

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

A01N 37/34

A01N 37/36 A01N 37/38

A01N 37/42 A01N 41/10

A01N 43/30



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02813628.4

[43] 公开日 2004 年 8 月 25 日

[11] 公开号 CN 1523958A

[22] 申请日 2002.5.8 [21] 申请号 02813628.4

[30] 优先权

[32] 2001.5.9 [33] JP [31] 138331/2001

[86] 国际申请 PCT/JP2002/004450 2002.5.8

[87] 国际公布 WO2002/089579 英 2002.11.14

[85] 进入国家阶段日期 2004.1.6

[71] 申请人 住友化学工业株式会社

地址 日本大阪府

[72] 发明人 大高健 铃木雅也 大平大辅

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

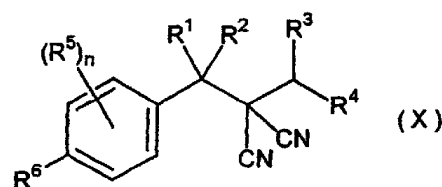
代理人 温宏艳 马崇德

权利要求书 4 页 说明书 88 页

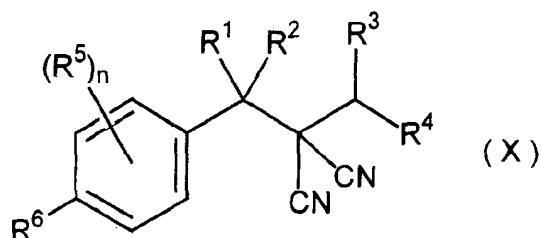
[54] 发明名称 包含丙二腈化合物的杀虫剂组合物

[57] 摘要

本发明涉及使用式(X)的丙二腈化合物作为杀虫剂的用途,以及含有上述化合物作为活性成分的杀虫剂组合物。本发明使有效地防治如昆虫、螨虫、和线虫的害虫成为可能:其中R¹和R²是相同或不同的并独立地为C₁-C₅(卤代)烷基、C₁-C₅(卤代)烷氧基、C₂-C₅(卤代)链烯基、C₂-C₅(卤代)链炔基、氢、或氰基;R³和R⁴是相同或不同的并独立地为C₁-C₁₀烷基、C₂-C₁₀链烯基、或C₂-C₁₀链炔基,或氢;或R³和R⁴一起形成C₂-C₆(卤代)亚烷基或C₄-C₆(卤代)亚链烯基;R⁵为卤素、氰基、硝基、C₁-C₄(卤代)烷基等;n为0至4的整数;R⁶为卤素、氰基、硝基、C₁-C₄(卤代)烷基,等;或R⁵和R⁶一起形成亚甲二氧基;条件是当R⁶为氢时,则n为1至4的整数,和当n为2或大于2时,则R⁵是彼此不同的。



1. 一种杀虫剂组合物, 其中包含作为活性成分的式(X)的丙二腈化合物和载体,



其中 R^1 和 R^2 是相同或不同的并独立地为 $C_1 - C_5$ (卤代) 烷基、 $C_1 - C_5$ (卤代) 烷氧基、 $C_2 - C_5$ (卤代) 链烯基、 $C_2 - C_5$ (卤代) 链炔基、氢、或氰基;

R^3 和 R^4 是相同或不同的并独立地 $C_1 - C_{10}$ 烷基、 $C_2 - C_{10}$ 链烯基、 $C_2 - C_{10}$ 链炔基、或氢, 或 R^3 和 R^4 一起形成 $C_2 - C_6$ (卤代) 亚烷基或 $C_4 - C_6$ (卤代) 亚链烯基;

R^5 为卤素、氰基、硝基、 $C_1 - C_4$ (卤代) 烷基、 $C_2 - C_4$ (卤代) 链烯基、 $C_2 - C_4$ (卤代) 链炔基、 $C_1 - C_4$ (卤代) 烷氧基、 $C_1 - C_4$ (卤代) 烷硫基、 $C_1 - C_4$ (卤代) 烷基亚磺酰基、 $C_1 - C_4$ (卤代) 烷基磺酰基、 $C_1 - C_4$ (卤代) 烷基羰基、 $C_1 - C_4$ (卤代) 烷氧基羰基、 $C_1 - C_4$ (卤代) 烷基羰氧基、苯氧基、或苯硫基, 其中苯氧基和苯硫基可任选地被卤素或 $C_1 - C_3$ 烷基取代;

n 为 0 至 4 的整数;

R^6 为氢、卤素、氰基、硝基、 $C_1 - C_4$ (卤代) 烷基、 $C_2 - C_4$ (卤代) 链烯基、 $C_2 - C_4$ (卤代) 链炔基、 $C_1 - C_4$ (卤代) 烷氧基、 $C_1 - C_4$ (卤代) 烷硫基、 $C_1 - C_4$ (卤代) 烷基亚磺酰基、 $C_1 - C_4$ (卤代) 烷基磺酰基、 $C_1 - C_4$ (卤代) 烷基羰基、 $C_1 - C_4$ (卤代) 烷氧基羰基、 $C_1 - C_4$ (卤代) 烷基羰氧基、苯氧基、或苯硫基, 其中苯氧基和苯硫基可任选地被卤素或 $C_1 - C_3$ 烷基取代;

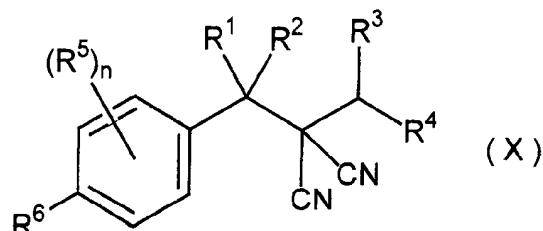
或 R^5 和 R^6 一起形成亚甲二氧基;

条件是当 R^6 为氢时, 则 n 为 1 至 4 的整数, 和当 n 为 2 或大于 2 时, 则 R^5 是相同的或彼此不同。

2. 根据权利要求 1 的杀虫剂组合物, 其中包括的丙二腈化合物的量为 0.1% 至 95% 重量。

3. 一种防治害虫的方法, 其中包含使用杀虫有效量的式 (X) 的丙二腈化合物到害虫或害虫的栖居地:

5



其中 R^1 和 R^2 是相同或不同的并独立地为 $C_1 - C_5$ (卤代) 烷基、 $C_1 - C_5$ (卤代) 烷氧基、 $C_2 - C_5$ (卤代) 链烯基、 $C_2 - C_5$ (卤代) 链炔基、氢、或氰基;

R^3 和 R^4 是相同或不同的并独立地 $C_1 - C_{10}$ 烷基、 $C_2 - C_{10}$ 链烯基、 $C_2 - C_{10}$ 链炔基、或氢, 或 R^3 和 R^4 一起形成 $C_2 - C_6$ (卤代) 亚烷基或 $C_4 - C_6$ (卤代) 亚链烯基;

R^5 为卤素、氰基、硝基、 $C_1 - C_4$ (卤代) 烷基、 $C_2 - C_4$ (卤代) 链烯基、 $C_2 - C_4$ (卤代) 链炔基、 $C_1 - C_4$ (卤代) 烷氧基、 $C_1 - C_4$ (卤代) 烷硫基、 $C_1 - C_4$ (卤代) 烷基亚磺酰基、 $C_1 - C_4$ (卤代) 烷基磺酰基、 $C_1 - C_4$ (卤代) 烷基羰基、 $C_1 - C_4$ (卤代) 烷氧基羰基、 $C_1 - C_4$ (卤代) 烷基羰氧基、苯氧基、或苯硫基, 其中苯氧基和苯硫基可任选地被卤素或 $C_1 - C_3$ 烷基取代;

n 为 0 至 4 的整数;

R^6 为氢、卤素、氰基、硝基、 $C_1 - C_4$ (卤代) 烷基、 $C_2 - C_4$ (卤代) 链烯基、 $C_2 - C_4$ (卤代) 链炔基、 $C_1 - C_4$ (卤代) 烷氧基、 $C_1 - C_4$ (卤代) 烷硫基、 $C_1 - C_4$ (卤代) 烷基亚磺酰基、 $C_1 - C_4$ (卤代) 烷基磺酰基、 $C_1 - C_4$ (卤代) 烷基羰基、 $C_1 - C_4$ (卤代) 烷氧基羰基、 $C_1 - C_4$ (卤代) 烷基羰氧基、苯氧基、或苯硫基, 其中苯氧基和苯硫基可任选地被卤素或 $C_1 - C_3$ 烷基取代;

或 R^5 和 R^6 一起形成亚甲二氧基;

条件是当 R^6 为氢时, 则 n 为 1 至 4 的整数, 和当 n 为 2 或大于 2 时, 则 R^5 是相同的或彼此不同。

4. 根据权利要求3的防治害虫的方法, 其中 R^6 为卤素、氰基、硝基、 C_1-C_4 卤代烷基、 C_1-C_4 卤代烷氧基或 C_1-C_4 卤代烷硫基。

5. 根据权利要求3的防治害虫的方法, 其中 R^3 和 R^4 是相同或不同的并独立地为 C_1-C_5 烷基、 C_2-C_5 链烯基、 C_2-C_5 链炔基、或氢, 或 R^3 和 R^4 一起形成 C_2-C_6 (卤代) 亚烷基。

6. 根据权利要求3的防治害虫的方法, 其中 R^1 和 R^3 都为氢。

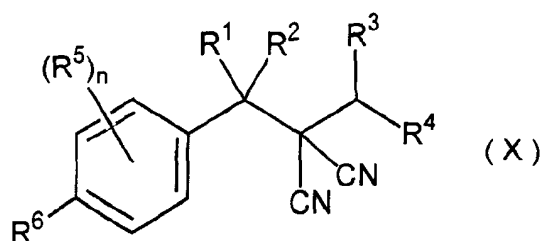
7. 根据权利要求3的防治害虫的方法, 其中 R^1 和 R^2 是相同或不同的并独立地为 C_1-C_3 (卤代) 烷基、 C_1-C_3 (卤代) 烷氧基、 C_2-C_4 (卤代) 链烯基、 C_2-C_4 (卤代) 链炔基、氢、或氰基;

10 R^5 和 R^6 是相同或不同的并独立地为卤素、氰基、硝基、 C_1-C_3 卤代烷基、 C_1-C_3 卤代烷氧基、 C_1-C_3 (卤代) 烷硫基、 C_1-C_3 (卤代) 烷基亚磺酰基、 C_1-C_3 (卤代) 烷基磺酰基、 C_1-C_3 (卤代) 烷基羰基或 C_1-C_3 (卤代) 烷氧基羰基。

15 8. 根据权利要求7的防治害虫的方法, 其中 R^3 为氢和 R^4 为乙烯基、烯丙基、乙基、3-丁烯基和1-丙烯基。

9. 根据权利要求3的防治害虫的方法, 其中害虫是昆虫。

10. 式(X)的丙二腈化合物作为杀虫剂组合物的活性成分的用途:



20 其中 R^1 和 R^2 是相同或不同的并独立地为 C_1-C_5 (卤代) 烷基、 C_1-C_5 (卤代) 烷氧基、 C_2-C_5 (卤代) 链烯基、 C_2-C_5 (卤代) 链炔基、氢、或氰基;

R^3 和 R^4 是相同或不同的并独立地 C_1-C_{10} 烷基、 C_2-C_{10} 链烯基、 C_2-C_{10} 链炔基、或氢, 或 R^3 和 R^4 一起形成 C_2-C_6 (卤代) 亚烷基或 C_4-C_6 (卤代) 亚链烯基;

25 R^5 为卤素、氰基、硝基、 C_1-C_4 (卤代) 烷基、 C_2-C_4 (卤代) 链烯基、 C_2-C_4 (卤代) 链炔基、 C_1-C_4 (卤代) 烷氧基、 C_1-C_4 (卤代) 烷硫基、 C_1-C_4 (卤代) 烷基亚磺酰基、 C_1-C_4 (卤代) 烷基磺酰基、 C_1-C_4 (卤代)

烷基羰基、 $C_1 - C_4$ (卤代)烷氧基羰基、 $C_1 - C_4$ (卤代)烷基羰氧基、苯氧基、或苯硫基，其中苯氧基和苯硫基可任选地被卤素或 $C_1 - C_3$ 烷基取代；

n 为 0 至 4 的整数；

- 5 R^6 为氢、卤素、氰基、硝基、 $C_1 - C_4$ (卤代)烷基、 $C_2 - C_4$ (卤代)链烯基、 $C_2 - C_4$ (卤代)链炔基、 $C_1 - C_4$ (卤代)烷氧基、 $C_1 - C_4$ (卤代)烷硫基、 $C_1 - C_4$ (卤代)烷基亚磺酰基、 $C_1 - C_4$ (卤代)烷基磺酰基、 $C_1 - C_4$ (卤代)烷基羰基、 $C_1 - C_4$ (卤代)烷氧基羰基、 $C_1 - C_4$ (卤代)烷基羰氧基、苯氧基、或苯硫基，其中苯氧基和苯硫基可任选地被卤素或 $C_1 - C_3$ 烷基取代；
- 10

或 R^5 和 R^6 一起形成亚甲二氧基；

条件是当 R^6 为氢时，则 n 为 1 至 4 的整数，和当 n 为 2 或大于 2 时，则 R^5 是相同的或彼此不同。

包含丙二腈化合物的杀虫剂组合物

技术领域

5 本发明涉及包含作为活性成分的丙二腈化合物的杀虫剂组合物及其某些丙二腈化合物作为杀虫剂的用途。

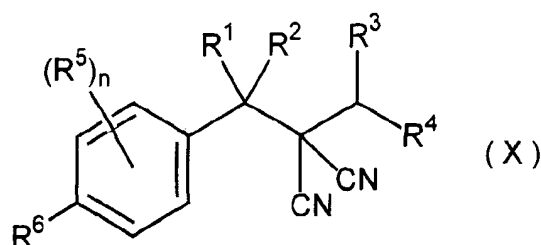
背景技术

迄今为至，对如昆虫、螨和线虫的有害动物防治，已经使用了多种杀虫剂组合物。杀虫剂组合物应满足的条件正在急剧地改变，其中
10 包括关注其对环境作用和被防治的害虫对药剂抗性的获得。在这种情况下，非常需要开发新的杀虫剂组合物。

本发明的内容

本发明人进行了深入的研究，以寻找具有非常好的防治害虫活性的化合物。结果，他们发现下述式(X)的丙二腈化合物对害虫，例如
15 昆虫、螨虫，和线虫具有极好的防治活性，由此完成了本发明。

即，本发明提供了包含式(X)的丙二腈化合物作为活性成分的杀虫剂组合物：



20 (下文称为本化合物(X))

其中 R^1 和 R^2 是相同或不同的并独立地为 $C_1 - C_5$ (卤代) 烷基、 $C_1 - C_5$ (卤代) 烷氧基、 $C_2 - C_5$ (卤代) 链烯基、 $C_2 - C_5$ (卤代) 链炔基、氢、或氰基；

25 R^3 和 R^4 是相同或不同的并独立地 $C_1 - C_{10}$ 烷基、 $C_2 - C_{10}$ 链烯基、 $C_2 - C_{10}$ 链炔基、或氢，或 R^3 和 R^4 一起形成 $C_2 - C_6$ (卤代) 亚烷基或 $C_4 - C_6$ (卤代) 亚链烯基；

R^5 为卤素、氰基、硝基、 $C_1 - C_4$ (卤代) 烷基、 $C_2 - C_4$ (卤代) 链烯基、 $C_2 - C_4$ (卤代) 链炔基、 $C_1 - C_4$ (卤代) 烷氧基、 $C_1 - C_4$ (卤代) 烷硫基、 $C_1 - C_4$ (卤代) 烷基亚磺酰基、 $C_1 - C_4$ (卤代) 烷基磺酰基、 $C_1 - C_4$ (卤代) 烷基羰基、 $C_1 - C_4$ (卤代) 烷氧基羰基、 $C_1 - C_4$ (卤代) 烷基羧基、苯氧基、或苯硫基，其中苯氧基和苯硫基可任选地被卤素或 $C_1 - C_3$ 烷基取代；

n 为 0 至 4 的整数；

R^6 为氢、卤素、氰基、硝基、 $C_1 - C_4$ (卤代) 烷基、 $C_2 - C_4$ (卤代) 链烯基、 $C_2 - C_4$ (卤代) 链炔基、 $C_1 - C_4$ (卤代) 烷氧基、 $C_1 - C_4$ (卤代) 烷硫基、 $C_1 - C_4$ (卤代) 烷基亚磺酰基、 $C_1 - C_4$ (卤代) 烷基磺酰基、 $C_1 - C_4$ (卤代) 烷基羰基、 $C_1 - C_4$ (卤代) 烷氧基羰基、 $C_1 - C_4$ (卤代) 烷基羧基、苯氧基、或苯硫基，其中苯氧基和苯硫基可任选地被卤素或 $C_1 - C_3$ 烷基取代；

或 R^5 和 R^6 一起形成亚甲二氧基；

条件是当 R^6 为氢时，则 n 为 1 至 4 的整数，和当 n 为 2 或大于 2 时，则 R^5 是相同的或彼此不同。

本发明还提供了化合物 (X) 作为活性成分的用途，和通过使用本化合物 (X) 到害虫或害虫栖居地的防治害虫的方法。

进行本发明的方式

在本文使用的取代基的定义中，每个基团具有下述含义：

提到的 (卤代) 烷基为被卤素任选取代一个或多于一个氢原子的烷基。

提到的 (卤代) 烷氧基为被卤素任选取代一个或多于一个氢原子的烷氧基。

提到的 (卤代) 链烯基为被卤素任选取代一个或多于一个氢原子的链烯基。

提到的 (卤代) 链炔基为被卤素任选取代一个或多于一个氢原子的链炔基。

提到的 (卤代) 亚烷基为被卤素任选取代一个或多于一个氢原子的亚烷基。

提到的 (卤代) 亚链烯基为被卤素任选取代一个或多于一个氢原子的亚链烯基。

提到的(卤代)烷基硫基为被卤素任选取代一个或多个于一个氢原子的烷基硫基。

提到的(卤代)烷基亚磺酰基为被卤素任选取代一个或多个于一个氢原子的烷基亚磺酰基。

5 提到的(卤代)烷基磺酰基为被卤素任选取代一个或多个于一个氢原子的烷基磺酰基。

提到的(卤代)烷基羰基为被卤素任选取代一个或多个于一个氢原子的烷基羰基。

10 提到的(卤代)烷基氧基羰基为被卤素任选取代一个或多个于一个氢原子的烷基氧基羰基。

提到的(卤代)烷基羰氧基为被卤素任选取代一个或多个于一个氢原子的烷基羰氧基。

提到的术语“ $C_1 - C_{10}$ ”等为构成每个取代基中的烷基、链烯基、或链炔基的碳原子数。例如： $C_1 - C_4$ (卤代)烷基羰基意为被卤素任选取代一个或多个于一个氢原子，其中烷基部分由 $C_1 - C_4$ 碳原子组成的烷基羰基。

在本化合物(X)中，每组基团包括的具体基团如下述所列：

20 被 R^1 或 R^2 代表的 $C_1 - C_5$ (卤代)烷基可以包括甲基、乙基、丙基、1-甲基乙基、1, 1-二甲基乙基、2, 2-二甲基丙基、氯甲基、氯甲基、二氯甲基、三氯甲基、2, 2, 2-三氯乙基，和 1, 1, 2, 2-四氯乙基。

被 R^1 或 R^2 代表的 $C_1 - C_5$ (卤代)烷氧基可以包括甲氧基、乙氧基、1-甲基乙氧基、三氯甲氧基、二氯甲氧基、2, 2, 2-三氯乙氧基、和 1, 1, 2, 2-四氯乙氧基。

25 被 R^1 或 R^2 代表的 $C_2 - C_5$ (卤代)链烯基可以包括乙烯基、1-丙烯基、2-丙烯基、2, 2-二氯乙烯基和 1, 2, 2-三氯乙烯基。

被 R^1 或 R^2 代表的 $C_2 - C_5$ (卤代)链炔基可以包括乙炔基、1-丙炔基、2-丙炔基和 3, 3, 3-三氯-1-丙炔基。

30 被 R^3 或 R^4 代表的 $C_1 - C_{10}$ 烷基可以包括甲基、乙基、1-甲基乙基、丙基、2-甲基丙基、2, 2-二甲基丙基、丁基、3-甲基丁基、和 3, 3-二甲基丁基。

被 R^3 或 R^4 代表的 $C_2 - C_{10}$ 链烯基可以包括乙烯基、烯丙基、1-丙

烯基、3-丁烯基、2-甲基-1-丙烯基、3-甲基-2-丁烯基、3-戊烯基、4-戊烯基、3-甲基-3-丁烯基、和4-甲基-3-戊烯基。

- 被 R^3 或 R^4 代表的 C_2-C_{10} 链炔基可以包括乙炔基、1-丙炔基、2-丙炔基、1-丁炔基、3-甲基-1-丁炔基、和 3, 3-二甲基-1-丁炔基。

被 R^3 和 R^4 一起代表的 C_2-C_6 (卤代) 亚烷基可以包括亚乙基、亚丙基、三亚甲基、四亚甲基、和 3, 3-二甲基三亚甲基。

被 R^3 和 R^4 一起代表的 C_4-C_6 (卤代) 亚链烯基可以包括 2-亚丁烯基和 2-亚戊烯基。

- 10 被 R^5 或 R^6 代表的卤原子可以包括氟、氯、溴和碘。

被 R^5 或 R^6 代表的 C_1-C_4 (卤代) 烷基可以包括甲基、乙基、丙基、1-甲基乙基、1, 1-二甲基乙基、三氟甲基、五氟乙基、3, 3, 3-三氟乙基、和 1, 1, 2, 2-四氟乙基。

- 15 被 R^5 或 R^6 代表的 C_2-C_4 (卤代) 链烯基可以包括乙烯基、1-丙烯基、2-丙烯基和 2, 2-二氟乙烯基。

被 R^5 或 R^6 代表的 C_2-C_4 (卤代) 链炔基可以包括乙炔基、1-丙炔基、2-丙炔基和 3, 3, 3-三氟-1-丙炔基。

- 20 被 R^5 或 R^6 代表的 C_1-C_4 (卤代) 烷氧基可以包括甲氧基、乙氧基、丙氧基、三氟甲氧基、溴二氟甲氧基、二氟甲氧基、氯二氟甲氧基、五氟乙氧基、2, 2, 2-三氟乙氧基、和 1, 1, 2, 2-四氟乙氧基。

被 R^5 或 R^6 代表的 C_1-C_4 (卤代) 烷硫基可以包括甲硫基、三氟甲硫基、2, 2, 2-三氟乙硫基、和 1, 1, 2, 2-四氟乙硫基。

被 R^5 或 R^6 代表的 C_1-C_4 (卤代) 烷基亚磺酰基可以包括甲基亚磺酰基和三氟甲基亚磺酰基。

- 25 被 R^5 或 R^6 代表的 C_1-C_4 (卤代) 烷基磺酰基可以包括甲基磺酰基和三氟甲基磺酰基。

被 R^5 或 R^6 代表的 C_1-C_4 (卤代) 烷基羰基可以包括乙酰基、丙酰基、和三氟乙酰基。

- 30 被 R^5 或 R^6 代表的 C_1-C_4 (卤代) 烷氧基羰基可以包括甲氧基羰基和 2, 2, 2-三氟乙氧基羰基。

被 R^5 或 R^6 代表的 C_1-C_4 (卤代) 烷基羰氧基可以包括乙酰氧基、丙酰氧基、和三氟乙酰氧基。

被 R^5 或 R^6 代表的被卤素或 $C_1 - C_3$ 烷基任选取代的苯氧基可以包括苯氧基、对-甲基苯氧基，间-甲基苯氧基，和对氯苯氧基。

被 R^5 或 R^6 代表的被卤素或 $C_1 - C_3$ 烷基任选取代的苯硫基可以包括苯硫基、对-甲基苯硫基，间-甲基苯硫基，和对-氯苯硫基。

5 本化合物 (X) 的实施方案还可包括下述化合物：

式 (X) 的丙二腈化合物其中 R^1 为氢、和 R^2 为 $C_1 - C_5$ (卤代) 烷基、 $C_2 - C_5$ (卤代) 链烯基、或氢；

式 (X) 的丙二腈化合物其中 R^1 和 R^2 都为氢；

10 式 (X) 的丙二腈化合物其中 R^3 为 $C_1 - C_{10}$ 烷基、 $C_2 - C_{10}$ 链烯基、 $C_2 - C_{10}$ 链炔基、或氢； R^4 为 $C_1 - C_{10}$ 烷基、 $C_2 - C_{10}$ 链烯基、或 $C_2 - C_{10}$ 链炔基。

式 (X) 的丙二腈化合物其中 R^3 为氢； R^4 为 $C_1 - C_{10}$ 烷基、 $C_2 - C_{10}$ 链烯基、或 $C_2 - C_{10}$ 链炔基。

