

(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
2012 年 5 月 24 日 (24.05.2012)



(10) 国际公布号
WO 2012/065568 A1

(51) 国际专利分类号:

C07D 401/06 (2006.01) C07D 307/14 (2006.01)
C07D 405/14 (2006.01) A01N 43/50 (2006.01)
C07D 417/14 (2006.01) A01N 43/78 (2006.01)
C07D 401/14 (2006.01) A01N 43/653 (2006.01)
C07D 409/14 (2006.01) A01N 43/54 (2006.01)
C07D 417/06 (2006.01) A01N 47/02 (2006.01)
C07D 405/06 (2006.01) A01N 43/76 (2006.01)
C07D 413/14 (2006.01) A01N 43/40 (2006.01)
C07D 213/61 (2006.01) A01N 43/08 (2006.01)
C07D 277/32 (2006.01) A01P 7/04 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2011/082410

(22) 国际申请日: 2011 年 11 月 18 日 (18.11.2011)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201010551162.6 2010 年 11 月 19 日 (19.11.2010) CN

(71) 申请人 (对除美国外的所有指定国): **华东理工大学**
(EAST CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) [CN/CN]; 中国上海市徐汇区梅陇路 130 号, Shanghai 200237 (CN)。

(72) 发明人; 及

(75) 发明人/申请人 (仅对美国): **李忠 (LI, Zhong)** [CN/CN]; 中国上海市徐汇区梅陇路 130 号, Shanghai 200237 (CN)。 **钱旭红 (QIAN, Xuhong)** [CN/CN]; 中国上海市徐汇区梅陇路 130 号, Shanghai 200237 (CN)。 **叶振君 (YE, Zhenjun)** [CN/CN]; 中国上海市徐汇区梅陇路 130 号, Shanghai 200237 (CN)。 **徐晓勇 (XU, Xiaoyong)** [CN/CN]; 中国上海市徐汇区梅陇路 130 号, Shanghai 200237 (CN)。 **邵旭升 (SHAO, Xusheng)** [CN/CN]; 中国上海市徐汇区梅陇路 130 号, Shanghai 200237 (CN)。 **陶黎明 (TAO, Liming)** [CN/CN]; 中国上海市徐汇区梅陇路 130 号, Shanghai 200237 (CN)。 **宋恭华 (SONG, Gonghua)** [CN/CN]; 中国上海市徐汇区梅陇路 130 号, Shanghai 200237 (CN)。 **须志平 (XU, Zhiping)** [CN/CN]; 中国上海市徐汇区梅陇路 130 号, Shanghai 200237 (CN)。

(74) 代理人: **上海一平知识产权代理有限公司 (XU & PARTNERS, LLC.)**; 中国上海市普陀区光新路 88 号中一国际大厦 24 楼, Shanghai 200061 (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, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD,

[见续页]

(54) Title: AZO HETEROCYCLIC COMPOUND HAVING INSECTICIDAL ACTIVITY, AND PREPARATION AND APPLICATIONS THEREOF

(54) 发明名称: 具有杀虫活性的偶氮杂环化合物、其制备及用途



通式 I / Formula I

(57) Abstract: An azo heterocyclic compound as indicated in Formula (I), optical isomers and cis-trans isomers thereof, or agriculturally acceptable salts, and agricultural compositions, preparation method, and applications thereof. The present compound and derivatives thereof have insecticidal activity against homopteran pest insects and lepidopteran pest insects.

(57) 摘要:

一种如通式 (I) 所示的偶氮杂环化合物, 或者其光学异构体、顺反异构体或者农药学上可接受的盐, 以及其农用组合物, 制备方法和用途。该化合物及其衍生物对同翅目、鳞翅目害虫具有杀虫活性。



WO 2012/065568 A1



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, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

(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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM,

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

具有杀虫活性的偶氮杂环化合物、其制备及用途

技术领域

本发明涉及农药领域，更具体地涉及偶氮类新烟碱杀虫剂、其制备及用途。

技术背景

20 世纪 80 年代中期拜耳公司(Bayer)开发出第一个新烟碱类杀虫剂吡虫啉，成为最成功的新型杀虫剂之一，以吡虫啉为代表的新烟碱类杀虫剂因杀虫活性高，杀虫谱广，对哺乳动物和水生动物毒性低，且有良好的系统物性及适当的田间稳定性和环境友好性，成为新农药创制的重要热点领域。后来又相继开发出噻虫啉、噻虫胺、噻虫嗪、啉虫脒、烯啶虫胺、呋虫胺等一系列烟碱类杀虫剂。新烟碱类杀虫剂因杀虫活性高，杀虫谱广，对哺乳动物和水生动物毒性低，且有良好的系统物性及适当的田间稳定性，已经成为农药创制的重要热点领域。

但是由于吡虫啉过量频繁使用造成的较为严重的抗性问题和由于结构相似性带来的新烟碱杀虫剂之间的交互抗性，在一定程度上限制了该类化合物的应用，成为制约此类化合物发展的重要问题。同时新烟碱类杀虫剂主要对同翅目和鞘翅目害虫高效，其相对较窄的杀虫谱也限制了虫害防治方面的用药选择性。

因此，如何对具有高活性的硝基亚甲基化合物进行结构改造，以产生新的、更有效的杀虫剂，解决新烟碱类杀虫剂的抗性问题和扩大杀虫谱，使其应用于杀虫剂就成为本发明需要解决的技术问题。

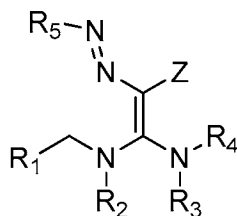
发明内容

本发明的一个目的在于提供一类更高效防治害虫的化合物及其制备方法。本发明的化合物能够提高新烟碱类化合物的杀虫活性和/或扩大杀虫谱。

本发明的另一个目的是为生长中的和收获的作物不受昆虫攻击和侵扰而提供保护。

本发明在现有的硝基亚甲基类新烟碱杀虫剂的硝基亚甲基上引入偶氮芳香(杂)环，合成了一种新型的偶氮新烟碱类化合物，该类化合物具有显著的杀虫活性，杀虫谱广，并且稳定性强。

在本发明的第一方面，提供了一种具有通式(I)所示结构的化合物，或所述化合物的光学异构体、顺反异构体或农药学上可接受的盐：



通式 I

式中:

R_1 为含氮、氧和/或硫的五元或六元杂环基, 卤代的含氮、氧和/或硫的五元或六元杂环基, 或者取代或未取代的苯基, 其中, 所述取代基为选自下组中的一个或多个: 卤素, C_{1-4} 卤代烷基或 C_{1-4} 卤代烷氧基;

- 5 R_2 、 R_3 和 R_4 各自独立地为 H, C_{1-6} 烷基, 烯丙基, 苄基, C_{1-4} 烷氧基- C_{1-4} 烷基, C_{1-4} 烷氧基-羰基, 苯氧羰基, C_{2-6} 炔基-羰基, C_{2-3} 烯基-羰基, C_{3-6} 环烷基-羰基, 苯甲酰基, 或者被一个或多个选自卤原子、 C_{1-4} 烷基、 C_{1-4} 卤代烷基、 C_{1-4} 烷氧基和 C_{1-4} 烷基-羰基的取代基所取代的苯甲酰基, 呋喃羰基或 N,N-二甲基羰基;

- 10 或者 R_2 与 R_3 、或 R_2 与 R_4 合并组成 $-CH_2-CH_2-$ 、 $-CH_2-CH_2-CH_2-$ 或 $-CH_2-XR-CH_2-$, 其中 X 为选自 N, O, S 的杂原子, R 为杂原子上的取代基, 选自 H, C_{1-6} 烷基, 烯丙基, 苄基, 苯基, C_{1-4} 烷氧基- C_{1-4} 烷基, C_{1-4} 烷氧基-羰基, 苯氧羰基, C_{2-3} 炔基-羰基, C_{2-3} 烯基-羰基, C_{3-6} 环烷基-羰基, 苯甲酰基, 或者被一个或多个选自卤原子、 C_{1-4} 卤代烷基、 C_{1-8} 饱和或 C_{2-8} 不饱和烃基或 C_{1-8} 烷氧基和 C_{1-4} 烷基-羰基的取代基所取代的苯甲酰基, 呋喃羰基或 N,N-二甲基羰基;

- 15 R_5 为 C_{1-8} 饱和烷基、 C_{2-8} 不饱和烃基、环烷基、脂肪酰基、芳香酰基中的一种; 或者 R_5 为选自苯环、吡啶、萘环、噻唑、嘧啶、呋喃、噻吩、噁唑、喹啉的芳香(杂)环, 其中所述的芳香(杂)环是未取代的或被选自下组的取代基所取代: 卤素、腈基、硝基、羟基、甲胺基、二甲胺基、烷基、烷氧基、卤代烷基, 烷基-羰基;

Z 为硝基, 氰基, 酯基, 三氟甲基, 三氟乙酰基, 或三氟甲磺酰基。

- 20 在另一优选例中, R_1 选自吡啶基、噻唑基、嘧啶基、四氢呋喃基和噁唑基或其卤代物(尤其是氯代物)。

在另一优选例中, R_2 , R_3 , R_4 为 H 或 C_{1-6} 烷基, C_{2-4} 烷氧基烷基, C_{1-3} 烷氧基羰基, 苯氧羰基。

在另一优选例中, Z 为硝基。

- 25 在另一优选例中, R_5 是未取代的或具有 1-3 个取代基的芳香(杂)环。

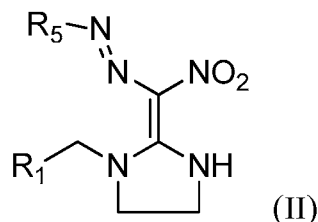
在另一优选例中, R_5 为未取代的或含取代基的苯环, 呋喃基, 噻吩基, 吡啶基和吡咯基。

- 30 在另一优选例中, 或者 R_2 与 R_3 、或 R_2 与 R_4 合并组成 $-CH_2-CH_2-$ 、 $-CH_2-CH_2-CH_2-$ 或 $-CH_2-XR-CH_2-$, 其中 X 为选自 N, O, S 的杂原子, R 是杂原子上的 C_{1-6} 烷基或烷氧基。

在另一优选例中, R_5 为 C_{1-8} 饱和烷基、 C_{2-8} 不饱和烃基、脂肪酰基、芳香酰基, 或者为取代的苯环、吡啶、萘环、呋喃、或喹啉。

在另一优选例中, Z 为硝基, 氰基, 三氟甲基, 三氟乙酰基, 或三氟甲磺酰基。

本发明的一类特别优选的化合物具有式(II)所示结构:



式中, R_1 和 R_5 如上述定义。

更优选的 R_1 为 ;

更优选的 R_5 为 。

5 在本发明的第二方面, 提供了一种农用组合物, 其包含:

(a) 0.001-99.99 重量%的本发明第一方面中所述的化合物、其光学异构体、顺反异构体或农药学上可接受的盐、或者它们的组合; 以及

(b) 农药学上可接受的载体和/或赋形剂。

10 在一个优选例中, 组分(a)占所述农用组合物的 0.01-99.9 重量%, 优选 0.05-90 重量%。

在一个优选的实施方式中, 所述农用组合物用于杀灭或预防选自下组的害虫: 鞘翅目、鳞翅目、半翅目、直翅目、等翅目或双翅目昆虫。

在一个优选例中, 所述害虫具有刺吸式或锉吸式口器。

15 在另一优选例中, 所述害虫为蚜虫、飞虱、粉虱、叶蝉、蓟马、棉铃虫、菜青虫、小菜蛾、斜纹夜蛾、或粘虫。

在另一优选例中, 所述农用组合物还包含其它活性物质, 所述其它活性物质选自: 杀虫剂、饵剂、杀菌剂、杀螨剂、杀线虫剂、杀真菌剂或生长控制剂。

20 在本发明的第三方面, 提供了所述农用组合物的用途, 用于杀灭或预防农业害虫、卫生害虫和危害动物健康的害虫; 或用于作用于杀灭或预防农业害虫、卫生害虫和危害动物健康的杀虫剂组合物。

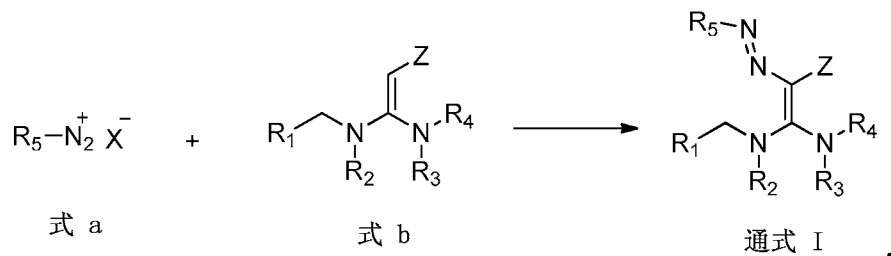
在本发明的第四方面, 提供了一种杀虫和/或防虫方法, 所述方法包括将第一方面中所述的化合物或第二方面中所述的组合物施加于遭受或可能遭受虫害的植物体、动物体、其周围的土壤或环境中。

25 在本发明的第五方面, 提供了上述化合物、其光学异构体、顺反异构体或农药学上可接受的盐、或它们的组合在制备杀虫剂组合物中的用途。

在本发明的第六方面, 提供了制备本发明第一方面中所述的通式(I)所示结构式的化合物、其光学异构体、顺反异构体或农药学上可接受的盐的制备方法, 所述方法包括:

在惰性反应溶剂中, 使式 a 所示的重氮盐化合物和式 b 化合物进行反应, 从而

得到通式 I 的化合物:



式中, R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、和 Z 的定义如上所述,

X 为 Cl 或 HSO_4 。

5 在另一优选例中, 所述反应在 $0-50^\circ\text{C}$ 下进行。

在另一优选例中, 所述反应溶剂为丙酮。

在另一优选例中, 所述反应时间为 0.5-5 小时。

在本发明的第七方面, 提供了制备本发明第二方面所述农用组合物的方法, 包括步骤: 将(a)本发明第一方面中所述的化合物、其光学异构体、顺反异构体或农药
10 学上可接受的盐、或者它们的组合; 与(b) 农药学上可接受的载体和/或赋形剂进行混合, 从而形成农用组合物。

应理解, 在本发明范围内中, 本发明的上述各技术特征和在下文(如实施例)中具体描述的各技术特征可以互相组合, 从而构成新的或优选的技术方案。限于篇幅, 在此不再一一累述。

15

具体实施方式

本发明人通过长期而深入的研究, 在现有的硝基亚甲基类新烟碱杀虫剂的结构基础之上保留了活性药效团硝基亚甲基, 引入了偶氮芳香(杂)环结构, 合成了一种新型的偶氮新烟碱化合物, 该化合物的杀虫活性显著提高, 并具有扩大的杀虫谱。
20 在此基础上, 发明人完成了本发明。

基团定义

如本文所用, 术语“ C_{1-8} 烃基”是指具有 1-8 个碳原子的烷基、烯基、炔基、环烷基、环烯基、芳基等仅含碳、氢的饱和或不饱和基团, 优选烷基、烯基或炔基。

25 术语“烯基”指具有 2-8 个碳原子的直链或支链的烯基, 例如乙烯基、烯丙基、1-丙烯基、异丙烯基、1-丁烯基、2-丁烯基、或类似基团。

术语“炔基”是指具有 2-8 个碳原子的直链或支链的炔基, 例如乙炔基、丙炔基等。

术语“环烷基”指环丙基、环丁基、环戊基、环己基、或环庚基等。

30 如本文所用, 术语“ C_{1-8} 烷基”或“ C_{1-6} 烷基”分别指具有 1-8 个或 1-6 个碳原子的直链或支链烷基, 例如甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、

叔丁基、或类似基团。

术语“C₁₋₈ 烷氧基”指具有 1-8 个碳原子的直链或支链烷氧基，例如甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、丁氧基、异丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基、或类似基团。

5 术语“卤素”指氟、氯、溴、或碘。术语“卤代的”指被相同或不同的一个或多个上述卤原子取代的基团，例如三氟甲基、五氟乙基、或类似基团。

术语“C₅₋₁₂ 芳基”指单环至三环的芳族烃基，例如苯基、萘基、或类似基团。术语“芳烷基”指被上述芳基取代的 C₁₋₆ 烷基。

10 术语“五元或六元杂环基”指含一个或多个选自氮、氧或硫的杂原子的五元或六元环，例如吡啶基、噻唑基、嘧啶基、四氢呋喃基、或噁唑基等。

术语“芳香(杂)环”指含有或不含有杂原子的芳环基团，例如苯环，嘧啶，喹啉，吲哚，噻唑，噻吩，呋喃，吡咯，吡啶环等。

15 本发明的化合物可以含有一个或多个不对称中心，并因此以消旋体、外消旋混合物、单一对映体、非对映异构体化合物和单一非对映体的形式出现。可以存在的不对称中心，取决于分子上各种取代基的性质。每个这种不对称中心将独立地产生两个旋光异构体，并且所有可能的旋光异构体和非对映体混合物和纯或部分纯的化合物包括在本发明的范围之内。本发明包括化合物的所有异构形式。

本发明活性物质的杀虫活性

20 术语“本发明的活性物质”或“本发明的活性化合物”是指本发明化合物、其光学异构体、顺反异构体或农药学上可接受的盐，其具有偶氮芳香(杂)环取代的硝基亚甲基结构，其具有显著的杀虫活性，杀虫谱广，以及稳定性强。

25 术语“农药学上可接受的盐”意指该盐的阴离子在形成杀虫剂药学上可接受的盐时为已了解的和可接受的。该盐较好的为水溶性的。合适的，由式(I)的化合物形成的酸加成盐包括有无机酸形成的盐，例如盐酸盐、磷酸盐、硫酸盐、硝酸盐；及包括有机酸形成的盐，如醋酸盐，苯甲酸盐。

本发明的活性物质能用作控制和消灭广泛的农林植物害虫、贮藏谷类的害虫、危害动物健康的害虫以及公共卫生害虫等。在本说明书中，“杀虫剂”是具有防治上述提到的所有害虫的的作用的物质的统称。

30 害虫的例子包括但不限于：鞘翅目昆虫，如玉米象(*Sitophilus zeamais*)，赤拟谷盗(*Tribolium castaneum*)，马铃薯瓢虫(*Henosepilachna vigintioctomaculata*)，二十八星瓢虫(*Henosepilachna sparsa*)，细胸叩头虫(*Agriotes fuscicollis*)，红脚绿金龟(*Anomala cupripes*)，四纹丽金龟(*Popillia quadriguttata*)，马铃薯叶甲(*Monolepta hieroglyphica*)，松天牛(*Monochamus alternatus*)，稻根象(*Echinocnemus squameus*)，
35 泡桐叶甲(*Basiprionota bisignata*)，星天牛(*Anoplophora chinensis*)，桑天牛(*Apriona*

germari), 脐腹小蠹(*Scolytus schevy*), 或细胸金针虫(*Agriotes fuscicollis*); 鳞翅目昆虫, 如舞毒蛾(*Lymantria dispar*), 天幕毛虫(*Malacosoma neustria testacea*), 黄杨绢野螟(*Diaphania perspectalis*), 大袋蛾(*Clania variegata*), 黄刺蛾(*Cnidocampa flavescens*), 马尾松毛虫(*Dendrolimus punctatus*), 古毒蛾(*Orgyia gonostigma*), 白杨透翅蛾(*Paranthrene tabaniformis*), 斜纹夜蛾(*Spodoptera litura*), 二化螟(*Chilo suppressalis*), 玉米螟(*Ostrinia nubilalis*), 粉斑螟(*Ephestia cautella*), 棉卷蛾(*Adoxophyes orana*), 栗实蛾(*laspeyresia splendana*), 小地老虎 (*Agrotis fucosa*), 大蜡螟(*Galleria mellonella*), 菜蛾(*Plutella xylostella*), 桔潜蛾(*Phyllocnistis citrella*), 或东方粘虫(*Mythimna separata*); 同翅目昆虫, 如黑尾叶蝉(*Nephotettix cincticeps*), 稻褐飞虱(*Nilaparvata lugens*), 康氏粉蚧(*Pseudococcus comstocki*), 矢尖蚧(*Unaspis yanonensis*), 桃蚜(*Myzus persicae*), 棉蚜(*Aphis gossypii*), 萝卜蚜(*Lipaphis erysimi pseudobrassicae*), 梨班网蝽(*Stephanitis nashi*), 或粉虱(*Bemisia tabaci*); 直翅目昆虫, 如德国小蠊(*Blattella germanica*), 美国大蠊(*Periplaneta americana*), 非洲蝼蛄(*Gryllotalpa africana*), 或亚洲飞蝗(*Locus migratoria*); 等翅目昆虫, 如入侵红火蚁(*Solenopsis invicta*), 或家白蚁(*Coptotermes formosanus*); 双翅目昆虫, 如家蝇(*Musca domestica*), 埃及伊蚊(*Aedes aegypti*), 种蝇(*Delia platura*), 库蚊(*Culex sp.*), 或中华按蚊(*Anopheles sinensis*); 危害动物健康的害虫, 如微小牛蜱(*Boophilus microplus*), 长角血蜱(*Haemaphysalis longicornis*), 小亚璃眼蜱(*Hyalomma anatolicum*), 牛皮蝇(*Hypoderma spp.*), 肝片吸虫(*Fasciola hepatica*), 贝氏莫尼茨绦虫(*Moniezia benedeni*), 奥斯特线虫(*Ostertagia spp.*), 伊氏锥虫(*Trypanosoma evansi*)、球虫等。

