

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C07D207/40



[12] 发明专利说明书

C07D209/96 C07D401/12

C07D307/94 A01N 43/38

A01N 43/12

[21] ZL 专利号 96191907.8

[45] 授权公告日 2004 年 6 月 23 日

[11] 授权公告号 CN 1154634C

[22] 申请日 1996.1.31 [21] 申请号 96191907.8

[30] 优先权

[32] 1995.2.13 [33] DE [31] 19504621.8

[32] 1995.11.24 [33] DE [31] 19543864.7

[86] 国际申请 PCT/EP1996/000382 1996.1.31

[87] 国际公布 WO1996/025395 德 1996.8.22

[85] 进入国家阶段日期 1997.8.13

[71] 专利权人 拜尔公司

地址 德国莱沃库森

[72] 发明人 R·费斯彻 T·布雷特施奈德

H·黑格曼 F·利布 N·刘

M·鲁特 A·威德迪格

C·厄德伦 U·瓦亨多夫·纽曼

H·J·桑特尔 M·多林格

P·达门 N·曼基 A·特伯格

审查员 冯鋈战

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

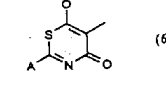
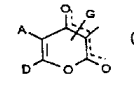
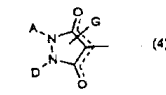
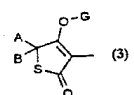
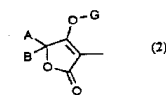
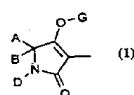
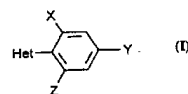
代理人 吴玉和 王景朝

权利要求书 24 页 说明书 116 页

[54] 发明名称 作为除草剂和杀虫剂的 2-苯基取代杂环 1,3-酮烯醇

[57] 摘要

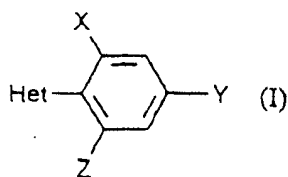
本发明涉及新颖的式(I)化合物,其中 X、Y 和 Z 具有说明书中给出的含义,且 Het 代表基团(1)、(2)、(3)、(4)、(5)和(6)之一,其中 A、B、D 和 G 具有说明书中给出的含义;本发明还涉及这些化合物的多种制备方法和作为杀虫剂和除草剂的应用。



ISSN 1008-4274

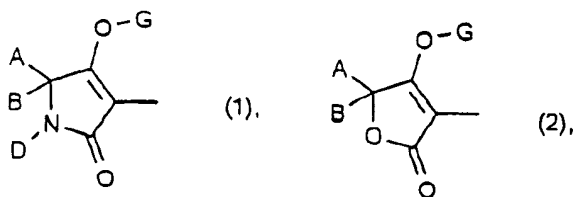
1. 式(I)化合物

5



其中

- X 代表卤素、 C_1-C_6 -烷基、 C_2-C_6 -链烯基、 C_2-C_6 -炔基、 C_1-C_6 -烷氧基、 C_3-C_6 -链烯氧基、 C_1-C_6 -烷硫基、 C_1-C_6 -烷基亚磺酰基、 C_1-C_6 -烷基磺酰基、 C_1-C_6 -卤代烷基、 C_2-C_6 -卤代链烯基、 C_1-C_6 -卤代烷氧基、 C_3-C_6 -卤代链烯氧基、硝基、氰基，或代表苯基、苯氧基、苯硫基、苄氧基或苄硫基，它们各任选由卤素、 C_1-C_6 -烷基、 C_1-C_6 -烷氧基、 C_1-C_4 -卤代烷基、 C_1-C_4 -卤代烷氧基、硝基或氰基取代，
- 10 Y 代表氢、卤素、 C_1-C_6 -烷基、 C_2-C_6 -链烯基、 C_2-C_6 -炔基、 C_1-C_6 -烷氧基、 C_3-C_6 -链烯氧基、 C_1-C_6 -烷硫基、 C_1-C_6 -烷基亚磺酰基、 C_1-C_6 -烷基磺酰基、 C_1-C_6 -卤代烷基、 C_2-C_6 -卤代链烯基、 C_1-C_6 -卤代烷氧基、 C_3-C_6 -卤代链烯氧基、硝基或氰基，
- 20 Z 代表氢、卤素、 C_1-C_6 -烷基、 C_2-C_6 -链烯基、 C_2-C_6 -炔基、 C_1-C_6 -卤代烷基、 C_2-C_6 -卤代链烯基、 C_1-C_6 -烷氧基、 C_3-C_6 -链烯氧基、 C_1-C_6 -卤代烷氧基、 C_3-C_6 -卤代链烯氧基、硝基或氰基，其中取代基 X 和 Y 中至少一个不代表卤素、烷基、卤代烷基或烷氧基，
- 25 Het 代表下列基团之一



10

- A 代表氢, 或代表 C_1-C_{12} -烷基、 C_3-C_8 -链烯基、 C_1-C_{10} -烷氧基- C_1-C_8 -烷基、多- C_1-C_8 -烷氧基- C_1-C_8 -烷基或 C_1-C_{10} -烷硫基- C_1-C_6 -烷基, 它们各任选由卤素取代, 或代表 C_3-C_8 -环烷基, 该环烷基中的至多二个环原子任选由氧和/或硫置换, 且该环烷基
- 15 基任选由卤素、 C_1-C_6 -烷基或 C_1-C_6 -烷氧基取代, 或代表 C_6 -或 C_{10} -芳基、具有 5 至 6 个环原子的杂芳基或 C_6 -或 C_{10} -芳基- C_1-C_6 -烷基, 它们各任选由卤素、 C_1-C_6 -烷基、 C_1-C_6 -卤代烷基、 C_1-C_6 -烷氧基、 C_1-C_6 -卤代烷氧基、氟基或硝基取代,
- B 代表氢、 C_1-C_{12} -烷基或 C_1-C_8 -烷氧基- C_1-C_6 -烷基,
- 20 或

20

- A、B 和与之键合的碳原子代表饱和或不饱和 C_3-C_{10} -环烷基, 该环烷基中的一个环原子任选由氧或硫置换, 且该环烷基任选由下列取代基单或多取代: C_1-C_8 -烷基、 C_3-C_{10} -环烷基、 C_1-C_8 -卤代烷基、 C_1-C_8 -烷氧基、 C_1-C_8 -烷硫基、卤素或苯基, 或
- 25 A、B 和与之键合的碳原子代表 C_3-C_6 -环烷基, 该环烷基由任选含

有一或二个氧和/或硫原子的亚烷二基取代,或由亚烷二氧基或由亚烷二硫基取代,此基团与其所键合的碳原子一起形成另一五至八元环,或

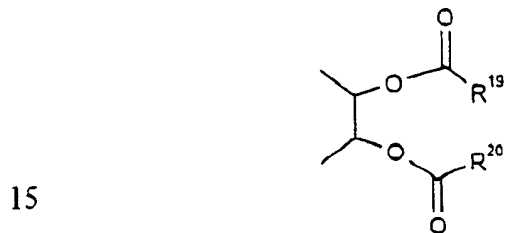
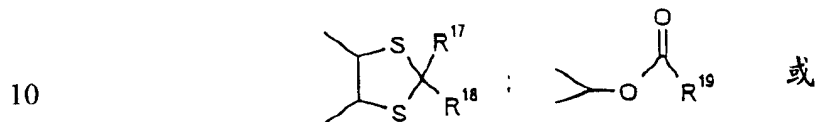
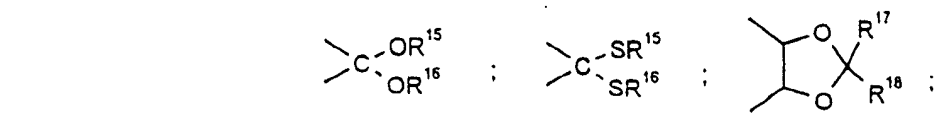
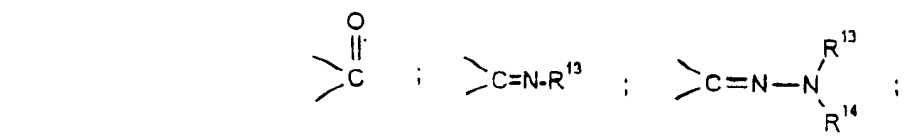
5 A、B和与之键合的碳原子代表 C_3-C_8 -环烷基或 C_5-C_8 -环烯基,这些基团中二个取代基与其所键合的碳原子一起代表 C_3-C_6 -烷二基、 C_3-C_6 -烯二基或 C_4-C_6 -链二烯二基,其中一个亚甲基任选由氧或硫置换,且它们各任选由 C_1-C_6 -烷基、 C_1-C_6 -烷氧基或卤素取代,

10 D 代表氢,或代表 C_1-C_{12} -烷基、 C_3-C_8 -链烯基、 C_3-C_8 -炔基、 C_1-C_{10} -烷氧基- C_2-C_8 -烷基、多- C_1-C_8 -烷氧基- C_2-C_8 -烷基或 C_1-C_{10} -烷硫基- C_2-C_8 -烷基,它们各任选由卤素取代,或代表 C_3-C_8 -环烷基,其中至多二个环原子任选由氧和/或硫置换,且它
15 任选由卤素、 C_1-C_4 -烷基、 C_1-C_4 -烷氧基或 C_1-C_4 -卤代烷基取代,或代表苯基、具有5或6个环原子的杂芳基、苯基- C_1-C_6 -烷基或具有5或6个环原子的杂芳基- C_1-C_6 -烷基,它们各
任选由卤素、 C_1-C_6 -烷基、 C_1-C_6 -卤代烷基、 C_1-C_6 -烷氧基、 C_1-C_6 -卤代烷氧基、氟基或硝基取代,或

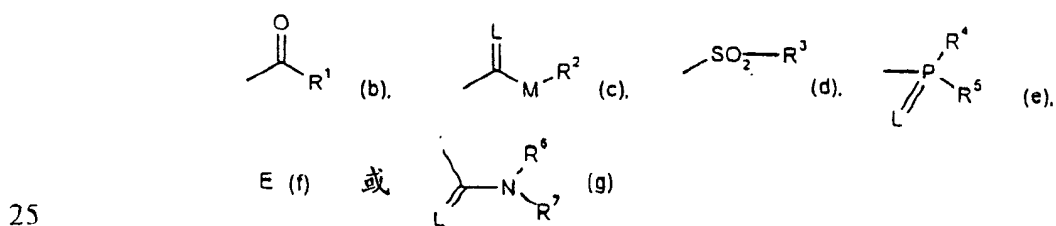
A和D一起代表各任选取代的 C_3-C_6 -烷二基或 C_3-C_6 -烯二基,

在每一种情况下,适合的取代基是:

20 卤素、羟基、巯基,或 C_1-C_{10} -烷基、 C_1-C_6 -烷氧基、 C_1-C_6 -烷硫基、 C_3-C_7 -环烷基、苯基或苄氧基,它们各任选由卤素取代;或另一 C_3-C_6 -烷二基、 C_3-C_6 -烯二基或丁二烯基,它们任
25 选由 C_1-C_6 -烷基取代或其中二个相邻的取代基与其所键合的碳原子一起任选形成另一具有5或6个环原子的饱和或不饱和环,该环可以含有氧或硫,或它任选含有下列基团之一:



G, 在 Het 代表基团 (1)、(2)、(3)、(5) 或 (6) 之一时, 代表氢 (a),
或在 Het 代表基团 (1)、(2)、(3)、(4)、(5) 或 (6) 之一时, 代
表下列基团之一



其中

E 代表金属离子等效物或铵离子,

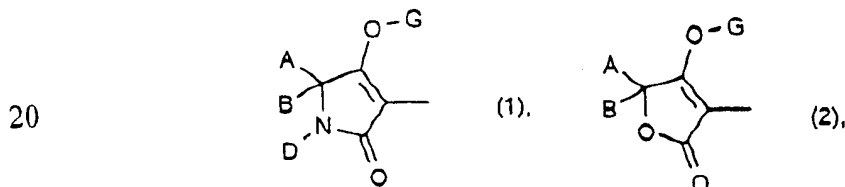
L 代表氧或硫, 和

30 M 代表氧或硫,

- 5 R^1 代表 C_1-C_{20} -烷基、 C_2-C_{20} -链烯基、 C_1-C_8 -烷氧基- C_1-C_8 -烷基、 C_1-C_8 -烷硫基- C_1-C_8 -烷基或多- C_1-C_8 -烷氧基- C_1-C_8 -烷基，它们各任选由卤素取代，或代表 C_3-C_8 -环烷基，其中至少一个环原子任选由氧和/或硫置换，且它任选由卤素、 C_1-C_6 -烷基或 C_1-C_6 -烷氧基取代，
或苯基，它任选由卤素、氟基、硝基、 C_1-C_6 -烷基、 C_1-C_6 -烷氧基、 C_1-C_6 -卤代烷基、 C_1-C_6 -卤代烷氧基、 C_1-C_6 -烷硫基或 C_1-C_6 -烷基磺酰基取代，
10 或苯基- C_1-C_6 -烷基，它任选由卤素、硝基、氟基、 C_1-C_6 -烷基、 C_1-C_6 -烷氧基、 C_1-C_6 -卤代烷基或 C_1-C_6 -卤代烷氧基取代，
或 5 或 6 元杂芳基，它任选由卤素或 C_1-C_6 -烷基取代，
或苯氧基- C_1-C_6 -烷基，它任选由卤素或 C_1-C_6 -烷基取代，或
或 5 或 6 元杂芳氧基- C_1-C_6 -烷基，它任选由卤素、氨基或 C_1-C_6 -烷基取代，
- 15 R^2 代表 C_1-C_{20} -烷基、 C_2-C_{20} -链烯基、 C_1-C_8 -烷氧基- C_2-C_8 -烷基、或多- C_1-C_8 -烷氧基- C_2-C_8 -烷基，它们各任选由卤素取代，
或 C_3-C_8 -环烷基，它任选由卤素、 C_1-C_6 -烷基或 C_1-C_6 -烷氧基取代，
或苯基或苄基，它们各任选由卤素、氟基、硝基、 C_1-C_6 -烷基、 C_1-C_6 -烷氧基、 C_1-C_6 -卤代烷基或 C_1-C_6 -卤代烷氧基取代，
- 20 R^3 代表任选由卤素取代的 C_1-C_8 -烷基，或苯基或苄基，它们各任选由卤素、 C_1-C_6 -烷基、 C_1-C_6 -烷氧基、 C_1-C_4 -卤代烷基、
 C_1-C_4 -卤代烷氧基、氟基或硝基取代，
- 25 R^4 和 R^5 相互独立地代表 C_1-C_8 -烷基、 C_1-C_8 -烷氧基、 C_1-C_8 -烷基氨基、二- $(C_1-C_8$ -烷基)氨基、 C_1-C_8 -烷硫基、 C_2-C_8 -烯硫基
或 C_3-C_7 -环烷基硫基，它们各任选由卤素取代，或苯基或苯氧基或苯硫基，它们各任选由卤素、硝基、氟基、 C_1-C_4 -烷氧基、
 C_1-C_4 -卤代烷氧基、 C_1-C_4 -烷硫基、 C_1-C_4 -卤代烷硫基、 C_1-C_4 -烷基或 C_1-C_4 -卤代烷基取代，
- 30 R^6 和 R^7 相互独立地代表氢，或 C_1-C_8 -烷基、 C_3-C_8 -环烷基、 C_1-

- 5 C_8 -烷氧基、 C_3 - C_8 -链烯基或 C_1 - C_8 -烷氧基- C_1 - C_8 -烷基，它们各任选由卤素取代，或苯基，它任选由卤素、 C_1 - C_8 -卤代烷基、 C_1 - C_8 -烷基或 C_1 - C_8 -烷氧基取代，或苄基，它任选由卤素、 C_1 - C_8 -烷基、 C_1 - C_8 -卤代烷基或 C_1 - C_8 -烷氧基取代，或一起代表 C_3 - C_6 -亚烷基，其中一个碳原子任选由氧或硫置换，
- 10 R^{13} 代表氢； C_1 - C_8 -烷基或 C_1 - C_8 -烷氧基，它们各任选由卤素取代； C_3 - C_8 -环烷基，该环烷基中的一个亚甲基任选由氧或硫置换，且该环烷基任选由卤素、 C_1 - C_4 -烷基或 C_1 - C_4 -烷氧基取代；或苯基、苯基- C_1 - C_4 -烷基或苯基- C_1 - C_4 -烷氧基，它们各任选由卤素、 C_1 - C_6 -烷基、 C_1 - C_6 -烷氧基、 C_1 - C_4 -卤代烷基、 C_1 - C_4 -卤代烷氧基、硝基或氟基取代，
- 15 R^{14} 代表氢或 C_1 - C_8 -烷基，或
 R^{13} 和 R^{14} 一起代表 C_4 - C_6 -烷二基，
 R^{15} 和 R^{16} 相同或不同，且代表 C_1 - C_6 -烷基，或
 R^{15} 和 R^{16} 一起代表 C_2 - C_4 -烷二基，它任选由 C_1 - C_6 -烷基、 C_1 - C_6 -卤代烷基或由苯基取代，而所述的苯基又任选由卤素、 C_1 - C_6 -烷基、 C_1 - C_4 -卤代烷基、 C_1 - C_6 -烷氧基、 C_1 - C_4 -卤代烷氧基、硝基或氟基取代，
- 20 R^{17} 和 R^{18} 相互独立地代表氢、任选由卤素取代的 C_1 - C_8 -烷基，或苯基，该苯基任选由卤素、 C_1 - C_6 -烷基、 C_1 - C_6 -烷氧基、 C_1 - C_4 -卤代烷基、 C_1 - C_4 -卤代烷氧基、硝基或氟基取代，或
 R^{17} 和 R^{18} 同与之键合的碳原子一起代表羰基或 C_5 - C_7 -环烷基，该环烷基中的一个亚甲基任选由氧或硫置换，且该环烷基任选由卤素、 C_1 - C_4 -烷基或 C_1 - C_4 -烷氧基取代，
- 25 R^{19} 和 R^{20} 相互独立地代表 C_1 - C_{10} -烷基、 C_2 - C_{10} -链烯基、 C_1 - C_{10} -烷氧基、 C_1 - C_{10} -烷氨基、 C_3 - C_{10} -烯氨基、二(C_1 - C_{10} -烷基)氨基或二(C_3 - C_{10} -链烯基)氨基。
2. 根据权利要求1的式(I)化合物，其中
- 30 X 代表氟、氯、溴、 C_1 - C_4 -烷基、 C_2 - C_4 -链烯基、 C_2 - C_4 -炔基、 C_1 - C_4 -烷氧基、 C_3 - C_4 -链烯氧基、 C_1 - C_4 -烷硫基、 C_1 - C_4 -烷

- 基亚磺酰基、 C_1-C_4 -烷基磺酰基、 C_1-C_4 -卤代烷基、 C_3-C_4 -
 卤代链烯基、 C_1-C_4 -卤代烷氧基、 C_3-C_4 -卤代链烯氧基、硝基
 或氰基，或代表苯基、苯氧基、苯硫基、苄氧基或苄硫基，它
 们各任选由氟、氯、溴、 C_1-C_4 -烷基、 C_1-C_4 -烷氧基、 C_1-C_2 -
 5 卤代烷基、 C_1-C_2 -卤代烷氧基、硝基或氰基取代，
- Y 代表氢、氟、氯、溴、 C_1-C_4 -烷基、 C_2-C_4 -链烯基、 C_2-C_4 -
 炔基、 C_1-C_4 -烷氧基、 C_3-C_4 -链烯氧基、 C_1-C_4 -烷硫基、
 C_1-C_4 -烷基亚磺酰基、 C_1-C_4 -烷基磺酰基、 C_1-C_4 -卤代烷基、
 C_3-C_4 -卤代链烯基、 C_1-C_4 -卤代烷氧基、 C_3-C_4 -卤代链烯氧
 10 基、硝基或氰基，
- Z 代表氢、氟、氯、溴、 C_1-C_4 -烷基、 C_2-C_4 -链烯基、 C_2-C_4 -
 炔基、 C_1-C_4 -卤代烷基、 C_3-C_4 -卤代链烯基、 C_1-C_4 -烷氧
 基、 C_3-C_4 -链烯氧基、 C_1-C_4 -卤代烷氧基、 C_3-C_4 -卤代链烯
 氧基、硝基或氰基，其中取代基 X 和 Y 中至少一个不代表卤素、
 15 烷基、卤代烷基或烷氧基，
- Het 代表下列基团之一



- A 代表氢，或代表 C_1-C_{10} -烷基、 C_3-C_6 -链烯基、 C_1-C_8 -烷氧基
 25 - C_1-C_6 -烷基、多- C_1-C_6 -烷氧基- C_1-C_6 -烷基或 C_1-C_8 -烷硫基

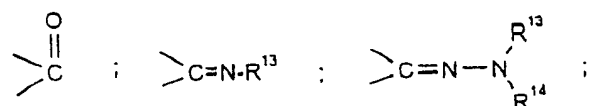
- 5 -C₁-C₆-烷基，它们各任选由氟或氯取代，或代表C₃-C₇-环烷基，该环烷基中的至多二个环原子任选由氧和/或硫置换，且该环烷基任选由氟、氯、C₁-C₄-烷基或C₁-C₄-烷氧基取代，或代表苯基、呋喃基、吡啶基、咪唑基、三唑基、吡唑基、噻唑基、噻吩基或苯基-C₁-C₄-烷基，它们各任选由氟、氯、溴、C₁-C₄-烷基、C₁-C₄-卤代烷基、C₁-C₄-烷氧基、C₁-C₄-卤代烷氧基、氰基或硝基取代，
- 10 B 代表氢、C₁-C₁₀-烷基或C₁-C₆-烷氧基-C₁-C₄-烷基，或
 A、B和与之键合的碳原子代表饱和或不饱和C₃-C₈-环烷基，该环烷基中的一个环原子任选由氧或硫置换，且该环烷基任选由下列取代基取代：C₁-C₆-烷基、C₃-C₈-环烷基、C₁-C₃-卤代烷基、C₁-C₆-烷氧基、C₁-C₆-烷硫基、氟、氯或苯基，或
 A、B和与之键合的碳原子代表C₅-C₆-环烷基，该环烷基由任选含有一或二个氧或硫原子的亚烷二基取代，或由亚烷二氧基或由亚烷二硫基取代，此基团与其所键合的碳原子一起形成另一五至七元环，或
 15 A、B和与之键合的碳原子代表C₃-C₆-环烷基或C₅-C₆-环烯基，这些基团中二个取代基与其所键合的碳原子一起代表C₃-C₅-亚烷二基、C₃-C₅-亚烯二基或丁二烯二基，其中一个亚甲基任选由氧或硫置换，且它们各任选由C₁-C₅-烷基、C₁-C₅-烷氧基、氟、氯或溴取代，
 20 D 代表氢，或代表C₁-C₁₀-烷基、C₃-C₆-链烯基、C₃-C₆-炔基、C₁-C₈-烷氧基-C₂-C₆-烷基、多-C₁-C₆-烷氧基-C₂-C₆-烷基或C₁-C₈-烷硫基-C₂-C₆-烷基，它们各任选由氟或氯取代，或代表C₃-C₇-环烷基，它任选由氟、氯、C₁-C₄-烷基、C₁-C₄-烷氧基或C₁-C₂-卤代烷基取代，且其中一个亚甲基或二个不直接相邻的亚甲基任选由氧和/或置换，或代表苯基、呋喃基、咪唑基、吡啶基、噻唑基、吡唑基、噻吩基、吡咯基、噻吩基、三唑基或苯基-C₁-C₄-烷基，它们任选由氟、氯、溴、C₁-C₄-烷基、
 25 C₁-C₄-卤代烷基、C₁-C₄-烷氧基、C₁-C₄-卤代烷氧基、氰基或
 30

硝基取代, 或

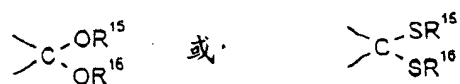
A 和 D 一起代表各任选取代的 C₃-C₅-烷二基或 C₃-C₅-烯二基,

在每一种情况下, 合适的取代基是:

5 氟、氯、羟基、巯基, 或 C₁-C₆-烷基、C₁-C₄-烷氧基、C₁-C₄-
烷硫基、C₃-C₆-环烷基、苯基或苄氧基, 它们各任选由氟或氯
取代; 或其任选含有下列基团之一:

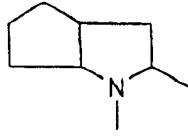


10

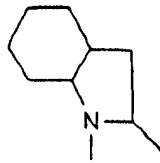


或 A 和 D (在式 (I-1) 化合物的情况下) 同与之键合的原子一起代表基
团 AD-1 至 AD-27

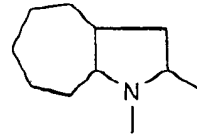
15



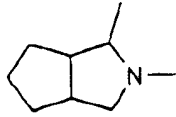
AD-1



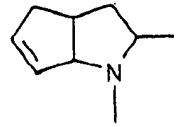
AD-2



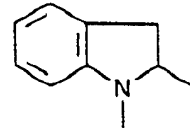
AD-3



AD-4

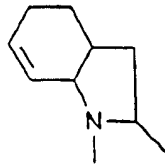


AD-5

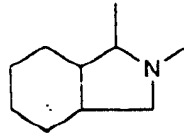


AD-6

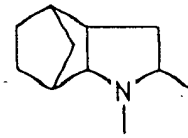
5



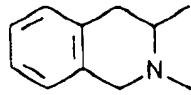
AD-7



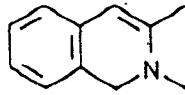
AD-8



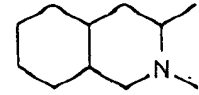
AD-9



AD-10

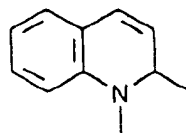


AD-11

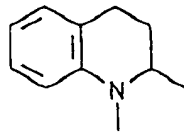


AD-12

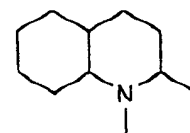
10



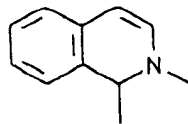
AD-13



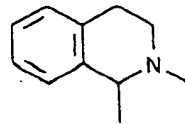
AD-14



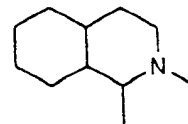
AD-15



AD-16

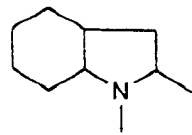


AD-17

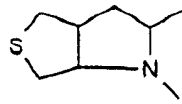


AD-18

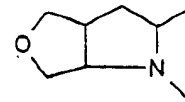
5



AD-19

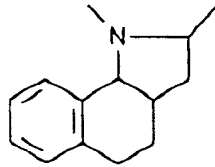


AD-20

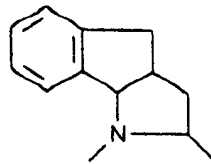


AD-21

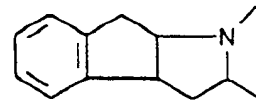
10



AD-22

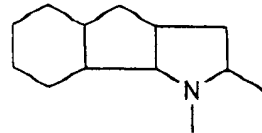


AD-23

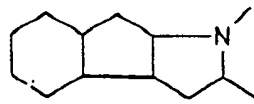


AD-24

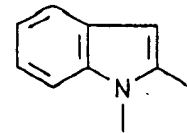
15



AD-25



AD-26

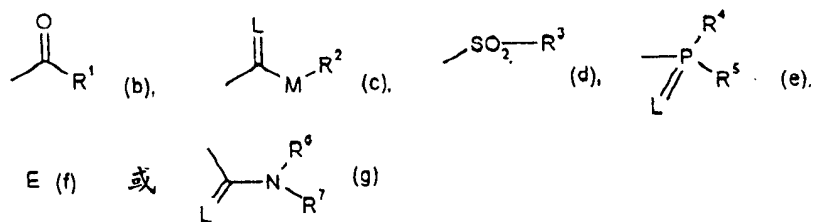


AD-27

20

G, 在 Het 代表基团 (1)、(2)、(3)、(5) 或 (6) 之一时, 代表氢(a),
或在 Het 代表基团 (1)、(2)、(3)、(4)、(5) 或 (6) 之一时, 代
表下列基团之一

25



其中

E 代表金属离子等效物或铵离子,

L 代表氧或硫, 和

30

M 代表氧或硫,

- R^1 代表 C_1-C_{16} -烷基、 C_2-C_{16} -链烯基、 C_1-C_6 -烷氧基- C_1-C_6 -烷基、 C_1-C_6 -烷硫基- C_1-C_6 -烷基或多- C_1-C_6 -烷氧基- C_1-C_6 -烷基，它们各任选由氟或氯取代，或代表 C_3-C_7 -环烷基，它任选由氟、氯、 C_1-C_5 -烷基或 C_1-C_5 -烷氧基取代，且其中至多二个环原子任选由氧和/或硫置换，
 5 或代表苯基，它任选由氟、氯、溴、氟基、硝基、 C_1-C_4 -烷基、 C_1-C_4 -烷氧基、 C_1-C_3 -卤代烷基、 C_1-C_3 -卤代烷氧基、 C_1-C_4 -烷硫基或 C_1-C_4 -烷基磺酰基取代，
 10 或苯基- C_1-C_4 -烷基，它任选由氟、氯、溴、 C_1-C_4 -烷基、 C_1-C_4 -烷氧基、 C_1-C_3 -卤代烷基或 C_1-C_3 -卤代烷氧基取代，
 或吡唑基、噻唑基、吡啶基、嘧啶基、咪唑基或噻吩基，它们各任选由氟、氯、溴或 C_1-C_4 -烷基取代，
 或苯氧基- C_1-C_5 -烷基，它任选由氟、氯、溴或 C_1-C_4 -烷基取代，
 15 或吡啶氧基- C_1-C_5 -烷基、嘧啶氧基- C_1-C_5 -烷基、或噻唑氧基- C_1-C_5 -烷基，它们各任选由氟、氯、溴、氟基或 C_1-C_4 -烷基取代，
 R^2 代表 C_1-C_{16} -烷基、 C_2-C_{16} -链烯基、 C_1-C_6 -烷氧基- C_2-C_6 -烷基或多- C_1-C_6 -烷氧基- C_2-C_6 -烷基，它们各任选由氟或氯取代，
 20 或 C_3-C_7 -环烷基，它任选由氟、氯、 C_1-C_4 -烷基或 C_1-C_4 -烷氧基取代，或苯基或苄基，它们各任选由氟、氯、溴、氟基、硝基、 C_1-C_4 -烷基、 C_1-C_3 -烷氧基、 C_1-C_3 -卤代烷基或 C_1-C_3 -卤代烷氧基取代，
 R^3 代表任选由氟或氯取代的 C_1-C_6 -烷基，或苯基或苄基，它们各任选由氟、氯、溴、 C_1-C_5 -烷基、 C_1-C_5 -烷氧基、 C_1-C_3 -卤代烷基、 C_1-C_3 -卤代烷氧基、氟基或硝基取代，
 25 R^4 和 R^5 相互独立地代表 C_1-C_6 -烷基、 C_1-C_6 -烷氧基、 C_1-C_6 -烷氨基、二- $(C_1-C_6$ -烷基)氨基、 C_1-C_6 -烷硫基、 C_3-C_4 -烯硫基或 C_3-C_6 -环烷基硫基，它们各任选由氟或氯取代，或苯基或苯氧基或苯硫基，它们各任选由氟、氯、溴、硝基、氟基、 C_1-C_3 -烷氧基、 C_1-C_3 -卤代烷氧基、 C_1-C_3 -烷硫基、 C_1-C_3 -卤代烷

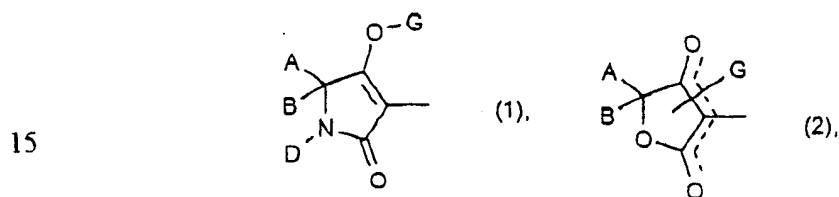
- 硫基、 C_1-C_3 -烷基或 C_1-C_3 -卤代烷基取代，
 R^6 和 R^7 相互独立地代表氢，或 C_1-C_6 -烷基、 C_3-C_6 -环烷基、 C_1-C_6 -烷氧基、 C_3-C_6 -链烯基或 C_1-C_6 -烷氧基- C_1-C_6 -烷基，它们各任选由卤素取代，或苯基，它任选由卤素、 C_1-C_5 -卤代烷基、 C_1-C_5 -烷基或 C_1-C_5 -烷氧基取代，或苄基，它任选由卤素、 C_1-C_5 -烷基、 C_1-C_5 -卤代烷基或 C_1-C_5 -烷氧基取代，或一起代表 C_3-C_6 -亚烷基，其中一个碳原子任选由氧或硫置换，
 R^{13} 代表氢，或 C_1-C_6 -烷基或 C_1-C_6 -烷氧基，它们各任选由氟或氯取代，或 C_3-C_7 -环烷基，该环烷基中的一个亚甲基任选由氧或硫置换，且该环烷基任选由氟、 C_1-C_2 -烷基或 C_1-C_2 -烷氧基取代，或苯基、苯基- C_1-C_3 -烷基或苯基- C_1-C_2 -烷氧基，它们各任选由氟、氯、溴、 C_1-C_5 -烷基、 C_1-C_5 -烷氧基、 C_1-C_2 -卤代烷基、 C_1-C_2 -卤代烷氧基、硝基或氰基取代，
 R^{14} 代表氢或 C_1-C_6 -烷基，或
 R^{13} 和 R^{14} 一起代表 C_4-C_6 -烷二基，
 R^{15} 和 R^{16} 相同或不同，且代表 C_1-C_4 -烷基，或
 R^{15} 和 R^{16} 一起代表 C_2-C_3 -烷二基，它任选由 C_1-C_4 -烷基、 C_1-C_4 -卤代烷基或由苯基取代，而所述的苯基任选由氟、氯、溴、 C_1-C_4 -烷基、 C_1-C_2 -卤代烷基、 C_1-C_4 -烷氧基、 C_1-C_2 -卤代烷氧基、硝基或氰基取代。
3. 根据权利要求1的式(I)化合物，其中
 X 代表氟、氯、溴、甲基、乙基、丙基、异丙基、乙烯基、乙炔基、甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、烯丙氧基、甲代烯丙氧基、三氟甲基、二氟甲氧基、三氟甲氧基、甲硫基、甲基亚磺酰基、甲磺酰基、硝基、氰基，或苯基、苯氧基、苯硫基、苄氧基或苄硫基，它们各任选由氟、氯、溴、甲基、乙基、丙基、异丙基、叔丁基、甲氧基、乙氧基、丙氧基、叔丁氧基、三氟甲基、三氟甲氧基、硝基或氰基取代，
 Y 代表氢、氟、氯、溴、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、乙烯基、乙炔基、甲氧基、乙氧基、丙氧基、

异丙氧基、烯丙氧基、甲代烯丙氧基、三氟甲基、甲硫基、甲基亚磺酰基、甲磺酰基、二氟甲氧基、三氟甲氧基、硝基或氟基，

- 5 Z 代表氢、氟、氯、溴、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、乙烯基、乙炔基、甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、烯丙氧基、甲代烯丙氧基、二氟甲氧基、三氟甲基、三氟甲氧基、硝基或氟基，其中取代基 X 和 Y 中至少一个不代表卤素、烷基、卤代烷基或烷氧基，

Het 代表下列基团之一

10

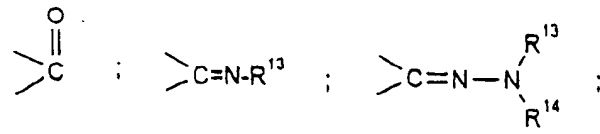


20

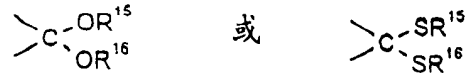
- A 代表氢，或代表 C₁-C₈-烷基、C₃-C₄-链烯基、C₁-C₆-烷氧基-C₁-C₄-烷基、多-C₁-C₄-烷氧基-C₁-C₄-烷基或 C₁-C₆-烷硫基-C₁-C₄-烷基，它们各任选由氟或氯取代，或代表 C₃-C₆-环烷基，该环烷基任选由氟、氯、甲基、乙基或甲氧基取代，且该环烷基中的至多二个环原子任选由氧和/或硫置换，或代表苯基或苄
- 25

30

- 基, 它们各任选由氟、氯、溴、甲基、乙基、正丙基、异丙基、甲氧基、乙氧基、三氟甲基、三氟甲氧基、氰基或硝基取代,
- B 代表氢, C_1-C_8 -烷基或 C_1-C_4 -烷氧基- C_1-C_2 -烷基, 或
- 5 A、B 和与之键合的碳原子代表饱和或不饱和 C_3-C_8 -环烷基, 该环烷基中的一个环原子任选由氧或硫置换, 且该环烷基任选由下列取代基取代: 甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、环丙基、环己基、三氟甲基、甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、丁氧基、异丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基、甲硫基、乙硫基、氟、氯或苯基, 或
- 10 A、B 和与之键合的碳原子代表 C_5-C_6 -环烷基, 该环烷基由任选含有一或二个氧或硫原子的亚烷二基取代, 或由亚烷二氧基取代, 此基团与其所键合的碳原子一起形成另一五至六元环, 或
- A、B 和与之键合的碳原子代表 C_3-C_6 -环烷基或 C_5-C_6 -环烯基, 这些基团中二个取代基与其所键合的碳原子一起代表 C_3-C_4 -烷二基、 C_3-C_4 -烯二基或丁二烯二基, 其中一个亚甲基任选由氧或硫置换,
- 15 D 代表氢, 或代表 C_1-C_8 -烷基、 C_3-C_4 -链烯基、 C_3-C_4 -炔基、 C_1-C_6 -烷氧基- C_2-C_4 -烷基、多- C_1-C_4 -烷氧基- C_2-C_4 -烷基、 C_1-C_4 -烷硫基- C_2-C_4 -烷基或 C_3-C_6 -环烷基, 它们各任选由氟或氯取代, 且其中一个亚甲基或二个不直接相邻的亚甲基任选由氧和/或硫置换, 或代表苯基、呋喃基、吡啶基、噻吩基或苄基, 它们各任选由氟、氯、溴、甲基、乙基、正丙基、异丙基、甲氧基、乙氧基、三氟甲基、三氟甲氧基、氰基或硝基取代,
- 20 或
- 25 A 和 D 一起代表各任选取代的 C_3-C_4 -烷二基或 C_3-C_4 -烯二基, 其中一个碳原子任选由氧或硫置换, 且它们任选由下列取代基取代: 氟、氯、羟基、巯基, 或 C_1-C_6 -烷基、 C_1-C_4 -烷氧基、 C_1-C_4 -烷硫基、 C_3-C_6 -环烷基、苯基或苄氧基, 它们各任选由氟或氯取代; 或其任选含有下列基团之一:

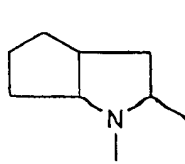


5

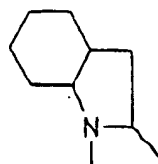


或在式(I-1)化合物的情况下, A和D同与之键合的原子一起代表下列基团:

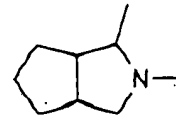
10



AD-1

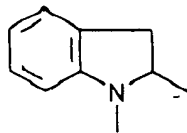


AD-2

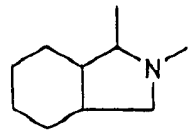


AD-4

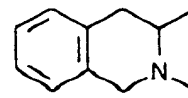
15



AD-6

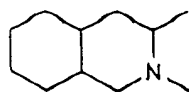


AD-8

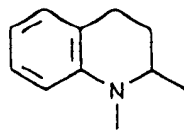


AD-10

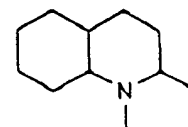
20



AD-12

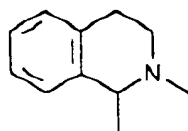


AD-14

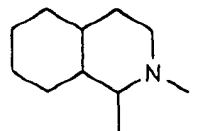


AD-15

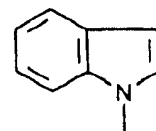
25



AD-17



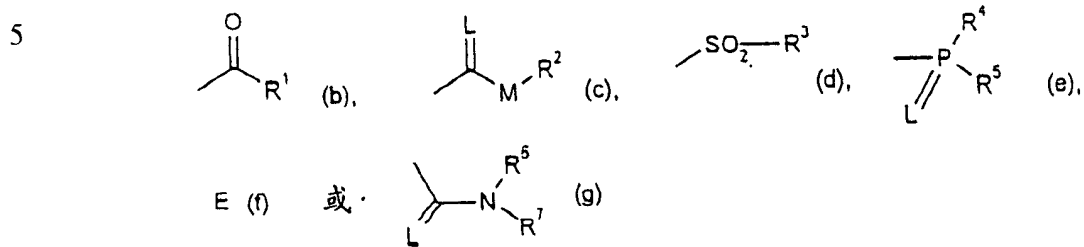
AD-18



AD-27

30

G, 在 Het 代表基团 (1)、(2)、(3)、(5) 或 (6) 之一时, 代表氢 (a),
或在 Het 代表基团 (1)、(2)、(3)、(4)、(5) 或 (6) 之一时, 代
表下列基团之一



10 其中

E 代表金属离子等效物或铵离子,

L 代表氧或硫, 和

M 代表氧或硫,

15 R^1 代表 C_1-C_{14} -烷基、 C_2-C_{14} -链烯基、 C_1-C_4 -烷氧基- C_1-C_6 -烷
基、 C_1-C_4 -烷硫基- C_1-C_6 -烷基或多- C_1-C_4 -烷氧基- C_1-C_4 -烷
基, 它们各任选由氟或氯取代, 或代表 C_3-C_6 -环烷基, 它任选
由氟、氯、甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁
基、甲氧基、乙氧基、丙氧基或异丙氧基取代, 且其中至多二
个环原子任选由氧和/或硫置换,

20 或苯基, 它任选由氟、氯、溴、氟基、硝基、甲基、乙基、丙
基、异丙基、甲氧基、乙氧基、三氟甲基、三氟甲氧基、甲硫
基、乙硫基、甲基磺酰基或乙基磺酰基取代,

或苄基, 它任选由氟、氯、溴、甲基、乙基、丙基、异丙基、
甲氧基、乙氧基、三氟甲基或三氟甲氧基取代,

25 或咪喃基、噻吩基、吡啶基、嘧啶基、噻唑基或吡唑基, 它们
各任选由氟、氯、溴、甲基或乙基取代,

或苯氧基- C_1-C_4 -烷基, 它任选由氟、氯、甲基或乙基取代,

或吡啶氧基- C_1-C_4 -烷基、嘧啶氧基- C_1-C_4 -烷基或噻唑氧基-
 C_1-C_4 -烷基, 它们各任选由氟、氯、氨基、甲基或乙基取代,

30 R^2 代表 C_1-C_{14} -烷基、 C_2-C_{14} -链烯基、 C_1-C_4 -烷氧基- C_2-C_6 -烷

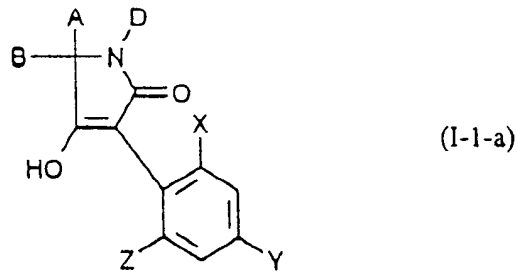
- 基、多- C_1-C_4 -烷氧基- C_2-C_6 -烷基，它们各任选由氟或氯取代，或 C_3-C_6 -环烷基，它任选由氟、氯、甲基、乙基、丙基、异丙基或甲氧基取代，
- 5 或苯基或苄基，它们各任选由氟、氯、氟基、硝基、甲基、乙基、丙基、异丙基、甲氧基、乙氧基、三氟甲基或三氟甲氧基取代，
- R^3 代表甲基、乙基、丙基或异丙基，它们各任选由氟或氯取代，或苯基或苄基，它们各任选由氟、氯、溴、甲基、乙基、丙基、异丙基、叔丁基、甲氧基、乙氧基、异丙氧基、叔丁氧基、三
- 10 氟甲基、三氟甲氧基、氟基或硝基取代，
- R^4 和 R^5 相互独立地代表 C_1-C_4 -烷基、 C_1-C_4 -烷氧基、 C_1-C_4 -烷氨基、二- (C_1-C_4) -烷基氨基或 C_1-C_4 -烷硫基，它们各任选由氟或氯取代，或苯基、苯氧基或苯硫基，它们各任选由氟、氯、溴、硝基、氟基、 C_1-C_2 -烷氧基、 C_1-C_2 -氟代烷氧基、 C_1-C_2 -烷硫
- 15 基、 C_1-C_2 -氟代烷硫基或 C_1-C_3 -烷基取代，
- R^6 和 R^7 相互独立地代表氢，或 C_1-C_4 -烷基、 C_3-C_6 -环烷基、 C_1-C_4 -烷氧基、 C_3-C_4 -链烯基或 C_1-C_4 -烷氧基- C_1-C_4 -烷基，它们各任选由氟或氯取代，或苯基，它任选由氟、氯、溴、 C_1-C_4 -
- 20 卤代烷基、 C_1-C_4 -烷基或 C_1-C_4 -烷氧基取代，或苄基，它任选由氟、氯、溴、 C_1-C_4 -烷基、 C_1-C_4 -卤代烷基或 C_1-C_4 -烷氧基取代，或一起代表 C_5-C_6 -亚烷基，其中一个碳原子任选由氧或硫置换，
- R^{13} 代表氢、或 C_1-C_4 -烷基或 C_1-C_4 -烷氧基，它们各任选由氟或氯取代，或 C_3-C_6 -环烷基，或苯基、苯基- C_1-C_2 -烷基或苄氧基，
- 25 它们各任选由氟、氯、溴、甲基、乙基、异丙基、叔丁基、甲氧基、乙氧基、异丙氧基、叔丁氧基、三氟甲基、三氟甲氧基、硝基或氟基取代，
- R^{14} 代表氢或 C_1-C_4 -烷基，或
- R^{13} 和 R^{14} 一起代表 C_4-C_6 -烷二基，
- 30 R^{15} 和 R^{16} 相同或不同，且代表甲基或乙基，或

R^{15} 和 R^{16} 一起代表 C_2-C_3 -烷二基, 它任选由甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基或由苯基取代, 而所述的苯基任选由氟、氯、甲氧基、三氟甲基、三氟甲氧基、硝基或氰基取代。

5 4. 一种制备权利要求 1 的式 (I) 化合物的方法, 其特征在于, 为获得

(A) 式 (I-1-a) 化合物

10

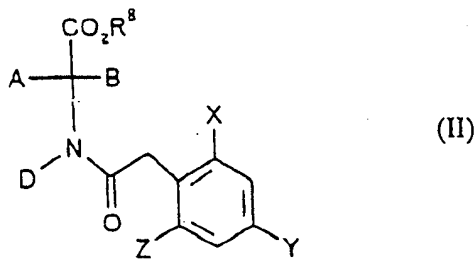


其中

15 A、B、D、X、Y 和 Z 具有上述含义,

使式 (II) 的 N-酰基氨基酸酯在稀释剂存在下和在碱存在下进行分子内缩合反应,

20

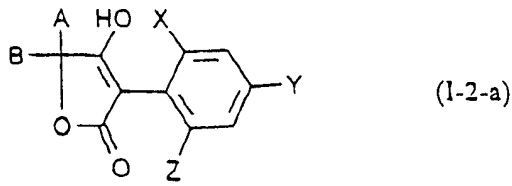


其中

25 A、B、D、X、Y 和 Z 具有上述含义, 且 R^8 代表烷基,

(B) 式 (I-2-a) 化合物

5

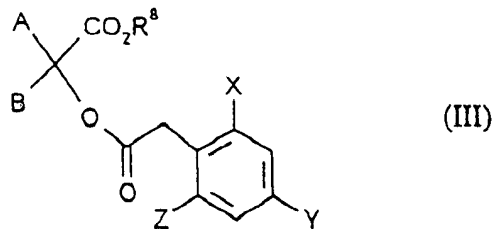


其中

A、B、X、Y和Z具有上述含义，

使式(III)的羧酸酯在稀释剂存在下和在碱存在下进行分子内缩合
10 反应，

15



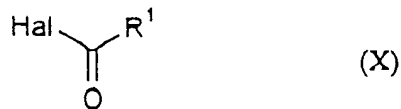
其中

A、B、X、Y、Z和R⁸具有上述含义，

且，如果需要，使所得的式(I-1-a)或(I-2-a)化合物

20 如果需要，在稀释剂存在下且如果需要，在酸结合剂存在下，
在每一种情形下，

(G α) 与式(X)的酰基氯反应



25

其中

R¹具有上述含义且

Hal代表卤素，

或

(G β) 与式(XI)的羧酸酐反应

30 R¹-CO-O-CO-R¹ (XI)

其中

R^1 具有上述含义,

(H) 如果需要在稀释剂存在下且如果需要在酸结合剂存在下,
与式 (XII) 的氯甲酸酯或氯甲酸硫酯反应

5



其中

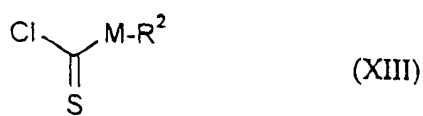
R^2 和 M 具有上述含义,

10

或

(I α) 如果需要在稀释剂存在下且如果需要在酸结合剂存在下
与式 (XIII) 的氯单硫代甲酸酯或氯二硫代甲酸酯反应

15



其中

M 和 R^2 具有上述含义,

或

20

(I β) 如果需要在稀释剂存在下且在碱存在下,
与二硫化碳随后与式 (XIV) 的烷基卤反应



25

R^2 具有上述含义, 且

Hal 代表氯、溴或碘,

或

(J) 如果需要在稀释剂存在下且如果需要在酸结合剂存在下,
与式 (XV) 磺酰氯反应

30

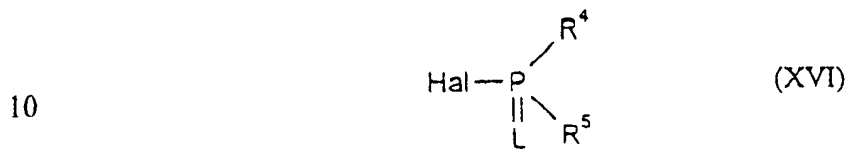


其中

R^3 具有上述含义,

5 或

(K) 如果需要在稀释剂存在下且如果需要在酸结合剂存在下,
与式 (XVI) 磷化合物反应



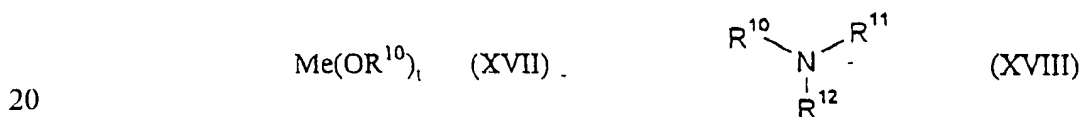
其中

L 、 R^4 、 R^5 具有上述含义, 且

Hal 代表卤素,

15 或

(L) 如果需要在稀释剂存在下,
与式 (XVII) 或式 (XVIII) 的金属化合物或胺反应



其中

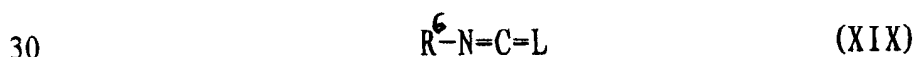
Me 代表一价或二价金属,

t 代表数字 1 或 2, 和

25 R^{10} 、 R^{11} 和 R^{12} 相互独立地代表氢或烷基,

或

(M α) 如果需要在稀释剂存在下且如果需要在催化剂存在下,
与式 (XIX) 的异氰酸酯或异硫代氰酸酯反应

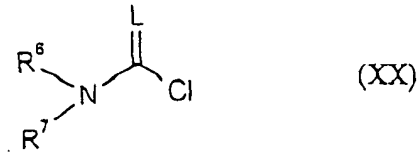


其中

R^6 和 L 具有上述含义,

或

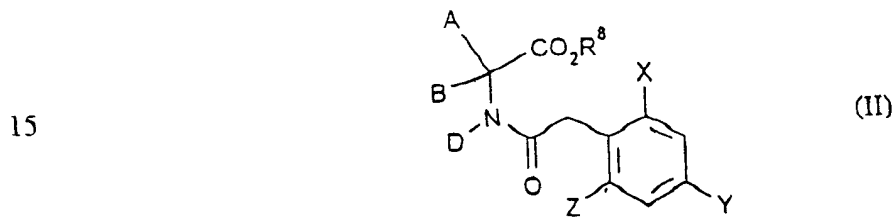
(M β) 如果需要在稀释剂存在下且如果需要在酸结合剂存在下,
5 与式 (XX) 的氨基甲酰氯或硫代氨基甲酰氯反应



10 其中

L 、 R^6 和 R^7 具有上述含义.

5. 式 (II) 化合物

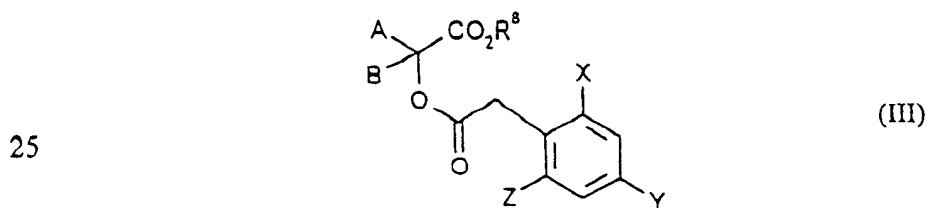


其中

A、B、D、X、Y 和 Z 具有权利要求 1 中给出的含义, 且

20 R^8 代表烷基.

6. 式 (III) 化合物



其中

A、B、X、Y 和 Z 具有权利要求 1 中给出的含义, 且

30 R^8 代表烷基.

-
7. 杀虫剂和除草剂, 其特征在于, 它们包含至少一种权利要求 1 的式 (I) 化合物。
 8. 权利要求 1 的式 (I) 化合物防治害虫和杂草的应用。
 9. 防治害虫和杂草的方法, 其特征在于, 使权利要求 1 的式 (I) 化
5 合物作用于害虫和/或其环境或杂草和/或其环境。
 10. 制备杀虫剂和除草剂的方法, 其特征在于, 将权利要求 1 的式 (I) 化合物与填充剂和/或表面活性剂混合。
 11. 权利要求 1 的式 (I) 化合物制备杀虫剂和除草剂的应用。

作为除草剂和杀虫剂的
2-苯基取代杂环 1,3-酮烯醇

5 本发明涉及新的苯基取代环酮烯醇、其多种制备方法和其作为杀虫剂和除草剂的应用。

先前已经描述了 3-酰基-吡咯烷-2,4-二酮具有药物性能 (S. Suzuki 等人《化学药物公报》[Chem. Pharm. Bull.]15 1120(1967))。再则, N-苯基吡咯烷-2,4-二酮已由 R. Schmierer 和 H. Mildenberger
10 合成(Liebigs Ann. Chem. 1985, 1095)。对这些化合物的生物活性未作出描述。

EP-A-0 262 399 和 GB-A-2 226 888 公开了类似结构的化合物(3-芳基-吡咯烷-2,4-二酮), 然而, 这些专利未公开它们有除草、杀虫或杀螨作用。已经公开了未取代的二环 3-芳基-吡咯烷-2,4-二酮衍生物
15 (EP-A-355 599 和 EP-415 211) 和取代的单环 3-芳基-吡咯烷-2,4-二酮衍生物(EP-A-377 893 和 EP-442 077) 具有除草、杀虫或杀螨作用。

也已公开多环 3-芳基吡咯烷-2,4-二酮衍生物(EP-442 073) 和 1H-芳基吡咯烷二酮衍生物(EP-456 063、EP-521 334、EP-596 298、
EP-613 884、EP-613 885、WO 94/01 997 和 WO 95/01358)。

20 业已公开某些取代的 Δ^3 -二氢咪喃-2-酮衍生物具有除草性能(参见 DE-A-4 014 420)。用作起始化合物的季酮酸衍生物(如 3-(2-甲基-苯基)-4-羟基-5-(4-氟苯基)- Δ^3 -二氢咪喃-2-酮)的合成也公开于 DE-A-4 014 420 中。相似结构化合物可以从 Campbell 等人于 J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1985, (8) 1567-76 中的文章中得知, 但该文
25 文中未提到任何杀虫和/或杀螨作用。具有除草、杀螨和杀虫性能的 3-芳基- Δ^3 -二氢咪喃酮衍生物还公开于 EP-528 156 和 EP 647 637 中, 但描述于这些文献中的活性不总是令人满意的。

某些 3H-吡唑-3-酮衍生物, 例如, 1,2-二乙基-1,2-二氢-5-羟基-4-苯基-3H-吡唑-3-酮或 {[5-氧代-1,2-二苯基-4-(对磺苯基)-3-吡唑
30 啉-3-基]-氧基}-二钠盐或对-(3-羟基-5-氧代-1,2-二苯基-3-吡唑啉-

4-基)-苯磺酸还可从文献(参见《杂环化学杂志》[J. Heterocycl. Chem.], 25(5), 1301-1305, 1988 或《杂环化学杂志》[J. Heterocycl. Chem.], 25(5), 1307-1310, 1988 或 Zh. Obshch. Khim., 34(7), 2397-2402, 1964)中得知。然而, 对这些化合物的生物作用未作描述。

- 5 还知道 4, 4', 4''-(5-羟基-3-氧代-1H-吡唑-1, 2, 4(3H)-三基)-三苯磺酸三钠盐具有药物性能(参见 Farmakol. Toksikol. (莫斯科), 38(2), 180-186, 1976)。然而, 其在植物保护上的应用是未知的。

EP 508 126 和 WO 92/16 510 还描述了具有除草、杀螨和杀虫作用的 4-芳基吡唑烷-3, 5-二酮衍生物。

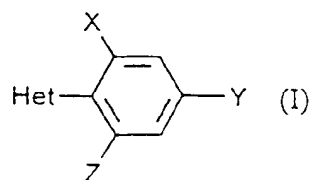
- 10 业已描述了苯环未被取代的某些苯基吡喃酮衍生物(参见 A.M. Chirazi, T. Kappe 和 E. Ziegler, Arch. Pharm. 309, 558(1976) 和 K.H. Boltze 和 K. Heidenbluth, Chem. Ber. 91, 2849), 但未提到这些化合物作为杀虫剂的可能应用。具有除草、杀螨和杀虫性能的苯环被取代的苯基吡喃酮衍生物描述于 EP-588 137 中。

- 15 业已公开了某些苯环未被取代的 5-苯基-1, 3-噻嗪衍生物(参见 E. Ziegler 和 E. Steiner, Monatsh. 95, 147(1964), R. Ketcham, T. Kappe 和 E. Ziegler, 《杂环化学杂志》[J. Heterocycl. Chem.] 10, 223(1973)), 但未提到这些化合物作为农药的可能应用。具有除草、杀螨和杀虫性能的苯环被取代的 5-苯基-1, 3-噻嗪衍生物描述于 WO 94/14
- 20 785 中。

然而, 这些化合物的活性和作用范围不总是令人满意的, 特别是在低剂量和浓度施用。此外, 植物对这些化合物并不总具有很好的耐受性。

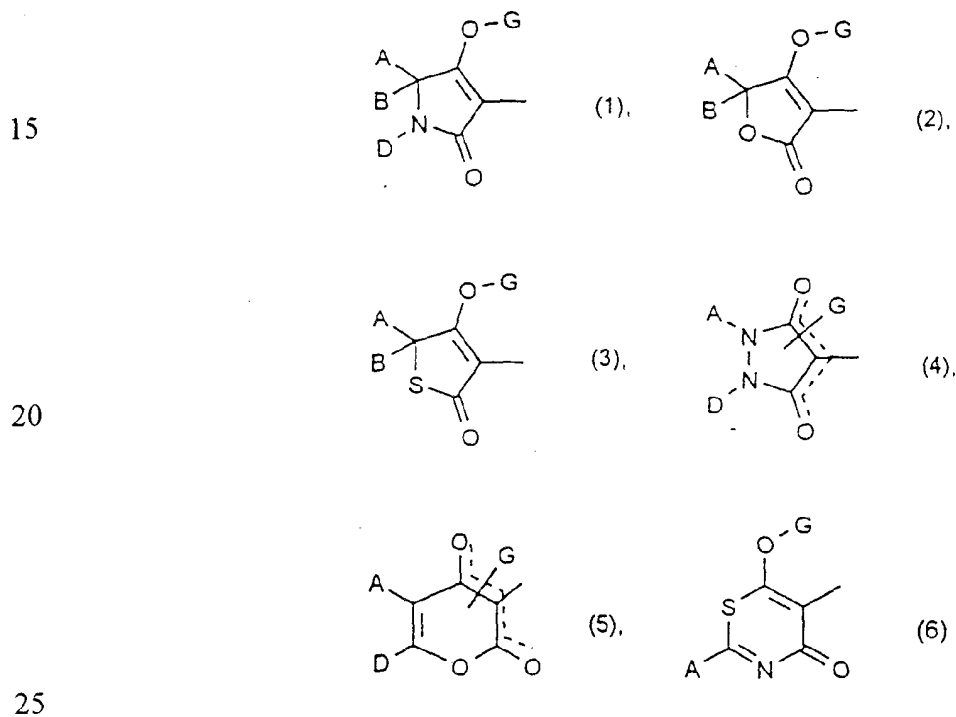
现已发现新的式(I)化合物

25



其中

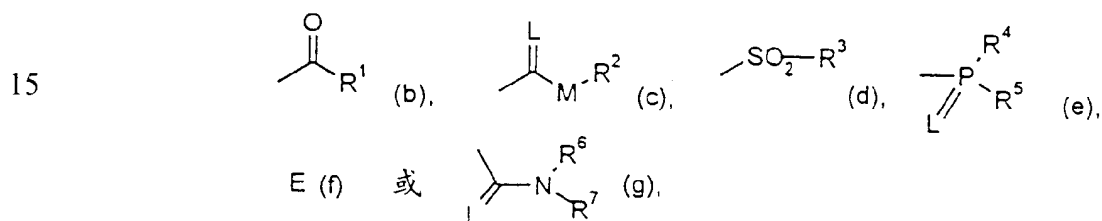
- X 代表卤素、烷基、链烯基、炔基、烷氧基、链烯氧基、烷硫基、烷基亚磺酰基、烷基磺酰基、卤代烷基、卤代链烯基、卤代烷氧基、卤代链烯氧基、硝基、氰基或各任选取代的苯基、苯氧基、苯硫基、苄氧基或苄硫基，
- Y 代表氢、卤素、烷基、链烯基、炔基、烷氧基、链烯氧基、烷硫基、烷基亚磺酰基、烷基磺酰基、卤代烷基、卤代链烯基、卤代烷氧基、卤代链烯氧基、硝基或氰基，
- Z 代表氢、卤素、烷基、链烯基、炔基、卤代烷基、卤代链烯基、烷氧基、链烯氧基、卤代烷氧基、卤代链烯氧基、硝基或氰基，其中取代基 X 和 Y 中至少一个不代表卤素、烷基、卤代烷基或烷氧基，
- Het 代表下列基团之一



其中

- A 代表氢，或代表烷基、链烯基、烷氧基烷基、多烷氧基烷基或烷硫基烷基，它们各任选由卤素取代，或代表饱和或未饱和的、任选取代的环烷基，其中至少一个环原子任选由杂原子置换，或代表芳基、芳烷基或杂芳基，它们各任选由下列取代基取代：卤素、烷基、

- 卤代烷基、烷氧基、卤代烷氧基、氰基或硝基，
 B 代表氢、烷基或烷氧基烷基，或
 A 和 B 同与之所键合的碳原子一起代表饱和或不饱和、未取代或取代的
 任选含有至少一个杂原子的环，
 5 D 代表氢或任选取代的下列基团：烷基、链烯基、炔基、烷氧基烷基、
 多烷氧基烷基、烷硫基烷基、任选插入至少一个杂原子的饱和或不
 饱和环烷基、芳烷基、芳基、杂芳基烷基或杂芳基，或
 A 和 D 同与之所键合的碳原子一起代表饱和或不饱和、未取代或取代的
 任选含有至少一个杂原子的环，
 10 G，在 Het 代表基团 (1)、(2)、(3)、(5) 或 (6) 之一的情况下，代表氢
 (a)，或，在 Het 代表基团 (1)、(2)、(3)、(4)、(5) 或 (6) 之一的
 情况下，代表下列基团之一



其中

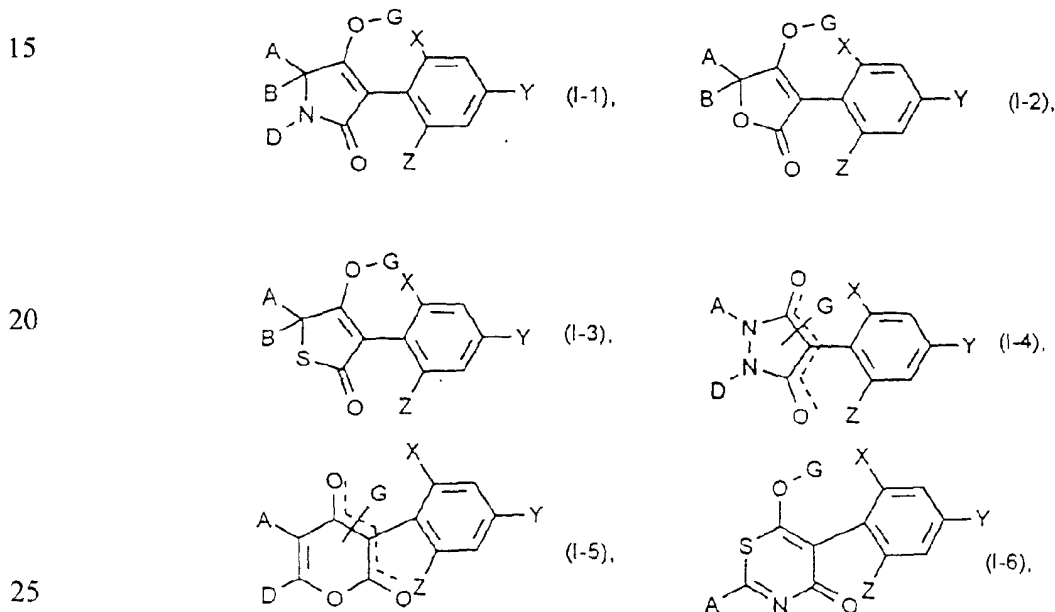
- 20 E 代表金属离子等效物或铵离子，
 L 代表氧或硫，
 M 代表氧或硫，
 R¹ 代表烷基、链烯基、烷氧基烷基、烷硫基烷基或多烷氧基烷基，它
 们各任选由卤素取代，或代表环烷基，该环烷基可以插入至少一个
 25 杂原子且任选由卤素、烷基或烷氧基取代，或代表各任选取代的苯
 基、苯烷基、杂芳基、苯氧基烷基或杂芳氧基烷基，
 R² 代表烷基、链烯基、烷氧基烷基或多烷氧基烷基，它们任选由卤素
 取代，或代表各任选取代的环烷基、苯基或苄基，
 R³、R⁴ 和 R⁵ 各自独立地代表烷基、烷氧基、烷氨基、二烷氨基、烷硫
 30 基、链烯基硫基或环烷基硫基，它们各任选由卤素取代，和代表任

选取代的苯基、苄基、苯氧基或苯硫基，

R^6 和 R^7 各自独立地代表氢、或代表烷基、环烷基、链烯基、烷氧基或烷氧基烷基，它们各任选由卤素取代，和代表任选取代的苯基，或代表任选取代的苄基，或同与之键合的 N 原子一起代表任选插入氧或硫的环。

根据取代基的性质，式(I)化合物也可以几何和/或光学异构体或各种组成的异构体混合物形式存在，它们可以任选用常规的方式分离。本发明涉及纯的异构体且也涉及异构体混合物、其制备、其应用、以及包含它们的组合物。然而，为了简明起见，下文中将总提到是式(I)化合物，即使如此，这种提法应理解为纯化合物，且如果需要，也可以理解为含有各种比例的异构体化合物。

考虑到 Het 基团的含义(1)至(6)，产生下列主结构(I-1)至(I-6)：



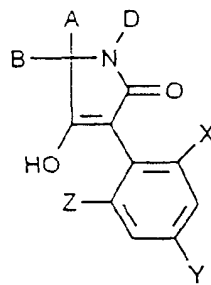
其中

A、B、D、G、X、Y和Z具有上述含义。

考虑基团 G 的各种含义 (a)、(b)、(c)、(d)、(e)、(f) 和 (g)，如果 Het 代表基团 (1)，则产生下列主结构 (I-1-a) 至 (I-1-g)

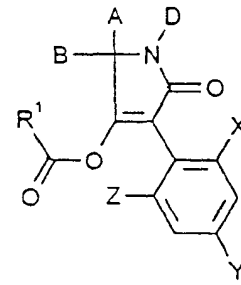
5

(I-1-a):

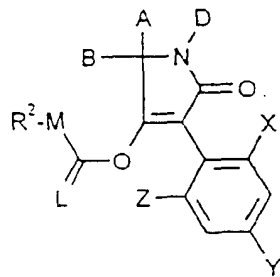


10

(I-1-b):

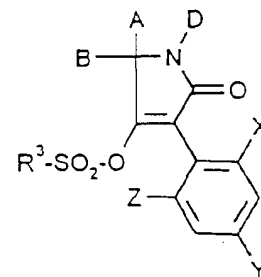


(I-1-c):

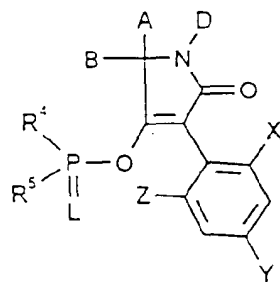


15

(I-1-d):

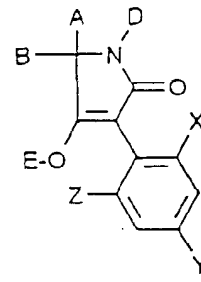


(I-1-e):

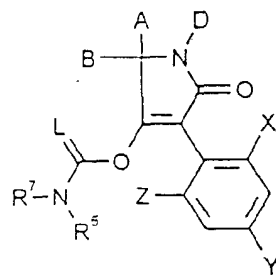


20

(I-1-f):



(I-1-g):



25

30

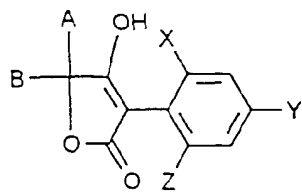
其中 A、B、D、E、L、M、X、Y、Z、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、和 R^7 具有上述含义。

考虑基团 G 的各种含义 (a)、(b)、(c)、(d)、(e)、(f) 和 (g)，如果 Het 代表基团 (2)，则产生下列主结构 (I-2-a) 至 (I-2-g)

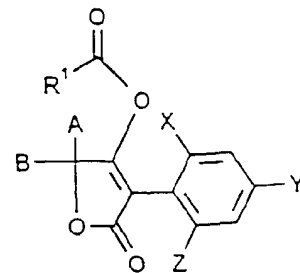
5

(I-2-a):

10

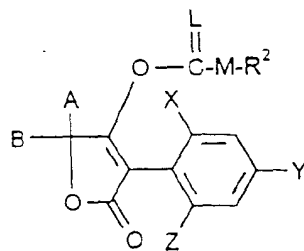


(I-2-b):

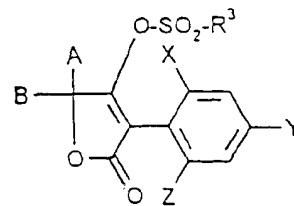


15

(I-2-c):

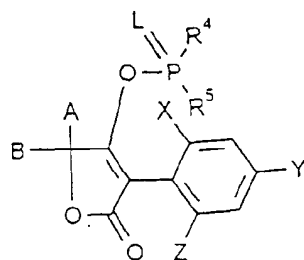


(I-2-d):

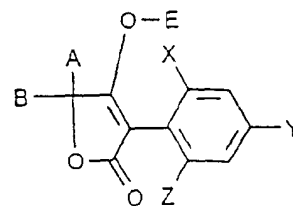


20

(I-2-e):



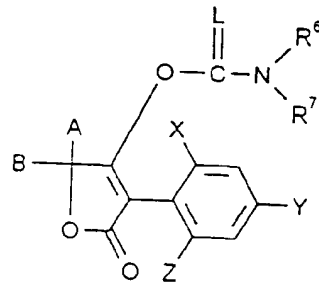
(I-2-f):



25

(I-2-g):

5

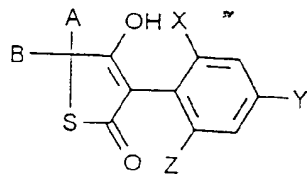


其中 A、B、D、E、L、M、X、Y、Z、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、和 R^7 具有上述含义。

10 考虑基团 G 的各种含义 (a)、(b)、(c)、(d)、(e)、(f) 和 (g)，如果 Het 代表基团 (3)，则产生下列主结构 (I-3-a) 至 (I-3-g)

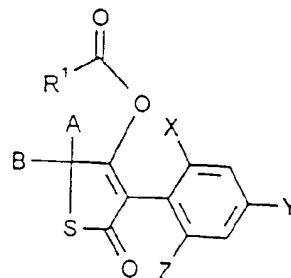
15

(I-3-a):

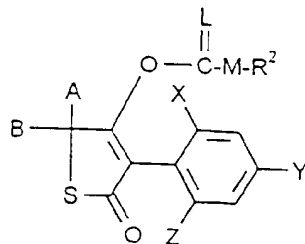


20

(I-3-b):

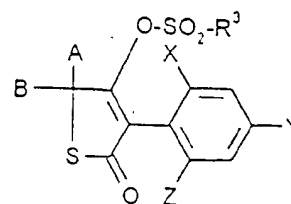


(I-3-c):



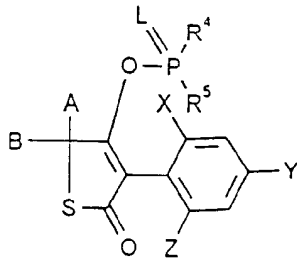
25

(I-3-d):

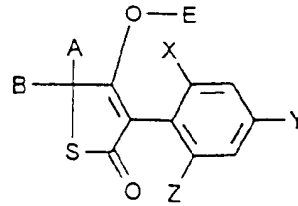


(I-3-e):

5

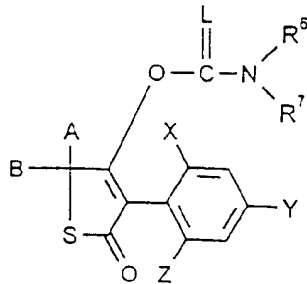


(I-3-f):



10

(I-3-g):

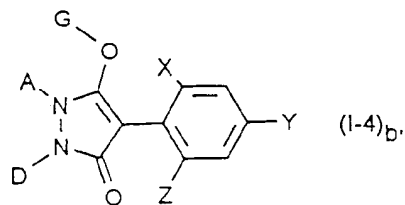
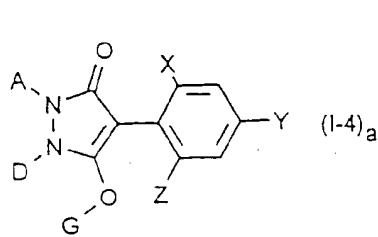


15

其中 A、B、E、L、M、X、Y、Z、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、和 R⁷ 具有上述含义。

根据取代基 G 的位置，式 (I-4) 可以二个异构体形式 (I-4)_a 和 (I-4)_b 存在，

25

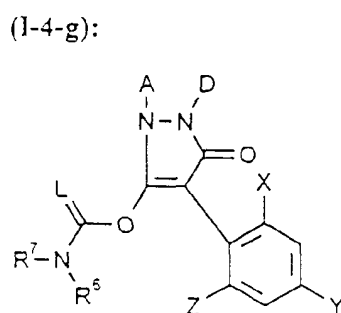
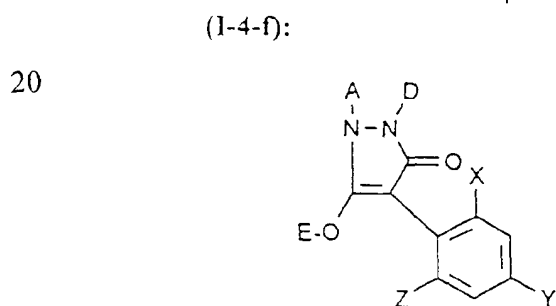
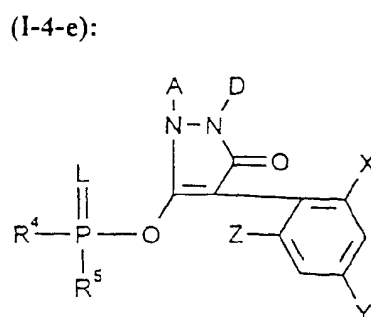
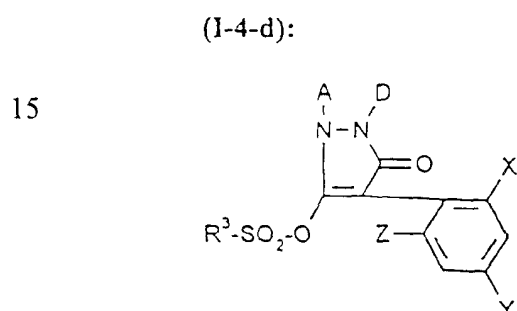
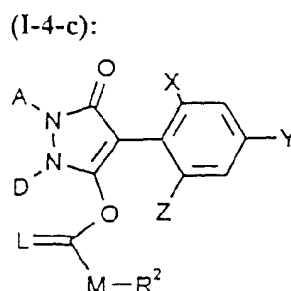
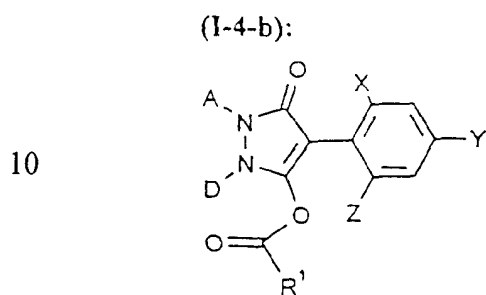