15 式 (X) 的丙二腈化合物其中 R^3 为氢和 R^4 为 $C_1 - C_{10}$ 烷基或 $C_2 - C_{10}$ 链烯基。

式 (X) 的丙二腈化合物其中 R^3 为氢和 R^4 为 $C_1 - C_{10}$ 烷基。

式 (X) 的丙二腈化合物其中 R^5 为卤素， n 为 0 至 2 的整数；

式 (X) 的丙二腈化合物其中 R^6 为卤素、氰基、硝基、 $C_1 - C_4$ 卤代烷基、 $C_1 - C_4$ 卤代烷氧基、或 $C_1 - C_4$ 卤代烷硫基；

20 式 (X) 的丙二腈化合物其中 R^5 为卤素， n 为 0 至 2 的整数，和 R^6 为卤素、氰基、硝基、 $C_1 - C_4$ (卤代) 烷基、 $C_1 - C_4$ (卤代) 烷氧基、或 $C_1 - C_4$ (卤代) 烷硫基；

25 式 (X) 的丙二腈化合物其中 R^3 为氢； R^4 为 $C_1 - C_{10}$ 烷基、 $C_2 - C_{10}$ 链烯基、或 $C_2 - C_{10}$ 链炔基， R^5 为卤素， n 为 0 至 2 的整数，和 R^6 为卤素、氰基、硝基、 $C_1 - C_4$ (卤代) 烷基、 $C_1 - C_4$ (卤代) 烷氧基、或 $C_1 - C_4$ (卤代) 烷硫基；

30 式 (X) 的丙二腈化合物其中 R^1 是氢， R^2 是 $C_1 - C_5$ (卤代) 烷基、 $C_2 - C_5$ (卤代) 链烯基、或氢， R^3 是氢； R^4 是 $C_1 - C_{10}$ 烷基、 $C_2 - C_{10}$ 链烯基、或 $C_2 - C_{10}$ 链炔基， R^5 是卤素， n 为 0 至 2 的整数，和 R^6 是卤素、氰基、硝基、 $C_1 - C_4$ (卤代) 烷基、 $C_1 - C_4$ (卤代) 烷氧基、或 $C_1 - C_4$ (卤代) 烷硫基；

式 (X) 的丙二腈化合物，其中 R^4 为乙烯基和 R^6 为三氟甲基；

- 式(X)的丙二腈化合物, 其中 R^4 为乙烯基和 R^6 为二氟甲氧基;
 式(X)的丙二腈化合物, 其中 R^4 为乙烯基和 R^6 为三氟甲氧基;
 式(X)的丙二腈化合物, 其中 R^4 为乙烯基和 R^6 为三氟甲硫基;
 式(X)的丙二腈化合物, 其中 R^4 为乙烯基和 R^6 为 1, 1, 2, 2-四
 5 氟乙氧基;
 式(X)的丙二腈化合物, 其中 R^4 为乙烯基和 R^6 为氯;
 式(X)的丙二腈化合物, 其中 R^4 为乙烯基和 R^6 为溴;
 式(X)的丙二腈化合物, 其中 R^4 为乙烯基和 R^6 为氟;
 式(X)的丙二腈化合物, 其中 R^4 为乙烯基和 R^6 为氰基;
 10 式(X)的丙二腈化合物, 其中 R^4 为乙烯基和 R^6 为硝基;
 式(X)的丙二腈化合物, 其中 R^4 为烯丙基和 R^6 为三氟甲基;
 式(X)的丙二腈化合物, 其中 R^4 为烯丙基和 R^6 为二氟甲氧基;
 式(X)的丙二腈化合物, 其中 R^4 为烯丙基和 R^6 为三氟甲氧基;
 式(X)的丙二腈化合物, 其中 R^4 为烯丙基和 R^6 为三氟甲硫基;
 15 式(X)的丙二腈化合物, 其中 R^4 为烯丙基和 R^6 为 1, 1, 2, 2-四
 氟乙氧基;
 式(X)的丙二腈化合物, 其中 R^4 为烯丙基和 R^6 为氯;
 式(X)的丙二腈化合物, 其中 R^4 为烯丙基和 R^6 为溴;
 式(X)的丙二腈化合物, 其中 R^4 为烯丙基和 R^6 为氟;
 20 式(X)的丙二腈化合物, 其中 R^4 为烯丙基和 R^6 为氰基;
 式(X)的丙二腈化合物, 其中 R^4 为烯丙基和 R^6 为硝基;
 式(X)的丙二腈化合物, 其中 R^4 为乙基和 R^6 为三氟甲基;
 式(X)的丙二腈化合物, 其中 R^4 为乙基和 R^6 为三氟甲氧基;
 式(X)的丙二腈化合物, 其中 R^4 为乙基和 R^6 为三氟甲硫基;
 25 式(X)的丙二腈化合物, 其中 R^4 为乙基和 R^6 为氯;
 式(X)的丙二腈化合物, 其中 R^4 为乙基和 R^6 为氰基;
 式(X)的丙二腈化合物, 其中 R^4 为 3-丁烯基和 R^6 为三氟甲基;
 式(X)的丙二腈化合物, 其中 R^4 为 3-丁烯基和 R^6 为三氟甲氧基;
 式(X)的丙二腈化合物, 其中 R^4 为 3-丁烯基和 R^6 为三氟甲硫基;
 30 式(X)的丙二腈化合物, 其中 R^4 为 3-丁烯基和 R^6 为氯;
 式(X)的丙二腈化合物, 其中 R^4 为 3-丁烯基和 R^6 为氰基;
 式(X)的丙二腈化合物, 其中 R^4 为 2-甲基-1-丙烯基和 R^6 为三

氟甲基;

式(X)的丙二腈化合物, 其中 R^4 为 2-甲基-1-丙烯基和 R^6 为三氟甲氧基;

5 式(X)的丙二腈化合物, 其中 R^4 为 2-甲基-1-丙烯基和 R^6 为三氟甲硫基;

式(X)的丙二腈化合物, 其中 R^4 为 2-甲基-1-丙烯基和 R^6 为氯;

式(X)的丙二腈化合物, 其中 R^4 为 2-甲基-1-丙烯基和 R^6 为氰基;

式(X)的丙二腈化合物, 其中 R^4 为 1-丙烯基和 R^6 为三氟甲基;

10 式(X)的丙二腈化合物, 其中 R^4 为 1-丙烯基和 R^6 为三氟甲氧基;

式(X)的丙二腈化合物, 其中 R^4 为 1-丙烯基和 R^6 为三氟甲硫基;

式(X)的丙二腈化合物, 其中 R^4 为 1-丙烯基和 R^6 为氯;

式(X)的丙二腈化合物, 其中 R^4 为 1-丙烯基和 R^6 为氰基;

式(X)的丙二腈化合物, 其中 R^4 为 2-甲基丙基和 R^6 为三氟甲基;

15 式(X)的丙二腈化合物, 其中 R^4 为 2-甲基丙基和 R^6 为二氟甲氧基;

式(X)的丙二腈化合物, 其中 R^4 为 2-甲基丙基和 R^6 为三氟甲氧基;

式(X)的丙二腈化合物, 其中 R^4 为 2-甲基丙基和 R^6 为三氟甲硫基;

20 式(X)的丙二腈化合物, 其中 R^4 为 2-甲基丙基和 R^6 为 1, 1, 2, 2-四氟乙氧基;

式(X)的丙二腈化合物, 其中 R^4 为 2-甲基丙基和 R^6 为氯;

式(X)的丙二腈化合物, 其中 R^4 为 2-甲基丙基和 R^6 为溴;

25 式(X)的丙二腈化合物, 其中 R^4 为 2-甲基丙基和 R^6 为氟;

式(X)的丙二腈化合物, 其中 R^4 为 2-甲基丙基和 R^6 为氰基;

式(X)的丙二腈化合物, 其中 R^4 为 2-甲基丙基和 R^6 为硝基;

式(X)的丙二腈化合物, 其中 R^4 为 2, 2-二甲基丙基和 R^6 为三氟甲基;

30 式(X)的丙二腈化合物, 其中 R^4 为 2, 2-二甲基丙基和 R^6 为二氟甲氧基;

式(X)的丙二腈化合物, 其中 R^4 为 2, 2-二甲基丙基和 R^6 为三氟

甲氧基;

式(X)的丙二腈化合物, 其中 R^4 为 2, 2-二甲基丙基和 R^6 为三氟甲硫基;

5 式(X)的丙二腈化合物, 其中 R^4 为 2, 2-二甲基丙基和 R^6 为 1, 1, 2, 2-四氟乙氧基;

式(X)的丙二腈化合物, 其中 R^4 为 2, 2-二甲基丙基和 R^6 为氯;

式(X)的丙二腈化合物, 其中 R^4 为 2, 2-二甲基丙基和 R^6 为溴;

式(X)的丙二腈化合物, 其中 R^4 为 2, 2-二甲基丙基和 R^6 为氟;

式(X)的丙二腈化合物, 其中 R^4 为 2, 2-二甲基丙基和 R^6 为氰基;

10 式(X)的丙二腈化合物, 其中 R^4 为 2, 2-二甲基丙基和 R^6 为硝基;

式(X)的丙二腈化合物, 其中 R^4 为 1-甲基乙基和 R^6 为三氟甲基;

式(X)的丙二腈化合物, 其中 R^4 为 1-甲基乙基和 R^6 为二氟甲氧基;

15 式(X)的丙二腈化合物, 其中 R^4 为 1-甲基乙基和 R^6 为三氟甲氧基;

式(X)的丙二腈化合物, 其中 R^4 为 1-甲基乙基和 R^6 为三氟甲硫基;

式(X)的丙二腈化合物, 其中 R^4 为 1-甲基乙基和 R^6 为 1, 1, 2, 2-四氟乙氧基;

20 式(X)的丙二腈化合物, 其中 R^4 为 1-甲基乙基和 R^6 为氯;

式(X)的丙二腈化合物, 其中 R^4 为 1-甲基乙基和 R^6 为溴;

式(X)的丙二腈化合物, 其中 R^4 为 1-甲基乙基和 R^6 为氟;

式(X)的丙二腈化合物, 其中 R^4 为 1-甲基乙基和 R^6 为氰基;

式(X)的丙二腈化合物, 其中 R^4 为 1-甲基乙基和 R^6 为硝基;

25 化合物(X)中的优选化合物是其中 R^6 为卤素、氰基、硝基、 C_1-C_4 卤代烷基、 C_1-C_4 卤代烷氧基或 C_1-C_4 卤代烷硫基的化合物; 或其中 R^3 和 R^4 是相同或不同的并且独立地为 C_1-C_5 烷基、 C_2-C_5 链烯基、 C_2-C_5 链炔基、或氢, 或 R^3 和 R^4 一起形成 C_2-C_6 (卤代) 亚烷基的化合物; 或其中 n 为 1 至 3 和至少一个 R^5 为卤素、氰基、硝基、 C_1-C_4 卤代烷基、 C_1-C_4 卤代烷氧基或 C_1-C_4 (卤代) 烷硫基的化合物。更优选化合物是其中 R^6 为卤素、氰基、硝基、 C_1-C_4 氟代烷基、 C_1-C_4 氟代烷氧基或 C_1-C_4 氟代烷硫基的化合物; 或其中 n 为 1 至 3 和至少一个 R^5 为

30

卤素、氰基、硝基、 $C_1 - C_4$ 氟代烷基、 $C_1 - C_4$ 氟代烷氧基或 $C_1 - C_4$ 氟代烷硫基的化合物。

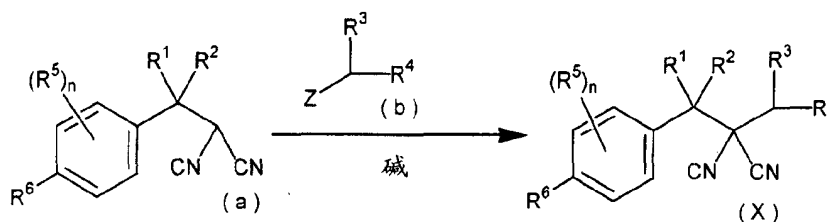
以下将描述化合物 (X) 的生产方法。

化合物 (X) 例如可通过下述 (生产方法 1) 至 (生产方法 5) 生产。

5

(生产方法 1)

本方法是通过化合物 (a) 和化合物 (b) 在碱存在下反应的方法。



10 其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 和 n 为上述定义，和 Z 为卤素、甲磺酰基、三氟甲磺酰基，或甲苯磺酰基。

本反应通常在溶剂中进行。在反应中可以使用的溶剂可以包括酰胺如二甲基甲酰胺；醚如乙醚和四氢呋喃；有机硫化合物如二甲基亚砷和环丁砷；卤代烃如 1, 2-二氯乙烷和氯苯；芳香烃如甲苯和二甲基苯；水；及其混合物。

15 在反应中可以使用的碱可以包括无机碱如氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化铷，和碳酸钾；碱金属醇化物如甲醇钠、乙醇钠、和叔丁醇钾；碱金属氮化物例如二异丙基氮化锂；和有机碱如 4-二甲基氨基吡啶、1, 4-二氮杂二环[2.2.2]辛烷、和 1, 8-二氮杂二环[5.4.0]-7-十一碳烯。在反应中对 1 摩尔化合物 (a) 使用的碱的量通常为 1 至 10 摩尔的比例。

反应温度通常在 -20°C 至 100°C 范围内。

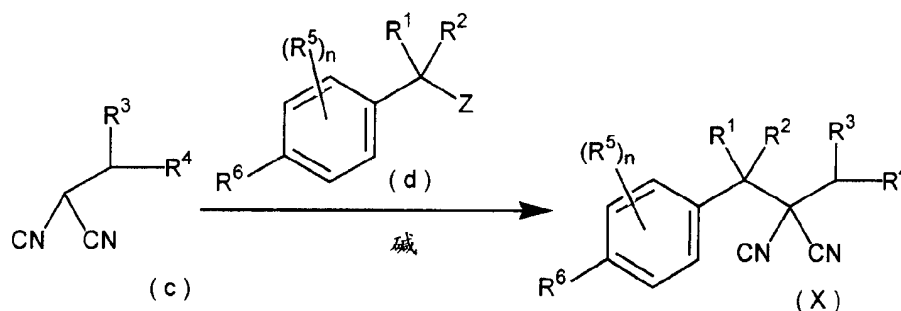
反应时间通常在 1 至 24 小时范围内。

25 在反应中对 1 摩尔化合物 (a) 使用的化合物 (b) 的量通常为 1 至 10 摩尔的比例。

反应结束后，将反应混合物倒入水中，然后通过包括用有机溶剂提取和浓缩的常规的后处理方法，分离需要的本化合物，可以通过如色谱或重结晶的技术将其纯化。

(生产方法 2)

本方法是通过化合物 (c) 和化合物 (d) 在碱存在下反应的方法。



其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 n 、和 Z 为上述定义。

本反应通常在溶剂中进行。在反应中可以使用的溶剂可以包括酰胺如二甲基甲酰胺；醚如乙醚和四氢呋喃；有机硫化合物如二甲基亚砜和环丁砜；卤代烃如 1, 2-二氯乙烷和氯苯；芳香烃如甲苯和二甲基苯；水；及其混合物。

在反应中可以使用的碱可以包括无机碱如氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化铷、和碳酸钾；碱金属醇化物如甲醇钠、乙醇钠、和叔丁醇钾；碱金属氮化物例如二异丙基氨基锂；和有机碱如 4-二甲基氨基吡啶、1, 4-二氮杂二环 [2.2.2] 辛烷、和 1, 8-二氮杂二环 [5.4.0] - 7-十一碳烯。在反应中对 1 摩尔化合物 (a) 使用的碱的量通常为 1 至 10 摩尔的比例。

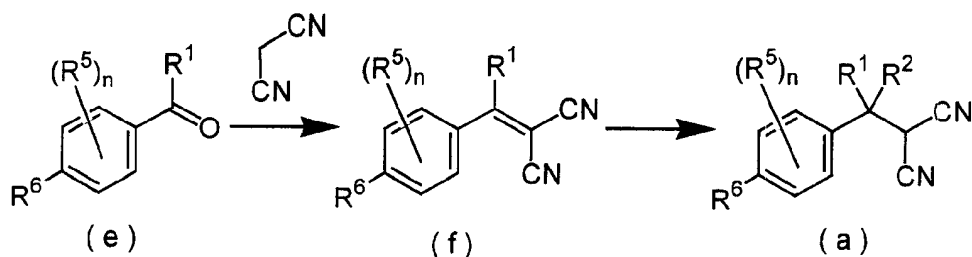
反应温度通常在 -20°C 至 100°C 范围内。

反应时间通常在 1 至 24 小时范围内。

在反应中对 1 摩尔化合物 (a) 使用的化合物 (b) 的量通常为 1 至 10 摩尔的比例。

反应结束后，将反应混合物倒入水中，然后通过包括用有机溶剂提取和浓缩的常规的后处理方法，分离需要的本化合物，可以通过如色谱或重结晶的技术可将其纯化。

例如，可通过如下路线所示的途径生产化合物 (a)。



其中 R^1 、 R^2 、 R^5 、 R^6 、和 n 为上述定义。

5 (步骤 1)

化合物 (f) 可通过化合物 (e) 和丙二腈反应生产。

反应通常在溶剂中和在碱存在下进行。在反应中可以使用的溶剂可以包括酰胺如 N,N -二甲基甲酰胺；醚如乙醚和四氢呋喃；卤代烃如氯仿、1, 2-二氯乙烷、和氯苯；芳香烃如甲苯和二甲苯；醇如甲醇、乙醇、和异丙醇；及其混合物。

在反应中可以使用的碱可以包括氢氧化四丁基铵。在反应中对 1 摩尔化合物 (e) 使用的碱的量通常为 0.01 至 0.5 摩尔的比例。

在反应中对 1 摩尔化合物 (e) 使用的丙二腈的量通常为 1 至 10 摩尔的比例。

15 反应温度通常在 -20°C 至 200°C 范围内。

反应时间通常在 1 至 24 小时范围内。

需要时，反应可在从反应系统中除去反应中所生成的水的同时进行。

20 反应结束后，将反应混合物倒入水中，然后通过包括用有机溶剂提取和浓缩的常规的后处理方法，分离需要的本化合物，通过如色谱或重结晶的技术可将其纯化。

(步骤 2)

(1) 其中 R^2 为不是氢和氰基的取代基的情况下：

25 化合物 (a) 可通过化合物 (f) 与有机金属化合物反应生产。

反应通常在溶剂且，需要时，在铜盐存在下进行。

在反应中可以使用的溶剂可以包括醚如乙醚和四氢呋喃；芳香烃

如甲苯和二甲苯；及其混合物。

在反应中可以使用的有机金属化合物可以包括有机镁化合物如碘化甲基镁、溴化乙基镁、溴化异丙基镁、溴化乙烯基镁、溴化乙炔基镁、和二甲基镁；有机锂化合物如甲基锂；有机锌化合物如二乙基锌；
5 和有机铜化合物如三氟甲基铜。在反应中对 1 摩尔化合物 (f) 使用的有机金属化合物的量通常为 1 至 10 摩尔的比例。

在反应中可以使用的铜盐可以包括碘化铜 (I) 和溴化铜 (I)。在反应中对 1 摩尔化合物 (f) 使用的铜盐的量通常不超过 1 摩尔。

反应温度通常在 -20°C 至 100°C 范围内。

10 反应时间通常在 1 至 24 小时范围内。

反应结束后，将反应混合物倒入水中，然后通过包括用有机溶剂提取和浓缩的常规的后处理方法，分离需要的化合物，通过如色谱或重结晶的技术可将其纯化。

(2) 其中 R^2 是氢的情况下：

15 化合物 (a) 可通过还原化合物 (f) 生产。

还原反应通常在溶剂中进行。

在反应中可以使用的溶剂可以包括醚如乙醚和四氢呋喃；芳香烃如甲苯和二甲苯；醇如甲醇、乙醇、和丙醇；水；及其混合物。

在反应中可以使用的还原剂可以包括硼氢化钠。在反应中对 1 摩尔化合物 (f) 使用的还原剂的量通常为 0.25 摩尔至 2 摩尔的比例。
20

反应时间通常为片刻至 24 小时范围内。

反应温度通常在 0°C 至 50°C 范围内。

反应结束后，将反应混合物倒入水中，然后通过包括用有机溶剂提取和浓缩的常规的后处理方法，分离需要的本化合物，通过如色谱
25 或重结晶的技术可将其纯化。

(3) 其中 R^2 是氰基的情况下：

化合物 (a) 可通过化合物 (f) 和氰化物反应生产。

在反应中可以使用的溶剂可以包括醚如乙醚和四氢呋喃；芳香烃如甲苯和二甲苯；及其混合物。

30 在反应中可以使用的氰化物可以包括氰化四丁基铵。在反应中对 1 摩尔化合物 (f) 使用的氰化物的量通常为 1 摩尔至 10 摩尔的比例。

反应温度通常在 -20°C 至 100°C 范围内。

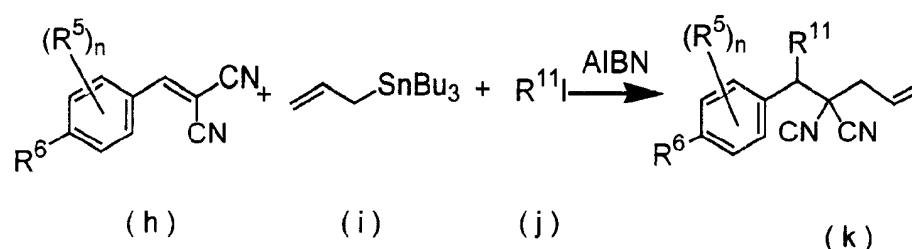
反应时间通常为 1 至 24 小时范围内。

反应结束后，将反应混合物倒入水中，然后通过包括用有机溶剂提取和浓缩的常规的后处理方法，分离需要的本化合物，通过如色谱或重结晶的技术可将其纯化。

5

(生产方法 3)

通过下述路线所示的方法还可以生产其中 R^1 为 $C_1 - C_5$ (卤代) 烷基， R^2 和 R^3 都为氢，和 R^4 为 $CH_2 = CH$ 的化合物：



10

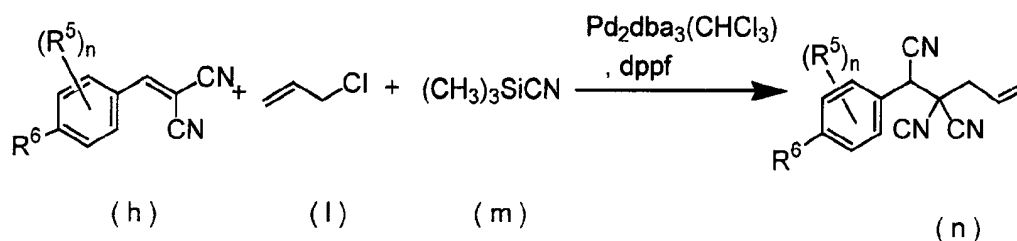
其中 R^5 、 R^6 、和 n 为上述定义， R^{11} 为 $C_1 - C_5$ (卤代) 烷基，Bu 为丁基、和 AIBN 为氮杂二异丁腈。

反应可根据在 J. Am. Chem. Soc., 110, 1289 (1988) 中所述的方法进行。

15

(生产方法 4)

通过下列路线所示的方法还可以生产其中 R^1 为氰基， R^2 和 R^3 都为氢， R^4 为 $CH_2 = CH$ 的化合物：



20

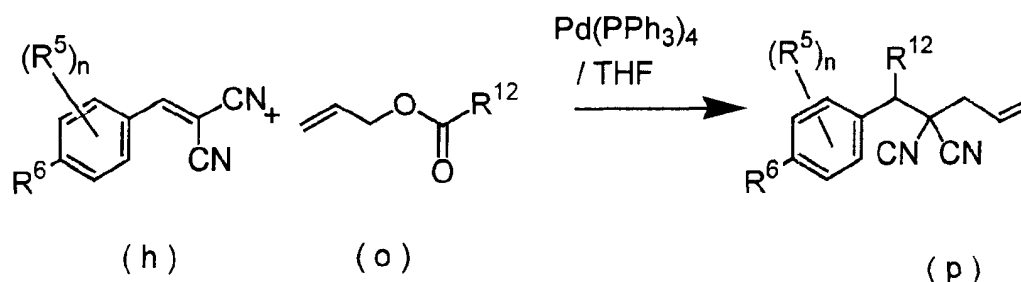
其中 R^5 、 R^6 、和 n 为上述定义，dba 为二亚苄基丙酮，和 dppf 为 1,1'-二(二苯基膦基)二茂铁。

反应可根据在 Tetrahedron Lett. 41, 2911 (2000) 中所述的条件下进行。

进行。

(生产方法 5)

通过下列路线所示的方法还可以生产其中 R^1 为 $C_1 - C_5$ (卤代) 烷氧基, R^2 和 R^3 都为氢, 和 R^4 为 $CH_2 = CH$ 的化合物:



其中 R^5 、 R^6 、和 n 为上述定义, R^{12} 为 $C_1 - C_5$ (卤代) 烷氧基, Ph 为苯基、和 THF 为四氢呋喃。

反应可根据在 J. Am. Chem. Soc., 120, 6838 (1998) 中所述的方法进行。

本化合物 (X) 对其具有控制活性的害虫可以包括昆虫、螨虫、和线虫, 具体的实例如下述:

半翅目:

飞虱科如灰飞虱 (*Laodelphax striatellus*)、褐飞虱 (*Nilaparvata lugens*)、和白背飞虱 (*Sogatella furcifera*);

角顶叶蝉科如黑尾叶蝉 (*Nephotettix cincticeps*) 和二点黑尾叶蝉 (*Nephotettix virescens*);

蚜科如棉蚜 (*Aphis gossypii*) 和桃蚜 (*Myzus persicae*);

蝽科如绿蝽 (*Nezara antennata*)、蜂棒缘蝽 (*Riptortus clavatus*)、日本二星蝽 (*Eysarcoris lewisi*)、尖角二星蝽 (*Eysarcoris parvus*)、珀蝽属 (*Plautia stali*) 和茶翅蝽属 (*Halyomorpha misia*);

粉虱科如温室粉虱 (*Trialeurodes vaporariorum*) 和小粉虱 (*Bemisia argentifolii*);

Coccidae 如肾圆盾蚧 (*Aonidiella aurantii*)、Comstockaspis perniciosus、柑桔尖盾蚧 (*Unaspis citri*)、红蜡蚧 (*Ceroplastes rubens*) 和吹绵蚧 (*Icerya purchasi*);

- 网蝽科;
- 木虱科;
- 鳞翅目;
- 螟蛾科如二化螟 (*Chilo suppressalis*)、稻纵卷叶螟
- 5 (*Cnaphalocrocis medinalis*)、棉卷叶螟 (*Notarcha derogata*), 和印度谷斑螟 (*Plodia interpunctella*);
- 夜蛾科如灰翅夜蛾属 (*Spodoptera litura*)、东方粘虫 (*Pseudaletia separata*)、*Thoricoplusia* spp.、实夜蛾属 (*Heliothis* spp.)、和 *Helicoverpa* spp.;
- 10 粉蝶科如菜粉蝶 (*Pieris rapae*);
- 卷蛾科如褐带卷蛾属 (*Adoxophyes* spp.)、梨小食心虫 (*Grapholita molesta*)、和苹果小卷蛾 (*Cydia pomonella*);
- 蛀果蛾科如桃蛀果蛾 (*Carposina niponensis*);
- 潜蛾科如潜蛾属 (*Lyonetia* spp.);
- 15 毒蛾科如毒蛾属 (*Lymantria* spp.) 和黄毒蛾属 (*Euproctis* spp.);
- 巢蛾科如菜蛾 (*Plutella xylostella*);
- 麦蛾科如红铃麦蛾 (*Pectinophora gossypiella*);
- 灯蛾科如美国白蛾 (*Hyphantria cunea*);
- 20 谷蛾科如 *Tinea translucens* 和袋衣蛾 (*Tineola bisselliella*);
- 双翅目:
- 粉衣科如尖音库蚊 (*Culex pipiens pallens*)、三带喙库蚊 (*Culex tritaeniorhynchus*) 和致卷库蚊 (*Culex quinquefasciatus*);
- 伊蚊属如埃及伊蚊 (*Aedes aegypti*) 和白纹伊蚊 (*Aedes*
- 25 *Albopictus*);
- 按蚊属如中华按蚊 (*Anopheles sinensis*);
- 摇蚊科;
- 蝇科如家蝇 (*Musca domestica*) 和厩腐蝇 (*Muscina stabulans*);
- 丽蝇科;
- 30 麻蝇科;
- 厕蝇科;
- 花蝇科如灰地种蝇 (*Delia platura*) 和葱地种蝇 (*Delia antiqua*);

- 实蝇科;
果蝇科;
毛蠓科;
蚋科;
5 虻科;
蜚蠊科;
潜蝇科;
鞘翅目:
条叶甲属如玉米幼芽根叶虫甲 (*Diabrotica virgifera*) 和十一星
10 瓜叶甲 (*Diabrotica undecimpunctata howardi*);
金龟科如大绿金龟 (*Anomala cuprea*) 和丽金龟 (*Anomala rufocuprea*)
象虫亚科如玉米象 (*Sitophilus zeamais*)、稻水象甲
(*Lissorhoptrus oryzophilus*)、和绿豆象 (*Callosobruchus*
15 *chienenensis*);
拟步行虫科如黄粉虫 (*Tenebrio molitor*) 和赤拟谷盗 (*Tribolium castaneum*);
叶甲科如水稻负泥虫 (*Oulema oryzae*)、黄守瓜 (*Aulacophora femoralis*)、曲条跳甲 (*Phyllotreta striolata*) 和马铃薯叶甲
20 (*Leptinotarsa decemlineata*);
窃蠹科;
植瓢虫属如马铃薯瓢虫 (*Epilachna vigintioctopunctata*);
粉蠹科;
长蠹科;
25 天牛科;
隐翅虫属 (*Paederus fuscipes*);
网翅目;
德国小蠊 (*Blattella germanica*)、烟色大蠊 (*Periplaneta fuliginosa*)、美洲蜚蠊 (*Periplaneta americana*)、褐色大蠊
30 (*Periplaneta brunnea*) 和东方蜚蠊 (*Blatta orientalis*);
缨翅目;
节瓜蓟马 (*Thrips palmi*)、烟蓟马 (*Thrips tabaci*)、西方花蓟马

- (*Frankliniella occidentalis*)、花蓟马 (*Frankliniella intonsa*);
- 膜翅目;
- 蚊科;
- 胡蜂科;
- 5 肿腿蜂科;
- 叶蜂科如日本菜叶蜂 (*Athalia japonica*);
- 直翅目;
- 蝼蛄科;
- 蝗科;
- 10 养管蚜属;
- 猫栉头蚤 (*Ctenocephalide felis*)、狗栉头蚤 (*Ctenocephalide canis*)、人蚤 (*Pluex irritans*)、印鼠客蚤 (*Xenopsylla cheopis*);
- 虱目:
- 体虱 (*Pediculus humanus corporis*)、阴虱 (*Phthirus pubis*),
- 15 牛盲虱 (*Haematopinus eurysternus*)、和 *Dalmalinia ovis*;
- 等翅目:
- 栖北散白蚁 (*Reticulitermes speratus*) 和家白蚁 (*Coptotermes formosanus*);
- 螨目:
- 20 螨科如二点叶螨 (*Tetranychus urticae*)、神泽叶螨 (*Tetranychus kanzawai*)、柑桔全爪螨 (*Panonychus citri*)、苹果全爪螨 (*Panonychus ulmi*)、和小爪螨属 (*Oligonychus* spp.);
- 瘿螨科如桔刺皮瘿螨 (*Aculops pelekassi*) 和斯氏刺瘿螨 (*Aculus schlechtendali*);
- 25 跗线螨科如侧多食跗线螨 (*Polyphagotarsonemus latus*);
- 细须螨科;
- 杜克螨科;
- 硬蜱科如长角血蜱 (*Haemaphysalis longicornis*)、褐黄血蜱 (*Haemaphysalis flava*)、台湾革蜱 (*Dermacentor taiwanicus*)、卵形
- 30 硬蜱 (*Ixodes ovatus*)、全沟硬蜱 (*Ixodes persulcatus*)、微小牛蜱 (*Boophilus microplus*);
- 粉螨科如腐食酪螨 (*Tyrophagus putrescentiae*);

表皮螨科如粉尘螨 (*Dermatophagoide farinae*) 和欧洲家刺螨 (*Dermatophagoide ptrenyssnus*);

肉食螨科如普通肉食螨 (*Cheyletus eruditus*)、马六甲肉食螨 (*Cheyletus malaccensis*)、和肉食螨 (*Cheyletus moorer*);

5 皮刺螨科;

蛛形纲;

日本红螯蛛 (*Chiracanthium japonicum*) 和盗蛛属 (*Latrodectus hasseltii*);

唇足纲;

10 *Thereuonema hilgendorfi* 和少刺巨蜈蚣 (*Scolopendra subspinipes*);

倍足纲:

Oxidus gracilis 和 *Nedyopus tambanus*;

等足目:

15 鼠妇 (*Armadillidium vulgare*);

腹足纲:

Limax marginatus 和 *Limax flavus*);

线虫:

20 咖啡短体线虫 (*Pratylenchus coffeae*)、伪短体线虫 (*Pratylenchus fallax*)、大豆胞囊线虫 (*Heterodera glycines*)、马铃薯金线虫 (*Globodera rostochiensis*)、北方根节线虫 (*Meloidogyne hapla*) 和尖尾假根节线虫 (*Meloidogyne incognita*)。

当化合物 (X) 被用作杀虫剂组合物的活性成分时, 可以不加入任何其它成分单独使用本化合物。可是, 通常在混合物中使用本化合物, 25 它们与固体载体、液体载体和/或气体载体, 且在需要时, 通过加入助剂如表面活性剂, 然后通过配制成为各种剂型如乳油、油剂、悬浮剂、粉剂、可湿性粉剂、颗粒剂、糊剂、微胶囊剂、泡沫剂、气雾剂、二氧化碳气体制剂、片剂、或树脂制剂。上述制剂可被加工到毒饵、香波、蚊香、电驱蚊片、烟剂、熏蒸剂、或片剂中使用。

30 在上述制剂中, 化合物 (X) 的含量通常各为 0.1% 至 95% 重量。

在制剂中可以使用的固体载体可以包括细粉或颗粒状的下述材料: 粘土 (例如: 高岭土、硅藻土、膨润土、Fubasami 粘土、酸性粘

土); 滑石、陶土, 和其它无机矿物(例如: 丝云母、石英、硫磺、活性碳、碳酸钙、水合二氧化硅); 和化学肥料(例如: 硫酸铵、磷酸铵、硝酸铵、氯化铵、尿素)。

液体载体可以包括芳香或脂族烃(例如: 二甲苯、甲苯、烷基萘、苯基二甲苯基乙烷、煤油、轻油、己烷、环己烷); 卤代烃(例如: 氯苯、二氯甲烷、二氯乙烷、三氯乙烷); 醇(例如: 甲醇、乙醇、异丙醇、丁醇、己醇、乙二醇); 醚(例如: 乙醚、乙二醇二甲基醚、二甘醇单甲基醚、二甘醇单乙基醚、丙二醇单甲基醚、四氢呋喃、二噁烷); 酯(例如: 乙酸乙酯、乙酸丁酯); 酮(例如: 丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、环己酮); 腈(乙腈、异丁腈); 亚砷(例如: 二甲基亚砷); 酰胺(例如: N, N-二甲基甲酰胺、N, N-二甲基乙酰胺); 植物油(例如: 豆油和棉籽油); 植物精油(例如: 桔油、海索油、柠檬油); 和水。

气体载体可以包括丁烷气、氟里昂气、液化石油气(LPG)、二甲醚、和二氧化碳。

表面活性剂可以包括烷基硫酸盐; 烷基磺酸盐; 烷基芳基磺酸盐; 烷基芳基醚及其聚氧乙烯衍生物; 聚乙二醇醚; 多元醇酯; 和糖醇衍生物。

其它助剂可以包括粘合剂、分散剂、和稳定剂, 上述具体的实例为酪蛋白、明胶、多糖(例如: 淀粉、阿拉伯胶、纤维素衍生物、藻酸)、木质素衍生物、膨润土、蔗糖、合成水溶聚合物(例如: 聚乙烯醇、聚乙烯吡咯烷酮、聚丙烯酸)、PAP(磷酸异丙基酯)、BHT(2, 6-二-叔丁基-4-甲基苯酚)、BHA(2-叔丁基-4-甲氧基苯酚和3-叔丁基-4-甲氧基苯酚的混合物)、植物油、矿物油、脂肪酸、和脂肪酸酯。

树脂制剂的基础材料可以包括氯乙烯聚合物和聚氨酯。需要时, 上述基础材料可以含有, 增塑剂如苯二甲酸酯(例如: 苯二甲酸二甲酯、苯二甲酸二辛基酯), 己二酸酯、和硬脂酸。树脂制剂的制备可以通过用普通的捏合机将本化合物捏和入基础材料中, 并且在随后如注塑、挤出或挤压成型。需要时, 它们可被进一步加工成型并且切成各种形状的树脂制剂, 如片、膜、带、网、或条形。上述树脂制剂例如可被加工成用于动物的颈圈、动物耳饰、片制剂、装饰条、或园艺

用杆。

用于毒饵的基础材料可以包括谷粉、植物油、糖、和结晶纤维素。需要时，可加入其它试剂，包括抗氧化剂如二丁基羟基甲苯和去甲二氢愈创木酸；防腐剂如脱氢乙酸；防治儿童或宠物误食剂，如辣椒粉；
5 和害虫引诱气味剂如乳酪味剂、葱味剂，和花生油。

本发明杀虫剂组合物还可用于，例如，直接使用到害虫和/或使用到害虫栖居地(例如，植物体、动物体、土壤)。

本发明杀虫剂组合物用于防治农业和森林害虫时，它们的使用量通常为 1 至 10,000g/ha，优选 10 至 500g/ha。如乳油、可湿性粉剂、
10 悬浮剂、和微胶囊制剂的制剂通常是在用水稀释后使用，以便活性成分的浓度为 1 至 1000ppm，而如粉剂和颗粒剂的制剂通常直接使用。可将上述制剂直接使用到植物，保护植物不受害虫侵害。还可将上述制剂混入土壤防治栖居在土壤中的害虫，或还可以在种植前使用到苗床或在种植时使用到栽植穴或植物下部。而且，可通过以下方法使用
15 片制剂形式的本发明杀虫剂组合物，其中将片制剂使用到植物周围的上风向，放置在植物附近，或放在植物下部的土壤表面。

使用本发明杀虫剂组合物保护表面时，活性成分的使用量通常为在立体空间使用时 0.001 至 $10\text{mg}/\text{m}^3$ 或在平面使用时 0.001 至 $100\text{mg}/\text{m}^2$ 。如乳油、可湿性粉剂、和悬浮剂的制剂通常是在用水稀释
20 后使用，以便活性成分的浓度为 0.01 至 $10,000\text{ppm}$ ，而如油剂、气雾剂、烟剂、或毒饵的制剂通常直接使用。

使用本发明杀虫剂组合物防治家畜体外寄生虫时，它们可通过兽医领域已知的方法使用，家畜如牛、绵羊、山羊、和家禽或小动物如狗、猫、大鼠、和小鼠。作为具体的给药方法，例如可以通过片剂、
25 饲料添加、栓剂、或注射(例如：肌肉内、皮下、静脉、腹膜)系统防治，或例如通过油剂或水溶液喷雾、泼浇处理、或点涂处理，用香波制剂给动物洗浴、或通过动物接触树脂制剂制备的颈圈或耳饰非系统防治来实现给药。对动物体给药时本化合物(X)的量通常在每只动物每 1kg 体重 0.1 至 1000mg 范围内。

30 本发明的杀虫剂组合物还可用于与其它的杀虫剂、杀线虫剂、杀螨剂、杀细菌剂、杀真菌剂、除草剂、植物生长调节剂、增效剂、肥料、土壤调节剂、动物饲料等的混合物或组合物。

杀虫剂和杀螨剂的实例包括有机磷化合物如杀螟硫磷[0,0-二甲基 0-(3-甲基-4-硝基苯基)硫代磷酸酯]、倍硫磷[0,0-二甲基 0-(3-甲基-4-(甲硫基)苯基)硫代磷酸酯]、二嗪磷[0,0-二乙基 0-2-异丙基-6-甲基嘧啶-4-基 硫代磷酸酯]、毒死蜱[0,0-二乙基 0-3,5,6-三氯-2-吡啶基 硫代磷酸酯]、敌敌畏[2,2-二氯乙烯基 二甲基磷酸酯]、杀螟腈[0-4-氰基苯基 0,0-二甲基 硫代磷酸酯]、乐果[0,0-二甲基 S-(N-甲基氨基甲酰基甲基)二硫代磷酸酯]、稻丰散[乙基 2-二甲氧基硫磷基硫代(苯基)乙酸酯]、马拉硫磷[二乙基 (二甲氧基硫磷基硫代)琥珀酸酯]、和保棉磷[S-3,4-二氢-4-氧代-1,2,3-苯并三嗪-3-基甲基 0,0-二甲基二硫代磷酸酯]、氨基甲酸酯化合物如仲丁威(2-仲丁基苯基 甲基氨基甲酸酯)、丙硫克百威[乙基 N-[2,3-二氢-2,2-二甲基-苯并呋喃基-7-基氧羰基 (甲基)氨基硫代]-N-异丙基-β-丙氨酸酯]、残杀威[2-异丙氧基苯基 N-甲基氨基甲酸酯]和甲萘威[1-萘基 N-甲基氨基甲酸酯]; 拟除虫菊酯化合物如醚菊酯[2-(4-乙氧基苯基)-2-甲基丙基-3-苯氧基苄基醚]、氰戊菊酯[(RS)-α-氰基-3-苯氧基苄基(RS)-2-(4-氯苯基)-3-甲基-丁酸酯]、S-氰戊菊酯[(S)-α-氰基-3-苯氧基苄基(S)-2-(4-氯苯基)-3-甲基-丁酸酯]、甲氰菊酯[(RS)-α-氰基-3-苯氧基苄基 2,2,3,3-四甲基环丙烷羧酸酯]、氯氰菊酯[(RS)-α-氰基-3-苯氧基苄基 (1RS)-顺,反-3-(2,2-二氯乙烯基)-2,2-二甲基环丙烷羧酸酯]、氯菊酯[3-苯氧基苄基 (1RS)-顺,反-3-(2,2-二氯乙烯基)-2,2-二甲基环丙烷羧酸酯]、氯氟氰菊酯[(RS)-α-氰基-3-苯氧基苄基(Z)-(1RS)-顺-3-(2-氯-3,3,3-三氟丙-1-烯基)-2,2-二甲基环丙烷羧酸酯]、溴氰菊酯[(S)-α-氰基-3-苯氧基苄基(1R)-顺-3-(2,2-二溴乙烯基)-2,2-二甲基环丙烷羧酸酯]、乙氰菊酯[(RS)-α-氰基-3-苯氧基苄基(RS)-2,2-二氯-1-(4-乙氧基苯基)环丙烷羧酸酯]、氟胺氰菊酯[α-氰基-3-苯氧基苄基 N-(2-氯-α,α,α-三氟-对甲苯基)-D-缬氨酸酯]、联苯菊酯[2-甲基联苯基-3-基甲基(Z)-(1RS)-顺-3-(2-氯-3,3,3-三氟丙-1-烯基)-2,2-二甲基-环丙烷羧酸酯]、2-甲基-2-(4-溴二氟-甲氧基苯基)-丙基 3-苯氧基苄基醚、四溴菊酯[(S)-α-氰基-3-苯氧基苄基(1R-顺)-3-{(1RS)(1,2,2,2-四溴乙基)}-2,2-二甲基-环丙烷羧酸酯]、氟硅菊酯[(4-乙氧基苯基){3-(4-氟-3-苯氧基苯基)丙基}二甲基硅烷]、d-苯醚菊酯[3-苯氧基苄基

(1R-顺,反)-菊酸酯]、苯醚氰菊酯[(RS)- α -氰基-3-苯氧基苄基 (1R-顺,反)-菊酸酯]、d-苄呋菊酯[5-苄基-3-呋喃基甲基 (1R-顺,反)-菊酸酯]、氟丙菊酯[(S)- α -氰基-3-苯氧基苄基 (1R,顺(Z))-2,2-二甲基-3-{3-氧代-3-(1,1,1,3,3,3-六氟丙氧基)丙烯基}环丙烷羧酸酯]、

5 氟氟菊酯[(RS)- α -氰基-4-氟-3-苯氧基苄基 3-(2,2-二氯乙烯基)-2,2-二甲基环丙烷羧酸酯]、七氟菊酯[2,3,5,6-四氟-4-甲基苄基 (1RS-顺(Z))-3-(2-氯-3,3,3-三氟丙-1-烯基)-2,2-二甲基环丙烷羧酸酯]、四氟菊酯[2,3,5,6-四氟苄基 (1R-反)-3-(2,2-二氯乙烯基)-2,2-二甲基环丙烷羧酸酯]、胺菊酯[3,4,5,6-四氢苯二酰亚氨基甲基 (1RS)-顺,反-菊酸酯]、丙烯菊酯[(RS)-3-烯丙基-2-甲基-4-氧代环戊基-2-烯基 (1RS)-顺,反-菊酸酯]、右旋炔丙菊酯[(S)-2-甲基-4-氧代-3-(2-丙炔基)环戊-2-烯基 (1R)-顺,反-菊酸酯]、右旋烯炔菊酯[(RS)-1-乙炔基-2-甲基-2-戊烯基 (1R)-顺,反-菊酸酯]、

10 imiprothrin[2,5-二氧代-3-(丙-2-炔基)咪唑烷-1-基甲基 (1R)-顺,反-2,2-二甲基-3-(2-甲基丙-1-烯基)环丙烷羧酸酯]、d-炔呋菊酯[5-(2-丙炔基)糠基 (1R)-顺,反-菊酸酯]和 5-(2-丙炔基)糠基 2,2,3,3-四甲基环丙烷羧酸酯;新烟碱衍生物如 N-氰基-N'-甲基-N'-(6-氯-3-吡啶基甲基)乙脒、烯啶虫胺[N-(6-氯-3-吡啶基甲基)-N-乙基-N'-甲基-2-硝基亚乙烯基二胺]、thiacloprid[1-(2-氯-5-吡啶基甲基)-2-氰基

15 亚氨基噻唑啉];thiamethoxam[3-((2-氯-5-噻唑基)甲基)-5-甲基-4-硝基亚氨基四氢-1,3,5- 嘧二嗪]、1-甲基-2-硝基-3-((3-四氢呋喃基)甲基)胍和 1-(2-氯-5-噻唑基)甲基-3-甲基-2-硝基胍;硝基亚氨基己氢-1,3,5-三嗪衍生物、氯代烃如硫丹[6,7,8,9,10,10-六氯-1,5,5a,6,9,9a-六氢-6,9-甲撑-2,4,3-苯并二噻嗪频 氧化物]、林丹

20 (γ -六六六)[1,2,3,4,5,6-六氯环己烷]和 1,1-双(氯苯基)-2,2,2-三氯乙醇;苯甲酰基苯基脲化合物如氟定脲[1-(3,5-二氯-4-(3-氯-5-三氟甲基吡啶-2-基氧基)苯基)-3-(2,6-二氟苯甲酰基)脲]、氟苯脲[1-(3,5-二氯-2,4-二氟苯基)-3-(2,6-二氟苯甲酰基)脲]和氟虫脲[1-(4-(2-氯-4-三氟甲基苯氧基)-2-氟苯基)-3-(2,6-二氟苯甲酰基)脲];保

25 幼激素类化合物如吡丙醚[4-苯氧基苄基 2-(2-吡啶氧基)丙基醚]、烯虫酯[异丙基 (2E,4E)-11-甲氧基-3,7,11-三甲基-2,4-十二碳二烯酸酯]和烯虫乙酯[乙基 (2E,4E)-11-甲氧基-3,7,11-三甲基-2,4-十

30

二碳二烯酸酯]; 硫脲衍生物如丁醚脲[N-(2,6-二异丙基-4-苯氧基苯基)-N'-叔丁基碳化二亚胺]; 苯基吡唑化合物; 4-溴-2-(4-氯苯基)-1-乙氧基甲基-5-三氟甲基吡咯-3-甲腈[chlorfenapil]; 噁虫酮[5-甲氧基-3-(2-甲氧基苯基)-1,3,4-噁二唑-2(3H)-酮]、溴螨酯[异丙基
5 4,4'-二溴苯偶酰酸酯]、三氯杀螨砒[4-氯苯基 2,4,5-三氯苯基砒]、灭螨猛[S,S-6-甲基-喹喔啉-2,3-二基二硫代碳酸酯]、哒螨灵[2-叔丁基-5-(4-叔丁基苯甲基硫基)-4-氯-哒嗪-3(2H)-酮]、唑螨酯[叔丁基(E)-4-[(1,3-二甲基-5-苯氧基吡唑-4-基)亚甲基氨基氧甲基]苯甲酸酯]、吡螨胺[N-(4-叔丁基苯甲基)-4-氯-3-乙基-1-甲基-5-吡唑羧
10 酰胺]、杀螨霉素络合物[tetranactin、dinactin 和 trinactin]、噻螨酯[5-氯-N-[2-{4-(2-乙氧基乙基)-2,3-二甲基苯氧基}乙基]-6-乙基噻啶-4-胺]、米尔螨素、阿维菌素、伊维菌素和艾扎丁[AZAD]。增效剂的实例包括双-(2,3,3,3-四氯丙基)醚(八氯二丙醚)、N-(2-乙基己基)二环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二甲酰亚胺(S-反丙烯除虫菊)和 α -
15 [2-(2-丁氧基乙氧基)乙氧基]-4,5-亚甲二氧基-2-丙基甲苯(胡椒基丁醚)。

