

[19] 中华人民共和国专利局

[51] Int.Cl.⁴



[12] 发明专利申请公开说明书

C07D 493/08

C07C 31/22

A01N 43/90

// (C07D 493/08,
319:00)

[11] CN 86 1 05901 A

CN 86 1 05901 A

[43] 公开日 1987年3月11日

[21] 申请号 86 1 05901

[22] 申请日 86.7.29

[30] 优先权

[32]85.7.30[33]英国[31]8519212

[32]85.9.12[33]英国[31]8522601

[32]86.3.12[33]英国[31]8606130

[71] 申请人 惠尔康基金会集团公司

地 址 英国英格兰伦敦尤斯顿路183-193号

共同申请人 加州大学评议会

[72] 发明人 约翰·爱德华·卡西达 克里斯托弗·
约翰·帕尔默 约翰·帕特里克·拉金
伊恩·哈罗德·史密斯

[74] 专利代理机构 中国专利代理有限公司

代理人 杨 钢

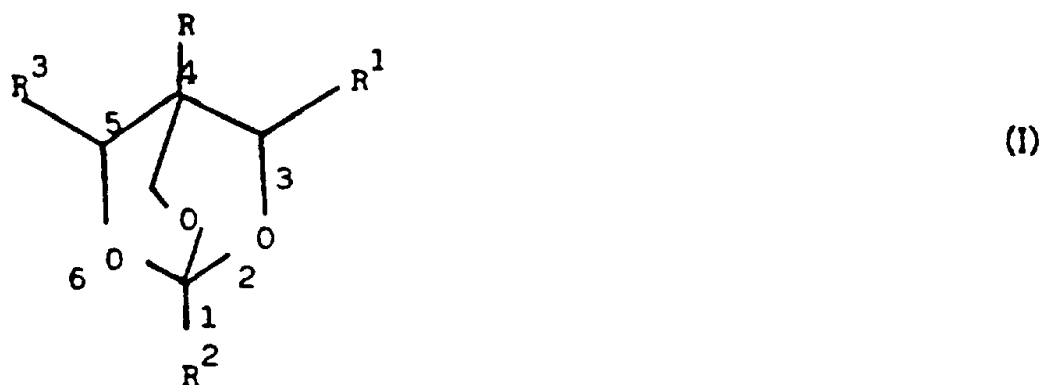
[54] 发明名称 农药化合物

[57] 摘要

3-取代的2,6,7-三噁二环[2.2.2]辛烷,以及1,4位取代和5位有选择取代的化合物,是有价值的农药,尤其可用作杀虫剂和杀螨剂。本发明公开了包括使原碳酸酯和适宜取代的2-羟甲基-丙-1,3-二醇缩合在内的各种不同的制备方法。

07/0103010/747

1. 制备三噁二环〔2, 2, 2〕辛烷的方法, 该方法的特征在于, 式(I)化合物

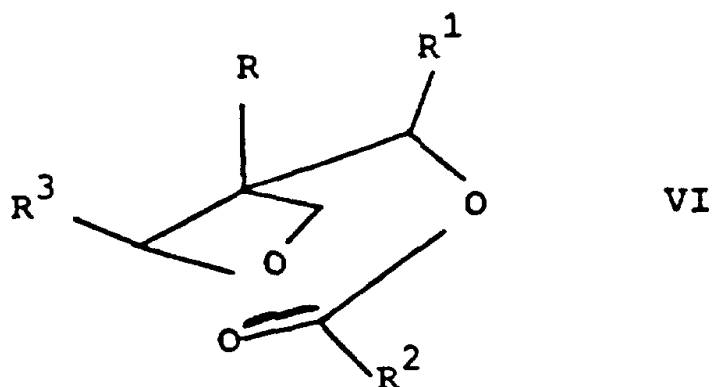


其中R为C₂₋₁₀烷基, 链烯基或炔基, 其中每个基团可有选择地被取代, 或者用氰基、C₃₋₄环烷基、卤素、C₁₋₄烷氧基或S(O)_mR⁴ (R⁴为C₁₋₄烷基, m为0, 1或2)进行甲基取代, 或者R为C₃₋₁₀环烷基、C₄₋₁₀环烯基或苯基, 其中每个基团可有选择地用C₁₋₄烷氧基、C₁₋₃烷基、C₂₋₄炔基、卤素、氰基或如前定义的S(O)_mR⁴基团取代; R¹为卤素、C₁₋₃烷基、C₂₋₃链烯基或炔基, 其中每个基团可以用卤素、氰基、C₁₋₄烷氧基、含有直到6个碳原子的烷基烷酯基、如前定义的S(O)_mR⁴基有选择地取代, 或为被三-C₁₋₄烷基硅基取代的炔基, 或者R¹为氰基, 螺旋环丙基, 偕二甲基, 偕二氰基, 偕二乙炔基, 氧代或为由氰基有选择取代的亚甲基, 或为由氟有选择取代的C₁₋₃烷基, 或者R¹和R及与之相连的碳原子一起形成C₅₋₇碳环, 该环可由卤素、C₁₋₃烷基、或烷氧基或C₂₋₃链烯基有选择地取代; R²为苯基, C₅₋₁₀环烷基, 或环链烯基, 其中每个基团可以有选择地被取代; R³为氢, C₁₋₃烷基,

C₂₋₃ 链烯基, 或炔基, 其中每个基团可有选择地由氰基、C₁₋₄ 烷基、C₁₋₄ 烷氧基、或卤素取代, 或者R³为氰基或卤素, 可以通过式R²C(O R⁷)₂原碳酸酯与式(II)三醇缩合制得,



其中R至R³的定义同前, R⁷为C₁₋₄ 烷基, 苯基或C₇₋₈ 芳烷基, 或通过式(VI)化合物在酸性催化剂存在下进行环合, 制得上述式(1)化合物,



其中R至R³的定义同前。

2. 根据权利要求1所述的方法, 其特征在于, 可以制得式(I)化合物, 其中R为丙基, 丁基, 戊基, C₂₋₅ 链烯基或炔基, C₅₋₇ 环烷基或苯基, 每个基团可有选择地由1至3个氯、氟或溴取代; R¹为氰基、乙炔基, 或者为由氰基、甲氧基、甲硫基或氟有选择取代的甲基或乙基; R²为苯基, C₅₋₁₀ 环烷基, 或环链烯基, 每个基团可以

由下列基团有选择地取代：卤素、氰基、叠氮基、四唑基、

$S(O)_n R^5$ (其中 n 为 1, R^5 为 C_{1-4} 烷基, 或 n 为 2, R^5 为 C_{1-4} 烷基、氨基或二 C_{1-4} 烷氨基), $CO R^6$ (其中 R^6 为 C_{1-4} 烷氧基、苄氧基、氨基或二 C_{1-4} 烷氨基), 硝基, 由卤素、氰基或乙炔基有选择取代的 C_{1-3} 烷基, 或由卤素或三 C_{1-4} 烷基硅基有选择取代的 C_{2-3} 链烯基或乙炔基, R^3 为氢或甲基。

3. 根据权利要求 1 所述的方法, 其特征在于制备下列化合物:

1 - (4 - 溴苯基) - 4 - 环己基 - 3 - 甲基 - 2, 6, 7 - 三噁二
环 [2. 2. 2] 辛烷,

1 - (4 - 氯苯基) - 3 - 甲基 - 4 - 异丙基 - 2, 6, 7 - 三噁二
环 [2. 2. 2] 辛烷,

1 - (4 - 溴苯基) - 3 - 甲基 - 4 - 正丙基 - 2, 6, 7 - 三噁二
环 [2. 2. 2] 辛烷,

1 - (4 - 氯苯基) - 3 - 甲基 - 4 - 正丙基 - 2, 6, 7 - 三噁二
环 [2. 2. 2] 辛烷,

1 - 环己基 - 3 - 甲基 - 4 - 异丙基 - 2, 6, 7 - 三噁二环 [2.
2. 2] 辛烷,

1 - (4 - 溴苯基) - 4 - 特丁基 - 3 - 甲基 - 2, 6, 7 - 三噁二
环 [2. 2. 2] 辛烷,

1, 4 - 二环己基 - 3 - 甲基 - 2, 6, 7 - 三噁二环 [2. 2. 2]
辛烷,

4 - 特丁基 - 1 - (4 - 氯苯基) - 3 - 甲基 - 2, 6, 7 - 三噁二
环 [2. 2. 2] 辛烷,

1 - (4 - 乙炔苯基) - 3 - 甲基 - 4 - 正丙基 - 2, 6, 7 - 三噁

- 二环〔2. 2. 2〕辛烷，
- 3 - 甲基 - 4 - 正丙基 - 1 - 〔4 - (2 - 三甲基硅乙炔基) - 苯基〕 - 2, 6, 7 - 三噁二环〔2. 2. 2〕辛烷，
- 1 - (4 - 乙炔苯基) - 4 - 正丙基 - 3 - 三氟甲基 - 2, 6, 7 - 三噁二环〔2. 2. 2〕辛烷，
- 4 - 正丙基 - 3 - 三氟甲基 - 1 - 〔4 - (2 - 三甲基硅乙炔基) 苯基 2, 6, 7 - 三噁二环〔2. 2. 2〕辛烷，
- 1 - (4 - 氯苯基) - 4 - 正丙基 - 3 - 三氟甲基 - 2, 6, 7 - 三噁二环〔2. 2. 2〕辛烷，
- 1 - (4 - 溴苯基) - 4 - 正丙基 - 3 - 三氟甲基 - 2, 6, 7 - 三噁二环〔2. 2. 2〕辛烷，
- 1 - (4 - 氯苯基) - 4 - 环己基 - 3 - 三氟甲基 - 2, 6, 7 - 三噁二环〔2. 2. 2〕辛烷，
- 1 - (4 - 溴苯基) - 4 - 环己基 - 3 - 三氟甲基 - 2, 6, 7 - 三噁二环〔2. 2. 2〕辛烷，
- 1 - (4 - 溴苯基) - 3 - 乙炔基 - 4 - 正丙基 - 2, 6, 7 - 三噁二环〔2. 2. 2〕辛烷，
- 1 - 环己基 - 4 - 正丙基 - 3 - 三氟甲基 - 2, 6, 7 - 三噁二环〔2. 2. 2〕辛烷，
- 1 - (4 - 溴苯基) - 3 - 氟基 - 4 - 正丙基 - 2, 6, 7 - 三噁二环〔2. 2. 2〕辛烷，
- 3 - 氟基 - 1 - (4 - 乙炔苯基) - 4 - 正丙基 - 2, 6, 7 - 三噁二环〔2. 2. 2〕辛烷，
- 1 - (4 - 溴苯基) - 4 - 环己基 - 3 - 甲氧基甲基 - 2, 6, 7 -

三噁二环〔2.2.2〕辛烷,

1-环己基-3-甲基-4-正丙基-2,6,7-三噁二环

〔2.2.2〕辛烷,

1-(4-溴苯基)-4-特丁基-3-乙基-2,6,7-三噁二
环〔2.2.2〕辛烷,

4-特丁基-1-环己基-3-甲基-2,6,7-三噁二环

〔2.2.2〕辛烷,

1-(4-氯苯基)-3,5-二甲基-4-正丙基-2,6,7-
三噁二环〔2.2.2〕辛烷,

1-(4-溴苯基)-3,5-二甲基-4-正丙基-2,6,7-
三噁二环〔2.2.2〕辛烷,

1-环己基-3,5-二甲基-4-正丙基-2,6,7-三噁二环
〔2.2.2〕辛烷,

1-(4-氰基苯基)-4-正丙基-3-三氟甲基-2,6,7-
三噁二环〔2.2.2〕辛烷,

1-(4-溴苯基)-4-正丁基-3-甲基-2,6,7-三噁二
环〔2.2.2〕辛烷,

4-正丁基-1-(4-氯苯基)-3-甲基-2,6,7-三噁二
环〔2.2.2〕辛烷,

4-特丁基-3-氰基-1-(4-乙炔苯基)-2,6,7-三噁
二环〔2.2.2〕辛烷,

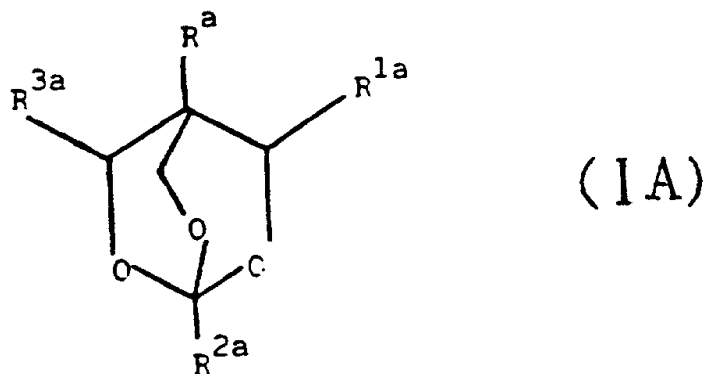
1-(4-氰基苯基)-3-乙炔基-4-异丙基-2,6,7-三
噁二环〔2.2.2〕辛烷,

3-氰基-1-(4-氰基苯基)-4-异丙基-2,6,7-三噁

- 二环〔2. 2. 2〕辛烷，
- 4 - 特丁基 - 3 - 氰基 - 1 - (4 - 碘苯基) - 2, 6, 7 - 三噁二
环〔2. 2. 2〕辛烷，
- 4 - 特丁基 - 3 - 氰基 - 1 - [4 - (2 - 三甲基硅乙炔基) 苯基]
- 2, 6, 7 - 三噁二环〔2. 2. 2〕辛烷，
- 1 - (4 - 溴 - 3, 5 - 二氯苯基) - 4 - 正丙基 - 3 - 三氟甲基 -
2, 6, 7 - 三噁二环〔2. 2. 2〕辛烷，或
- 1 - (4 - 溴 - 3 - 氯苯基) - 4 - 正丙基 - 3 - 三氟甲基 - 2, 6,
7 - 三噁二环〔2. 2. 2〕辛烷，
- 或，4 - 正丁基 - 1 - (4 - 溴苯基) - 3 - 三氟甲基 - 2, 6, 7
- 三噁二环〔2. 2. 2〕辛烷，
- 4 - 正丁基 - 1 - (4 - 碘苯基) - 3 - 甲基 - 2, 6, 7 - 三噁二环
〔2. 2. 2〕辛烷，
- 4 - 正丁基 - 3 - 甲基 - 1 - [4 - (2 - 三甲基硅乙炔基) 苯基] -
2, 6, 7 - 三噁二环〔2. 2. 2〕辛烷，
- 4 - 正丁基 - 1 - (4 - 乙炔基苯基) - 3 - 甲基 - 2, 6, 7 - 三噁
二环〔2. 2. 2〕辛烷，
- 4 - 特丁基 - 3 - 氰基 - 1 - 环己基 - 2, 6, 7 - 三噁二环〔2. 2.
2〕辛烷，
- 1 - (4 - 溴苯基) - 3 - 氰基 - 4 - 正丙基 - 2, 6, 7 - 三噁二
环〔2. 2. 2〕辛烷，
- 3 - 氰基 - 1 - (4 - 碘苯基) - 4 - 正丙基 - 2, 6, 7 - 三噁二
环〔2. 2. 2〕辛烷，
- 3 - 氰基 - 4 - 正丙基 - 1 - [4 - (2 - 三甲基硅乙炔基) 苯基] -

2, 6, 7 - 三噁二环 [2. 2. 2] 辛烷,
 或 3 - 氰基 - 1 - (4 - 乙炔苯基) - 4 - 正丙基 - 2, 6, 7 - 三噁
 二环 [2. 2. 2] 辛烷,

4. 根据权利要求 1 所述的方法, 其特征在于制备式 (I A) 化合物,



其中 R^a 为各自可有选择地由氰基或 C_{1-4} 烷氧基取代的 C_{2-4} 烷基, 链烯基或炔基, C_{5-10} 环烷基或苯基, R^{1a} 为氰基或 C_{1-3} 烷基, C_{2-3} 链烯基或炔基, 每个基团可有选择地氰基, C_{1-4} 烷氧基, C_{1-4} 烷硫基或卤素取代, 或者 R^{1a} 为氰基, 偕二甲基或者 R^{1a} 和 R^6 及与之相连的碳原子一起形成由 C_{1-3} 烷基或烷氧基有选择取代的 C_{5-7} 碳环; R^{2a} 为有选择取代的苯基, C_{5-10} 环烷基或环链烯基; R^{3a} 为由氰基, C_{1-4} 烷硫基, C_{1-4} 烷氧基或卤素有选择取代的氢, C_{1-3} 烷基, C_{2-3} 链烯基或炔基。

5. 由具有杀虫或杀螨作用的成分和载体或稀释剂组成的杀虫或杀螨剂配方的特点在于: 该有效成分是权利要求 1 - 4 任何一项所定义的式 I 化合物。

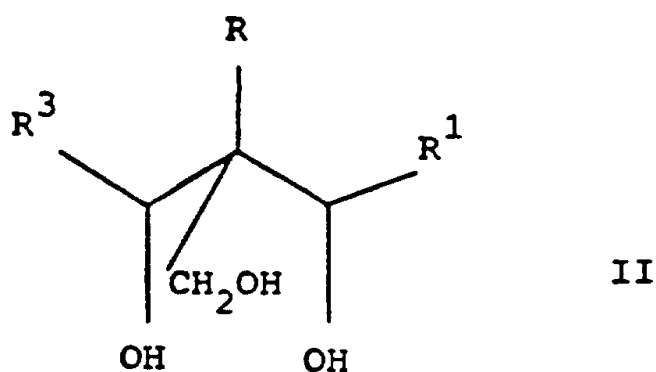
6. 由具有杀害虫作用的化合物, 增强该杀害虫化合物作用的增效剂及其有选择的稀释剂或载体所组成的杀虫剂增效配方的特点在于;

该有效化合物是权利要求 1 - 4 中任何一项所定义的式 I 化合物。

7. 由至少两个杀虫化合物的混合物和经选择的稀释剂或载体所组成的杀虫剂配方的特点在于：至少有一个杀虫化合物是权利要求 1 - 4 中任何一项所定义的式 I 化合物。

