

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局



(43) 国际公布日
2008年11月13日 (13.11.2008)

PCT

(10) 国际公布号
WO 2008/134969 A1

(51) 国际专利分类号:
C07D 401/04 (2006.01) A01N 43/56 (2006.01)
C07D 231/16 (2006.01) A01P 7/04 (2006.01)
C07D 231/14 (2006.01) A01P 3/00 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2008/070830

(22) 国际申请日: 2008年4月28日 (28.04.2008)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
200710011176.7
2007年4月30日 (30.04.2007) CN
200810057102.1
2008年1月30日 (30.01.2008) CN

心中座F6-F12层, Beijing 100045 (CN)。沈阳化工研究院(SHENYANG RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL INDUSTRY) [CN/CN]; 中国辽宁省沈阳市铁西区沈辽东路8号, Liaoning 110021 (CN)。

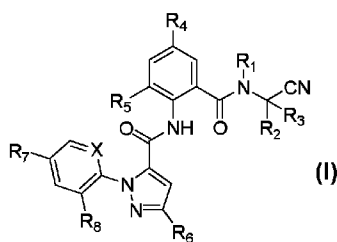
(72) 发明人; 及
(75) 发明人/申请人 (仅对美国): 李斌(LI, Bin) [CN/CN]; 中国辽宁省沈阳市铁西区沈辽东路8号, Liaoning 110021 (CN)。相东(XIANG, Dong) [CN/CN]; 中国辽宁省沈阳市铁西区沈辽东路8号, Liaoning 110021 (CN)。柴宝山(CHAI, Baoshan) [CN/CN]; 中国辽宁省沈阳市铁西区沈辽东路8号, Liaoning 110021 (CN)。袁静(YUAN, Jing) [CN/CN]; 中国辽宁省沈阳市铁西区沈辽东路8号, Liaoning 110021 (CN)。杨辉斌(YANG, Huibin) [CN/CN]; 中国辽宁省沈阳市铁西区沈辽东路8号, Liaoning 110021 (CN)。张弘(ZHANG, Hong) [CN/CN]; 中国辽宁省沈阳市铁西区沈辽东路8号, Liaoning 110021 (CN)。吴鸿飞(WU, Hongfei) [CN/CN]; 中国辽宁省沈阳市铁西区沈辽东路8号, Liaoning 110021 (CN)。于海波(YU, Haibo) [CN/CN]; 中国辽宁省沈阳市铁西区沈辽东路8号, Liaoning 110021 (CN)。

(71) 申请人 (对除美国外的所有指定国): 中国中化集团公司(SINOCHEM CORPORATION) [CN/CN]; 中国北京市西城区复兴门内大街28号凯晨世贸中

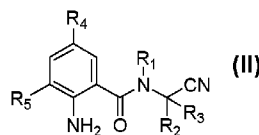
[见续页]

(54) Title: BENZAMIDE COMPOUNDS AND APPLICATIONS THEREOF

(54) 发明名称: 苯甲酰胺类化合物及其应用



(I)



(II)

(57) Abstract: Novel benzamide compounds and intermediate compounds thereof, as shown by formula I and II respectively, wherein the definition of each substituent see the description. Compounds with formula I has excellent insecticidal and fungicidal activities and can be used to control insect pest and diseases.

(57) 摘要:

本发明公开了一种结构新颖的苯甲酰胺类化合物以及可用于制备通式 I 化合物的中间体, 分别如通式 I 和通式 II 所示:

式中各取代基团的定义见说明书。通式化合物 I 具有优异的杀虫、杀菌活性, 可用于防治虫害和病害。

WO 2008/134969 A1



(74) 代理人：沈阳科苑专利商标代理有限公司 (SHENYANG PATENT & TRADEMARK AGENCY ACADEMIA SINICA); 中国辽宁省沈阳市和平区三好街24号, Liaoning 110004 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ,

TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧洲 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告。

苯甲酰胺类化合物及其应用

技术领域

本发明属于农用杀虫、杀菌剂领域。涉及一种苯甲酰胺类化合物及其应用。

5

背景技术

由于杀虫剂、杀菌剂在使用一段时间后，害虫、病菌会对其产生抗性，因此，需要不断发明新型的和改进的具杀虫、杀菌活性的化合物和组合物。

WO03/015518A1 报道了某些苯甲酰胺类化合物具有杀虫活性，在 50 ppm 的浓度下对黏虫具有高的防治效果。

10

在现有技术中，如本发明所示的含烷基脒类苯甲酰胺化合物的制备及其杀虫、杀菌活性未见公开。

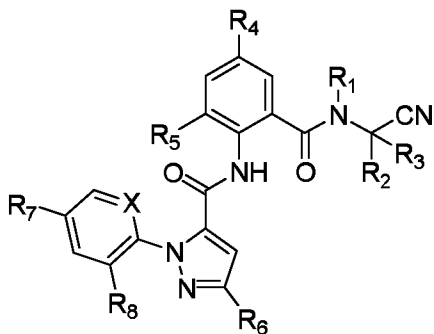
发明内容

本发明的目的在于提供一种结构新颖的苯甲酰胺化合物，它可应用于虫害、病害的防治。

15

本发明的技术方案如下：

本发明提供了一种苯甲酰胺类化合物，如通式 I 所示：



20

I

式中：

R₁ 选自 H 或 C₁-C₆ 烷基；

R₂ 选自 H 或 C₁-C₆ 烷基；

R₃ 选自 C₁-C₆ 烷基或 C₃-C₆ 环烷基，所述基团上的氢还可以被以下基团进一步取代：卤素、NO₂、C₁-C₃ 烷氧基、苯氧基、C₁-C₃ 烷硫基、C₁-C₃ 烷基亚磺酰基或 C₁-C₃ 烷基磺酰基；

25

或者 R₂ 和 R₃ 同所连接的碳一起形成 C₃-C₆ 环烷基；

R₄ 选自 H、卤素或 CN；

R₅ 选自卤素或 C₁-C₃ 烷基；

R₆ 选自卤素、C₁-C₃ 烷基、C₁-C₃ 卤烷基、C₁-C₃ 烷氧基或 C₁-C₃ 卤烷氧基；

R₇ 选自 H、卤素、CN、C₁-C₃ 烷基、C₁-C₃ 卤烷基、C₁-C₃ 烷氧基、C₁-C₃ 烷硫基、C₁-C₃ 烷基亚磺酰基或 C₁-C₃ 烷基磺酰基；

R₈ 选自卤素、CN、C₁-C₃ 烷基、C₁-C₃ 卤烷基、C₁-C₃ 烷氧基或 C₁-C₃ 烷硫基；

5 X 选自 CH、CF、CCl 或 N。

本发明中进一步优选的化合物为，通式 I 中：

R₁ 选自 H；

R₂ 选自 H 或 C₁-C₃ 烷基；

R₃ 选自 C₁-C₃ 烷基；

10 或者 R₂ 和 R₃ 同所连接的碳一起形成 C₃-C₆ 环烷基；

R₄ 选自 H、卤素或 CN；

R₅ 选自卤素或 C₁-C₃ 烷基；

R₆ 选自卤素或 C₁-C₃ 卤烷基；

R₇ 选自 H、卤素、CN 或 C₁-C₃ 卤烷基；

15 R₈ 选自卤素；

X 选自 CH、CF、CCl 或 N。

本发明中更进一步优选的化合物为，通式 I 中：

R₁ 选自 H；

R₂ 选自 H 或甲基；

20 R₃ 选自甲基；

R₄ 选自氯、溴、碘或 CN；

R₅ 选自氯、溴或甲基；

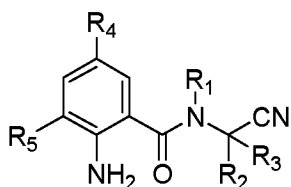
R₆ 选自氯、溴或三氟甲基；

R₇ 选自 H、氯或三氟甲基；

25 R₈ 选自氯；

X 选自 CH、CF、CCl 或 N。

本发明还包括直接用于制备通式 I 化合物的中间体，该中间体此前未见报道，结构如通式 II 所示：



30

II

式中：

R₁ 选自 H 或 C₁-C₆ 烷基；

R₂ 选自 H 或 C₁-C₆ 烷基；

R₃ 选自 C₁-C₆ 烷基或 C₃-C₆ 环烷基，所述基团上的氢还可以被以下基团进一步取代：卤素、NO₂、C₁-C₃ 烷氧基、苯氧基、C₁-C₃ 烷硫基、C₁-C₃ 烷基亚磺酰基或 C₁-C₃ 烷基磺酰基；

5 或者 R₂ 和 R₃ 同所连接的碳一起形成 C₃-C₆ 环烷基；

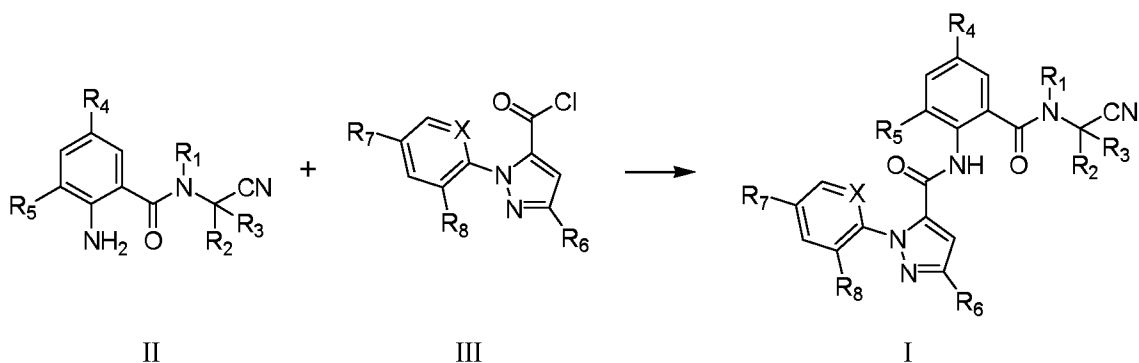
R₄ 选自 H、卤素或 CN；

R₅ 选自卤素或 C₁-C₃ 烷基。

上面给出的通式 I 化合物的定义中，汇集所用术语一般定义如下：

烷基是指直链或支链形式，例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、
10 仲丁基、特丁基、正戊基、异戊基、正己基等基团。环烷基是指包括环状链形式，例如环丙基、环丁基、环戊基、环己基等基团。卤烷基是指烷基被一个或多个卤原子取代的基团。烷氧基是指烷基末端连有氧原子的基团，例如甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、特丁氧基等。卤烷氧基是指烷基被一个或多个卤原子取代，末端连有氧原子的基团。烷硫基是指烷基末端连有硫原子的基团，例如甲硫基、乙硫基等。烷基亚磺酰基指的是烷基末端为 (SO-) 的基团，如甲基亚磺酰基。烷基磺酰基指的是烷基
15 末端为 (SO₂-) 的基团，如甲基磺酰基。卤素是指氟、氯、溴、碘。

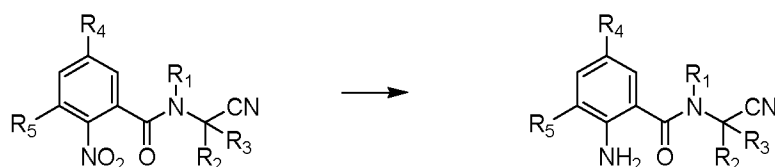
本发明的通式化合物 I 可由如下的方法制备，反应式中各基团定义同前。



20 II 与 III 在适宜的溶剂中、温度为-10℃到沸点下反应 0.5-48 小时制得目标化合物 I。适宜的溶剂选自二氯甲烷、氯仿、四氯化碳、己烷、苯、甲苯、乙酸乙酯、乙腈、THF、二氧六环、DMF 或二甲基亚砜等。

加入适宜的碱类物质对反应有利。适宜的碱选自有机碱如甲醇钠、叔丁醇钠、叔丁醇钾、三乙胺、N, N-二甲基苯胺或吡啶等，或无机碱如碳酸钠、碳酸钾、碳酸氢
25 钠、氢氧化钠或氢氧化钾等。

通式化合物 II 的制备方法如下：



IV

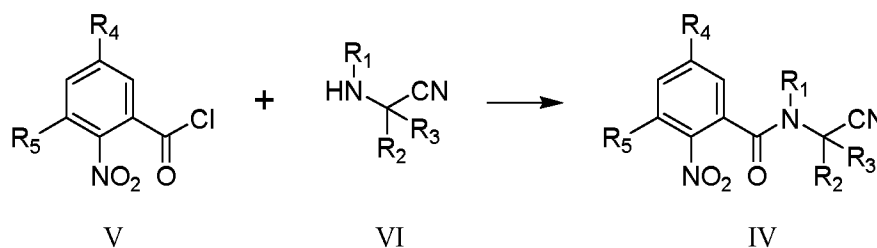
II

硝基化合物 IV 与还原剂如铁、锌或氢等反应（参见专利 EPA0083055A2 中描述的方法），在适宜的溶剂中，温度为-10℃到沸点下反应 0.5-48 小时制得化合物 II。溶剂可选自水、乙酸、丙酮、二氯甲烷、氯仿、四氯化碳、己烷、苯、甲苯、乙酸乙酯、乙醇、DMF、THF 或二氧六环；也可以选用由上述两种或三种溶剂组成的混合溶剂等。

R₄ 为卤原子的化合物 II 也可以用 R₄ 为氢的化合物 II 与卤化试剂在适宜的溶剂中，温度为-10℃到沸点下反应 0.5-48 小时制得。卤化试剂为卤素、卤代丁二酰亚胺等；溶剂可选自二氯甲烷、氯仿、四氯化碳、DMF、THF、二氧六环或二甲基亚砜等。卤素选自碘、溴或氯。

R₄ 为 CN 的化合物 II 也可以由 R₄ 为卤原子的化合物 II 与氰基化试剂在适宜的溶剂中，温度为-10℃到沸点下反应 0.5-48 小时制得。氰基化试剂为氰化钠、氰化钾或氰化亚铜等；溶剂可选自 DMF、THF、二氧六环或二甲基亚砜等。卤素选自碘、溴或氯。

