q², W, X, Y 和 R⁸ 如上所述定义, 进行分子内缩合反应。

[0941] 本发明方法 (F) 中可以使用的稀释剂是所有相对反应物为惰性的有机溶剂。优选使用下列有机溶剂: 烃, 如甲苯和二甲苯, 还有醚, 如二丁醚, 四氢呋喃, 二噁烷, 乙二醇二甲醚和二乙二醇二甲醚, 再有极性溶剂, 如二甲基亚砜, 环丁砜, 二甲基甲酰胺和 N- 甲基吡咯烷酮。还可以使用醇, 如甲醇, 乙醇, 丙醇, 异丙醇, 丁醇, 异丁醇, 叔丁醇。

[0942] 本发明方法 (F) 中可以使用的碱 (脱质子化试剂) 是所有常用的质子接受体。优选使用下列质子接受体: 碱金属和碱土金属的氧化物, 氢氧化物和碳酸盐, 如氢氧化钠, 氢氧化钾, 氧化镁, 氧化钙, 碳酸钠, 碳酸钾和碳酸钙, 所有这些物质还可以在存在相转移催化剂的条件下使用, 如, 例如, 三乙基苄基氯化铵, 溴化四丁基铵, Adogen464 (甲基三烷基 (C₈-C₁₀) 氯化铵) 或 TDA1 (三 (甲氧基乙氧基乙基) - 胺)。还可以使用碱金属, 如钠或钾。其它可以使用的物质包括: 碱金属和碱土金属的氮化物和氢化物, 如氨基化钠, 氢化钠和氢化钙, 以及还可以使用碱金属醇盐, 如甲醇钠, 乙醇钠和叔丁醇钾。

[0943] 本发明方法 (F) 中, 反应温度可在相当宽的范围内变化。通常, 该方法是在 -75°C 至 250°C, 优选 -50°C 至 150°C 的温度范围内进行。

[0944] 通常, 本发明方法 (F) 是在大气压条件下进行。

[0945] 本发明方法 (F) 中, 通常, 反应物式 (VIII) 和脱质子化碱都是以近似等摩尔量使用。然而, 还可以将一种或另一种反应物以较多地过量使用 (至多 3 摩尔)。

[0946] 方法 (G) 的特征在于, 在存在碱的条件下, 将式 (IX) 化合物, 其中 A, B, Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, W, X, Y 和 R⁸ 如上所述定义, 进行分子内缩合反应。

[0947] 本发明方法 (G) 中可以使用的稀释剂是所有相对反应物为惰性的有机溶剂。优选使用下列有机溶剂: 烃, 如甲苯和二甲苯, 还有醚, 如二丁醚, 四氢呋喃, 二噁烷, 乙二醇二甲醚和二乙二醇二甲醚, 再有极性溶剂, 如二甲基亚砜, 环丁砜, 二甲基甲酰胺和 N- 甲基吡咯烷酮。还可以使用醇, 如甲醇, 乙醇, 丙醇, 异丙醇, 丁醇, 异丁醇, 叔丁醇。

[0948] 本发明方法 (G) 中可以使用的碱 (脱质子化试剂) 是所有常用的质子接受体。

[0949] 优选使用下列质子接受体: 碱金属和碱土金属的氧化物, 氢氧化物和碳酸盐, 如氢氧化钠, 氢氧化钾, 氧化镁, 氧化钙, 碳酸钠, 碳酸钾和碳酸钙, 所有这些物质还可以在存在相转移催化剂的条件下使用, 如, 例如, 三乙基苄基氯化铵, 溴化四丁基铵, Adogen464 (甲基三烷基 (C₈-C₁₀) 氯化铵) 或 TDA 1 (三 (甲氧基乙氧基乙基) 胺)。还可以使用碱金属, 如钠或钾。其它可以使用的物质包括: 碱金属和碱土金属的氮化物和氢化物, 如氨基化钠, 氢化钠和氢化钙, 以及还可以使用碱金属醇盐, 如甲醇钠, 乙醇钠和叔丁醇钾。

[0950] 本发明方法 (G) 中, 反应温度可在相当宽的范围内变化。通常, 该方法是在 0°C 至 250°C, 优选 50°C 至 150°C 的温度范围内进行。

[0951] 通常, 本发明方法 (G) 是在大气压条件下进行。

[0952] 本发明方法 (G) 中, 通常, 反应物式 (IX) 和脱质子化碱都是以近似等摩尔量使用。然而, 还可以将一种或另一种反应物以较多地过量使用 (至多 3 摩尔)。

[0953] 本发明方法 (H-α) 的特征在于, 存在稀释剂以及如果需要存在酸性接受体的条件下, 将式 (X) 的胍化合物或这些化合物的盐与式 (VI) 的乙烯酮酰卤反应。

[0954] 本发明方法 (H-α) 中可以使用的稀释剂是所有惰性有机溶剂。优选使用下列有机溶剂: 任选氯代的烃, 如, 例如, 三甲基苯, 氯苯和二氯苯, 甲苯, 二甲苯, 还有醚, 如二丁醚, 乙二醇二甲醚, 二乙二醇二甲醚和二苯乙烷, 再有极性溶剂, 如二甲基亚砜, 环丁砜, 二甲基甲酰胺或 N- 甲基吡咯烷酮。

[0955] 本发明方法 (H-α) 中可以使用的酸性接受体是所有常用的酸性接受体。

[0956] 优选使用下列物质: 叔胺, 如三乙胺, 吡啶, 二氮杂二环辛烷 (DABCO), 二氮杂二环十一碳烯 (DBU), 二氮杂二环壬烯 (DBN), Hünig 碱和 N, N- 二甲基苯胺。

[0957] 本发明方法 (H-α) 中, 反应温度可在相当宽的范围内变化。该方法有利地是在 0°C 至 250°C, 优选 50°C 至 220°C 的温度范围内进行。

[0958] 本发明方法 (H-α), 有利地是在大气压条件下进行。

[0959] 本发明方法 (H-α) 中, 通常, 反应物式 (VI) 和 (X) 化合物, 其中 A, D, W, X 和 Y 如上所述定义和 Hal 代表卤素, 以及如果需要, 酸性接受体都是以近似等摩尔量使用。然而, 还可以将一种或另一种反应物以较多地过量使用 (至多 5 摩尔)。

[0960] 方法 (H-β) 的特征在于, 存在碱的条件下, 将式 (X) 的胍或该化合物的盐, 其中 A 和 D 如上所述定义, 与式 (XI) 的丙二酸酯或丙二酰胺, 其中 U, W, X, Y 和 R⁸ 如上所述定义, 进行缩合反应。

[0961] 本发明方法 (H-β) 中可以使用的稀释剂是所有惰性有机溶剂。优选使用下列有机溶剂: 任选卤代的烃, 如甲苯, 二甲苯, 三甲基苯, 氯苯和二氯苯, 还有醚, 如二丁醚, 四氢呋喃, 二噁烷, 二苯醚, 乙二醇二甲醚和二乙二醇二甲醚, 再有极性溶剂, 如二甲基亚砜, 环丁砜, 二甲基甲酰胺, 二甲基乙酰胺和 N- 甲基吡咯烷酮, 以及醇, 如甲醇, 乙醇, 丙醇, 异丙醇, 丁醇, 异丁醇和叔丁醇。

[0962] 本发明方法 (H-β) 中可使用的碱 (脱质子化试剂) 是所有常用的质子接受体。优选使用下列质子接受体: 碱金属和碱土金属的氧化物, 氢氧化物和碳酸盐, 如氢氧化钠, 氢氧化钾, 氧化镁, 氧化钙, 碳酸钠, 碳酸钾和碳酸钙, 所有这些物质还可以在存在相转移催化剂的条件下使用, 如, 例如, 三乙基苄基氯化铵, 溴化四丁基铵, Adogen 464 (= 甲基三烷基 (C₈-C₁₀) 氯化铵) 或 TDA 1 (= 三-(甲氧基乙氧基乙基) 胺)。其它可以使用碱金属, 如钠或钾。还可以使用的物质包括: 碱金属和碱土金属的氮化物和氢化物, 如氨基化钠, 氢化钠和氢化钙, 以及还可以使用碱金属醇盐, 如甲醇钠, 乙醇钠和叔丁醇钾。

[0963] 其它可以使用的物质包括叔胺, 如三乙胺, 吡啶, 二氮杂二环辛烷 (DABCO), 二氮杂二环十一碳烯 (DBU), 二氮杂二环壬烯 (DBN), Hünig 碱和 N, N- 二甲基苯胺。

[0964] 本发明方法 (H-β) 中, 反应温度可在相当宽的范围内变化。通常, 该方法是在 0°C 至 280°C, 优选 50°C 至 180°C 的温度范围内进行。

[0965] 通常, 本发明方法 (H-β) 是在大气压条件下进行。

[0966] 本发明方法 (H-β) 中, 通常, 反应物式 (XI) 和 (X) 化合物都是以近似等摩尔量使用。然而, 还可以将一种或另一种反应物以较多地过量使用 (至多 3 摩尔)。

[0967] 方法 (H-γ) 的特征在于, 存在碱的条件下, 将式 (XII) 化合物, 其中 A, D, W, X, Y 和 R⁸ 如上所述定义, 进行分子内缩合反应。

[0968] 本发明方法 (H-γ) 中可以使用的稀释剂是所有惰性有机溶剂。优选使用下列有机溶剂: 烃, 如甲苯和二甲苯, 还有醚, 如二丁醚, 四氢呋喃, 二噁烷, 乙二醇二甲醚和乙二醇二甲醚, 再有极性溶剂, 如二甲基亚砷, 环丁砷, 二甲基甲酰胺和 N- 甲基吡咯烷酮, 以及醇, 如甲醇, 乙醇, 丙醇, 异丙醇, 丁醇, 异丁醇和叔丁醇。

[0969] 本发明方法 (H-γ) 中可使用的碱 (脱质子化试剂) 是所有常用的质子接受体。优选使用下列质子接受体: 碱金属和碱土金属的氧化物, 氢氧化物和碳酸盐, 如氢氧化钠, 氢氧化钾, 氧化镁, 氧化钙, 碳酸钠, 碳酸钾和碳酸钙, 所有这些物质还可以在存在相转移催化剂的条件下使用, 如, 例如, 三乙基苄基氯化铵, 溴化四丁基铵, Adogen464 (= 甲基三烷基 (C₈-C₁₀) 氯化铵) 或 TDA1 (= 三 (甲氧基乙氧基乙基) 胺)。其它可以使用碱金属, 如钠或钾。还可以使用的物质包括: 碱金属和碱土金属的氮化物和氢化物, 如氨基化钠, 氢化钠和氢化钙, 以及还可以使用碱金属醇盐, 如甲醇钠, 乙醇钠和叔丁醇钾。

[0970] 本发明方法 (H-γ) 中, 反应温度可在相当宽的范围内变化。通常, 该方法是在 0°C 至 250°C, 优选 50°C 至 150°C 的温度范围内进行。

[0971] 通常, 本发明方法 (H-γ) 是在大气压条件下进行。

[0972] 本发明方法 (H-γ) 中, 通常, 反应物式 (XII) 和脱质子化碱都是以近似两倍摩尔量使用。然而, 还可以将一种或另一种反应物以较多地过量使用 (至多 3 摩尔)。

[0973] 方法 (I-α) 的特征在于, 如果需要存在稀释剂以及如果需要存在酸结合剂的条件下, 将式 (I-1-a) 至 (I-8-a) 化合物各自与式 (XIII) 的酰卤反应。

[0974] 本发明方法 (I-α) 中可以使用的稀释剂是所有对酰基卤呈惰性的溶剂。优选使用下列溶剂: 烃, 如汽油, 苯, 甲苯, 二甲苯和四氢化萘, 还有卤代烃, 如二氯甲烷, 氯仿, 四氯化碳, 氯苯和邻二氯苯, 以及酮, 如丙酮和甲基异丙基酮, 再有醚, 如二乙醚, 四氢呋喃和二噁烷, 此外还有羧酸酯, 如乙酸乙酯, 再有强极性溶剂, 如二甲基亚砷和环丁砷。如果酰卤对水解足够稳定, 该反应还可在有水的条件下进行。

[0975] 根据本发明方法 (I- α), 该反应中适合的酸结合剂是所有常用的酸性接受体。优选使用下列物质: 叔胺, 如三乙胺, 吡啶, 二氮杂二环辛烷 (DABCO), 二氮杂二环十一碳烯 (DBU), 二氮杂二环壬烯 (DBN), Hünig 碱和 N, N- 二甲基苯胺, 还有碱土金属氧化物, 如氧化镁和氧化钙, 以及碱金属碳酸盐和碱土金属碳酸盐, 如碳酸钠, 碳酸钾和碳酸钙, 还有碱金属氢氧化物, 如氢氧化钠和氢氧化钾。

[0976] 本发明方法 (I- α) 中, 反应温度可在相当宽的范围内变化。通常, 该方法是在 -20°C 至 $+150^{\circ}\text{C}$, 优选 0°C 至 100°C 的温度范围内进行。

[0977] 本发明方法 (I- α) 中, 通常, 起始物式 (I-1-a) 至 (I-8-a) 和式 (XIII) 的酰卤各自是以近似等当量使用。然而, 还可以过量地使用酰卤 (至多 5 摩尔)。通过常规方法进行处理。

[0978] 方法 (I- β) 的特征在于, 如果需要存在稀释剂以及如果需要存在酸结合剂条件下, 将式 (I-1-a) 至 (I-8-a) 化合物与式 (XIV) 的羧酸酐反应。

[0979] 本发明方法 (I- β) 中优选使用的稀释剂也是在使用酰卤的反应中优选使用的那些稀释剂。此外, 还可以过量使用酸酐以同时作为稀释剂。

[0980] 方法 (I- β) 中任选加入的酸结合剂优选是在使用酰卤的反应中也优选使用的那些酸结合剂。

[0981] 本发明方法 (I- β) 中, 反应温度可在相当宽的范围内变化。通常, 该方法是在 -20°C 至 $+150^{\circ}\text{C}$, 优选 0°C 至 100°C 的温度范围内进行。

[0982] 本发明方法 (I- β) 中, 通常, 起始物式 (I-1-a) 至 (I-8-a) 和式 (XIV) 的羧酸酐各自是以近似等当量使用。然而, 还可以过量地使用酸酐 (至多 5 摩尔)。通过常规方法进行处理。

[0983] 通常, 后续的步骤是将过量的稀释剂和酸酐以及生成的羧酸通过蒸馏或用有机溶剂或水洗涤除去。

[0984] 方法 (J) 的特征在于, 如果需要存在稀释剂以及如果需要存在酸结合剂条件下, 将式 (I-1-a) 至 (I-8-a) 化合物各自与式 (XV) 的氯甲酸酯或硫代氯甲酸酯反应。

[0985] 根据本发明方法 (J), 用于该反应的适合的酸结合剂是所有常用的酸性接受体。优选使用下列物质: 叔胺, 如三乙胺, 吡啶, DABCO, DBU, DBA, Hünig 碱和 N, N- 二甲基苯胺, 还有碱土金属氧化物, 如氧化镁和氧化钙, 以及碱金属碳酸盐和碱土金属碳酸盐, 如碳酸钠, 碳酸钾和碳酸钙, 还有碱金属氢氧化物, 如氢氧化钠和氢氧化钾。

[0986] 本发明方法 (J) 中可以使用的稀释剂是所有对氯甲酸酯或硫代氯甲酸酯呈惰性的溶剂。优选使用下列溶剂: 烃, 如汽油, 苯, 甲苯, 二甲苯和四氢化萘, 还有卤代烃, 如二氯甲烷, 氯仿, 四氯化碳, 氯苯和邻二氯苯, 以及酮, 如丙酮和甲基异丙基酮, 再有醚, 如二乙醚, 四氢呋喃和二噁烷, 此外还有羧酸酯, 如乙酸乙酯, 再有强极性溶剂, 如二甲基亚砷和环丁砜。

[0987] 本发明方法 (J) 中, 反应温度可在相当宽的范围内变化。通常, 如果反应是在存在稀释剂和酸结合剂条件下进行, 该反应温度是在 -20°C 至 $+100^{\circ}\text{C}$, 优选 0°C 至 50°C 。

[0988] 通常, 本发明方法 (J) 是在大气压条件下进行。

[0989] 本发明方法 (J) 中, 通常, 起始物式 (I-1-a) 至 (I-8-a) 和式 (XIII) 的氯甲酸酯或硫代氯甲酸酯各自是以近似等当量使用。然而, 还可以将一种或另一种反应物较多过量

地使用（至多 2 摩尔）。通过常规方法进行处理。通常，后续的处理是将沉淀出来的盐除去并将剩余的反应混合物通过汽提稀释剂而浓缩。

[0990] 本发明方法 (K) 的特征在于，存在稀释剂以及如果需要存在酸结合剂的情况下，将式 (I-1-a) 至 (I-8-a) 化合物各自与式 (XVI) 化合物进行反应。

[0991] 在制备方法 (K) 中，在 0 至 120°C，优选 20 至 60°C 条件下，将每摩尔式 (I-1-a) 至 (I-8-a) 起始化合物与约 1 摩尔的式 (XVI) 的氯—硫代甲酸酯或氯二硫代甲酸酯反应。

[0992] 任选加入的适合的稀释剂是所有惰性的极性有机溶剂，如醚，酰胺，砜，亚砜，以及卤代烷。

[0993] 优选使用二甲基亚砜，四氢呋喃，二甲基甲酰胺或二氯甲烷。

[0994] 如果，在优选实施方案中，式 (I-1-a) 至 (I-8-a) 化合物的烯醇盐是通过加入强脱质子试剂制备的，如，例如，氢化钠或叔丁醇钾，则不必再加入酸结合剂。

[0995] 如果使用酸结合剂，适合的酸结合剂是常用的无机或有机碱，可提及的实例包括氢氧化钠，碳酸钠，碳酸钾，吡啶和三乙胺。

[0996] 反应可在大气压或高压条件下进行，优选在大气压条件下进行。通过常规方法进行处理。

[0997] 本发明方法 (L) 的特征在于，如果需要存在稀释剂以及如果需要存在酸结合剂的情况下，将式 (I-1-a) 至 (I-8-a) 化合物各自与式 (XVII) 的磺酰氯反应。

[0998] 制备方法 (L) 中，在 -20 至 150°C，优选 20 至 70°C 条件下，每摩尔式 (I-1-a) 至 (I-8-a) 起始化合物与约 1 摩尔的式 (XVII) 的磺酰氯反应。

[0999] 任选加入的适合的稀释剂是所有惰性的极性有机溶剂，如醚，酰胺，腈，砜，亚砜，或卤代烃，如二氯甲烷。

[1000] 优选使用二甲基亚砜，四氢呋喃，二甲基甲酰胺或二氯甲烷。

[1001] 如果，在优选实施方案中，式 (I-1-a) 至 (I-8-a) 化合物的烯醇盐是通过加入强脱质子试剂（如，例如，氢化钠或叔丁醇钾）制备的，则不必再加入酸结合剂。

[1002] 如果使用酸结合剂，适合的酸结合剂是常用的无机或有机碱，可提及的实例包括氢氧化钠，碳酸钠，碳酸钾，吡啶和三乙胺。

[1003] 反应可在大气压或高压条件下进行，优选在大气压条件下进行。通过常规方法进行处理。

[1004] 本发明方法 (M) 的特征在于，如果需要存在稀释剂以及如果需要存在酸结合剂的情况下，将式 (I-1-a) 至 (I-8-a) 化合物各自与式 (XVIII) 的磷化合物反应。