本发明涉及的化合物尤其对刺吸式、锉吸式口器害虫如: 蚜虫、叶蝉、飞虱、蓟马、粉虱等农林害虫有特效。

25 含本发明活性物质的杀虫剂组合物

可将本发明的活性物质以常规的方法制备成杀虫剂组合物。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

30 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。

35 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,

甲苯或烷基萘；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，例如乙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。

5 就液化气的稀释剂或载体说，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。

10 固体载体可用地面天然的矿物质，例如高岭土，粘土，滑石，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

10 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，例如烷基芳基聚乙二醇醚类，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。

15

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，氧化钴和普鲁士蓝；有机染料，如有机染料，如偶氮染料或金属钛菁染料；和用痕量营养剂，如铁，锰，硼，铜，钴，

20 铝和锌的盐等。

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，合剂，杀菌剂，杀螨剂，杀线虫剂，杀真菌剂，生长控制剂等。杀虫剂包括，例如磷酸酯类，氨基甲酸酯类，除虫菊酯类，氯化烃类，苯甲酰脲类，沙蚕毒素类以及由

25 微生物产生的物质，如阿维菌素。

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。

30 这些制剂通常含有占所述杀虫剂组合物 0.001-99.99 重量%，优选 0.01-99.9 重量%，更优选 0.05-90 重量%的本发明的活性化合物。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内变动。使用剂型中的活性化合物的浓度可从 0.0000001-100%(g/v)，最好在 0.0001 与 1%之间。

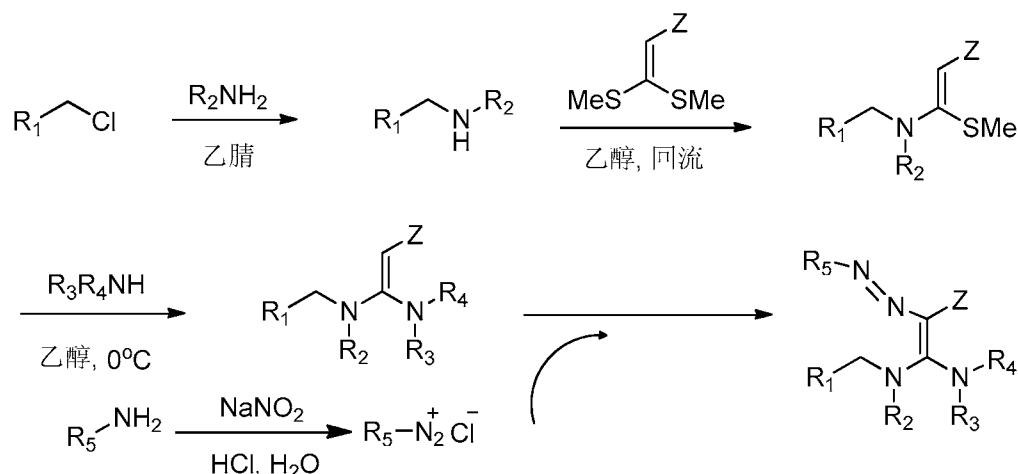
本发明化合物的制备方法

35 本发明通式(I)结构化合物可通过如下的方法制得，然而该方法的条件，例如反

应物、溶剂、碱、所用化合物的量、反应温度、反应所需时间等不限于下面的解释。本发明化合物还可以任选将在本说明书中描述的或本领域已知的各种合成方法组合起来而方便的制得，这样的组合可由本发明所属领域的技术人员容易的进行。

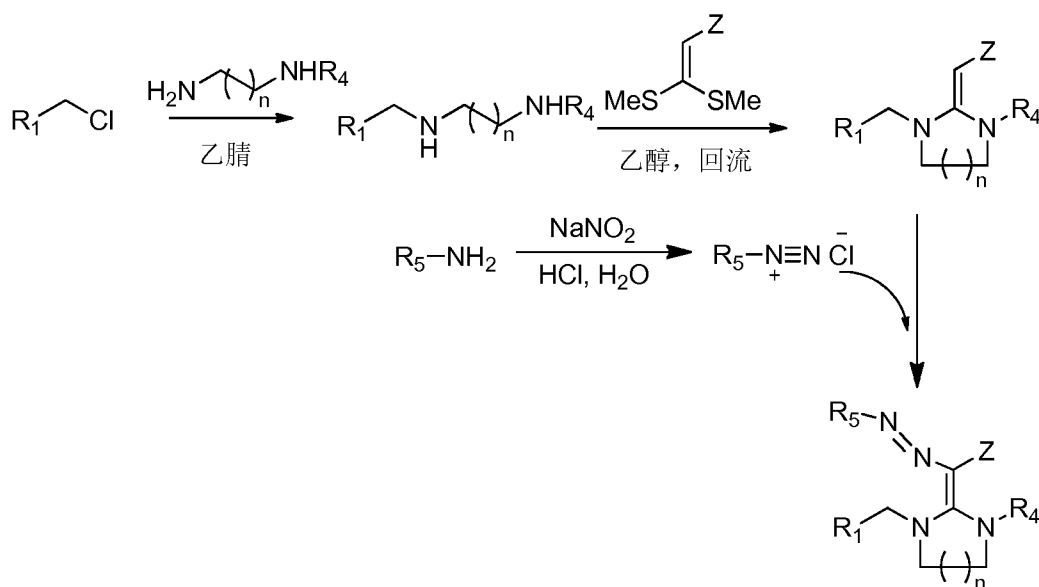
在本发明的制备方法中，各反应通常在惰性溶剂中，在 -20°C 至回流温度(较佳地优选 $-10^{\circ}\text{C}\sim 80^{\circ}\text{C}$ ，更佳地 $0^{\circ}\text{C}\sim 50^{\circ}\text{C}$)下进行。反应时间通常为0.1小时 $\sim$ 24小时，较佳地0.5 $\sim$ 12小时，更佳地1 $\sim$ 5小时。

在一优选例中，当 R_2 、 R_3 为开环结构时，上述的化合物通式(I)可通过如下方法合成：



上述各式中， R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 和 Z 如上文中所定义。

在一优选例中，当 R_2 、 R_3 为开环结构时，上述的化合物通式(I)可通过如下方法合成：



上述各式中， R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 和 Z 如上文中所定义， n 为0-3的整数。

在一优选例中，结构通式(I)的化合物可通过下列反应制备：

(1)乙胺水溶液中加入适量乙腈，在冰浴下滴加6-氯-3-氯甲基吡啶的乙腈溶解液，TLC跟踪反应进程，反应结束后，向反应混合液中加入大量的水，二氯甲烷

萃取，干燥，抽滤，蒸去溶剂，得到油状液体 N-(6-氯吡啶-3-亚甲基)乙胺。

(2)N-(6-氯吡啶-3-亚甲基)乙胺与 1,1-二硫甲基-2-硝基乙烯，以乙醇作溶剂，回流 4-8 个小时，浓缩，柱层析分离得到产物 N-(6-氯吡啶-3-亚甲基)-N-乙基-1-硫甲基-2-硝基亚乙烯基胺。

5 (3)N-(6-氯吡啶-3-亚甲基)-N-乙基-1-硫甲基-2-硝基亚乙烯基胺与甲胺醇溶液，以乙醇作溶剂，在冰浴下反应 4-8h，浓缩，柱层析分离得到 N-(6-氯吡啶-3-亚甲基)-N-乙基-N'-甲基-2-硝基亚乙烯基二胺。

(4)芳胺中加入盐酸溶液，冰盐浴下滴加亚硝酸钠水溶液，得到芳胺重氮盐。

10 (5)冰浴条件下，将上述芳胺重氮盐滴加到 N-(6-氯吡啶-3-亚甲基)-N-乙基-N'-甲基-2-硝基亚乙烯基二胺的丙酮溶液中，得到所述通式的化合物(I)。

本发明的主要优点包括：

(a) 本发明化合物的杀虫活性显著提高；

15 (b) 本发明化合物具有扩大的杀虫谱，尤其对豆蚜和粘虫都表现出了非常显著的杀虫活性。

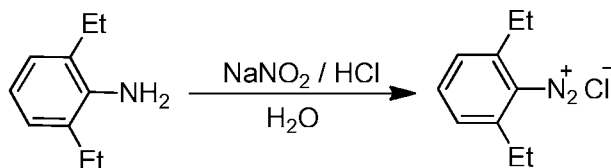
下面结合具体实施，进一步阐述本发明。应理解，这些实施例仅用于说明本发明而不适用于限制本发明的范围。下列实施例中未注明具体条件的实验方法，通常按照常规条件，或按照制造厂商所建议的条件。除非另外说明，否则百分比和份数按重量计算。

实施例1-17：偶氮新烟碱类化合物的制备

实施例 1

2-氯-5-(((E)-2-(((E)-2,6-二乙基苯基)二氮烯基)(硝基)亚甲基)咪唑烷-1-基)甲基吡啶(化合物 20)的合成

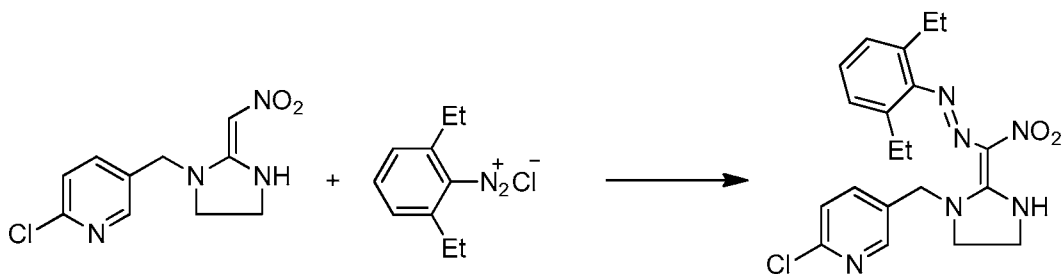
25 (1)苯胺重氮盐酸盐的合成



0.92ml(10.8mmol)的浓盐酸加入 2ml H₂O，稀释后滴加到 0.536g(3.6mmol)2,6-二乙基苯胺中，冰盐浴条件下搅拌。慢慢滴加 0.26g(3.78mmol)亚硝酸钠的 2ml 水溶液，滴加过程中控制反应液温度小于 2 °C，滴加完毕继续搅拌 20 分钟，制得 2,6-二乙基苯胺重氮盐酸盐溶液。

(2) 2-氯-5-(((E)-2-(((E)-2,6-二乙基苯基)二氮烯基)(硝基)亚甲基)咪唑烷-1-基)甲基)

吡啶的合成



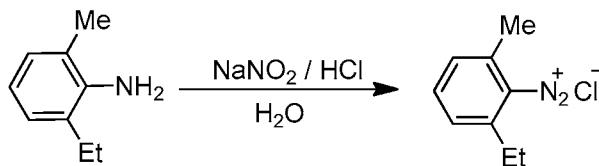
将 0.762g(3mmol)的(E)-2-氯-5-(2-硝基亚甲基-咪唑烷-1-基甲基)-吡啶, 加入 25ml 丙酮, 冰水浴条件下搅拌溶解。5 分钟后, 将上述新制的 2,6-二乙基苯胺重氮盐迅速滴加到丙酮反应液中, 0.5h 后原料反应完全, 停止反应, 旋去大部分丙酮, 加入饱和 NaHCO_3 溶液 10ml, 析出大量固体, 抽滤。滤饼用二氯甲烷洗, 干燥, 重结晶得到纯品为黄色粉末状固体 0.94g, 产率 76%。mp = 138.3–138.9 °C; ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ 10.32 (s, 1H), 8.37 (d, J = 2.0 Hz, 1H), 7.81 (dd, J_1 = 8.0 Hz, J_2 = 2.0 Hz, 1H), 7.55 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 7.03 (s, 3H), 4.49 (s, 2H), 4.05–3.92 (m, 2H), 3.92–3.81 (m, 2H), 2.57 (q, J = 7.2 Hz, 4H), 1.09 (t, J = 7.2 Hz, 6H); ^{13}C NMR (100 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ 162.4, 151.1, 150.5, 150.2, 140.2, 136.5, 130.4, 127.6, 126.1, 125.6, 124.8, 48.06, 47.2, 43.5, 25.6, 16.2 ppm; HRMS (ES+) $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{O}_2^{35}\text{Cl}$ ($\text{M}+\text{H}$) $^+$, 计算值: 415.1649; 实测值: 415.1649; $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{O}_2^{37}\text{Cl}$ ($\text{M}+\text{H}$) $^+$, 计算值: 417.1620; 实测值: 417.1636。

15

实施例 2

2-氯-5-(((E)-2-(((E)-2-甲基-6-乙基苯基)二氮烯基)(硝基)亚甲基)咪唑烷-1-基)甲基)吡啶(化合物 15)的合成

(1)2-甲基-6-乙基苯胺重氮盐酸盐的合成

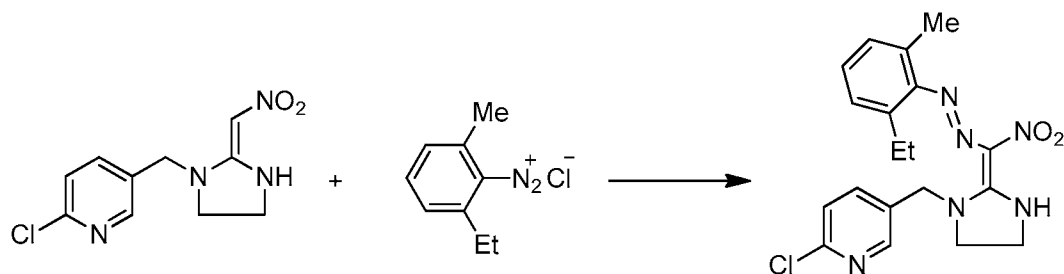


20

0.92ml(10.8mmol)的浓盐酸加入 2ml H_2O , 稀释后滴加到 0.486g(3.6mmol)对甲基苯胺中, 冰盐浴条件下搅拌。慢慢滴加 0.26g(3.78mmol)亚硝酸钠的 2ml 水溶液, 滴加过程中控制反应液温度小于 2 °C, 滴加完毕继续搅拌 20 分钟, 制得 2-甲基-6-乙基苯胺重氮盐酸盐溶液。

25

(2)2-氯-5-(((E)-2-(((E)-2-甲基-6-乙基苯基)二氮烯基)(硝基)亚甲基)咪唑烷-1-基)甲基)吡啶的合成

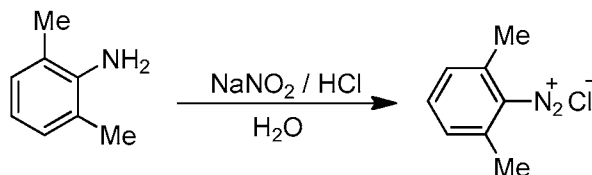


将 0.762g(3mmol)的(E)-2-氯-5-(2-硝基亚甲基-咪唑烷-1-基甲基)-吡啶，加入 25ml 丙酮，冰水浴条件下搅拌溶解。5 分钟后，将上述新制的 2-甲基-6-乙基苯胺重氮盐迅速滴加到丙酮反应液中，0.5h 后原料反应完全，停止反应，旋去大部分丙酮，加入饱和 NaHCO₃ 溶液 10ml，析出大量固体，抽滤。滤饼用二氯甲烷洗，干燥，重结晶得到纯品为黄色粉末状固体 0.88g，产率 74%。mp = 149.4–150.6 °C; ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ 10.29 (s, 1H), 8.36 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H), 7.79 (dd, *J*₁ = 8.0 Hz, *J*₂ = 2.4 Hz, 1H), 7.53 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H), 7.11–6.90 (m, 3H), 4.48 (s, 2H), 4.03–3.88 (m, 2H), 3.90–3.77 (m, 2H), 2.58 (q, *J* = 7.2 Hz, 2H), 1.09 (t, *J* = 7.2 Hz, 3H); ¹³C NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ 162.3, 151.3, 150.4, 150.1, 140.1, 137.2, 130.7, 129.7, 129.2, 127.6, 126.1, 125.8, 124.7, 48.2, 47.3, 44.2, 25.5, 20.0, 16.1; HRMS (ES+) C₁₉H₂₂N₆O₂³⁵Cl (M+H)⁺, 计算值: 401.1493; 实测值: 401.1482; C₁₉H₂₂N₆O₂³⁷Cl (M+H)⁺, 计算值: 403.1463; 实测值: 403.1478。

实施例 3

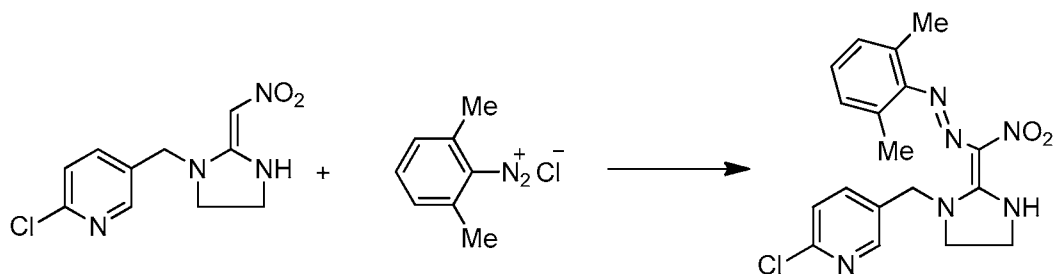
15 2-氯-5-(((E)-2-(((E)-2,6-二甲基苯基)二氮烯基)(硝基)亚甲基)-咪唑烷酮-1-基)甲基)-吡啶(化合物 11)的合成:

(1)2, 6-二甲基苯胺重氮盐酸盐的合成



0.92ml(10.8mmol)的浓盐酸加入 2ml H₂O，稀释后滴加到 0.436g(3.6mmol)2, 6-二甲基苯胺中，冰盐浴条件下搅拌。慢慢滴加 0.24g(3.78mmol)亚硝酸钠的 2ml 水溶液，滴加过程中控制反应液温度小于 2 °C，滴加完毕继续搅拌 20 分钟，制得 2, 6-二甲基苯胺重氮盐酸盐溶液。