通式化合物 IV 的制备方法如下：

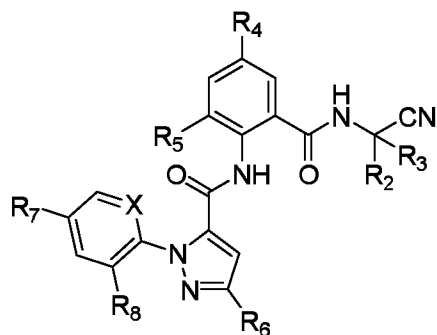


苯甲酰氯 V（有市售，也可按已知通用的方法制备，参见 March J, *Advanced Organic Chemistry*, 4th Ed, John Wiley & sons, 1992）在适宜的溶剂中、与氨基烷基乙腈 VI（有市售，也可自制、制备方法参见 J. *Peptide Res.* 56, 2000, 283-297）在温度为-10℃到沸点下反应 0.5-48 小时制得化合物 IV。溶剂可选自氯仿、二氯甲烷、四氯化碳、己烷、苯、甲苯、乙酸乙酯、DMF、THF 或二氧六环等。加入碱类物质，如三乙胺、吡啶、氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠、碳酸钾或碳酸氢钠等对反应有利。

通式化合物 III（吡唑甲酰氯及其相应的原料羧酸）的制备可以参考 *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 2005, 15, 4898-4906 中的操作进行。

表 1 列出了部分通式 I 化合物的结构和物理性质。

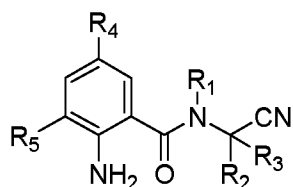
表 1 部分通式 I 化合物的结构



化合物	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	R ₈	X	外观 (熔点 (°C))
1.1a	H	CH ₃	H	CH ₃	Br	H	Cl	N	白色固体(146-150)
1.1	H	CH ₃	Cl	CH ₃	Br	H	Cl	N	白色固体(205-207)
1.2	H	CH ₃	Cl	CH ₃	Cl	H	Cl	N	白色固体(197-199)
1.3	H	CH ₃	Br	CH ₃	Cl	H	Cl	N	白色固体(138-140)
1.4	H	CH ₃	Br	CH ₃	Br	H	Cl	N	白色固体(208-209)
1.5	H	CH ₃	I	CH ₃	Cl	H	Cl	N	白色固体(135-137)
1.6	H	CH ₃	Cl	Cl	Cl	H	Cl	N	白色固体(165-168)
1.7	H	CH ₃	Br	Cl	Cl	H	Cl	N	白色固体(167-170)
1.8	H	CH ₃	I	Cl	Cl	H	Cl	N	白色固体(168-173)
1.9	H	CH ₃	Cl	Cl	Br	H	Cl	N	白色固体(153-156)
1.10	H	CH ₃	Br	Cl	Br	H	Cl	N	白色固体(153-157)
1.11	H	CH ₃	I	Cl	Br	H	Cl	N	白色固体(154-158)
1.12	H	CH ₃	CN	Cl	Br	H	Cl	N	
1.13	H	CH ₃	CN	CH ₃	Br	H	Cl	N	白色固体(210-213)
1.14a	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	Br	H	Cl	N	白色固体(248-253)
1.14	CH ₃	CH ₃	Cl	CH ₃	Br	H	Cl	N	白色固体(191-194)
1.15	CH ₃	CH ₃	Cl	CH ₃	Cl	H	Cl	N	白色固体(213-216)
1.16	CH ₃	CH ₃	Br	CH ₃	Br	H	Cl	N	白色固体(175-177)
1.17	CH ₃	CH ₃	Cl	Cl	Cl	H	Cl	N	白色固体(149-151)
1.18	CH ₃	CH ₃	Cl	Cl	Br	H	Cl	N	白色固体(254-256)
1.19	CH ₃	CH ₃	Cl	CH ₃	Cl	H	Cl	CH	白色固体(252-254)
1.20	CH ₃	CH ₃	Br	CH ₃	Cl	H	Cl	CH	白色固体(248-250)
1.21	CH ₃	CH ₃	Br	Br	Cl	H	Cl	CH	白色固体(177-180)
1.22	CH ₃	CH ₃	CN	Cl	Br	H	Cl	N	
1.23	CH ₃	CH ₃	CN	CH ₃	Br	H	Cl	N	白色固体(140-142)
1.24	CH ₃	CH ₃	Cl	Cl	CF ₃	H	Cl	CH	白色固体(246-248)

1.25a	i-C ₃ H ₇	CH ₃	H	CH ₃	Br	H	Cl	N	白色固体(186-188)
1.25	i-C ₃ H ₇	CH ₃	Cl	CH ₃	Br	H	Cl	N	白色固体(204-208)
1.26	i-C ₃ H ₇	CH ₃	Cl	CH ₃	Cl	H	Cl	N	油
1.27	i-C ₃ H ₇	CH ₃	Cl	CH ₃	Br	H	Cl	CH	白色固体(120-125)
1.28	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂		Cl	CH ₃	Cl	H	Cl	N	白色固体(165-167)
1.29	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂		Cl	CH ₃	Br	H	Cl	N	白色固体(252-256)
1.30	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂		Cl	CH ₃	Cl	H	Cl	N	白色固体(226-228)
1.31	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂		Cl	CH ₃	Br	H	Cl	N	白色固体(225-227)

表 2 部分通式 II 化合物的结构



化合物	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	外观(熔点(°C))
2.1	H	CH ₃	H	CH ₃	白色固体(105-106)
2.2	H	CH ₃	Cl	CH ₃	白色固体(139-140)
2.3	H	CH ₃	Br	CH ₃	蜡状物
2.4	H	CH ₃	I	CH ₃	蜡状物
2.5	H	CH ₃	H	Cl	
2.6	H	CH ₃	Cl	Cl	
2.7	H	CH ₃	Br	Cl	
2.8	H	CH ₃	I	Cl	
2.9	H	CH ₃	CN	Cl	
2.10	H	CH ₃	CN	CH ₃	
2.11	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	白色固体(173-174)
2.12	CH ₃	CH ₃	Cl	CH ₃	白色固体(199-201)
2.13	CH ₃	CH ₃	Br	CH ₃	
2.14	CH ₃	CH ₃	I	CH ₃	蜡状物
2.15	CH ₃	CH ₃	CN	Cl	
2.16	CH ₃	CH ₃	CN	CH ₃	
2.17	i-C ₃ H ₇	CH ₃	H	CH ₃	蜡状物
2.18	i-C ₃ H ₇	CH ₃	Cl	CH ₃	白色固体(125-127)

2.19	i-C ₃ H ₇	CH ₃	H	H	白色固体(129-130)
2.20	i-C ₃ H ₇	CH ₃	Cl	Cl	
2.21	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂		H	CH ₃	白色固体(142-143)
2.22	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂		Cl	CH ₃	蜡状物
2.23	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂		H	CH ₃	白色固体(136-138)
2.24	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂		Cl	CH ₃	白色固体(131-133)

部分化合物的 ¹H NMR(300MHz, CDCl₃)数据如下:

化合物 1.1a: 9.855 (s, 1H), 8.476-8.454 (q, 1H), 7.879-7.847 (q, 1H), 7.407-7.316 (m, 3H), 7.243-7.169 (m, 1H), 7.036 (s, 1H), 7.626-7.635 (d, 1H), 4.973-4.924 (m, 1H), 2.205 (s, 3H), 1.576-1.552 (d, 3H)。

化合物 1.1: 9.663 (s, 1H), 8.463-8.443 (d, 1H), 7.878-7.845 (d, 1H), 7.402-7.359 (m, 1H), 7.280-7.241 (m, 2H), 7.070 (s, 1H), 6.716-6.692 (d, 1H), 4.958-4.908 (m, 1H), 2.175 (s, 3H), 1.589-1.564 (d, 3H)。

化合物 1.2: 9.654 (s, 1H), 8.470-8.448 (d, 1H), 7.884-7.853 (d, 1H), 7.410-7.368 (m, 1H), 7.275-7.252 (m, 2H), 6.973 (s, 1H), 6.584-6.558 (d, 1H), 4.986-4.937 (m, 1H), 2.195 (s, 3H), 1.603-1.593 (d, 3H)。

化合物 1.3: 9.627 (s, 1H), 8.445-8.424 (d, 1H), 7.870-7.837 (d, 1H), 7.408-7.343 (m, 3H), 6.992 (s, 1H), 6.830-6.804 (d, 1H), 4.919-4.871 (m, 1H), 2.151 (s, 3H), 1.556-1.532 (d, 3H)。

化合物 1.4: 9.613 (s, 1H), 8.450-8.428 (d, 1H), 7.870-7.832(d, 1H), 7.413-7.345 (m, 3H), 7.069 (s, 1H), 6.755-6.731 (d, 1H), 4.929-4.880 (m, 1H), 2.157 (s, 3H), 1.564-1.532 (d, 3H)。

化合物 1.5: 9.632 (s, 1H), 8.463-8.441 (d, 1H), 7.878-7.847(d, 1H), 7.696-7.597 (m, 2H), 7.402-7.359(m, 1H), 6.948 (s, 1H), 6.443 (s, 1H), 4.996-4.945 (m, 1H), 2.174 (s, 3H), 1.633-1.581 (d, 3H)。

化合物 1.6: 8.856 (s, 1H), 8.483-8.461 (d, 1H), 7.958-7.927(d, 1H), 7.548-7.541 (m, 1H), 7.390-7.382(m, 2H), 6.971 (s, 1H), 6.485-6.443 (d, 1H), 4.956-4.905 (m, 1H), 1.560 (s, 3H)。

化合物 1.7: 8.867 (s, 1H), 8.467-8.458 (d, 1H), 7.928-7.907(d, 1H), 7.688-7.675 (m, 1H), 7.527-7.520(m, 1H), 7.428-7.400 (m, 1H), 6.971 (s, 1H), 6.483-6.254(m, 1H), 4.965-4.896 (m, 1H), 1.556 (s, 3H)。

化合物 1.8: 8.957 (s, 1H), 8.453-8.448 (d, 1H), 7.904-7.871(d, 1H), 7.832 (s, 1H), 7.663 (s,1H), 7.415-7.396 (m, 1H), 6.992 (s, 1H), 6.455 (s, 1H), 4.955-4.932 (m, 1H),

1.563 (s, 3H)。

化合物 1.9: 8.875 (s, 1H), 8.465-8.318 (d, 1H), 7.923-7.895 (m, 1H), 7.556 (s, 1H), 7.394-7.376 (m, 2H), 7.056 (s, 1H), 6.523 (s, 1H), 4.958-4.939 (m, 1H), 1.571 (s, 3H)。

化合物 1.10: 9.141 (s, 1H), 8.450-8.434 (d, 1H), 7.881-7.855 (d, 1H), 7.543-7.536 (d, 1H), 7.420-7.353 (m, 2H), 7.119 (s, 1H), 6.817-6.791 (d, 1H), 4.885-4.837 (m, 1H), 1.510-1.487 (d, 3H)。

化合物 1.11: 8.978 (s, 1H), 8.489-8.464 (d, 1H), 7.923-7.845 (m, 2H), 7.673 (s, 1H), 7.425-7.386 (m, 1H), 7.069 (s, 1H), 6.493 (s, 1H), 4.956-4.913 (m, 1H), 1.569-1.548 (d, 3H)。

化合物 1.13: 10.346 (s, 1H), 8.556-8.452 (d, 1H), 7.866-7.834 (m, 1H), 7.749-7.746 (m, 1H), 7.636 (m, 1H), 7.407-7.380 (m, 1H), 7.267 (br, 1H), 7.047 (s, 1H), 4.970 (m, 1H), 2.262 (s, 3H), 1.627-1.614 (d, 3H)。

化合物 1.14a: 9.876 (s, 1H), 8.459-8.445 (d, 1H), 7.863-7.837 (d, 1H), 7.397-7.371 (m, 3H), 7.267-7.230 (m, 1H), 7.155 (s, 1H), 6.427 (s, 1H), 2.206 (s, 3H), 1.620 (s, 6H)。

化合物 1.14: 9.699 (s, 1H), 8.435-8.414 (d, 1H), 7.860-7.829 (d, 1H), 7.387-7.345 (m, 2H), 7.311 (s, 1H), 7.192-7.139 (m, 1H), 6.591 (s, 1H), 2.161 (s, 3H), 1.675 (s, 6H)。

化合物 1.15: 9.666 (s, 1H), 8.436-8.421 (d, 1H), 7.866-7.833 (d, 1H), 7.392-7.349 (m, 1H), 7.256-7.164 (m, 3H), 6.438 (s, 1H), 2.171 (s, 3H), 1.680 (s, 6H)。

化合物 1.16: 9.722 (s, 1H), 8.428-8.407 (d, 1H), 7.855-7.822 (d, 1H), 7.379-7.324 (m, 3H), 7.264 (s, 1H), 6.651 (s, 1H), 2.130 (s, 3H), 1.649 (s, 6H)。

化合物 1.17(CDCI+DMSO): 10.152 (s, 1H), 8.375-8.355 (d, 1H), 8.210 (s, 1H), 7.799-7.767 (d, 1H), 7.451-7.409 (m, 1H), 7.346-7.304 (m, 2H), 7.217 (s, 1H), 1.550 (s, 6H)。

化合物 1.18: 9.469 (s, 1H), 8.512-8.493 (d, 1H), 7.938-7.906 (d, 1H), 7.434-7.370 (m, 2H), 7.034-7.297 (d, 1H), 7.239-7.232 (d, 1H), 7.214 (s, 1H), 1.735 (s, 6H)。

化合物 1.19: 9.424 (s, 1H), 7.517-7.486 (m, 1H), 7.425-7.326 (m, 3H), 7.109-7.101 (d, 2H), 7.040 (s, 1H), 6.713 (s, 1H), 2.051 (s, 3H), 1.678 (s, 6H)。

化合物 1.20: 9.459 (s, 1H), 7.519-7.487 (m, 1H), 7.435-7.273 (m, 5H), 7.051 (s, 1H), 6.602 (s, 1H), 2.083 (s, 3H), 1.688 (s, 6H)。