[1005] 制备方法 (M) 中，在 -40°C 至 150°C，优选 -10 至 110°C 条件下，每摩尔 (I-1-a) 至 (I-8-a) 化合物与 1-2 摩尔，优选 1-1.3 摩尔的式 (XVIII) 的磷化合物反应，获得式 (I-1-e) 至 (I-8-e) 化合物。

[1006] 任选加入的适合的稀释剂是所有惰性的极性有机溶剂，如醚，酰胺，腈，醇，硫化物，砜，亚砜等。

[1007] 优选使用乙腈，二甲基亚砜，四氢呋喃，二甲基甲酰胺或二氯甲烷。

[1008] 任选加入的适合的酸结合剂是常用的无机或有机碱，如氢氧化物，碳酸盐或胺。可提及的实例是氢氧化钠，碳酸钠，碳酸钾，吡啶和三乙胺。

[1009] 反应可在大气压或高压条件下进行，优选在大气压条件下进行。通过有机化学领

域的常规方法进行处理。获得的终产物优选通过结晶, 色谱法或所谓的“初蒸馏 (incipient distillation)”, 即真空除去挥发性组分的方法而进行纯化。

[1010] 方法 (N) 的特征在于, 如果需要存在稀释剂条件下, 将式 (I-1-a) 至 (I-8-a) 化合物与式 (XIX) 的金属氢氧化物或金属醇盐或式 (XX) 的胺反应。

[1011] 本发明方法 (N) 中可以使用的稀释剂是, 优选醚, 如四氢呋喃, 二噁烷, 二乙醚, 或醇, 如甲醇, 乙醇, 异丙醇, 以及水。

[1012] 通常, 本发明方法 (N) 是在大气压条件下进行。

[1013] 通常, 反应温度是在 -20°C 至 100°C , 优选 0°C 至 50°C 。

[1014] 本发明方法 (O) 的特征在于, 分别 (O- α) 如果需要存在稀释剂以及如果需要存在催化剂的条件下将式 (I-1-a) 至 (I-8-a) 化合物与式 (XXI) 化合物反应; 或 (O- β) 如果需要存在稀释剂以及如果需要存在酸结合剂的条件下, 将式 (I-1-a) 至 (I-8-a) 化合物与式 (XXII) 化合物反应。

[1015] 制备方法 (O- α) 中, 在 0 至 100°C , 优选 20 至 50°C 条件下, 每摩尔 (I-1-a) 至 (I-8-a) 起始化合物与约 1 摩尔的式 (XXI) 的异氰酸酯反应。

[1016] 任选加入的适合的稀释剂是所有惰性有机溶剂, 如醚, 酰胺, 腈, 砜或亚砜。

[1017] 如果需要, 可加入催化剂以加速反应进行。可以使用的催化剂特别优选是有机锡化合物, 如, 例如, 二月桂酸二丁锡。该方法优选在大气压条件下进行。

[1018] 制备方法 (O- β) 中, 在 -20 至 150°C , 优选 0 至 70°C 条件下, 每摩尔 (I-1-a) 至 (I-8-a) 起始化合物与约 1 摩尔的式 (XXII) 的氨基甲酰氯反应。

[1019] 任选加入的稀释剂是所有惰性极性有机溶剂, 如醚, 酰胺, 砜, 亚砜或卤代烃。

[1020] 优选使用二甲基亚砜, 四氢呋喃, 二甲基甲酰胺或二氯甲烷。

[1021] 如果, 在优选实施方案中, 式 (I-1-a) 至 (I-8-a) 化合物的烯醇盐是通过加入强脱质子试剂 (如, 例如, 氢化钠或叔丁醇钾) 制备的, 则不必再加入酸结合剂。

[1022] 如果使用酸结合剂, 适合的酸结合剂是常用的无机或有机碱, 可提及的实例包括氢氧化钠, 碳酸钠, 碳酸钾, 三乙胺或吡啶。

[1023] 反应可在大气压或高压条件下进行, 优选在大气压条件下进行。通过常规方法进行处理。

[1024] 方法 (P) 的特征在于, 存在碱以及 Cu(I) 盐 (如 CuBr 或 CuI) 的条件下, 将式 (I-1-a') 至 (I-8-a') 化合物, 其中 A, B, D, Q^1 , Q^2 , Q^3 , Q^4 , Q^5 , Q^6 , X 和 Y 如上定义以及 W' 优选代表溴, 与式 WOH 的醇反应, 其中 W 如上所述定义。

[1025] 本发明方法 (P) 中可以使用的稀释剂是所有对反应物呈惰性的有机溶剂。优选使用下列有机溶剂: 烃, 如甲苯和二甲苯, 还有醚, 如二丁醚, 四氢呋喃, 二噁烷, 乙二醇二甲醚和二乙二醇二甲醚, 再有极性溶剂, 如二甲基亚砜, 环丁砜, 二甲基甲酰胺, 二甲基乙酰胺和 N-甲基吡咯烷酮, 酯, 如乙酸甲酯, 乙酸乙酯, 乙酸丙酯, 以及式 WOH 的醇, 如, 例如甲醇, 乙醇, 丙醇, 异丙醇, 丁醇和异丁醇。

[1026] 本发明方法 (P) 中可使用的碱 (脱质子化试剂) 是所有常用的质子接受体。优选使用碱金属, 如钠或钾。其它可以使用的有碱金属和碱土金属的酰胺和氢化物, 如氨基化钠, 氢化钠和氢化钙, 以及还优选使用碱金属醇盐, 如甲醇钠, 乙醇钠, 异丙醇钠, 叔丁醇钠和叔丁醇钾。

[1027] 本发明方法 (P) 中,反应温度可在相当宽的范围内变化。通常,该方法是在 0°C 至 250°C,优选 50°C 至 150°C 的温度范围内进行。

[1028] 通常,本发明方法 (P) 是在大气压条件下进行。

[1029] 本发明方法 (P) 中,通常,反应物式 (I-1-a') 至 (I-8-a') 与过量的 (至多 20 摩尔,优选 3-5 摩尔的) 醇 WOH 以及碱反应。通常,使用催化量的,即 0.001-0.5 摩尔,优选 0.01-0.2 摩尔的 Cu(I) 盐。然而,还可以使用等摩尔量。

[1030] 本发明活性化合物具有很好的植物耐受性,温血动物可以接受的毒性以及对环境友好;这些化合物可用于保护植物和植物器官,以增加产量,提高作物品质,防治害虫,特别是农业,林业,园艺和娱乐用地,储藏产品和材料的保护,以及卫生领域中发生的昆虫,螨和线虫。它们优选用作植物保护剂。它们对正常敏感和抗性种群的害虫以及对害虫的所有或某些发育阶段都具有活性。上述害虫包括:

[1031] 等足目:例如,潮虫 (*Oniscus asellus*)、平甲虫和鼠妇。

[1032] 倍足目:例如,具斑马陆。

[1033] 唇足目:例如,食果地蜈蚣和蚰蜒属。

[1034] 综合目:例如,庭园么蚰。

[1035] 缨尾目:例如,台湾衣鱼。

[1036] 弹尾目:例如,武装棘跳虫。

[1037] 直翅目:例如,家蟋蟀、蝼蛄属、非洲飞蝗、黑蝗属和沙漠蝗。

[1038] 蜚蠊目:例如,东方蜚蠊、美洲大蠊、马得拉蜚蠊和德国小蠊。

[1039] 革翅目:例如,欧洲球螋。

[1040] 等翅目:例如,散白蚁属。

[1041] 虱目:例如,体虱、血虱属、颚虱属、嚼虱属、畜虱属。

[1042] 缨翅目:例如,温室条蓟马、烟蓟马、棕榈蓟马、苜蓿蓟马。

[1043] 异翅亚目:例如,扁盾蝽属、棉红蝽 (*Dysdercus intermedius*)、方背皮蝽、温带臭虫、长红猎蝽和椎猎蝽属。

[1044] 同翅目:例如,甘蓝粉虱、甘薯粉虱、温室白粉虱、棉蚜、甘蓝蚜、茶隐瘤蚜、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、榄珠蜡蚧、灰飞虱、褐飞虱、红肾圆盾蚧、常春藤圆盾蚧、粉蚧属和木虱属。

[1045] 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* 属和水稻负泥虫。

[1046] 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和稻水象。

[1047] 膜翅目：例如，松叶蜂属、实叶蜂属、毛蚁属、小家蚁和胡蜂属。

[1048] 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、塘蝟属 (*Tannia* spp.)、花园毛蚊、瑞典麦杆蝇、草种蝇属、菠菜泉蝇、地中海实蝇、油橄榄果实蝇、沼泽大蚊、种蝇属和斑潜蝇属。

[1049] 蚤目：例如，印鼠客蚤和角叶蚤属。

[1050] 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、半跗线螨属和短须螨属。

[1051] 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、毛刺属和伞滑刃线虫属。

[1052] 如需要，本发明化合物在一定浓度和用量下还可用作除草剂或杀微生物剂，例如作为杀真菌剂，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母体。

[1053] 根据本发明，可以处理所有植物和植物各部分。本发明上下文中植物可以理解为表示所有植物以及植物群落，如需要和不需要的野生植物或作物（包括自然长出的作物）。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获得或没有获得植物育种权保护的植物栽培品种。植物的各部分可理解为表示所有地上和地下部分以及植物器官如茎、叶、花和根，可提及的实例为叶片、针叶、枝条、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的植物材料和植物的无性和有性繁殖材料，例如插条、块茎、根状茎、短匍茎和种子。

[1054] 使用本发明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、生境或贮藏区进行处理，例如通过浸渍、喷雾、熏蒸、弥雾、撒播、刷涂或注射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。

[1055] 本发明活性化合物可被加工成常规制剂，如液剂，乳剂，可湿性粉剂，悬浮剂，粉剂，细粉剂，糊剂，可溶粉剂，颗粒剂，浓悬浮乳剂，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。

[1056] 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，制剂中可选择地使用表面活性剂，即乳化剂和/或分散剂，和/或发泡剂。

[1057] 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，甲苯或烷基萘，氯代芳烃类或氯代脂肪烃类，如氯苯，二氯乙烷或二氯甲烷，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。

[1058] 适合的固体载体有：

[1059] 例如，铵盐和天然矿物粉末，如高岭土，粘土，滑石，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,以及无机的合成颗粒和有机粉末,以及有机材料的颗粒如锯末,椰子壳,玉米穗茎和烟草茎;适当的乳化剂和/或发泡剂有:例如非离子和阴离子乳化剂,如聚氧乙烯脂肪酯,聚氧乙烯脂肪醇醚,例如烷基聚乙二醇醚,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。

[1060] 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。其它的粘着剂可以是矿物油和植物油。

[1061] 可能使用的着色剂如无机颜料,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,和痕量营养物如下述金属盐,例如,铁、锰、硼、铜、钴、钼和锌的盐。

[1062] 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。

[1063] 本发明活性化合物可以其本身或其制剂形式,与其它已知杀真菌剂、杀细菌剂、杀螨剂、杀线虫剂或杀虫剂制成混合物使用,通过这种方式以例如扩大作用谱或阻止抗性的发展。多数情况下,可以获得增效,即混合物的活性超出了单个组分的活性。

[1064] 适合作为上述混合物中的组分的化合物是,例如,下列物质:

[1065] 杀真菌剂:

[1066] 2-苯基苯酚;8-羟基喹啉硫酸盐;活化酯-S-甲基;aldimorph;amidoflumet;氨基丙膦酸;氨基丙膦酸钾盐;andoprim;敌菌灵;氧环唑;腈嘧菌酯;苯霜灵;麦锈灵;苯菌灵;benthiavalicarb-isopropyl;苄烯酸;苄烯酸异丁酯;双丙氨膦;乐杀螨;联苯;联苯三唑醇;灭瘟素;糠菌唑;乙嘧酚磺酸酯;丁硫啶;丁胺;石硫合剂;capsimycin;敌菌丹;克菌丹;多菌灵;萎锈灵;环丙酰菌胺;carvone;灭螨锰(quinomethionate);灭瘟唑;苯咪唑菌;地茂散;百菌清;乙菌利;clozylacon;氰霜唑;cyflufenamid;霜脲氰;环丙唑醇;嘧菌环胺;酯菌胺;咪草酯G;咪菌威;diclofluanid;二氯萘醌;双氯酚;双氯氰菌胺;哒菌酮;氯硝胺;乙霉威;苯醚甲环唑;氟嘧菌胺;二甲嘧酚;烯酰吗啉;dimoxystrobin;烯唑醇;烯唑醇-M;敌螨普;二苯胺;吡菌硫;灭菌磷;二氰蒽醌;多果定;敌菌酮;敌瘟磷;氧唑菌;噻唑菌胺;乙嘧酚;土菌灵;噁唑酮菌;咪唑菌酮;咪菌腈;氯苯嘧啶醇;腈苯唑;呋菌胺;环酰菌胺;种衣酯;氰菌胺;拌种咯;苯锈啶;丁苯吗啉;福美铁;氟啶胺;噻唑螨;氟噁菌;氟联苯菌;氟吗啉;氟氯菌核利;fluoxastrobin;氟啶唑;呋啶醇;氟硅唑;磺菌胺;氟酰胺;粉唑醇;灭菌丹;三乙膦酸铝;三乙膦酸钠;麦穗宁;呋霜灵;呋吡唑灵;灭菌胺;拌种胺;双胍盐;六氯苯;己唑醇;恶霉灵;抑霉唑;亚胺唑;双胍辛醋酸盐;双八胍盐;iodocarb;种菌唑;异稻瘟净;异菌脲;异丙菌胺;irumamycin;稻瘟灵;氯苯咪菌酮;春雷霉素;醚菌酯;代森锰锌;代森锰;meferimzone;嘧菌胺;灭锈胺;甲霜灵;精甲霜灵;叶菌唑;磺菌威;呋菌胺;代森联;又氨苯酰胺;噻菌胺;米多霉素;腈菌唑;甲菌利;多马霉素;nicobifen;异丙消;noviflumuron;氟苯嘧啶醇;呋酰胺;orysastrobin;恶霜灵;噻菌酮;恶咪唑;氧化萎锈灵;oxyfenthiin;多效唑;稻瘟酯;戊菌唑;戊菌隆;氯瘟磷;四氯苯酞;picoxystrobin;啾丙灵;多抗霉素;polyoxorim;烯丙苯噻唑;咪鲜胺;腐霉利;霜霉威;propanosine-sodium;丙环唑;丙森锌;proquinazid;prothioconazole;pyraclostrobin;吡菌磷;啉斑肟;嘧霉胺;咯啶酮;氯吡呋醚;pyrrolenitrine;唑啶菌

酮;啞氧灵;五氯硝基苯;硅氟唑;spiroxamine;硫;戊唑醇;叶枯酞;四氯硝基苯;四环唑;四氟醚唑;噻菌灵;噻菌腈;溴氟唑菌;甲基硫菌灵;福美双;硫氰苯甲酰胺;甲基立枯磷;甲苯氟磺胺;三唑酮;三唑醇;叶锈特;咪唑嗪;水杨菌胺;三环唑;十三吗啉;脞菌酯;氟菌唑;嗪胺灵;灭菌唑;烯效唑;有效霉素A;乙烯菌核利;代森锌;福美锌;苯酰菌胺;(2S)-N-[2-[4-[[3-(4-氯苯基)-2-丙炔基]氧基]-3-甲氧基苯基]乙基]-3-甲基-2-[(甲基磺酰基)氨基]丁酰胺;1-(1-萘基)-1H-吡咯-2,5-二酮;2,3,5,6-四氯-4-(甲磺酰基)-吡啶;2-氨基-4-甲基-N-苯基-5-噻唑甲酰胺;2-氯-N-(2,3-二氢-1,1,3-三甲基-1H-茛-4-基)-3-吡啶甲酰胺;3,4,5-三氯-2,6-吡啶二甲腈;actinovate;顺式-1-(4-氯苯基)-2-(1H-1,2,4-三唑-1-基)-环庚醇;1-(2,3-二氢-2,2-二甲基-1H-茛-1-基)-1H-咪唑-5-羧酸甲酯;碳酸氢钾;N-(6-甲氧基-3-吡啶基)-环丙烷甲酰胺;N-丁基-8-(1,1-二甲基乙基)-1-氧杂螺[4.5]癸烷-3-胺;四硫碳酸钠;

[1067] 以及铜盐及其制剂,如波尔多液,氢氧化铜,环烷酸铜,王铜,硫酸铜,硫杂灵,氧化铜,锰铜混剂,啞啉铜。

[1068] 杀细菌剂:

[1069] 溴硝丙二醇、双氯酚、三氯甲基吡啶、福美镍、春雷霉素、辛噻酮、呋喃羧酸、土霉素、烯丙苯噻唑、链霉素、叶枯酞、硫酸铜和其它铜制剂。

[1070] 杀虫剂/杀螨剂/杀线虫剂:

[1071] 阿维菌素、ABG-9008、乙酰甲胺磷、acequinocyl、啞虫脒、acetoprole、氟丙菊酯、AKD-1022、AKD-3059、AKD-3088、棉铃威、涕灭威、砒灭威、烯丙菊酯、顺式氯氰菊酯、amidoflumet、灭害威、双甲脒、齐墩螨素、AZ-60541、印楝素、甲基吡恶磷、保棉磷、益棉磷、三唑锡,

[1072] 日本甲虫芽孢杆菌、球形芽孢杆菌、枯草芽孢杆菌、苏云金芽孢杆菌、苏云金芽孢杆菌 EG-2348 菌株、苏云金芽孢杆菌 GC-91 菌株、苏云金芽孢杆菌 NCTC-11821 菌株、baculoviruses、蚕白僵菌、纤细白僵菌、benclotiaz、恶虫威、丙硫克百威、杀虫磺、苯螨特、高效氟氯氰菊酯、高效氯氰菊酯、联苯腈酯、联苯菊酯、乐杀螨、生物烯丙菊酯、生物烯丙菊酯 S-环戊基异构体、bioethanomethrin、生物氯菊酯、生物苜呋菊酯、bistrifluron、仲丁威、brofenprox、乙基溴硫磷、溴螨酯、bromfeninfos(-methyl)、BTG-504、BTG-505、合杀威、噻嗪酮、特啞硫磷、丁酮威、丁酮砒威、butylpyridaben,

[1073] 硫线磷、毒杀芬、甲萘威、克百威、三硫磷、丁硫克百威、杀螟丹、CGA-50439、quinomethionate、氯丹、杀虫脒、chloethocarb、氯氧磷、氟啞虫清、毒虫畏、氟啞脒、氯甲硫磷、乙酯杀螨醇、氯化苦、chlorproxyfen、甲基毒死蜱、毒死蜱、chlovaporthrin、环虫酰肼、顺式氯氰菊酯、顺式苜呋菊酯、顺式氯菊酯、clocythrins、除线威、四螨嗪、噻虫胺、clothiazoben、codlemone、蝇毒磷、苯腈磷、杀螟腈、cycloprene、乙氰菊酯、Cydia pomonella、氟氯氰菊酯、氯氟氰菊酯、三环锡、氯氰菊酯、cyphenothrin(1R-反式异构体)、灭蝇胺