这由式 (I-4) 的虚线表达。

式 (I-4)_a 和 (I-4)_b 可以以混合物存在，且也可以是其纯异构体的形式。如果需要，式 (I-4)_a 和 (I-4)_b 化合物的混合物可以用本身已知的方式采用物理方法分离，例如通过色谱方法。

为了简明起见，下文中总是只提到其可能的一种异构体。这样做并不排除化合物(如果需要)可以异构体混合物的形式存在或可以另一种异构体形式存在。

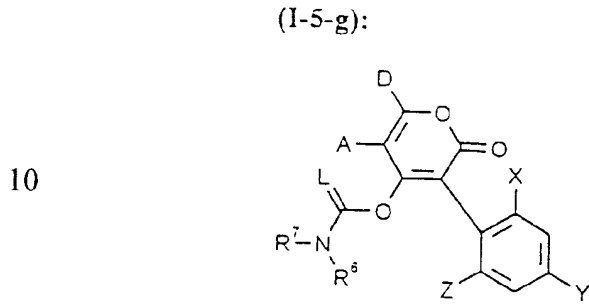
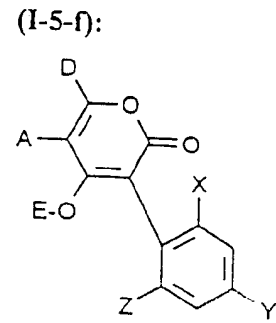
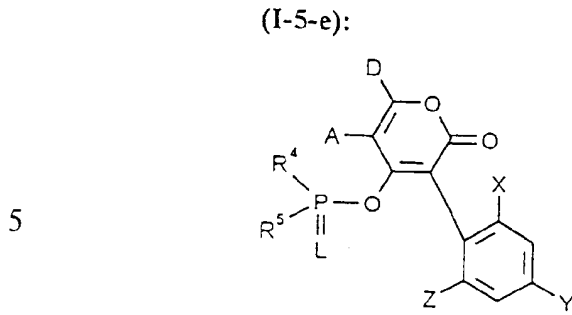
考虑基团 G 的各种含义 (b)、(c)、(d)、(e)、(f) 和 (g)，如果 Het 5 代表基团 (4)，则产生下列主结构 (I-4-b) 至 (I-4-g)



25

其中

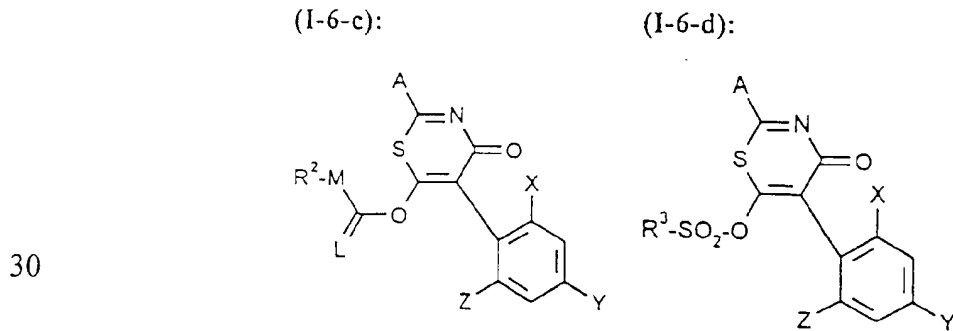
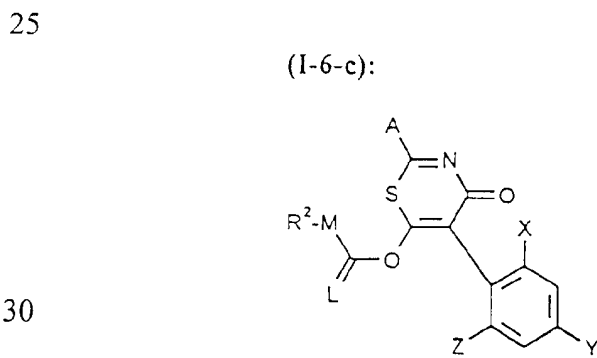
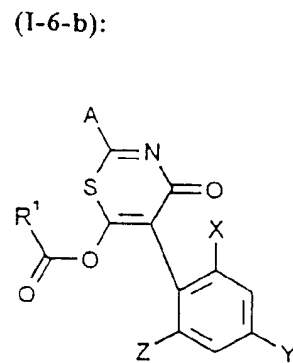
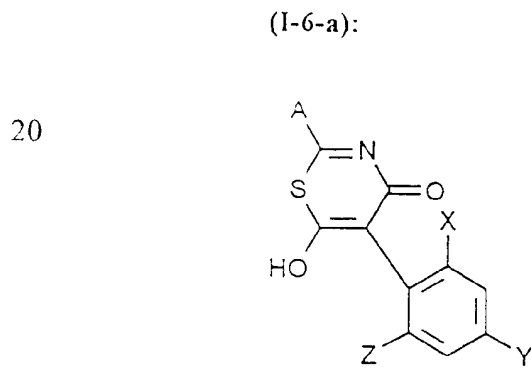
A、D、E、L、M、X、Y、Z、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、
和 R⁷ 具有上述含义。



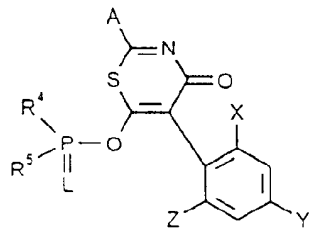
其中

15 A、D、E、L、M、X、Y、Z、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、
和 R^7 具有上述含义。

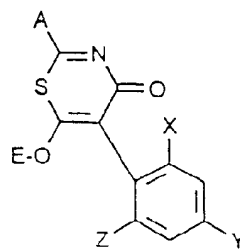
考虑基团G的各种含义(a)、(b)、(c)、(d)、(e)、(f)和(g)，如果Het代表基团(6)，则产生下列主结构(I-6-a)至(I-6-g)



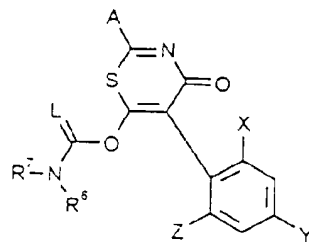
(I-6-e):



(I-6-f):



(I-6-g):

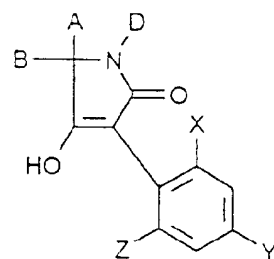


其中

A、E、L、M、X、Y、Z、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、和 R^7 具有上述含义。

15 此外，业已发现，式(I)的新化合物通过下述方法之一获得：

(A) 式(I-1-a)的取代 3-苯基吡咯烷-2,4-二酮类化合物或其烯醇可以如下获得

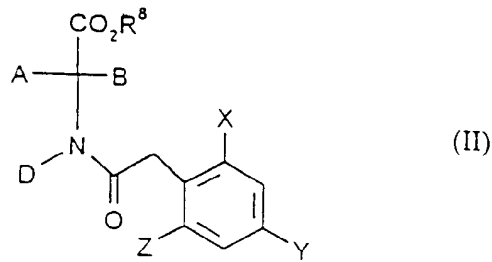


(I-1-a)

其中

25 A、B、D、X、Y和Z具有上述含义，
使式(II)的 N-酰基氨基酸酯在稀释剂存在下和在碱存在下进行分子内缩合反应

5



其中

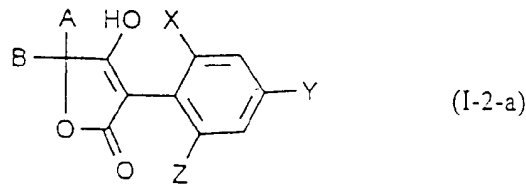
A、B、D、X、Y和Z具有上述含义，

且

10 R^8 代表烷基(优选 C_1-C_6 -烷基)。

(B) 业以发现可以如下获得式(I-2-a)的取代3-苯基-4-羟基- Δ^3 -二氢呋喃酮衍生物

15

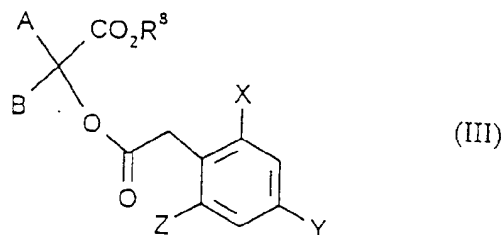


其中

A、B、X、Y和Z具有上述含义，

20 使式(III)的羧酸酯在稀释剂存在下和在碱存在下进行分子内缩合反应

25



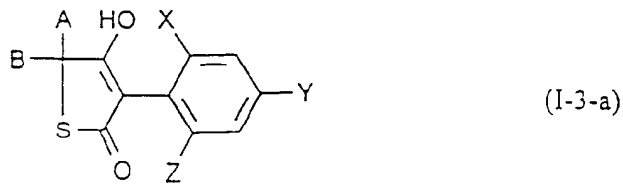
其中

A、B、X、Y、Z和 R^8 具有上述含义。

(C) 业以发现可以如下获得式(I-3-a)的取代3-苯基-4-羟基- Δ^3 -二氢硫代苯酮衍生物

30

5

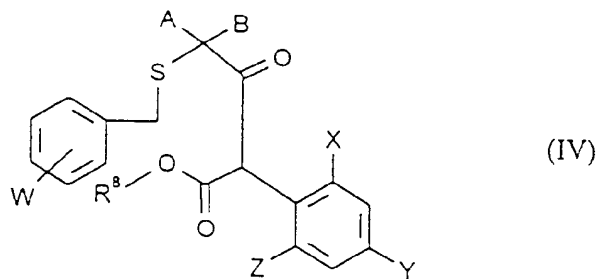


其中

A、B、X、Y和Z具有上述含义，

使式(IV)的 β -酮羧酸酯在稀释剂存在下和在酸存在下进行分子内成环
10 反应

15



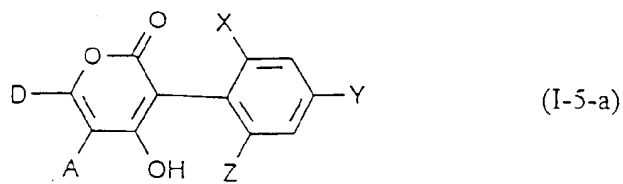
其中

A、B、X、Y、Z和 R^8 具有上述含义，且

W代表氢、卤素、烷基(优选 C_1-C_6 -烷基)或烷氧基(优选 C_1-C_8 -烷氧
20 基)。

(E)业以发现可以如下获得新的式(I-5-a)取代3-苯基-吡喃酮衍生物

25



其中

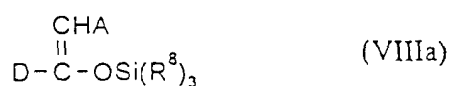
A、D、X、Y和Z具有上述含义，

使式(VIII)的羰基化合物或其式(VIIIa)甲硅烷基烯醇醚
30



5 其中

A 和 D 具有上述含义,

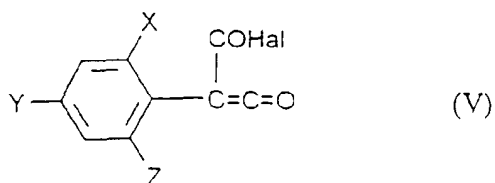


10

A、D 和 R^8 具有上述含义,

如果需要在稀释剂存在下且如果需要在酸接受体存在下,
与式(V)的烯酮酰基氯反应

15



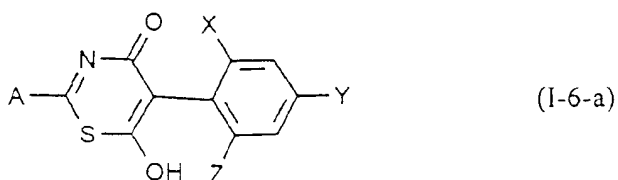
其中

20 X、Y、Z 具有上述含义, 且

Hal 代表卤素(优选氯或溴)。

(F) 业以发现可以如下获得新的式(I-6-a)取代苯基-1,3-噻嗪衍生物

25



其中

30 A、X、Y 和 Z 具有上述含义,

使式 (IX) 的硫代酰胺,



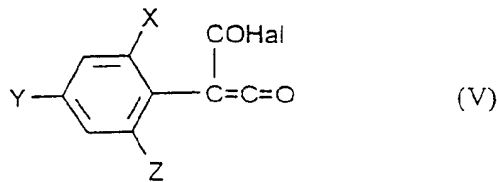
5

其中

A 具有上述含义,

如果需要在稀释剂存在下且如果需要在酸接受体存在下,
与式 (V) 的烯酮酰基氯反应

10



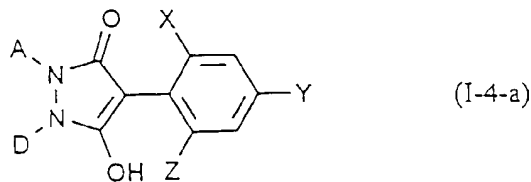
15 其中

Hal、X、Y、Z 具有上述含义。

此外, 业已发现,

(G) 上面所示的式 (I-1-b) 至 (I-3-b)、(I-5-b) 和 (I-6-b) 化合物,
其中 A、B、D、R¹、X、Y 和 Z 具有上述含义, 可以如下获得: 使上
面所示的 (I-1-a) 至 (I-3-a)、(I-5-a) 和 (I-6-a) 化合物, 其中 A、B、
D、X、Y 和 Z 具有上述含义, 且上面所示的式 (I-4-b) 化合物其中 A、
D、X、Y 和 Z 具有上述含义, 可以如下获得: 使式 (I-4-a) 化合物

25



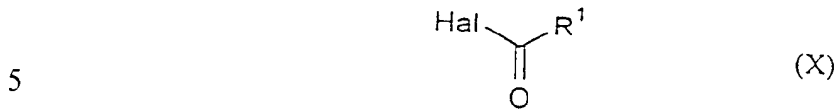
其中

A、D、X、Y 和 Z 具有上述含义,

30 如果需要在稀释剂存在下且如果需要在酸结合剂存在下,

在每一种情形下,

α) 与式(X)的酰基氯反应



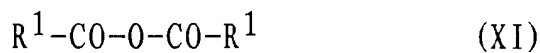
其中

R¹ 具有上述含义且

Hal 代表卤素(特别是氯或溴),

10 或

β) 与式(XI)的羧酸酐反应



15 其中

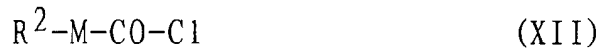
R¹ 具有上述含义。

(H) 示于上面的式(I-1-c)至(I-6-c)化合物, 其中 A、B、D、R²、M、X、Y 和 Z 具有上述含义, 且 L 代表氧, 可以如下获得:

20 使示于上面的式(I-1-a)至(I-6-a)化合物, 其中 A、B、D、X、Y 和 Z 具有上述含义,

如果需要在稀释剂存在下且如果需要在酸结合剂存在下,

在每一种情形下, 与式(XII)的氯甲酸酯或氯甲酸硫酯反应



25

其中

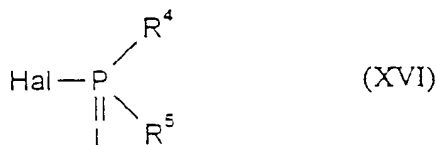
R² 和 M 具有上述含义。

(I) 示于上面的式(I-1-c)至(I-6-c)化合物, 其中 A、B、D、R²、M、X、Y 和 Z 具有上述含义, 且 L 代表硫, 可以如下获得:

(K) 示于上面的式(I-1-e)至(I-6-e)化合物, 其中A、B、D、L、 R^4 、 R^5 、X、Y和Z具有上述含义, 可以如下获得:

使示于上面的式(I-1-a)至(I-6-a)化合物, 其中A、B、D、X、Y和Z具有上述含义, 在每一种情形下,

- 5 如果需要在稀释剂存在下且如果需要在酸结合剂存在下,
与式(XVI)磷化合物反应



10

其中

L、 R^4 、 R^5 具有上述含义, 且

Hal代表卤素(特别是氯或溴)。

(L) 示于上面的式(I-1-f)至(I-6-f)化合物, 其中A、B、D、E、

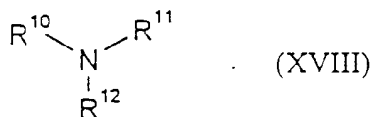
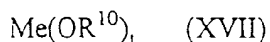
- 15 X、Y和Z具有上述含义, 可以如下获得:

使示于上面的式(I-1-a)至(I-6-a)化合物, 其中A、B、D、X、Y和Z具有上述含义, 在每一种情形下,

如果需要在稀释剂存在下,

与式(XVII)或式(XVIII)的金属化合物或胺反应

20



其中

- 25 Me代表一或二价金属(优选碱金属或碱土金属如锂、钠、钾、镁或钙),

t代表数字1或2, 和

R^{10} 、 R^{11} 和 R^{12} 相互独立地代表氢或烷基(优选 C_1 - C_8 -烷基)。

(M) 示于上面的式(I-1-g)至(I-6-g)化合物, 其中A、B、D、L、 R^6 、 R^7 、X、Y和Z具有上述含义, 可以如下获得:

使示于上面的式 (I-1-a) 至 (I-6-a) 化合物, 其中 A、B、D、X、Y 和 Z 具有上述含义,

在每一种情形下

α) 如果需要在稀释剂存在下且如果需要在催化剂存在下,

5 与式 (XIX) 的异氰酸酯或异硫代氰酸酯反应



其中

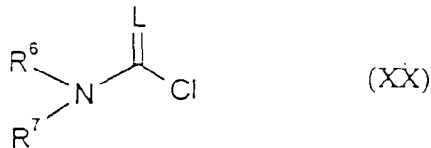
10 R^6 和 L 具有上述含义,

或

β) 如果需要在稀释剂存在下且如果需要在酸结合试剂存在下,

与式 (XX) 的氨基甲酰氯或硫代氨基甲酰氯反应

15



其中

L、 R^6 和 R^7 具有上述含义。

20

本发明式 (I-1-a)、(I-2-a)、(I-3-a)、(I-5-a) 和 (I-6-a) 化合物是制备其中在每一种情形下 G 代表基团 b)、c)、d)、e)、f) 或 g) 之一的本发明式 (I-1)、(I-2)、(I-3)、(I-4)、(I-5) 和 (I-6) 化合物的重要中间体。

25

此外, 已发现, 新的式 (I) 化合物当用作农药时, 特别是用作杀虫剂、杀螨剂和除草剂时, 具有非常好的活性。

式 (I) 提供本发明化合物的一般定义。在上下文提到的结构式中给出的优选取代基或基团的范围说明如下:

30

X 优选代表卤素、 $\text{C}_1\text{-C}_6$ -烷基、 $\text{C}_2\text{-C}_6$ -链烯基、 $\text{C}_2\text{-C}_6$ -炔基、 $\text{C}_1\text{-C}_6$ -烷氧基、 $\text{C}_3\text{-C}_6$ -链烯氧基、 $\text{C}_1\text{-C}_6$ -烷硫基、 $\text{C}_1\text{-C}_6$ -烷基亚磺

酰基、 C_1-C_6 -烷基磺酰基、 C_1-C_6 -卤代烷基、 C_2-C_6 -卤代链烯基、 C_1-C_6 -卤代烷氧基、 C_3-C_6 -卤代链烯氧基、硝基、氰基，或代表苯基、苯氧基、苯硫基、苄氧基或苄硫基，它们各任选由卤素、 C_1-C_6 -烷基、 C_1-C_6 -烷氧基、 C_1-C_4 -卤代烷基、 C_1-C_4 -卤代烷氧基、硝基或氰基取代，

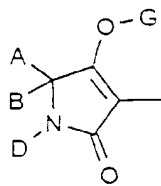
5

Y 优选代表氢、卤素、 C_1-C_6 -烷基、 C_2-C_6 -链烯基、 C_2-C_6 -炔基、 C_1-C_6 -烷氧基、 C_3-C_6 -链烯氧基、 C_1-C_6 -烷硫基、 C_1-C_6 -烷基亚磺酰基、 C_1-C_6 -烷基磺酰基、 C_1-C_6 -卤代烷基、 C_2-C_6 -卤代链烯基、 C_1-C_6 -卤代烷氧基、 C_3-C_6 -卤代链烯氧基、硝基或氰基，

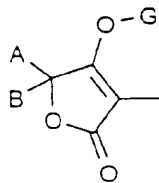
10 Z 优选代表氢、卤素、 C_1-C_6 -烷基、 C_2-C_6 -链烯基、 C_2-C_6 -炔基、 C_1-C_6 -卤代烷基、 C_2-C_6 -卤代链烯基、 C_1-C_6 -烷氧基、 C_3-C_6 -链烯氧基、 C_1-C_6 -卤代烷氧基、 C_3-C_6 -卤代链烯氧基、硝基或氰基，

Het 优选代表下列基团之一

15

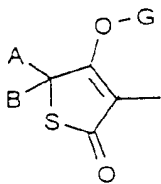


(1).

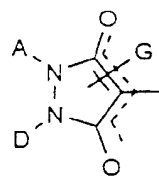


(2).

20

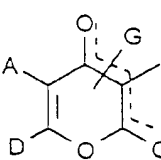


(3).

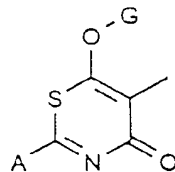


(4).

25



(5).



(6).

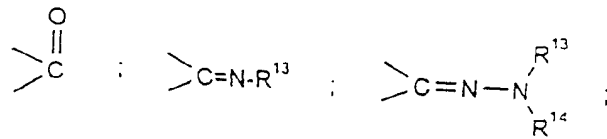
A 优选代表氢，或代表 C_1-C_{12} -烷基、 C_3-C_8 -链烯基、 C_1-C_{10} -烷氧基- C_1-C_8 -烷基、多- C_1-C_8 -烷氧基- C_1-C_8 -烷基或 C_1-C_{10} -烷硫基- C_1-C_6 -烷基，它们各任选由卤素取代，或代表 C_3-C_8 -环烷基，该

30

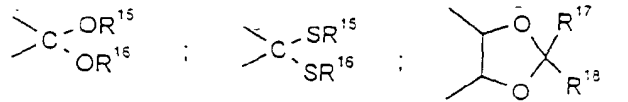
- 环烷基中的至多二个环原子任选由氧和/或硫置换, 且该环烷基任选由卤素、 C_1-C_6 -烷基或 C_1-C_6 -烷氧基取代, 或代表 C_6 -或 C_{10} -芳基、具有5至6个环原子的杂芳基或 C_6 -或 C_{10} -芳基- C_1-C_6 -烷基, 它们各任选由卤素、 C_1-C_6 -烷基、 C_1-C_6 -卤代烷基、 C_1-C_6 -烷氧基、 C_1-C_6 -卤代烷氧基、氰基或硝基取代,
- 5 B 优选代表氢、 C_1-C_{12} -烷基或 C_1-C_8 -烷氧基- C_1-C_6 -烷基, 或
- A、B和与之键合的碳原子优选代表饱和或不饱和 C_3-C_{10} -环烷基, 该环烷基中的一个环原子任选由氧或硫置换, 且该环烷基任选由下列
- 10 取代基单或多取代: C_1-C_8 -烷基、 C_3-C_{10} -环烷基、 C_1-C_8 -卤代烷基、 C_1-C_8 -烷氧基、 C_1-C_8 -烷硫基、卤素或苯基, 或
- A、B和与之键合的碳原子优选代表 C_3-C_6 -环烷基, 该环烷基由任选含有一或二个氧和/或硫原子的亚烷二基取代, 或由亚烷二氧基或由亚烷二硫基取代, 此基团与其所键合的碳原子一起形成另一五至八
- 15 元环, 或
- A、B和与之键合的碳原子优选代表 C_3-C_8 -环烷基或 C_5-C_8 -环烯基, 这些基团中二个取代基与其所键合的碳原子一起代表 C_3-C_6 -烷二基、 C_3-C_6 -烯二基或 C_4-C_6 -链二烯二基, 其中一个亚甲基任选由氧或硫置换, 且它们各任选由 C_1-C_6 -烷基、 C_1-C_6 -烷氧基或卤素
- 20 取代,
- D 优选代表氢, 或代表 C_1-C_{12} -烷基、 C_3-C_8 -链烯基、 C_3-C_8 -炔基、 C_1-C_{10} -烷氧基- C_2-C_8 -烷基、多- C_1-C_8 -烷氧基- C_2-C_8 -烷基或 C_1-C_{10} -烷硫基- C_2-C_8 -烷基, 它们各任选由卤素取代, 或代表 C_3-C_8 -环烷基, 其中至多二个环原子任选由氧和/或硫置换, 且它任
- 25 选由卤素、 C_1-C_4 -烷基、 C_1-C_4 -烷氧基或 C_1-C_4 -卤代烷基取代, 或代表苯基、具有5或6个环原子的杂芳基、苯基- C_1-C_6 -烷基或具有5或6个环原子的杂芳基- C_1-C_6 -烷基, 它们各任选由卤素、 C_1-C_6 -烷基、 C_1-C_6 -卤代烷基、 C_1-C_6 -烷氧基、 C_1-C_6 -卤代烷氧基、氰基或硝基取代, 或
- 30 A和D一起优选代表各任选取代的 C_3-C_6 -烷二基或 C_3-C_6 -烯二基,

在每一种情况下，适合的取代基是：

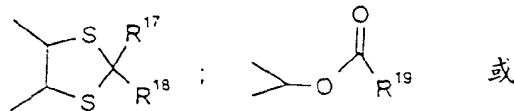
卤素、羟基、巯基，或 C_1-C_{10} -烷基、 C_1-C_6 -烷氧基、 C_1-C_6 -烷硫基、 C_3-C_7 -环烷基、苯基或苄氧基，它们各任选由卤素取代；
 或另一 C_3-C_6 -烷二基、 C_3-C_6 -烯二基或丁二烯基，它们任选由
 5 C_1-C_6 -烷基取代或其中二个相邻的取代基与其所键合的碳原子一起
 起任选形成另一具有 5 或 6 个环原子的饱和或不饱和环，该环可以
 含有氧或硫，或它任选含有下列基团之一：



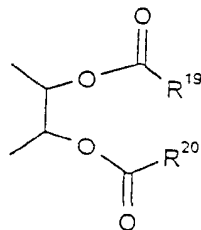
10



15

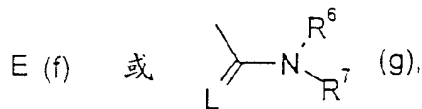
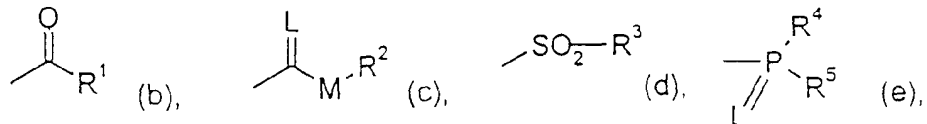


20



G，在 Het 代表基团 (1)、(2)、(3)、(5) 或 (6) 之一时，优选代表氢 (a)，
 或在 Het 代表基团 (1)、(2)、(3)、(4)、(5) 或 (6) 之一时，优选代表下
 列基团之一

25



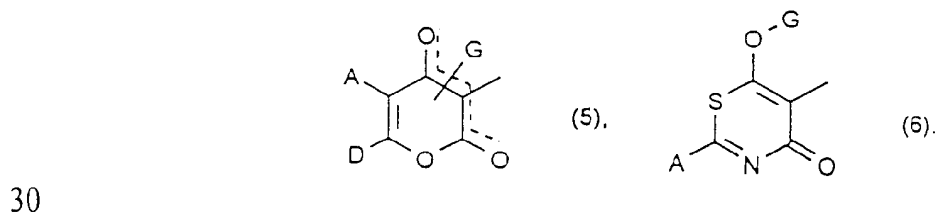
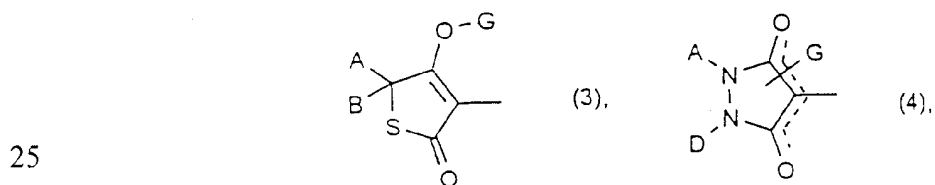
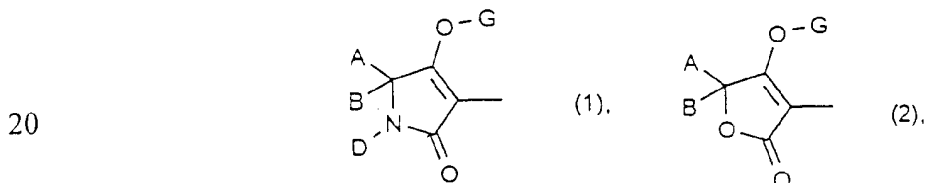
30

其中

- E 代表金属离子等效物或铵离子，
 L 代表氧或硫，和
 M 代表氧或硫，
- 5 R¹ 优选代表 C₁-C₂₀-烷基、C₂-C₂₀-链烯基、C₁-C₈-烷氧基-C₁-C₈-烷基、C₁-C₈-烷硫基-C₁-C₈-烷基或多-C₁-C₈-烷氧基-C₁-C₈-烷基，它们各任选由卤素取代，或代表 C₃-C₈-环烷基，其中至少一个环原子任选由氧和/或硫置换，且它任选由卤素、C₁-C₆-烷基或 C₁-C₆-烷氧基取代，
 10 或苯基，它任选由卤素、氟基、硝基、C₁-C₆-烷基、C₁-C₆-烷氧基、C₁-C₆-卤代烷基、C₁-C₆-卤代烷氧基、C₁-C₆-烷硫基或 C₁-C₆-烷基磺酰基取代，
 或苯基-C₁-C₆-烷基，它任选由卤素、硝基、氟基、C₁-C₆-烷基、C₁-C₆-烷氧基、C₁-C₆-卤代烷基或 C₁-C₆-卤代烷氧基取代，
 15 或 5 或 6 元杂芳基，它任选由卤素或 C₁-C₆-烷基取代，
 或苯氧基-C₁-C₆-烷基，它任选由卤素或 C₁-C₆-烷基取代，或
 或 5 或 6 元杂芳氧基-C₁-C₆-烷基，它任选由卤素、氟基或 C₁-C₆-烷基取代，
- 20 R² 优选代表 C₁-C₂₀-烷基、C₂-C₂₀-链烯基、C₁-C₈-烷氧基-C₂-C₈-烷基、或多-C₁-C₈-烷氧基-C₂-C₈-烷基，它们各任选由卤素取代，或 C₃-C₈-环烷基，它任选由卤素、C₁-C₆-烷基或 C₁-C₆-烷氧基取代，或苯基或苄基，它们各任选由卤素、氟基、硝基、C₁-C₆-烷基、C₁-C₆-烷氧基、C₁-C₆-卤代烷基或 C₁-C₆-卤代烷氧基取代，
- 25 R³ 优选代表任选由卤素取代的 C₁-C₈-烷基，或苯基或苄基，它们各任选由卤素、C₁-C₆-烷基、C₁-C₆-烷氧基、C₁-C₄-卤代烷基、C₁-C₄-卤代烷氧基、氟基或硝基取代，
- 30 R⁴ 和 R⁵ 优选相互独立地代表 C₁-C₈-烷基、C₁-C₈-烷氧基、C₁-C₈-烷基氨基、二-(C₁-C₈-烷基)氨基、C₁-C₈-烷硫基、C₂-C₈-烯硫基或 C₃-C₇-环烷基硫基，它们各任选由卤素取代，或苯基或苯氧基或苯硫基，它们各任选由卤素、硝基、氟基、C₁-C₄-烷氧基、C₁-C₄-

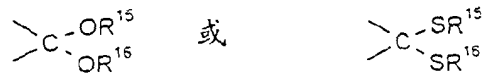
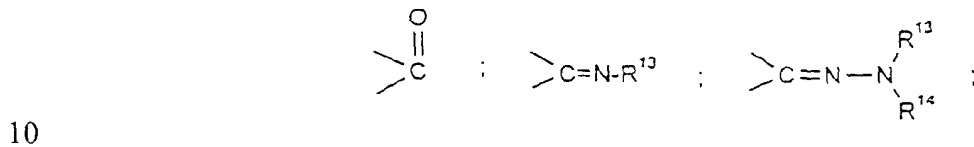
- 卤代烷氧基、 C_1-C_4 -烷硫基、 C_1-C_4 -卤代烷硫基、 C_1-C_4 -烷基或
 C_1-C_4 -卤代烷基取代，
- 5 R^6 和 R^7 相互独立地优选代表氢，或 C_1-C_8 -烷基、 C_3-C_8 -环烷基、
 C_1-C_8 -烷氧基、 C_3-C_8 -链烯基或 C_1-C_8 -烷氧基- C_1-C_8 -烷基，它们
各任选由卤素取代，或苯基，它任选由卤素、 C_1-C_8 -卤代烷基、
 C_1-C_8 -烷基或 C_1-C_8 -烷氧基取代，或苄基，它任选由卤素、 C_1-C_8 -
烷基、 C_1-C_8 -卤代烷基或 C_1-C_8 -烷氧基取代，或一起代表 C_3-C_6 -
亚烷基，其中一个碳原子任选由氧或硫置换，
- 10 R^{13} 优选代表氢； C_1-C_8 -烷基或 C_1-C_8 -烷氧基，它们各任选由卤素取
代； C_3-C_8 -环烷基，该环烷基中的一个亚甲基任选由氧或硫置换，
且该环烷基任选由卤素、 C_1-C_4 -烷基或 C_1-C_4 -烷氧基取代；或苯
基、苯基- C_1-C_4 -烷基或苯基- C_1-C_4 -烷氧基，它们各任选由卤素、
 C_1-C_6 -烷基、 C_1-C_6 -烷氧基、 C_1-C_4 -卤代烷基、 C_1-C_4 -卤代烷氧
基、硝基或氰基取代，
- 15 R^{14} 优选代表氢或 C_1-C_8 -烷基，或
 R^{13} 和 R^{14} 一起优选代表 C_4-C_6 -烷二基，
 R^{15} 和 R^{16} 相同或不同，且优选代表 C_1-C_6 -烷基，或
 R^{15} 和 R^{16} 一起优选代表 C_2-C_4 -烷二基，它任选由 C_1-C_6 -烷基、 C_1-C_6 -
20 卤代烷基或由苯基取代，而所述的苯基又任选由卤素、 C_1-C_6 -烷
基、 C_1-C_4 -卤代烷基、 C_1-C_6 -烷氧基、 C_1-C_4 -卤代烷氧基、硝基
或氰基取代，
- R^{17} 和 R^{18} 相互独立地优选代表氢、任选由卤素取代的 C_1-C_8 -烷基，或
苯基，该苯基任选由卤素、 C_1-C_6 -烷基、 C_1-C_6 -烷氧基、 C_1-C_4 -
卤代烷基、 C_1-C_4 -卤代烷氧基、硝基或氰基取代，或
- 25 R^{17} 和 R^{18} 同与之键合的碳原子一起代表羰基或 C_5-C_7 -环烷基，该环烷
基中的一个亚甲基任选由氧或硫置换，且该环烷基任选由卤素、
 C_1-C_4 -烷基或 C_1-C_4 -烷氧基取代，
- R^{19} 和 R^{20} 相互独立地优选代表 C_1-C_{10} -烷基、 C_2-C_{10} -链烯基、 C_1 -
 C_{10} -烷氧基、 C_1-C_{10} -烷氨基、 C_3-C_{10} -烯氨基、二(C_1-C_{10} -烷基)
30 氨基或二(C_3-C_{10} -链烯基)氨基。

- X 特别优选代表氟、氯、溴、 C_1-C_4 -烷基、 C_2-C_4 -链烯基、 C_2-C_4 -炔基、 C_1-C_4 -烷氧基、 C_3-C_4 -链烯氧基、 C_1-C_4 -烷硫基、 C_1-C_4 -烷基亚磺酰基、 C_1-C_4 -烷基磺酰基、 C_1-C_4 -卤代烷基、 C_3-C_4 -卤代链烯基、 C_1-C_4 -卤代烷氧基、 C_3-C_4 -卤代链烯氧基、硝基或氰基，或代表苯基、苯氧基、苯硫基、苄氧基或苄硫基，它们各任选由氟、氯、溴、 C_1-C_4 -烷基、 C_1-C_4 -烷氧基、 C_1-C_2 -卤代烷基、 C_1-C_2 -卤代烷氧基、硝基或氰基取代，
- 5
- Y 特别优选代表氢、氟、氯、溴、 C_1-C_4 -烷基、 C_2-C_4 -链烯基、 C_2-C_4 -炔基、 C_1-C_4 -烷氧基、 C_3-C_4 -链烯氧基、 C_1-C_4 -烷硫基、 C_1-C_4 -烷基亚磺酰基、 C_1-C_4 -烷基磺酰基、 C_1-C_4 -卤代烷基、 C_3-C_4 -卤代链烯基、 C_1-C_4 -卤代烷氧基、 C_3-C_4 -卤代链烯氧基、硝基或氰基，
- 10
- Z 特别优选代表氢、氟、氯、溴、 C_1-C_4 -烷基、 C_2-C_4 -链烯基、 C_2-C_4 -炔基、 C_1-C_4 -卤代烷基、 C_3-C_4 -卤代链烯基、 C_1-C_4 -烷氧基、 C_3-C_4 -链烯氧基、 C_1-C_4 -卤代烷氧基、 C_3-C_4 -卤代链烯氧基、硝基或氰基，
- 15
- Het 特别优选代表下列基团之一