通过下述的制备实施例、制剂实施例和药效实施例进一步例示了本发明,但是本发明不仅仅限于这些实施例。在制剂实施例中,本化合物的序号如下述表1中所示。

20 下述将对本发明化合物(X)的一些制备实施例进行说明。

制备实施例 1

首先,将0.20g的(4-氯苄基)丙二腈溶于5ml的N,N-二甲基甲酰胺中,在冰冷却下伴随搅拌向其中加入46mg的氯化钠(60%的油溶液)。
25 氢气放出停止后,在冰冷却下搅拌,滴加0.44ml的烯丙基溴,然后再在室温下搅拌过夜。然后将10%的盐酸加入反应混合物,用乙醚提取反应混合物。有机层用10%盐酸、饱和氯化钠水溶液连续冲洗,无水硫酸镁干燥,然后在减压下浓缩。将剩余物过硅胶柱色谱获得0.13g的2-烯丙基-2-(4-氯苄基)丙二腈(化合物1)。

30 产率: 54%;

$n_D^{22.0}$: 1.5326。

制备实施例 2

使用 0.60g 的 (1-(4-氯苄基)-1-甲基乙基)丙二腈, 10ml 的 N,N-二甲基甲酰胺, 121mg 的氢化钠(60%油溶液), 和 1.20ml 的烯丙基溴, 并根据制备实施例 1 所述的方法, 获得 0.60g 的 2-烯丙基-2-(1-(4-氯苄基)-1-甲基乙基)丙二腈(化合物 2)。

产率: 85%;

$n_D^{23.5}$: 1.5354。

制备实施例 3

使用 0.36g 的 (1-(4-氯苄基)-2-甲基丙基)丙二腈, 5ml 的 N,N-二甲基甲酰胺, 75mg 的氢化钠(60%油溶液), 和 0.20ml 的烯丙基溴, 并根据制备实施例 1 所述的方法, 获得 0.29g 的 2-烯丙基-2-(1-(4-氯苄基)-2-甲基丙基)丙二腈(化合物 3)。

产率: 69%;

$n_D^{22.5}$: 1.5272。

制备实施例 4

使用 0.50g 的 (4-氯苄基)丙二腈, 5ml 的 N,N-二甲基甲酰胺, 126mg 的氢化钠(60%油溶液), 和 0.40ml 的 4-溴-1-丁烷, 并根据制备实施例 1 所述的方法, 获得 0.46g 的 2-(3-丁烯基)-2-(4-氯苄基)丙二腈(化合物 4)。

产率: 72%;

m. p.: 63.7°C。

制备实施例 5

使用 1.12g 的 (4-(三氟甲氧基)苄基)丙二腈, 10ml 的 N,N-二甲基甲酰胺, 0.24g 的氢化钠(60%油溶液), 和 0.63ml 的烯丙基溴, 并根据制备实施例 1 所述的方法, 获得 0.58g 的 2-烯丙基-2-(4-(三氟甲氧基)苄基)丙二腈(化合物 5)。

产率: 44%;

m. p.: 80.2°C。

制备实施例 6

使用 0.50g 的(4-氰基苄基)丙二腈, 5ml 的 N,N-二甲基甲酰胺, 132mg 的氢化钠(60%油溶液), 和 0.42ml 的 4-溴-1-丁烯, 并根据制备实施例 1 所述的方法, 获得 0.19g 的 2-(3-丁烯基)-2-(4-氰基苄基)丙二腈(化合物 6)。
产率: 29%;
m. p.: 109.4℃。

制备实施例 7

使用 0.50g 的(4-氰基苄基)丙二腈, 5ml 的 N,N-二甲基甲酰胺, 132mg 的氢化钠(60%油溶液), 和 0.49ml 的 5-溴-1-戊烯, 并根据制备实施例 1 所述的方法, 获得 0.12g 的 2-(4-氰基苄基)-2-(4-戊烯基)丙二腈(化合物 7)。
产率: 17%;
m. p.: 91.5℃。

制备实施例 8

使用 0.20g 的(2-氯苄基)丙二腈, 5ml 的 N,N-二甲基甲酰胺, 46mg 的氢化钠(60%油溶液), 和 0.44ml 的烯丙基溴, 并根据制备实施例 1 所述的方法, 获得 0.18g 的 2-烯丙基-2-(2-氯苄基)丙二腈(化合物 8)。
产率: 74%;
 $n_D^{20.5}$: 1.5329。

制备实施例 9

使用 0.50g 的(4-氯苄基)丙二腈, 5ml 的 N,N-二甲基甲酰胺, 160mg 的氢化钠(60%油溶液), 和 0.68ml 的环己基碘, 并根据制备实施例 1 所述的方法, 获得 0.20g 的 2-(4-氯苄基)-2-环己基丙二腈(化合物 9)。
产率: 28%;
m. p.: 107.9℃。

制备实施例 10

使用 0.56g 的(1-(4-氯苄基)乙基)丙二腈, 5ml 的 N,N-二甲基甲

酰胺, 160mg 的氢化钠(60%油溶液), 和 0.56ml 的 4-溴-1-丁烯基, 并根据制备实施例 1 所述的方法, 获得 0.23g 的 2-(3-丁烯基)-2-(1-(4-氯苯基)乙基)丙二腈(化合物 10)。

产率: 32%;

5 $n_D^{25.5}$: 1.5259。

制备实施例 11

使用 0.50g 的(4-(三氟甲氧基)苄基)丙二腈, 5ml 的 N,N-二甲基甲酰胺, 123mg 的氢化钠, 和 0.35ml 烯丙基溴, 并根据制备实施例 1
10 所述的方法, 获得 0.26g 的 2-烯丙基-2-(4-(三氟甲氧基)苄基)丙二腈(化合物 11)。

产率: 45%;

$n_D^{24.5}$: 1.4682。

15 制备实施例 12

使用 0.77g 的(1-(4-(三氟甲氧基)苄基)-2-甲基丙基)丙二腈, 5ml 的 N,N-二甲基甲酰胺, 160mg 的氢化钠(60%油溶液), 和 0.55ml 的 4-溴-1-丁烯, 并根据制备实施例 1 所述的方法, 获得 0.30g 的 2-(3-丁烯基)-2-(1-(4-(三氟甲氧基苄基)-2-甲基丙基)丙二腈(化合物 12)。

20 产率: 33%;

$n_D^{25.5}$: 1.4686。

制备实施例 13

使用 2.35g 的(4-溴苄基)丙二腈, 50ml 的 N,N-二甲基甲酰胺, 0.44g
25 的氢化钠(60%油溶液), 和 4.23ml 的烯丙基溴, 并根据制备实施例 1 所述的方法, 获得 2.33g 的 2-烯丙基-2-(4-溴苄基)丙二腈(化合物 13)。

产率: 85%;

m. p. : 61.7℃

30

制备实施例 14

使用 1.81g 的(4-氟苄基)丙二腈, 50ml 的 N,N-二甲基甲酰胺,

0.44g 的氯化钠(60%油溶液), 和 4.23ml 的烯丙基溴, 并根据制备实施例 1 所述的方法, 获得 1.04g 的 2-烯丙基-2-(4-氟苄基)丙二腈(化合物 14)。

产率: 47%;

5 m. p.: 81.9℃。

制备实施例 15

使用 0.23g 的(4-(三氟甲氧基)苄基)丙二腈, 5ml 的 N,N-二甲基甲酰胺, 60mg 的氯化钠(60%油溶液), 和 0.20ml 的 4-溴-1-丁烯, 并根据制备实施例 1 所述的方法, 获得 0.16g 的 2-(3-丁烯基)-2-(4-(三

产率: 54%;

$n_D^{25.5}$: 1.4657。

15 制备实施例 16

使用 0.76g 的(1-(4-(三氟甲氧基)苄基)乙基)丙二腈, 5ml 的 N,N-二甲基甲酰胺, 180mg 的氯化钠(60%油溶液), 和 0.61ml 的 4-溴-1-丁烯, 并根据制备实施例 1 所述的方法, 获得 0.36g 的 2-(3-丁烯基)-2-(1-(4-(三氟甲氧基)苄基)乙基)丙二腈(化合物 16)。

20 产率: 39%;

$n_D^{25.5}$: 1.4673。

制备实施例 17

25 使用 0.20g 的(3-氟苄基)丙二腈, 5ml 的 N,N-二甲基甲酰胺, 46mg 的氯化钠(60%油溶液), 和 0.44ml 的烯丙基溴, 并根据制备实施例 1 所述的方法, 获得 0.11g 的 2-烯丙基-2-(3-氟苄基)丙二腈(化合物 17)。

产率: 45%;

$n_D^{21.5}$: 1.5302。

30

制备实施例 18

使用 1.74g 的(4-氟苄基)丙二腈, 50ml 的 N,N-二甲基甲酰胺, 0.44g

的氯化钠(60%油溶液),和 4.23ml 的烯丙基溴,并根据制备实施例 1 所述的方法,获得 2.00g 的 2-烯丙基-2-(4-氯苄基)丙二腈(化合物 18)。

产率: 93%;

5 $n_D^{24.5}$: 1.5028。

制备实施例 19

使用 0.50g 的(4-氯苄基)丙二腈,5ml 的 N,N-二甲基甲酰胺,0.12g 的氯化钠(60%油溶液),和 0.30ml 的异丁基碘,并根据制备实施例 1 10 所述的方法,获得 0.42g 的 2-(4-氯苄基)-2-异丁基丙二腈(化合物 19)。

产率: 65%;

m. p. : 73.2℃。

15 制备实施例 20

使用 0.50g 的(2-甲氧基苄基)丙二腈,10ml 的 N,N-二甲基甲酰胺,0.12g 的氯化钠(60%油溶液),和 1.1ml 的烯丙基溴,并根据制备实施例 1 所述的方法,获得 0.50g 的 2-烯丙基-2-(2-甲氧基苄基)丙二腈(化合物 20)。

20 产率: 83%;

$n_D^{18.5}$: 1.5231。

制备实施例 21

使用 0.50g 的(4-氯苄基)丙二腈,5ml 的 N,N-二甲基甲酰胺,0.126g 25 的氯化钠(60%油溶液),和 0.47ml 的 5-溴-1-戊烯,并根据制备实施例 1 所述的方法,获得 0.49g 的 2-(4-氯苄基)-2-(4-戊烯基)丙二腈(化合物 21)。

产率: 72%;

$n_D^{22.0}$: 1.5244。

30

制备实施例 22

使用 0.50g 的(4-氯苄基)丙二腈,5ml 的 N,N-二甲基甲酰胺,0.126g

的氯化钠(60%油溶液), 和 0.40g 的 3-氯-1-丁烯, 并根据制备实施例 1 所述的方法, 获得 0.35g 的 2-(4-氯苄基)-2-(1-甲基-2-丙烯基)丙二腈(化合物 22)。

产率: 55%;

5 $n_D^{22.5}$: 1.5284。

制备实施例 23

使用 2.25g 的 (3,4-二氯苄基)丙二腈, 50ml 的 N,N-二甲基甲酰胺, 0.48g 的氯化钠(60%油溶液), 和 1.30ml 的烯丙基溴, 并根据制备实
10 施例 1 所述的方法, 获得 1.96g 的 2-烯丙基-2-(3,4-二氯苄基)丙二腈(化合物 23)。

产率: 74%;

m. p. : 71.8℃。

15 制备实施例 24

使用 1.13g 的 (2,4-二氯苄基)丙二腈, 20ml 的 N,N-二甲基甲酰胺, 0.24g 的氯化钠(60%油溶液), 和 0.63ml 的烯丙基溴, 并根据制备实
施例 1 所述的方法, 获得 0.78g 的 2-烯丙基-2-(2,4-二氯苄基)丙二
腈(化合物 24)。

20 产率: 59%;

$n_D^{24.5}$: 1.5447。

制备实施例 25

使用 0.50g 的 (4-氯苄基)丙二腈, 5ml 的 N,N-二甲基甲酰胺, 0.16g
25 的氯化钠(60%油溶液), 和 0.60ml 的 1-溴-3-甲基-2-丁烯, 并根据制
备实施例 1 所述的方法, 获得 0.52g 的 2-(4-氯苄基)-2-(3-甲基-2-
丁烯基)丙二腈(化合物 25)。

产率: 77%;

$n_D^{25.5}$: 1.5263。

30

制备实施例 26

使用 0.80g 的 (1-(4-氯苄基)-2-甲基丙基)丙二腈, 10ml 的 N,N-

二甲基甲酰胺, 0.21g 的氯化钠(60%油溶液), 和 0.70ml 的 4-溴-1-丁烯, 并根据制备实施例 1 所述的方法, 获得 0.32g 的 2-(3-丁烯基)-2-(1-(4-氯苄基)-2-甲基丙基)丙二腈(化合物 26)。

产率: 32%;

5 $n_D^{25.5}$: 1.5217。

制备实施例 27

使用 0.20g 的 (4-(三氟甲氧基)苄基)丙二腈, 5ml 的 N,N-二甲基甲酰胺, 50mg 的氯化钠(60%油溶液), 和 0.19ml 的 1-溴-3-甲基-2-丁烯, 并根据制备实施例 1 所述的方法, 获得 0.19g 的 2-(3-甲基-2-丁烯基)-2-(4-(三氟甲氧基)苄基)丙二腈(化合物 27)。

产率: 74%;

$n_D^{24.5}$: 1.4707。

15 制备实施例 28

使用 0.50g 的 (3-甲氧基苄基)丙二腈, 10ml 的 N,N-二甲基甲酰胺, 0.12g 的氯化钠(60%油溶液), 和 1.1ml 的烯丙基溴, 并根据制备实施例 1 所述的方法, 获得 0.45g 的 2-烯丙基-2-(3-甲氧基苄基)丙二腈(化合物 28)。

20 产率: 74%;

$n_D^{22.0}$: 1.5238。

制备实施例 29

25 使用 0.50g 的 (4-甲氧基苄基)丙二腈, 10ml 的 N,N-二甲基甲酰胺, 0.12g 的氯化钠(60%油溶液), 和 1.1ml 的烯丙基溴, 并根据制备实施例 1 所述的方法, 获得 0.50g 的 2-烯丙基-2-(4-甲氧基苄基)丙二腈(化合物 29)。

产率: 83%;

$n_D^{22.0}$: 1.5252。

30

制备实施例 30

首先, 使 0.24g 的 (4-(三氟甲氧基)苄基)丙二腈, 0.66g 的烯

丙基三丁基锡, 和 0.71g 甲基碘溶解在 10ml 的苯中, 并将溶液加热到回流温度。然后加入 40mg 的氮杂二(异丁腈), 并搅拌混合物 13 小时, 同时加热回流。将反应混合物倒入 40ml 己烷和 40ml 乙腈的混合物中, 接着进行相分离。浓缩乙腈层, 所得剩余物过硅胶薄层色谱得到 0.19g 的 2-烯丙基-2-(1-(4-(三氟甲氧基)苯基)乙基)丙二腈(化合物 30)。

产率: 65 %;

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 1.68 (3H, d), 2.42-2.61 (2H, m), 3.25 (1H, q), 5.23-5.44 (2H, m), 5.83-5.94 (1H, m), 7.25 (2H, d), 7.40 (2H, d).

10 制备实施例 31

使用 0.24g 的 (4-(三氟甲氧基)亚苄基)丙二腈, 10ml 的苯, 0.66g 的烯丙基三丁基锡, 0.89g 的氯代碘甲烷, 和 66mg 的氮杂二(异丁腈), 并根据制备实施例 30 所述的方法, 获得 0.20g 的 2-烯丙基-2-(1-(4-(三氟甲氧基)苯基)-2-氯乙基)丙二腈(化合物 31)。

15 产率: 61 %;

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 2.43-2.60 (2H, m), 3.43 (1H, dd), 4.03 (1H, dd), 4.22 (1H, dd), 5.33-5.53 (2H, m), 5.78-6.01 (1H, m), 7.35 (2H, m), 7.41 (2H, m).

制备实施例 32

20 使用 0.50g 的 (1-(4-(三氟甲氧基)苯基)-2-丙烯基)丙二腈, 4ml 的 N,N-二甲基甲酰胺, 83mg 的氯化钠(60%油溶液), 和 0.51g 的 4-溴-1-丁烯, 并根据制备实施例 1 所述的方法, 获得 0.56g 的 2-(3-丁烯基)-2-(1-(4-(三氟甲氧基)苯基)-2-丙烯基)丙二腈(化合物 32)。

产率: 93%;

25 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 1.77-2.08 (2H, m), 2.41-2.51 (2H, m), 3.67 (1H, d), 5.07-5.18 (2H, m), 5.37-5.51 (2H, m), 5.69-5.82 (1H, m), 5.19-5.33 (1H, m), 7.26 (2H, m), 7.45 (2H, m).

制备实施例 33

使用 0.25g 的 (1-(4-(三氟甲氧基)苯基)-2-丙烯基)丙二腈, 2ml 的 N,N-二甲基甲酰胺, 42mg 的氢化钠(60%油溶液), 和 0.45g 的烯丙基溴, 并根据制备实施例 1 所述的方法, 获得 0.25g 的 2-烯丙基-2-(1-(4-(三氟甲氧基)苯基)-2-丙烯基)丙二腈(化合物 33)。

产率: 87%;

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 2.50-2.73 (2H, m), 3.68 (1H, d), 5.34-5.52 (4H, m), 5.83-5.97 (1H, m), 6.18-6.33 (1H, m), 7.27 (2H, m), 7.46 (2H, m).

制备实施例 34

使用 0.62g 的 (1-(4-(三氟甲氧基)苯基)-2-丙烯基)丙二腈, 5ml 的 N,N-二甲基甲酰胺, 103mg 的氢化钠(60%油溶液), 和 0.56g 的 3-溴-1-丙炔, 并根据制备实施例 1 所述的方法, 获得 0.59g 的 2-(2-丙炔基)-2-(1-(4-(三氟甲氧基)苯基)-2-丙烯基)丙二腈(化合物 34)。

产率: 83%;

15

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 2.47 (1H, t), 2.74-2.93 (2H, m), 3.96 (1H, d), 5.47-5.55 (2H, m), 6.19-6.31 (1H, m), 7.28 (2H, m), 7.49 (2H, m).

制备实施例 35

首先, 使 0.41g 的 2-(3-丁烯基)-2-(4-羟基苄基)丙二腈和 0.76g 的二溴二氟甲烷溶解在 5ml 的 N,N-二甲基甲酰胺中, 伴随搅拌在冰冷却下, 向其中滴加 80mg 的氢化钠(60%油溶液), 将混合物加热到 80 $^{\circ}\text{C}$, 接着搅拌 5 小时。然后将饱和氯化铵水溶液加入到反应混合物中, 用乙醚提取混合物。有机层用水、饱和氯化钠水溶液连续冲洗, 用无水硫酸镁干燥, 然后在减压下浓缩。剩余物过硅胶柱色谱得到 0.16g 的 2-(3-丁烯基)-2-(4-(溴二氟甲氧基)苄基)丙二腈(化合物 35), 为低极性化合物。

25

产率: 25%;

m. p.: 50.2 $^{\circ}\text{C}$.

还得到 58mg 的 2-(3-丁烯基)-2-(4-(二氟甲氧基)苄基)丙二腈(化合物 36), 为高极性化合物。

产率: 12%;

¹H-NMR (CDCl₃, TMS, δ (ppm)): 2.02-2.07(2H, m), 2.44-2.52(2H, m),
3.21(2H, s), 5.11-5.20(2H, m), 5.77-5.86(1H, m), 6.54(1H, t), 7.16(2H, d),
5 7.38(2H, m).

制备实施例 36

使用 0.43g 的 (3,4-(亚甲二氧基)苄基)丙二腈, 5ml 的 N,N-二甲基甲酰胺, 100mg 的氯化钠(60%油溶液), 和 0.36g 的 4-溴-1-丁烯, 并根据制备实施例 1 所述的方法, 获得 0.42g 的 2-(3-丁烯基)-2-(3,4-(亚甲二氧基)苄基)丙二腈(化合物 37)。

产率: 76%;

¹H-NMR (CDCl₃, TMS, δ (ppm)): 1.99-2.05 (2H, m), 2.45-2.48 (2H, m),
3.14 (2H, s), 5.09-5.20 (2H, m), 5.72-5.90 (1H, m), 6.00 (2H, s), 6.82-6.85 (3H,
m).

制备实施例 37

首先, 使 0.30g 的 2-(3-丁烯基)-2-(4-羟基苄基)丙二腈和 0.19g 的烯丙基溴溶解在 5ml 的 N,N-二甲基甲酰胺中, 并加入 0.22g 的碳酸钾, 然后在室温下搅拌过夜。然后将水加入到反应混合物中, 用乙醚提取混合物。有机层用水、饱和氯化钠水溶液连续冲洗, 用无水硫酸镁干燥, 然后在减压下浓缩。剩余物过硅胶柱色谱得到 0.34g 的 2-(3-丁烯基)-2-(4-(2-丙烯氧基)苄基)丙二腈(化合物 38)。

产率: 96%;

m. p.: 77.7°C。

制备实施例 38

首先, 使 0.48g 的 4-(三氟甲氧基)亚苄基丙二腈, 0.10g 的四(三苯基膦)钯, 和 0.26g 的烯丙基甲基碳酸酯溶解在 20ml 的四氢呋喃中,

在室温下搅拌溶液 10 小时。然后，将在减压条件下浓缩得到的剩余物过硅胶柱色谱得到 0.56g 的 2-烯丙基-2-(4-(三氟甲氧基)- α -甲氧基苄基)丙二腈(化合物 39)。

产率：89%；

5

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 2.66-2.79 (2H, m), 3.36 (3H, s), 4.43 (1H, s), 5.38-5.46 (2H, m), 5.85-5.99 (1H, m), 7.32 (2H, d), 7.53 (2H, d).

制备实施例 39

使用 0.50g 的 4-(三氟甲硫基)苄基)丙二腈，6ml 的 N,N-二甲基甲酰胺，90mg 的氢化钠(60%油溶液)，和 0.29g 的烯丙基溴，并根据
10 制备实施例 1 所述的方法，获得 0.49g 的 2-烯丙基-2-(4-(三氟甲硫基)苄基)丙二腈(本化合物 41)。

产率：84%；

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 2.69-2.75 (2H, m), 3.21 (2H, s), 5.39-5.51 (2H, m), 5.88-6.02 (1H, m), 7.45 (2H, d), 7.70 (2H, d).

15 制备实施例 40

使用 0.50g 的 4-(三氟甲硫基)苄基)丙二腈，6ml 的 N,N-二甲基甲酰胺，90mg 的氢化钠(60%油溶液)，和 0.32g 的 4-溴-1-丁烯，并根据制备实施例 1 所述的方法，获得 0.26g 的 2-(3-丁烯基)-2-(4-(三氟甲硫基)苄基)丙二腈(本化合物 42)。

20 产率：44%；

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 2.04-2.10 (2H, m), 2.45-2.54 (2H, m), 3.25 (2H, s), 5.10-5.22 (2H, m), 5.74-5.87 (1H, m), 7.45 (2H, d), 7.71 (2H, m).

制备实施例 41

使用 0.51g 的 4-(三氟甲硫基)亚苄基丙二腈，0.10g 的四(三苯基磷)钯，0.26g 的烯丙基甲基碳酸酯和 20ml 的四氢呋喃，并根据制备
25 实施例 38 中所述的方法，获得 0.49g 的 2-烯丙基-2-(4-(三氟甲硫基)-

α -甲氧基苄基)丙二腈(化合物 43)。

重量: 75 %;

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 2.72-2.76 (2H, m), 3.38 (3H, s), 4.46 (1H, s), 5.38-5.48 (2H, m), 5.79-5.94 (1H, m), 7.56 (2H, m), 7.76 (2H, m).

5 制备实施例 42

使用 1.76g 的 (4-乙氧基苄基)丙二腈, 30ml 的 N,N-二甲基甲酰胺, 0.40g 的氯化钠 (60%油溶液), 和 4.2ml 的烯丙基溴, 并根据制备实施例 1 所述的方法, 获得 1.30g 的 2-烯丙基-2-(4-乙氧基苄基)丙二腈(化合物 44)。

10 产率: 54%;
m. p.: 84.3°C.

制备实施例 43

15 使用 0.50g 的 (4-(三氟甲氧基)苄基)丙二腈, 6ml 的 N,N-二甲基甲酰胺, 95mg 的氯化钠 (60%油溶液), 和 0.47g 的异戊基溴, 并根据制备实施例 1 所述的方法, 获得 0.42g 的 2-(3-甲基丁基)-2-(4-(三氟甲氧基)苄基)丙二腈(化合物 45)。

产率: 65%;

20 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 0.96 (3H, d), 1.59-1.65 (3H, m), 1.94-2.01 (2H, m), 3.20 (2H, s), 7.26 (2H, d), 7.43 (2H, d).