(2)2-氯-5-(((E)-2-(((E)-2,6-二甲基苯基)二氮烯基)(硝基)亚甲基)-咪唑烷-1-基)甲基)-吡啶的合成

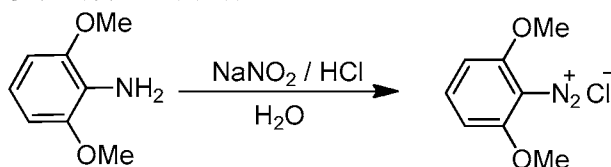


将 0.762g(3mmol)的(E)-2-氯-5-(2-硝基亚甲基-咪唑烷-1-基甲基)-吡啶, 加入 25ml 丙酮, 冰水浴条件下搅拌溶解。5 分钟后, 将上述新制的 2,6-二甲基苯胺重氮盐迅速滴加到丙酮反应液中, 0.5h 后原料反应完全, 停止反应, 旋去大部分丙酮, 加入饱和 NaHCO₃ 溶液 10ml, 析出大量固体, 抽滤。滤饼用二氯甲烷洗, 干燥, 重结晶得到纯品为黄色粉末状固体 0.81g, 产率 81%。mp = 173.0–173.9 °C; ¹H NMR (400 Mz, DMSO-*d*₆): δ 10.25 (s, 1H), 8.35 (d, *J* = 2.4 Hz, 1H), 7.79 (dd, *J*₁ = 2.4 Hz, *J*₂ = 8.4 Hz, 1H), 7.54 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 6.94–7.03 (m, 3H), 4.48 (s, 2H), 3.94–3.99 (m, 2H), 3.85–3.90 (m, 2H), 2.23 (s, 6H) ppm; ¹³C NMR (100 Mz, DMSO-*d*₆): δ 162.2, 151.4, 150.4, 150.1, 140.1, 130.5, 130.3, 129.2, 125.7, 125.62, 124.7, 48.2, 47.3, 43.6, 19.6 ppm; HRMS (ES+) C₁₈H₂₀N₆O₂³⁵Cl (M+H)⁺, 计算值: 387.1336; 实测值: 387.1339; C₁₈H₂₀N₆O₂³⁷Cl (M+H)⁺, 计算值: 389.1307; 实测值: 389.1322。

实施例 4

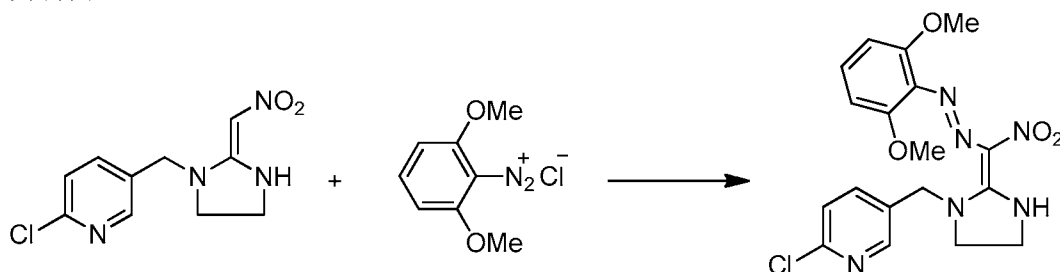
2-氯-5-(((E)-2-(((E)-2,6-二甲氧基苯基)二氮烯基)(硝基)亚甲基)咪唑烷-1-基)甲基)吡啶(化合物 23)的合成:

(1)2,6-二甲氧基苯胺重氮盐酸盐的合成



0.92ml(10.8mmol)的浓盐酸加入 2ml H₂O, 稀释后滴加到 0.551g(3.6mmol)2,6-二甲氧基苯胺中, 冰盐浴条件下搅拌。慢慢滴加 0.26g(3.78mmol)亚硝酸钠的 2ml 水溶液, 滴加过程中控制反应液温度小于 2 °C, 滴加完毕继续搅拌 20 分钟, 制得 2,6-二甲氧基苯胺重氮盐酸盐溶液。

(2)2-氯-5-(((E)-2-(((E)-2,6-二甲氧基苯基)二氮烯基)(硝基)亚甲基)咪唑烷-1-基)甲基)吡啶的合成

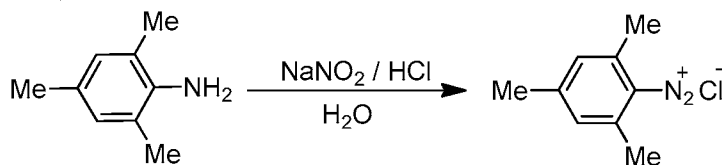


将 0.762g(3mmol)的(E)-2-氯-5-(2-硝基亚甲基-咪唑烷-1-基甲基)-吡啶, 加入 25ml 丙酮, 冰水浴条件下搅拌溶解。5 分钟后, 将上述新制的 2,6-二甲氧基苯胺重氮盐迅速滴加到丙酮反应液中, 0.5h 后原料反应完全, 停止反应, 旋去大部分丙酮, 加入饱和 NaHCO₃ 溶液 10ml, 析出大量固体, 抽滤。滤饼用二氯甲烷洗, 干燥, 重结晶得到纯品为黄色粉末状固体 1.00g, 产率 80%。mp = 145.1–145.6 °C; ¹H NMR (400 Mz, DMSO-*d*₆): δ 10.23 (s, 1H), 8.34 (d, *J* = 2.4 Hz, 1H), 7.78 (dd, *J*₁ = 2.4 Hz, *J*₂ = 8.4 Hz, 1H), 7.63 (t, *J* = 8.0 Hz, 1H), 7.53 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 7.13 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 4.48 (s, 2H), 3.95–3.99 (m, 2H), 3.84–3.91 (m, 2H), 3.42 (s, 6H) ppm; ¹³C NMR (100 Mz, DMSO-*d*₆): δ 163.1, 152.4, 151.3, 150.1, 140.1, 131.6, 131.3, 129.4, 125.7, 125.6, 124.7, 48.2, 47.3, 45.4, 39.6 ppm; HRMS (ES⁺) C₁₈H₂₀N₆O₄³⁵Cl (M+H)⁺, 计算值: 419.1159; 实测值: 419.1142; C₁₈H₂₀N₆O₄³⁷Cl (M+H)⁺, 计算值: 421.1156; 实测值: 421.1163。

实施例 5

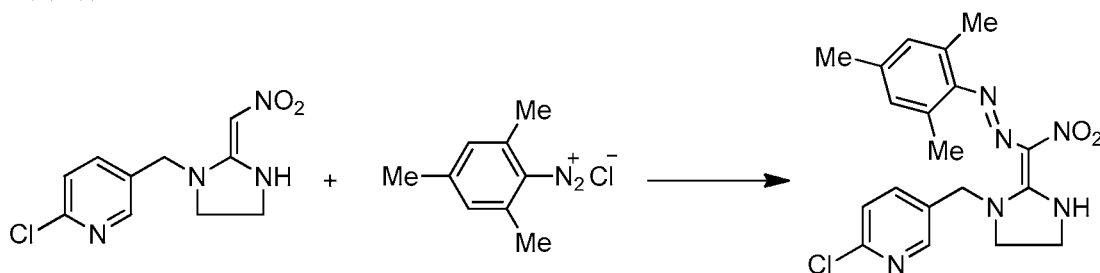
2-氯-5-(((E)-2-(((E)-2,4,6-三甲基苯基二氮烯基)(硝基)亚甲基)咪唑烷-1-基)甲基)吡啶(化合物 19)的合成:

(1)2,4,6-三甲基苯胺重氮盐酸盐的合成



0.92ml(10.8mmol)的浓盐酸加入 2ml H₂O, 稀释后滴加到 0.486g (3.6mmol) 2,4,6-三甲基苯胺中, 冰盐浴条件下搅拌。慢慢滴加 0.26g(3.78mmol)亚硝酸钠的 2ml 水溶液, 滴加过程中控制反应液温度小于 2 °C, 滴加完毕继续搅拌 20 分钟, 制得 2,4,6-三甲基苯胺重氮盐酸盐溶液。

(2)2-氯-5-(((E)-2-(((E)-2,4,6-三甲基苯基二氮烯基)(硝基)亚甲基)咪唑烷-1-基)甲基)吡啶的合成



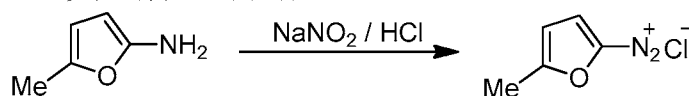
将 0.762g(3mmol)的(E)-2-氯-5-(2-硝基亚甲基-咪唑烷-1-基甲基)-吡啶, 加入 25ml 丙酮, 冰水浴条件下搅拌溶解。5 分钟后, 将上述新制的 2,4,6-三甲基苯胺重氮盐迅速滴加到丙酮反应液中, 0.5h 后原料反应完全, 停止反应, 旋去大部分丙酮, 加入饱和 NaHCO₃ 溶液 10ml, 析出大量固体, 抽滤。滤饼用二氯甲烷洗, 干燥,

重结晶得到纯品为黄色粉末状固体 0.94g, 产率 79%。mp = 156.5–157.0 °C; ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ 10.26 (s, 1H), 8.34 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H), 7.78 (dd, *J*₁ = 2.4 Hz, *J*₂ = 8.0 Hz, 1H), 7.53 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H), 6.81 (d, *J* = 16.3 Hz, 2H), 4.46 (s, 2H), 4.03–3.92 (m, 2H), 3.92–3.82 (m, 2H), 2.22 (s, 9H); ¹³C NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ 162.3, 150.4, 150.1, 148.9, 140.1, 134.8, 130.5, 130.4, 129.9, 125.5, 124.7, 48.1, 47.2, 43.5, 21.0, 19.8 ppm; HRMS (ES⁺) C₁₉H₂₂N₆O₂³⁵Cl (M+H)⁺, 计算值: 401.1493; 实测值: 401.1488; C₁₉H₂₂N₆O₂³⁷Cl (M+H)⁺, 计算值: 403.1463; 实测值: 403.1482。

实施例 6

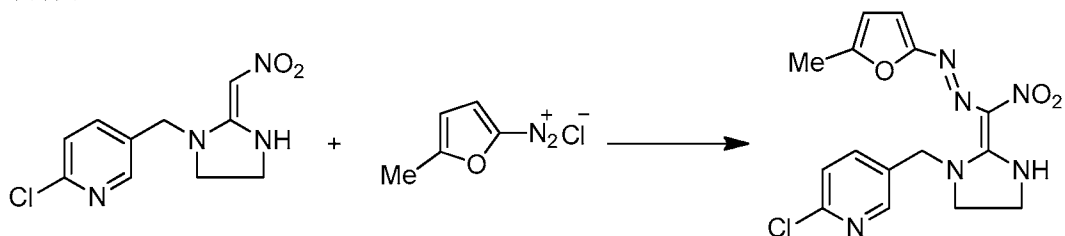
2-氯-5-(((*E*)-2-(((*E*)-5-甲基呋喃-2-基)二氮烯基)(硝基)亚甲基)咪唑烷-1-基)甲基)吡啶(化合物 17)的合成:

(1)5-甲基-2-呋喃胺基重氮盐酸盐的合成



0.92ml(10.8mmol)的浓盐酸加入 2ml H₂O, 稀释后滴加到 0.486 g (3.6 mmol) 2,4,6-三甲基苯胺中, 冰盐浴条件下搅拌。慢慢滴加 0.26g(3.78mmol)亚硝酸钠的 2ml 水溶液, 滴加过程中控制反应液温度小于 2 °C, 滴加完毕继续搅拌 20 分钟, 制得 5-甲基-2-呋喃胺基重氮盐酸盐溶液。

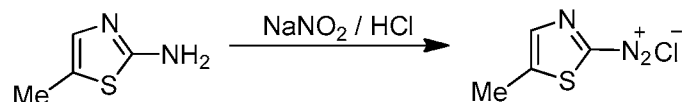
(2)2-氯-5-(((*E*)-2-(((*E*)-5-甲基呋喃-2-基)二氮烯基)(硝基)亚甲基)咪唑烷-1-基)甲基)吡啶的合成



将 0.762g(3mmol)的(*E*)-2-氯-5-(2-硝基亚甲基-咪唑烷-1-基甲基)-吡啶, 加入 25ml 丙酮, 冰水浴条件下搅拌溶解。5 分钟后, 将上述新制的 5-甲基-2-呋喃胺基重氮盐迅速滴加到丙酮反应液中, 0.5h 后原料反应完全, 停止反应, 旋去大部分丙酮, 加入饱和 NaHCO₃ 溶液 10ml, 析出大量固体, 抽滤。滤饼用二氯甲烷洗, 干燥, 重结晶得到纯品为黄色粉末状固体 0.66g, 产率 61%。mp = 163.5–164.0 °C; ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ 10.26 (s, 1H), 8.34 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H), 7.78 (dd, *J*₁ = 2.4 Hz, *J*₂ = 8.4 Hz, 1H), 7.52 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H), 7.12 (d, *J* = 3.6 Hz, 1H), 6.23 (dd, *J*₁ = 0.8 Hz, *J*₂ = 3.6 Hz, 1H), 4.46 (s, 2H), 3.92–3.88 (m, 4H), 2.22 (s, 9H); ¹³C NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ 158.4, 150.4, 148.9, 140.1, 134.8, 130.5, 130.4, 129.9, 125.5, 124.7, 116.7, 49.1, 47.2, 43.5, 17.8 ppm; HRMS (ES⁺) C₁₅H₁₆N₆O₃³⁵Cl (M+H)⁺, 计算值: 363.0894; 实测值: 363.0886; C₁₅H₁₆N₆O₃³⁷Cl (M+H)⁺, 计算值: 365.0883; 实测值:

实施例 7

5 (1)5-甲基-2-噻唑胺基重氮盐酸盐的合成



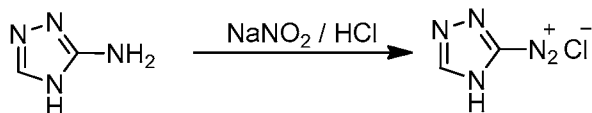
10 5-甲基-2-噻唑胺基重氮盐酸盐溶液。

Chemical reaction scheme showing the synthesis of compound 10. The reaction involves 4-chloro-2-(2-nitrovinylamino)pyridine reacting with 4-methyl-5-(diazoniomethyl)thiazole to form 4-chloro-2-(2-(4-methyl-5-(diazoniomethyl)thiazol-2-yl)vinylamino)pyridine.

15 25ml丙酮，冰水浴条件下搅拌溶解。5分钟后，将上述新制的5-甲基-2-噻唑胺基重氮盐酸盐迅速滴加到丙酮反应液中，0.5h后原料反应完全，停止反应，旋去大部分丙酮，加入饱和NaHCO₃溶液10ml，析出大量固体，抽滤。滤饼用二氯甲烷洗，干燥，重结晶得到纯品为黄色粉末状固体0.70g，产率62%。 mp = 167.5–168.0 °C; ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ 10.26 (s, 1H), 8.34 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H), 7.78 (dd, *J*₁ = 2.4
20 Hz, *J*₂ = 8.4 Hz, 1H), 7.53 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H), 7.42 (s, 1H), 4.46 (s, 2H), 3.92–3.88 (m, 4H), 1.21 (s, 3H); ¹³C NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ 158.4, 150.3, 148.9, 140.1, 135.8, 131.5, 124.9, 115.4, 124.7, 116.5, 49.1, 47.1, 43.5, 17.4 ppm; HRMS (ES+) C₁₄H₁₅N₇O₂S³⁵Cl (M+H)⁺, 计算值: 380.0618; 实测值: 380.0624; C₁₄H₁₅N₇O₂S³⁷Cl (M+H)⁺, 计算值: 382.0620; 实测值: 382.0628。

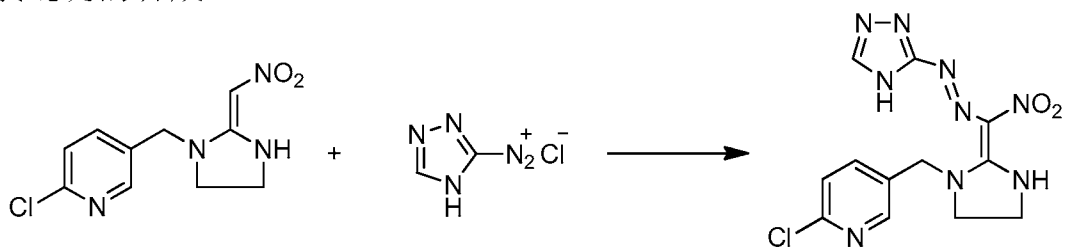
实施例 8

(1) 4*H*-1,2,4-三唑-3-氨基重氮盐酸盐的合成



0.92ml(10.8mmol)的浓盐酸加入 2ml H₂O, 稀释后滴加到 0.302 g (3.6 mmol) 2,4,6-三甲基苯胺中, 冰盐浴条件下搅拌。慢慢滴加 0.26g(3.78mmol)亚硝酸钠的 2ml 水溶液, 滴加过程中控制反应液温度小于 2 °C, 滴加完毕继续搅拌 20 分钟, 制得 4H-1,2,4-三唑-3-胺基重氮盐酸盐溶液。

(2)5-(((E)-2-(((E)-(4H-1,2,4-三唑-3-基)二氮烯基)(硝基)亚甲基)咪唑啉-1-基)甲基)-2-氯吡啶的合成



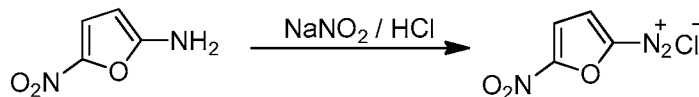
将0.762g(3mmol)的(E)-2-氯-5-(2-硝基亚甲基-咪唑烷-1-基甲基)-吡啶, 加入 25ml丙酮, 冰水浴条件下搅拌溶解。5分钟后, 将上述新制的4H-1,2,4-三唑-3-胺基重氮盐酸盐迅速滴加到丙酮反应液中, 0.5h后原料反应完全, 停止反应, 旋去大部分丙酮, 加入饱和NaHCO₃溶液10ml, 析出大量固体, 抽滤。滤饼用二氯甲烷洗, 干燥, 重结晶得到纯品为黄色粉末状固体0.71g, 产率68%。mp = 184.5–185.2 °C; ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ 10.24 (s, 1H), 8.33 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H), 7.74 (dd, *J*₁ = 2.0 Hz, *J*₂ = 8.0 Hz, 1H), 7.52 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H), 6.67 (s, 1H), 4.47 (s, 2H), 3.91–3.86 (m, 4H); ¹³C NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ 158.2, 150.3, 148.9, 140.2, 134.8, 131.5, 129.9, 125.5, 113.7, 49.2, 47.1, 43.6 ppm; HRMS (ES⁺) C₁₂H₁₃N₉O₂³⁵Cl (M+H)⁺, 计算值: 350.0802; 实测值: 350.0812; C₁₂H₁₃N₉O₂³⁷Cl (M+H)⁺, 计算值: 352.0800; 实测值: 352.0792。

20

实施例 9

2-氯-5-(((E)-2-(((E)-5-硝基呋喃-2-基)二氮烯基)(硝基)亚甲基)咪唑烷-1-基)甲基)吡啶(化合物 33)的合成:

(1)5-硝基-2-呋喃胺基重氮盐酸盐的合成

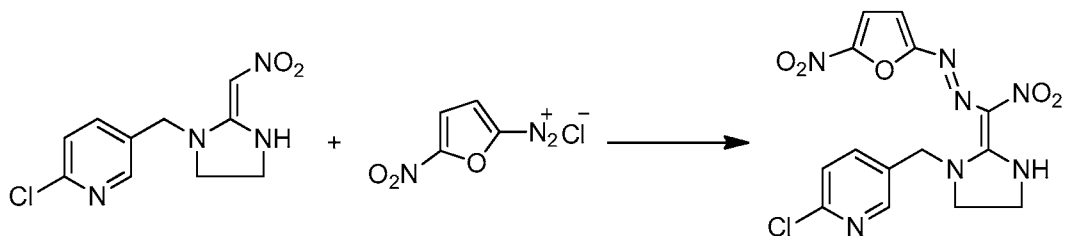


25

0.92ml(10.8mmol)的浓盐酸加入 2ml H₂O, 稀释后滴加到 0.461 g (3.6 mmol) 2,4,6-三甲基苯胺中, 冰盐浴条件下搅拌。慢慢滴加 0.26g(3.78mmol)亚硝酸钠的 2ml 水溶液, 滴加过程中控制反应液温度小于 2 °C, 滴加完毕继续搅拌 20 分钟, 制得 5-硝基-2-呋喃胺基重氮盐酸盐溶液。

(2)2-氯-5-(((E)-2-(((E)-5-硝基呋喃-2-基)二氮烯基)(硝基)亚甲基)咪唑烷-1-基)甲基)吡啶

吡啶的合成

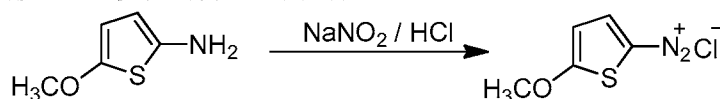


将0.762g(3mmol)的(E)-2-氯-5-(2-硝基亚甲基-咪唑烷-1-基甲基)-吡啶, 加入 25ml丙酮, 冰水浴条件下搅拌溶解。5分钟后, 将上述新制的5-硝基-2-呋喃胺基重氮盐迅速滴加到丙酮反应液中, 0.5h后原料反应完全, 停止反应, 旋去大部分丙酮, 加入饱和NaHCO₃溶液10ml, 析出大量固体, 抽滤。滤饼用二氯甲烷洗, 干燥, 重结晶得到纯品为黄色粉末状固体0.82g, 产率70%。 mp = 166.5–167.0 °C; ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ 10.26 (s, 1H), 8.35 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H), 7.77 (dd, *J*₁ = 2.0 Hz, *J*₂ = 8.4 Hz, 1H), 7.46 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H), 7.18 (d, *J* = 3.6 Hz, 1H), 6.25 (dd, *J*₁ = 0.8 Hz, *J*₂ = 3.6 Hz, 1H), 4.48 (s, 2H), 3.92–3.88 (m, 4H); ¹³C NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ 159.4, 150.4, 148.9, 139.1, 134.8, 131.5, 130.3, 129.9, 125.5, 124.7, 117.7, 49.2, 47.2, 43.6 ppm; HRMS (ES⁺) C₁₄H₁₃N₇O₅³⁵Cl (M+H)⁺, 计算值: 394.0588; 实测值: 394.0593; C₁₄H₁₃N₇O₅³⁷Cl (M+H)⁺, 计算值: 396.0582; 实测值: 396.0588。

实施例 10

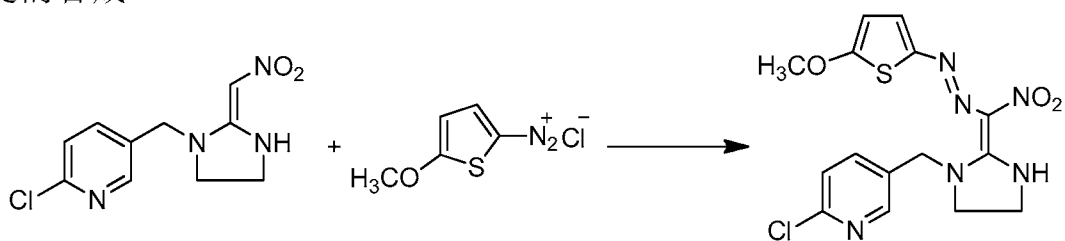
2-氯-5-(((E)-2-(((E)-5-甲氧基噻吩-2-基)二氮烯基)(硝基)亚甲基)咪唑啉-1-基)甲基)吡啶(化合物 25)的合成:

(1)5-甲氧基-2-噻吩胺基重氮盐酸盐的合成



0.92ml(10.8mmol)的浓盐酸加入 2ml H₂O, 稀释后滴加到 0.464g(3.6mmol)5-甲氧基-噻吩-2-胺中, 冰盐浴条件下搅拌。慢慢滴加 0.26g(3.78mmol)亚硝酸钠的 2ml 水溶液, 滴加过程中控制反应液温度小于 2 °C, 滴加完毕继续搅拌 20 分钟, 制得 5-甲氧基-2-噻吩胺基重氮盐酸盐溶液。

(2)2-氯-5-(((E)-2-(((E)-5-甲氧基噻吩-2-基)二氮烯基)(硝基)亚甲基)咪唑啉-1-基)甲基)吡啶的合成

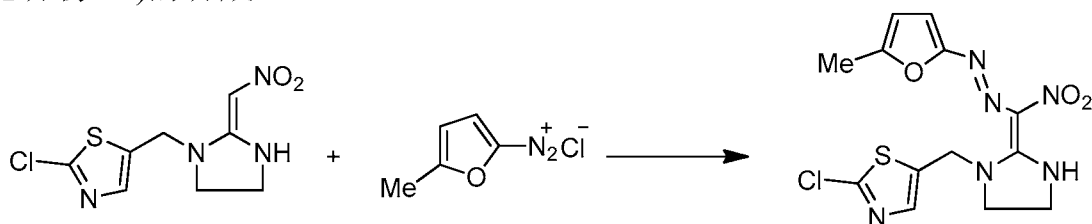


将0.762g(3mmol)的(E)-2-氯-5-(2-硝基亚甲基-咪唑烷-1-基甲基)-吡啶, 加入 25ml丙酮, 冰水浴条件下搅拌溶解。5分钟后, 将上述新制的5-甲氧基-2-噻吩胺基

重氮盐酸盐迅速滴加到丙酮反应液中, 0.5h后原料反应完全, 停止反应, 旋去大部分丙酮, 加入饱和NaHCO₃溶液10ml, 析出大量固体, 抽滤。滤饼用二氯甲烷洗, 干燥, 重结晶得到纯品为黄色粉末状固体0.75g, 产率64%。mp = 165.6–166.2 °C; ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ 10.26 (s, 1H), 8.34 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H), 7.68 (dd, *J*₁ = 2.4 Hz, *J*₂ = 8.4 Hz, 1H), 7.56 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H), 7.03 (d, *J* = 3.6 Hz, 1H), 6.23 (dd, *J*₁ = 0.8 Hz, *J*₂ = 3.6 Hz, 1H), 4.46 (s, 2H), 3.92–3.88 (m, 4H), 3.35 (s, 3H); ¹³C NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ 158.2, 150.4, 147.9, 139.2, 134.8, 131.6, 131.3, 129.9, 124.5, 124.3, 117.5, 49.2, 47.1, 35.6 ppm; HRMS (ES+) C₁₅H₁₆N₆O₃S³⁵Cl (M+H)⁺, 计算值: 395.0615; 实测值: 395.0622; C₁₅H₁₆N₆O₃S³⁷Cl (M+H)⁺, 计算值: 397.0611; 实测值: 397.0620。

实施例 11

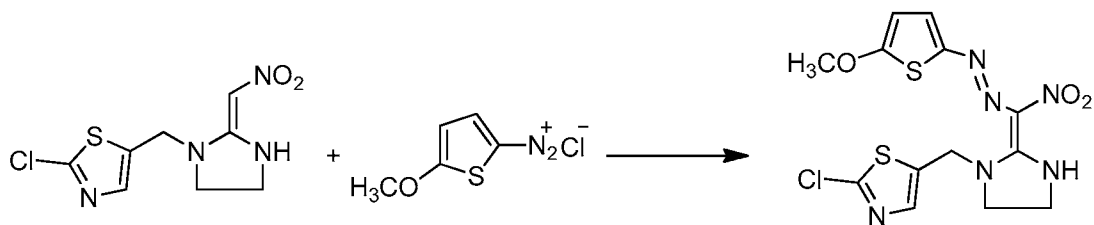
2-氯-5-(((*E*)-2-(((*E*)-(5-甲基呋喃-2-基)二氮烯基)(硝基)亚甲基)咪唑啉-1-基)甲基)噻唑(化合物 46)的合成:



将0.780g(3mmol)的(*E*)-2-氯-5-((2-(硝基亚甲基)咪唑啉-1-基)甲基)噻唑, 加入25ml丙酮, 冰水浴条件下搅拌溶解。5分钟后, 将按照上述方法新制的5-甲基-2-呋喃胺基重氮盐迅速滴加到丙酮反应液中, 0.5h后原料反应完全, 停止反应, 旋去大部分丙酮, 加入饱和NaHCO₃溶液10ml, 析出大量固体, 抽滤。滤饼用二氯甲烷洗, 干燥, 重结晶得到纯品为黄色粉末状固体0.78g, 产率71%。mp = 162.4–163.4 °C; ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ 10.22 (s, 1H), 7.66 (s, 1H), 7.13 (d, *J* = 3.6 Hz, 1H), 6.25 (dd, *J*₁ = 0.8 Hz, *J*₂ = 3.6 Hz, 1H), 4.67 (s, 2H), 3.99–3.93 (m, 2H), 3.91–3.86 (m, 2H), 1.12 (s, 3H) ppm; ¹³C NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ 160.0, 152.3, 151.3, 141.5, 134.1, 130.3, 127.2, 125.8, 125.6, 47.3, 44.5, 43.2, 18.5 ppm; HRMS (ES+) C₁₃H₁₄N₆O₃S³⁵Cl (M+H)⁺, 计算值: 369.0458; 实测值: 369.0463; C₁₃H₁₄N₆O₃S³⁷Cl (M+H)⁺, 计算值: 371.0454; 实测值371.0466。

实施例 12

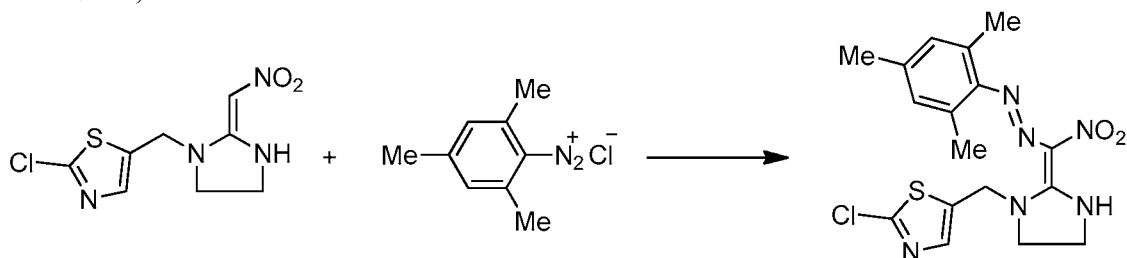
2-氯-5-(((*E*)-2-(((*E*)-(5-甲氧基噻吩-2-基)二氮烯基)(硝基)亚甲基)咪唑啉-1-基)甲基)噻唑(化合物 52)的合成:



将0.780g(3mmol)的(E)-2-氯-5-((2-(硝基亚甲基)咪唑烷-1-基)甲基)噻唑, 加入25ml丙酮, 冰水浴条件下搅拌溶解。5分钟后, 将按照上述方法新制的5-甲氧基-2-噻吩胺基重氮盐酸盐迅速滴加到丙酮反应液中, 0.5h后原料反应完全, 停止反应, 旋去大部分丙酮, 加入饱和NaHCO₃溶液10ml, 析出大量固体, 抽滤。滤饼用二氯甲烷洗, 干燥, 重结晶得到纯品为黄色粉末状固体0.79g, 产率66%。mp = 173.4–174.2 °C; ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ 10.21 (s, 1H), 7.62 (s, 1H), 7.05 (d, *J* = 3.6 Hz, 1H), 6.21 (dd, *J*₁ = 0.8 Hz, *J*₂ = 3.6 Hz, 1H), 4.65 (s, 2H), 3.94–3.91 (m, 2H), 3.88–3.85 (m, 2H), 3.53 (s, 3H) ppm; ¹³C NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ 161.3, 153.1, 151.3, 144.5, 134.7, 131.3, 129.1, 126.0, 125.1, 48.1, 43.4, 43.1, 36.2 ppm; HRMS (ES⁺) C₁₃H₁₄N₆O₃S₂³⁵Cl (M+H)⁺, 计算值: 401.0179; 实测值: 401.0188; C₁₃H₁₄N₆O₃S₂³⁷Cl (M+H)⁺, 计算值: 403.0175; 实测值: 403.0192。

实施例 13

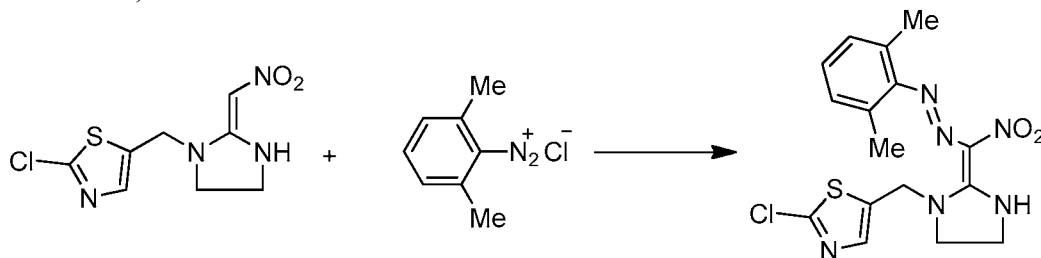
2-氯-5-(((E)-2-(((E)-2,4,6-三甲基苯基二氮烯基)(硝基)亚甲基)咪唑烷-1-基)甲基)噻唑(化合物 64)的合成:



将 0.780g(3mmol)的(E)-2-氯-5-((2-(硝基亚甲基)咪唑烷-1-基)甲基)噻唑, 加入25ml 丙酮, 冰水浴条件下搅拌溶解。5 分钟后, 将按照上述方法新制的 2,4,6-三甲基苯胺重氮盐迅速滴加到丙酮反应液中, 0.5h 后原料反应完全, 停止反应, 旋去大部分丙酮, 加入饱和 NaHCO₃ 溶液 10ml, 析出大量固体, 抽滤。滤饼用二氯甲烷洗, 干燥, 重结晶得到纯品为黄色粉末状固体 0.78g, 产率 64%。mp = 137.8–139.1 °C; ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ 10.20 (s, 1H), 7.65 (s, 1H), 6.84 (s, 2H), 4.63 (s, 2H), 3.98–3.88 (m, 2H), 3.88–3.78 (m, 2H), 2.22 (s, 9H); ¹³C NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ 161.0, 152.0, 149.0, 142.3, 135.4, 134.8, 130.3, 129.9, 126.0, 47.9, 44.2, 43.2, 21.0, 19.7 ppm; HRMS (ES⁺) C₁₇H₂₀N₆O₂³²S³⁵Cl (M+H)⁺, 计算值: 407.1057; 实测值: 407.1062; C₁₇H₂₀N₆O₂³²S³⁷Cl (M+H)⁺, 计算值: 409.1027; 实测值: 409.1070。

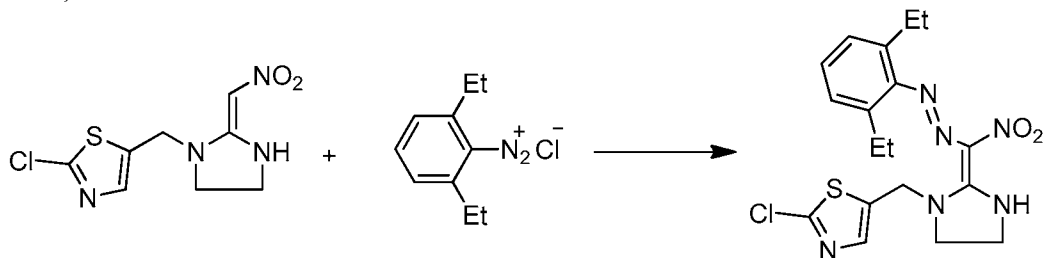
实施例 14

2-氯-5-(((*E*)-2-(((*E*)-2,6-二甲基苯基)二氮烯基)(硝基)亚甲基)咪唑烷-1-基)甲基)噻唑(化合物 56)的合成:



将0.780g(3mmol)的(*E*)-2-氯-5-((2-(硝基亚甲基)咪唑烷-1-基)甲基)噻唑, 加入
 5 25ml丙酮, 冰水浴条件下搅拌溶解。5分钟后, 将按照上述方法新制的2,6-二甲基
 苯胺重氮盐迅速滴加到丙酮反应液中, 0.5h后原料反应完全, 停止反应, 旋去大部
 分丙酮, 加入饱和NaHCO₃溶液10ml, 析出大量固体, 抽滤。滤饼用二氯甲烷洗,
 干燥, 重结晶得到纯品为黄色粉末状固体0.79g, 产率68%。mp = 152.4–153.2 °C; ¹H
 NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ 10.20 (s, 1H), 7.66 (s, 1H), 7.03 (d, *J* = 7.2 Hz, 1H),
 10 6.99–6.96 (m, 1H), 4.67 (s, 2H), 3.99–3.93 (m, 2H), 3.91–3.86 (m, 2H), 2.23 (s, 6H)
 ppm; ¹³C NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ 161.0, 152.2, 151.4, 142.5, 134.9, 130.3, 129.2,
 125.8, 125.6, 47.9, 43.5, 43.2, 19.5 ppm; HRMS (ES⁺) C₁₆H₁₈N₆O₂S³⁵Cl (M+H)⁺, 计算
 值: 393.0900; 实测值: 393.0894; C₁₆H₁₈N₆O₂S³⁷Cl (M+H)⁺, 计算值: 395.0871; 实
 测值: 395.0857.