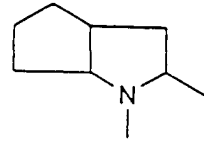


- A 特别优选代表氢, 或代表 C_1-C_{10} -烷基, C_3-C_6 -链烯基, C_1-C_8 -烷氧基- C_1-C_6 -烷基、多- C_1-C_6 -烷氧基- C_1-C_6 -烷基或 C_1-C_8 -烷硫基- C_1-C_6 -烷基, 它们各任选由氟或氯取代, 或代表 C_3-C_7 -环烷基, 该环烷基中的至多二个环原子任选由氧和/或硫置换, 且该环烷基
- 5 任选由氟、氯、 C_1-C_4 -烷基或 C_1-C_4 -烷氧基取代, 或代表苯基、呋喃基、吡啶基、咪唑基、三唑基、吡唑基、噻唑基、噻吩基或苯基- C_1-C_4 -烷基, 它们各任选由氟、氯、溴、 C_1-C_4 -烷基、 C_1-C_4 -卤代烷基、 C_1-C_4 -烷氧基、 C_1-C_4 -卤代烷氧基、氨基或硝基取代,
- B 特别优选代表氢、 C_1-C_{10} -烷基或 C_1-C_6 -烷氧基- C_1-C_4 -烷基,
- 10 或
- A、B 和与之键合的碳原子 特别优选代表饱和或不饱和 C_3-C_8 -环烷基, 该环烷基中的一个环原子任选由氧或硫置换, 且该环烷基任选由下列取代基取代: C_1-C_6 -烷基、 C_3-C_8 -环烷基、 C_1-C_3 -卤代烷基、 C_1-C_6 -烷氧基、 C_1-C_6 -烷硫基、氟、氯或苯基, 或
- 15 A、B 和与之键合的碳原子 特别优选代表 C_5-C_6 -环烷基, 该环烷基由任选含有一或二个氧和/或硫原子的亚烷二基取代, 或由亚烷二氧基或由亚烷二硫基取代, 此基团与其所键合的碳原子一起形成另一五至七元环, 或
- A、B 和与之键合的碳原子 特别优选代表 C_3-C_6 -环烷基或 C_5-C_6 -环烯基, 这些基团中二个取代基与其所键合的碳原子一起代表 C_3-C_5 -亚烷二基、 C_3-C_5 -亚烯二基或丁二烯二基, 其中一个亚甲基任选由氧或硫置换, 且它们各任选由 C_1-C_5 -烷基、 C_1-C_5 -烷氧基、氟、氯或溴取代,
- 20
- D 特别优选代表氢, 或代表 C_1-C_{10} -烷基, C_3-C_6 -链烯基, C_3-C_6 -炔基、 C_1-C_8 -烷氧基- C_2-C_6 -烷基、多- C_1-C_6 -烷氧基- C_2-C_6 -烷基或 C_1-C_8 -烷硫基- C_2-C_6 -烷基, 它们各任选由氟或氯取代, 或代表 C_3-C_7 -环烷基, 它任选由氟、氯、 C_1-C_4 -烷基、 C_1-C_4 -烷氧基或 C_1-C_2 -卤代烷基取代, 且其中一个亚甲基或二个不直接相邻的亚甲基任选由氧和/或置换, 或代表苯基、呋喃基、咪唑基、吡啶基、噻唑基、吡唑基、噻吩基、三唑基或苯基- C_1-C_4 -
- 25
- 30

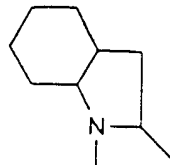
- 烷基，它们任选由氟、氯、溴、 C_1-C_4 -烷基、 C_1-C_4 -卤代烷基、 C_1-C_4 -烷氧基、 C_1-C_4 -卤代烷氧基、氰基或硝基取代，
 A 和 D 一起特别优选代表各任选取代的 C_3-C_5 -烷二基或 C_3-C_5 -烯二基，
 在每一种情况下，合适的取代基是：
- 5 氟、氯、羟基、巯基，或 C_1-C_6 -烷基、 C_1-C_4 -烷氧基、 C_1-C_4 -烷巯基、 C_3-C_6 -环烷基、苯基或苄氧基，它们各任选由氟或氯取代；或其任选含有下列基团之一：



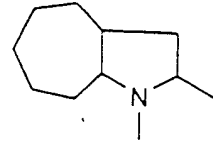
- 或 A 和 D (在式 (I-1) 化合物的情况下) 同与之键合的原子一起代表基团
- 15 AD-1 至 AD-27



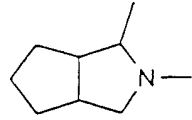
AD-1



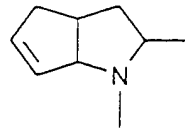
AD-2



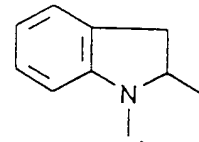
AD-3



AD-4

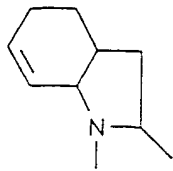


AD-5

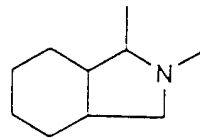


AD-6

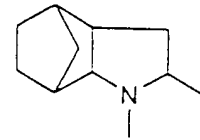
5



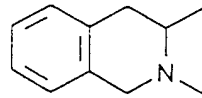
AD-7



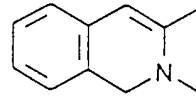
AD-8



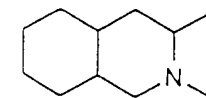
AD-9



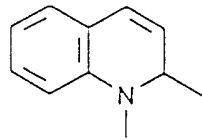
AD-10



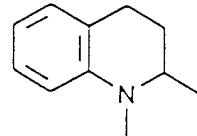
AD-11



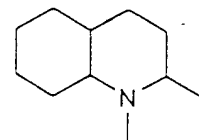
AD-12



AD-13

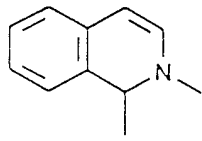


AD-14

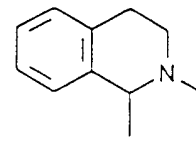


AD-15

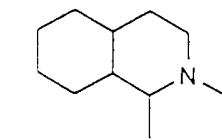
10



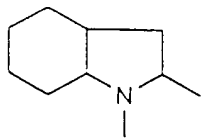
AD-16



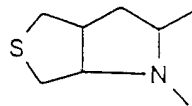
AD-17



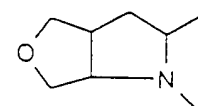
AD-18



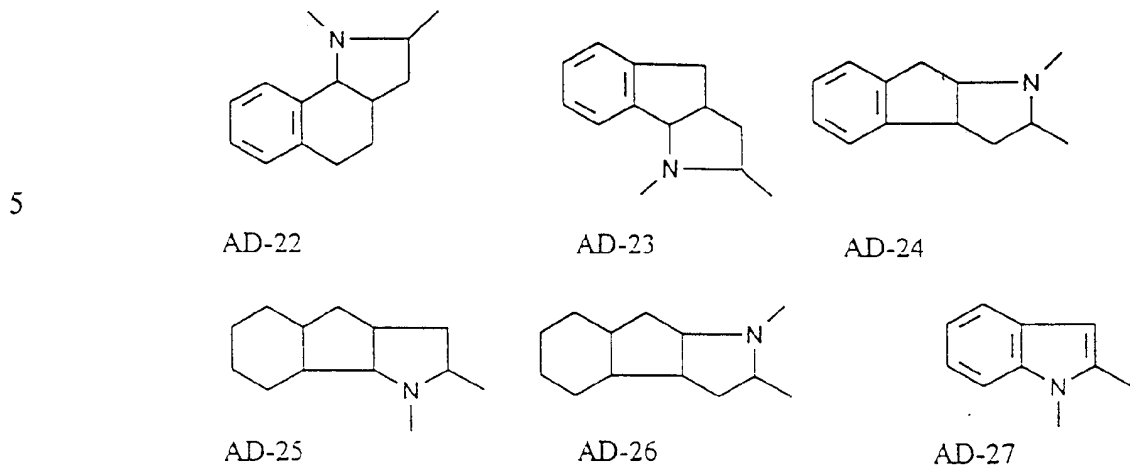
AD-19



AD-20



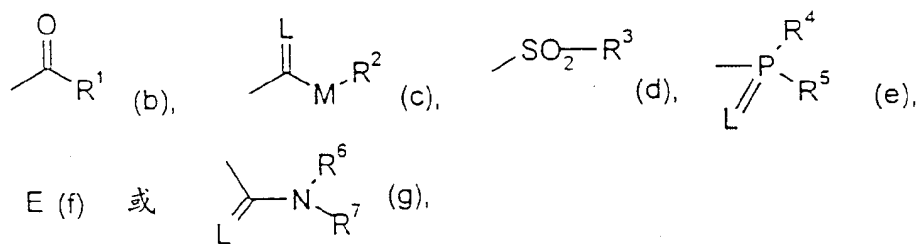
AD-21



G, 在 Het 代表基团 (1)、(2)、(3)、(5) 或 (6) 之一时, 特别优选代表氢 (a),

或在 Het 代表基团 (1)、(2)、(3)、(4)、(5) 或 (6) 之一时, 特别优选代表下列基团之一

15



其中

E 代表金属离子等效物或铵离子,

L 代表氧或硫, 和

25 M 代表氧或硫,

R¹ 特别优选代表 C₁-C₁₆-烷基、C₂-C₁₆-链烯基、C₁-C₆-烷氧基-C₁-C₆-烷基、C₁-C₆-烷硫基-C₁-C₆-烷基或多-C₁-C₆-烷氧基-C₁-C₆-烷基, 它们各任选由氟或氯取代, 或代表 C₃-C₇-环烷基, 它任选由氟、氯、C₁-C₅-烷基或 C₁-C₅-烷氧基取代, 且其中至多二个环原子任选由氧和/或硫置换,

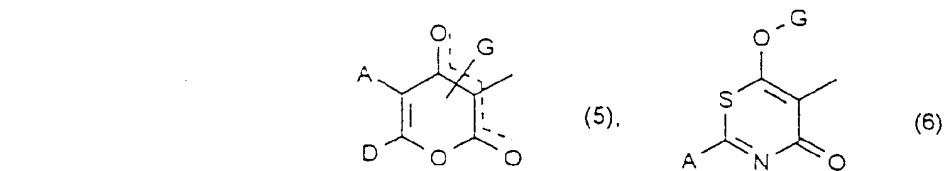
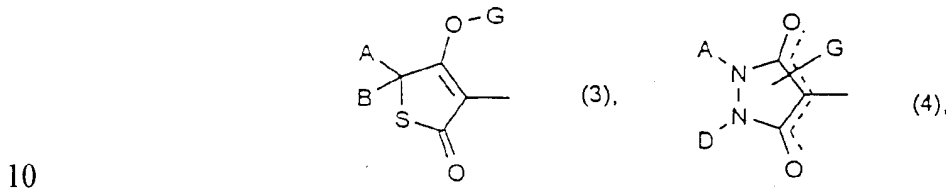
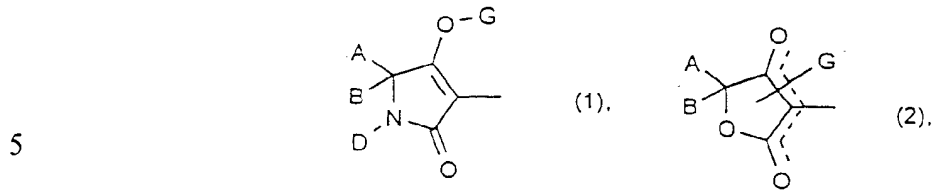
30

- 或代表苯基, 它任选由氟、氯、溴、氰基、硝基、 C_1-C_4 -烷基、 C_1-C_4 -烷氧基、 C_1-C_3 -卤代烷基、 C_1-C_3 -卤代烷氧基、 C_1-C_4 -烷硫基或 C_1-C_4 -烷基磺酰基取代,
- 5 或苯基- C_1-C_4 -烷基, 它任选由氟、氯、溴、 C_1-C_4 -烷基、 C_1-C_4 -烷氧基、 C_1-C_3 -卤代烷基或 C_1-C_3 -卤代烷氧基取代,
- 或吡唑基、噻唑基、吡啶基、嘧啶基、咪唑基或噻吩基, 它们各任选由氟、氯、溴或 C_1-C_4 -烷基取代,
- 或苯氧基- C_1-C_5 -烷基, 它任选由氟、氯、溴或 C_1-C_4 -烷基取代,
- 或
- 10 吡啶氧基- C_1-C_5 -烷基、嘧啶氧基- C_1-C_5 -烷基、或噻唑氧基- C_1-C_5 -烷基, 它们各任选由氟、氯、溴、氨基或 C_1-C_4 -烷基取代,
- R^2 特别优选代表 C_1-C_{16} -烷基、 C_2-C_{16} -链烯基、 C_1-C_6 -烷氧基- C_2-C_6 -烷基或多- C_1-C_6 -烷氧基- C_2-C_6 -烷基, 它们各任选由氟或氯取代,
- 15 或 C_3-C_7 -环烷基, 它任选由氟、氯、 C_1-C_4 -烷基或 C_1-C_4 -烷氧基取代, 或苯基或苄基, 它们各任选由氟、氯、溴、氰基、硝基、 C_1-C_4 -烷基、 C_1-C_3 -烷氧基、 C_1-C_3 -卤代烷基或 C_1-C_3 -卤代烷氧基取代,
- R^3 特别优选代表任选由氟或氯取代的 C_1-C_6 -烷基, 或苯基或苄基,
- 20 它们各任选由氟、氯、溴、 C_1-C_5 -烷基、 C_1-C_5 -烷氧基、 C_1-C_3 -卤代烷基、 C_1-C_3 -卤代烷氧基、氰基或硝基取代,
- R^4 和 R^5 特别优选相互独立地代表 C_1-C_6 -烷基、 C_1-C_6 -烷氧基、 C_1-C_6 -烷氨基、二- (C_1-C_6) -烷基)氨基、 C_1-C_6 -烷硫基、 C_3-C_4 -烯硫基或 C_3-C_6 -环烷基硫基, 它们各任选由氟或氯取代, 或苯基或苯氧基或苯硫基, 它们各任选由氟、氯、溴、硝基、氰基、 C_1-C_3 -烷氧基、 C_1-C_3 -卤代烷氧基、 C_1-C_3 -烷硫基、 C_1-C_3 -卤代烷硫基、 C_1-C_3 -烷基或 C_1-C_3 -卤代烷基取代,
- 25
- R^6 和 R^7 特别优选相互独立地代表氢, 或 C_1-C_6 -烷基、 C_3-C_6 -环烷基、 C_1-C_6 -烷氧基、 C_3-C_6 -链烯基或 C_1-C_6 -烷氧基- C_1-C_6 -烷基, 它们
- 30 各任选由卤素取代, 或苯基, 它任选由卤素、 C_1-C_5 -卤代烷基、

- C_1-C_5 -烷基或 C_1-C_5 -烷氧基取代, 或苄基, 它任选由卤素、 C_1-C_5 -烷基、 C_1-C_5 -卤代烷基或 C_1-C_5 -烷氧基取代, 或一起代表 C_3-C_6 -亚烷基, 其中一个碳原子任选由氧或硫置换,
- 5 R^{13} 特别优选代表氢, 或 C_1-C_6 -烷基或 C_1-C_6 -烷氧基, 它们各任选由氟或氯取代, 代表 C_3-C_7 -环烷基, 该环烷基中的一个亚甲基任选由氧或硫置换, 且该环烷基任选由氟、 C_1-C_2 -烷基或 C_1-C_2 -烷氧基取代, 或苯基、苯基- C_1-C_3 -烷基或苯基- C_1-C_2 -烷氧基, 它们各任选由氟、氯、溴、 C_1-C_5 -烷基、 C_1-C_5 -烷氧基、 C_1-C_2 -卤代烷基、 C_1-C_2 -卤代烷氧基、硝基或氰基取代,
- 10 R^{14} 特别优选代表氢或 C_1-C_6 -烷基, 或
 R^{13} 和 R^{14} 一起特别优选代表 C_4-C_6 -烷二基,
 R^{15} 和 R^{16} 相同或不同, 且特别优选代表 C_1-C_4 -烷基, 或
 R^{15} 和 R^{16} 一起特别优选代表 C_2-C_3 -烷二基, 它任选由 C_1-C_4 -烷基、 C_1-C_4 -卤代烷基或由苯基取代, 而所述的苯基任选由氟、氯、溴、
15 C_1-C_4 -烷基、 C_1-C_2 -卤代烷基、 C_1-C_4 -烷氧基、 C_1-C_2 -卤代烷氧基、硝基或氰基取代。
- X 非常特别优选代表氟、氯、溴、甲基、乙基、丙基、异丙基、乙烯基、乙炔基、甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、烯丙氧基、甲代烯丙氧基、三氟甲基、二氟甲氧基、三氟甲氧基、甲硫基、甲基
20 亚磺酰基、甲磺酰基、硝基、氰基, 或苯基、苯氧基、苯硫基、苄氧基或苄硫基, 它们各任选由氟、氯、溴、甲基、乙基、丙基、异丙基、叔丁基、甲氧基、乙氧基、丙氧基、叔丁氧基、三氟甲基、三氟甲氧基、硝基或氰基取代,
- Y 非常特别优选代表氢、氟、氯、溴、甲基、乙基、正丙基、异丙基、
25 正丁基、异丁基、叔丁基、乙烯基、乙炔基、甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、烯丙氧基、甲代烯丙氧基、三氟甲基、甲硫基、甲基亚磺酰基、甲磺酰基、二氟甲氧基、三氟甲氧基、硝基或氰基,
- Z 非常特别优选代表氢、氟、氯、溴、甲基、乙基、正丙基、异丙基、
30 正丁基、异丁基、叔丁基、乙烯基、乙炔基、甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、烯丙氧基、甲代烯丙氧基、二氟甲氧基、三氟甲

基、三氟甲氧基、硝基或氰基，

Het 非常特别优选代表下列基团之一



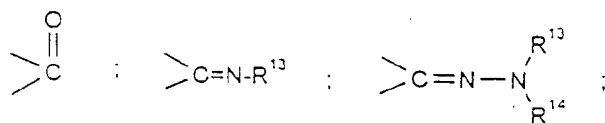
15 A 非常特别优选代表氢，或代表 C_1-C_8 -烷基、 C_3-C_4 -链烯基、 C_1-C_6 -烷氧基- C_1-C_4 -烷基、多- C_1-C_4 -烷氧基- C_1-C_4 -烷基或 C_1-C_6 -烷硫基- C_1-C_4 -烷基，它们各任选由氟或氯取代，或代表 C_3-C_6 -环烷基，该环烷基任选由氟、氯、甲基、乙基或甲氧基取代，且该环烷基中的至多二个环原子任选由氧和/或硫置换，或代表苯基或苄基，它们各任选由氟、氯、溴、甲基、乙基、正丙基、异丙基、甲氧基、乙氧基、三氟甲基、三氟甲氧基、氰基或硝基取代，

20 B 非常特别优选代表氢、 C_1-C_8 -烷基或 C_1-C_4 -烷氧基- C_1-C_2 -烷基，
或

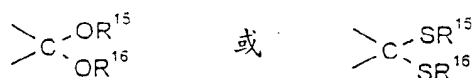
25 A、B 和与之键合的碳原子非常特别优选代表饱和或不饱和 C_3-C_8 -环烷基，该环烷基中的一个环原子任选由氧或硫置换，且该环烷基任选由下列取代基取代：甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、环丙基、环己基、三氟甲基、甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、丁氧基、异丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基、甲硫基、乙硫基、氟、氯或苯基，或

30

- A、B 和与之键合的碳原子非常特别优选代表 C₅-C₆-环烷基，该环烷基由任选含有一或二个氧和/或硫原子的亚烷二基取代，或由亚烷二氧基取代，此基团与其所键合的碳原子一起形成另一五至六元环，或
- 5 A、B 和与之键合的碳原子非常特别优选代表 C₃-C₆-环烷基或 C₅-C₆-环烯基，这些基团中二个取代基与其所键合的碳原子一起代表 C₃-C₄-烷二基、C₃-C₄-烯二基或丁二烯二基，其中一个亚甲基任选由氧或硫置换，
- D 非常特别优选代表氢，或代表 C₁-C₈-烷基、C₃-C₄-链烯基、C₃-C₄-炔基、C₁-C₆-烷氧基-C₂-C₄-烷基、多-C₁-C₄-烷氧基-C₂-C₄-烷基、C₁-C₄-烷硫基-C₂-C₄-烷基或 C₃-C₆-环烷基，它们各任选由氟或氯取代，且其中一个亚甲基或二个不直接相邻的亚甲基任选由氧和/或硫置换，或代表苯基、呋喃基、吡啶基、噻吩基、或苜基，它们各任选由氟、氯、溴、甲基、乙基、正丙基、异丙基、甲氧基、乙氧基、三氟甲基、三氟甲氧基、氰基或硝基取代，
- 15 或
- A 和 D 一起非常特别优选代表各任选取代的 C₃-C₄-烷二基或 C₃-C₄-烯二基，其中一个碳原子任选由氧或硫置换，且它们任选由下列取代基取代：氟、氯、羟基、巯基，或 C₁-C₆-烷基、C₁-C₄-烷氧基、
- 20 C₁-C₄-烷硫基、C₃-C₆-环烷基、苯基或苜氧基，它们各任选由氟或氯取代；或其任选含有下列基团之一：

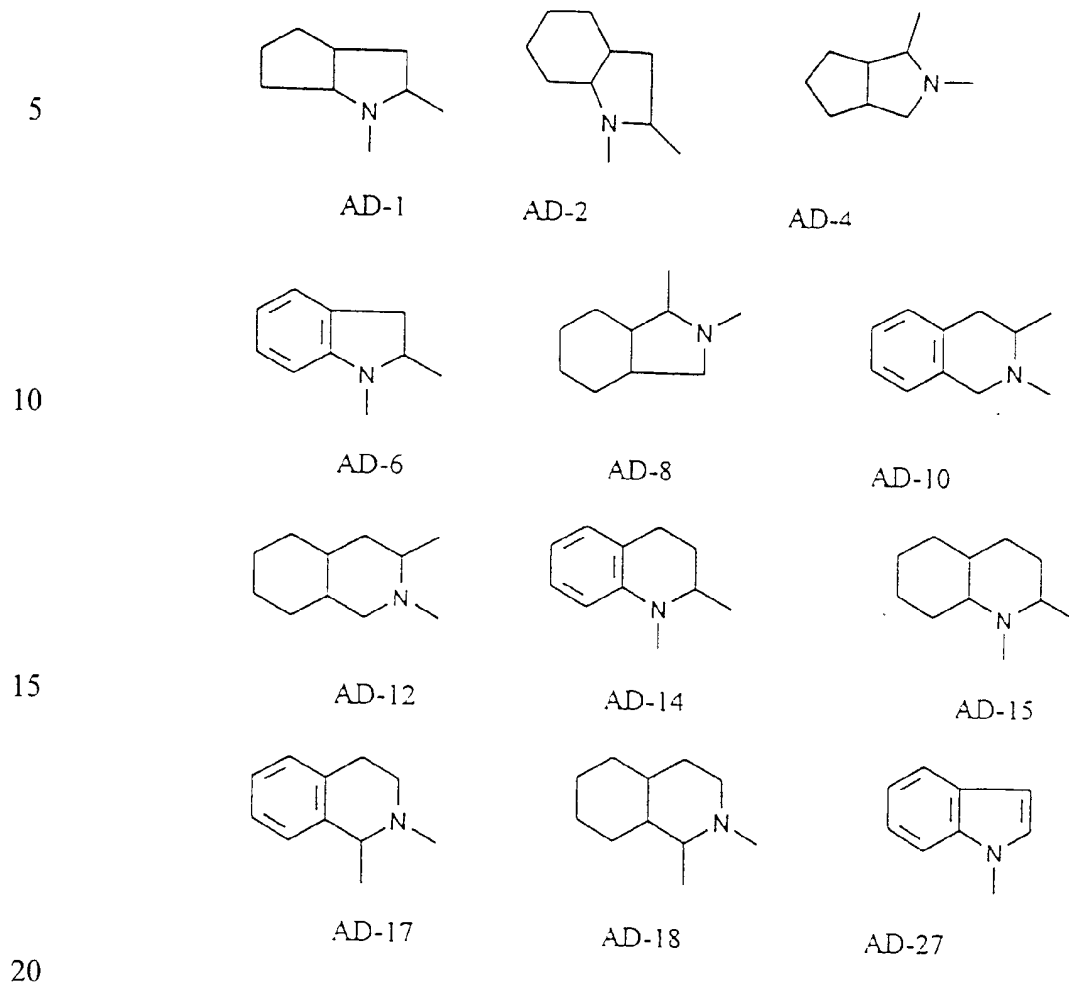


25



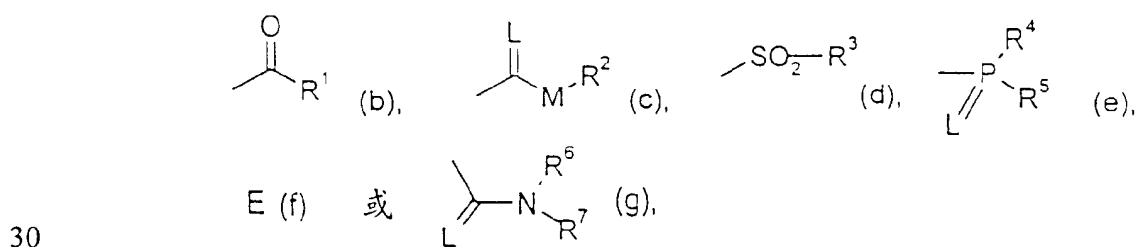
或 A 和 D (在式 (I-1) 化合物的情况下) 同与之键合的原子一起代表下列基团：

30



G, 在 Het 代表基团 (1)、(2)、(3)、(5) 或 (6) 之一时, 非常特别优选 代表

氢(a), 或在 Het 代表基团 (1)、(2)、(3)、(4)、(5) 或 (6) 之一时, 非常特别优选 代表下列基团之一



其中

- E 代表金属离子等效物或铵离子，
 L 代表氧或硫，和
 M 代表氧或硫，
 5 R¹ 非常特别优选代表 C₁-C₁₄-烷基、C₂-C₁₄-链烯基、C₁-C₄-烷氧基-C₁-C₆-烷基、C₁-C₄-烷硫基-C₁-C₆-烷基或多-C₁-C₄-烷氧基-C₁-C₄-烷基，它们各任选由氟或氯取代，或代表 C₃-C₆-环烷基，它任选由氟、氯、甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、甲氧基、乙氧基、丙氧基或异丙氧基取代，且其中至多二个环原子任选由氧和/或硫置换，
 10 或苯基，它任选由氟、氯、溴、氰基、硝基、甲基、乙基、丙基、异丙基、甲氧基、乙氧基、三氟甲基、三氟甲氧基、甲硫基、乙硫基、甲基磺酰基或乙基磺酰基取代，
 15 或苄基，它任选由氟、氯、溴、甲基、乙基、丙基、异丙基、甲氧基、乙氧基、三氟甲基或三氟甲氧基取代，
 或呋喃基、噻吩基、吡啶基、嘧啶基、噻唑基或吡唑基，它们各任选由氟、氯、溴、甲基或乙基取代，
 或苯氧基-C₁-C₄-烷基，它任选由氟、氯、甲基或乙基取代，
 或
 20 吡啶氧基-C₁-C₄-烷基、嘧啶氧基-C₁-C₄-烷基或噻唑氧基-C₁-C₄-烷基，它任选由氟、氯、氨基、甲基或乙基取代，
 R² 非常特别优选代表 C₁-C₁₄-烷基、C₂-C₁₄-链烯基、C₁-C₄-烷氧基-C₂-C₆-烷基、多-C₁-C₄-烷氧基-C₂-C₆-烷基，它们各任选由氟或氯取代，
 25 或 C₃-C₆-环烷基，它任选由氟、氯、甲基、乙基、丙基、异丙基或甲氧基取代，
 或苯基或苄基，它们各任选由氟、氯、氰基、硝基、甲基、乙基、丙基、异丙基、甲氧基、乙氧基、三氟甲基或三氟甲氧基取代，
 R³ 非常特别优选代表甲基、乙基、丙基或异丙基，它们各任选由氟或
 30 氯取代，或苯基或苄基，它们各任选由氟、氯、溴、甲基、乙基、

- 丙基、异丙基、叔丁基、甲氧基、乙氧基、异丙氧基、叔丁氧基、三氟甲基、三氟甲氧基、氟基或硝基取代，
- 5 R^4 和 R^5 非常特别优选相互独立地代表 C_1-C_4 -烷基、 C_1-C_4 -烷氧基、 C_1-C_4 -烷氨基、二- (C_1-C_4) -烷基)氨基或 C_1-C_4 -烷硫基，它们各任选由氟或氯取代，或苯基、苯氧基或苯硫基，它们各任选由氟、氯、溴、硝基、氟基、 C_1-C_2 -烷氧基、 C_1-C_2 -氟代烷氧基、 C_1-C_2 -烷硫基、 C_1-C_2 -氟代烷硫基或 C_1-C_3 -烷基取代，
- 10 R^6 和 R^7 非常特别优选相互独立地代表氢，或 C_1-C_4 -烷基、 C_3-C_6 -环烷基、 C_1-C_4 -烷氧基、 C_3-C_4 -链烯基或 C_1-C_4 -烷氧基- C_1-C_4 -烷基，它们各任选由氟或氯取代，或苯基，它任选由氟、氯、溴、 C_1-C_4 -卤代烷基、 C_1-C_4 -烷基或 C_1-C_4 -烷氧基取代，或苄基，它任选由氟、氯、溴、 C_1-C_4 -烷基、 C_1-C_4 -卤代烷基或 C_1-C_4 -烷氧基取代，或一起代表 C_5-C_6 -亚烷基，其中一个碳原子任选由氧或硫置换，
- 15 R^{13} 非常特别优选代表氢，或 C_1-C_4 -烷基或 C_1-C_4 -烷氧基，它们各任选由氟或氯取代， C_3-C_6 -环烷基，或苯基、苯基- C_1-C_2 -烷基或苄氧基，它们各任选由氟、氯、溴、甲基、乙基、异丙基、叔丁基、甲氧基、乙氧基、异丙氧基、叔丁氧基、三氟甲基、三氟甲氧基、硝基或氟基取代，
- 20 R^{14} 非常特别优选代表氢或 C_1-C_4 -烷基，或 R^{13} 和 R^{14} 一起非常特别优选代表 C_4-C_6 -烷二基， R^{15} 和 R^{16} 相同或不同，且非常特别优选代表甲基或乙基，或 R^{15} 和 R^{16} 一起非常特别优选代表 C_2-C_3 -烷二基，它任选由甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基或由苯基取代，
- 25 而所述的苯基任选由氟、氯、甲氧基、三氟甲基、三氟甲氧基、硝基或氟基取代。

条件是在每一种情况下取代基 X 和 Y 之至少一种不代表卤素、烷基、卤代烷基或烷氧基。

基团或说明的上述定义，业已提到的一般或优选的范围，可以按需要相互组合，这就是说，各范围间和优选范围间的组合也是可能的。它们适用于终产物，且类似地适应于前体或中间体。

本发明优选的是含有上述优选含义组合的式(I)化合物。

5 本发明特别优选的是含有上述特别优选含义组合的式(I)化合物。

本发明非常特别优选的是含有上述非常特别优选含义组合的式(I)化合物。

饱和或不饱和烃基，如烷基或链烯基，以及与杂原子相连时，如在烷氧基中，在每一种情况下可以是直链或支链，只要可以的话。

10 任选取代的基团可以是单取代或多取代，在多取代基的情况下，取代基可以相同或不同。

除了在制备实施例中提到的化合物外，可以单个地提到的式(I-1-a)化合物是如下这些：

15

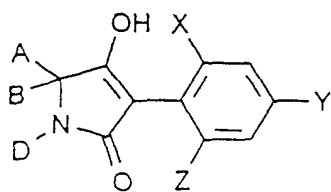


表 1 : $X = \text{CH}_3$, $Y = \text{CN}$, $Z = \text{CH}_3$

A	B	D
CH_3	H	H
C_2H_5	H	H
C_3H_7	H	H
i- C_3H_7	H	H
C_4H_9	H	H
i- C_4H_9	H	H
s- C_4H_9	H	H
t- C_4H_9	H	H
CH_3	CH_3	H
C_2H_5	CH_3	H
C_3H_7	CH_3	H
i- C_3H_7	CH_3	H
C_4H_9	CH_3	H
i- C_4H_9	CH_3	H
s- C_4H_9	CH_3	H

表 1 (续):

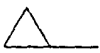
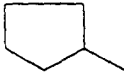

A	B	D
t-C ₄ H ₉	CH ₃	H
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H
C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	H
	CH ₃	H
	CH ₃	H
	CH ₃	H
	-(CH ₂) ₂ -	H
	-(CH ₂) ₄ -	H
	-(CH ₂) ₅ -	H
	-(CH ₂) ₆ -	H
	-(CH ₂) ₇ -	H
	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -	H
	-(CH ₂) ₂ -S-(CH ₂) ₂ -	H
	-CH ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₃ -	H
	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	H
	-(CH ₂) ₂ -CHC ₂ H ₅ -(CH ₂) ₂ -	H
	-(CH ₂) ₂ -CHC ₃ H ₇ -(CH ₂) ₂ -	H
	-(CH ₂) ₂ -CHi-C ₃ H ₇ -(CH ₂) ₂ -	H
	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	H

表 1 (续):

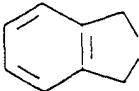
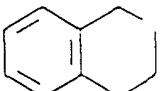
A	B	D
	-(CH ₂) ₂ -CHOC ₂ H ₅ -(CH ₂) ₂ -	H
	-(CH ₂) ₂ -CHOC ₃ H ₇ -(CH ₂) ₂ -	H
	-(CH ₂) ₂ -CHI-C ₃ H ₇ -(CH ₂) ₂ -	H
	-(CH ₂) ₂ -C(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₂ -	H
	-CH ₂ -(CHCH ₃) ₂ -(CH ₂) ₂ -	H
	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---(CH}_2\text{)}_2\text{---CH---} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \text{---CH}_2\text{---} \end{array}$	H
	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---CH---CH}_2\text{---} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \text{---(CH}_2\text{)}_4\text{---} \end{array}$	H
	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---CH---(CH}_2\text{)}_2\text{---} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \text{---(CH}_2\text{)}_3\text{---} \end{array}$	H
		H
		H
	-(CH ₂) ₃ -	H
	-(CH ₂) ₄ -	H
	-CH ₂ -CHCH ₃ -CH ₂ -	H
	-CH ₂ -CH ₂ -CHCH ₃ -	H

表 1 (续):


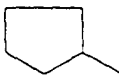


A	B	D
	$-\text{CH}_2-\text{CHCH}_3-\text{CHCH}_3-$	H
	$-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-$	H
	$-\text{CH}_2-\text{S}-(\text{CH}_2)_2-$	H
	$-(\text{CH}_2)_2-\text{S}-\text{CH}_2-$	H
	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---CH---} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \text{---} \quad \quad \text{---} \\ \quad \quad \quad (\text{CH}_2)_3 \end{array}$	H
H	CH_3	H
H	C_2H_5	H
H	C_3H_7	H
H	$i\text{-C}_3\text{H}_7$	H
H		H
H		H
H		H
CH_3	CH_3	H
CH_3	C_2H_5	H
CH_3	C_3H_7	H
CH_3	$i\text{-C}_3\text{H}_7$	H
CH_3		H

表 1 (续)

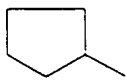
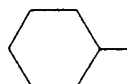
	A	B	D
5	CH ₃		H
	CH ₃		H
10	C ₂ H ₅	CH ₃	H
	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H

表 2:

A、B 和 D 如表 1 中所示

X=C₂H₅; Y=CN; Z=CH₃表 3:

A、B 和 D 如表 1 中所示

X=C₂H₅; Y=CN; Z=C₂H₅表 4:

A、B 和 D 如表 1 中所示

X=CN; Y=CH₃; Z=CH₃表 5:

A、B 和 D 如表 1 中所示

X=CN; Y=C₂H₅; Z=CH₃表 6:

A、B 和 D 如表 1 中所示

X=CN; Y=C₂H₅; Z=C₂H₅表 7:

A、B 和 D 如表 1 中所示

X=CN; Y=CH₃; Z=C₂H₅表 8:

A、B 和 D 如表 1 中所示

X=CN; Y=CH₃; Z=H表 9:

A、B 和 D 如表 1 中所示

X=CH₃; Y=CN; Z=H表 10:

A、B 和 D 如表 1 中所示

X=CN; Y=C₂H₅; Z=H表 11:

A、B 和 D 如表 1 中所示

	$X=C_2H_5; Y=CN; Z=H$
<u>表 12:</u>	A、B 和 D 如表 1 中所示
	$X=OCHF_2; Y=CH_3; Z=CH_3$
<u>表 13:</u>	A、B 和 D 如表 1 中所示
	$X=O-CH_2CF_3; Y=CH_3; Z=CH_3$
<u>表 14:</u>	A、B 和 D 如表 1 中所示
	$X=OCHF_2; Y=CH_3; Z=H$
<u>表 15:</u>	A、B 和 D 如表 1 中所示
	$X=OCH_2CF_3; Y=CH_3; Z=H$

除了在制备实施例中提到的化合物外, 可以单个地提到的式(I-2-a)化合物是如下这些:

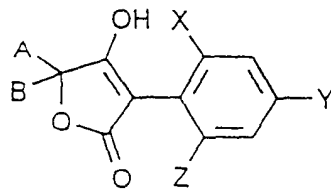


表 16: $X = \text{CH}_3$, $Y = \text{CN}$, $Z = \text{CH}_3$.

