

[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

[11] CN 86 1 06238 A

C07D 401/06
A01N 43/48
//(C07D 401/06,
235:00, 221:00)
(C07D 401/06,
221:00, 239:00)
(C07D 401/06,
243/00, 221:00)

CN 86 1 06238 A

[43] 公开日 1987年4月8日

[21] 申请号 86 1 06238

[22] 申请日 86.8.27

[30] 优先权

[32] 85.8.27 [33] 日本 [31] 186592/85

[71] 申请人 日本特殊农药制造株式会社

地址 日本东京中央区日本桥本町2丁目4番地

[72] 发明人 盐川统三 坪井真一 利部伸三
盛家晃一 伯恩德·巴斯纳

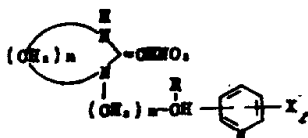
[74] 专利代理机构 中国专利代理有限公司
代理人 罗 宏

[54] 发明名称 新的硝基亚甲基衍生物

[57] 摘要

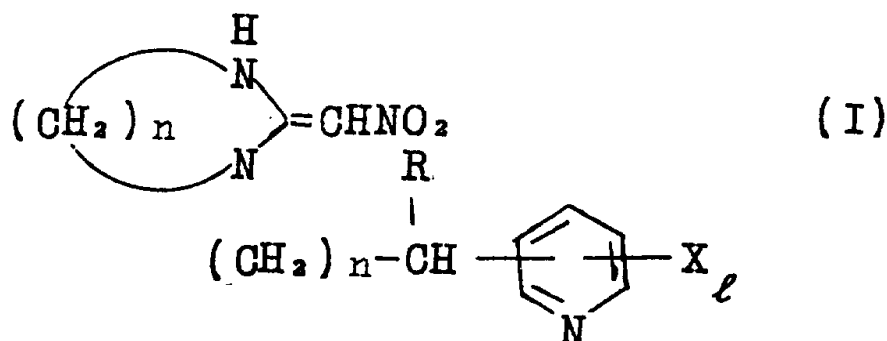
本发明提供了结构式(I)的新的硝基亚甲基衍生物,此新化合物用作杀虫剂。

其中R代表氢原子或烷基, X代表卤代烷基, 卤代烷氧基, 卤代烷硫基, 卤代烷基亚磺酰基, 卤代烷基磺酰基, 硝基, 氰基, 氰硫基, 卤代链烯基, 卤代炔基, 羟基, 烷氧羰基, 氨基, 酰基, 二烷基氨基, 酰基氨基或烷氧基, l代表1, 2或3, 条件是当l为1, 则X不代表烷氧基, 当l为2或3, 则不是所有的X代表烷氧基。m代表2, 3或4, 和n代表0或1。



8/1A 03/92/20-392

1) 结构式 (I) 的硝基亚甲基衍生物



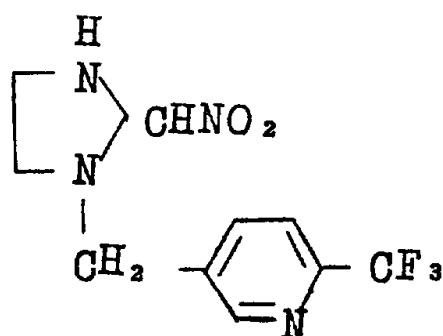
其中 R 代表氢原子或烷基，X 代表卤代烷基，卤代烷氧基，卤代烷硫基，卤代烷基亚磺酰基，卤代烷基磺酰基，硝基，氟基，氟硫基，卤代链烯基，卤代炔基，羟基，烷氧羰基，氨基，酰基，二烷氨基，酰基氨基或烷氧基， ℓ 代表 1, 2 或 3，条件是当 ℓ 为 1，则 X 不代表烷氧基，当 ℓ 为 2 或 3，则不是所有的取代基 X 代表烷氧基， m 代表 2, 3, 或 4，和 n 代表 0 或 1。

2) 按权利要求 1 的这些化合物，其中 R 为氢原子或具有 1~4 碳原子的烷基，X 为被氟、氯和/或溴取代的 $C_1 \sim C_4$ 烷基，被氟和/或氯取代的 $C_1 \sim C_4$ 烷氧基，被氟和/或氯取代的 $C_1 \sim C_4$ 烷硫基，被氟和/或氯取代的 $C_1 \sim C_4$ 烷基亚磺酰基，被氟和/或氯取代的 $C_1 \sim C_4$ 烷基磺酰基，硝基，氟基，氟硫基，被氟和/或氯取代的 $C_1 \sim C_3$ 链烯基，被氟和/或氯取代的 $C_2 \sim C_3$ 炔基，羟基，具有 $C_1 \sim C_2$ 烷基的烷氧羰基，氨基，乙酰基，具有 $C_1 \sim C_2$ 烷基的二烷氨基，乙酰氨基或甲氧基， ℓ 为 1 或 2，条件是当 ℓ 为 1，则 X 不代表甲氧基；当 ℓ 为 2，则不是所有取代基 X 代表甲氧基。 m 为 2 或 3，和 n 为 0。

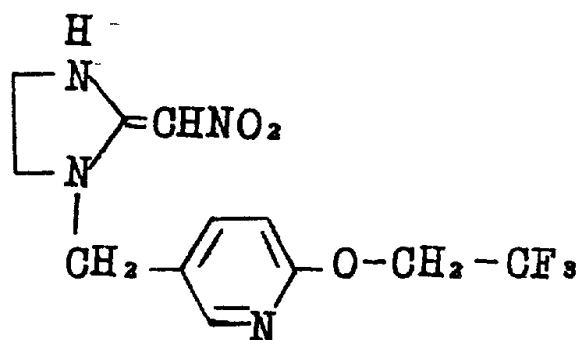
3) 按权利要求 1 的这些化合物，其中 R 为氢原子或甲基，X 为氟取代的 $C_1 \sim C_2$ 烷基，氟取代的 $C_1 \sim C_2$ 烷氧基，氟取代的 $C_1 \sim C_2$

烷硫基，氟取代的 $C_1 \sim C_2$ 烷基亚磺酰基，氟取代的 $C_1 \sim C_2$ 烷基磺酰基，硝基，氰基，氰硫基，氯取代的乙烯基，氟取代的炔丙基，氨基，甲氧羰基，氨基，乙酰基，二甲氨基或乙酰胺基， l 为 1 或 2， m 为 2 或 3，和 n 为 0。

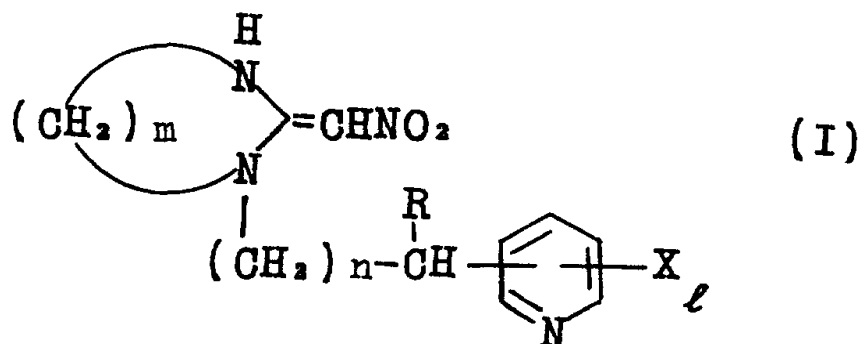
4) 按权利要求 1 至 3 的 1 - (2 - 三氟甲基 - 5 - 吡啶甲基 - 2 - (硝基亚甲基) 咪唑烷具有下列结构式



5) 按权利要求 1 到 3 的 1 - 2 - (2, 2, 2 - 三氟乙氧基) - 5 - 吡啶甲基 - 2 - (硝基亚甲基) 咪唑烷具有下列结构式

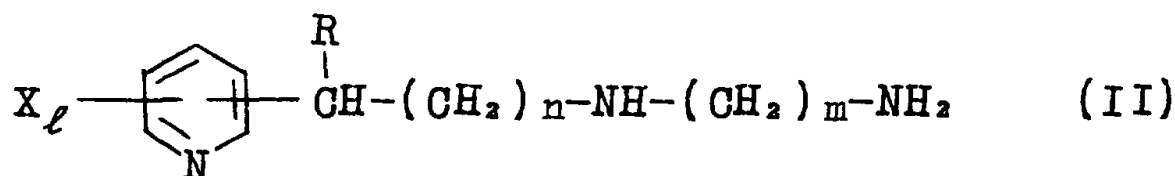


6) 由结构式 (I) 表示的硝基亚甲基衍生物的生产工艺

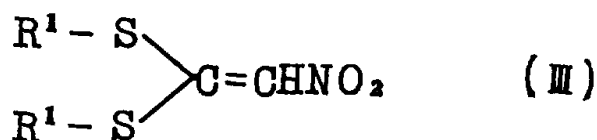


其中 R 代表氢原子或烷基，X 代表卤代烷基，卤代烷氧基，卤代烷硫烷基，卤代烷基亚磺酰基，卤代烷基磺酰基，硝基，氰基，氰硫基，卤代链烯基，卤代炔基，羟基，烷氧羰基，氨基，酰基，二烷基氨基，酰基氨基或烷氧基， ℓ 代表 1, 2 或 3，条件是当 ℓ 为 1，则 X 不代表烷氧基；当 ℓ 为 2 或 3，则不是所有的取代基 X 代表烷氧基， m 代表 2, 3 或 4，和 n 代表 0 或 1。