制备实施例 44

25 使用 0.50g 的 (4-(三氟甲硫基)苄基)丙二腈, 6ml 的 N,N-二甲基甲酰胺, 90mg 的氯化钠 (60%油溶液), 和 0.21g 的 1-氯-2-丁烯, 并根据制备实施例 1 所述的方法, 获得 0.40g 的 2-(2-丁烯基)-2-(4-(三氟甲硫基)苄基)丙二腈(化合物 46)。

产率: 66%;

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 1.72 (3H, dd, Z), 1.80 (3H, dd, E),
2.68 (2H, d, E), 2.73 (2H, d, Z), 3.18 (2H, s, Z), 3.19 (2H, s, E), 5.49-5.68 (1H,
m, E, Z), 5.78-6.00 (1H, m, E, Z), 7.45 (2H, d, E, Z), 7.70 (2H, d, E, Z).

制备实施例 45

使用 0.50g 的 (4-(三氟甲硫基)苄基)丙二腈, 6ml 的 N,N-二甲基
5 甲酰胺, 90mg 的氢化钠(60%油溶液), 和 0.21g 的 3-氯-1-丁烯, 并根据
制备实施例 1 所述的方法, 获得 0.14g 的 2-(1-甲基-2-丙烯基)-2-
(4-(三氟甲硫基)苄基)丙二腈(化合物 47)。

产率: 24%;

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 1.47 (3H, d), 2.62-2.74 (1H, m), 3.19
10 (2H, dd), 5.35-5.46 (2H, m), 5.80-5.95 (2H, m), 7.45 (2H, d), 7.69 (2H, d).

制备实施例 46

使用 1.93g 的 (1-(3-氯苄基)-1-甲基乙基)丙二腈, 30ml 的 N,N-
二甲基甲酰胺, 0.39g 的氢化钠(60%油溶液), 和 3.70ml 的烯丙基溴,
并根据制备实施例 1 所述的方法, 获得 1.14g 的 2-烯丙基-2-(1-(3-
15 氯苄基)-1-甲基乙基)丙二腈 (化合物 48)。

产率: 50%;

m. p.: 84.3°C.

制备实施例 47

使用 0.60g 的 (1-(2-氯苄基)-1-甲基乙基)丙二腈, 10ml 的 N,N-
20 二甲基甲酰胺, 0.12g 的氢化钠(60%油溶液), 和 1.2ml 烯丙基溴, 并
根据制备实施例 1 所述的方法, 获得 0.60g 的 2-烯丙基-2-(1-(2-氯
苄基)-1-甲基乙基)丙二腈(化合物 49)。

产率: 71%;

25 $n_D^{23.5}$: 1.5398。

制备实施例 48

使用 2.01g 的 (4-硝基苄基) 丙二腈, 50ml 的 N,N-二甲基甲酰胺, 0.44g 的氢化钠 (60%油溶液), 和 4.23ml 的烯丙基溴, 并根据制备实施例 1 所述的方法, 获得 1.13g 的 2-烯丙基-2-(4-硝基苄基) 丙二腈 (化合物 50)。

5 产率: 47%;
 m. p.: 94.2°C。

制备实施例 49

10 使用 0.50g 的 (4-氯苄基) 丙二腈, 5ml 的 N,N-二甲基甲酰胺, 0.12g 的氢化钠 (60%油溶液), 和 0.27ml 的异丙基碘, 并根据制备实施例 1 所述的方法, 获得 0.19g 的 2-(4-氯苄基)-2-异丙基丙二腈 (化合物 51)。

 产率: 31%;
 $n_D^{22.5}$: 1.5229。

15

制备实施例 50

 使用 0.50g 的 (4-(三氟甲基)苄基) 丙二腈, 21ml 的 N,N-二甲基甲酰胺, 100mg 的氢化钠 (60%油溶液), 和 0.45g 的 4-溴-1-丁烯, 并根据制备实施例 1 所述的方法, 获得 0.25g 的 2-(3-丁烯基)-2-(4-(三

20 氟甲基)苄基) 丙二腈 (化合物 52)。

 产率: 20%;

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 2.05-2.10 (2H, m), 2.46-2.52 (2H, m),
 3.28 (2H, s), 5.12-5.22 (2H, m), 5.77-5.86 (1H, m), 7.52 (2H, d), 7.69 (2H, d).

制备实施例 51

25 使用 2.25g 的 (2,3-二氯苄基) 丙二腈, 20ml 的 N,N-二甲基甲酰胺, 0.48g 的氢化钠 (60%油溶液), 和 1.30ml 的烯丙基溴, 并根据制备实施例 1 所述的方法, 获得 1.72g 的 2-烯丙基-2-(2,3-二氯苄基) 丙二腈 (化合物 53)。

 产率: 65%;
30 $n_D^{23.5}$: 1.5448。

制备实施例 52

使用 2.25g 的 (2,6-二氯苄基)丙二腈, 20ml 的 N,N-二甲基甲酰胺, 0.48g 的氯化钠(60%油溶液), 和 1.30ml 的烯丙基溴, 并根据制备实
5 施例 1 所述的方法, 获得 2.00g 的 2-烯丙基-2-(2,6-二氯苄基)丙二腈(本化合物 54)。

产率: 75%;

$n_D^{23.5}$: 1.5483。

10 制备实施例 53

首先, 将 0.50g 的 4-(三氟甲硫基)苄基丙二腈, 60mg 的三(二苄基丙酮)二钨-氯仿络合物, 和 0.11g 的 1,1'-二(二苯基膦基)二茂铁加入到 10ml 的四氢呋喃中, 再氮气氛下再加入 0.30g 的烯丙基氯和 0.39g 的三甲基甲硅烷基氯化物, 然后在 75℃下搅拌一天。然后
15 用硅胶过滤反应混合物并将滤液浓缩。剩余物过硅胶柱色谱得到 0.42g 的 2-烯丙基-2-(4-(三氟甲硫基)- α -氟基苄基)丙二腈(化合物 56)。

产率: 67%;

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 2.92-3.12 (2H, m), 4.29 (1H, s), 5.59-5.65 (2H, m), 5.81-5.98 (1H, m), 7.63 (2H, d), 7.82 (2H, d).

20 制备实施例 54

使用 0.47g 的 4-(三氟甲氧基)苄基丙二腈, 60mg 的三(二苄基丙酮)二钨-氯仿络合物, 0.11g 的 1,1'-二(二苯基膦基)二茂铁, 和 10ml 的四氢呋喃, 0.30g 的烯丙基氯, 和 0.39g 的三甲基甲硅烷基氯化物, 并根据制备实施例 53 所述的方法, 获得 0.42g 的 2-烯丙基
25 -2-(4-(三氟甲氧基)- α -氟基苄基)丙二腈(化合物 55)。

产率: 70%;

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 2.92-3.10 (2H, m), 4.27 (1H, s), 5.58-5.63 (2H, m), 5.91-5.97 (1H, m), 7.37 (2H, d), 7.62 (2H, d).

制备实施例 55

使用 0.30g 的烯丙基丙二腈, 4ml 的 N,N-二甲基甲酰胺, 130mg 的氢化钠(60%油溶液), 和 0.99g 的 2,4-二(三氟甲基)苄基溴, 并根据制备实施例 1 所述的方法, 获得 0.70g 的 2-烯丙基-2-(2,4-二(三氟甲基)苄基)丙二腈(化合物 57)。

产率: 72%;

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 2.82 (2H, d), 3.47 (2H, s), 5.45-5.58 (2H, m), 5.89-6.05 (1H, m), 7.92 (1H, d), 7.98 (1H, d), 8.02 (1H, s).

制备实施例 56

使用 0.30g 的烯丙基丙二腈, 4ml 的 N,N-二甲基甲酰胺, 125mg 的氢化钠(60%油溶液), 和 0.85g 的 2-氯-4-(三氟甲基)苄基溴, 并根据制备实施例 1 所述的方法, 获得 0.40g 的 2-烯丙基-2-(2-氯-4-(三氟甲基)苄基)丙二腈(化合物 58)。

产率: 47%;

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 2.84 (2H, d), 3.51 (2H, s), 5.41-5.56 (2H, m), 5.88-6.07 (1H, m), 7.62 (1H, d), 7.71 (1H, d), 7.83 (1H, s).

制备实施例 57

使用 0.50g 的 (4-(三氟甲氧基)苄基)丙二腈, 3ml 的 N,N-二甲基甲酰胺, 93mg 的氢化钠(60%油溶液), 和 0.42g 的 1-溴-2-丁炔, 并根据制备实施例 1 所述的方法, 获得 0.47g 的 2-(2-丁炔基)-2-(4-(三氟甲氧基)苄基)丙二腈(化合物 59)。

产率: 70%;

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 1.93 (3H, t), 2.85 (2H, q), 3.33 (2H, s), 7.25 (2H, d), 7.45 (2H, d).

制备实施例 58

使用 0.30g 的 (3-丁烯基)丙二腈, 5ml 的 N,N-二甲基甲酰胺, 110mg

的氢化钠(60%油溶液), 和 0.75g 的 2-氯-4-(三氟甲基)苄基溴, 并根据制备实施例 1 所述的方法, 获得 0.30g 的 2-(3-丁烯基)-2-(2-氯-4-(三氟甲基)苄基)丙二腈(化合物 60)。

产率: 39%;

5

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 2.10-2.17 (2H, m), 2.49-2.52 (2H, m), 3.53 (2H, s), 5.11-5.22 (2H, m), 5.72-5.88 (1H, m), 7.62 (1H, d), 7.70 (1H, d), 7.75 (1H, s).

制备实施例 59

使用 0.60g 的烯丙基丙二腈, 8ml 的 N,N-二甲基甲酰胺, 255mg 的氢化钠(60%油溶液), 和 1.55g 的 4-(甲基磺酰基)苄基溴, 并根据制备实施例 1 所述的方法, 得 0.64g 的 2-烯丙基-2-(4-(甲基磺酰基)苄基)丙二腈(化合物 61)。

产率: 41%;

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 2.78 (2H, d), 3.10 (3H, s), 3.29 (2H, s), 5.45-5.53 (2H, m), 5.88-6.07 (1H, m), 7.61 (2H, d), 8.01 (2H, d).

15 制备实施例 60

使用 1.23g 的 (2, 3, 4, 5, 6-五氟苄基)丙二腈, 20ml 的 N,N-二甲基甲酰胺, 0.24g 的氢化钠(60%油溶液), 和 0.63ml 的烯丙基溴, 并根据制备实施例 1 所述的方法, 获得 0.98g 的 2-烯丙基-2-(2, 3, 4, 5, 6-五氟苄基)丙二腈(本化合物 62)。

20 产率: 68%;

m. p.: 78.2°C.

制备实施例 61

使用 0.15g 的烯丙基丙二腈, 5ml 的 N,N-二甲基甲酰胺, 62mg 的氢化钠(60%油溶液), 和 0.43g 的 2-硝基-4-(三氟甲基)苄基溴, 并根据制备实施例 1 所述的方法, 获得 0.32g 的 2-烯丙基-2-(2-硝基-4-(三氟甲基)苄基)丙二腈(化合物 63)。

25

产率: 70%;

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 2.88 (2H, d), 3.80 (2H, s), 5.46-5.57 (2H, m), 5.88-6.05 (1H, m), 7.82 (1H, d), 7.94 (1H, d), 8.46 (1H, s).

制备实施例 62

5 使用 0.15g 的烯丙基丙二腈, 5ml 的 N,N-二甲基甲酰胺, 62mg 的氯化钠(60%油溶液), 和 0.44g 的 2,6-二氯-4-(三氟甲基)苄基溴, 并根据制备实施例 1 所述的方法, 获得 0.20g 的 2-烯丙基-2-(2,6-二氯-4-(三氟甲基)苄基)丙二腈(化合物 64)。

产率: 43%;

10

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 2.94 (2H, d), 3.75 (1H, s), 5.50-5.58 (2H, m), 5.95-6.10 (1H, s), 7.71 (2H, s).

制备实施例 63

使用 0.15g 的(3-丁烯基)丙二腈, 5ml 的 N,N-二甲基甲酰胺, 55mg 的氯化钠(60%油溶液), 和 0.39g 的 2,6-二氯-4-(三氟甲基)苄基溴, 15 并根据制备实施例 1 所述的方法, 获得 95mg 的 2-(3-丁烯基)-2-(2,6-二氯-4-(三氟甲基)苄基)丙二腈(化合物 65)。

产率: 22%;

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 2.22-2.28 (2H, m), 2.49-2.57 (2H, m), 3.77 (2H, s), 5.13-5.23 (2H, m), 5.78-5.90 (1H, m), 7.69 (2H, s).

20

制备实施例 64

使用 0.41g 的(1-(3-氯苯基)-2-甲基丙基)丙二腈, 5ml 的 N,N-二甲基甲酰胺, 85mg 的氯化钠(60%油溶液), 和 0.22ml 的烯丙基溴, 并根据制备实施例 1 所述的方法, 获得 0.35g 的 2-烯丙基-2-(1-(3-氯苯基)-2-甲基丙基)丙二腈(化合物 66)。

25

产率: 73%;

$n_D^{23.0}$: 1.5267。

制备实施例 65

使用 97mg 的 (3-丁烯基) 丙二腈, 5ml 的 N,N-二甲基甲酰胺, 37mg 的氯化钠 (60% 油溶液), 和 0.25g 的 2-硝基-4-(三氟甲基) 苄基溴, 并根据制备实施例 1 所述的方法, 获得 0.12g 的 2-(3-丁烯基)-2-(2-硝基-4-(三氟甲基) 苄基) 丙二腈 (化合物 67)。

产率: 43%;

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 2.21-2.29 (2H, m), 2.54-2.65 (2H, m), 5.64-5.76 (2H, m), 5.82-5.98 (1H, m), 7.33 (1H, d), 8.03 (1H, m), 8.45 (1H, s).

10 制备实施例 66

使用 0.50g 的 (4-氯苄基) 丙二腈, 5ml 的 N,N-二甲基甲酰胺, 0.16g 的氯化钠 (60% 油溶液), 和 0.33ml 的甲基碘, 并根据制备实施例 1 所述的方法, 获得 0.23g 的 2-(4-氯苄基)-2-甲基丙二腈 (化合物 68)。

产率: 43%;

15 m. p.: 91.1°C.

制备实施例 67

使用 0.30g 的 烯丙基丙二腈, 4ml 的 N,N-二甲基甲酰胺, 124mg 的氯化钠 (60% 油溶液), 和 0.80g 的 3-氟-4-(三氟甲基) 苄基溴, 并根据制备实施例 1 所述的方法, 获得 0.37g 的 2-烯丙基-2-(3-氟-4-(三氟甲基) 苄基) 丙二腈 (化合物 69)。

产率: 46%;

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 2.77 (2H, d), 3.23 (2H, s), 5.43-5.54 (2H, m), 5.86-5.98 (1H, m), 7.25 (1H, m), 7.29 (1H, d), 7.65-7.72 (1H, m).

25 制备实施例 68

使用 0.30g 的 烯丙基丙二腈, 6ml 的 N,N-二甲基甲酰胺, 124mg 的氯化钠 (60% 油溶液), 和 0.68g 的 4-(甲硫基) 苄基溴, 并根据制备实施例 1 所述的方法, 获得 0.42g 的 2-烯丙基-2-(4-(甲硫基) 苄基)

丙二腈(化合物 70)。

产率: 62%;

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 2.49 (3H, s), 2.70 (2H, s), 3.16 (2H, s),
5.38-5.47 (2H, m), 5.80-5.99 (1H, m), 7.27 (2H, d), 7.28 (2H, d).

5 制备实施例 69

使用 0.50g 的 (4-(三氟甲基)苄基)丙二腈, 6ml 的 N,N-二甲基甲酰胺, 98mg 的氢化钠(60%油溶液), 和 0.41g 的 1-碘丙烷, 并根据制备实施例 1 所述的方法, 获得 0.21g 的 2-丙基-2-(4-(三氟甲基)苄基)丙二腈(化合物 71)。

10 产率: 41%;

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 1.06 (3H, t), 1.68-1.77 (2H, m), 1.88-1.96 (2H, m), 7.48 (2H, d), 7.63 (2H, m).

制备实施例 70

使用 0.50g 的 (4-氯苄基)丙二腈, 5ml 的 N,N-二甲基甲酰胺, 0.16g 的氢化钠(60%油溶液), 和 0.39ml 的乙基溴, 并根据制备实施例 1 所述的方法, 获得 0.20g 的 2-(4-氯苄基)-2-乙基丙二腈(化合物 72)。

产率: 35%;

m. p.: 70.9°C。

20 制备实施例 71

使用 0.50g 的 (4-氯苄基)丙二腈, 5ml 的 N,N-二甲基甲酰胺, 0.16g 的氢化钠(60%油溶液), 和 0.85g 的 (Z)-1-溴-3-己烷, 并根据制备实施例 1 所述的方法, 获得 0.22g 的 2-(4-氯苄基)-2-((Z)-3-己烯基)丙二腈(化合物 73)。

25 产率: 31%;

m. p.: 44.8°C。

制备实施例 72

使用 0.56g 的 (1-(4-氯苯基)乙基)丙二腈, 5ml 的 N,N-二甲基甲酰胺, 160mg 的氯化钠(60%油溶液), 和 0.46ml 的烯丙基溴, 并根据制备实施例 1 所述的方法, 获得 0.29g 的 2-烯丙基-2-(1-(4-氯苯基)乙基)丙二腈(化合物 74)。

5 产率: 43%;
 $n_D^{25.5}$: 1.5294。

制备实施例 73

10 使用 0.50g 的 (4-(三氟甲基)苄基)丙二腈, 6ml 的 N,N-二甲基甲酰胺, 98mg 的氯化钠(60%油溶液), 和 0.27g 的溴乙烷, 并根据制备实施例 1 所述的方法, 获得 0.33g 的 2-乙基-2-(4-(三氟甲基)苄基)丙二腈(化合物 75)。

 产率: 58%;

15 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 1.35 (2H, t), 2.06 (2H, q), 3.26 (2H, s),
 7.52 (2H, d), 7.68 (2H, d)。

制备实施例 74

20 使用 0.56g 的 (1-(4-氯苯基)乙基)丙二腈, 5ml 的 N,N-二甲基甲酰胺, 160mg 的氯化钠(60%油溶液), 和 0.65ml 的 1-溴-4-戊烯, 并根据制备实施例 1 所述的方法, 获得 0.25g 的 2-(1-(4-氯苯基)乙基)-2-(4-戊烯基)丙二腈(化合物 76)。

 产率: 33%;
 $n_D^{25.5}$: 1.5204。

制备实施例 75

25 使用 0.50g 的 (4-甲基苄基)丙二腈, 5ml 的 N,N-二甲基甲酰胺, 0.18g 的氯化钠(60%油溶液), 和 0.50ml 的烯丙基溴, 并根据制备实施例 1 所述的方法, 获得 0.37g 的 2-烯丙基-2-(4-甲基苄基)丙二腈(化合物 77)。

 产率: 60%;
30 m. p. : 74.5°C。

制备实施例 76

首先,使 0.40g 的 2-(3-丁烯基)-2-(4-羟基苄基)丙二腈和 0.22g 的乙酸酐溶解在 5ml 的甲苯,向其中加入 0.23g 的三乙基胺,然后在
5 室温下搅拌过夜。然后将水加入到反应混合物中,用乙醚提取混合物。有机层用饱和氯化铵水溶液、饱和碳酸氢钠水溶液、饱和氯化钠水溶液连续冲洗,用无水硫酸镁干燥,然后在减压下浓缩。剩余物过硅胶柱色谱得到 0.45g 的 2-(3-丁烯基)-2-(4-(乙酰氧基)苄基)丙二腈(化合物 78)。

10 产率: 95%;
m. p.: 80.2℃。

制备实施例 77

使用 0.50g 的 (4-(三氟甲基)苄基)丙二腈, 10ml 的 N,N-二甲基甲
15 酰胺, 89mg 的氢化钠(60%油溶液), 和 0.33g 的 5-溴-1-戊烯, 并根据制备实施例 1 所述的方法, 获得 0.16g 的 2-(4-戊烯基)-2-(4-(三氟甲基)苄基)丙二腈(化合物 79)。

产率: 25%;

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 1.84-1.87 (2H, m), 1.96-2.02 (2H, m),
2.18 (2H, t), 3.25 (2H, s), 5.05-5.11 (2H, m), 5.76-5.86 (1H, m), 7.51 (2H, d),
20 7.58 (2H, d).

制备实施例 78

首先,使 0.40g 的 2-(3-丁烯基)-2-(4-羟基苄基)丙二腈溶解在 5ml 的 N,N-二甲基甲酰胺中,向其中加入 75mg 的氢化钠(60%油溶液),同时
在冰冷却下搅拌。氢气放出挥发后,在冰浴下伴随搅拌,滴加 0.49g
25 的 1,1,2,2-四氟-1-碘乙烷,然后再在室温下搅拌过夜。然后,将饱和氯化铵水溶液加入到反应混合物中,用乙醚提取混合物。有机层用水、饱和氯化钠水溶液连续冲洗,用无水硫酸镁干燥,然后在减压下浓缩。剩余物过硅胶柱色谱得到 82mg 的 2-(3-丁烯基)-2-(4-(1,1,2,2-四氟乙氧基)苄基)丙二腈(化合物 80)。

产率: 14%;

m. p.: 60.5°C.

制备实施例 79

5 使用 0.40g 的 2-(3-丁烯基)-2-(4-羟苄基)丙二腈, 5ml 的 N,N-二甲基甲酰胺, 75mg 的氯化钠(60%油溶液), 和 0.45g 的 2,2,2-三氟-1-碘乙烷, 并根据制备实施例 78 所述的方法, 获得 70mg 的 2-(3-丁烯基)-2-(4-(2,2,2-三氟乙氧基)苄基)丙二腈(化合物 81)。

产率: 13%;

10 m. p.: 58.0°C.

制备实施例 80

首先, 将 0.48g 的 (4-(三氟甲氧基)亚苄基)丙二腈和 1.0g 的乙醇溶解在 20ml 的四氢呋喃中, 向其中加入 0.10g 的四(三苯基膦)钯和
15 0.26g 的烯丙基甲基碳酸酯, 然后在室温下再搅拌 10 小时。然后, 将反应混合物在减压下浓缩。剩余物过硅胶柱色谱得到 0.65g 的 2-烯丙基-2-(4-(三氟甲氧基)- α -乙氧基苄基)丙二腈(化合物 82)。

产率: 99%;

¹H-NMR (CDCl₃, TMS, δ (ppm)): 1.26(3H, t), 2.66-2.79(2H, m), 3.36-3.57(2H, m), 4.54(1H, s), 5.38-5.46(2H, m), 5.87-5.99(1H, m), 7.30(2H, d),
20 7.55(2H, d).

制备实施例 81

使用 0.36g 的 (4-氟基亚苄基)丙二腈, 0.10g 的四(三苯基膦)钯, 和 0.26g 的烯丙基甲基碳酸酯, 和 20ml 的四氢呋喃, 并根据制备实施例 38 所述的方法, 获得 0.11g 的 2-烯丙基-2-(4-氟基- α -乙氧基苄基)丙二腈(化合物 83)。
25

产率: 22%;

¹H-NMR (CDCl₃, TMS, δ (ppm)): 2.72-2.81(2H, m), 3.38(3H, s), 4.47(1H, s), 5.39-5.49(2H, m), 5.80-5.98(1H, m), 7.64(2H, d), 7.79(2H, d).

制备实施例 82

使用 0.38g 的 (4-氯苄基) 丙二腈, 0.10g 的四 (三苯基膦) 钯, 和 0.26g 的烯丙基甲基碳酸酯, 和 20ml 的四氢呋喃, 并根据制备实施例 38 所述的方法, 获得 0.44g 的 2-烯丙基-2-(4-氯- α -甲氧基苄基) 丙二腈 (化合物 84)。

产率: 84%;

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 2.65-2.76(2H, m), 3.35(3H, s), 4.41(1H, s), 5.37-5.47(2H, m), 5.85-6.00(1H, m), 7.45(4H, bs).

制备实施例 83

使用 0.41g 的 (2, 2-二甲基丙基) 丙二腈, 7ml 的 N,N-二甲基甲酰胺, 0.13g 的氢化钠 (60% 油溶液), 和 0.92g 的 4-(三氟甲基) 苄基溴, 并根据制备实施例 1 所述的方法, 获得 0.59g 的 2-(2, 2-二甲基丙基)-2-(4-(三氟甲氧基) 苄基) 丙二腈 (化合物 85)。

产率: 63%;

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 1.20(9H, s), 1.94(2H, s), 3.21(2H, s), 7.26(2H, d), 7.44(2H, d).