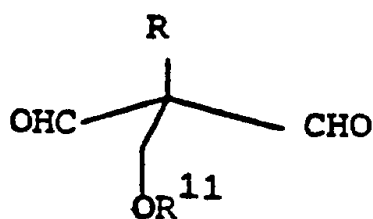
8. 控制节肢动物类害虫的方法包括；对害虫，或在害虫易于侵扰的环境施用杀虫化合物，该方法的特点在于：该杀虫化合物是权利要求 1 - 4 中任何一项所定义的式 I 化合物。

9. 制备三醇的方法，该方法的特点在于：式 (II) 三醇



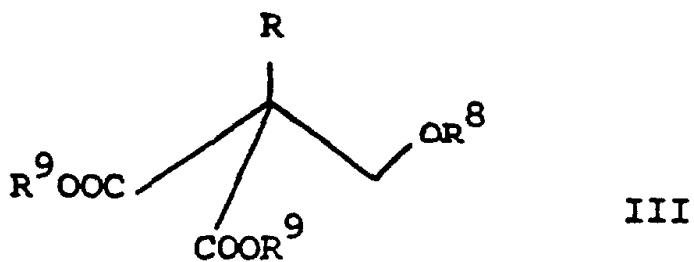
〔其中 R, R¹, R³, 同权利要求 1 - 4 中任何一项的定义可以由下法制得：

(a) 由下式被保护的二醛



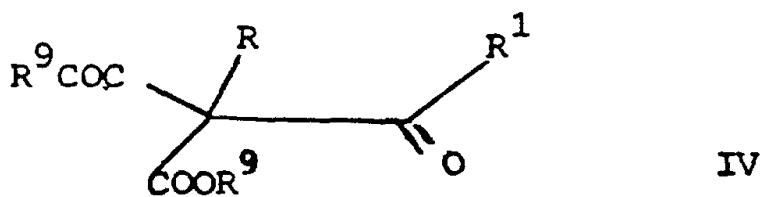
〔 R¹¹ 为羟基保护基，R 的定义同前〕与格氏试剂反应，随后去掉羟基保护基而制

得。或 (b) 由还原式 IV 酯：



〔式中 R 的定义同前，R⁸ 为羟基保护基，R⁹ 为 C₁ - C₄ 烷基〕，得到 R¹ 和 R³ 均为氢的化合物 II。

或 (c) 还原式 (IV) 酯得到 R³ 为氢的化合物 II。



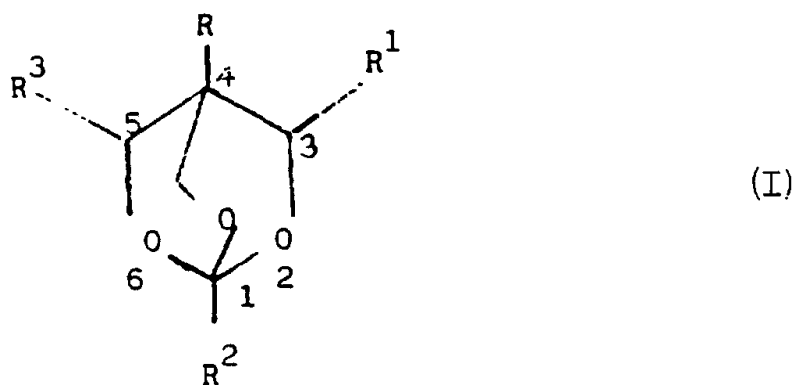
〔R, R¹, R⁹ 的定义同前〕，

农 药 化 合 物

本发明涉及具有杀虫作用的新化合物，它们的制备方法，含有这些化合物的配方以及它们在控制虫害中的应用。本发明特别是关于1, 3, 4, -三取代-2, 6, 7-三噁二环〔2, 2, 2〕辛烷一类化合物。

在欧洲专利申请No. 152, 229 中介绍了某些2, 6, 7-三噁二环〔2, 2, 2〕辛烷可以作为杀虫剂；现发现；这些化合物3位取代的衍生物具有显著的杀虫作用。

因此，本发明提供了式(I)化合物：



式中，R为C₂₋₁₀ 烷基，链烯基或炔基，其中每个基团可以有选择地被取代或者用氰基、C₃₋₄ 环烷基、卤素、C₁₋₄ 烷氧基或S(O)_mR⁴ (R⁴为C₁₋₄ 烷基，m为0, 1, 或2) 进行甲基取代，或R为C₃₋₁₀ 环烷基，C₄₋₁₀ 环烯基或苯基，其中每个基团可以选择地用C₁₋₄ 烷氧基、C₁₋₃ 烷基、C₂₋₄ 炔基、卤素、氰基或如前定义的S(O)_mR⁴ 基团取代；R¹ 为卤素，C₁₋₃ 烷基，C₂₋₃ 链烯基或炔基，其中每个基团可以有选择地被卤素、氰基、C₁₋₄ 烷氧基、含有直到6碳原子的烷基烷酯基、如前定义的S(O)_mR⁴ 基取代，或

为被三- C_{1-4} 烷基硅基取代的炔基，或者 R^1 为氰基，螺旋环丙基，偕二甲基，偕二氰基，偕二乙炔基，氧代或为由氰基有选择取代的亚甲基，或为由氟有选择取代的 C_{1-3} 烷基，或者 R^1 和 R 及与之相连的碳原子一起形成 C_{5-7} 碳环，该环可由卤素 C_{1-3} 烷基、或烷氧基或 C_{2-3} 链烯基有选择地取代， R^2 为苯基， C_{5-10} 环烷基，或环链烯基，其中每个基团可以有选择地被取代； R^3 为氢， C_{1-3} 烷基， C_{2-3} 链烯基，或炔基，其中每个基团可以有选择地被氰基、 C_{1-4} 烷硫基、 C_{1-4} 烷氧基或卤素取代，或者 R^3 为氰基或卤素。

适宜的 R 为一至三个氟、氯或溴有选择取代的丙基，丁基，戊基， C_{2-5} 链烯基或炔基， C_{5-7} 环烷基或苯基。最合适的 R 为正丙基，正丁基，异丁基，仲丁基，特丁基，环戊基或环己基，其中最佳者为正丙基，正丁基，异丁基，特丁基或环己基。

适宜的 R^1 为氰基，乙炔基，或者为由氰基、甲氧基、甲硫基或氟有选择取代的甲基或乙基。最合适的 R^1 为甲基，氰基，乙炔基，三氟甲基或乙基。其中最佳者为甲基，三氟甲基，氰基或乙炔基。

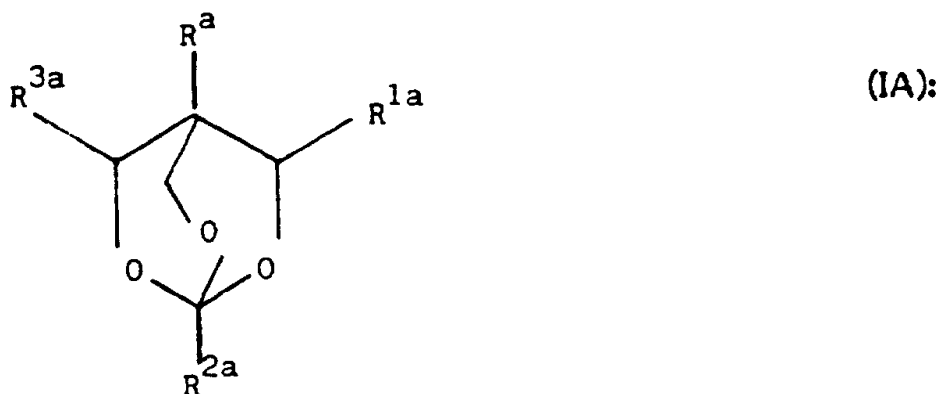
当 R^2 为取代的苯基， C_{5-10} 环烷基或环链烯基时，适宜的取代基包括：卤素，氰基，叠氮基，四唑基， $SO_2 R^5$ (R^5 为氨基或二 C_{1-4} 烷基氨基)， $CO R^6$ (R^6 为 C_{1-4} 烷氧基、苄氧基、氨基或二 C_{1-4} 烷基氨基)，硝基，由卤素、氰基或炔基有选择取代的 C_{1-3} 烷基，或由卤素或三- C_{1-4} 烷基硅基有选择取代的 C_{2-3} 链烯基或炔基。当 R^2 为由酸性或碱性基团取代的苯基、 C_{5-10} 环烷基或环烯基时，式 (I) 化合物可以成盐。本发明包括式 (I) 化合物的盐。这些盐的制备可用本专业人员所熟知的方法进行。典型的酸加成盐，包括由无机酸而得的酸加成盐，及由碱土金属而成的碱式盐。

适宜的 R^2 为环己基，环庚基，环辛基或有选择取代的苯基（该苯环在 3，4 位和/或 5 位可由卤素、氰基、 C_{2-3} 炔基、叠氮基或硝基取代，和/或在 2 - 和/或 6 - 位可由氟取代）。最适宜的 R^2 为环己基或在 3，4 位和/或 5 - 位由氯溴、碘、氰基或乙炔基有选择取代的苯基。最佳的 R^2 是 4 位由氯、溴、乙炔基或氰基取代的苯基。

适宜的 R^3 为氢或甲基。

最好 R^3 为氢。

适宜的式 (I) 化合物包括式 (IA) 化合物；



式中 R^a 为 C_{2-4} 烷基，链烯基或炔基， C_{5-10} 环烷基或苯基，其中每个基团可以有选择地用氰基或 C_{1-4} 烷氧基取代，或 R^{1a} 为氰基或 C_{1-3} 烷基， C_{2-3} 链烯基或炔基，其中每个基团可有选择地用氰基， C_{1-4} 烷氧基， C_{1-4} 烷硫基或卤素取代，或者 R^{1a} 为氰基，偕二甲基或 R^{1a} 和 R^{2a} 与它们相连的碳原子一起形成由 C_{1-3} 烷基或烷氧基有选择取代的 C_{5-7} 碳环； R^{2a} 为苯基， C_{5-10} 环烷基或环链烯基，每个基团可以有选择地取代， R^{3a} 为氢， C_{1-3} 烷基， C_{2-3} 链烯基或炔基，其中每个基团可以有选择地用氰基， C_{1-4} 烷硫基， C_{1-4} 烷氧基或卤素取代。

适宜的 R^a 为丙基，丁基， C_{5-7} 环烷基或苯基。最适宜的 R^a 为

正-丙基, 丁基, 环戊基或环己基, 其中最佳者为丙基, 丁基或环己基。

适宜的 R^{1a} 为氰基, 甲基或乙基, 这些基团可以用氰基, 甲氧基, 甲硫基或氟有选择地取代。最佳的 R^{1a} 为甲基或乙基。

R^{2a} 适宜的取代基为卤素, 氰基, 叠氮基, 硝基, 或由卤素有选择取代的 C_{1-3} 烷基, 或者为 C_{2-3} 链烯基或炔基, 每个基团都可以用卤素有选择的取代。

适宜的 R^{2a} 为环己基, 环庚基或在 3 或 4 位由卤素, 氰基, 叠氮基或硝基有选择取代的苯基。最适宜的 R^{2a} 为环己基或在 4 位由氯, 溴或氰基有选择取代的苯基。

本发明中较好的化合物包括;

1 - (4 - 溴苯基) - 4 - 环己基 - 3 - 甲基 - 2, 6, 7 - 三噁二环 [2, 2, 2] 辛烷。

1 - (4 - 氯苯基) - 3 - 甲基 - 4 - 异 - 丙基 - 2, 6, 7 - 三噁二环 [2, 2, 2] 辛烷,

1 - (4 - 溴苯基) - 3 - 甲基 - 4 - 正 - 丙基 - 2, 6, 7 - 三噁二环 [2, 2, 2] 辛烷,

1 - (4 - 氯苯基) - 3 - 甲基 - 4 - 正 - 丙基 - 2, 6, 7 - 三噁二环 [2, 2, 2] 辛烷,

1 - 环己基 - 3 - 甲基 - 4 - 异 - 丙基 - 2, 6, 7 - 三噁二环 [2, 2, 2] 辛烷,

1 - (4 - 溴苯基) - 4 - 特丁基 - 3 - 甲基 - 2, 6, 7 - 三噁二环 [2, 2, 2] 辛烷,

1, 4 - 二环己基 - 3 - 甲基 - 2, 6, 7 - 三噁二环 [2, 2, 2]

辛烷，

- 4 - 特 - 丁基 - 1 - (4 - 氯苯基) - 3 - 甲基 - 2, 6, 7 - 三噁二环 [2, 2, 2] 辛烷。
- 1 - (4 - 乙炔苯基) - 3 - 甲基 - 4 - 正 - 丙基 - 2, 6, 7 - 三噁二环 [2, 2, 2] 辛烷，
- 3 - 甲基 - 4 - 正 - 丙基 - 1 - [4 - (2 - 三甲基硅乙炔基) 苯基] - 2, 6, 7 - 三噁二环 [2, 2, 2] 辛烷，
- 1 - (4 - 乙炔苯基) - 4 - 正 - 丙基 - 3 - 三氟甲基 - 2, 6, 7 - 三噁二环 [2, 2, 2] 辛烷，
- 4 - 正 - 丙基 - 3 - 三氟甲基 - 1 - [4 - (2 - 三甲基硅乙炔基) 苯基] - 2, 6, 7 - 三噁二环 [2, 2, 2] 辛烷，
- 1 - (4 - 氯苯基) - 4 - 正 - 丙基 - 3 - 三氟甲基 - 2, 6, 7 - 三噁二环 [2, 2, 2] 辛烷，
- 1 - (4 - 溴苯基) - 4 - 正 - 丙基 - 3 - 三氟甲基 - 2, 6, 7 - 三噁二环 [2, 2, 2] 辛烷，
- 1 - (4 - 氯苯基) - 4 - 环己基 - 3 - 三氟甲基 - 2, 6, 7 - 三噁二环 [2, 2, 2] 辛烷，
- 1 - (4 - 溴苯基) - 4 - 环己基 - 3 - 三氟甲基 - 2, 6, 7 - 三噁二环 [2, 2, 2] 辛烷，
- 1 - (4 - 溴苯基) - 3 - 乙烯基 - 4 - 正 - 丙基 - 2, 6, 7 - 三噁二环 [2, 2, 2] 辛烷，
- 1 - 环己基 - 4 - 正 - 丙基 - 3 - 三氟甲基 - 2, 6, 7 - 三噁二环 [2, 2, 2] 辛烷，
- 1 - (4 - 溴苯基) - 3 - 氰基 - 4 - 正 - 丙基 - 2, 6, 7 - 三噁

- 二环〔2, 2, 2〕辛烷,
- 3-氰基-1-(4-乙炔苯基)-4-正-丙基-2, 6, 7-三
噁二环〔2, 2, 2〕辛烷,
- 1-(4-溴苯基)-4-环己基-3-甲氧基甲基-2, 6, 7-
三噁二环〔2, 2, 2〕辛烷,
- 1-环己基-3-甲基-4-正-丙基-2, 6, 7-三噁二环〔2,
2, 2〕辛烷。
- 1-(4-溴苯基)-4-特丁基-3-乙基-2, 6, 7-三噁二
环〔2, 2, 2〕辛烷,
- 4-特-丁基-1-环己基-3-甲基-2, 6, 7-三噁二环〔2,
2, 2〕辛烷,
- 1-(4-氯苯基)-3, 5-二甲基-4-正-丙基-2, 6, 7
-三噁二环〔2, 2, 2〕辛烷,
- 1-(4-溴苯基)-3, 5-二甲基-4-正-丙基-2, 6,
7-三噁二环〔2, 2, 2〕辛烷,
- 1-环己基-3, 5-二甲基-4-正-丙基-2, 6, 7-三噁二
环〔2, 2, 2〕辛烷,
- 1-(4-氰基苯基)-4-正-丙基-3-三氟甲基-2, 6, 7
-三噁二环〔2, 2, 2〕辛烷,
- 3-氰基-1-(4-氰基苯基)-4-异丙基-2, 6, 7-三噁
二环〔2, 2, 2〕辛烷,
- 4-特-丁基-3-氰基-1-(4-碘苯基)-2, 6, 7-三噁
二环〔2, 2, 2〕辛烷, 和
- 4-特-丁基-3-氰基-1-〔4-(2-三甲基硅乙炔基)苯基〕

- 2, 6, 7 - 三噁二环〔2, 2, 2〕辛烷
- 1 - (4 - 溴苯基) - 4 - 正 - 丁基 - 3 - 甲基 - 2, 6, 7 - 三噁
二环〔2, 2, 2〕辛烷,
- 4 - 正 - 丁基 - 1 - (4 - 氯苯基) - 3 - 甲基 - 2, 6, 7 - 三噁
二环〔2, 2, 2〕辛烷,
- 4 - 特 - 丁基 - 3 - 氰基 - 1 - (4 - 乙炔苯基) - 2, 6, 7 - 三
噁二环〔2, 2, 2〕辛烷,
- 1 - (4 - 氟苯基) - 3 - 乙炔基 - 4 - 异 - 丙基 - 2, 6, 7 -
三噁二环〔2, 2, 2〕辛烷,
- 1 - (4 - 溴 - 3, 5 - 二氯苯基) - 4 - 正 - 丙基 - 3 - 三氟甲基
- 2, 6, 7 - 三噁二环〔2, 2, 2〕辛烷,
- 1 - (4 - 溴 - 3 - 氯苯基) - 4 - 正 - 丙基 - 3 - 三氟甲基 - 2,
6, 7 - 三噁二环〔2, 2, 2〕辛烷,
- 尤为最佳者包括:
- 1 - (4 - 溴苯基) - 3 - 甲基 - 4 - 正 - 丙基 - 2, 6, 7 - 三噁
二环〔2, 2, 2〕辛烷,
- 1 - (4 - 溴苯基) - 4 - 环己基 - 3 - 甲基 - 2, 6, 7 - 三噁二
环〔2, 2, 2〕辛烷
- 1 - (4 - 氯苯基) - 3 - 甲基 - 4 - 正 - 丙基 - 2, 6, 7 - 三噁
二环〔2, 2, 2〕辛烷
- 1 - (4 - 溴苯基) - 4 - 特 - 丁基 - 3 - 甲基 - 2, 6, 7 - 三噁
二环〔2, 2, 2〕辛烷
- 1 - (4 - 氯苯基) - 4 - 特 - 丁基 - 3 - 甲基 - 2, 6, 7 - 三噁
二环〔2, 2, 2〕辛烷