其特征在于结构式 (II) 的化合物与结构式 (III) 的化合物在惰性溶剂剂存在下反应。

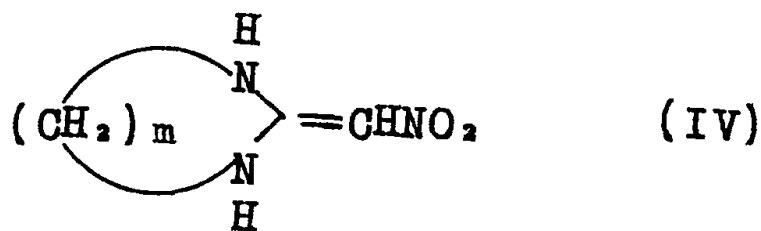


其中 R, X, ℓ , m 和 n 的含意如上述。

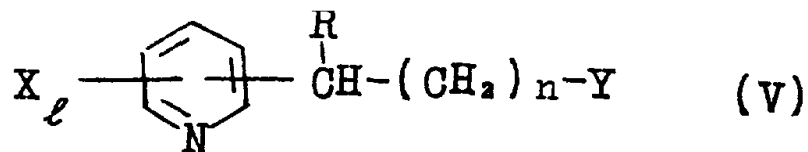


其中 R^1 代表低级烷基或苄基，或二个 R^1 基团一起可代表至少有 2 个碳原子的低级亚烷基，并可与相邻的硫原子一起形成一个环。
或

结构式 (IV) 的化合物与结构式 (V) 的化合物在惰性溶剂存在下，适当时可在碱存在下反应。



其中 m 的含意如上述。



其中 R, X, ℓ 和 n 的含意如上述, Y 代表卤原子或 $-\text{OSO}_2\text{R}''$ 基团, 其中 R'' 代表低级烷基或芳基。

7) 杀虫剂的配方, 其特征在于它们至少含有结构式 (I) 的一个硝基亚甲基衍生物。

8) 对抗害虫的方法, 其特征在于使用结构式 (I) 的硝基亚甲基衍生物作用于有害昆虫和/或它们的栖息地。

9) 使用结构式 (I) 的硝基亚甲基衍生物以对抗有害的昆虫。

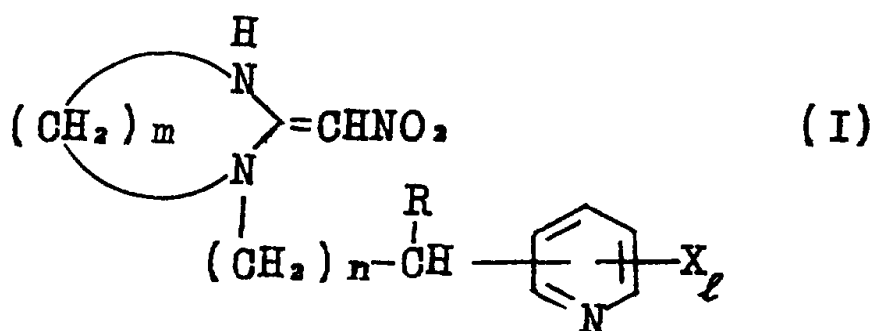
10) 结构式 (I) 的硝基亚甲基衍生物杀虫剂配方的制备工艺, 其特征在于它与分散剂和/或表面活性剂混合制得。

新的硝基亚甲基衍生物

本发明涉及新的硝基亚甲基衍生物、它们的生产工艺以及用作杀虫剂。

某些具有杀虫活性的硝基亚甲基衍生物已被公开。(见DE-OS NO 2, 514, 402)

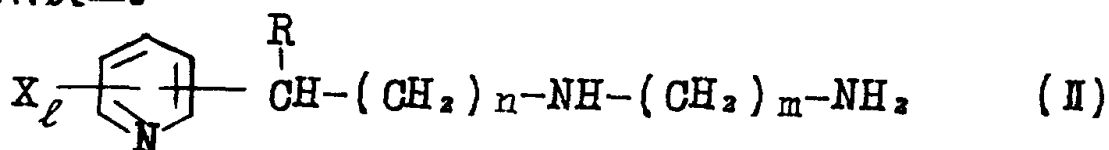
现已发现结构式(I)的新的硝基亚甲基衍生物



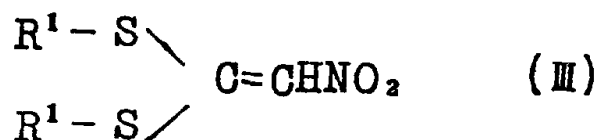
其中 R 代表氢原子或烷基, X 代表卤代烷基, 卤代烷氧基, 卤代烷硫基, 卤代烷基亚磺酰基, 卤代烷基磺酰基, 硝基, 氰基, 氰硫基, 卤代链烯基, 卤代炔基, 羟基, 烷氧羰基, 氨基, 酰基, 二烷基氨基, 酰基氨基或烷氧基, ℓ 代表 1, 2 或 3, 条件是当 ℓ 为 1, 则 X 不代表烷氧基; 当 ℓ 为 2 或 3, 则不是所有的取代基 X 代表烷氧基。m 代表 2, 3 或 4, n 代表 0 或 1。

结构式(I)化合物可经下列反应得到:

(a) 将结构式(II)的化合物与结构式(III)的化合物在惰性溶剂存在下进行反应。

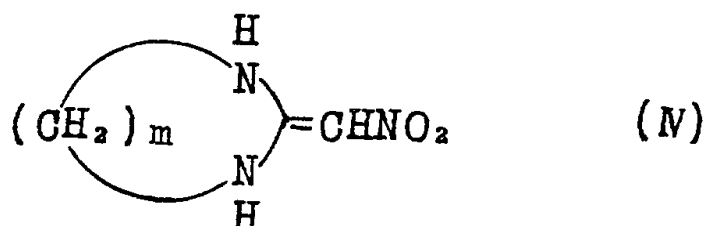


其中 R, X, ℓ , m 和 n 的含意如上述。

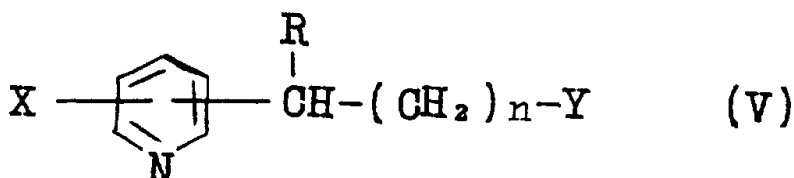


其中 R¹ 代表低级烷基或芳基，或二个 R¹ 基团一起可代表至少有 2 个碳原子的低级亚烷基，它可与相邻的硫原子一起形成一个环。
或

(b) 将结构式 (IV) 的化合物与结构式 (V) 的化合物在惰性溶剂存在下，适当时，也可在碱的存在下进行反应。



其中 m 的含意如上述。



其中 R, X, ℓ 和 n 的含意如上述，y 代表卤原子或结构式为 -OSO₂R'' 的基团，其中 R'' 代表低级烷基或芳基。

这些新的硝基亚甲基衍生物显示出强力的杀虫性质。

出人意外的是，本发明的硝基亚甲基衍生物要比前面所述的现有技术最相似的已知化合物显示出更强的和更加卓越的杀虫作用。

另外，本发明的硝基亚甲基衍生物对有害的昆虫还表现出显著的杀虫作用。特别是对具有半翅目昆虫特征的吸式虫，例如蚜虫，飞虱

和叶跳虫，这些害虫由于经过长期使用有机磷酸酯和氨基甲酸酯类杀虫剂已产生耐药性。

在本发明的结构式(I)的化合物中，最好的化合物是：其中R为氢原子或具有1~4碳原子的烷基，X为被氟、氯和/或溴取代的C₁~C₄烷基，被氟和/或氯取代的C₁~C₄烷氧基，被氟和/或氯取代的烷硫基，被氟和/或氯取代的C₁~C₄烷基亚磺酰基，被氟和/或氯取代的C₁~C₄烷基磺酰基，硝基，氰基，氰硫基，被氟和/或氯取代的C₂~C₃链烯基，被氟和/或氯取代的C₂~C₃炔基，羟基，具有C₁~C₂烷基的烷氧羰基，氨基，乙酰基，具有C₁~C₂烷基的二烷基氨基，乙酰胺基或甲氧基， l 为1或2，条件是当 l 为1，则X不代表甲氧基；当 l 为2，不是所有取代基X代表甲氧基。 m 为2或3，和 n 为0。

结构式(I)的特别好的化合物是：其中R为氢原子或甲基，X为氟取代的C₁~C₂烷基，氟取代的C₁~C₂烷氧基，氟取代的C₁~C₂烷硫基，氟取代的C₁~C₂烷基亚磺酰基，氟取代的C₁~C₂烷基磺酰基，硝基，氰基，氰硫基，氯取代的乙烯基，氟取代的炔丙基，羟基，甲氧羰基，氨基，乙酰基，二甲氨基或乙酰胺基， l 为1或2， m 为2或3，和 n 为0。