制备实施例 84

使用 1.36g 的 (2, 2-二甲基丙基) 丙二腈, 20ml 的 N,N-二甲基甲酰胺, 0.43g 的氢化钠 (60% 的油溶液), 和 3.00g 的 4-溴苄基溴, 并根据制备实施例 1 所述的方法, 获得 2.74g 的 2-(4-溴苄基)-2-(2, 2-二甲基丙基) 丙二腈 (化合物 86)。

产率: 90%;

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 1.19(9H, s), 1.91(2H, s), 3.16(2H, s), 7.28(2H, d), 7.54(2H, d).

制备实施例 85

使用 0.50g 的 (4-(三氟甲氧基) 苄基) 丙二腈, 8ml 的 N,N-二甲基

甲酰胺, 96mg 的氢化钠(60%油溶液), 和 0.57g 的异丁基溴, 并根据制备实施例 1 所述的方法, 获得 0.31g 的 2-异丁基-2-(4-(三氟甲氧基)苄基)丙二腈(化合物 87)。

产率: 51%;

5

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 1.13(6H, d), 1.88(2H, d), 2.13(1H, hept), 3.20(2H, s), 7.26(2H, d), 7.43(2H, d).

制备实施例 86

使用 0.50g 的(4-(三氟甲氧基)苄基)丙二腈, 8ml 的 N,N-二甲基甲酰胺, 96mg 的氢化钠(60%油溶液), 和 0.63g 的戊基溴, 并根据制备实施例 1 所述的方法, 获得 0.45g 的 2-戊基-2-(4-(三氟甲氧基)苄基)丙二腈(化合物 88)。

产率: 70%;

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 0.93(3H, t), 1.29-1.49(4H, m), 1.62-1.80(2H, m), 1.92-1.99(2H, m), 3.20(2H, s), 7.26(2H, d), 7.41(2H, d).

15

制备实施例 87

使用 0.50g 的(3-(三氟甲氧基)苄基)丙二腈, 20ml 的 N,N-二甲基甲酰胺, 92mg 的氢化钠(60%油溶液), 和 0.38g 的烯丙基溴, 并根据制备实施例 1 所述的方法, 获得 0.54g 的 2-烯丙基-2-(3-(三氟甲氧基)苄基)丙二腈(化合物 89)。

20

产率: 93%;

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 2.70-2.75(2H, m), 3.21(2H, s), 5.30-5.51(2H, m), 5.86-6.02(1H, m), 7.25-7.50(4H, m).

制备实施例 88

使用 0.50g 的(3-(三氟甲氧基)苄基)丙二腈, 20ml 的 N,N-二甲基甲酰胺, 92mg 的氢化钠(60%油溶液), 和 420mg 的 4-溴-1-丁烯, 并根据制备实施例 1 所述的方法, 获得 0.28g 的 2-(3-丁烯基)-2-(3-(三

25

氟甲氧基)苄基)丙二腈(化合物 90)。

产率: 46%;

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 2.00-2.09(2H, m), 2.41-2.53(2H, m),
3.24(2H, s), 5.07-5.21(2H, m), 5.73-5.89(1H, m), 7.25-7.50(4H, m).

5 制备实施例 89

首先, 将 1.0g 的 (4-甲氧基亚苄基)丙二腈溶解在 30ml 的四氢呋喃中, 在室温氮气下, 向其中加入 0.57g 的三甲基甲硅烷基氰化物, 接着搅拌 30 分钟。然后在冰冷却下向混合物中滴加 5.5ml 的氟化四丁基铵(1.0M 的四氢呋喃溶液), 接着保持冰冷却搅拌 4 小时。然后,
10 滴加 0.98g 的烯丙基溴, 再在室温下搅拌过夜。然后, 将饱和氯化铵水溶液加入到反应混合物中, 用乙醚提取混合物。有机层用水、饱和氯化钠水溶液连续冲洗, 用无水硫酸镁干燥, 然后在减压下浓缩。剩余物过硅胶柱色谱得到 1.0g 的 2-烯丙基-2-(4-甲氧基- α -氟基苄基)丙二腈(化合物 91)。

15 产率: 76%;

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 2.98(2H, ddd), 3.85(3H, s), 4.26(1H, s), 5.54-5.62(2H, m), 5.87-6.07(1H, m), 7.04(2H, d), 7.47(2H, d).

制备实施例 90

使用 1.0g 的 (4-甲基亚苄基)丙二腈, 30ml 的四氢呋喃, 0.62g 的
20 三甲基甲硅烷基氰化物, 6.0ml 的氟化四丁基铵(1.0M 四氢呋喃溶液), 和 1.08g 的烯丙基溴, 并根据制备实施例 89 所述的方法, 获得 1.0g 的 2-烯丙基-2-(4-甲基- α -氟基苄基)丙二腈(化合物 92)

产率: 76%;

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 2.41(3H, s), 2.96(2H, ddd), 4.23(1H, s), 5.54-5.60(2H, m), 5.87-6.01(1H, m), 7.31(2H, d), 7.43(2H, d).

25

制备实施例 91

使用 0.50g 的(4-(甲氧基羰基)亚苄基)丙二腈, 70mg 的三(二亚苄基丙酮)二钨-氯仿络合物, 0.14g 的 1,1'-二(二苄基膦基)二茂铁, 12ml 的四氢呋喃, 和 0.037g 的烯丙基氯, 并根据制备实施例 53 所述方法, 获得 0.31g 的 2-烯丙基-2-(4-(甲氧基羰基)- α -氰基苄基)丙二腈(93)。

产率: 48%;

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 2.92-3.13(2H, m), 3.96(3H, s), 4.32(1H, s), 5.57-5.65(2H, m), 5.89-6.03(1H, m), 7.65(2H, d), 8.19(2H, d).

制备实施例 92

使用 0.3g 的(3-丁烯基)丙二腈, 5ml 的 N,N-二甲基甲酰胺, 0.1g 的氯化钠(60%油溶液), 和 0.72g 的 3,5-二(三氟甲基)苄基溴, 并根据制备实施例 1 所述的方法, 获得 0.12g 的 2-(3,5-二(三氟甲基)苄基)-2-(3-丁烯基)丙二腈(化合物 94)。

产率: 14%;

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 2.08-2.13(2H, m), 2.48-2.56(2H, m), 3.34(2H, s), 5.14-5.23(2H, m), 5.78-5.87(1H, m), 7.86(2H, s), 7.95(1H, s).

制备实施例 93

首先, 将 0.72g 的 2,3-二甲氧基苄基溴苄基溶解在 3ml 的 N,N-二甲基甲酰胺中, 向其中滴加 0.05g 的氯化钠(60%油溶液)和 0.3g 的烯丙基丙二腈的 2ml N,N-二甲基甲酰胺悬浮液, 同时在冰冷却下搅拌, 接着再在 0℃下搅拌 4 小时。然后, 将 10% 盐酸加入到反应混合物中, 用乙酸乙酯提取混合物。有机层用水、饱和氯化钠水溶液连续冲洗, 用无水硫酸镁干燥, 然后在减压下浓缩。剩余物过硅胶柱色谱得到 0.34g 的 2-烯丙基-2-(2,3-二甲氧基苄基)丙二腈(化合物 95)。

产率: 46%;

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 2.67(2H, d), 3.31(2H, s), 3.88(3H, s), 3.90(3H, s), 5.37-5.94(2H, m), 5.84-6.01(1H, s), 6.90-7.06(3H, m).

制备实施例 94

使用 0.47g 的 4-乙烯基苄基氯, 5ml 的 N,N-二甲基甲酰胺, 0.13g 的氢化钠(60%油溶液), 和 0.3g 的烯丙基丙二腈, 并根据制备实施例 93 所述的方法, 获得 0.22g 的 2-烯丙基-2-(4-乙烯基苄基)丙二腈(化合物 96)。

产率: 35%;

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 2.69(2H, d), 3.19(2H, s), 5.29(1H, dd), 5.44(2H, dd), 5.77(1H, dd), 5.89-6.04(1H, m), 6.72(1H, dd), 7.33(2H, d), 7.44(2H, d).

制备实施例 95

使用 0.40g 的 4-乙酰基苄基氯, 5ml 的 N,N-二甲基甲酰胺, 0.08g 的氢化钠(60%油溶液), 和 0.2g 的烯丙基丙二腈, 并根据制备实施例 93 所述的方法, 获得 0.25g 的 2-(4-乙酰基苄基)-2-烯丙基丙二腈(化合物 97)。

产率: 56%;

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 2.63(3H, s), 2.73(2H, d), 3.22(2H, s), 4.89-5.02(2H, m), 5.87-6.05(1H, m), 7.49(2H, d), 7.97(2H, d).

制备实施例 96

使用 0.30g 的 2-(3-丁烯基)-2-(4-羟基苄基)丙二腈, 5ml 的 N,N-二甲基甲酰胺, 60mg 的氢化钠(60%的油溶液), 和 0.18g 的乙基溴, 并根据制备实施例 78 所述的方法, 获得 255mg 的 2-(3-丁烯基)-2-(4-乙氧基苄基)丙二腈(化合物 98)。

产率: 75%;

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 1.42(3H, t), 1.96-2.04(2H, m), 2.39-2.55(2H, m), 3.17(2H, s), 4.04(2H, q), 5.08-5.19(2H, m), 5.71-5.92(1H, m), 6.90(2H, bd), 7.27(2H, bd).

制备实施例 97

使用 0.30g 的 2-(3-丁烯基)-2-(4-羟基苄基)丙二腈, 5ml 的 N,N-二甲基甲酰胺, 60mg 的氢化钠(60%油溶液), 和 0.28g 的丙基碘, 并根据制备实施例 78 所述的方法, 获得 215mg 的 2-(3-丁烯基)-2-(4-丙氧苄基)丙二腈(化合物 99)。

产率: 60%;

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 1.04(3H, t), 1.72-1.87(2H, m), 1.97-2.04(2H, m), 2.41-2.50(2H, m), 3.17(2H, s), 3.92(2H, t), 5.08-5.20(2H, m), 5.70-5.90(1H, m), 6.90(2H, bd), 7.27(2H, bd).

制备实施例 98

使用 0.30g 的 2-(3-丁烯基)-2-(4-羟基苄基)丙二腈, 5ml 的 N,N-二甲基甲酰胺, 60mg 的氢化钠(60%油溶液) 和 0.21g 的异丙基溴, 并根据制备实施例 78 所述的方法, 获得 227mg 的 2-(3-丁烯基)-2-(4-异丙氧基苄基)丙二腈(化合物 100)。

产率: 64%;

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 1.34(6H, d), 1.97-2.04(2H, m), 2.41-2.52(2H, m), 3.16(2H, s), 4.55(1H, hept), 5.08-5.19(2H, m), 5.72-5.89(1H, m), 6.89(2H, d), 7.26(2H, d).

制备实施例 99

使用 0.72g 的 4-乙基苄基氯, 5ml 的 N,N-二甲基甲酰胺, 0.19g 的氢化钠(60%油溶液), 和 0.5g 的烯丙基丙二腈, 并根据制备实施例 93 所述的方法, 获得 0.48g 的 2-烯丙基-2-(4-乙基苄基)丙二腈(化合物 101)。

产率: 57%;

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 1.25(3H, t), 2.61-2.74(4H, m), 3.18(2H, s), 5.37-5.49(2H, m), 5.88-6.03(1H, m), 7.21-7.33(4H, m).

制备实施例 100

使用 0.79g 的 4-异丙基苄基氯, 5ml 的 N,N-二甲基甲酰胺, 0.19g 的氢化钠(60%的油溶液), 和 0.5g 的烯丙基丙二腈, 并根据制备实施例 93 所述的方法, 获得 0.57g 的 2-烯丙基-2-(4-异丙基苄基)丙二腈
5 (化合物 102)。

产率: 62%;

¹H-NMR (CDCl₃, TMS, δ (ppm)): 1.24(6H, d), 2.68(2H, d), 2.91(1H, hept), 3.16(2H, s), 5.38-5.47(2H, m), 5.86-6.00(1H, m), 7.24(2H, d), 7.29(2H, d).

制备实施例 101

10 使用 0.72g 的 (4-(三氟甲氧基)亚苄基)丙二腈, 20ml 的苯, 1.99g 的烯丙基三丁基锡, 0.20g 的氮杂二(异丁腈)和 2.76g 的 1,1-二甲基乙基碘, 并根据制备实施例 30 所述的方法, 获得 0.20g 的 2-烯丙基-2-(1-(4-(三氟甲氧基)苄基)-2,2-二甲基丙基)丙二腈(化合物 103)。

产率: 61%;

15 $n_D^{20.5}$: 1.4762。

制备实施例 102

使用 0.23g 的 (4-(三氟甲基)苄基)丙二腈, 5ml 的 N,N-二甲基甲酰胺, 0.1g 的氢化钠(60%油溶液), 和 0.15g 的 1-溴戊烷, 并根据制备实施例 1 所述的方法, 获得 0.12g 的 2-戊基-2-(4-(三氟甲基)苄基)丙二腈(化合物 104)。
20

产率: 46%;

¹H-NMR (CDCl₃, TMS, δ (ppm)): 0.93(3H, t), 1.34-1.45(4H, m), 1.67-1.79(2H, m), 1.94-2.00(2H, m), 3.25(2H, s), 7.51(2H, d), 7.68(2H, d).

25 制备实施例 103

使用 0.23g 的 (4-(三氟甲基)苄基)丙二腈, 5ml 的 N,N-二甲基甲酰胺, 0.1g 的氢化钠(60%油溶液), 和 0.15g 的 1-溴-3-甲基丁烷, 并

根据制备实施例 1 所述的方法, 获得 0.14g 的 2-(3-甲基丁基)-2-(4-(三氟甲基)苄基)丙二腈(化合物 105)。

产率: 54%;

¹H-NMR (CDCl₃, TMS, δ (ppm)): 0.96(6H, d), 1.57-1.72(3H, m), 1.96-
5 2.04(2H, m), 3.25(2H, s), 7.52(2H, d), 7.68(2H, d).

制备实施例 104

使用 0.23g 的 (4-(三氟甲基)苄基)丙二腈, 5ml 的 N,N-二甲基甲酰胺, 0.1g 的氢化钠(60%油溶液), 和 0.15g 的 1-溴-3-甲基-2-丁烯, 并根据制备实施例 1 所述的方法, 获得 0.18g 的 2-(3-甲基-2-丁烯基)-2-(4-(三氟甲基)苄基)丙二腈(化合物 106)。
10

产率: 68%;

¹H-NMR (CDCl₃, TMS, δ (ppm)): 1.73(3H, s), 1.85(3H, s), 2.74(2H, d),
3.23(2H, s), 5.34(1H, t), 7.52(2H, d), 7.68(2H, d).

制备实施例 105

使用 0.23g 的 (4-(三氟甲基)苄基)丙二腈, 5ml 的 N,N-二甲基甲酰胺, 0.1g 的氢化钠(60%油溶液), 和 0.14g 的 1-溴-2-丁烯, 并根据制备实施例 1 的方法, 获得 0.18g 的 2-(2-丁烯基)-2-(4-(三氟甲基)苄基)丙二腈(化合物 107)。
15

产率: 74%;

20

¹H-NMR (CDCl₃, TMS, δ (ppm)): 1.74(Z, 3H, dd), 1.81(E, 3H, dd),
2.68(E, 2H, d), 2.80(Z, 2H, d), 3.22(E, 2H, s), 3.25(Z, 2H, s), 5.52-5.64(1H, m),
5.81-5.95(1H, m), 7.52(2H, d), 7.68(2H, d).

制备实施例 106

使用 0.23g 的 (4-(三氟甲基)苄基)丙二腈, 5ml 的 N,N-二甲基甲酰胺, 0.1g 的氢化钠(60%油溶液), 和 0.14g 的 3-溴-2-甲基丙烯, 并根据制备实施例 1 所述的方法, 获得 0.20g 的 2-(2-甲基-2-丙烯基)-
25

2-(4-(三氟甲基)苄基)丙二腈(化合物 108)。

产率: 71%;

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 1.99(3H, s), 2.71(2H, s), 3.27(2H, s),
5.13(1H, d), 5.21(1H, d), 7.54(2H, d), 7.69(2H, d).

5 制备实施例 107

使用 0.23g 的 (4-(三氟甲基)苄基)丙二腈, 5ml 的 N,N-二甲基甲酰胺, 0.1g 的氢氧化钠(60%油溶液), 和 0.14g 的 1-溴丁烷, 并根据制备实施例 1 所述的方法, 获得 0.16g 的 2-丁基-2-(4-(三氟甲基)苄基)丙二腈(化合物 109)。

10 产率: 57%;

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 0.98(3H, t), 1.45(2H, hex), 1.67-
1.77(2H, m), 1.95-2.01(2H, m), 3.25(2H, s), 7.52(2H, d), 7.68(2H, d).

制备实施例 108

15 使用 0.23g 的 (4-(三氟甲基)苄基)丙二腈, 5ml 的 N,N-二甲基甲酰胺, 0.1g 的氢氧化钠(60%油溶液), 和 0.14g 的 1-溴-2-甲基丙烷, 并根据制备实施例 1 所述的方法, 获得 0.13g 的 2-(2-甲基丙基)-2-(4-(三氟甲基)苄基)丙二腈(化合物 110)。

产率: 46%;

20 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 1.13(6H, d), 1.89(2H, d), 2.07-
2.20(1H, m), 3.25(2H, s), 7.52(2H, d), 7.68(2H, d).

制备实施例 109

25 使用 0.23g 的 (4-(三氟甲基)苄基)丙二腈, 5ml 的 N,N-二甲基甲酰胺, 0.1g 的氢氧化钠(60%油溶液), 和 0.15g 的 2-溴丁烷, 并根据制备实施例 1 所述的方法, 获得 0.07g 的 2-(1-甲基丙基)-2-(4-(三氟甲基)苄基)丙二腈(化合物 111)。

产率: 25%;

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 1.07(3H, t), 1.31(3H, d), 1.42-1.52(1H, m), 1.91-2.02(2H, m), 3.23(2H, dd), 7.53(2H, d), 7.68(2H, d).

制备实施例 110

使用 0.23g 的 (4-(三氟甲基)苄基)丙二腈, 5ml 的 N,N-二甲基甲酰胺, 0.1g 的氢化钠(60%油溶液), 和 0.15g 的 2-溴戊烷, 并根据制备实施例 1 所述的方法, 获得 0.09g 的 2-(1-甲基丁基)-2-(4-(三氟甲基)苄基)丙二腈(化合物 112)。

产率: 30%;

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 1.01(3H, t), 1.31(3H, d), 1.31-1.66(3H, m), 1.72-1.84(1H, m), 2.00-2.10(1H, m), 3.22(2H, dd), 7.54(2H, d), 7.68(2H, d).

制备实施例 111

使用 0.23g 的 (4-(三氟甲基)苄基)丙二腈, 5ml 的 N,N-二甲基甲酰胺, 0.1g 的氢化钠(60%油溶液), 和 0.17g 的 2-溴己烷, 并根据制备实施例 1 所述的方法, 获得 0.07g 的 2-(1-甲基戊基)-2-(4-(三氟甲基)苄基)丙二腈(化合物 113)。

产率: 21%;

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 0.95(3H, t), 1.31(3H, d), 1.30-1.54(5H, m), 1.79-1.91(1H, m), 1.98-2.07(1H, m), 3.22(2H, dd), 7.53(2H, d), 7.68(2H, d).

制备实施例 112

使用 0.54g 的 2,3-二氟苄基溴, 5ml 的 N,N-二甲基甲酰胺, 0.1g 的氢化钠(60%油溶液), 和 0.28g 的烯丙基丙二腈, 并根据制备实施例 93 所述的方法, 获得 0.31g 的 2-烯丙基-2-(2,3-二氟苄基)丙二腈(化合物 114)。

产率: 52%;

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 2.74(2H, d), 3.33(2H, s), 5.41-5.49(2H, m), 5.88-5.99(1H, m), 7.15-7.26(3H, m).

制备实施例 113

使用 0.69g 的 (4-(2-丁氧基)) 苄基溴, 5ml 的 N,N-二甲基甲酰胺, 0.11g 的氢化钠 (60%油溶液), 和 0.30g 的烯丙基丙二腈, 并根据制备实施例 93 所述的方法, 获得 0.31g 的 2-烯丙基-2-(4-(2-丁氧基)苄基)丙二腈 (化合物 115)。

产率: 40%;

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 0.97(3H, t), 1.30(3H, d), 1.56-1.78(2H, m), 2.70(2H, d), 3.16(2H, s), 4.27-4.35(1H, m), 5.39-5.47(2H, m), 5.84-6.01(1H, m), 6.91(2H, d), 7.27(2H, d).

制备实施例 114

使用 0.80g 的 4-氟-3-苯氧基苄基溴, 5ml 的 N,N-二甲基甲酰胺, 0.11g 的氢化钠 (60%油溶液), 和 0.30g 的烯丙基丙二腈, 并根据制备实施例 93 所述的方法, 获得 0.32g 的 2-烯丙基-2-(4-氟-3-苯氧基苄基)丙二腈 (化合物 116)。

产率: 37%;

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 2.69(2H, d), 3.10(2H, s), 5.37-5.47(2H, m), 5.86-5.97(1H, m), 7.01-7.37(8H, m).

制备实施例 115

使用 0.70g 的 4-(对-甲苯基硫基)苄基氯, 5ml 的 N,N-二甲基甲酰胺, 0.11g 的氢化钠 (60%油溶液), 和 0.30g 的烯丙基丙二腈, 并根据制备实施例 93 所述的方法, 获得 0.38g 的 2-烯丙基-2-(4-(甲苯基硫基)苄基)丙二腈 (化合物 117)。

产率: 37%;

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 2.34(3H, s), 2.69(2H, d), 3.15(2H, s),
5.39-5.48(2H, m), 5.86-5.98(1H, m), 7.23-7.25(8H, m).

制备实施例 116

使用 0.74g 的 3-苯氧基苄基溴, 5ml 的 N,N-二甲基甲酰胺, 0.11g
5 的氢化钠(60%油溶液), 和 0.30g 的烯丙基丙二腈, 并根据制备实施
例 93 所述的方法, 获得 0.54g 的 2-烯丙基-2-(3-苯氧基苄基)丙二腈
(化合物 118)。

产率: 67%;

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 2.70(2H, d), 3.15(2H, s), 5.37-
10 5.47(2H, m), 5.87-5.98(1H, m) 6.91-7.08(6H, m), 7.28-7.37(3H, m).

制备实施例 117

使用 0.66g 的 (4-(间-甲苯基氧基)苄基)溴, 5ml 的 N,N-二甲基甲
酰胺, 0.11g 的氢化钠(60%油溶液), 和 0.30g 的烯丙基丙二腈, 并根
据制备实施例 93 所述的方法, 获得 0.38g 的 2-烯丙基-2-(4-(间甲苯
15 基氧基)苄基)丙二腈(化合物 119)。

产率: 45%;

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 2.35(3H, s), 2.71(2H, d), 3.17(2H, s),
5.44(2H, dd), 5.86-6.04(1H, m), 6.81-7.01(4H, m), 7.20-7.35(4H, m).

制备实施例 118

20 使用 0.30g 的 (2,4,6-三氟苄基)丙二腈, 5ml 的 N,N-二甲基甲酰
胺, 0.06g 的氢化钠(60%油溶液), 和 0.17g 的烯丙基溴, 并根据制备
实施例 1 所述的方法, 获得 0.21g 的 2-烯丙基-2-(2,4,6-三氟苄基)
丙二腈(化合物 120)。

产率: 59%;

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 2.75(2H, d), 3.31(2H, s), 5.37-5.46(2H, m), 5.90-6.01(1H, m), 6.81(2H, dd).

制备实施例 119

使用 0.84g 的 4-(4-氯苯氧基)苄基溴, 5ml 的 N,N-二甲基甲酰胺, 0.11g 的氢化钠(60%油溶液), 和 0.30g 的烯丙基丙二腈, 并根据制备实施例 93 所述的方法, 获得 0.50g 的 2-烯丙基-2-(4-(对氯苯氧基)苄基)丙二腈(化合物 121)。

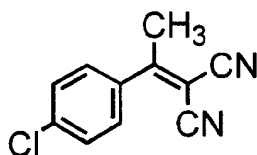
产率: 55%;

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 2.72(2H, d), 3.17(2H, s), 5.41-5.49(2H, m), 5.88-6.00(1H, m), 6.96-7.01(4H, m), 7.25-7.36(4H, m).