[1074] DDT、溴氰菊酯、甲基内吸磷、砒吸磷、丁醚脒、氯亚胺硫磷、二嗪磷、除线磷、敌敌畏、三氯杀螨醇、百治磷、环虫腈、除虫脒、dimefluthrin、乐果、甲基毒虫畏、消螨通、dinocap、呋虫胺、苯虫醚、乙拌磷、碘酰丁二辛、苯氧炔螨、DOWCO-439,

[1075] efusilanate、甲氨基阿维菌素、甲氨基阿维菌素苯甲酸盐、右旋烯炔菊酯(1R-异

构体)、硫丹、虫霉属、EPN、S- 氰戊聚酯、乙硫苯威、ethiprole、乙硫磷、灭线磷、醚菊酯、特苯恶唑、乙嘧硫磷

[1076] 伐灭磷、苯线磷、啞螨醚、苯丁锡、五氟苯菊酯、杀螟硫磷、仲丁威、苯硫威、fenoxacrim、苯氧威、甲氰菊酯、fenpyrad、fenpyrithrin、啞螨酯、丰索磷、倍硫磷、fentrifanil、氰戊菊酯、氟虫腈、flonicamid、啞螨酯、啞蟀脲、flubenzimine、溴氟菊酯、氟环脲、氟氰戊菊酯、flufenerim、氟虫脲、三氟醚菊酯、氟氯苯菊酯、吡氟硫磷、氟螨啉、氟胺氰菊酯、地虫硫磷、伐虫脲、安硫磷、丁苯硫磷、噻唑磷、fubfenprox (fluproxyfen)、呋线威，

[1077] γ - 氯氟氰菊酯、林丹、gossyplure、grandlure、颗粒体病毒

[1078] 苜螨醚、特丁苯酰肼、六六六、HCN-801、庚烯磷、氟铃脲、噻螨酮、伏蚁脲、烯虫乙酯

[1079] IKA-2002、吡虫啉、咪炔菊酯、茛虫威、碘硫威、异稻瘟净、氯唑磷、异柳磷、异丙威、恶唑磷、齐墩螨素

[1080] japonilure

[1081] 噻啉菊酯、核多角体病毒、烯虫炔酯

[1082] 高效氯氟氰菊酯、林丹、氟丙氧脲

[1083] 马拉硫磷、灭蚜磷、mesulfenfos、四聚乙醛、威百亩、虫螨畏、甲胺磷、Metharhizium anisopliae、Metharhizium flavoviride、杀扑磷、甲硫威、灭多威、蒙五一五、甲氧滴滴涕、甲氧苯酰肼、metofluthrin、速灭威、恶虫酮、速灭磷、米尔螨素、milbemycin、MKI-245、MON-45700、久效磷、moxidectin、MTI-800

[1084] 二溴磷、NC-104、NC-170、NC-184、NC-194、NC-196、杀螺胺、烟碱、烯啶虫胺、硝虫噻啉、NNI-0001、NNI-0101、NNI-0250、NNI-9768、双苯氟脲、noviflumuron

[1085] OK-5101、OK-5201、OK-9601、OK-9602、OK-9701、OK-9802、氧乐果、杀线威、亚砷磷

[1086] 玫烟色拟青霉、甲基对硫磷、对硫磷、氯菊酯 (顺式, 反式)、石油、PH-6045、苯醚菊酯 (1R- 反式异构体)、稻丰散、甲拌磷、伏杀硫磷、亚胺硫磷、磷胺、phosphocarb、辛硫磷、增效醚、抗蚜威、甲基嘧啶磷、乙基嘧啶磷、油酸钾、右旋炔丙菊酯、丙溴磷、profluthrin、猛杀威、丙虫磷、克螨特、胺丙畏、残杀威、丙硫磷、发硫磷、protrifenbutate、吡蚜酮、吡啉硫磷、反灭虫菊、除虫菊素、啞螨灵、pyridalyl、啞啉硫磷、pyridathion、啞螨醚、蚊蝇醚

[1087] 啞硫磷，

[1088] 苜呋菊酯、RH-5849、ribavirin、RU-12457、RU-15525

[1089] S-421、S-1833、杀抗松、硫线磷、SI-0009、氟硅菊酯、多杀菌素、spirodiclofen、spiromesifen、氟虫胺、治螟磷、硫丙磷、SZI-121

[1090] 氟胺氰菊酯、虫酰肼、吡啉胺、啞丙磷、氟苯脲、七氟菊酯、双硫磷、灭虫畏、Terbam、特丁硫磷、杀虫畏、三氯杀螨砒、胺菊酯、胺菊酯 (1 R 异构体)、杀螨硫醚、辛体氯氰菊酯、噻虫磷、噻虫啉、噻丙腈、thiatriphos、杀虫环草酸盐、硫双威、久效威、甲基乙拌磷、thiosultap-sodium、敌贝特、啞虫酰胺、溴氯氟菊酯、四溴菊酯、四氟苯菊酯、苯螨啉、啞蚜威、三唑磷、thiazuron、氯咪唑、敌百虫、木霉 (Trichoderma atroviride)、杀铃脲、混杀威

[1091] 蚜灭磷、氟吡啉虫、增效炔醚、轮枝孢真菌 (Verticillium lecanii)

[1092] WL-108477、WL-40027

[1093] YI-5201、YI-5301、YI-5302

[1094] XMC、灭杀威

- [1095] ZA-3274、己体氯氰菊酯、zolaprofos、ZXI-8901
- [1096] 化合物 3- 甲基苯基丙基氨基甲酸酯 (Tsumacide Z),
- [1097] 化合物 3-(5- 氯 -3- 吡啶基)-8-(2,2,2- 三氟乙基)-8- 氮杂二环 [3.2.1] 辛烷 -3- 腈 (CAS Reg.No. 185982-80-3) 以及相应的 3- 内型异构体 (CASReg.No. 185984-60-5) (参见 W096/37494, W098/25923),
- [1098] 以及含有杀虫活性植物提取物, 线虫, 真菌或病毒的制剂。
- [1099] 还可与其它已知活性化合物, 如除草剂或肥料以及生长调节剂, 安全剂或半化学产品混合使用。
- [1100] 当用作杀虫剂时, 本发明活性化合物还可以其市售制剂和由这些制剂制备的应用形式与增效剂制成的混合物的形式使用。增效剂是能够提高活性化合物活性, 但加入的增效剂本身不需要具有活性的化合物。
- [1101] 当用作杀虫剂时, 本发明活性化合物还可以其市售制剂和由这些制剂制备的应用形式与抑制剂制成混合物的方式使用, 以减少在植物周围环境, 植物各部分的表面或植物组织内施用活性化合物后产生的活性化合物降解。
- [1102] 由市售制剂制备的应用形式中活性化合物的含量可在很宽的范围内变化。应用形式中活性化合物的浓度为 0.0000001 至 95% 重量的活性化合物, 优选 0.0001 至 1% 重量。
- [1103] 本发明化合物以适于应用形式的常规方法施用。
- [1104] 在针对卫生害虫和储藏物品中的害虫使用时, 活性化合物显示出突出的木材和土壤残留效果以及在石灰化底材上的良好的碱稳定性。
- [1105] 如上所述, 用本发明活性化合物可以处理所有植物以及植物的各部分。在优选实施方案中, 处理野生植物种或通过常规生物育种方法, 如杂交或原生质体融合获得的植物品种以及植物栽培品种, 以及这些品种和栽培品种的植物各部分。在另一优选实施方案中, 处理的植物是通过重组方法, 如需要结合常规育种方法获得的转基因植物 (遗传修饰生物体) 和植物栽培品种及它们的各部分。对于术语“各部分”或“植物的各部分”或“植物各部分”前面已进行了说明。
- [1106] 特别优选, 本发明处理的植物是各自市场上可以购得的或通用的那些植物栽培品种。植物栽培品种可以理解为表示通过常规植物育种, 诱变或重组 DNA 技术培育获得的具有新的性状的植物。它们可以是栽培品种, 生物型和基因型。
- [1107] 根据植物种或植物栽培品种, 它们的生长场所和生长条件 (土壤, 气候, 营养生长期, 养分), 本发明处理方法还可以获得超加合 (“增效”) 作用。因此, 例如, 可以产生以下结果: 减少施用量和 / 或扩大作用谱和 / 或提高本发明使用的化学物质及组合物的活性, 更佳的植物长势, 提高作物对高温或低温的耐受性, 增强作物对干旱或对水或土壤中盐度的耐受能力, 增加开花率, 更易于收获, 加速成熟, 更高的产量, 品质更优和 / 或收获产品具有更高的营养价值, 更好的储藏性能和 / 或收获产品的加工性能, 上述这些方面都超出了实际预期的效果。
- [1108] 本发明优选处理的转基因植物或植物栽培品种 (即通过重组方法获得的) 包括那些通过重组修饰方法获得遗传物质的所有植物, 其中所述遗传物质赋予这些植物特别有价值的性状。上述性状的实例包括植物的长势更好, 提高了对高温或低温的耐受性, 增强了对干旱或对水或土壤中盐度的耐受能力, 提高开花率, 易于收获, 加速成熟, 更高的产量, 品

质更优和 / 或收获产品具有更高的营养价值, 更好的储藏性能和 / 或收获产品的加工性能。上述性状中另一些特别优选的实例是提高植物对动物以及微生物害虫的防御能力, 如抗昆虫, 螨, 植物病原真菌, 细菌和 / 或病毒, 以及提高植物对某些除草活性化合物的耐受能力。可提及的转基因植物的实例包括重要的经济作物, 如禾谷类 (小麦, 水稻), 玉米, 大豆, 马铃薯, 棉花, 烟草, 油菜以及果树 (苹果, 梨, 柑桔和葡萄) 以及特别优选玉米, 大豆, 马铃薯, 棉花, 烟草和油菜。特别优选的性状是通过在植物体内生成毒素来提高植物对昆虫, 螨, 线虫和蛭蟥的防御能力, 特别是通过来源于苏云金芽孢杆菌的遗传物质在植物体内产生的那些毒素 (例如, 通过基因 CryIA(a), CryIA(b), CryIA(c), CryIIA, CryIIIA, CryIIIB2, Cry9c, Cry2Ab, Cry3Bb 和 CryIF 及其组合; 下文称作“Bt 植物”)。还特别优选的性状是通过系统获得抗性 (SAR), 系统素, 植物抗毒素, 激卫素以及抗性基因及相应的表达蛋白和毒素来提高植物对真菌, 细菌和病毒的抗性。另一些特别优选的性状是提高植物对下述某些除草活性化合物的耐受性, 如咪唑啉酮, 磺酰脲, 草甘膦或膦基麦黄酮 (tricin) (例如“PAT 基因”)。在转基因植物中, 各自赋予上述所需性状的基因还可以互相组合。可提及的“Bt 植物”的实例包括下述的玉米品种, 棉花品种, 大豆品种和马铃薯品种, 它们都是市场上可以买得到的并且商品名为 YIELD GARD[®] (例如玉米, 棉花, 大豆), KnockOut[®] (例如玉米), StarLink[®] (例如玉米), Bollgard[®] (棉花), Nucotn[®] (棉花) 和 NewLeaf[®] (马铃薯)。可提及的耐除草剂植物的实例是下述的玉米品种, 棉花品种和大豆品种, 它们都是市场上可以买得到的且商品名为 Roundup Ready[®] (耐草甘膦的植物品种, 例如玉米, 棉花, 大豆), LibertyLink[®] (耐膦基麦黄酮的植物品种, 例如油菜), IMI[®] (耐咪唑啉酮的植物品种) 以及 STS[®] (耐磺酰脲的植物品种, 例如玉米)。可提及的抗除草剂植物 (通过除草剂耐受性的常规育种方法获得的植物) 还包括商品名为 Clearfield[®] (例如玉米) 的市售植物品种。当然, 上面的描述同样也适用于具有这些遗传性状或仍需要研究的遗传性状的那些植物品种, 其中这些植物未来将研发和 / 或将要投放市场。

[1109] 在本发明特别优选方式中使用本发明通式 (I) 化合物或活性化合物混合物可以处理前面所列植物。上述对活性化合物或混合物的优选范围也适用于这些植物的处理。特别优选本文中特别提及的化合物或混合物处理植物。

[1110] 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、恙螨、蝇 (叮咬和吸食)、寄生性蝇幼虫、虱、头虱、羽虱和跳蚤。这些寄生虫包括:

[1111] 虱目, 例如, 血虱属、颚虱属、虱属、Pthirus spp. 和管虱属;

[1112] 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、嚼虱属和猫羽虱属;

[1113] 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.、蜂虱蝇属、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.、蜉蝣属

[1114] 蚤目, 例如, 蚤属、栉首蚤属、印鼠客蚤属、角叶蚤属

- [1115] 异翅亚目,例如,臭虫属、椎猎蝽属、红腹猎蝽属、全圆蝽属
- [1116] 蜚蠊目,例如,东方蜚蠊,美洲大蠊,德国小蠊和蜚蠊属
- [1117] 蜉蝣目以及后气门亚目和中气门亚目,例如,锐缘蜉属、纯缘蜉属、残喙蜉属、硬蜉属、花蜉属、牛蜉属、革蜉属、*Haemophysalis* spp.、璃眼蜉属、扇头蜉属、皮刺蜉属、刺利蜉属、肺刺蜉属、胸孔蜉属和瓦蜉属
- [1118] 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、瘙螨属、痒螨属、耳螨属、疥螨属、痂螨属、疙螨属、胞螨属和皮膜螨属。
- [1119] 本发明式(I)活性化合物也适用于防治侵扰农业家畜的节肢动物,农业家畜如牛、绵羊、山羊、马、猪、驴、骆驼、水牛、兔、鸡、火鸡、鸭、鹅和蜜蜂,其它家养动物,例如狗、猫、笼养鸟和水族馆的鱼,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),因此,通过使用本发明活性化合物可以使牲畜管理更经济、更简单。
- [1120] 应用于兽医领域时,本发明活性化合物可通过已知方法使用即经肠给药,例如以片剂、胶囊剂、饮剂、灌药剂、颗粒剂、膏剂、大丸剂、喂食过程和栓剂等形式进行;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;经鼻给药;经皮肤给药,例如以浸泡或洗浴、喷雾、泼上或擦上、洗涤,撒粉方式进行,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。
- [1121] 当用于家畜,家禽,宠物等时,式(I)活性化合物可使用制剂形式(例如粉剂,乳剂,悬浮剂),其中包括1-80%的活性化合物,直接使用或100-10000倍稀释后使用,或用作药浴。
- [1122] 另外,已发现本发明化合物还对损坏工业材料的昆虫具有很强的杀虫活性。
- [1123] 作为实例并优选列出下述昆虫,但并不限于此:
- [1124] 鞘翅目昆虫,如
- [1125] 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*)、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
- [1126] 革翅目,例如
- [1127] 蓝黑树蜂、云杉大树蜂、泰加大树蜂、大树蜂(*Urocerus augur*)
- [1128] 白蚁,例如
- [1129] 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
- [1130] 缨尾目,例如台湾衣鱼
- [1131] 本发明的工业材料可以理解为表示非生活用品,例如优选合成材料、胶水、尺(*Leime*)、纸和板、皮革、木材和加工后的木制品以及涂料。
- [1132] 木材以及加工后的木制品是特别需要优选保护其免受昆虫侵袭的材料。

[1133] 通过本发明组合物或含有本发明组合物的混合物可以保护的木材和加工后的木制品可以理解为表示,例如:

[1134] 建筑用木材、木梁、铁路轨枕、桥梁组件、船头、木制交通工具、箱子、货架、集装箱、电杆、木镶板、木窗和木门、胶合板、刨花板、在房屋建筑或建筑细木工行业中常用的细木工件或木制品。

[1135] 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。

[1136] 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。

[1137] 用于保护木材和木制品的杀虫组合物或浓缩物包括0.0001至95%重量,特别是0.001至60%重量的本发明活性化合物。

[1138] 组合物或浓缩物的使用量是根据昆虫的种类和发生情况以及介质的特性而确定的。最佳施用量各自可通过系列试验确定。然而基于需保护的材料,一般,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。

[1139] 使用的溶剂和/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溶剂或溶剂混合物和/或极性有机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。

[1140] 优选使用的有机溶剂是油性或油类溶剂,蒸发值大于35以及闪点大于30°C,并优选大于45°C。用作上述低挥发度和不溶于水的油性或油类溶剂物质是适合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。

[1141] 优选使用沸程为170-220°C的矿物油,沸程为170-220°C的石油溶剂,沸程为250-350°C的锭子油,沸程为160-280°C的石油或芳烃,以及松节油等。

[1142] 在优选实施方案中,使用沸程为180-210°C的液体脂族烃或沸程为180-220°C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。

[1143] 蒸发值大于35以及闪点大于30°C并优选大于45°C的低挥发度的有机油性或油类溶剂可用高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°C并优选大于45°C,以及杀虫剂/杀菌剂混合物可溶或可乳化于该溶剂混合物中。

[1144] 优选实施方案中,有机化学溶剂或溶剂混合物用脂族极性有机化学溶剂或溶剂混合物部分替代。优选使用含有羟基和/或酯和/或醚基的脂族有机溶剂,例如乙二醇醚,酯等。

[1145] 本发明使用的有机化学粘合剂是合成树脂和/或已知的粘合干性油,它们可用水稀释和/或可溶解或分散或乳化于上述使用的有机化学溶剂中,特别是由下列物质组成的粘合剂或粘合剂包括丙烯酸酯树脂,乙烯基树脂,例如聚乙酸乙烯酯,聚酯类树脂,缩聚或聚加成反应树脂,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,基于天然和/或合成树脂的干性植物油和/或干性油和/或物理干性粘合剂。

[1146] 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%。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。

[1147] 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。

[1148] 上述所有或某些粘合剂可用固定剂(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(以使用粘合剂的 100%计)。

[1149] 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,甘油醚或相对高分子量的乙二醇醚,甘油酯和对甲苯磺酸酯。

[1150] 固定剂选自聚乙烯烷基醚,如聚乙烯基甲基醚,或酮,如二苯甲酮或亚乙基二苯甲酮。

[1151] 适用的溶剂或稀释剂还特别是水,如需要可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。

[1152] 木材特别有效的保护方法是通过大批量的浸渍方法,例如通过真空,双真空(double vacuum)或加压方法处理。

[1153] 现混现用组合物中如需要还可以包括其它杀虫剂,以及如需要还可以加入一种或多种杀真菌剂。

[1154] 适合的添加的混合组分优选 W094/29268 中所提及的那些杀虫剂和杀真菌剂。在该文献中所述化合物也作为本申请的一部分。

[1155] 更特别优选的混合组分是杀虫剂,如毒死蜱、辛硫磷、氟硅菊酯、顺式氯氰菊酯、氟氯氰菊酯、氯氰菊酯、溴氰菊酯、氯菊酯、吡虫啉、啉虫脒、氟虫脲、氟铃脲、四氟菊酯、噻虫啉、methoxyphenoxide、杀铃脲、chlothianidin、多杀菌素、七氟菊酯。

[1156] 以及杀真菌剂,如氧唑菌、己唑醇、氧环唑、丙环唑、戊唑醇、环丙唑醇、叶菌唑、抑霉唑、抑菌灵、甲苯氟磺胺、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。

