

[19] 中华人民共和国专利局



[12] 发明专利申请公开说明书

[11] CN 87 1 06573 A

[51] Int.Cl.⁴

C07D 213 / 84,

C07D 213 / 83

C07D 213 / 64

C07D 213 / 61

C07D 213 / 24

C07D 213 / 02

A01N 43 / 40

CN 87 1 06573 A

[43] 公开日 1988 年 7 月 27 日

[21] 申请号 87 1 06573

[22] 申请日 87.9.3

[30] 优先权

[32] 86.9.3 [33] GB [31] 8621217

[71] 申请人 帝国化学工业公司

地址 英国伦敦

[72] 发明人 特雷弗·罗伯特·佩利亚

戴维·约瑟夫·塔波塞

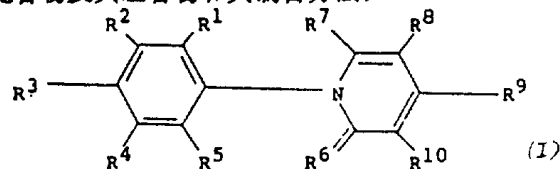
[74] 专利代理机构 中国专利代理有限公司

代理人 林玉贞 马崇德

[54] 发明名称 化合物

[57] 摘要

本发明涉及用作杀虫剂的式(I)的芳基吡啶酮类化合物及其组合物和其制备方法,

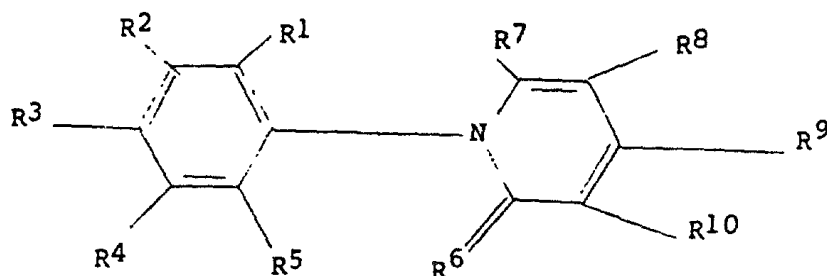


其中 $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9$ 和 R^{10} 如说明书中所定义。

881A04226 / 20-347

权 利 要 求 书

1. 式 (I) 表示的化合物,



(I)

其中 R^1 , R^2 , R^4 和 R^5 各自独立选自氢, 卤素, 可被卤素取代的低级烷基, 可被卤素取代的低级烷氧基和可被卤素取代的低级链烯基;
 R^3 是卤素, 氨基, 单或二(低级烷基)氨基, 卤素取代的低级烷基, 可被卤素取代的低级烷氧基和可被卤素取代的低级链烯基, 但须 R^3 不是单氯或单溴取代的甲基;

R^6 是氧或硫;

R^7 和 R^{10} 各自独立选自氢, 卤素, 可被卤素取代的低级烷基, 可被卤素取代的低级烷氧基和可被卤素取代的低级硫代烷氧基; 以及

R^8 是氢, 卤素, 可被取代的低级烷基, 可被取代的低级烷氧基, 可被取代的低级硫代烷氧基, 氰基, 硝基, 可被取代的肟基, 可被取代的低级链烯基, 可被取代的芳氧基, 可被取代的氨基或 $S(O)_nR^{11}$, 其中 n 是 0, 1 或 2, R^{11} 是可被取代的低级烷基;

R^9 是氢, 或可被卤素取代的低级烷基, 可被卤素取代的低级链烯基或 CO_2R^{12} , 其中 R^{12} 可被卤素取代的低级烷基; 但须 R^1 , R^2 ,

R^3 , R^4 和 R^5 不全是氢; 还须当 R^3 是三氟甲基并且 R^1 和 R^5 是氢时, R^2 和 R^4 不全是氢, 或者 R^7 , R^8 , R^9 和 R^{10} 不包括 1 至 4 个

卤素原子或三卤甲基取代基。

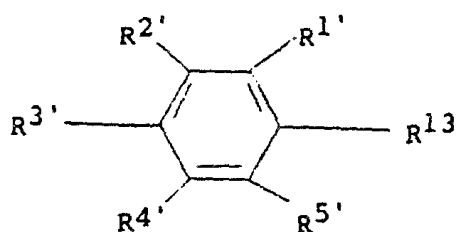
2. 根据权利要求1的化合物，其中 R^3 是卤素，氨基或卤代（低级）烷基。

3. 根据权利要求1或2的化合物，其中 R^1 和 R^5 各自独立表示氢，氟，氯或溴。

4. 根据前述权利要求之一的化合物，其中 R^6 是氢，卤素，可被卤素或羟基取代的低级烷基；氰基；硝基；可被低级烷基、芳基、低级链烯基或芳烷基取代的肟基，其中芳基部分可被卤素或硝基取代；可被卤素或氰基取代的低级链烯基；氨基；或者 $S(O)_nR''$ ，其中 n 是0，1或2， R'' 是可被卤素取代的低级烷基。

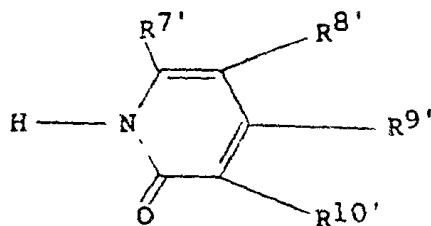
5. 根据权利要求4的化合物，其中 R^6 是氢或氰基。

6. 制备式(I)所示化合物的方法，包括使式(II)表示的化合物与式(III)表示的化合物反应，



(II)

式中 $R^{1'}$ ， $R^{2'}$ ， $R^{3'}$ ， $R^{4'}$ 和 $R^{5'}$ 分别相当于前面限定的 R^1 ， R^2 ， R^3 ， R^4 和 R^5 或它们的前体， R^{13} 是一个离去基团，如卤素，



(III)

式中 $R^{7'}$, $R^{8'}$, $R^{9'}$ 和 $R^{10'}$ 分别相当于前面限定的 R^7 , R^8 , R^9 和 R^{10} 或它们的前体, 如果需要, 再进行一步或多步下述反应:

(i) 将基团 $R^{1'}$, $R^{2'}$, $R^{3'}$, $R^{4'}$, $R^{5'}$, $R^{7'}$, $R^{8'}$, $R^{9'}$, $R^{10'}$ 转变为 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^7 , R^8 , R^9 或 R^{10} ;

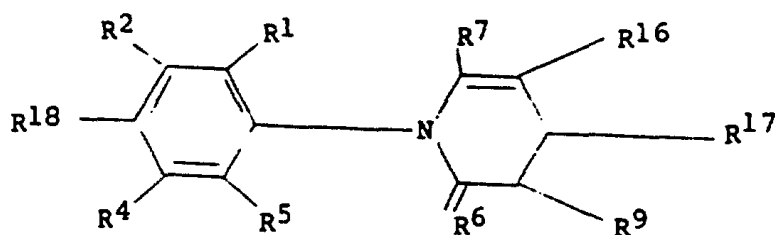
或者

(ii) 将羰基转变为 $=S$ 。

7. 一种杀虫组合物, 包括与稀释剂或载体配合使用的权利要求 1 中所述的式 (I) 表示的化合物。

8. 一种杀灭或控制害虫的方法, 其中包括将权利要求 1 中所述的式 (I) 表示的化合物施用于害虫或其所在区域。

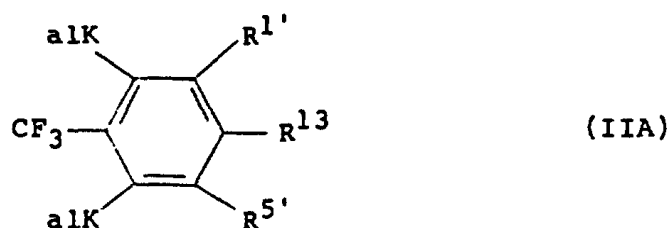
9. 式 (V) 表示的化合物,



(V)

其中 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^7 和 R^9 与对式 (I) 所做规定相同, R^{16} 和 R^{17} 分别选自 R^8 和 R^9 或甲酰基, R^{18} 是前面限定的 R^3 、乙酯基或被羟基取代的低级烷基, 但须 R^{16} 、 R^{17} 和 R^{18} 中至少有一个不满足三者分别是 R^8 、 R^9 或 R^3 的关系。

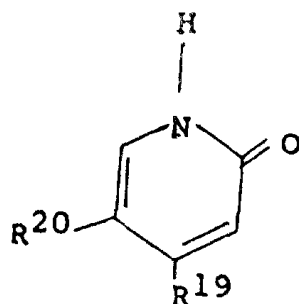
10. 式 (IIA) 表示的化合物,



(IIA)

其中 $R^{1'}$ 和 $R^{2'}$ 分别相当于权利要求 1 中限定的 R^1 和 R^2 , $R^{1'}$ 是一个离去基团, “alk” 各为低级烷基。

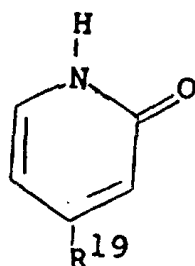
11. 式 (IIIA) 表示的化合物,



(IIIA)

其中 $R^{1'}$ 是三卤甲基, $R^{2'}$ 是权利要求 6 中限定的亲电子基团 $R^{8'}$ 。

12. 制备式 (IIIA) 表示的化合物的方法, 其中包括: 或 (a), 其中 $R^{2'}$ 是硝基, 使式 (VIII) 表示的化合物硝化,



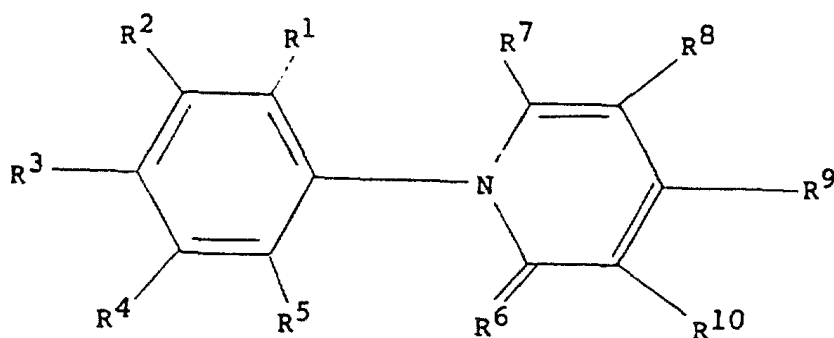
(VIII)

式中 $R^{1'}$ 如权利要求 11 中所规定;

或 (b), 其中 $R^{2'}$ 是一个不同的亲电子基团 $R^{8'}$, 使式 (VIII) 表示的化合物与一种碱和式 $R^{2'}$ - $R^{2'}$ 表示的化合物反应, 式中 $R^{2'}$ 如权利要求 11 中所规定, $R^{2'}$ 是一个离去基团。

本发明涉及用作杀虫剂的芳基吡啶酮类化合物。

本发明提供具有式 (I) 的化合物，



(I)

