



(12) 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 92115250.7

[51] Int.Cl⁵

C07D213 / 72

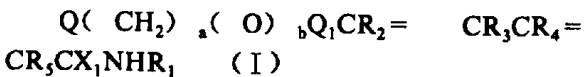
[43] 公开日 1993年9月15日

<p>[22]申请日 92.12.19</p> <p>[30]优先权 [32]91.12.19 [33]GB [31]9126955.5</p> <p>[71]申请人 鲁索-艾克勒夫公司 地址 法国巴黎</p> <p>[72]发明人 M·H·布拉克 R·J·布莱德 G·S·科克里尔 D·A·普尔曼</p>	<p>[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 代理人 王景朝</p> <p>C07D275 / 02 C07D277 / 02 C07D285 / 02 C07D211 / 56 C07D307 / 02 A01N 43 / 40 A01N 43 / 78 A01N 43 / 08 A01N 43 / 82 A61K 31 / 33</p> <p>说明书页数: 34 附图页数:</p>
---	--

[54]发明名称 杀虫剂

[57]摘要

描述了式(I)的杀虫活性化合物或其盐:

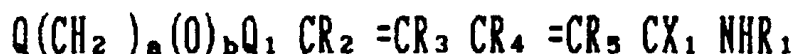


其中各基团定义同说明书中。并描述了制备它们的方法、用于制备过程中的中间体化合物、含有它们的杀虫组合物和它们的防治害虫的用途。

> 20 <

权 利 要 求 书

1、一种制备式 (I) 化合物或其盐的方法：



其中 Q 是任意取代的单环或稠合二环环系，其中至少一个环是芳香族的，或 Q 是二卤代乙烯基或基团 $R_6 C \equiv C-$ ，其中 R_6 是 C_{1-4} 烷基。

三 C_{1-4} 烷基甲硅烷基。卤素或氢：

Q_1 是被一个或多个选自 C_{1-3} 烷基、卤素、 C_{1-3} 卤代烷基、 C_{1-3} 炔基或氨基的基团任意取代的 1, 2-环丙基环；或 Q_1 是

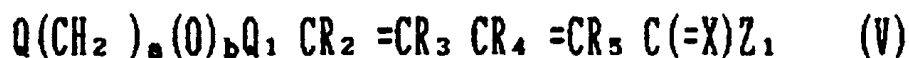
$(CH_2)_m$ ，其中 $m = 1 - 7$ ； $a = 0$ 或 1； $b = 0$ 或 1；

R_2 、 R_3 、 R_4 和 R_5 是相同的或不同的，至少一个是氢，其余的任意地选自氢、卤素、 C_{1-4} 烷基或 C_{1-4} 卤代烷基；

X_1 是氧或硫；

R_1 是杂芳香族或部分饱和的五或六元环系，其含有至少一个至高达四个的任意地选自氮、硫和氧的杂原子，或 R_1 是饱和的五或六元环系，其含有一个或两个任意地选自氮、氧或硫的杂原子，其包括：

a) 当 X_1 是氧时，下式的相应的酸或酸衍生物：



与胺 $H_2 NR_1$ 反应，其中 Q、a、b、 Q_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 和 R_1 如权利要求 1 中所定义，X 是氧， Z_1 是羟基， C_{1-6} 烷氧基，卤素或亚氨代磷酸酯， $(-P(O)(O-芳基)NH-芳基)$ ，其中芳基是 C_{6-10} 芳基)；或

b) 通过 Wittig 型反应形成式 (I) 化合物的 $CR_2 = CR_3 CR_4 = CR_5 C(=X_1)NHR_1$ 部分；

和通过本领域技术人员已知的方法随后将式 (I) 的一种化合物任意地转化成式 (I) 的另一种化合物。

2、权利要求 1 的方法，其中，在 a) 中，其中 Z_1 是羟基和 Q、 Q_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、a 和 b 如权利要求 1 所定义的式 (V) 的化合物通过其中 Z_1 是 C_{1-6} 烷氧基和 Q、 Q_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、a 和 b 如权利要求 1 的相应的酯水解制备。

3、权利要求 1 的方法，其中，其中 Z_1 是 C_{1-6} 烷氧基和 Q、 Q_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、a 和 b 如权利要求 1 所定义的式 (V) 的酯化合物由如下方法制备，其包括

i) 使式 (VI) 的化合物：

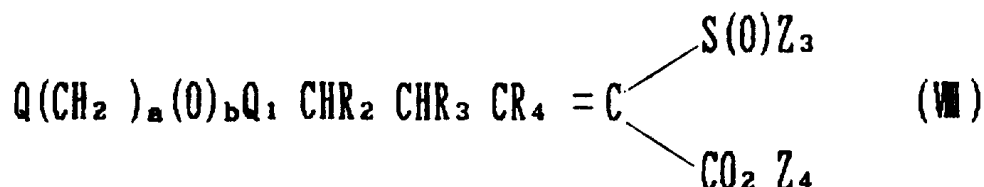


其中 R_3 、 R_4 、 R_5 和 Z_1 如上所定义， Z_2 代表 (芳基)₃ P、(芳基)₂ P (O) 或 (C_{1-4} 烷氧基)₂ P (O) 基团，与如下式 (VII) 化合物反应



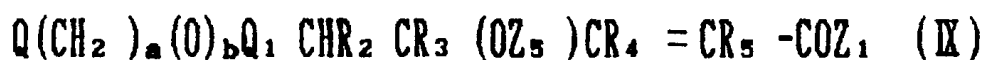
其中 Q、 Q_1 、 R_2 、a 和 b 如上文所定义；或

(ii) 通过重排和由下式的化合物脱除 $\text{HS}(\text{O})\text{Z}_3$ ：



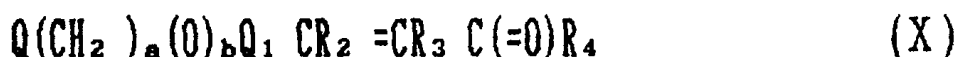
其中 Q、 Q_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 Z_1 、a 和 b 如上所定义， Z_3 是任何适合的基团，优选的是苯基。取代的苯基或 C_{1-4} 烷基；或

(iii) 从式 (IX) 化合物脱除 HOZ_5 ：



其中 Q、Q₁、R₂、R₃、R₄、R₅、Z₁、a 和 b 如上所定义，Z₅ 是氢或 C₁₋₄ 酰基；或

(iv) 使式 (X) 化合物：



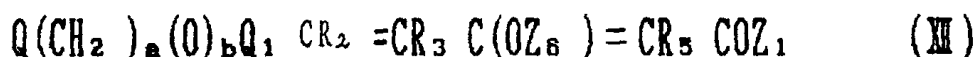
其中 Q、Q₁、R₂、R₃、R₄、a 和 b 如上所定义，与如下式

(XI) 化合物反应：



其中 R₅ 和 Z₁ 如上文所定义；或

(v) 使式 (XII) 的化合物：

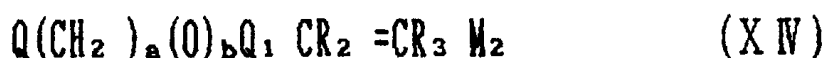


其中 Q、Q₁、R₂、R₃、R₅、Z₁、a 和 b 如上文所定义，Z₅ 是任何合适的基团，优选的是二烷基磷酸酯或三氟甲基磺酸酯基团，与如下式 (XIII) 的化合物反应：



其中 R₄ 如上文所定义，M 是金属，优选地是铜 (I) 或铜 (I) 与锂或镁相结合；或

(vi) 使式 (XIV) 的化合物：

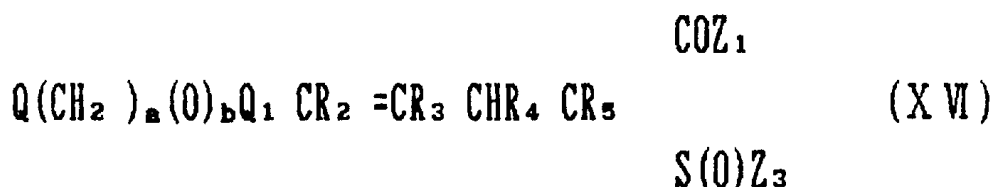


其中 Q、Q₁、R₂、R₃、a 和 b 如上文所定义，M₂ 是含甲硅烷基，优选的是三甲基甲硅烷基的基团，或含金属基团，优选的是含锆、锡、铅或铋的基团，更优选的是双(环戊二烯基)氯化锆，与下式 (XV) 的化合物反应：



其中 R₄、R₅ 和 Z₁ 如上文所定义，Y 是卤素或锡；或 (vii) 从

式 (XVI) 化合物脱除 $Z_3 S(O)H$:



其中 Q 、 Q_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 Z_1 、 a 、 b 和 Z_3 如上文所定义。

4、权利要求 1 的方法，其中在 b) 中，其中 Q 、 Q_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 a 、 b 、 R_1 和 X 如权利要求 1 中所定义的式 (I) 的化合物按如下方法制备，其包括：

(i) 使式 (XVII) 的化合物：



其中 Q 、 Q_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 a 和 b 如上文所定义，与下式 (XVIII) 的化合物反应：

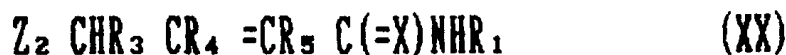


其中 R_1 、 X 和 R_5 如上文所定义， Z_2 代表 (芳基)₃P、(芳基)₂P(O) 或 (C₁₋₄ 烷氧基)₂P(O) 基团；或

(ii) 使式 (XIX) 的化合物：



其中 Q 、 Q_1 、 R_2 、 a 和 b 如上文所定义，与如下式 (XX) 的化合物反应：



其中 Z_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 X 和 R_1 如上文所定义，或

(iii) 使式 (XXI) 的化合物：



其中 Q、Q₁、R₂、R₃、R₅、Z₂、a 和 b 如上文所定义，与如下式 (XXII) 的化合物反应：



其中 R₅、X 和 R₁ 如上文所定义。

5、权利要求 1 至 4 的任一种方法，其中在式 (I) 化合物中，Q 是苯基、吡啶基、噻吩基、萘基、喹啉基、四氢萘基或 2,3-二氢化茛基团，每个被如下基团任意地取代：