A	B
CH_3	H
C_2H_5	H
C_3H_7	H
i- C_3H_7	H
C_4H_9	H
i- C_4H_9	H
s- C_4H_9	H
t- C_4H_9	H
CH_3	CH_3
C_2H_5	CH_3
C_3H_7	CH_3
i- C_3H_7	CH_3
C_4H_9	CH_3
i- C_4H_9	CH_3
s- C_4H_9	CH_3
t- C_4H_9	CH_3
C_2H_5	C_2H_5

表 16 (续)

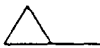
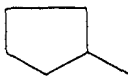
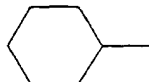
A	B
C_3H_7	C_3H_7
	CH_3
	CH_3
	CH_3
$-(CH_2)_2-$	
$-(CH_2)_4-$	
$-(CH_2)_5-$	
$-(CH_2)_6-$	
$-(CH_2)_7-$	
$-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$	
$-(CH_2)_2-S-(CH_2)_2-$	
$-CH_2-CHCH_3-(CH_2)_3-$	
$-(CH_2)_2-CHCH_3-(CH_2)_2-$	
$-(CH_2)_2-CHC_2H_5-(CH_2)_2-$	
$-(CH_2)_2-CHC_3H_7-(CH_2)_2-$	
$-(CH_2)_2-CHi-C_3H_7-(CH_2)_2-$	
$-(CH_2)_2-CHOCH_3-(CH_2)_2-$	
$-(CH_2)_2-CHOC_2H_5-(CH_2)_2-$	
$-(CH_2)_2-CHOC_3H_7-(CH_2)_2-$	

表 16 (续)

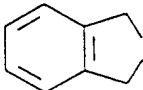
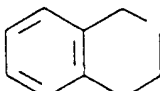
	A	B
5		$-(\text{CH}_2)_2-\text{CHi}-\text{C}_3\text{H}_7-(\text{CH}_2)_2-$
		$-(\text{CH}_2)_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-(\text{CH}_2)_2-$
		$-\text{CH}_2-(\text{CHCH}_3)_2-(\text{CH}_2)_2-$
10		$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}- \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \text{CH}_2 \end{array}$
		$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH} \quad \quad \quad \text{CH}-\text{CH}_2- \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad (\text{CH}_2)_4 \end{array}$
15		$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH} \quad \quad \quad \text{CH}-(\text{CH}_2)_2- \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad (\text{CH}_2)_3 \end{array}$
		
20		

表 17:

A 和 B 如表 16 中所示

 $X=\text{C}_2\text{H}_5$; $Y=\text{CN}$; $Z=\text{CH}_3$

表 18:

A 和 B 如表 16 中所示

 $X=\text{C}_2\text{H}_5$; $Y=\text{CN}$; $Z=\text{C}_2\text{H}_5$

表 19:

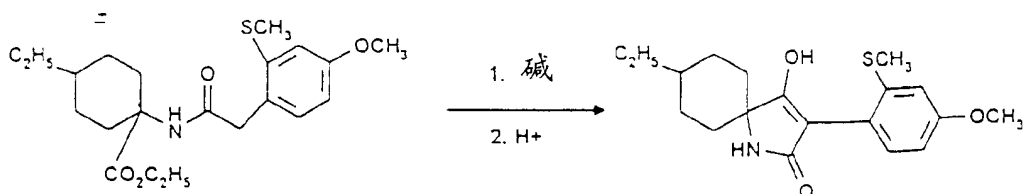
A 和 B 如表 16 中所示

 $X=\text{CN}$; $Y=\text{CH}_3$; $Z=\text{CH}_3$

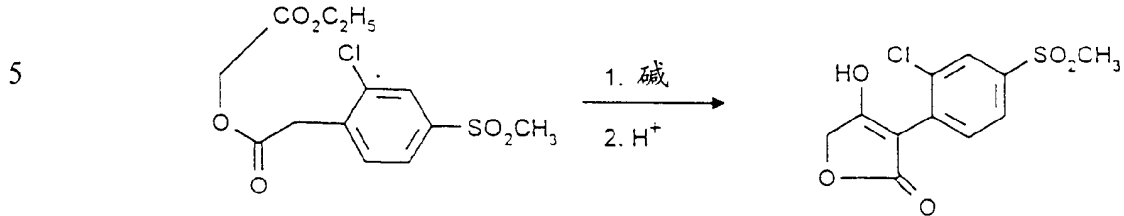
<u>表 20:</u>	A 和 B 如表 16 中所示 X=CN; Y=C ₂ H ₅ ; Z=CH ₃
<u>表 21:</u>	A 和 B 如表 16 中所示 X=CN; Y=C ₂ H ₅ ; Z=C ₂ H ₅
<u>表 22:</u>	A 和 B 如表 16 中所示 X=CN; Y=CH ₃ ; Z=C ₂ H ₅
<u>表 23:</u>	A 和 B 如表 16 中所示 X=CN; Y=CH ₃ ; Z=H
<u>表 24:</u>	A 和 B 如表 16 中所示 X=CH ₃ ; Y=CN; Z=H
<u>表 25:</u>	A 和 B 如表 16 中所示 X=CN; Y=C ₂ H ₅ ; Z=H
<u>表 26:</u>	A 和 B 如表 16 中所示 X=C ₂ H ₅ ; Y=CN; Z=H
<u>表 27:</u>	A 和 B 如表 16 中所示 X=OCHF ₂ ; Y=CH ₃ ; Z=CH ₃
<u>表 28:</u>	A 和 B 如表 16 中所示 X=O-CH ₂ CF ₃ ; Y=CH ₃ ; Z=CH ₃
<u>表 29:</u>	A 和 B 如表 16 中所示 X=OCH ₂ CF ₃ ; Y=CH ₃ ; Z=H
<u>表 30:</u>	Y 和 B 如表 16 中所示 X=OCH ₂ F; Y=CH ₃ ; Z=H

如果在方法(A)中, 用 N-[(2-甲硫基-4-甲氧基)-苯基乙酰基]-1-氨基-4-乙基-环己基-羧酸乙酯作为起始物, 则本发明的此方法之过程可以由下列反应式代表:

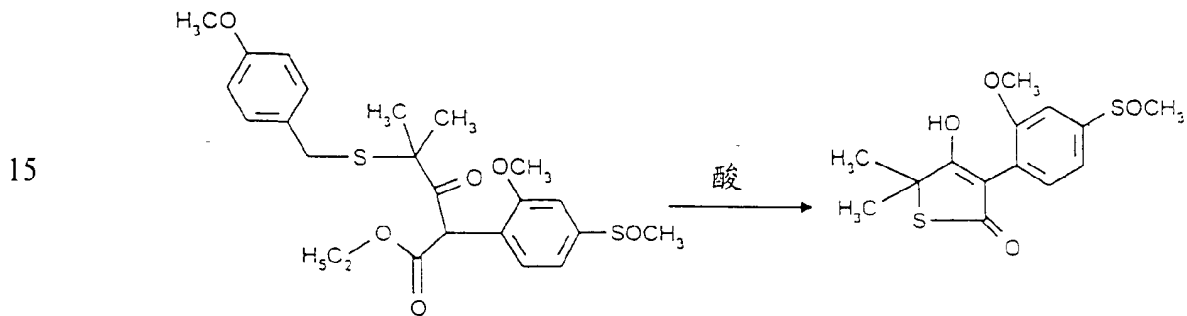
5



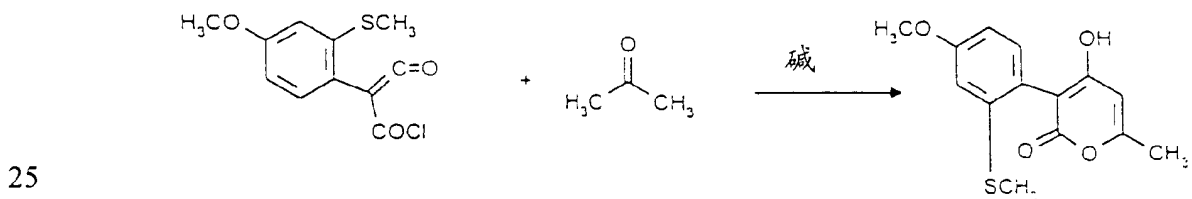
如果在方法(B)中,用0-[(2-氯-4-磺酰基甲基)-苯基乙酰基]羟基乙酸乙酯作为起始物,则本发明的此方法之过程可以由下列反应式代表:



如果在方法(C)中,用2-[(2-甲氧基-4-亚磺酰基甲基)-苯基]-4-(4-甲氧基)-苄基硫基-4-甲基-3-氧代-戊酸乙酯作为起始物,则本发明的此方法之过程可以由下列反应式代表:

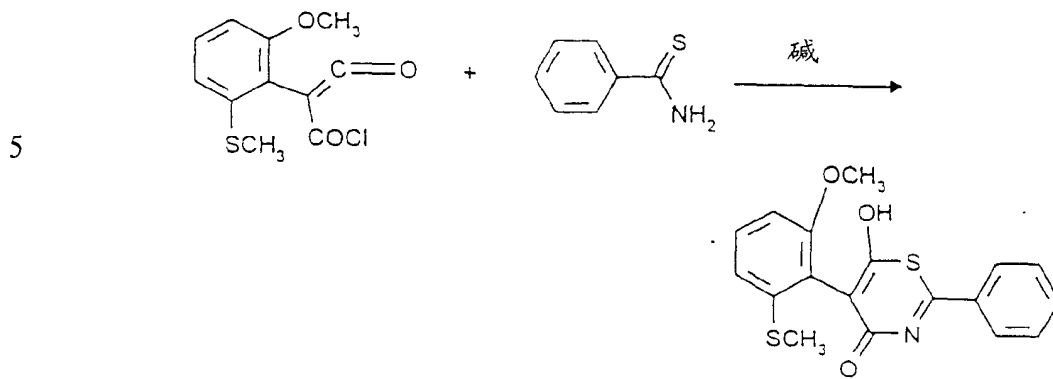


如果在方法(E)中,用(氯羰基)-2-[(2-甲硫基-4-甲氧基)-苯基]-乙烯酮和丙酮作为起始物,则本发明的此方法之过程可以由下列反应式代表:

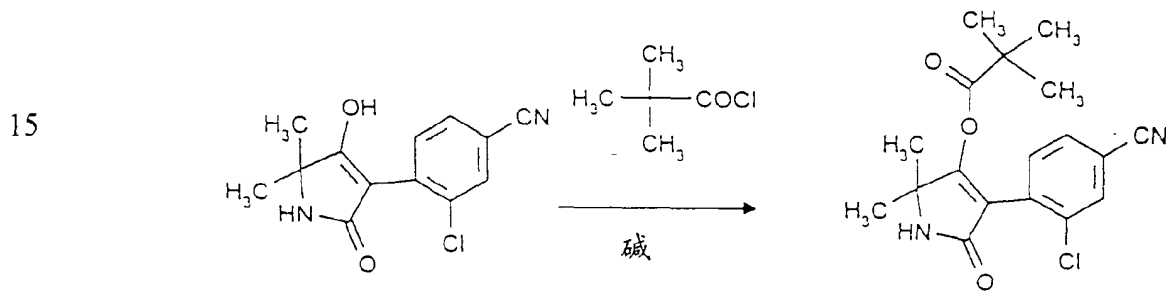


如果在方法(F)中,用(氯羰基)-2-[(2-甲氧基-6-甲硫基)-苯基]-乙烯酮和硫代苯甲酰胺作为起始物,则本发明的此方法之过程可以由下列反应式代表:

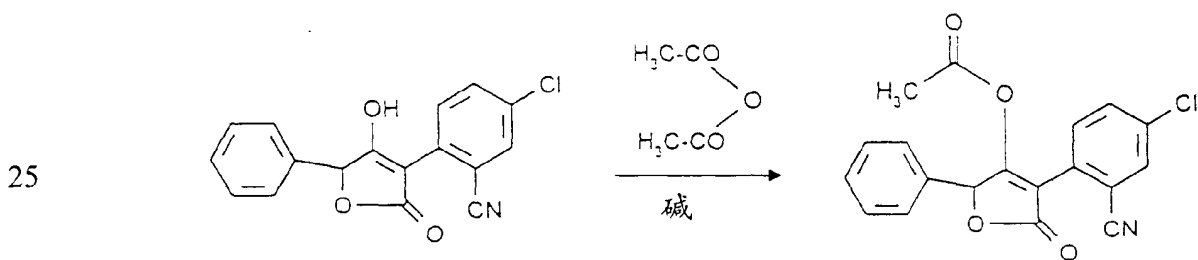
30



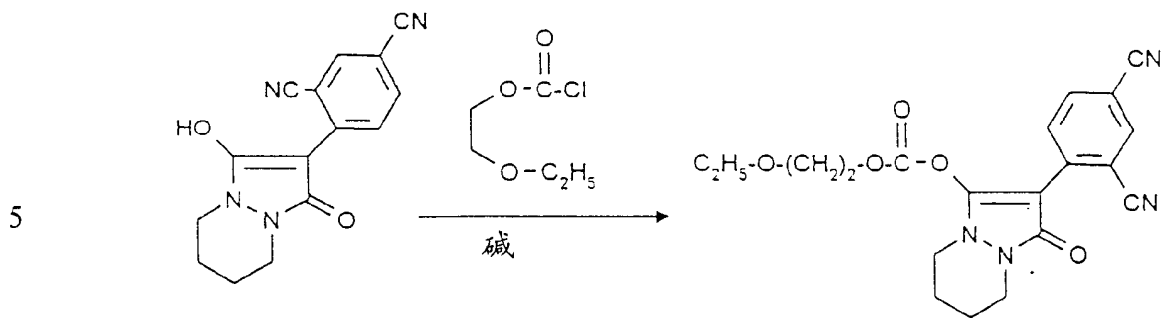
10 如果在方法(G α)中,用3-[(2-氯-4-氰基)-苯基]-5,5-二甲基吡咯烷-2,4-二酮和戊酰氯作为起始物,则本发明的此方法之过程可以由下列反应式代表:



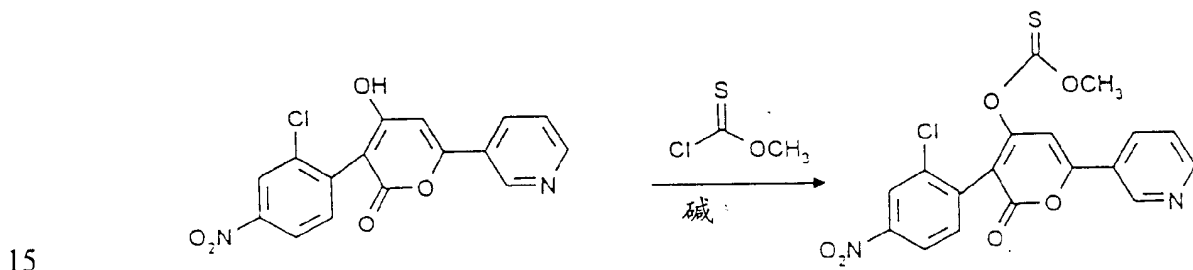
20 如果在方法(G)(方案β)中,用3-[(4-氯-2-氰基)-苯基]-4-羟基-5-苯基-Δ³-二氢咪喃-2-酮和乙酸酐作为起始物,则本发明的此方法之过程可以由下列反应式代表:



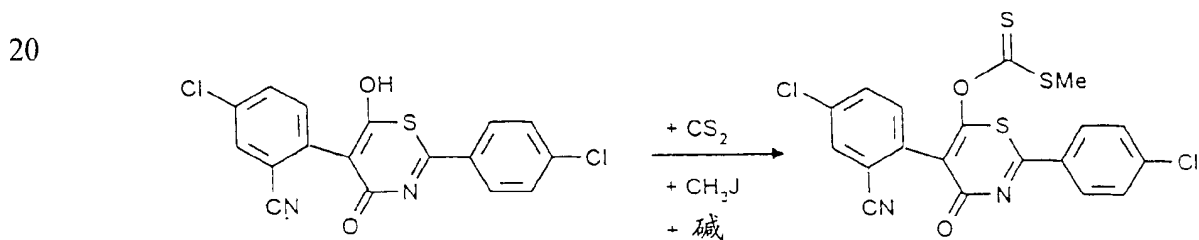
30 如果在方法(H)中,用8-[(2,4-二氰基)-苯基]-1,2-二氮杂-二环[4,3,0^{1,2}]-壬-7,9-二酮和氯甲酸乙氧基乙酯作为起始物,则本发明的此方法之过程可以由下列反应式代表:



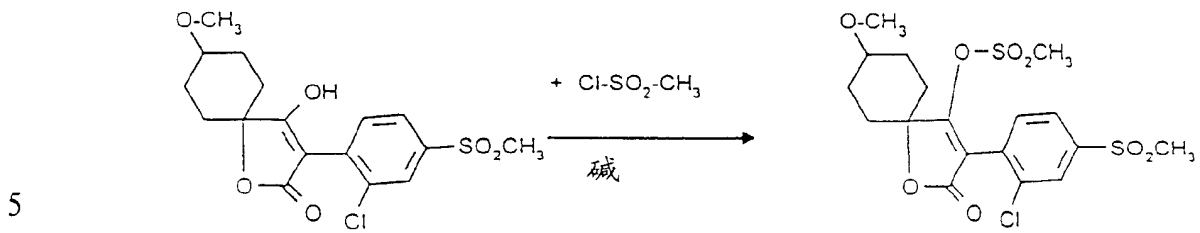
如果在方法(I)方案 α 中,用3-[(2-氯-4-硝基)-苯基]-4-羟基-6-(3-吡啶基)吡喃酮和氯单硫代甲酸甲酯作为起始物,则本发明的此方法之过程可以由下列反应式代表:



如果在方法(I)方案 β 中,用5-[(2-氟基-4-氯)苯基]-6-羟基-2-(4-氯苯基)-噻吩-4-酮、二硫化碳和甲基碘作为起始物,则本发明的此方法之过程可以由下列反应式代表:

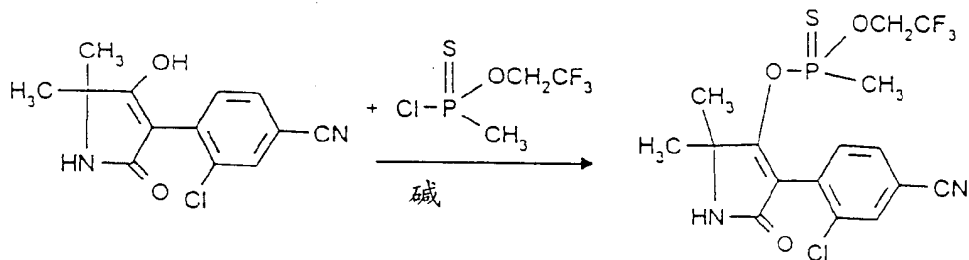


25 如果在方法(J)中,用2-[(2-氯-4-磺酰基甲基)-苯基]-3-羟基-4,4-(3-甲氧基)-五亚甲基- Δ^3 -二氢咪喃-2-酮和甲磺酰氯作为起始物,则本发明的此方法之过程可以由下列反应式代表:



如果在方法(K)中,用2-[(2-氯-4-氟基)-苯基]-3-羟基-5,5-二甲基- Δ^2 -吡咯烷-2,4-二酮和甲基氯硫代磷酸(2,2,2-三氟乙基)酯作为起始物,则本发明的此方法之过程可以由下列反应式代表:

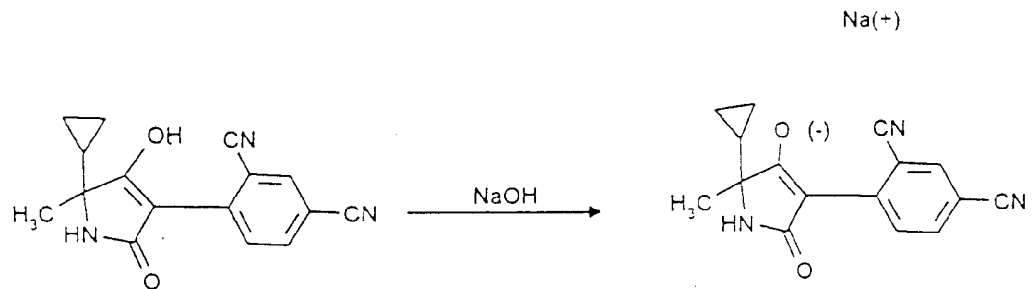
10



15

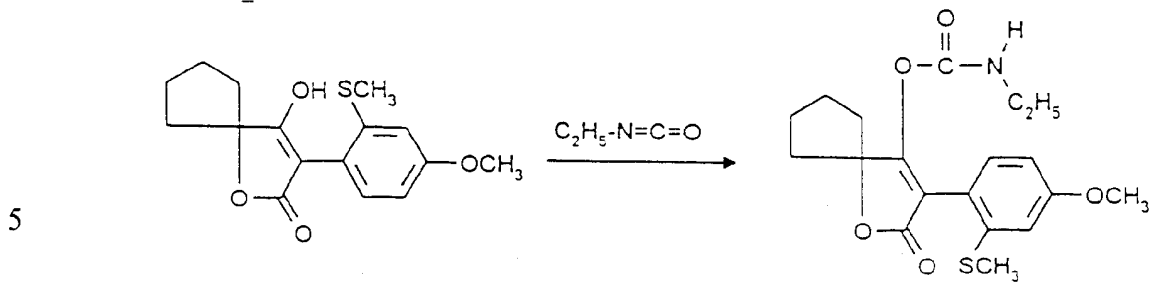
如果在方法(L)中,用3-[(2,4-二氟基)-苯基]-5-环丙基-5-甲基吡咯烷-2,4-二酮和NaOH作为反应组分,则本发明的此方法之过程可以由下列反应式代表:

20

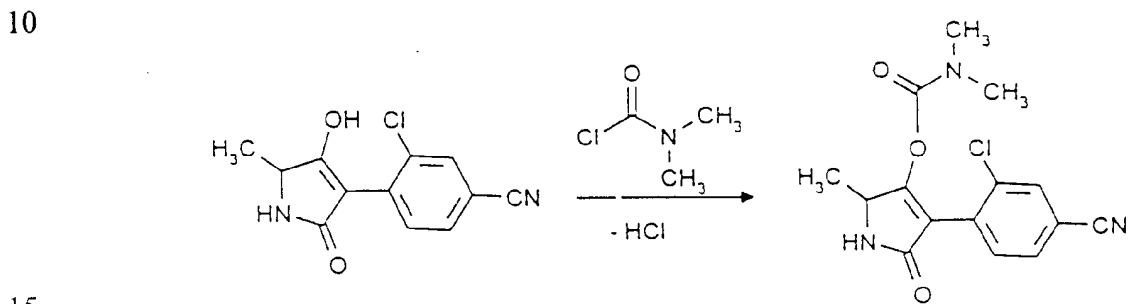


25

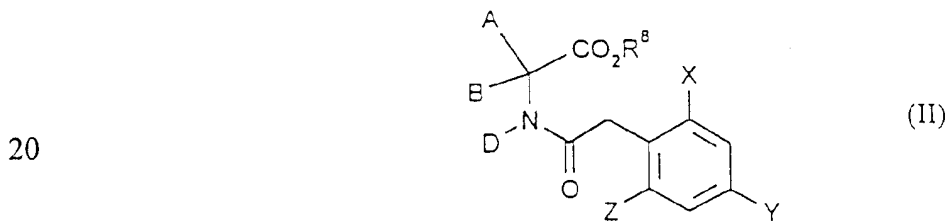
如果在方法(M)方案 α 中,用3-[(2-甲硫基-4-甲氧基)-苯基]-4-羟基-5-四亚甲基- Δ^3 -二氢咪喃-2-酮和异氰酸乙酯作为起始物,则本发明的此方法之过程可以由下列反应式代表:



如果在方法(M)方案β中,用3-[(2-氯-4-氰基)-苯基]-5-甲基-吡咯烷-2,4-二酮和二甲基氨基甲酰氯作为起始物,则本发明的此方法之过程可以由下列反应式代表:



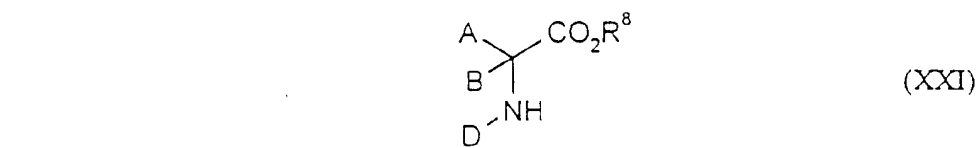
式(II)化合物是新的



其中

A、B、D、X、Y、Z和R⁸具有上述含义,且它们是本发明方法(A)中所需的原料。

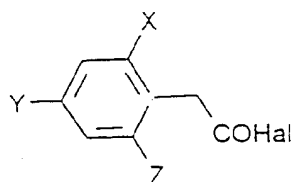
25 式(II)酰基氨基酸酯可以如下获得,例如使式(XXI)的氨基酸衍生物用式(XXII)的取代苯基乙酰卤酰基化



其中

A、B、 R^8 和 D 具有上述含义，

5



(XXII)

其中

X、Y 和 Z 具有上述含义，且

10 Hal 代表氯或溴

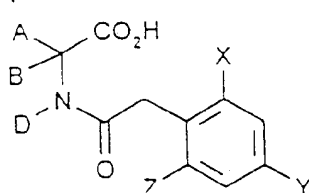
(《化学评论》[Chem. Reviews] 52, 237-416 (1953); Bhattacharya,

《印度化学杂志》[Indian J. Chem.] 6, 341-5, 1968)。

或

使式 (XXIII) 酰基氨基酸酯化

15



(XXIII)

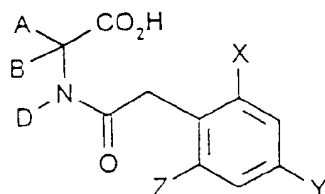
20 其中

A、B、D、X、Y 和 Z 具有上述含义

(《化学工业》[Chem. Ind.] (伦敦) 1568 (1968))。

式 (XXIII) 化合物是新的

25

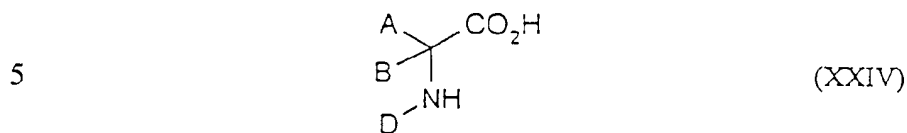


(XXIII)

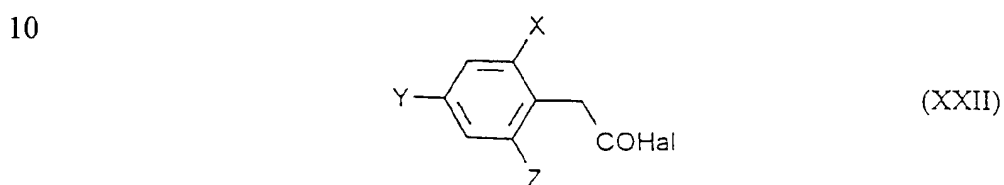
其中

30 A、B、D、X、Y 和 Z 具有上述含义。

式 (XXIII) 化合物可以如下获得
使式 (XXIV) 氨基酸用式 (XXII) 的取代苯基乙酰卤酰基化



其中 A、B 和 D 具有上述含义，



其中

15 X、Y 和 Z 具有上述含义，且

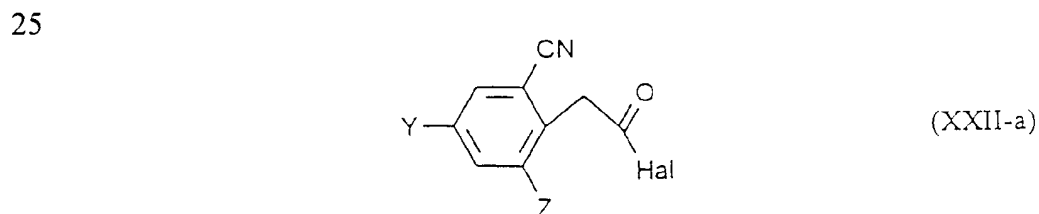
Hal 代表氯或溴，

采用 Schotten-Baumann 反应 (Organikum 《有机化学的实验室操作》
[Laboratory Practical in Organic Chemistry], VEB
Deutscher Verlag der Wissenschaften, 柏林, 1977, 第 505

20 页)。

某些式 (XXII) 化合物是已知的或可以由已知的方法制备 (参见例如
H. Henecka, Houben-Weyl, 《有机化学方法》 [Methoden der
Organischen Chemie], 第 8 卷, 第 467-469 页 (1952))。

式 (XXII-a) 化合物是新的



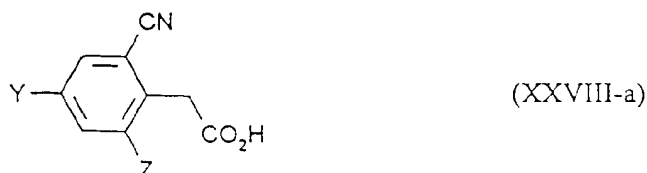
30 其中

Ha1 代表氢或溴, 且

Y 和 Z 具有上述含义, 但不同时代表氢。

式 (XXVII-a) 化合物可以例如如下获得,
使式 (XXVIII-a) 的取代苯基乙酸

5



10 其中

Y 和 Z 具有上述含义,

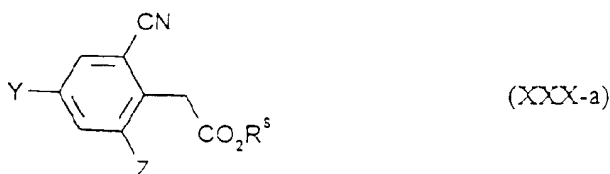
与卤化试剂 (例如亚硫酸氯、亚硫酸溴、草酰氯、光气、三氯化磷、三溴化磷或五氯化磷) 反应, 如果需要在稀释剂 (例如任选氯代的脂族或芳族烃, 如甲苯或二氯甲烷) 存在下, 在 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 至 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, 优选在 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 至

15 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的温度下进行。

式 (XXVIII-a) 化合物是新的。

式 (XXVIII-a) 化合物可以例如如下获得,
使式 (XXX-a) 取代的苯基乙酸酯水解

20



其中

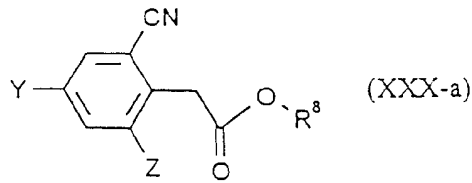
25 Y、Z 和 R^8 具有上述含义,

反应是在酸 (例如无机酸如盐酸) 或碱 (例如碱金属氢氧化物, 如氢氧化钠或氢氧化钾) 存在下, 且如果需要, 在稀释剂 (例如诸如甲醇或乙醇类的醇水溶液) 存在下, 在 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 至 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, 优选在 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 至 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的温度下进行。

30 式 (XXX-a) 化合物是新的。

式(XXX-a)化合物

5



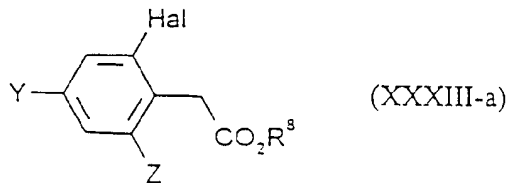
其中

Y、Z和R⁸具有上述含义,

可以如下获得,

10 使式(XXXIII-a)邻卤代苯基乙酸酯与氰化铜反应

15



其中

Y、Z和R具有上述含义,且

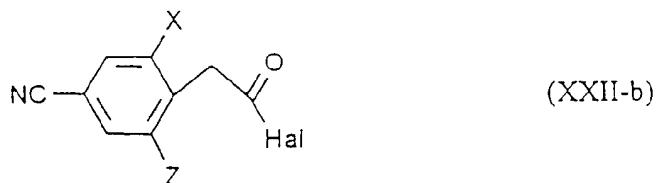
Hal代表氯、溴或碘,特别是溴,

20 反应是在稀释剂存在下,稀释剂如二甲基甲酰胺、二甲基亚砷、N-甲基吡咯烷酮或环丁砜,在50℃至250℃,优选在80至200℃的温度下进行的。

Y和Z代表烷基的式(XXXIII)化合物是申请日为1995年6月30日的申请号为19523850.8的德国专利申请的主题。

式(XXII-b)化合物是新的

25



30

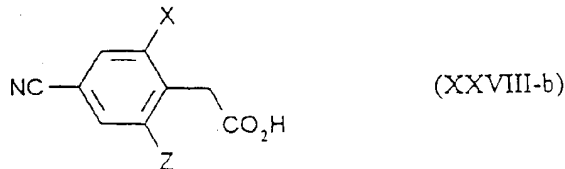
其中

Hal 代表氯或溴, 且

X 和 Z 具有上述含义。

式 (XXVII-b) 化合物可以例如如下获得, 使式 (XXVIII-b) 的取代苯基

5 乙酸



10

其中

Y 和 Z 具有上述含义,

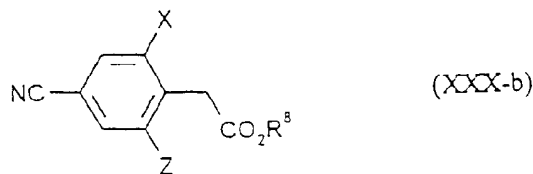
与卤化试剂 (例如亚硫酸氯、亚硫酸溴、草酰氯、光气、三氯化磷、三溴化磷或五氯化磷) 反应, 如果需要在稀释剂 (例如任选氯代的脂族或芳族烃, 如甲苯或二氯甲烷) 存在下, 在 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 至 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, 优选在 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 至 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的温度下进行。

式 (XXVIII-b) 是新的。

式 (XXVIII-b) 化合物可以例如如下获得,

使式 (XXX-b) 取代的苯基乙酸酯水解

20



25 其中

Y、Z 和 R^8 具有上述含义,

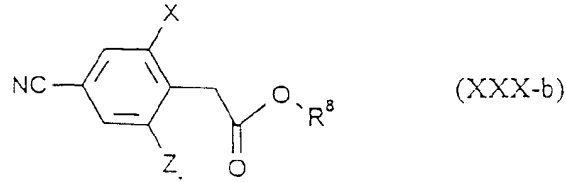
反应是在酸 (例如无机酸如盐酸) 或碱 (例如碱金属氢氧化物, 如氢氧化钠或氢氧化钾) 存在下, 且如果需要, 在稀释剂 (例如诸如甲醇或乙醇类的醇水溶液) 存在下, 在 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 至 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, 优选在 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 至 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的温度下进行。

30

式(XXX-b)化合物是新的。

式(XXX-b)化合物可以如下获得

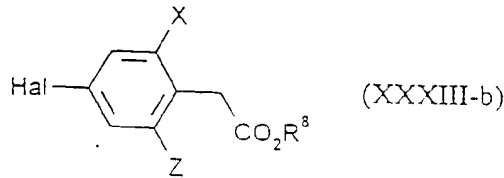
5



其中

X、Z和 R^8 具有上述含义，

10 使式(XXXIII-b)的对卤代苯基乙酸酯与氰化铜反应



15

其中

X、Z和 R^8 具有上述含义，且

Hal 代表氯、溴或碘，特别是溴，

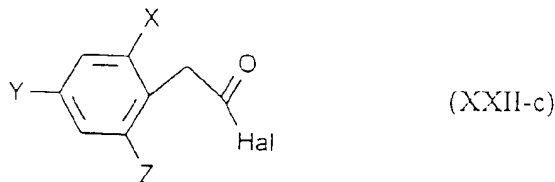
反应在50℃至250℃下，优选在80℃至200℃下，在稀释剂存在下，

20 稀释剂如二甲基甲酰胺、二甲基亚砷、N-甲基吡咯烷酮或环丁砜存在下进行。

式(XXXIII-b)化合物(其中Y和Z代表烷基)是申请日为1995年6月30日的申请号为19523850.8的德国专利申请的主题。

式(XXII-c)化合物是新的

25



30

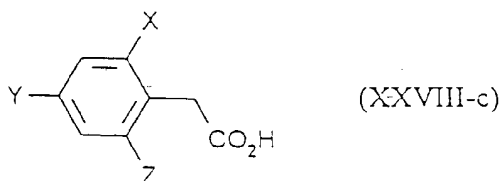
其中

Hal 代表氯或溴,

X 代表 OCHF_2 或 OCH_2CF_3 , 且

Y 和 Z 具有上述含义, 但不同时代表氢。

- 5 式 (XXII-c) 化合物可以例如如下获得, 使式 (XXVIII-c) 的取代苯基乙酸



10

其中

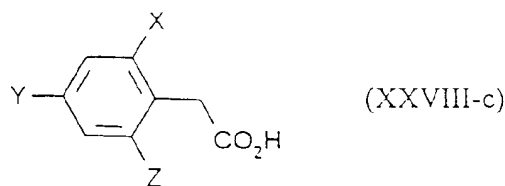
X 代表 OCHF_2 或 OCH_2CF_3 , 且

Y 和 Z 具有上述含义,

- 15 与卤化剂(例如亚硫酸氯、亚硫酸溴、草酰氯、光气、三氯化磷、三溴化磷或五氯化磷)反应, 如果需要在稀释剂(例如任选氯代的脂族或芳族烃, 如甲苯或二氯甲烷)存在下, 在 $-20\text{ }^\circ\text{C}$ 至 $150\text{ }^\circ\text{C}$, 优选在 $-10\text{ }^\circ\text{C}$ 至 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度下进行。

式 (XXVIII-c) 化合物是新的。

- 20 式 (XXVIII-c) 化合物可以例如如下获得,



25

其中

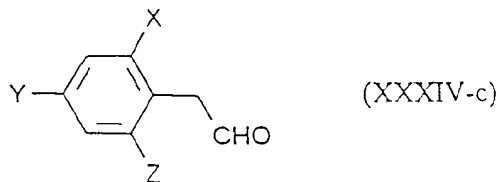
X 代表 OCHF_2 或 OCH_2CF_3 , 且

Y 和 Z 具有上述含义,

使式 (XXXIV-c) 取代的苯基乙醛

30

5



其中

X 代表 OCHF_2 或 OCH_2CF_3 ，且

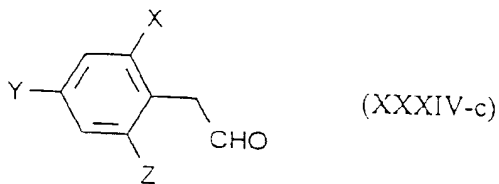
Y 和 Z 具有上述含义，

- 10 在氧化剂存在下，氧化剂例如铬酸钠、亚氯酸钠或氧，在催化剂存在下，在稀释剂存在下，和如果需要在缓冲剂存在下，在 $-50\text{ }^\circ\text{C}$ 至 $150\text{ }^\circ\text{C}$ ，优选在 $0\text{ }^\circ\text{C}$ 至 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 下进行反应。

式 (XXXIV-c) 化合物是新的。

式 (XXXIV-c) 苯基乙 醛

15



20 其中

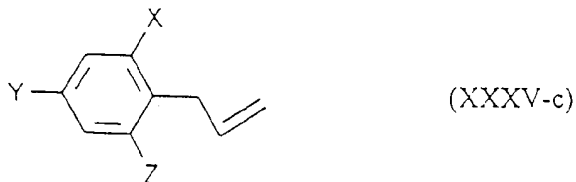
X 代表 OCHF_2 或 OCH_2CF_3 ，且

Y 和 Z 具有上述含义，

如下获得，

使式 (XXXV-c) 的 (2-丙烯基)-苯基醚

25



30 其中

X 代表 OCHF_2 或 OCH_2CF_3 ，且

Y 和 Z 具有上述含义，

在臭氧存在下，在溶剂中，例如在二氯甲烷中，在 -120°C 至 0°C 下，优选在 -80°C 至 -20°C 下进行反应，且所得的产物用还原剂如二甲基亚砷

5 还原。

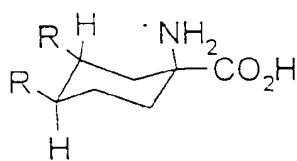
式 (XXXV-c) 化合物是新的，但可以用简单的方式，由苯酚通过原则上已知的方法 frigenation 制备，例如按 Rico J., Wakselman, C., 在《氟化学杂志》[J. Fluorine Chem.] 20 765-70 (1982) 中的方法，或通过酚盐的亲核取代，例如按 Crossland, Wells, Shiner, 在《美国化学协会杂志》[J. AM. Chem. Soc.] 93 4217 (1971) 中所描述的方法。

10

一些式 (XXI) 和 (XXIV) 化合物是已知的和/或可以用已知的方法合成 (参见例如 Compagnon, Miocque Ann. Chim. (巴黎) [14] 5 第 11-12、23-27 页 (1970))。

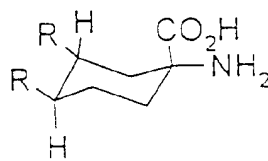
其中 A 和 B 形成环的式 (XXIVa) 的取代环氨基羧酸一般可以通过 Bucherer-Bergs 合成或 Strecker 合成方式获得，这些合成方法中，这些化合物在每一种情况下获得的是其各种异构体形式。因此，Bucherer-Bergs 合成主要得到的是其中基团 R 和羧基是在平伏位置的异构体 (为简明起见，下文中称作 β)，而在 Strecker 合成的条件下，主要得到的是氨基和基团 R 是在平伏位置的异构体 (为简明起见，下文中称作 α)。

20



Bucherer-Bergs- 合成
(β -异构体)

25

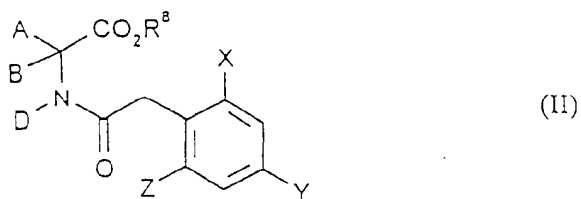


Strecker- 合成
(α -异构体)

(L. Munday, 《化学协会杂志》[J. Chem. Soc.] 4372 (1961); J. T. Eward, C. Jitrangeri, 《加拿大化学杂志》[Can. J. Chem.] 53, 3339 (1975))。