化合物 1.21: 9.011 (s, 1H), 7.528-7.497 (m, 1H), 7.388-7.271 (m, 5H), 7.167 (s, 1H), 7.025 (s, 1H), 2.175 (s, 3H), 1.621 (s, 6H)。

化合物 1.24: 8.415 (br s, 1H), 8.234 (d, 1H), 7.915 (d, 1H), 7.518-7.310 (m, 5H), 7.310 (br s, 1H), 1.646 (s, 6H)。

化合物 1.25a: 8.497-8.476 (q, 1H), 8.173-8.141 (q, 1H), 7.621-7.579 (q, 1H), 7.405-7.390 (m, 3H), 7.281 (s, 1H), 2.192-2.094 (m, 4H), 1.402 (s, 3H), 1.027-1.004 (d, 3H),

0.884-0.863 (d, 3H)。

化合物 1.25: 8.494-8.482 (d, 1H), 8.175-8.149 (d, 1H), 7.627-7.585 (m, 1H), 7.528 (s, 1H), 7.392 (s, 1H), 7.316 (s, 1H), 2.260-2.193 (m, 4H), 1.410 (s, 3H), 1.024-1.002 (d, 3H), 0.877-0.858 (d, 3H)。

5 化合物 1.26: 9.784 (s, 1H), 8.441-8.421 (q, 1H), 7.862-7.831 (q, 1H), 7.404-7.353 (m, 3H), 7.216 (s, 1H), 6.396 (s, 1H), 2.271-2.188 (m, 1H), 2.166 (s, 3H), 1.562 (s, 3H), 1.110-1.087 (d, 3H), 1.019-0.996 (d, 3H)。

化合物 1.27: 9.555 (s, 1H), 7.501-7.350 (m, 4H), 7.282-7.274 (m, 1H), 7.230-7.222 (d, 1H), 7.178 (s, 1H), 7.150-7.142 (d, 1H), 2.148-2.109 (m, 4H), 1.601 (s, 3H), 1.150-1.128
10 (d, 3H), 1.048-1.027 (d, 3H)。

化合物 1.28: 9.688 (s, 1H), 8.446-8.425 (m, 1H), 7.865-7.832 (m, 1H), 7.389-7.346 (m, 1H), 7.234-7.228 (m, 1H), 7.181-7.163 (m, 2H), 6.541 (s, 1H), 2.458-2.414 (m, 2H), 2.169 (s, 3H), 2.045-1.977 (m, 2H), 1.878-1.748 (m, 4H)。

化合物 1.29 (DMSO): 10.209 (s, 1H), 8.615 (s, 1H), 8.454-8.434 (m, 1H),
15 7.927-7.895 (m, 1H), 7.667 (s, 1H), 7.478-7.436 (m, 1H), 7.386-7.378 (d, 1H), 7.320 (s, 1H), 2.310-2.102 (m, 7H), 1.816-1.719 (m, 4H)。

化合物 1.30: 9.725 (s, 1H), 8.435-8.420 (d, 1H), 7.863-7.831 (m, 1H), 7.389-7.346 (m, 1H), 7.260-7.150 (m, 3H), 6.471 (s, 1H), 2.400-2.318 (m, 2H), 2.164 (s, 3H), 1.706-1.452 (m, 8H)。

20 化合物 1.31: 9.692 (s, 1H), 8.446-8.432 (d, 1H), 7.865-7.834 (m, 1H), 7.394-7.351 (m, 1H), 7.260-7.250 (m, 2H), 7.184 (s, 1H), 6.326 (s, 1H), 2.401-2.356 (m, 2H), 2.170 (s, 3H), 1.725-1.564 (m, 8H)。

化合物 2.3: 7.327-7.319 (d, 1H), 7.275-7.271 (d, 1H), 6.251-6.227 (d, 1H), 5.049-4.999 (m, 1H), 2.148 (s, 3H), 1.685-1.660 (m, 3H)。

25 化合物 2.4: 7.483-7.476 (d, 1H), 7.431-7.426 (d, 1H), 6.231-6.214 (d, 1H), 5.048-4.999 (m, 1H), 2.125 (s, 3H), 1.685-1.651 (m, 3H)。

化合物 2.14: 7.429-7.423 (d, 1H), 7.381-7.379 (d, 1H), 6.145 (s, 1H), 2.097 (s, 3H), 1.809 (s, 6H)。

化合物 2.22: 7.132-7.126 (d, 1H), 7.028 (d, 1H), 6.492 (s, 1H), 5.389 (s, 2H),
30 2.499-2.434 (m, 2H), 2.222-2.144 (m, 2H), 1.907-1.876 (m, 4H)。

在有机分子中, 用甲基或其它烷基取代氢原子后, 可以提高有机分子的脂溶性。分子的脂溶性与分子在昆虫、植物等生物体内的输导性密切相关。生物活性分子合适的输导性能对药效的发挥起着重要的作用。生物活性分子输导性能的合适性是不可预知的, 而是需要大量的创造性劳动才能获知的。

35 现已发现, 同已知的苯甲酰胺基乙腈类化合物相比, 本发明通式 I 所示的苯甲酰

胺基烷基乙腈类化合物具有意想不到的高杀虫活性，同时具有高的杀菌活性。因此，本发明还包括通式 I 化合物用于控制虫害、病害的用途。

5 本发明还包括以通式 I 化合物作为活性组分的杀虫、杀菌组合物。该杀虫、杀菌组合物中活性组分的重量百分含量在 1-99% 之间。该杀虫、杀菌组合物中还包括农业、林业、卫生上可接受的载体。

本发明的组合物可以制剂的形式施用。通式 I 化合物作为活性组分溶解或分散于载体中或配制成制剂以便作为杀虫或杀菌剂使用时更易于分散。例如：这些化学制剂可被制成可湿性粉剂或乳油。在这些组合物中，至少加入一种液体或固体载体，并且当需要时可以加入适当的表面活性剂。

10 本发明的技术方案还包括防治虫害的方法：将本发明的杀虫组合物施于所述的害虫或其生长介质上。通常选择的较为适宜有效量为每公顷 10 克到 1000 克，优选有效量为每公顷 20 克到 500 克。

15 本发明的技术方案还包括防治病害的方法：将本发明的杀菌组合物施于所述的病害或其生长介质上。通常选择的较为适宜有效量为每公顷 100 克到 2000 克，优选有效量为每公顷 200 克到 1000 克。

对于某些应用，例如在农业上可在本发明的杀虫、杀菌组合物中加入一种或多种其它的杀菌剂、杀虫剂、除草剂、植物生长调节剂或肥料等，由此可产生附加的优点和效果。

20 应明确的是，在本发明的权利要求所限定的范围内，可进行各种变换和改动。

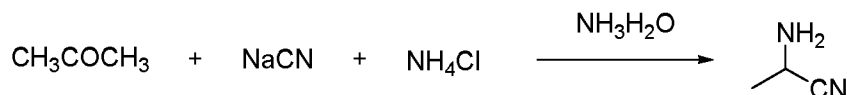
具体实施方式

下列合成实例、生测试验结果可用来进一步说明本发明，但不意味着限制本发明。

合成实例

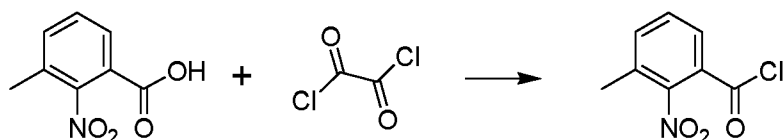
实例 1、化合物 1.2 的制备

25 (1)、2-氨基丙腈的合成



30 在 500 毫升的反应瓶中加入氰化钠（4.95 克，100 毫摩尔）和氨水（60 毫升），常温搅拌至氰化钠完全溶解，加入乙醛（11.00 克，100 毫摩尔）和氯化铵（5.38 克，100 毫摩尔），常温反应 48 小时，用二氯甲烷萃取三次（依次 50 毫升、10 毫升、10 毫升）反应液，合并有机相，用无水硫酸镁干燥，减压脱溶，得 2.57 克浅绿色油，收率：32%。

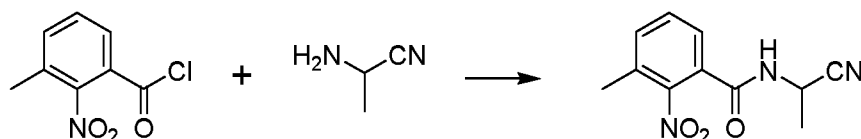
(2)、3-甲基-2-硝基苯甲酰氯的合成



在 500 毫升的反应瓶中加入 2-硝基-3-甲基苯甲酸 (20.0 克, 110 毫摩尔)、100 毫升二氯甲烷和草酰氯 (21.0 克, 165 毫摩尔), 再滴入 5 滴二甲基甲酰胺, 有大量气体放出。室温搅拌下反应 8 小时后将反应液减压浓缩, 加入 100 毫升甲苯, 减压浓

5 缩后得 22 克白色固体, 收率: 100%。

(3)、N-(1-氰基乙基)-3-甲基-2-硝基苯甲酰胺的合成



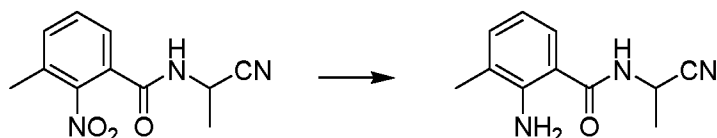
在 500 毫升的反应瓶中依次加入 2-硝基-3-甲基苯甲酰氯 (21.0 克, 105 毫摩尔)、200 毫升二氯甲烷和 2-氨基丙腈 (7.0 克, 100 毫摩尔), 再滴加入三乙胺 (12.0 克, 120 毫摩尔), 室温下搅拌反应 3 小时。将反应液倒入 200 毫升水中, 用 3×100 毫升乙酸乙酯萃取, 合并有机相, 经饱和碳酸钠溶液、食盐水洗涤后, 用无水硫酸镁干燥, 浓缩后得 21.5 克深棕色油状物。通过柱色谱分离 (淋洗液: 乙酸乙酯: 石油醚=1: 1) 得 18.5 克橙黄色固体, 收率: 75%。

10

$^1\text{H NMR}$ (300MHz, $\text{CDCl}_3+\text{CD}_3\text{OD}$): 9.025-9.001 (d, 1H), 7.520-7.439 (m, 3H), 5.044-4.972 (m, 1H), 2.409 (s, 3H), 1.632-1.608 (d, 3H)。

15

(4)、N-(1-氰基乙基)-3-甲基-2-氨基苯甲酰胺 (化合物 2.1) 的合成



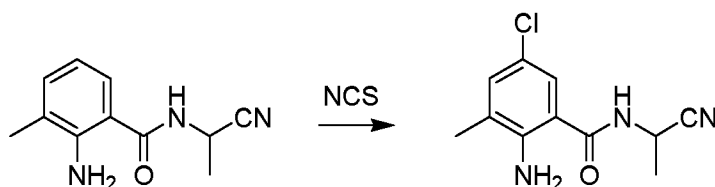
在 250 毫升的反应瓶中依次加入 N-(1-氰基乙基)-3-甲基-2-硝基苯甲酰胺 (4.0 克, 17.2 毫摩尔)、40 毫升四氢呋喃、40 毫升水和锌粉 (5.6 克, 86 毫摩尔), 室温搅拌下在 30 分钟内滴加浓盐酸 (5.2 克, 51.6 毫摩尔), 控制反应温度不超过 30°C。室温下继续反应 3 小时。滤出反应液中不溶物, 滤液用 2×100 毫升乙酸乙酯萃取, 有机相经水、饱和碳酸钠溶液和饱和食盐水洗涤后, 用无水硫酸镁干燥, 浓缩后得 2.8 克浅黄色固体, 收率 80%。

20

$^1\text{H NMR}$ (300MHz, CDCl_3): 7.246-7.220 (d, 1H), 7.160-7.137 (d, 1H), 6.667-6.641 (d, 1H), 6.591-6.541 (t, 1H), 5.659 (s, 2H), 5.048-4.997 (m, 1H), 2.144 (s, 3H), 1.633-1.608 (d, 3H)。

25

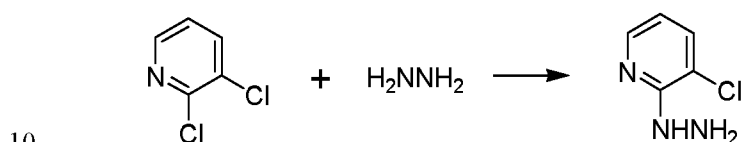
(5)、N-(1-氰基乙基)-5-氯-3-甲基-2-氨基苯甲酰胺 (化合物 2.2) 的合成



在 50 毫升的反应瓶中依次加入 N-(1-氰基乙基)-3-甲基-2-氨基苯甲酰胺 (1.8 克, 8.9 毫摩尔)、N-氯代丁二酰亚胺 (简称: NCS) (1.2 克, 8.9 毫摩尔) 和 20 毫升二甲基甲酰胺, 升温至 100-110°C 下搅拌 30 分钟。冷却至室温, 将反应液倾入 100 毫升水中, 用 2×100 毫升乙酸乙酯萃取, 有机相经水、饱和食盐水洗涤后, 用无水硫酸镁干燥, 浓缩后得 1.8 克浅黄色油状物, HPLC 分析无明显杂质, 收率 86%。

$^1\text{H NMR}$ (300MHz, CDCl_3): 7.535 (s, 1H), 7.331-7.324 (d, 1H), 7.104-7.102 (d, 1H), 5.040-5.016 (m, 1H), 2.131 (s, 3H), 1.671-1.647 (d, 3H)。