- a) C₁₋₆ 烷基、C₁₋₆ 烷氧基或亚甲二氧基，每个被 1-5 个卤素原子任意地取代；或
- b) 卤素、氰基、硝基；或
- c) 基团 S(O)_nR₇，其中 n = 0、1 或 2，R₇ 是被 1 或多个卤素原子任意取代的 C₁₋₆ 烷基或 R₇ 是被 1 或 2 个 C₁₋₆ 烷基任意取代的氨基；
- d) 或基团 NR₈R₉，其中 R₈ 和 R₉ 任意地选自氢、C₁₋₆ 烷基或基团 COR₁₂，其中 R₁₂ 是 C₁₋₆ 烷基或 C₁₋₆ 烷氧基。

6、权利要求 1-5 的任何一种方法，其中，在式 (I) 的化合物，R₁ 是吡啶、咪唑、吡喃、噻吩、吡咯、吡啶、咪唑、噻唑、噁唑、异噻唑、异噻唑、三唑、嘧啶、吗啉或四氢吡喃基团，每个被 1-5 个选自如下基团的取代基任意地取代：每个被 1-5 个卤素原子任意取代的 C₁₋₄ 烷基和 C₁₋₄ 烷氧基；卤素、氰基、C₁₋₃ 炔基、C₁₋₃ 烯基、硝基、基团 S(O)_nR₇，其中 n = 0, 1 或 2，R₇ 是被 1-5 个卤素任意取代的 C₁₋₄ 烷基、基团 NR₈R₉，其中 R₈ 和 R₉ 任意地选自氢或 C₁₋₄ 烷基、基团 =X₂，其中 X₂ = O, S 或 NR₁₀ (其中 R₁₀ 选自氢、C₁₋₄ 烷基、C₁₋₄ 烷氧基，和 COR₁₁，其

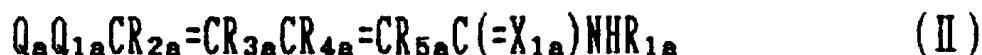
中 R_{11} 是 C_{1-4} 烷基)。

7、权利要求 1-6 的任何一种方法，其中在式 (I) 的化合物中，相互之间任意地， R_2 代表氢； R_3 代表氢或氟； R_5 代表氢或氟；和 R_4 代表氢或 C_{1-4} 烷基。

8、权利要求 1-7 的任何一种的方法，其中，在式 (I) 的化合物中， Q_1 是 1, 2-环丙基，其在 2-和 3-位上是未取代的，在 1-位是未取代的或被氟或氯取代的； $b = 0$ ； $a = 0$ 。

9、权利要求 1-7 的任何一种的方法，其中，在式 (I) 的化合物中， Q_1 是基团 $(CH_2)_m$ ； $b = 1$ ；在 $a = 1$ 时， $m = 6$ 或当 $a = 0$ 时， $m = 7$ 。

10、权利要求 1-7 的任何一种的方法，其中式 (I) 化合物是式 (II) 的化合物：



其中 Q_a 是任意取代的苯基或吡啶基，或任意取代的稠合二环环系，其至少一个环是芳香环，并含有 0 或 1 个氮原子或 0 或 1 个硫原子；

Q_{1a} 是被一个或多个选自 C_{1-3} 烷基、卤素或 C_{1-3} 卤代烷基的基团任意取代的 1, 2-环丙基环，

R_{2a} 、 R_{3a} 、 R_{4a} 和 R_{5a} 是相同或不同的，并且至少一个是氢，其余的任意地选自氢、卤素、 C_{1-4} 烷基和 C_{1-4} 卤代烷基；

X_{1a} 是氧或硫；

和 R_{1a} 与权利要求 1 中的 R_1 的定义相同。

11、权利要求 10 的方法，其中，在式 (II) 化合物中， Q_a 是苯基、吡啶基或萘基，每个被如下基团任意地取代：

a) C_{1-6} 烷基、 C_{1-6} 烷氧基或亚甲二氧基，每个被一个或多

个卤素原子任意地取代；或

b) 卤素、氰基、硝基；或

c) 基团 $S(O)_nR_{7a}$ ，其中 $n = 0, 1$ 或 2 ， R_{7a} 是被卤素任意取代的 C_{1-6} 烷基。

12、权利要求 10 或 11 的方法，其中，式 (II) 化合物是式 (III) 化合物：



其中 Q_a 如权利要求 10 或 11 中所定义， Q_{1a} 、 R_{4a} 、和 R_{1a} 如权利要求 10 中所定义。

13、权利要求 1-4 的任何一种方法，其中，式

(I) 化合物是式 (IV) 化合物：



其中 Q 、 Q_1 、 R_4 和 R_1 如权利要求 1 中所定义。

14、权利要求 13 的方法，其中，在式 (IV) 化合物中， Q 是取代的苯基； Q_1 是反式 1, 2-环丙基环，其中环丙基环的 2-位是未取代的或被氟或氯取代； R_4 是甲基或氢； R_3 和 R_5 任意地是氢或氟；和 R_1 如权利要求 1 中所定义。

15、权利要求 1-4 的任何一种制备选自如下化合物或其盐的式 (I) 化合物的方法：

(+)-(2E, 4E)-N-(2-氟-3-吡啶基)-5-[C-2-(3,4-二溴苯基)-r-1-氟环丙基]戊-2,4-二烯酰胺

(+)-(2E, 4E)-N-(3-吡啶基)-5-[C-2-(3,4-二溴苯基)-r-1-氟环丙基]-3-甲基戊-2,4-二烯酰胺

(+)-(2E, 4E)-N-(2-吡啶基)-5-[C-2-(3,4-二溴苯基)-r-1-氟环

丙基]-3-甲基戊-2,4-二烯酰胺
 (+)-(2E/Z, 4E)-N-(4-吡啶基)-5-[C-2-(3,4-二溴苯基)-r-1-氟
 环丙基]-3-甲基戊-2,4-二烯酰胺 (2E:2Z=9,1)
 (+)-(2E, 4E)-N-(2-氯-3-吡啶基)-5-[C-2-(3,4-二溴苯基)-r-1
 -氟环丙基]-3-甲基戊-2,4-二烯酰胺
 (+)-(2E, 4E)-N-(3-甲基-2-吡啶基)-5-[C-2-(3,4-二溴苯基)-r
 -1-氟环丙基]戊-2,4-二烯酰胺
 (+)-(2E, 4E)-N-(2-噻唑基)-5-[C-2-(3,4-二溴苯基)-r-1-氟环
 丙基]戊-2,4-二烯酰胺
 (+)-(2E, 4E)-N-(5-甲基异噻唑-3-基)-5-[C-2-(3,4-二溴苯基)
 -r-1-氟环丙基]戊-2,4-二烯酰胺
 (+)-(2E, 4E)-N-(1,3,4-噻二唑-2-基)-5-[C-2-(3,4-二溴苯基)
 -r-1-氟环丙基]戊-2,4-二烯酰胺
 (+)-(2E, 4E)-N-(4-噻啶基)-5-[C-2-(3,4-二溴苯基)-r-1-氟环
 丙基]戊-2,4-二烯酰胺
 (+)-(2E, 4E)-N-(3-吡啶基)-5-[C-2-(3,4-二溴苯基)-r-1-氟环
 丙基]戊-2,4-二烯酰胺
 (+)-(2E, 4E)-N-(4-三氟甲基-1,3-噻唑基)-5-[C-2-(3,4-二溴
 苯基)-r-1-氟环丙基]戊-2,4-二烯酰胺
 (+)-(2E, 4E)-N-2-(4-三氟甲基-5-氯-1,3-噻唑基)-5-[C-2-
 (3,4-二溴苯基)-r-1-氟环丙基]戊-2,4-二烯酰胺
 (+)-(2E/Z, 4E)-N-噁啶子基-5-[C-2-(3,4-二溴苯基)-r-1-氟环
 丙基]-3-甲基戊-2,4-二烯酰胺
 (2E:2Z = 9:1)

(+)-(2E, 4E)-N-嘧啶子基-5-[C-2-(3,4-二溴苯基)-r-1-氟环丙基]戊-2,4-二烯酰胺

(+)-(2E, 4E)-N-(2,6-二甲基嘧啶子基)-5-[C-2-(3,4-二溴苯基)-r-1-氟环丙基]戊-2,4-二烯酰胺

(+)-(2E, 4E)-N-吗啉代-5-[C-2-(3,4-二溴苯基)-r-1-氟环丙基]戊-2,4-二烯酰胺

(+)-(2E, 4E)-N-(全氢吡啶因-1-基)-5-[C-2-(3,4-二溴苯基)-r-1-氟环丙基]戊-2,4-二烯酰胺

(+)-(2E, 4E)-N-(2-氧代四氢呋喃-3-基)-5-[C-2-(3,4-二溴苯基)-r-1-氟环丙基]戊-2,4-二烯酰胺

16、制备杀虫组合物的方法，其包括将如权利要求1和5至15的任何之一所定义的式(I)的化合物与一种或多种载体、稀释剂或赋形剂相混合。

17、制备增效的杀虫组合物的方法，其包括如权利要求1和5至15的任何之一所定义的式(I)化合物、用于式(I)化合物的增效剂和一种或多种载体、稀释剂和赋形剂。

18、制备如权利要求1和5至15的任何之一所定义的一种或多种式(I)化合物和其它杀虫化合物的混合物的方法。

19、控制害虫的方法，其包括向害虫或受害虫蔓延的环境施用有效量的根据权利要求1和5至15的任何之一的化合物或根据权利要求16至18的任何之一的组合物或混合物。

20、将权利要求1和5至15的任何之一中所要求保护的式(I)化合物或权利要求16至18的任何之一中所要求保护的组合物或混合物用于人体或动物体的实际治疗。

2 1、如本文特定描述的权利要求 1 至 1 5 的其中之一中所要求保护的式 (I) 化合物。

2 2、如本文在任何一个实施例中特定描述的权利要求 1 至 1 5 的其中之一中所要求保护的式 (I) 化合物。

2 3、基本上如本文所描述的权利要求 1 6 至 1 8 的其中之一中所要求保护的组合物或混合物。

2 4、本文描述的一切新化合物、方法、组合物、方法和用途。

杀 虫 剂

本发明涉及杀虫剂化合物、它们的制备方法、含有它们的组合物和它们的治理虫害的用途。

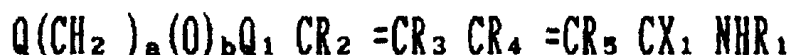
含有 1 至至少 10 个碳原子并任意地含有至少一个氧原子或附加亚甲基的亚甲基链的不饱和酰胺是已知的具有不同终止基团的杀虫剂，所述终止基团在其范围内包括任意地取代的苯基（欧洲申请 No. 228222、194764、225011，日本申请 No. 57-212150，Meisters 和 Wailes: Aust. J. Chem. 1966, 19, 1251, Vig 等人: J. Ind. Chem. Soc. 1974, 51(9), 817）或吡啶基（欧洲申请 269457）或稠合二环环系（欧洲申请 No. 143593, 228853）、二卤代乙烯基或任意取代乙炔基（欧洲申请 228222）。