其中 R^1 , R^2 , R^4 和 R^5 各自独立地选自氢, 卤素, 可被卤素取代的低级烷基, 可被卤素取代的低级烷氧基和可被卤素取代的低级链烯基;
 R^3 是卤素, 氨基, 单或二 (低级烷基) 氨基, 被卤素取代的低级烷基, 可被卤素取代的低级烷氧基和可被卤素取代的低级链烯基, 但须 R^3 不是单氯或单溴取代的甲基;

R^6 是氧或硫;

R^7 和 R^{10} 各自独立地选自氢, 卤素, 可被卤素取代的低级烷基, 可被卤素取代的低级烷氧基, 和可被卤素取代的低级硫代烷氧基; 以及
 R^8 是氢, 卤素, 可被取代的低级烷基, 可被取代的低级烷氧基, 可被取代的低级硫代烷氧基, 氰基, 硝基, 可被取代的肟基, 可被取代的低级链烯基, 可被取代的芳氧基, 可被取代的氨基, 或者 $S(O)_nR^{11}$,
 其中 n 是 0, 1 或 2, R^{11} 是可被取代的低级烷基;

R^9 是氢, 或可被卤素取代的低级烷基, 可被卤素取代的低级链烯基或

CO_2R^{12} ，其中 R^{12} 是可被卤素取代的低级烷基；但须 R^1 ， R^2 ， R^3 ， R^4 和 R^5 不全是氢；还须当 R^3 是三氟甲基并且 R^1 和 R^5 是卤素时， R^2 和 R^4 不全是氢，或者 R^7 ， R^8 ， R^9 和 R^{10} 不包括 1 至 4 个卤素原子或三卤甲基取代基。

此处所用与烷基或烷氧基有关的术语“低级”，意思是具有 1 至 6 个（最好是 1 至 3 个）碳原子，当该术语用于链烯基时，意思是具有 2 至 6 个（最好是 2 至 3 个）碳原子。术语“芳基”包括苯基。

合适的 R^1 ， R^2 ， R^3 ， R^4 和 R^5 选自氢，卤素（如氟，氯或溴）；低级烷基如甲基或乙基，低级烷氧基如甲氧基或卤代（低级）烷基如三氟甲基。

R^1 和 R^5 较好的实例包括氢，氟，氯和溴。

最好 R^1 和 R^5 都是氯。

R^2 和 R^4 较好的实例包括氢，卤素（特别是氟），低级烷基如甲基或乙基，以及低级烷氧基如甲氧基。

R^3 的较好的实例包括卤素如氟和氯，氨基和卤代低级烷基如三氟甲基。

R^6 最好是氧。

对于 R^7 ， R^8 和 R^{10} ，合适的卤素原子的例子包括溴。

最好 R^7 和 R^{10} 都是氢。

R^8 的实例包括氢，卤素，可被卤素或羟基取代的低级烷基；氰基；硝基；可被低级烷基、芳基、低级链烯基或芳烷基取代的肟基，其中芳基部分可被卤素或硝基取代；可被卤素或氰基取代的低级链烯基；氨基；或 $\text{S}(\text{O})_n\text{R}^{11}$ ，其中 n 是 0，1 或 2， R^{11} 是可被卤素（如氟）取代的低级烷基。

R^8 的具体实例包括氢，碘，甲基，羟甲基，氯甲基，二氟甲基，二氯甲基，硫甲基，乙氧亚氨基，特丁氧亚氨基，对硝基苄氧亚氨基，苯氧亚氨基，五氟苄氧亚氨基，丙-2-烯氧亚氨基，2,2-二氯乙烯基，2-氰基乙烯基，乙炔基或 $S(O)CF_3$ 。

较好的 R^8 是氢或氰基。

合适的 R^9 基团包括卤代（低级）烷基，支链低级烷基，卤代（低级）链烯基，或低级羧酸酯基。

合适的 R^9 基团的实例包括三氟甲基，2,2-二溴乙烯基，乙酯基和特丁基。

式 (I) 化合物的具体实例列于表 I。

表 I

化合物	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	R ⁸	R ⁹	R ¹⁰
1	Cl	H	CF ₃	H	Cl	O	H	H	CO ₂ Et	H
2	Cl	H	CF ₃	H	Cl	O	H	H	CHCBr ₂	H
3	H	H	CF ₃	H	H	O	H	H	CF ₃	H
4	Cl	H	CF ₃	CH ₃	Cl	O	H	H	CF ₃	H
5	Cl	H	CF ₃	C ₂ H ₅	Cl	O	H	H	CF ₃	H
6	F	F	CF ₃	OCH ₃	F	O	H	H	CF ₃	H
7	F	F	CF ₃	F	F	O	H	H	CF ₃	H
8	F	F	F	F	F	O	H	H	CF ₃	H
9	F	H	CF ₃	H	OCH ₃	O	H	H	CF ₃	H
10	Cl	H	CF ₃	H	OCH ₃	O	H	H	CF ₃	H
11	F	H	CF ₃	H	F	O	H	H	tC ₄ H ₉	H
12	Cl	H	CF ₃	H	Cl	O	H	H	CHF ₂	H
13	Cl	H	CHF ₂	H	Cl	O	H	H	CF ₃	H
14	Cl	H	CHCl ₂	H	Cl	O	H	H	CF ₃	H
15	Cl	H	CF ₃	H	Cl	O	H	SCF ₃	CF ₃	H

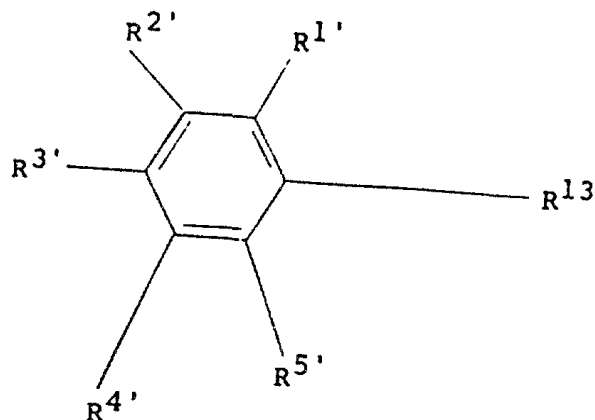
表 I (续)

化合物	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	R ⁸	R ⁹	R ¹⁰
16	Cl	H	CF ₃	H	Cl	O	H	(CH ₂) ₃ CH ₃	CF ₃	H
17	Cl	H	CF ₃	H	Cl	O	H	^H -CH=N-OCH ₂ CH ₃	CF ₃	H
18	Cl	H	CF ₃	H	Cl	O	H	^H -C=NOCH ₂ C ₅ H ₆	CF ₃	H
19	Cl	H	CF ₃	H	Cl	O	H		CF ₃	H
20	Cl	H	CF ₃	H	Cl	O	H	-C=N-OCH ₃	CF ₃	H
21	Cl	H	CF ₃	H	Cl	O	H		CF ₃	H
22	Cl	H	CF ₃	H	Cl	O	H	-C=N-O-C(CH ₃) ₃	CF ₃	H
23	Cl	H	CF ₃	H	Cl	O	H	-C=N-OCH ₂ CH=CH ₂	CF ₃	H
24	Cl	H	CF ₃	H	Cl	O	H	-C=N-OCH ₂ -C ₆ F ₅	CF ₃	H
25	Cl	H	CF ₃	H	Cl	O	H	^{CH₃}	CF ₃	H
26	Cl	H	CF ₃	H	Cl	O	H	-S(O)CF ₃	CF ₃	H
27	Cl	H	CF ₃	H	Cl	O	H	-CH=CCl ₂	CF ₃	H
28	Cl	H	CF ₃	H	Cl	O	H	-SCH ₃	CF ₃	H

表 I (续)

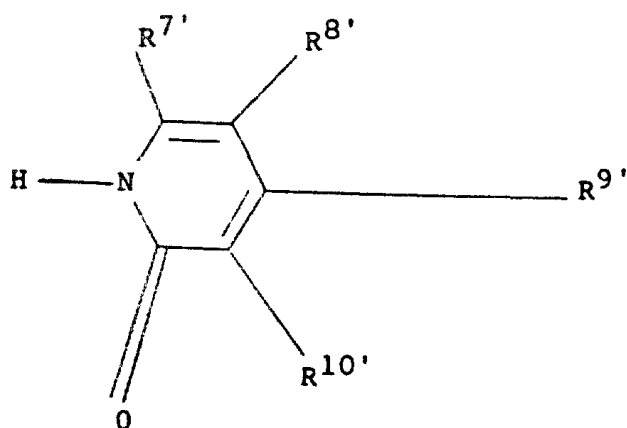
化合物	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	R ⁸	R ⁹	R ¹⁰
29	Cl	H	CF ₃	H	Cl	O	H	-CN	CF ₃	H
30	Br	H	CF ₃	H	Br	O	H	CN	CF ₃	H
31	Cl	H	CF ₃	H	Cl	O	H	NO ₂	CF ₃	H
32	Cl	H	CF ₃	H	Cl	O	H	CH ₂ OH	CF ₃	H
33	Cl	H	CF ₃	H	Cl	O	H	CH ₂ Cl	CF ₃	H
34	Cl	H	CF ₃	H	Cl	O	H	-C≡CH	CF ₃	H
35	Cl	H	CF ₃	H	Cl	O	H	-CHF ₂	CF ₃	H
36	Cl	H	CF ₃	H	Cl	O	H	-CHCl ₂	CF ₃	H
37	Cl	H	CF ₃	H	Cl	O	H	CH=CHON	CF ₃	H
38	Cl	H	NH ₂	H	Cl	O	H	H	CF ₃	H
39	Cl	H	Cl	H	Cl	O	H	H	CF ₃	H
40	Cl	H	CH ₂ F	H	Cl	O	H	H	CF ₃	H
41	Cl	H	(CH ₃) ₂ CF	H	Cl	O	H	H	CF ₃	H

要制备式 (I) 化合物, 可使式 (II) 化合物与式 (III) 化合物反应:



(II)

式中 $R^{1'}$, $R^{2'}$, $R^{3'}$, $R^{4'}$ 和 $R^{5'}$ 分别相当于前面限定的 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 和 R^5 或它们的前体, R^{13} 是一离去基团如卤素,



(III)

式中 $R^{7'}$, $R^{8'}$, $R^{9'}$ 和 $R^{10'}$ 分别相当于前面限定的 R^7 , R^8 , R^9 和 R^{10} 或它们的前体, 然后, 如果需要, 再进行一步或多步的下述反应:

(i) 分别将 $R^{1'}$, $R^{2'}$, $R^{3'}$, $R^{4'}$, $R^{5'}$, $R^{7'}$, $R^{8'}$, $R^{9'}$, $R^{10'}$ 转变成 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^7 , R^8 , R^9 或 R^{10} ;