本发明特别提及下列一些化合物：

1 - (2 - 氟基 - 5 - 吡啶甲基) - 2 - (硝基亚甲基) 四氢嘧啶，

1 - (2 - 氟基 - 5 - 吡啶甲基) - 2 - (硝基亚甲基) 咪唑烷，

1 - (2 - 三氟甲基 - 5 - 吡啶甲基) - 2 - (硝基亚甲基) 咪唑烷，

1 - (2 - 三氟甲氧基 - 5 - 吡啶甲基) - 2 - (硝基亚甲基) 四氢嘧啶,

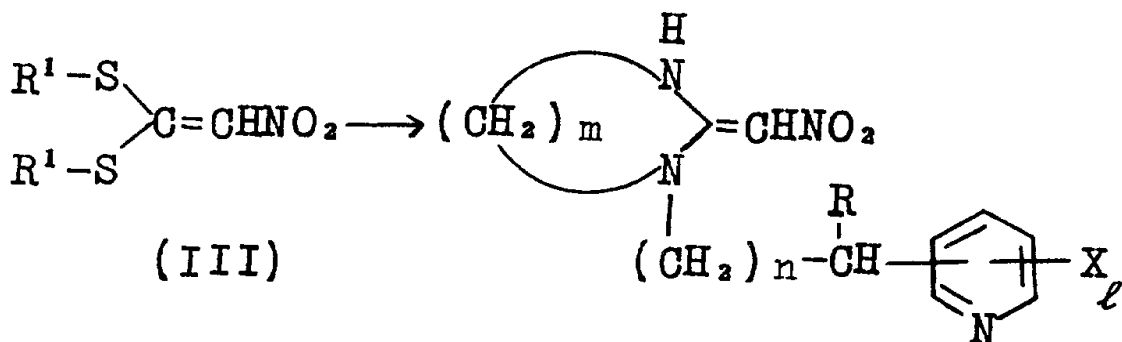
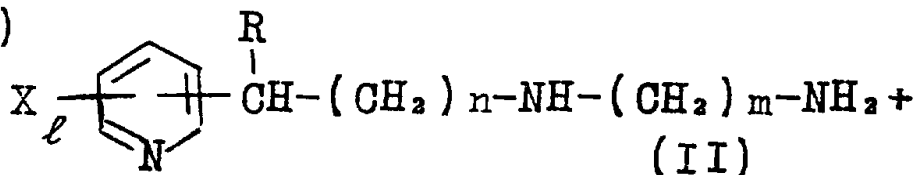
1 - (2 - 三氟甲氧基 - 5 - 吡啶甲基) - 2 - (硝基亚甲基) 咪唑烷,

1 - (2 - 三氟甲硫基 - 5 - 吡啶甲基) - 2 - (硝基亚甲基) 咪唑烷, 和

1 - (2 - 硝基 - 5 - 吡啶甲基) - 2 - (硝基亚甲基) 四氢嘧啶。

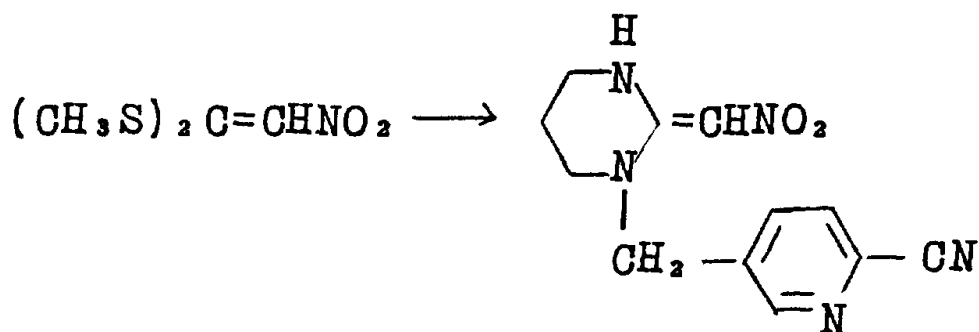
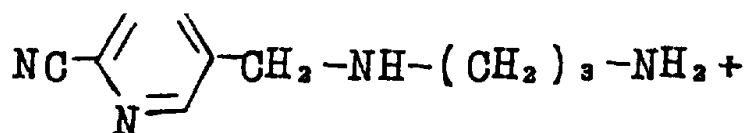
本发明的结构式 (I) 的化合物可通过下列一般工艺来生产。

工艺 a)

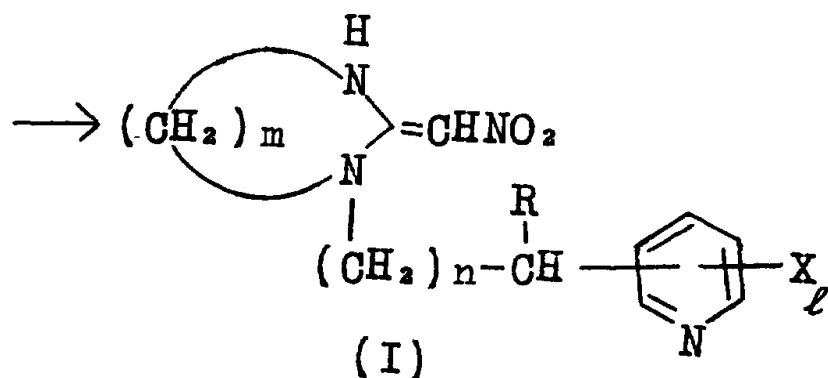
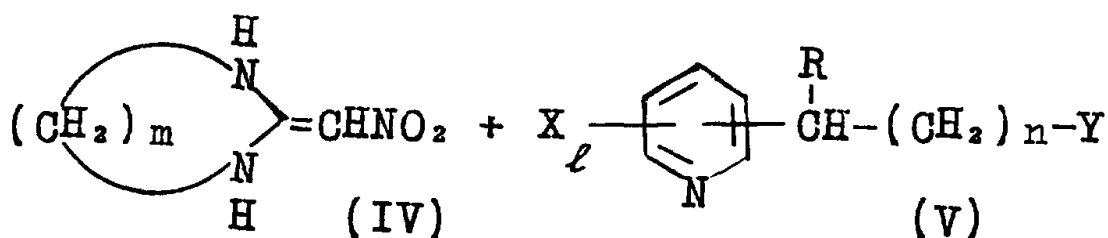


(式中, R, X, ℓ , m, n 和 R¹ 的含意如上述。)

例如, 如果在上面工艺中用 N - (2 - 氟基 - 5 - 吡啶甲基) 三亚甲基二胺和 1 - 硝基 - 2, 2 - 双 (甲硫基) 亚乙基作起始原料, 此反应由下列反应图表示。

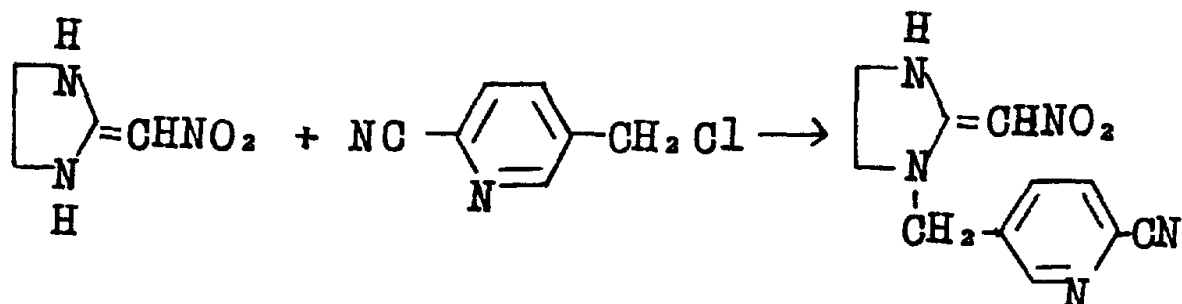


工艺 b)



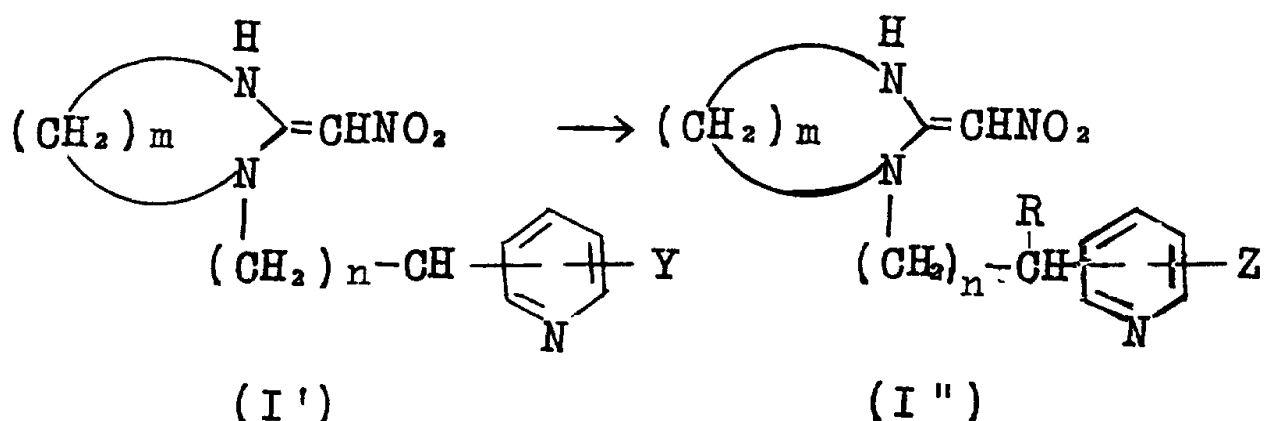
(式中, R, X, ℓ, m, n 和 y 的含意如上述。)

如果在工艺 b) 中用 2-硝基亚甲基咪唑烷和 2-氰基-5-吡啶甲基氯化物作起始原料, 此反应由下面的反应图表示。



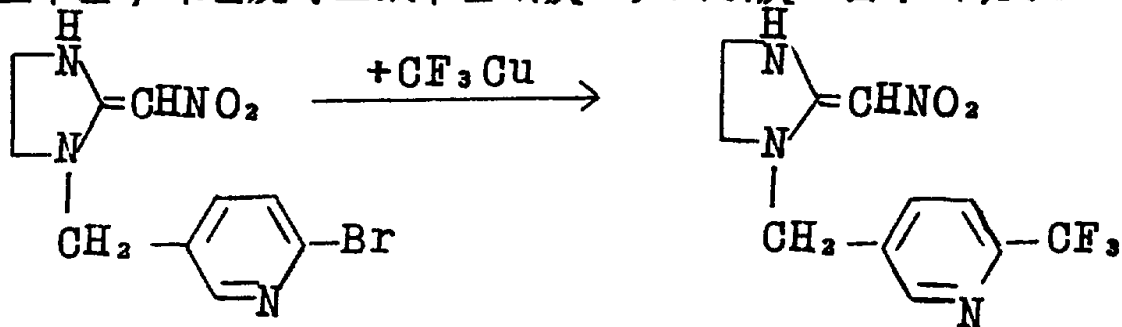
除工艺 a) 和 b) 外, 结构式 (I) 的这些化合物还可通过下面另一个工艺 c) 来生产。其中 X 为卤代烷基, 卤代烷氧基或卤代烷硫基, l 为 1。

