



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1738828 B

(45) 授权公告日 2012.09.05

(21) 申请号 200380108857.5

代理人 张敏

(22) 申请日 2003.12.19

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

C07H 17/08 (2006.01)

0229804.0 2002.12.20 GB

A61K 31/70 (2006.01)

A61P 33/00 (2006.01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2005.07.15

(56) 对比文件

(86) PCT申请的申请数据

TSUKAMOTO, YOSHIHISA ET

PCT/EP2003/014613 2003.12.19

AL. Avermectin chemistry and action:

ester- and ether-type candidate

(87) PCT申请的公布数据

photoaffinity probes. Bioorg. Med. Chem. 8

W02004/056844 EN 2004.07.08

1. 2000, 8(1), 20.

(73) 专利权人 梅里亚有限公司

SHOOP, W. L. ET AL. Efficacy in sheep

地址 美国佐治亚

and pharmacokinetics in cattle that

(72) 发明人 P·梅恩菲什 F·墨菲凯萨比

led to the selection of eprinomectin as

J·卡赛雷 L·夸兰塔 T·皮特纳

a topical endectocide for cattle. Int. J.

O·F·休特 P·容

Parasit 26 11. 1996, 26(11), 1227-1235.

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

审查员 杨轶

利商标事务所 11038

权利要求书 1 页 说明书 50 页

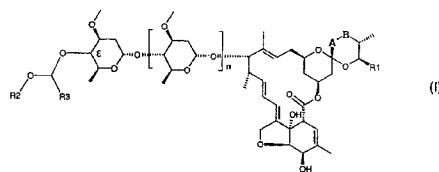
(54) 发明名称

在 4''- 或 4' - 位上有烷氧基甲基取代基的
阿维菌素 B1 和阿维菌素 B1 单糖衍生物

(57) 摘要

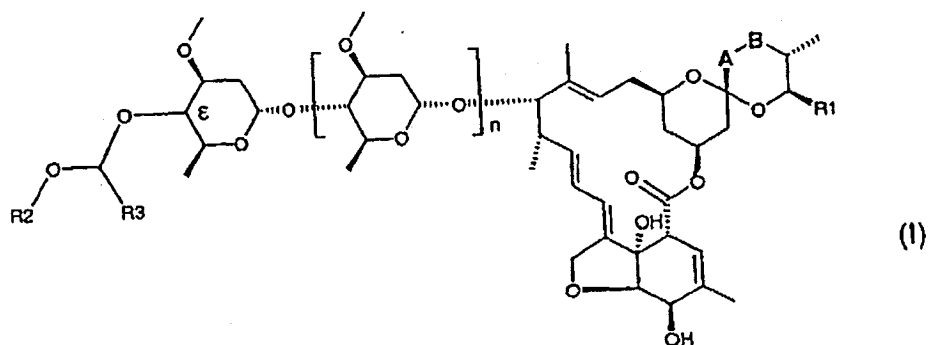
描述了一种式 (I) 化合物: 其中 n 是 0 或 1;
A-B 是 -CH=CH- 或 -CH₂-CH₂-; R₁ 是 C₁-C₁₂- 烷
基, C₃-C₈- 环烷基或 C₂-C₁₂- 烯基; R₂ 是例
如 C₁-C₁₂- 烷基、C₂-C₁₂- 烯基或 C₂-C₁₂- 炔基; 任
选一至五个取代基取代, 所述取代基选自 OH、卤
素、CN、-N₃、-NO₂、C₃-C₈- 环烷基、降冰片烯基、
C₃-C₈- 环烯基; C₃-C₈- 卤代环烷基, C₁-C₁₂- 烷
氧基, C₁-C₆- 烷氧基 -C₁-C₆- 烷氧基, C₃-C₈- 环烷
氧基, C₁-C₁₂- 卤代烷氧基, C₁-C₁₂- 烷硫基, C₃-C₈- 环
烷硫基, C₁-C₁₂- 卤代烷硫基, C₁-C₁₂- 烷基亚磺酰
基, C₃-C₈- 环烷基亚磺酰基, C₁-C₁₂- 卤代烷基亚磺
酰基, C₃-C₈- 卤代环烷基亚磺酰基, C₁-C₁₂- 烷基磺
酰基, C₃-C₈- 环烷基磺酰基, C₁-C₁₂- 卤代烷基磺
酰基, C₃-C₈- 卤代环烷基磺酰基, -NR₄R₆, -X-C(=Y)-R₄、
-X-C(=Y)-Z-R₄、-P(=O)(OC₁-C₆- 烷
基)₂、芳基、杂环基、芳氧基、芳硫基和杂环氧

基; R₃ 是例如 H, C₁-C₁₂- 烷基或任选被取代的
C₁-C₁₂- 烷基, 和, 适当时涉及 E/Z 异构体, E/Z 异
构体和 / 或互变异构体的混合物, 在所有情况下
以游离形式或盐的形式; 这些化合物及其互变异
构体的制备和应用; 活性成分选自这些化合物及
其互变异构体的农药组合物; 这些化合物和组
合物的制备方法; 和这些化合物和组合物的用途。



(I)

1. 式 (I) 的化合物



其中

n 是 0 或 1；

A-B 是 $-\text{CH}=\text{CH}-$ ；

R_1 是 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -烷基；

R_2 是 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -烷基, 其可以被一至五个选自 $-\text{NR}_4\text{R}_6$ 或芳基的取代基取代, 其中 R_4 和 R_6 是氢并且所述芳基任选被一至五个卤素取代；

R_3 是 H；

和, 适当时其 E/Z 异构体, E/Z 异构体和 / 或互变异构体的混合物, 在所有情况下以游离形式或盐的形式。

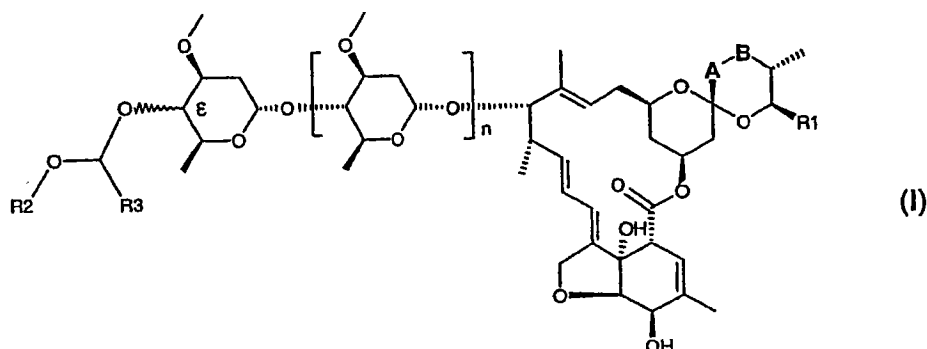
2. 如权利要求 1 所述的式 (I) 化合物, 为游离形式。

3. 一种农药, 含有至少一种如权利要求 1 所述式 (I) 化合物作为活性成分和至少一种助剂。

在 4''- 或 4'- 位上有烷氧基甲基取代基的阿维菌素 B1 和
阿维菌素 B1 单糖衍生物

[0001] 本发明涉及 (1) 式 I 的化合物

[0002]



[0003] 其中

[0004] n 是 0 或 1；

[0005] A-B 是 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 或 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ；

[0006] R_1 是 C_1-C_{12} -烷基, C_3-C_8 -环烷基或 C_2-C_{12} -烯基；

[0007] R_2 是 C_1-C_{12} -烷基, C_2-C_{12} -烯基, C_2-C_{12} -炔基；或被一至五个取代基取代的 C_1-C_{12} -烷基、 C_2-C_{12} -烯基或 C_2-C_{12} -炔基, 所述取代基选自 OH、卤素、CN、 $-\text{N}_3$ 、 $-\text{NO}_2$ 、任选被一至三个 C_1-C_6 -烷基取代的 C_3-C_8 -环烷基、任选被一至三个 C_1-C_6 -烷基取代的 C_3-C_8 -环烯基、降冰片烯基、 C_3-C_8 -卤代环烷基、 C_1-C_{12} -烷氧基、 C_1-C_6 -烷氧基、 $-\text{C}_1-\text{C}_6$ -烷氧基、 C_3-C_8 -环烷氧基、 C_1-C_{12} -卤代烷氧基、 C_1-C_{12} -烷硫基、 C_3-C_8 -环烷硫基、 C_1-C_{12} -卤代烷硫基、 C_1-C_{12} -烷基亚磺酰基、 C_3-C_8 -环烷基亚磺酰基、 C_1-C_{12} -卤代烷基亚磺酰基、 C_3-C_8 -卤代环烷基亚磺酰基、 C_1-C_{12} -烷基磺酰基、 C_3-C_8 -环烷基磺酰基、 C_1-C_{12} -卤代烷基磺酰基、 C_3-C_8 -卤代环烷基磺酰基、 $-\text{NR}_4\text{R}_6$ 、 $-\text{X}-\text{C}(=\text{Y})-\text{R}_4$ 、 $-\text{X}-\text{C}(=\text{Y})-\text{Z}-\text{R}_4$ 、 $-\text{P}(=\text{O})(\text{OC}_1-\text{C}_6-\text{烷基})_2$ 、芳基、杂环基、芳氧基、芳硫基和杂环氧基；其中的芳基、杂环基、芳氧基、芳硫基和杂环氧基任选 - 根据环上取代的可能性 - 被一至五个取代基取代, 所述取代基选自 OH、卤素、CN、 NO_2 、 C_1-C_{12} -烷基、 C_3-C_8 -环烷基、 C_1-C_{12} -卤代烷基、 C_1-C_{12} -烷氧基、 C_1-C_{12} -卤代烷氧基、 C_1-C_{12} -烷硫基、 C_1-C_{12} -卤代烷硫基、 C_1-C_6 -烷氧基、 $-\text{C}_1-\text{C}_6$ -烷基、 C_2-C_8 -烯基、 C_2-C_8 -炔基、 $\text{Si}(\text{C}_1-\text{C}_{12}-\text{烷基})_3$ 、 $-\text{X}-\text{C}(=\text{Y})-\text{R}_4$ 、 $-\text{X}-\text{C}(=\text{Y})-\text{Z}-\text{R}_4$ 、芳基、芳氧基、杂环基和杂环氧基；或

[0008] R_2 是芳基, 杂环基 C_3-C_8 -环烷基, C_3-C_8 -环烯基；或任选被 - 根据环上取代的可能性 - 一至五个取代基取代的芳基、杂环基 C_3-C_8 -环烷基或 C_3-C_8 -环烯基, 所述取代基选自 OH、卤素、CN、 NO_2 、 C_1-C_{12} -烷基、 C_3-C_8 -环烷基、 C_1-C_{12} -卤代烷基、 C_1-C_{12} -烷氧基、 C_1-C_{12} -卤代烷氧基、 C_1-C_{12} -烷硫基、 C_1-C_{12} -卤代烷硫基、 C_1-C_6 -烷氧基、 $-\text{C}_1-\text{C}_6$ -烷基、二甲基氨基、 $-\text{C}_1-\text{C}_6$ -烷氧基、 C_2-C_8 -烯基、 C_2-C_8 -炔基、亚甲二氧基、芳基、芳氧基、杂环基和杂环氧基；

[0009] R_3 是 H, C_1-C_{12} -烷基或被一至五个取代基取代的 C_1-C_{12} -烷基, 所述取代基选自 OH、卤素、CN、 $-\text{N}_3$ 、 $-\text{NO}_2$ ；任选被一至三个 C_1-C_6 -烷基取代的 C_3-C_8 -环烷基；降冰片烯基；任选被一至三个甲基取代的 C_3-C_8 -环烯基； C_3-C_8 -卤代环烷基, C_1-C_{12} -烷氧基、 C_1-C_6 -烷氧基、 $-\text{C}_1-\text{C}_6$ -烷氧基、 C_3-C_8 -环烷氧基、 C_1-C_{12} -卤代烷氧基、 C_1-C_{12} -烷硫基、 C_3-C_8 -环烷硫基、