或者

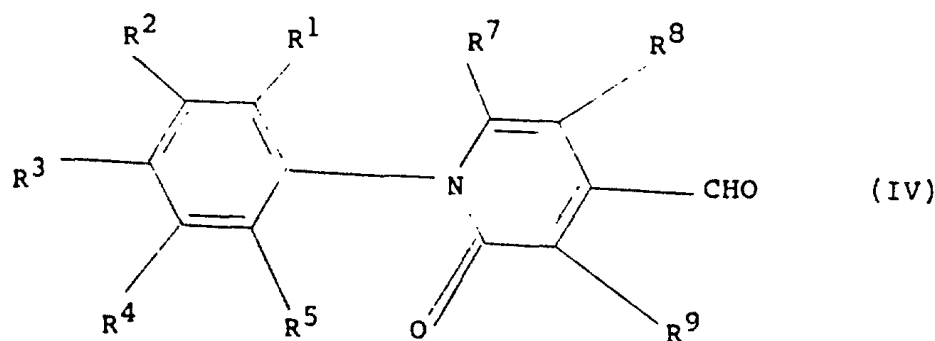
(ii) 将羰基转变成 $=S$ 。

在溶剂和碱的存在下进行该反应是适宜的。所用的碱例如可以是碱金属氢化物，碱金属醇盐或碱金属碳酸盐，所用溶剂可以是烃类溶剂，如石油醚，醇或非质子传递极性溶剂，如二甲基甲酰胺或二甲基乙酰胺。适宜的卤素基团 R^{13} 包括氟，氯，溴或碘，如果需要，可以加入一种适当的催化剂，如冠醚或铜，要根据 R^{13} 的具体性质而定。制备该化合物的方法的进一步细节可从后面给出的实施例中找到。

进行上面的选择步骤 (ii) 可使式中 R^6 是氧的式 (I) 化合物与一硫化剂（如五硫化磷）反应。该反应适宜在有机溶剂（如吡啶）中和在 50° 至 150°C 的温度下进行。

这里所用“前体”一词是指可以通过标准的化学方法转变为化学基团 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^7 , R^8 , R^9 或 R^{10} 的基团。一种特别有用的该类前体是甲酰基作为 $R^{8'}$ 或 $R^{9'}$ 。该基团可以被转变为各种肟，可被取代的烷基，可被取代的链烯基，可被取代的炔基，和氰基 R^8 ，后面对此有说明。

例如要制备式 (I) 化合物，其中 R^9 是可被取代的链烯基，可使式 (IV) 的化合物在通常的维悌希 (Wittig) 反应条件下，在锌和三苯膦存在下，与一适当取代的链烷烃反应，



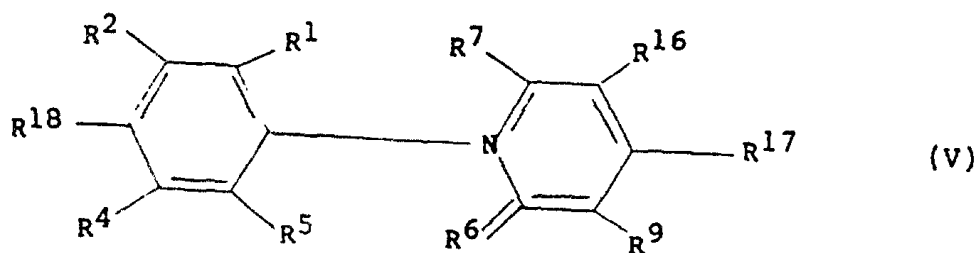
式中 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^7 , R^8 和 R^9 的定义同前。

另外一种有用的该类前体是硝基，特别是作为 $R^{3'}$ ，它可以转变为氨基，后面将有说明。

还有一种有用的前体基团，特别是对于 $R^{3'}$ 为乙酯基。这一基团很易通过标准方法，例如还原或用格利亚反应，转变为各种羟烷基，如羟甲基或 1-甲基-1-羟基乙基。该羟烷基可直接例如通过卤化反应，转变为本发明的化合物，或者将它们转变为第二前体，如上述的甲酰基。

后面通过实例说明用这些前体进行的反应。

式 (V) 的中间体是新化合物，因而也是本发明的一个方面，



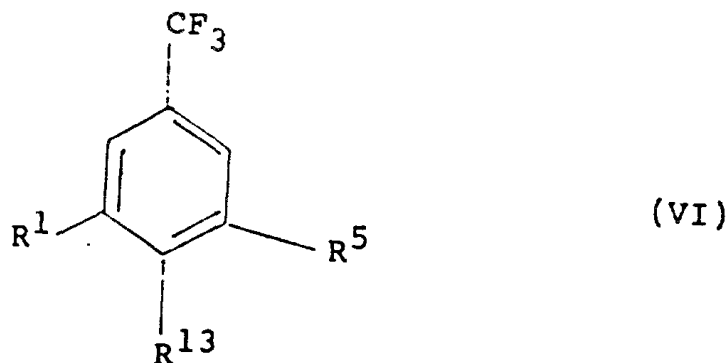
式中 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^7 和 R^9 的意义同式 (I) 中的规定, R^{16} 和 R^{17} 分别选自 R^8 和 R^9 或为甲酰基, R^{18} 是前面限定的 R^3 , 硝基或 C_1 - C_6 烷氧羰基或被羟基取代的低级烷基, 但须 R^{16} , R^{17} 和 R^{18} 中至少有一个不满足三者分别是 R^8 , R^9 或 R^3 的关系。

如果需要, 可用通常的方法将式 (I) 化合物转变为具有不同取代基 R 的其它的式 (I) 化合物。例如, 当 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 或 R^5 之一是氟时, 可使之与一适当的具有式 $R^{14}O^-$ (其中 R^{14} 是低级烷基) 的烷氧基阴离子反应而转变为烷氧基。在 0 至 100 °C, 最好在室温下, 使金属钠溶解在式 $R^{14}OH$ 的醇中可制得 $R^{14}O^-$ 阴离子。

式 (II) 化合物是已知化合物, 或者可以用通常方法由已知化合物制得。但是式中 R^3 是三氟甲基以及 R^2 或 R^4 是可被卤素取代的低

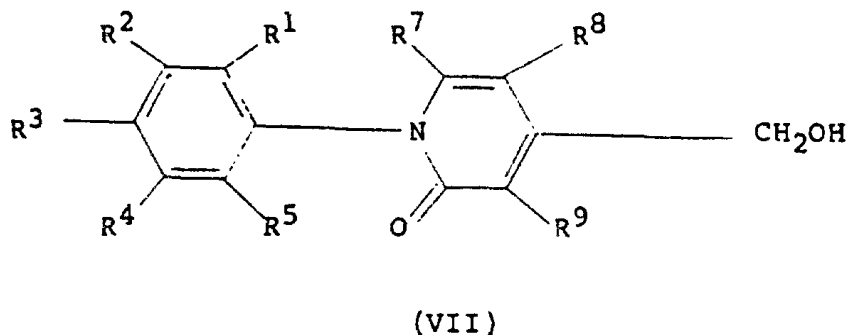
级烷基的式 (II) 化合物却是新的, 因此构成本发明的一部分。

要制备这些化合物, 可使式 (VI) 的化合物在碱 (如正丁基锂) 存在下与式 $R^{15}-R^{16}$ 代表的化合物反应, R^{15} 是低级烷基, R^{16} 是卤素 (如碘),



式中 R^1 , R^5 和 R^{13} 的意义同前。

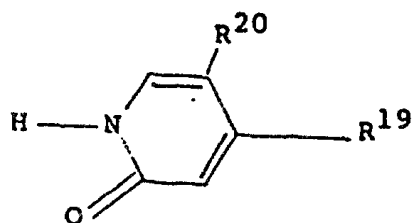
将式 (VII) 的化合物氧化可制得式 (IV) 的化合物,



式中 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^7 , R^8 和 R^9 的意义同前。最好用氧化剂例如通过 Swern 反应方法进行氧化反应。该反应最好在有机溶剂 (如二氯甲烷) 中, 在碱存在下进行, 而且最好在低温下进行, 如 -100°C 至 0°C 。

用还原剂如硼氢化锂还原式 (I) 化合物 (其中 R^9 是 CO_2R^{12}) 可制得式 (VII) 化合物。该反应最好在惰性有机溶剂如四氢呋喃中和在 0 至 150°C 温度下进行。

某些式(II)化合物也是新的,因此它们也构成本发明的一部分。
所以本发明进一步提供了式(IIA)的化合物:



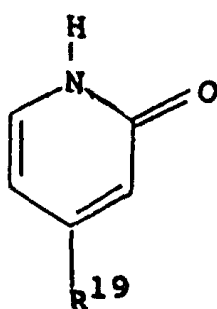
(IIIA)

其中 R^{19} 是三卤甲基, R^{20} 是前已限定的亲电子基团 $R^{8'}$ 。

R^{19} 的具体实例包括三氟甲基。

R^{20} 的具体实例包括硝基,可被卤素取代的低级硫代烷氧基如三氟甲硫基,甲酰基,和低级烷基如甲基或可被卤素取代的丁基。

R^{20} 是一个除硝基以外的亲电子基团的式(IIA)化合物可以由式(VII)化合物与一种碱和化合物 $R^{20} - R^{21}$ (R^{21} 是一个离去基团如卤素)反应制得,



(VIII)

其中 R^{19} 定义同前。后面给出这种反应的实例。

该反应中所用的碱最好是先用氢氧化钠然后用特丁基锂配合作用。用2当量的碱较合适。反应最好在惰性有机溶剂如四氢呋喃中进行。

其中 R^{1a} 是硝基的式 (III A) 化合物可以通过在标准条件下使式 (VIII) 的化合物发生硝化作用而制得。

其它的式 (III) 化合物和式 (VIII) 化合物 或为已知物，或者可通过通常方法由已知化合物制得。

式 (I) 化合物可用于杀灭和控制有害昆虫的危害，也可用于其它无脊椎害虫，例如蜚蠊类害虫。可用本发明化合物杀灭和控制的昆虫类和蜚蠊类害虫包括那些与农业（包括用于生产食品和纤维制品的谷物的种植，园艺和畜牧业），林业，植物产品（如水果，粮食和木材）的贮存有关的害虫，也包括那些与人类和动物的疾病传播有关的害虫。

为了将该化合物施用于害虫所在区域，通常将它们加工成组合物，其中除杀虫活性组分或式 (I) 的组分以外，还有适宜的情性稀释剂或载体材料，和/或表面活性剂。该组合物还可以包括其它的杀虫物质，例如其它的杀虫剂或杀螨剂，或一种杀真菌剂，或者还可以包括一种杀虫增效剂，例如十二烷基咪唑、丙基增效散，或胡椒基丁醚。

组合物可为干粉剂，其中活性组分与固体稀释剂或载体如高岭土，膨润土，硅藻土，或滑石粉混合，也可为颗粒剂，其中活性组分吸收在多孔颗粒材料如浮石中。

此外，混合物也可用作浸剂或喷雾剂的液体制剂，这一般是活性组分的水分散剂或乳剂，其中有一种或多种已知的润湿剂、分散剂或乳化剂（表面活性剂）。

润湿剂、分散剂和乳化剂可以是阳离子，阴离子或非离子型的。合适的阳离子型包括例如季铵化合物，例如十六烷基三甲基溴化铵。合适的阴离子型包括例如皂类，硫酸脂肪单酯盐类，例如十二烷基硫