工艺 c)



(式中, R, m 和 n 的含意如上述; y 代表卤原子; Z 代表卤代烷基, 卤代烷氧基或卤代烷硫基。)

如果在上面工艺中将 1 - (2 - 溴 - 5 - 吡啶甲基) - 2 - (硝基亚甲基) 咪唑烷与三氟甲基铜反应, 则该反应由下图表示。



在工艺 c) 中的结构式 (I') 的化合物已在日本专利申请 NO. 72, 966/1984 和 132, 943/1984 中阐明, 其申请人与本发同为同一申请人。

例如, 如上所述的工艺 c) 中, 结构式 (I') 的卤素取代化合物与三氟甲铜通过加热可变为三氟甲基取代产物 (应用日本公开专利

NO 22, 371/1979所述的方法和日本化学会第50次春季会议预先印刷的出版物989页的方法)。

此卤代烷氧基或卤代烷硫基-取代产物能容易地由卤素取代的化合物(I')与卤代醇盐或卤代烷基硫醇盐反应来生产。

在工艺a)中,作为起始原料的结构式(II)的化合物指的是根据前面所说的R, X, ℓ , m和n的含意的化合物,而最好是, R, X, ℓ , m和n与上面所给出的最好的含意相同。

相当于结构式(II)的这些化合物在本发明申请的提出日期以前是未知的。其特指的实例包括

N-(2-氟甲氧基-5-吡啶甲基)-,

N-(2-二氟甲氧基-5-吡啶甲基)-,

N-(2-三氟甲氧基-5-吡啶甲基)-,

N-[1-(2-三氟甲氧基-5-吡啶基)乙基]-,

N-[2-(2-氟乙氧基)-5-吡啶甲基]-,

N-[2-(2-氯乙氧基)-5-吡啶甲基]-,

N-[2-(2-溴乙氧基)-5-吡啶甲基]-,

N-[2-(2,2,2-三氟乙氧基)-5-吡啶甲基]-,

N-[2-(1,1,2,2-四氟乙氧基)-5-吡啶甲基]-,

N-[2-(1,1,1,3,3,3-六氟-2-丙氧基)-5-吡啶甲基]-,

N-(2-二氟甲硫基-5-吡啶甲基)-,

N-(2-三氟甲硫基-5-吡啶甲基)-,

N-[2-(2,2,2-三氟乙硫基)-5-吡啶甲基]-,

N-(5-三氟甲硫基-2-吡啶硫基)-,

N - [2 - (2 - 氟乙硫基) - 5 - 吡啶甲基] - ,
 N - (2 - 硝基 - 5 - 吡啶甲基) - ,
 N - (3 - 甲氧基 - 2 - 硝基 - 6 - 吡啶甲基) - ,
 N - (2 - 氟基 - 5 - 吡啶甲基) - ,
 N - (2 - 氟硫基 - 5 - 吡啶甲基) - ,
 N - [1 - (2 - 氟基 - 5 - 吡啶基) 乙基] - ,
 N - (2 - 羟基 - 5 - 吡啶甲基) - ,
 N - (2 - 甲氧羰基 - 5 - 吡啶甲基) - ,
 N - (5 - 甲氧羰基 - 2 - 吡啶甲基) - ,
 N - (2 - 乙氧羰基 - 5 - 吡啶甲基) - ,
 N - [2 - (2 , 2 - 二氯乙烯基) - 5 - 吡啶甲基] - ,
 N - [2 - (3 - 氟炔丙基) - 5 - 吡啶甲基] - ,
 N - (2 - 氨基 - 5 - 吡啶甲基) - ,
 N - (2 - 二甲氨基 - 5 - 吡啶甲基) - ,
 N - (2 - 乙酰基 - 5 - 吡啶甲基) - ,
 N - (2 - 乙酰胺基 - 5 - 吡啶甲基) - ,
 N - (2 - 三氟甲基磺酰基 - 5 - 吡啶甲基) - ,
 N - (2 - 三氟甲基亚磺酰基 - 5 - 吡啶甲基) - ,
 N - (2 - 氟甲基 - 5 - 吡啶甲基) - ,
 N - (2 - 二氟甲基 - 5 - 吡啶甲基) - ,
 N - (2 - 三氟甲基 - 5 - 吡啶甲基) - ,
 N - (2 - 氯二氟甲基 - 5 - 吡啶甲基) - ,
 N - [1 - (2 - 三氟甲基 - 5 - 吡啶) 乙基] - ,
 N - (2 - 溴二氟甲基 - 5 - 吡啶甲基) - ,

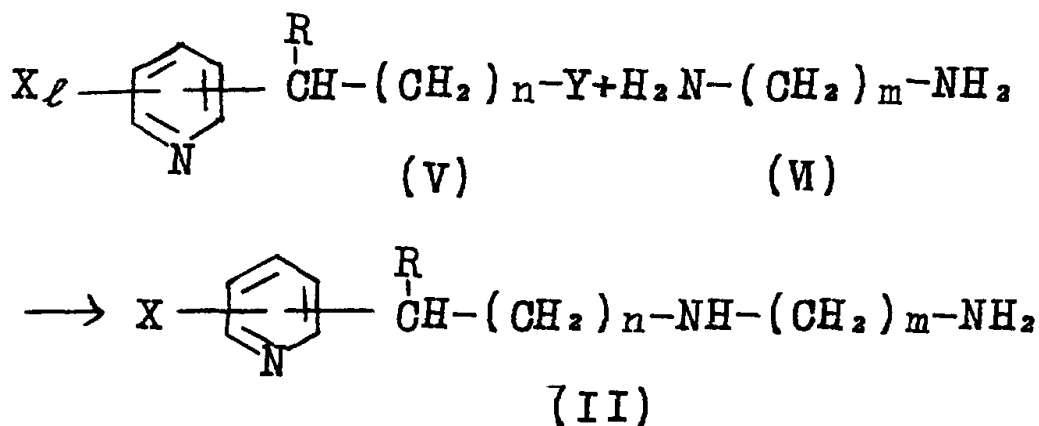
$N - (5 - \text{三氟甲基} - 2 - \text{吡啶甲基}) -$ ，
 $N - [2 - (2 - \text{氟乙基}) - 5 - \text{吡啶甲基}] -$ ，
 $N - [2 - (2 - \text{氯乙基}) - 5 - \text{吡啶甲基}] -$ ，
 $N - [2 - (2, 2, 2 - \text{三氟乙基}) - 5 - \text{吡啶甲基}] -$ ，
 $N - [2 - (1, 1, 2, 2 - \text{四氟乙基}) - 5 - \text{吡啶甲基}] -$ ，
 $N - [2 - (1, 1, 2, 2, 2 - \text{五氟乙基}) - 5 - \text{吡啶甲基}] -$ ，

和

$N - (3 - \text{甲氧基} - 2 - \text{硝基} - 6 - \text{吡啶甲基}) -$ 亚乙基二胺和
 三亚甲基二胺。

上面所列举的通式 (II) 的亚乙基二胺类和三亚乙基二胺类可通过下列的工艺来生产。

工艺 α)



(式中, R, X, ℓ , m, n 和 y 的含意如上述。)

在工艺 α) 中作为起始原料的结构式 (V) 的化合物与将在下面详述的工艺 b) 中作为起始原料的是同一化合物。

结构式 (VI) 的化合物在 DE-OS NO. 2, 732, 660 和法国专利 NO. 1, 499, 785 中已阐述。其特指例子是亚乙基二胺和三亚甲基二