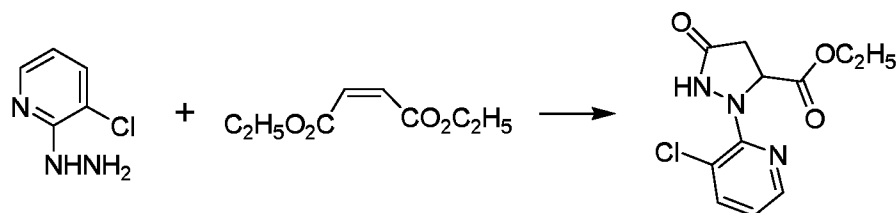
(6)、3-氯-2-肼基吡啶的合成



在 1000 毫升的反应瓶中依次加入 2,3-二氯吡啶 (74 克, 500 毫摩尔)、50%水合肼 (250 克, 2.5 摩尔) 和 300 毫升二氧六环, 回流温度下搅拌 20 小时。反应液冷却过夜, 有白色晶体析出, 过滤, 干燥后得固体 51 克, 收率: 71%。

$^1\text{H NMR}$ (300MHz, CDCl_3): 8.113-8.092 (d, 1H), 7.493-7.463 (d, 1H), 6.672-6.630 (q, 1H), 6.237 (s, 1H), 3.905 (s, 2H)。

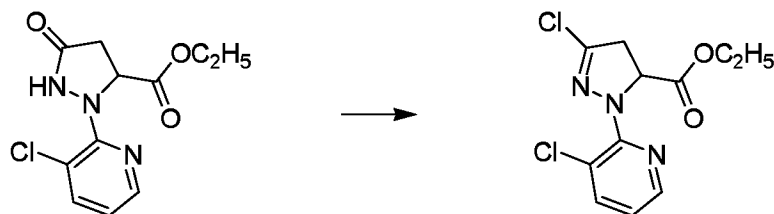
(7)、1-(3-氯吡啶-2-基)-3-吡唑烷酮-5-羧酸乙酯的合成



在 1000 毫升反应瓶内加入 300 毫升无水乙醇和乙醇钠(15.6 克, 0.229 摩尔), 3-氯-2-肼基吡啶(30.0 克, 0.208 摩尔), 混合物加热回流 5 分钟, 滴加马来酸二乙酯(36.0 克, 0.250 摩尔)。继续加热回流 10 分钟。待冷却到 65°C 后将反应混合物用冰乙酸(25.2 克, 0.420 摩尔)中和。混合物用 300 毫升水稀释, 冷至室温, 有固体析出。过滤收集固体, 用 3×50 毫升 40% 的乙醇水溶液洗涤。干燥后得到橙色固体 26.3 克, 收率 42%。

$^1\text{H NMR}$ (300MHz, DMSO): 8.289-8.269 (q, 1H), 7.956-7.190 (q, 1H), 7.231-7.190 (q, 1H), 4.862-4.816 (q, 1H), 4.236-4.165 (q, 2H), 2.967-2.879 (q, 1H), 2.396-2.336 (q, 1H), 1.250-1.202 (t, 3H)。

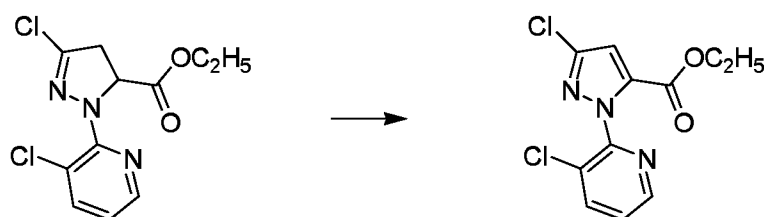
(8)、1-(3-氯吡啶-2-基)-3-氯-2-吡唑啉-5-羧酸乙酯的合成



在 100 毫升反应瓶内加入 65 毫升乙腈、1-(3-氯吡啶-2-基)-3-吡唑烷酮-5-羧酸乙酯(6.5 克, 24 毫摩尔)和三氯氧磷(4.4 克, 28.8 毫摩尔)。加热回流 2 小时, 蒸馏除去 30 毫升溶剂。将上述浓缩反应混合物加到碳酸氢钠(10.1 克, 120 毫摩尔)和 40 毫升水形成的混合物中, 搅拌 20 分钟至不再有气体逸出。混合物用 100 毫升二氯甲烷稀
5 释, 然后搅拌 50 分钟。再用二氯甲烷 3×100 毫升萃取。有机相水洗、无水硫酸镁干燥后利用旋转蒸发仪浓缩。产物为 4.7 克深琥珀色油状物, 收率: 68%。

$^1\text{H NMR}$ (300MHz, DMSO): 8.129-8.108 (q, 1H), 7.866-7.834 (q, 1H), 7.017-6.975 (q, 1H), 5.275-5.207 (q, 1H), 4.150-4.078 (q, 2H), 3.648-3.504 (m, 1H), 3.298-3.211 (m, 1H),
10 1.174-1.127 (t, 3H)。

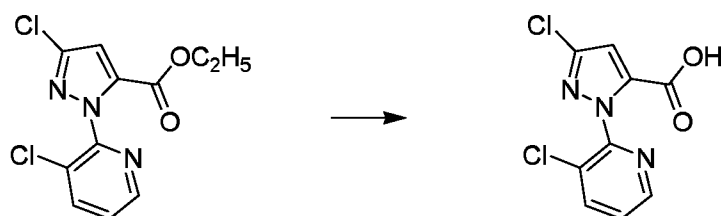
(9)、1-(3-氯吡啶-2-基)-3-氯-1H-吡唑-5-羧酸乙酯的合成



在 100 毫升反应瓶内加入 1-(3-氯-2-吡啶基)-3-氯-2-吡唑啉-5-羧酸乙酯(4.0 克, 13.9 毫摩尔)、10 毫升乙腈和 98%的硫酸 (2.8 克, 27.8 毫摩尔)。搅拌数分钟后, 加入过硫酸钾(6.0 克, 22.2 毫摩尔)。加热回流 5 小时。趁热 (50-65°C) 过滤生成的橙
15 色浆液以移去白色细小沉淀物。滤饼用 10 毫升乙腈洗涤。在旋转蒸发仪上浓缩滤液至大约 10 毫升, 加入 50 毫升水, 过滤收集固体产物, 产物用 3×15 毫升 25%的乙腈水溶液洗涤, 干燥后得到橙色固体 3.2 克, 收率: 80%。

$^1\text{H NMR}$ (300MHz, DMSO): 8.521-8.500 (d, 1H), 7.963-7.930 (d, 1H), 7.511-7.469 (q, 1H), 6.950 (s, 1H), 4.258-4.187 (q, 2H), 1.242-1.195 (t, 3H)。
20

(10)、1-(3-氯吡啶-2-基)-3-氯-1H-吡唑-5-羧酸的合成

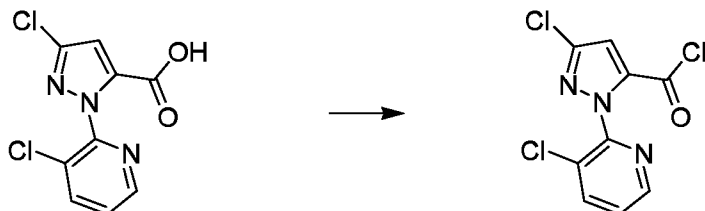


在 100 毫升反应瓶内加入 1-(3-氯-2-吡啶基)-3-氯-1H-吡唑-5-羧酸乙酯(1.8 克, 6.3

毫摩尔)、甲醇、水各 10 毫升和氢氧化钠(0.3 克, 6.9 毫摩尔)。室温搅拌 1 小时后, 所有起始原料都已溶解。在旋转蒸发仪上浓缩形成的深棕橙色溶液到大约 10 毫升, 然后加水 40 毫升。水溶液用 50 毫升乙醚萃取, 用浓盐酸酸化至 pH=4。过滤收集生成的固体产物, 用 2×50 毫升水洗涤, 干燥后得到白色固体 1.4 克, 收率: 88%。

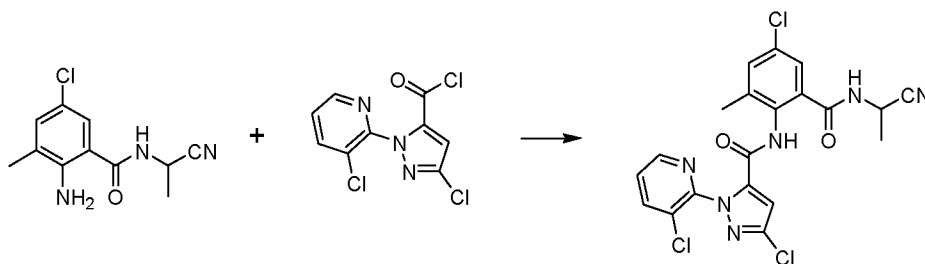
- 5 $^1\text{H NMR}(300\text{MHz}, \text{DMSO}): 8.578-8.566 (\text{d}, 1\text{H}), 8.278-8.251 (\text{d}, 1\text{H}), 7.719-7.677 (\text{q}, 1\text{H}), 7.234 (\text{s}, 1\text{H})$ 。

(11)、1-(3-氯吡啶-2-基)-3-氯-1*H*-吡唑-5-甲酰氯的合成



- 10 在 100 毫升的反应瓶中加入 1-(3-氯吡啶-2-基)-3-氯-1*H*-吡唑-5-羧酸(15.0 克, 58.1 毫摩尔)、100 毫升二氯甲烷和草酰氯 (11.1 克, 87.2 毫摩尔), 再滴入 5 滴二甲基甲酰胺, 有大量气体生成。室温搅拌反应 8 小时后将反应液减压浓缩至干, 再加入 100 毫升甲苯, 减压浓缩后得 16 克绿色固体, 收率: 100%。

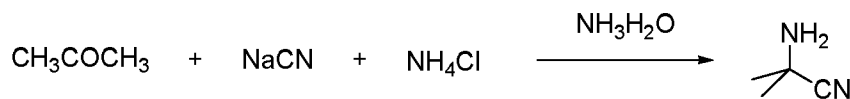
(12)、化合物 1.2 的合成



- 15 在 100 毫升的反应瓶中加入 N-(1-氰基乙基)-5-氯-3-甲基-2-氨基苯甲酰胺(2.0 克, 8.4 毫摩尔)、20 毫升二氯甲烷、1-(3-氯吡啶-2-基)-3-氯-1*H*-吡唑-5-甲酰氯 (2.8 克, 10.1 毫摩尔) 和三乙胺 (1.1 克, 10.9 毫摩尔), 室温搅拌 3 小时。将反应液倾入 100 毫升水中, 用 2×100 毫升乙酸乙酯萃取, 有机层用饱和碳酸钠溶液、饱和食盐水洗涤, 无水硫酸镁干燥后浓缩, 残余物柱色谱提纯 (淋洗液: 乙酸乙酯: 石油醚=1:2), 得
20 2.3 克白色固体化合物 1.2, 收率:58%。

实例 2、化合物 1.14 的制备

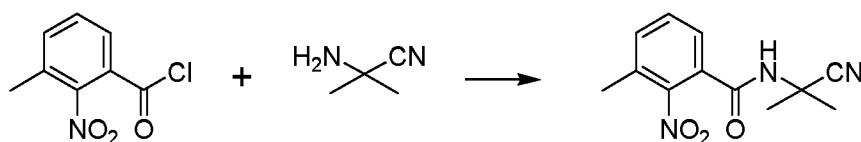
(1) 2-氨基-2-甲基丙腈的合成



- 25 在 250 毫升的反应瓶中加入氰化钠 (4.95 克, 100 毫摩尔) 和氨水 (60 毫升), 常温搅拌至氰化钠完全溶解, 加入丙酮 (5.84 克, 100 毫摩尔) 和氯化铵 (5.38 克, 100 毫摩尔), 常温反应 48 小时, 反应液用二氯甲烷萃取三次 (依次 50 毫升、10 毫

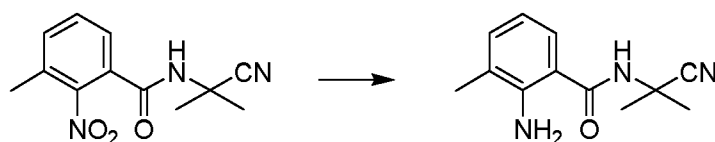
升、10 毫升)，合并有机相，用无水硫酸镁干燥、减压脱溶，得 5.25g 无色油，收率：57%。

(2)、N-(1-甲基-1-氰基乙基)-3-甲基-2-硝基苯甲酰胺的合成



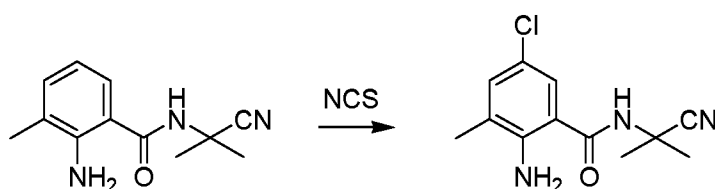
5 在 500 毫升的反应瓶中依次加入 2-硝基-3-甲基苯甲酰氯 (21.0 克, 105 毫摩尔)、200 毫升二氯甲烷和 2-氨基-2-甲基丙腈 (8.8 克, 105 毫摩尔)，再滴加入三乙胺 (12.6 克, 126 毫摩尔)，室温下搅拌反应 3 小时。将反应液倒入 200 毫升水中，用 3×100 毫升乙酸乙酯萃取，合并有机相，经饱和碳酸钠溶液、食盐水洗涤后，用无水硫酸镁干燥，浓缩后得 19.2 克白色固体。收率：74%。

10 (3)、N-(1-甲基-1-氰基乙基)-3-甲基-2-氨基苯甲酰胺 (化合物 2.11) 的合成



15 在 250 毫升的反应瓶中依次加入 N-(1-甲基-1-氰基乙基)-3-甲基-2-硝基苯甲酰胺 (6.4 克, 25.9 毫摩尔)、80 毫升醋酸和铁粉 (5.8 克, 103.6 毫摩尔)，控制反应温度不超过 80℃，反应 3 小时。冷至室温后加入 100 毫升水，用 3×100 毫升乙酸乙酯萃取，有机相经水、饱和碳酸钠溶液和饱和食盐水洗涤后，用无水硫酸镁干燥，浓缩后得 4.5 克棕黄色固体，收率 80%。