EP 369762A 披露了连接二烯单元和终止基团的环烷基填隙基团。

H.O. Huisman 等人的 Rev. trav. chim. 77, 97-102, (1958) 披露了一组作为杀虫剂的 5 - (2, 6, 6 - 三甲基环己烯基) - 2, 4 - 戊二烯酰胺。

现在我们惊奇地发现，某些新的不饱和 N-杂环酰胺作为杀虫剂比其中酰胺基是无环基团的酰胺具有改善的性能。

因此，本发明提供式 (I) 的化合物或其盐：



其中 Q 是任意取代的单环或稠合二环环系，其中，至少一个环是芳环，或 Q 是二卤代乙烯基或基团 $R_6 C \equiv C -$ ，其中 R_6 是 C_{1-4} 烷基、三 C_{1-4} 烷基甲硅烷基、卤素或氢。

Q_1 是被一个或多个选自 C_{1-3} 烷基、卤素、 C_{1-3} 卤代烷基、 C_{1-3} 炔基或氰基的基团任意取代的 1, 2-环丙基环；或 Q_1 是 $(CH_2)_m$ ，其中 $m = 1 - 7$ ； $a = 0$ 或 1； $b = 0$ 或 1；

R_2 、 R_3 、 R_4 和 R_5 是相同的或不同的，至少一个是氢，其余的是任意地选自氢、卤素、 C_{1-4} 烷基或 C_{1-4} 卤代烷基；

X_1 是氧或硫；

R_1 是杂芳香族或部分饱和的五或六元环系，其含有至少一个至高达四个的任意地选自氮、硫和氧的杂原子，或 R_1 是饱和的五或六元环系，其含有一或两个任意地选自氮、氧和硫的杂原子。

R_1 被如下的 1 至 5 个取代基任意地取代： C_{1-4} 烷基、 C_{1-4} 烷氧基（每个任意地被 1 至 5 个卤素原子取代）；卤素、氰基、 C_{1-3} 炔基、 C_{1-3} 烯基、硝基、基团 $S(O)_nR_7$ ，其中 $n = 0, 1$ 或 2，并且 R_7 是被 1 - 5 个卤素任意取代的 C_{1-4} 烷基、基团 NR_8R_9 ，其中 R_8 和 R_9 任意地选自氢或 C_{1-4} 烷基、基团 $=X_2$ ，其中 $X_2 = O, S$ 或 NR_{10} ，其中 R_{10} 选自氢、 C_{1-4} 烷基、 C_{1-4} 烷氧基，和 COR_{11} ，其中 R_{11} 是 C_{1-4} 烷基。

适合的 R_1 是任意取代的吡啶、咪唑、吡喃、噻吩、吡咯、吡唑、咪唑、噻唑、噁唑、异噁唑、异噻唑、三唑、嘧啶、吗啉、四氢吡喃。

环 R_1 上的合适的取代基为 C_{1-4} 烷基、卤素或被 1 - 5 个卤素取代的 C_{1-4} 烷基。优选的取代基是甲基、乙基、氯、氟或三氟甲基。

当 Q 是环系时，适合的取代基包括 C_{1-6} 烃基、 C_{1-6} 烷氧基或亚甲二氧基（每个任意地被 1 - 5 个卤素取代）卤素、氰基、硝基，或取代基是基团 $S(O)_nR_7$ ，其中 $n = 0, 1$ 或 2， R_7 是被一个或多个卤素任意取代的 C_{1-6} 烷基，或 R_7 是被一个或二个 C_{1-6} 烷基

任意取代的氨基，或取代基是基团 NR_8R_9 ，其中 R_8 和 R_9 任意地选自氢、 C_{1-6} 烷基或基团 COR_{12} ，其中 R_{12} 是 C_{1-6} 烷基或 C_{1-6} 烷氧基。

合适的 Q 是含有 5 至 10 个碳原子并含有至多 3 个选自 N，O 或 S 的杂原子的环系，其余碳原子如上所述任意地被取代。

合适的 Q 是含有至多 3 个选自 N、O 或 S 的杂原子的苯基、吡啶基、萘基或稠合二环环系，每个环系如上所述任意地被取代。

优选的 Q 是单环芳环或至少一个环是芳环的稠合二环环系，并含有 0 或 1 个氮原子与或 0 或 1 个硫原子。

当 Q 是单环芳环时，其应是苯基、吡啶基、噻吩基，优选的是苯基。当 Q 是二环环系时，其优选的是萘基、喹啉基、四氢萘基或 2, 3-二氢化茛基。

Q 环系通常含有至多 3 个取代基，其是适当地未取代的或被一、二至三个取代基，如卤素或 C_{1-5} 卤代烷基，如三氟甲基取代。Q 环系的取代情况取决于该环系的性质，但当 Q 是六元环时优选地是在 3、4 或 5 位上。适合的 R_2 、 R_3 、 R_4 和 R_5 选自氢、甲基或氟。合适的双键立体化学是 (E)。当 R_3 或 R_5 是氟时，则连接 R_3 或 R_5 的双键的立体化学应是 (Z)。

优选的 R_2 是氢， R_3 是氢或氟， R_5 是氢或氟， R_4 是氢或 C_{1-4} 烷基，最优选地为甲基。

优选的 Q_1 是 1, 2-环丙基或基团 $(\text{CH}_2)_m$ 。

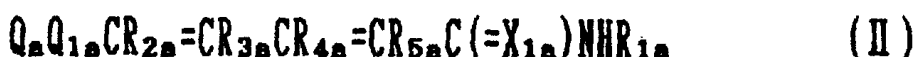
优选地当 Q_1 是 1, 2-环丙基环， $b = 0$ ； $a = 0$ 。

优选地是链中的环丙基的立体异构构型使得基团 Q 和碳侧链与环相连得到反式几何体。环丙基环的 3 位上优选地是未取代的。环丙基

环的 1 和 2 位上的合适的取代基包括氟、氯、甲基或三氟甲基。2 位优选地是未取代的，而 1 位是未取代的或被氟或氯取代。

当 Q_1 是 $(CH_2)_m$ 和 $b = 1$ 时，在 $a = 1$ 时 m 值优选地是 6，在 $a = 0$ 时， m 优选地是 7。

式 (I) 的一组合适的化合物是式 (II) 的化合物或其盐：



其中 Q_n 是任意取代的苯基或吡啶基，或任意取代的稠合二环环系，其中至少一个环是芳环，并含有 0 或 1 个氮原子或 0 或 1 个硫原子。

Q_{1n} 是被 1 个或多个选自 C_{1-3} 烷基、卤素或 C_{1-3} 卤代烷基的基团任意取代的 1, 2-环丙基环； R_{2n} 、 R_{3n} 、 R_{4n} 和 R_{5n} 是相同的或不同的，并且至少一个是氢，其余的任意地选自氢、卤素、 C_{1-4} 烷基和 C_{1-4} 卤代烷基， X_{1n} 是氧或硫； R_{1n} 如上文 R_1 的定义。

当 Q_n 包括一个芳环时，适当的取代基包括一个或多个选自卤素、氟基、硝基、 C_{1-6} 烷基、 C_{1-6} 烷氧基和亚甲二氧基（每个任意地被 1 个或多个卤素任意地取代）的基团，或取代基是基团 $S(O)_n R_{7n}$ ，其中 n 是 0、1 或 2，和 R_{7n} 是被卤素任意取代的 C_{1-6} 烷基。

优选的 Q_n 是取代的苯基、萘基或吡啶基。

合适的 R_{2n} 、 R_{3n} 、 R_{4n} 和 R_{5n} 选自氢、甲基或氟。

R_{1n} 如上文所定义。

式 (II) 的一组优选化合物是式 (III) 的化合物：



其中 Q_n 、 Q_{1n} 、 R_{4n} 和 R_{1n} 如上文所述。

本发明的一组优选的化合物包括式 (IV) 的化合物：



其中 Q、Q₁、R₄ 和 R₁ 如上文所述。

式 (IV) 的优选化合物包括如下化合物，其中 Q 是取代的苯基，Q₁ 是反式 1, 2-环丙基环 (其中环丙基环的 2 位是未取代的或被氟或氯取代)，R₄ 是甲基或氢，R₃ 和 R₅ 是氢或氟，以及 R₁ 如上文所定义。

术语卤素指的是氟、氯、溴和碘。

术语烃基指的是烷基、烯基、炔基、芳烷基，其含有被烷基、烯基或炔基任意取代的环烷基或烯基；和被环烷基和烯基取代的烷基或烯基，和苯基。

本发明的化合物的盐通常是酸加合盐，该盐可由无机或有机或环烷基酸形成。优选的盐包括由如下的酸形成的盐：盐酸、氢溴酸、硫酸、柠檬酸、硝酸、酒石酸、磷酸、乳酸、苯甲酸、谷氨酸、天冬氨酸、丙酮酸、乙酸、琥珀酸、富马酸、马来酸、草酰乙酸、羟基萘酸、羟乙磺酸、硬脂酸、甲磺酸、乙磺酸、苯磺酸、甲苯-对磺酸、乳糖酸、葡萄糖醛酸、硫氰酸、丙酸、embonic、萘甲酸和高氯酸。

式 (I) 的化合物可以许多立体异构形式存在，本发明同时包括了单个的几何体和立体异构体和它们的混合物。本发明还包括了含有放射性同位素的式 (I) 化合物，尤其是其中 1-3 个氢原子被氟取代或一个或多个碳原子被 ¹⁴C 取代的化合物。