[1157] 本发明化合物还可用于保护各种经常与海水或盐水接触的物品免受生物附着,特别是船壳、观测屏、网、建筑物、系锚和信号装置。

[1158] 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干船坞上的滞留,这样明显增加了运营成本。

[1159] 此外附着的生物还有海藻,例如水云属和仙菜属,特别严重的是由定居性软甲亚纲(昆甲类)的附着,该昆甲类包括在蔓足纲(蔓足类甲壳动物)中。

[1160] 令人惊奇地,目前已发现本发明化合物单独使用或与其它活性化合物混合使用都具有很好的防污(抗附着)作用。

[1161] 通过使用本发明化合物,或单独使用或与其它活性化合物混合使用,可无需使用重金属,如,例如硫化二(三烷基锡)、月桂酸三正丁基锡、三正丁基氯化锡、氧化铜(I)、三

乙基氯化锡、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、三正丁基氟化锡、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铜(I)、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。

[1162] 如果需要,现混现用防污漆还可包括其它活性化合物,优选杀藻剂、杀真菌剂、除草剂、杀软体动物剂或其它防污活性化合物。

[1163] 本发明的防污组合中优选适合的混合组分是:

[1164] 杀藻剂,如

[1165] 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、菌多酸、醋酸三苯基锡、异丙隆、甲基苯噻隆、乙氧氟草醚、灭藻醌和特丁净;

[1166] 杀真菌剂,如

[1167] 苯并[b]噻吩甲酸环己酰胺 S,S-二氧化物、抑菌灵、fluorfolpet、3-碘-2-丙炔基丁基氨基甲酸酯、甲苯氟磺胺和唑类,如

[1168] 氧环唑、环丙唑醇、氧唑菌、己唑醇、叶菌唑、丙环唑和戊唑醇;

[1169] 杀软体动物剂,如

[1170] 醋酸三苯基锡、四聚乙醛、甲硫威、杀螺胺、硫双威和混杀威;

[1171] 铁螯合物;

[1172] 或常用防污活性化合物,如

[1173] 4,5-二氯-2-辛基-4-异噻唑啉-3-酮、二碘甲基 paratryl 砒、2-(N,N-二甲硫基氨基甲酰基硫代)-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、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。

[1174] 使用的防污组合中包括浓度为 0.001 至 50%重量,特别是 0.01 至 20%重量的本发明活性化合物。

[1175] 本发明防污组合还包括,例如下述文献中公开的那些常用组分:Ungerer, Chem. Ind. 1985, 37, 730-732 和 Williams, Antifouling Marine Coatings, Noyes, Park Ridge, 1973。

[1176] 除了本发明的杀藻、杀真菌、杀软体动物和杀虫活性化合物外,防污涂料中还特别包括粘合剂。

[1177] 公知的粘合剂的实例包括溶剂体系中的聚氯乙烯、溶剂体系中的氯化橡胶、溶剂体系特别是含水体系中的丙烯酸类树脂、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。

[1178] 如果需要,涂料还可包括无机颜料、有机颜料或染料,优选它们不溶于盐水。涂料还可包括如松香类物质,以使活性化合物可控制地释放。涂料中还可以包括增塑剂,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。

[1179] 本发明活性化合物还适于控制封闭空间,如公寓,厂房,办公室,车厢等空间中出现的害虫,特别是昆虫,蜘蛛和螨。它们可单独或与其它活性化合物和助剂混合用作家用杀虫剂产品以控制上述害虫。它们对敏感和抗性种群以及所有发育阶段的害虫都有杀虫活性。这些害虫包括:

[1180] 蝎目,例如钳蝎 (*Buthus occitanus*)。

[1181] 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。

[1182] 蛛形目,例如鸟蛤蛛科、园蛛科。

[1183] 盲蛛目,例如拟蝎类 (*Pseudoscorpiones chelifer*)、*Pseudoscorpionescheiridium*、*Opiliones phalangium*。

[1184] 等足目,例如潮虫、鼠妇。

[1185] 倍足目,例如具斑马陆、山蚤虫属。

[1186] 唇足目,例如地蜈蚣属。

[1187] *Zygentoma* 目,例如栉衣鱼属、台湾衣鱼、*Lepismodes inquilinus*。

[1188] 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。

[1189] 跳跃亚目,例如家蟀。

[1190] 革翅目,例如欧洲球螋。

[1191] 等翅目,例如木白蚁属、散白蚁属。

[1192] 啮虫目,例如 *Lepinatus* 属、粉啮虫属。

[1193] 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。

[1194] 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、厩螯蝇、大蚊 (*Tipula paludosa*)。

[1195] 鳞翅目,例如小蜡螟、蜡螟、印度古斑螟、谷蛾、袋谷蛾、幕谷蛾。

[1196] 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。

[1197] 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。

[1198] 虱目,例如头虱、体虱、阴虱。

[1199] 异翅亚目,例如热带臭虫、温带臭虫、长红猎蝽、侵扰锥猎蝽。

[1200] 家用杀虫剂领域中,本发明化合物可单独使用或与其它适合的活性化合物混合使用,如磷酸酯类,氨基甲酸酯类,拟除虫菊酯类,生长调节剂或选自其它已知各类杀虫剂的活性化合物。

[1201] 它们可以使用气溶胶形式,非增压喷雾产品,例如通过泵和喷雾器喷雾、自动弥雾系统、烟雾发生器、泡沫、凝胶、带有纤维素或聚合物制成的汽化片的蒸发器、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、防蛀纸、防蛀袋和防蛀胶,作为颗粒剂或粉剂撒布饵料中或饵料位置。

[1202] 本发明活性化合物还可用作脱叶剂,干燥剂,除草剂,特别是除草剂。从广义上讲,杂草应理解为生长在不适合场所的所有植物。本发明物质是否用作灭生性或选择性除草剂基本上是根据其使用量而确定。

[1203] 本发明的活性化合物例如可用于下述植物:

[1204] 双子叶杂草属:苘麻属,苋属,豚草属,单花葵属,春黄菊属, Aphanes, 滨藜属, 雏菊属, 鬼针草属, 荠菜属, 飞廉属, 决明属, 矢车菊属, 藜属, 薊属, 旋花属, 曼陀罗属, 金钱草, 刺酸模属, 糖芥属, 大戟属, 鼬瓣花属, 牛膝菊属, 猪殃殃属, 木槿属, 番薯属, 地肤属, 野芝麻属, 独行菜属, 母草属, 母菊属, 薄荷属, 山靛属, Mullugo, 勿忘草属, 罂粟属, 牵牛属, 车前属, 蓼属, 马齿苋属, 毛茛属, 萝卜属, 菜属, 水松叶属, 酸模属, 猪毛菜属, 千里光属, 田菁属, 黄花稔属, 欧白芥属, 茄属, 苦苣菜属, 尖瓣花属, 繁缕属, 蒲公英属, 遏蓝菜属, 车轴草属, 荨麻属, 婆婆纳属, 莖菜属, 苍耳属。

[1205] 双子叶作物属:花生属, 甜菜属, 芸苔属, 黄瓜属, 南瓜属, 向日葵属, 胡萝卜属, 大豆属, 棉属, 甘薯属, 莴苣属, 亚麻属, 番茄属, 烟草属, 菜豆属, 豌豆属, 茄属, 巢菜属。

[1206] 单子叶杂草属:山羊草属, 冰草属, 翦股颖属, 看麦娘属, 假翦股颖属, 燕麦属, 臂形草属, 雀麦属, 蒺藜草属, 鸭跖草属, 狗牙根属, 莎草属, 龙爪茅属, 马唐属, 稗属, 荸荠属, 蟋蟀草属, 画眉草属, 野黍属, 羊茅属, 飘拂草属, 异蕊花属, 白茅属, 鸭嘴草属, 千金子属, 毒麦属, 雨久花属, 黍属, 雀稗属, 草属, 梯牧草属, 早熟禾属, 筒轴茅属, 慈菇属, 草属, 狗尾草属, 高粱属。

[1207] 单子叶作物属:葱属, 菠萝, 天门冬属, 燕麦属, 大麦属, 稻属, 黍属, 甘蔗属, 黑麦属, 高粱属, 黑小麦, 小麦, 玉米属。

[1208] 然而, 本发明活性化合物的应用不限制在上述属中, 对其它植物它们也具有相同的作用。

[1209] 根据其浓度, 本发明活性化合物适合于灭生性地防治杂草, 例如在工业区和铁轨, 有树或没有树的路和场所。同样, 本发明活性化合物还可用来防治多年生作物中的杂草, 并可选择性地防治一年生作物中的杂草, 其中多年生作物, 例如森林, 观赏树木, 果园, 葡萄园, 柑桔园, 坚果园, 香蕉园, 咖啡园, 茶园, 橡胶园, 油棕园, 可可园, 浆果种植园和啤酒花栽培区, 草皮, 草坪和牧草。

[1210] 当本发明式 (I) 化合物应用于土壤和植物的地上部分时表现出很强的除草活性且作用谱广。在某种程度上, 本发明式 (I) 化合物还适合于在单子叶和双子叶作物中, 在苗前或苗后选择性地防治单子叶和双子叶杂草。

[1211] 在一定浓度或使用量时, 本发明活性化合物还可用于控制害虫以及真菌性或细菌性植物病害。如需要, 它们还可用作合成其它活性化合物的中间体或母体。

[1212] 活性化合物可被加工成常规的制剂, 如液剂, 乳剂, 可湿性粉剂, 悬浮剂, 粉剂, 细粉剂, 糊剂, 可溶粉剂, 颗粒剂, 浓悬浮乳剂, 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。

[1213] 这些制剂是以已知方法生产的, 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, 制剂中可选择地使用表面活性剂, 即乳化剂和 / 或分散剂和 / 或发泡剂。

[1214] 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。适当的液体

溶剂主要有：芳香烃类，如二甲苯，甲苯或烷基苯，氯代芳烃类和氯代脂肪烃类，如氯苯，二氯乙烷或二氯甲烷，脂肪烃类，如环己烷或链烷烃，例如石油馏份，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。

[1215] 适当的固体载体有：例如，铵盐和天然矿物粉末，如高岭土，粘土，滑石，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，以及无机的合成颗粒和有机粉末，和有机材料的颗粒如锯末，椰子壳，玉米穗茎和烟草茎；适当的乳化剂和/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：例如木质素亚磺酸废液和甲基纤维素。

[1216] 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。其它的添加剂可以是矿物油和植物油。

[1217] 可能使用的着色剂如无机颜料，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，和痕量营养物如金属盐，例如，铁、锰、硼、铜、钴、钼和锌盐。

[1218] 制剂中通常含有 0.1-95%，优选 0.5-90% 重量的活性化合物。

[1219] 在防治杂草时，本发明活性化合物可以其本身或制剂形式使用，还可以与已知除草剂和/或改进作物耐受性的物质（“安全剂”）混合，作为成品制剂或桶混形式使用。还可以与包括一种或多种已知除草剂和/或安全剂的除草剂产品混合使用。

[1220] 适于上述混合物的除草剂都是已知除草剂，例如

[1221] 乙草胺、三氟羧草醚、苯草醚、甲草胺、禾草灭、莠灭净、氨唑草酮、先甲草胺、酰嘧磺隆、莎稗磷、磺草灵、莠去津、啶啉炔草、四唑嘧磺隆、氟丁酰草胺、草除灵、呋草黄、苄嘧磺隆、噻草平、双苯嘧草酮、双环磺草酮、吡草酮、新燕灵、双丙氨磷、甲羧除草醚、双草醚、溴丁酰草胺、溴酚肟、溴苯腈、丁草胺、氟丙嘧草酯（-烯丙酯）、丁氧环酮、丁草敌、苯酮唑、酞肟草、双酰草胺、氟酮唑草、甲氧除草醚、草灭畏、氯草敏、氯嘧磺隆、草枯醚、氯磺隆、绿麦隆、吡啶酮草酯（-乙酯）、环庚草醚、醚黄隆、环苯草酮、烯草酮、炔草酸、异恶草松、氯甲酰草胺、二氯吡啶酸、clopyrasulfuron（-甲酯）、啶嘧磺胺盐、苄草隆、氰草津、cybutryne、环草敌、环丙嘧磺隆、噻草酮、氰氟草酯、2,4-滴、2,4-滴丁酸、甜菜安、燕麦敌、麦草畏、精 2,4-滴丙酸、禾草灵、啶嘧磺胺、乙酰甲草胺、野燕枯、吡氟酰草胺、二氟吡隆、恶唑隆、哌草丹、二甲草胺、异戊乙净、二甲吩草胺、dimexyflam、敌乐胺、双苯酰草胺、敌草快、氟硫草啶、敌草隆、杀草隆、epoprodan、扑草灭（EPTC）、戊草丹、乙丁烯氟灵、胺苯磺隆、乙氧呋草黄、氟乳醚、乙氧嘧磺隆、乙苯酰草、精恶唑禾草灵、四唑酰草胺、麦草氟异丙酯、麦草氟异丙酯-L、麦草氟甲酯、啶嘧磺隆、双氟磺草胺、精吡氟禾草灵、异丙吡草酯、氟酮磺隆（-钠盐）、氟噻草胺、氟啶唑草、氟烯草酸、丙炔氟草胺、flumipropyn、啶嘧磺草胺、氟草隆、氟咯草酮、乙羧氟草醚、氟胺草唑、flupropracid、flurpysulfuron（-甲酯，-钠盐）、芬丁酯、氟啶草酮、氯氟吡氧乙酸（-丁氧丙酯，-甲基庚基酯）、氟啶醇、呋草酮、达草氟、噻唑草酰胺、氟磺胺草醚、甲酰氨磺隆、草铵膦、草甘膦异丙胺盐、氟硝磺酰胺、氟吡乙禾灵、精氟吡甲禾灵、环嗪

酮、咪草酯、imazamethapyr、咪草啶酸、imazapic、咪唑烟酸、咪唑喹啉酸、咪唑乙烟酸、咪吡啉磺隆、iodosulfuron(- 甲酯, - 钠盐)、碘苯腈、异丙乐灵、异丙隆、异恶隆、异噁草胺、异噁氯草酮、异噁氟草、异恶草醚、乳氟禾草灵、环草啶、利谷隆、2 甲 4 氯、2 甲 4 氯丙酸、苯噻酰草胺、甲基磺草酮、苯嗪草酮、吡唑草胺、甲基苯噻隆、吡喃隆、溴谷隆、(α-) 异丙甲草胺、磺草啉胺、甲氧隆、嗪草酮、甲磺隆、禾草敌、绿谷隆、萘丙胺、敌草胺、草不隆、烟嘧磺隆、氟草敏、坪草丹、氨磺乐灵、炔丙噁唑草、恶草灵、环丙氧磺隆、氯噁嗪草、乙氧氟草醚、百草枯、壬酸、二甲戊灵、pendralin、戊噁唑草、甜菜宁、氟吡酰草胺、pinoxaden、哌草磷、丙草胺、氟噻磺隆、氟唑草胺、扑草净、毒草胺、敌稗、恶草酸、异丙草胺、propoxycarbazine(- 钠盐)、炔苯酰草胺、苄草丹、氟磺隆、氟唑草酯、双唑草腈、吡唑特、吡啉磺隆、苄草啉、啉啉草醚、稗草丹、哒草特、pyridatol、环酯草醚、脞啉草、啉草硫醚、二氯喹啉酸、氯甲喹啉酸、灭藻醌、精喹禾灵、喹禾糖酯、砒啉磺隆、稀禾啶、西玛津、西草净、磺草酮、甲磺草胺、甲噻磺隆、草硫磷、乙黄隆、牧草胺、丁噻隆、tepraloxydim、特丁津、特丁净、噻吩草胺、thiaflumide、噻唑烟酸、噻二唑胺、噻吩磺隆、禾草丹、仲草丹、三甲苯草酮、野麦畏、醚苯磺隆、苯磺隆、三氯吡氧乙酸、灭草环、氟乐灵、三氟啶磺隆、氟胺磺隆和三氟甲磺隆。

[1222] 其它适于混合的物质包括已知的安全剂,例如:

[1223] AD-67, BAS-145138, 解草嗪, 解草酯, 解草胺腈, 2,4-D, DKA-24, 烯丙酰草胺, 杀草隆, 解草啶, 解草啉(- 乙酯), 解草胺, 氟草脞, 解草噁唑, 双苯噁唑酸(- 乙酯), MCPA, 2 甲 4 氯丙酸(- 精 2 甲 4 氯丙酸), 吡唑解草酯(- 二乙酯), MG-191, 解草腈, PPG-1292, R-29148。

[1224] 还可以与其它已知活性化合物如杀真菌剂, 杀虫剂, 杀螨剂, 杀线虫剂, 驱鸟剂, 植物营养剂和土壤结构改良剂混合。

[1225] 本发明活性化合物可以其本身或其制剂形式, 或进一步稀释制备的应用形式使用, 如现混现用溶液, 悬浮液, 乳液, 粉剂, 糊剂或颗粒剂。可以常规方式使用上述制剂, 例如泼浇, 喷雾, 弥雾或撒播。

[1226] 可在植物苗前或苗后使用本发明活性化合物。还可在播种前将活性化合物混入土壤。

[1227] 活性化合物的用量可在相当宽的范围内变化。这主要根据所需作用的性质而确定。通常, 用量为对每公顷土壤面积使用 1g 至 10kg 活性化合物, 优选每公顷 5g 至 5kg 活性化合物。

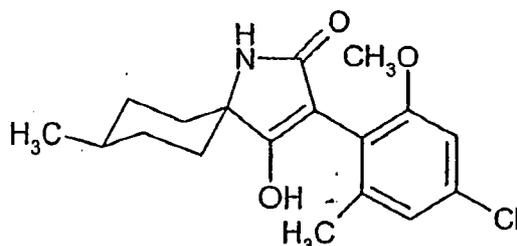
[1228] 通过下列实施例解释本发明活性化合物的制备及其应用。

[1229] 制备实施例

[1230] 方法 A

[1231] 实施例 I-1-a-1

[1232]



[1233] 回流温度条件下,将 6.7g 制备实施例 II-1 化合物的 40ml 无水甲苯溶液逐滴加入至 5.43g (0.047mol) 叔丁醇钾的 18ml 无水四氢呋喃中。

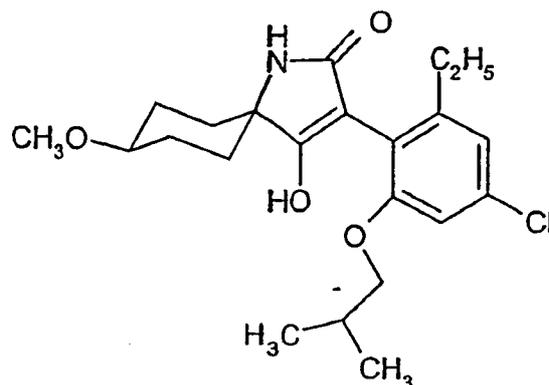
[1234] 将反应混合物在回流条件下搅拌 1.5 小时。然后,加入 60ml 水,分离出水相并用水萃取有机相。将水相再用甲苯洗涤一次,然后在 0-20°C,用浓盐酸调至 pH 等于 1。抽滤出沉淀,洗涤并干燥。通过硅胶柱色谱纯化(二氯甲烷:乙酸乙酯,5:1)

[1235] 产率:3.2g/理论值的 52%)。M. p. :> 220°C。

[1236] 方法 P

[1237] 实施例号 I-1-a-18

[1238]



[1239] 在 0°C 至 5°C 条件下,向 12.12g 异丁醇中加入 3.54g 叔丁醇钾 (95%);短暂加热。然后,加入碘化铜 (I) (0.571g; 3mmol) 和 1.34g 的实施例 I-a-10 的化合物 (DE-A-10301804);然后,在 110°C 下加热。将混合物在 100°C 至 110°C 搅拌 24 小时。用 Celite 抽滤混合物,弃除固体,将滤液酸化并通过旋转式汽化器蒸发。