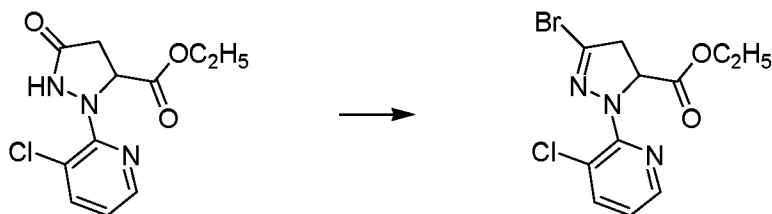
(4)、N-(1-甲基-1-氰基乙基)-5-氯-3-甲基-2-氨基苯甲酰胺 (化合物 2.12) 的合成



20 在 150 毫升的反应瓶中依次加入 N-(1-甲基-1-氰基乙基)-3-甲基-2-氨基苯甲酰胺 (4.3 克, 19.8 毫摩尔)、NCS (2.7 克, 19.8 毫摩尔) 和 50 毫升二甲基甲酰胺，升温至 100-110℃ 下搅拌 30 分钟。冷却至室温，将反应液倾入 100 毫升水中，用 3×100 毫升乙酸乙酯萃取，有机相经水、饱和食盐水洗涤后，用无水硫酸镁干燥，浓缩后得 4.0 克黑色固体，收率 80%。

25 $^1\text{H NMR}$ (300MHz, CDCl_3): 7.145-7.126 (m, 2H), 6.054 (s, 1H), 2.143 (s, 3H), 1.807 (s, 6H)。

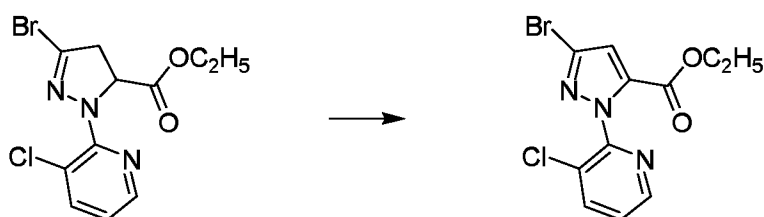
(5)、1-(3-氯吡啶-2-基)-3-溴-2-吡啶啉-5-羧酸乙酯的合成



在 150 毫升反应瓶内加入 65 毫升乙腈、1-(3-氯吡啶-2-基)-3-吡唑烷酮-5-羧酸乙酯(5.0 克, 18.5 毫摩尔)和三溴氧磷(3.4 克, 11.9 毫摩尔)。加热回流 2 小时, 蒸馏除去 30 毫升溶剂。将上述浓缩反应混合物加到碳酸氢钠(10.1 克, 120 毫摩尔)和 40 毫升水形成的混合物中, 搅拌 20 分钟至不再有气体逸出。混合物用 100 毫升二氯甲烷稀释, 然后搅拌 50 分钟。再用二氯甲烷 3×100 毫升萃取。有机相水洗、无水硫酸镁干燥后利用旋转蒸发仪浓缩。产物为 6.0 克琥珀色油状物, 收率: 97%。

$^1\text{H NMR}$: 8.093-8.073 (q, 1H), 7.681-7.650 (q, 1H), 6.892-6.851 (q, 1H), 5.293-5.224 (q, 1H), 4.220-4.150 (q, 2H), 3.502-3.404 (q, 1H), 3.291-3.202 (q, 1H), 1.226-1.179 (t, 3H)。

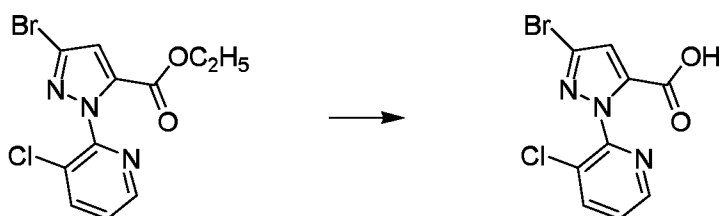
(6)、1-(3-氯吡啶-2-基)-3-溴-1*H*-吡唑-5-羧酸乙酯的合成



在 100 毫升反应瓶内加入 1-(3-氯-2-吡啶基)-3-溴-2-吡唑啉-5-羧酸乙酯(4.0 克, 12.0 毫摩尔)、10 毫升乙腈和 98%的硫酸 (2.4 克, 24.0 毫摩尔)。搅拌数分钟后, 加入过硫酸钾(5.2 克, 19.2 毫摩尔)。加热回流 5 小时。趁热 (50-65°C) 过滤生成的橙色浆液以移去白色细小沉淀物。滤饼用 10 毫升乙腈洗涤。在旋转蒸发仪上浓缩滤液至大约 10 毫升, 加入 50 毫升水, 过滤收集固体产物, 产物用 3×15 毫升 25%的乙腈水溶液洗涤, 干燥后得到橙色固体 3.8 克, 收率: 95%。

$^1\text{H NMR}$ (300MHz, CDCl_3): 8.522-8.501 (q, 1H), 7.927-7.895 (q, 1H), 7.465-7.424 (q, 1H), 7.034 (s, 1H), 4.262-4.190 (q, 2H), 1.240-1.192 (t, 3H)。

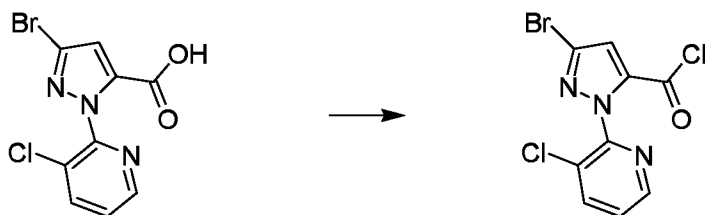
(7)、1-(3-氯吡啶-2-基)-3-溴-1*H*-吡唑-5-羧酸的合成



在 100 毫升反应瓶内加入 1-(3-氯-2-吡啶基)-3-溴-1*H*-吡唑-5-羧酸乙酯(1.4 克, 4.2

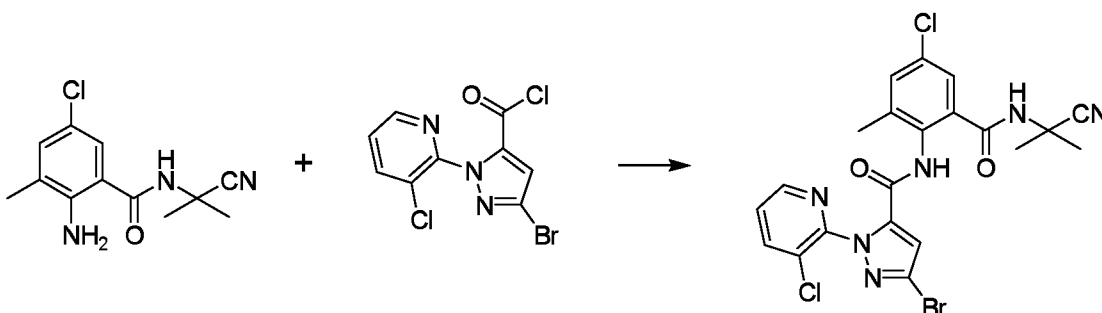
毫摩尔)、甲醇、水各 10 毫升和氢氧化钠(0.2 克, 4.6 毫摩尔)。室温搅拌 1 小时后, 所有起始原料都已溶解。在旋转蒸发仪上浓缩形成的深棕橙色溶液到大约 10 毫升, 然后加水 40 毫升。水溶液用 50 毫升乙醚萃取, 用浓盐酸酸化至 pH=4。过滤收集生成的固体产物, 用 2×50 毫升水洗涤, 干燥后得到白色固体 1.1 克, 收率: 85%。

5 (8)、1-(3-氯吡啶-2-基)-3-溴-1*H*-吡唑-5-甲酰氯的合成



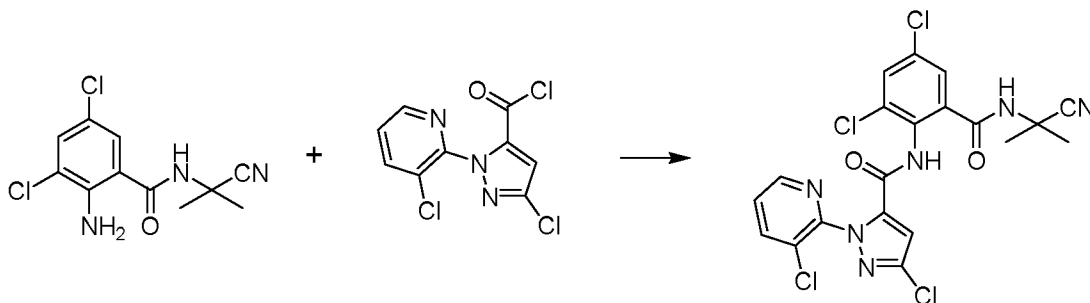
在 100 毫升的反应瓶中加入 1-(3-氯吡啶-2-基)-3-溴-1*H*-吡唑-5-羧酸 (0.9 克, 2.8 毫摩尔)、10 毫升二氯甲烷和草酰氯 (0.7 克, 5.6 毫摩尔), 再滴入 2 滴二甲基甲酰胺, 有大量气体生成。室温搅拌反应 8 小时后将反应液减压浓缩至干, 再加入 50 毫升甲苯, 减压浓缩后得 0.9 克油状物, 收率: 100%。

10 (9)、化合物 1.14 的合成



在 100 毫升的反应瓶中加入 N-(1-甲基-1-氰基乙基)-5-氯-3-甲基-2-氨基苯甲酰胺 (0.64 克, 2.0 毫摩尔)、20 毫升二氯甲烷、1-(3-氯吡啶-2-基)-3-溴-1*H*-吡唑-5-甲酰氯 (0.5 克, 2.0 毫摩尔) 和三乙胺 (0.24 克, 2.4 毫摩尔), 室温搅拌 3 小时。将反应液倾入 100 毫升水中, 用 2×100 毫升乙酸乙酯萃取, 有机层用饱和碳酸钠溶液、饱和食盐水洗涤, 无水硫酸镁干燥后浓缩, 残余物柱色谱提纯 (淋洗液: 乙酸乙酯: 石油醚 = 1:2), 得 0.4 克白色固体化合物 1.14, 收率: 40%。

实例 3、化合物 1.17 的制备

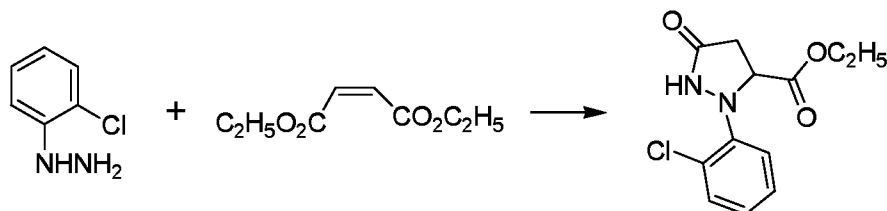


20 在 100 毫升的反应瓶中加入 N-(1-甲基-1-氰基乙基)-3,5-二氯-2-氨基苯甲酰胺

(0.51 克, 1.83 毫摩尔)、20 毫升二氯甲烷、1-(3-氯吡啶-2-基)-3-氯-1*H*-吡唑-5-甲酰氯 (0.5 克, 1.83 毫摩尔) 和三乙胺 (0.22 克, 2.2 毫摩尔), 室温搅拌 3 小时。将反应液倾入 100 毫升水中, 用 2×100 毫升乙酸乙酯萃取, 有机层用饱和碳酸钠溶液、饱和食盐水洗涤, 无水硫酸镁干燥后浓缩, 残余物柱色谱提纯 (淋洗液: 乙酸乙酯: 石油醚=1:2), 得 0.35 克白色固体化合物 1.17, 收率:38%。

实例 4、化合物 1.19 的制备

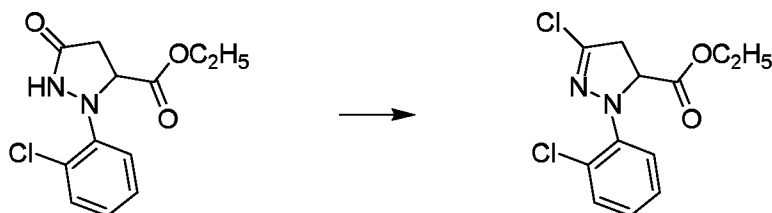
(1)、1-(2-氯苯基)-3-吡唑烷酮-5-羧酸乙酯的合成



在 1000 毫升反应瓶内加入 300 毫升无水乙醇和乙醇钠(35.7 克, 0.525 摩尔), 2-氯苯肼(71.5 克, 0.500 摩尔), 混合物加热回流 5 分钟, 滴加马来酸二乙酯(82.8 克, 0.575 摩尔)。继续加热回流 10 分钟。待冷却到 65℃后将反应混合物用冰乙酸(57.6 克, 0.961 摩尔)中和。混合物用 400 毫升水稀释, 冷至室温, 有固体析出。过滤收集固体, 用 3×50 毫升 40%的乙醇水溶液洗涤。干燥后得到固体 64.0 克, 收率 48%。

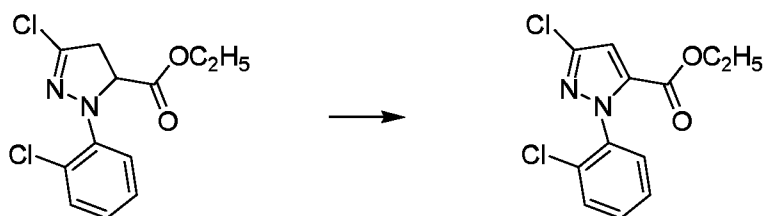
¹H NMR(300MHz, DMSO): 10.129 (s, 1H), 7.418-7.392 (d, 1H), 7.311-7.265 (m, 2H), 7.129-7.072 (m, 1H), 4.385-4.317 (q, 1H), 4.239-4.167 (q, 2H), 3.040-2.952 (q, 1H), 2.276-2.221 (q, 1H), 1.290-1.214 (t, 3H)。