- 1 - (4 - 溴苯基) - 4 - 正 - 丙基 - 3 - 三氟甲基 - 2, 6, 7 - 三噁二环 [2, 2, 2] 辛烷
- 1 - (4 - 乙炔苯基) - 4 - 正 - 丙基 - 3 - 三氟甲基 - 2, 6, 7 - 三噁二环 [2, 2, 2] 辛烷
- 1 - (4 - 乙炔苯基) - 3 - 甲基 - 4 - 正 - 丙基 - 2, 6, 7 - 三噁二环 [2, 2, 2] 辛烷
- 1 - (4 - 氰基苯基) - 4 - 正 - 丙基 - 3 - 三氟甲基 - 2, 6, 7 - 三噁二环 [2, 2, 2] 辛烷
- 1 - (4 - 溴苯基) - 4 - 正 - 丁基 - 3 - 甲基 - 2, 6, 7 - 三噁二环 [2, 2, 2] 辛烷
- 4 - 正 - 丁基 - 1 - (4 - 氯苯基) - 3 - 甲基 - 2, 6, 7 - 三噁二环 [2, 2, 2] 辛烷
- 4 - 特 - 丁基 - 3 - 氰基 - 1 - (4 - 乙炔苯基) - 2, 6, 7 - 三噁二环 [2, 2, 2] 辛烷
- 1 - (4 - 氰基苯基) - 3 - 乙炔基 - 4 - 异 - 丙基 - 2, 6, 7 - 三噁二环 [2, 2, 2] 辛烷
- 或, 4 - 正 - 丁基 - 1 - (4 - 溴苯基) - 3 - 三氟甲基 - 2, 6, 7 - 三噁二环 [2, 2, 2] 辛烷
- 4 - 正 - 丁基 - 1 - (4 - 碘苯基) - 3 - 甲基 - 2, 6, 7 - 三噁二环 [2, 2, 2] 辛烷
- 4 - 正 - 丁基 - 3 - 甲基 - 1 - [4 - (2 - 三甲基硅乙炔基) 苯基] - 2, 6, 7 - 三噁二环 [2, 2, 2] 辛烷
- 4 - 正 - 丁基 - 1 - (4 - 乙炔苯基) - 3 - 甲基 - 2, 6, 7 - 三噁二环 [2, 2, 2] 辛烷

4-特-丁基-3-氰基-1-环己基-2,6,7-三噁二环〔2,2,2〕辛烷

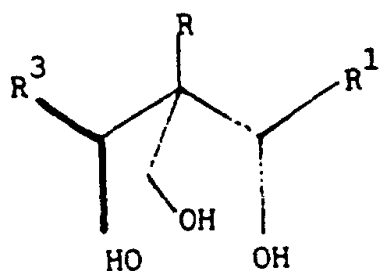
1-(4-溴苯基)-3-氰基-4-正-丙基-2,6,7-三噁二环〔2,2,2〕辛烷

3-氰基-1-(4-碘苯基)-4-正-丙基-2,6,7-三噁二环〔2,2,2〕辛烷

3-氰基-4-正-丙基-1-(4-(2-三甲基硅乙炔基)苯基)-2,6,7-三噁二环〔2,2,2〕辛烷

或3-氰基-1-(4-乙炔苯基)-4-正-丙基-2,6,7-三噁二环〔2,2,2〕辛烷

另一方面，本发明还提供了制备式(I)化合物的方法。制备式(I)化合物的方法可以是制备任何已知同系物的方法，例如可以通过式(II)三醇与式 $R^7C(OR^7)$ ，原羧酸酯缩合。

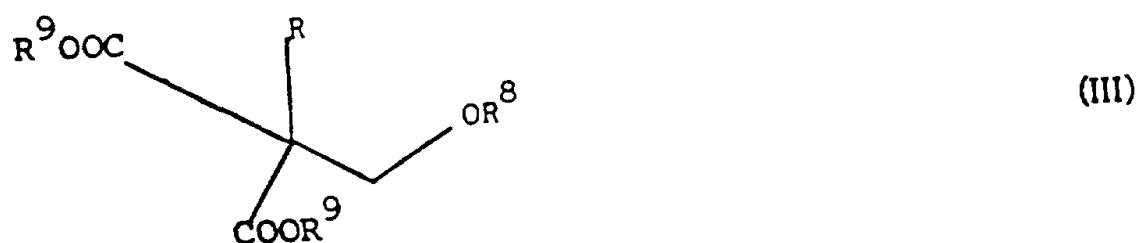


式中 R 至 R^3 定义同前， R^7 为 C_{1-4} 烷基，苯基或 C_{7-8} 芳烷基。适宜的 R^7 为甲基或乙基，最好是甲基。反应一般是在酸，无机酸，常用盐酸，或硫酸衍生物，如甲苯磺酸或酸性树脂存在下，或者在三烷基胺，如三乙胺存在下，在升高的反应温度下，如在50至200℃之间，更常用的是在120至170℃之间进行。该反应在无溶剂条件下可方便地进行，但如果需要，也可加入适宜的溶剂。

式(II)三醇可以下列方法制备：

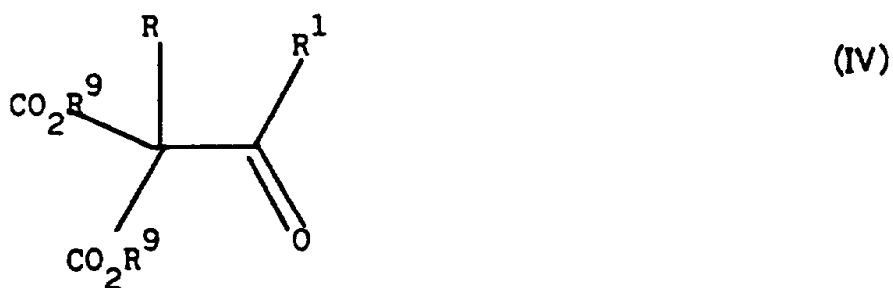
(i) 由相应的 R^1 和/或 R^3 为氢的三醇，经过保护的醛，并使该醛与试剂（如格氏试剂）反应，该反应适于延长碳链，随后去保护，即如示意图 1 所示。

在某些情况中，将式 (III) 酯还原，可以很方便地制备 R^1 ， R^3 均为氢，羟基中有一个被保护的三醇衍生物，



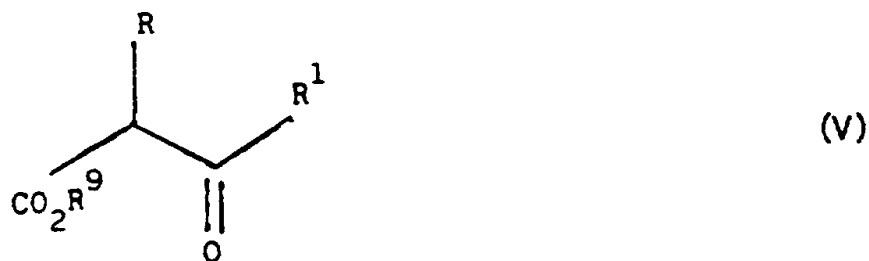
式中 R^8 是保护基，如苄基， R^9 为 C_{1-4} 烷基。这个还原反应很适于用复合氢化物，如氢化铝锂，在惰性溶剂（常在醚）中进行。式 III 化合物可以从相应化合物 $RCH(CO_2R^9)_2$ 通过与化合物 XCH_2COR^8 （ X 为离去基团，如卤素），在强碱，如氢化钠存在下进行反应制得。

(ii) 当需要制备 R^3 为氢的式 (I) 化合物时，可以将式 (IV) 化合物还原，



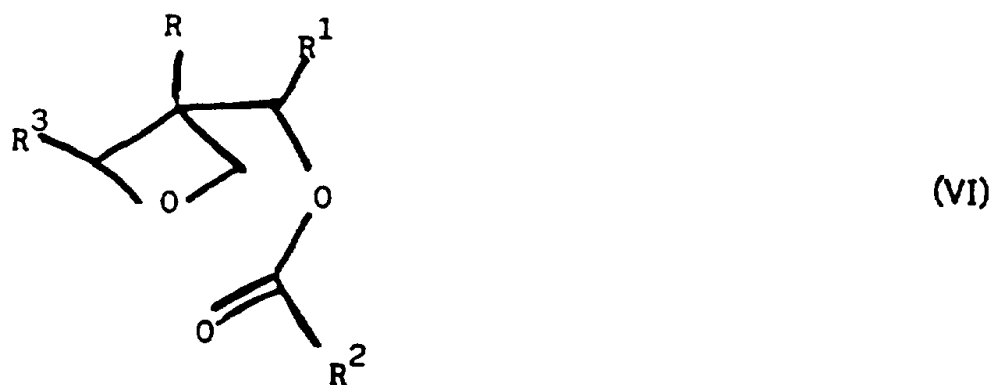
式中 R ， R^1 和 R^9 的定义同前。该还原反应所用还原剂为复合氢化物，如氢化铝锂，反应可在惰性溶剂如醚，例如乙醚中进行。

当式 (IV) 中 R 和 R^1 连成一个碳环时，通过式 (V) 化合物与化合物 $halCO_2R^9$ 反应，其中 R ， R^1 ， R^9 的定义同前， hal 为卤素，例如为氯，可以很方便地制得式 (IV) 化合物。



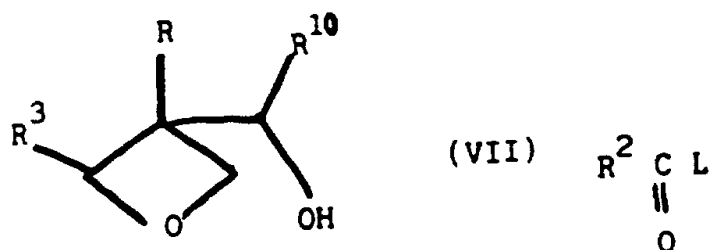
在格氏试剂 (如 C_2H_5MgBr) 存在下, 在惰性溶剂 (如醚, 例如四氢呋喃) 中该反应可以很方便地完成。化合物 $RCH(CO_2R^9)_2$ 与化合物 $halCOR^1$ (式中 R , R^1 , R^9 和 hal 的定义同前), 或与三氟乙酰化试剂 (如三氟乙酸酐、三氟乙酸或三氟乙酸乙酯) 反应, 可以方便地制备式 (IV) 其他化合物。在强碱 (如金属氢化物存在下, 在非极性溶剂 (如芳烃, 例如苯或甲苯) 中, 可以容易地进行该反应。

在酸性催化剂存在下, 通过环合式 (VI) 化合物, 也可以制备式 (I) 化合物,



式中 R 至 R^3 的定义同前。醚合三氟化硼对该环合反应是特别好的酸性催化剂, 该环合一般在惰性溶剂 (如卤代烃, 常用二氯甲烷) 中, 在低于环境温度 (如 -100 至 0° 之间, 常在 -70 至 $-50^\circ C$ 之间) 条件下进行。

式 (VII) 和 (VIII) 化合物相互作用, 可以制备式 (VI) 化合物,



式中 R^{10} 为 R^1 基团， R 至 R^3 的定义同前， L 为离去基团，如卤素。在惰性溶剂中，在碱存在下，在不过高或过低的温度条件下，该反应很容易发生。卤代烃（如二氯甲烷）是特别适宜的溶剂，吡啶是最好的碱，反应通常在 -50 至 100°C 之间进行，在 0°C 较好。

可以反过来，由式 (II) 化合物在强碱（如氢氧化钾）存在下，在极性溶剂（如醇，例如乙醇）中，在升高的温度下（如 $50 \sim 100^\circ\text{C}$ ），与碳酸二乙酯反应，制备式 (VII) 化合物。对于制备其中 $R^1 = R^{10} = \text{CF}_3$ 的式 (VII) 化合物，这是较好的方法。

式 (VII) 化合物还可以通过格氏试剂 $R^1\text{MgHal}$ 或 C_2-4 炔基锂化合物，或氰化钠，与式 (IX) 化合物反应来制备；



式中 R ， R^1 和 R^3 的定义同前， Hal 代表卤原子，如溴或碘。该反应在惰性溶剂（最好是醚，如乙醚或二噁烷）中，在不过高过低温下（如 -50 至 50°C ，最好是 -10 至 10°C ）可以很容易地进行。炔基锂通常是以复合物（如与 1, 2-乙二胺复合）存在。氰化钠通常是以水溶液的形式加入。用草酰氯和二甲基亚砜在惰性溶剂（如卤代烃，例如二氯甲烷）中，使式 (VII) 化合物 ($R^{10} = \text{H}$) 氧

化，随后加入碱（如三乙胺），由此可制得式（Ⅸ）化合物，或者也可以用氯铬酸吡啶鎓作氧化剂，在惰性溶剂（如卤代烃，例如二氯甲烷）中，使（Ⅶ）氧化，制得式（Ⅸ）化合物。

用从式（Ⅰ）化合物制备式（Ⅶ）（ R^{10} 为三氟甲基）相似的方法，可以制得式（Ⅶ）化合物（ R^{10} 为氢）。通过本专业人员所熟知的方法，可以将一种式（Ⅰ）化合物转变成另一式（Ⅰ）化合物。因此， R^2 为乙炔苯基的式（Ⅰ）化合物，可以从相应的碘代苯基经过三甲基硅乙炔基苯基中间体来制得。

式（Ⅰ）化合物可以用来控制如昆虫和螨这样有害的节肢动物。因此，从另一方面看，本发明提供了一种控制在动物体上节肢动物的方法，该方法包括给动物施用对节肢动物有效量的式（Ⅰ）化合物。

式（Ⅰ）化合物本身或以其稀释形式均可用于前述目的，其稀释剂的形式包括：浸液，喷雾剂，胶膜剂，泡沫剂，粉剂，散剂，水混悬液，糊剂，凝胶，洗发剂，脂膏，可燃固体，汽化发散剂（如汽化罩）可湿性粉末，颗粒剂，气溶胶剂，乳油，油混悬液，油溶液，经浸过的物品或按配方制成倾倒液（Pour on formulation）。浓浸渍液不所直接施用，而须用水稀释，将动物浸泡在含有浸洗液的浸槽中。可通过手工，或管道，或空间喷雾机来施用喷雾剂。通过施用大量喷雾使动物、植物或被处理的表面浸透，或使用超低容量喷雾使动物、植物或需要处理的物体表面用喷雾剂包裹起来。可以用与喷雾或浸剂相同的方法施用水混悬液。粉剂可以通过粉末撒粉机散布，或者对动物来说，将粉剂装入多孔的袋子里挂在树上或动物摩擦身体的圈栅上。糊剂，洗发剂，脂膏可以人工施用，或施于动物摩擦身体的惰性材料表面上因而能使它们移至动物皮肤上。将配制的倾倒液一

点一点地倒在动物背上，这样，所有的液体或者大部分液体可以留在动物身上。

式(I)化合物可以配制成随时可用于动物，植物或物体表面的配方，如空间喷雾剂或气溶胶，也可以配制成使用前需要稀释的配方，但这两种配制方法均要求将式(I)化合物先与一个或多个载体或稀释剂进行初步的混合。载体可以是液体，固体或气体，或是它们的混合物，根据配方是否需要进一步的稀释，式(I)化合物的浓度为0.025至99% W/V。

粉剂，散剂和颗粒剂由式(I)化合物与粉状固体惰性载体初步混合而成，这些载体的例子有：合适的粘土，陶土，二氧化硅，滑石粉，云母，白垩，石膏，植物载体，淀粉，及硅藻土。

式(I)化合物的喷雾剂可以为有机溶剂（如以下列出的有机溶剂）的溶液，或为水乳剂（浸洗或喷洗），水乳剂可由乳油（也称为水可混合的油）制得，它也可用于浸泡目的。该乳油最好为有效成分，有或没有有机溶剂，及其一个或多个乳化剂构成的混合物。所用溶剂的用量范围很宽，但是最好占配方的1~90% W/V，可供选择的溶剂有，煤油、酮类、醇类、二甲苯、芳香萘、芳香和脂肪族酯类以及在制剂中已知的其它溶剂。乳化剂的浓度可以在很广的范围内变化，但最好是在0.5~25% W/V范围内，乳化剂通常为非离子表面活性剂，如：烷基酚的聚乙二醇酯类，己糖醇酐的聚氧乙烯衍生物，阴离子表面活性剂，如十二烷基磺酸钠，脂肪醇醚硫酸酯，烷基芳香磺酸钠盐和钙盐及其磺基丁二酸烷基酯。

可湿粉性包括惰性固体载体，一种或多种表面活性剂，有选择的稳定剂和/或抗氧化剂。

可湿性粉剂和乳油一般含有1~95%（重量）的有效成分，使用前稀释（如用水稀释）。

胶膜剂是由有效成分在有机溶剂中的溶液与树脂和有选择的增塑剂组成的。

浸洗液不仅可由乳油制得，还可以由含有预先与分散剂、一个或多个表面活性剂混合好的式（I）化合物的可湿性粉剂，皂坯浸渍剂及水混悬液制得。

式（I）化合物的水混悬液由式（I）化合物、水、混悬剂、稳定剂或其他试剂组成。该混悬液或溶液可以直接施用，或以已知的方式稀释后施用。

用植物油，脂肪酸的合成酯或羊毛脂与惰性基质如软石蜡一起可以制成脂膏（或软膏）。式（I）化合物最好十分均匀地分布于溶液或混悬液的混合物中。用软膏基质稀释乳油，也可以制成脂膏。

糊剂和洗发剂也是半固体制剂，其中式（I）化合物十分均匀地分散于适宜的基质（如软石蜡或液体石蜡中，也可用非油脂基质与甘油，胶浆或适宜的肥皂来制备。由于脂膏，洗发剂，糊剂通常不经稀释直接使用，因此，它们应含有合乎施用要求的适宜百分比的式（I）化合物。