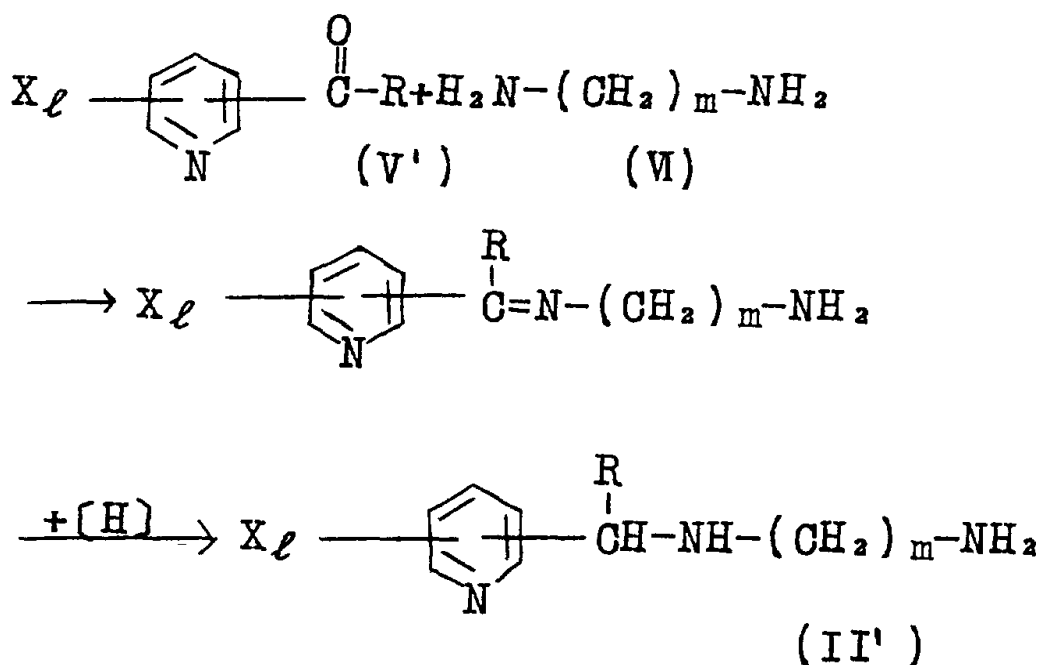
胺（也就是1, 3-二氨基丙烷）。

在工艺 α)的实施中, 所需的结构式(II)的化合物可容易地通过将下面详述的工艺a)中所列举的惰性溶剂中进行反应而得到。

工艺 α)可通过用过量摩尔比的反应容易地进行, 例如, 用约5摩尔通式(V)的化合物与1摩尔通式(V')的化合物通常在0~50℃温度下进行反应。

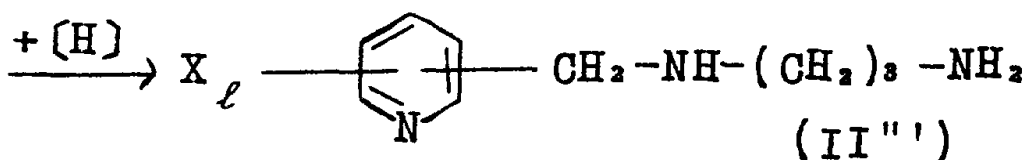
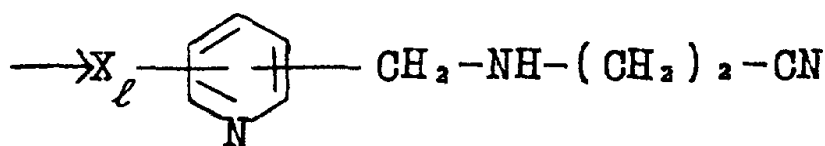
结构式(II)中n为0的化合物也可通过下列另一个工艺来生产。

工艺 β)



(式中, X, R, ℓ 和 m 的含意如上述。)

在工艺 β)中, 结构式(V')的大多数化合物已在日本专利申请NO.18628/1985中阐述, 其申请人为本发明同一申请人, 其中一些化合物已在J.Med.Chem.13卷1124~1130页中阐述。通常, 这些取代的吡啶醛可通过J.Org.Chem.26卷4912~4914页所述的已知方法来合成, 或利用相应的吡啶羧酸或其衍生物经还原反应转变成醛(Org.Reaction 8卷218~257页)。按工艺

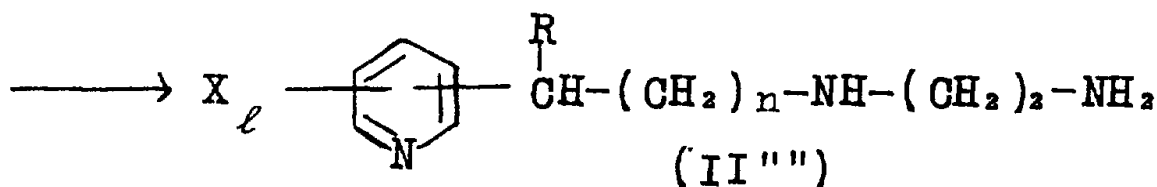
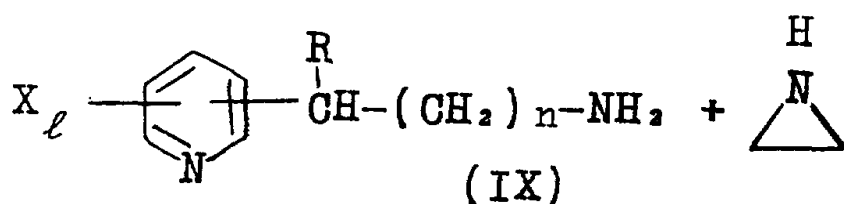


(式中, X 和 ℓ 的含意如上述)

如上图所示, 结构式 (II''') 的化合物可通过丙烯腈与结构式 (VII) 的化合物的加成反应, 然后用与工艺 β) 中的相同方法将加成物还原。

结构式 (II) 中 m 为 2 的化合物也可用下面另一工艺来生产。

工艺 ϵ)



(式中, R, X, ℓ 和 n 的含意如上述。)

如上图所示, 结构式 (II''') 的化合物可由结构式 (IX) 的吡啶烷基胺与氮丙啶反应来合成。

在工艺 a) 中式 (III) 的化合物作为起始原料是已知的, 例如在 Chem. Ber. 100 卷, 591~604 页已阐述。其特指实例包括

- 1-硝基-2, 2-双(甲硫基)乙烯,
- 1-硝基-2, 2-双(乙硫基)乙烯,
- 1-硝基-2, 2-双(苄硫基)乙烯, 和

2-硝基亚甲基-1, 3-二硫戊环。

在工艺b)中作为起始原料的结构式(N)的化合物指的是m具上述含意的化合物,最好是m与上述的最好含意相同。

结构式(N)的化合物,例如已在chem. Ber. 100卷, 591 ~ 604页中阐述。其特指的例子是2-硝基亚甲基咪唑烷和2-硝基亚甲基四氢嘧啶。

在工艺b)中作为起始原料的结构式(V)的化合物指的是R, X, l, n和y具有上述含意的化合物,最好是R, X, l和n与上述的最好含意相同。y代表氯原子或溴原子。

按本发明作为起始原料的结构式(V)的化合物可用已知的方法来合成。

结构式(V)的化合物的特指例子包括

2-氟甲氧基-5-吡啶甲基-,

2-二氟甲氧基-5-吡啶甲基-,

2-三氟甲氧基-5-吡啶甲基-,

1-(2-三氟甲氧基-5-吡啶基)乙基-,

2-(2-氟乙氧基)-5-吡啶甲基-,

2-(2-氯乙氧基)-5-吡啶甲基-,

2-(2-溴乙氧基)-5-吡啶甲基-,

2-(2, 2, 2-三氟乙氧基)-5-吡啶甲基-,

2-(1, 1, 2, 2-四氟乙氧基)-5-吡啶甲基-,

2-(1, 1, 1, 3, 3, 3-六氟-2-丙氧基)-5-吡啶甲基-,

2-二氟甲硫基-5-吡啶甲基-,

2 - 三氟甲硫基 - 5 - 吡啶甲基 - ，
2 - (2, 2, 2 - 三氟甲硫基) - 5 - 吡啶甲基 - ，
5 - 三氟甲硫基 - 2 - 吡啶硫基 - ，
2 - (2 - 氟乙硫基) - 5 - 吡啶甲基 - ，
2 - 硝基 - 5 - 吡啶甲基 - ，
3 - 甲氧基 - 2 - 硝基 - 6 - 吡啶甲基 - ，
2 - 氟基 - 5 - 吡啶甲基 - ，
1 - (2 - 氟基 - 5 - 吡啶基) 乙基 - ，
1 - (2 - 氟硫基 - 5 - 吡啶基) 甲基 - ，
2 - 羟基 - 5 - 吡啶甲基 - ，
2 - 甲氧羰基 - 5 - 吡啶甲基 - ，
5 - 甲氧羰基 - 2 - 吡啶甲基 - ，
2 - 乙氧羰基 - 5 - 吡啶甲基 - ，
2 - (2, 2 - 二氯乙烯基) - 5 - 吡啶甲基 - ，
2 - (3 - 氟炔丙基) - 5 - 吡啶甲基 - ，
2 - 氨基 - 5 - 吡啶甲基 - ，
2 - 二甲氨基 - 5 - 吡啶甲基 - ，
2 - 乙酰基 - 5 - 吡啶甲基 - ，
2 - 乙酰氨基 - 5 - 吡啶甲基 - ，
2 - 三氟甲基磺酰基 - 5 - 吡啶甲基 - ，
2 - 三氟甲基亚磺酰基 - 5 - 吡啶甲基 - ，
2 - 氟甲基 - 5 - 吡啶甲基 - ，
2 - 二氟甲基 - 5 - 吡啶甲基 - ，
2 - 三氟甲基 - 5 - 吡啶甲基 - ，

2-氯二氟甲基-5-吡啶甲基-,
1-(2-三氟甲基-5-吡啶基)乙基-,
2-溴二氟甲基-5-吡啶甲基-,
5-三氟甲基-2-吡啶甲基-,
2-(2-氟乙基)-5-吡啶甲基-,
2-(2-氯乙基)-5-吡啶甲基-,
2-(2,2,2-三氟乙基)-5-吡啶甲基-,
2-(1,1,2,2-四氟乙基)-5-吡啶甲基-,
2-(1,1,2,2,2-五氟乙基)-5-吡啶甲基-, 和
3-甲氧基-2-硝基-6-吡啶甲基-,
氯化物或-溴化物。

上面列举的氯化物可容易地用常用的氯化方法例如将相应的醇类与亚硫酸氯反应来合成。这些卤化物也可用侧链甲基与卤化剂例如N-溴代琥珀酰亚胺或N-氯代琥珀酰亚胺的卤化来合成。

某些三氟甲基-或三氟甲氧基-取代的吡啶甲基醇类已在 *J. Med. Chem.* 13 卷, 1124~1130 页阐述。5-三氟甲基-2-吡啶甲基醇可按这些合成技术即: 通过6-甲基烟酸与氢氟酸或四氟化硫反应得到2-甲基-5-三氟甲基吡啶, 再将其变成N-氧化物, 然后将该N-氧化物进行重排反应来制备。

这种反应也能应用于从5-甲基吡啶甲酸合成5-甲基-2-三氟甲基吡啶。所述的起始原料新的2-三氟甲基-5-吡啶甲基溴化物(或氯化物)可通过上述的5-甲基-2-三氟甲基吡啶与N-溴代琥珀酰亚胺或N-氯代琥珀酰亚胺反应使在5位上单一卤化甲基来合成。

2-三氟甲氧基-5-吡啶甲基溴化物(或氯化物)同样地可通过从2-羟基-5-甲基吡啶得到的5-甲基-2-三氟甲氧基吡啶,再与N-溴代琥珀酰亚胺或N-氯代琥珀酰亚胺反应而获得。