(2)、1-(2-氯苯基)-3-氯-2-吡唑啉-5-羧酸乙酯的合成



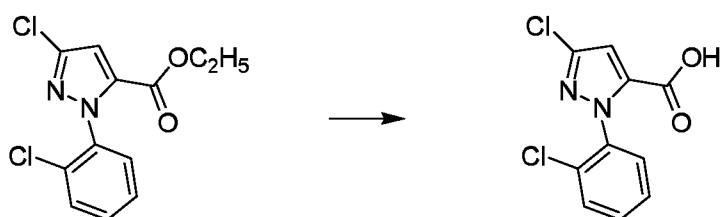
在 100 毫升反应瓶内加入 50 毫升乙腈、1-(2-氯苯基)-3-吡唑烷酮-5-羧酸乙酯(5.0 克, 16.7 毫摩尔)和三氯氧磷(2.9 克, 16.7 毫摩尔)。加热回流 2 小时, 蒸馏除去 30 毫升溶剂。将上述浓缩反应混合物加到碳酸氢钠(10.1 克, 120 毫摩尔)和 40 毫升水形成的混合物中, 搅拌 20 分钟至不再有气体逸出。混合物用 100 毫升二氯甲烷稀释, 然后搅拌 50 分钟。再用二氯甲烷 3×100 毫升萃取。有机相水洗、无水硫酸镁干燥后利用旋转蒸发仪浓缩。产物为 2.8 克油状物, 收率: 58%。

¹H NMR(300MHz, CDCl₃): 7.437-7.404 (q, 1H), 7.336-7.304 (m, 1H), 7.243-7.187 (m, 1H), 7.079-7.023 (m, 1H), 5.314-5.262 (q, 1H), 3.992-3.920 (q, 2H), 3.544-3.449 (q, 1H), 3.357-3.285 (q, 1H), 1.008-0.961 (t, 3H)。

(3)、1-(2-氯苯基)-3-氯-1*H*-吡唑-5-羧酸乙酯的合成

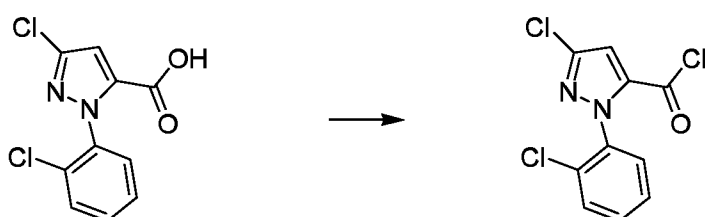
在 100 毫升反应瓶内加入 1-(2-氯苯基)-3-氯-2-吡唑啉-5-羧酸乙酯(2.8 克, 10.0 毫摩尔)、30 毫升乙腈和 98%的硫酸 (2.0 克, 20.0 毫摩尔)。搅拌数分钟后, 加入过硫酸钾(4.3 克, 16.0 毫摩尔)。加热回流 5 小时。趁热 (50-65℃) 过滤生成的橙色浆液以移去白色细小沉淀物。滤饼用 10 毫升乙腈洗涤。在旋转蒸发仪上浓缩滤液至大约 10 毫升, 加入 50 毫升水, 过滤收集固体产物, 产物用 3×15 毫升 25%的乙腈水溶液洗涤, 干燥后得到橙色固体 1.6 克, 收率: 56%。

$^1\text{H NMR}$ (300MHz, DMSO): 7.528-7.438 (m, 4H), 6.930 (s, 1H), 4.177-4.132 (q, 2H), 1.207-1.159 (t, 3H)。

(4)、1-(2-氯苯基)-3-氯-1*H*-吡唑-5-羧酸的合成

在 100 毫升反应瓶内加入 1-(2-氯苯基)-3-氯-1*H*-吡唑-5-羧酸乙酯(1.6 克, 5.6 毫摩尔)、甲醇、水各 10 毫升和氢氧化钠(0.27 克, 6.7 毫摩尔)。室温搅拌 1 小时后, 所有起始原料都已溶解。在旋转蒸发仪上浓缩形成的深棕橙色溶液到大约 10 毫升, 然后加水 40 毫升。水溶液用 50 毫升乙醚萃取, 用浓盐酸酸化至 pH=4。过滤收集生成的固体产物, 用 2×50 毫升水洗涤, 干燥后得到白色固体 1.1 克, 收率: 79%。

$^1\text{H NMR}$ (300MHz, DMSO): 7.623-7.049 (m, 4H), 7.049 (s, 1H)。

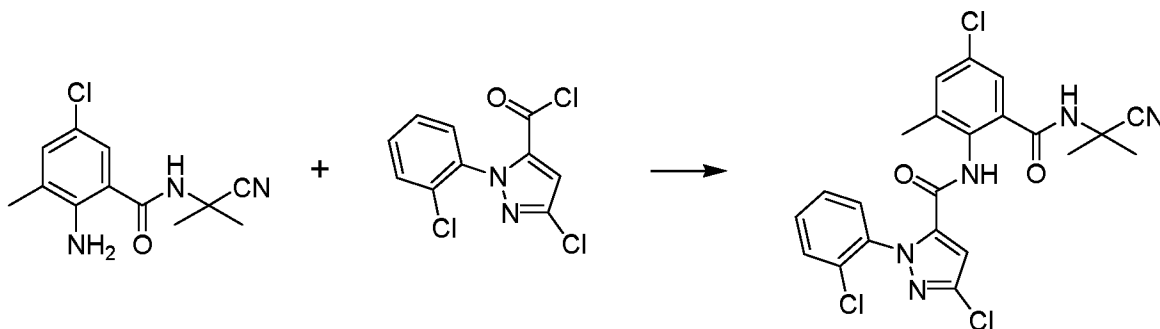
(5)、1-(2-氯苯基)-3-氯-1*H*-吡唑-5-甲酰氯的合成

20

在 50 毫升的反应瓶中加入 1-(2-氯苯基)-3-氯-1*H*-吡唑-5-羧酸 (1.1 克, 4.3 毫摩尔)、20 毫升二氯甲烷和草酰氯 (0.8 克, 6.4 毫摩尔), 再滴入 1 滴二甲基甲酰胺, 有大量气体生成。室温搅拌反应 8 小时后将反应液减压浓缩至干, 再加入 20 毫升甲

苯，减压浓缩后得 1.2 克油状物，收率：100%。

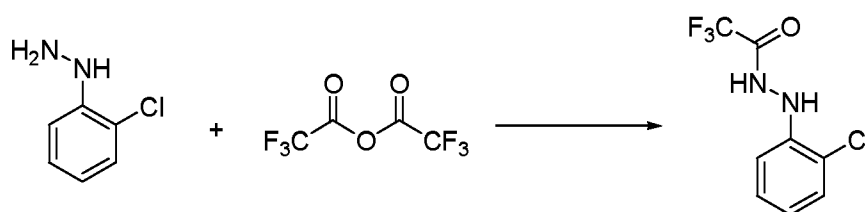
(6)、化合物 1.19 的合成



在 50 毫升的反应瓶中加入 N-(1-甲基-1-氰基乙基)-5-氯-3-甲基-2-氨基苯甲酰胺
 5 (0.3 克, 1.2 毫摩尔)、10 毫升二氯甲烷、1-(2-氯苯基)-3-氯-1H-吡唑-5-甲酰氯 (0.33 克, 1.2 毫摩尔) 和三乙胺 (0.14 克, 1.4 毫摩尔), 室温搅拌 3 小时。将反应液倾入 50 毫升水中, 用 2×50 毫升乙酸乙酯萃取, 有机层用饱和碳酸钠溶液、饱和食盐水洗涤, 无水硫酸镁干燥后浓缩, 残余物柱色谱提纯 (淋洗液: 乙酸乙酯: 石油醚=1:2), 得 0.4 克白色固体化合物 1.19, 收率:68%。

10 实例 5、化合物 1.24 的制备

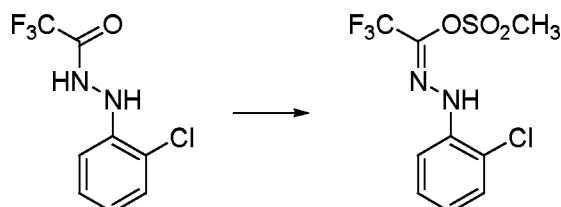
(1)、N'-(2-氯苯基)-2,2,2-三氟乙酰肼的制备



向三口瓶中依次加入 2-氯苯肼 (10.0 克, 70.4 毫摩尔)、四氢呋喃(80 毫升), 滴
 15 加三氟乙酸酐 (14.6 克, 70.4 毫摩尔) 的四氢呋喃溶液 (20 毫升), 室温反应 3 小时, 减压蒸尽溶剂, 加入乙酸乙酯 (100 毫升), 水 (50 毫升) 分液萃取, 有机层用分别用饱和碳酸氢钠溶液 (50 毫升), 氯化钠溶液 (50 毫升) 洗涤, 无水硫酸镁干燥, 减压蒸尽溶剂, 得微黄色固体 15.7 克, 收率 93%。

¹H NMR(300MHz, CDCl₃): 8.750 (br s, 1H), 7.306 (dd, 1H), 7.145 (dd, 1H), 6.947 (dd, 1H), 6.815 (dd, 1H), 6.590 (br s, 1H)。

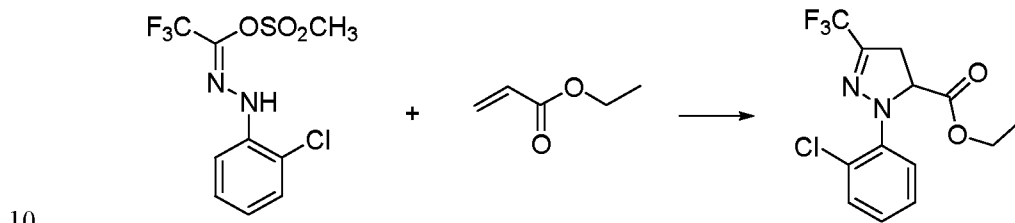
20 (2) N'-(2-氯苯基)-2,2,2-三氟乙酰甲基磺酸酯



向三口瓶中依次加入 N'-(2-氯苯基)-2,2,2-三氟乙酰肼 (5.00 克, 29.1 毫摩尔)、乙酸乙酯(50 毫升), 0°C下滴加甲基磺酰氯 (3.8 克, 32.5 毫摩尔), 30 分钟滴加完毕。继续搅拌反应 30 分钟后, 滴加三乙胺 (4.11 克, 40.6 毫摩尔), 有白色固体析出, 室温搅拌, 反应完全, 加入乙酸乙酯 (100 毫升), 水 (50 毫升) 分液萃取, 有机层用
5 分别用饱和氯化钠溶液(50 毫升)洗涤, 无水硫酸镁干燥, 减压蒸尽溶剂, 得粘稠黄色固体 4.2 克, 收率 59%。

$^1\text{H NMR}$ (300MHz, CDCl_3): 8.854 (br s, 1H), 7.526 (dd, 1H), 7.327-7.231 (m, 2H), 6.944 (dd, 1H), 3.402 (s, 3H)。

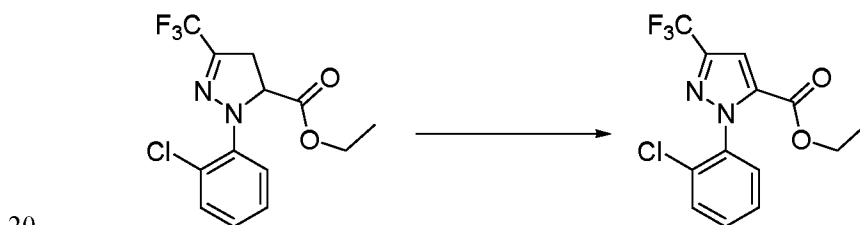
(3) 1-(2-氯苯基)-3-(三氟甲基)-4,5-二氢-1H-吡唑-5-甲酸乙酯的制备



向三口瓶中依次加入上步产物 (2.00 克, 7.60 毫摩尔)、甲苯溶液(20 毫升)、丙烯酸乙酯 (1.53 克, 15.2 毫摩尔), 0°C下滴加三乙胺 (0.92 克, 9.14 毫摩尔), 10 分钟滴完, 室温反应过夜, 溶液由黄色变为棕黄色, 反应完全。加入乙酸乙酯(100 毫升), 水 (50 毫升) 分液萃取, 有机层分别用饱和碳酸氢钠溶液 (50 毫升)、氯化钠
15 溶液(50 毫升)洗涤, 无水硫酸镁干燥, 减压蒸尽溶剂, 残余物柱色谱提纯得黄色油状物 0.8 克, 收率 36%。

$^1\text{H NMR}$ (300MHz, CDCl_3): 7.439 (br s, 1H), 7.349 (dd, 1H), 7.261 (dd, 1H), 7.118 (dd, 1H), 5.463 (dd, 1H), 3.966 (q, 2H), 3.449-3.384 (m, 2H), 0.993 (t, 3H)。

(4) 1-(2-氯苯基)-3-(三氟甲基)-1H-吡唑-5-甲酸乙酯的制备

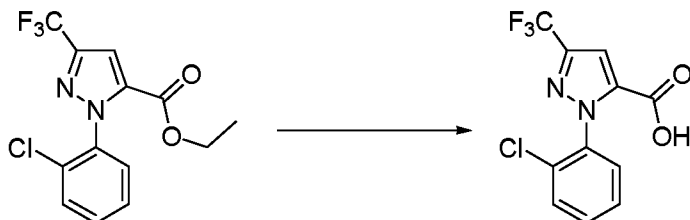


向三口瓶中依次加入 1-(2-氯苯基)-3-(三氟甲基)-4,5-二氢-1H-吡唑-5-甲酸乙酯 (1.00 克, 3.48 毫摩尔)、四氢呋喃 (10 毫升), 室温下分批加入 N-氯代丁二酰胺(0.51 克, 3.48 毫摩尔), 室温反应 10 分钟, 溶液由黄色变为黑色, 反应 4 小时, 加入乙酸乙酯(100 毫升)、水 (50 毫升) 分液萃取, 有机层分别用饱和碳酸氢钠溶液 (50 毫
25 升)、氯化钠溶液(50 毫升)洗涤, 无水硫酸镁干燥, 减压蒸尽溶剂, 残余物柱色谱提纯得 0.6 克黄色油状物, 收率 61%。