有效成分与气溶胶推进剂，共溶剂（如卤代烷类）及上述各个溶剂所构成的简单溶液，即为气溶胶喷雾剂。由式（I）化合物与液体介质形成的溶液或混悬液，可以制得倾倒液。携带用式（I）化合物浸渗过的适宜成形塑料物品，也可以使鸟类或哺乳动物宿主免遭螨外寄生物的侵扰。这样的物品包括浸渗过的脖围，箍，带，罩布，狭条，并把这些物品置于身体的适宜部位。

施用于动物时，根据所选用的化合物、施用间隔时间、配方的性质及可能侵扰的情况，来改变式(I)化合物的浓度，但在施用配方中化合物浓度一般是在0.001至20.0% W/V之间，最好在0.01至10%。附着在动物身上化合物的量将随下列因素而异；施药方法，动物大小，施用配方中化合物的浓度，配方稀释的倍数及配方的性质，但附着量一般为0.001%至0.5%。而对于未经稀释的配方，如倾倒液，附着量一般为0.1%至20.0%，最好是0.1至10%。

式(I)化合物也可用于保护和处理植物类，在这种情况下，可施用有效杀虫量或有效杀螨量的有效成分。施药比例随下列因素而异；所选用的化合物，配方性质，施药方法，植物种属，种植密度，侵扰的可能性，及其他类似因素。但一般而言，对农作物的施药比例为0.001~3公斤/公顷，最好是在0.01~1公斤/公顷之间。适于农业应用的典型配方中，式(I)化合物的含量应在0.0001%至50%之间，更常用的是在0.1~15%（重量比）之间。

本发明的化合物对下述的农作物特别适用：棉花，小麦，玉米，水稻，高粱，大豆，葡萄，番茄，土豆，果树和云杉。

可以用前面所讲述的任一方法施用粉剂，脂膏，糊剂，表面及空间喷雾剂，气溶胶配方。在施用配方中，式(I)化合物的浓度应为0.001~20% W/T。

本文作者发现；式(I)化合物对普通家蝇（蝇属家蝇）具有作用。另外，式(I)化合物对其他节肢类害虫也有作用，这些害虫包括：四爪螨属 *urticae* *Plutella xylostella*，库蚊属 *spp.* 及小蠨属德国小蠨。因此，在节肢类动物（如昆虫和螨）构成灾害的任何地方，如农业，畜牧业，公共卫生场所及家庭中，可以应

用式(I)化合物来对付它们。这些害虫包括鞘翅目(如: *Amobium*, 拟谷盗属昆虫, *Sitophilus*, *Diabrotica*, *Anthonomus* 或 *Anthrenus.spp.*), 鳞翅目(如: *Ephesia*, *Plutella*, *Chilo*, *Heliothis*, *Spodoptera*, 或 *Tineola spp.*), 双翅目(如: 家蝇属, 伊蚊, 库蚊, 舌蝇, 螫蝇, 血蝇, 虻, 齿股蝇, 绿蝇, 金蝇, 锥蝇, 皮蝇, 皮蝇(*Hypoderma*), *Liriomyza*, 及 虻蝇 *spp.*)。卷甲端目(食毛目, 如: *Damalina spp.* 和虱目, 如: 虱属人体 *capitis*, 虱属 *humanus humanus*, 阴虱, 长顎虱, 和血虱 *spp.*) 半翅目(如: *Aphis*, *Bemisia*, *Alerodes*, *Nilopavata*, *Nephrotetix* 或臭虫 *spp.*), 直翅目(如: *Schistocerca*, 或 *Acheta spp.*), 网翅目(如: 小蠊, 大蠊或蠊, *spp.*), 膜翅目(如: *Sclenopsis* 或 *Monomorium spp.*), *Isoptera*(如: *Reticulitermes*, *spp.*,) 蚤目, (如: 栉头蚤, 或蚤 *spp.*), 弹尾目(如: *Lepisma spp.*), *Dermaptera* (如: *Forficula spp.*), 和 *Pscoptera*(如: *Peripsocus.spp.*)。

螨类害虫包括: 蜱, 如下列种属; 牛蜱, 扇头蜱, *Amblyomma*, 璃眼蜱, 硬蜱, 血蜱, *Dermocentor*, 暗眼蜱, 疥螨, 对其他节肢类害虫也有作用, 这些害虫包括: *Tetranychus urticae* *Plutella xylostella*, *Culex spp.* 和 *Blattella germanica*。因此, 在节肢动物(如昆虫和端)构成灾害的任何地方, 如农业、畜牧业、公共卫生场所及家庭中, 可以应用式(I)化合物来对付它们。这些害虫包括鞘翅目(如

Anobium , Tribolium , Sitophilus , Diabrotica ,
Anthonomus 或 Anthrenus spp.) , 鳞翅目 (如
Epehstia , Plutella , Chilo , Heliothis ,
Spodoptera 或 Tineola spp.) , 双翅目 (如 Musca ,
Aedes , Culex , Glossina , Stomoxys , Haema-
tobia , Tabanus , Hydrotaea , Lucilia , Chryso-
mia , Callitroga , Dermatobia , Hypoderma ,
Liriomyza 和 Melophagus spp.) , 虱目 (食毛目如
Damalina spp. 和虱目, 如 Pediculus 头虱, Pedicu-
lus 人虱, Phythirus 阴虱 Linognathus 和 Haema-
topinus spp.) , 半翅目 (如 Aphis , Bemisia ,
Aleurodes , Nilopavata , Neprotetix 或 Cimex
spp.) , 直翅目 (如 Schistocerca 或 Acheta spp.) ,
网翅目 (如 Blattella , Periplaneta 或 Blatta spp.) ,
膜翅目 (如 Solenopsis 或 Monomorium spp.) , 等翅目
(如 Reticulitermes spp.) , 虱类 (如 Ctenocephala-
lides 或 Pulex spp.) , 缨尾目 (如 Lepisma spp.) ,
革翅目 (如 Forficula spp.) 和 Pscoptera (如
Peripsocus spp.) 。

螨类害虫包括蜱, 如下列种属: Boophilus , Rhipice-
phalus , Amblyomma , Hyalomma , Ixodes ,
Haemaphysalis , Dermocentor 和 Anocentor , 和猫疥
螨及兽疥癣, 如 Sarcoptes 疥疮和 Tetranychus ,
Psoroptes , Notoedres , Psorergates , Chorioptes

和 Demodex spp. 四爪螨，痒螨，Notoedres，Psorerga-
tes，皮螨，蠕螨 spp.

本发明化合物可以与一个或多个其他有效成分（如：拟除虫菊酯类，氨基甲酸酯类，有机磷酸酯类），和/或与引诱剂，和/或与杀真菌剂及其他类似物联用。此外还发现；加入增效剂或强化剂〔如：氧化酶抑制剂类增效剂中的胡椒丁醚或 NIA 16388；本发明中的第二个化合物；或一个拟除虫菊酯杀虫剂〕，均可提高本发明化合物的效价。当本发明的配方中加入氧化酶抑制剂作增效剂时，增效剂与式（I）化合物的比例应在 25 : 1 - 1 : 25 范围内，如可在约 10 : 1 的范围内。

为了防止本发明化合物可能出现的任何化学降解，需要加入稳定剂，包括：抗氧化剂（如：维生素 E，丁羟基苯甲醚，丁羟基甲苯），净化剂（如：表氯醇）。

可以理解，我们提出的权利要求包括：

- (a) 式（I）化合物；
- (b) 式（I）化合物的制备方法；
- (c) 式（I）化合物与载体混合而组成的杀虫及杀螨虫剂配方；
- (d) 这些杀虫剂配方的配制方法；
- (e) 控制节肢动物类害虫（如昆虫或螨的方法，该方法包括对害虫或有害虫的环境施用式（I）化合物。
- (f) 含有式（I）化合物的杀虫剂增效配方；及
- (g) 由式（I）化合物与另一杀虫剂组成的强化，或非强化混合物；
- (h) 式（I）化合物制备过程中的新的中间体。下列实例以非限定的方式说明了本发明的优越之处。

实例后面的表格提供了每一个式（I）化合物的物理数据。所用

温度均为摄氏温度。

实例 A

1 - 环己基 - 4 乙基 - 3 - 甲基 - 2, 6, 7 - 三噁二环 [2. 2. 2] 辛烷 (i) 室温下, 将氢氧化钠 (24 克, 50% 油分散剂) 加到搅拌着的乙基丙二酸二乙酯 (94 克) 的干燥苯 (300 毫升) 溶液中。混合物保持 60 °C, 搅拌 1 小时。将混合物冷却, 加入乙酰氯 (36 毫升), 室温搅拌反应混合物 3 小时。将反应混合物倒入冰中, 用乙醚提取水混合物。醚提取液用水洗涤, 用硫酸镁干燥, 减压除去溶剂。蒸馏, 得到 2 - 乙酰基 - 2 - 乙基丙二酸二乙酯 (54 克), 为无色油状物, (b. p. 94°, 1.5 毫米汞柱) 核磁共振谱 (NMR) 如下: ¹H [CDCl₃ 为溶剂, 以 TMS 为内标 PPM, 积分, 峰数, 偶合常数 Hz]; 4. 25, 4H, q, 6; 2. 36, 3H, s; 2. 2, 2H, m; 1. 4, 6H, t, 6; 1. 0, 3H, t, 6

(ii) 在干燥氮气流下, 于 0 °C, 搅拌置于无水乙醚 (200 毫升) 中的氢化铝锂 (8. 0 克)。加入溶于无水乙醚 (50 毫升) 中的 2 - 乙酰基 - 2 - 乙基丙二酸二乙酯 (30 克), 室温搅拌该混合物 3 小时。然后搅拌回流 8 小时。将氢氧化钠 (20 克) 和磷酸氢钾 (20 克) 的水 (150 毫升) 溶液小心地加到该冷却的反应混合物中。用冰醋酸将 pH 调到 5. 0, 过滤除去固体, 用水 (20 毫升) 洗涤, 合并滤液和洗液, 真空蒸发, 用丙酮 (3 × 100 毫升) 洗涤残余物, 真空蒸发丙酮洗液。残余物用氯仿洗涤 (3 × 100 毫升), 并真空蒸发洗液得到 2 - 乙基 - 2 - 羟甲基 - 丁 - 1, 3 - 二醇, 为淡黄色油状物 (8. 0 克)。

核磁共振谱如下: ¹H (CDCl₃ 为溶剂, TMC 为内标, 化学位移

PPm积分, 峰数, 偶合常数H,); 4.2, 3H, 宽单峰; 4.1
1H, m; 3.8, 4H, m; 1.4, 5H, m; 1.0, 3H,
m。

(iii) 将环己基原碳酸三甲酯(1.1克)加到2-乙基-2-羟
甲基丁-1,3-二醇(0.75克)中,加入1滴浓盐酸,于氮气
流中,在130℃维持反应1小时。真空条件下(3.0毫米汞柱)于
130℃除去挥发性成分。

在氧化铝(Alumina Woelm TSC)上层折纯化残余物,用氨饱和
的二氯甲烷:己烷(1:4)洗脱,得到1-环己基-4-乙基-3-
甲基-2,6,7-三噁二环〔2.2.2〕辛烷(0.3克),为
无色油状物。气液色谱(g.l.c.):OV210,150',出现单
峰。

以相同的方法,但是,视具体化合物分别由正-丙基丙二酸二乙
酯,异-丙基丙二酸二乙酯,或正-丁基丙二酸二乙酯,和乙酰氯,
丙酰氯,丁酰氯或甲氧基乙酰氯反应,最后与环己基原碳酸三甲酯,
4-氯-原苯甲酸三甲酯,或4-溴-原苯甲酸三甲酯缩合,得到下
列化合物。

1-(4-氯苯基)-4-乙基-3-甲基-2,6,7-三噁二环
〔2.2.2〕辛烷

1-(4-溴苯基)-4-乙基-3-甲基-2,6,7-三噁二环
〔2.2.2〕辛烷

1-(4-氯苯基)-4-正-丙基-3-甲基-2,6,7-三噁
二环〔2.2.2〕辛烷

1-环己基-4-正-丙基-3-甲基-2,6,7-三噁二环

- [2. 2. 2] 辛烷，
 1 - 环己基 - 4 - 异 - 丙基 - 3 - 甲基 - 2, 6, 7 - 三噁二环
 [2. 2. 2] 辛烷，
 1 - (4 - 溴苯基) - 4 - 正 - 丙基 - 3 - 甲基 - 2, 6, 7 - 三噁
 二环 [2. 2. 2] 辛烷，
 1 - (4 - 氯苯基) - 4 - 异 - 丙基 - 3 - 甲基 - 2, 6, 7 - 三噁
 二环 [2. 2. 2] 辛烷，
 1 - (4 - 溴苯基) - 3 - 乙基 - 4 - 正 - 丙基 - 2, 6, 7 - 三噁
 二环 [2. 2. 2] 辛烷，
 1 - 环己基 - 3 - 乙基 - 4 - 正丙基 - 2, 6, 7 - 三噁二环
 [2. 2. 2] 辛烷，
 1 - (4 - 溴苯基) - 3 - 乙基 - 4 - 异 - 丙基 - 2, 6, 7 - 三噁二
 环 [2. 2. 2] 辛烷，
 1 - (4 - 溴苯基) - 3 - 正 - 丙基 - 4 - 异丙基 - 2, 6, 7 - 三
 噁二环 [2. 2. 2] 辛烷，
 1 - 环己基 - 3 - 正 - 丙基 - 4 - 异 - 丙基 - 2, 6, 7 - 三噁二环
 [2. 2. 2] 辛烷，
 1 - (4 - 溴苯基) - 3 - 甲氧基甲基 - 4 - 异 - 丙基 - 2, 6, 7 -
 三噁二环 [2. 2. 2] 辛烷，
 1 - 环己基 - 3 - 甲氧基甲基 - 4 - 正 - 丙基 - 2, 6, 7 - 三噁二
 环 [2. 2. 2] 辛烷，
 1 - (4 - 溴苯基) - 3 - 甲氧基甲基 - 4 - 正 - 丙基 - 2, 6, 7 -
 三噁二环 [2. 2. 2] 辛烷
 1 - 环己基 - 3 - 甲氧基甲基 - 4 - 异 - 丙基 - 2, 6, 7 - 三噁二

环〔2. 2. 2〕辛烷，

1 - (4 - 溴苯基) - 1 - 环己基 - 3 - 甲氧基甲基 - 2, 6, 7 - 三噁二环〔2. 2. 2〕辛烷，

1 - (4 - 溴苯基) - 4 - 正 - 丁基 - 3 - 甲基 - 2, 6, 7 - 三噁二环〔2. 2. 2〕辛烷，

4 - 正 - 丁基 - 1 - (4 - 氯苯基) - 3 - 甲基 - 2, 6, 7 - 三噁二环〔2. 2. 2〕辛烷。

实例 B

1 - 环己基 - 3, 4 - 二乙基 - 2, 6, 7 - 三噁二环〔2. 2. 2〕辛烷。

(i) 将 2 - 乙基 - 2 - 羟甲基 - 丙 - 1, 3 - 二醇 (34 克)，丙酮 (37 毫升)，对 - 甲苯磺酸 (0.5 克) 在苯 (140 毫升) 中回流，用迪安 - 斯达克装置除去水。回流 10 小时后，将混合物冷却，用饱和碳酸氢钠水溶液洗涤。用无水硫酸镁干燥苯溶液，减压除去溶剂。蒸馏得到 2, 2 - 二甲基 - 5 - 乙基 - 5 - 羟甲基 - 1, 3 - 二噁烷 (35 克) (b. p. $80-2^{\circ}$ 0.9 毫升汞柱)²，为无色油状物。

核磁共振谱如下：¹H (CDCl₃ 为溶剂，TMS 为内标化学位移 ppm，积分，峰数，偶合常数 Hz)：3.90，2H，d，6；3.85，4H，s；3.10，1H，f，6；1.60，6H，s；1.55，2H，m；1.05，3H，m。

(ii) 在 0℃，氮气流下将 2, 2 - 二甲基 - 5 - 乙基 - 5 - 羟甲基 - 1, 3 - 二噁烷 (33 克) 加到搅拌着的氯铬酸吡啶鎓 (122.6 克)，无水乙酸钠 (7.8 克) 无水二氯甲烷 (200 毫升) 的混悬液中。在室温搅拌该混合物 6 小时。用无水乙醚 (500 毫升) 稀释该混合物，

倾出有机溶液，用醚处理油状残余物，合并提取液并减压蒸发，用二氧化硅层析纯化残余物，用乙醚：己烷（1：3）洗脱，得到2，2-二甲基-5-乙基-5-甲酰基-1，3-二噁烷（30克），为无色油状物。

气-液色谱（g. l. c）：OU210，130°，出现单峰。

核磁共振谱（NMR）如下：¹H（CDCl₃为溶剂，TMS为内标，化学位移 δ ppm，积分，峰数，偶合常数Hz）9.6，1H，s；4.2，2H，d，12；3.8，2H，d，12；1.4，8H，m；0.85，3H，t，6。

(iii) 在0°，氮气流下，搅拌溴化乙基镁溶液（70毫升，1.3摩尔的四氢呋喃溶液）。加入2，2-二甲基-5-乙基-5-甲酰基-1，3-二噁烷（10.3克）的无水四氢呋喃（20毫升）溶液，室温搅拌该混合物3小时。然后搅拌回流1小时。将饱和氯化铵水溶液加到冷却后的反应混合物中，用醚提取该水混合物，用水洗涤该醚提取液，经无水硫酸镁干燥，减压蒸去溶剂。残余物经硅胶层析纯化，用40%乙醚-己烷洗脱。得到2，2-二甲基-5-乙基-5-(1-羟丙基)-1，3-二噁烷（10.0克），为无色油状物。

气-液色谱（g. l. c）：OU210，140°，出现单峰。

核磁共振谱（NMR）如下：¹H（CDCl₃为溶剂，TMS为内标，化学位移 δ ppm，积分，峰数，偶合常数Hz）：3.70，5H，m；2.20，1H，d，6；1.40，10H，m；1.00，6H，m。