酸钠，磺化芳香化合物的盐类，例如十二烷基苯磺酸钠，钠、钙或铵的木素磺酸盐类，或丁基萘磺酸盐类，以及二异丙基 - 和三异丙基 - 萘磺酸钠的混合物。合适的非离子型试剂包括，例如，环氧乙烷与脂肪醇（如油醇或十六醇），或与烷基酚（如辛基酚，壬基酚和辛基甲酚）的缩合产物。其它的非离子型试剂有由长链脂肪酸和己糖醇酐生成的部分酯类，上述部分酯类与环氧乙烷的缩合产物，以及卵磷脂。

要制备这些组合物，可将活性组分溶解在适当的溶剂中，例如酮类溶剂如双丙酮醇，或芳香类溶剂如三甲苯，将如此得到的混合物加到可以含有一种或多种已知的润湿剂、分散剂或乳化剂的水中。

其它的适当的有机溶剂有二甲基甲酰胺，二氯乙烷，异丙醇，丙二醇，和其它的二醇类，双丙酮醇，甲苯，煤油，轻油，甲基萘，二甲苯，和三氯乙烯，N - 甲基 - 2 - 吡咯烷酮和四氢糠醇（THFA）。

以水分散剂或乳剂形式使用的组合物一般是以其浓集物形式提供的，其中含有较高比率的活性成分，上述浓集物施用前用水稀释。这些浓集物常常要静置存放很长时间，存放后用水稀释时，仍能形成长时间保持均匀的含水制剂，以便可用普通喷雾设备施药。这些浓集物可以含有 10—85%（重量）的活性成分。当将其稀释成含水制剂时，含水制剂中可根据使用目的而含有不同量的活性成分。当用于农业或园艺方面时，含水制剂中含有 0.0001% 至 0.1%（重量）活性成分（大约相当于 5 至 2000 克/公顷）是特别有用的。

在使用中，通过任何一种已知的施用杀虫组合物的方法，例如喷粉或喷雾，可将该组合物施用于害虫、害虫所在区域、害虫栖息地或易受害虫侵害的生长着的植物上。

本发明化合物可作为唯一活性成分存在于组合物中或者将它们与

一种或多种其它活性成分 如杀虫剂 、杀虫增效剂、除草剂、杀真菌剂或适当的植物生长调节剂混合使用。

可与本发明化合物混合使用的其它适宜活性成分可以是扩展本发明化合物的活性范围或增加它们在害虫区域的持久性的化合物。例如通过增加生效速度、改善击倒作用或克服抗性作用，这些化合物可以增强本发明化合物的活性或者补充活性。此外，这种多组分混合物可帮助克服或防止害虫对个别组分的抗性的发展。

混合物中所包括的具体的杀虫剂、除草剂或杀真菌剂要根据其具体用途和所需的补充作用的类型而定。合适的杀虫剂的实例包括下述几类：

- a) 拟除虫菊酯类如二氯苯醚菊酯，esfenvalerate，溴氰菊酯，Cyhalothrin特别是Cyhalothrin，biphenethrin，fenpropathrin，Cyfluthrin，tefluthrin，鱼安拟除虫菊酯类如ethofenprox，天然除虫菊酯，四甲菊酯，右旋反丙烯菊酯，fenfluthrin，prallethrin和(E)-(1R, 3S)-2,2-二甲基-3-(2-氧代硫杂五环-3-亚基甲基)环丙烷羧酸5-苄基呋喃-3-基甲基酯；
- b) 有机磷酸酯类如profenofos，sulprofos，甲基一六0五，谷硫磷，异吸硫磷II，heptenophos，甲基乙拌磷，克线磷，久效磷，profenophos，三唑硫磷，甲胺磷，乐果，磷胺，马拉硫磷，氯蜚硫磷，伏杀硫磷，砒线磷，地虫硫磷，三九一一，phoxim，pyrimiphos-methyl，杀螟松或地亚农；
- c) 氨基甲酸酯类（包括芳基氨基甲酸酯类）如灭定威，cloetho

carb, 呋喃丹, 乙硫甲威, 丁醛肟威, thiofurox, carbosulfan, beniocarb, fenobucarb, 残杀威或草肟威;

- d) 苯甲酰脲类如 triflumeron, 或 chlorofluazuron;
- e) 有机锡化合物如三环锡, 螨完锡, 三唑环锡;
- f) 大环内酯如 avermectins 或 milbemyins, 例如 avamectin, avermectin, 和 milbemycin;
- g) 激素类如 pheromones;
- h) 有机氯化物如六六六, DDT, 氯丹或狄氏剂;
- i) 脘类如杀虫脘基或胺三氮脘。

除了上述几类主要的化学杀虫剂之外, 为了使混合物具有所需的用途, 也可以在其中混入合适的具有所需功效的其它杀虫剂。例如用于具体作物的选择性杀虫剂, 如用于稻类的专治天牛的杀虫剂如巴丹或 buprofezin。此外, 组合物中也可以包括专门用于防治具体昆虫种类/阶段的杀虫剂, 例如杀卵幼虫剂如 chofentezine, flubenzimine, hexythiazox 和三氯杀螨砒, moltilicides 如三氯杀螨醇, 克螨特, 杀螨剂如溴螨酯, 乐杀螨, 或生长调节剂如 hydramethylnon, cyromazin, 甲氧保幼素, chlorofluazuron 和伏虫脲。

用在组合物中的合适的杀虫增效剂的实例包括胡椒丁醚, sesamax, 和十二烷基咪唑。

组合物中包括的合适的除草剂、杀真菌剂和植物生长调节剂要根据所要达到的目的和所需要的效果确定。

所包括的稻类选择性除草剂的一个实例是敌稗, 用于棉花的植物

生长调节剂的一个实例是“Pix”，用于稻类的杀真菌剂的实例包括灭瘟剂如灭瘟素。

确定组合物中本发明化合物与其它活性成分的比率所依据的多种因素包括用药目的，所要求的效果等等。

但是一般来说，组合物中的其它活性成分的施用比率与通常使用的相同，或者当发生增效作用时采用稍低的比率。

已经表明，式(I)化合物及其组合物对于各种昆虫和其它无脊椎害虫具有活性，对于防治有害公众健康的昆虫如苍蝇和蟑螂特别有用。某些式(I)化合物及其组合物可用于防治稻类作物的害虫，如rice hoppers（稻田飞虱类）。这些物质对于对有机磷酸酯和拟除虫菊酯有抗性的害虫种类如家蝇也具有活性。它们在杀灭敏感的和有抗性的害虫在成虫、幼体和生长中间阶段时也是有效的。这些物质可以通过皮肤表面、口服或非肠道的方式向病害的寄主动物给药。这些化合物也具有杀线虫活性。

下述实例从各个方面阐述本发明。在制备例和实施例1中，通常用核磁共振谱和红外光谱对产品进行鉴定并说明其特征。凡是对产品进行明确命名时，它的光谱特征和指定的结构是一致的。

实施例1

本例说明了4-乙氧羰基-1-(2,6-二氯-4-三氟甲基-苯基)-2-吡啶酮（表I化合物1）的制备方法。

在用氮气吹过的干燥烧瓶中用乙醚洗涤氢氧化钠（在矿物油中50%的分散液10.7克，0.23摩尔）。加入110毫升二甲基甲酰胺，在室温下轻搅混合物，同时分批加入4-乙氧羰基-2-吡啶酮（35.1克，0.21摩尔），用另外20毫升二甲基甲酰胺轻轻洗入

该烧瓶。

15 分钟后，当不再有气体逸出时，加入 3,5-二氯-4-氟-三氟甲苯（100 克，0.43 摩尔），使反应在 90℃ 进行 3 至 5 小时，然后使之在室温下静置 16 小时。

加入几滴乙醇，将混合物搅拌 5 分钟，然后倒入 1000 毫升水中并用乙酸乙酯提取。将提取液用水彻底洗涤后，用硫酸镁干燥并真空蒸发。残余物经乙酸乙酯/石油醚混合物洗涤后，得到所需要的化合物（30 克），可从乙酸乙酯和石油醚的混合物中使其再结晶而进一步提纯，得到白色晶体（熔点 135.7—137.3℃）； δ （d₆-丙酮）8.0（2H, s），7.6（1H, d），7.2（1H, d），6.8（1H, dd），4.4（2H, q），1.4（3H, t）。

实施例 2

本例说明了 4-(2,2-二溴乙烯基)-1-(2,6-二氯-4-三氟甲基-苯基)-2-吡啶酮（化合物 2）的制备方法。

往硼氢化锂（0.32 克，14.5 毫摩尔）与四氢呋喃（10 毫升）形成的悬浮液中加入 4-乙氧羰基-1-(2,6-二氯-4-三氟甲基-苯基)-2-吡啶酮（化合物 1，10 克，26 毫摩尔）和四氢呋喃（30 毫升）形成的溶液。将混合物回流加热 2 小时，使之冷至室温，真空下除去溶剂。将残余物和水及乙酸乙酯一起摇动，分层。用乙酸乙酯提取水层。合并有机层，先后用水和盐水洗涤，用硫酸镁干燥，真空蒸发，得 4-羟甲基-1-(2,6-二氯-4-三氟甲基-苯基)-2-吡啶酮，为棕色胶状物（9.2 克）（化合物 13）。

该物质不须进一步纯化，溶于二氯甲烷（30 毫升）中用于下一步反应。

在氮气保护下将干燥烧瓶中的草酰氯 (3 毫升, 32.5 毫摩尔) 与二氯甲烷 (7 5 毫升) 形成的溶液充分搅拌并冷至 -60°C 。

迅速加入二甲亚砜 (5 毫升, 6 5 毫摩尔) 的二氯甲烷溶液, 保持反应温度低于 -50°C 。两分钟后, 用 5 分钟时间加入醇 (13) 的二氯甲烷溶液, 在 -50 至 -60°C 搅拌反应混合物 1 5 分钟。然后加三乙胺 (3 5 毫升, 0.25 摩尔), 再过 5 分钟后移去冷浴, 使反应混合物升温至室温。将反应混合物倒入水中, 分层后用二氯甲烷提取水层。将有机层合并后依次用盐水 1 % 盐酸, 5 % 碳酸钠和水洗涤, 用硫酸镁干燥。

真空蒸除溶剂, 残余物用硅胶层析, 用 4 0 % 乙醚的石油醚溶液作洗脱液, 得到 1 - (2, 6 - 二氯 - 4 - 三氯甲基苯基) - 4 - 甲酰基 - 2 - 吡啶酮白色固体 (5.1 克, 熔点 $114.8-116.7^{\circ}\text{C}$); δ (d_6 - 丙酮) 10.05 (1H, s), 8.1 (2H, s), 7.7 (1H, d), 7.2 (1H, s), 6.75 (1H, d)。将四溴化碳 (1.97 克, 6 毫摩尔), 三苯基膦 (1.56 克, 6 毫摩尔) 和锌粉 (0.39 克, 6 毫摩尔) 在二氯甲烷 (2 0 毫升) 中混合并搅拌两分钟, 继续搅拌并往其中一次加入该醛 (1 克, 3 毫摩尔)。将反应混合物加热回流一小时, 冷至室温, 倒入水中。将有机层先后用水、盐水洗涤, 用硫酸镁干燥。