因为卤素在吡啶环的邻位是活泼的,例如6-卤代烷氧烟酸可通过6-氯代烟酸与过量的醇钠反应来合成。将产品进行还原可得到起始的2-卤代烷氧基-5-吡啶甲基醇。

另一方法是,这种卤代烷基取代的吡啶可直接通过甲基丁二烯与卤代烷腈例如三氟乙腈缩合反应来合成。例如,5-甲基-2-三氟甲基吡啶可从甲基丁二烯和三氟乙腈反应而得到(应用 J.A.C.S. 78卷, 978~979 页和 J.Org.Chem. 29 卷, 569~571 页所述的方法)。

关于卤代烷硫基-取代的吡啶类,例如起始的吡啶甲基氯化物(或溴化物)可通过将5-甲基吡啶-2-硫酮(如 Synth. Commun. 11卷, 273~280 页中所述)与合适的烷基化剂在碱存在下生成2-卤代烷硫基-5-甲基吡啶,再与N-溴代琥珀酰亚胺或N-氯代琥珀酰亚胺反应而得到。

硝基吡啶甲基溴化物可从硝基甲基吡啶和N-溴代琥珀酰亚胺来合成。例如,2-硝基-3-吡啶甲基溴化物是从3-甲基-2-硝基吡啶(J.Chem.Soc. 1966年 315~321 页)得到。利用这种反应可合成类似的吡啶甲基卤化物。关于氟基取代的吡啶烷基卤化物,例如2-氟基-5-羟甲基吡啶,是通过3-羟甲基吡啶-N-氧化物与三甲基硅烷基腈化物反应而得到(PCT Int. Appl. NO. 8, 301, 446)。然后用卤化剂处理得到吡啶甲基卤化物(Gazz. Chim. Ital., 105 卷, 1001~1009 页)。

在工艺 a) 的实施中, 所有的情性有机溶剂可作为合适的稀释剂应用。

这些稀释剂的例子包括水; 脂肪族的、脂环的和芳香族的烃类 (它们可任意被氯化), 例如己烷, 环己烷, 石油醚, 饱和轻汽油馏分, 苯, 甲苯, 二甲苯, 二氯甲烷, 氯仿, 四氯化碳, 氯化乙烯, 三氯乙烯和氯代苯; 醚类, 例如乙醚, 甲乙醚, 二异丙醚, 二丁基醚, 环氧丙烷, 二噁烷和四氢呋喃; 酮类, 例如丙酮, 甲乙酮, 甲基异丙基酮和甲基异丁基酮; 腈类, 例如乙腈, 丙腈和丙烯腈; 醇类, 例如甲醇, 乙醇, 异丙醇, 丁醇和乙二醇; 酯类, 例如乙酸乙酯和乙酸戊酯; 酰胺类, 例如二甲基甲酰胺和二甲基乙酰胺; 砜类和亚砜类, 例如二甲基亚砜和四氢噻吩砜; 和碱类, 例如吡啶。

上面的工艺可在很宽的温度范围内进行, 例如在约 -20°C 与混合物的沸点之间, 最好是在约 0°C 与约 100°C 之间。反应最好在常压下进行, 但也可在加压或减压下进行。

在进行上面的工艺中, 例如 1 摩尔结构式 (II) 的化合物和 1 到 1.2 摩尔, 最好是 1 到 1.1 摩尔结构式 (III) 的化合物在情性溶剂例如醇 (如甲醇或乙醇) 中反应, 直到硫醇停止产生。这样可得到所需的新的结构式 (I) 的化合物。

供工艺 b) 所用的合适稀释剂可以是上面工艺 a) 所列举的除水和醇类之外的所有的情性有机溶剂。此外, 氢化物类例如氢化钠和氢化钾可用作碱的例子。

工艺 b) 可在很宽的温度范围内进行, 例如在约 0°C 与约 100°C 之间的温度, 最好是在 10°C 与 50°C 之间。此反应最好是在常压下进行, 但也可在加压或减压条件下进行。

示准确的控制作用，而对农作物不引起任何植物性毒性。此外，本发明的化合物能用作控制和消灭广泛的害虫，包括吸式虫 (Sucking insects)，刺式虫 (biting insects) 和其它植物寄生虫，贮藏谷类的害虫和引起健康危害的害虫。

害虫的例子如下：

鞘翅目昆虫

绿豆象，

玉米象，

赤拟谷盗，

马铃薯瓢虫，

细胸叩头虫，

方头绿金龟，

马铃薯叶甲，

叶甲属的害虫，

叶甲属的害虫 (Diabrotica spp.)，

松天牛，

稻根象，

褐粉蠹。

鳞翅目昆虫

舞毒蛾，

天幕毛虫，

菜粉蝶，

斜纹夜蛾，

甘竺夜蛾，
二化螟，
玉米螟，
粉斑螟，
棉卷蛾，
栗子小卷蛾，
一种地老虎 (*Agrotis fucosa*)，
大蜡螟，
菜蛾，和
桔潜蛾。

半翅目昆虫
黑尾叶蝉，
稻褐飞虱，
康氏粉蚧，
矢尖蚧，
桃蚜，
苹蚜，
棉蚜，
萝卜蚜，
梨斑网蝽，
Nazara 属害虫，
臭虫，
温室白粉虱，和

虱属的害虫 (*Psylla* spp.),

直翅目昆虫

德国小蠊,

美国大蠊,

非洲蝼蛄, 和

亚洲飞蝗。

等翅目昆虫

Deucotermes speratus , 和

家白蚁。

双翅目昆虫

家蝇,

埃及伊蚊,

种蝇,

库蚊,

中华按蚊, 和

三带喙库蚊。

在兽药领域内, 本发明的新化合物对各种有害的动物寄生虫 (内和外寄生物) 例如虱类, 昆虫类, 蠕虫类有效。这种动物寄生虫的例子是昆虫类例如蛾属害虫, 蝇属害虫, 羽虱属害虫, 蝽属害虫, 和犬栉首蚤。

在本发明中, 对所有这些害虫具有杀虫活性的物质有时叫做杀虫

剂。

这些活性化合物可做成常规的制剂，例如溶液剂，乳剂，混悬剂，粉剂，泡沫剂，糊剂，颗粒剂，气雾剂，用活性物质浸渍的天然的和合成的材料，在多聚物中的微胶囊，用于种子的包衣复方，和与燃烧装置一块使用的制剂，例如烟熏药筒，烟熏罐和烟熏盘，以及ULV冷雾 (Cold mist) 和热雾 (Warm mist) 制剂。

这些制剂可用已知的方法生产，例如，将活性化合物与扩充剂混合，这些扩充剂就是液体的或液化气的或固体的稀释剂或载体，并可任意选用表面活性剂即乳化剂和/或分散剂和/或泡沫形成剂。例如在用水作扩充剂时，有机溶剂也可用作助剂。

用液体溶剂作稀释剂或载体时，基本上是合适的，如：芳香烃类，例如二甲苯，甲苯或烷基苯；氯化的芳香或氯化的脂肪烃类，例如氯苯，氯乙烯或二氯甲烷；脂肪烃类，例如环己烷或石蜡，例如矿物油馏分；醇类，例如丁醇或乙二醇以及它们的醚和脂类；酮类，例如丙酮，甲乙酮，甲基异丁基酮或环己酮；或不常用的极性溶剂，例如二甲基甲酰胺和二甲基亚砷，以及水。

就液化气的稀释剂或载体来说，指的是在常温常压下将成为气体的液体，例如气溶胶推进剂，如卤化的烃类以及丁烷，丙烷，氮气和二氧化碳。

固体载体可用地面天然的矿物质，例如高岭土，粘土，滑石，白垩，石英，活性白土，蒙脱土，或硅藻土，和地面合成的矿物质，例如高度分散的硅酸，氧化铝和硅酸盐。供颗粒用的固体载体是碾碎的和分级的天然岩石，例如方解石，大理石，浮石，海泡石和白云石，以及无机和有机粗粉合成的颗粒，和有机材料例如锯木屑，椰子壳，

玉米棒子和烟草梗的颗粒等。

非离子的和阴离子的乳化剂可用作乳化剂和/或泡沫形成剂，例如聚氧乙烯-脂肪酸酯类，聚氧乙烯-脂肪醇醚类，例如烷芳基聚乙二醇醚类，烷基磺酸酯类，烷基硫酸酯类，芳基磺酸酯类以及白蛋白水解产物。分散剂包括，例如木质素亚硫酸盐废液和甲基纤维素。

在制剂中可以用粘合剂，例如羧甲基纤维素和以粉末，颗粒或乳液形式的天然和合成的多聚物，例如阿拉伯胶，聚乙烯基醇和聚乙烯醋酸酯。

可以用着色剂例如无机染料，如氧化铁，氧化钛和普鲁士蓝；有机染料，如茜素染料，偶氮染料或金属钛菁染料；和用痕量营养剂，如铁，锰，硼，铜，钴，钼和锌的盐等。

这些制剂通常含0.1~95%按重量计的活性化合物，最好是含0.5~90%。

本发明的这些活性化合物可与其他活性化合物制成一种混合物存在于它们的商品制剂中或从这些制剂制备的使用剂型中，这些其他的活性化合物为杀虫剂，食饵，杀菌剂，杀螨剂，杀线虫剂，杀真菌剂，生长控制剂或除莠剂等。杀虫剂包括，例如磷酸酯类，氨基甲酸酯类，羧酸酯类，氯化烃类，苯基脲类，以及由微生物产生的物质。

此外，本发明的这些活性化合物也可与增效剂制成一种混合物存在于它们的商品制剂中或从这些制剂制备的使用剂型中。增效剂是提高活性化合物作用的化合物，由于活性化合物本身有活性，也可不必加增效剂。