另一方面，本发明提供了制备如上定义的式 (I) 化合物的方法，其包括：

a) 当 X₁ 是氧时，相应的酸或酸衍生物

$Q(CH_2)_a(O)_bQ_1CR_2=CR_3CR_4=CR_5C(=X)Z_1$ 与胺 H₂NR₁ 的反应，其中 Q、a、b、Q₁、R₂、R₃、R₄、R₅ 和 R₁

如上文所定义，X是氧和Z₁是羟基、C₁₋₆烷氧基、卤素或亚氨代磷酸酯(-P(O)(O-芳基)NH-芳基，其中芳基是C₆₋₁₀芳基)；或

b) 通过 Wittig 型反应生成 CR₂=CR₃ CR₄=CR₅ C(=X₁)NHR₁ 部分；

和通过本领域技术人员已知的方法随后将式(I)的一种化合物任意地转化为式(I)的另一种化合物。

过程(a)通常在非极端温度，例如-25-150℃和在无水非质子传递溶剂，如醚、二氯甲烷、甲苯或苯中进行。精确的条件将取决于基团Z₁的性质，例如当Z₁是烷氧基时，反应便利地在高温，即50-125℃，便利地在回流加热下，优选地在一种与胺H₂NR₁生成络合物的三烷基铅化合物，如三甲基铅存在下进行。当Z₁是卤素或亚氨代磷酸酯基团时，反应在-20℃-30℃，优选地在叔胺，如三乙胺或吡啶存在下便利地进行。

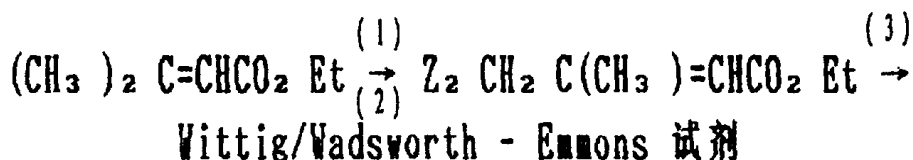
如果酸衍生物是一种酸卤化物，例如酸氯化物，则其可由相应的酸通过与适合的试剂，如草酰氯或亚磺酰氯反应得到，如果Z₁是亚氨代磷酸酯基团时，其可由(PhO)P(O)NHPhCl(其中Ph是苯基)生成。酸Q(CH₂)_a(O)_bQ₁ CR₂=CR₃ CR₄=CR₅ COZ₁或该化合物中的酸官能团可由相应的酯水解制备。

酯可以通过许多其它途径制备，例如：

(i) 一种常规的 Wittig 或 Wadsworth - Emmons 反应，用例如醛和乙氧羰基亚甲基三苯正膦或三乙基磷酰基巴豆酸酯或三乙基磷酰基巴豆酸 3-甲基酯的阴离子。后一反应将生成异构混合物，例如取代的二烯酸酯的(Z)和(E)混合物，该混合物可按上述

方式反应，生成的酰胺混合物通过色谱法或其它常规技术分离。

Wittig 型试剂可由如下途径或其改进的途径生产：



其中 $\text{Z}_2 = (\text{芳基})_3 \text{P}$ 、 $(\text{芳基})_2 \text{P}(\text{O})$ 或 $(\text{C}_{1-4} \text{烷氧基})_2 \text{P}(\text{O})$ ，其中芳基优选地是苯基，烷氧基优选地是乙氧基。

(1) N-溴代琥珀酰亚胺

(2) 如， $(\text{EtO})_3 \text{P}$ 或 $(\text{Ph})_3 \text{P}$

(3) 该反应通常在碱，如，二异丙基氨基化锂、丁基锂、醇钠或氢化钠存在下进行。

(ii) 通过重排和由如下化合物消除 $\text{HS}(\rightarrow \text{O})\text{Z}_3$ ：



其中 Q、 Q_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 如上文所定义， Z_3 是任何合适的基团，如苯基、取代的苯基，诸如 4-氯苯基，或 C_{1-4} 烷基，例如甲基， Z_1 如上文所定义，优选的是 C_{1-4} 烷氧基，如甲氧基或乙氧基。

如上化合物可通过化合物 $\text{Q}(\text{CH}_2)_a(\text{O})_b\text{Q}_1 \text{CHR}_2 \text{-CHR}_3 \text{CR}_4 \text{O}$ 与化合物 $\text{Z}_3 \text{S}(\text{O})\text{CH}_2 \text{COZ}_1$ 的反应得到。

(iii) 通过由化合物 $\text{Q}(\text{CH}_2)_a(\text{O})_b\text{Q}_1 \text{CHR}_2 \text{CR}_3 (\text{OZ}_5) \text{CR}_4 = \text{CR}_5 \text{-COZ}_1$

消除 HOZ_5 ，其中 Q、a、b、 Q_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 和 Z_1 如上文所定义， Z_5 是氢或 C_{1-4} 酰基，如乙酰基，该反

应优选地在芳烃溶剂中进行，便利地存在一种铂催化剂和碱，如双-三甲基甲硅烷基乙酰胺。

上述化合物可通过合适的醛与合适的亚磺酰化合物反应，随后酰基化而得到。

(iv) 式 $Q(CH_2)_a(O)_bQ_1 CR_2 = CR_3 C(=O)R_4$ 的化合物与式

$Me_3 SiCHR_5 COZ_1$ 的化合物反应，其中 Q 、 a 、 b 、 R_2 至 R_5 、 Q_1 和 Z_1 如上文所定义。

该过程在无水溶剂，如四氢呋喃，在不存在氧的条件下并在碱，如环己基异丙基氯化锂的存在下进行。

(v) 式 $Q(CH_2)_a(O)_bQ_1 CR_2 = CR_3 C(OZ_5) = CR_5 COZ_1$ 的化合物与式 $R_4 M_1$ 的化合物反应，其中 Q 、 a 、 b 、 Q_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 和 Z_1 如上文所定义， Z_5 是适当的基团，如二烷基磷酸酯或三氟甲磺酸酯， M_1 是金属，如铜 (I) 或铜 (I) 与锂或镁相结合。

该过程可在低温、在无水醚溶剂，如乙醚、甲硫醚或四氢呋喃中、在不存在氧的条件下进行。

(vi) 式 $Q(CH_2)_a(O)_bQ_1 CR_2 = CR_3 M_2$ 的化合物与式为

$YCR_4 = CR_5 COZ_1$ 的化合物反应，其中 Q 、 a 、 b 、 Q_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 和 Z_1 如上文所定义， Y 是卤素或锡， M_2 是含甲硅烷基或金属的基团，如三甲基甲硅烷基，或含锆、锡、铝或锌的基团，如双(环戊二烯基)氯化锆基团。该过程通常在非极端温度，即 $0 - 100^\circ C$ 和便利地在室温下，在非水醚溶剂，如四氢呋喃中，在钯 (0) 催化剂存在下 (如双(三苯膦)钯) 并在氮或氩的惰性气氛下进行。

(vii) 从式 $Q(CH_2)_a(O)_bQ_1 CR_2 =CR_3 CHR_4 CR_5 COZ_1$ 脱除 $S(\rightarrow O)Z_3$

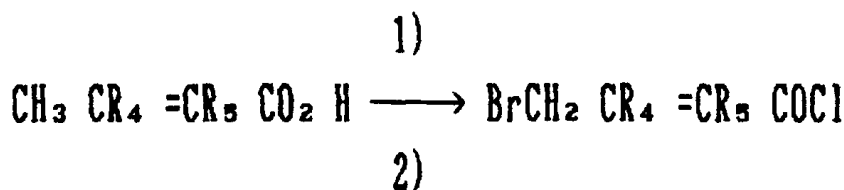
$Z_3 S(\rightarrow O)H$, 其中 Q 、 a 、 b 、 Q_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 Z_3 和 Z_1 如上文所定义。

上述化合物可通过化合物 $QQ_1 CHR_2 CR_3 =CHR_4$ 与 $Z_3 S(O)CH_2 COZ_1$ 反应得到。

过程 (b) 可通过使醛或酮基连接在酰胺/硫酰胺端基或连接在式 (I) 的 QQ_1 片段上, 随后使其与合适的膦内盐反应来进行。即, $Q(CH_2)_a(O)_bQ_1 (CR_2 =CR_3)COR_4 + Z_2 CHR_5 \cdot C(=X)NHR_1$ 或 $Q(CH_2)_a(O)_bQ_1 COR_2 + Z_2 CHR_3 \cdot CR_4 =CR_5 \cdot C(=X)NHR_1$ 或 $Q(CH_2)_a(O)_bQ_1 (CR_2 =CR_3)CHR_5 Z_2 + R_5 CO \cdot C(=X)NH \cdot R_1$ 其中 Q 、 a 、 b 、 Q_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_1 、 X 和 Z_2 如上文所定义。

过程 (b) 在如下条件下进行, 在无水惰性溶剂, 例如醚, 如四氢呋喃或醇, 如甲醇, 任意地在碱存在下, 优选在不存在氧, 例如在氮气氛下, 以及在低温 ($-60^\circ - 20^\circ C$)。膦内盐可通过其前体与碱, 如二异丙基氨基化锂、丁基锂、醇钠、氢化钠、碳酸钾或钠反应由上述的前体得到。式 (I) 的化合物 (其中 X 是硫) 在 Z_2 为基团 $(C_{1-4} \text{ 烷氧基})_2 P=O$ 时优选地由过程 (b) 制备。

$Z_2 CHR_3 CR_4 =CR_5 (C=X_1)NHR$ 的前体根据如下途径或其改进制备, 当 $X_1 = \text{氧}$ 时,



3)

4)



1) N-溴琥珀酰亚胺

2) 亚磺酰氯

3) $\text{NH}_2 \text{R}_1$

4) 当 $\text{Z}_2 = (\text{oEt})_2 \text{P}(\text{O})-$ 时, $(\text{EtO})_3 \text{P}$

当 X_1 是硫, $\text{Z}_2 \text{CHR}_5 (\text{C}=\text{S})\text{NHR}_1$ 的前体由自 $\text{Z}_2 \text{CH}_2 \text{R}_5$ 得到的阴离子与 $\text{R}_1 \text{NCS}$ 反应制备。