(iv) 将2，2-二甲基-5-乙基-5-(1-羟丙基)-1，3-

二噁烷(10克), Dowex 50X8-200 离子交换树脂(H^+ 型)
(1.0克)及含有水(40毫升)的甲醇(200毫升)溶液一起
搅拌回流3小时。过滤该混合物,滤液减压蒸发,得到2-乙基
-2-羟甲基-戊-1,3-二醇(6.0克),为无色粘稠的油状
物。

核磁共振谱(NMR)如下: 1H ($CDCl_3$ 为溶剂, TMS为内标,
化学位移ppm, 积分, 峰数, 偶合常数Hz); 3.80, 5H,
m; 3.00, 3H, m; 1.8-0.8, 10H, m。

(V) 用实例A所述方法, 由2-乙基-2-羟甲基-戊-1,3-
二醇(0.7克)制得1-环己基-3,4-二乙基-2,6,7-
三噁二环〔2.2.2〕辛烷(0.3克), 为无色油状物。

气-液色谱(g.l.c): OV210, 180° , 出现单峰。

在最后缩合中, 以4-氯-原苯甲酸三甲酯代替环己基原碳酸三
甲酯, 以相同的方法, 得到1-(4-氯苯基)-3,4-二乙基
-2,6,7-三噁二环〔2.2.2〕辛烷。以相同的方法, 由
2-特-丁基-2-羟甲基-丙-1,3-二醇开始, 可以制得:

1-环己基-4-特-丁基-3-甲基-2,6,7-三噁二环
〔2.2.2〕辛烷,

1-(4-溴苯基)-4-特丁基-3-甲基-2,6,7-三噁二
环〔2.2.2〕辛烷,

4-特-丁基-1-(4-氯代苯基)-3-甲基-2,6,7三噁
二环〔2.2.2〕辛烷,

1-(4-溴苯基)-4-特丁基-3-乙基-2,6,7-三噁二
二环〔2.2.2〕辛烷。

以相同的方法，在步骤(iii)以溴化乙烯基镁代替溴化乙基镁在步骤(v)以三乙胺代替盐酸，可以制得1-(4-溴苯基)-3-乙烯基-4-正-丙基-2,6,7-三噁二环〔2.2.2〕辛烷。

实例c

1-(4-溴苯基)-4-环己基-3-甲基-2,6,7-三噁二环〔2.2.2〕辛烷

(i) 在氮气流下，将环己基丙二酸二乙酯(18.7克)加到搅拌着的氢化钠(4.8克，50%油分散剂和无水四氢呋喃(50毫升)的混悬液中。搅拌回流该混合物1小时，将混合物冷却，加入溶于无水四氢呋喃(50毫升)中的苄基氯甲基醚(13.9克)，搅拌回流混合物3小时，将该混合物冷却，倒入水中。用乙醚提取水混合物，醚提取液用水洗涤，并经无水硫酸镁干燥，减压蒸发。得到2-苄氧基甲基-2-环己基丙二酸二乙酯(30克)，为棕色油状物，无须进一步纯化便可使用。

(ii) 将2-苄氧基甲基-2-环己基丙二酸二乙酯(2克)在0℃，在氮气流下，加到氢化铝锂(0.63克)和无水乙醚(30毫升)的混悬液中。该混合物在室温搅拌12小时。小心地加入水(15毫升)，将该混合物搅拌10分钟，加入10%硫酸溶液(10毫升)，用乙醚提取该混合物。用水洗涤醚提取液，经无水硫酸镁干燥，减压蒸发，在二氧化硅上层析纯化残余物，用1:1的乙醚:己烷洗脱。得到2-苄氧基甲基-2-环己基-丙-1,3-二醇(1.0克)，为无色油状物。

气-液色谱(g. l. c.): OU210, 230°, 出现单峰。

核磁共振谱(NMR) 如下: ^1H (CDCl_3 , 为溶剂, TMS为内标, 化学位移 ppm , 积分, 峰数, 偶合常数 Hz), 7.35, 5 H, s; 4.55, 2 H, s; 3.75, 4 H, d, 6; 3.60, 2 H, s; 2.90, 2 H, t, 6; 2.00 - 0.90, 11 H, m。

(iii) 在无水甲苯(50 毫升) 中, 将2 - 苄氧基甲基- 2 - 环己基- 丙- 1,3 - 二醇(3.0 克), 2, 2 - 二甲氧基丙烷(8 毫升), 对- 甲苯磺酸(150 毫克), 分子筛(4 A型) 一起加热回流4 小时。将该混合物冷却, 过滤。用乙醚稀释滤液, 用碳酸氢钠水溶液提取该醚溶液, 用水洗涤醚溶液, 经无水硫酸镁干燥, 减压蒸发。在二氧化硅上层析纯化残余物, 用1 : 5 的乙醚: 己烷洗脱。得到5 - 苄氧基甲基- 5 - 环己基- 2, 2 - 二甲基- 1, 3-二噁烷(3.0 克), 为无色油状物。

气- 液色谱(g . l . c) : OV210, 230°, 出现单峰。

核磁共振谱(NMR) 如下: ^1H (CDCl_3 , 为溶剂, TMS为内标, 化学位移 ppm , 积分, 峰数, 偶合常数 Hz), 7.30, 5 H, s; 4.50, 2 H, s; 3.70, 4 H, s; 3.60, 2 H, s; 2.00 - 0.90, 17 H, m。

(iv) 在 -70°C , 将在于乙醚(10 毫升) 中的5 - 苄氧基甲基- 5 - 环己基- 2, 2 - 二甲基- 1, 3 - 二噁烷加到液氮(100 毫升) 中, 将金属钠(0.5 克) 加到搅拌着的溶液中。在 -70°C 维持搅拌1 小时。然后将该混合物温热至 -30° , 加入固体氯化铵(2.0 克), 充氮气除去反应混合物中的氮, 加入水, 用乙醚提取该水溶液。用水洗涤醚提取液, 经无水硫酸镁干燥, 减压蒸发。得到

5 - 环己基- 2 , 2 - 二甲基- 5 - 羟甲基- 1 , 3 - 二噁烷

(2 . 1 5 克) , 为淡黄色固体无须进一步纯化便可使用。

气- 液色谱(g . l . c) : O V 2 1 0 , 2 0 0 ° , 出现单峰。

核磁共振谱如下: ^1H (CDCl_3 , 为溶剂, TMS为内标, 化学移位 $\rho\rho\text{m}$, 积分, 峰数) :

3 . 8 0 , 2 H , S ; 3 . 6 5 , 4 H , S ; 2 . 3 0 , 1 H , S 宽 ;
2 . 0 0 - 0 . 8 , 1 7 H , m 。

(V) 在 0 ° , 在氮气流下, 将 5 - 环己基- 2 , 2 - 二甲基- 5 - 羟甲基- 1 , 3 - 二噁烷(2 . 2 克) 加到搅拌着的氯铬酸吡啶(6 . 1 克) 无水乙酸钠(3 . 0 克) 及无水二氯甲烷(5 0 毫升) 的混悬液中。该混合物在室温搅拌 6 小时, 用无水乙醚(1 0 0 毫升) 稀释该混合物, 倾出有机溶液, 用乙醚处理油状残余物, 合并提取液, 并减压蒸发。得到 5 - 环己基- 2 , 2 - 二甲基- 5 - 甲酰基- 1 , 3 - 二噁烷(1 . 8 克) , 为淡黄色油状物, 无须进一步纯化便可使用。

核磁共振谱(NMR) 如下: ^1H (CDCl_3 , 为溶剂, TMS为内标, 化学位移 $\rho\rho\text{m}$, 积分, 峰数, 偶合常数 H Z) :

9 . 8 0 , 1 H , S ; 4 . 2 5 , 2 H , d , 1 2 ; 3 . 9 0 , 2 H ,
d , 1 2 ; 2 . 0 0 - 0 . 8 , 1 7 H , m 。

红外光谱(IR) (液膜法) : ν 1 7 3 0 cm^{-1}

(v i) 将碘化甲基镁(3 . 0 毫升, 3 摩尔乙醚溶液) 加到 5 - 环己基- 2 , 2 - 二甲基- 5 - 甲酰基- 1 , 3 - 二噁烷(1 . 8 克) 的无水乙醚(5 0 毫升) 溶液中。该混合物搅拌回流 2 小时, 冷却, 倒入 2 N 盐酸冰混合物中, 用乙醚提取该水混合物, 用水洗涤乙醚提取液, 经无水硫酸镁干燥, 减压蒸发。得到 5 - 环己基- 2 , 2 - 二甲基-

5 - (1 - 羟乙基) - 1 , 3 - 二噁烷 (1.5 克) , 为淡黄色固体。

气-液色谱 (g . l . c) , OV210 , 170 ° , 出现单峰。

核磁共振谱 (NMR) 如下, ^1H (CDCl_3 为溶剂, TMS 为内标, 化学位移 $\rho\rho\text{m}$, 积分, 峰数, 偶合常数 Hz) : 4 . 15 , 1 H, q , 6 ; 3 . 90 , - 3 . 50 , 4 H, m ; 3 . 10 , 1 H, S 宽 ; 2 . 00 - 0 . 9 , 20 H, m 。

(v i i) 将 5 - 环己基 - 2 , 2 - 二甲基 - 5 - (1 - 羟乙基) - 1 , 3 - 二噁烷 (1 . 5 克) 与 Dowex50 \times 8-200 离子交换树脂 (H^+ 型) (1 . 0 克) , 甲醇 (30 毫升) 和水 (10 毫升) 一起搅拌回流 6 小时。过滤该混合物, 减压蒸发滤液, 得到 2 - 环己基 - 2 - 羟甲基 - 丁 - 1 , 3 - 二醇 (1 . 2 克) , 淡黄色油状物, 无须进一步纯制便可使用。

气-液色谱 (g . l . c) , OV210 , 160 ° , 出现单峰。

核磁共振谱 (NMR) 如下, ^1H (CDCl_3 为溶剂, TMS 为内标, 化学位移 $\rho\rho\text{m}$, 积分, 峰数, 偶合常数 Hz) : 4.30, 1 H, m ; 4 . 00 , 2 H, S ; 3 . 95 , 2 H, S ; 3 . 20 , 3 H, S 宽 ; 2 . 00 - 0 . 9 , 14 H, m 。

(v i i i) 按照实例 A 所述方法, 由 2 - 环己基 - 2 - 羟甲基 - 丁烷 - 1 , 3 - 二醇 (0 . 27 克) 和 4 - 溴 - 原苯甲酸三甲酯, 得到 1 - (4 - 溴苯基) - 4 - 环己基 - 3 - 甲基 - 2 , 6 , 7 - 三噁二环 (2 . 2 . 2) 辛烷 (0 . 14 克) , 为无色固体。

气-液色谱 (g . l . c) , OV210 , 240 ° , 出现单峰。

以相同的方法, 在最后缩合反应中用环己基原羧酸三甲酯代替 4 - 溴原苯甲酸三甲酯, 制得 1 , 4 - 二环己基 - 3 - 甲基 - 2 , 6 , 7 -

三噁二环 (2 . 2 . 2) 辛烷。

实例 D

2 - (4 - 溴苯基) - 4 , 4 a , 5 , 6 , 7 , 8 , 8 a - 七氢- 2 , 4 a - 环氧亚甲基苯并- 1 , 3 - 二噁烷, (2 - (4 - Bromophenyl) - 4 , 4 a , 5 , 6 , 7 , 8 , 8 a - heptahydro2 , 4 a - epoxymethanobenzo - 1 , 3 - dioxin)

(i) 由溴乙烷 (7 . 0 5 克) 与镁 (1 . 5 克) 制得溴化乙基镁的四氢呋喃溶液 (3 0 毫升) 。将该溶液冷却至 0 ° , 小心地加入 2 - 乙酯基环己酮 (1 0 . 0 克) 。将该反应混合物在室温搅拌 3 0 分钟, 在氮气流下滴加氯甲酸乙酯 (7 . 0 克) 。产生白色沉淀。加入硫酸溶液 (8 0 毫升, 1 %) , 用乙醚提取该水混合物, 用稀碳酸氢钠水溶液洗涤醚提取液, 然后水洗, 经无水硫酸镁干燥, 减压除去溶剂, 蒸馏得到 2 , 2 - 二乙酯基- 环己酮 (7 . 8 克) , (b . p 9 8 - 1 0 2 ° , 0 . 9 m m Hg 柱) , 为无色油状物。

核磁共振谱 (NMR) 如下: ¹ H (C D C l₂ , 为溶剂, 以 T M S 为内标, 化学位移 δ p p m , 积分, 峰数, 偶合常数 Hz) ; 4.3 , 4 H, q . , 6 ; 2.5 , 4 H, m ; 1.8 , 4 H, m ; 1.4 , 6 H, t 6 .

(i i) 将 2 , 2 - 二乙酯基环己酮 (3.0 克) 的无水乙醚 (15 毫升) 溶液在 0 ° , 在氮气流下滴加到搅拌着的氢化铝锂 (1.4 克) 和无水乙醚 (50 毫升) 的混悬液中。该混合物搅拌回流 6 小时。将氢氧化钾 (6 克) 溶于水 (100 毫升) 中, 并加到上述搅拌着的混合物中。加入磷酸氢二钾 (4.2 克) 和磷酸二氢钾 (3.3 克) 的水 (5 0 毫升) 溶液。使氮气流通过该混合物, 以除去醚。用冰醋酸酸化生成的浆状物, 过滤除去固体, 滤液减压蒸发。残余物用丙酮提取, 减压蒸发该溶

液，得到2, 2 - 二- (羟基甲基) - 环己醇(1 . 2 克)，为淡黄色油状物。

气- 液色谱(g . l . c)，OV2 1 0，1 5 0 °，出现单峰。

核磁共振谱(NMR) 如下：¹H(CDCl₃，为溶剂，以TMS为内标，化学位移 τ ppm，积分，峰数，偶合常数Hz)，4.6，3 H，s；4 . 0 0 - 3 . 7 0，5 H，m；1.80- 0 . 9，8 H，m。(i i i) 将2, 2 - 二- (羟甲基) - 环己醇(0 . 7 6 克) 加到4 - 溴原苯甲酸三甲酯(1 . 1 克) 中。加入1 滴浓盐酸，并将该混合物在1 4 0 °加热3 小时。在1 5 0 °，减压(3 . 0 m . m) 下除去挥发性成分，在氧化铝(alumina woehm，TSC) 上层析纯化残余物，用氨饱和的二氯甲烷：己烷1 : 1 洗脱，得到2 - (4 - 溴苯基) - 4, 4 a, 5, 6, 7, 8, 8 a - 七氢- 2, 4 a - 环氧亚甲基苯并- 1, 3 - 二噁烷(0 . 2 7 克)，为无色固体。

用相同的方法制得2 - 环己基-，4, 4 a, 5, 6, 7, 8, 8 a - 七氢- 2, 4 a - 环氧亚甲基苯并- 1, 3 - 二噁烷。

实例 E

1 - (4 - 氯苯基) - 3, 5 - 二甲基- 4 - 乙基- 2, 6, 7 - 三噁二环(2 . 2 . 2) 辛烷

(i) 将2, 2 - 二甲基- 5 - 乙基- 5 - 羟甲基- 1, 3 - 二噁烷(1 0 克) 加到搅拌着的氢氧化钠(2.4 克，5 0 % 油分散剂和无水四氢呋喃(8 0 毫升) 混悬液中。该混合物搅拌回流1 小时。加入苄基氯(9.2 毫升)，再将该混合物搅拌回流3 小时。将混合物倒入水中，并用乙醚抽提该水混合物，用水洗涤醚提取液，经无水硫酸镁干燥，减压蒸发。得到5 - 苄氧基甲基- 2, 2 - 二甲基- 5 - 乙基- 1,

3 - 二噁烷(15克), 为淡棕色油状物, 无须进一步纯化便可使用。

(i i) 将5 - 苄氧基甲基- 2 , 2 - 二甲基- 5 - 乙基- 1 , 3 - 二噁烷(15.0克) Dowex50×8 - 200 离子交换树脂(H⁺ 型) (2.0克), 合水(50毫升) 甲醇(250毫升), 一起搅拌回流3小时。过滤该混合物, 滤液减压蒸发, 得到2 - 苄氧基甲基- 2 - 羟甲基- 丁- 1 - 醇(9.7克), 为淡黄色油状物。

核磁共振谱(NMR) 如下: ¹H(CDCl₃ 为溶剂, 以 TMS 为内标, 化学位移 ρ p m , 积分, 峰数, 偶合常数 Hz) : 7.35 , 5 H, S; 4.55 , 2 H, S; 3.65 , 4 H, S; 3.55 , 4 H, S; 1.40 , 2 H, m ; 0.90 , 3 H, t , 6 . .

(i i i) 将2 - 苄氧基甲基- 2 - 羟甲基- 丁- 1 - 醇(9.7克), 在0 ° , 在氮气流下, 加到氯铬酸吡啶鎓(9.7克), 无水乙酸钠(2.0克) 及无水二氯甲烷(200毫升), 构成的搅拌的混悬液中。该混合物在室温搅拌6小时。用无水乙醚(200毫升) 稀释该混合物, 倾出有机溶液, 用乙醚处理油状残余物, 减压蒸发合并的提取液。在二氧化硅上层析纯化残余物, 用1 : 2 的乙醚: 己烷洗脱, 得到2 - 苄氧基甲基- 2 - 乙基- 丙二醛(3.3克), 为淡棕色油状物, 并立即使用。

红外光谱(液膜) : ν 1720 c m⁻¹

(i v) 将碘化甲基镁(16毫升, 3 摩尔乙醚溶液) 加到2 - 苄氧基甲基- 2 - 乙基丙二醛(3.2克) 的无水乙醚(70毫升) 溶液中。搅拌回流该混合物2小时, 冷却, 加入氯化铵水溶液(30毫升, 10%), 用乙醚提取该水混合物, 用水洗涤醚提取液, 经无水硫酸镁干燥, 减压蒸发, 在二氧化硅上层析纯化残余物, 用乙醚洗脱, 得到3 - 苄氧基甲基- 3 - 乙基戊- 2 , 4 - 二醇(2.1克), 为淡黄色油状物。

气-液色谱 (g. l. c.); OV210, 185°, 出现单峰。

核磁共振谱 (NMR) 如下: ¹H (CDCl₃ 为溶剂, 以 TMS 为内标, 化学位移 p p m, 积分, 峰数,

7.40, 5H, s; ~~4.60~~, 2H, s; 4.40-3.40, 6H, m;

1.60-0.75, 11H, m;

(v) 用实例 C 中步骤 (iv) 所述方法, 由 3-苯氧基甲基-3-乙基戊-2, 4-二醇制得 3-乙基-3-羟甲基-戊-2, 4-二醇, 所得产物为淡棕色油状物。

气-液色谱 (g. l. c.); OV210, 170°, 出现单峰。

核磁共振谱 (NMR) 如下: ¹H (CDCl₃ 为溶剂, 以 TMS 为内标, 化学位移 p p m, 积分, 峰数, 4.60-3.50, 7H, m,

1.80-0.7, 11H, m.