30 此外，式 (II) 起始物质

5



其中

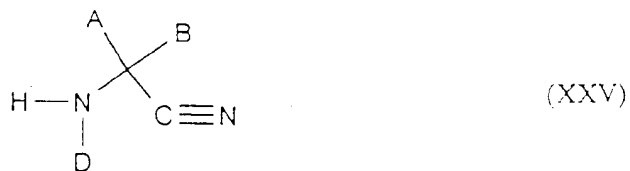
A、B、D、X、Y、Z 和 R^8 具有上述含义,

它用于上面的方法(A)中,

10 可以如下制备

使式(XXV)的氨基腈

15

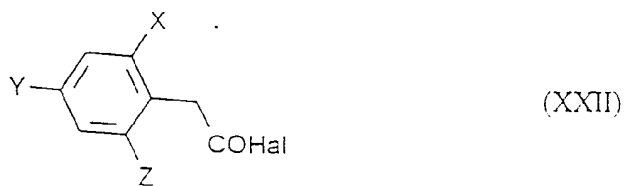


其中

A、B 和 D 具有上述含义,

与式(XXII)的取代苯基乙酰卤反应,

20

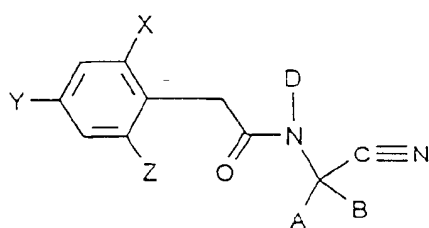


25 其中

X、Y、Z 和 Hal 具有上述含义,

给出式(XXVI)化合物

30



(XXVI)

5

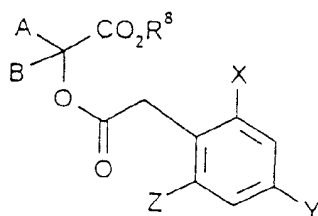
其中

A、B、D、X、Y和Z具有上述含义，
并随后使之在酸性条件下进行醇解。

式(XXVI)化合物也是新的。

10

式(III)化合物是新的，



(III)

15

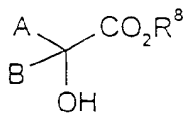
其中

A、B、X、Y、Z和R⁸具有上述含义，
且它是本发明方法(B)中所需的起始物质。

它们可以通过原则上已知的方法简单地制备。

20

因此，式(III)的O-酰基- α -羟基羧酸酯可以例如如下获得，
使式(XXVII)的2-羟基羧酸酯



(XXVII)

25

其中

A、B和R⁸具有上述含义，

用式(XXII)的取代苯基乙酰卤酰化

30



5

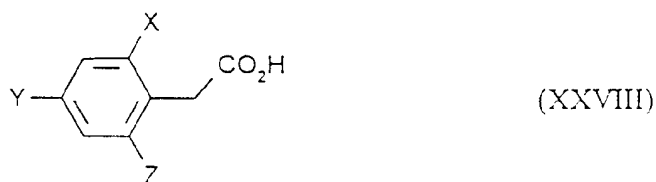
其中

X、Y、Z 和 Hal 具有上述含义

(《化学评论》[Chem. Reviews] 52, 237-416 (1953))。

此外, 式(III)化合物可以如下获得,

10 使式(XXVIII)的取代苯基乙酸



15

其中

X、Y 和 Z 具有上述含义,

用式(XXIX) α-卤代羧酸酯烷基化

20



其中

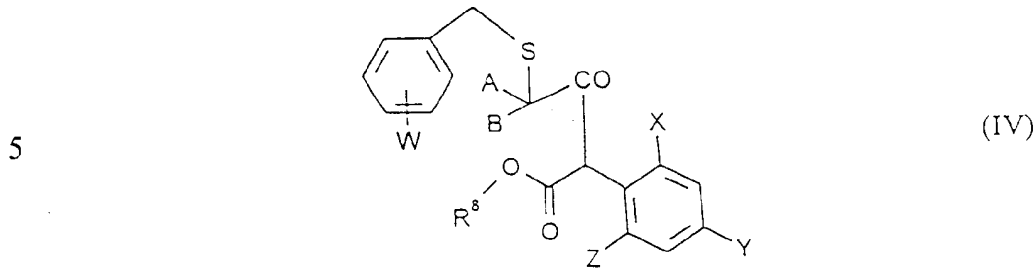
25 A、B 和 R^B 具有上述含义, 且

Hal 代表氯或溴。

一些式(XXVIII)化合物是已知的和/或可以用已知的方法简单地制备, 例如通过在酸或碱存在下水解苯基乙腈或通过用氢还原扁桃酸酯或苯基乙醛酸(参见 Kindler 等, (Chem. Ber.) 76, 308, 1943)。式(XXIX)

30 化合物是市场上可以买到的。

式 (IV) 化合物是新的,



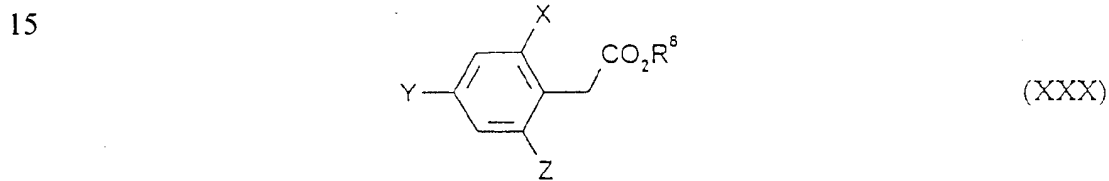
其中

A、B、W、X、Y、Z 和 R^8 具有上述含义,
10 且它们是上面的方法 (C) 中所需的起始物质。

它们可以通过原则上已知的方法制备。

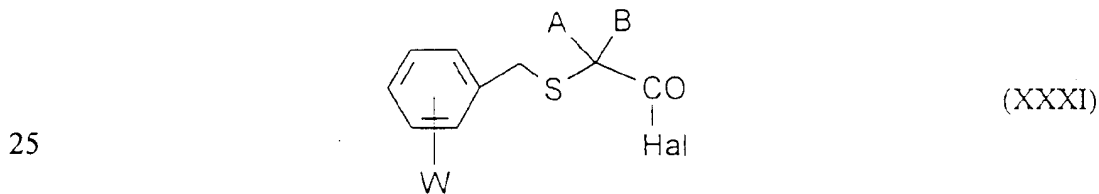
式 (IV) 化合物可以例如如下获得,

使式 (XXX) 的取代苯基乙酸酯



其中

20 X、Y、 R^8 和 Z 具有上述含义,
用式 (XXXI) 2-苄硫基羧酰卤酰基化



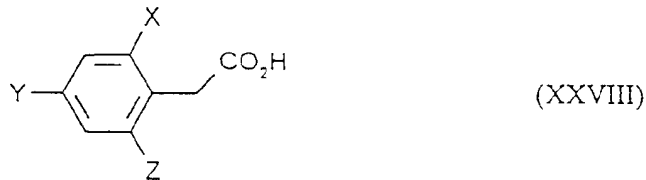
其中

A、B 和 W 具有上述含义, 且
Hal 代表卤素 (特别是氯或溴),

反应在强碱存在下进行(参见例如 M. S. Chambers, E. J. Thomas, D. J. Williams, 《化学协会化学通讯杂志》[J. Chem. Soc. Chem. Commun.], (1987), 1228)。

一些式 (XXX) 化合物是新的。式 (XXX) 化合物例如如下获得,

5 使式 (XXVIII) 化合物



10

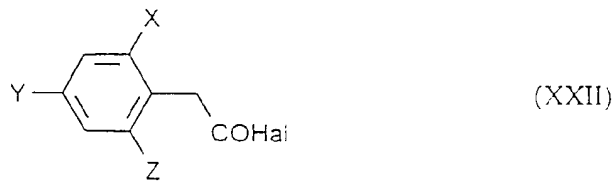
其中

X、Y 和 Z 具有上述含义,

在醇和在脱水试剂(例如浓硫酸)存在下酯化,

或将醇用式 (XXII) 化合物酰基化

15



20 其中

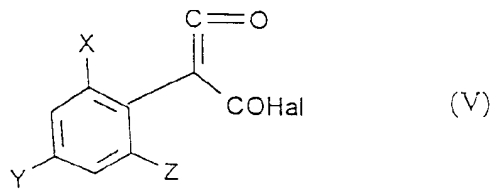
X、Y、Z 和 Hal 具有上述含义

(《化学评论》[Chem. Reviews] 52, 237-416 (1953))。

一些式 (XXXI) 的苯甲硫基羧酰卤是已知的和/或可以用已知的方法制备(《抗生素杂志》[J. Antibiotics] (1983), 26, 1589)。

25 上面的方法 (E) 中需用作起始物质的式 (V) 卤代羧基烯酮是新的。它们可以用简单地方式通过原则上已知的方法制备(参见例如《有机制备方法国际版》[Org. Prep. Proced. Int.] 7, (4), 155-158, 1975 和 DE 1 945 703)。因此, 例如式 (V) 化合物可以如下获得

30



5

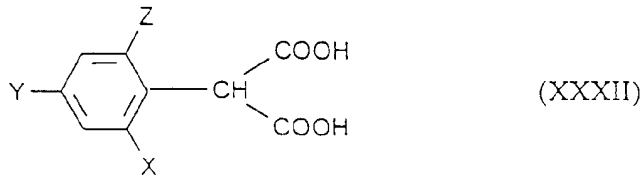
其中

X、Y和Z具有上述含义，且

Hal 代表氯或溴，

使式(XXXII)的取代苯基丙二酸

10



15 其中

X、Y和Z具有上述含义，

与酰基卤反应，酰基卤例如亚硫酸氯、氯化磷(V)、氯化磷(III)、草酰氯、光气或亚硫酸溴，如果需要是催化剂存在下，催化剂例如二乙基甲酰胺、甲基-steryl-甲酰胺或三苯基磷，和，如果需要在碱存在下，碱

20 例如吡啶或三乙胺。

式(XXXII)的取代苯基丙二酸是新的，且可以用简单的方式通过已知的方法制备(参见例如 Organikum 《有机化学的实验室操作》 [Laboratory Practical in Organic Chemistry], VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, 柏林, 1977, 第517页等)。

25

式(VIII)的羧基化合物



30

其中

A 和 D 具有上述含义

或其式 (VIIIa) 的甲硅烷基烯醇醚

5



其中

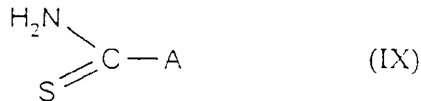
10 A、D 和 R^8 具有上述含义，

是本发明方法 (E) 中所需的起始物质，

它们可以是可以从市场上买到的、一般已知的或通过已知方法可得的。

实施本发明方法 (F) 所需的起始物质式 (V) 烯酮酰基卤的制备业已在本发明方法 (E) 中作了描述。式 (IX) 的硫代酰胺是有机化学中一般已

15 知的化合物



其中

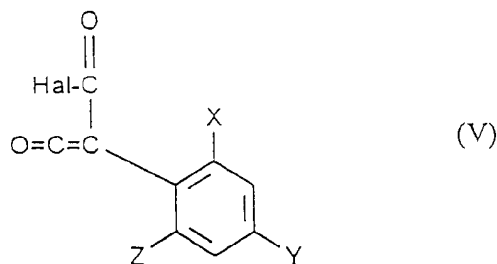
20 A 具有上述含义，

它们是实施本发明方法 (F) 所需的。

在方法 (G) 中所需作为起始物质的式 (I-4-a) 化合物是已知的和/或可以用简单的方式通过已知的方法制备 (参见 WO 92/16510)。

式 (I-4-a) 化合物可以例如如下获得，

25 使式 (V) 化合物



30

其中

X、Y和Z具有上述含义，

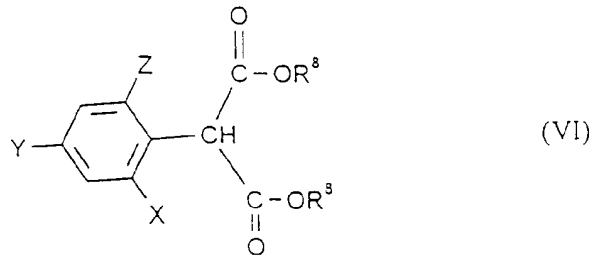
且

Hal代表卤素(特别是氯或溴)，

5 或

式(VI)化合物

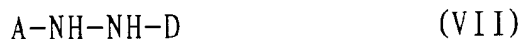
10



其中

R^8 、X、Y和Z具有上述含义，

15 与式(VII)的肼反应



其中

20 A和D具有上述含义，

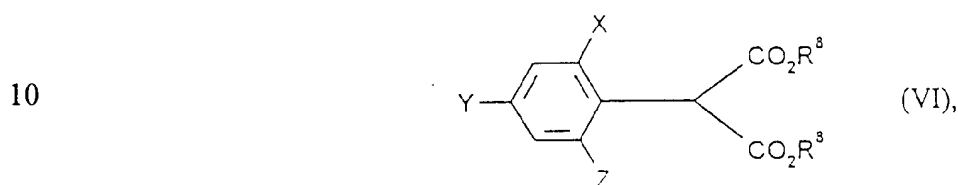
反应在 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 至 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 间的温度下，优选 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 至 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 间的温度下进行，
如果需要在稀释剂存在下进行，

可以使用下列稀释剂：烃类，如甲苯和二甲苯，还有醚类，如二丁基醚、
四氢呋喃、二噁烷、乙二醇二甲基醚和二乙二醇二乙基醚，极性溶剂，

25 如二甲基亚砷、环丁砷、二甲基甲酰胺和N-甲基吡咯烷酮，和只在采用
式(VI)化合物的情况下，可以是醇类，如甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、
丁醇、异丁醇和叔丁醇，且如果需要，在碱存在下，其中，在采用式(V)
化合物的情况下，无机碱是适合的，特别是碱金属碳酸盐或碱土金属碳
酸盐，如碳酸钠、碳酸钾或碳酸钙，和有机碱，如吡啶和三乙胺，且在
30 采用式(VI)化合物的情况下，适合的碱是碱金属或碱土金属氧化物、氢

氧化物和碳酸盐, 如氢氧化钠、氢氧化钾、氧化镁、氧化钙、碳酸钠、碳酸钾和碳酸钙, 所有这些也可以在相转移催化剂存在下进行, 催化剂例如氯化三乙基苺基铵、溴化四丁基铵、Adogen 464 (=氯化甲基三烷基(C₈-C₁₀)铵)或 TDA 1 (=三(甲氧基乙氧基乙基)胺), 碱金属如钠或钾, 碱金属或碱土金属氯化物和氢化物, 如氯化钠、氯化钾和氯化钙, 以及还有碱金属醇化物如甲醇钠、乙醇钠和叔丁醇钾。

式(VI)的丙二酸酯是新的



其中

R⁸、X、Y和Z具有上述含义。

15 它们可以由一般已知的有机化学方法合成(参见例如《四面体通讯》[Tetrahedron Lett.]27, 2763(1986)和《有机化学实验室操作》[Organikum VEB] Deutscher Verlag der Wissenschaften, 柏林, 1977, 第587页等)。

一些式(VII)的肼

20



其中

A和D具有上述含义,

25 是已知的和/或可以用由文献已知的方法制备(参见例如Liebig's Ann. Chem. 558 6 (1954); 《有机合成反应》[Reaktionen der organischen Synthese], C. Ferri, 第212页、第513页; Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1978; Liebig's Ann. Chem. 443, 242(1925); Chem. Ber. 98, 2551(1965), EP 508 126)。

式(X)酰基卤、式(XI)羧酸酐、式(XII)的氯甲酸酯或氯甲酸硫酸酯、式(XIII)的氯单硫代甲酸酯或氯二硫代甲酸酯、式(XIV)烷基卤、式(XV)磺酰氯、式(XVI)磷化合物、式(XVII)和式(XVIII)的金属氢氧化物、金属醇化物或胺、式(XIX)异氰酸酯和式(XX)氨基甲酰氯，是实施本发明方法(G)、(H)、(I)、(J)、(K)、(L)和(M)另外所需的起始物质，它们是通常已知的有机或无机化学化合物。

式(VII)、(VIII)、(IX)至(XXI)、(XXIV)和(XXXII)至(XXXIV)化合物还公开于本文开头所引述的专利申请中和/或可以通过其中给出的方法制备。

10 方法(A)的特征在于，使式(II)化合物(其中A、B、D、X、Y、Z和R⁸具有上述含义)在碱存在下进行分子内缩合反应。

可以用于本发明方法(A)中的稀释剂是所有的惰性有机溶剂。可以优选使用下列：烃类，如甲苯和二甲苯，醚类，如二丁基醚、四氢呋喃、二噁烷、乙二醇二甲基醚和二乙二醇二甲基醚，还有极性溶剂，如二甲基亚砜、环丁砜、二甲基甲酰胺和N-甲基吡咯烷酮，以及醇类，如甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、异丁醇和叔丁醇。

进行本发明方法(A)时可以采用的碱(脱质子试剂)是所有的常规质子受体。可以优选使用下列：碱金属或碱土金属氧化物、氢氧化物或碳酸盐，如氢氧化钠、氢氧化钾、氧化镁、氧化钙、碳酸钠、碳酸钾和碳酸钙，它们均可以相转移催化剂存在下采用，催化剂如氯化三乙基苄基铵、溴化四丁基铵、Adogen 464(=氯化甲基三烷基(C₈-C₁₀)铵)或TDA 1(=三(甲氧基乙氧基乙基)胺)。还可以采用碱金属如钠或钾。可以采用的其它物质是碱金属或碱土金属氯化物和氢化物，如氯化钠、氯化钾和氯化钙，也可以是碱金属醇化物如甲醇钠、乙醇钠和叔丁醇钾。

25 实施本发明方法(A)时，反应温度可以在相当宽的范围内变化。通常，反应是在0℃至250℃间，优选在50℃至150℃间的温度下进行的。

本发明方法(A)通常在常压下进行。

实施本发明方法(A)时,式(II)的反应剂和脱质子碱通常以大致等摩尔至二倍摩尔量进行。然而,也可以过量使用一种或另一种组分(至多3摩尔)。

5 方法(B)的特征在于,使式(III)化合物(其中A、B、X、Y、Z和R⁸具有上述含义)在稀释剂存在下和在碱存在下进行分子内缩合反应。

可以用于本发明方法(B)中的稀释剂是所有的惰性有机溶剂。可以优选使用下列:烃类,如甲苯和二甲苯,醚类,如二丁基醚、四氢呋喃、二噁烷、乙二醇二甲基醚和二乙二醇二甲基醚,还有极性溶剂,如二甲
10 基亚砷、环丁砷、二甲基甲酰胺和N-甲基吡咯烷酮。可以采用的其它物质是醇类,如甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、异丁醇和叔丁醇。

进行本发明方法(B)时可以采用的碱(脱质子试剂)是所有的常规质子受体。可以优选使用下列:碱金属或碱土金属氧化物、氢氧化物或碳酸盐,如氢氧化钠、氢氧化钾、氧化镁、氧化钙、碳酸钠、碳酸钾和碳
15 酸钙,它们均可以相转移催化剂存在下采用,催化剂如氯化三乙基苄基铵、溴化四丁基铵、Adogen 464(=氯化甲基三烷基(C₈-C₁₀)铵)或TDA 1(=三(甲氧基乙氧基乙基)胺)。还可以采用碱金属如钠或钾。可以采用的其它物质是碱金属或碱土金属氯化物和氢化物,如氯化钠、氯化钾和氯化钙,也可以是碱金属醇化物如甲醇钠、乙醇钠和叔丁醇钾。

20 实施本发明方法(B)时,反应温度可以在相当宽的范围内变化。通常,反应是在0℃至250℃间,优选在50℃至150℃间的温度下进行的。

本发明方法(B)通常在常压下进行。

25 实施本发明方法(B)时,式(III)的反应剂和脱质子碱通常以大致等摩尔量进行。然而,也可以过量使用一种或另一种组分(至多3摩尔)。

方法(C)的特征在于,使式(II)化合物(其中A、B、W、X、Y、Z和R⁸具有上述含义)在酸存在下,且如果需要在稀释剂存在下,进行分子内成环反应。

30 可以用于本发明方法(C)中的稀释剂是所有的惰性有机溶剂。可以优选使用下列:烃类,如甲苯和二甲苯,还有卤代烃类,如二氯甲烷、

氯仿、二氯乙烷、氯苯、二氯苯，还有极性溶剂，如二甲基亚砷、环丁砷、二甲基甲酰胺和 N-甲基吡咯烷酮。可以使用的其它物质是醇类，如甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、异丁醇和叔丁醇。

如果需要，也可以用加入的酸作为稀释剂。

- 5 可以在方法 (C) 中采用的酸是所有的无机或有机酸，如，氢卤酸、硫酸、烷基-、芳基-和卤代烷基磺酸，特别是卤代烷基羧酸，如三氟乙酸。

10 实施本发明方法 (C) 时，反应温度可以在相当宽的范围内变化。通常，反应是在 0 °C 至 250 °C 间，优选在 50 °C 至 150 °C 间的温度下进行的。

本发明方法 (C) 通常在常压下进行。

实施本发明方法 (C) 时，式 (II) 的反应剂和酸通常以大致等摩尔量进行。然而，也可以过量使用一种或另一种组分(至多 3 摩尔)。

- 15 方法 (E) 的特征在于，使式 (VIII) 的羰基化合物与式 (V) 的烯酮酰基卤反应，如果需要在稀释剂存在下，且如果需要在酸接受体存在下进行。

20 可以用于本发明方法 (E) 中的稀释剂是所有的惰性有机溶剂。可以优选使用下列：烃类，如甲苯和二甲苯，醚类，如二丁基醚、乙二醇二甲基醚和二乙二醇二甲基醚，还有极性溶剂，如二甲基亚砷、环丁砷、二甲基甲酰胺和 N-甲基吡咯烷酮。

可以用来进行本发明方法 (E) 的酸接受体是所有的常规酸接受体。

可以优选采用下列：季胺，如三乙胺、吡啶、二氮杂二环辛烷 (DABCO)、二氮杂二环十一碳烯 (DBU)、二氮杂二环壬烯 (DBN)、 Hunig 碱和 N,N-二甲基苯胺。

- 25 实施本发明方法 (E) 时，反应温度可以在相当宽的范围内变化。通常，反应是在 0 °C 至 250 °C 间，优选在 50 °C 至 220 °C 间的温度下进行的。

本发明方法 (E) 最好是在常压下进行。

- 30 实施本发明方法 (E) 时，其中 A、D、X、Y 和 Z 具有上述含义和 Ha1 代表卤素的式 (VIII) 和式 (V) 反应剂，和(如果需要)酸接受体通常

以大致等摩尔量进行。然而，也可以过量使用一种或另一种组分(至多 5 摩尔)。

方法(F)的特征在于，使式(IX)硫代酰胺与式(V)的烯酮酰基卤反应，如果需要在稀释剂存在下，且如果需要在酸接受体存在下进行。

- 5 可以用于本发明方法(F)中的稀释剂是所有的惰性有机溶剂。可以优选使用下列：烃类，如甲苯和二甲苯，醚类，如二丁基醚、乙二醇二甲基醚和二乙二醇二甲基醚，还有极性溶剂，如二甲基亚砷、环丁砷、二甲基甲酰胺和N-甲基吡咯烷酮。

可以用来进行本发明方法(F)的酸接受体是所有的常规酸接受体。

- 10 可以优选采用下列：季胺，如三乙胺、吡啶、二氮杂二环辛烷(DABCO)、二氮杂二环十一碳烯(DBU)、二氮杂二环壬烯(DBN)、Hunig碱和N,N-二甲基苯胺。

- 15 实施本发明方法(F)时，反应温度可以在相当宽的范围内变化。通常，反应是在 0 °C 至 250 °C 间，优选在 20 °C 至 220 °C 间的温度下进行的。

本发明方法(F)最好是在常压下进行。

实施本发明方法(F)时，其中 A、X、Y 和 Z 的式(IX)和式(V)反应剂，和(如果需要)酸接受体通常以大致等摩尔量进行。然而，也可以过量使用一种或另一种组分(至多 5 摩尔)。

- 20 方法(G α)的特征在于，式(I-1-a)至(I-6-a)化合物各与式(X)的羧基卤反应，如果需要在稀释剂存在下，且如果需要在酸结合剂存在下进行。

- 25 可以采用于本发明方法(G α)的稀释剂是所有的对酰基卤惰性的溶剂。可以优选使用下列：烃类，如汽油、苯、甲苯、二甲苯和四氢化萘，还有卤代烃类，如二氯甲烷、氯仿、四氯化碳、氯苯和邻二氯苯，以及酮类，如丙酮和甲基异丙基酮，腈类，如乙腈，还有醚类，如乙醚、四氢呋喃和二噁烷，此外还有羧酸酯类，如乙酸乙酯，以及强极性溶剂，如二甲基和环丁砷。如果酰基卤对水解有足够的稳定性，则反应也可以在水存在下进行。

在根据本发明方法(G α)的反应中适合的酸结合剂是所有的常规酸接受体。可以优选使用下列：季胺类，如三乙胺、吡啶、二氮杂二环辛烷(DABCO)、二氮杂二环十一碳烯(DBU)、二氮杂二环壬烯(DBN)、Hunig碱和N,N-二甲基苯胺，还有碱金属氧化物，如氧化镁和氧化钙，以及
5 碱金属碳酸盐和碱土金属碳酸盐，如碳酸钠、碳酸钾和碳酸钙，也可以是碱金属氢氧化物，如氢氧化钠和氢氧化钾。

本发明方法(G α)中的反应温度可以在相当宽的范围内变化。通常，反应是在-20 $^{\circ}$ C至+150 $^{\circ}$ C间，优选在0 $^{\circ}$ C至100 $^{\circ}$ C间的温度下进行的。

10 实施本发明方法(G α)时，起始物质式(I-1-a)至(I-6-a)化合物和式(X)的羰基卤通常各是以大致等摩尔量进行。然而，也可以过量使用酰基卤(至多5摩尔)。后处理是按常规方法进行的。

方法(G β)的特征在于，式(I-1-a)至(I-6-a)化合物与式(XI)的羧酸酐反应，如果需要在稀释剂存在下，且如果需要在酸接受体存在下进
15 行。

可以优选使用于本发明方法(G β)中的稀释剂是在当使用酰基卤时也优选适合的那些。除此之外，也可以同时过量使用的羧酸酐，用它作为稀释剂。

任选加入的方法(G β)中的酸结合剂优选的是当使用酰基卤时也优
20 选的那些酸结合剂。

本发明方法(G β)中的反应温度可以在相当宽的范围内变化。通常，反应是在-20 $^{\circ}$ C至+150 $^{\circ}$ C间，优选在0 $^{\circ}$ C至100 $^{\circ}$ C间的温度下进行的。

25 实施本发明方法(G β)时，起始物质式(I-1-a)至(I-6-a)化合物和式(XI)的羧酸酐通常各是以大致等摩尔量进行。然而，也可以过量羧酸酐(至多5摩尔)。后处理是按常规方法进行的。

通常，通过蒸馏或通过用有机溶剂或用水洗涤来除去稀释剂和过量存在的羧酸酐以及形成的羧酸。

方法(H)的特征在于,式(I-1-a)至(I-6-a)化合物各与式(XII)的氯甲酸酯或氯甲酸硫醇酯反应,如果需要在稀释剂存在下,且如果需要在酸结合剂存在下进行。

在根据本发明方法(H)的反应中适合的酸结合剂是所有的常规酸接受体。可以优选使用下列:季胺类,如三乙胺、吡啶、DABCO、DBU、DBN、Hunig碱和N,N-二甲基苯胺,还有碱金属氧化物,如氧化镁和氧化钙,以及碱金属碳酸盐和碱土金属碳酸盐,如碳酸钠、碳酸钾和碳酸钙,也可以是碱金属氢氧化物,如氢氧化钠和氢氧化钾。

可以采用于本发明方法(H)的稀释剂是所有的对氯甲酸酯或氯甲酸硫醇酯惰性的溶剂。可以优选使用下列:烃类,如汽油、苯、甲苯、二甲苯和四氢化萘,还有卤代烃类,如二氯甲烷、氯仿、四氯化碳、氯苯和邻二氯苯,以及酮类,如丙酮和甲基异丙基酮,腈类,如乙腈,还有醚类,如乙醚、四氢呋喃和二噁烷,此外还有羧酸酯类,如乙酸乙酯,以及强极性溶剂,如二甲基和环丁砜。

本发明方法(H)中的反应温度可以在相当宽的范围内变化。通常,反应是在-20℃至+100℃间,优选在0℃至50℃间的温度下进行的。

本发明方法(H)通常是在常压下进行。

实施本发明方法(H)时,起始物质式(I-1-a)至(I-6-a)化合物和式(XII)的氯甲酸酯或氯甲酸硫醇酯通常各是以大致等摩尔量进行。然而,也可以过量使用一种或另一种组分(至多2摩尔)。后处理是按常规方法进行的。通过移出沉淀物,并将所剩的反应混合物通过汽提除去溶剂来浓缩。

本发明方法(I)的特征在于,式(I-1-a)至(I-6-a)化合物各与式(XIII)的(I α)化合物反应,反应在稀释剂存在下,且如果需要在稀释剂存在下进行,或与(I β)二硫化碳且随后与式(XIV)的烷基卤反应。

在制备方法(I α),在0至120℃下,优选在20至60℃下,每摩尔的式(I-1-a)至(I-6-a)化合物与大致1摩尔的式(XIII)的氯甲硫代甲酸或氯二硫代甲酸酯反应。

任选加入的适合的稀释剂是所有的惰性极性有机溶剂,如醚类、腈类、酮类、羧酸酯类、酰胺类、砜类、亚砜类,但也可以是卤代烷类。

优选采用二甲基亚砜、四氢呋喃、乙酸乙酯、二甲基甲酰胺或二氯甲烷。

如果，在优选实施方案中，式(I-1-a)至(I-6-a)的烯醇盐通过加入强脱质子试剂(如氢化钠或叔丁醇钾)来制备，则可以省去加入酸结合剂。

如果采用酸结合剂，则适合的物质是常规的无机或有机碱，例如可以提到的有氢氧化钠、碳酸钠、碳酸钾、吡啶或三乙胺。

此反应可以在常压下或在加压下进行，优选是在大气压下进行。后处理是通过常规方法进行的。

10 在制备方法(I β)，式(I-1-a)至(I-6-a)化合物与等摩尔或过量的二硫化碳。此方法优选在0至50℃下，优选在20至30℃下进行。

通常，最好是首先通过加入碱(如叔丁醇钾或氢化钠)，由式(I-1-a)至(I-6-a)化合物制备相应的盐。使式(I-1-a)至(I-6-a)化合物与二硫化碳反应，直至中间体形成完毕，例如在室温下搅拌几小时。

15 还可采用于方法(I β)的碱是所有的常规质子受体。可优选使用下列：碱金属氢化物、碱金属醇化物、碱金属碳酸盐、碱金属碳酸氢盐、碱土金属碳酸盐或碱土金属碳酸氢盐，或含氮碱。可以提到的实例是氢化钠、甲醇钠、氢氧化钠、氢氧化钙、碳酸钾、碳酸氢钠、三乙胺、二苄基胺、二异丙胺、吡啶、喹啉、二氮杂二环辛烷(DABCO)、二氮杂二
20 环壬烯(DBN)和二氮杂二环十一碳烯(DBU)。

可以采用于此方法中的稀释剂是所有常规溶剂。

可以优选采用下列：芳族烃，如苯或二甲苯，醇类，如甲醇、乙醇、异丙醇或乙二醇，腈类，如乙腈，醚类，如四氢呋喃或二噁烷，酰胺类，如，二甲基甲酰胺，或其它极性溶剂，如二甲基或环丁砜。

25 与式(XVI)烷基卤的另一反应优选是在0至70℃，特别是在20至50℃下进行。至少采用等摩尔量的烷基卤。

该方法是在常压下或在加压下，优选在大气压下进行。

后处理仍就是按常规方法进行。

本发明方法(J)的特征在于,使式(I-1-a)至(I-6-a)化合物各与式(XV)磺酰氯反应,如果需要在稀释剂存在下进行,且如果需要在酸结合剂存在下进行。

在制备方法(J)中,在-20℃至150℃下,优选在20至70℃下,大致1摩尔的式(XV)磺酰氯与每摩尔的式(I-1-a)至(I-6-a)化合物反应。

任选加入的适合的稀释剂是所有的惰性极性有机溶剂,如醚类、酰胺类、酮类、羧酸酯类、腈类、砜类、亚砜类或卤代烃类,如二氯甲烷。

优选采用二甲基亚砜、乙酸乙酯、乙腈、四氢呋喃、二甲基甲酰胺或二氯甲烷。

如果,在优选实施方案中,式(I-1-a)至(I-6-a)的烯醇盐通过加入强脱质子试剂(如氢氧化钠或叔丁醇钾)来制备,则可以省去加入酸结合剂。

如果采用酸结合剂,则适合的物质是常规的无机或有机碱,例如可以提到的有氢氧化钠、碳酸钠、碳酸钾、吡啶或三乙胺。

此反应可以在常压下或在加压下进行,优选是在大气压下进行。后处理是通过常规方法进行的。

本发明方法(K)的特征在于,使式(I-1-a)至(I-6-a)化合物各与式(XVI)磷化合物反应,如果需要在稀释剂存在下进行,且如果需要在酸结合剂存在下进行。

在制备方法(K)中,为了得到式(I-1-e)至(I-6-e)的化合物,在-40℃至150℃下,优选在-10至110℃下,使1到2摩尔,优选1至1.3摩尔的式(XVI)磷化合物与每摩尔的式(I-1-a)至(I-6-a)化合物反应。

任选加入的适合的稀释剂是所有的惰性极性有机溶剂,如醚类、酰胺类、酮类、羧酸酯类、腈类、硫化物、砜类、亚砜类等。

优选采用乙腈、二甲基亚砜、乙酸乙酯、四氢呋喃、二甲基甲酰胺或二氯甲烷。

任选加入的适合的酸结合剂是常规的无机或有机碱，如氢氧化物、碳酸盐或胺。可以提到的实例有氢氧化钠、碳酸钠、碳酸钾、吡啶或三乙胺。

5 此反应可以在常压下或在加压下进行，优选是在常压下进行。后处理是通过有机化学的常规方法进行。所得的终产物优选通过结晶、色谱或通过所谓的“早期蒸馏”即在真空中去除挥发性组分来纯化。

本发明方法(L)的特征在于，使式(I-1-a)至(I-6-a)化合物与式(XVII)金属氢氧化物或金属醇化物反应，如果需要在稀释剂存在下进行，且如果需要在酸结合剂存在下进行。

10 可以采用于本发明方法(L)的稀释剂优选的是醚类如四氢呋喃、二噁烷、乙醚，或醇类，如甲醇、乙醇、异丙醇，也可以是水。本发明方法(L)通常是在大气压下进行。反应温度通过是在-20℃和100℃间，优选在0℃至50℃间。

本发明方法(M)的特征在于，使式(I-1-a)至(I-6-a)化合物与式(XIX)的(M α)化合物反应，如果需要在稀释剂存在下，且如果需要在催化剂存在下，或(M β)与式(XI)化合物反应，如果需要在稀释剂存在下且如果需要在酸结合剂存在下。

15 在制备方法(M α)中，在0至100℃下，优选在20至50℃下，大致1摩尔的式(XIX)异氰酸酯与每摩尔的式(I-1-a)至(I-6-a)化合物反应。

20 可用所有惰性有机溶剂如醚类、酰胺、腈类、酮类、羧酸酯、砜、烷基亚砜作为需要加入的稀释剂。

如果需要，可以加入催化剂，以加速反应。可以非常优越地采用的催化剂是有机锡化合物，如二月桂酸二丁基锡。此方法优选是在常压下进行。

在制备方法(M β)中，在0至150℃下，优选在20至70℃下，大致1摩尔的式(XIX)氨基甲酰氯与每摩尔的式(I-1-a)至(I-6-a)化合物反应。

30 可以任选加入的稀释剂是所有的惰性有机溶剂，如醚类、酰胺类、酮类、羧酸酯类、砜类、亚砜类或卤代烃类。

优选采用二甲基亚砷、四氢呋喃、乙酸乙酯、二甲基甲酰胺或二氯甲烷。

5 如果，在优选实施方案中，式(I-1-a)至(I-6-a)的烯醇盐通过加入强脱质子试剂(如氢化钠或叔丁醇钾)来制备，则可以省去加入酸结合剂。

如果采用酸结合剂，则适合的物质是常规的无机或有机碱，例如可以提到的有氢氧化钠、碳酸钠、碳酸钾、吡啶或三乙胺。

此反应可以在常压下或在加压下进行，优选是在常压下进行。后处理是通过常规方法进行的。

10 本发明活性化合物适合防治动物害虫，优选节肢动物和线虫，特别是出现在农业、森林、贮藏产品和材料保护以及卫生方面上的昆虫、蜂螨。它们对正常的敏感和抗性种类和对所有或某些生长发育阶段有活性。上述害虫包括：

15 等足纲，例如，潮虫(*Oniscus asellus*)、鼠妇(*Armadillidium vulgare*)和斑鼠妇(*Porcellio scaber*)。

倍足纲，例如，*Blaniulus guttulatus*。

唇足纲，例如，地蜈蚣(*Geophilus carpophagus*)和蚰蜒(*Scutigera spec*)。

综合纲，例如，洁么蚰(*Scutigera immaculata*)。

20 缨尾目，例如，西洋衣鱼(*Lepisma saccharina*)。

弹尾目，例如，棘跳虫(*Onychiurus armatus*)。

25 直翅目，例如，东方蜚蠊(*Blatta orientalis*)、美洲大蠊(*Periplaneta americana*)、马德拉蜚蠊(*Leucophaea maderae*)、德国小蠊(*Blattella germanica*)、家蟋蟀(*Acheta domesticus*)、蝼蛄属(*Gryllotalpa spp.*)、热带飞蝗(*Locusta migratoria migratorioids*)、殊种蚱蜢(*Melanoplus differentialis*)和沙漠蝗(*Schistocerca gregaria*)。