C_1-C_{12} - 卤代烷基硫基、 C_1-C_{12} - 烷基亚磺酰基、 C_3-C_8 - 环烷基亚磺酰基、 C_1-C_{12} - 卤代烷基亚磺酰基、 C_3-C_8 - 卤代环烷基亚磺酰基、 C_1-C_{12} - 烷基磺酰基、 C_3-C_8 - 环烷基磺酰基、 C_1-C_{12} - 卤代烷基磺酰基、 C_3-C_8 - 卤代环烷基磺酰基、 $-NR_4R_6$ 、 $-X-C(=Y)-R_4$ 、 $-X-C(=Y)-Z-R_4$ 、 $-P(=O)(OC_1-C_6-烷基)_2$ 、芳基、杂环基、芳氧基、芳硫基和杂环氧基；其中的芳基、杂环基、芳氧基、芳硫基和杂环氧基任选 - 根据环上取代的可能性 - 被一至五个取代基取代，所述取代基选自 OH、卤素、CN、 NO_2 、 C_1-C_{12} - 烷基、 C_3-C_8 - 环烷基、 C_1-C_{12} - 卤代烷基、 C_1-C_{12} - 烷氧基、 C_1-C_{12} - 卤代烷氧基、 C_1-C_{12} - 烷基硫基、 C_1-C_{12} - 卤代烷基硫基、 C_1-C_6 - 烷氧基、 C_1-C_6 - 烷基、 C_2-C_8 - 烯基、 C_2-C_8 - 炔基、 $Si(C_1-C_{12}-烷基)_3$ 、 $-X-C(=Y)-R_4$ 、 $-X-C(=Y)-Z-R_4$ 、芳基、芳氧基、杂环基和杂环氧基；或

[0010] R_2 和 R_3 一起为三元至七元亚烷基桥或四元至七元亚烯基桥，其中一个或两个 CH_2 - 基团可彼此独立地被基团 $-C(=O)-$ 、 $-C(=S)-$ 、O、S、 $-NR_5-$ 、 $-OC(=O)-O-$ 、 $-OC(=O)S-$ 、 $-OC(=O)N(R_5)-$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-C(=O)S-$ 、 $-C(=O)N(R_5)-$ 、 $-N(R_5)C(=O)S-$ 、 $-N(R_5)C(=O)N(R_5)-$ 替换，并且其中的亚烷基或亚烯基桥可彼此独立地被一个或两个取代基取代，所述取代基选自 C_1-C_4 - 烷基，所述取代基任选被一至五个独立地选自 OH、卤素、CN、 NO_2 、 $-N_3$ 和 C_1-C_4 - 烷氧基的取代基取代；

[0011] X 是 O、 NR_5 或键；

[0012] Y 是 O 或 S；

[0013] Z 是 O、S 或 NR_5 ；

[0014] R_4 是 H，任选被一至五个取代基取代的 C_1-C_{12} - 烷基，所述取代基选自卤素、羟基、 C_1-C_6 - 烷氧基和 CN； C_2-C_8 - 烯基， C_2-C_8 - 炔基，芳基，杂环基，芳基 - C_1-C_{12} - 烷基，杂环基 - C_1-C_{12} - 烷基；或环上任选 - 根据环上取代的可能性 - 被一至五个取代基取代的芳基、杂环基、芳基 - C_1-C_{12} - 烷基或杂环基 - C_1-C_{12} - 烷基，所述取代基选自卤素、 C_1-C_6 - 烷氧基、 C_1-C_6 - 卤代烷基和 C_1-C_6 - 卤代烷氧基；

[0015] R_5 是 H， C_1-C_8 - 烷基， C_3-C_8 - 环烷基， C_2-C_8 - 烯基， C_2-C_8 - 炔基，苯甲基或 $-C(=O)-C_1-C_{12}$ - 烷基；

[0016] R_6 是 H，任选取代的 C_1-C_{12} - 烷基，所述取代基为卤素， C_1-C_6 - 烷氧基，CN， C_2-C_8 - 烯基， C_2-C_8 - 卤代烯基， C_2-C_8 - 炔基， C_1-C_{12} - 卤代烯基， $-X-C(=Y)-R_9$ ， $-X-C(=Y)-Z-R_9$ ， $-SO_2-R_9$ ，芳基，杂环基，芳基 - C_1-C_{12} - 烷基，杂环基 - C_1-C_{12} - 烷基；或环上任选 - 根据环上取代的可能性 - 被一至五个取代基取代的芳基、杂环基、芳基 - C_1-C_{12} - 烷基或杂环基 - C_1-C_{12} - 烷基，所述取代基选自卤素、 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；或

[0017] R_4 和 R_6 一起为三元至五元亚烷基桥，其中的亚甲基桥之一可被 O、S 或 SO_2 替换；和

[0018] R_9 是 H，任选被一至五个取代基取代的 C_1-C_{12} - 烷基，所述取代基选自卤素、羟基、 C_1-C_6 - 烷氧基和 CN； C_2-C_8 - 烯基， C_2-C_8 - 炔基，芳基，杂环基，芳基 - C_1-C_{12} - 烷基，杂环基 - C_1-C_{12} - 烷基；或环上任选 - 根据环上取代的可能性 - 被一至五个取代基取代的芳基、杂环基、芳基 - C_1-C_{12} - 烷基或杂环基 - C_1-C_{12} - 烷基，所述取代基选自卤素、 C_1-C_6 - 烷氧基、 C_1-C_6 - 卤代烷基和 C_1-C_6 - 卤代烷氧基；

[0019] 和，适当时涉及 E/Z 异构体，E/Z 异构体和 / 或互变异构体的混合物，在所有情况下以游离形式或盐的形式；

[0020] 条件是该化合物不是其中 n 是 1、 R_3 是 H 和 R_2 是 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OCH}_3$ 或 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ 苯基的阿维菌素 B1 衍生物；不是其中 n 是 2、 R_3 是 H 和 R_2 是 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ 苯基的阿维菌素 B1 衍生物；不是其中 A-B 是 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、 n 是 1、 R_3 是 H 和 R_2 是 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OCH}_3$ 的 B1 衍生物；

[0021] 涉及这些化合物及其异构体和互变异构体的制备、用途；用于制备式 (I) 化合物的原料和中间体；活性成分选自式 (I) 化合物及其互变异构体的农药组合物；所述组合物的制备方法；和使用这些组合物防治有害生物的方法。

[0022] 在上文和下文中，式 (I)、(II) 和 (IV) 中的符号  标记的键表示在 ϵ -位上 S- 异构体以及 R- 异构体是平均的 (meant)。

[0023] 文献中提出了一些用于有害生物防治的大环内酯化合物。然而那些已知的化合物的生物性能不完全令人满意，因此需要提供具有杀有害生物性能、特别是用于防治昆虫和螨目成员的其它化合物。根据本发明提供的式 (I) 化合物解决了此问题。

[0024] 本发明要求保护的化合物是阿维菌素的衍生物。阿维菌素是本领域技术人员已知的。阿维菌素是一组结构上密切相关的杀有害生物活性化合物，是通过微生物 *Streptomyces avermitilis* 的一种菌株发酵获得的。阿维菌素的衍生物可通过常规的化学合成法获得。

[0025] 可由 *Streptomyces avermitilis* 获得的阿维菌素被指定为 A1a、A1b、A2a、A2b、B1a、B1b、B2a 和 B2b。具有“A”标记的化合物在 5- 位上有甲氧基；标为“B”的那些化合物具有 OH 基。“a”系列包括其中取代基 R_1 (在 25 位上) 是仲丁基的化合物；在“b”系列中，在 25- 位上有一个异丙基。化合物名称中的数字 1 表示原子 22 和 23 通过双键链接；数字 2 表示原子 22 和 23 通过单键链接并且碳原子 23 带有一个 OH 基。上述命名在本发明的说明书中保留以便在本发明的非天然阿维菌素衍生物的情况下表示与天然阿维菌素对应的特定结构类型。根据本发明要求保护 B1 和 B2 系列化合物的衍生物，尤其是在 4'- 或 4"- 位 (ϵ - 位) 上具有 S- 或 R- 构型的阿维菌素 B1a、B1b、B2a 和 B2b 的衍生物或相应的单糖的混合物。

[0026] 一些式 (I) 化合物可以是互变异构体的形式。因此，上文和下文中提到的任何式 (I) 化合物应理解为，在适当的情况下，还包括相应的互变异构体，即使后者没有在每种情况下均被具体提及。

[0027] 式 (I) 化合物和适当时的其互变异构体可形成盐，例如酸加成盐。这些酸加成盐是和例如强无机酸如矿酸例如硫酸、磷酸或氢卤酸形成的；和强有机羧酸如未取代或取代的例如卤代的 C_1-C_4 - 烷羧酸，例如乙酸，不饱和或饱和的二羧酸例如草酸、丙二酸、马来酸、富马酸或邻苯二甲酸，羟基羧酸例如抗坏血酸、乳酸、苹果酸、酒石酸或柠檬酸或苯甲酸形成的；或与有机磺酸如未取代的或取代的例如卤代的 C_1-C_4 - 烷- 或芳基- 磺酸，例如甲磺酸或对- 甲苯磺酸形成的。具有至少一个酸基的式 (I) 化合物还可与碱形成盐。适宜的与碱形成的盐是例如金属盐如碱金属盐或碱土金属盐，例如钠盐、钾盐或镁盐；或与氨或有机胺成的盐，所述有机胺如吗啉、哌啶、吡咯烷、单-、二- 或三- 低级烷基胺，例如乙基胺、二乙基胺、三乙基胺或二甲基丙基胺，或单-、二- 或三- 羟基- 低级烷基胺，例如单-、二- 或三- 乙醇胺。适当时还可形成相应的内盐。游离形式是优选的。在式 (I) 化合物的盐中，农业上有利的盐是优选的。在上文和下文中提到的任何游离的式 (I) 化合物或其盐应理解为，在适当的情况下，还分别包括式 (I) 相应的盐或游离化合物。这同样适用于式 (I) 化合

物的互变异构体及其盐。

[0028] 除非另有定义,下文和下文中使用的普通术语具有如下的含义。

[0029] 除非另有定义,含碳基团和化合物各含 1 个至至多且包括 6 个,优选 1 个至至多且包括 4 个,特别是 1 或 2 个碳原子。

[0030] 卤素 – 本身作为基团和作为其他基团和化合物的结构单元如卤代烷基、卤代烷氧基和卤代烷硫基 – 是氟、氯、溴或碘,特别是氟、氯或溴,更特别是氟或氯。

[0031] 烷基 – 本身作为基团或作为其他基团和化合物的结构单元如卤代烷基、烷氧基和烷硫基 – 在每种情况下考虑包含在所述基团或化合物中的碳原子数目,是直链的,即甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基或辛基,或支链的,例如异丙基、异丁基、仲丁基、叔丁基、异戊基、新戊基或异己基。

[0032] 环烷基 – 本身作为基团或作为其他基团和化合物的结构单元如卤代环烷基、环烷氧基和环烷硫基 – 在每种情况下适当考虑包含在所述基团或化合物中的碳原子数目,是环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基或环辛基。

[0033] 烯基 – 本身作为基团或作为其他基团和化合物的结构单元 – 适当考虑包含在所述基团中的碳原子数目和共轭或孤立的双键的数目,是直链的,例如乙烯基、烯丙基、2- 丁烯基、3- 戊烯基、1- 己烯基、1- 庚烯基、1,3- 己二烯基或 1,3- 辛二烯基,或支链的,例如异丙烯基、异丁烯基、异戊二烯基、叔戊烯基、异己烯基、异庚烯基或异辛烯基。优选的烯基具有 3-12 个,特别是 3-6 个,更特别是 3 或 4 个碳原子。

[0034] 炔基 – 本身作为基团或作为其他基团和化合物的结构单元 – 在每种情况下适当考虑包含在所述基团中的碳原子数目和共轭或孤立的叁键的数目,是直链的,例如乙炔基、炔丙基、2- 丁炔基、3- 戊炔基、1- 己炔基、1- 庚炔基、3- 己炔 -1- 炔基或 1,5- 庚二炔 -3- 炔基,或支链的,例如 3- 甲基丁 -1- 炔基、4- 乙基戊 -1- 炔基、4- 甲基己 -2- 炔基或 2- 甲基庚 -3- 炔基。优选的炔基具有 3-12 个,特别是 3-6 个,更特别是 3 或 4 个碳原子。

[0035] 亚烷基和亚烯基是直链或支链的桥单元,特别是 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$ 或 $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 。