$^1\text{H NMR}$ (300MHz, CDCl_3): 7.548-7.397 (m, 4H), 7.285 (s, 1H), 4.231 (q, 2H), 1.238

(t, 3H)。

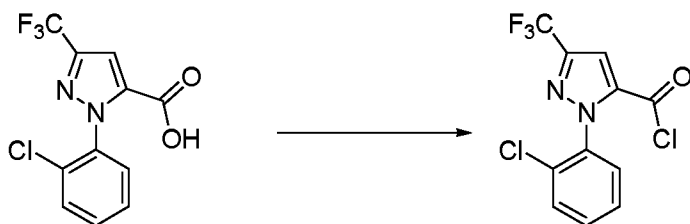
(5) 1-(2-氯苯基)-3-(三氟甲基)-1*H*-吡唑-5-甲酸的制备



向单口瓶中依次加入 1-(2-氯苯基)-3-(三氟甲基)-1*H*-吡唑-5-甲酸乙酯 (1.20 克, 3.72 毫摩尔)、四氢呋喃(10 毫升), 加入氢氧化钠 (0.16 克, 3.72 毫摩尔) 水溶液 (10 毫升), 升温至 30℃, TLC 监测(乙酸乙酯:石油醚=1:1 作展开剂)至反应完全。加入乙酸乙酯(100 毫升)、水 (100 毫升) 分液萃取, 水层用浓盐酸调 pH 值 2~3, 加入乙酸乙酯(150 毫升)萃取, 有机层用饱和氯化钠溶液(3X50 毫升)洗涤, 无水硫酸镁干燥, 减压蒸尽溶剂, 得白色固体 0.89 克, 收率 82%。

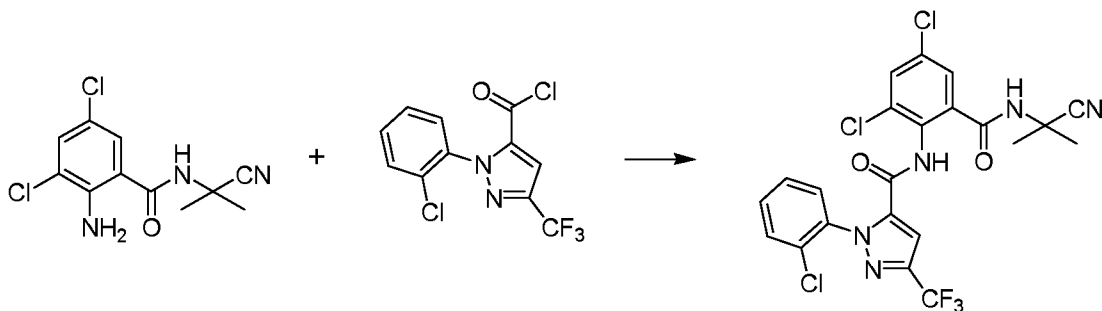
¹H NMR(300MHz, CDCl₃): 7.543-7.418 (m, 4H), 7.348 (s, 1H)。

(6) 1-(2-氯苯基)-3-(三氟甲基)-1*H*-吡唑-5-甲酰氯的制备



将 1-(2-氯苯基)-3-(三氟甲基)-1*H*-吡唑-5-甲酸 (0.40 克, 1.36 毫摩尔)、二氯甲烷 (10 毫升)、草酰氯 (0.34 克, 2.72 毫摩尔) 依次加入到单口瓶中, 室温搅拌 1 小时左右, 气体放出量减少; 加入一滴 DMF, 有大量气体放出, 继续搅拌 4-6 小时至无气体放出。待反应完全, 减压蒸尽溶剂, 加入甲苯继续脱溶得目标物 0.6 克, 黄色固体, 收率 100%。

(7) 化合物 1.24 的制备



在 100 毫升的反应瓶中加入 N-(1-甲基-1-氰基乙基)-3,5-二氯-2-氨基苯甲酰胺 (0.52 克, 1.1 毫摩尔)、20 毫升二氯甲烷、1-(2-氯苯基)-3-三氟-1*H*-吡唑-5-甲酰氯 (0.6 克, 1.1 毫摩尔) 和吡啶 (0.15 克, 1.1 毫摩尔), 室温搅拌反应 3 小时。将反应液倾

入 100 毫升水中，用 2×100 毫升乙酸乙酯萃取，有机层用饱和碳酸钠溶液、饱和食盐水洗涤，无水硫酸镁干燥后浓缩，残余物柱色谱提纯（淋洗液：乙酸乙酯：石油醚=1:2），得 0.4 克白色固体化合物 1.24，收率:38%。

生物活性测定结果

5 实例 6、杀虫活性的测定

根据待测化合物的溶解性，原药用丙酮或二甲亚砜溶解，然后用 1%的吐温 80 溶液配制成所需浓度的待测液 50 毫升，丙酮或二甲亚砜在总溶液中的含量不超过 10%。

实例 6.1 、杀小菜蛾活性的测定

10 将甘蓝叶片用打孔器打成直径 1 厘米的叶碟，用 Airbrush 喷雾处理，一定浓度的测试化合物在每叶碟正反面喷雾，喷液量为 0.5 毫升，阴干后每处理接入 10 头试虫（2 龄），每处理 3 次重复。处理后放入 24℃、相对湿度 60%~70%、无光照的室内培养，96 小时后调查存活虫数，计算死亡率。

部分测试结果如下：

15 药液浓度为 150 ppm 时，化合物 1.1、1.2、1.14a、1.14、1.25a、1.26 对小菜蛾的死亡率在 90%以上。

药液浓度为 40 ppm 时，化合物 1.1、1.2、1.14a、1.26 对小菜蛾的死亡率在 90%以上。

药液浓度为 10 ppm 时，化合物 1.1，1.14，1.16 对小菜蛾的死亡率在 90%以上。

20 实例 6.2 、杀甜菜夜蛾活性的测定

将甘蓝叶片用打孔器打成直径 1 厘米的叶碟，用 Airbrush 喷雾处理，一定浓度的测试化合物在每叶碟正反面喷雾，喷液量为 0.5 毫升，阴干后每处理接入 8 头试虫（3 龄），每处理 3 次重复。处理后放入 24℃、相对湿度 60%~70%、无光照的室内培养，96 小时后调查存活虫数，计算死亡率。

25 药液浓度为 20 ppm 时，化合物 1.23 等对甜菜夜蛾的防治效果为 100%。

部分供试的化合物中，下列化合物在浓度为 1 ppm 时对甜菜夜蛾的防治效果较好，死亡率在 90%以上：1.1、1.2、1.3、1.4、1.5、1.6、1.7、1.8、1.9、1.10、1.11、1.14、1.15、1.16、1.17、1.18、1.19、1.20、1.21、1.24、1.27。

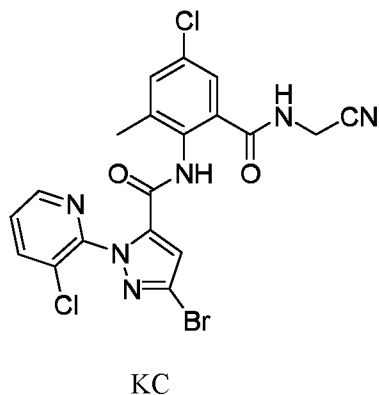
30 部分供试的化合物中，下列化合物在浓度为 0.2 ppm 时对甜菜夜蛾的防治效果较好，死亡率在 90%以上：1.1、1.4、1.14、1.15、1.18、1.19、1.21、1.24。

按照以上方法，选取化合物 1.14 和已知化合物 KC（WO03/015518A1 中的化合物 D477）进行了杀甜菜夜蛾活性的平行测定。结果见表 3。

表 3：化合物 1.14 与已知化合物 KC 杀甜菜夜蛾活性平行比较（死亡率，%）

化合物	浓度 ppm	
	0.2	0.1
1.14	100	87.5
KC	87.5	50

化合物 KC 的结构式如下：



5

实例 7、杀菌活性的测定

根据待测化合物的溶解性，原药用丙酮或二甲亚砜溶解，然后用 1% 的吐温 80 溶液配制成所需浓度的待测液 50 毫升，丙酮或二甲亚砜在总溶液中的含量不超过 10 %。

10 实例 7.1 、对稻瘟病的离体杀菌活性的测定

将熔好的 AEA 培养基冷却至 60℃~70℃，按所设浓度加入定量药剂，制成含有不同药量的含毒培养基，测试化合物的浓度为 25 ppm，待其充分冷却后，接种直径为 0.5cm 的稻瘟病菌菌片，放置培养箱中培养。在培养箱中培养 10 天后进行调查，调查时分别测量每个处理的菌落生长直径，并计算抑菌率。

15 化合物 1.17 对稻瘟病的防治效果在 90% 以上。

实例 7.2 、对黄瓜霜霉病的杀菌活性的测定

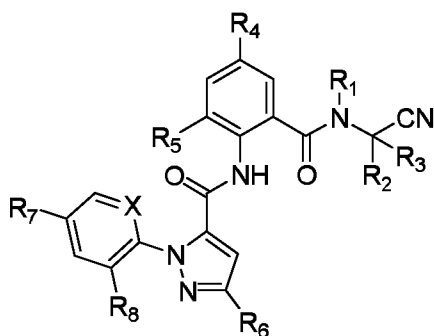
选择生长整齐一致的盆栽黄瓜幼苗剪去生长点保留二片真叶，测试化合物的喷雾浓度为 400 ppm，进行喷雾处理。处理后的试验材料在第二天接种黄瓜霜霉病孢子悬浮液，然后放置人工气候室（温度：昼 25℃、夜 20℃，相对湿度：95~100%）培养，

20 保湿培养 6 天后调查防治效果，按发病程度分 6 级记载，以病指计算防效。

化合物 1.14 对黄瓜霜霉病的防治效果在 90% 以上。

权 利 要 求 书

1、一种苯甲酰胺类化合物，如通式 I 所示：



5

I

式中：

R₁ 选自 H 或 C₁-C₆ 烷基；

R₂ 选自 H 或 C₁-C₆ 烷基；

R₃ 选自 C₁-C₆ 烷基或 C₃-C₆ 环烷基，所述基团上的氢还可以被以下基团进一步取代；
10 代：卤素、NO₂、C₁-C₃ 烷氧基、苯氧基、C₁-C₃ 烷硫基、C₁-C₃ 烷基亚磺酰基或 C₁-C₃ 烷基磺酰基；

或者 R₂ 和 R₃ 同所连接的碳一起形成 C₃-C₆ 环烷基；

R₄ 选自 H、卤素或 CN；

R₅ 选自卤素或 C₁-C₃ 烷基；

15 R₆ 选自卤素、C₁-C₃ 烷基、C₁-C₃ 卤烷基、C₁-C₃ 烷氧基或 C₁-C₃ 卤烷氧基；

R₇ 选自 H、卤素、CN、C₁-C₃ 烷基、C₁-C₃ 卤烷基、C₁-C₃ 烷氧基、C₁-C₃ 烷硫基、
C₁-C₃ 烷基亚磺酰基或 C₁-C₃ 烷基磺酰基；

R₈ 选自卤素、CN、C₁-C₃ 烷基、C₁-C₃ 卤烷基、C₁-C₃ 烷氧基或 C₁-C₃ 烷硫基；

X 选自 CH、CF、CCl 或 N。

20 2、按照权利要求 1 所述的化合物，其特征在于，通式 I 中：

R₁ 选自 H；

R₂ 选自 H 或 C₁-C₃ 烷基；

R₃ 选自 C₁-C₃ 烷基；

或者 R₂ 和 R₃ 同所连接的碳一起形成 C₃-C₆ 环烷基；

25 R₄ 选自 H、卤素或 CN；

R₅ 选自卤素或 C₁-C₃ 烷基；

R₆ 选自卤素或 C₁-C₃ 卤烷基；

R₇ 选自 H、卤素、CN 或 C₁-C₃ 卤烷基；

R₈ 选自卤素；

X 选自 CH、CF、CCl 或 N。

3、按照权利要求 2 所述的化合物，其特征在于，通式 I 中：

R₁ 选自 H；

R₂ 选自 H 或甲基；

5 R₃ 选自甲基；

R₄ 选自氯、溴、碘或 CN；

R₅ 选自氯、溴或甲基；

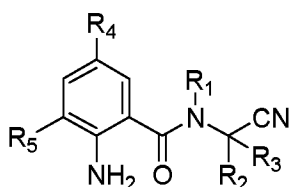
R₆ 选自氯、溴或三氟甲基；

R₇ 选自 H、氯或三氟甲基；

10 R₈ 选自氯；

X 选自 CH、CF、CCl 或 N。

4、一种制备权利要求 1 所述的通式 I 化合物的中间体，如通式 II 所示：



II

15 式中：

R₁ 选自 H 或 C₁-C₆ 烷基；

R₂ 选自 H 或 C₁-C₆ 烷基；

R₃ 选自 C₁-C₆ 烷基或 C₃-C₆ 环烷基，所述基团上的氢还可以被以下基团进一步取代：卤素、NO₂、C₁-C₃ 烷氧基、苯氧基、C₁-C₃ 烷硫基、C₁-C₃ 烷基亚磺酰基或 C₁-C₃ 烷基磺酰基；

20

或者 R₂ 和 R₃ 同所连接的碳一起形成 C₃-C₆ 环烷基；

R₄ 选自 H、卤素或 CN；

R₅ 选自卤素或 C₁-C₃ 烷基。

5、一种按照权利要求 1 所述的通式 I 化合物用于控制虫害的用途。

25 6、一种按照权利要求 1 所述的通式 I 化合物用于控制病害的用途。

7、一种杀虫、杀菌组合物，含有如权利要求 1 所述的通式 I 所示化合物为活性组分和农业、林业、卫生上可接受的载体，组合物中活性组分的重量百分含量为 1-99%。

8、一种控制虫害的方法，其特征在于：将权利要求 7 所述的组合物以每公顷 10 克到 1000 克的有效剂量施于需要控制的害虫或其生长的介质上。

30

9、一种控制病害的方法，其特征在于：将权利要求 7 所述的组合物以每公顷 100 克到 2000 克的有效剂量施于需要控制的病害或其生长的介质上。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2008/070830

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See extra sheet

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC C07D A01N A01P

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI, PAJ, EPODOC, CNKI, CPRS, STN; insecticid??, fungicid??, pesticid??, cyano, benzamide, anthranilamine, pyrazol+, carboxamid?