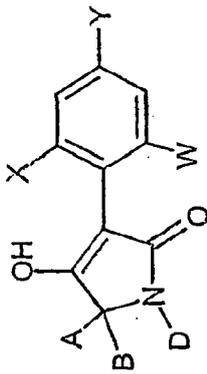
[1240] 通过快速硅胶柱色谱,使用乙酸乙酯进行分离。根据 LC/MS,将含有产物的级分通过 RP 柱色谱梯度程序。柱子用 50:50 的水和甲醇混合物进行预处理。

[1241] 产率:190mg 白色粉末=理论值的 15%。

[1242] M. p. = 117°C。

[1243] 下列式 (I-1-a) 化合物是类似于实施例 (I-1-a-1) 并根据一般制备方法的教导而制备获得

[1244]



(I-1-a)

实施例号	W	X	Y	D	A	B	M. p. °C	异构体
I-1-a-2	OCH ₃	CH ₃	Cl	H	-(CH ₂) ₂ O-(CH ₂) ₂ -		>220	-
I-1-a-3	OCH ₃	C ₂ H ₅	Cl	H	-(CH ₂) ₂ -CH(OCH ₃)-(CH ₂) ₂ -		223	β
I-1-a-4	OCH ₃	C ₂ H ₅	Cl	H	-(CH ₂) ₂ -CH(CH ₃)-(CH ₂) ₂ -		232	β
I-1-a-5	OCH ₃	C ₂ H ₅	Cl	H	CH ₃	CH ₃	141	-
I-1-a-6	OCH ₃	C ₂ H ₅	Cl	H		-(CH ₂) ₅ -	236	-
I-1-a-7	OCH ₃	C ₂ H ₅	Cl	$\begin{array}{c} \text{---CH---CH---CH}_2\text{---} \\ \quad \quad \\ \quad \quad \text{(CH}_2\text{)}_3 \end{array}$	H		169	异构体 混合物
I-1-a-8	OCH ₃	CH ₃	Cl	H	-(CH ₂) ₂ -CH(OCH ₃)-(CH ₂) ₂ -		318	β
I-1-a-9	OC ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Cl	H	-(CH ₂) ₂ -CH(OCH ₃)-(CH ₂) ₂ -		96	β
I-1-a-10	OCH ₃	CH ₃	Cl	H	CH ₃	CH ₃	266	-

[1245]

实施例号	W	X	Y	D	A	B	M. p. °C	异构体
I-1-a-11	OC ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Cl	H	CH ₃	CH ₃	207	-
I-1-a-12	OCH ₃	C ₂ H ₅	Cl	C ₂ H ₅	CH ₃	H	176-178	-
I-1-a-13	OCH ₃	C ₂ H ₅	Cl	o-C ₆ H ₁₁	CH ₃	H	184	-
I-1-a-14	OCH ₃	C ₂ H ₅	Cl		H	H	154-157	-
I-1-a-15	OCH ₃	C ₂ H ₅	Cl	CH ₃	C ₂ H ₅	H	*1)	-
I-1-a-16	OCH ₃	C ₂ H ₅	Cl	-(CH ₂) ₃ -	-(CH ₂) ₃ -	H	Zers.	-
I-1-a-17	OC ₂ H ₅	CH ₃	Cl	H	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	H	202	β
I-1-a-18 1)	O-i-C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	Cl	H	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	H	117	β
I-1-a-19 1)	 O-CH ₂	C ₂ H ₅	Cl	H	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	H	蜡 *2)	β
I-1-a-20 1)	O-CH ₂ -CH ₂ -OCH ₃	C ₂ H ₅	Cl	⁴ H	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	H	61	β
I-1-a-21 1)	OC ₃ H ₇	C ₂ H ₅	Cl	H	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	H	蜡 *3)	β

*1) ¹H-NMR (400 MHz, d₆-DMSO): δ = 2.43 (m, 2-H, Ar-CH₂-CH₃), 2.77 (s, 3H, N-CH₃) ppm

*2) ¹H-NMR (400 MHz, d₆-DMSO): δ = 2.42 (m, 2-H, Ar-CH₂-CH₃), 3.82 (m, 2H, O-CH₂-CH₂) ppm

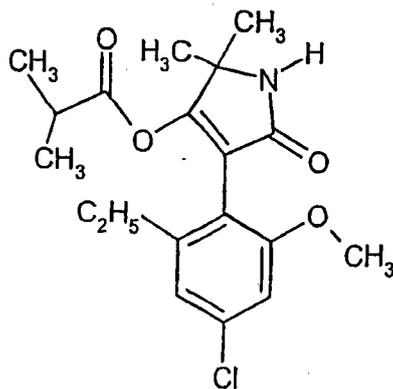
*3) ¹H-NMR (400 MHz, d₆-DMSO): δ = 0.27-0.3, 0.42-0.45 (2m, 4H, 环氧基 -CH₂), 1.02 (t, 3H, Ar-CH₂-CH₃) ppm

1) 方法P

[1246] 1) 方法P

[1247] 实施例号 I-1-b-1

[1248]



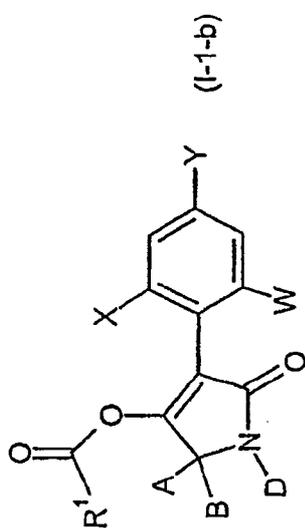
[1249] 将 200mg (0.57mmol) 的实施例 I-1-a-5 化合物加入 5ml 无水乙酸乙酯中并用 0.94ml (0.57mmol) 三乙胺处理。回流条件下加入 0.71ml (0.57mmol) 的异丁酰氯的 1ml 乙酸乙酯溶液, 将混合物回流加热 2.5 小时。

[1250] 将反应溶液冷却并浓缩, 然后将剩余物通过硅胶色谱, 采用庚烷 / 乙酸乙酯梯度 100/0 至 0/100。

[1251] 产率: 90mg (理论值的 43%)。M. p. 131°C。

[1252] 下列式 (I-1-b) 化合物是类似于实施例 (I-1-b-1) 并根据一般制备方法的教导而制备获得

[1253]



实施例号	W	X	Y	D	A	B	R ¹	M. p.°C	异构体
I-1-b-2	OCH ₃	C ₂ H ₅	Cl	H		-(CH ₂) ₅ -	i-C ₃ H ₇	221	-
I-1-b-3	OCH ₃	C ₂ H ₅	Cl	H		-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	i-C ₃ H ₇	161	β
I-1-b-4	OCH ₃	C ₂ H ₅	Cl	H		-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	t-C ₄ H ₉	169	β
I-1-b-5	OCH ₃	C ₂ H ₅	Cl	H	CH ₃	CH ₃	t-C ₄ H ₉	148	-
I-1-b-6	OCH ₃	C ₂ H ₅	Cl	H	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		i-C ₃ H ₇	201	β
I-1-b-7	OC ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Cl	H	CH ₃	CH ₃	H ₃ C-O-CH ₂	130	-
I-1-b-8	OCH ₃	CH ₃	Cl	H	CH ₃	CH ₃	H ₃ C-O-CH ₂	149-153	-

[1254]

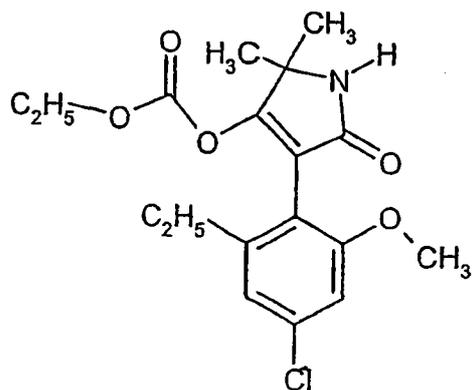
实施例号	W	X	Y	D	A	B	R ¹	M. p. °C	异构体
I-1-b-9	OCH ₃	C ₂ H ₅	Cl		H	H	t-C ₄ H ₉ -	*1.07(s,9H,t-Bu)- 2.40(m,2H,CH ₂ -Ar)	-
I-1-b-10	OCH ₃	C ₂ H ₅	Cl	CH ₃	C ₂ H ₅	H	t-C ₄ H ₉ -	油	-
I-1-b-11	OC ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Cl	H	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		i-C ₃ H ₇ -	226-229	β
I-1-b-12	OCH ₃	C ₂ H ₅	Cl	H	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		C ₄ H ₉ -CH- C ₂ H ₅	138	β
I-1-b-13	OC ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Cl	H	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		C ₄ H ₉ -CH- C ₂ H ₅	171	β
I-1-b-14	OCH ₃	C ₂ H ₅	Cl	H	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		C ₂ H ₅ -C(CH ₃) ₂ -	216-218	β
I-1-b-15	OC ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Cl	H	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		C ₂ H ₅ -C(CH ₃) ₂ -	237-239	β
I-1-b-16	OCH ₃	C ₂ H ₅	Cl	H	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		H ₅ C ₂ -O-CH ₂	154-159	β
I-1-b-17	OCH ₃	C ₂ H ₅	Cl	H	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		(C ₈ H ₁₇ -CH=CH-C ₇ H ₁₄ - CH=CH)	*3.21(m,1H,CH=CH) 5.35(m,2H,CH=CH)	β

* ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 位移 δ, ppm

[1255]

实施例号 I-1-c-1

[1256]

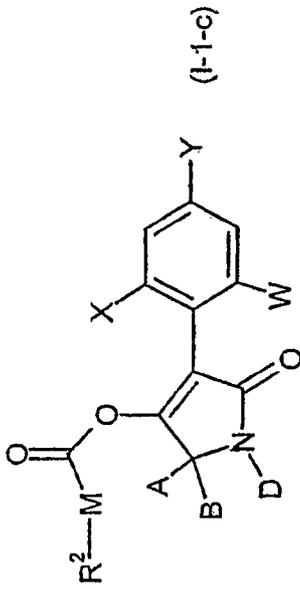


[1257] 将 200mg(0.57mmol) 的实施例 I-1-a-5 化合物加入 5ml 无水 CH_2Cl_2 中并用 0.94ml(0.57mmol) 三乙胺处理。10-20 $^\circ\text{C}$ 条件下,加入 0.64ml(0.57mmol) 氯甲酸乙酯的 1ml CH_2Cl_2 溶液,然后将混合物在室温条件下搅拌 1.5 小时。将反应溶液浓缩并将剩余物通过硅胶色谱,采用庚烷 / 乙酸乙酯梯度 100/0 至 0/100。

[1258] 产率:0.19g(理论值的 95%)。M. p. 222 $^\circ\text{C}$ 。

[1259] 下列式 (I-1-c) 化合物是类似于实施例 (I-1-c-1) 并根据一般制备方法的教导而制备获得

[1260]



实施例号	W	X	Y	D	A	B	M	R ²	M. p.°C	异构体
I-1-c-2	OCH ₃	C ₂ H ₅	Cl	H		-(CH ₂) ₅ -	O	C ₂ H ₅	208	-
I-1-c-3	OCH ₃	C ₂ H ₅	Cl	H	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		O	C ₂ H ₅	187	β
I-1-c-4	OCH ₃	C ₂ H ₅	Cl	H	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		O	C ₂ H ₅ [*]	161	β
I-1-c-5	OCH ₃	C ₂ H ₅	Cl	CH ₃	C ₂ H ₅	H	O	C ₂ H ₅	*2.98(s,3H,NCH ₃)- 3.71 (s,3H,OCH ₃)	-
I-1-c-6	OCH ₃	C ₂ H ₅	Cl	c-C ₆ H ₁₁	CH ₃	H	O	C ₂ H ₅	*4.2 (m,2H,OCH ₂)	-
I-1-c-7	OCH ₃	C ₂ H ₅	Cl	C ₂ H ₅	CH ₃	H	O	C ₂ H ₅	*4.2 (m,2H,OCH ₂)	-
I-1-c-8	OCH ₃	C ₂ H ₅	Cl		H	H	O	C ₂ H ₅	*2.8 (m,1H,H)	-
I-1-c-9	OCH ₃	CH ₃	Cl	H	CH ₃	CH ₃	O	C ₂ H ₅	141-145	-

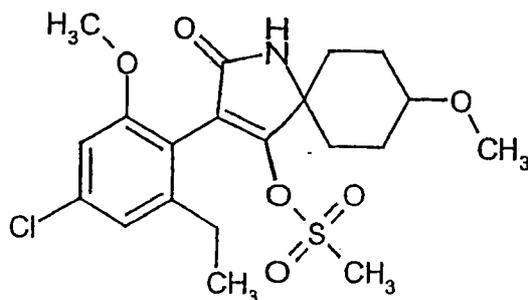
[1261]

实施例号	W	X	Y	D	A	B	M	R ²	M. p.°C	异构体
I-1-c-10	OC ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Cl	H	CH ₃	CH ₃	O	C ₂ H ₅	*1,46 (d,6H,C(CH ₃) ₂)	-
I-1-c-11	OC ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Cl	H	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	O	C ₂ H ₅	188-191	β
I-1-c-12	OC ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Cl	H	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	O	CH ₂ =CH-CH ₂ -	159-161	β
I-1-c-13	OCH ₃	C ₂ H ₅	Cl	H	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	O	CH ₂ =CH-CH ₂ -	138-140	β
I-1-c-14	OCH ₃	CH ₃	Cl	H	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	O	C ₂ H ₅	170	β
I-1-c-15	OCH ₃	C ₂ H ₅	Cl	H	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	O	C ₄ H ₉ -CH-CH ₂ - C ₂ H ₅	98-101	β
I-1-c-16	OC ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Cl	H	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	O	C ₄ H ₉ -CH-CH ₂ - C ₂ H ₅	114	β
I-1-c-17	OCH ₃	C ₂ H ₅	Cl		-(CH ₂) ₃ -	H	O	C ₂ H ₅	*4.2 (m,2H,OCH ₂)-	-

* ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 位移 δ, ppm

[1262] 实施例 I-d-1

[1263]

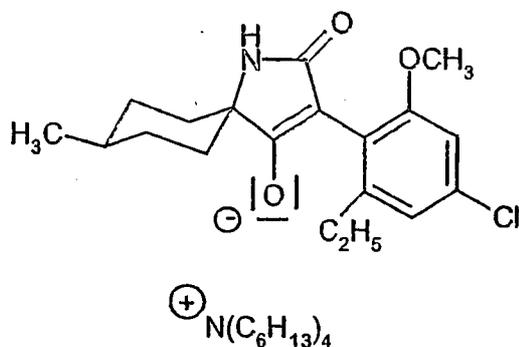


[1264] 首先,向 0.2g(0.547mmol) 实施例 I-1-a-3 化合物的无水 CH_2Cl_2 溶液中加入 0.09ml 三乙胺,然后加入 0.069g(0.601mmol) 的甲磺酰氯。将混合物室温搅拌过夜后,用 10ml 碳酸氢钠溶液处理,分离出水相,随后用硫酸钠干燥有机相,然后真空除去溶剂。将获得的剩余物通过硅胶色谱,采用正庚烷 / 乙酸乙酯梯度 100/0 至 0/100。

[1265] 产率:0.14g(理论值的 58%)。M. p.:210-214°C。

[1266] 实施例 I-1-f-1

[1267]

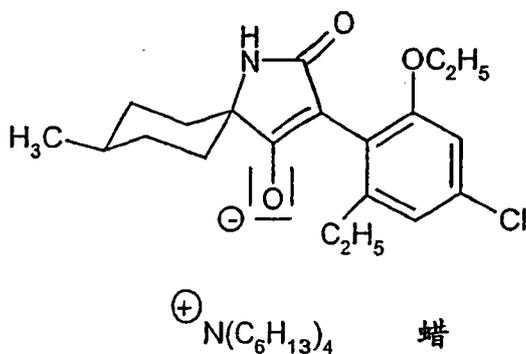


[1268] 向 0.75g 实施例 I-1-a-3 化合物 (1.95mmol) 的 20ml 无水甲醇溶液中加入 9ml 10% 的浓四己基氢氧化铵甲醇溶液,室温条件下持续搅拌 30 分钟。从混合物中真空除去溶剂,再用每份 50ml 甲醇处理三次,然后除去溶剂,由此获得 1.44g(产率为 97%) 的蜡状固体。

[1269] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, d_6 -DMSO) : $\delta = 0.88$ (t, 12, 4 CH_3), 3.56 (s, 3H, OCH_3) ppm

[1270] 实施例 I-1-f-2 中,类似实施例 I-1-f-1 获得下列化合物

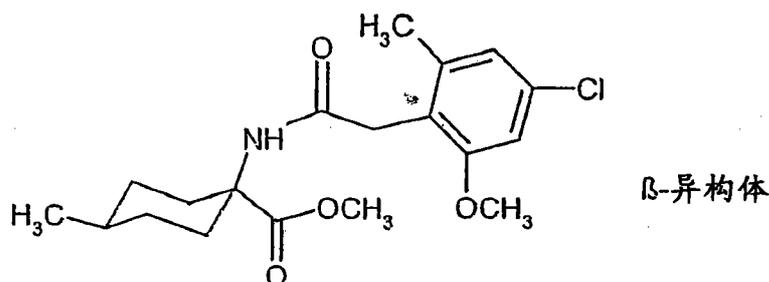
[1271]



[1272] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, d_6 -DMSO) : $\delta = 0.88$ (t, 12, 4 CH_3), 3.83 (s, 2H, OCH_2) ppm

[1273] 实施例号 II-1

[1274]



[1275] 将 5.2g 4-氯-2-甲氧基-6-甲基苯乙酸和 5.4ml (0.073mol) 亚硫酸氯在 50℃ 条件下搅拌直至放气停止。

[1276] 在 50℃, 将过量的亚硫酸氯通过旋转式汽化器蒸发, 将剩余物溶解在 50ml 无水甲苯中, 通过旋转式汽化器再次蒸发过量的亚硫酸氯。将剩余物溶解在 30ml 无水四氢呋喃 (溶液 1) 中。将 5.1g 1-氨基-4-甲基环己烷甲酸甲酯盐酸盐加入 50ml 无水四氢呋喃中, 然后加入 7.5ml (0.053mol) 三乙胺。然后, 在 0-10℃, 逐滴加入溶液 1。

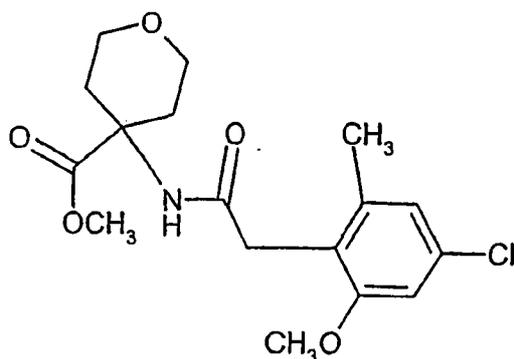
[1277] 室温条件下, 持续搅拌 1 小时。

[1278] 通过旋转式汽化器蒸发溶剂, 将剩余物溶解在 0.5N 的盐酸二氯甲烷溶液中, 萃取混合物, 干燥提取物并蒸馏出溶剂。将剩余物通过 MTB 醚 / 正己烷重结晶。