[0036] 卤代含碳基团和化合物如被卤素取代的烷基、烯基、炔基、环烷基、烷氧基或烷硫基可以是部分卤代的或全卤代的,在多卤代的情况下,卤素取代基可以是相同或不同的。卤代烷基的实例 – 本身作为基团或作为其他基团和化合物如卤代烷氧基和卤代烷硫基的结构单元 – 是被氟、氯、和 / 或溴取代一至三次的甲基,如 CHF_2 或 CF_3 ;被氟、氯、和 / 或溴取代一至五次的乙基,如 CH_2CF_3 、 CF_2CF_3 、 CF_2CCl_3 、 CF_2CHCl_2 、 CF_2CHF_2 、 CF_2CFCl_2 、 CF_2CHBr_2 、 CF_2CHClF 、 CF_2CHBrF 或 CClFCHClF ;被氟、氯、和 / 或溴取代一至七次的丙基或异丙基,如 $\text{CH}_2\text{CHBrCH}_2\text{Br}$ 、 $\text{CF}_2\text{CHFCH}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 或 $\text{CH}(\text{CF}_3)_2$;被氟、氯、和 / 或溴取代一至九次的丁基或其异构体,如 $\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CHFCH}_2\text{CF}_3$ 或 $\text{CH}_2(\text{CF}_2)_2\text{CF}_3$;被氟、氯、和 / 或溴取代一至十一次的戊基或其异构体,如 $\text{CF}(\text{CF}_3)(\text{CHF})_2\text{CF}_3$ 或 $\text{CH}_2(\text{CF}_2)_3\text{CF}_3$;和被氟、氯、和 / 或溴取代一至十三次的己基或其异构体,如 $(\text{CH}_2)_4\text{CHBrCH}_2\text{Br}$ 、 $\text{CF}_2(\text{CHF})_4\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_2(\text{CF}_2)_4\text{CF}_3$ 或 $\text{C}(\text{CF}_3)_2(\text{CHF})_2\text{CF}_3$ 。

[0037] 芳基特别是苯基、萘基、蒽基或茚基,优选苯基。

[0038] 杂环基特别是吡啶基、嘧啶基、s- 三嗪基、1,2,4- 三嗪基、噻吩基、呋喃基、四氢呋喃基、吡喃基、四氢吡喃基、吡咯基、吡唑基、咪唑基噻唑基、三唑基、四唑基、噁唑基、噻二唑

基、噁二唑基、苯并噻吩基、喹啉基、喹喔啉基、苯并呋喃基、苯并咪唑基、苯并吡咯基、苯并噻唑基、吲哚基、香豆素基或呟唑基,其优选是通过碳原子链接的;优选噻吩基、噻唑基、苯并呋喃基、苯并噻唑基、呋喃基、四氢吡喃基和吲哚基;特别优选吡啶基或噻唑基。

[0039] 在本发明范围内,优选

[0040] (2) 根据组 (1) 的式 (I) 的化合物,为游离形式;

[0041] (3) 根据组 (1) 或 (2) 任一的式 (I) 化合物,其中 R_3 是 H;

[0042] (4) 根据组 (1) 或 (2) 任一的式 (I) 化合物,其中 R_3 是 C_1-C_8 -烷基;

[0043] (5) 根据组 (1)-(4) 中任一的式 (I) 化合物,其中 R_2 是 C_1-C_8 -烷基,特别是甲基;

[0044] (6) 根据组 (1)-(5) 中任一的式 (I) 化合物,其中 R_2 是 C_3-C_8 -烷基,特别是丙基或异丙基;

[0045] (7) 根据组 (1)-(5) 中任一的式 (I) 化合物,其中 R_2 是支链 C_3-C_8 -烷基,特别是异丁基、仲丁基或叔丁基;

[0046] (8) 根据组 (1)-(4) 中任一的式 (I) 化合物,其中 R_2 是 C_1-C_8 -烷氧基- C_1-C_8 -烷基;

[0047] (9) 根据组 (1)-(4) 中任一的式 (I) 化合物,其中 R_2 是被一至五个取代基取代的 C_1-C_8 -烷基,所述取代基选自 OH、卤素、CN、 $-N_3$ 、 $-NO_2$;任选被一至三个 C_1-C_6 -烷基取代的 C_3-C_8 -环烷基;降冰片烯基;任选被一至三个甲基取代的 C_3-C_8 -环烯基; C_3-C_8 -卤代环烷基, C_3-C_8 -环烷氧基, C_1-C_{12} -卤代烷氧基, C_1-C_{12} -烷硫基,芳基,杂环基,芳硫基或杂环氧基;其中的芳基、杂环基、芳硫基和杂环氧基任选-根据环上取代的可能性-被一至五个取代基取代,所述取代基选自 OH、卤素、CN、 NO_2 、 C_1-C_{12} -烷基、 C_3-C_8 -环烷基、 C_1-C_{12} -卤代烷基、 C_1-C_{12} -烷氧基、 C_1-C_{12} -卤代烷氧基、 C_1-C_{12} -烷硫基、 C_1-C_{12} -卤代烷硫基、 C_1-C_6 -烷氧基- C_1-C_6 -烷基、 C_2-C_8 -烯基、 C_2-C_8 -炔基、 $Si(C_1-C_{12}-烷基)_3$ 、 $-X-C(=Y)-R_4$ 、 $-X-C(=Y)-Z-R_4$ 、芳基、芳氧基、杂环基和杂环氧基;更特别是其中

[0048] R_2 是被一个取代基取代的 C_1-C_8 -烷基,所述取代基选自 C_3-C_8 -环烷硫基、 C_1-C_{12} -卤代烷硫基、 C_1-C_{12} -烷基亚磺酰基、 C_3-C_8 -环烷基亚磺酰基、 C_1-C_{12} -卤代烷基亚磺酰基、 C_3-C_8 -卤代环烷基亚磺酰基、 C_1-C_{12} -烷基磺酰基、 C_3-C_8 -环烷基磺酰基、 C_1-C_{12} -卤代烷基磺酰基、 C_3-C_8 -卤代环烷基磺酰基、 $-NR_4R_6$ 、 $-X-C(=Y)-R_4$ 、 $-X-C(=Y)-Z-R_4$ 、 $-P(=O)(OC_1-C_6-烷基)_2$;

[0049] (10) 根据组 (1)-(4) 中任一的式 (I) 化合物,其中 R_2 是被一或两个取代基取代的 C_1-C_4 -烷基,所述取代基选自 OH、卤素、CN、 $-N_3$ 、 $-NO_2$ 、 C_1-C_{12} -烷基亚磺酰基、 C_1-C_{12} -烷基磺酰基、 C_1-C_{12} -卤代烷基磺酰基、 $-NR_4R_6$ 、 $-X-C(=Y)-R_4$ 、 $-X-C(=Y)-Z-R_4$ 、芳基或杂环基,其中的芳基和杂环基任选-根据环上取代的可能性-被一或两个取代基取代,所述取代基选自 OH、卤素、CN、 NO_2 、 C_1-C_4 -烷基、 C_3-C_8 -环烷基、 C_1-C_{12} -卤代烷基、 C_1-C_{12} -烷氧基、 C_1-C_{12} -卤代烷氧基、 C_1-C_{12} -烷硫基、 C_1-C_{12} -卤代烷硫基、 C_1-C_6 -烷氧基- C_1-C_6 -烷基、 C_2-C_8 -烯基、 C_2-C_8 -炔基、 $Si(C_1-C_{12}-烷基)_3$ 、 $-X-C(=Y)-R_4$ 、 $-X-C(=Y)-Z-R_4$ 、芳基、芳氧基、杂环基和杂环氧基;

[0050] (11) 根据组 (1)-(4) 中任一的式 (I) 化合物,其中 R_2 和 R_3 一起为三元至五元亚烯基桥,其中一或两个 CH_2 -基团可被 $-C(=O)-$ 、 $-C(=S)-$ 、O、S 或 $-NR_5$ - 替换,并且其中的亚烷基或亚烯基桥可彼此独立地被一或两个选自 C_1-C_4 -烷基的取代基取代;

[0051] (12) 根据组 (1)-(11) 中任一的式 (I) 化合物,其中 R_1 是异丙基或仲丁基,优选其

中存在异丙基和仲丁基衍生物的混合物；

[0052] (13) 根据组 (1)-(11) 中任一的式 (I) 化合物, 其中 R_1 是环己基；

[0053] (14) 根据组 (1)-(12) 中任一的式 (I) 化合物, 其中 n 是 1；

[0054] (15) 根据组 (1)-(12) 中任一的式 (I) 化合物, 其中 n 是 0；

[0055] (16) 根据组 (1)-(15) 中任一的式 (I) 化合物, 其中 A-B 是 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ；

[0056] (17) 根据组 (1)-(15) 中任一的式 (I) 化合物, 其中 A-B 是 $-\text{CH}=\text{CH}-$ ；

[0057] (18) 根据组 (1)-(17) 中任一的式 (I) 化合物, 在 ϵ -位具有 R-构型；

[0058] (19) 根据组 (1)-(17) 中任一的式 (I) 化合物, 在 ϵ -位具有 S-构型；

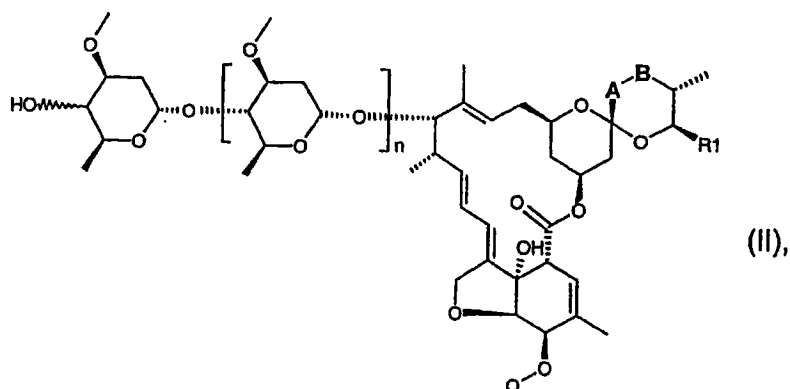
[0059] (20) 根据组 (1)-(19) 中任一的式 (I) 化合物, 此外还附带条件是该化合物不是其中 n 是 1、 R_2 和 R_3 一起为未取代的 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 的阿维菌素 B1 衍生物。

[0060] 特别优选的是下表的化合物。

[0061] 本发明还涉及制备如上 (1) 所述式 (I) 化合物和适当时的其互变异构体的方法, 包括

[0062] (A) 使式 (II) 化合物

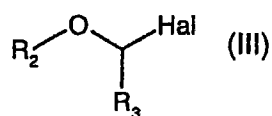
[0063]



[0064] 其中 R_1 、 n 和基团 A-B 如上述 (1) 组式 (I) 化合物所定义并且 Q 是保护基, 该化合物是已知的或可通过本身已知的方法制备,

[0065] 与式 (III) 化合物反应

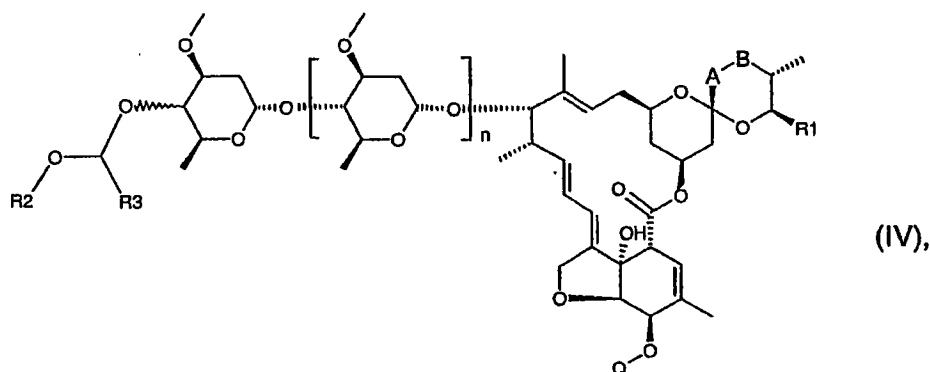
[0066]



[0067] 其中 R_2 和 R_3 如上述式 (I) 化合物所定义, Hal 是卤素原子, 优选溴或碘, 该化合物是已知的或可通过已知方法制备,

[0068] 形成式 (IV) 化合物

[0069]