下述, 作为参考制备实施例说明中间体化合物的一些制备实例。

参考制备实施例 1

首先, 将下式 1.00g 的 (4-氯- α -甲基亚苄基)丙二腈



溶于 20ml 的乙醚中, 向其中加入催化量的碘化铜(I), 并在冰冷却下伴随搅拌, 向其中滴加碘化甲基镁的乙醚溶液(由 0.30g 的镁, 10ml 的乙醚, 和 0.86ml 甲基碘制备), 然后在冰冷却下搅拌 30 分钟。然后, 将 10% 的盐酸加入到反应混合物中, 用乙醚提取。有机层用 10% 的盐酸、饱和氯化钠水溶液连续冲洗, 用无水硫酸镁干燥, 然后在减压下浓缩。将剩余物过硅胶柱色谱获得 0.74g 的 (1-(4-氯苯基)-1-甲基乙基)丙二腈(中间体(2))。

产率: 69%;

参考制备实施例 2

首先, 将 1.02g 的 (4-氯苄基) 丙二腈溶于 20ml 的四氢呋喃中, 向其中加入催化量的碘化铜(I), 在冰冷却下伴随搅拌向其中滴加溴化异丙基镁的四氢呋喃溶液(由 0.34g 的镁, 10ml 的四氢呋喃, 和 1.46ml 异丙基溴制备), 然后在冰冷却下搅拌 30 分钟。然后, 将 10 % 的盐酸加入到反应混合物中, 酸化后用乙醚提取。有机层用 10% 的盐酸、饱和氯化钠水溶液连续冲洗, 用无水硫酸镁干燥, 然后在减压下浓缩。将剩余物过硅胶柱色谱获得 0.66g 的 (1-(4-氯苄基)-2-甲基丙基) 丙二腈(中间体(3))。

10 产率: 52%;

参考制备实施例 3

首先, 将 4.44g 的 (4-(-三氟甲基)苄基) 丙二腈溶于 20ml 的乙醇中, 并伴随搅拌在室温下, 向其中滴加 0.19g 硼氢化钠的 5ml 乙醇悬浮液, 接着在室温下搅拌 30 分钟。然后, 将 10 % 的盐酸加入到反应混合物中, 酸化后用乙醚提取。有机层用 10% 的盐酸、饱和氯化钠水溶液连续冲洗, 无水硫酸镁干燥, 然后在减压下浓缩。将剩余物过硅胶柱色谱获得 2.30g 的 (4-(三氟甲基)苄基) 丙二腈(中间体(4))。

15 产率: 51%;

参考制备实施例 4

首先, 将 3.00g 的 (4-氯- α -甲基苄基) 丙二腈溶于 20ml 的乙醇中, 并伴随搅拌在室温下, 滴加 0.15g 硼氢化钠的 5ml 乙醇悬浮液, 然后在室温下搅拌 30 分钟。接着, 将 10 % 的盐酸加入到反应混合物中, 用乙醚提取。有机层用 10% 的盐酸、饱和氯化钠水溶液连续冲洗, 无水硫酸镁干燥, 然后在减压下浓缩。将剩余物过硅胶柱色谱获得 1.70g 的 (1-(4-氯苄基) 乙基) 丙二腈(中间体(6))。

20 产率: 56%;

参考制备实施例 5

30 首先, 将 10.0g 的 4-(三氟甲氧基) 苯甲醛和 3.50g 的丙二腈溶于 60ml 的 70%(w/w) 的乙醇水溶液中, 向其中加入催化量的氢氧化苄基

三甲基铵，并将混合物在室温下搅拌过夜。然后将饱和氯化钠水溶液加入到反应混合物中，用乙酸乙酯提取。有机层用饱和氯化钠水溶液冲洗，无水硫酸镁干燥，然后在减压下浓缩。将剩余物用叔丁基甲基醚和己烷重结晶，获得 9.24g 的 (4-(三氟甲氧基)亚苄基)丙二腈。

5 产率：74%；

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 7.37 (2H, d), 7.76 (1H, s), 7.98 (2H, d).

10 然后，将 2.61g 的 (4-(三氟甲氧基)亚苄基)丙二腈溶于 20ml 的四氢呋喃中，并伴随在室温下搅拌，滴加 0.11g 的硼氢化钠的 5ml 乙醇悬浮液，然后在室温下搅拌 30 分钟。接着，将 10% 的盐酸加入到反应混合物中，用乙醚提取混合物。有机层用 10% 的盐酸、饱和氯化钠水溶液连续冲洗，无水硫酸镁干燥，然后在减压下浓缩。将剩余物过硅胶柱色谱获得 2.20g 的 (4-(三氟甲氧基)苄基)丙二腈 (中间体 (7))。

产率：83%。

15

参考制备实施例 6

20 使用 1.19g 的 (4-(三氟甲氧基)亚苄基)丙二腈，20ml 的四氢呋喃，催化量的碘化铜(I)，和溴化异丙基镁的四氢呋喃溶液 (由 0.39g 的镁，10ml 的四氢呋喃，和 2.36g 异丙基溴制备)，并根据参考制备实施例 2 中所述的方法，获得 0.77g 的 (1-(4-(三氟甲氧基)苄基)-2-甲基丙基)丙二腈 (中间体 (8))。

产率：55%；

参考制备实施例 7

25 使用 1.19g 的 (4-(三氟甲氧基)亚苄基)丙二腈，20ml 的四氢呋喃，催化量的碘化铜(I)，和 12.5ml 溴化甲基镁的四氢呋喃溶液 (大约 1M，购自 Tokyo Kasei Kogyo 有限公司)，并根据参考制备实施例 2 中所述的方法，获得 0.76g 的 (1-(4-(三氟甲氧基)苄基)乙基)丙二腈 (中间体 (10))。

30 产率：60%。

参考制备实施例 8

首先, 将 4.46g 的 (3,4-二氯亚苄基)丙二腈溶于 20ml 的四氢呋喃中, 并伴随在室温下搅拌, 滴加 0.19g 硼氢化钠在 5ml 乙醇中的悬浮液, 接着在室温下搅拌 30 分钟。然后, 加入 10%盐酸, 并用乙醚提取混合物。有机层用 10% 盐酸、饱和氯化钠水溶液连续冲洗, 无水硫酸镁干燥, 然后在减压下浓缩。将剩余物过硅胶柱色谱获得 3.15g 的 (3,4-二氯苄基)丙二腈(中间体(12))。

产率: 70%;

10

参考制备实施例 9

使用 4.46g 的 (2,4-二氯亚苄基)丙二腈, 20ml 的四氢呋喃, 和 0.19g 硼氢化钠的 5ml 乙醇悬浮液, 并根据参考制备实施例 8 中所述的方法, 获得 3.10g 的 (2,4-(二氯苄基)丙二腈(中间体(13))。

产率: 69%。

15

参考制备实施例 10

首先, 将 10.0g 的 4-(三氟甲硫基)苯甲醛和 2.92g 的丙二腈溶于 50ml 的 70%(w/w) 乙醇水溶液中, 向其中加入催化量的氢氧化苄基三甲基铵, 并将混合物在室温下搅拌过夜。然后将饱和氯化钠水溶液加入到反应混合物中, 用乙酸乙酯提取。有机层用饱和氯化钠水溶液冲洗, 无水硫酸镁干燥, 然后在减压下浓缩。剩余物通过由叔丁基甲基醚和己烷组成的溶剂系统重结晶, 获得 10.5g 的 (4-(三氟甲硫基)亚苄基)丙二腈。

产率: 85%;

25

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 7.78 (1H, s), 7.79 (2H, d), 7.93 (2H, d).

然后, 将 8.00g 的 (4-(三氟甲硫基)亚苄基)丙二腈和 3.35g 苯甲醛溶于 320ml 的乙醇中, 并伴随在室温下搅拌, 缓慢加入 3.41g 的亚苄基二胺, 在室温下搅拌混合物 5 小时。接着, 浓缩反应混合物, 加

30

入 300ml 的叔丁基甲基醚，并过滤掉不溶物。浓缩滤液并将所得残余物过硅胶柱色谱，得到 6.22g 的 (4-(三氟甲硫基)苄基)丙二腈(中间体(14))。

产率：77%。

5

参考制备实施例 11

首先，将 9.78g 的丙二腈，954mg 的溴化四丁基铵，和 10.0g 的 4-溴-1-丁烯混合，且伴随搅拌在 0℃的氮气气氛下，缓慢加入 8.3g 的叔丁醇钾。再在室温下搅拌混合物 12 小时。然后，将反应混合物倒入水中，接着用叔丁基甲基醚提取。有机层用水、饱和氯化钠水溶液冲洗，用硫酸镁干燥，然后在减压下浓缩。剩余物过硅胶柱色谱得到 2.31g 的 (3-丁烯基)丙二腈(中间体(16))

产率：26%。

15

参考制备实施例 12

使用 4.00g 的 (4-(三氟甲氧基)亚苄基)丙二腈，30ml 的四氢呋喃，175mg 的溴化铜(I)二甲基硫化物络合物，和 26ml 的溴化乙烯基镁的四氢呋喃溶液(0.98M)，并根据参考制备实施例 2 所述的方法，得到 1.60g 的 (1-(4-三氟甲氧基苄基))-2-丙烯基丙二腈(中间体(18))。

20

参考制备实施例 13

使用 5.00g 的 (2-甲氧基亚苄基)丙二腈，40ml 的四氢呋喃，和 0.31g 硼氢化钠的 10ml 乙醇悬浮液，并根据参考制备方法实施例 8 所述的方法，得到 3.56g 的 (2-甲氧基苄基)丙二腈(中间体(20))。

25

产率 70%。

参考制备实施例 14

首先，将 9.18g 的 (4-羟基苄基)丙二腈溶解于 90ml 的 N,N-二甲基甲酰胺中，伴随搅拌在冰冷却下，向其中加入 2.56g 的氯化钠(60%的油溶液)。氢气停止放出后，伴随搅拌在冰冷却下，滴加 7.21g 的 4-溴-1-丁烯，然后在室温下搅拌过夜。然后，将饱和氯化铵水溶液加入到反应混合物中，用乙醚提取反应混合物。有机层用水、饱和氯化

30

钠水溶液连续冲洗，用无水硫酸镁干燥，并在减压下浓缩。剩余物过硅胶柱色谱得到 10.3g 的 2-(3-丁烯基)-2-(4-羟基苄基)丙二腈(中间体(23))。

产率：86%。

5

参考制备实施例 15

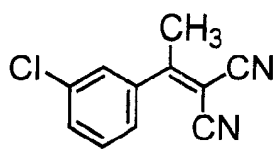
使用 5.23g 的 (4-乙氧基苄基)丙二腈, 40ml 的四氢呋喃和 0.35g 的硼氢化钠的 10ml 乙醇悬浮液, 并根据参考制备实施例 8 所述, 获得 2.76g 的 (4-乙氧基苄基)丙二腈(中间体(25))。

10

产率：52%。

参考制备实施例 16

使用下式的 3.00g 的 (3-氯- α -甲基苄基)丙二腈



15

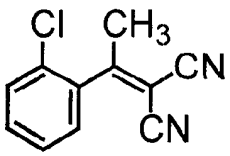
60ml 乙醚, 催化量的碘化铜(I), 和碘化甲基镁的乙醚溶液(由 0.90g 的镁, 30ml 的乙醚, 和 2.58ml 甲基碘制备), 并根据参考制备实施例 1 所述的方法, 获得 2.33g 的 (1-(3-氯苄基)-1-甲基乙基)丙二腈(中间体(26))。

20

产率：73%;

参考制备实施例 17

使用下式的 3.00g 的 (2-氯- α -甲基苄基)丙二腈



25

60ml 乙醚, 催化量的碘化铜(I), 和碘化甲基镁的乙醚溶液(由

0.90g 的镁, 30ml 的乙醚, 和 2.58ml 甲基碘制备), 并根据参考制备实施例 1 所述的方法, 获得 1.16g 的 (1-(2-氯苄基)-1-甲基乙基) 丙二腈 (中间体 (27))。

产率: 36%;

5

参考制备实施例 18

使用 4.46g 的 (2,3-二氯苄基) 丙二腈, 20ml 的四氢呋喃, 和 0.21g 的硼氢化钠的 5ml 乙醇的悬浮液, 并根据参考制备实施例 8 所述的方法, 获得 3.07g 的 (2,3-二氯苄基) 丙二腈 (中间体 (29))。

10

产率: 68%。

参考制备实施例 19

使用 4.46g 的 (2,6-二氯苄基) 丙二腈, 20ml 的四氢呋喃, 和 0.21g 的硼氢化钠的 5ml 乙醇的悬浮液, 并根据参考制备实施例 8 所述的方法, 获得 2.73g 的 (2,6-二氯苄基) 丙二腈 (中间体 (30))。

15

产率: 61%。

参考制备实施例 20

使用 4.88g 的 (2,3,4,5,6-五氯苄基) 丙二腈, 20ml 的四氢呋喃, 和 0.21g 的硼氢化钠的 5ml 乙醇的悬浮液, 并根据参考制备实施例 8 所述的方法, 获得 2.20g 的 (2,3,4,5,6-五氯苄基) 丙二腈 (中间体 (31))。

20

产率: 45%。

参考制备实施例 21

使用 1.02g 的 (3-氯苄基) 丙二腈, 20ml 四氢呋喃, 催化量的碘化铜(I), 和 10ml 溴化异丙基镁的四氢呋喃溶液 (1.4M), 并根据参考制备实施例 2 所述的方法, 获得 0.71g 的 (1-(3-氯苄基)-2-甲基丙基) 丙二腈 (中间体 (32))。

25

30

产率: 56%;

参考制备实施例 22

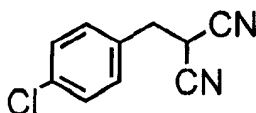
首先，将 13.2g 的 (2,2-二甲基亚丙基)丙二腈和 10.5g 的苯甲醛溶解在 800ml 的乙醇中，伴随搅拌向其中缓慢加入 10.6g 的 1,2-亚苯基二胺，接着在室温下搅拌过夜。然后，将反应混合物在减压下浓缩。然后，将 300ml 氯仿加入到剩余物中，过滤掉沉淀，浓缩滤液。并再次重复同样的操作。剩余物过硅胶柱色谱得到 8.50g 的 (2,2-二甲基丙基)丙二腈(中间体(34))。

产率：64%。

用于生产本化合物的中间体化合物的化合物序号和物理数据如下述所示。

10

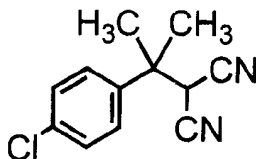
中间体(1)
(4-氯苄基)丙二腈



15

m. p. : 96.9℃。

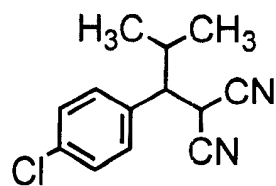
中间体(2)
(1-(4-氯苄基)-1-甲基乙基)丙二腈



20

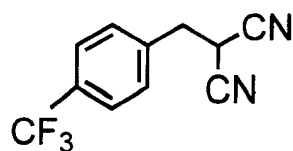
$n_D^{22.0}$: 1.5372。

中间体(3)
(1-(4-氯苄基)-2-甲基丙基)丙二腈



$n_D^{21.5}$: 1.5289.

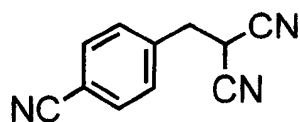
5 中间体(4)
(4-(三氟甲基)苄基)丙二腈



m. p. : 79.1℃.

10

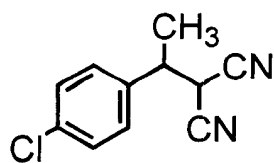
中间体(5)
(4-氰基苄基)丙二腈



15

m. p. : 118.7℃.

中间体(6)
(1-(4-氯苄基)乙基)丙二腈

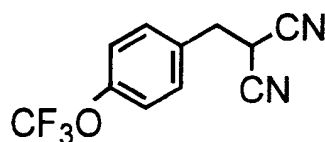


20

$n_D^{24.5}$: 1.5349.

中间体 (7)

(4-(三氟甲氧基)苄基)丙二腈



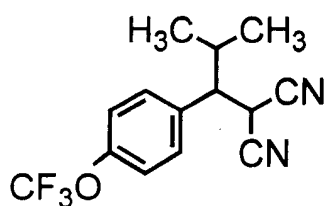
5

m. p. : 88.3℃。

中间体 (8)

(1-(4-(三氟甲氧基)苄基)-2-甲基丙基)丙二腈

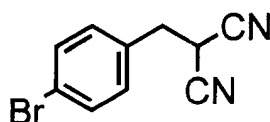
10



¹H-NMR (CDCl₃, TMS, δ (ppm)): 0.83 (3H, d), 1.16 (3H, d), 2.29-2.45 (1H, m), 2.87 (1H, dd), 4.18 (1H, d), 7.25-7.30 (2H, m), 7.38-7.42 (2H, m).

中间体 (9)

(4-溴苄基)丙二腈

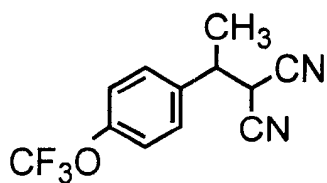


15

m. p. : 97.7℃。

中间体 (10)

(1-(4-(三氟甲氧基)苄基)乙基)丙二腈

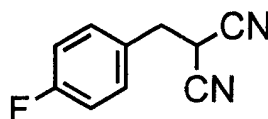


$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 1.65 (3H, d), 3.49 (1H, dq), 3.85 (1H, d), 7.24-7.29 (2H, m), 7.38-7.42 (2H, m).

中间体 (11)

(4-氟苄基) 丙二腈

5

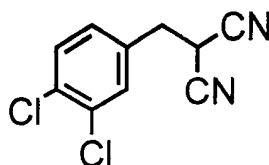


m. p. : 117.2℃。

中间体 (12)

(3,4-二氯苄基) 丙二腈

10

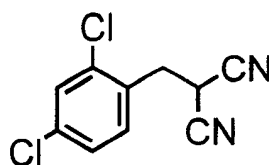


m. p. : 83.3℃。

中间体 (13)

(2,4-二氯苄基) 丙二腈

15

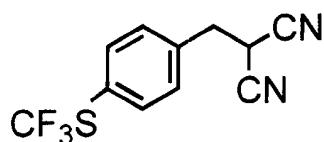


m. p. : 62.5℃。

中间体 (14)

(4-(三氟甲硫基)苄基)丙二腈

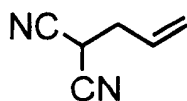
5



¹H-NMR (CDCl₃, TMS, δ (ppm)): 3.15 (2H, d), 3.95 (1H, t), 7.37 (2H, d), 7.70 (2H, d).

中间体 (15)

烯丙基丙二腈

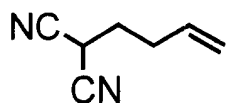


¹H-NMR (CDCl₃, TMS, δ (ppm)): 2.75 (2H, dd), 3.79 (1H, t), 5.36-5.45 (2H, m), 5.75-5.94 (1H, m).

10

中间体 (16)

(3-丁烯基)丙二腈

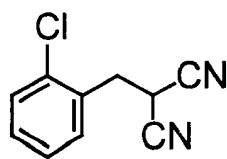


¹H-NMR (CDCl₃, TMS, δ (ppm)): 2.11-2.18 (2H, m), 2.31-2.41 (2H, m), 3.76 (1H, t), 5.16-5.26 (2H, m), 5.64-5.79 (1H, m).

15

中间体 (17)

(2-氯苄基)丙二腈

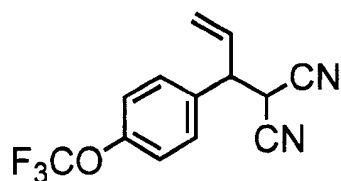


$n_D^{19.5}: 1.5384.$

中间体 (18)

(1-(4-(三氟甲氧基苯基))-2-丙烯基) 丙二腈

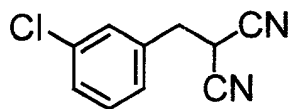
5



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 3.95-4.03 (2H, m), 5.40-5.53 (2H, m), 6.08-6.19 (1H, m), 7.28 (2H, d), 7.39 (2H, d).

中间体 (19)

(3-氯苄基) 丙二腈

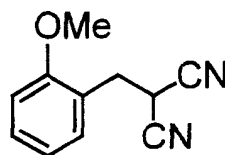


$n_D^{19.5}: 1.5403.$

10

中间体 (20)

(2-甲氧基苄基) 丙二腈

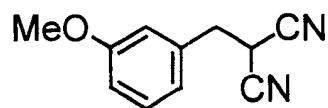


$n_D^{19.5}: 1.5248.$

15

中间体 (21)

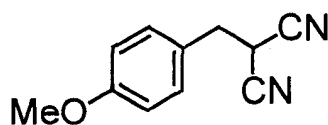
(3-甲氧基苄基)丙二腈



m.p.: 55.5°C.

中间体 (22)

5 (4-甲氧基苄基)丙二腈

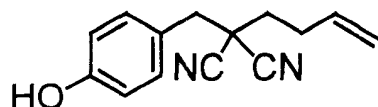


m.p.: 89.6°C.

中间体 (23)

2-(3-丁烯基)-2-(4-羟基苄基)丙二腈

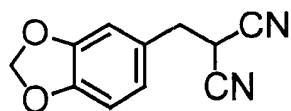
10



¹H-NMR (CDCl₃, TMS, δ (ppm)): 1.99-2.05(2H, m), 2.43-2.51(2H, m), 3.16(2H, s), 4.99(1H, bs), 5.09-5.20(2H, m), 5.74-5.86(1H, m), 6.85(2H, d), 7.24(2H, d).

中间体 (24)

(3,4-(亚甲二氧基)苄基)丙二腈

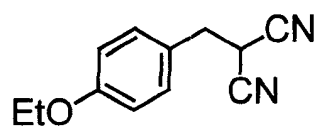


¹H-NMR (CDCl₃, TMS, δ (ppm)): 3.19(2H, d), 3.87(1H, t), 5.98(2H, s), 6.73-6.83(3H, m).

15

中间体 (25)

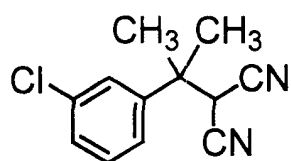
(4-乙氧基苄基) 丙二腈



m.p.: 118.0°C.

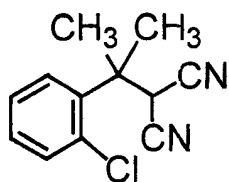
中间体 (26)

5 (1-(3-氯苯基)-1-甲基乙基) 丙二腈

 $n_D^{23.0}$: 1.5376.

中间体 (27)

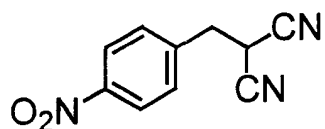
10 (1-(2-氯苯基)-1-甲基乙基) 丙二腈



m.p.: 90.2°C.

中间体 (28)

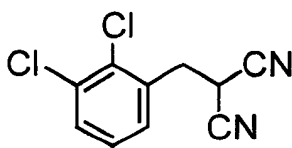
(4-硝基苄基) 丙二腈



m.p.: 155.7°C.

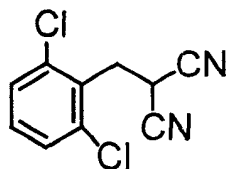
中间体 (29)

(2, 3-二氯苄基) 丙二腈


 $n_D^{22.5}: 1.5518.$

中间体 (30)

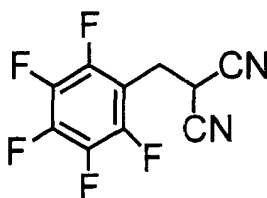
5 (2, 6-二氯苄基) 丙二腈


 $m.p.: 87.7^{\circ}C.$

中间体 (31)

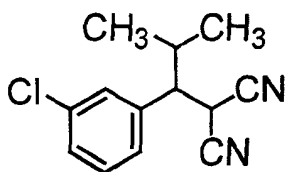
(2, 3, 4, 5, 6-五氟苄基) 丙二腈

10


 $m.p.: 96.3^{\circ}C.$

中间体 (32)

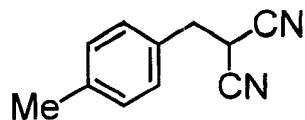
(1-(3-氯苯基)-2-甲基丙基) 丙二腈


 $n_D^{21.5}: 1.5268.$

15

中间体 (33)

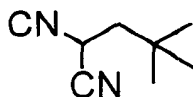
(4-甲基苄基) 丙二腈



m.p.: 83.7°C.

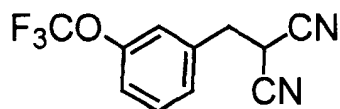
5 中间体 (34)

(2,2-二甲基丙基) 丙二腈

¹H-NMR (CDCl₃, TMS, δ (ppm)): 1.07(9H, s), 2.04(2H, d), 3.66(1H, t).