[1279] 产率: 6.7g (理论值的 68%), m. p.: 166℃。

[1280] 实施例号 II-2

[1281]



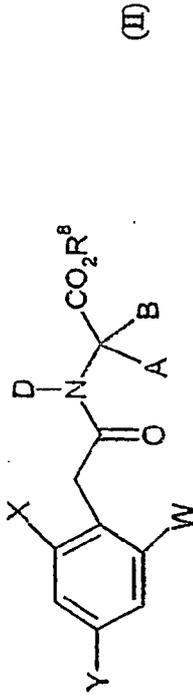
[1282] 在内部温度为 30-40℃ 的条件下, 将 6.4g 制备实施例号 XXIX-1 化合物的 60ml 二氯甲烷溶液加入 9.8g (0.1mol) 的浓硫酸中。将混合物在 30-40℃ 搅拌 2 小时。然后, 在保证内部温度为 40℃ 的条件下加入 13.5ml 无水甲醇。在 40-70℃ 持续搅拌 6 小时。

[1283] 将反应溶液倾至 0.1kg 冰上, 用二氯甲烷萃取并用 NaHCO₃ 溶液洗涤。然后, 将混合物干燥, 蒸馏出溶剂并将剩余物通过 MTB 醚 / 正己烷重结晶。

[1284] 产率: 5.9g (理论值的 83%), m. p.: 156℃。

[1285] 下列式 II 化合物是类似于实施例 II-1 和 II-2 并根据一般制备方法的教导而制备获得

[1286]



实施例号	W	X	Y	D	A	B	R ⁸	异构体	M. p. °C
II-3	OCH ₃	C ₂ H ₅	Cl	H	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		CH ₃	β	105
II-4	OCH ₃	C ₂ H ₅	Cl	H	-(CH ₂) ₂ -CH CH ₃ -(CH ₂) ₂ -		CH ₃	β	131
II-5	OCH ₃	C ₂ H ₅	Cl	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	-	163
II-6	OCH ₃	C ₂ H ₅	Cl	H	-(CH ₂) ₅ -		CH ₃	-	124
II-7	OCH ₃	C ₂ H ₅	Cl	-CH-CH-CH ₂ (CH ₂) ₃		H	C ₂ H ₅	异构体 混合物	油
II-8	OCH ₃	CH ₃	Cl	H	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂		CH ₃	β	127
II-9	OC ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Cl	H	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂		CH ₃	β	100
II-10	OCH ₃	CH ₃	Cl	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	-	157
II-11	OC ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Cl	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	-	118
II-12	OCH ₃	C ₂ H ₅	Cl	C ₂ H ₅	CH ₃	H	C ₂ H ₅	-	*1.47 (d, 3H, CH(CH ₃))
II-13	OCH ₃	C ₂ H ₅	Cl	o-C ₆ H ₁₁	CH ₃	H	C ₂ H ₅	-	*1.44 (d, 3H, CH(CH ₃))

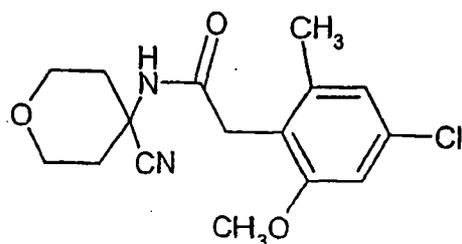
[1287]

实施例号	W	X	Y	D	A	B	R ⁸	异构体	M. p.°C
II-14	OCH ₃	C ₂ H ₅	Cl		H	H	C ₂ H ₅	-	*3.03 (m, 1H, N-CH ₂ -H) 
II-15	OCH ₃	C ₂ H ₅	Cl	CH ₃	C ₂ H ₅	H	C ₂ H ₅	-	*2.59 (q, 2H, Ar-CH ₂)
II-16	OCH ₃	C ₂ H ₅	Cl	-(CH ₂) ₃ -		H	CH ₃	-	** 1.13 (t, 3H, ArCH ₂ -CH ₃), 3.76 (s, 3H, Ar OCH ₃)
II-17	OC ₂ H ₅	CH ₃	Cl	H	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		CH ₃	B	***1.31 (t, 3H, Ar-O-CH ₂ -CH ₃), 4.00 (q, 2H, Ar-O-CH ₂ -CH ₃)

* ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 位移 δ, ppm** ¹H-NMR (400 MHz, d₆-DMSO): 位移 δ, ppm*** ¹H-NMR (400 MHz, CD₃CN): 位移 δ, ppm

[1288] 实施例号 XXIX-1

[1289]



[1290] 将 5.2g 4-氯-2-甲氧基-6-甲基苯乙酸和 5.4ml (0.073mol) 亚硫酸氯在 50°C 条件下搅拌直至放气停止。

[1291] 在 50°C, 将过量的亚硫酸氯通过旋转式汽化器蒸发, 将剩余物溶解在 50ml 无水甲苯中, 通过旋转式汽化器再次蒸发过量的亚硫酸氯。将剩余物溶解在 30ml 无水四氢呋喃 (溶液 1) 中。将 6.11g 4-氨基四氢吡喃-4-腈加入 50ml 无水四氢呋喃中, 加入 3.4ml 三乙胺, 然后在 0-10°C, 逐滴加入溶液 1。

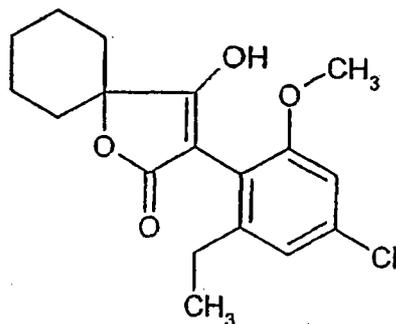
[1292] 室温条件下, 持续搅拌 1 小时。

[1293] 通过旋转式汽化器蒸发溶剂, 将剩余物溶解在 0.5N 的浓盐酸二氯甲烷溶液中, 萃取混合物, 干燥提取物并蒸馏出溶剂。将剩余物通过 MTB 醚 / 正己烷重结晶。

[1294] 产率: 6.4g (理论值的 82%), m. p.: 149°C。

[1295] 实施例 I-2-a-1

[1296]

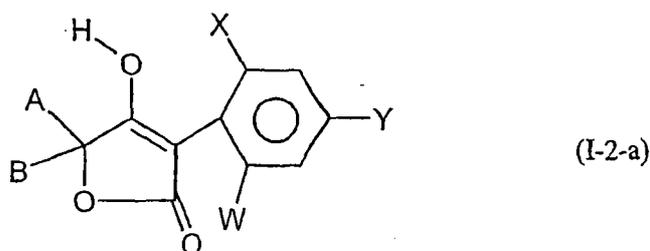


[1297] 在 0-10°C 的条件下, 将已溶解于 DMF (5ml) 的 4.2g 实施例 III-1 化合物逐滴加入 0°C 的 1.84g KOtBu 的 5ml DMF 溶液中。将混合物室温搅拌过夜, 然后真空蒸馏除去 DMF。将剩余物与水搅拌, 用 HCl 酸化, 抽滤出沉淀并干燥。

[1298] 产率: 2.8g (理论值的 59%), m. p.: 90°C。

[1299] 下列式 (I-2-a) 化合物是类似于实施例 (I-2-a-1) 并根据一般制备方法的教导而制备获得

[1300]

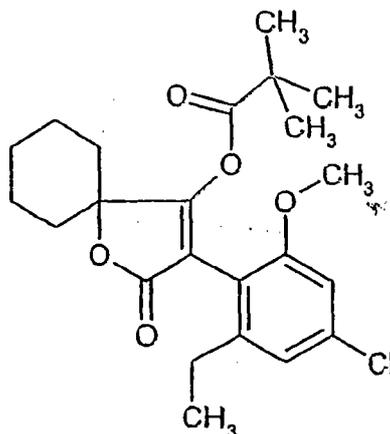


[1301]

实施例号	W	X	Y	A	B	M. p. °C
	I-2-a-2	OCH ₃	C ₂ H ₅	Cl	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	90-95

[1302] 实施例 I-2-b-1

[1303]



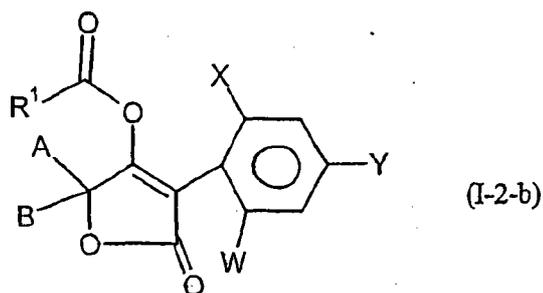
[1304] 冰冷却条件下,将 0.34g 实施例 I-2-a-1 化合物加入二氯甲烷 (10ml) 和三乙胺 (0.15ml) 中,然后加入 0.13g 新戊酰氯。将混合物室温搅拌过夜,将溶液用 10% 柠檬酸和 10% NaOH 洗涤,分离,干燥和浓缩。

[1305] 产率为 0.3g (理论值的 57%)。

[1306] ¹H-NMR (400MHz, CD₃CN) : δ = 1.11 (s, 9H, C(CH₃)₃), 3.72 (s, 3H, ArOCH₃) ppm.

[1307] 下列式 (I-2-b) 化合物是类似于实施例 (I-2-b-1) 并根据一般制备方法的教导而制备获得

[1308]



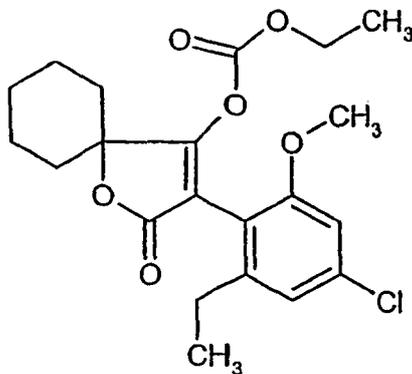
[1309]

实施例号	W	X	Y	A	B	R ^I	M. p. °C
I-2-b-2	OCH ₃	C ₂ H ₅	Cl		-(CH ₂) ₅ -	H ₅ C ₂ -C(CH ₃) ₂	* 1.07, 1.19, (2s, 6H, $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ \diagdown \end{array}$), 3.72, (s, 3H, OCH ₃)
I-2-b-3	OCH ₃	C ₂ H ₅	Cl		-(CH ₂) ₅ -	i-C ₃ H ₇	*2.66 (m, 1H, -CH(CH ₃) ₂), 3.72 (s, 3H, OCH ₃)
I-2-b-4	OCH ₃	C ₂ H ₅	Cl	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ - (CH ₂) ₂ -		H ₅ C ₂ -C(CH ₃) ₂ -	*3.28, 3.33 (2s, 3H, CH-OCH ₃)
I-2-b-5	OCH ₃	C ₂ H ₅	Cl	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ - (CH ₂) ₂ -		i-C ₃ H ₇	*3.30, 3.32 (2s, 3H, CH-OCH ₃)
I-2-b-6	OCH ₃	C ₂ H ₅	Cl	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ - (CH ₂) ₂ -		t-C ₄ H ₉	*3.29, 3.33 (2s, 3H, CHOCH ₃), 1.11, 1.12 (2s, 9H, C(CH ₃) ₃)

[1310] *¹H-NMR (400MHz, CD₃CN) : 位移 δ, ppm

[1311] 实施例 I-2-c-1

[1312]



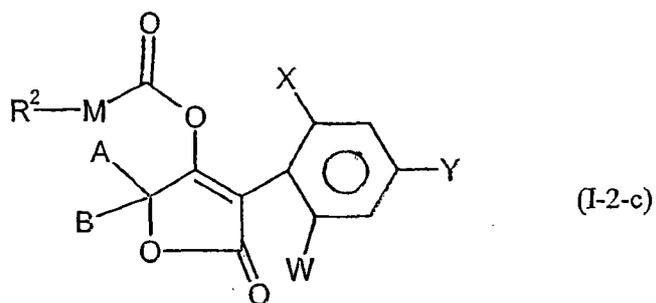
[1313] 冰冷却条件下, 将 0.67g 实施例 I-2-a-1 化合物加入二氯甲烷 (10ml) 和三乙胺 (0.31ml) 中, 然后加入 0.239g 氯甲酸乙酯。将混合物室温搅拌过夜, 将溶液用 10% 柠檬酸和 10% NaOH 洗涤, 分离, 干燥和浓缩。

[1314] 产率: 0.76g (理论值的 73%)。

[1315] ¹H-NMR (400MHz, CD₃CN) : δ = 3.73 (s, 3H, OCH₃), 4.03 (q, 2H, OCH₂CH₃), 6.87 (d, 1H, Ar-H), 6.95 (d, 1H, Ar-H) ppm.

[1316] 下列式 (I-2-c) 化合物是类似于实施例 (I-2-c-1) 并根据一般制备方法的教导而制备获得

[1317]



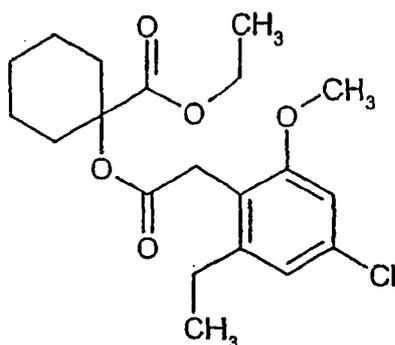
[1318]

实施例号	W	X	Y	A	B	M	R ²	M. p. °C
I-2-c-2	OCH ₃	C ₂ H ₅	Cl	-(CH ₂)-CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		O	C ₂ H ₅	*3.31, 3.33 (2s, 3H, CHOCH ₃), 3.73 (s, 3H, OCH ₃)

[1319] *¹H-NMR (400MHz, CDCN) : 位移 δ, ppm

[1320] 实施例 III-1

[1321]

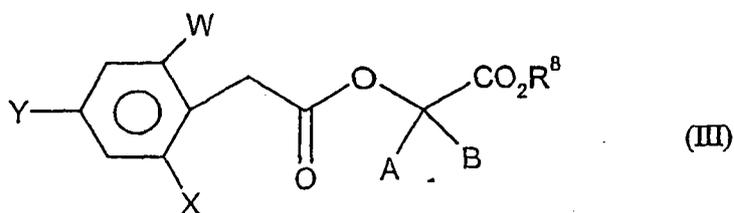


[1322] 油浴中, 将 2.09g 1-羟基环己烷甲酸乙酯和 3g 实施例 XXIV-1 化合物在 120°C 加热, 搅拌直至放气停止, 然后在 140°C 短暂加热。产率: 42g (理论值的 59%)。

[1323] ¹H-NMR (400MHz, CD₃CD) : δ = 2.58 (q, 2H, CH₂-Ar), 3.77 (s, 3H, OCH₃), 4.05 (m, 2H, O-CH₂-CH₃) ppm.

[1324] 下列式 (III) 化合物是类似于实施例 III-1 并根据一般制备方法的教导而制备

[1325]

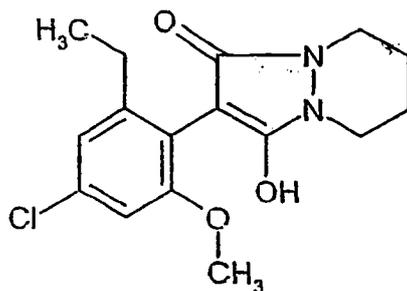


[1326]

实施例号	W	X	Y	A	B	R ⁸	M. p. °C
III-2	OCH ₃	C ₂ H ₅	Cl	-(CH ₂) ₂ CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		C ₂ H ₅	* 2.58 (q, 2H, <u>CH₂</u> -Ar), 4.06 (m, 2H, O- <u>CH₂</u> -CH ₃), 6.88 (d, 1H, Ar- <u>H</u>), 6.91 (d, 1H, Ar- <u>H</u>)

[1327] 实施例 I-8-a-1

[1328]



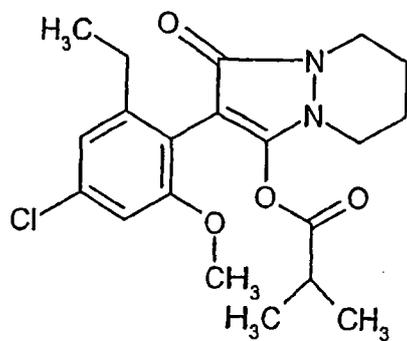
[1329] 将 2.5g (0.007mol) 的实施例 XII-1 化合物和 1.673g (0.015mol) 叔丁醇钾在 100ml N, N-二甲基乙酰胺中加热至 60-120°C。将混合物冷却,酸化,用水稀释并用甲苯萃取 3 次。干燥有机相,真空蒸馏除去溶剂,将剩余物通过硅胶过滤。由此获得 0.9g 产物。

[1330] 用乙酸乙酯再次萃取水相,类似方法纯化提取物。由此还获得 0.48g 产物。

[1331] 总的产率:1.38g (理论值的 60%), m. p. 163°C。

[1332] 实施例 I-8-b-1

[1333]

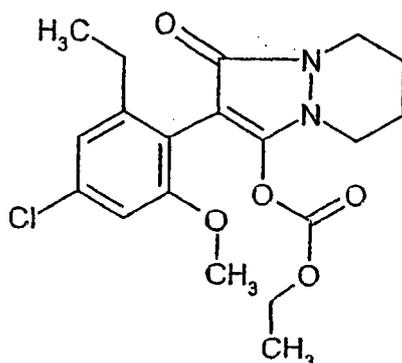


[1334] 将 0.14g 实施例 I-8-a-1 化合物和 0.08ml 三乙胺加入 25ml 二氯甲烷中。逐滴加入 0.05ml 异丁酰氯后,将混合物在室温条件下搅拌 1 小时,然后用水稀释,分离出有机相并蒸馏溶剂。将反应混合物与正己烷和少量甲苯搅拌,抽滤出沉淀。

[1335] 产率:120mg (理论值的 70%), m. p. :127.5°C。

[1336] 实施例 I-8-c-1

[1337]

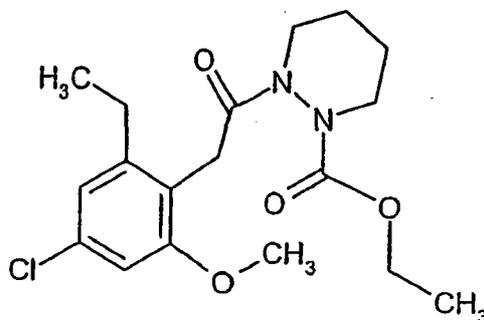


[1338] 将 0.15g 实施例 I-8-a-1 化合物和 0.08ml 三乙胺加入 35ml 二氯甲烷中, 逐滴加入 0.04ml 氯甲酸乙酯, 然后将混合物在室温条件下搅拌 1 小时。用水稀释反应溶液, 分离出有机相并干燥, 蒸馏掉溶剂。将剩余物与正己烷和少量甲苯搅拌, 抽滤出沉淀。

[1339] 产率: 110mg (理论值的 60%), m. p.: 110°C。

[1340] 实施例 XII-1

[1341]



[1342] 将 1.9g 实施例 XXVII-2 化合物的 50ml 二氯甲烷溶液用 2.10g 草酰二氯处理, 将混合物回流 30 分钟, 加入 1ml 二甲基甲酰胺, 将混合物回流条件下再搅拌 30 分钟, 在 N₂ 气氛中冷却, 蒸馏掉溶剂并将剩余物溶解在乙腈中 (溶液 A)。

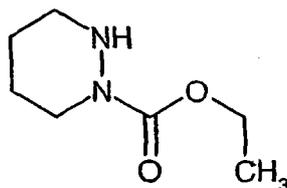
[1343] 将 1.31g 实施例 XLI-2 化合物和 1.38g 碳酸钾加入 100ml 乙腈中, 室温条件下逐滴加入溶液 A 并在室温条件下持续搅拌 4 小时。滤出固体, 将溶剂蒸发并将剩余物通过硅胶过滤。

[1344] 产率: 2.5g (理论值的 83%)。

[1345] ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 6.85 (d, 1H); 6.70 (d, 1H); 4.50 (ddbr, 1H); 4.30-4.10 (m, 3H); 3.90 (d, 1H); 3.75 (s, 3H); 3.50 (d, 1H); 2.70 (mbr, 2H); 2.60 (q, 2H); 1.65 (mbr, 4H); 1.30 (tr, 3H); 1.20 (tr, 3H) ppm.