当 X_1 是氧时, $\text{Z}_2 \text{CHR}_5 (\text{C}=\text{O})\text{NHR}_1$ 的前体通过 $\text{Ph}_3 \text{P}$ 或 $\text{P}(\text{OEt})_3$ 与 $\text{ClCHR}_5 (\text{CO})\text{NHR}_1$ 的反应制备。

醛中间体 $\text{Q}(\text{CH}_2)_a(\text{O})_b\text{Q}_1 \text{CR}_2 = \text{O}$ 可由酮缩醇、烯醇醚或醛缩醇在溶剂, 如丙酮-水中酸解而制备, 或通过用, 例如氯铬酸吡啶鎓、重铬酸吡啶鎓或草酰氯-二甲基亚砷在溶剂, 如二氯甲烷中氧化合适的醇而制备。醛还可通过用试剂, 如在己烷中的氢化二异丁基铝还原合适的腈而制备。

本发明的中间体构成本发明的另一个方面, 可采用除上述以外的标准方法合适地制备。

式 (I) 的化合物可用于害虫, 如节肢动物, 例如昆虫和螨虫, 和蠕虫, 即线虫的控制。因此, 本发明提供了一种控制节肢动物和/或蠕虫的方法, 其包括向节肢动物和/或蠕虫或其环境施用节肢动物有效量的式 (I) 的化合物。本发明还提供了控制和/或消灭动物 (包括人) 和/或植物 (包括树) 和/或贮存产品的节肢动物和/或蠕虫的蔓延, 其包括向动物或场所施用有效量的式 (I) 的化合物。本发明还进一步提供了用于人体和兽医学、公共健康控制和农业以控

制节肢动物和/或蠕虫虫害的式(I)的化合物。

式(I)化合物在田地、饲料、农场、暖房、果园和葡萄园作物, 观赏植物和种植园和森林树木的防护是尤其有优值的, 所述作物为, 例如, 谷物(如玉米、小麦、水稻、高粱)、棉花、烟草、蔬菜和生菜(如豆、油菜作物、胡芦、莴苣、洋葱、西红柿和胡椒)、农田作物(如马铃薯、甜菜、花生、大豆、油菜)甘蔗、草地和饲料(如玉米、高粱、苜蓿)、种植物(如茶叶、咖啡、可可、香蕉、油棕榈、椰子、橡胶、调味品)、果园和丛树(如石头和种子果实、柠檬、猕猴桃、鳄梨、芒果、橄榄和胡桃)、葡萄园、温室中的和花园和公园中的观赏植物、花和灌木、森林、农场和苗圃中的森林树木(落叶性的和常青树的)。

它们对于保护木材(生长的、砍伐的、转化的、贮存的或结构的)免于叶蜂(如树蜂(Urocerus))或甲虫(如棘径小蠹科、长小蠹科、红萤科、长蠹科、天牛、窃蠹科)的侵袭是有价值的。

它们可用于保护贮存的产品, 如谷物、水果、坚果、调味品和烟草, 无论完整的、粉磨的或合成为产品免于蠹、甲虫和螨类的侵袭。同样受保护的是天然或转变形式的贮存的动物产品, 例如皮、毛、羊毛和羽毛(如作为地毯或纺织品)可免于蠹和甲虫侵袭; 还保护贮存的肉和鱼免于甲虫、螨类和苍蝇的侵袭。

通式(I)的化合物在控制节肢动物或蠕虫方面有价值, 节肢动物或蠕虫在人体和家畜, 例如上文提到的那些中是有害的, 或传播或作为疾病的受菌体, 式(I)化合物尤其用于控制扁虱、螨虫、寄生虫、跳蚤、蟻和虱、损害和蛆病飞虫。

式(I)的化合物可通过施用化合物本身或已知方式的稀释形式

用于这些用途，上述方式包括浸液、喷射液、烟雾、漆、泡沫、粉剂、粉末、含水悬浮液、糊剂、凝胶、乳剂、香波、滑膏、可燃固体、挥发垫子、可燃圈、引诱物、食品添加剂、可湿粉末、颗粒、气溶胶、乳化浓缩物、油状悬浮液、油溶液、加压罐、浸渍物、浇灌制剂或其它本领域技术人员熟知的其他标准制剂。浸液浓缩液本身不使用，但用水稀释，动物浸在含有浸洗液的浸洗槽中。喷射液可用手或通过喷射沟或拱顶施用。动物、土壤、植物或所处理的表面可通过用高体积施用喷射液而饱和或通过少量或超低体积施用喷射液表面涂复。含水悬浮液可以如喷射液或浸液的相同方式施用。粉剂可通过粉末施用器洒药，或者，在动物的情况下，放入连在树或摩擦棒的穿孔的袋中。糊剂、香波和油膏可手工施用或通过惰性物质的表面起作用，以致动物对其摩擦并将这些物质转移到它们的皮肤上。浇灌制剂作为小体积液体单元分散在动物的背部，以致所有或大多数液体保留在动物上。

式(I)的化合物可作为易于用于动物、植物或表面的制剂或作为在使用前需要稀释的制剂制备，但两种类型的制剂都包括式(I)化合物与一种或多种载体或稀释剂的直接混合物。载体可以是液体、固体或气体，或由这些物质的混合物组成，并且式(I)化合物根据制剂是否需要进一步稀释以0.025至99% W/V的浓度存在。

粉剂、粉末和颗粒和其他固体制剂包括式(I)化合物与粉状固体惰性载体，如合适的粘土、高岭土、膨润土、活性白土、吸附剂炭黑、滑石、云母、白垩、石膏、磷酸三钙、粉状软木、硅酸镁、植物载体、淀粉和硅藻土的直接混合物。该固体制剂通常通过用挥发性溶剂中的式(I)化合物的溶液浸渍固体稀释剂，蒸发溶剂和如果需要的话粉碎产物以得到粉末，和如果需要，造粒、压实或把产物放于胶

囊中而制备。

式(1)化合物的喷射液可包括在农田里由可乳化的浓缩液(其他已知的作为水可混溶的油)制备的有机溶剂(如上文所列的那些)中的溶液或水中的乳化液(浸洗液或喷洒洗液),其也可用于浸洗用途。浓缩液优选地包括活性成分,与和与一种有机溶剂和一种或多种乳化剂的混合物。溶剂可在宽的极限内存在,优选地为组合物的0至90 W/V的量存在,溶剂可选自煤油、酮、醇、二甲苯、芳烃石脑油和其他配制领域中的已知的其他溶剂。乳化剂的浓度可在宽的极限范围内变化,但优选地在5至25% W/V,乳化剂便利地是非离子表面活性剂,其包括烷基酚的聚氧化烯酯和己糖醇酐的聚氧乙烯衍生物,以及阴离子表面活性剂,其包括十二烷基硫酸钠、脂肪醇醚硫酸盐、烷芳基磺酸和烷基硫代琥珀酸钠和钙盐。阳离子乳化剂包括氯苄烷铵和环氧乙烷硫酸季铵盐。

两性的乳化剂包括羧甲基化的油酸咪唑啉和烷基二甲基甜菜碱。

挥发性垫子通常包括棉花和纤维素混合物,其被压成约 $35 \times 22 \times 3$ mm的板,随后用含有在有机溶剂中的活性成分和任意的一种抗氧化剂、染料和香料的高达0.3 ml浓缩液处理。杀虫剂用加热源,如电操作的垫子加热器挥发。

可燃固体通常包括与活性成分混合的木粉和粘结剂,并形成有形状的(通常为圆状)条状物。染料和杀真菌剂也可以加入。可湿粉末包括一种惰性固体载体、一种或多种表面活性剂,和任意的稳定剂和/或抗氧化剂。

乳油包括乳化剂和通常一种有机溶剂,如煤油、酮、醇、二甲苯、芳香石脑油和其它现有技术中已知的其它溶剂。

可湿粉末和可乳化浓缩液通常含有 5 - 95% (重) 的活性成分, 并且在使用前, 例如用水稀释。

漆包括在一种有机溶剂中的活性成分溶液和树脂及任意地一种增塑剂。

浸洗液不仅可由可乳化的浓缩液制备, 而且可以由可湿粉末、皂碱浸液和含水悬浮液制备, 其包括将式 (I) 化合物与分散剂和一种或多种表面活性剂直接混合。

式 (I) 化合物的含水悬浮液可包括水的悬浮液和悬浮、稳定或其他试剂。悬浮液或溶液可单独施用或以已知方式的稀释形式使用。

滑膏 (或软膏) 可由植物油、脂肪酸合成酯或羊毛脂和一种惰性底物, 如软石蜡制备。式 (I) 化合物优选地在溶液或悬浮液的混合物中均匀地分布。滑膏还可由可乳化的浓缩液通过用软膏底物稀释而制备。

糊剂和香波也是半固体制剂, 其中式 (I) 化合物可作为均匀的分散相存在于适合的基础物中, 如软的或液态石蜡或在非滑膏基础物上用甘油、胶水或适合的皂制备。作为滑膏, 香波和糊剂通常施用时不需要进一步稀释, 它们应含有处理所需要的式 (I) 化合物的合适百分数。

气溶胶喷射液可作为活性组分在气溶胶推进剂和助溶剂, 如分别为卤代烷烃和上文所提到的溶剂中的简单溶液而制备。

浇灌制剂可作为式 (I) 化合物在液体介质中的溶液或悬浮液制备。鸟或哺乳动物群也可以通过携带用式 (I) 化合物浸渍的适当模塑成形的塑料物品而防止鳞类外寄生物的蔓延。这些物品包括适合于连在身体合适部位上的浸渍的项圈、标签、箍、薄片和带状物, 合适

的塑料物质是聚氯乙烯 (PVC)。

施用于动物、屋内或室外区域的式 (I) 化合物的浓度将根据所选用的化合物、施药间隔、制剂的性质和蔓延情况而变化, 但通常 0.001 至 20.0 % W/V, 优选地为 0.01 至 10 % 的化合物应存在于所施用的制剂中。沉积在动物上的化合物的量将根据施用方法、动物大小、在所施用的制剂中的化合物浓度、制剂稀释的倍数和制剂的性质而变化, 但通常在 0.0001% 至 0.5% W/W 的范围内, 只是未稀释的制剂, 如浇灌剂除外, 其通常以 0.1 至 20.0 %, 优选地为 0.1 至 10 % 的浓度沉积。施用于贮存产品的化合物的量通常在 0.1 至 20 ppm 的范围内。空间喷射液可被施用以达到每平方米所处理的空间 0.001 至 1 mg 的式 (I) 化合物的平均最初浓度。