[0070] 其中 Q、R₁、R₂ 和 R₃ 如式 (II) 化合物所定义；和

[0071] (B) 除去所得式 (IV) 化合物的保护基 Q。

[0072] 本发明还涉及制备如上述组 (1) 所定义的式 (I) 化合物的方法，其中 R₃ 是 -CH₂R₇

[0073] (C) 使式 (II) 化合物与式 (V) 化合物反应

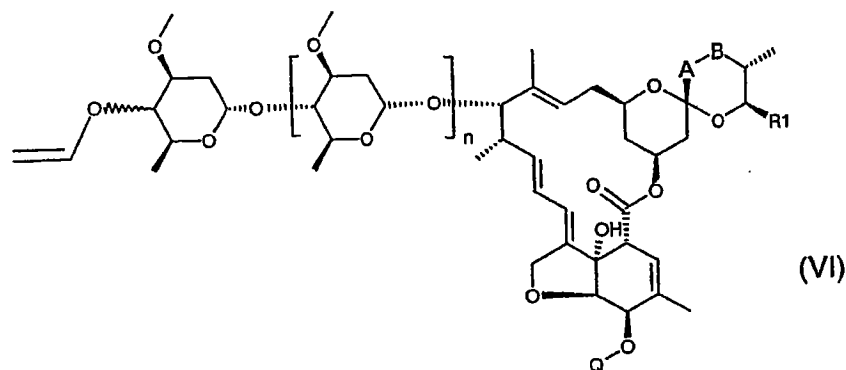
[0074]



[0075] 其中 R₂ 是如式 (I) 中定义，R₇ 是 H、C₁-C₁₁-烷基或 C₁-C₁₁-卤代烷基；或 R₂ 和 R₇ 一起为三元至六元亚烷基或四元至六元亚烯基，其中一个 CH₂-基团任选被选自 C(=O)、-C(=S)、O、S、-NR₅、-OC(=O)O-、-OC(=O)S-、-OC(=O)NR₅-、-C(=O)O-、-C(=O)S-、-C(=O)NR₅-、-NR₅C(=O)S- 和 -NR₅CONR₅- 的基团替换，并且其中的亚烯基任选被一或两个取代基取代，所述取代基选自 C₁-C₄-烷基、C₁-C₄-烷氧基和 C₁-C₄-卤代烷基，并且其中所述取代基是彼此独立的；

[0076] (D) 特别是，其中 R₃ 是 CH₂Hal 且 Hal 是卤素的式 (I) 化合物可通过式 (IV) 化合物的去保护来制备，式 (IV) 中 R₃ 是 CH₂Hal。后者可通过式 (VI) 化合物的卤代缩醛化作用 (haloacetalization) 制备。

[0077]



[0078] 式 (VI) 化合物可通过式 (II) 化合物的乙烯化作用制备。

[0079] 其中 R₃ 是 CH₂Hal 的式 (IV) 化合物尤其可用于制备其他式 (IV) 化合物，所述其他式 (IV) 化合物中 R₃ 是 CH₂R₈，R₈ 是 CN、NR₄R₆、-NHC(=O)R₄、NHNH₂、NHNHR₄、NR₄NR₄R₆、OR₄ 或 SR₄。

[0080] 式 (IV) 化合物是用于制备式 (I) 化合物的优选化合物。

[0081] 此外带有游离的或被保护形式的官能团的式 (I) 化合物可用作制备其他式 (I) 化合物的原料。对于所述操作，可应用本领域技术人员已知的方法。

[0082] 例如,其中 R_2 是 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_3$ 的式 (I) 化合物可转化成其中 R_2 是 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 的式 (I) 化合物。其他标准反应可产生 R_2 是 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{O}$ -烷基、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{R}_4$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{ZR}_4$ 和 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}_3$ 的式 (I) 化合物。 R_2 是 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}_3$ 的式 (I) 化合物可被转化成 R_2 是 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ 的式 (I) 化合物。用 $\text{HaI}-\text{C}(=\text{O})\text{R}_4$ 或 $\text{HaI}-\text{C}(=\text{O})\text{ZR}_4$ 处理这种式 (I) 化合物,分别产生 R_2 是 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHC}(=\text{O})\text{R}_4$ 和 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHC}(=\text{O})\text{ZR}_4$ 的式 (I) 化合物。

[0083] 上文和下文所述反应可以本身已知的方式进行,例如在缺乏或通常存在适宜的溶剂或稀释剂或其混合物的条件下,根据需要,在冷却、在室温下或在加热下,例如在大约 -80°C 至反应介质的沸点温度的温度范围内,优选在大约 0°C 至大约 $+150^\circ\text{C}$ 下,并且如有必要,在密闭容器中,在压力下,在惰性气体气氛和 / 或在无水条件下进行反应。特别有利的反应条件可在实施例中得到。

[0084] 反应时间不是关键的;然而优选的反应时间为约 0.1 小时至约 72 小时,特别是约 0.5 小时至约 24 小时。

[0085] 通过常规方法分离产物,例如通过过滤、结晶、蒸馏或色谱法,或上述方法的任何适宜的组合适宜的组合。

[0086] 上文和下文中提到的用于制备式 (I) 化合物和适当时的其互变异构体的原料是已知的或可通过本身已知的方法例如下文所示方法制备。

[0087] 方法 (A):

[0088] 溶剂和稀释剂的实例包括:芳族、脂族和脂环族烃和卤代烃,例如苯、甲苯、二甲苯、均三甲苯、四氢萘、氯苯、二氯苯、溴苯、石油醚、己烷、环己烷、二氯甲烷、三氯甲烷、四氯甲烷、二氯乙烷、三氯乙烯或四氯乙烯;醚类,例如乙醚、二丙醚、二异丙醚、二丁醚、叔丁基甲醚、乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、乙二醇二甲醚、二甲氧基二乙基醚、四氢呋喃或二氧己环;羧酸的酯类,如乙酸乙酯;酰胺类,如二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺或 1-甲基-2-吡咯烷酮;腈类,例如乙腈;和亚砷,例如二甲亚砷;或上述溶剂的混合物。优选酰胺类,如二甲基甲酰胺和二甲基乙酰胺,特别是二甲基乙酰胺。

[0089] 式 (II) 和 (IV) 化合物中的保护基 Q 包括:烷基醚基团,如甲氧基甲基、甲硫基甲基、叔丁硫基甲基、苯甲氧基甲基、对-甲氧基苯甲基、2-甲氧基乙氧基甲基、2,2,2-三氯乙氧基甲基、2-(三甲基甲硅烷基)乙氧基甲基、四氢吡喃基、四氢呋喃基、1-乙氧基乙基、1-(2-氯-乙氧基)乙基、1-甲基-1-甲氧基乙基、1-甲基-1-苯甲氧基乙基、三氯乙基、2-三甲基甲硅烷基乙基、叔丁基、烯丙基、对-甲氧基苯基、2,4-二硝基苯基、苯甲基、对-甲氧基苯甲基、邻-硝基苯甲基、对-硝基苯甲基、三苯基甲基;三烷基甲硅烷基,如三甲基甲硅烷基、三乙基甲硅烷基、二甲基-叔丁基甲硅烷基、二甲基-异丙基甲硅烷基、二甲基-1,1,2-三甲基丙基甲硅烷基、二乙基-异丙基甲硅烷基、二甲基-叔己基甲硅烷基,以及苯基-叔烷基甲硅烷基,如二苯基-叔丁基甲硅烷基;酯类,如甲酸酯、乙酸酯、氯乙酸酯、二氯乙酸酯、三氯乙酸酯、三氟乙酸酯、甲氧基乙酸酯、苯氧基乙酸酯、新戊酸酯(pivaloates)、苯甲酸酯;烷基碳酸酯,如甲基-、9-苄基甲基-、乙基-、2,2,2-三氯乙基-、2-(三甲基甲硅烷基)乙基-、乙烯基-、烯丙基-、苯甲基-、对-甲氧基苯甲基-、邻-硝基苯甲基-、对-硝基苯甲基-,还有对-硝基苯基-碳酸酯。

[0090] 优选三烷基甲硅烷基,如三甲基甲硅烷基、三乙基甲硅烷基、二甲基叔丁基甲硅烷基、二苯基-叔丁基甲硅烷基,酯类如甲氧基乙酸酯和苯氧基乙酸酯,和碳酸酯,如 9-苄基

甲基碳酸酯和烯丙基碳酸酯。特别优选二甲基叔丁基甲硅烷基醚。

[0091] 反应有利的是在约 -70°C 至 50°C ，优选在 -10°C 至 25°C 的温度范围内进行。

[0092] 实施例 P. 1 和 P2 提供了更详细的反应条件。

[0093] 方法 (B)：

[0094] 溶剂和稀释剂的实例与上述方法 A 中提到的那些相同。此外，醇类如甲醇、乙醇或 2- 丙醇和水也是适宜的。

[0095] 反应有利的是在大约 -70°C 至 100°C ，优选在 -10°C 至 25°C 的温度范围内进行。

[0096] 适用于除去保护基的有路易斯酸如盐酸、甲基磺酸、 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 、 HF / 吡啶、 $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、对 - 甲苯磺酸、 AlCl_3 、 HgCl_2 ；氟化铵，如四丁基氟化铵；碱类如氨水、三烷基胺或杂环碱；使用催化剂的氢解作用，催化剂如碳载钯；还原剂如硼氢化钠或三丁基氢化锡与催化剂如 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ ，或还有锌 / 乙酸。

[0097] 优选的是酸如甲基磺酸或 HF / 吡啶；硼氢化钠与 $\text{Pd}(0)$ ；碱如氨水、三乙基胺或吡啶；特别是酸如 HF / 吡啶或甲基磺酸。

[0098] 特别优选的反应条件描述于实施例 P. 1、P2、P3、P4 和 P5。

[0099] 方法 (C)：

[0100] 溶剂和稀释剂的实例与上述方法 A 中提到的那些相同。

[0101] 反应有利的是在大约 -70°C 至 100°C 的温度范围内进行；优选在 -10°C 至 55°C 。

[0102] 反应优选在酸或路易斯酸的存在下进行。典型的酸和路易斯酸特别是无机酸例如硫酸、磷酸或氢卤酸，特别是盐酸，甲基磺酸例如卤代的， C_1 - C_4 - 烷羧酸例如乙酸，饱和的或不饱和的二羧酸例如草酸、丙二酸、马来酸、富马酸或邻苯二甲酸，羟基羧酸例如抗坏血酸、乳酸、苹果酸、酒石酸或柠檬酸，或苯甲酸或 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 。

[0103] 方法 (D)：

[0104] 溶剂和稀释剂的实例与上述方法 A 中提到的那些相同。

[0105] 反应有利的是在大约 -70°C 至 150°C ，优选在 -20°C 至 120°C 的温度范围内进行。

[0106] 优选的卤代缩醛化和乙烯化反应条件如本领域技术人员已知的文献中所述。

[0107] 式 (I) 化合物可以是可能的异构体之一的形式或者其混合物的形式、纯异构体的形式或异构体混合物的形式即非对映异构体混合物的形式；本发明涉及纯异构体和非对映体混合物，并将在上文和下文中据此理解，即使立体化学的细节未在每种情况下具体提及。

[0108] 非对映异构体混合物可通过已知的方法分离为纯异构体，例如通过从溶剂中重结晶，通过色谱法例如在乙酰纤维素上的高效液相色谱 (HPLC)，借助于适宜的微生物，通过特定的固定化酶的裂解，或通过形成包合物，例如使用冠醚，只有一种异构体被络合。

[0109] 除通过分离相应的异构体混合物以外，根据本发明纯非对映异构体还可通过通常已知的立体选择合成方法获得，例如通过使用具有相应的适宜立体化学的原料实施本发明的方法获得。

[0110] 在所有情况下，分离或合成生物学上更有活性的异构体是有利的，其中单独的成分具有不同的生物活性。

[0111] 式 (I) 化合物还可以其水合物形式获得和 / 或可包括其他溶剂，例如已用于固态化合物的结晶的溶剂。

[0112] 本发明涉及方法的所有实施方案，据此，在该方法的任何阶段可作为原料或中间

体获得的化合物被用作原料,进行余下的全部或一些步骤,或原料是以衍生物和 / 或盐和 / 或其非对映异构体的形式用于其中,或特别是原料在反应条件下形成的。例如,带有游离的或被保护的形式的官能团的式 (I) 化合物可用作原料用于制备其他式 (I) 化合物。对于所述操作,可应用本领域技术人员已知的方法。

[0113] 在本发明的方法中,优选使用可得到特别优选的式 (I) 化合物的那些原料和中间体。

[0114] 本发明特别涉及实施例中所所述的制备方法。

[0115] 本发明还涉及式 (IV) 化合物,和适当时的 E/Z 异构体、E/Z 异构体和 / 或互变异构体的混合物,所述物质在所有情况下是游离形式或盐的形式。