从商品制剂制成使用剂型中的活性化合物的浓度可在广阔的范围变动。使用剂型中的活性化合物的浓度可从0.0000001到100%

(按活性化合物重量计)，最好在0.0001与1%之间。

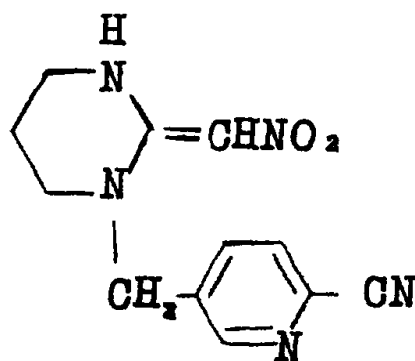
这些化合物被制成合适的可用的剂型，用常规的方法来使用。

当用以对抗卫生害虫和贮藏产品的害虫时，这些活性化合物的显著优点是，它们在木材和泥土上有极好的残留作用以及对石灰地层上的碱具有良好的稳定性。

下列例子可更明确地阐明现在的发明。然而，应当了解，本发明决不只限于这些例子。

生产实例

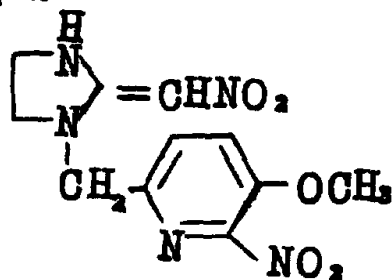
例 1



(化合物 NO. 1)

将 N - (2 - 氰基 - 5 - 吡啶甲基) 三亚甲基二胺 (1.9 克) ， 1 - 硝基 - 2, 2 - 双 (甲硫基) 乙烯 (1.6 克) 和乙醇 (30 毫升) 的混合物搅拌回流 5 小时，将反应混合物冷却到室温，过滤收集析出的结晶，用乙醇洗涤，得淡黄色的 1 - (2 - 氰基 - 5 - 吡啶甲基) - 2 - (硝基亚甲基) 四氢嘧啶 (1.6 克) ，熔点 214 ~ 216 °C。

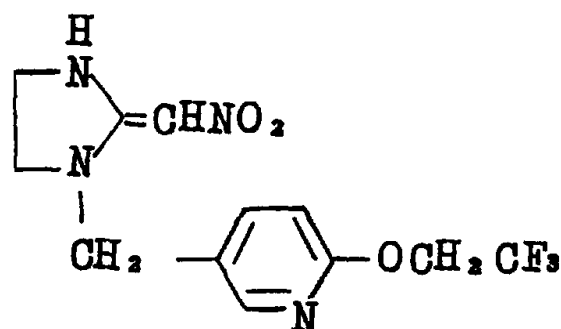
例 2



(化合物 NO. 2)

1. 3克硝基亚甲基咪唑烷溶于15毫升无水的二甲基甲酰胺中，加入0.26克氢氧化钠，混合物在室温搅拌直到氢气停止发生。随之一次加入2.4克3-甲氧基-2-硝基-6-吡啶甲基溴化物的5毫升二甲基甲酰胺溶液，混合物于60℃搅拌15分钟。反应混合物冷却到室温，将它倒入50毫升冰水中，并用二氯甲烷提取。减压下将二氯甲烷蒸去，加乙醇到残余物中以沉淀结晶。过滤收集结晶并用乙醇洗涤，得1-(3-甲氧基-2-硝基-6-吡啶甲基)-2-硝基亚甲基咪唑烷(0.4克)，熔点177~181℃。

例 3



(化合物 NO. 11)

3. 6克2, 2, 2-三氟乙醇溶于20毫升甲苯中，加0.7克氢氧化钠以制备2, 2, 2-三氟乙醇钠盐。然后，加3克1-(2-溴-5-吡啶甲基)-2-(硝基亚甲基)咪唑烷(为日本专利申请号132, 943/1984中叙述的已知化合物)，混合物在80℃加热8小时。减压蒸去甲苯，将残余物倒入20毫升冰水中，然后中和，水溶液用二氯甲烷提取，提取液用硅胶柱层析纯化，得1-[2-(2, 2, 2-三氟乙氧基)-5-吡啶甲基]-2-(硝基亚甲基)-咪唑烷，熔点132~135℃。

下面的表1表明根据本发明用例1、2或3的方法制备通式(I)

的化合物的实例。

例 4



(化合物 NO. II-21)

将 2-氰基-5-吡啶甲基氯化物 (4.6克) 的乙腈 (20毫升) 溶液于 5 到 10 °C 滴加到 1,2-乙二胺 (9克) 的乙腈 (50毫升) 溶液中, 加毕, 混合物在室温搅拌 3 小时。减压下将乙腈和过量的 1,2-乙二胺从混合物中蒸去, 残余物加入二氯甲烷, 收取二氯甲烷溶解的部分, 减压下将二氯甲烷蒸去, 并在 50 °C 和 1 毫米汞柱条件下除去挥发性物质, 得 N-(2-氰基-5-吡啶甲基) 1,2-乙二胺 (4.5克), 为一无色的油, $n_D^{20} = 1.5718$ 。

例 5



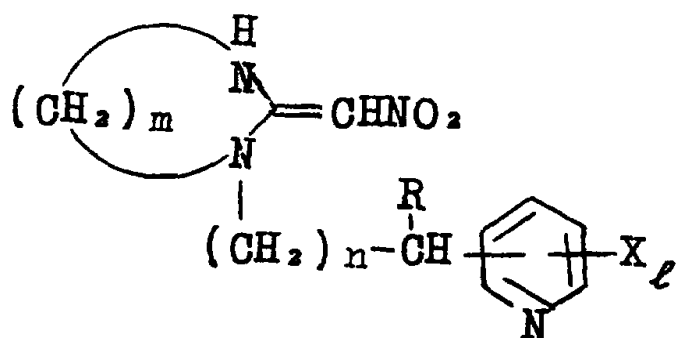
(化合物 NO. 47)

将 5-三氟甲基吡啶甲醛 (3.5克) 于室温下滴加到三亚甲基二胺 (7.4克) 的苯 (70毫升) 溶液中, 加毕, 混合物在搅拌下逐渐加热, 然后迴流 2 小时共沸除水。减压蒸去苯, 将残余物溶于乙醇 (100毫升), 溶液在 10 到 15 °C 搅拌, 此时一点一点地加入 0.9 克硼氢化钠。然后混合物在室温搅拌 2 小时, 在低于 30 °C 情况下蒸去乙醇, 将二氯甲烷加到残余物中, 分出溶解在二氯甲烷中的部分,

减压蒸去二氯甲烷，在1毫米汞柱和低于60℃条件下除去挥发性物质，得N-(5-三氟甲基-2-吡啶甲基)三亚甲基二胺(3.5)，为一无色的油， $n_D^{20} = 1.4651$ 。

表2专门表明了按例4或5的同样方法制备的结构式II的化合物。

表 1



化合物序号	m	n	R	吡啶环上的键合部位	X _l
3	2	0	H	5-	2-OCH ₂ F
4	2	0	H	5-	2-OCHF ₂
5	2	0	H	5-	2-OCF ₃
6	3	0	H	5-	2-OCE ₃
7	2	0	-CH ₃	5-	2-OCE ₃
8	3	0	H	5-	2-OCH ₂ CH ₂ F
9	2	0	H	5-	2-OCH ₂ CH ₂ Cl
10	2	0	H	5-	2-OCH ₂ CH ₂ Br
12	3	0	H	5-	2-OCH ₂ CE ₃
13	2	0	H	5-	2-OCF ₂ CHF ₂

化合物 序号	m	n	R	吡啶环 上的键 合部位	X _l	
14	2	0	H	5-	2-OCH(CF ₃) ₂	
15	3	0	H	5-	2-SCE ₃	
16	2	0	H	5-	2-SCE ₃	
17	2	1	H	5-	2-SCH ₂ CF ₃	
18	2	0	H	5-	5-SCE ₃	
19	2	0	H	5-	2-SCH ₂ CH ₂ F	
20	2	0	H	5-	2-NO ₂	
21	2	0	H	5-	2-CN	熔点. 155-158C
22	2	0	CH ₃	5-	2-CN	
23	2	0	H	5-	2-CH	
24	3	0	H	5-	2-C(=O)OCH ₃	
25	2	0	H	2-	5-C(=O)OCH ₃	
26	2	0	H	5-	2-C(=O)OC ₂ H ₅	
27	2	0	H	5-	2-CH=C(CF ₃) ₂	
28	3	0	H	5-	2-CH=CCl ₂	
29	2	0	H	5-	2-CH ₂ ≡CF	

化合物 序号	m	n	R	吡啶环 上的键 合部位	X _l	
30	2	0	H	5-	2-CH ₂ F	熔点. 158-159°C
31	2	0	H	5-	2-CHF ₂	
32	3	0	H	5-	2-CHF ₂	
33	2	0	H	5-	2-CF ₃	
34	3	0	H	5-	2-CF ₃	
35	2	0	-CH ₃	5-	2-CF ₃	
36	2	0	H	5-	5-CF ₃	
37	2	0	H	5-	2-CH ₂ CH ₂ F	
38	2	0	H	5-	2-CH ₂ CH ₂ Cl	
39	2	0	H	5-	2-CH ₂ CF ₃	
40	2	0	H	5-	2-CF ₂ CHF ₂	
41	2	0	H	5-	2-CF ₂ CF ₃	
42	2	0	H	5-	2-CF ₃	
43	2	0	H	5-	2-NH ₂	
44	2	0	H	5-	2- $\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$	
45	2	0	H	5-	2-N(CH ₃) ₂	
46	2	0	H	5-	2-NHCCH ₃ $\overset{\text{O}}{\parallel}$	
47	3	0	H	5-	5-CF ₃	
48	2	0	H	5-	2-CClF ₂	