式 (I) 的化合物也可用于防治和治疗植物, 在这种情况下, 应用有效除虫的、杀螨的或杀线虫的活性组分。施用量将根据所选用的化合物、制剂的性质、施用方式、植物种类、种植密度和蔓延情况和其它类似因素而变化, 但对于农作物的通常的合适使用量为 0.001 至 3 kg/Ha, 优选地为 0.01 至 1 kg/Ha。用于农业的典型的制剂含有 0.0001% 至 50% (重) 的式 (I) 化合物, 优选地含有 0.1 至 15 % 重的式 (I) 化合物。

粉剂、膏剂、糊剂和气溶胶制剂通常以随机的上述方式施用, 在施用的制剂中可使用的式 (I) 化合物的浓度为 0.001 至 20% W/V。

式 (I) 化合物被发现对普通家蝇 (家蝇) 有活性。此外, 式 (I) 的某些化合物对其它节肢动物昆虫有活性, 这些昆虫包括桃蚜、棉红蜘蛛、小菜蛾、库蚊、赤拟谷盗、谷象、美洲大蠊和德国小蠊。式 (I) 化合物于是在任何有害虫的环境, 如农业、畜牧业、公共健

康控制和家用场合用于控制节肢动物，如昆虫和螨虫。

昆虫害虫包括如下类的成员：鞘翅类（如窃蠹、象甲、象虫、蛀基象甲、稻象甲、花露尾甲、小蠹 (*Hypothenemus*)、小蠹 (*Hylesinus*)、叶甲、负泥虫、跳甲、马铃薯甲虫、步甲、叩甲、*Dermolepida*、黑独角仙、叶虫、拟谷盗 (*Tribolium*)、谷象、叶甲 (*Diabrotica*)、象甲 (*Anthonomus*) 或皮蠹种)，鳞翅目（例如，斑螟、粘虫、金钢钻、红铃虫、玉米螟、粉纹夜蛾、粉蝶、夜蛾、地老虎、地老虎 (*Amathes*)、*Wiseana*、螟 (*Tryporysa*)、螟 (*Diatraea*)、*Sporganothis*、小卷叶蛾、卷叶蛾、小菜蛾、螟 (*Chilo*)、夜蛾 (*Heliothis*)、粘虫 (*Spodoptera*) 或衣蛾种)；双翅目（如，家蝇、伊蚊、按蚊、库蚊、舌蝇、蚋、螫蝇、角蝇 (*Haematobia*)、牛虻、*Hydrotaea*、丝光绿蝇、*Chrysomia*、螺旋锥蝇、人肤蝇、胃蝇、皮蝇、种蝇、芒蝇、黄潜蝇、潜蝇、实蝇、潜蝇 (*Liriomyza*) 和虱蝇种)；虱目（食毛目如，*Damalina* 和虱目 (*Anoplura*)，如长颚虱和盲虱种)；半翅目（如，蚜、粉虱、瘤额蚜、*Aeneolamia*、叶蝉、*Parkinsiella*、飞虱、圆红蚱、蚱、粉蚱、茶盲蝽、绿盲蝽、红蝽、长蝽、绿蝽、粉虱 (*Aleurodes*)、吸血猪蝽、木虱、瘤额蚜 (*Mysus*)、修尾蚜 (*Megoura*)、根瘤蚜、球蚜、褐稻虱、叶蝉或臭虫种)；直翅目（如飞蝗、蟋蟀、蚱蜢或蟋蟀 (*Acheta*) 种)；网翅目（如，小蠊、大蠊或蜚蠊种)；膜翅目（如茶叶蜂、麦金蜂、切叶蚁、大蚁或黑蚁种)；等翅目（如土白蚁和白蚁种)；蚤目（如头蚤或人蚤种)；缨尾目（如衣鱼 (*Lepisma*) 种)；革翅目（如，球螋种），*Pscoptera*（如 *Peripsocus* 种）和缨翅目（如 *tabaci* 蓟马）。

螨虫包括血螨，例如，如下属的成员，其包括方头螨、喙螨、扇

头蜱、花蜱、璃眼蜱、硬蜱、血蜱 (*Haemaphysalis*)、热带马嗜眼蜱；和螨虫，如粉螨、红叶螨、痒螨 (*Psoroptes*)、痲螨、疥螨、疮螨、痒螨 (*Chorioptes*)、蝗螨、蠕形螨、全爪螨、苔螨、瘦螨、*Blaniulus*、多食跖线螨、*Scutigera* 和海蛆种。

通过直接地或由植物的细菌、病毒、类菌质体或真菌疾病的传播而侵袭对农业、森林、园艺重要的根物和树的线虫包括根癌线虫，如根瘤线虫种（如黄麻根瘤线虫）；囊线虫，如球状线虫种（如，球状线虫 *rostochiensis*）；异皮线虫种（如 *hydrogen, avenae*）；内侵线虫种（如毕肖穿孔线虫）；伤害线虫，如草地垫刃线虫属（如草地线虫）；刺螯线虫种（如纤细刺螯线虫）；垫刃线虫种（如桔垫刃线虫）；轮转线虫种（如肾形轮转线虫）；轮转线虫种（如粗壮轮转线虫）；螺旋线虫种（如 *hydrogen, multicingtus*）；半环线虫种（如 *hydrogen. gracilis*）；似环线虫属（如似环线虫属 *similis*）；鬃根线虫种（如鬃根线虫 *primitivus*）；宝剑线虫，如剑线虫种（如剑线虫 *diversicaudatum*）；长针线虫种（如长针线虫 *elongatus*）；纽带线虫种（如 *hydrogen*，具副冠纽带线虫）；滑刃线虫科（如滑刃线虫 *ritzema-bosi*，稻白端滑刃线虫）；球基线虫，如双垫刃属（如双垫刃属 *dipsaci*）。

本发明的化合物可与一种或多种其他的杀虫有效成分（如，拟除虫菊酯、氨基甲酸酯和有机磷酸酯）和/或与引诱剂、拒斥剂、杀菌剂、杀真菌剂、杀线虫剂、驱虫剂等等相结合。此外，我们发现，本发明化合物的活性可通过添加协合剂或增效剂而提高，例如，一种氧化酶抑制剂类的协合剂，诸如胡椒基丁醚或2-丙炔基苯基膦酸丙酯，本发明的第二化合物；或拟除虫菊酯杀虫化合物。当本发明的配方中

存在氧化酶抑制剂的协合剂时，协合剂与式（I）化合物的比率为25：1 - 1：25，如约10：1。

避免本发明化合物出现任何化学降解的稳定剂包括，例如，抗氧化剂（如生育酚，丁羟基茴香醚和丁羟基甲苯）和消除剂（如表氯醇）和有机或无机碱，如三烷基胺，诸如三乙胺，其可作为碱性稳定剂和消除剂。

工业应用能力

本发明的化合物显示出高的杀虫性能和/或光稳定性和/或低的哺乳动物毒性。

如下实施例以非限制性的方式说明本发明的优选方面。

制剂

1、乳油

式（I）化合物	10.00
烷基苯酚乙氧化物*	7.50
芳基磺酸烷基酯*	2.50
C ₈₋₁₃ 芳烃溶剂	80.00
	<hr/>
	100.00

2、乳油

式（I）化合物	10.00
烷基苯酚乙氧化物*	2.50
烷基芳基磺酸酯*	2.50
酮溶剂	64.00
C ₈₋₁₃ 芳烃溶剂	18.00

抗氧化剂	3.00
	<u>100.00</u>
3、可湿粉末	
式(I)化合物	5.00
C ₈₋₁₃ 芳烃溶剂	7.00
C ₁₈ 芳烃溶剂	28.00
中国粘土	10.00
烷基芳基磷酸酯*	1.00
萘磺酸*	3.00
硅藻土	46.00
	<u>100.00</u>
4、粉剂	
式(I)化合物	0.50
滑石	99.50
	<u>100.00</u>
5、引诱剂	
式(I)化合物	0.50
糖	79.50
石蜡	20.00
	<u>100.00</u>
6、乳化浓缩液	
式(I)化合物	5.00
C ₈₋₁₃ 芳烃溶剂	32.00
十六醇	3.00

聚氧乙烯甘油单油酸酯*	0.75
聚氧乙烯脱水山梨糖醇酯*	0.25
硅酮溶液	0.1
水	58.9
	<u>100.00</u>
7、悬浮浓缩液	
式(I)化合物	10.00
烷基芳基乙氧化物*	3.00
硅酮溶液	0.1
烷基二醇	5.0
熏过的氧化硅	0.50
黄原胶	0.20
水	80.0
缓冲试剂	1.2
	<u>100.00</u>
8、微乳状液	
式(I)化合物	10.00
聚氧乙烯甘油单油酸酯*	10.00
烷基二醇	4.00
水	76.00
	<u>100.00</u>
9、水可分散的颗粒	
式(I)化合物	70.00
聚乙烯吡咯烷	2.50

烷基芳基乙氧化物	1.25
烷基芳基磺酸酯	1.25
中国粘土	25.00
	<u>100.00</u>
1 0、颗粒	
式 (I) 化合物	2.00
烷基苯酚乙氧化物*	5.00
烷基芳基磺酸酯*	3.00
C ₈₋₁₃ 芳烃溶剂	20.00
硅藻土	70.00
	<u>100.00</u>
1 1、气溶胶 (压力罐)	
式 (I) 化合物	0.3
胡椒基丁醚	1.5
C ₈₋₁₃ 饱和烃溶剂	58.2
丁烷	40.0
	<u>100.0</u>
1 2、气溶胶 (压力罐)	
式 (I) 化合物	0.3
C ₈₋₁₃ 饱和烃溶剂	10.0
脱水山梨醇单油酸酯*	1.0
水	40.0
丁烷	48.7
	<u>100.00</u>