真空蒸发后得棕色残余物, 用乙醚处理后过滤, 滤液用硅胶柱层析纯化, 用 1 : 1 的乙醚 : 石油醚作洗脱剂, 得所需化合物 (700 毫克, 熔点 $149.6-150.6^{\circ}\text{C}$); δ (d_6 丙酮) 8.05 (2H, s), 7.65 (1H, s), 7.55 (1H, s), 6.8 (1H, m) 6.7 (1H, dd)。

实施例 3

本例说明了 4 - 三氟甲基 - 1 - (4 - 三氟甲基苯基) - 2 - 吡啶酮 (化合物 3) 的制备方法。

将 4 - 三氟甲基 - 2 - 吡啶酮 (500 毫克, 3 毫摩尔), 4 - 碘代三氟甲苯 (2.5 毫升), 碳酸钾 (500 毫克, 3.6 毫摩尔), 铜粉 (10 毫克, 0.16 毫摩尔) 和二甲基甲酰胺 (2 毫升) 的混合物充分搅拌, 在氮气氛下加热回流 24 小时。

将反应混合物倒入饱和氯化铵水溶液中并用乙酸乙酯提取。有机层经水洗涤后, 用硫酸镁干燥并真空蒸发得一浅棕色残余物, 再经硅胶层析纯化, 用 35 : 65 的乙醚/石油醚混合物洗脱, 然后从石油醚 (沸点范围 60—80℃) 中结晶, 得所需化合物 (250 毫克, 熔点 104.5—105℃); δ (CDCl₃) 7.8 (2H, d), 7.52 (2H, d), 7.44 (1H, dd), 6.95 (1H, s), 6.41 (1H, dd)。

实施例 4

本例说明 3, 5 - 二氯 - 4 - 氟 - 2 - 甲基三氟甲苯的制备方法。

在氮气氛下, 将丁基锂 (20 毫升 1.5 M 的己烷溶液, 30 毫摩尔) 滴加到在干燥烧瓶中充分搅拌并冷至 -78℃ 的 3, 5 - 二氯 - 4 - 氟三氟甲苯 (7 克, 30 毫摩尔) 与四氢呋喃 (100 毫升) 形成的溶液中。将所得红色溶液在 -78℃ 搅拌 2 小时, 然后滴加甲基碘 (12 克, 90 毫摩尔)。将反应混合物在 -78℃ 再搅拌 2.5 小时, 小心加入水 (50 毫升) 使之在 -78℃ 停止反应, 令其升至室温。将混合物倒入水 (350 毫升) 中并用乙醚 (2 × 300 毫升) 提取。用水充分洗涤有机层, 用硫酸镁干燥, 真空蒸去溶剂。将所得

液体在Kugelrohr装置中蒸馏，得所需化合物(3.7克，熔点 $70^{\circ}\text{C}/20$ 毫米汞柱)； $\delta(\text{CDCl}_3)$ 7.6 (1H, d), 2.5 (3H, s)。

实施例5

通过实施例4叙述的方法，用乙基碘代替甲基碘，制得3,5-二氯-2-乙基-4-氟三氟甲苯。

实施例6

通过实施例1叙述的方法，由适当的式(I)化合物(Hal表示氟)和式(II)化合物制得下述化合物。

(i) 1-(2,6-二氯-4-三氟甲基-3-甲基苯基)-4-三氟甲基-2-吡啶酮(化合物4,表I)，只是反应要在 80°C 加热16小时。该化合物的熔点 $168-169^{\circ}\text{C}$ ； $\delta(\text{d}_6\text{-丙酮})$ 8.0 (1H, s), 7.8 (1H, dm), 7.0 (1H, m), 6.7 (1H, dd), 2.9 (3H, m)。

(ii) 1-(2,6-二氯-3-乙基-4-三氟甲基苯基)-4-三氟甲基-2-吡啶酮(化合物5,表I)，只是反应要在 90°C 加热16小时。该化合物的熔点 $145-146^{\circ}\text{C}$ ； $\delta(\text{d}_6\text{-丙酮})$ 8.0 (1H, s), 7.8 (1H, dm), 7.0 (1H, m), 6.7 (1H, dd), 3.0 (2H, q), 1.24 (2H, t)。

(iii) 1-(2,3,5,6-四氟-4-三氟甲基苯基)-4-三氟甲基-2-吡啶酮(化合物7,表I)，只是反应要在 60°C 加热5小时。化合物的熔点 $102.6-103.3^{\circ}\text{C}$ ； $\delta(\text{d}_6\text{-丙酮})$ 8.05 (1H, d), 7.15 (1H, m), 6.05 (1H, dd)。

(iv) 1-(2,3,4,5,6-五氟苯基)-4-三氟甲基-2-

吡啶酮(化合物8,表I),只是反应要在60℃加热5小时。化合物的 δ (d_6 -丙酮)7.95(1H, dm), 7.0(1H, m), 6.65(1H, dd)。

(v) 1-(2,6-二氟-4-三氟甲基苯基)-4-特丁基-2-吡啶酮(化合物11,表I),只是反应要在50℃加热3小时。化合物的熔点152.7—153.0℃; δ (d_6 丙酮/ CD_3CN)7.6(2H, d), 7.3(1H, d), 6.5(2H, m), 1.3(9H, s)。

实施例7

本例说明1-(2,5,6-三氟-3-甲氧基-4-三氟甲基苯基)-4-三氟甲基-2-吡啶酮(化合物6,表I)的制备方法。

将金属钠(20毫克,0.87毫摩尔)加入到甲醇(10毫升)中制成溶液,往其中加入1-(2,3,5,6-四氟-4-三氟甲基苯基)-4-三氟甲基-2-吡啶酮(化合物7,300毫克,0.79毫摩尔)。将混合物在室温搅拌5小时后,真空蒸去甲醇,将残余物溶在乙酸乙酯中,用水洗涤,硫酸镁干燥,真空蒸发得黄色油状物。将此油用硅胶层析纯化,用20%的乙醚/石油醚混合物洗脱,得所需化合物(140毫克); δ (d_6 -丙酮)7.9(1H, d), 7.0(1H, m), 6.62(1H, dd), 4.08(3H, d)。

实施例8

通过实施例7叙述的方法,由适当的式(I)化合物制得下述化合物:

(i) 1-(2-氟-6-甲氧基-4-三氟甲基苯基)-2-吡啶酮(化合物9,表I),只是反应要在20℃搅拌3小时,并在50℃再搅拌3小时。化合物的熔点140.0—140.7℃, δ (d_6 -

丙酮) 7.9 (1H, d), 7.50 (1H, s), 7.45 (1H, d),
7.00 (1H, m), 6.68 (1H, dd), 4.15 (3H, s)。

(ii) 1 - (2 - 氯 - 6 - 甲基 - 4 - 三氟甲基 - 苯基) - 4 - 三氟甲基 - 2 - 吡啶酮 (化合物 10, 表 I), 只是反应要在回流下加热 8 小时, 化合物的熔点 146.6—147.1 °C; δ (d_6 - 丙酮) 7.93 (1H, d), 7.75 (1H, d), 7.6 (1H, s), 7.59 (1H, s), 6.60 (1H, dd), 4.00 (3H, s)。

实施例 9

本例说明 1 - (2, 6 - 二氯 - 4 - 三氟甲基苯基) - 4 - 二氟甲基 - 2 - 吡啶酮 (化合物 12, 表 I) 的制备方法。

用氮气吹一干燥烧瓶, 在其中装入按实施例 2 制备的 1 - (2, 6 - 二氯 - 4 - 三氟甲基苯基) - 4 - 甲酰基 - 2 - 吡啶酮 (530 毫克, 1.57 毫摩尔)。将烧瓶用冰浴冷至 0 °C, 慢慢滴入二乙基氨基三氟化硫 (DAST) (0.19 毫升, 1.57 毫摩尔)。移去冷浴, 将反应混合物在室温搅拌 2 小时, 然后慢慢倒入饱和碳酸氢钠水溶液中。

用乙酸乙酯提取该含水混合物, 用水洗涤有机层, 用硫酸镁干燥并真空蒸发, 得黑色胶状物, 用硅胶层析, 用 20% 乙醚/石油醚作洗脱剂, 得所需化合物 (236 毫克, 熔点 136.5—137.2 °C); δ (d_6 - 丙酮) 8.1 (2H, s), 7.7 (1H, d), 6.9 (1H, t), 6.8 (1H, m), 6.6 (1H, dd)。

实施例 10

本例说明表 I 中化合物 17 的制备方法。

A 步

将 5 - 溴 - 4 - 三氟甲基 - 2 - 吡啶酮 (25 克) 分批加入到氢

化钠（在矿物油中的50%悬浮液5.5克）在四氢呋喃（250毫升）中形成的悬浮液中，于是有氢气逸出。将反应混合物冷至 -78°C ，往其中加入特丁基锂的2.6 M戊烷溶液（90毫升），同时保持温度低于 -55°C 。再往其中加入干燥二甲基甲酰胺（40毫升）在四氢呋喃（150毫升）中的 -78°C 的溶液，形成一个深灰/红紫色混合物。加入少量的氯化铵溶液（约5毫升），使混合物升至室温。将所得的黄色溶液在氯化铵（50毫升）和乙酸乙酯之间分配，弃去乙酸乙酯提取液。水层用浓盐酸酸化至pH 6，并用乙酸乙酯提取，提取液按上述方法洗涤干燥。减压除去乙酸乙酯，所得棕色固体从乙酸乙酯中再结晶，得5-甲酰基-4-三氟甲基-2-吡啶酮（13.3克）。

该化合物与例1中叙述的3,5-二氯-4-氟三氟甲苯反应得化合物A，已发现它是1-(2,6-二氯-4-三氟甲基苯基)-5-甲酰基-4-三氟甲基-2-吡啶酮。熔点 $186.9-188.1^{\circ}\text{C}$

NMR δ (CDCl_3) 9.95(1H, q); 8.0(1H, d); 7.8(2H, s); 7.05(1H, s)。

B步

将上面制得的化合物A（97毫克）溶于乙醇（3毫升）中，加入水（1毫升）和2 M NaOH溶液（2毫升）。向该混合物中加入过量的水溶液形式的O-乙基盐酸羟胺，在室温下边搅拌边加入氢氧化钾颗粒，将所得溶液的pH调到8—9。将反应混合物加热回流2小时，然后倒入水中，用乙醚提取、硫酸镁干燥并减压浓缩。产品经柱层析纯化，用30%乙醚/石油醚洗脱，得化合物17的白色固体

(87 毫克)。

NMR δ (CDCl₃) 8.55 (s, 1H); 8.10 (s, 1H); 7.79 (s, 2H);
7.35 (s, 1H); 7.10 (m, 1H); 7.06 (s, 1h);
4.1-4.3 (m, 2H); 1.3-1.4 (m, 3H).