15 实施例 15
 2-氯-5-(((*E*)-2-(((*E*)-2,6-二乙基苯基)二氮烯基)(硝基)亚甲基)咪唑烷-1-基)甲基)噻
 唑(化合物 65)的合成:

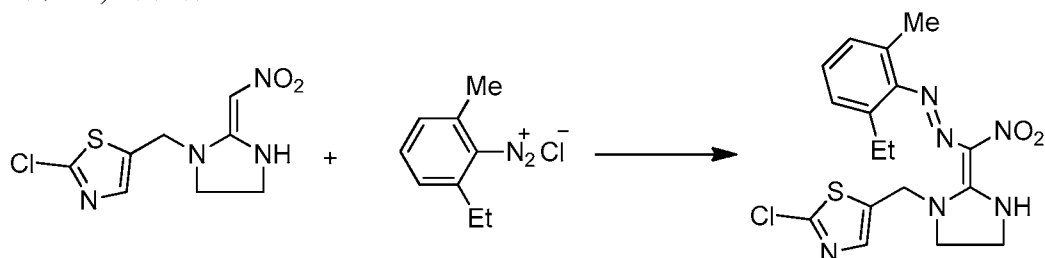


将 0.780g(3mmol)的(*E*)-2-氯-5-((2-(硝基亚甲基)咪唑烷-1-基)甲基)噻唑, 加入
 20 25ml 丙酮, 冰水浴条件下搅拌溶解。5 分钟后, 将按照上述方法新制的 2,6-二乙基
 苯胺重氮盐迅速滴加到丙酮反应液中, 0.5h 后原料反应完全, 停止反应, 旋去大部
 分丙酮, 加入饱和 NaHCO₃ 溶液 10ml, 析出大量固体, 抽滤。滤饼用二氯甲烷洗,
 干燥, 重结晶得到纯品为黄色粉末状固体 0.81g, 产率 65%。mp = 116.5–117.4 °C; ¹H
 NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ 10.22 (s, 1H), 7.67 (s, 1H), 7.04 (m, 3H), 4.67 (s, 2H),
 25 3.98–3.84 (m, 4H), 2.57 (q, *J* = 7.2 Hz, 4H), 1.09 (t, *J* = 7.2 Hz, 6H) ppm; ¹³C NMR
 (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ 161.1, 152.2, 151.0, 142.6, 136.5, 134.8, 127.5, 126.1, 125.7,
 47.8, 43.5, 43.1, 25.4, 16.1 ppm; HRMS (ES⁺) C₁₈H₂₂N₆O₂³²S³⁵Cl (M+H)⁺, 计算值:

421.1213; 实测值: 421.1199; $C_{18}H_{22}N_6O_2^{32}S^{37}Cl (M+H)^+$, 计算值: 423.1184; 实测值: 423.1177。

实施例 16

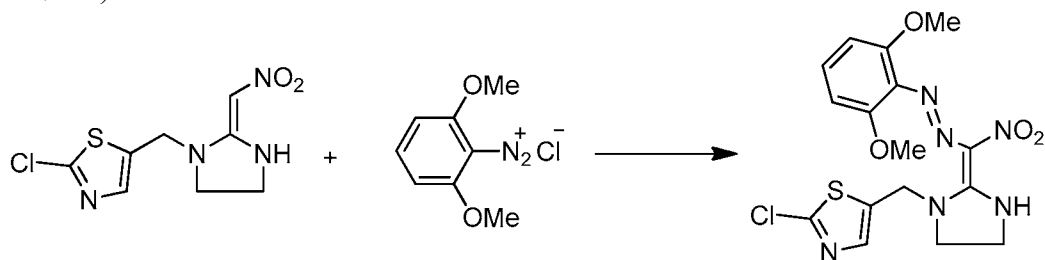
2-氯-5-(((*E*)-2-(((*E*)-2-甲基-6-乙基苯基)二氮烯基)(硝基)亚甲基)咪唑烷-1-基)甲基)噻唑(化合物 60)的合成:



将 0.780g(3mmol)的(*E*)-2-氯-5-((2-(硝基亚甲基)咪唑烷-1-基)甲基)噻唑, 加入 25ml 丙酮, 冰水浴条件下搅拌溶解。5 分钟后, 将按照上述方法新制的 2-甲基-6-乙基苯胺重氮盐迅速滴加到丙酮反应液中, 0.5h 后原料反应完全, 停止反应, 旋去大部分丙酮, 加入饱和 $NaHCO_3$ 溶液 10ml, 析出大量固体, 抽滤。滤饼用二氯甲烷洗, 干燥, 重结晶得到纯品为黄色粉末状固体 0.86g, 产率 71%。mp = 138.5–139.1 °C; ^1H NMR (400 MHz, $DMSO-d_6$) δ 10.20 (s, 1H), 7.66 (s, 1H), 7.05–6.91 (m, 3H), 4.57 (s, 2H), 3.94–3.81 (m, 4H), 2.50 (q, $J = 7.2$ Hz, 2H), 2.15 (s, 3H), 1.11 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H) ppm; ^{13}C NMR (100 MHz, $DMSO-d_6$) δ 161.1, 152.2, 151.0, 142.6, 136.5, 134.8, 130.5, 127.5, 126.1, 125.7, 47.9, 43.7, 43.2, 25.2, 18.0, 16.3 ppm; HRMS (ES+) $C_{17}H_{20}N_6O_2^{32}S^{35}Cl (M+H)^+$, 计算值: 406.0970; 实测值: 406.0973; $C_{17}H_{20}N_6O_2^{32}S^{37}Cl (M+H)^+$, 计算值: 408.0967; 实测值: 408.0958。

实施例 17

2-氯-5-(((*E*)-2-(((*E*)-2,6-二甲氧基苯基)二氮烯基)(硝基)亚甲基)咪唑烷-1-基)甲基)噻唑(化合物 68)的合成:

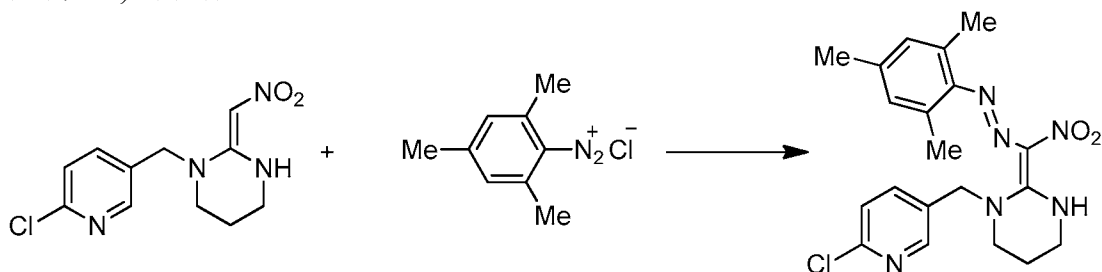


将 0.780g(3mmol)的(*E*)-2-氯-5-((2-(硝基亚甲基)咪唑烷-1-基)甲基)噻唑, 加入 25ml 丙酮, 冰水浴条件下搅拌溶解。5 分钟后, 将按照上述方法新制的 2,6-二甲氧基苯胺重氮盐迅速滴加到丙酮反应液中, 0.5h 后原料反应完全, 停止反应, 旋去大部分丙酮, 加入饱和 $NaHCO_3$ 溶液 10ml, 析出大量固体, 抽滤。滤饼用二氯甲烷洗, 干燥, 重结晶得到纯品为黄色粉末状固体 0.94g, 产率 74%。mp = 118.5–119.3 °C

°C; ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ 10.23 (s, 1H), 7.67 (s, 1H), 7.51 (t, $J = 8.0$ Hz, 1H), 7.13 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 4.67 (s, 2H), 3.88–3.76 (m, 4H), 3.21 (t, $J = 7.2$ Hz, 6H) ppm; ^{13}C NMR (100 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ 161.1, 152.2, 151.0, 142.6, 136.5, 134.8, 127.5, 126.1, 125.7, 47.8, 43.5, 43.1, 35.4 ppm; HRMS (ES⁺) $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_6\text{O}_4^{32}\text{S}^{35}\text{Cl}(\text{M}+\text{H})^+$, 计算值: 425.0277; 实测值: 425.0283; $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_6\text{O}_4^{32}\text{S}^{37}\text{Cl}(\text{M}+\text{H})^+$, 计算值: 427.0274; 实测值: 427.0279。

实施例 18

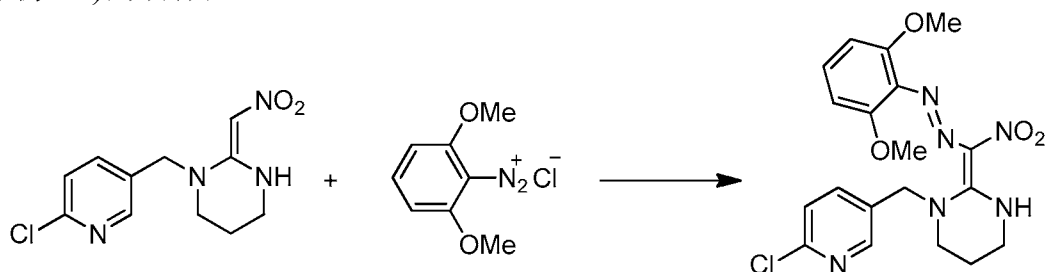
(*E*)-1-((6-氯吡啶-3-基)甲基)-2-(((*E*)-2,4,6-三甲基苯基二氮烯基)(硝基)亚甲基)六氢嘧啶(化合物 39)的合成:



将 0.804g(3mmol)的(*E*)-1-(6-氯-3-甲基吡啶基)-2-硝基亚甲基六氢嘧啶, 加入 25ml 丙酮, 冰水浴条件下搅拌溶解。5 分钟后, 将按照上述方法新制的 2,4,6-三甲基苯胺重氮盐迅速滴加到丙酮反应液中, 0.5h 后原料反应完全, 停止反应, 旋去大部分丙酮, 加入饱和 NaHCO_3 溶液 10ml, 析出大量固体, 抽滤。滤饼用二氯甲烷洗, 干燥, 重结晶得到纯品为黄色粉末状固体 0.93g, 产率 75%。mp = 144.1–145.2 °C; ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): δ 10.03 (s, 1H), 8.37 (s, 1H), 7.83 (dd, $J_1 = 8.4$ Hz, $J_2 = 2.0$ Hz, 1H), 7.52 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 6.83 (s, 2H), 4.48 (s, 2H), 3.48–3.39 (m, 4H), 2.24 (s, 6H), 2.23 (s, 3H), 1.97–1.87 (m, 2H) ppm; ^{13}C NMR (100 Mz, $\text{DMSO}-d_6$): δ 157.6, 150.4, 148.9, 140.4, 134.6, 131.4, 130.5, 130.5, 129.9, 124.7, 52.8, 45.1, 39.0, 30.1, 21.0, 19.9, 18.9 ppm; HRMS (ES⁺) $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{O}_2^{35}\text{Cl}(\text{M}+\text{H})^+$, 计算值: 415.1649; 实测值: 415.1653; $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{O}_2^{37}\text{Cl}(\text{M}+\text{H})^+$, 计算值: 417.1620; 实测值: 417.1623。

实施例 19

(*E*)-1-((6-氯吡啶-3-基)甲基)-2-(((*E*)-2,6-二甲氧基苯基二氮烯基)(硝基)亚甲基)六氢嘧啶(化合物 38)的合成:

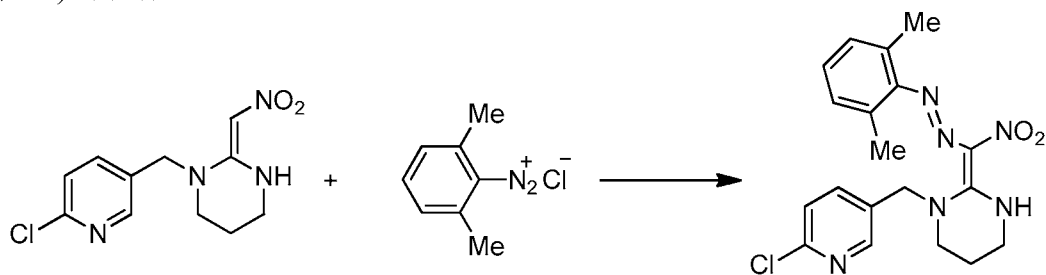


将 0.804g(3mmol)的(*E*)-1-(6-氯-3-甲基吡啶基)-2-硝基亚甲基六氢嘧啶, 加入

25ml 丙酮，冰水浴条件下搅拌溶解。5 分钟后，将按照上述方法新制的 2,6-二甲氧基苯胺重氮盐迅速滴加到丙酮反应液中，0.5h 后原料反应完全，停止反应，旋去大部分丙酮，加入饱和 NaHCO₃ 溶液 10ml，析出大量固体，抽滤。滤饼用二氯甲烷洗，干燥，重结晶得到纯品为黄色粉末状固体 0.89g，产率 69%。 mp = 171.1–171.8 °C; ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ 10.04 (s, 1H), 8.35 (d, *J* = 2.4 Hz, 1H), 7.78 (dd, *J*₁ = 8.4 Hz, *J*₂ = 2.4 Hz, 1H), 7.49 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 7.13 (d, *J* = 7.2 Hz, 2H), 6.98 (t, *J* = 7.2 Hz, 1H), 4.47 (s, 2H), 3.89–3.44 (m, 4H), 3.53 (s, 6H), 2.19–2.06 (m, 2H) ppm; ¹³C NMR (100 Mz, DMSO-*d*₆): δ 155.6, 149.7, 148.4, 143.5, 138.9, 136.5, 131.7, 130.7, 129.2, 128.4, 115.4, 55.4, 50.8, 47.4, 31.2, 27.5 ppm; HRMS (ES+) C₁₉H₂₂N₆O₄³⁵Cl (M+H)⁺, 计算值: 432.1316; 实测值: 432.1209; C₁₉H₂₂N₆O₄³⁷Cl (M+H)⁺, 计算值: 434.1313; 实测值: 434.1321。

实施例 20

(*E*)-1-((6-氯吡啶-3-基)甲基)-2-(((*E*)-2,6-二甲基苯基二氮烯基)(硝基)亚甲基)六氢嘧啶(化合物 37)的合成:

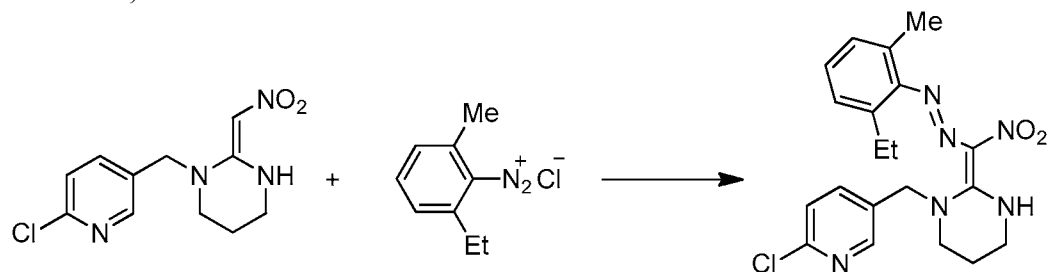


将 0.804g(3mmol)的(*E*)-1-(6-氯-3-甲基吡啶基)-2-硝基亚甲基六氢嘧啶，加入 25ml 丙酮，冰水浴条件下搅拌溶解。5 分钟后，将按照上述方法新制的 2,6-二甲基苯胺重氮盐迅速滴加到丙酮反应液中，0.5h 后原料反应完全，停止反应，旋去大部分丙酮，加入饱和 NaHCO₃ 溶液 10ml，析出大量固体，抽滤。滤饼用二氯甲烷洗，干燥，重结晶得到纯品为黄色粉末状固体 0.86g，产率 72%。 mp = 153.1–153.9 °C; ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ 10.04 (s, 1H), 8.36 (d, *J* = 2.4 Hz, 1H), 7.82 (dd, *J*₁ = 8.4 Hz, *J*₂ = 2.4 Hz, 1H), 7.52 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 7.09 (d, *J* = 7.2 Hz, 2H), 6.95 (t, *J* = 7.2 Hz, 1H), 4.47 (s, 2H), 3.89–3.44 (m, 4H), 2.24 (s, 6H), 2.03–1.86 (m, 2H) ppm; ¹³C NMR (100 Mz, DMSO-*d*₆): δ 155.6, 149.7, 148.4, 143.5, 138.9, 136.5, 131.7, 130.7, 129.2, 128.4, 115.4, 55.4, 49.8, 43.4, 23.3, 19.5 ppm; HRMS (ES+) C₁₉H₂₂N₆O₂³⁵Cl (M+H)⁺, 计算值: 401.1493; 实测值: 401.1499; C₁₉H₂₂N₆O₂³⁷Cl (M+H)⁺, 计算值: 403.1463; 实测值: 403.1472。

实施例 21

(*E*)-1-((6-氯吡啶-3-基)甲基)-2-(((*E*)-2-甲基-6-乙基苯基二氮烯基)(硝基)亚甲基)六

氢嘧啶(化合物 40)的合成:

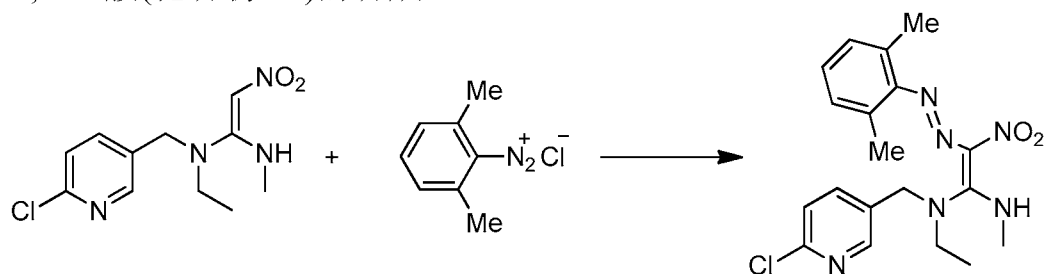


将 0.804g(3mmol)的(E)-1-(6-氯-3-甲基吡啶基)-2-硝基亚甲基六氢嘧啶, 加入 25ml 丙酮, 冰水浴条件下搅拌溶解。5 分钟后, 将按照上述方法新制的 2-甲基-6-乙基苯胺重氮盐迅速滴加到丙酮反应液中, 0.5h 后原料反应完全, 停止反应, 旋去大部分丙酮, 加入饱和 NaHCO₃ 溶液 10ml, 析出大量固体, 抽滤。滤饼用二氯甲烷洗, 干燥, 重结晶得到纯品为黄色粉末状固体 0.85g, 产率 69%。mp = 158.1–158.9 °C; ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ 10.29 (s, 1H), 8.35 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H), 7.78 (dd, *J*₁ = 8.0 Hz, *J*₂ = 2.4 Hz, 1H), 7.54 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H), 7.15–6.94 (m, 3H), 4.48 (s, 2H), 3.90–3.56 (m, 4H), 2.58 (q, *J* = 7.2 Hz, 2H), 2.24 (s, 3H), 1.96–1.87 (m, 2H), 1.09 (t, *J* = 7.2 Hz, 3H); ¹³C NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ 161.3, 150.7, 148.2, 141.4, 140.1, 137.2, 133.2, 130.7, 130.2, 129.7, 127.6, 126.1, 124.7, 56.8, 49.5, 40.7, 28.9, 22.3, 18.3, 13.6; HRMS (ES⁺) C₂₀H₂₄N₆O₂³⁵Cl (M+H)⁺, 计算值: 415.1649; 实测值: 415.1638; C₂₀H₂₄N₆O₂³⁷Cl (M+H)⁺, 计算值: 417.1620; 实测值: 417.1633。

15

实施例 22

(E)-N-((6-氯吡啶-3-基)甲基)-2-(((E)-2,6-二甲基苯基)二氮烯基)-N-乙基-N-甲基-2-硝基乙烯-1,1-二胺(化合物 99)的合成:

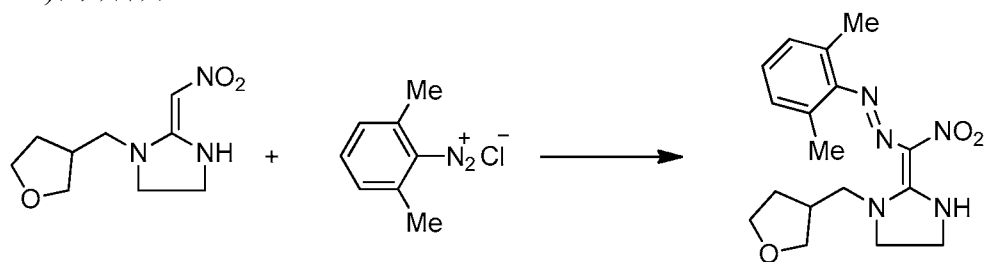


将 0.810g(3mmol)的烯啶虫胺, 加入 25ml 丙酮, 冰水浴条件下搅拌溶解。5 分钟后, 将按照上述方法新制的 2,6-二甲基苯胺重氮盐迅速滴加到丙酮反应液中, 0.5h 后原料反应完全, 停止反应, 旋去大部分丙酮, 加入饱和 NaHCO₃ 溶液 10ml, 析出大量固体, 抽滤。滤饼用二氯甲烷洗, 干燥, 重结晶得到纯品为黄色粉末状固体 0.78g, 产率 65%。mp = 175.0–175.7 °C; ¹H NMR (400 Mz, DMSO-*d*₆): δ 10.23 (s, 1H), 8.35 (d, *J* = 2.4 Hz, 1H), 7.79 (dd, *J*₁ = 2.4 Hz, *J*₂ = 8.4 Hz, 1H), 7.54 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 6.97–7.05 (m, 3H), 4.48 (s, 2H), 3.64–3.57 (m, 1H), 3.43–3.35 (m, 1H), 2.57 (s, 3H), 2.23 (s, 6H), 1.12 (t, *J* = 7.2 Hz, 1H) ppm; ¹³C NMR (100 Mz, DMSO-*d*₆): δ