[0116] 在有害生物防治领域,本发明的式 (I) 化合物是活性成分,显示出有价值的预防和 / 或治疗活性,具有非常有利的杀生谱和非常广谱性,即使是在低浓度下,同时能被温血动物、鱼和植物很好地耐受。意外的是,它们同样适用于防治植物有害生物,和人,更特别是生产性牲畜、家养动物和宠物中的外寄生虫和内寄生虫。它们对正常敏感的动物害虫,以及抗性动物害虫,如昆虫和蜱螨目的代表生物、线虫、绦虫和吸虫的所有或单独的发育阶段有效,同时能保护有益生物。本发明活性成分的杀虫或杀螨活性可由本身直接地显示出来,即立即发生或不久之后例如在蜕皮期间发生的有害生物的死亡中显示出来,或间接显示,例如在降低产卵和 / 或孵化率中显示,良好的活性相当于至少 50-60% 的死亡率。

[0117] 在本发明主题的范围可能成功地防治特别是鳞翅目、鞘翅目、直翅目、等翅目、啮虫目、虱目、食毛目、缨翅目、异翅亚目、同翅目、膜翅目、双翅目、蚤目、缨尾目和蜱螨目,主要是蜱螨目、双翅目、缨翅目、鳞翅目和鞘翅目。可以特别良好地防治下列有害生物:

[0118] 彩地老虎属 (*Abagrotis* spp.)、金星尺蛾属、背刺蚱属 (*Acantholeucania* spp.)、*Acanthoplusia* 属、粉螨属、粗脚粉螨、瘤瘿螨属、柑桔瘤瘿螨、长翅卷蛾属、*Acoloitus* 属、*Acompsia* 属、杨木蠹属 (*Acossus* spp.)、木蛾属 (*Acria* spp.)、蜂斑螟属、皮细蛾属、邻菜蛾属、潜叶蛾属、剑纹夜蛾属、卷蛾属、狼夜蛾属、针刺瘿螨属、斯氏针刺瘿螨、褐带卷蛾属、棉褐带卷蛾 (*Adoxophyesreticulana*)、伊蚊属、透翅蛾属、双纹蛾属、石蛾属 (*Agapeta* spp.)、*Agonopterix* 属、*Agriopis* 属、叩甲属、*Agriphila* 属、*Agrochola* 属、*Agroperina* 属、波纹夜蛾属 (*Alabama* spp.)、棉叶波纹夜蛾 (*Alabama argillaceae*)、地夜蛾属、栎钩翅蛾属 (*Albuna* spp.)、*Alcathoe* 属、鹿尺蛾属、栎叶卷蛾属 (*Aleimma* spp.)、寡夜蛾属、粉虱属、软毛粉虱、粉虱属 (*Aleyrodes* spp.)、甘蓝粉虱 (*Aleyrodesbrassicae*)、背巨冬夜蛾属、林尺蛾属、鹿蛾属 (*Amata* spp.)、鲁夜蛾属、花蜱属、盾缘蝽属 (*Amblyptilia* spp.)、*Ammoconia* 属、西卷蛾属、*Amphion* 属、兔夜蛾属、杂夜蛾属、*Amyelois* 属、尺蛾属、芹菜夜蛾属 (*Anagrapha* spp.)、条麦蛾属、*Anatrychyntis* 属、酸果尺蠖属 (*Anavitrinella* spp.)、镰翅小卷蛾属、*Andropolia* 属、*Anhimella* 属、柞蚕属、*Antherigona* 属、*Antherigona soccata*、花象属、棉铃象、干煞夜蛾属、大豆夜蛾、肾圆盾蚱属、秀夜蛾属、*Aphania* 属、光卷蛾属、蚜科、蚜属、斜纹小卷蛾属、潜叶麦蛾属 (*Aproaerema* spp.)、类黄卷蛾属、黄卷蛾属、*Acromyrmex* 属、灯蛾属、锐缘蜱属、*Argolamprotes* 属、银蛾属、银纹夜蛾属 (*Argyrogramma* spp.)、条小卷蛾属、带卷蛾属、*Arotrophora* 属、造桥虫属、圆盾蚱属、*Aspilapteryx* 属、*Asthenoptycha* 属、*Aterpia* 属、委夜蛾属、隐食甲属 (*Atomaria* spp.)、甜菜隐食甲 (*Atomaria linearis*)、切叶蚁属 (*Atta* spp.)、地蛛属 (*Atypha* spp.)、丫纹夜蛾属、朽木夜

蛾属、尖翅小卷蛾属、松果小卷蛾属、枣尖蛾属 (*Batrachedra* spp.)、松芽果麦蛾属 (*Battaristis* spp.)、纹透翅蛾属、粉虱属、甘薯粉虱、毛蚊属 (*Bibio* spp.)、黑毛蚊 (*Bibio hortulanis*)、*Bisigna* 属、*Blastesthia* 属、蜚蠊属、小蠊属、睫冬夜蛾属、尖须夜蛾属、霜尺蛾属 (*Goarmia* spp.)、家蚕蛾属、卜夜蛾属、牛蛸属、甘薯麦蛾属、暗水螟属、短须蛱蝶属、*Brithys* 属、苔蛱蝶属、苜蓿苔蛱蝶、*Bryotropha* 属、粉蝶尺蛾属、干夜蛾属、玉米干夜蛾、白沙尺蛾属、石竹卷蛾属、果斑螟属、干果斑螟、尺蛾属、*Calipitrimerus* 属、冷冬夜蛾属、丽蝇属 (*Callophora* spp.)、红头丽蝇 (*Callophora erythrocephala*)、标冬夜蛾属、花细蛾属、*Calybites* 属、*Capnoptycha* 属、烟卷蛾属、委夜蛾属、灰尺蛾属、*Carmenta* 属、蛀果蛾属、桃蛀果蛾、*Catamacta* 属、*Catelaphris* 属、迁粉蝶属 (*Catoptria* spp.)、*Caustoloma* 属、蛱夜蛾属 (*Celaena* spp.)、金钱松草小卷蛾属 (*Celypha* spp.)、美加锻卷蛾属 (*Cenopis* spp.)、茎蜂属、斑条夜蛾属、翎夜蛾属、小条实蝇属、角叶蚤属、蜡蚧属、凹胫跳甲属、蚤凹胫跳甲、大戟透翅蛾属 (*Chamaesphecia* spp.)、洽夜蛾属 (*Charanvca* spp.)、榆织蛾属 (*Cheimophila* spp.)、卡夜蛾属、奇尺蛾属、禾草螟属、*Chionodes* 属、痒蛱蝶属、色卷蛾属、金斑夜蛾属、裸纹夜蛾属、金蝇属、褐圆盾蚧属、橙褐圆盾蚧、黑褐圆盾蚧、金草螟属、绮钩蛾属、臭虫属、果蠹蛾属、葡萄果蠹蛾、双斜卷蛾属、*Cnaemidophorus* 属、纵卷叶野螟属、云卷蛾属、软蚧属、广食褐软蚧、细卷蛾属、鞘蛾属、焦尺蛾属、加布云杉细卷蛾属 (*Commophila* spp.)、啮冬夜蛾属、荔枝尖细蛾属 (*Conopomorpha* spp.)、米螟属、环斑夜蛾属、兜夜蛾属、根颈象属、禾尖蛾属 (*Cosmopterix* spp.)、木蠹蛾属、*Costaeonvexa* 属、草螟属、灰灯蛾属、绒毛螟属、泛非绒毛螟、弧翅卷蛾属、透明缓夜蛾属 (*Crymodes* spp.)、蚱蝉属 (*cryptaspa* spp.)、隐斑螟属、*Cryptocala* 属、异形小卷蛾属、桃异形小卷蛾、隐卷蛾属、斜栉柄卷蛾属 (*Ctenopseustis* spp.)、栉首蚤属、冬夜蛾属、象虫属、库蚊属、疽蝇属、小卷蛾属、苹果皮小卷蛾、*Cymbalophora* 属、*Dactylethra* 属、寡鬃实蝇属、线夜蛾属 (*Dadica* spp.)、畜虱属、茸毒蛾属、*Decadarchis* 属、*Decodes* 属、白腰天蛾属、*Deltodes* 属、松毛虫属、织蛾属、皮蠹属、皮刺蛱蝶属、鸡皮刺蛱蝶、条叶甲属 (*Diabrotica* spp.)、金弧夜蛾属、绢野螟属、歹夜蛾属、纹翅野螟属、杆草螟属、*Diceratura* 属、棕麦蛾属、*Dichrocrocis* 属、*Dichrorampha* 属、*Dicycla* 属、梢斑螟属、棉铃虫属、苏丹棉铃虫、*Dipleurina* 属、松叶蜂属、松叶蜂科、幽夜蛾属、盲蝽属 (*Distantiella* spp.)、可可狄盲蝽、*Ditula* 属、月织蛾属、叉蚤属 (*Doratopteryx* spp.)、镰钩蛾属、果蝇属、黑尾果蝇 (*Drosophila melanogaster*)、透点阴鹿蛾属 (*Dysauxes* spp.)、棉红蝽属、涤尺蛾属、山卷蛾属、金刚钻属、*Ecclitica* 属、槐小卷蛾属、*Ecpyrrhorrhoe* 属、刺槐荚螟属 (*Ectomyelois* spp.)、尺蛾属 (*Eetropis* spp.)、栖夜蛾属、斑螟属 (*Elasmopalpus* spp.)、谐夜蛾属、小绿叶蝉属 (*Empoasca* spp.)、*Empyreuma* 属、清夜蛾属、皮小卷蛾属、*Endopiza* 属、黑小卷蛾属、歧角螟属、*Eoreuma* 属、始叶蛱蝶属、鹅耳枥始叶蛱蝶、*Epagoge* spp.、*Epelis* spp.、粉斑螟属、*Ephestiodes* 属、白斑小卷蛾属、*Epiehoristodes* 属、叶小卷蛾属、淡褐卷蛾属、蛛蛾属、*Epipsestis* 属、洲尺蛾属、癭象属 (*Episimus* spp.)、*Epitymbia* 属、*Epilachna* 属、尺蛾属 (*Erannis* spp.)、小绮夜蛾属、*Eremnus* 属、芽谷虻属、瘿蛱蝶属、棉蚜属、苹果棉蚜、斑叶蝉属 (*Erythroneura* spp.)、枝灯蛾属 (*Estigmene* spp.)、紫草蛾属 (*Ethmia* spp.)、荚斑螟属、*Euagrotis* 属、花小卷蛾 属、*Euehlaena* 属、长翅蝶属 (*Euelidia* spp.)、*Eueosma* 属、*Euchistus* 属、*Eucosmomorpha* 属、*Eudonia* 属、显松伏弗尺蛾属 (*Eufidonia* spp.)、*Euhyponomeutoides* 属、*Eulepitodes* 属、