化合物序号	m	n	R	吡啶环上的键合部位	X _ℓ
49	2	0	H	5-	2-CBrF ₂
50	2	0	H	5-	2-SCN

表 2

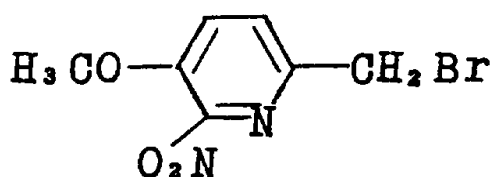
$\text{X}_\ell - \text{C}_5\text{H}_4\text{N} - \text{CH}(\text{R}) - (\text{CH}_2)_n\text{NH} - (\text{CH}_2)_m\text{NH}_2$						
化合物序号	m	n	R	吡啶环上的键合部位	X _ℓ	
II-1	3	0	H	5-	2-CN	
II-2	2	0	H	6-	2-NO ₂ , 3-OCH ₃	
II-3	2	0	H	5-	2-OCH ₂ F	
II-4	2	0	H	5-	2-OCHF ₂	
II-5	2	0	H	5-	2-OCF ₃	
II-6	3	0	H	5-	2-OCF ₃	
II-7	2	0	-CH ₃	5-	2-OCF ₃	
II-8	3	0	H	5-	2-OCH ₂ CH ₂ F	
II-9	2	0	H	5-	2-OCH ₂ CH ₂ Cl	
II-10	2	0	H	5-	2-OCH ₂ CH ₂ Br	

化合物 序号	m	n	R	吡啶环 上的键 合部位	X _ℓ
II-12	3	0	H	5-	2-OCH ₂ CF ₃
II-13	2	0	H	5-	2-OCF ₂ CHF ₂
II-14	2	0	H	5-	2-OCH $\begin{matrix} \diagup \text{CF}_3 \\ \diagdown \text{CF}_3 \end{matrix}$
II-15	3	0	H	5-	2-SCF ₃
II-16	2	0	H	5-	2-SCF ₃
II-17	2	1	H	5-	2-SCH ₂ CF ₃
II-18	2	0	H	2-	5-SCF ₃
II-19	2	0	H	5-	2-SCH ₂ CH ₂ F
II-20	2	0	H	5-	2-NO ₂
II-22	2	0	-CH ₃	5-	2-CN
II-23	2	0	H	5-	2-OH
II-24	3	0	H	5-	2-C(=O)-OCH ₃
II-25	2	0	H	2-	5-C(=O)-OCH ₃
II-26	2	0	H	5-	2-C(=O)-OC ₂ H ₅
II-27	2	0	H	5-	2-CH=C(CF ₃) ₂
II-28	3	0	H	5-	2-CH=CCl ₂

化合物 序号	m	n	R	吡啶环 上的键 合部位	X _l	
II-29	2	0	H	5-	2-CH ₂ C≡CF	
II-30	2	0	H	5-	2-CH ₂ F	
II-31	2	0	H	5-	2-CHF ₂	
II-32	3	0	H	5-	2-CHF ₂	
II-33	2	0	H	5-	2-CF ₂	$\tau_D^{20} 1.4811$
II-34	3	0	H	5-	2-CF ₃	
II-35	2	0	-CH ₃	5-	2-CF ₃	
II-36	2	0	H	2-	5-CF ₃	
II-37	2	0	H	5-	2-CH ₂ CH ₂ F	
II-38	2	0	H	5-	2-CH ₂ CH ₂ Cl	
II-39	2	0	H	5-	2-CH ₂ CF ₃	
II-40	2	0	H	5-	2-CF ₂ CHF ₂	
II-41	2	0	H	5-	2-CF ₂ CF ₃	
II-42	2	1	H	5-	2-CF ₃	
II-43	2	0	H	5-	2-NH ₂	
II-44	2	0	H	5-	2- $\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{CH}_3$	
II-45	2	0	H	5-	2-N(CH ₃) ₂	
II-46	2	0	H	5	2-NHCCH ₃ $\overset{\text{O}}{\parallel}$	
II-48	2	0	H	5-	2-CClF ₂	

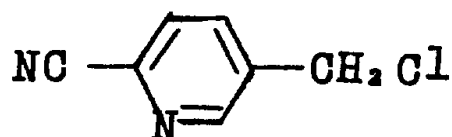
化合物 序号	m	n	R	吡啶环 上的键 合部位	X _l
II-49	2	0	H	5-	2-CBrF ₃
II-50	2	0	H	5-	2-SCN

例 6



将催化量的 α, α -偶氮二异丁腈加到3-甲氧基-6-甲基-2-硝基吡啶(7.1克)(制法叙述在Acta Chem.Scand., 23卷, 1791~1796页), N-溴代琥珀酰亚胺(7.1克)和四氯化碳(80毫升)中, 将混合物迴流16小时。反应毕, 趁热过滤反应混合物, 采用抽滤法以分离出不溶解的琥珀酰亚胺。滤液冷到室温, 于是未反应的3-甲氧基-6-甲基-2-硝基吡啶作为结晶析出, 过滤分离此结晶, 将残余物浓缩, 然后真空蒸馏, 得3-甲氧基-2-硝基-6-吡啶甲基溴化物(2.1克)。沸点128~131°C/0.6毫米汞柱。

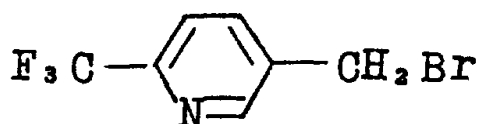
例 7



2-氰基-5-羟甲基吡啶(13.4克)和吡啶(8.7克)溶于甲苯(150毫升)中, 将对-甲苯磺酰氯(19.1克)的甲苯(50毫升)溶液于室温下滴加到上述溶液中。加毕, 将混合物逐渐加热,

并在70到80℃搅拌4小时。反应混合物冷到室温后用水洗，干燥有机层，减压蒸出甲苯，残余物用硅胶柱层析纯化，得2-氟基-5-吡啶甲基氯化物(7.7克)，为无色结晶，熔点45~47℃。

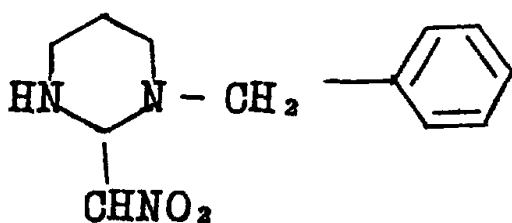
例 8



5-甲基-2-三氟甲基吡啶(8.1克)(见J.Org.Chem., 29卷, 569~571页)溶于50毫升四氯化碳, 向此溶液加N-溴代琥珀酰亚胺(8.9克)和催化量的过氧化苯甲酰, 混合物搅拌迴流7小时, 反应混合物冷却后, 过滤收集不溶物, 滤液减压浓缩, 残余物用硅胶柱层析纯化, 得2-三氟甲基-5-吡啶甲基溴化物7.3克(也称为5-溴甲基-2-三氟甲基吡啶), 熔点36~37℃。

生物试验

对照化合物 A-1:



该化合物叙述在DE-OS NO.2, 514, 402中。在下列例9、10、11中, 用此化合物作对照。

例 9 (生物试验)

对有机磷杀虫剂耐药的黑尾叶蝉的试验:

试验药品的配制

溶剂: 3份重量的二甲苯

乳化剂：1份重量的聚氧乙烯烷基苯基醚

为制成一合适的制剂，将1份重量的活性化合物与含有上述量乳化剂的上述量溶剂相混合，混合物用水稀释到预定的浓度。

试验方法

谷类植物高约10厘米栽种在每个直径12厘米的盆中，向每盆植物喷洒10毫升用上述方法制得的按预定浓度稀释的每种活性化合物的水稀释液。使已喷洒的药品干燥，并在每个盆上罩上一直径7厘米、高14厘米的金属网，把30只对有机磷杀虫剂耐药的黑尾叶蝉雌性成虫放进金属网里。将盆放在恒温室里。两天后检查死去的昆虫数，并计算杀虫率。

本试验中，制备例中的下述化合物，例如NO.1和11与先有技术比较，显示较好的作用。

例10（生物试验）

对飞虱的试验

试验方法

将例8制备的活性化合物按预定浓度配成水的稀释液，将它喷洒到种在直径12厘米盆中，高约10厘米的谷类植物上，每盆喷10毫升，使喷洒的药品干燥，并在每只盆上罩上一直径7厘米、高14厘米的金属网，把30只对有机磷杀虫剂耐药的稻褐飞虱雌性成虫放进金属网里。将盆放在恒温室里。两天后检查死去的昆虫数，然后计算杀虫率。

按上述同样的方法，计算对白背飞虱和对有机磷耐药的灰飞虱的杀虫率。

在本试验中，制备实例中的下列化合物，如NO.1、11、12、21

和 33 与现有技术比较，显示较好的作用。

例 11 （生物试验）

对有机磷和氨基甲酸酯杀虫剂耐药的桃蚜（绿桃蚜虫）的试验

试验方法

将饲养的并对有机磷和氨基甲酸酯杀虫剂已耐药的桃蚜接种到生长在直径 15 厘米（每棵秧苗约 200 只蚜虫）无玻璃罩的盆中，高约 20 厘米的茄子秧苗（黑色细长的茄子）上。接种后一天，用喷雾器在植物上喷洒足够量的例 8 中按预定浓度稀释的每个活性化合物的水稀溶液，喷洒后，把盆放在 28℃ 的温室里，在喷洒 24 小时后，计算杀虫率。每个化合物重复进行两次试验。

本试验中，制备实例中的下述化合物，如 NO. 11. 12 和 13 与现有技术比较，显示较好的作用。

例 9、10 和 11 表明了有杀虫剂用途的典型例子，这里展示的本发明的化合物也是典型的例子。但应当了解，本发明决不只限于这些例子。

勘 误 表

CPCH 866442

文件名称	页	行	补 正 前	补 正 后
说 明 书	3	6	的烷硫基	的 C ₁ ~C ₂ 烷硫基
	19	14	叶甲属的害虫	应删去
	23	9	普鲁士竺	普鲁士兰
		10	痕量	微量
		11	猛	锰
	28	13	2-CH	2-OH