(vi) 用实例 A 步骤 (iii) 所述方法, 由 3-乙基-3-羟甲基-戊-2, 4-二醇 (0.7 克) 制得 1-(4-氯苯基)-3, 5-二甲基-4-乙基-2, 6, 7-三噁二环 [2. 2. 2] 辛烷 (0.21 克), 为无色油状物。

气-液色谱 (g. l. c.); OV210, 220°, 出现单峰。

以相同的方法可以制得下列化合物:

1-环己基-3, 5-二甲基-4-正丙基-2, 6, 7-三噁二环 [2. 2. 2] 辛烷,

1-(4-溴苯基)-3, 5-二甲基-4-正丙基-2, 6, 7-三噁二环 [2. 2. 2] 辛烷,

1-(4-氯苯基)-3, 5-二甲基-4-正丙基-2, 6, 7-三噁二环 [2. 2. 2] 辛烷,

实例 F

1 - (4 - 氯苯基) - 4 - 正 - 丙基 - 3 - 三氟甲基 - 2, 6, 7 - 三噁二环 [2. 2. 2] 辛烷

将氢氧化钠 (8.0 克, 60% 油分散剂) 加到搅拌着的正 - 丙基丙二酸二乙酯 (40 克) 的无水苯 (200 毫升) 溶液中。在 60°, 搅拌下维持反应 1 小时。将该混合物冷却, 小心地加入三氟乙酸酐 (28 毫升), 在室温搅拌该混合物 2 小时。加入水, 用乙醚提取该水混合物, 用水洗涤醚提取液, 经无水硫酸镁干燥, 减压蒸发。蒸馏, 得到 2 - 正 - 丙基 - 2 - 三氟乙酰基丙二酸二乙酯 (b. p. 73°, 0.2 mmHg 柱)。 (35 克), 为无色油状物。

气 - 液色谱 (g. l. c.); OV210, 130°, 出现单峰。

核磁共振谱 (NMR) 如下: ^1H (CDCl_3 为溶剂, 以 TMS 为内标, 化学位移 δ ppm, 积分, 峰数, 偶合常数 Hz); 4.30, 4H, q, 8; 2.00, 2H, m; 1.50-0.70, 11H, m。

用制备 2 - 乙基 - 2 - 羟甲基 - 丁 - 1, 3 - 二醇 [实例 A (ii)], 所述方法, 由 2 - 正 - 丙基 - 2 - 三氟乙酰基丙二酸二乙酯制得 3,3 - 二 - (羟甲基) - 1, 1, 1 - 三氟己 - 2 - 醇。

以与实例 A 步骤 (ii) 相同的方法, 由 3,3 - 二 - [羟甲基 - 1, 1, 1 - 三氟己 - 2 - 醇] 可以制得 1 - (4 - 氯苯基) - 4 - 正 - 丙基 - 3 - 三氟甲基 - 2, 6, 7 - 三噁二环 [2. 2. 2] 辛烷, 1 - 环己基 - 4 - 正 - 丙基 - 3 - 三氟甲基 - 2, 6, 7 - 三噁二环 [2. 2. 2] 辛烷和 1 - (4 - 溴苯基) 4 - 正 - 丙基 - 3 - 三氟甲基 - 2, 6, 7 - 三噁二环 [2. 2. 2] 辛烷。

使用相似的方法可以制得:

1 - (4 - 氯苯基) - 4 - 环己基 - 3 - 三氟甲基 - 2, 6, 7 - 三噁二环〔2. 2. 2〕辛烷,

1, 4 - 二环己基 - 3 - 三氟甲基 - 2, 6, 7 - 三噁二环〔2. 2. 2〕辛烷,

1 - (4 - 溴苯基) - 4 - 环己基 - 3 - 三氟甲基 - 2, 6, 7 - 三噁二环〔2. 2. 2〕辛烷。

用丙 - 2 - 烯基丙二酸二乙酯或 2 - 甲基丙 - 2 - 烯基丙二酸二乙酯代替正 - 丙基丙二酸二乙酯, 可以制得下列化合物:

1 - (4 - 溴苯基) - 4 - 丙 - 2 - 烯基 - 3 - 三氟甲基 - 2, 6, 7 - 三噁二环〔2. 2. 2〕辛烷,

1 - 环己基 - 4 - 丙 - 2 - 烯基 - 3 - 三氟甲基 - 2, 6, 7 - 三噁二环〔2. 2. 2〕辛烷,

1 - (4 - 溴苯基) - 4 - (2 - 甲基丙 - 2 - 烯基) - 3 - 三氟甲基 - 2, 6, 7 β 三噁二环〔2. 2. 2〕辛烷,

1 - 环己基 - 4 - (2 - 甲基丙 - 2 - 烯基) - 3 - 三氟甲基 - 2, 6, 7 - 三噁二环〔2. 2. 2〕辛烷。

实例 G

1 - (4 - 乙炔苯基) - 4 - 正 - 丙基 - 3 - 三氟甲基 - 2, 6, 7 - 三噁二环〔2. 2. 2〕辛烷

(i) 在氮气流下, 将 3, 3 - 二 - (羟甲基) - 1, 1, 1 - 三氟己 - 2 - 醇 (2.8 克), 碳酸二乙酯 (1.6 毫升), 氢氧化钾 (0.1 克), 无水乙醇 (4 毫升) 的混合物, 温和地 (油浴 110°) 回流 30 分钟。然后蒸馏除去乙醇。蒸馏得到 3 - (1 - 羟基 - 2, 2, 2 - 三氟乙基) - 3 - 正 - 丙基氧杂环丁烷 (1.7 克)

(b. p. 112° 20-25mm Hg 柱) , 为无色油状物。

气-液色谱 (g. l. c.) ; OV210 , 120° , 出现单峰。

红外光谱 (I R) (液膜) :

3450 (s. br) . 1300 (s) . 1170 (s) . 1130 (s) .

1045 (s) .

(i i) 将 4 - 碘苯甲酰氯 (2. 1 克) 的无水二氯甲烷 (25 毫升) 溶液在 0° 加到搅拌着的 3 - (1 - 羟基 - 2, 2, 2 - 三氟乙基) - 3 - 正 - 丙基氧杂环丁烷 (1.55 克) , 吡啶 (1.0 毫升) 的无水二氯甲烷溶液中。室温下搅拌该反应混合物 24 小时。

将该混合物倒入水中, 用乙醚提取水混合物, 用水洗涤醚提取液, 经无水硫酸镁干燥, 减压蒸发, 用二氧化硅柱层析纯化残余物, 用 1% 的三乙胺己烷溶液洗脱。

得到 3 - [1 - (4 - 碘苯甲酰氧基) - 2, 2, 2] - 三氟乙基) - 3 - 正 - 丙基氧杂环丁烷 (2. 4 克) , 为无色油状物。

气-液色谱 (g. l. c.) ; OV210 , 200° , 出现单峰。

核磁共振谱 (N M R) 如下: ^1H (CDCl_3 为溶剂, 以 T M S 为内标, 化学位移 p p m , 积分, 峰数, 7. 70 , 4H , m ;

4. 80-4. 20 , 5H , m ; 2. 20-0. 80 , 7H , m 。

(i i i) 在 -70° , 将醚合三氟化硼 (0. 54 毫升) 加到搅拌着的 3 - [1 - (- 4 - 碘苯甲酰氧基) - 2, 2, 2 - 三氟乙基] - 3 - 正 - 丙基氧杂环丁烷 (2. 3 克) 的无水二氯甲烷 (50 毫升) 溶液中, 使该混合物缓慢温热至室温, 然后搅拌 12 小时, 加入 1. 0 毫升三乙胺, 将混合物倒入水中。用乙醚提取该水混合物。用水洗涤醚提取液, 经无水硫酸镁干燥, 减压蒸发, 残余物用氧化

铝柱层析纯化，洗脱剂为用氨饱和的 1 : 4 二氯甲烷 : 己烷。

得到 1 - (4 - 碘苯基) - 4 - 正 - 丙基 - 3 - 三氟甲基 - 2, 6, 7 - 三噁二环 [2. 2. 2] 辛烷 (0. 5 3 克)，为无色固体。
气 - 液色谱 (g. l. c.) : O U 2 1 0 , 2 0 0 ° , 出现单峰。

核磁共振谱 (N M R) 如下; ¹ H (C D C l ₃ 为溶剂, 以 T M S 为内标, 化学位移 δ p p m , 积分, 峰数, 偶合常数 H z);

7. 7 0 , 2 H , d , 8 ; 7. 3 0 , 2 H , d , 8 ; 4. 8 0 - 3. 8 0 , 5 H , m ; 1. 4 0 , 4 H , m ; 1. 0 0 , 3 H , m ;

用相同的方法, 在步骤 (i i) 中用 4 - 氟基苯甲酰氯代替 4 - 碘苯甲酰氯, 制得 1 - (4 - 氟基苯基) - 4 - 正 - 丙基 - 3 - 三氟甲基 - 2, 6, 7 - 三噁二环 [2. 2. 2] 辛烷。

用相同的方法, 在步骤 (i i) 中分别以 4 - 溴 - 3, 5 - 二氯苯甲酰氯, 4 - 溴 - 3 - 氯苯甲酰氯代替 4 - 碘苯甲酰氯, 可以制得 1 - (4 - 溴 - 3, 5 - 二氯苯基) - 4 - 正 - 丙基 - 3 - 三氟甲基 - 2, 6, 7 - 三噁二环 [2. 2. 2] 辛烷和 1 - (4 - 溴 - 3 - 氯苯基) - 4 - 正 - 丙基 - 3 - 三氟甲基 - 2, 6, 7 - 三噁二环 [2. 2. 2] 辛烷。

(i v) 将双三苯基膦二氯化钨 (2 0 毫克) , 碘化亚铜 (5 毫克) 加到搅拌着的 1 - (4 - 碘苯基) - 4 - 正 - 丙基 - 3 - 三氟甲基 - 2, 6, 7 - 三噁二环 [2, 2, 2] 辛烷 (0. 5 克) 和三甲基硅乙炔 (0. 2 4 毫升) 的无水二乙胺 (2 0 毫升) 溶液中, 该混合物在室温搅拌 1 2 小时, 减压蒸发, 用乙醚溶解残余物。用水洗涤醚溶液, 经无水硫酸镁干燥, 减压蒸发。用氧化铝柱层析纯化剩余物,

洗脱剂为用氨饱和的 1 : 4 二氯甲烷 : 己烷。得到 4 - 正 - 丙基 - 3 - 三氟甲基 - 1 - [4 - (2 - 三甲基硅乙炔基) 苯基] - 2, 6, 7 - 三噁二环 [2. 2. 2] 辛烷 (0.36 克), 为淡棕色固体。

气-液色谱 (g. l. c.); OV210, 230 ° 出现单峰。

(7) 将氯化四丁铵溶液 (0.84 毫升, 1 摩尔的四氢呋喃溶液) 加到搅拌着的 4 - 正丙基 - 3 - 三氟甲基 - 1 - [4 - (2 - 三甲基硅乙炔基苯基) - 2, 6, 7 - 三噁二环 [2. 2. 2] 辛烷 (0.28 克) 的无水四氢呋喃 (5 毫升) 溶液中。该混合物在室温搅拌 30 分钟。减压蒸去溶剂, 用乙醚溶解残余物, 用水洗涤醚溶液, 经无水硫酸镁干燥, 减压蒸发, 残余物用己烷重结晶, 得到 1 - (4 - 乙炔基苯基) - 4 - 正 - 丙基 - 3 - 三氟甲基 - 2, 6, 7 - 三噁二环 [2. 2. 2] 辛烷 (70 毫克), 为淡黄色固体。气-液色谱 (g. l. c.): OV210, 230 ° 出现单峰。

实例 H

1-(4-乙炔基苯基)-3-甲基-4-基-2,6,7-三噁二环〔2.2.2〕辛烷。

(i) 将 2,2-二-(羟甲基)戊-1-醇(24.6克), 碳酸二乙酯(20.1毫升), 氢氧化钾(0.3克), 无水乙醇(2毫升)的混合物, 在氮气流下, 温和地加热回流(油浴 $110^{\circ} - 120^{\circ}$) 30分钟。然后, 常压蒸馏(油浴 $130 - 140^{\circ}$), 蒸馏头温度达 76°) 除去所形成的乙醇, 然后减压至20 mm Hg柱, 油浴温变调至 230° , 蒸出的3-羟甲基-3-正丙基氧杂环丁烷为无色液体(16.7克, 蒸馏头温度 $120 - 126^{\circ}$)。气-液色谱(g.l.c.); OV2 10, 120° 出现单峰。

核磁共振谱(NMR)如下; ^1H (CDCl_3 为溶剂, 以TMS为内标, 化学位移 p p m . 积分, 峰裂数); 4.35, 4H, s; 3.60, 2H, m; 1.8-0.7, 7H, m。

(ii) 在 -70°C , 于氮气流下, 将二甲基亚砷(12毫升)的无水二氯甲烷(4.0毫升)溶液加到搅拌着的草酰氯(7.4毫升)的二氯甲烷(25毫升)溶液中。加完之后, 将该混合物在 -70° 搅拌5分钟, 然后滴加3-羟甲基-3-正-丙基氧杂环丁烷(10.0克)的二氯甲烷(25毫升)溶液, 滴加时间为10分钟。将所得混合物再搅拌30分钟, 同时用近30分钟的时间加入纯的三乙胺(54毫升)。该反应混合物温热至室温3小时, 然把它倒入水中。分离有机相, 用新的二氯甲烷进一步提取水层。用稀盐酸, 饱和碳酸氢钠和盐水洗涤合并的有机提取液。用无水硫酸镁干燥有机相, 减压蒸发, 得到3-甲酰-3-正-丙基氧杂环丁烷(10.5克)为黄

色油状物。

气-液色谱 (g.l.c.) ; O U 2 1 0 , 1 2 0° , 出现单峰。

红外光谱 (I R) (液膜) : 1 7 3 0 cm^{-1} .

核磁共振谱 (N M R) 如下: ^1H (CDCl_3 为溶剂, 以 T M S 为内标, 化学位移 ppm . 积分, 峰裂数. 偶合常数 Hz) : 9 . 0 , 1 H , s ; 4 . 9 0 , 2 H , d , 6 ; 4 . 6 0 , 2 H , d , 6 ; 2 . 3 - 1.0 , 7 H , m

(iii) 在 0° , 在氮气流下, 将 3-甲酰基-3-正-丙基氧杂环丁烷 (1 0 克) 的无水乙醚 (5 0 毫升) 溶液, 加到搅拌着的碘化甲基镁 (0 . 0 7 8 摩尔) 的乙醚 (1 0 0 毫升) 溶液中。使反应混合物温热至室温, 再搅拌 3 小时。然后冷却到 0° , 缓慢地加入足量的饱和氯化铵溶液, 使所生成的沉淀溶解。分离有机相, 用新的乙醚再提取水层。用盐水洗涤合并的有机提取液。经无水硫酸镁干燥, 然后减压蒸发, 残余物经二氧化硅柱层析纯化, 用己烷/醚混合物做梯度洗脱。新的醚洗脱液给出 3-(1-羟乙基)-3-正-丙基氧杂环丁烷 (2 . 5 克), 为油状物。

气-液色谱 (g.l.c.) ; O V 2 1 0 , 1 2 0° , 出现单峰。

红外光谱 (I R) (液膜) ; 3 4 2 0 (S . b r), 1 4 7 0 (S), 1 1 2 0 (S), 9 8 5 (S) cm^{-1} .

核磁共振 (N M R) 如下: ^1H (CDCl_3 为溶剂, 以 T M S 为内标,

化学位移 ppm . 积分, 峰裂数, 偶合常数 Hz) ; 4.65 , 2 H , d , 6 ; 4.35 , 2 H , d , 6 ; 3.9 , 1 H , q , 6 ; 1.15 , 3 H , d , 6 ; 1.9-0.8 , 7 H , m .

(iv) 在 0° , 将 4-碘苯甲酰氯 (3.5 克) 的无水乙醚 (25 毫升) 溶液加到搅拌着的 3-〔 1-羟乙基) - 3-正-丙基氧杂环丁烷己烷 (1.7 克) 和吡啶 (1.8 毫升) 的乙醚 (50 毫升) 溶液中, 将所生成的混合物在室温搅拌 24 小时, 然后用水和盐水洗涤该混合物。用无水硫酸镁干燥有机相, 减压蒸发, 残余物经二氧化硅柱层析纯化 (用 1% 三乙胺的己烷溶液预洗脱), 用己烷 / 乙醚混合液洗脱。得到 3-〔 1- (4-碘苯酰氧基) 乙基) - 3-正-丙基氧杂环丁烷 (1.8 克), 为无色油状物。

气-液色谱 (g.l.c.) ; OV : 210 , 在 120° 至 250° 出现单峰。

红外光谱 (TR) (液膜) : 1730 (S) , 1285 (S) , 1115 (S) , 1020 (S) , 770 (S) cm^{-1} .

核磁共振谱 (NMR) 如下 ; ^1H (CDCl_3 为溶剂, 以 TMS 为内标, 化学位移 ppm , 积分, 峰裂数) ; 7.8 , 4 H , S ; 5.4 , 1 H , q ; 4.85 - 4.35 , 4 H , m ; 1.9-0.8 , 10 H , m .