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO2003024222A1(E. I. Du Pont de Nemours & Co.), 27 March 2003(27.03.2003), the whole document, especially the examples and claims	1-4,5-6(part),7-9
A	WO2003015518A1(E. I. Du Pont de Nemours & Co.), 27 February 2003(27.02.2003), cited in the application, the whole document, especially the examples and claims	1-4,5-6(part),7-9
A	WO2005118552A2(E. I. Du Pont de Nemours & Co.), 15 December 2005(15.12.2005), the whole document, especially the examples and claims	1-4,5-6(part),7-9
A	WO2004067528A1(E. I. Du Pont de Nemours & Co.), 12 August 2004(12.08.2004), the whole document, especially the examples and claims	1-4,5-6(part),7-9

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“L” document which may throw doubts on priority claim (S) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>
--	---

Date of the actual completion of the international search 30 June 2008(30.06.2008)	Date of mailing of the international search report 14 Aug. 2008 (14.08.2008)
---	--

Name and mailing address of the ISA/CN The State Intellectual Property Office, the P.R.China 6 Xitucheng Rd., Jimen Bridge, Haidian District, Beijing, China 100088 Facsimile No. 86-10-62019451	Authorized officer Lixueying Telephone No. (86-10)62086305
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2008/070830

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.: 5-6(part)
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
The method of the treatment of a human or animal body(Rule 39.1(iv)) is not excluded from present claims 5-6.

2. Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
 2. As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fees, this Authority did not invite payment of any additional fee.
 3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
 4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:
- Remark on protest**
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
 - The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
 - No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2008/070830

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
WO2003024222A1	27.03.2003	EP1427285A1	16.06.2004
		AU2002341819A1	01.04.2003
		KR20040035857A	29.04.2004
		BRPI0212993A	17.08.2004
		US2004209923A1	21.10.2004
		MXPA04002648A	01.06.2004
		JP2005502716T	27.01.2005
		HU0401893A2	28.01.2005
		ZA200400413A	30.03.2005
		INMUMNP200500443E	30.09.2005
		NZ532269A	28.10.2005
		JP3770495B2	26.04.2006
		CN1713819A	28.12.2005
		EP1427285B1	22.08.2007
		DE60221994E	04.10.2007
		INMUMNP200400090E	06.07.2007
		AU2002341819B9	16.08.2007
		AU2002341819B2	19.07.2007
		ES2291500T3	01.03.2008
		WO2003015518A1	27.02.2003
AU2002355951A1	03.03.2003		
KR20040030069A	08.04.2004		
HU0401043A2	28.09.2004		
BRPI0212187A	05.10.2004		
JP2004538327T	24.12.2004		
CN1541063A	27.10.2004		
MXPA04001322A	01.06.2004		
US2005075372A1	07.04.2005		
ZA200309911A	25.05.2005		
JP3689817B2	31.08.2005		
RU2262231C1	20.10.2005		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2008/070830

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
WO2003015518A1	27.02.2003	ZA200400034A	26.10.2005
		NZ530442A	28.07.2006
		INMUMNP200400013E	09.03.2007
		AU2002355951B2	06.12.2007
WO2005118552A2	15.12.2005	AU2005250328A1	15.12.2005
		EP1751112A2	14.02.2007
		KR20060135881A	29.12.2006
		MXPA06011776A	01.01.2007
		US2007184018A1	09.08.2007
		BRPI0509413A	04.09.2007
		CN1972915A	30.05.2007
		INDELNP200604977E	17.08.2007
WO2004067528A1	12.08.2004	JP2007532661T	15.11.2007
		KR20050018941A	28.02.2005
		AU2004207848A1	12.08.2004
		EP1599463A1	30.11.2005
		BRPI0406709A	20.12.2005
		JP2006028159A	02.02.2006
		MXPA05007924A	01.10.2005
		JP3764895B1	12.04.2006
		JP3770500B2	26.04.2006
		US2006111403A1	25.05.2006
		JP2006515602T	01.06.2006
		ZA200505310A	27.09.2006
		JP2006290862A	26.10.2006
		CN1829707A	06.09.2006
		US7247647B2	24.07.2007
KR20070036196A	02.04.2007		
US2007264299A1	15.11.2007		
NZ541112A	31.01.2008		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2008/070830

CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07D401/04(2006.01) i

C07D231/16(2006.01) i

C07D231/14(2006.01) i

A01N43/56(2006.01) i

A01P7/04(2006.01) i

A01P3/00(2006.01) i

<p>A. 主题的分类</p> <p style="text-align: center;">参见附加页</p> <p>按照国际专利分类表(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类</p>																											
<p>B. 检索领域</p> <p>检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)</p> <p style="text-align: center;">IPC: C07D A01N A01P</p> <p>包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献</p> <p>在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))</p> <p>CPRS, STN, WPI, PAJ, EPODOC, CNKI; 虫, 菌, 氰基, 吡唑, 酰胺, 苯甲酰胺, insecticid??. fungicid??. cyano, benzamide, anthranilamine, pyrazol+, carboxamid?</p>																											
<p>C. 相关文件</p> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width: 10%;">类 型*</th> <th style="width: 70%;">引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th style="width: 20%;">相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align: center;">A</td> <td>WO2003024222A1(E. I. Du Pont de Nemours & Co.), 27.03 月 2003(27.03.2003), 全文, 特别是权利要求和实施例</td> <td style="text-align: center;">1-4, 5-6 (部分), 7-9</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">A</td> <td>WO2003015518A1(E. I. Du Pont de Nemours & Co.), 27.02 月 2003(27.02.2003), 在申请中引用, 全文, 特别是权利要求和实施例</td> <td style="text-align: center;">1-4, 5-6 (部分), 7-9</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">A</td> <td>WO2005118552A2(E. I. Du Pont de Nemours & Co.), 15.12 月 2005(15.12.2005), 全文, 特别是权利要求和实施例</td> <td style="text-align: center;">1-4, 5-6 (部分), 7-9</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">A</td> <td>WO2004067528A1(E. I. Du Pont de Nemours & Co.), 12.08 月 2004(12.08.2004), 全文, 特别是权利要求和实施例</td> <td style="text-align: center;">1-4, 5-6 (部分), 7-9</td> </tr> </tbody> </table> <p><input type="checkbox"/> 其余文件在 C 栏的续页中列出。 <input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。</p> <p>* 引用文件的具体类型:</p> <table style="width: 100%;"> <tr> <td style="width: 50%;">“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件</td> <td style="width: 50%;">“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件</td> </tr> <tr> <td>“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利</td> <td>“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性</td> </tr> <tr> <td>“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件</td> <td>“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性</td> </tr> <tr> <td>“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件</td> <td>“&” 同族专利的文件</td> </tr> <tr> <td>“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件</td> <td></td> </tr> </table>			类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	A	WO2003024222A1(E. I. Du Pont de Nemours & Co.), 27.03 月 2003(27.03.2003), 全文, 特别是权利要求和实施例	1-4, 5-6 (部分), 7-9	A	WO2003015518A1(E. I. Du Pont de Nemours & Co.), 27.02 月 2003(27.02.2003), 在申请中引用, 全文, 特别是权利要求和实施例	1-4, 5-6 (部分), 7-9	A	WO2005118552A2(E. I. Du Pont de Nemours & Co.), 15.12 月 2005(15.12.2005), 全文, 特别是权利要求和实施例	1-4, 5-6 (部分), 7-9	A	WO2004067528A1(E. I. Du Pont de Nemours & Co.), 12.08 月 2004(12.08.2004), 全文, 特别是权利要求和实施例	1-4, 5-6 (部分), 7-9	“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件	“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件	“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利	“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性	“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件	“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性	“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件	“&” 同族专利的文件	“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件	
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																									
A	WO2003024222A1(E. I. Du Pont de Nemours & Co.), 27.03 月 2003(27.03.2003), 全文, 特别是权利要求和实施例	1-4, 5-6 (部分), 7-9																									
A	WO2003015518A1(E. I. Du Pont de Nemours & Co.), 27.02 月 2003(27.02.2003), 在申请中引用, 全文, 特别是权利要求和实施例	1-4, 5-6 (部分), 7-9																									
A	WO2005118552A2(E. I. Du Pont de Nemours & Co.), 15.12 月 2005(15.12.2005), 全文, 特别是权利要求和实施例	1-4, 5-6 (部分), 7-9																									
A	WO2004067528A1(E. I. Du Pont de Nemours & Co.), 12.08 月 2004(12.08.2004), 全文, 特别是权利要求和实施例	1-4, 5-6 (部分), 7-9																									
“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件	“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件																										
“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利	“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性																										
“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件	“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性																										
“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件	“&” 同族专利的文件																										
“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件																											
<p>国际检索实际完成的日期</p> <p style="text-align: center;">30.6 月 2008 (30.06.2008)</p>	<p>国际检索报告邮寄日期</p> <p style="text-align: center;">14.8 月 2008 (14.08.2008)</p>																										
<p>中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN)</p> <p>中国北京市海淀区蓟门桥西土城路 6 号 100088</p> <p>传真号: (86-10)62019451</p>	<p>受权官员</p> <p style="text-align: center;">李雪莹</p> <p>电话号码: (86-10) 62086305</p>																										

第II栏 关于某些权利要求不能作为检索主题的意见(接第1页第2项)

按条约 17(2)(a)对某些权利要求未作国际检索报告的理由如下:

1. 权利要求: 5-6 (部分)
因为它们涉及到不要求本国际检索单位进行检索的主题, 即:
权利要求 5-6 没有排除在人体或动物体上实施的方法 (细则 39.1(iv)) 。

2. 权利要求:
因为它们涉及到国际申请中不符合规定的要求的部分, 以致不能进行任何有意义的国际检索,
具体地说:

3. 权利要求:
因为它们是从属权利要求, 并且没有按照细则 6.4(a)第 2 句和第 3 句的要求撰写。

第III栏 关于缺乏发明单一性时的意见(接第1页第3项)

本国际检索单位在该国际申请中发现多项发明, 即:

1. 由于申请人按时缴纳了被要求缴纳的全部附加检索费, 本国际检索报告针对全部可作检索的权利要求。
2. 由于无需付出有理由要求附加费的劳动即能对全部可检索的权利要求进行检索, 本国际检索单位未通知缴纳任何附加费。
3. 由于申请人仅按时缴纳了部分被要求缴纳的附加检索费, 本国际检索报告仅涉及已缴费的那些权利要求。
具体地说, 是权利要求:

4. 申请人未按时缴纳被要求的附加检索费。因此, 本国际检索报告仅涉及权利要求中首次提及的发明:
包含该发明的权利要求是:

关于异议的说明: 申请人缴纳了附加检索费, 同时提交了异议书, 缴纳了异议费。
 申请人缴纳了附加检索费, 同时提交了异议书, 但未缴纳异议费。
 缴纳附加检索费时未提交异议书。

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2008/070830

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
WO2003024222A1	27.03.2003	EP1427285A1	16.06.2004
		AU2002341819A1	01.04.2003
		KR20040035857A	29.04.2004
		BRPI0212993A	17.08.2004
		US2004209923A1	21.10.2004
		MXPA04002648A	01.06.2004
		JP2005502716T	27.01.2005
		HU0401893A2	28.01.2005
		ZA200400413A	30.03.2005
		INMUMNP200500443E	30.09.2005
		NZ532269A	28.10.2005
		JP3770495B2	26.04.2006
		CN1713819A	28.12.2005
		EP1427285B1	22.08.2007
		DE60221994E	04.10.2007
		INMUMNP200400090E	06.07.2007
		AU2002341819B9	16.08.2007
		AU2002341819B2	19.07.2007
		ES2291500T3	01.03.2008
		WO2003015518A1	27.02.2003
AU2002355951A1	03.03.2003		
KR20040030069A	08.04.2004		
HU0401043A2	28.09.2004		
BRPI0212187A	05.10.2004		
JP2004538327T	24.12.2004		
MXPA04001322A	01.06.2004		
CN1541063A	27.10.2004		
US2005075372A1	07.04.2005		
ZA200309911A	25.05.2005		
JP3689817B2	31.08.2005		
RU2262231C1	20.10.2005		
ZA200400034A	26.10.2005		
NZ530442A	28.07.2006		
INMUMNP200400013E	09.03.2007		
AU2002355951B2	06.12.2007		

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2008/070830

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
WO2005118552A2	15.12.2005	AU2005250328A1	15.12.2005
		EP1751112A2	14.02.2007
		KR20060135881A	29.12.2006
		MXPA06011776A	01.01.2007
		US2007184018A1	09.08.2007
		BRPI0509413A	04.09.2007
		CN1972915A	30.05.2007
		INDELNP200604977E	17.08.2007
		JP2007532661T	15.11.2007
WO2004067528A1	12.08.2004	KR20050018941A	28.02.2005
		AU2004207848A1	12.08.2004
		EP1599463A1	30.11.2005
		BRPI0406709A	20.12.2005
		JP2006028159A	02.02.2006
		MXPA05007924A	01.10.2005
		JP3764895B1	12.04.2006
		JP3770500B2	26.04.2006
		US2006111403A1	25.05.2006
		JP2006515602T	01.06.2006
		ZA200505310A	27.09.2006
		JP2006290862A	26.10.2006
		CN1829707A	06.09.2006
		US7247647B2	24.07.2007
		KR20070036196A	02.04.2007
US2007264299A1	15.11.2007		
NZ541112A	31.01.2008		

主题的分类

C07D401/04(2006.01) i

C07D231/16(2006.01) i

C07D231/14(2006.01) i

A01N43/56(2006.01) i

A01P7/04(2006.01) i

A01P3/00(2006.01) i