实施例 11

按照类似于实施例 10 所叙述的方法制得下述化合物。

化合物 18	NMR δ (CDCl ₃)	8.52 (1H, s); 7.72 (2H, s); 7.40 (1H, m); 7.28 (5H, s); 7.10 (1H, s); 5.10 (2H, s).
化合物 19	NMR δ (CDCl ₃)	8.24 (2H, d); 8.2 (1H, s); 7.79 (2H, s); 7.71 (1H, s); 7.5 (2H, d); 7.07 (1H, s); 5.24 (2H, s).
化合物 20	NMR δ (CDCl ₃)	8.48 (1H, s); 8.10 (1H, m); 7.88 (2H, s); 7.80 (2H, s); 7.76 (1H, s); 7.30 (1H, m); 7.05 (1H, s); 3.98 (3H, s); 3.92 (3H, s).
化合物21	NMR δ (CDCl ₃)	8.46 (1H, s); 7.9 (1H, s); 7.8 (2H, s); 7.30 (2H, dd); 7.15 (2H, dd); 7.11 (1H, s); 7.05 (1H, dt).
化合物 22	NMR δ (CDCl ₃)	8.08 (1H, s); 7.81 (2H, s); 7.69 (1H, s); 7.06 (1H, s); 1.31 (9H, s).
化合物 23	NMR δ (CDCl ₃)	8.15 (1H, s); 7.79 (2H, s); 7.72 (1H, s); 7.06 (1H, s); 6.00 (1H, ddt); 5.29 (1H, dd); 5.23 (1H, dd); 4.63 (2H, d).
化合物 24	NMR δ (CDCl ₃)	8.10 (1H, s); 7.80 (2H, s); 7.71 (1H, s); 7.05 (1H, s); 5.21 (2H, s).

例 12

这个例子是阐明表 I 中化合物 15 的制备方法。

将 5 - 溴 - 4 - 三氟甲基 - 2 - 吡啶酮 (1 克) 的四氢呋喃 (10 毫升) 溶液加入氢化钠 (0.22 克 50% 的矿物油悬浮液) 的四氢呋喃 (10 毫升) 悬浮液中, 然后释放氢气。将混合物冷却到 -7.5°C , 滴加 7.7M 的特丁基锂的戊烷溶液 (5.35 毫升), 并保持温度低于 -6.0°C 。CF₃SCl 气体在 -7.8°C 下冷凝到烧瓶里, 然后通过套管蒸馏到反应瓶中。经过轻微的放热反应, 产生红色溶液。加几滴氯化铵溶液以猝灭反应。然后让反应混合物的温度升到室温, 再使它分配于氯化铵水溶液和乙酸乙酯两相中。有机相经盐水洗涤后, 用硫酸镁干燥, 再减压除去乙酸乙酯。残留的橙色结晶在乙酸乙酯中重结晶。将结晶产品通过“例 1”中描述的方法与 3,5-二氯-4-氟三氟甲苯反应, 制得化合物 15 的白色结晶。

核磁共振 δ (CDCl₃) 7.8 (2H, s); 7.6 (1H, s); 7.1 (1H, s)。

例 13

这个例子是阐明表 I 中化合物 25 的制备方法。

将 5 - 溴 - 4 - 三氟甲基 - 2 - 吡啶酮 (1.7 克) 的四氢呋喃 (30 毫升) 溶液慢慢地加入到氢化钠 (0.37 克的 50% 的矿物油悬浮液) 的四氢呋喃悬浮液中, 并将体系冷却到 -8.5°C 。维持温度低于 -8.0°C , 加入 1.56 M 的特丁基锂的戊烷溶液 (9.9 毫升)。然后将碘代甲烷 (5 当量) 加到混合物中, 发生放热反应, 使温度升到 -3.0°C 。搅拌 10 分钟后, 在 -5.0°C 下向混合物中加水, 并用盐酸将 pH 值调到 4。将反应产物用三氯甲烷自水中萃出, 经盐水洗

涤后，加硫酸镁干燥。减压蒸去三氯甲烷，残留的固体用乙酸乙酯和石油醚重结晶。将产物（780毫克）按“例1”中描述的方法同3,5-二氯-4-氟三氟甲苯反应，即得化合物25。

核磁共振， δ (CDCl_3) 7.8 (2H, s); 7.05 (1H, s);
6.9 (1H, s); 2.1 (3H, t)。

在“例13”里，分别以 ICN 、正丁基溴和 $\text{CH}_3\text{S}-\text{SCH}_3$ 代替碘代甲烷，用类似制备化合物25的方法，制得了化合物14、16和28。

化合物 14 M.P. 134.6-135.7°C
NMR δ (丙酮) 8.3 (1H, s); 8.1 (2H, s); 7.1 (1H, s)。

化合物 16 NMR δ (CDCl_3) 7.8 (2H, s); 7.0 (1H, s);
6.9 (1H, s); 2.55 (2H, m); 1.5 (4H, m); 0.95 (3H, m)。

化合物 24 M.P. 115.0-116.4°C.
NMR δ (丙酮) 8.1 (2H, m); 8.05 (1H, m); 7.05 (1H, m); 2.4 (3H, s)。

例 14

这个例子阐明了表 I 中化合物 26 的制备方法。

将按“例12”描述的方法制得的化合物15（100毫克）溶于干燥的二氯甲烷（2毫升）中，分次加入43毫克的间氯过苯甲酸，然后将混合物加热回流4小时。再将混合物通过硅胶柱，用10%乙醚的石油醚溶液进行淋洗。回收得化合物26的白色固体80毫克。
核磁共振 δ (CDCl_3) 8.05 (1H, s); 7.8 (2H, s); 7.1 (1H, s)。

例 1 5

本例阐述表 I 中化合物 2 7 的制备方法。

将按“例 1 0”步骤 A 所描述的方法制得的化合物 A (0.5 克), 溶于 3 毫升二氯甲烷中, 然后将此溶液加入三苯基膦 (0.65 克)、锌 (0.16 克) 和四氯化碳 (0.38 克) 的二氯甲烷 (2 毫升) 悬浮液中。加热回流 4 小时后, 转移到水中, 并用乙醚萃取。有机相用盐水洗涤, 硫酸镁干燥, 并减压蒸去乙醚。将残留的米色固体通过硅胶柱、用 10% 乙醚的石油醚溶液淋洗, 则回收得 3 4 5 毫克化合物 2 7 的白色固体。

核磁共振 δ (CDCl_3) 7.8 (2H, s); 7.4 (1H, m), 7.1 (1H, m); 6.7 (1H, m)。

例 1 6

本例阐述表 I 中化合物 2 9 的制备方法。

将按“例 1 0”步骤 A 中描述的方法制得的化合物 A (0.5 克) 与盐酸羟胺 (0.095 克)、甲酸钠 (0.095 克) 和 98% 的甲酸 (2 毫升) 混合, 加热回流 4 小时。用乙醚萃取水中混合物, 有机相先后经碳酸氢钠水溶液及盐水洗涤后, 加硫酸镁干燥。减压蒸去乙醚后, 残留的白色固体经柱层析纯化, 淋洗剂是 20% 乙醚的石油醚溶液, 得 130 毫克化合物 2 9 的白色固体。

核磁共振 δ (CDCl_3) 7.8 (2H, s); 7.75 (1H, s); 7.1 (1H, s)。

按“例 1 0”步骤 A 描述的类似方法, 制备了化合物 1 - (2, 6 - 二溴 - 4 - 三氟甲基苯基) - 5 - 甲酰 - 4 - 三氟甲基 - 2 - 吡啶酮 (化合物 B), 但在最后的缩合反应中是用 3, 5 - 二溴 - 4 -

氟三氟甲苯。

按照上述自化合物 A 制备化合物 29 的类似方法，自化合物 B 制备了化合物 30。

核磁共振 δ (CDCl_3) 8.0(2H, s); 7.7(1H, s); 7.1
(1H, s)。

例 17

本例阐述表 I 中化合物 31 的制备方法。

将 4-三氟甲基-2-吡啶酮(20克)溶于100毫升浓硫酸中，加热到35℃。分步加入含有11.1克浓硝酸和10毫升硫酸的酸混合物，并加热到65℃，维持1.5小时。然后，将混合物倒入冰中，滤出白色沉淀。滤液用乙酸乙酯萃取，有机相经盐水洗涤后，加硫酸镁干燥。减压蒸去溶剂，得到褐色油状物。通过硅胶柱，用5%甲醇的二氯甲烷溶液淋洗，得到5-硝基-4-三氟甲基-2-吡啶酮的白色固体。按“例1”中的方法，将它与3,5-二氯-4-氟三氟甲苯反应，则制得化合物31的黄色固体。

熔点: 144.2—144.8℃

核磁共振 δ (CDCl_3) 8.4(1H, s); 7.8(2H, s); 7.15
(1H, s)。

例 18

本例阐明表 I 中化合物 32 的制备方法。

将按“例10”步骤A中描述的方法制得的化合物A(1克)悬浮于甲醇中(10毫升)，加入硼氢化钠(94毫克)，在室温下搅拌反应混合物，直到醛完全被消耗(用TLC检验：展开剂为30%乙醚的石油醚溶液)。

将形成有黄色沉淀的反应混合物加到100毫升盐水中，再用乙酸乙酯萃取。有机相经盐水洗涤，硫酸镁干燥后，减压去溶剂，得到化合物32的白色固体。

核磁共振 δ (CDCl_3): 7.7(2H, s); 7.33(1H, s);
7.04(1H, s); 4.67(2H, s);
2.24(1H, br, s)。

例 19

本例阐述表 I 中化合物33的制备方法。

将化合物32(350毫克)同三苯基膦(250毫克)以及四氯化碳(6毫升)混合。加热回流10小时后，将混合物转移到水中，并用乙醚萃取。有机相经盐水洗涤，硫酸镁干燥后，减压蒸去溶剂。得到的白色固体通过硅胶柱，以20%乙醚的石油醚溶液淋洗，得到200毫克化合物33的白色固体。

核磁共振 δ (CDCl_3) 7.8(2H, s); 7.35(1H, s); 7.1
(1H, s); 4.55(2H, s)。

例 20

本例是阐述表 I 中化合物34的制备过程。

将 $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{CH}_2\text{ClCl}^-$ (0.43克) 悬浮于干燥的四氢呋喃(10毫升)中(冷却到 -78°C)，并分次加叔丁醇钾(0.30克)以制备维悌希试剂。