(v) 严格地按照实例 G 步骤 (iii) , (iv) , (v) 所述方法, 及相应中间体的分离, 鉴定的方法, 可将 3-〔 1- (4-碘苯甲酰氧基) 乙基) - 3-正-丙基氧杂环丁烷转变成 1- (4-乙炔基苯基) - 3-甲基-4-丙基-2,6,7-三噁二环 [2,2,2] 辛酰。气-液色谱 (g.l.c.) ; 最终产物在 OV-17 , 240° , 产生单峰。

实例 I

4-特丁基-3-氰基-1(4-乙炔基苯基)-2,6,7-三噁
二环〔2,2,2〕辛烷

(I) 在氮气流下; 将3-特丁基-3-羟甲基氧杂环丁烷己烷脞
(2.9克)的二氯甲烷(10毫升)溶液, 加到搅拌着的氯铬酸吡啶
(6.5克)的无水二氯甲烷(50毫升)溶液中。混合物搅拌过夜,
加入无水乙醚(100毫升)。混合物经过硅粉柱(column of
Fluorisil)过滤。再用乙醚(2×50毫升)洗涤该柱, 减压蒸
发合并的滤液, 得到3-特丁基-3-甲酰基-氧杂环丁烷(2.3克)
(2.3克), 为无色的固体。

核磁共振谱(NMR)如下; ^1H (CDCl_3 为溶剂, 以TMS为
内标, 化学位移ppm, 积分, 峰数):

9.90, 1H, s; 4.70—4.40(4H, q); 1.05, 9H,
s。

(II) 在氮气流下, 将氰化钠(1.25克)的水(1.0毫升)溶液加
到搅拌着的3-特丁基-3-甲酰基氧杂环丁烷(1.0克)和4-碘
苯甲酰氯(2.6克)的无水乙醚(35毫升)溶液中。将该混合物搅
拌过夜, 将混合物倒入水(50毫升)中, 用乙醚提取水混合物, 用
无水硫酸钠干燥醚提取液, 减压蒸发。在用三乙胺预处理过的二氧化
硅上层析分离残余物, 用1:3的己烷:氯仿洗脱, 得到3-特丁基
-3-(氰基-羟甲基)氧杂环丁烷的4-碘苯甲酸酯(2.54克),
为无色固体。

核磁共振谱(NMR)如下: ^1H (CDCl_3 为溶剂, 以TMS为
内标, 化学位移ppm, 积分, 峰数):

7.90 - 7.70, 4H, q; 5.80, 1H, s; 4.80 - 4.60, 4H, m; 1.10, 9H, s。

用实例G所述的方法，由3-特丁基-3-(氰基-羟甲基)氧杂环丁烷的4-碘苯甲酸酯可以制得4-特丁基-3-氰基-1-[4-(2-三甲基硅乙炔基)-苯基]-2,6,7-三噁二环〔2.2.2〕辛烷。

在干燥氮气流下，将4-特丁基-3-氰基-1-[4-(2-三甲基硅乙炔)-苯基]-2,6,7-三噁二环〔2.2.2〕辛烷(1.3克)，无水碳酸钾和无水甲醇(125毫升)的混合物搅拌2小时。所得溶液减压蒸发。用乙醚溶解残余物，用水洗涤醚溶液，经无水硫酸钠干燥，并减压蒸发，在氧化铝上层析纯化残余物，用经氮饱和的己烷：二氯甲烷(4:1)洗脱，得到4-特丁基-3-氰基-1-(4-乙炔苯基)-2,6,7-三噁二环〔2.2.2〕辛烷(600毫升)，为淡黄色针状结晶。

按上述方法，由3-甲酰基-3-异丙基氧杂环丁烷和4-氰基苯甲酰氯，可以制得3-氰基-1-(4-氰基苯基)-4-异丙基-2,6,7-三噁二环〔2.2.2〕辛烷。

实例丁

1-(4-氰基苯基)-3-乙炔基-4-异丙基-2,6,7-三噁二环〔2.2.2〕辛烷。

1). 在0°，在氮气流下，将3-甲酰基-3-异丙基氧杂环丁烷氧己烷(2.56克)的无水二噁烷(10毫升)溶液，加到搅拌着的乙炔锂1,2-乙二胺复合物(2.76克)的无水二噁烷(25毫升)的混悬液中。使该混合物温热至室温，3小时后，核磁共振谱显示仍有

有3-甲酰基-3-异丙基氧杂环丁烷存在，再补加乙炔锂-1, 2-乙二胺复合物(3.0克)，连续搅拌过夜。将混合物倒入冰水中，用乙醚提取水混合物，用水洗涤醚液，经无水硫酸钠干燥，减压蒸发醚提取液，得到3-(1-羟基-丙-2-炔基)-3-异丙基氧杂环丁烷(0.8克)，为橙色油状物。

核磁共振谱(NMR)如下： ^1H (CDCl_3 ，为溶剂，以TMS为内标，化学位移ppm，积分，峰数)；

4.45, 1H, s; 4.70-4.40, 4H, m; 2.50, 1H, s; 2.5, 1H, m; 1.10-1.00, 6H, m。

按实例G所述方法，由3-(1-羟基-丙-2-炔基)-3-异丙基氧杂环丁烷和4-氰基苯甲酰氯，可以制得1-(4-氰基苯基)-3-乙炔基-4-异丙基-2, 6, 7-三噁二环[2.2.2]辛烷。

表1列出了实例中所述化合物的质谱，红外光谱，核磁共振谱的数据。

参考文献

1. S. M. McElvain and R. E. Stern J. Amer. Chem. Soc, 1955, 77, 4571
2. V. Gash J. Org. Chem, 1972, 37, 2197
3. S. M. McElvain and J. T. Venerable J. Amer. Chem. Soc, 1950, 72, 1661
4. J. P. Ferris, B. G. Wright and C. C. Crawford J. Org. Chem, 1965, 30, 2367

表1

编号	R ²	R	R ¹	m.p. (°C)	质 谱 化学离子化 M+1	红外光谱	实例方法
1.	4-氯苯基	乙基	甲基	48-50	269	1100(s), 1080(m), 1020(m)	A
2.	4-溴苯基	乙基	甲基	53-4	313 315	1105(s), 1080(w), 1020(s), 1005(w)	A
3.	环己基	乙基	甲基	油	241	1080(s), 1010(s), 975(m)	A
4.	4-氯苯基	乙基	乙基	73-4	283	1110(s), 1100(s), 1025(s), 1010(s)	B
5.	环己基	乙基	乙基	油	255	1080(s), 1020(s), 970(m)	B
6.	4-氯苯基	正丙基	甲基	39-41	283	1110(s), 1025(s), 1000(s)	A
7.	4-溴苯基	正丙基	甲基	40	327 329	1100(s), 1080(w), 1020(s), 1000(m)	A
8.	环己基	正丙基	甲基	油	255	1087(s), 1017(s), 975(m)	A
9.	4-氯苯基	异丙基	甲基	油	283	1100(s), 1075(w), 1020(s)	A
10.	环己基	异丙基	甲基	油	255	1090(w), 1055(m), 1020(s), 975(w)	

(续)

56

编号	R ²	R	R ¹	m.p. (°C)	质谱 化学离子化	红外光谱	实例 方法
11.	4-溴苯基	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	CH ₂ CH ₂ CH ₂	固体 43-46	325-327 M+1	1080(m), 1060(m), 1015(s), 970(s)	D
12.	环己基	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	CH ₂ CH ₂ CH ₂	43-46	253	1080(m), 1060(m), 1015(s), 970(s)	D
13.	4-溴苯基	环己基	甲基	固体	367 369		C
14.	4-溴苯基	特丁基	甲基	104-113	341 343	1085(m), 1060(w), 1010(s)	B
15.	4-溴苯基	特丁基	乙基	122-128	355 357	1090(m), 1060(w), 1020(s)	B
16.	环己基	环己基	甲基	55-56	295	1090(m), 1020(s),	C
17.	4-氯苯基	乙基	甲基 甲基 油		283	1105(s), 1080(w), 1025(s), 1000(s), 1140(s), 1100(s), 1025(s)	E
18.	4-氯苯基	特丁基	甲基	96-98	297	1025(s), 1000(s), 1140(s), 1100(s), 1025(s)	B
19.	4-溴苯基	正丙基	CH=CH ₂ 固体		339 341	1620(w), 1105(s), 1020(s)	B
20.	环己基	正丙基	三氟甲基	48-9	309	1170(s), 1140(s), 1090(m), 1030(s)	F

(续)

编号	R ²	R	R ¹	m.p. (°C)	质谱 化学离子化 M+1	红外光谱	实例 方法
21.	4-溴苯基	正丙基	三氟甲基	54-56	331, 383	1170(s), 1135(m), 1120(m), 1050(m), 1025(m)	F
22.	4-氯苯基	正丙基	三氟甲基	71-73	337	1170(s), 1140(m), 1120(m), 1045(s), 1020(s)	F
23.	4-溴苯基	环己基	三氟甲基	固体	421, 423	1180(s), 1145(s), 1115(s), 1045(m), 1025(s)	F
24.	4-氯苯基	环己基	三氟甲基	固体	377	1170(s), 1100(s), 1120(s)	F
25.	4-乙炔苯基	正丙基	三氟甲基	固体		3310(w) 1172(s), 1130(m), 1115(m)	G

(续)

58

编号	R ²	R	R ¹	m.p. (°C)	质 谱 化学离子化 M+1	红外光谱	实例 方法
26.	4-[2-(三甲基硅乙炔基)苯基	正丙基	三氟甲基	固体			G
27.	4-溴苯基	环己基	CH ₃ OCH ₂	固体	397 399	1100(s), 1020(s)	A
28.	4-碘苯基	正丙基	三氟甲基	固体		1180(s), 1145(s), 1120(s), 1025(s)	G
29.	4-乙炔苯基	正丙基	甲基	固体	273		H
30.	4-[2-(三甲基硅乙炔基)苯基	正丙基	甲基	固体	345		H

31.	4-碘苯基	正丙基	甲基	58-63	375	1110(s), 1020(s), 830(s)	H
32.	4-溴苯基	正丙基	甲基	甲基油	341, 343		E
33.	4-氯苯基	正丙基	甲基	甲基油	297	1100(s), 1027(s)	E
34.	环己基	正丙基	甲基	甲基油	269	1100(s), 1020(s).	E
35.	4-溴苯基	异丙基	正丙基	蜡状固体	355 357	1105(s), 1085(m), 1020(s)	A
36.	环己基	异丙基	正丙基	油	283	1050(m), 1020(s), 980(m)	A
37.	4-氯苯基	正丙基	三氯甲基	固体	328	2250(m), 1170(s), 1140(s), 1110(s), 1050(s), 1015(s),	G
38.	4-溴苯基	2-甲基-丙基	三氯甲基	固体	393, 395	1185(s), 1065(m), 1110(s), 1020(s),	F

- 2 -

烯基

(续)

8

编号	R ²	R	R ²	m.p. (°C)	质 谱	红外光谱	实例 方法
39.	环己基	2-甲基-丙 -2-烯基	三氟甲基	油	321 M+1	1660(w), 1165(s), 1120(m), 1085(m), 1030(m)	F
40.	环己基	环己基	三氟甲基	固体	349	1180(s), 1100(s), 1030(s)	F
41.	环己基	丙-2-烯基	三氟甲基	油	307	1650(w), 1180(s), 1140(m), 1090(m), 1030(m)	F
42.	4-溴苯 基	丙-2-烯基	三氟甲基	固体	379, 381	1650(w), 1180(s), 1140(m), 1110(s), 1020(s)	F
43.	环己基	特丁基	甲基	69-71		1055(s), 1025(s)	B

(续)

编号	R ²	R	R ¹	m.p. (°C)	质 谱 化学离子化 M + 1	红外光谱	实例 方法
44.	4-溴苯基	正丙基	乙基	固体	341 343	1105(s), 1032(s), 1020(s)	A
45.	环己基	正丙基	乙基	油	269	1090(m), 1062(m), 1020(s)	A
46.	4-溴苯基	异丙基	乙基	油状固体	341, 343	1110(m), 1020(s)	
47.	4-溴苯基	正丙基	甲氧基甲基	固体	357, 359	1110(m), 1020(s)	A
48.	环己基	正丙基	甲氧基甲基	油	285	1105(m), 1080(m), 1020(s)	A
49.	4-溴苯基	异丙基	甲氧基甲基	固体	357, 359	1140(m), 1100(s), 1000(s)	A
50.	环己基	异丙基	甲氧基甲基	油	285	1100(m), 1055(m), 1025(s)	A

(续)

82

编号	R ²	R	R ¹	m.p. (°C)	质谱 化学离子化 M+1	红外光谱	实例 方法
51.	4-溴苯基	正丁基	甲基		341, 343	1100(s), 1010(s), 990(m)	A
52.	4-氟苯基	正丁基	甲基		297	1095(s), 1015(s), 990(m)	A
53.	4-氰基苯基	异丙基	氰基	141-143	285		
54.	4-氰基苯基	异丙基	乙炔基	84-85	284		
55.	4-碘苯基	特丁基	氰基	155-157	400		
56.	4-[2-三甲基硅乙炔基]苯基	特丁基	氰基				

(续)

编号	R ²	R	R ¹	m.p. (°C)	质谱 化学离子化 M+1	红外光谱	实例 方法
57.	4-乙炔基 苯基	特丁基	氟基	123-125	298		
58.	4-溴- 3,5-二 氟苯基	正丙基	三氟甲基	固体	449 451		
59.	4-溴-3 -氟苯基	正丙基	三氟甲基	固体	415 417		
60.	4-溴苯基	正丁基	三氟甲基	50-52	395, 397	1155(s), 1125(m), 1100(m), 1005(s)	F
61.	4-碘苯基	正丁基	甲基	固体	389		H
62.	4-(2- 三甲基硅乙 炔基)-苯基	正丁基	甲基	固体	359		H

(续)

编号	R ²	R	R ¹	m.p. (°C)	质 谱 化学离子化 M + 1	红外光谱	实例 方法
63.	4-乙炔苯基	正丁基	甲基	固体	287		H
64.	环己基	特丁基	氰基	油			I
65.	4-溴苯基	正丙基	氰基	116-118			I
66.	4-碘苯基	正丙基	氰基	固体			I
67.	4-(2-三 甲基硅乙炔基) 苯基	正丙基	氰基	固体			I
68.	4-乙炔苯基	正丙基	氰基	固体			I

编号

核磁共振谱 [^1H 在 CDCl_3 , 以 TMS 为内标, 相对于 TMS 的化学位移 ppm.

质子数, 峰数. 偶合常数 Hz (如果有)]

1. 7.55, 2H, d, 8; 7.30, 2H, d, 8; 4.50-3.80, 5H, m; 1.70- 1.90, 5H, m; 0.95, 3H, t, 6.
2. 7.45, 4H, s; 4.4-4.0, 5H, m; 1.7-1.2, 5H, m; 0.9, 3H, t, 6
3. 4.00, 5H, m; 2.00-0.6, 19H, m
4. 7.50, 2H, d, 8; 7.30, 2H, d, 8; 4.1-3.8, 5H, m; 2.0-0.8, 10H, m
5. 3.90, 5H, m; 2.0-0.9, 21H, m
6. 7.40, 2H, d, 8; 7.65, 2H, d, 8; 4.4-3.9, 5H, m; 1.7-0.9, 10H, m
7. 7.40, 4H, s; 4.50-4.00, 5H, m; 1.40, 3H, d, 6; 1.30, 4H, m; 1.00, 3H, m
8. 4.25-3.6, 5H, m; 2.00-0.8, 21H, m
9. 7.50, 2H, d, 7; 7.25, 2H, d, 7; 4.5-4.00, 5H, m; 1.80-1.20, 4H, m; 0.95, 6H, d, 6.
10. 4.25, 1H, q, 6; 4.0, 4H, s; 2.00-0.8, 21H, m.
11. 7.40, 4H, s; 4.55, 1H, dd, 8, 3; 4.00, 4H, m; 2.20-0.90, 8H, m.
12. 4.35, 1H, dd, 7, 3; 3.80, 4H, m; 2.2-0.8, 19H, m.
13. 7.40, 4H, s; 4.55, 1H, q, 6; 4.15, 4H, s; 2.00-0.80, 14H, m.
14. 7.40, 4H, s; 4.60-4.00, 5H, m; 1.55, 3H, d, 6; 1.00, 9H, s.
15. 7.40, 4H, s; 4.40-4.00, 5H, m; 2.00, 2H, m; 1.20, 3H, t, 6; 1.00, 9H, s
16. 4.30, 1H, q, 6; 4.00, 4H, s, 2.20-0.80, 25H, m.
17. 7.45, 2H, d, 8; 7.20, 2H, d, 8; 4.40, 2H, q, 6; 4.00, 2H, m; 1.30, 8H, m; 0.90, 3H, m.
18. 7.40, 2H, d, 8; 7.20, 2H, d, 8; 4.80-3.80, 5H, m; 1.60, 3H, d, 7; 1.00, 9H, s
19. 7.50, 4H, s; 6.20-5.20, 1H, m; 4.60, 2H, m; 4.30-3.90, 5H, m; 1.40-0.70, 7H, m.
20. 4.60 - 3.60, 5H, m; 2.20 - 0.80, 18H, m.