162.2, 151.4, 150.4, 150.1, 140.1, 130.5, 130.3, 129.2, 125.7, 125.62, 124.7, 48.2, 28.6, 19.6, 13.2, 12.8 ppm; HRMS (ES+) $C_{19}H_{24}N_6O_2^{35}Cl$ (M+H)⁺, 计算值: 402.1593; 实测值: 402.1599; $C_{19}H_{24}N_6O_2^{37}Cl$ (M+H)⁺, 计算值: 404.1590; 实测值: 404.1602。

实施例 23

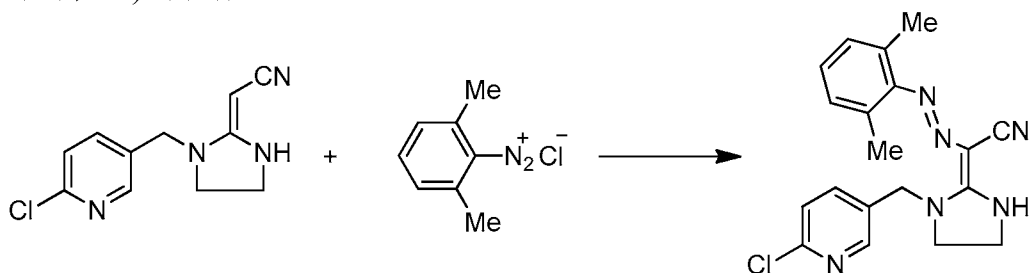
- 5 (E)-2-(((E)-2,6-二甲基苯基)二氮烯基)(硝基)亚甲基)-1-((四氢呋喃-3-基)甲基)咪唑烷(化合物 119)的合成:



将 0.639g(3mmol)的(E)-2-(硝基亚甲基)-1-((四氢呋喃-3-基)甲基)咪唑烷, 加入 25ml 丙酮, 冰水浴条件下搅拌溶解。5 分钟后, 将按照上述方法新制的 2,6-二甲基
10 苯胺重氮盐迅速滴加到丙酮反应液中, 0.5h 后原料反应完全, 停止反应, 旋去大部分丙酮, 加入饱和 $NaHCO_3$ 溶液 10ml, 析出大量固体, 抽滤。滤饼用二氯甲烷洗, 干燥, 重结晶得到纯品为黄色粉末状固体 0.74g, 产率 72%。 mp = 161.1–162.3 °C; ^1H NMR (400 MHz, $DMSO-d_6$): δ 10.03 (t, J = 8.0 Hz, 1H), 8.37 (m, 1H), 7.52 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 4.19 (d, J = 3.2 Hz, 2H), 4.05–4.25 (m, 4H), 3.85–3.97 (m, 4H), 2.27 (m, 1H),
15 2.02 (s, 6H), 1.63 (m, 2H), ppm; ^{13}C NMR (100 Mz, $DMSO-d_6$): δ 157.58, 150.42, 140.38, 132.39, 129.81, 118.66, 80.6, 78.5, 49.7, 46.9, 44.6, 36.8, 33.9, 18.90 ppm; HRMS (ES+) $C_{17}H_{24}N_5O_3$ (M+H)⁺, 计算值: 346.1803; 实测值: 346.1812。

实施例 24

- 20 (Z)-2-(1-((6-吡啶-3-基)甲基)咪唑啉-2-基亚乙烯基)-2-(((E)-2,6-二甲基苯基)二氮烯基)乙腈(化合物 80)的合成:

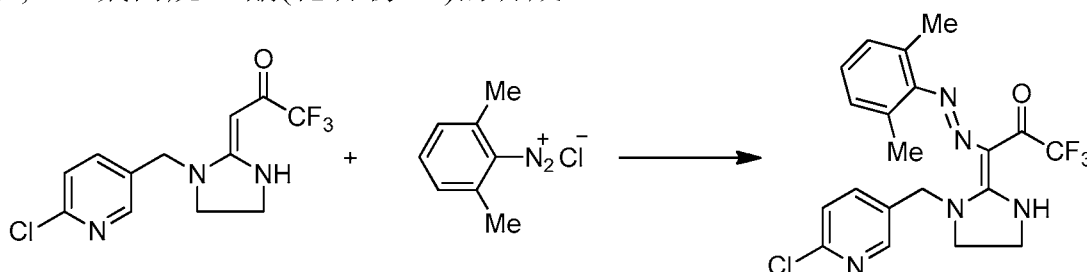


将 0.702g(3mmol)的(E)-2-(1-((6-氯吡啶-3-基)甲基)咪唑啉-2-基亚乙烯基)乙腈, 加入 25ml 丙酮, 冰水浴条件下搅拌溶解。5 分钟后, 将按照上述方法新制的 2,6-二甲基苯胺重氮盐迅速滴加到丙酮反应液中, 0.5h 后原料反应完全, 停止反应, 旋去大部分丙酮, 加入饱和 $NaHCO_3$ 溶液 10ml, 析出大量固体, 抽滤。滤饼用二氯
25 甲烷洗, 干燥, 重结晶得到纯品为黄色粉末状固体 0.76g, 产率 70%。 mp =

173.1–174.2 °C; ^1H NMR (400 Mz, DMSO- d_6): δ 10.24 (s, 1H), 8.34 (d, $J = 2.4$ Hz, 1H), 7.77 (dd, $J_1 = 2.4$ Hz, $J_2 = 8.4$ Hz, 1H), 7.54 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 6.93–7.02 (m, 3H), 4.48 (s, 2H), 3.92–3.97 (m, 2H), 3.83–3.90 (m, 2H), 2.22 (s, 6H) ppm; ^{13}C NMR (100 Mz, DMSO- d_6): δ 162.2, 151.4, 150.4, 150.1, 140.1, 130.5, 130.3, 129.2, 125.7, 125.62, 124.7, 116.8, 48.2, 47.3, 43.6, 19.6 ppm; HRMS (ES+) $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{N}_6^{35}\text{Cl}(\text{M}+\text{H})^+$, 计算值: 366.1360; 实测值: 366.1357; $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{N}_6^{37}\text{Cl}(\text{M}+\text{H})^+$, 计算值: 368.1356; 实测值: 366.1364。

实施例 25

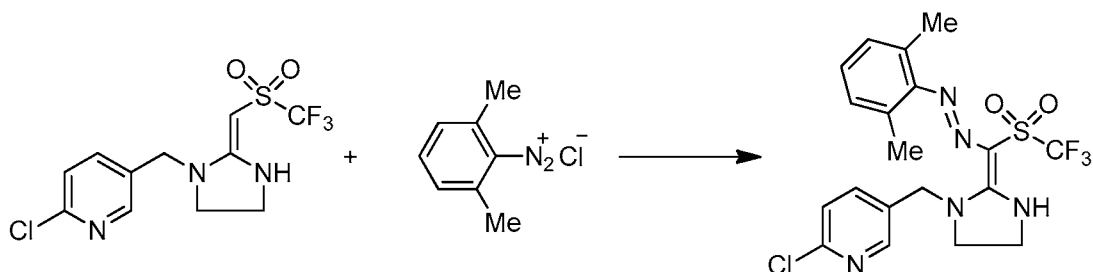
(Z)-3-(1-((6-氯吡啶-3-基)甲基)咪唑啉-2-基亚乙烯基)-3-(((E)-2,6-二甲基苯基)二氮烯基)-1,1,1-三氟丙烷-2-酮(化合物 81)的合成:



将 0.915g(3mmol)的(E)-3-(1-((6-吡啶-3-基)甲基)咪唑啉-2-基亚乙烯基)-1,1,1-三氟丙烷-2-酮, 加入 25ml 丙酮, 冰水浴条件下搅拌溶解。5 分钟后, 将按照上述方法新制的 2,6-二甲基苯胺重氮盐迅速滴加到丙酮反应液中, 0.5h 后原料反应完全, 停止反应, 旋去大部分丙酮, 加入饱和 NaHCO_3 溶液 10ml, 析出大量固体, 抽滤。滤饼用二氯甲烷洗, 干燥, 重结晶得到纯品为黄色粉末状固体 0.80g, 产率 61%。mp = 181.3–182.2 °C; ^1H NMR (400 Mz, DMSO- d_6): δ 10.23 (s, 1H), 8.33 (d, $J = 2.0$ Hz, 1H), 7.78 (dd, $J_1 = 2.4$ Hz, $J_2 = 8.0$ Hz, 1H), 7.53 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 6.91–7.04 (m, 3H), 4.46 (s, 2H), 3.89–3.93 (m, 2H), 3.82–3.87 (m, 2H), 2.23 (s, 6H) ppm; ^{13}C NMR (100 Mz, DMSO- d_6): δ 167.2 (d, $J = 35.4$ Hz, 1C), 162.2, 151.4, 150.4, 150.1, 140.1, 130.5, 130.3, 129.2, 125.7, 125.62, 124.7, 118.3 (t, $J = 285.4$ Hz, 1C), 48.2, 47.3, 43.6, 19.6 ppm; HRMS (ES+) $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{F}_3\text{N}_5\text{O}^{35}\text{Cl}(\text{M}+\text{H})^+$, 计算值: 437.1230; 实测值: 437.1235; $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{F}_3\text{N}_5\text{O}^{37}\text{Cl}(\text{M}+\text{H})^+$, 计算值: 439.1296; 实测值: 439.1303。

实施例 26

2-氯-5-(((E)-2-(((E)-2,6-二甲基苯基)二氮烯基)((三氟甲基)磺酰基)亚甲基)咪唑啉-1-基)甲基)吡啶(化合物 82)的合成:



将 1.023g(3mmol)的(E)-2-氯-5-((2-(((三氟甲基)磺酰基)亚甲基)咪唑啉-1-基)甲基)吡啶, 加入 25ml 丙酮, 冰水浴条件下搅拌溶解。5 分钟后, 将按照上述方法新制的 2,6-二甲基苯胺重氮盐迅速滴加到丙酮反应液中, 0.5h 后原料反应完全, 停止
 5 反应, 旋去大部分丙酮, 加入饱和 NaHCO_3 溶液 10ml, 析出大量固体, 抽滤。滤饼用二氯甲烷洗, 干燥, 重结晶得到纯品为黄色粉末状固体 0.89g, 产率 63%。mp = 177.3–178.1 °C; ^1H NMR (400 Mz, $\text{DMSO}-d_6$): δ 10.22 (s, 1H), 8.34 (d, $J=2.0$ Hz, 1H), 7.79 (dd, $J_1=2.0$ Hz, $J_2=8.0$ Hz, 1H), 7.54 (d, $J=8.0$ Hz, 1H), 6.93–7.02 (m, 3H), 4.48 (s, 2H), 3.91–3.96 (m, 2H), 3.84–3.88 (m, 2H), 2.21 (s, 6H) ppm; ^{13}C NMR (100
 10 Mz, $\text{DMSO}-d_6$): δ 162.2, 151.4, 150.4, 150.1, 140.1, 130.5, 130.3, 129.2, 125.7, 125.62, 124.7, 118.2 (t, $J=285.2$ Hz, 1C), 48.2, 47.3, 43.6, 19.6 ppm; HRMS (ES+) $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{F}_3\text{N}_5\text{O}_2\text{S}^{35}\text{Cl}$ ($\text{M}+\text{H}$) $^+$, 计算值: 473.0900; 实测值: 473.0906; $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{F}_3\text{N}_5\text{O}_2\text{S}^{37}\text{Cl}$ ($\text{M}+\text{H}$) $^+$, 计算值: 475.0896; 实测值: 475.0901。

15 实施例 27: 本发明化合物的杀虫活性测试

(1): 对蚜虫的杀虫活性

蚜虫属于同翅目害虫, 具有刺吸口器, 是一种常见的农作物害虫。以豆蚜(*Aphis craccivora*)为测试对象, 采用浸渍法测试。

操作过程: 准确称量各种样品, 分别加入 N,N-二甲基甲酰胺配制成 10g/L 母液,
 20 实验时用含 0.2mL/L Triton X-100 的水溶液将其稀释至 500 ug/mL 的浓度。待无翅成蚜在豆芽上稳定吸食后, 连同豆芽一起浸入浓度为 500 ug/mL 的药液中, 5s 后取出, 用吸水纸吸去多余药液, 移入干净器皿中于 23°C 恒温饲养。每浓度设 3 次重复, 对照组为含 0.2 mL/L Triton X-100 的水溶液。处理 24 小时后, 统计试蚜的死亡虫数, 并计算死亡率(%)。

25 死亡率(%)=(对照活虫数-处理活虫数)/对照活虫数 $\times$ 100%

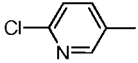
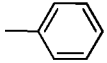
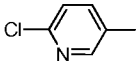
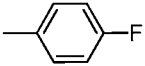
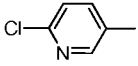
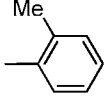
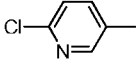
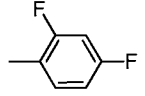
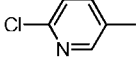
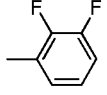
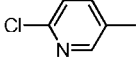
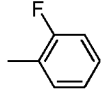
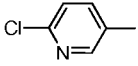
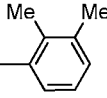
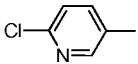
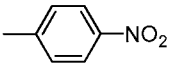
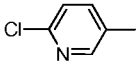
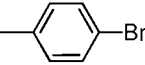
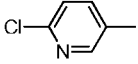
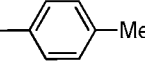
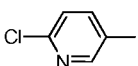
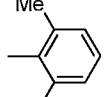
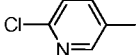
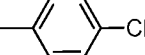
(2): 对粘虫的杀虫活性

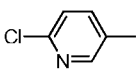
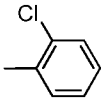
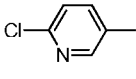
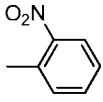
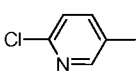
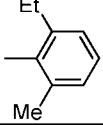
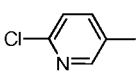
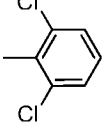
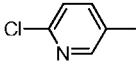
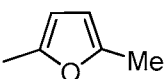
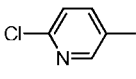
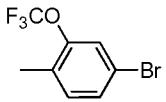
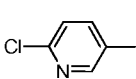
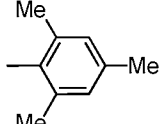
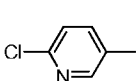
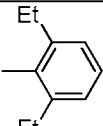
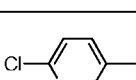
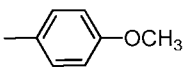
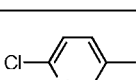
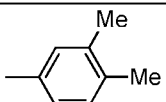
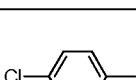
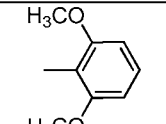
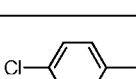
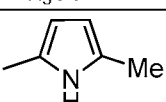
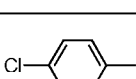
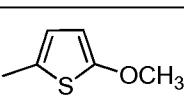
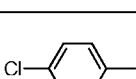
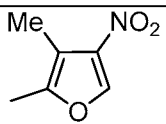
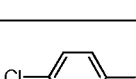
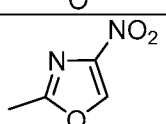
采用浸叶饲喂法。将新鲜的玉米叶片在上述溶液中浸渍 3 秒, 然后在室温下凉干, 供试虫取食, 24h 后检查并 计算试虫的死亡率(%) (公式同上), 每处理使用 10 试虫, 设 3 次重复。以清水处理作空白对照, 并计算死亡率(%)。结果见表 1。

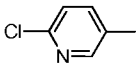
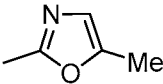
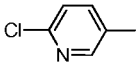
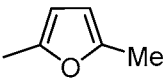
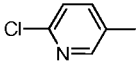
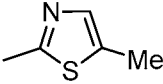
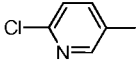
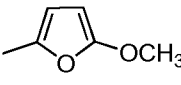
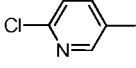
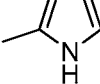
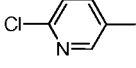
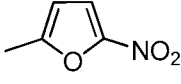
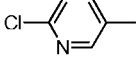
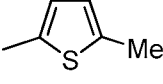
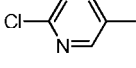
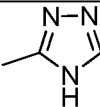
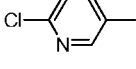
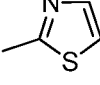
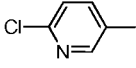
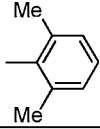
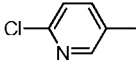
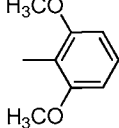
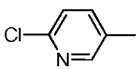
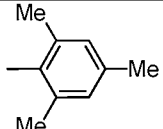
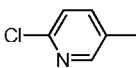
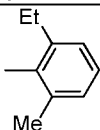
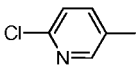
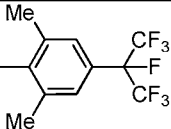
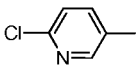
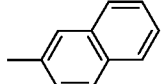


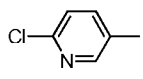
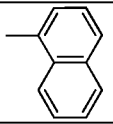
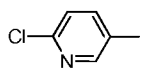
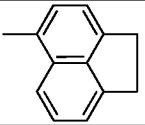
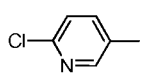
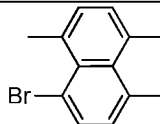
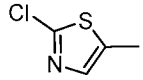
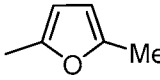
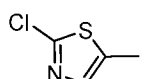
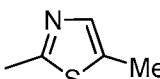
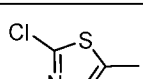
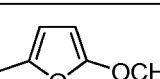
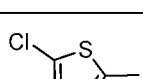
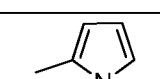
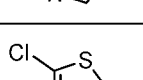
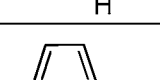
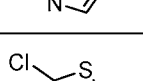
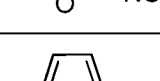
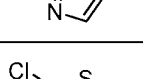
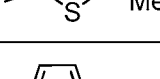
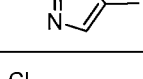
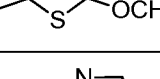
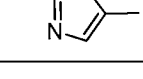
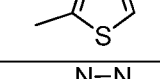
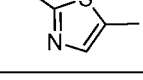
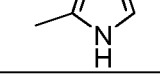
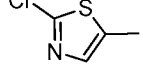
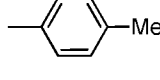
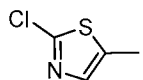
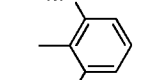
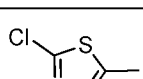
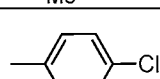
通式 I

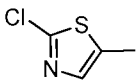
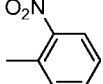
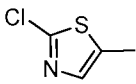
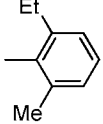
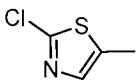
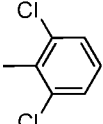
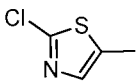
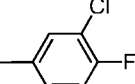
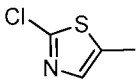
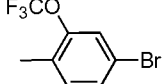
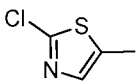
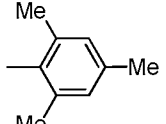
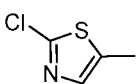
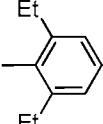
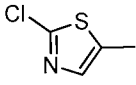
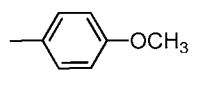
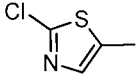
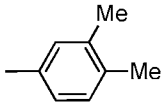
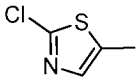
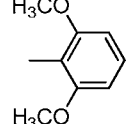
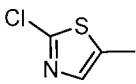
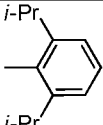
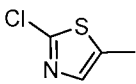
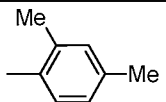
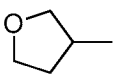
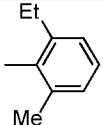
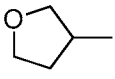
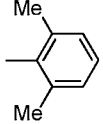
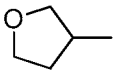
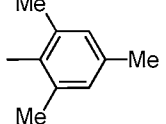
表 1 通式 I 的代表化合物的活性