将化合物A(0.5克)(如“例10”步骤A中描述的那样)溶于5毫升四氢呋喃中，并冷却到 -78°C 。

将维悌希试剂加入已搅拌了半小时的溶液中，并让它升温到室温。然后将混合物加到水中，用乙醚萃取，有机相经盐水洗涤后，加硫酸

镁干燥。减压蒸去溶剂，残留的固体通过硅胶柱，以5%乙醚的石油醚溶液淋洗，分部收集。将产物用沸程为60—80℃的石油醚重结晶，得到化合物34，白色固体。

核磁共振 δ (CDCl₃) 7.8(2H, s); 7.4(1H, s); 3.0(1H, m); 3.2(1H, s)。

例 2 1

本例是阐述表 I 中化合物 35 的制备。

将 DAST (0.17 毫升) 在 0℃ 下加到固体化合物 A (0.5 克) 中，搅拌 1 小时。再加 DAST (1 毫升) 样品，搅拌 2 天。然后用二氯甲烷 (约 3 毫升) 稀释，再转换到碳酸氢钠水溶液中。反应进行很激烈，伴随着产生许多气泡。用二氯甲烷萃取，有机相用盐水洗涤，加硫酸镁干燥，再减压去溶剂。残留物用硅胶柱层析纯化，以 20% 乙醚的石油醚溶液为淋洗剂，则得到化合物 35 的白色固体。

熔点: 132.0—132.8℃。

核磁共振 δ (CDCl₃) 7.8(2H, s); 7.6(1H, s); 7.1(1H, s); 6.7(1H, t)。

例 2 2

本例阐述表 I 中化合物 36 的制备。

将化合物 A (0.5 克) (如“例 10” A 步中描述的)、五氯化磷 (0.28 克) 和 3 毫升四氯化碳放在一起，回流 1 小时。然后将反应混合物转移到水中，用乙酸乙酯萃取，先后用碳酸氢钠和盐水洗涤有机相。有机相经硫酸镁干燥后，减压蒸去溶剂，残留物通过硅胶柱纯化，以 20% 乙醚的石油醚溶液为淋洗剂，最后得到 460 毫克的化合物 36 的白色固体。

熔点: 112—114℃

核磁共振 δ (CDCl_3) 7.9(1H, s); 7.8(2H, s); 7.0
(1H, s); 6.8(1H, s)。

例 23

本例阐述表 I 中化合物 37 的制备。

将维梯希盐 $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{CH}_2\text{CNCl}^-$ (0.46克) 悬浮于四氢呋喃中, 冷却到 -78°C , 再分次加 0.153克叔丁醇钾。让溶液升温到室温, 并搅拌半小时, 以确保阴离子的完全形成。然后, 再将溶液冷却到 -78°C , 并加到 -78°C 的化合物 A (0.5克) 的四氢呋喃 (3毫升) 溶液中。让体系升温到室温, 搅拌 1 小时, 转移到水中。加乙醚萃取, 有机相用盐水洗涤, 加硫酸镁干燥。减压蒸去乙醚, 油状残留物通过硅胶柱, 以 20% 乙醚的石油醚溶液淋洗。

得到的化合物 37 为白色固体 (340毫克)。

核磁共振 δ (CDCl_3) 7.9(1H, s); 7.8(2H, s); 7.2
(1H, d); 7.1(1H, s); 5.6(1H, d)。

例 24

本例阐明表 I 中化合物 38 的制备。

步骤 A

在氮气气氛下, 用石油醚 ($40-60^\circ\text{C}$) 洗氢氧化钠的悬浮液 (0.36克, 50% 矿物油的悬浮液)。以除去油。滴加 4-三氟甲基-2-吡啶酮 (1.1克) 的干燥二甲基甲酰胺 (10毫升) 溶液。在室温下, 氮气气氛中, 搅拌半小时。然后一次加入 3,5-二氯-4-氟-硝基苯 (2.0克) 的干燥二甲基甲酰胺 (5毫升) 溶液。将温度升到 100°C , 保持 4 个半小时, 接着再升温到 110°C , 保持

约20小时。然后将反应冷下来，用水猝灭。混合物用稀盐酸酸化，并用乙酸乙酯萃取两次，每次50毫升。合并有机相，用盐水洗三次，每次30毫升，再加硫酸镁干燥。减压浓缩有机相，则得到黄色固体。将化合物通过硅胶柱，以石油醚-乙醚(4:1)为淋洗剂，缓慢地淋洗出化合物。检测出并收集包含欲制备化合物的部分，减压去溶剂。残渣同戊烷一起研磨。抽滤则得到1-[(2,6-二氯-4-硝基)苯基]-4-三氟甲基-2-吡啶酮的白色结晶(1.18克)。

核磁共振 δ (CDCl_3): 8.53(2H, s); 7.81(1H, d);
6.98(1H, m); 6.70(1H, dd)。

步骤 B

将步骤A所得的产物(0.5克)悬浮于5毫升甲醇中。

在室温下，将上述悬浮液滴加到正在搅拌的氯化亚锡(0.81克)的浓盐酸(1.3毫升)溶液中。反应放出微量热。将反应混合物在室温下搅拌1小时，并放置过夜。混合物加水猝灭反应，碱化后用乙酸乙酯萃取两次(每次25毫升)。合并有机相，加盐水洗三次(每次30毫升)。在有30毫升乙酸乙酯存在的情况下，加10M氢氧化钠水溶液碱化酸层。水层则用乙酸乙酯萃取两次，每次30毫升。合并的有机相加硫酸镁干燥后，减压去溶剂，得到化合物38的黄色晶体。

红外光谱(液体石蜡): 3500 cm^{-1} , 3350 cm^{-1} 和 1682 cm^{-1} 。

例 25

本例阐述表I中化合物39的制备。

将浓盐酸(0.47毫升)和水(0.47毫升)在不停搅拌下一起加入化合物38中(600毫克)，用冰/盐浴冷却混合物到0℃。

在低于5℃下，边搅拌边加入亚硝酸钠水溶液（133毫克的亚硝酸钠溶于0.3毫升水中）。

将6.25克硫酸铜和1.625克氯化钠溶于20毫升水中，将1.1毫升这种溶液与2.2毫升由硫酸氢钠（2.65克）、氢氧化钠（1.75克）和水（20毫升）形成的溶液混合，制备氯化亚铜溶液。

于反应混合物中缓慢地加入3.3毫升氯化亚铜溶液，并用少量水洗下烧瓶壁上的固体物质。让混合物升温到室温。加水，接着加碳酸氢钠碱化。然后用乙酸乙酯萃取两次，每次30毫升。合并有机相，用水/盐水洗涤，加硫酸镁干燥，再减压浓缩则制得黄色油状物。将此油状物溶于三氯甲烷中，在减压下予吸附到硅胶上，用石油醚-乙醚（50：50）淋洗。从前面第一第二两个馏分中，用减压去溶剂，用戊烷和乙醚混合物重结晶产物，分离出化合物39。

核磁共振 δ (CDCl₃): 7.53(2H, s); 7.18(1H, d);

6.97(1H, m); 6.42(1H, dd)。

例 26

本例阐述表 I 中化合物 40 的制备方法。

步骤 A

这里描述 4-三氟甲基-1-(2,6-二氯-4-乙氧基羰基苯基)-2-吡啶酮（化合物 C）的制备方法。在搅拌情况下，将 3,5-二氯-4-氟代三氟甲苯（35克，0.15 摩尔）缓慢地加入浓硫酸（120 毫升）中。混合物加热到 100℃，并保持 24 小时。

将反应混合物缓慢地倒入冰（500 克）中，滤出形成的固体。将固体溶于 2N NaOH 中，过滤。滤液用浓 HCl 调成 pH=1。滤出形成的粘稠白色沉淀，溶于 300 毫升乙醚中，分出残留的水。有机相

加硫酸镁干燥，真空去溶剂，得到3,5-二氯-4-氟苯甲酸
(27.6克)白色固体。

熔点: 194.5—195.0 °C

核磁共振 δ (CDCl_3 , d_5 DMSO) 8.0(2H, d)。

在氮气气氛下，将碳酸钾(36克, 0.26摩尔)加入搅拌中的3,5-二氯-4-氟苯甲酸(27.6克, 0.13摩尔)、碘代乙烷(41.2克, 0.26摩尔)和干燥的二甲基甲酰胺(300毫升)的混合物中。加热到80 °C，保持6小时。真空除去二甲基甲酰胺。残渣加水(200毫升)，用稀盐酸酸化，并用乙酸乙酯萃取两次，每次250毫升。有机相用水洗涤，硫酸镁干燥，真空去溶剂后得到橙色油状物。将此油状物通过硅胶柱纯化，以石油醚-乙醚(4:1)为淋洗剂。获得的桃红色油状物静置结晶，用冰冷的40—60 °C石油醚洗涤后，则得到3,5-二氯-4-氟苯甲酸乙酯(29克)白色结晶。

熔点: 59.5—60.0 °C

核磁共振 δ (CDCl_3) 1.40(3H, t); 4.36(2H, q);
8.00(2H, d)。

将氢化钠(5.28克(0.11摩尔)50%的矿物油悬浮液)置于用氮气吹干的烧瓶中，用乙醚洗涤。加入150毫升干燥二甲基甲酰胺。在室温下，缓缓地搅拌混合物的同时分批加入4-三氟甲基-1-吡啶酮(16.3克, 0.1摩尔)。

15分钟后，气体停止发生，再加入3,5-二氯-4-氟苯甲酸乙酯(29.0克, 0.12摩尔)。加热到90 °C，保持20小时。

真空除去二甲基甲酰胺，残渣以水(100毫升)处理，稀HCl

酸化后，以乙酸乙酯萃取两次（每次100毫升）。合并的有机相用水洗，硫酸镁干燥。真空去溶剂后的残渣用乙醚/石油醚混合物洗涤，得到白色固体。此白色固体再经乙醚和石油醚混合物重结晶即得到4-三氟甲基-1-(2,6-二氯-4-乙氧基羰基苯基)-2-吡啶酮（化合物C，21.6克）的白色结晶。

熔点：126.7—127.8℃

核磁共振 δ (d₆, 丙酮)：1.40(3H, t), 4.40(2H, q),
6.65(1H, dd), 6.97(1H, m),
7.80(1H, d, m), 8.20(2H, s)。

步骤 B

这里描述4-三氟甲基-1-(2,6-二氯-4-甲酰苯基)-2-吡啶酮（化合物E）的制备。

将氢氧化钾（51克，1.1摩尔，溶于50毫升水中）溶液加到正在搅拌的4-三氟甲基-1-(2,6-二氯-4-乙氧基羰基苯基)-2-吡啶酮（化合物C）的乙醇溶液〔35克，0.09摩尔化合物C，500毫升乙醇〕中，室温下搅拌1小时。减压除去乙醇混合物，残渣加稀盐酸处理后，加乙酸乙酯萃取两次（每次300毫升）。合并的有机相用水很好地洗涤，硫酸镁干燥，真空去溶剂得到4-三氟甲基-1-(2,6-二氯-4-羧基苯基)-2-吡啶酮（31.3克）的白色固体。

熔点：259—260℃

核磁共振 δ (d₆, 丙酮)：6.62(1H, dd), 6.83(1H, m),
7.76(1H, d, m), 8.10(2H, s)。

在氮气气氛下，将甲硼烷（56毫升的1M四氢呋喃溶液，57

毫摩尔)滴加到冰冷的4-三氟甲基-1-(2,6-二氯-4-羧基苯基)-2-吡啶酮(10克, 28毫摩尔)的干燥四氢呋喃(100毫升)溶液中。加完后,在零度下搅拌30分钟,然后让它缓慢地升到室温,并连续搅拌5小时。之后,室温下静置过夜。