[1346] 实施例 XLI-1

[1347]



[1348] 将 5g (0.031mol) 六氢吡嗪加入 35ml 二氯甲烷中, 将混合物用 32ml 水处理并加入 0.1g 溴化四正丁铵。冰浴冷却的同时, 计量加入含 4.1g (0.104mmol) 氢氧化钠的 32ml 水

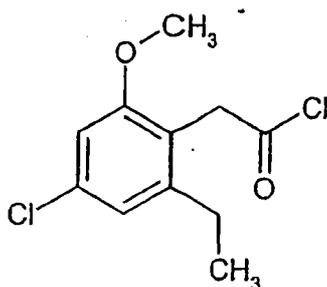
溶液。在 0℃, 逐滴加入 3.0ml 氯甲酸乙酯的 30ml 二氯甲烷溶液, 然后将混合物在 0℃ 搅拌 2 小时。将混合物在室温搅拌 8 小时后, 分离出有机相, 用二氯甲烷萃取水相, 将有机相通过旋转式汽化器蒸发浓缩。将反应混合物与水搅拌, 微酸化并用二乙醚洗涤两次, 将水相碱化, 用二氯甲烷萃取, 干燥并通过旋转式汽化器蒸发浓缩。

[1349] 产率: 3.1g (理论值的 63%)。

[1350] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3): $\delta = 4.20$ (q, 2H); 3.55 (tr, br, 2H); 2.90 (tr, br, 2H); 1.65 (m, 4H); 1.30 (tr, 3H) ppm.

[1351] 实施例 XXIV-1

[1352]



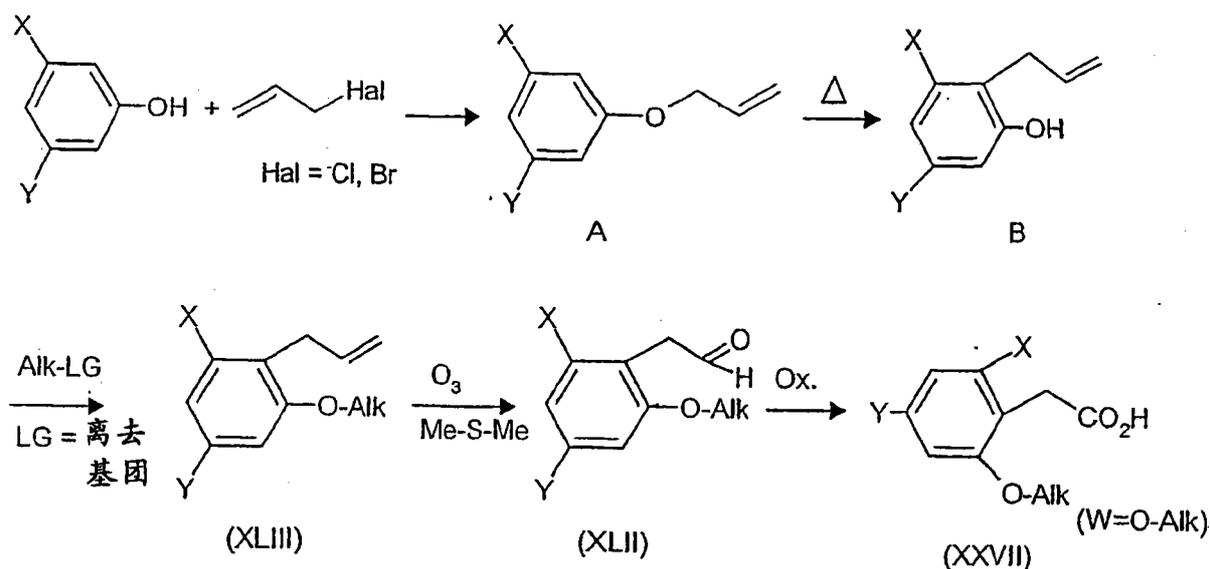
[1353] 将 5.78g 实施例 XXVII-2 化合物加入 50ml 甲苯和一滴 DMF 中。室温条件下, 逐滴加入 3.6g 亚硫酸氯, 将混合物回流条件下搅拌过夜, 冷却, 浓缩并脱气。

[1354] 产率: 6.17g (理论值的 98%)。

[1355] 上述产物不经进一步纯化而使用, 例如, 用于制备实施例 III-1 和 III-2。

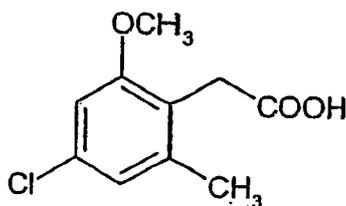
[1356] 方法 Q

[1357]



[1358] 实施例号 XXVII-1

[1359]



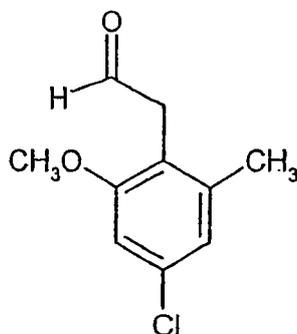
[1360] 室温条件下,将 34g (0.11mol) 制备实施例 XLII-1 化合物加入 350ml 叔丁醇和 115g 2-甲基-2-丁烯中。然后,室温条件下,逐滴加入由 456ml 水,155.9g NaH_2PO_4 和 53.9g 亚氯酸钠溶液制成的 20% 浓溶液。室温持续搅拌 4 小时。

[1361] 将反应溶液搅拌加入乙酸乙酯中,分离出有机相并用乙酸乙酯萃取两次。随后干燥,蒸馏出溶剂。将剩余物溶解在水中,碱化并萃取。将水相酸化,抽滤出沉淀并干燥。

[1362] 产率:11.2g (理论值的 47.5%), m. p. :130-135°C。

[1363] 实施例号 XLII-1

[1364]



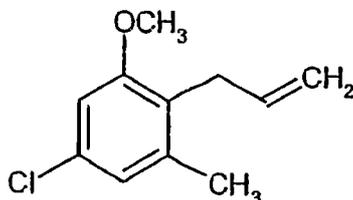
[1365] 在 -70°C,将 22g (0.11mol) 制备实施例 XLIII-1 化合物加入 60ml CH_2Cl_2 中。然后,通入臭氧 2 小时直至不再观察到臭氧的吸收 (KI 溶液变为黄褐色)。将混合物用氧气冲洗。当反应结束时,在 -70°C,使用移液管逐滴加入 19.4g 二甲硫,持续搅拌 30 分钟。使混合物缓慢升至室温并在室温持续搅拌 30 分钟。在通风橱中利用旋转式汽化器真空蒸发出溶剂。

[1366] 将剩余物通过硅胶色谱纯化 (石油醚:乙酸乙酯,15 : 1)。

[1367] 产率:34g (理论值的 40%)。

[1368] 实施例号 XLIII-1

[1369]

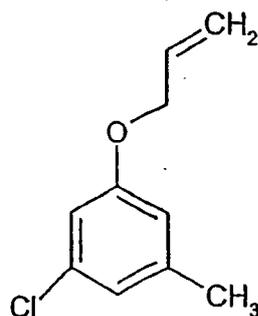


[1370] 将 28g (0.15mol) 实施例 B 3-氯-6-烯丙基-5-甲基苯酚与 7.4g (0.18mol) NaOH 一起加入 70ml H_2O 中。在 20-30°C,逐滴加入 20.4g (0.165mol) 硫酸二甲酯,然后在 100°C 持续搅拌 7 小时。将水相用二乙醚 Diethylether 萃取三次,用 1N NaOH 溶液和水洗涤有机相两次。干燥,旋转式汽化器蒸发出溶剂,将剩余物真空蒸馏。

[1371] 产率:22g (b. p. :65°C ;0.2mbar,理论值的 76%)。

[1372] 实施例 A

[1373]



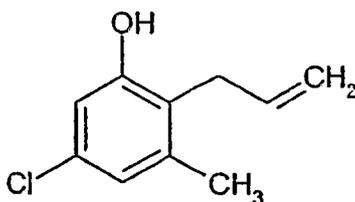
[1374] 室温下,将 50g (0.35mol) 3-氯-5-甲基苯酚,46.7g (0.38mol) 溴丙烯和 50g 碳酸钾加入 80ml 无水丙酮中。将混合物回流过夜。

[1375] 将反应混合物冷却,用 150ml 水处理并用甲基叔丁基醚萃取两次。随后用 10% 浓 NaOH 溶液洗涤有机相并用碳酸钾干燥。旋转式汽化器蒸发出溶剂并将剩余物真空蒸馏。

[1376] 产率:54g (0.1mbar, b. p. :105°C ;理论值的 85%)。

[1377] 实施例 B

[1378]

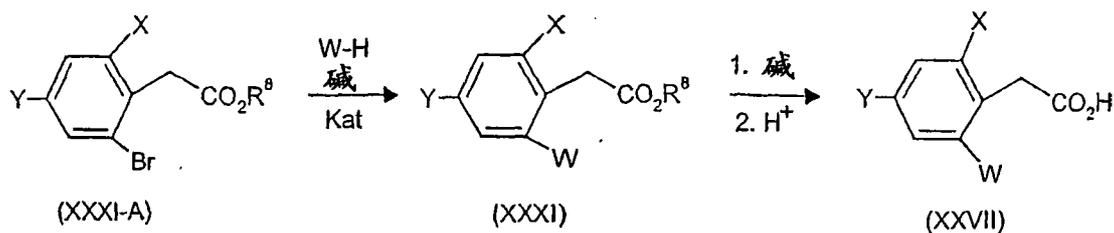


[1379] 室温下,向 53g (0.29mol) 制备实施例 A 化合物中加入 150ml 三甲基苯,回流 1-2 天。反应结束后 (TLC 检测),旋转式汽化器真空蒸发出溶剂。将 110g 粗产物真空精密蒸馏获得两种异构体,将获得的产物不经进一步纯化而直接加入随后的实施例 XLIII-1 的制备反应中。

[1380] 产率:28g (b. p. :84°C ;0.12mbar,理论值的 53%) (粗产物)。

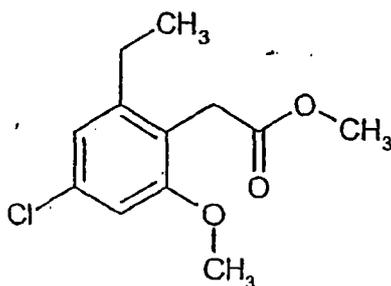
[1381] 方法 R

[1382]



[1383] 实施例号 XXXI-1

[1384]



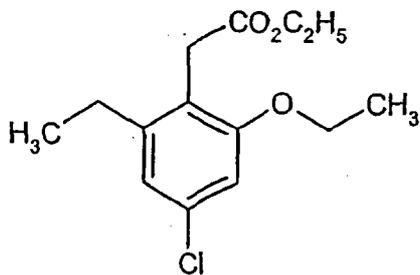
[1385] 将 30.1g(103mmol) 2-溴-4-氯-6-乙基苯基乙酸甲酯, 3g(21mmol) 溴化铜(I), 30ml 乙酸乙酯和 210ml(1105mmol) 的 30% 浓甲醇钠溶液回流过夜。随后, 通过旋转式汽化器蒸发出溶剂, 将剩余物溶解在水 / 二氯甲烷中, 萃取混合物, 干燥提取物并通过旋转式汽化器蒸发出溶剂。

[1386] 产率: 9.4g(理论值的 38%)。

[1387] $^1\text{H-NMR}$ {400MHz, DMSO- d_6 } : 1.09(t, $^3J_{\text{HH}} = 7\text{Hz}$, 3H, CH_3) ; 2.55(q, $^3J_{\text{HH}} = 7\text{Hz}$, 2H, CH_2) ; 3.58(s, 3H, OCH_3) ; 3.61(s, 2H, CH_2) 3.78(s, 3H, OCH_2) ; 6.89(s, 1H, Ph-H) ; 6.94(s, 1H, Ph-H). MS/CI : 243(M+1)

[1388] 类似实施例 XXX-1 的方法制备获得 2-乙基-6-乙氧基-4-氯苯基乙酸乙酯(XXX-2)。

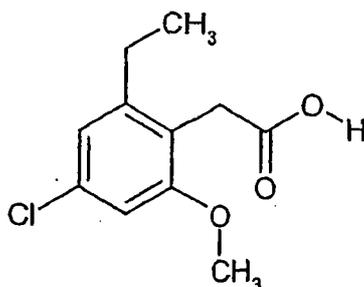
[1389]



[1390] $^1\text{H-NMR}$ {400MHz, DMSO- d_6 } : 1.10(t, $^3J_{\text{HH}} = 7\text{Hz}$, 3H, CH_3) ; 1.18(t, $^3J_{\text{HH}} = 7\text{Hz}$, 3H, CH_3) ; 1.27(t, $^3J_{\text{HH}} = 7\text{Hz}$, 3H, CH_3) ; 2.54(q, $^3J_{\text{HH}} = 7\text{Hz}$, 2H, CH_2) ; 3.58(s, 2H, CH_2) ; 4.01(q, $^3J_{\text{HH}} = 7\text{Hz}$, 2H, OCH_2) 4.09(q, $^3J_{\text{HH}} = 7\text{Hz}$, 2H, OCH_2) ; 6.86(s, 1H, Ph-H) ; 6.88(s, 1H, Ph-H) ppm. MS/CI 271(M+1).

[1391] 实施例号 XXVTT-2

[1392]



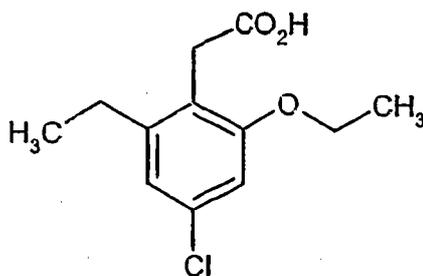
[1393] 将 9.4g(38mmol) 的实施例 XXXI-1 化合物加入 6.5g(116mmol) KOH, 30ml 水和 40ml 甲醇中, 将混合物回流过夜。然后, 真空除去溶剂, 将剩余物溶解在水中并用浓 HCl 沉淀。滤出沉淀, 用少量水洗涤并真空干燥。

[1394] 产率: 8.6g(理论值的 97%)。

[1395] $^1\text{H-NMR}$ {400MHz, DMSO- d_6 } : 1.08(t, $^3J_{\text{HH}} = 7\text{Hz}$, 3H, CH_3) ; 2.53(q, $^3J_{\text{HH}} = 7\text{Hz}$, 2H, CH_2) ; 3.51(s, 3H, CH_2) ; 3.76(s, 3H, OCH_3) ; 6.86(s, 1H, Ph-H) ; 6.89(s, 1H, Ph-H) ; 12.2(s, 1H, CO_2H). MS/CI : 229(M+1)

[1396] 类似实施例 XXVII-2 获得 2-乙基-6-乙氧基-4-氯苯基乙酸 XXXVII-3。

[1397]



[1398] $^1\text{H-NMR}$ {400MHz, DMSO-d_6 } : 1.09 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7\text{Hz}$, 3H, CH_3) ; 1.28 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7\text{Hz}$, 3H, CH_3) ; 2.54 (q, $^3J_{\text{HH}} = 7\text{Hz}$, 2H, CH_2) ; 3.51 (s, 2H, CH_2) ; 4.01 (q, $^3J_{\text{HH}} = 7\text{Hz}$, 2H, OCH_2) ; 6.85 (s, 1H, Ph-H) ; 6.87 (s, 1H, Ph-H) ; 12.2 (s, 1H, CO_2H) ppm. MS/CI : 243 (M+I).

[1399] 应用实施例 :

[1400] 实施例 A

[1401] 苗后处理试验

[1402] 溶剂 : 5 重量份丙酮

[1403] 乳化剂 : 1 重量份烷芳基聚乙二醇醚

[1404] 为制备适合的活性化合物制剂, 将 1 重量份的活性化合物与上述量的溶剂混合, 加入上述量的乳化剂, 然后将浓缩液用水稀释至所需浓度。

[1405] 将长至 5-15cm 高的测试植物用活性化合物制剂喷雾, 以这样的方式使每单位面积上各自能够施用所需用量的活性化合物。选择适当的喷雾液浓度以使所需施用量的活性化合物各自以 1000 升水 / 公顷的比例施用。

[1406] 三周后, 与未处理对照植株的发育情况比较来评价植物的伤害程度, 以 % 伤害表示。

[1407] 下列数字表示 :

[1408] 0% = 没有效果 (如同未处理对照)

[1409] 100% = 全部杀死

[1410] 实施例 B

[1411] 苗前处理试验

[1412] 溶剂 : 5 重量份丙酮

[1413] 乳化剂 : 1 重量份烷芳基聚乙二醇醚

[1414] 为制备适合的活性化合物制剂, 将 1 重量份的活性化合物与上述量的溶剂混合, 加入上述量的乳化剂, 然后将浓缩液用水稀释至所需浓度。

[1415] 将测试植物种子播种在普通土壤中。约 24 小时后, 将活性化合物制剂喷雾土壤, 以这样的方式使每单位面积上各自获得所需施用量的活性化合物。选择喷雾液的浓度以使所需施用量的活性化合物各自以 1000 升水 / 公顷的比例施用。

[1416] 三周后, 与未处理对照植株的发育情况比较来评价对植物的伤害程度, 以 % 伤害表示。

[1417] 下列数字表示 :

[1418] 0% = 没有效果 (如同未处理对照)

[1419] 100% = 全部杀死

[1420]

苗后处理	温室	ga. i. /ha	甜菜	看麦娘	燕麦	稗	狗尾草	苘麻	欧白芥
实施例 I-1-a-3		250	0	100	100	100	100	70	80
苗后处理	温室	ga. i. /ha	甜菜	看麦娘	燕麦	稗	狗尾草		
实施例 I-1-a-4		250	0	100	100	100	100		
苗后处理	温室	ga. i. /ha	看麦娘	燕麦	稗	狗尾草	欧白芥		
实施例 I-1-a-5		250	100	100	100	100	80		
实施例 I-1-a-6		250	90	100	100	-	80		
苗后处理	温室	ga. i. /ha	甜菜	看麦娘	燕麦	狗尾草	苋		
实施例 I-1-a-1		250	0	100	100	100	-		
实施例 I-1-a-2		250	0	-	100	100	90		