棕卷蛾属、纹尺蛾属、小花尺蛾属、锦夜蛾属、Eupoecilia 属、Eupoecilia ambiguelia、黄毒蛾属、犹冬夜蛾属、网斑螟属、东风夜蛾属、扁盾蝽属、广颜寄蝇属、文夜蛾属、切夜蛾属、暗斑螟属、薄翅野螟属、树麦蛾属、桑小卷蛾属、厕蝇属、麦穗夜蛾属、夜蛾属 (Feltiaspp.)、Filatima 属、Fishia 属、花蓟马属、Fumibotys 属、胡桃麦蛾属 (Gaesa spp.)、Gasgardia 属、胃蝇属 (Gastrophilus spp.)、麦蛾属、吉松叶蜂属、云杉吉松叶蜂、舌蝇属、雕蛾属、绢野螟属、黑麦蛾属 (Gnorimoschemini spp.)、尺蠖蛾属 (Gonodonta spp.)、健角敛夜蛾属、细蛾属、松苗夜蛾属 (Graphania spp.)、小食心虫属、小食心虫属、松球果小卷蛾属、核桃小卷蛾属、云杉尖小卷蛾属 (Griselda spp.)、蝼蛄属、草莓蛾属、柳小卷蛾属、Hada 属、血虱属、哈灯蛾属、巢蛾属 (Harpieteryx spp.)、烟翅斑蛾属 (Harrisinaspp.)、广翅小卷蛾属、实夜蛾属、网夜蛾属 (Heliophobus spp.)、实夜蛾属、菜心野螟属、蛀茎夜蛾属 (Helotropa spp.)、Hemaris 属、篱蓟马属、双纹螟属、狭翅夜蛾属、刺蛾属 (Heterogenea spp.)、灯蛾属 (Holomelina spp.)、雕蛾属、同斑螟属、Homoglaea 属、Homohadena 属、长卷蛾属、卷蛾属、实叶蜂属、委夜蛾属、卷蛾属、璃眼蜉属、角剑夜蛾属 (Hydraecias pp.)、涅尺蛾属、天蛾属 (Hyles spp.)、松天蛾属、Hypagyrtis 属、麦蛾属、白蛾属、美国白蛾、鹰夜蛾属、Hypocoena 属、皮蝇属、虱蝇属 (Hyppobosca spp.)、斑螟属、艺夜蛾属、条细卷蛾属、姬尺蛾属、极夜蛾属、逸色夜蛾属、污灯蛾属 (Isiaspp.)、Isochorista 属、Isophrictis 属、Isopolia 属、Isotrias 属、硬蜉属、尺蛾属、亮冬夜蛾属、突尾尺蛾属、Kawabea 属、茄茎麦蛾属、番茄茎麦蛾、唇尖蛾属、硬毛夜蛾属 (Lacinipolia spp.)、尺蠖属 (Lambdina spp.)、美皮夜蛾属、灰飞虱属、毛蚁属、皮小卷蛾属、瘦跗叶甲属、马铃薯叶甲、稻缘蝽属、Leptostales 属、球蚧属、欧果坚球蚧、蛎盾蚧属、衣鱼属 (Lepisma spp.)、台湾衣鱼、Lesmone 属、粘夜蛾属、白翅野螟属、蜚蠊属 (Leucophaea spp.)、马德拉蜚蠊 (Leucophaea maderae)、纹潜蛾属、旋纹潜蛾、顎虱属、粉啮虫属、稻水象属 (Lissorhoptrus spp.)、俚夜蛾属、潜叶细蛾属、珂冬夜蛾属、果冬夜蛾属、Lixodessa 属、花翅小卷蛾属、花翅小卷蛾 (Lobesia botrana)、叶尺蛾属、飞蝗属、Lomanaltes 属、褶尺蛾属、夜蛾属 (Loxagrotis spp.)、锥额野螟属、绿蝇属、毒蛾属、Lymnaecia 属、潜蛾属、Lyriomyza 属、银锭夜蛾属 (Macdonnoughiaspp.)、大窗钩蛾属、蛀心夜蛾属 (Macronoctua spp.)、长管蚜属、天幕毛虫属、稻粗角螟属 (Maliarpha spp.)、甘蓝夜蛾属、甘蓝夜蛾、Manduca 属、烟草天蛾 (Manduca sexta)、刷须野螟属、Margaritia 属、Matratinea 属、豆小卷蛾属、潜蝇属、Melipotes 属、小卷蛾属 (Melissopus spp.)、准蜂属、鳃金龟属、莹叶甲属 (Meristis spp.)、Meritastis 属、辐射松洁卷蛾属 (Merophyas spp.)、麦点半途夜蛾属 (Mesapamea spp.)、贯夜蛾属、莓尺蛾属、Metanema 属、Metendothenia 属、黄尖翅麦蛾属 (Metzneria spp.)、微夜蛾属、Microcorses 属、翅须刺蛾属 (Microleon spp.)、Mnesictena 属、毛胫夜蛾属、刺蛾属 (Monima spp.)、Monochroa 属、小家蚁属、小家蚁、皮谷蛾属、Morrisonia 属、家蝇属、Mutuuraia 属、髓斑螟属、光腹夜蛾属、瘤蚜属、螟蛉夜蛾属、Nedra 属、长角蛾属 (Nemapogon spp.)、新松叶蜂属、Neosphaleroptera 属、切夜蛾属、黑尾叶蝉属、绿蝽属、褐飞虱属、Niphonympha 属、尼波羽蛾属、模夜蛾属、瘤蛾属、小卷蛾属 (Notocelia spp.)、舟蛾属、蚕蛾属 (Nudaurelia spp.)、狼夜蛾属、松巢蛾属、狂蝇属、新小卷蛾属、禾夜蛾属、Olindia 属、Olygonychus 属、Olygonychus gallinae、爪冬夜蛾属、秋尺蛾属、夜蛾属 (Ophismaspp.)、扁蛾属、嘴壶夜蛾属、钝缘蜉属 (Orniodoros spp.)、古毒蛾属、麦杆夜蛾属 (Oria spp.)、稻瘿蚊属 (Orseolia

spp.)、切根属 (*Orthodes* spp.)、胖夜蛾属、梦尼夜蛾属、锯谷盗属、麦杆蝇属、瑞典麦杆蝇、壁蜂属 (*Osmia* spp.)、秆野螟属、欧洲玉米螟、耳象属、尾尺蛾属、*Pachetra* 属、大天蛾属、尖须野螟属、尺蛾属 (*Paleacritas* spp.)、*Paliga* 属、*Palthis* 属、超小卷蛾属、褐卷蛾属、*Panemeria* 属、小眼夜蛾属、小眼夜蛾、全爪螨属、*Parargyresthia* 属、变丽蝇属 (*Paradiarsia* spp.)、浆果小卷蛾属 (*Paralobesia* spp.)、准透翅蛾属、*parapandemis* 属、*Parapediasia* 属、夜蛾属 (*Parastichtis* spp.)、*Parasyndemis* 属、环翅卷蛾属 (*Paratoria* spp.)、微草螟属 (*Pareromeme* spp.)、红铃虫属 (*Pectinophora* spp.)、红铃麦蛾、虱属、泉蝇属 (*Pegomyia* spp.)、波菜泉蝇、刺小卷蛾属、透翅蛾属 (*Pennisetia* spp.)、*Penstemonia* 属、癭绵蚜属、*Peribatodes* 属、疆夜蛾属、*Perileucoptera* 属、大蠊属、周尺蛾属、实小卷蛾属、*Pexicopia* 属、原细卷蛾属 (*Phalonia* spp.)、细卷蛾属 (*Phalonidias* spp.)、*Phaneta* 属、黑野螟属、庭园斑象属 (*phlyctinus* spp.)、草种蝇属、麻篱灯蛾属 (*phragmatobia* spp.)、*Phricanthes* 属、麦蛾属 (*phthorimaea* spp.)、马铃薯麦蛾、叶潜蛾属 (*phyllocnistis* spp.)、皱叶刺癭螨属、柑桔皱叶刺癭螨、小潜细蛾属 (*phyllonorycters* pp.)、姬夜蛾属、根瘤蚜属 (*phylloxera* spp.)、粉蝶属、菜粉蝶、皮蝽属、臀纹粉蚧属、*Planotortrix* 属、茎麦蛾属 (*platyedra* spp.)、石竹小卷蛾属 (*platynota* spp.)、大羽蛾属 (*platyptilia* spp.)、*Platysenta* 属、谷斑螟属、弧翅夜蛾属、菜蛾属、小菜蛾、透翅蛾属、灰夜蛾属、弧丽金龟属、展冬夜蛾属、多食跗线螨属、侧多食跗线螨、巢蛾属 (*Prayss* spp.)、木蠹蛾属 (*prionoxystus* spp.)、*Probole* 属、条草螟属、*Prochoerodes* 属、*Proeulia* 属、尺卷蛾属 (*proschistis* spp.)、*Proselena* 属、波翅天蛾属、*Protagrotis* 属、傲天蛾属、木蛾属 (*protobathra* spp.)、*Protoschinia* 属、日足饰羽蛾属 (*Pselnopho* russpp.)、粘虫属 (*Pseudaletia* spp.)、果象属 (*Pseudanthonomus* spp.)、*Pseudaternelia* 属、白盾蚧属、弱蚀卷蛾属 (*Pseudexenteras* pp.)、粉蚧属、翅小卷蛾属、*Pseudoplusia* 属、瘿螨属、木虱属 (*Psyllas* pp.)、蚤跳甲属、羽蛾属 (*Pterophorus* spp.)、铅卷蛾属、绵蚧属、槭叶绵蚧 (*pulvinaria aethiopica*)、螟蛾属、野螟属、新西兰桉松卷蛾属 (*pyrgotis* spp.)、*Pyrreferra* 属、莹叶甲属 (*pyrrharctia* spp.)、笠圆盾蚧属、*Rancora* 属、莽夜蛾属、散白蚁属、实小卷蛾属 (*Retinias* spp.)、绕实蝇属、苹绕实蝇、扁头蜉属、根螨属、谷蠹属 (*Rhizoperthas* spp.)、红猎蝽属、缢管蚜属、黑痣小卷蛾属、沁夜蛾属、梢小卷蛾属、象虫属 (*Rhynchopacha* spp.)、*Rhyzosthenes* 属、涓夜蛾属、桑螵属、淡剑夜蛾属 (*Rusidrina* spp.)、*Rynchaglaea* 属、杂食尺蛾属 (*Sabulodes* spp.)、褐盲蝽属 (*Sahlbergella* spp.)、可可褐盲蝽、黑盔蚧属、栲蚕蛾属、*Sannina* 属、*Sanninoidea* 属、带叶蝉属、疥螨属、尖翅蛾属 (*Sathrobrotia* spp.)、金龟科 (*scarabeidae*)、黑卵蜂属 (*sceliodes* spp.)、*Schinia* 属、沙漠蝗属、二叉蚜属、山背舟蛾属、举肢蛾属 (*schreckensteinia* spp.)、眼蕈蚊属 (*sciara* spp.)、白禾螟属、橘硬蓟马属、苔螟属 (*scoparia* spp.)、岩尺蛾属、*Scotia* 属、黑蝽属、幽夜蛾属、*Scrobipalpa* 属、*Scrobipalpopsis* 属、蔗尺蛾属、*Sereda* 属、蛀茎夜蛾属、透翅蛾属、*Sicya* 属、寡夜蛾属、刀夜蛾属、扇夜蛾属、*Sitochroa* 属、长管蚜属 (*Sitobion* spp.)、米象属 (*sitophilus* spp.)、麦蛾属、火蚁属、目天蛾属、*Sophronia* 属、矛夜蛾属、*Spargaloma* 属、长须卷蛾属、彩翅卷蛾属、*Sperchia* 属、蜂形透翅蛾属、红节天蛾属、白小卷蛾属、贪夜蛾属、棉贪夜蛾、黑白尖蛾属 (*stagmatophora* spp.)、*Staphylinochrous* 属、举肢蛾属、窄纹蛾属 (*Stenodes* spp.)、小尺蛾属 (*sterrha* spp.)、螫蝇属、曲小卷蛾属 (*Strophedra*

spp.)、Sunira 属、Sutyna 属、褐巢蛾属、Syllomatia 属、集冬夜蛾属、兴透翅蛾属、Synaxis 属、同环足摇蚊属 (Synopacmaspp.)、纹卷蛾属、锌纹夜蛾属、夹竹桃鹿蛾属 (Synthomeida spp.)、虻属、Taeniarchis 属、带蓟马属、蛴螬属 (Tannia spp.)、跗线螨属、Tegulifera 属、Tehama 属、Teleiodes 属、特夜蛾属 (Telorta spp.)、粉甲属、灰尺蛾属、曲翼冬夜蛾属 (Teratoglaea spp.)、Terricula 属、Tethea 属、叶螨属、Thalpophila 属、异舟蛾属、豆小卷蛾属 (Thiodia spp.)、蓟马属、棕榈蓟马 (Thrips palmi)、烟蓟马、顿袋蛾属、尖尾网蛾属、幕谷蛾属、大蚊属、卷蛾科属 (Tortricidia spp.)、卷蛾属、陌夜蛾属、粉虱属、温室粉虱、椎猎蝽属、Triaxomera 属、拟谷盗属、嚼虱属、粉夜蛾属、粉纹夜蛾 (Trichoplusia ni)、Trichoptilus 属、个木虱属、柑个木虱、彩毛夜蛾属 (Triphaeniaspp.)、光尺蛾属、斑皮蠹属 (Trogoderma spp.)、红棒球灯蛾属 (Tyriaspp.)、缨突野螟属、尖盾蚧属、柑桔尖盾蚧、拟三色星灯蛾属 (Utetheisa spp.)、Valeriodes 属、胡蜂属、小透翅蛾属 (Vespamimaspp.)、Vitacea 属、Vitula 属、Witlesia 属、美冬夜蛾属、潢尺蛾属、Xanthotype 属、Xenomicta 属、客蚤属、印鼠客蚤、鲁夜蛾属、木冬夜蛾属、木虻属 (Xylomyges spp.)、喜巢蛾属 (Xyrosaris spp.)、巢蛾属、Ypsolopha 属、斑克松夜蛾属 (Zale spp.)、镰须夜蛾属 (zanclognathus spp.)、线小卷蛾属、透翅蛾属 (Zenodoxus spp.)、豹蠹蛾属、斑蛾属。

[0119] 还可以使用本发明的化合物防治线虫纲的有害生物。所述害虫包括,例如

[0120] 根结线虫属,成胞囊线虫以及茎和叶线虫;