质子数, 峰数. 偶合常数 Hz (如果有的话)]

21. 7.50, 4H, m; 4.80 - 3.80, 5H, m; 1.70 - 0.80, 7H, m.
22. 7.45, 2H, d, 8; 7.35, 2H, d, 8; 4.60 - 3.80, 5H, m; 1.60 - 0.80, 7H, m.
23. 7.50, 4H, s; 4.70, 1H, m; 4.20, 4H, m; 2.00 - 0.90, 11H, m.
24. 7.50, 2H, d, 8; 7.30, 2H, d, 8; 4.80, 1H, m; 4.30, 4H, m; 2.00 - 0.90, 11H, m.
25. 7.40, 4H, m; 4.70 - 3.80, 5H, m; 3.05, 1H, s; 1.50 - 0.80, 7H, m.
26. 7.50, 4H, m; 4.80 - 3.90, 5H, m; 1.60 - 0.80, 7H, m; 0.40, 9H, s.
27. 7.50, 4H, s; 4.80 - 3.50, 10H, m; 2.20 - 1.00, 11H, m.
28. 7.40, 2H, d, 8; 7.30, 2H, d, 8; 4.70 - 3.80, 5H, m; 1.40, 4H, m; 1.00, 3H, m.
29. 7.40, 4H, m; 4.5 - 3.8, 5H, m; 3.0, 1H, s; 1.3, 3H, d, 6; 1.3 - 0.7, 7H, m.
30. 7.45, 4H, m; 4.4 - 3.9, 5H, m; 1.4, 3H, d, 6; 1.4 - 0.8, 7H, m, 0.3, 9H, s
31. 7.70, 2H, d, 8; 7.30, 2H, d, 8; 4.5 - 3.9, 5H, m; 1.45, 3H, d, 6; 1.7 - 0.8, 7H, m.
32. 7.50, 4H, s; 4.50-3.50, 4H, m; 1.70-0.80; 13H, m.
33. 7.45, 2H, d, 8; 7.35, 2H, d, 8; 4.50-3.90, 4H, m; 1.50-1.10, 10H, m; 0.90, 3H, m.
34. 4.30-3.70, 4H, m; 2.00-1.00, 21H, m; 0.90, 3H, m.
35. 7.40, 4H, s; 4.40 - 4.00, 5H, m; 2.00 - 0.75, 14H, m.
36. 4.30 - 3.70, 5H, m; 2.20 - 0.70, 25H, m.
37. 7.65, 4H, s; 4.80 - 3.80, 5H, m; 1.75 - 0.80, 7H, m.
38. 7.50, 4H, s; 5.05, 1H, s; 4.80, 1H, s; 4.60 - 4.00, 5H, m; 2.30, 1H, d, 14; 2.20, 1H, d, 14; 1.75, 3H, s.
39. 4.95, 1H, s; 4.72, 1H, s; 4.40 - 3.70, 5H, m; 2.17, 1H, d, 14; 2.07, 1H, d, 14; 1.90 - 0.90, 14H, m.
40. 4.60 - 3.80, 5H, m; 2.00 - 0.80, 22H, m.
41. 5.65, 1H, m; 5.15, 2H, m; 4.60 - 3.75, 5H, m; 2.35 - 0.90, 13H, m.
42. 7.50, 4H, s; 5.65, 1H, m; 5.20, 2H, m; 4.60 - 4.00, 5H, m; 2.40 - 2.10, 2H, m.

编号

核磁共振谱 [^1H 在 CDCl_3 , 以 TMS 为内标, 相对于 TMS 的化学位移 PPm 。质子数, 峰数, 偶合常数 Hz (如果有的话)]

- 43 4.40-3.80, 5 H, m; 2.0-0.95, 23 H, m.
- 44 7.40, 4 H, s; 4.20-3.80, 5 H, m; 1.70, 2 H, m; 1.40-0.90, 10 H, m.
- 45 4.00-3.75, 5 H, m; 2.00-0.80, 23 H, m.
- 46 7.40, 4 H, s; 4.20, 5 H, m; 1.80, 3 H, m; 1.30, 3 H, m; 1.00, 6 H, d, 6
- 47 7.40, 4 H, s; 4.40-4.00, 5 H, m; 3.80, 2 H, d; 3.40, 3 H, s; 1.40, 4 H, m; 1.00, 3 H, m.
- 48 4.40-4.00, 5 H, m; 3.80, 2 H, d; 3.55, 3 H, s; 2.20-1.00, 18 H, m.
- 49 7.40, 4 H, s; 4.50, 1 H, m; 4.20, 4 H, s; 3.80, 2 H, d, (broad), 3.40, 3 H, s; 2.00, 1 H, m; 1.00, 6 H, dd.
- 50 4.30, 1 H, m; 4.00, 4 H, m; 3.65, 2 H, m; 3.40, 3 H, s; 2.00-0.80, 18 H, m
- 51 7.50, 4 H, s; 4.50-3.90, 5 H, m; 1.50-0.90, 12 H, m
- 52 7.60, 2 H, d, 7; 7.40, 2 H, d, 7; 4.50-3.90, 5 H, m; 1.50-0.90, 12 H, m.
- 53 7.65, 4 H, q; 5.05, 1 H, d; 4.40-4.10, 4 H, m; 1.95, 1 H, m; 1.0, 6 H, m.
- 54 7.75, 4 H, q; 5.00, 1 H, m; 4.40-4.00, 4 H, m; 2.55, 1 H, 2s; 1.90, 1 H, m; 0.95, 6 H, m.
- 55 7.70-7.30, 4 H, q; 4.95, 1 H, d; 4.50-4.00, 4 H, m; 1.05, 9 H, s.

- 56 7. 60-7. 40, 4 H, q; 4. 95, 1 H, d; 4. 50-4. 00, 4 H, m; 1. 00, 9 H, s; 0. 20, 9 H, s.
- 57 7. 60-7. 40, 4 H, q; 4. 95, 1 H, d; 4. 50-4. 00, 4 H, m; 3. 05, 1 H, s; 1. 05, 9 H, s.
- 58 7. 60, 2 H, s; 4. 50, 1 H, m; 4. 35, 1 Hm; 4. 10, 3 H, m; 1. 60-0. 85, 7 H, m.
- 59 7. 70, 1 H, d, 1. 5; 7. 60, 1 H, d, 7; 7. 35, 1 H, dd, 7, 1. 5; 4. 50, 1 H, m; 4. 35, 1 H, m; 4. 05, 3 H, m; 1. 60-0. 80, 7 H, m.
- 60 7. 50, 4 H, S. 4. 50, 1 H, M. 4. 35, 1 H, M. 4. 05, 3 H, M. 1. 50-0. 80, 7 H, M.
- 61 7. 70, 2 H, D. 7. 7. 40, 2 H, D. 7. 4. 60-4. 00, 5 H, M. 1. 80-0. 80, 12 H, M.
- 62 7. 55, 2 H, D. 7. 7. 45, 2 H, D. 7. 4. 40-3. 90, 5 H, M. 1. 40, 3 H, D. 6. 1. 30, 6 H, M. 0. 90, 3 H, T. 6. 0. 25, 9 H, S.
- 63 7. 55, 2 H, D. 7. 7. 50, 2 H, D. 7. 4. 35, 1 H, M. 4. 25-3. 95, 4 H, M. 3. 05, 1 H, S. 1. 50-1. 10, 9 H, M. 0. 95, 3 H, T, 7.
- 64 4. 75, 1 H, D. 4. 30-3. 75, 4 H, M. 1. 85-1. 50, 6 H, M. 1. 20-1. 00, 5 H, M. 0. 95, 9 H, S.
- 65 7. 45, 4 H, M. 4. 90, 1 H, D. 4. 40-4. 05, 4 H, M. 1. 45-1. 20, 4 H, M. 0. 95, 3 H, T.
- 66 7. 70, 2 H, D. 7. 30, 2 H, D. 4. 90, 1 H, D. 4. 35-4. 05, 4 H, M. 1. 45-1. 15, 4 H, M. 0. 95, 3 H, T.
- 67 7. 50, 2 H, D. 7. 45, 2 H, D. 4. 90, 1 H, D. 4. 40-4. 05, 4 H, M. 1. 50-1. 10, 4 H, M. 0. 95, 3 H, T. 0. 20, 9 H, S.
- 68 7. 50, 2 H, D. 7. 45, 2 H, D. 4. 95, 1 H, D. 4. 35-4. 05, 4 H, M. 3. 05, 1 H, S. 1. 45-1. 10, 4 H, M. 0. 95, 3 H, T.

生物活性

化合物号与表 I P. 41~44 所列化合物号相吻合。

A. 对家蝇的致死作用,

通过对受试昆虫局部施用试验化合物的丁酮溶液, 确定本发明化合物对未麻醉雌性蝇属家蝇 (WRL 种) 的作用。

与增效剂 [胡椒丁醚 (PB), 6 微克/每只昆虫] 一起局部施药, 确定试验化合物的活性。24 和 48 小时后, 测定死亡率。

下列化合物在低于 30 微克/蝇时是有效的;

1, 11, 12, 15, 16, 19, 20, 22, 37, 38,
40, 41, 42, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50,
17, 32, 33, 34。

下列化合物的有效剂量低于 1 微克/蝇,

6, 7, 8, 9, 10, 13, 14, 18, 21, 23, 24,
25, 26, 27, 29, 30。

B. 对德国小蠊的致死作用,

通过对受试昆虫局部施用试验化合物的丁酮溶液, 确定本发明化合物对未麻醉的雄性德国小蠊 (WRL 种) 的作用。

与增效剂 [胡椒丁醚 (PB), 10 微克/每只昆虫] 一起局部施用, 可确定试验化合物的活性, 24 和 48 小时后测定死亡率。

下列化合物的有效剂量低于 50 微克/昆虫:

1, 5, 11, 12, 13, 15, 18, 19, 20, 21, 23,
25, 26, 27, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42,
44, 48, 32, 33, 34。

下列化合物的有效剂量低于 5 微克/昆虫:

6, 7, 8, 9, 29, 30。

C. 对 *Sitophilus granarius* 的致死作用。

将化合物的丙酮溶液加到谷物中, 然后再让昆虫侵染之, 以此确定本发明化合物对 *S. granarius* 成虫的活性。6 天后, 测定死亡率。

下列化合物的有效浓度低于 200 ppm 丙酮溶液:

16, 18, 19, 20, 22, 23, 216, 27, 37,
41, 42, 43, 44, 32, 33, 34。

下列化合物的有效浓度低于 50 ppm 丙酮溶液:

6, 14, 15, 21, 25, 29。

D. 对致乏库蚊的致死作用。

将 0.5 毫升化合物的 OPD/二氯甲烷溶液直接喷洒, 确定本发明化合物对雌性库蚊成虫的作用, 24 小时后测定死亡率。

下列化合物的有效浓度低于 1.0%:

6, 12, 14, 15, 18, 19, 21, 22, 23, 24,
25, 26, 27, 37, 39, 41, 43, 44, 48,
50, 33。

下列化合物的有效浓度低于 0.1%:

29。

E. 对哺乳动物的毒性。

当给小鼠 (Charles River CDI) 口服时, 化合物 15 的 LD_{50} 大于 20 毫克/公斤体量。

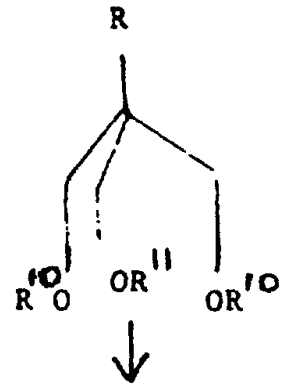
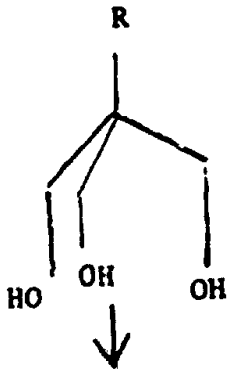
配 方

1. 乳油

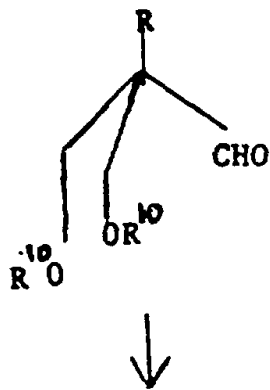
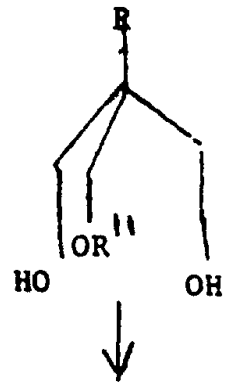
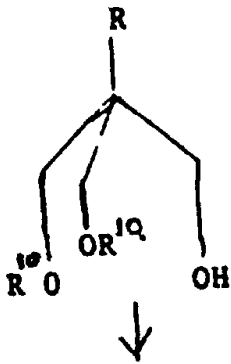
化合物 1 1	10. 00
Ethylan KEO	20. 00
二甲苯	67. 50
丁基化羟基苯甲醚	2. 50
	100. 00
2. 可湿性粉剂	
化合物 1 1	25. 0
活性白土 (Attapulgate)	69. 0
异丙基苯磺酸钠	0. 50
缩合萘磺酸钠盐	2. 50
丁基化羟基甲苯	2. 50
	100. 00
3. 粉剂	
化合物 1 1	0. 50
丁基化羟基苯甲醚	0. 10
滑石粉	99. 40
	100. 00
4. 毒饵	
化合物 1 1	40. 25
冰糖	59. 65
丁基化羟基甲苯	0. 10
	100. 00
5. 胶膜剂	
化合物 1 1	2. 5

树脂	5.0
丁基化羟基苯甲醚	0.5
高芳香石油溶剂	92.0
	100.00
6. 气溶胶	
化合物 1 1	0.30
丁基化羟基苯甲醚	0.10
1, 1, 1 - 三氯乙烷	4.00
无味煤油	15.60
Arcton 1 1 / 1 2 50 : 50 mix	80.00
	100.00
7. 喷雾剂	
化合物 1 1	0.1
丁基化羟基苯甲醚	0.1
二甲苯	10.0
无味煤油	89.8
	100.00
8. 强化喷雾剂	
化合物 1 1	0.1
胡椒丁醚	0.5
丁基化羟基苯甲醚	0.1
二甲苯	10.1
无味煤油	89.2
	100.00

圖解 1



保护一个或二个羟基



使保留的羟基转变成醛例如，使用氯铬酸吡啶鎓。

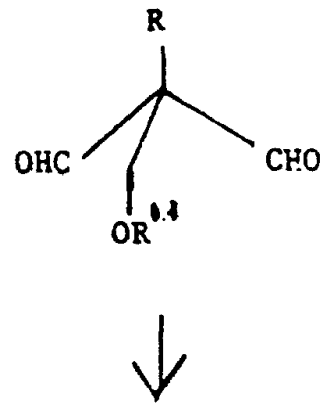
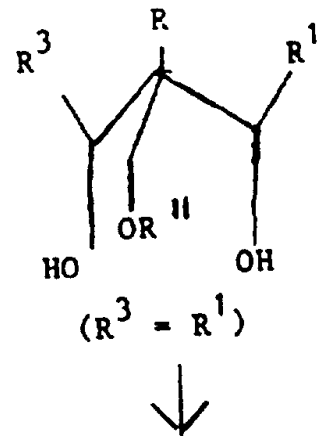
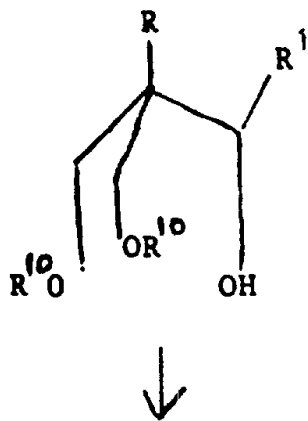


图 解 1

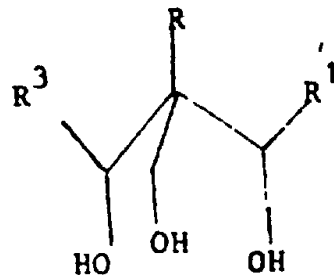
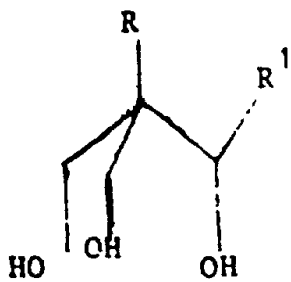
(续)

与格氏试剂

$R' MgI ta l$ 反应



羟基脱去保护



其中 R^{10} , R^{11} 是在不同条件下, 例如通过氢解和酸水解, 可以脱去的保护基, 两个 R^{10} 通常连起来形成异亚丙基, R^{11} 为苄基。

勘 误 表

文件名称	页	行	补 正 前	补 正 后
说明书	16	6	0.001	0.0001
		倒3	wrticae	urticae
	21	1	H ₂	H _Z
		4,15	原碳酸	原羧酸
		13	化合物分别	化合物开始分别
	23	18	H ₂	H _Z
	24	5,19	ou	ov
	25	13	原碳酸	原羧酸
	26	倒6	15毫升)	(5毫升)
		倒1	ou	ov
	36	13	磺苯	碘苯
	37	4	ou210, 200°	ov210, 220°
	41	14	(TR)	(IR)
	42	4	丁烷己烷箱	丁烷
		5	吡啶	吡啶箱
	43	倒7	实例丁	实例J
		倒3	氧己烷(2.56克)	(2.56克)
	59	倒7	一起部	一起局部
	64	4	R'Mglta1	R'MgHal
	权利要求书	2	3	原碳酸酯
9		1	式IV酯	式III酯

附 页

文件名称	页	行	补 正 前	补 正 后
说明书	17	1	A m o	A n o
	17	10	Ale rodes	Al eurodes
	17	倒4	<u>S P P</u>	S P P
	18	2	<u>S P P</u>	S P P
	18	4	<u>S P P</u>	S P P
	18	8	<u>S P P</u>	S P P
	18	9	<u>S P P</u>	S P P
	18	11	<u>S P P</u>	S P P
	18	13	<u>S P P</u>	S P P
	20	倒4	残余物用氯份	残余物用氯仿
	22	10	正丙基	正一丙基
	23	倒6	f	t
	25	倒6	特丁基	特一丁基
	25	倒4	2, 6, 7三	2, 6, 7—三
	25	倒2	特丁基	特一丁基
	25	倒2	三噁二二环	三噁二环
	26	12	回流混合物	回流该混合物
	27	倒6	-70℃	-70°
	31	13	并—1. 3	并—1, 3
	31	倒8	—3. 5	—3, 5
34	倒10	—1. 3	—1, 3	

附 页

文件名称	页	行	补 正 前	补 正 后
说明书	3 5	倒 11	— 2, 6, 7 β	— 2, 6, 7
	3 9	2	— 3—甲基—4— —基	— 3—甲基—4—丙 基
	3 9	8	油浴温变	油浴温度
	3 9	9	— 3—正丙基	— 3—正—丙基
	4 0	倒 1	核磁共振	核磁共振谱
	4 1	倒 2	辛酰	辛烷
	4 4	1	有 3—甲酰基	3—甲酰基
	4 4	3	用水洗涤醚液	用水洗涤醚溶液
	4 4	9	2. 5, 1 H, m;	2. 5, 1 H, s; 2. 10, 1 H, m;