将反应混合物倒入水(100毫升)和饱和碳酸氢钠溶液(50毫升)混合物中,加乙酸乙酯萃取两次(每次100毫升)。合并的有机相先后加饱和碳酸氢钠和水洗涤,用硫酸镁干燥。在真空去溶剂后,残留无色油状物,静置固化。用石油醚和乙酸乙酯混合物重结晶得到4-三氟甲基-1-(2,6-二氯-4-羟甲基苯基)-2-吡啶酮(化合物D, 6.7克)。

熔点: 151.0—151.5 °C

核磁共振 δ (d, 丙酮): 4.67(2H, s), 6.52(1H, dd),
6.88(1H, m), 7.54(2H, s),
7.66(1H, d, m)。

首先将草酰氯的干燥二氯甲烷溶液(1.03克,即8.1毫摩尔的草酰氯溶于20毫升 CH_2Cl_2 中)置于氮气吹洗过的烧瓶中,降温到-60 °C。再在很好地搅拌情况下于其中滴入干燥二甲亚砜的干燥二氯甲烷溶液(1.25毫升即18毫摩尔的二甲亚砜溶于4毫升的 CH_2Cl_2 中),加完后,在-60 °C下搅拌10分钟。再在-60 °C下慢慢地滴加4-三氟甲基-1-(2,6-二氯-4-羟甲基苯基)-2-吡啶酮(化合物D, 2.5克即7.4毫摩尔)的干燥二氯甲烷(5毫升)溶液,搅拌15分钟。滴加三乙胺(5毫升即37毫摩尔),在-60 °C再搅拌10分钟后,使反应物缓慢升到室温。

将反应物倒入水中(50毫升水),用二氯甲烷萃取两次,每次

100毫升。合并的有机相先后用饱和的碳酸氢钠溶液和水洗涤,用硫酸镁干燥。真空蒸发后得到的黄色固体,通过硅胶柱纯化,以石油醚-乙酸乙酯(2:1)淋洗,则得到4-三氟甲基-1-(2,6-二氯-4-甲酰基苯基)-2-吡啶酮(化合物E, 1.5克)。

熔点: 152.4—153.5℃

核磁共振 δ (d₆丙酮): 6.70(1H, dd), 7.00(1H, m),
7.82(1H, d, m), 8.16(2H, s),
10.10(1H, s)。

步骤 C

在一个经氮气吹洗过的干燥的烧瓶中,装上4-三氟甲基-1-(2,6-二氯-4-羟甲基苯基)-2-吡啶酮(化合物D, 0.73克即2.2毫摩尔)和干燥的二氯甲烷(15毫升),冷却到-78℃。慢慢滴加三氟化二乙胺基硫(0.31毫升即2.4毫摩尔)。在-78℃下搅拌2小时,再让它慢慢升温到室温。将反应物慢慢地加到饱和的碳酸氢钠溶液中(20毫升),并用乙酸乙酯萃取2次(每次30毫升)。合并的有机相,用水很好地洗涤,加硫酸镁干燥。真空蒸发后得到的黄色固体通过硅胶柱纯化,以50%石油醚-乙醚作淋洗剂。用戊烷和乙醚混合物重结晶得到4-三氟甲基-1-(2,6-二氯-4-氟甲基苯基)-2-吡啶酮(化合物40, 0.18克)。

熔点: 121.4—122.0℃

核磁共振 δ (d₆丙酮) 5.36(2H, s), 6.62(1H, dd)
6.92(1H, m), 7.70(2H, m)
7.80(1H, d, m)。

例 27

本例阐述表 I 中化合物 13 的制备。

4 - 三氟甲基 - 1 - (2,6 - 二氯 - 4 - 二氟甲基苯基) - 2 - 吡啶酮 (化合物 13) 是由例 26 所述的化合物 E 并主要按 “ 例 26 ” 步骤 C 的方法制得的, 只是反应是在 0℃ 进行的。当加完三氟化二乙氨基硫后, 在 0℃ 下搅拌一个半小时。自石油醚 (沸程 40—60℃) 中重结晶即得所需化合物 13。

熔点: 125.3—126.0℃

核磁共振 δ (CDCl_3): 6.04, 6.66, 7.28 (1H, t),
6.44 (1H, dd), 7.00 (1H, m),
7.20 (1H, d, m), 7.68 (2H, s)

例 28

本例阐述 4 - 三氟甲基 - 1 - (2,6 - 二氯 - 4 - 二氯甲基苯基) - 2 - 吡啶酮 (表 I 中化合物 14) 的制备。

在室温下, 将五氯化磷 (0.68 克, 3.3 毫摩尔) 的四氯化碳 (10 毫升) 溶液置于氮气吹洗过的烧瓶中, 在很好搅拌的条件下, 分批加入 4 - 三氟甲基 - 1 - (2,6 - 二氯 - 4 - 甲酰苯基) - 2 - 吡啶酮 (例 26 的化合物 E) (1 克, 3 毫摩尔)。搅拌两个半小时后, 放置过夜。再加五氯化磷, 继续搅拌 6 小时, 直到所有的原料被消耗。

反应物慢慢地倒入饱和的碳酸氢钠溶液中, (30 毫升), 并用乙酸乙酯萃取 2 次, 每次 30 毫升。合并的有机相先后用饱和碳酸氢钠及水洗涤, 加硫酸镁干燥, 蒸发后得白色固体。通过硅胶柱纯化, 以石油醚 - 乙醚 (2 : 1) 淋洗, 再以乙醚与戊烷的混合液重结晶,

得到 4 - 三氟甲基 - 1 - (2 , 6 - 二氯 - 4 - 二氯甲基苯基) - 2 - 吡啶酮 (化合物 14 , 0.35 克)。

熔点: 175.9 — 176.8 °C

核磁共振 δ (d₆ 丙酮): 6.68(1H, dd), 6.96(1H, m),
7.30(1H, s), 7.82(1H, d, m),
7.98(2H, s)。

例 29

本例阐述 4 - 三氟甲基 - 1 - (2 , 6 - 二氯 - 4 - (1' - 氟 - 1' - 甲基乙基苯基) - 2 - 吡啶酮 (表 I 中化合物 41) 的制备。

在经过氮气吹洗的干燥烧瓶中, 装上镁 (0.42 克, 17 毫摩尔)、干燥乙醚 (10 毫升) 和结晶碘。将碘甲烷溶液 (2.5 克碘甲烷溶于 20 毫升干燥乙醚中) 先加入 1 毫升, 待碘退色后, 再滴加其余部分。在室温下搅拌 1 小时, 然后滴加 4 - 三氟甲基 - 1 - (2 , 6 - 二氯 - 4 - 乙氧基羰基苯基) - 2 - 吡啶酮 (化合物 C) (3 克, 7.9 毫摩尔) 的干燥乙醚 (40 毫升) 溶液。在室温下搅拌 1 小时, 然后倒入水中 (50 毫升水), 用稀盐酸酸化, 加乙酸乙酯萃取 2 次 (每次 40 毫升)。合并的有机相先后用水和盐水洗涤, 硫酸镁干燥, 真空蒸发后得到黄色固体。此黄色固体通过硅胶柱纯化, 以石油醚 - 乙醚 (50 : 50) 为淋洗液, 接着再用乙酸乙酯和石油醚 (60 — 80 °C 沸程) 混合物重结晶, 获得 4 - 三氟甲基 - 1 - (2 , 6 - 二氯 - 4 - (1' - 羟基 - 1' - 甲基乙基苯基) - 2 - 吡啶酮 (1.6 克)。

熔点: 149.4 — 150.5 °C

核磁共振 δ (d₆丙酮): 1.6(6H, s), 4.56(1H, s),
6.60(1H, dd), 6.92(1H, m)
7.76(1H, d, m), 7.76(2H, s)。

按“例26”步骤C, 用三氟化二乙氨基硫处理4-三氟甲基-1-(2,6-二氯-4-(1'-羟基-1'-甲基乙基苯基)-2-吡啶酮。用石油醚(40—60℃沸程)和乙醚混合物进行重结晶, 则得到4-三氟甲基-1-(2,6-二氯-4-(2'-氟-2'-甲基乙基苯基)-2-吡啶酮的白色晶体(化合物41, 0.4克)。
熔点: 173.6—174.9℃

核磁共振 δ (d₆丙酮): 1.76(6H, d), 6.60(1H, dd),
6.94(1H, m), 7.72(2H, s),
7.76(1H, d, m)。

具有通式(I)的化合物的杀虫活性列于表II, 活性分A, B, C三级。A表示杀死率为80—100%, B表示杀死率为50—79%, 而C则表示0—49%的杀死率。检验方法是, 首先在合适的支持介质(例如适当的食用植物的叶子, 或滤纸)上喷施待测的化合物溶液, 然后将害虫放到上面。72小时后, 评价杀虫效果。测试的化合物是含水组合物形式的, 即将化合物溶于丙酮-乙醇(体积比1:1)的混合溶剂中, 再用含有1%(体积比)润湿剂(其注册商标是“NX-Synperonic”)的水稀释。

表 II

化合物	应用浓度 ppm	NL	MD	BG	HV	CP	DB
1	500	C	C	C	C	C	C
2	500	C	C	C	C	C	C
3	500	C	C	C	C	C	C
4	500	A	B	C	C	B	C
5	500	C	A	C	C	A	C
6	500	C	C	C	C	C	C
7	500	C	A	B	C	C	C
8	500	C	A	C	A	A	-
9	500	C	B	C	C	C	C
10	500	C	B	C	C	C	C
11	500	A	C	C	C	C	-
12	500	A	C	C	C	C	A
13	500	A	A	C	A	-	A
14	500	A	C	C	C	-	C
16	500	A	B	C	C	-	C

表 II (续)

化合物	应用浓度 ppm	NL	MD	BG	HV	CP	DB
17	500	-	C	A	C	-	C
20	500	C	A	C	C	C	C
25	500	A	A	B	C	-	C
27	500	C	C	B	C	-	C
28	500	A	B	B	B	-	C
29	500	-	A	A	C	-	C
30	500	-	A	C	B	-	C
31	500	-	A	A	C	-	C
33	500	-	C	C	C	-	B
34	500	-	C	A	C	-	C
35	500	-	A	A	C	-	B
36	500	-	B	C	C	-	C
37	500	-	C	C	A	-	A
40	500	B	C	C	C	-	C
41	500	A	B	C	C	-	C

表 III

编码字母 (表II)	受试害虫	支持介质/食物	检验类型	时间 (天)
NL	褐飞虱	稻子	CT	3
CP	玉米茎螟	油菜叶子	RT	3
DB	带斑黄瓜 叶甲虫	滤纸/玉米粒	RT	3
BG	德国蠊 (茶婆虫)	塑料盆/牛犊 颗粒饲料	RT	3
MD	家蝇(成虫)	棉毛/糖	CT	1
HV	烟芽幼蛾	棉花叶	RT	3