[1421]	苗前处理	温室	ga. i. /ha	看麦娘	燕麦	稗	狗尾草	苘麻	欧白芥	
[1422]	实施例 I-1-a-3		250	80	100	100	100	80	80	
[1423]	实施例 I-1-a-4		250	90	100	100	100	-	90	
[1424]	苗前处理	温室	ga. i. /ha	看麦娘	燕麦	稗	狗尾草			
[1425]	实施例 I-1-a-5		250	90	100	100	100			
[1426]	苗前处理	温室	ga. i. /ha	甜菜	看麦娘	毒麦	狗尾草	决明	母菊	莖菜
[1427]	实施例 I-1-a-1		125	0	100	100	100	100	90	90
[1428]	苗前处理	温室	ga. i. /ha	甜菜	看麦娘	燕麦	狗尾草			
[1429]	实施例 I-1-a-2		250	0		100	80	80		

[1430] 实施例 C

[1431] 苗后处理的作物耐受性

[1432] 将单子叶和双子叶杂草以及作物的种子放入木纤维盆或塑料盆的砂壤土中,用土覆盖并在温室中培育,包括在温室外的室外生长期过程中,处于良好的生长条件下。播种后两至三周,在一至三叶期阶段对测试植物进行处理。将测试化合物,即已加工为可湿性粉剂(WP)或乳油(EC)的测试化合物以水的施用量为 300l/ha(换算)配制的各种剂量并添加有湿润剂(0.2-0.3%),喷雾至植物以及土壤表面。测试植物处理后的三至四周,通过与未处理对照相比,肉眼观察评估制剂的效果(除草效果百分率(%)):100%效果=杀灭所有植物,0%效果=类似对照植物)。

[1433] 安全剂的应用

[1434] 如果还需要测试是否安全剂能够改善作物对测试物质的植物耐受性时,采用下面的选项使用安全剂:

[1435] - 测试物质施用前,将作物用安全剂喷雾,以特定的施用量/公顷(通常为测试物质施用前1天)

[1436] - 将安全剂与测试物质一起以桶混方式施用(安全剂的用量以g/ha表示或以安全剂:除草剂的比率表示)

[1437] 相对于未处理对照植物,通过比较用或没有用安全剂处理,测试物质对作物的影

响,以评估安全剂的效果。

[1438] 安全剂 / 预处理 (安全剂吡唑解草酯 (100g a. i. /ha), 用除草剂苗后处理的前 1 天) 的温室实验结果

[1439] 表 1'

	施用量 g a.i./ha	春大麦观测 结果 (%)
[1440] 实施例 I-1-c-7	50	85
	25	30
	13	15
实施例 I-1-c-7 + 吡唑解草酯	500 + 100	50
	25 + 100	10
	13 + 100	5

[1441] 表 2'

	施用量 g a.i./ha	春大麦观测 结果 (%)	春小麦观测 结果 (%)
[1442] 实施例 I-1-c-8	100		55
	50	97	50
	25	35	
实施例 I-1-c-8 + 吡唑解草酯	100 + 100		20
	50 + 100	50	15
	25 + 100	15	

[1443] 表 3'

	施用量 g a.i./ha	春大麦观测 结果 (%)	春小麦观测 结果 (%)
[1444] 实施例 I-2-a-1	100	20	30
	50	15	20
	25	10	20
实施例 I-2-a-1 + 吡唑解草酯	100 + 100	10	15
	50 + 100	0	10
	25 + 100	0	5

[1445] 表 4'

[1446]

	施用量 g a.i./ha	春大麦观测 结果 (%)
实施例 I-2-a-2	100	97
	50	60
	25	60
实施例 I-2-a-2 + 吡唑解草酯	100 + 100	40
	50 + 100	30
	25 + 100	20

[1447] 表 5'

[1448]

	施用量 g a.i./ha	春小麦观测 结果 (%)
实施例 I-2-c-1	100	30
	50	20
实施例 I-2-c-1 + 吡唑解草酯	100 + 100	10
	50 + 100	5

[1449] 表 6'

[1450]

	施用量 g a.i./ha	春大麦观测 结果 (%)	春小麦观测 结果 (%)
实施例 I-2-b-1	100	20	60
	50	10	40
	25		20
实施例 I-2-b-1 + 吡唑解草酯	100 + 100	10	15
	50 + 100	0	10
	25 + 100		5

[1451] 表 7'

[1452]

	施用量 g a.i./ha	春大麦观测 结果 (%)
实施例 I-2-b-6	100	98
	50	97
	25	50
实施例 I-2-b-6 + 吡唑解草酯	100 + 100	20
	50 + 100	15
	25 + 100	10

[1453] 表 8'

	施用量 g a.i./ha	春小麦观测 结果 (%)
[1454] 实施例 I-1-c-1	100	70
	50	20
	25	20
实施例 + 吡唑解草酯	100 + 100	55
	50 + 100	5
	25 + 100	5

[1455] 表 9'

	施用量 g a.i./ha	春大麦观测 结果 (%)	春小麦观测 结果 (%)
[1456] 实施例 I-2-b-4	100	80	
	25		100
实施例 I-2-b-4 + 吡唑解草酯	100 + 100	20	
	25 + 100		20

[1457] 表 10'

	施用量 g a.i./ha	春大麦观测 结果 (%)	春小麦观测 结果 (%)
[1458] 实施例 I-2-b-5	100	100	
	50	97	
	25	50	99
实施例 I-2-b-5 + 吡唑解草酯	100 + 100	30	
	50 + 100	20	
	25 + 100	10	20

[1459] 苗后,用吡唑解草酯 (100g a. i. /ha) 处理禾谷类作物的温室实验;施用后 21 天评估结果

[1460] 表 11'

	施用量 g a.i./ha	冬大麦 (%)	冬小麦 (%)
[1461] 实施例 I-1-a-6	50	20	10
实施例 I-1-a-6 + 吡唑解草酯	50 + 100	0	3

[1462] 温室外禾谷类作物的容器实验

[1463] 除草剂: 吡唑解草酯 1 : 2 桶混形式

[1464] 表 F' -1

	施用量 g a.i./ha	春大麦观测 结果 (%)	春小麦观测 结果 (%)
[1465] 实施例 I-2-a-2	50	20	95
实施例 I-2-a-2 + 吡唑解草酯	50 + 100	5	15

[1466] 表 F'-2

	施用量 g a.i./ha	春大麦观测 结果 (%)	春小麦观测 结果 (%)
[1467] 实施例 I-2-c-1	100	15	40
实施例 I-2-c-1 + 吡唑解草酯	100 + 200	0	5

[1468] 表 F'-3

	施用量 g a.i./ha	春大麦观测 结果 (%)	春小麦观测 结果 (%)
[1469] 实施例 I-2-c-2	100	100	100
实施例 I-2-c-2 + 吡唑解草酯	100 + 200	15	70

[1470] 表 F'-4

	施用量 g a.i./ha	春大麦观测 结果 (%)	春小麦观测 结果 (%)
[1471] 实施例 I-2-b-1	100	20	30
实施例 I-2-b-1 + 吡唑解草酯	100 + 200	0	0

[1472] 表 F'-5

[1473]

	施用量 g a.i./ha	春大麦观测 结果 (%)	春小麦观测 结果 (%)
实施例 I-2-b-6	50	40	100
实施例 I-2-b-6 + 吡唑解草酯	50 + 100	10	15

[1474] 表 F'-6

	施用量 g a.i./ha	春大麦观测 结果 (%)	春小麦观测 结果 (%)
[1475] 实施例 I-1-c-1	100	98	98
实施例 I-1-c-1 + 吡唑解草酯	100 + 200	20	65

[1476] 表 F' -7

	施用量 g a.i./ha	春大麦观测 结果 (%)
[1477] 实施例 I-1-b-4	50	60
实施例 I-1-b-4 + 吡唑解草酯	50 + 100	15

[1478] 温室外禾谷类作物的容器实验

[1479] 除草剂: 吡唑解草酯 g a. i. /ha :50g a. i. /ha

[1480] 表 F' -8

	施用量 g a.i./ha	春大麦观测 结果 (%)
[1481] 实施例 I-2-c-2	100	98
实施例 I-2-c-2 + 吡唑解草酯	100 + 50	25

[1482] 表 F' -9

	施用量 g a.i./ha	春大麦观测 结果 (%)	春小麦观测 结果 (%)
[1483] 实施例 I-2-c-1	100	50	65
实施例 I-2-c-1 + 吡唑解草酯	100 + 50	5	5

[1484] 实施例 D

[1485] 蚜虫试验, 触杀作用

[1486] 溶剂: 7 重量份二甲基甲酰胺

[1487] 乳化剂: 1 重量份烷芳基聚乙二醇醚

[1488] 为制备适合的活性化合物制剂, 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。

[1489] 将已被蚕豆蚜 (*Aphis fabae*) 严重侵染的蚕豆 (*Vicia faba*) 幼苗浸入所需浓度的活性化合物制剂中进行处理。

[1490] 在预定的一段时间后, 测定杀虫活性, 以 % 表示。100% 表示已杀死所有蚜虫; 0% 表示未杀死一头蚜虫。

[1491] 在此试验中, 例如, 下述制备实施例化合物表现出很好的杀虫活性:

[1492] 表 D

[1493] 危害植物的昆虫

[1494] 蚕豆蚜触杀试验

[1495]

活性化合物	活性化合物浓度 ppm	6 天后的杀虫率%
实施例 I-1-a-1	1000	100

[1496] 实施例 E

[1497] 根结线虫试验

[1498] 溶剂： 7 重量份二甲基甲酰胺

[1499] 乳化剂： 1 重量份烷芳基聚乙二醇醚

[1500] 为制备适合的活性化合物制剂,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。

[1501] 向容器中装填砂子,活性化合物溶液,南方根结线虫卵 / 幼虫悬浮液以及莴苣种子。莴苣种子萌发,植株发育。在莴苣的根部,形成虫瘿。

[1502] 在预定的一段时间后,采用形成虫瘿数量为标准确定杀线虫活性,以%表示。100%表示没有发现虫瘿;0%表示处理后的植物上的虫瘿数量,相当于未处理对照的虫瘿数量。

[1503] 在此试验中,例如,下述制备实施例化合物表现出很好的杀虫活性:

[1504] 表 E

[1505] 危害植物的线虫

[1506] 根结线虫试验

[1507]

活性化合物	活性化合物浓度 ppm	14 天后的杀虫率%
实施例 I-1-a-3	20	98
实施例 I-1-a-4	20	98

[1508] 实施例 F

[1509] 瘤蚜 (Myzus) 试验

[1510] 溶剂： 7 重量份二甲基甲酰胺

[1511] 乳化剂： 1 重量份烷芳基聚乙二醇醚

[1512] 为制备适合的活性化合物制剂,将 1 重量份活性化合物与上述量的溶剂和乳化剂混合,并用含有乳化剂的水稀释浓缩物至所需浓度。

[1513] 将已被桃蚜 (Myzus persicae) 严重侵染的甘蓝 (Brassica oleracea) 叶片浸入所需浓度的活性化合物制剂中进行处理。

[1514] 预定的一段时间后,测定死亡率,以%表示。100%表示杀死所有蚜虫;0%表示没有杀死一头蚜虫。

[1515] 在该试验中,例如,制备实施例中的下述化合物表现出很好的杀虫活性:

- [1516] 表 F
 [1517] 危害植物的昆虫
 [1518] 瘤蚜试验
 [1519]

活性化合物	活性化合物浓度 ppm	6 天后的杀虫率%
实施例 I-1-a-1	1000	95
实施例 I-1-a-2	1000	100
实施例 I-1-a-3	1000	90

- [1520] 实施例 G
 [1521] 黑尾叶蝉 (Nephotettix) 试验
 [1522] 溶剂： 7 重量份的二甲基甲酰胺
 [1523] 乳化剂： 1 重量份的烷芳基聚乙二醇醚
 [1524] 为制备适合的活性化合物制剂, 将 1 重量份活性化合物与上述量的溶剂和乳化剂混合, 并用含有乳化剂的水稀释浓缩物至所需浓度。
 [1525] 将水稻秧苗 (*Oryza sativa*) 浸在所需浓度的活性化合物制剂中进行处理并在秧苗上定殖黑尾叶蝉 (*Nephotettix cincticeps*) 同时保持叶片湿润。
 [1526] 在一段确定的时间后, 测定杀虫活性%。100% 意为所有叶蝉被杀死 ;0% 意为没有叶蝉被杀死。
 [1527] 在此试验中, 例如, 下述制备实施例化合物表现出很好的杀虫活性 :
 [1528] 表 G
 [1529] 危害植物的昆虫
 [1530] 黑尾叶蝉试验
 [1531]

活性化合物	活性化合物浓度 ppm	6 天后的杀虫率%
实施例 I-1-a-1	1000	100
实施例 I-1-a-2	1000	100

- [1532] 实施例 H
 [1533] 猿叶甲幼虫试验
 [1534] 溶剂： 7 重量份二甲基甲酰胺
 [1535] 乳化剂： 1 重量份烷芳基聚乙二醇醚
 [1536] 为制备适合的活性化合物制剂, 将 1 重量份活性化合物与上述量的溶剂和乳化剂混合, 并用含有乳化剂的水稀释浓缩物至所需浓度。
 [1537] 将甘蓝叶片 (*Brassica oleracea*) 浸在所需浓度的活性化合物制剂中进行处理, 然后在甘蓝叶片上定殖十字花科甲虫 (辣根猿叶甲) 的幼虫同时一直保持叶片湿润。
 [1538] 在预定的一段时间后, 测定杀虫活性, 以 % 表示。100% 表示已杀死所有辣根猿叶甲幼虫 ;0% 表示没有杀死一头辣根猿叶甲幼虫。

[1539] 在该试验中,例如,制备实施例中的下述化合物表现出很好的杀虫活性:

[1540] 表 H

[1541] 危害植物的昆虫

[1542] 猿叶甲幼虫试验

[1543]

活性化合物	活性化合物浓度 ppm	7 天后的杀虫率%
实施例 I-1-a-1	1000	100
实施例 I-1-a-2	1000	100
实施例 I-1-a-3	1000	80
实施例 I-1-a-4	1000	100
实施例 I-1-a-6	1000	90

[1544] 实施例 I

[1545] 小菜蛾 (*Plutella*) 试验

[1546] 溶剂: 7 重量份的二甲基甲酰胺

[1547] 乳化剂: 1 重量份的烷芳基聚乙二醇醚

[1548] 为制备适合的活性化合物制剂,将 1 重量份活性化合物与上述量的溶剂和乳化剂混合,并用含有乳化剂的水稀释浓缩物至所需浓度。

[1549] 将甘蓝叶片 (*Brassica oleracea*) 浸在所需浓度的活性化合物制剂中进行处理并在其上定殖小菜蛾 (*Plutella xylostella*) 幼虫同时保持叶片湿润。

[1550] 在一段确定的时间后,测定杀虫活性%。100%意为所有幼虫被杀死;0%意为没有幼虫被杀死。

[1551] 在该试验中,例如,制备实施例中的下述化合物表现出很好的杀虫活性:

[1552] 表 I

[1553] 危害植物的昆虫

[1554] 小菜蛾试验

[1555]

活性化合物	活性化合物浓度 ppm	7 天后的杀虫率%
实施例 I-1-a-1	1000	100
实施例 I-1-a-2	1000	100

[1556] 实施例 J

[1557] 草地粘虫试验

[1558] 溶剂: 7 重量份二甲基甲酰胺

[1559] 乳化剂: 1 重量份烷芳基聚乙二醇醚

[1560] 为制备适合的活性化合物制剂,将 1 重量份活性化合物与上述量的溶剂和乳化剂混合,并用含有乳化剂的水稀释浓缩物至所需浓度。

[1561] 将甘蓝叶片 (*Brassica oleracea*) 浸在所需浓度的活性化合物制剂中进行处理, 然后在甘蓝叶片上定殖草地粘虫 (*Spodoptera frugiperda*) 幼虫, 同时一直保持叶片湿润。

[1562] 在预定的一段时间后, 测定杀虫活性, 以%表示。100%表示已杀死所有幼虫; 0%表示没有杀死一头幼虫。

[1563] 在该试验中, 例如, 制备实施例中的下述化合物表现出很好的杀虫活性:

[1564] 表 J

[1565] 危害植物的昆虫

[1566] 草地粘虫试验

[1567]

活性化合物	活性化合物浓度 ppm	7 天后的杀虫率%
实施例 I-1-a-1	1000	100

[1568] 实施例 K

[1569] 叶螨试验 (OP- 抗性 / 浸渍处理)

[1570] 溶剂: 7 重量份的二甲基甲酰胺

[1571] 乳化剂: 1 重量份的烷芳基聚乙二醇醚

[1572] 为制备适合的活性化合物制剂, 将 1 重量份活性化合物与上述量的溶剂和乳化剂混合, 并用含有乳化剂的水稀释浓缩物至所需浓度。

[1573] 将被棉叶螨 (*Tetranychus urticae*) 害虫的所有发育阶段严重侵染的菜豆 (*Phaseolus vulgaris*) 植株浸渍在所需浓度的活性化合物制剂中。

[1574] 在预定的一段时间后, 测定杀螨活性, 以%表示。100%意为已杀死所有的螨; 0%意为没有杀死一头螨。

[1575] 在该试验中, 例如, 制备实施例中的下述化合物表现出很好的杀螨活性:

[1576] 表 K

[1577] 危害植物的螨

[1578] 叶螨试验 (OP- 抗性 / 浸渍处理)

[1579]

活性化合物	活性化合物浓度 ppm	7 天后的杀虫率%
实施例 I-1-a-1	1000	100
实施例 I-1-a-2	1000	95
实施例 I-1-a-3	100	80

[1580] 实施例 L

[1581] 临界浓度试验 / 土壤昆虫 - 处理转基因植物

[1582] 试验昆虫: 黄瓜条叶甲试验 - 土壤中的幼虫

[1583] 溶剂: 7 重量份丙酮

[1584] 乳化剂: 1 重量份烷芳基聚乙二醇醚

[1585] 为制备适合的活性化合物制剂, 将 1 重量份活性化合物与上述量的溶剂混合, 并

加入上述量的乳化剂,然后将浓缩液用水稀释至所需浓度。

[1586] 将活性化合物制剂浇至土壤。此时,制剂中的活性化合物浓度并不是关键,重要的是以重量计,每单位土壤体积中的活性化合物量,以 ppm(mg/l) 表示。将土壤装填至 0.25 升的花盆中并将其保持在 20°C。

[1587] 试验设置完成后,立即将品种为 YIELD GUARD(美国孟山都公司产品商标名)的 5 粒催芽后的玉米种子放入每个花盆中。2 天后,将所述试验昆虫放入处理后的土壤中。再过 7 天后,通过统计已出苗的玉米植株数量来确定活性化合物的效果(1 株植物 = 20%活性)。

[1588] 实施例 M

[1589] 美洲烟夜蛾 (*Heliothis virescens*) 试验 - 处理转基因植物

[1590] 溶剂: 7 重量份丙酮

[1591] 乳化剂: 1 重量份烷芳基聚乙二醇醚

[1592] 为制备适合的活性化合物制剂,将 1 重量份活性化合物与上述量的溶剂和乳化剂混合,然后将浓缩液用水稀释至所需浓度。

[1593] 将品种为 Roundup Ready(美国孟山都公司的产品商标名)的大豆苗 (*Glycine max*) 浸在所需浓度的活性化合物制剂中进行处理,然后定殖美洲烟夜蛾 (*Heliothis virescens*) 幼虫,同时始终保持叶片湿润。

[1594] 在预定的一段时间后,测定昆虫死亡率。