革翅目，例如，欧洲球蝮(*Forficula auricularia*)。

等翅目，例如，犀白蚁属(*Reticulitermes spp.*)。

30 虱目，例如，美核桃根瘤蚜(*Phylloxera vastatrix*)、瘿绵蚜属

- (*Pemphigus* spp.)、体虱(*Pediculus humanus corporis*)、血虱属(*Haematopinus* spp.)和颚虱属(*Linognathus* spp.)。
- 食毛目, 例如, 啮毛虱属(*Trichodectes* spp.)和 *Damalinea* spp.。
- 缨翅目, 例如, 温室条蓟马(*Hercinothrips femoralis*)和棉蓟马
- 5 (*Thrips tabaci*)。
- 半翅目, 例如, 扁盾蝽属(*Eurygaster* spp.)、中棉红蝽(*Dysdercus intermedius*)、甜菜拟网蝽(*Piesma quadrata*)、温带臭蝽(*Cimex lectularius*)、红腹猎蝽(*Phodnius prolixus*)和锥蝽属(*Triatoma* spp.)。
- 10 同翅目, 例如, 甘蓝粉虱(*Aleurodes brassicae*)、甘薯粉虱(*Bemisia tabaci*)、温室粉虱(*Trialeurodes vaporariorum*)、棉蚜(*Aphis gossypii*)、甘蓝蚜(*Brevicoryne brassicae*)、茶隐瘤蚜(*Cryptomyzus ribis*)、甜菜蚜(*Aphis fabae*)、苹果蚜(*Doralis pomi*)、苹果绵蚜(*Eriosoma lanigerum*)、桃大尾蚜(*Hyalopterus arundinis*)、麦长管蚜(*Macrosiphum avenae*)、瘤额蚜属(*Myzus* spp.)、忽布疣蚜(*Phorodon humili*)、禾谷缢管蚜(*Rhopalosiphum padi*)、微叶蝉属(*Empoasca* spp.)、*Euscelis bilobatus*、黑尾叶蝉(*Nephotettix cincticeps*)、水土坚蚧(*Lecanium corni*)、油橄榄黑盔蚧(*Saissetia oleae*)、灰稻虱(*Laodelphax striatellus*)、稻
- 20 褐飞虱(*Nilaparvata lugens*)、红园蚧(*Aonidiella aurantii*)、夹竹桃园蚧(*Aspidiotus hederae*)、粉蚧属(*Pseudococcus* spp.)和木虱属(*Psylla* spp.)。
- 鳞翅目, 例如, 棉红铃虫(*Pectinophora gossypiella*)、松天蛾(*Bupalus piniarius*)、冬尺蛾(*Cheimatobia brumata*)、
- 25 *Lithocolletis blancardella*、苹果巢蛾(*Hyponomeuta padella*)、小菜蛾(*Plutella maculipennis*)、天幕毛虫(*Malacosoma neustris*)、黄毒蛾(*Euproctis chrysorrhoea*)、毒蛾属(*Lymantria* spp.)、棉潜蛾(*Bucculatrix thurberiella*)、桔潜叶蛾(*Phyllocnistis citrella*)、*Agrotis* spp.、*Euxoa* spp.、*Feltia* spp.、棉斑实蛾(*Earias insulana*)、棉铃虫属(*Heliothis* spp.)、
- 30

甜菜夜蛾 (*Spodoptera exigua*)、甘蓝夜蛾 (*Mamestra brassicae*)、小眼夜蛾 (*Panolis flammea*)、斜纹夜蛾 (*Prodenia litura*)、粘虫属 (*Spodoptera* spp.)、粉纹夜蛾 (*Trichoplusia ni*)、苹蠹蛾 (*Carpocapsa pomonella*)、粉蝶属 (*Pieris* spp.)、禾草螟属 (*Chilo* spp.)、*Pyrausta nubilalis*、*Ephestia kuehniella*、蜡螟 (*Galleria mellonella*)、幕衣蛾 (*Tineola bisselliella*)、袋衣蛾 (*Tinea pellionella*)、褐织蛾 (*Hofmannophila pseudospretella*)、*Cacoecia podana*、*Capua reticulana*、枞色卷蛾 (*Choristoneura fumiferana*)、葡萄果蠹蛾 (*Clysia ambiguella*)、茶长卷蛾 (*Homona magnanima*) 和栎绿卷蛾 (*Tortrix viridana*)。

鞘翅目，例如，具斑窃蠹 (*Anobium punctatum*)、谷蠹 (*Rhizopertha dominica*)、大豆象 (*Acanthoscelides obtectus*)、家天牛 (*Hylotrupes bajulus*)、赤杨紫跳甲 (*Agelasrtica alni*)、马铃薯甲虫 (*Leptinotarsa decemlineata*)、辣根猿叶甲 (*Phaedon cochleariae*)、条叶甲属 (*Diabrotica* spp.)、油菜蓝跳甲 (*Psylliodes chrysocephala*)、墨西哥豆甲 (*Epilachna varivestis*)、隐翅甲属 (*Atomaria* spp.)、锯谷盗 (*Oryzaephilus surinamensis*)、花象甲属 (*Anthonomus* spp.)、米象属 (*Sitophilus* spp.)、葡萄黑耳喙象 (*Otiorrhynchus sulcatus*)、香蕉根象甲 (*Cosmopolites sordidus*)、甘蓝荚象甲 (*Ceuthorrhynchus assimilis*)、苜蓿叶象虫 (*Hypera postica*)、皮蠹属 (*Dermestes* spp.)、斑皮蠹属 (*Trogoderma* spp.)、圆皮蠹属 (*Anthrenus* spp.)、毛蠹属 (*Attagenus* spp.)、粉蠹属 (*Lyctus* spp.)、油菜花露尾甲 (*Meligethes aeneus*)、蛛甲属 (*Ptinus* spp.)、金黄蛛甲 (*Niptus hololeucus*)、裸蛛甲 (*Gibbium psylloides*)、拟谷盗属 (*Tribolium* spp.)、黄粉虫 (*Tenebrio molitor*)、*Agriotes* spp.、*Conoderus* spp.、鳃角金龟 (*Melolontha melolontha*)、六月金龟 (*Amphimallon sostitialis*) 和 *Costelytra zealandica*。

膜翅目，例如，*Diprion* spp.、*Hoplocampa* spp.、田蚁属 (*Lasius*

spp.)、小家蚁(*Monomorium pharaonis*)和胡蜂(*Vespa* spp.)。

双翅目, 例如, 伊蚊属(*Aedes* spp.)、按蚊属(*Anopheles* spp.)、库蚊属(*Culex* spp.)、黄猩猩果蝇(*Drosophila melanogaster*)、蝇属(*Musca* spp.)、厕蝇属(*Fannia* spp.)、红头丽蝇(*Calliphora erythrocephala*)、绿蝇属(*Lucilia* spp.)、金蝇属(*Chrysomya* spp.)、疽蝇属(*Cuterebra* spp.)、胃蝇属(*Gastrophilus* spp.)、虱蝇属(*Hyppobosca* spp.)、螫蝇属(*Stomoxys* spp.)、狂蝇属(*Oestrus* spp.)、皮蝇属(*Hypoderma* spp.)、虻属(*Tabanus* spp.)、*Tannia* spp.、*Bibio hortulanus*、瑞典麦杆蝇(*Oscinella frit*)、*Phorbia* spp.、菠菜潜叶花蝇(*Pegomyia hyoscyami*)、地中海实蝇(*Ceratitis capitata*)、橄榄实蝇(*Dacus oleae*)和沼泽大蚊(*Tipula paludosa*)。

蚤目, 例如, 印鼠客蚤(*Xenopsylla cheopis*)和毛列蚤属(*Ceratophyllus* spp.)。

15 蛛形纲, 例如, 蝎(*Scorpio maurus*)和毒寇蛛(*Latrodectus mactans*)。

蜱螨目, 例如, 粗脚粉螨(*Acarus siro*)、隐喙蜱属(*Argas* spp.)、钝喙蜱属(*Ornithodoros* spp.)、鸡皮刺螨(*Dermanyssus gallinae*)、茶瘿螨(*Eriophyes ribis*)、柑桔锈螨(*Phyllocopturta oleivora*)、牛蜱属(*Boophilus* spp.)、扇头蜱属(*Rhipicephalus* spp.)、花蜱属(*Amblyomma* spp.)、玻眼蜱属(*Hyalomma* spp.)、硬蜱属(*Ixodes* spp.)、瘙螨属(*Psoroptes* spp.)、皮螨属(*Chorioptes* spp.)、疥螨属(*Sarcoptes* spp.)、虫付线螨属(*Tarsonemus* spp.)、苜蓿苔螨(*Bryobia praetiosa*)、全爪螨属(*Panonychus* spp.)和叶

25 螨属(*Tetranychus* spp.)。

本发明活性化合物的突出之处在于其强的杀虫和杀螨活性。

它们可以特别成功地采用来防治对植物有害的昆虫, 例如防治辣根猿叶甲(*Phaedon cochleariae*)幼虫、黑尾叶蝉(*Nephotettix cincticeps*)幼虫或防治小菜蛾(*Plutella maculipennis*)幼虫。

30 本发明活性化合物可以用作用于灭除阔叶植物的脱叶剂、干燥剂,

特别是用作除莠剂。所谓的杂草，就其最宽的范围而言，应理解为生长在不该生长的地方的所有植物。本发明的物质是作为灭生性除草剂或是选择性除草剂基本上取决于所用的量。

本发明化合物可以与下列植物相关使用：

- 5 下列属的双子叶杂草：芥属、独行草属、猪殃殃属、繁缕属、母草属、春黄菊属、牛膝属、藜属、苧麻属、千里光属、苋属、马齿苋属、苍耳属、旋花属、甘薯属、蓼属、田菁属、豚草属、蓟属、飞廉属、苦苣菜属、茄属、焊菜属、节节草属、母草属、野芝麻属、婆婆纳属、苘麻属、刺酸模属、曼陀罗属、堇菜属、鼬瓣花属、罌粟属、矢车菊属、三叶草属、毛茛属、蒲公英属，

10 下列属的双子叶作物：棉属、大豆属、甜菜属、胡萝卜属、菜豆属、豌豆属、茄属、亚麻属、甘薯属、野豌豆属、烟草属、蕃茄属、花生属、芸苔属、莴苣属、黄瓜属和南瓜属，

- 15 下列属的单子叶杂草：稗属、狗尾草属、黍属、马唐、梯牧草属、早熟禾属、羊茅属、蟋蟀草属、臂形草属、黑麦草属、雀麦属、燕麦属、莎草属、高粱属、冰草属、狗牙根属、雨久花属、飘拂草属、慈菇属、荸荠属、薹草属、雀稗属、鸭嘴草属、尖瓣花属、龙爪茅属、剪股颖属、看麦娘属和风草属，

- 20 下列属的单子叶作物：稻属、玉米属、小麦属、大麦属、燕麦属、黑麦属、高粱属、黍属、甘蔗属、凤梨属、天门冬属和葱属。

然而，本发明化合物的应用决不限于这些属，且也可以相同的方式延伸至其它作物。

- 25 这些化合物适合以不同的浓度用于消灭所有杂草，例如有和没有树木的工业和铁轨草地、道路及广场上的杂草。这些化合物也可以用于消灭多年生植物的杂草，例如森林、观赏树丛，果树、葡萄、柠檬、坚果、香蕉、咖啡、茶、橡胶、棕榈、可可豆、草莓果树和啤酒花草地、观赏和运动草地、牧场上的杂草，也可以选择性地消灭一年生植物的杂草。

- 30 本发明化合物特别适合于以芽前或芽后的方法选择性地防治双子叶作物中的单子叶杂草。例如它们可以采用非常成功地在棉花或甘蔗中防治禾本科杂草。

活性化合物可以转化成常规剂型，如溶液、乳剂、悬浮剂、可湿性粉剂、粉剂、膏剂、可溶性粉剂、颗粒剂、悬乳剂、用活性化合物浸渍的天然和合成物质和在用聚合物制成的微胶囊。

5 这些型剂可以用已知的方式生产，例如，将活性化合物与填充剂，即液体和 / 或与固体载体混合，并任选使用表面活性剂，即乳化剂和 / 或分散剂和 / 或起泡剂。

在用水作填充剂的情况下，也可以用有机溶剂作助溶剂。作为液体溶剂，适合的主要有：芳族化合物，如二甲苯，甲苯或烷基萘，氯代芳族化合物或氯代脂肪烃，如氯代苯类、氯乙烯类或二氯甲烷，脂族烃，
10 如环己烷或石蜡，例如矿物油馏份、矿物和植物油，醇类，如丁醇或乙二醇以及其醚和酯，酮类，如丙酮、甲乙酮、甲基异丁基酮或环己酮，强极性溶剂，如二甲基甲酰胺或二甲基亚砷，以及水。

适合的固体载体是：

例如铵盐和磨碎的天然矿物质如高岭土、粘土、滑石、白垩、石英、硅
15 镁土、蒙脱石或硅藻土，和磨碎的合成矿物质，如高分散二氧化硅、矾土和硅酸盐；用于颗粒剂的固体载体适合的有：例如压碎并分级的天然矿物质如方解石、大理石、浮石、海泡石和白云石，以及有机和无机粉的合成颗粒，和如下有机物的颗粒：锯木屑、椰壳、玉米穗轴和烟茎；
20 适合的乳化剂和 / 或起泡剂是：例如非离子和阴离子乳化剂，如聚氧乙烯脂肪酸酯、聚氧乙烯脂肪醇醚，例如，烷基磺酸盐，烷基硫酸盐，芳基磺酸盐以及白蛋白水解产物；适合的分散剂是：例如，木素亚硫酸废液和甲基纤维素。

制剂中可以使用粘合剂如羧甲基纤维素和粉状、颗粒或乳胶形式的天然和合成聚合物，如阿拉伯胶、聚乙烯醇和聚乙酸乙烯酯，以及天然
25 磷脂，如脑磷脂和卵磷脂，和合成磷脂。其它的粘合剂可以是矿物油和植物油。

也可能使用染料，如无机颜料，例如氧化铁、氧化钛和普鲁士蓝，和有机染料，如茜素染料、偶氮染料和金属酞菁染料，和微量营养素如铁、锰、硼、铜、钴、钼和锌盐。

制剂中通常含有按重量计 0.1 至 95 % 的活性化合物, 优选 0.5 至 90 %。

本发明活性化合物可以其商业上可行的制剂和由这些制剂制备的使用形式存在, 所述的制剂为与如下的其它活性化合物的混合物: 杀虫剂、引诱剂、不育剂、杀螨剂、杀线虫剂、杀真菌剂、生长调节剂或除草剂。杀虫剂包括例如磷酸酯类、氨基甲酸酯、羧酸酯类、氯代烃类、苯基脲类、由微生物生产的物质, 及其它。

在混合物的特别有利的组分是例如下列:

杀真菌剂:

- 10 2-氨基丁烷、2-苯胺基-4-甲基-6-环丙基-嘧啶; 2', 6'-二溴-2-甲基-4'-三氟甲氧基-4'-三氟甲基-1, 3-噻唑-5-甲酰苯胺; 2, 6-二氯-N-(4-三氟甲基苯甲基)苯甲酰胺; (E)-2-甲氧基亚氨基-N-甲基-2-(2-苯氧苯基)乙酰胺; 8-羟基喹啉硫酸盐; (E)-2-{2-[6-(2-氟基-苯氧基)嘧啶-4-基氧基]苯基}-3-甲氧基丙烯酸甲酯;
- 15 (E)-甲氧基亚氨基[α -(邻甲苯氧基)-邻甲苯基]乙酸甲酯; 2-苯基苯酚(OPP)、aldimorph、氨丙磷酸、敌菌灵、戊环唑、苯霜灵、碘萎灵、苯菌灵、乐杀螨、联苯、双苯三唑醇、灭瘟素、糠菌唑、磺酸丁嘧啶、丁赛特、石硫合剂、敌菌丹、克菌丹、多菌灵、萎锈灵、甲基克杀螨、地茂散、氯化苦、百菌清、乙菌利、硫杂灵、霜脲氰、环唑醇、
- 20 酯菌胺、防霉酚、苄氯三唑醇、抑菌灵、哒菌清、氯硝胺、乙霉威、噁醚唑、甲嘧醇、烯酰吗啉、烯唑醇、清螨普、二苯胺、吡菌硫、灭菌磷、二噻农、十二烷胍、腈菌酮、克菌散、环氧唑(epoxyconazole)、乙嘧啶、氯唑灵、双氯苯嘧啶、苯氟唑、一甲咪萎灵、种衣酯、拌种咯、苯锈啶、丁苯吗啉、乙酸三苯基锡、三苯羟基锡、福美铁、嘧菌腈、氟啶
- 25 胺、fludioxonil、氟氯菌核利、fluquinconazole、氟哇唑、磺菌胺、氟酰胺、粉唑醇、灭菌丹、乙磷铝、四氯苯酞、麦穗宁、咪霜灵、拌种胺、双胍辛、六氯苯、己唑醇、甲羟异噁唑、抑霉唑、酰胺唑、双胍辛醋酸盐、异稻瘟净、异菌脲、稻瘟灵、春日霉素、铜制剂如氢氧化铜、环烷酸铜、碱式氯化铜、硫酸铜、氧化铜、喹啉酮和波尔多混合物、双
- 30 代混剂、代森锰锌、代森锰、嘧菌胺、灭锈胺、甲霜灵、metconazole、

- 磺菌威、担菌胺、代森联、噻菌胺、腈菌唑、福美镍、异丙消、氟苯嘧啶醇、甲唑酰胺、噁酰胺、oxamocarb、氧化萎锈灵、稻瘟酯、戊菌唑、戊菌隆、稻病磷、稻瘟酞匹马菌素、啶啉宁、福代锌多氧霉素、烯丙异噻唑、咪鲜安、二甲菌核利、霜霉威、丙环唑、甲基代森锌、定菌磷、
- 5 啉斑肟、pyrimethanil、咯嗉酮、五氯硝基苯、硫磺和硫制剂、戊唑醇、酞枯酸、四氯硝基苯、氟醚唑、噻菌灵、噻菌腈、甲基托布津、福美双、甲基立枯灵、对甲抑菌灵、三唑酮、三唑醇、唑菌嗪、杨菌胺、三环唑、环吗啉、氟菌唑、啉菌灵、triticonazole、稻纹散、乙烯菌核利、代森锌、福美锌。
- 10 杀细菌剂：
拌棉酚、防霉酚、氯定、福美镍、春日霉素、异噻菌酮、呋喃羧酸、土霉素、烯丙异噻唑、链霉素、酞枯酸、硫酸铜和其它铜制剂。
杀虫剂 / 杀螨剂 / 杀线虫剂：
齐墩螨素、AC 303 630、乙酰甲胺磷、氟酯菊酯、棉铃威、涕灭
- 15 威、甲体氟氟菊酯、双甲脒、齐墩螨素(ivermectin)、AZ 60541、azadirachtin、乙基谷硫磷、谷硫磷、三唑锡、苏芸金杆菌、苯噁威、丙硫克百威、杀虫磺、乙体氟氟氟菊酯、联苯菊酯、丁苯威、溴醚菊酯(brofenprox)、溴硫磷、混戊威、噻嗪酮、丁酮威、丁基吡螨酮、硫线磷、西维因、克百威、三硫磷、丁硫克百威、巴丹、CGA 157 419、
- 20 CGA 184 699、除线威、chlorethoxyfos、毒虫畏、定虫隆、氯甲硫磷、毒死蜱、甲基毒死蜱、顺式苜唑菊酯、三氟氟氟菊酯、四螨嗪、杀螟腈、乙氟菊酯、氟氟氟菊酯、氟氟氟菊酯、三环锡、氟氟菊酯、灭蝇胺、溴氟菊酯、甲基内吸磷、内吸磷、异吸磷II、杀螨隆、地亚农、氯线磷、敌敌畏、dicliphos、百治磷、乙硫磷、伏虫脲、乐果、甲基毒
- 25 虫畏、二噁硫磷、乙拌磷、克瘟散、emamectin、高氟戊菊酯、除蚜威、乙硫磷、醚菊酯、丙线磷、乙嘧硫磷、克线磷、啉螨醚、螨完锡、杀螟硫磷、仲丁威、苯硫威、双氧威、甲氟菊酯、fenpyrad、唑螨酯、倍硫磷、氟戊菊酯、锐劲特(fipronil)、氟啉胺、氟螨脲、氟氟戊菊酯、氟虫脲、氟醚菊酯(flufenprox)、氟胺氟菊酯、地虫硫磷、安果、噻唑
- 30 硫磷、溴醚菊酯(fubfenprox)、呋线威、六六六、庚虫磷、氟铃脲、噻

螨酮、咪蚜胺、异稻瘟净、氯唑磷、异丙胺磷、异丙威、噁唑磷、伊维菌素、 λ -三氟氯氰菊酯、lufenuron、马拉硫磷、灭蚜硫磷、速灭磷、倍硫磷亚砷、蜗牛敌、虫螨畏、甲胺磷、甲噻硫磷、甲硫威、灭多威、速灭威、米尔倍菌素、久效磷、moxidectin、二溴磷、NC184、NI 25、
 5 nitenpyram、氧乐果、草膈威、砒吸硫磷、异砒磷、对砒磷、甲基对砒磷、氯菊酯、稻丰散、甲拌磷、伏杀硫磷、亚胺硫磷、磷胺、辛硫磷、抗蚜威、甲基嘧啶硫磷、嘧啶硫磷、丙溴磷、甲丙威、丙虫威、残杀威、低毒硫磷、发果、pymetrozin、pyrachlophos、吡唑硫磷、苯哒嗪硫磷、反灭菊酯、除虫菊、哒螨酮、pyrimidifen、蚊蝇醚、啗硫磷、RH
 10 5992、水杨硫磷、硫线磷、silaflofen、治螟磷、甲丙硫磷、tebufenozide、tebufenpyrad、特丁嘧啶硫磷、伏虫隆、七氟菊酯、双硫磷、叔丁威、特丁甲拌磷、杀虫畏、thiafenox、硫双灭多威、己酮膈威、甲基乙拌磷、啗线磷、苏芸金菌素、四溴菊酯、苯赛螨、三唑磷、triazuron、敌百虫、杀虫隆、trimethacarb、完灭硫磷、二甲
 15 威、二甲苯威、YI 5301/5302、zetamethrin。

除草剂;

例如酰胺类如吡氟草胺、敌稗; 芳基羧酸类如二氯吡啶甲酸、麦草畏和毒草定; 芳氧羧酸类如2,4-滴、2,4-滴丁酸、2,4-滴丙酸、氟草烟、2甲4氯、2甲4氯丙酸和绿草定; 芳氧基苯氧羧酸类如禾草灵、
 20 噁唑禾草灵、吡氟禾草灵、吡氟氯禾灵和啗禾灵; 连氮酮类如杀草敏、啗草伏; 氨基甲酸酯类如氯苯胺灵、甜菜安、甜菜宁和苯胺灵; 氯乙酰苯胺类如甲草胺、乙草胺、丁草胺、吡草胺、异丙草胺、丙草胺和毒草胺; 二硝基苯胺类如安磺灵、二甲戊乐灵和氟乐灵; 二苯醚类如三氟羧草醚、甲羧除草醚、乙羧氟草醚、氟黄胺草醚、halosafen、乳氟禾草
 25 灵和乙氧氟草醚; 脲类如绿麦隆、敌草隆、伏草隆、异丙隆、利谷隆和甲基苯噻隆; 羟胺类如禾草灭、烯草酮、噻草酮、稀禾定和膈草酮; 咪唑啉酮类如咪草烟、咪草酯、灭草烟和灭草啗; 腈类如溴苯腈、敌草腈和碘苯腈; 氧乙酰胺类如苯噻草胺; 磺酰脲类如amidofufuron、苄嘧黄隆、氯嘧黄隆、绿黄隆、醚黄隆、甲黄隆、烟嘧黄隆、氟嘧黄隆、吡
 30 嘧黄隆、噻黄隆、醚苯黄隆和苯黄隆; 硫代氨基甲酸酯类如丁草特、灭

草特、燕麦敌、茵达灭、禾草畏、草达灭、苜草丹、杀草丹和野麦畏；三嗪类如莠去津、氟草津、西玛津、西草净、特丁净和特丁津；噻嗪酮类如环嗪酮、苯噻草酮和噻草酮；其它除草剂如杀草强、呋草黄、灭草松、环庚草醚、异噁草酮、二氯吡啶酸、双苯唑快、氟硫草定、乙呋草黄、氟咯草酮、草铵膦、草甘膦、isoxaben、啞草特、二氯喹啉酸、喹草酸、草硫膦和灭草环。

此外，本发明活性化合物可以以其商业上可行的制剂和以由这些制剂制备的使用形式存在。这些制剂可以是与增效剂的混合物。增效剂是可以增加活性化合物活性，而所添加的增效剂本身无需有活性的化合物。

由商业上可行的制剂制备的使用形式中的活性化合物的含量可以在相当宽的范围内变化。使用形式的活性化合物浓度可以是按重量计 0.0000001 至 95 % 的活性化合物，优选在按重量计 0.0001 至 1 % 之间。

使用形式是以适合之的常规形式采用的。

当防治卫生和贮藏产品方面的害虫时，活性化合物的突出之处在于其在木材和陶土上的显著残留作用和对石灰处理过的底物上的碱的良好的稳定性。

本发明活性化合物不仅对植物、卫生和贮藏产品害虫有活性，而且在兽医方面，对动物寄生虫(体外寄生虫)如硬蜱、隐喙蜱科、疥螨、恙螨科、(叮咬和吸吮)蝇、寄生蝇幼虫、毛虱、鸟虱和蚤有活性。这些寄生虫包括：

虱目，例如，血虱属(*Haematopinus* spp.)、颚虱属(*Linognathus* spp.)、虱属(*Pediculus* spp.)、阴虱属(*Phthirus* spp.)、盲虱属(*Solenoptes* spp.)。

食毛目及 amblycerina 和 Ischnocerina 亚目，例如，毛鸟虱属(*Trimenopon* spp.)、短角鸟虱属(*Menopon* spp.)、*Trinoton* spp.、羽虱属(*Bovicola* spp.)、*Werneckiella* spp.、*Lepikentron* spp.、*Damalinae* spp.、啮毛虱属(*Trichodectes* spp.)和 *Felicola* spp.。

双翅目及长角亚目和短角亚目，例如，伊蚊属(*Aedes* spp.)、按蚊属

(*Anopheles* spp.)、库蚊属(*Culex* spp.)、蚋属(*Simulium* spp.)、真蚋属(*Eusimulium* spp.)、白蛉属(*Phlebotomus* spp.)、卢蚊属(*Lutzomyia* spp.)、库蚊属(*Culicoides* spp.)、斑虻属(*Chrysops* spp.)、*Hybomitra* spp.、*Atylotus* spp.、虻属(*Tabanus* spp.)、
5 麻虻属(*Haematopota* spp.)、*Philipomyia* spp.、*Braula* spp.、蝇属(*Musca* spp.)、*Hydrotaea* spp.、螫蝇属(*Stomoxys* spp.)、血蝇属(*Haematobia* spp.)、*Morellia* spp.、厩蝇属(*Fannia* spp.)、舌蝇属(*Glossina* spp.)、丽蝇属(*Calliphora* spp.)、绿蝇属(*Lucilia* spp.)、金蝇属(*Chrysomya* spp.)、肉蝇属
10 (*Wohlfahrtia* spp.)、麻蝇属(*Sarcophaga* spp.)、狂蝇属(*Oestrus* spp.)、皮蝇属(*Hypoderma* spp.)、胃蝇属(*Gastrophilus* spp.)、虱蝇属(*Hippobosca* spp.)、*lipoptena* spp. 和羊虱蝇属(*Melophagus* spp.)。

蚤目, 例如, 蚤属(*Pulex* spp.)、栉头蚤属(*Ctenocephalides* spp.)、
15 鼠客蚤属(*Xenopsylla* spp.)、毛列蚤属(*Ceratophyllus* spp.)。

半翅目, 例如, 臭虫属(*Cimex* spp.)、锥蝽属(*Triatoma* spp.)、红腹猎蝽属(*Phodnius* spp.)、全圆蝽属(*Panstrongylus* spp.)。

蜚蠊目, 例如, 东方蜚蠊(*Blatta orientalis*)、美洲大蠊(*Periplaneta americana*)、德国小蠊(*Blattella germanica*)、*Suppella* spp.。

20 蜱螨目及后气亚目(*Metastigmata*)和中气亚目(*mesostigmata*), 例如, 隐喙蜱属(*Argas* spp.)、钝喙蜱属(*Ornithodoros* spp.)、*Otobius* spp.、硬蜱属(*Ixodes* spp.)、花蜱属(*Amblyomma* spp.)、牛蜱属(*Boophilus* spp.)、革蜱属(*Dermacentor* spp.)、血蜱属(*Haemaphysalis* spp.)、眼玻蜱属(*Hyalomma* spp.)、扇头蜱属
25 (*Rhipicephalus* spp.)、刺皮螨属(*Dermanyssus* spp.)、*Raillietia* spp.、肺刺螨属(*Pneumonyssus* spp.)、胸口螨属(*Sternostoma* spp.)、瓦螨属(*Varroa* spp.)。

Actinedida (后气孔亚目)和(无气孔亚目), 例如, 蜂盾螨属(*Acarapis* spp.)、姬螯螨属(*Cheyletiella* spp.)、禽螯螨属(*Ornithocheyletia* spp.)、肉螨属(*Myobia* spp.)、绵羊疥螨属(*Psorergates* spp.)、
30

脂螨属 (*Demodex* spp.)、恙螨属 (*Trombicula* spp.)、牦螨属 (*Listrophorus* spp.)、粉螨属 (*Acarus* spp.)、食酪螨属 (*Tyrophaus* spp.)、嗜木螨属 (*Caloglyphus* spp.)、*Hypodectes* spp.、翼衣属 (*Pterolichus* spp.)、瘰螨属 (*Psoroptes* spp.)、皮螨属 (5 (*Chorioptes* spp.)、*Otodectes* spp.、疥螨属 (*Sarcoptes* spp.)、*Notoedres* spp.、鸟疥螨属 (*Knemidocoptes* spp.)、鸡螨属 (*Cytodites* spp.)、鸡雏螨属 (*Laminosioptes* spp.)。

例如，它们对微小牛虻、*Lucilia cuprina* 和家蝇显示出突出的活性。

10 本发明式 (I) 活性化合物也适合防治侵害如下动物的节肢动物：牲畜例如牛、绵羊、山羊、马、猪、驴、骆驼、水牛、兔、鸡、火鸡、鸭、鹅、蜜蜂，其它家养动物，如狗、猫、笼养鸟、水箱中的鱼，和所谓的实验动物，例如仓鼠、豚鼠、大鼠和小鼠。防治这些节肢动物时，旨在降低死亡和工作中的(与肉、毛、皮、蛋、蜜等等相关)损耗。这样，采
15 用本发明活性化合物使更经济有效的动物饲养成为可能。

本发明活性化合物可以使用在兽医方面，使用是以已知的方式，通过肠胃给药施用，例如以片剂、胶囊、药水、兽用顿服剂、颗粒剂、膏剂、大丸剂以及食入法、栓剂的方式，通过非肠道施药，例如注射(肌内、皮下、静脉内、腹腔内等)、植入，经鼻施用，经皮施用，例如通
20 过沐浴或浸蘸、喷雾、浇泼、点涂、洗刷、喷粉的方式，以及借助含有活性化合物的成形物件，如颈环、耳标、尾牌、腿箍、笼头、标记设备等。

当用于畜禽、家养动物等时，式 (I) 的活性化合物可以以制剂的形式(例如粉剂、乳剂、悬浮剂)的使用，所述的制剂中含有按重量计 1 至
25 80 % 的活性化合物，该制剂可以直接施用或稀释 100 至 10 000 倍后施用，或者它们可以以化学浴的形式使用。

另外，现已发现，本发明式 (I) 化合物对破坏工业材料的昆虫具有强的杀虫作用。可以列举且是优选的昆虫是下列，但不限于这些昆虫：
甲虫如

家天牛(*Hylotrupes bajulus*)、*Chlorophorus pilosis*、具斑窃蠹(*Anobium punctatum*)、*Xestobium rufovillosum*、*Ptilinus pecticornis*、*Dendrobium pertinex*、*Ernobium mollis*、*Priobium carpini*、褐粉蠹(*Lyctus brunneus*)、非洲粉蠹(*L. africanus*)、平颈粉蠹(*L. planicollis*)、椴粉蠹(*L. linesis*)、*L. pubescens*、*Trogoxylon aequale*、鳞毛粉蠹(*Minthes rugicollis*)、小蠹(*Xyleborus spec.*)、*Tryptodendron spec.*、咖啡黑长蠹(*Apate monachus*)、槲长蠹(*Bostyrchus capucins*)、*Heterobostrychus brunneus*、*Sinoxylon spec.*、竹长蠹(*Dinoderus minutus*)。

革翅目，如

小钢青树蜂(*Sirex juvencus*)、大树蜂(*Urocerus gigas*)、*U. gigas taignus*、*U. augur*。

白蚁，如

15 木白蚁(*Kaloterms flavicollis*)、隐白蚁(*Cryptotermes brevis*)、灰点异白蚁(*Heterotermes indicola*)、黄胸散白蚁(*Reticulitermes flavipes*)、*R. santonecsis*、*R. lucifugus*、澳洲白蚁(*Mastotermes darwiniensis*)、*Zootermopsis nevadensis*、家白蚁(*Coptotermes formosanus*)。

20 衣鱼

如西洋衣鱼(*Lepisma saccharina*)。

在本文中，工业材料应理解为无生命的材料如优选的是聚合物、胶水、粘合剂、纸和纸板、皮革、木材和木制品和漆。

25 木材和木制品是非常特别优选的受保护而使之不被昆虫侵害的材料。

可以用本发明的药剂或含有之的组合物保护的木材和衍生的木制品应理解为下列，例如，建筑木料、木梁、铁道枕木、桥梁组件、突堤、木车、盒、箱、容器、电线杆、木质矿道顶木、木制的门窗、胶合板、碎料板、木工的制品、或通常用在建筑或细木工中的木制品。

本发明活性化合物可以以其原样、以其浓缩物或通常的常规制剂使用。所述的常规制剂是例如可湿性粉剂、颗粒剂、溶液、悬浮剂、乳剂或膏剂。

上述制剂可以以本身已知的方式制备，例如通过将活性化合物与至少一种溶剂或稀释剂、乳化剂、分散剂和/或粘合剂或固定剂、防水剂、需要时的脱水剂和 UV 稳定剂和需要时的着色剂和染料和其它加工辅助剂。

用于保护木材和木制品的杀虫组合物或浓缩物包含浓度为按重量计 0.0001 至 95 %，特别是按重量计 0.001 至 60 % 的活性化合物。

所采用的药剂或浓缩物的量取决于昆虫的种类和密度，以及介质。所用最佳量可以在每种情况下由一系列试验来确定。然而，一般而言，以所要保护的材料为基准，采用按重量计 0.0001 至 20 %，优选按重量计 0.001 至 10 % 的活性化合物已足矣。

所用的溶剂和/或稀释剂是有机化学溶剂或溶剂混合物和/或低挥发性的油性或油样溶剂或溶剂混合物和/或极性有机化学溶剂或溶剂混合物和/或水和如果需要是乳化剂和/或润湿剂。

所用的有机化学溶剂优选是油性或油样溶剂，所述的溶剂具有大于 35 的挥发度和高于 30 °C 的闪点，优选高于 45 °C。用作这种油性或油样溶剂的物质是低挥发性的，且不溶于水，这类物质适合的有矿物油或其芳族馏份或含有矿物油的溶剂混合物，优选是石油溶剂、石油和/或烷基苯。

使用沸程为 170 到 220 °C 的矿物油、沸程为 170 到 220 °C 的石油溶剂、沸程为 250 到 350 °C 的砵子油、沸程为 160 到 280 °C 的石油或芳族化合物以及松节油是有利的。

在优选的实施方案中，所用的物质是沸程为 180 至 210 °C 的液体脂族烃或沸程为 180 至 220 °C 的芳族和脂族烃的高沸点混合物和/或砵子油和/或单氯萘，优选 α -单氯萘。

挥发度高于 35 且闪点高于 30 °C，优选高于 45 °C 的低挥发性有机油性或油样溶剂，可以部分地由低或中挥发性的有机化学溶剂置换，其前提条件是，溶剂混合物也具有高于 35 的挥发度且闪点高于 30 °C，优

选高于 45 °C，且杀虫剂/杀真菌剂混合物在此溶剂混合物中是可溶的或可乳化的。

在优选的实施方案中，部分有机化学溶剂或溶剂混合物或脂族极性有机化学溶剂或溶剂混合物被置换。优选采用的物质是含有羟基和/或酯和/或醚基团的脂族有机化学溶剂，如例如乙二醇醚、酯等。

在本发明范围内使用的有机化学粘合剂是本身已知的粘合干性油和/或合成树脂，它们可以用水稀释和/或在所采用的有机化学溶剂中是可溶的、可分散的或可乳化的，特别是那些由如下组成，或包含如下成分的粘合剂：丙烯酸树酯、乙烯树脂，例如聚乙酸乙烯酯、聚酯树酯、缩聚或加聚树脂、聚氨酯树脂、醇酸树脂或改性的醇酸树脂、苯酚树脂、炔类树脂如茛-香豆酮树脂、硅氧烷树脂、干性植物油和/或干性油和/或以天然和/或合成树脂为基础的物理干性粘合剂。

用作粘合剂合成树脂可以以乳液、分散液或溶液的形式使用。沥青或沥青状物质也可以用作粘合剂的物质，其量至多为按重量计 10 %。此外，可以采用特别是着色剂、染料、防水剂、添味剂和抑制剂或抗腐蚀剂。

根据本发明，组合物或浓缩物优选含有至少一种醇酸树脂或改性醇酸树脂和/或干性植物油作为粘合剂。根据本发明所优选采用的物质是油含量超过按重量计 45 %，优选 50 至 68 % 的醇酸树脂。

所有的或部分上述粘合剂可以由固定剂(混合物)或增塑剂(混合物)置换。这些添加剂是旨在防止活性化合物挥发和结晶或沉淀。它们优选置换 0.01 至 30 % 的粘合剂(以所用的粘合剂的 100 % 为基准)。

增塑剂来自属于下列化学分类的物质：邻苯二甲酸酯类，如邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二辛酯或邻苯二甲酸苄基丁基酯，磷酸酯类，如磷酸三丁酯，己二酸酯类，如二(2-乙基己基)己二酸酯，硬脂酸酯，如硬脂酸丁酯或硬脂酸戊酯，油酸酯类，如油酸丁酯，甘油醚类或高分子量乙二醇醚类、甘油酯类和对甲苯磺酸酯类。

固定剂化学上基于聚乙烯烷基醚类如聚乙烯甲基醚，或酮类如二苯甲酮或亚乙基二苯甲酮。

特别适合的溶剂或稀释剂也可以是水, 如果需要是水与一或多种上述有机化学溶剂或稀释剂、乳化剂和分散剂的混合物。

特别有效的木材保护通过工业规模的浸渍工艺, 例如真空、双真空或压力工艺的方式获得。

- 5 如果需要, 直接可用的组合物可以包含其它杀虫剂和(如果需要)也可以有一或多种杀真菌剂。

可能混合于其中的另外的组分优选是 W0 94/29 268 中提到的杀虫剂和杀真菌剂。在上述文献中提到的化合物明确地说是本发明申请的一部分。

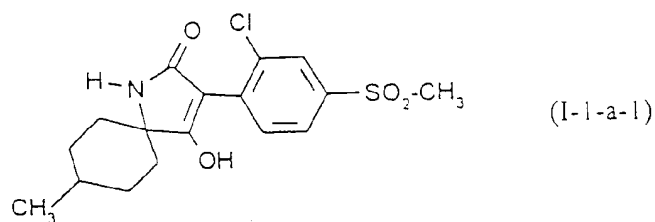
- 10 可以非常特别优选地混合于其中的组分是杀虫剂如毒死蜱、辛硫磷、silaflofin、氟氯菊酯、甲体氯菊酯、氯菊酯、溴氯菊酯、氯菊酯、咪呀胺、NI-25、氟虫脲、氟铃脲和杀虫隆, 以及杀真菌剂如环氧唑(epoxyconazole)、己唑醇、戊环醇、丙环唑、戊唑醇、环唑醇、metconazole、抑霉唑、苯氟磺胺、甲苯氟磺胺、3-碘代-2-丙炔基丁基氨基甲酸酯、N-辛基-异噻唑啉-3-酮和 4,5-二氯-N-辛基异噻唑啉-3-酮。

本发明活性化合物的制备和应用可以参见下列实施例。

制备实施例

实施例(I-1-a-1)