10 中间体 (35)

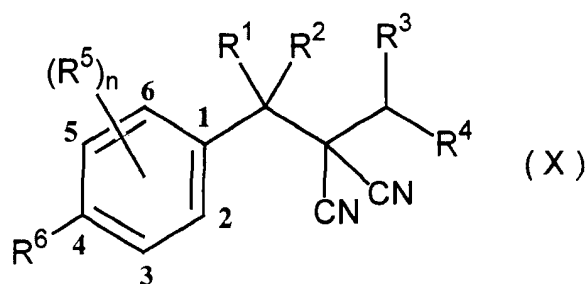
(3-(三氟甲氧基)苄基) 丙二腈

¹H-NMR (CDCl₃, TMS, δ (ppm)): 3.34(2H, d), 3.97(1H, t), 7.25-7.50(4H, m).

化合物 (X) 的具体实例按化合物序号表示在表 1 中。

表 1

式 (X) 化合物:



序号	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	(R ⁵) _m	R ⁶
1	H	H	H	CH=CH ₂	—	Cl
2	CH ₃	CH ₃	H	CH=CH ₂	—	Cl
3	H	CH(CH ₃) ₂	H	CH=CH ₂	—	Cl
4	H	H	H	CH ₂ CH=CH ₂	—	Cl
5	H	H	H	CH=CH ₂	—	CF ₃
6	H	H	H	CH ₂ CH=CH ₂	—	CN
7	H	H	H	(CH ₂) ₂ CH=CH ₂	—	CN
8	H	H	H	CH=CH ₂	2-Cl	H
9	H	H	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂		—	Cl
10	H	CH ₃	H	CH ₂ CH=CH ₂	—	Cl
11	H	H	H	CH=CH ₂	—	OCF ₃
12	H	CH(CH ₃) ₂	H	CH ₂ CH=CH ₂	—	OCF ₃
13	H	H	H	CH=CH ₂	—	Br
14	H	H	H	CH=CH ₂	—	CN
15	H	H	H	CH ₂ CH=CH ₂	—	OCF ₃
16	H	CH ₃	H	CH ₂ CH=CH ₂	—	OCF ₃
17	H	H	H	CH=CH ₂	3-Cl	H
18	H	H	H	CH=CH ₂	—	F
19	H	H	H	CH(CH ₃) ₂	—	Cl

表1 (续)

序号	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	(R ⁵) _m	R ⁶
20	H	H	H	CH=CH ₂	2-OCH ₃	H
21	H	H	H	(CH ₂) ₂ CH=CH ₂	—	Cl
22	H	H	CH ₃	CH=CH ₂	—	Cl
23	H	H	H	CH=CH ₂	3-Cl	Cl
24	H	H	H	CH=CH ₂	2-Cl	Cl
25	H	H	H	CH=C(CH ₃) ₂	—	Cl
26	H	CH(CH ₃) ₂	H	CH ₂ CH=CH ₂	—	Cl
27	H	H	H	CH=C(CH ₃) ₂	—	OCF ₃
28	H	H	H	CH=CH ₂	3-OCH ₃	H
29	H	H	H	CH=CH ₂	—	OCH ₃
30	H	CH ₃	H	CH=CH ₂	—	OCF ₃
31	H	CH ₂ Cl	H	CH=CH ₂	—	OCF ₃
32	H	CH=CH ₂	H	CH ₂ CH=CH ₂	—	OCF ₃
33	H	CH=CH ₂	H	CH=CH ₂	—	OCF ₃
34	H	CH=CH ₂	H	C≡CH	—	OCF ₃
35	H	H	H	CH ₂ CH=CH ₂	—	OCBrF ₂
36	H	H	H	CH ₂ CH=CH ₂	—	OCHF ₂
37	H	H	H	CH ₂ CH=CH ₂	3,4-OCH ₂ O	
38	H	H	H	CH ₂ CH=CH ₂	—	OCH ₂ CH=CH ₂
39	H	OCH ₃	H	CH=CH ₂	—	OCF ₃
40	H	OCH ₂ CF ₃	H	CH=CH ₂	—	OCF ₃
41	H	H	H	CH=CH ₂	—	SCF ₃
42	H	H	H	CH ₂ CH=CH ₂	—	SCF ₃
43	H	OCH ₃	H	CH=CH ₂	—	SCF ₃
44	H	H	H	CH=CH ₂	—	OCH ₂ CH ₃

表1 (续)

序号	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	(R ⁵) _m	R ⁶
45	H	H	H	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	—	OCF ₃
46	H	H	H	CH=CHCH ₃	—	SCF ₃
47	H	H	CH ₃	CH=CH ₂	—	SCF ₃
48	CH ₃	CH ₃	H	CH=CH ₂	3-Cl	H
49	CH ₃	CH ₃	H	CH=CH ₂	2-Cl	H
50	H	H	H	CH=CH ₂	—	NO ₂
51	H	H	CH ₃	CH ₃	—	Cl
52	H	H	H	CH ₂ CH=CH ₂	—	CF ₃
53	H	H	H	CH=CH ₂	2,3-Cl ₂	—
54	H	H	H	CH=CH ₂	2,6-Cl ₂	—
55	H	CN	H	CH=CH ₂	—	OCF ₃
56	H	CN	H	CH=CH ₂	—	SCF ₃
57	H	H	H	CH=CH ₂	2-CF ₃	CF ₃
58	H	H	H	CH=CH ₂	2-Cl	CF ₃
59	H	H	H	C≡CCH ₃	—	OCF ₃
60	H	H	H	CH ₂ CH=CH ₂	2-Cl	CF ₃
61	H	H	H	CH=CH ₂	—	S(O) ₂ CH ₃
62	H	H	H	CH=CH ₂	2,3,5,6-F ₄	F
63	H	H	H	CH=CH ₂	2-NO ₂	CF ₃
64	H	H	H	CH=CH ₂	2,6-Cl ₂	CF ₃
65	H	H	H	CH ₂ CH=CH ₂	2,6-Cl ₂	CF ₃
66	H	CH(CH ₃) ₂	H	CH=CH ₂	3-Cl	H
67	H	H	H	CH ₂ CH=CH ₂	2-NO ₂	CF ₃
68	H	H	H	H	—	Cl
69	H	H	H	CH=CH ₂	3-F	CF ₃

表1 (续)

序号	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	(R ⁵) _m	R ⁶
70	H	H	H	CH=CH ₂	—	SCH ₃
71	H	H	H	C ₂ H ₅	—	CF ₃
72	H	H	H	CH ₃	—	Cl
73	H	H	H	(Z)-CH ₂ CH=CHCH ₂ CH ₃	—	Cl
74	H	CH ₃	H	CH=CH ₂	—	Cl
75	H	H	H	CH ₃	—	CF ₃
76	H	CH ₃	H	CH ₂ CH ₂ CH=CH ₂	—	Cl
77	H	H	H	CH=CH ₂	—	CH ₃
78	H	H	H	CH ₂ CH=CH ₂	—	OC(=O)CH ₃
79	H	H	H	(CH ₂) ₂ CH=CH ₂	—	CF ₃
80	H	H	H	CH ₂ CH=CH ₂	—	OCF ₂ CF ₂ H
81	H	H	H	CH ₂ CH=CH ₂	—	OCH ₂ CF ₃
82	H	OCH ₂ CH ₃	H	CH=CH ₂	—	OCF ₃
83	H	OCH ₃	H	CH=CH ₂	—	CN
84	H	OCH ₃	H	CH=CH ₂	—	Cl
85	H	H	H	C(CH ₃) ₃	—	OCF ₃
86	H	H	H	C(CH ₃) ₃	—	Br
87	H	H	H	CH(CH ₃) ₂	—	OCF ₃
88	H	H	H	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	—	OCF ₃
89	H	H	H	CH=CH ₂	3-OCF ₃	H
90	H	H	H	CH ₂ CH=CH ₂	3-OCF ₃	H
91	H	CN	H	CH=CH ₂	—	OCH ₃
92	H	CN	H	CH=CH ₂	—	CH ₃
93	H	CN	H	CH=CH ₂	—	C(=O)OCH ₃
94	H	H	H	CH ₂ CH=CH ₂	3,5-(CF ₃) ₂	H

表1 (续)

序号	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	(R ⁵) _m	R ⁶
95	H	H	H	CH=CH ₂	2,3-(OCH ₃) ₂	H
96	H	H	H	CH=CH ₂	—	CH=CH ₂
97	H	H	H	CH=CH ₂	—	C(=O)CH ₃
98	H	H	H	CH ₂ CH=CH ₂	—	OCH ₂ CH ₃
99	H	H	H	CH ₂ CH=CH ₂	—	OCH ₂ CH ₂ CH ₃
100	H	H	H	CH ₂ CH=CH ₂	—	OCH(CH ₃) ₂
101	H	H	H	CH=CH ₂	—	CH ₂ CH ₃
102	H	H	H	CH=CH ₂	—	CH(CH ₃) ₂
103	H	C(CH ₃) ₃	H	CH=CH ₂	—	OCF ₃
104	H	H	H	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	—	CF ₃
105	H	H	H	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	—	CF ₃
106	H	H	H	CH=C(CH ₃) ₂	—	CF ₃
107	H	H	H	CH=CHCH ₃	—	CF ₃
108	H	H	H	C(CH ₃)=CH ₂	—	CF ₃
109	H	H	H	CH ₂ CH ₂ CH ₃	—	CF ₃
110	H	H	H	CH(CH ₃) ₂	—	CF ₃
111	H	H	CH ₃	CH ₂ CH ₃	—	CF ₃
112	H	H	CH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₃	—	CF ₃
113	H	H	CH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	—	CF ₃
114	H	H	H	CH=CH ₂	2,3-F ₂	H
115	H	H	H	CH=CH ₂	—	OCH(CH ₃)CH ₂ CH ₃
116	H	H	H	CH=CH ₂	3-OPh	F
117	H	H	H	CH=CH ₂	—	S(p-CH ₃ Ph)
118	H	H	H	CH=CH ₂	3-OPh	H
119	H	H	H	CH=CH ₂	—	O(m-CH ₃ Ph)

表1 (续)

序号	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	(R ⁵) _m	R ⁶
120	H	H	H	CH=CH ₂	2,6-F ₂	F
121	H	H	H	CH=CH ₂	—	O(p-ClPh)
122	H	H	H	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	3-Cl	Cl
123	H	H	H	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	—	Cl
124	H	H	H	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	—	CN
125	H	H	H	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	—	NO ₂
126	H	H	H	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	3-F	CF ₃
127	H	H	H	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	3-Cl	CN
128	H	CH ₃	H	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	—	CF ₃
129	H	CH ₃	H	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	—	Cl
130	H	CH ₃	H	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	—	CN
131	H	CH(CH ₃) ₂	H	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	—	CF ₃
132	H	H	H	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	3-CF ₃	H
133	H	H	H	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	—	CF ₃
134	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	—	CN
135	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	3-Cl	Cl
136	H	H	H	CH ₂ C(CH ₃) ₃	—	CF ₃
137	H	H	H	CH ₂ C(CH ₃) ₃	—	Cl
138	H	H	H	CH ₂ C(CH ₃) ₃	—	CN
139	H	H	H	CH ₂ C(CH ₃) ₃	—	NO ₂
140	H	H	H	CH ₂ C(CH ₃) ₃	3-Cl	CF ₃
141	H	H	H	CH ₂ C(CH ₃) ₃	3-F	CN
142	H	CH ₃	H	CH ₂ C(CH ₃) ₃	—	CF ₃
143	H	CH ₃	H	CH ₂ C(CH ₃) ₃	3-F	CF ₃
144	H	CH(CH ₃) ₂	H	CH ₂ C(CH ₃) ₃	3-F	CF ₃

表1 (续)

序号	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	(R ⁵) _m	R ⁶
145	H	CH(CH ₃) ₂	H	CH ₂ C(CH ₃) ₃	—	CF ₃
146	H	H	H	CH ₂ C(CH ₃) ₃	3-F	Cl
147	H	H	H	CH ₂ C(CH ₃) ₃	3-Cl	F
148	H	H	H	CH=CH ₂	3-Cl	CF ₃
149	H	CH ₃	H	CH=CH ₂	3-F	CF ₃
150	H	H	H	CH=CH ₂	3-CF ₃	H
151	H	H	H	CH=CH ₂	3-Cl	CN
152	H	H	H	CH ₂ CH=CH ₂	3-Cl	CF ₃
153	H	H	H	CH ₂ CH=CH ₂	3-F	CF ₃
154	H	H	H	CH ₂ CH=CH ₂	3-F	CN
155	H	H	H	CH ₂ CH=CH ₂	3-Cl	F
156	H	CH ₃	H	CH ₂ CH=CH ₂	3-F	Cl
157	H	CH ₃	H	CH=C(CH ₃) ₂	3-F	Cl
158	H	H	H	CH=C(CH ₃) ₂	3-Cl	CF ₃
159	H	H	H	CH=C(CH ₃) ₂	3-F	CF ₃
160	H	CH(CH ₃) ₂	H	CH=C(CH ₃) ₂	—	CF ₃
161	H	H	H	CH=C(CH ₃) ₂	3-CF ₃	H
162	H	H	H	CH ₂ CH=C(CH ₃) ₂	—	CF ₃
163	H	H	H	CH ₂ CH=C(CH ₃) ₂	—	CN
164	H	H	H	CH ₂ CH=C(CH ₃) ₂	—	NO ₂
165	H	H	H	CH ₂ CH ₃	3-F	CF ₃
166	H	H	H	CH ₂ CH ₃	—	CN
167	H	H	H	CH ₂ CH ₃	—	Cl
168	H	H	H	CH ₂ CH ₃	—	NO ₂
169	H	CH ₃	H	CH ₂ CH ₃	—	CF ₃

表1 (续)

序号	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	(R ⁵) _m	R ⁶
170	H	CH ₃	H	CH ₂ CH ₃	-	CN
171	H	H	H	CH ₂ CH ₂ CH ₃	3-F	Cl
172	H	H	H	CH ₂ CH ₂ CH ₃	3-Cl	F
173	H	H	H	CH ₂ CH ₂ CH ₃	3-F	CF ₃
174	H	CH ₃	H	CH ₂ CH ₂ CH ₃	3-CF ₃	H
175	H	H	H	CH ₂ CH ₃	3-CF ₃	H
176	H	H	H	CH ₂ CH ₂ CH ₃	3-CF ₃	H
177	H	CH ₂ F	H	CH ₂ CH=CH ₂	-	CF ₃
178	H	H	H	CH ₂ CH ₂ CH ₃	-	SCF ₃
179	H	H	H	CH ₂ CH ₃	-	OCF ₃
180	H	CF ₃	H	CH ₂ CH ₃	3-F	CF ₃

下述将对一些制剂实施例进行说明，其中份数以重量份数计。化合物(X)用表1中所示的其他化合物序号来表示。

5

制剂实施例 1

将 9 份的本化合物 1 至 120 分别溶于 37.5 份二甲苯和 37.5 份二甲基甲酰胺，和 10 份聚氧乙烯苯乙烯基苯基醚中，并向其中加入 6 份十二烷基苯磺酸钙，接着通过充分搅拌和混合，得到各种化合物的乳油。

10

制剂实施例 2

向 40 份的本化合物 1 至 120 中分别加入 5 份的 Sorpol[®] 5060 (Toho Chemical Industry Co. Ltd)，然后充分混合，并加入 32 份的 Carplex[®] #80 (合成水合氧化硅细粉；Shionogi & Co., Ltd) 和 23 份的 300 目的硅藻土，将其用混合机混合得到各种化合物的可湿性粉剂。

15

制剂实施例 3

向 3 份的本化合物 1 至 120 中分别加入 5 份的合成水合氧化硅细粉, 5 份的十二烷基苯磺酸钠, 30 份膨润土, 和 57 份粘土, 接着通过充分搅拌和混合, 将适合量的水加入到本混合物中, 接着通过进一步搅拌, 用造粒机造粒, 并在空气中干燥, 得到各种化合物的颗粒。

制剂实施例 4

首先, 用研钵使 4.5 份的各自的本化合物 1 至 120, 与 1 份的合成水合氧化硅细粉, 1 份絮凝剂 Doriresu B (Sankyo Co.Ltd), 和 7 份粘土充分混合, 然后用混合机搅拌并混合。向所得的混合物中加入 86.5 份粘土粉末, 然后通过充分搅拌和混合, 得到各种化合物的粉剂。

制剂实施例 5

通过湿磨的方法, 将 10 份的各自的本化合物 1 至 120, 包括 50 份的聚氧乙烯烷基醚硫酸铵盐的 35 份白碳黑, 和 55 份水混合并磨成粉状得到各种化合物的制剂。

制剂实施例 6

首先, 将 0.5 份的各自的本化合物 1 至 120 分别溶于 10 份的二氯甲烷中, 将其与 89.5 份的 ISOPAR[®] M (异链烷烃; Exxon Chemical Co.) 混合, 得到各种化合物的油制剂。

制剂实施例 7

首先, 将 0.1 份的本化合物 1 至 120 和 49.9 份的 NEO-CHIOZOL (Chuo Kasei K.K) 装入气雾罐, 在气雾罐上安装气雾阀。然后, 用 25 份二甲基醚和 25 份 LPG 使气雾罐充满, 接着通过振荡并安装调节器, 得到油基气雾剂。

制剂实施例 8

首先, 将 0.6 份的各自的本化合物 1 至 120, 0.01 份的 BHT, 5 份的二甲苯, 3.39 份的除臭煤油, 和 1 份乳化剂 (Atmos 300; Atmos Chemical Co.) 混合形成溶液。然后, 将此溶液和 50 份蒸馏水填充入气雾罐, 在气雾罐上安装阀部分, 并填充 40 份的气雾推进剂 (LPG), 在减压条件下, 通过气雾罐中的阀可以得到水基的气雾剂。

下述试验实施例将证明化合物 (X) 作为杀虫剂组合物的活性成分是有用的。化合物 (X) 为表 1 中所示的化合物的序号来表示。

试验实施例 1 对褐飞虱 (*Nilaparvata Lugens*) 的杀虫剂试验

用水稀释根据制剂实施例 5 制备的化合物 11、12、16、27、30、31、32、33、34、37、40、41、42、47、49、52、56、58、59、60、63、64、65、67、69、71、75、79、87、88、89、90、98、100、102、105、106、108、109、110、114、115、116、117、118 和 119 的各种制剂, 使活性成分的浓度达到 500ppm, 制备各种化合物的试验液。

将 50g 的松软沃土 Bonsoru 2 (购自住友化学有限公司) 放入聚乙烯杯中, 并在聚乙烯杯中种植 10-15 粒水稻种子。然后使水稻植株生长至第 2 叶期并切成相同的 5cm 的高度。将上述为使用制备的供试液以 20ml/杯的速率使用到上述水稻植株。使喷雾到水稻植株的供试液干燥后, 将种有水稻植株的聚乙烯杯放置在大的聚乙烯杯中, 并将 30 只一龄褐飞虱幼虫自由放置在大杯中, 然后盖上大杯并放置在 25℃ 的温室中。释放褐飞虱幼虫的第 6 天, 检查在水稻植株上寄生的褐飞虱数目。

结果, 上述各种化合物的处理中, 在处理第 6 天后寄生害虫数不超过 3。

试验实施例 2 对褐飞虱 (*Nilaparvata Lugens*) 的杀虫剂试验

用水稀释根据制剂实施例 5 制备的化合物 11、12、16、41、45、47、49、52、54、58、68、69、71、75、87、90、105、106、108、109 和 110 的各种制剂, 使活性成分的浓度达到 45.5ppm, 制备各种化合物的试验液。

将 50g 的松软沃土 Bonsoru 2 (购自住友化学有限公司) 放入有五个 5mm 洞的聚乙烯杯中, 并在聚乙烯杯中种植 10-15 粒水稻种子。

然后使水稻植株生长至第 2 叶期, 并将种有水稻植株的聚乙烯杯放置在含有 55ml 供试液的大杯中, 供试液是如上所述制备的。将水稻植株放置在 25℃ 的温室中 6 天, 并切成相同的 5cm 的高度。将 30 只一龄褐飞虱幼虫自由放置在大杯中, 然后盖上大杯并放置在 25℃ 的温室中。释放褐飞虱幼虫的第 6 天, 检查在水稻植株上寄生的褐飞虱数目。

结果, 上述各种化合物的处理中, 在处理第 6 天后寄生害虫数不超过 3。

10 试验实施例 3 对褐飞虱(*Nilaparvata lugens*)的杀虫剂试验

用水稀释根据制剂实施例 1 制备的化合物 1、2、3、4、5、6、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、21、22、23、24、25、26、27、29、44、48、49、51、62、66、73、74、76 和 77 的各种制剂, 使活性成分的浓度达到 500ppm, 制备各种化合物的试验液。

15 将一束 3 至 4 子叶(3 至 5cm 高)的水稻浸渍在供试液中 1 分钟, 供试液如上述制备。处理水稻植株的供试液干燥后, 将用 1ml 水湿润的滤纸放置在聚乙烯杯的底部, 然后将水稻子叶束放置在纸上。将 30 只一龄褐飞虱幼虫自由放置在大杯中, 然后盖上大杯并放置在 25℃ 的温室中。释放褐飞虱幼虫的第 6 天, 检查在水稻植株上寄生的褐飞虱数目。

20 结果, 上述各种化合物的处理中, 在处理第 6 天后寄生害虫数不超过 3。

25 试验实施例 4 对十一星瓜叶甲(*Diabrotica undecimpunctata*)的杀虫剂试验

用水稀释根据制剂实施例 1 制备的化合物 1、2、3、4、5、9、10、11、12、16、19、21、22、23、24、26、66、74 和 76 的各种制剂, 使活性成分的浓度达到 50ppm, 制备各种化合物的试验液。

30 在直径 5cm 的聚乙烯杯的底部放置滤纸, 在滤纸上滴加 1ml 的如上述制备供试液。将一棵萌发的玉米种子和 30 至 50 粒十一星瓜叶甲卵放置在聚乙烯杯中的滤纸上, 然后盖上聚乙烯杯并放置在 25℃ 的室内。第 6 天后, 检查十一星瓜叶甲活幼虫存活数。

结果, 上述各种化合物的处理中, 在处理第 6 天后的存活害虫数为 0。

试验实施例 5 对家蝇 (*Musca domestica*) 的杀虫剂试验

5 用水稀释根据制剂实施例 5 制备的化合物 1、3、4、10、11、15、17、22、24、30、31、32、33、34、35、36、37、39、40、41、42、43、45、46、47、52、55、56、57、58、59、60、64、65、66、67、68、69、71、74、75、79、82、84、89、90、92、101、102、105、107、108、109、110、111、114、115 和 120 的各种制剂, 使活性成分的浓度达
10 到 500ppm, 制备各种化合物的试验液。

在直径 5.5cm 的聚乙烯杯的底部放置同样大小滤纸, 在滤纸上滴加 0.7ml 的如上述制备供试液, 并在其上放上 30mg 的蔗糖作为饵料。将 10 只家蝇雌成虫自由地放置在聚乙烯杯中, 然后盖上杯子。24 小时后, 检查活虫数确定死亡率。

15 结果, 在上述各种化合物的处理中, 出现的死亡率为 100%。

试验实施例 6 对德国小蠊的杀虫剂试验

用水稀释根据制剂实施例 5 制备的化合物 1、2、3、4、5、9、10、11、12、15、16、17、23、30、31、32、33、36、39、40、41、42、43、
20 46、47、52、55、56、57、58、59、60、64、68、69、74、79、84、89、102、109、110、114、119、120 和 121 的各种制剂, 使活性成分的浓度达到 500ppm, 制备各种化合物的试验液。

在直径 5.5cm 的聚乙烯杯的底部放置同样大小滤纸, 在滤纸上滴加 0.7ml 的如上述制备供试液, 并在其上放上 30mg 的蔗糖作为饵料。
25 将 2 只雄德国小蠊成虫自由地放置在聚乙烯杯中, 然后盖上杯子。6 天后, 检查活虫数确定死亡率。

结果, 在上述各种化合物的处理中, 出现的死亡率为 100%。

试验实施例 7 对尖音库蚊 (*Culex pipiens pallens*) 的杀虫剂 30 试验

用水稀释根据制剂实施例 5 制备的化合物 1、2、3、4、5、6、7、9、10、11、12、13、15、16、17、19、21、22、23、24、25、26、27、

28、29、30、31、32、33、34、35、36、37、38、39、40、41、42、
43、44、45、46、47、48、52、54、55、56、57、58、59、60、61、
63、64、65、66、67、68、69、70、71、74、75、76、78、79、80、
81、82、83、84、89、91、92、97、98、99、100、101、102、103、
5 104、105、106、107、108、109、110、111、112、113、115、116、
118 和 121 的各种制剂，使活性成分的浓度达到 500ppm，制备各种化
合物的试验液。

在 100ml 的离子交换水中，滴加 0.7ml 的如上述制备供试液(活
性成分的浓度为 3.5ppm)。将 20 只尖音库蚊末龄幼虫自由释放在溶液
10 中。1 天后，检查活虫数确定死亡率。

结果，在上述各种化合物的处理中，出现的死亡率为 100%。

工业实用性

本发明使有效地防治如昆虫、螨虫、和线虫的害虫成为可能。