1 3、气溶胶（压力罐）	
式（I）化合物	1.00
CO ₂	3.00
聚氧乙烯甘油单油酸酯*	1.40
丙酮	38.00
水	56.60
	<u>100.00</u>
1 4、漆	
式（I）化合物	2.50
树脂	5.00
抗氧化剂	0.50
高芳烃石油溶剂	92.00
	<u>100.00</u>
1 5、喷射液（易于使用）	
式（I）化合物	0.10
抗氧化剂	0.10
无味煤油	99.80
	<u>100.00</u>
1 6、增效喷射液（易于使用）	
式（I）化合物	0.10
胡椒基丁醛	0.50
抗氧化剂	0.10
无味煤油	99.30
	<u>100.00</u>

1.7、微胶囊

式 (I) 化合物	10.00
C ₈₋₁₃ 芳烃溶剂	10.00
芳烃二异氰酸酯#	4.5
烷基苯酚乙氧化物*	6.0
烷基二胺#	1.0
二亚乙基三胺	1.0
浓盐酸	2.2
黄原胶	0.2
熏过的氧化硅	0.5
水	64.6
	<hr/>
	100.00

* = 表面活性剂

= 反应以形成微胶囊的聚脲壁

抗氧化剂可以如下物质单个的或组合的任何一种。

丁基化羟基甲苯

丁基化羟基茴香醚

维生素 C (ascorbic 酸)

如下实施例以非限制性的方式举例说明本发明的优选方面。

实 验

一般合成方法和步骤：

各种化合物将根据如下实验步骤合成和鉴定。

¹ HNMR 光谱用 Bruker AM - 250 光谱仪在氘代氯仿溶液中用四

甲基硅烷作内标得到，并表示为自 T M S 的 P P m、质子数、峰的数目、偶合常数 JHz。

反应过程可便利地在预先涂有 0.25 mm 含荧光显示剂的硅胶薄层并在合适溶剂或溶剂混合物中显层的铅板 (40 x 80 mm) 上监测。所有温度为摄氏温度。

乙醚、己烷、乙醇、甲醇、三乙胺、吡啶、硫酸镁和氢氧化钠由 B D H 得到。二氯甲烷由 Romil Chemicals 得到，二甲基甲酰胺由 Rathburn Chemicals Ltd. 得到。3-氨基-2-氯吡啶、3-氨基吡啶、2-氨基吡啶、4-氨基吡啶、2-氨基-3-甲基吡啶、2-氨基噻唑、3-氨基-5-甲基异噻唑、2-氨基-1,3,4-噻二唑、4-氨基噻唑、3-氨基吡唑、1-氨基哌啶、1-氨基-2,6-二甲基哌啶、4-氨基吗啉、N-氨基六亚甲基亚胺和 (+)-a-c-丁内酯氢氯化物由 Aldrich 得到。2-氨基-4-三氟甲基-1,3-噻唑和 2-氨基-5-氯-4-三氟甲基-1,3-噻唑如 Wilkes M. C., Lavrik P. B., Greenplate J., J. Agric. Food. Chem. 39, 1652 (1991) 中所描述的那样制备。其他化学物品的来源在文章中说明。

实施例 1

(+)-(2E, 4E)-N-(2-氯-3-吡啶基)-5-[C-2-(3,4-二溴苯基)-r-1-氟环丙基]-戊-2,4-二烯酰胺

(i) (Z)-3-(3,4-二溴苯基-2-氟丙-2-烯酸乙基酯采用与实施例 24

(EP 0369762 A1) 的类似方法由 3,4-二溴苯甲醛 (EP 0369762 A1 实施例 14) 制备。NMR¹ H: 1.2 (3H, t), 4.3 (2H, q),

6.6 (1H, d), 7.4 (3H, m)。

(ii) (+)-5-[C-2-(3,4-二溴苯基)-r-1-氟环丙基]戊-2,4-二烯酸乙酯采用类似于实施例1 (EP 0369762 A1) 的方法, 用三乙基4-磷酸基巴豆酸酯 (ex Lancaster) 由如上化合物制备。

NMR¹ H: 1.3 (3H, t), 1.6 (1H, m), 2.3 (1H, m), 4.2 (2H, q), 5.8 (1H, d), 5.9 (1H, dd), 6.4 (1H, dd), 7.0 (1H, m), 7.3 (1H, dd), 7.5 (2H, m)。

(iii) 在乙醇 (50 ml) 中的 (+)-5-[C-2-(3,4-二溴苯基)-r-1-氟环丙基]戊-2,4-二烯酸乙酯 (3.5 g) 被搅拌, 并加热至 50 °C。加入氢氧化钠 (0.8 g) 的水 (5 ml) 溶液, 再持续加热 3 小时。真空除去溶剂, 加入水和乙醚, 分离出水溶液, 用稀盐酸酸化。沉淀物用乙醚萃取、用盐水洗涤并在硫酸镁上干燥。真空除去溶剂得到 (+)-5-[C-2-(3,4-二溴苯基)-r-1-氟环丙基]戊-2,4-二烯酸 (2.5 g)。NMR¹ H: 1.5 (1H, m), 1.8 (1H, m), 2.3 (1H, m), 5.9 (2H, m), 6.4 (1H, dd), 7.0 (1H, m), 7.3 (1H, dd), 7.5 (2H, m)。

(iv) 上述酸 (350 mg) 悬浮在二氯甲烷 (15 ml) 中, 在氮气氛围和室温下搅拌, 其间加入草酰氯 (ex Aldrich) (156 mg/ 107 μl) 和二甲基甲酰胺 (1 滴)。持续搅拌 2 小时, 真空除去溶剂, 残余固体溶解在二氯甲烷 (20 ml) 中, 加入吡啶 (100 μl) 和 3-氨基-2-氯吡啶 (ex Aldrich) (158 mg)。搅拌过夜后, 有机溶液依次用 2 N 盐酸、饱和碳酸氢钠和盐水洗涤, 并在硫酸镁上干燥。真空除去溶剂后得到固体。用色谱法 (氧化硅, 乙酸乙酯) 提纯得到标题化合物 (160 mg)。Tlc (氧化硅, 乙酸乙酯) Rf

0.7, m. pt. 181°C. NMR(DMSO)1H: 1.8 (1H, m), 2.1 (1H, m), 2.7 (1H, m), 6.5 (3H, m), 7.3 (2H, m), 7.5 (1H, m), 7.8 (2H, m), 8.4 (2H m), 9.9 (1H, s)。

实施例 2

(+)-(2E, 4E)-N-(2-噻唑基)-5-[C-2-(3,4-二溴苯基)-r-1-氟环丙基]戊-2,4-二烯酰胺

按照实施例 1 的类似方法由 2-氨基噻唑制备标题化合物。

实施例 3

(+)-(2E/Z, 4E)-N-嘧啶子基-5-[C-2-(3,4-二溴苯基)-r-1-氟环丙基]-3-甲基戊-2,4-二烯酰胺 (2E : 2Z = 9 : 1)

按照实施例 1 的类似方法由 1-氨基嘧啶制备标题化合物，但用三乙胺作为碱代替吡啶。

化合物

- | 编号 | 化合物名称 |
|----|---|
| 1. | (+)-(2E, 4E)-N-(2-氟-3-吡啶基)-5-[C-2-(3,4-二溴苯基)-r-1-氟环丙基]-戊-2,4-二烯酰胺 |
| 2. | (+)-(2E, 4E)-N-(3-吡啶基)-5-[C-2-(3,4-二溴苯基)-r-1-氟环丙基]-3-甲基戊-2,4-二烯酰胺 |
| 3. | (+)-(2E, 4E)-N-(2-吡啶基)-5-[C-2-(3,4-二溴苯基)-r-1-氟环丙基]-3-甲基戊-2,4-二烯酰胺 |
| 4. | (+)-(2E/Z, 4E)-N-(4-吡啶基)-5-[C-2-(3,4-二溴苯基)-r-1-氟环丙基]-3-甲基戊-2,4-二烯酰胺 (2E : 2Z = 9 : 1) |

5. (+)-(2E, 4E)-N-(2-氯-3-吡啶基)-5-[C-2-(3,4-二溴苯基)-r-1-氟环丙基]-3-甲基戊-2,4-二烯酰胺
6. (+)-(2E, 4E)-N-(3-甲基-2-吡啶基)-5-[C-2-(3,4-二溴苯基)-r-1-氟环丙基]戊-2,4-二烯酰胺
7. (+)-(2E, 4E)-N-(2-噻唑基)-5-[C-2-(3,4-二溴苯基)-r-1-氟环丙基]戊-2,4-二烯酰胺
8. (+)-(2E, 4E)-N-(5-甲基异噻唑-3-基)-5-[C-2-(3,4-二溴苯基)-r-1-氟环丙基]戊-2,4-二烯酰胺
9. (+)-(2E, 4E)-N-(1,3,4-噻二唑-2-基)-5-[C-2-(3,4-二溴苯基)-r-1-氟环丙基]戊-2,4-二烯酰胺
10. (+)-(2E, 4E)-N-(4-噻啶基)-5-[C-2-(3,4-二溴苯基)-r-1-氟环丙基]戊-2,4-二烯酰胺
11. (+)-(2E, 4E)-N-(3-吡啶基)-5-[C-2-(3,4-二溴苯基)-r-1-氟环丙基]戊-2,4-二烯酰胺
12. (+)-(2E, 4E)-N-(4-三氟甲基-1,3-噻唑基)-5-[C-2-(3,4-二溴苯基)-r-1-氟环丙基]戊-2,4-二烯酰胺
13. (+)-(2E, 4E)-N-2-(4-三氟甲基-5-氯-1,3-噻唑基)-5-[C-2-(3,4-二溴苯基)-r-1-氟环丙基]戊-2,4-二烯酰胺
14. (+)-(2E/Z, 4E)-N-嘧啶子基-5-[C-2-(3,4-二溴苯基)-r-1-氟环丙基]-3-甲基戊-2,4-二烯酰胺 (2E : 2Z = 9 : 1)
15. (+)-(2E, 4E)-N-嘧啶子基-5-[C-2-(3,4-二溴苯基)-r-1-氟环丙基]戊-2,4-二烯酰胺
16. (+)-(2E, 4E)-N-(2,6-二甲基嘧啶子基)-5-[C-2-(3,4-二溴苯基)-r-1-氟环丙基]戊-2,4-二烯酰胺