20



25

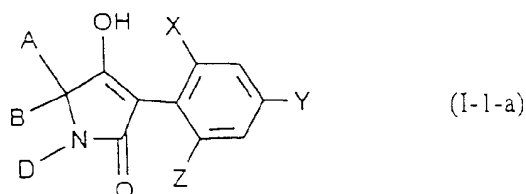
将 3.2g (0.028mol) 叔丁醇钾引入 10ml 无水四氢呋喃(THF)中。将在 30ml 无水甲苯中的 5.1g (0.0127mol) 实施例(II-1)化合物在回流温度下滴入, 并将此混合物在回流下搅拌 1.5 小时。之后, 加入 20ml 水, 将不同的相分离, 将甲苯相用 10ml 水萃取, 将合并的水相用甲苯洗涤。

水相用大约 2.3ml 浓盐酸在 15 °C 至 20 °C 下酸化。抽吸滤出沉淀物，将之洗涤、干燥并由甲基叔丁基醚(MTB 醚)/正己烷重结晶。

收率： 4.4g (理论值的 93 %) ， 熔点 222 °C。

类似地或根据一般的制备说明制备出表中的下列式 (I-1-a) 化合物：

5 物：



10

实施 例号	X	Y	Z	A	B	D	熔点 °C	异构 体
1-1-a-2	CH ₃	CN	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	>220	-
1-1-a-3	CN	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	>220	-
1-1-a-4	CN	CH ₃	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		H	>220	β
1-1-a-5	C ₂ H ₅	CN	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		H	>220	β
1-1-a-6	CH ₃	CN	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		H	>220	β
1-1-a-7	C ₂ H ₅	CN	C ₂ H ₅	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		H	>220	β
1-1-a-8	OCH ₂ CF ₃	CH ₃	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		H	>220	β

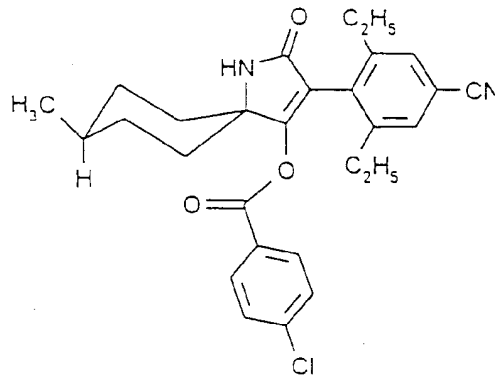
20

25

30

实施例 (I-1-b-1)

5



10

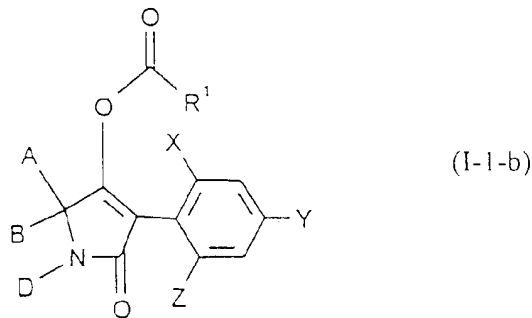
在 0 °C 至 10 °C 下, 将 2.03g 实施例 (I-1-a-7) 化合物和在 50ml 二氯甲烷中的 8.5ml 三乙胺与在 5ml 二氯甲烷中的 0.8ml 4-氯苯甲酰氯混合, 并将此混合物在室温下搅拌, 直至反应结束 (DC 检测)。混合物用 30ml 的 0.5N NaOH 洗涤二次, 干燥并浓缩之。残留物由 MTB 醚/正己烷重结晶。

15

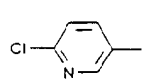
得到 1.6g (理论值的 55%), 熔点 >220 °C。

类似地或根据一般的制备说明制备出表中的下列式 (I-1-b) 化合物:

20



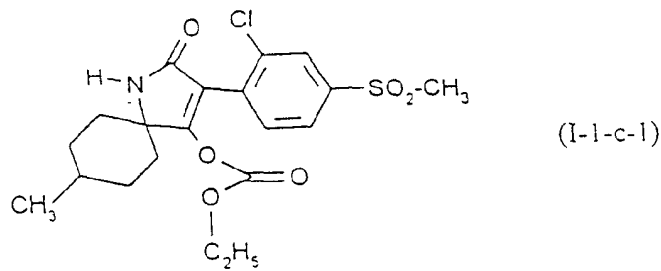
25

实施例号	X	Y	Z	A	B	D	R ¹	熔点 [°C]	异构体
I-1-b-2	C ₂ H ₅	CN	C ₂ H ₅	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	H	i-C ₃ H ₇	>220	β	
I-1-b-3	C ₂ H ₅	CN	C ₂ H ₅	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	H	C ₂ H ₅ -O-CH ₂ -	214	β	
I-1-b-4	C ₂ H ₅	CN	C ₂ H ₅	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	H		>220	β	

30

实施例 (I-1-c-1)

5



在 0 °C 至 10 °C 下, 先将在 50ml 无水二氯甲烷中的 3.33g (0.009mol) 实施例 (I-1-a-1) 化合物与 1.3ml 三乙胺混合, 之后与在 5ml 无水二氯

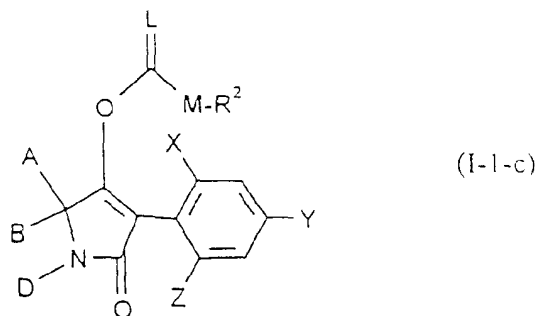
10 甲烷中的 0.9ml 氯甲酸乙酯混合。将此混合物在室温下搅拌, 直至反应结束 (DC 检测)。混合物用 50ml 的 0.5N NaOH 洗涤二次, 干燥并蒸发之。残留物由 MTB 醚/正己烷重结晶。

收率: 2.50g (理论值的 62%), 熔点: 211 °C。

类似地或根据一般的制备说明制备出表中的下列式 (I-1-c) 化合

15 物:

20



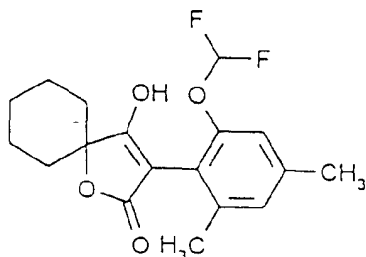
25

实施 例号	X	Y	Z	A	B	D	L	M	R ²	熔点 [°C]	异构 体
I-1-c-2	C ₂ H ₅	CN	C ₂ H ₅	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	H	O	O	苄基	209	β	
I-1-c-3	C ₂ H ₅	CN	C ₂ H ₅	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	H	O	O	Benzyl	>220	β	

实施例 I-2-a-1

30

5

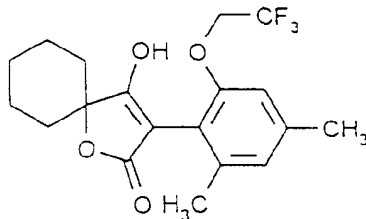


将 7.7g (0.02mol) 实施例 (III-1) 化合物溶于少量的 THF，并将之滴入在 50ml THF 中的 3.4g (0.03mol) 叔丁醇钾中。随后将此混合物在室温下搅拌过夜。之后将之倒入水中，酸化并用二氯甲烷萃取，将有机相干燥并浓缩。粗产物用乙醚研磨，并用抽吸过滤。进一步纯化此产物时，将之在用环己烷/乙酸乙酯作洗脱液的硅胶上色谱分离。

实施例 I-2-a-2

类似于实施例 I-2-a-1 获得下列化合物

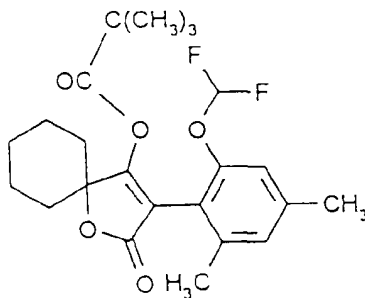
15



20 熔点：185 至 187 °C。

实施例 I-2-b-1

25



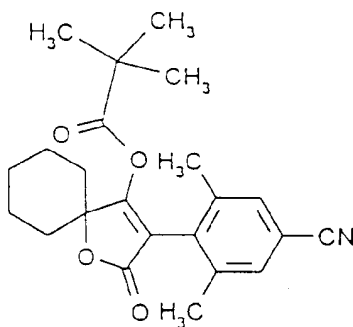
将 1.2g (3.5mmol) 实施例 1-2-a-1 化合物、0.4g (3.9mmol) 三乙胺和少量 DABCO 引入 20ml THF 中。在 0 °C 至 10 °C 下滴加入 0.43g (3.5mmol) 戊酰氯，并将此混合物在回流下搅拌过夜。将混合物浓缩并在水和二氯

甲烷之间分配，将有机相干燥并浓缩。收率：1.23g(理论值的83%)，
熔点：144℃。

实施例 I-2-b-2

类似于实施例 I-2-b-1 获得下列化合物

5



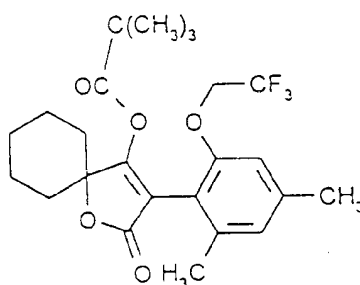
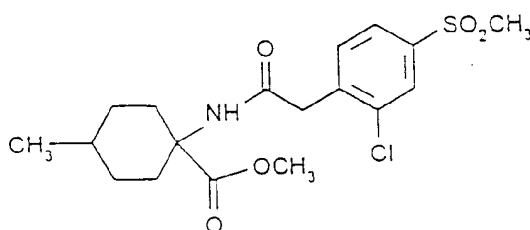
10

熔点：143 至 147℃。

实施例 I-2-b-3

类似于实施例 I-2-b-1 获得下列化合物

15

20 实施例 (I-1) (β)

25

将在 65ml 无水 THF 中的 6.77g(0.0396mol) 4-甲基环己基胺-1-羧酸甲酯与 9.13ml(0.065mol) 三乙胺混合。5 分钟后，加入 8.1g(0.0325mol) 实施例 (XXVIII-1) 的 2-氯-4-甲磺酰基-苯基乙酸，在室温下将此混合物搅拌 15 分钟，加入 12.74ml(0.091mol) 三乙胺，紧接着以使溶液中度沸腾的方式滴加入 3.06ml 磷酰氯。将混合物在回流

下搅拌 30 分钟，倒入 300ml 冰水中，并用二氯甲烷萃取，干燥并蒸发。
残留物通过硅胶色谱(洗脱液二氯甲烷/乙酸乙酯 5/1)提纯。

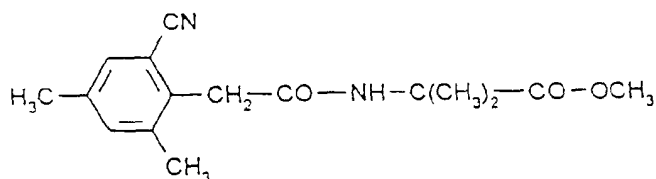
收率: 5.1g(理论值的 39 %), 油状物。

^1H - NMR (200MHz, CDCl_3):

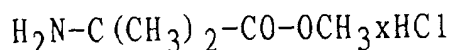
5 $\delta = 0.89$ (d, 3H), 3.05 (d, 3H), 3.67 (d, 3H), 3.75 (s, 2H), 5.95 (br, 1H),
7.6 (d, 1H), 7.8 (dd, 1H), 7.97 (d, 1H)。

实施例 (II-2)

10



将 7g 2-氰基-4,6-二甲基苯基乙酸和 8.2ml 硫酰氯在 80 °C 下搅拌
直至停止产生气体。蒸馏除去过量的硫酰氯，残留物用 30ml 无水 THF
15 消化。在 0 °C 至 10 °C 下将此溶液滴加入 8.52g 下式化合物

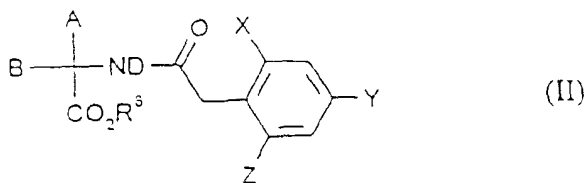


和 17ml 三乙胺在 120ml 无水 THF 中的混合物中，并将此混合物在室温
20 下搅拌一小时。随后蒸发，残留物用二氯甲烷消化，并将混合物用 0.5N
HCl 洗涤，干燥并重蒸之。残留物由 MTB 醚/正己烷重结晶。

收率: 7.6g(理论值的 71 %), 熔点 141 °C。

类似地或根据一般的制备说明制备出表中的下列式 (II) 化合物:

25

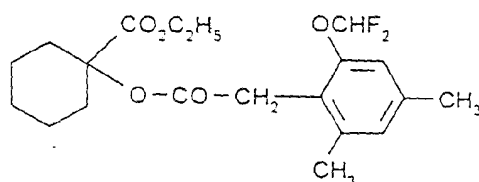


30

实施 例号	X	Y	Z	A	B	D	R [*]	熔点 °C	异构 体
5	CH ₃	CN	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	132	
	CN	CH ₃	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		H	CH ₃	164	β
	CH ₃	CN	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		H	CH ₃	195	β
	C ₂ H ₅	CN	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		H	CH ₃	161	β
	OCHF ₂	CH ₃	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		H	CH ₃	121	β
	OCH ₂ CF ₃	CH ₃	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		H	CH ₃	142	β
10	C ₂ H ₅	CN	C ₂ H ₅	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		H	CH ₃	167	β

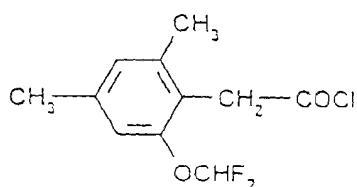
实施例 (III-1)

15



将 5.33g (0.031mol) 1-羟基环己基羧酸乙酯和 7.7g (0.031mol) 的下式羧酰氯

20

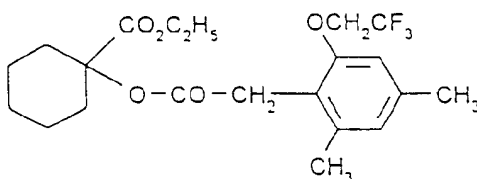


25 (用常规的方式由实施例 XXVIII-c-1 化合物获得) 在 50ml 甲苯中回流蒸煮过夜, 并随后将此混合物浓缩。收率: 11.9g (定量) 油状物。

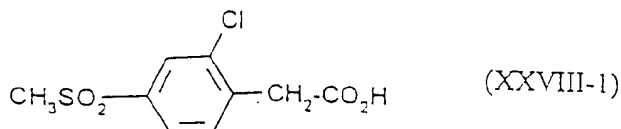
实施例 (III-2)

类似于实施例 (III-1) 获得下式的油状化合物 (收率为理论值的 93%)

30



5

实施例 (XXVIII-1)

10

将 21.3g (0.1mol) 2-氯-4-甲磺酰基甲苯 (由例如 DE 39 37 282 公开) 于 43ml 四氯化碳中, 并在室温下加入 18.3g (0.1mol) N-溴代琥珀酰亚胺。此后计量加入 0.1g AIBN (氮杂异丁腈), 并将此物料在回流下搅拌 7 小时。随后抽吸过滤, 并将母液浓缩。得到 31.3g 2-氯-4-甲磺酰基溴, 纯度 78.6% (理论值的 87%)。

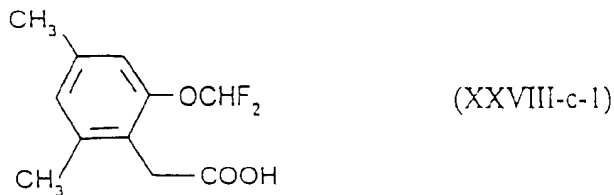
15

将 31.3g (87mmol) 2-氯-4-甲磺酰基溴和 1.6g 硫酸四丁基铵溶于 92ml 二氯甲烷中, 并在室温下滴加入 17g 氰化钾在 70ml 水中的溶液。在室温下继续搅拌过夜, 随后将不同的相分离, 并将有机相浓缩。经硅胶纯化 (洗脱液二氯甲烷) 后, 得 10.5g 2-氯-4-甲磺酰基苄基氰, 纯度 69% (理论值的 37%)。

20

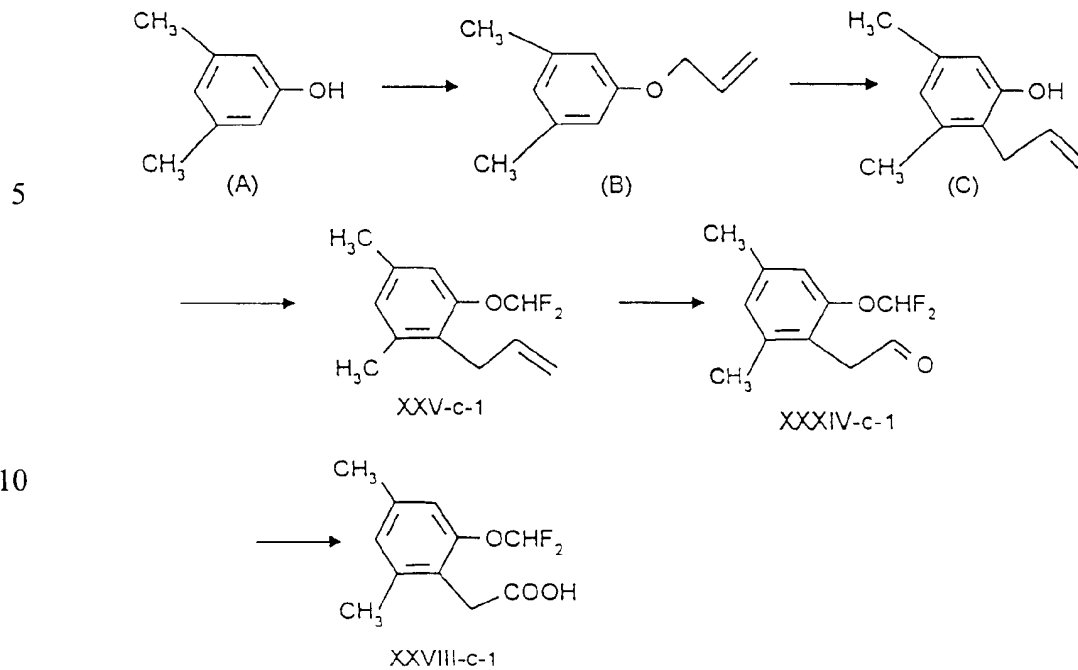
将 10g (30mmol) 2-氯-4-甲磺酰基苄基氰在 80-90 °C 下引入 28.1ml 浓硫酸和 33.8ml 水的溶液中, 并将此混合物在回流下搅拌 2 小时。让此物料冷却至室温, 并倒入 75ml 冰水中。不溶馏份用抽吸滤出, 用冰水洗涤并干燥之。得到 3.3g 2-氯-4-甲磺酰基苄基乙酸, 纯度 91% (理论值的 40.2%)。

25

实施例 (XXVIII-c-1)

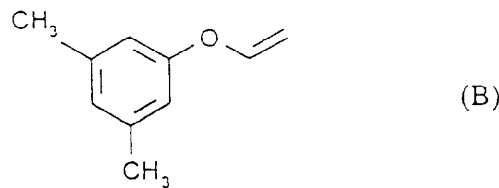
30

此化合物经下列途径合成:



烯丙基 3,5-二甲基苯基醚 (B)

15



20 将 1000g 3,5-二甲基苯酚(A)溶于 1000ml 丙酮中,滴加入 980g 烯丙基溴,并随后加入 114.8g 碳酸钾。将此混合物回流加热 18 小时,之后冷却。滤除碳酸钾,并将滤液与 3000ml 水混合。用叔丁基甲基醚萃取三次,并将有机相合并,用 10% 浓度的氢氧化钠溶液洗涤二次,每次 300ml。有机相经碳酸钾干燥,过滤,并将滤液浓缩。蒸馏后,得

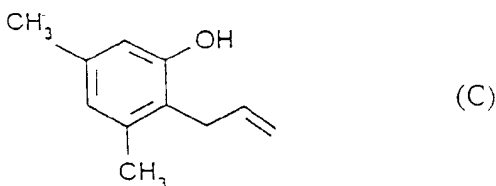
25 837g(理论值的 64%)烯丙基-(3,5-二甲基苯基)醚,10 毫巴下沸点为 98 至 110 °C。

¹H NMR (CDCl₃): δ = 6.61 (s, 1H), 6.57 (s, 2H), 6.06 (ddt, 1H), 5.51-5.20 (m, 2H), 4.51 (dm, 2H), 2.30ppm (s, 3H)。

30

3,5-二甲基-2-(2-丙烯-1-基)-苯酚(C)

5



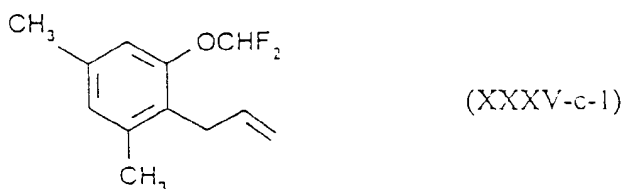
将 837g 烯丙基 - (3,5-二甲基苯基) 醚(B) 溶于 1500ml 苯基烯, 并将此溶液回流加热二天。在真空下去除溶剂, 并将此残留物用叔丁基

10 甲基醚消化。将混合物用氢氧化钠溶液反复萃取, 将水相合并, 并用盐酸酸化。分离出的产物用叔丁基甲基醚消化, 并将混合物经硫酸镁干燥, 浓缩并蒸馏之。其得到 619g (理论值的 74 %) 3,5-二甲基-2-(2-丙烯-1-基)-苯酚, 30 毫巴下沸点为 145 °C, 熔点: 51 °C。

15 ^1H NMR (CDCl_3): δ = 6.61 (s, 1H), 6.51 (s, 1H), 6.10-5.84 (m, 1H), 5.14-4.95 (m, 2H), 3.39 (d, 2H), 2.25 ppm (s, 7H)。

3,5-二甲基-2-(2-丙烯-1-基)-苯基二氟甲基醚(XXXV-c-1)

20



将 125g 浓度为 45 % 的氢氧化钠溶液和 10g 溴化四丁基铵计量入

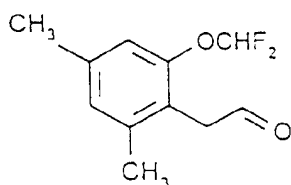
25 在 700ml 甲苯中的 100g 3,5-二甲基-2-(2-丙烯-1-基)-苯酚(C) 中。将混合物加热到 90 °C, 随后通入 110g 氯二氟甲烷。混合物冷却到室温后, 加入 300ml 水, 并分离出甲苯相。水相用 200ml 叔丁基甲基醚萃取二次, 合并的有机相经硫酸钠干燥。将混合物浓缩, 并在蒸馏后, 得 58.5g (理论值的 45 %) 3,5-二甲基-2-(2-丙烯-1-基)-苯基二氟甲基醚, 0.15

30 毫巴下沸点为 55-65 °C。

^1H - NMR (CDCl_3): δ = 6.83 (s, 1H), 6.75 (s, 1H), 6.37 (t, 1H), 5.91-5.80 (m, 1H), 4.96 (dm, 1H), 4.86 (dm, 1H), 3.48 (d, 2H), 2.26 (s, 3H), 2.24 ppm (s, 3H).

5

2-二氟甲氧基-4,6-二甲基苯基乙醛 (XXXIV-c-1)



(XXXIV-c-1)

10

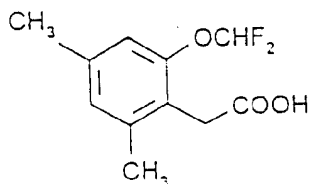
将 16.5g 3,5-二甲基-2-(2-丙烯-1-基)-苯基二氟甲基醚溶于 50ml 二氯甲烷中, 并将此溶液冷却到 $-70\text{ }^\circ\text{C}$ 。向此溶液中通入臭氧一小时, 直至不再能测到链烯。随后向容器中充入氮气, 加入 13.7g 甲硫醚, 并继续搅拌此混合物 30 分钟。将溶液升至室温, 并再搅拌 30 分钟。当溶液无过氧化物后, 将之浓缩, 残留物用于下一步反应, 无需进一步纯化。得 19.2g 2-二氟甲氧基-4,6-二甲基苯基乙醛, 为粗产物。

15

^1H -NMR (CDCl_3): δ = 9.67 (t, 1H), 6.90 (s, 1H), 6.81 (s, 1H), 6.47 (t, 1H), 3.78 (d, 2H), 2.32 (s, 3H), 2.28 ppm (s, 3H)。

20

2-二氟甲氧基-4,6-二甲基苯基乙酸 (XXVIII-c-1)



(XXVIII-c-1)

25

将 19.2g 2-二氟甲氧基-4,6-二甲基苯基乙缩醛 (XXVII-c-1) 粗产物溶于 270ml 叔丁醇中, 将此溶液与 90.4g 2-甲基-2-丁烯混合, 随后在室温下滴加入 90g 磷酸二氢钠和 42g 亚氯酸钠在 353ml 水中的溶液。

30

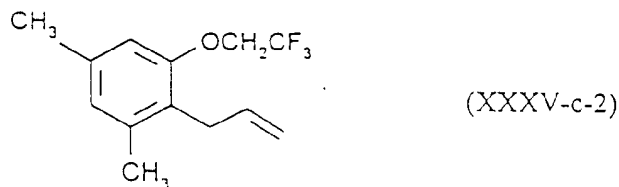
将此混合物搅拌 4 小时，之后搅拌加入 400ml 乙酸乙酯中，并将不同的相分离。水相再用乙酸乙酯再萃取二次，合并的有机相经硫酸镁干燥并浓缩。用己烷搅拌后，分离出 11g 固体，由之得 2.5g (经 2 步，理论值的 14 %) 2-二氟甲氧基-4,6-二甲基苯基乙酸，熔点 124-127 °C。

5

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 9.50-8.00 (m, 1H), 6.89 (s, 1H), 6.81 (s, 1H), 6.44 (t, 1H), 3.74 (s, 2H), 2.30 (s, 3H), 2.28 ppm (s, 3H)。

10 实施例 (XXXV-c-2)

3,5-二甲基-2-(2-丙烯-1-基)苯基-(2,2,2-三氟乙基)醚 (XXXV-c-2)



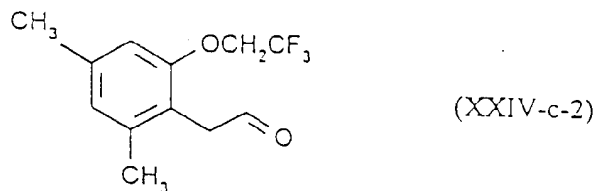
15

在 120 °C 下将 17g 氢氧化钠计量加入 50g 3,5-二甲基-2-(2-丙烯-1-基)-苯酚 (C) 和 86g 2,2,2-三氟乙基苯甲酸酯在 450ml N-甲基吡咯烷酮的混合物中。在 120 °C 下继续搅拌 16 小时，并随后将此混合物倒入 2 升水中。用 6N 盐酸将 pH 调至 2，用二氯甲烷萃取混合物。合并的有机相经硫酸钠干燥，在真空中去除溶剂，将残留物蒸馏。得到 32g (理论值的 43 %) 3,5-二甲基-2-(2-丙烯-1-基)苯基-(2,2,2-三氟乙基)醚，在 1 毫巴下的沸点为 100 °C。

20

实施例 (XXIV-c-2)

25

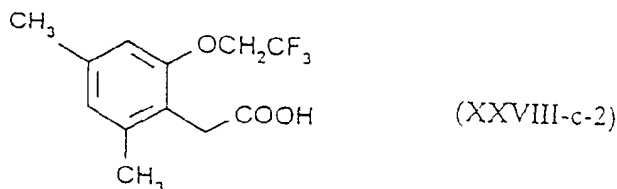


30 类似于实施例 (XXIV-c-1) 获得上式化合物。

粗收率: 28.5g。

实施例 (XXVIII-c-2)

5



类似于实施例 (XXVIII-c-1) 获得上式化合物。

收率: 12.2g (理论值的 52%, 经 2 步)。

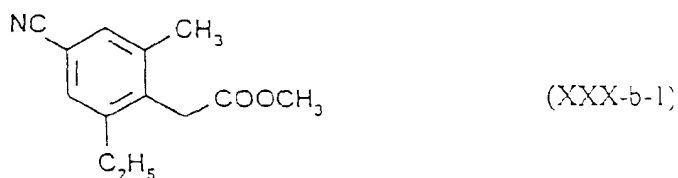
10 熔点: 123-126 °C。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 6.73$ (s, 1H), 6.53 (s, 1H), 4.32 (q, 1H), 3.72 (s, 2H), 2.30 (s, 3H), 2.26 ppm (s, 3H)。

15 实施例 (XXX-b-1)

4-氰基-2-乙基-6-甲基苯基乙酸甲酯

20



将 7.5g 4-溴-2-乙基-6-甲基苯基乙酸甲酯溶于 140ml 二甲基甲酰胺中, 加入 5.5g 氰化铜, 并将此混合物在 130 °C 下加热 18 小时, 直至反应完毕。之后将混合物冷却至室温, 并用水稀释, 产物用叔丁基甲基醚反复萃取。合并的有机相经硫酸镁干燥, 将之浓缩并蒸馏。得到 3.4g (理论值的 52%) 4-氰基-2-乙基-6-甲基苯基乙酸甲酯, 沸点 123-130 °C, 熔点 65-72 °C。

25 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.36$ (s, 1H), 7.33 (s, 1H), 3.75 (s, 2H), 3.70 (s, 3H),
30 2.68 (q, 3H), 2.34 (s, 3H), 1.22 ppm (t, 3H)。

类似地获得下列化合物

实施例(XXX-b-2)

4-氰基-2,6-二甲基苯基乙酸甲酯

5 收率: 17.5g(理论值的45%)

沸点: 122-123 °C (0.09 毫巴下), 熔点=50-53 °C

^1H - NMR (CDCl_3): δ
=7.32 (s, 2H), 3.73 (s, 2H), 3.70 (s, 3H), 2.34 ppm (s, 6H)

10

实施例(XXX-b-3)

4-氰基-2,6-二乙基苯基乙酸甲酯

沸点: 122-133 °C / 0.02 毫巴下, 熔点=78-81 °C

和

15 实施例(XXX-a-1)

2-氰基-4,6-二甲基苯基乙酸甲酯

收率: 25.3g(理论值的66%)

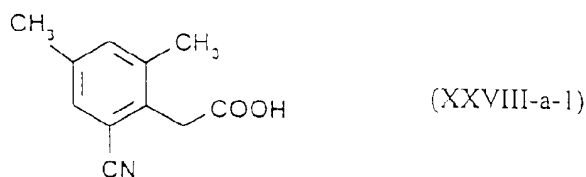
沸点: 78-81 °C

20 ^1H - NMR (CDCl_3): δ =7.32 (s, 1H), 7.23 (s, 1H), 3.88 (s, 2H),
3.72 (s, 3H), 2.33 (s, 3H), 2.29 ppm (s, 3H)

实施例(XXVIII-a-1)

2-氰基-4,6-二甲基苯基乙酸

25



30 将 3g 2-氰基-4,6-二甲基苯基乙酸甲酯(实施例 XXX-a-1)溶于
50ml 四氢呋喃中, 与 355mg 氢氧化锂在 50ml 水中的溶液混合, 并在室

温下搅拌 18 小时。随后在真空下去除溶剂，残留物用水消化，并通过用叔丁基甲基醚萃取来去除中性物质。将水相冷却至 0 °C，并用 3 摩尔浓度的盐酸酸化。沉淀出的产物用抽吸滤出，用水洗涤，并干燥。分离出 2.5g (理论值的 86 %) 2-氟基-4,6-二甲基苯基乙酸，熔点 155-157 °C。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 7.32 (s, 1H), 7.23 (s, 1H), 3.92 (s, 2H), 2.33 (s, 3H), 2.31 ppm (s, 3H)

10 类似地获得下列化合物

实施例 (XXVIII-b-1)

4-氟基-2-乙基-6-甲基苯基乙酸

收率: 1.8g (理论值的 64 %)

熔点: 157-161 °C

15 IR: 2222cm^{-1} (CN)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 7.38 (s, 1H), 7.34 (s, 1H), 3.77 (s, 2H), 2.68 (q, 2H), 2.35 (s, 3H), 1.22 ppm (t, 3H)

20 实施例 (XXVIII-b-2)

4-氟基-2,6-二甲基苯基乙酸 (XXVIII-b-2)

收率: 11.8g (理论值的 91 %)

熔点=202-206 °C

25 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 7.34 (s, 2H), 3.77 (s, 2H), 2.36 ppm (s, 6H)

和

实施例 (XXVIII-b-3)

4-氟基-2,6-二乙基苯基乙酸

30 熔点=158-162 °C。

应用实施例

实施例 A

小菜蛾试验

溶剂: 7 份重量的二甲基甲酰胺

5 乳化剂: 1 份重量的烷芳基聚乙二醇醚

制备活性化合物的合适制剂时, 将 1 份重量的活性化合物与所述量的溶剂和乳化剂混合, 并将该乳油用水稀释至所需浓度。

将甘蓝 (*Brassica oleracea*) 叶片通过浸入所需浓度的活性化合物制剂中来处理, 当叶片仍湿润时, 放入小菜蛾 (*Plutella maculipennis*) 幼虫, 让其取食。

经过一定的时间后, 确定杀死%。100% 是指所有的幼虫均被杀死; 0% 是指没有幼虫被杀死。

在此试验中, 在示例性活性化合物浓度为 0.1% 的条件下, 7 天后例如制备实施例 I-1-a-1 和 I-1-c-1 的化合物引起 85% 的杀死率。

15 实施例 B

黑尾叶蝉试验

溶剂: 7 份重量的二甲基甲酰胺

乳化剂: 1 份重量的烷芳基聚乙二醇醚

20 制备活性化合物的合适制剂时, 将 1 份重量的活性化合物与所述量的溶剂和乳化剂混合, 并将该乳油用水稀释至所需浓度。

将稻秧 (*Oryza sativa*) 通过浸入所需浓度的活性化合物制剂中来处理, 当叶片仍润湿时, 放上黑尾叶蝉, 让其取食。

经过了所需的时间后, 确定杀死%。100% 是指所有的黑尾叶蝉均被杀死; 0% 是指没有黑尾叶蝉被杀死。

25 在此试验中, 在示例性活性化合物浓度为 0.01% 的条件下, 6 天后例如制备实施例 I-1-a-1、I-1-a-4、I-1-a-5 和 I-1-a-6 的化合物引起 100% 的杀死率。

实施例 C

芽前试验

30 溶剂: 3 份重量丙酮

乳化剂: 1 份重量的烷芳基聚乙二醇

制备适合的活性化合物制剂时, 将 1 份重量的活性化合物与所述量的溶剂混合, 将所述量的乳化剂加入, 并用水将此乳油稀释至所需浓度。

- 5 将试验植物的种子播入通常的土壤中, 24 小时后, 用活性化合物制剂浇水。最好使每单位面积的水量保持恒定。制剂中活性化合物的浓度是不重要的, 只有每单位施用的活性化合物的量是关键。三周后, 将植物的损害程度与未处理对照的发育相比较, 定出损害%。数值的含义如下:

10 0 % = 无作用 (与未处理相同)

100 % = 完全损害

在此试验中, 例如, 制备实施例 I-1-a-1 和 I-1-c-1 化合物, 当施用 4000g/ha 的量时, 对鼠尾看麦娘的损害为 80 %, 而甜菜对之却显示出良好的耐受性。

- 15 制备实施例 I-1-a-6 化合物, 当施用 250g/ha 的量时, 对苘麻属的损害为 80 %, 而玉米对之却显示出良好的耐受性。

制备实施例 I-1-a-4 化合物, 当施用 250g/ha 的量时, 对看麦娘属、马唐属、稗属、藜属和婆婆纳属的损害均为 100 %, 而大豆对之却显示出良好的耐受性。

20 实施例 D

桃蚜试验

溶剂: 7 份重量的二甲基甲酰胺

乳化剂: 1 份重量的烷芳基聚乙二醇醚

- 25 制备活性化合物的合适制剂时, 将 1 份重量的活性化合物与所述量的溶剂和乳化剂混合, 并将该乳油用水稀释至所需浓度。

将严重滋生桃蚜 (*Myzus persicae*) 的甘蓝叶 (*Brassica oleracea*) 通过浸入所需浓度的活性化合物制剂中来处理。

经过一定的时间后, 确定杀死%。100 % 是指所有的蚜虫均被杀死; 0 % 是指没有蚜虫被杀死。

在此试验中, 在示例性活性化合物浓度为 0.01 % 的条件下, 6 天后例如制备实施例 I-1-a-4、I-1-a-5 和 I-1-a-6 的化合物引起至少 95 % 的杀死率。

实施例 E

5 二点叶螨试验(OP 抗性)

溶剂: 7 份重量的二甲基甲酰胺

乳化剂: 1 份重量的烷芳基聚乙二醇醚

制备活性化合物的合适制剂时, 将 1 份重量的活性化合物与所述量的溶剂和乳化剂混合, 并将该乳油用水稀释至所需浓度。

10 将严重滋生所有均为发育期二点叶螨(*Tetranychus urticae*)的豆作物(*Phaseolus vulgaris*), 用所需浓度的活性化合物制剂喷雾。

经过一定的时间后, 确定杀死%。100 % 是指所有的叶螨均被杀死; 0 % 是指没有叶螨被杀死。

15 在此试验中, 在示例性活性化合物浓度为 0.1 % 的条件下, 13 天后例如制备实施例 I-1-a-4、I-1-a-5 和 I-1-a-6 的化合物显现 100 % 的活性。

实施例 F

微小牛蜱(SP-抗性 Parkurst 品系) 抗性试验

试虫: 自己吸足血的雌成虫

20 溶剂: 二甲基亚砷

将 20mg 活性物质溶于 1ml 二甲基亚砷中, 并用相同的溶剂稀释, 制成低浓度液。

试验重复 5 次。将 1 微升溶液注射入腹部, 并将试虫转移到培养皿中, 保持在培养室中。由抑制产卵来确定活性。100 % 是指没有蜱产卵。

25 在此试验中, 在示例性活性化合物浓度为 20 μ g/虫的情况下, 例如制备实施例 I-1-a-1 的化合物显示出 100 % 的活性。

实施例 G

芽后试验

溶剂: 5 份重量丙酮

30 乳化剂: 1 份重量的烷芳基聚乙二醇

制备适合的活性化合物制剂时，将1份重量的活性化合物与所述量的溶剂混合，将所述量的乳化剂加入，并用水将此乳油稀释至所需浓度。

- 5 向株高 5-15 厘米的试验植物按单位面积喷雾施用一定量的所需活性化合物制剂。选择好喷雾液的浓度，使所需活性化合物以特定量在 2000 升水/公顷中施用。三周后，将植物的损害程度与未处理对照的发育相比较，定出损害%。数值的含义如下：

0 % = 无作用 (与未处理相同)

100 % = 完全破坏

- 10 在此试验中，例如，制备实施例 I-1-a-5 的化合物，当施用 125g/ha 的量时，对看麦娘属、野燕麦和狗尾草属的损害至少为 80 %，而大豆对其则有良好的耐受性。