[0121] 特别是异皮线虫属,例如甜菜异皮线虫、麦根结线虫 (Heteroderaavenae) 和三叶草异皮线虫;球异皮线虫属,例如马铃薯金线虫;根结线虫属如南方根结线虫和爪哇根结线虫;穿孔线虫属,如相似穿孔线虫;短体线虫属,如落选短体线虫 (Pratylenchus neglectans) 和穿刺短体线虫;小垫刃线虫属,如半穿刺线虫;长针线虫属、毛刺线虫属、剑线虫属、茎线虫属、滑刃线虫属 (Apheenchoides) 和鳗线虫属;特别是根结线虫属,例如南方根结线虫和异皮线虫属例如大豆异皮线虫。

[0122] 本发明特别重要的方面是本发明的式 (I) 化合物在保护植物抵抗寄生取食害虫中的用途。

[0123] 通过添加其他杀虫剂、杀螨剂或杀线虫剂可显著拓宽本发明的化合物和含所述化合物的组合物抵抗动物有害生物的作用和对设定环境的适应性。适宜的添加剂包括例如下列种类活性成分的代表:有机磷化合物、硝基苯酚和衍生物、甲脒类、脲类、氨基甲酸酯类、拟除虫菊酯、氯代烃类、新烟碱类和苏云金芽孢杆菌制剂。

[0124] 特别适宜的混合成分的实例包括:啉啶磷;毒虫畏;氯氰菊酯,高效-顺式氯氰菊酯;灭蝇胺;杀螨硫隆;二嗪农;敌敌畏;百治磷;dicyclanil;双氧威;氟啶蟬脲;呋线威;氯唑磷;碘硫磷;蒙七七七;氟丙氧脲;虫螨畏;杀扑磷;久效磷;磷胺;丙溴磷;噁茂醚;可从苏云金芽孢杆菌菌株 GC91 或菌株 NCTC11821 获得的化合物;拒嗉酮;溴螨酯;蒙五一五;乙拌磷;啉噁磷;氟胺氰菊酯;硫环杀;甲基乙拌磷;涕灭威;谷硫磷;丙硫克百威;氟氯菊酯;噁嗉酮;虫螨威;dibutylaminothio;巴丹;定虫隆;毒死稗;clothianidin、氟氯氰菊酯;氯氟氰菊酯;甲体氯氰菊酯;己体氯氰菊酯;溴氰菊酯;氟脲杀;硫丹;苯虫威;杀螟松;丁苯威;杀灭菊酯;安果;灭虫威;庚虫磷;吡虫啉;异丙威;甲胺磷;灭多虫;速灭磷;对硫磷;甲基对硫磷;伏杀磷;抗蚜威;残杀威;伏虫隆;特丁磷;啉蚜威;丁苯威;双苯酰肼;锐劲特; β -氟氯氰菊酯;灭虫硅醚;啉螨酯;啉螨酮;pyridalyl、啉螨醚;蚊蝇醚;啉胺苯

醚;硝胺烯啶;吡虫清;emamectin;emamectin benzoate;艾克敌 105;对昆虫有活性的植物提取物;包含对昆虫有活性的线虫的制剂;可从枯草杆菌获得的制剂;包含对昆虫有活性的真菌的制剂;包含对昆虫有活性的病毒的制剂;齐墩螨素、氟唑虫清;高灭磷;氟酯菊酯;棉铃威;甲体氯氰菊酯;虫螨脒;Az 60541;谷硫磷 A;谷硫磷 M;唑环锡;噁虫威;杀虫磺; β -氟氯氰菊酯;BPMC;brofenprox;溴硫磷 A;合杀威;丁叉威;butylpyridaben;硫线磷;西维因;三硫磷;chloethocarb;壤虫氯磷;氯甲磷;cis-resmethrin;clocythrin;四螨嗪;杀螟腈;乙氰菊酯;三环锡;内吸磷 M;内吸磷 S;甲基内吸磷;除线磷;dicliphos;乙硫磷;乐果;甲基毒虫畏;敌杀磷;克瘟散;高氰戊菊酯;乙硫磷;醚菊酯;灭克磷;氧嘧啶磷;克线磷;杀螨锡;苯硫威;甲氰菊酯;fenpyrad;倍硫磷;氟啶胺;氟螨脒;氟氰戊菊酯;氟虫脒;氟丙苄醚;地虫磷;噻唑酮磷;fubfenprox;HCH;氟铃脒;噻螨酮;IKI-220;异稻瘟净;丙胺磷;异噁唑磷;齐墩螨素;马拉松;灭蚜磷;甲亚砷磷;蜗牛敌;速灭威;米尔螨素;moxidectin;二溴磷;Nc 184;硝虫噻嗪;氧化乐果;甲氨叉威;砷吸磷;异砷磷;氯菊酯;稻丰散;甲拌磷;亚胺硫磷;腈肟磷;虫螨磷;乙基虫螨磷;猛杀威;丙虫磷;丙硫磷;发果;pyrachlophos;打杀磷;反灭虫菊;除虫菊;双苯酰肼;杀抗松;硫线磷;硫特普;乙丙硫磷;吡螨胺;噻丙磷;七氟菊酯;双硫磷;叔丁威;杀虫畏;thiacloprid;thiafenox;thiamethoxam;硫双灭多威;特氨叉威;硫磷嗪;敌贝特;四溴菊酯;triarthene;三唑磷;triazuron;敌百虫;杀虫隆;混杀威;蚜灭多;灭杀威;YI 5301/5302;zetamethrin;DPX-MP062-indoxacarb;甲氧苯酰肼;联苯肼酯;XMC(3,5-二甲苯基甲基氨甲酸酯);或真菌病原体拜欧 1020。

[0125] 本发明的化合物可用于防治即抑制或消灭出现在植物上、特别是在农业、园艺和林业中的有用植物和观赏植物上,或所述植物的各部分如果实、花、叶、茎、块茎或根上的上述类型的有害生物,有时之后生长的植物部分也能受到保护免于那些有害生物的侵袭。

[0126] 靶标作物特别包括谷物,如小麦、大麦、黑麦、燕麦、稻、玉米和高粱;甜菜,如糖用甜菜和饲用甜菜;水果,例如梨果、核果和无核小果,如苹果、梨、李子、桃、杏、樱桃和浆果,例如草莓、覆盆子和黑莓;豆科植物,如菜豆、小扁豆、豌豆和大豆;油料植物,如油菜、芥末、罂粟、橄榄、向日葵、椰子、蓖麻油、可可和落花生;葫芦科,如葫芦、黄瓜和甜瓜;纤维植物,例如棉花、亚麻、大麻和黄麻;柑桔类水果,例如橙、柠檬、葡萄柚和中国柑桔;蔬菜,例如菠菜、莴苣、芦笋、卷心菜、胡萝卜、洋葱、番茄、马铃薯和辣椒(paprika);樟科,例如鳄梨、肉桂和樟脑;和烟草,坚果,咖啡,茄子,糖用甘蔗,茶,胡椒,葡萄,蛇麻子,香蕉,天然橡胶植物和观赏植物。

[0127] 本发明化合物应用的其他领域是储藏货物和储藏室的保护和原料的保护,以及用于卫生领域,特别是保护家养动物和生产性牲畜抵抗上述类型的有害生物,更特别是保护家养动物特别是猫和狗免于蚤、蜱和线虫的侵扰。

[0128] 因此,本发明还涉及含至少一种本发明的化合物的农药组合物,如乳油、胶悬剂、可直接喷雾或可稀释溶液、可涂敷的糊剂、稀乳剂、可湿性粉剂、可溶性粉剂、可分散性粉剂、可湿性粉剂、粉剂、颗粒剂和聚合物的包囊,根据预期的目标 and 环境选择剂型。

[0129] 活性成分以纯的形式,例如特定粒径的固体活性成分,或优选与至少一种制剂技术中的常规助剂一起,用于那些组合物,所述常规助剂如填充剂例如溶剂或固体载体,或表面活性化合物(表面活性剂)。在人、家养动物、生产性牲畜和宠物的寄生虫防治领域,只能

使用生理学上可容许的添加剂是不言而喻的。

[0130] 溶剂是例如：未氢化的或部分氢化的芳族烃，优选 C_8 - C_{12} -烷基苯馏分，如二甲苯混合物，烷基化萘或四氢化萘，脂族或环脂族烃，如石蜡或环己烷，醇类，如乙醇、丙醇或丁醇，二元醇及其醚类和酯类，如丙二醇、二丙二醇醚、乙二醇或乙二醇单甲醚或单乙醚，酮类，如环己酮、异佛尔酮或双丙酮醇，强极性溶剂如 N-甲基吡咯烷-2-酮，二甲基亚砜或 N,N-二甲基甲酰胺，水，未环氧化的或环氧化的植物油，如未环氧化的或环氧化的菜籽油、蓖麻油、椰子油或豆油，和硅油。

[0131] 用于例如粉剂和可分散性粉剂的固体载体通常是天然岩粉如方解石、滑石、高岭土、蒙脱土或硅镁土。还可添加高度分散的硅酸或高度分散的吸收性聚合物以改善物理性能。粒状吸附颗粒载体是多孔型的，如浮石、碎砖、海泡石或膨润土，非吸附性载体物质是方解石或砂。此外还可使用很多无机或有机颗粒物质，特别是白云石或植物残渣粉末。

[0132] 根据欲配制的活性化合物的性质，表面活性化合物是具有良好的乳化、分散和润湿性能的非离子、阳离子和 / 或阴离子表面活性剂或表面活性剂混合物。下列表面活性剂仅视为实例；在制剂技术中常规的并且按照本发明适宜的许多其他表面活性剂描述于相关文献中。

[0133] 非离子表面活性剂尤其是脂族或环脂族醇、饱和或不饱和脂肪酸和烷基酚的聚乙二醇醚衍生物，所述物质含 3-30 个二醇醚基团和（脂族）烃基中有 8-20 个碳原子和烷基酚的烷基中有 6-18 个碳原子。此外适宜的物质是聚环氧乙烷与丙二醇、乙二氨基聚丙二醇和烷基链中具有 1-10 个碳原子的烷基聚丙二醇的水溶性加合物，该加合物含 20-250 个乙二醇醚和 10-100 个丙二醇醚基团。相对每个丙二醇单元，所述化合物通常含 1-5 个乙二醇单元。实例是壬基酚-聚乙氧基乙醇、蓖麻油聚乙二醇醚、聚氧丙烯-聚氧乙烯加合物、三丁基苯氧基聚乙氧基乙醇、聚乙二醇和辛基苯氧基聚乙氧基乙醇。其他物质是聚氧乙烯脱水山梨糖醇的脂肪酸酯，如聚氧乙烯脱水山梨糖醇三油酸酯。

[0134] 阳离子表面活性剂尤其是季铵盐，所述季铵盐含有至少一个具有 8-22 个碳原子的烷基作为取代基和低级非卤代或卤代烷基、苯甲基或低级羟基烷基作为其他取代基。盐优选是卤化物、甲基硫酸盐或乙基硫酸盐的形式。实例是硬脂酰-三甲基-氯化铵和苯甲基-二-(2-氯乙基)-乙基-溴化铵。

[0135] 适宜的阴离子表面活性剂可以是水溶性皂和水溶性合成的表面活性化合物。适宜的皂是高级脂肪酸 (C_{10} - C_{22}) 的碱金属盐、碱土金属盐和取代的或未取代的铵盐，如油酸或硬脂酸的钠盐或钾盐，或可由例如椰子油或妥尔油中获得的天然存在的脂肪酸混合物的钠盐或钾盐；此外还有脂肪酸甲基-牛磺酸盐。然而，更经常使用的是合成的表面活性剂，特别是脂肪磺酸盐、脂肪硫酸盐、磺化苯并咪唑衍生物或烷基芳基磺酸盐。脂肪磺酸盐和硫酸盐通常是碱金属盐、碱土金属盐或取代的或未取代的铵盐的形式，通常具有 8-22 个碳原子的烷基，所述烷基也包括酰基的烷基部分；实例是木质素磺酸的钠盐或钙盐，十二烷基磺酸酯的钠盐或钙盐，或由天然的脂肪酸制得的脂肪醇硫酸盐混合物的钠盐或钙盐。还包括脂肪醇-环氧乙烷加合物的硫酸酯盐和磺酸盐。磺化苯并咪唑衍生物优选含 2 个磺酸基和具有 8-22 个碳原子的脂肪酸基。烷基芳基磺酸盐是例如十二烷基苯磺酸的钠盐、钙盐或三乙醇铵盐，二丁基萘磺酸的钠盐、钙盐或三乙醇铵盐，或萘磺酸-甲醛缩合物的钠盐、钙盐或三乙醇铵盐。还可使用相应的磷酸盐，如对-壬基酚-(4-14)-环氧乙烷加合物的磷酸酯