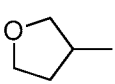
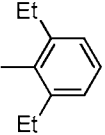
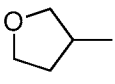
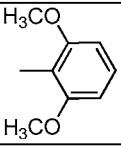
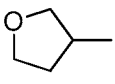
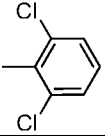
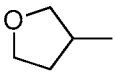
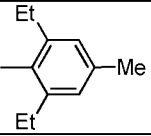
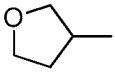
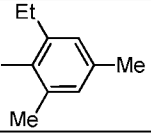
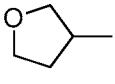
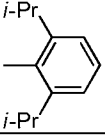
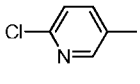
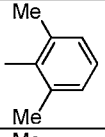
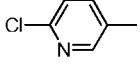
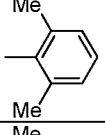
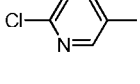
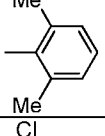
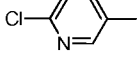
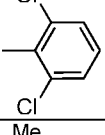
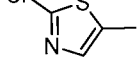
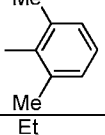
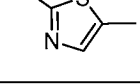
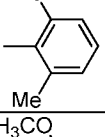
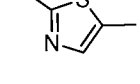
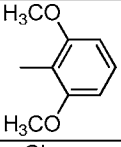
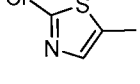
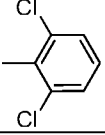
编号	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	Z	杀虫活性			
							豆蚜		粘虫	
							浓度 500ppm	死亡率 (%)	浓度 500ppm	死亡率 (%)
1		R ₂ , R ₃ 共同组成 -CH ₂ CH ₂ -		H		NO ₂	500	100	500	100
2				H		NO ₂	500	56	500	100
3				H		NO ₂	500	72	500	69
4				H		NO ₂	500	42	500	32
5				H		NO ₂	500	37	500	29
6				H		NO ₂	500	34	500	28
7				H		NO ₂	500	92	500	89
8				H		NO ₂	500	48	500	38
9				H		NO ₂	500	58	500	47
10				H		NO ₂	500	68	500	89
11				H		NO ₂	500	100	500	100
12				H		NO ₂	500	47	500	39

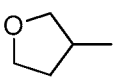
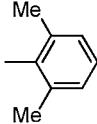
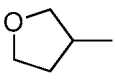
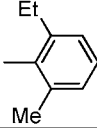
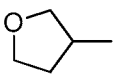
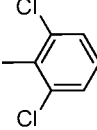
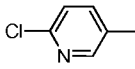
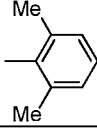
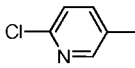
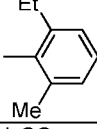
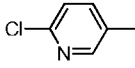
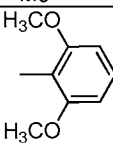
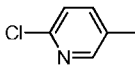
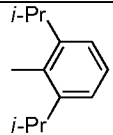
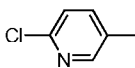
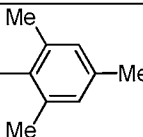
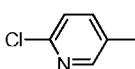
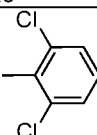
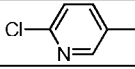
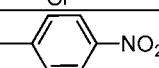
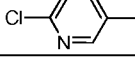
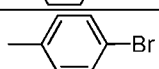
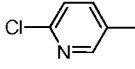
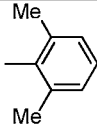
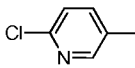
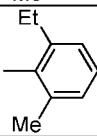
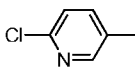
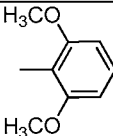
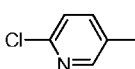
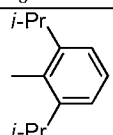
		-CH ₂ CH ₂ -							
13		R ₂ , R ₃ 共同组成 -CH ₂ CH ₂ -	H		NO ₂	500	33	500	28
14		R ₂ , R ₃ 共同组成 -CH ₂ CH ₂ -	H		NO ₂	500	36	500	33
15		R ₂ , R ₃ 共同组成 -CH ₂ CH ₂ -	H		NO ₂	500	100	500	100
16		R ₂ , R ₃ 共同组成 -CH ₂ CH ₂ -	H		NO ₂	500	39	500	33
17		R ₂ , R ₃ 共同组成 -CH ₂ CH ₂ -	H		NO ₂	500	88	500	69
18		R ₂ , R ₃ 共同组成 -CH ₂ CH ₂ -	H		NO ₂	500	71	500	65
19		R ₂ , R ₃ 共同组成 -CH ₂ CH ₂ -	H		NO ₂	500	100	500	100
20		R ₂ , R ₃ 共同组成 -CH ₂ CH ₂ -	H		NO ₂	500	100	500	98
21		R ₂ , R ₃ 共同组成 -CH ₂ CH ₂ -	H		NO ₂	500	83	500	72
22		R ₂ , R ₃ 共同组成 -CH ₂ CH ₂ -	H		NO ₂	500	100	500	83
23		R ₂ , R ₃ 共同组成 -CH ₂ CH ₂ -	H		NO ₂	500	100	500	100
24		R ₂ , R ₃ 共同组成 -CH ₂ CH ₂ -	H		NO ₂	500	100	500	96
25		R ₂ , R ₃ 共同组成 -CH ₂ CH ₂ -	H		NO ₂	500	98	500	85
26		R ₂ , R ₃ 共同组成 -CH ₂ CH ₂ -	H		NO ₂	500	44	500	38
27		R ₂ , R ₃ 共同组成 -CH ₂ CH ₂ -	H		NO ₂	500	69	500	75

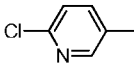
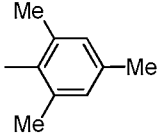
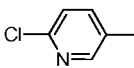
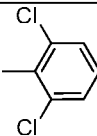
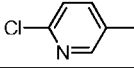
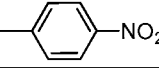
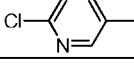
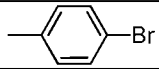
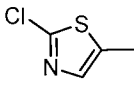
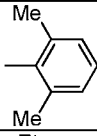
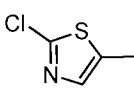
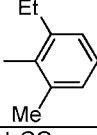
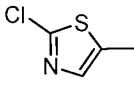
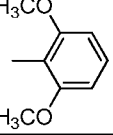
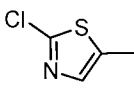
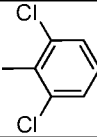
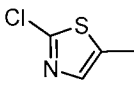
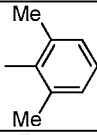
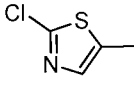
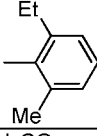
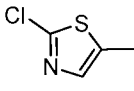
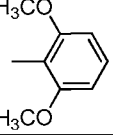
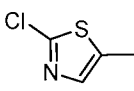
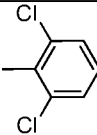
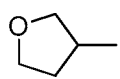
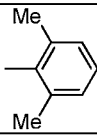
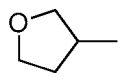
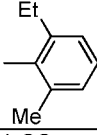
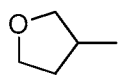
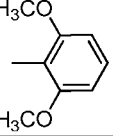
28		R ₂ , R ₃ 共同组成 -CH ₂ CH ₂ -	H		NO ₂	500	82	500	71
29		R ₂ , R ₃ 共同组成 -CH ₂ CH ₂ -	H		NO ₂	500	35	500	30
30		R ₂ , R ₃ 共同组成 -CH ₂ CH ₂ -	H		NO ₂	500	100	500	92
31		R ₂ , R ₃ 共同组成 -CH ₂ CH ₂ -	H		NO ₂	500	78	500	69
32		R ₂ , R ₃ 共同组成 -CH ₂ CH ₂ -	H		NO ₂	500	89	500	72
33		R ₂ , R ₃ 共同组成 -CH ₂ CH ₂ -	H		NO ₂	500	66	500	45
34		R ₂ , R ₃ 共同组成 -CH ₂ CH ₂ -	H		NO ₂	500	77	500	56
35		R ₂ , R ₃ 共同组成 -CH ₂ CH ₂ -	H		NO ₂	500	86	500	81
36		R ₂ , R ₃ 共同组成 -CH ₂ CH ₂ -	H		NO ₂	500	52	500	43
37		R ₂ , R ₃ 共同组成 -CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	H		NO ₂	500	100	500	100
38		R ₂ , R ₃ 共同组成 -CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	H		NO ₂	500	100	500	95
39		R ₂ , R ₃ 共同组成 -CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	H		NO ₂	500	100	500	92
40		R ₂ , R ₃ 共同组成 -CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	H		NO ₂	500	100	500	98
41		R ₂ , R ₃ 共同组成 -CH ₂ CH ₂ -	H		NO ₂	500	100	500	100
42		R ₂ , R ₃ 共同组成 -CH ₂ CH ₂ -	H		NO ₂	500	75	500	62

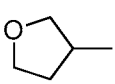
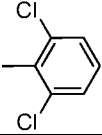
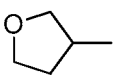
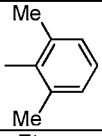
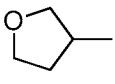
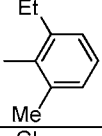
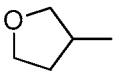
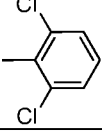
43		R ₂ , R ₃ 共同组成 -CH ₂ CH ₂ -	H		NO ₂	500	78	500	58
44		R ₂ , R ₃ 共同组成 -CH ₂ CH ₂ -	H		NO ₂	500	82	500	49
45		R ₂ , R ₃ 共同组成 -CH ₂ CH ₂ -	H		NO ₂	500	79	500	33
46		R ₂ , R ₃ 共同组成 -CH ₂ CH ₂ -	H		NO ₂	500	85	500	82
47		R ₂ , R ₃ 共同组成 -CH ₂ CH ₂ -	H		NO ₂	500	56	500	51
48		R ₂ , R ₃ 共同组成 -CH ₂ CH ₂ -	H		NO ₂	500	72	500	63
49		R ₂ , R ₃ 共同组成 -CH ₂ CH ₂ -	H		NO ₂	500	38	500	48
50		R ₂ , R ₃ 共同组成 -CH ₂ CH ₂ -	H		NO ₂	500	35	500	37
51		R ₂ , R ₃ 共同组成 -CH ₂ CH ₂ -	H		NO ₂	500	37	500	33
52		R ₂ , R ₃ 共同组成 -CH ₂ CH ₂ -	H		NO ₂	500	92	500	98
53		R ₂ , R ₃ 共同组成 -CH ₂ CH ₂ -	H		NO ₂	500	54	500	48
54		R ₂ , R ₃ 共同组成 -CH ₂ CH ₂ -	H		NO ₂	500	62	500	52
55		R ₂ , R ₃ 共同组成 -CH ₂ CH ₂ -	H		NO ₂	500	68	500	59
56		R ₂ , R ₃ 共同组成 -CH ₂ CH ₂ -	H		NO ₂	500	100	500	100
57		R ₂ , R ₃ 共同组成 -CH ₂ CH ₂ -	H		NO ₂	500	62	500	55
58		R ₂ , R ₃ 共同组成 -CH ₂ CH ₂ -	H		NO ₂	500	48	500	42

59		R ₂ , R ₃ 共同组成 -CH ₂ CH ₂ -	H		NO ₂	500	41	500	37
60		R ₂ , R ₃ 共同组成 -CH ₂ CH ₂ -	H		NO ₂	500	100	500	100
61		R ₂ , R ₃ 共同组成 -CH ₂ CH ₂ -	H		NO ₂	500	35	500	39
62		R ₂ , R ₃ 共同组成 -CH ₂ CH ₂ -	H		NO ₂	500	39	500	41
63		R ₂ , R ₃ 共同组成 -CH ₂ CH ₂ -	H		NO ₂	500	71	500	73
64		R ₂ , R ₃ 共同组成 -CH ₂ CH ₂ -	H		NO ₂	500	100	500	100
65		R ₂ , R ₃ 共同组成 -CH ₂ CH ₂ -	H		NO ₂	500	100	500	99
66		R ₂ , R ₃ 共同组成 -CH ₂ CH ₂ -	H		NO ₂	500	83	500	79
67		R ₂ , R ₃ 共同组成 -CH ₂ CH ₂ -	H		NO ₂	500	100	500	91
68		R ₂ , R ₃ 共同组成 -CH ₂ CH ₂ -	H		NO ₂	500	100	500	100
69		R ₂ , R ₃ 共同组成 -CH ₂ CH ₂ -	H		NO ₂	500	100	500	100
70		R ₂ , R ₃ 共同组成 -CH ₂ CH ₂ -	H		NO ₂	500	98	500	91
71		R ₂ , R ₃ 共同组成 -CH ₂ CH ₂ -	H		NO ₂	500	72	500	67
72		R ₂ , R ₃ 共同组成 -CH ₂ CH ₂ -	H		NO ₂	500	86	500	73
73		R ₂ , R ₃ 共同组成 -CH ₂ CH ₂ -	H		NO ₂	500	69	500	57

74		R ₂ , R ₃ 共同组成 -CH ₂ CH ₂ -	H		NO ₂	500	78	500	68
75		R ₂ , R ₃ 共同组成 -CH ₂ CH ₂ -	H		NO ₂	500	73	500	62
76		R ₂ , R ₃ 共同组成 -CH ₂ CH ₂ -	H		NO ₂	500	43	500	35
77		R ₂ , R ₃ 共同组成 -CH ₂ CH ₂ -	H		NO ₂	500	66	500	52
78		R ₂ , R ₃ 共同组成 -CH ₂ CH ₂ -	H		NO ₂	500	59	500	43
79		R ₂ , R ₃ 共同组成 -CH ₂ CH ₂ -	H		NO ₂	500	49	500	38
80		R ₂ , R ₃ 共同组成 -CH ₂ CH ₂ -	H		CN	500	100	500	100
81		R ₂ , R ₃ 共同组成 -CH ₂ CH ₂ -	H		COCF ₃	500	72	500	66
82		R ₂ , R ₃ 共同组成 -CH ₂ CH ₂ -	H		SO ₂ CF ₃	500	61	500	49
83		R ₂ , R ₃ 共同组成 -CH ₂ CH ₂ -	H		CN	500	35	500	31
84		R ₂ , R ₃ 共同组成 -CH ₂ CH ₂ -	H		CN	500	100	500	100
85		R ₂ , R ₃ 共同组成 -CH ₂ CH ₂ -	H		CN	500	100	500	100
86		R ₂ , R ₃ 共同组成 -CH ₂ CH ₂ -	H		CN	500	100	500	100
87		R ₂ , R ₃ 共同组成 -CH ₂ CH ₂ -	H		CN	500	41	500	38

88		R ₂ , R ₃ 共同组成 -CH ₂ CH ₂ -		H		CN	500	100	500	100
89		R ₂ , R ₃ 共同组成 -CH ₂ CH ₂ -		H		CN	500	100	500	100
90		R ₂ , R ₃ 共同组成 -CH ₂ CH ₂ -		H		CN	500	36	500	32
91		CH ₃	CH ₃	H		NO ₂	500	67	500	58
92		CH ₃	CH ₃	H		NO ₂	500	54	500	42
93		CH ₃	CH ₃	H		NO ₂	500	79	500	67
94		CH ₃	CH ₃	H		NO ₂	500	56	500	78
95		CH ₃	CH ₃	H		NO ₂	500	85	500	65
96		CH ₃	CH ₃	H		NO ₂	500	38	500	31
97		CH ₃	CH ₃	H		NO ₂	500	42	500	39
98		CH ₃	CH ₃	H		NO ₂	500	39	500	45
99		CH ₂ CH ₃	CH ₃	H		NO ₂	500	85	500	78
100		CH ₂ CH ₃	CH ₃	H		NO ₂	500	65	500	65
101		CH ₂ CH ₃	CH ₃	H		NO ₂	500	82	500	59
102		CH ₂ CH ₃	CH ₃	H		NO ₂	500	56	500	38

103		CH ₂ CH ₃	CH ₃	H		NO ₂	500	87	500	72
104		CH ₂ CH ₃	CH ₃	H		NO ₂	500	35	500	37
105		CH ₂ CH ₃	CH ₃	H		NO ₂	500	42	500	33
106		CH ₂ CH ₃	CH ₃	H		NO ₂	500	49	500	41
107		CH ₃	CH ₃	H		NO ₂	500	68	500	42
108		CH ₃	CH ₃	H		NO ₂	500	67	500	48
109		CH ₃	CH ₃	H		NO ₂	500	78	500	68
110		CH ₃	CH ₃	H		NO ₂	500	38	500	41
111		CH ₂ CH ₃	CH ₃	H		NO ₂	500	79	500	85
112		CH ₂ CH ₃	CH ₃	H		NO ₂	500	76	500	65
113		CH ₂ CH ₃	CH ₃	H		NO ₂	500	87	500	48
114		CH ₂ CH ₃	CH ₃	H		NO ₂	500	35	500	33
115		CH ₃	CH ₃	H		NO ₂	500	68	500	79
116		CH ₃	CH ₃	H		NO ₂	500	46	500	55
117		CH ₃	CH ₃	H		NO ₂	500	52	500	38

118		CH ₃	CH ₃	H		NO ₂	500	41	500	38
119		R ₂ , R ₃ 共同组成 -CH ₂ CH ₂ -		H		NO ₂	500	72	500	100
120		R ₂ , R ₃ 共同组成 -CH ₂ CH ₂ -		H		NO ₂	500	81	500	65
121		R ₂ , R ₃ 共同组成 -CH ₂ CH ₂ -		H		NO ₂	500	37	500	42

实施例 28. 含有本发明化合物的杀虫剂组合物的制备

(a) 油状悬浮液

按比例准备以下组分：25%(重量百分比，下同)化合物 1-121 中任一种化合物；
5 5%聚氧乙烯山梨醇六油酸酯；70%高级脂肪族烃油。将各组分在沙磨中一起研磨，直到固体颗粒降至约 5 微米以下为止。所得的粘稠悬浮液可直接使用，但也可在水中乳化后使用。

(b) 水悬浮液

按比例准备以下组分：25%化合物 1-121 中任一种化合物；3%水合硅镁土
10 (hydrate attapulgit)；10%木质素磺酸钙；0.5%磷酸二氢钠；61.5%水。将各组分在球磨机中一起研磨，直到固体颗粒降至约 10 微米以下为止。该水悬浮液可直接使用。

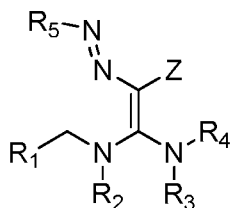
(c) 饵剂

按比例准备以下组分：0.1-10%化合物 1-121 中任一种化合物；80%小麦面粉；
15 19.9-10%糖蜜。将这些组分完全混合，按需要形成饵形状。可食用饵可以分散到卫生害虫所侵染的场所，例如家居或工业场所，诸如厨房、医院或商店或户外区域，以通过口服摄入来防治害虫。

在本发明提及的所有文献都在本申请中引用作为参考，就如同每一篇文献被单
20 独引用作为参考那样。此外应理解，在阅读了本发明的上述讲授内容之后，本领域技术人员可以对本发明作各种改动或修改，这些等价形式同样落于本申请所附权利要求书所限定的范围。

权 利 要 求

1. 一种具有通式(I)所示结构的化合物,或所述化合物的光学异构体、顺反异构体或农药学上可接受的盐:



通式 I

式中:

R_1 为含氮、氧和/或硫的五元或六元杂环基, 卤代的含氮、氧和/或硫的五元或六元杂环基, 或者取代或未取代的苯基, 其中, 所述取代基为选自下组中的一个或多个: 卤素, C_{1-4} 卤代烷基或 C_{1-4} 卤代烷氧基;

10 R_2 、 R_3 和 R_4 各自独立地为 H, C_{1-6} 烷基, 烯丙基, 苄基, C_{1-4} 烷氧基- C_{1-4} 烷基, C_{1-4} 烷氧基-羰基, 苯氧羰基, C_{2-6} 炔基-羰基, C_{2-3} 烯基-羰基, C_{3-6} 环烷基-羰基, 苯甲酰基, 或者被一个或多个选自卤原子、 C_{1-4} 烷基、 C_{1-4} 卤代烷基、 C_{1-4} 烷氧基和 C_{1-4} 烷基-羰基的取代基所取代的苯甲酰基, 呋喃羰基或 N,N-二甲基羰基;

或者 R_2 与 R_3 、或 R_2 与 R_4 合并组成 $-CH_2-CH_2-$ 、 $-CH_2-CH_2-CH_2-$ 或 $-CH_2-XR-CH_2-$,
15 其中 X 为选自 N, O, S 的杂原子, R 为杂原子上的取代基, 选自 H, C_{1-6} 烷基, 烯丙基, 苄基, 苯基, C_{1-4} 烷氧基- C_{1-4} 烷基, C_{1-4} 烷氧基-羰基, 苯氧羰基, C_{2-3} 炔基-羰基, C_{2-3} 烯基-羰基, C_{3-6} 环烷基-羰基, 苯甲酰基, 或者被一个或多个选自卤原子、 C_{1-4} 卤代烷基、 C_{1-8} 饱和或 C_{2-8} 不饱和烃基或 C_{1-8} 烷氧基和 C_{1-4} 烷基-羰基的取代基所取代的苯甲酰基, 呋喃羰基或 N,N-二甲基羰基;

20 R_5 为 C_{1-8} 饱和烷基、 C_{2-8} 不饱和烃基、环烷基、脂肪酰基、芳香酰基中的一种; 或者 R_5 为选自苯环、吡啶、萘环、噻唑、嘧啶、呋喃、噻吩、噁唑、喹啉的芳香(杂)环, 其中所述的芳香(杂)环是未取代的或被选自下组的取代基所取代: 卤素、腈基、硝基、羟基、甲胺基、二甲胺基、烷基、烷氧基、卤代烷基, 烷基-羰基;

Z 为硝基, 氰基, 酯基, 三氟甲基, 三氟乙酰基, 或三氟甲磺酰基。

25 2. 如权利要求 1 所述的化合物、或所述化合物的光学异构体、顺反异构体或农药学上可接受的盐, 其特征在于, R_1 选自: 吡啶基、噻唑基、嘧啶基、四氢呋喃基、噁唑基或其卤代物。

3. 如权利要求 1 所述的化合物、或所述化合物的光学异构体、顺反异构体或农药学上可接受的盐, 其特征在于, R_2 、 R_3 、 R_4 为氢或 C_{1-6} 烷基, C_{2-4} 烷氧基烷基,
30 C_{1-3} 烷氧基羰基, 苯氧羰基。

4. 如权利要求 1 所述的化合物、或所述化合物的光学异构体、顺反异构体或农
药上可接受的盐，其特征在于， R_2 与 R_3 、或 R_2 与 R_4 合并组成 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 或
 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ； $-\text{CH}_2-\text{XR}-\text{CH}_2-$ ，其中 X 为选自 N, O, S 的杂原子，R 是杂原子上的
 C_{1-6} 烷基或烷氧基。

5. 如权利要求 1 所述的化合物、或所述化合物的光学异构体、顺反异构体或农
药上可接受的盐，其特征在于， R_5 为 C_{1-8} 饱和烷基、 C_{2-8} 不饱和烃基、肪酰基、
芳香酰基，或者为取代的苯环、吡啶、萘环、呋喃、或喹啉。

6. 如权利要求 1 所述的化合物、或所述化合物的光学异构体、顺反异构体或农
药上可接受的盐，其特征在于，Z 为硝基，氰基，三氟甲基，三氟乙酰基，或三
氟甲磺酰基。

7. 一种农用组合物，其包含：

(a) 0.001-99.99 重量%的权利要求 1-6 中任一项所述的化合物、其光学异构体、
顺反异构体或农药上可接受的盐、或者它们的组合；以及

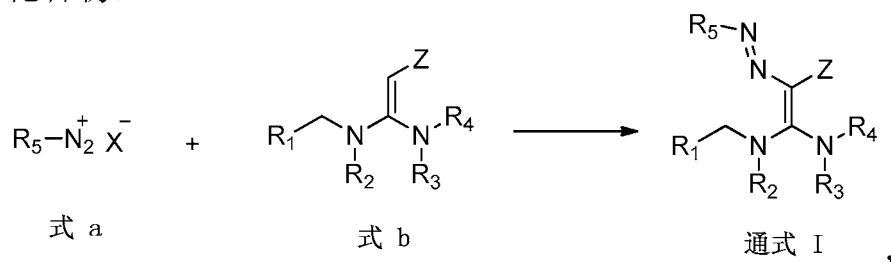
(b) 农药上可接受的载体和/或赋形剂。

8. 如权利要求 7 所述的农用组合物的用途，其特征在于，用于杀灭或预防农业
害虫、卫生害虫和危害动物健康的害虫；或作用于杀灭或预防农业害虫、卫生害
虫和危害动物健康的杀虫剂组合物。

9. 如权利要求 1 所述的化合物、其光学异构体、顺反异构体或农药上可接
受的盐、或其组合的用途，其特征在于，被用于制备杀虫剂组合物。

10. 一种制备如权利要求 1 所述的通式(I)所示结构式的化合物、其光学异构体、
顺反异构体或农药上可接受的盐的制备方法，其特征在于，所述方法包括：

在惰性反应溶剂中，使式 a 所示的重氮盐化合物和式 b 化合物进行反应，从而
得到通式 I 的化合物：



式中， R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、和 Z 的定义如权利要求 1 中所述，

X 为 Cl 或 HSO_4 。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2011/082410

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See the 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: C07D401; C07D405; C07D417; C07D409; C07D413; C07D 213; C07D277; C07D307; C07D307; A01N43; A01N47; A01P7

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)

CNABS; VEN; STN(reg.caplus), CNKI

nicotin+; neonicotinoid; nicotinoid; azo; heterocyclic; pesticide; pest?

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	YE, S.J.,et al, Design, Synthesis, Crystal Structure Analysis, and Insecticidal Evaluation of Phenylazoneonicotinoids, Journal of Agricultural and Food Chemistry, Vol.59, No.19, pages 10615-10623, 06 Sep. 2011(06.09.2011) Pages 10615-10623	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“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)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“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

“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

“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

“&”document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
14 Feb. 2012(14.02.2012)

Date of mailing of the international search report
08 Mar. 2012(08.03.2012)

Name and mailing address of the ISA
State Intellectual Property Office of the P. R. China
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao
Haidian District, Beijing 100088, China
Facsimile No. (86-10)-62019451

Authorized officer
TIAN, Dingding
Telephone No. (86-10)62086303

INTERNATIONAL SEARCH REPORTInternational application No.
PCT/CN2011/082410

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP0580553A2(CIBA-GEIGY AG) 26 Jan. 1994(26.01.1994) Example H3, and table 1	1-10
A	MINAMIDA, I, et al, Synthesis and Insecticidal Activity of Acyclic Nitroethene Compounds Containing a Heteroarylmethylamino Group, Journal of Pesticide Science, Vol.18, No.1, pages 41-48, 20 Feb.1993(20.02.1993) Tables 1-2	1-10
A	Wang, H. S, et al, Synthesis and Insecticidal Activity of Novel Nitromethylene-containing Compounds, Chinese Journal of Applied Chemistry, Vol. 24, No.4, pages 370-373, 30 Apr. 2007(30.04.2007) Compound 4	1-10
A	EP0192060A1(NIPPON TOKUSHU NOYAKU SEIZO KK) 27 Aug. 1986(27.08.1986) Pages 114-121 of the description, compounds of tables 5-13, and claims 1-12	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2011/082410

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
EP0192060A1	27.08.1986	JP61178981A	11.08.1986
		JP61178982A	11.08.1986
		JP94049699B2	29.06.1994
		ES8801799A1	01.05.1988
		JP95020953B2	08.03.1995
		DK172809B1	26.07.1999
		US6022967A	08.02.2000
		AU5286686A	07.08.1986
		DK51986A	05.08.1986
		ES8800951A1	16.02.1988
		CA1276018C	06.11.1990
		DK104292 A	21.08.1992
		US5204360A	20.04.1993
		JP95013063B2	15.02.1995
		ZA8600763A	06.08.1986
		JP62081382A	14.04.1987
		JP5070431A	23.03.1993
		JP5194490A	03.08.1993
		US5580889A	03.12.1996
		US6297374B1	02.10.2001
		BR8600428A	21.10.1986
		DD242742 A5	11.02.1987
		EP0192060B1	18.09.1991
		US5298507A	29.03.1994
		KR930006348B1	14.07.1993
		JP94072138B2	14.09.1994
		DK172805BB1	02.08.1999
		PH1199755816B1	23.12.2004
		CS8600754A	16.07.1987
		JP95030070B2	05.04.1995
		PH1199755817B1	21.01.2004
		ES8801800A1	01.05.1988
		DE3681465D1	24.10.1991
		JP61267561A	27.11.1986
		US4845106A	04.07.1989
		IL77750A	31.10.1989
		US5001138A	19.03.1991

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2011/082410

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
EP0580553A2	26.01.1994	JP94029258B2	20.04.1994
		US5750704A	12.05.1998
		JP61183271A	15.08.1986
		HU41954A2	29.06.1987
		US4742060A	03.05.1988
		JP5014716B	25.02.1993
		US5461167A	24.10.1995
		US5001138B1	20.01.1998
		PH1199755821B1	07.10.2005
		EP0192060A1	27.08.1986
		JP61267575A	27.11.1986
		ES8801801A1	01.05.1988
		JP5239034A	17.09.1993
		JP94006585B2	26.01.1994
		JP95000613B2	11.01.1995
		US5428032A	27.06.1995
		PH30435A	09.05.1997
		PH1199755815B1	21.01.2004
		US6627753B1	30.09.2003
		US2003232821A1	18.12.2003
		CA2100924C	11.01.2005
		JP6183918A	05.07.1994
		CN1084171A	23.03.1994
		US5852012A	22.12.1998
EP0580553A2	26.01.1994	MX204233B	13.09.2001
		CN1053905C	28.06.2000
		CA2100924A1	23.01.1994
		SK76493 A3	08.06.1994
		NZ248195A	27.02.1996
		AU4435897A	23.04.1998
		RO112727B1	30.12.1997
		IL106358A	20.06.1999
		US6376487B1	23.04.2002
		JP3505483B2	08.03.2004
EP0580553A2	26.01.1994	AU772823B2	06.05.2004
		FI119290B1	30.09.2008
		ZA9305263A	27.04.1994

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2011/082410

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
		FI935805A	23.06.1995
		US6022871A	08.02.2000
		JP3487614B2	19.01.2004
		SK284514B6	05.05.2005
		HU65131A2	28.04.1994
		EP0580553A3	08.03.1995
		SG45179A1	16.01.1998
		RU2127265C1	10.03.1999
		KR100471950B1	09.09.2005
		US7655650B2	02.02.2010
		JP2001072678A	21.03.2001
		DE59310355D1	08.01.2004
		BR9302943A	16.02.1994
		CZ9301457A3	16.02.1994
		CZ283998B6	15.07.1998
		HU221387B	28.10.2002
		EP0580553B1	26.11.2003
		US2007219188A1	20.09.2007
		EP0580553A2	26.01.1994
		AU4210793A	27.01.1994
		TW240163BB	11.02.1995
		AU6126600A	22.03.2001
		IL120460A	12.09.2002
		ES2211865T3	16.07.2004
		PH1199346528B1	24.09.2004
		PH1200200697B1	24.09.2004
		SK285106 B6	01.06.2006

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2011/082410

CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07D 401/06(2006.01)i

C07D 405/14(2006.01)i

C07D 417/14(2006.01)i

C07D 401/14(2006.01)i

C07D 409/14(2006.01)i

C07D 417/06(2006.01)i

C07D 405/06(2006.01)i

C07D 413/14(2006.01)i

C07D 213/61(2006.01)i

C07D 277/32(2006.01)i

C07D 307/14(2006.01)i

A01N 43/50(2006.01)i

A01N 43/78(2006.01)i

A01N 43/653(2006.01)i

A01N 43/54(2006.01)i

A01N 47/02(2006.01)i

A01N 43/76(2006.01)i

A01N 43/40(2006.01)i

A01N 43/08(2006.01)i

A01P 7/04(2006.01)i

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2011/082410

A. 主题的分类

(参见附加页)

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

IPC: C07D401; C07D405; C07D417; C07D409; C07D413; C07D 213; C07D277; C07D307; A01N43; A01N47; A01P7;

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

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))

CNABS; VEN; STN(reg,caplus), CNKI

偶氮; 杂环; 杀虫剂; 害虫; 新烟碱类; 烟碱; nicotin+; neonicotinoid; nicotinoid; azo; heterocyclic; pesticide; pest?

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
PX	YE, S.J.等, Design, Synthesis, Crystal Structure Analysis, and Insecticidal Evaluation of Phenylazoneonicotinoids, Journal of Agricultural and Food Chemistry, 第 59 卷, 第 19 期, 第 10615-10623 页, 06.9 月 2011(06.09.2011) 第 10615-10623 页	1-10

☒ 其余文件在 C 栏的续页中列出。

☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“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 (如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“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

“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

“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

“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

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

14.2 月 2012 (14.02.2012)

国际检索报告邮寄日期

08.3 月 2012 (08.03.2012)

ISA/CN 的名称和邮寄地址:

中华人民共和国国家知识产权局

中国北京市海淀区蓟门桥西土城路 6 号 100088

传真号: (86-10)62019451

受权官员

田丁丁

电话号码: (86-10) **62086303**

C(续). 相关文件

类 型	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
A	EP0580553A2(CIBA-GEIGY AG) 26.1 月 1994 (26.01.1994) 实施例 H3, 表格 1	1-10
A	MINAMIDA, I.等, Synthesis and Insecticidal Activity of Acyclic Nitroethene Compounds Containing a Heteroaryl methylamino Group, Journal of Pesticide Science, 第 18 卷第 1 期, 第 41-48 页, 20.2 月 1993(20.02.1993) 表格 1-2	1-10
A	王海水 等, 新型硝基亚甲基类新烟碱化合物的合成及其杀虫活性, 应用化学, 第 24 卷, 第 4 期, 第 370-373 页, 30.4 月 2007 (30.04.2007) 化合物 4	1-10
A	EP0192060A1(NIPPON TOKUSHU NOYAKU SEIZO KK) 27.8 月 1986(27.08.1986) 说明书第 114-121 页, 表格 5-13 的化合物, 权利要求 1-12	1-10

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2011/082410

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
EP0192060A1	27.08.1986	JP61178981A	11.08.1986
		JP61178982A	11.08.1986
		JP94049699B2	29.06.1994
		ES8801799A1	01.05.1988
		JP95020953B2	08.03.1995
		DK172809B1	26.07.1999
		US6022967A	08.02.2000
		AU5286686A	07.08.1986
		DK51986A	05.08.1986
		ES8800951A1	16.02.1988
		CA1276018C	06.11.1990
		DK104292 A	21.08.1992
		US5204360A	20.04.1993
		JP95013063B2	15.02.1995
		ZA8600763A	06.08.1986
		JP62081382A	14.04.1987
		JP5070431A	23.03.1993
		JP5194490A	03.08.1993
		US5580889A	03.12.1996
		US6297374B1	02.10.2001
		BR8600428A	21.10.1986
		DD242742 A5	11.02.1987
		EP0192060B1	18.09.1991
		US5298507A	29.03.1994
		KR930006348B1	14.07.1993
		JP94072138B2	14.09.1994
		DK172805BB1	02.08.1999
		PH1199755816B1	23.12.2004
		CS8600754A	16.07.1987
		JP95030070B2	05.04.1995
		PH1199755817B1	21.01.2004
		ES8801800A1	01.05.1988
		DE3681465D1	24.10.1991
		JP61267561A	27.11.1986
		US4845106A	04.07.1989
		IL77750A	31.10.1989
		US5001138A	19.03.1991

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2011/082410

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
		JP94029258B2	20.04.1994
		US5750704A	12.05.1998
		JP61183271A	15.08.1986
		HU41954A2	29.06.1987
		US4742060A	03.05.1988
		JP5014716B	25.02.1993
		US5461167A	24.10.1995
		US5001138B1	20.01.1998
		PH1199755821B1	07.10.2005
		EP0192060A1	27.08.1986
		JP61267575A	27.11.1986
		ES8801801A1	01.05.1988
		JP5239034A	17.09.1993
		JP94006585B2	26.01.1994
		JP95000613B2	11.01.1995
		US5428032A	27.06.1995
		PH30435A	09.05.1997
		PH1199755815B1	21.01.2004
EP0580553A2	26.01.1994	US6627753B1	30.09.2003
		US2003232821A1	18.12.2003
		CA2100924C	11.01.2005
		JP6183918A	05.07.1994
		CN1084171A	23.03.1994
		US5852012A	22.12.1998
		MX204233B	13.09.2001
		CN1053905C	28.06.2000
		CA2100924A1	23.01.1994
		SK76493 A3	08.06.1994
		NZ248195A	27.02.1996
		AU4435897A	23.04.1998
		RO112727B1	30.12.1997
		IL106358A	20.06.1999
		US6376487B1	23.04.2002
		JP3505483B2	08.03.2004
		AU772823B2	06.05.2004
		FI119290B1	30.09.2008
		ZA9305263A	27.04.1994

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2011/082410

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
		FI935805A	23.06.1995
		US6022871A	08.02.2000
		JP3487614B2	19.01.2004
		SK284514B6	05.05.2005
		HU65131A2	28.04.1994
		EP0580553A3	08.03.1995
		SG45179A1	16.01.1998
		RU2127265C1	10.03.1999
		KR100471950B1	09.09.2005
		US7655650B2	02.02.2010
		JP2001072678A	21.03.2001
		DE59310355D1	08.01.2004
		BR9302943A	16.02.1994
		CZ9301457A3	16.02.1994
		CZ283998B6	15.07.1998
		HU221387B	28.10.2002
		EP0580553B1	26.11.2003
		US2007219188A1	20.09.2007
		EP0580553A2	26.01.1994
		AU4210793A	27.01.1994
		TW240163BB	11.02.1995
		AU6126600A	22.03.2001
		IL120460A	12.09.2002
		ES2211865T3	16.07.2004
		PH1199346528B1	24.09.2004
		PH1200200697B1	24.09.2004
		SK285106 B6	01.06.2006

主题的分类:

C07D 401/06(2006.01)i
C07D 405/14(2006.01)i
C07D 417/14(2006.01)i
C07D 401/14(2006.01)i
C07D 409/14(2006.01)i
C07D 417/06(2006.01)i
C07D 405/06(2006.01)i
C07D 413/14(2006.01)i
C07D 213/61(2006.01)i
C07D 277/32(2006.01)i
C07D 307/14(2006.01)i
A01N 43/50(2006.01)i
A01N 43/78(2006.01)i
A01N 43/653(2006.01)i
A01N 43/54(2006.01)i
A01N 47/02(2006.01)i
A01N 43/76(2006.01)i
A01N 43/40(2006.01)i
A01N 43/08(2006.01)i
A01P 7/04(2006.01)i