17. (+)-(2E, 4E)-N-吗啉代-5-[C-2-(3,4-二溴苯基)-r-1-氟环丙基]戊-2,4-二烯酰胺
18. (+)-(2E, 4E)-N-(全氢吡啶因-1-基)-5-[C-2-(3,4-二溴苯基)-r-1-氟环丙基]戊-2,4-二烯酰胺
19. (+)-(2E, 4E)-N-(2-氧代四氢咪喃-3-基)-5-[C-2-(3,4-二溴苯基)-r-1-氟环丙基]戊-2,4-二烯酰胺

化合物 编号	Wittig 试剂	胺	EE:EZ a:b	根据如下 实施例制备
1	1	3-氨基-2-氯吡啶	a	1
2	2	3-氨基吡啶	a	1
3	2	2-氨基吡啶	a	1
4	2	4-氨基吡啶	9:1	1
5	2	3-氨基-2-氯吡啶	a	1
6	1	2-氨基-3-甲基吡啶	a	1
7	1	2-氨基噻唑	a	2
8	1	3-氨基-5-甲基异噻唑	a	2
9	1	2-氨基-1,3,4-噻二唑	a	2
10	1	4-氨基噻啶	a	2
11	1	3-氨基吡啶	a	2
12	1	2-氨基-4-三氟甲基-1,3-噻唑	a	2
13	1	2-氨基-5-氟-4-三氟甲基-1,3-噻唑	a	2
14	2	1-氨基哌啶	9:1	3

15	1	1-氨基哌啶	a	3
16	1	1-氨基-2,6-二甲基哌啶	a	3
17	1	4-氨基吗啡	a	3
18	1	N-氨基六亚甲基亚胺	a	3
19	1	(+)- α -氨基-C-丁内酯氢溴化物	a	3

Wittig 试剂 1 = 三乙基 4 - 膦酰基巴豆酸酯

2 = 三乙基 3 - 甲基 - 4 - 膦酰基巴豆酸酯

化合物编号	m.pt. °C	质谱 M+1
1	181	499
2	163-6	479
3	155-6	479
4	107-8.5	479
5	油	513
6	96-90	478
7	201.5	471
8	190-2	469
9	205.3	472
10	154.1	466
11	52.7	454
12	178-80	539
13	150.5	573

14	60.5	487
15	175.6	473
16	178.9	499
17	179.5	475
18	165.2	485
19	145-9	472

生物数据

如下实施例以非限制性的方式举例说明式 (I) 化合物的杀虫活性：

实施例 A - 喷洒试验

本发明的化合物的活性通过将化合物溶解于丙酮 (5 %) 中，随后在水：“Synperonic” (94.5% : 0.5%) 中稀释得到水乳化液而试验。溶液随后用于治理如下昆虫，以便在如下喷洒量下观察其活性：

小菜蛾

寄生了 8 只 2 龄小菜蛾幼虫的中国卷心菜叶花盘用含有化合物的溶液喷洒，在 25 °C 于两天后评价死亡数。

如下化合物在 1000 ppm 或更少时是活性的：

1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 19

如下化合物在 200 ppm 或更少时是活性的：

15, 16, 17, 18。

滨水类粘虫

未寄生害虫的叶子用含有化合物的测试溶液喷洒，使之干燥，随后在叶子上寄生 10 个新孵化的幼虫，3 天后测定死亡数。

如下化合物在 1000 ppm 或更少时是活性的：

3, 4, 9, 19

如下化合物在 200 ppm 或更少时是活性的：

2, 5, 14, 15, 16, 17, 18。

十一星瓜叶甲

滤纸和饮食用试验溶液喷洒，随后在其上寄生 8 个 2 龄幼虫，2 天后测定死亡数。

如下化合物在 1000 ppm 或更少时是活性的：

1, 3, 5, 14, 15, 16, 17, 18。

棉红蜘蛛

寄生了混合阶段螨虫的法国豆叶花盘用含有化合物的溶液喷洒，两天后测定死亡数。

如下化合物在 1000 ppm 或更少时是活性的：

5, 14, 18。

桃蚜

以含化合物的试液喷洒用 10 个桃蚜成虫寄生的中国卷心菜叶盘。两天后测定死亡数。

下列化合物在 1000 ppm 或更少时是活性的：

5, 14, 16。

实施例 B - 局部施用试验

德国小蠊

0.5 μ l 的化合物的丁酮（含或不含胡椒基丁醚）溶液局部地施用于雄性德国小蠊，六天后测定死亡数。

如下化合物在 101 g 或更少时（+胡椒基丁醚）是有效的：

5, 14, 15, 17。

家蝇

0.3 μ l 的化合物的丁酮（含胡椒基丁醚）溶液局部地施用于雌性家蝇，两天后测定死亡数。

如下化合物在 1.5 μ g 或更少时是活性的：

3, 4, 5, 10, 14, 15, 16, 17, 18。

化合物编号	¹ HNMR 数据
1	1.7 (1H,m), 2.2 (1H,m), 2.7 (1H,m), 6.5 (3H,s), 7.4 (2H,m), 7.5 (1H,dd), 7.8 (2H,m), 8.3 (2H,m), 9.9 (1H,s).
2	1.6 (1H,m), 1.8 (1H,m), 2.3 (1H,m), 2.3 (3H,s), 5.8 (2H,m), 6.4 (1H,d), 7.0 (1H,dd), 7.3 (2H,m), 7.5 (2H,m), 7.8 (1H,s), 8.3 (2H,m), 8.6 (1H,m).
3	1.5 (1H,m), 1.8 (1H,m), 2.3 (1H,m), 2.4 (3H,s), 5.8 (2H,m), 6.4 (1H,d), 7.0 (2H,m), 7.5 (2H,m), 7.7 (1H,m), 8.3 (2H,m), 9.6 (1H,s).
4	1.5 (1H,m), 1.7 (1H,m), 2.0 and 2.3 (3H,s), 2.2 (1H,m), 5.8 (2H,m), 6.3 (1H,m), 7.0 (1H,m), 7.6 (4H,m), 8.4 (2H,m), 9.9 (1H,s).

- 5 1.6 (1H,m), 1.8 (1H,m), 2.3 (1H,m), 2.4 (3H,s),
5.9 (2H, m), 6.4 (1H,d), 7.0 (1H,m), 7.2 (1H,m),
7.5 (2H,m), 7.7 (1H,s), 8.1 (1H,m), 8.8 (1H,m).
- 6 1.5 (1H,m), 1.8 (1H,m), 2.2 (3H,s), 2.3 (1H,m),
5.9 (1H,dd), 6.2 (1H,d), 6.4 (1H,dd), 7.0 (1H,dd),
7.5 (6H,m), 8.4 (1H,m).
- 7* 1.8 (1H,m), 2.2 (1H,m), 2.7 (1H,m), 6.5 (3H,m),
7.3 (2H,m), 7.5 (1H,dd), 7.6 (1H,d), 7.8 (2H,m),
13.0 (1H,s).
- 8 1.6 (1H,m), 1.8 (1H,m), 2.3 (1H,m), 2.4 (3H,s),
5.9 (1H,dd), 6.1 (1H,d), 6.5 (1H,dd), 6.8 (1H,s),
7.0 (1H,dd), 7.4 (1H,dd), 7.5 (2H,m), 8.9 (1H,s).
- 9* 1.5 (1H,m), 1.9 (1H,m), 2.4 (1H,m), 6.2 (4H,m),
7.0 (1H,dd), 7.2 (1H,dd), 7.5 (2H,m), 9.0 (1H,s).
- 10 1.6 (1H,m), 1.8 (1H,m), 2.3 (1H,m), 6.0 (2H,m),
6.5 (1H,dd), 7.0 (1H,dd), 7.5 (3H,m), 8.2 (2H,m),
8.6 (1H,m), 8.9 (1H,s).
- 11 1.5 (1H,m), 1.8 (1H,m), 2.3 (1H,m), 5.6 (1H,b),
6.0 (2H,m), 6.6 (1H,dd), 7.0 (1H,dd), 7.3 (5H,m),
8.1 (1H,d).
- 12* 1.5 (1H,m), 1.8 (1H,m), 2.3 (1H,m), 5.8 (1H,dd),
6.2 (1H,d), 6.5 (1H,dd), 7.0 (1H,dd), 7.3 (1H,s),
7.4 (1H,dd), 7.5 (3H,m).
- 13 1.6 (1H,m), 1.8 (1H,m), 2.4 (1H,m), 6.0 (2H,m),
6.5 (1H,dd), 7.0 (1H,dd), 7.3 (1H,m), 7.5 (2H,m),
9.0 (1H,s).

- 14 1.5 (3H,m), 2.8 (7H,m), 2.0 and 2.3 (3H,s), 2.5 (3H,m), 5.6-6.5 (3H,m), 7.0 (1H,m), 7.5 (2H,m).
- 15 1.5 (1H,m), 2.8 (10H,m), 2.3 (3H,m), 5.9 (1H,dd), 6.3 (1H,s), 6.5 (1H,dd), 6.8 (1H,d), 7.0 (1H,m), 7.3 (1H,dd), 7.5 (2H,m).
- 16 1.0 (6H,m), 2.7 (8H,m), 2.3 (3H,m), 5.8 (1H,m), 6.6 (2H,m), 7.0 (1H,m), 7.3 (1H,m), 7.5 (2H,m).
- 17* 1.6 (1H,m), 1.9 (1H,m), 2.4 (1H,m), 2.8 (4H,m), 3.6 (4H,m), 5.8 (1H,dd), 6.2 (1H,m), 6.4 (1H,m), 7.0 (2H,m), 7.5 (2H,m), 8.5 (1H,b).
- 18 1.7 (10H,m), 2.3 (1H,m), 3.0 (4H,m), 5.8 (1H,m), 6.4 (1H,m), 6.8 (1H,d), 7.0 (1H,dd), 7.3 (1H,dd), 7.5 (2H,m).
- 19 1.7 (5H,m), 1.8 (1H,m), 2.3 (1H,m), 2.9 (1H,m), 5.8 (2H,m), 6.5 (1H,dd), 7.0 (1H,m), 7.4 (1H,m), 7.6 (2H,m).

* 表示 ¹H NMR 光谱在 d₆-二甲基亚砜溶液中得到。