盐或磷脂。

[0136] 组合物通常含 0.1-99%，特别是 0.1-95% 的活性化合物和 1-99.9%，特别是 5-99.9% 至少一种固体或液体助剂，通常组合物的 0-25%，特别是 0.1-20% 可以是表面活性剂（% 在所有情况下都是重量百分率）。尽管浓缩的组合物作为商品是更优选的，但最终用户通常使用含有相对较低浓度的活性化合物的稀释的组合物。优选的组合物含下述范围内的成分（% = 重量百分率）：

[0137] 乳油：

[0138] 活性成分：1-90%，优选 5-20%

[0139] 表面活性剂：1-30%，优选 10-20%

[0140] 溶剂：5-98%，优选 70-85%

[0141] 粉剂：

[0142] 活性成分：0.1-10%，优选 0.1-1%

[0143] 固体载体：99.9-90%，优选 99.9-99%

[0144] 胶悬剂：

[0145] 活性成分：5-75%，优选 10-50%

[0146] 水：94-24%，优选 88-30%

[0147] 表面活性剂：1-40%，优选 2-30%

[0148] 可湿性粉剂：

[0149] 活性成分：0.5-90%，优选 1-80%

[0150] 表面活性剂：0.5-20%，优选 1-15%

[0151] 固体载体：5-99%，优选 15-98%

[0152] 颗粒剂：

[0153] 活性成分：0.5-30%，优选 3-15%

[0154] 固体载体：99.5-70%，优选 97-85%

[0155] 本发明的组合物还可含其他固体或液体助剂，如稳定剂，例如植物油或环氧化植物油（例如环氧化椰子油、菜籽油或豆油）、消泡剂，例如硅油，防腐剂，粘度调节剂，粘合剂和 / 或增粘剂，以及肥料或用于获得特殊效果的其他活性成分，例如杀螨剂、杀细菌剂、杀真菌剂、杀线虫剂、杀软体动物剂或选择性除草剂。

[0156] 本发明的作物保护产品是以已知方式制备的，在无助剂存在下，例如通过研磨、筛分和 / 或挤压固体活性成分或活性成分的混合物至例如某一粒径，和在至少一种助剂的存在下，例如通过先混合和 / 或研磨活性成分或活性成分的混合物与助剂。本发明也涉及制备本发明组合物的方法和式 (I) 化合物在制备这些组合物中的用途。

[0157] 本发明还涉及作物保护产品的使用方法，即防治上述类型的有害生物的方法，如喷雾、弥雾、喷粉、包衣、拌种、撒施或浇泼，所述方法根据预期的目标和主要的环境选择，和涉及组合物防治上述类型的有害生物的用途。典型的浓度用量是 0.1-1000ppm，优选 0.1-500ppm 活性成分。每公顷的用量通常是 1-2000g 活性成分 / 公顷，特别是 10-1000g / 公顷，优选 20-600g / 公顷；更特别是 20-100g / 公顷。

[0158] 在作物保护领域，优选的施药方法是施药至植物的叶片（叶面施用），施药的次数和用量取决于被所述有害生物侵扰的危险性。然而，当用液体制剂浸渍植物的位点或当将

活性成分以固体形式例如以颗粒形式掺入植物位点例如土壤中（土壤施用）时，活性成分还可通过根（内吸作用）进入植物。在水稻作物的情况下，所述颗粒可以计量的用量施用到灌水的稻田中。

[0159] 本发明的作物保护产品还适用于保护植物繁殖材料，例如种子如果实、块茎或谷物，或植物插枝免于动物有害生物的侵袭。繁殖材料可在种植前用组合物处理；例如种子可在播种前拌种。还可通过将种子浸渍于液体制剂或用固体制剂将其包衣将本发明的活性成分施用到谷物上（包衣）。组合物还可在种植繁殖材料时施用到种植位点，例如播种过程中施用到种畦。本发明还涉及所述植物繁殖材料的处理方法和如此处理的植物繁殖材料。

[0160] 下列实施例用来说明本发明。它们并不限制本发明。温度是以摄氏度为单位；溶剂的混合比是体积份数比。在涉及 NMR 谱的数据中，DMSO 表示二甲基亚砜，s 表示单峰，t 表示三重峰，d 表示双峰，q 表示四重峰，m 表示多重峰。

[0161] 制备实施例

[0162] 在下面的实施例中，描述了阿维菌素 B1 衍生物（阿维菌素 B1a 和 B1b 衍生物的混合物）的制备。B1b 衍生物通常仅为混合物的大约 5-10% 重量，因此通常只有 B1a 衍生物的谱带可在 NMR 谱中检测到。

[0163] 由于化合物一般是阿维菌素 B1a 和 B1b 衍生物的混合物形式，通过常规的物理数据如熔点或折射率表征特性几乎是没用的。因此，通过色谱纯化，之后 NMR 波谱，或者参考通过 HPLC（高效液相色谱）在分析中测定的保留时间来表征化合物。在制备实施例的物理数据中的术语“B1a”指的是主要成分，其中 R_1 是仲丁基。“B1b”代表次要成分，其中 R_1 是异丙基。当化合物的保留时间仅仅是 B1a 衍生物的保留时间时，不可能测定 B1b 成分的保留时间，因为 B1b 衍生物的含量太小。通过质谱分析明确 (allocation) B1a 和 B1b 成分的正确结构。

[0164] 下述方法用于 HPLC 分析：

[0165]

HPLC 梯度条件			
溶剂 A	0.01%三氟乙酸的水溶液		
溶剂 B	0.01%三氟乙酸的 CH ₃ CN 溶液		
时间[分钟]	A [%]	B [%]	流速[μl/分钟]
0	80	20	500
0.1	50	50	500
10	5	95	500
15	0	100	500
17	0	100	500
17.1	80	20	500
22	80	20	500
柱	YMC-Pack ODS-AQ		
柱长	125mm		
柱内径	2mm		
温度	40℃		

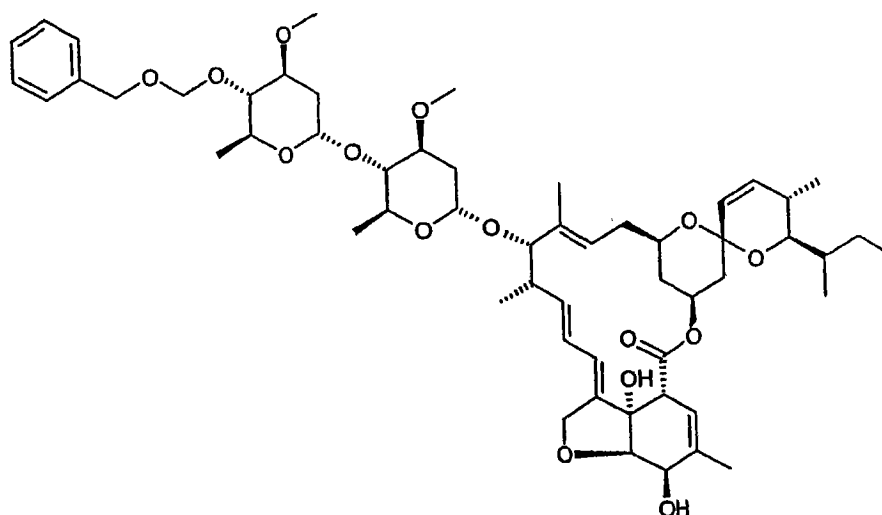
[0166] 用于化合物的色谱分析的 YMC-Pack ODS-AQ 柱是由 YMC, AlteRaesfelderstrasse 6, 46514 Schermbeck, Germany 制造的。

[0167] 物理数据信息中使用的缩写具有下述含义：

[0168] s:单峰, MHz:兆赫兹, brs:宽单峰;t:三重峰;m:多重峰;d:双峰;J:耦合常数;bd:宽双峰;LCMS:液谱质谱;t_{RT}:以分钟为单位的保留时间;M+H:质量峰加H;M+Na:质量峰加Na。实施例中的 TBDMS 代表基团 -Si(CH₃)₂(叔丁基)。溶剂的混合比是体积份数比。“醚”应理解为乙醚。

[0169] 实施例 P.1:4"-O- 苯甲氧甲基 - 阿维菌素 B1

[0170]



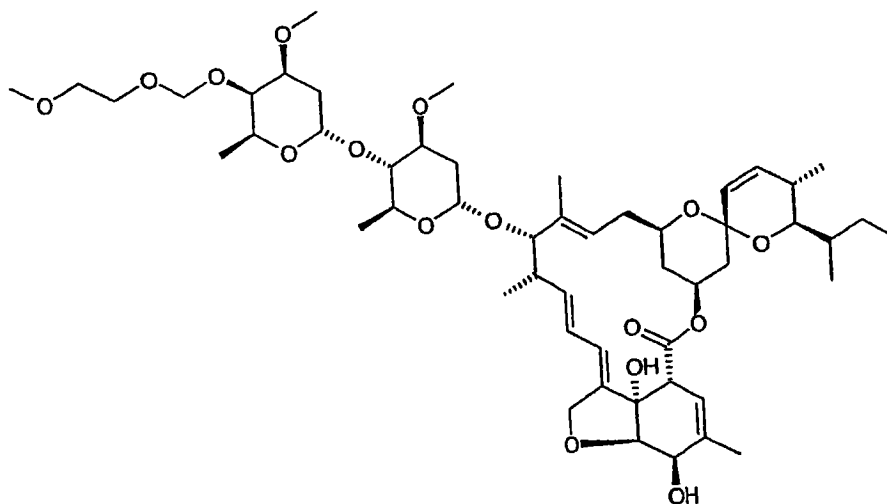
[0171] 步骤 A:在 0℃ 下,向 0.5g 5-OTBDMS-阿维菌素 B1 和 0.26gN,N-二异丙基乙基胺的 10ml 二氯甲烷溶液中添加 276mg 苯甲氧甲基氯。将混合物在 35℃ 搅拌 12 小时。将反应混合物冷却至室温,倒入水中,用乙酸乙酯萃取,Na₂SO₄ 干燥和真空浓缩,得到粗产物

5-OTBDMS-4''-O- 苯甲氧甲基 - 阿维菌素 B1, 将该物质直接如下使用 :

[0172] 步骤 B : 向 5-OTBDMS-4''-O- 苯甲氧甲基 - 阿维菌素 B1 (在步骤 A 中获得) 的 10ml 四氢呋喃溶液中添加 2.2ml HF- 吡啶溶液 (由 25g70% HF- 吡啶, 27.5ml 四氢呋喃和 12.5ml 吡啶组成), 将混合物在室温下搅拌 12 小时, 倒入水中, 用乙酸乙酯萃取 ; 有机相用饱和碳酸氢钠洗涤, 硫酸钠干燥, 真空浓缩。残余物通过制备 HPLC 纯化, 得到 4''-O- 苯甲氧甲基 - 阿维菌素 B1。LCMS : B_{1a} : t_{RT} : 12.16 分钟, 1015 (M+Na)。

[0173] 实施例 P.2 : 4''- 表 -O-(2- 甲氧基乙氧基甲基) - 阿维菌素 B1

[0174]

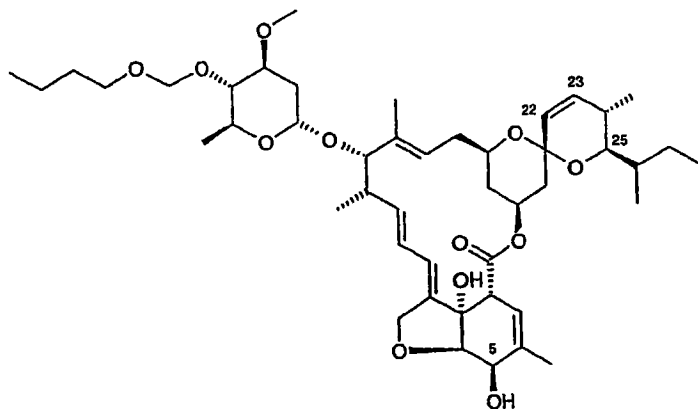


[0175] 步骤 A : 在 0℃, 向 0.3g 5-OTBDMS-4''- 表 - 阿维菌素 B1 和 0.31gN, N- 二异丙基乙基胺的 5ml 二氯甲烷溶液中添加 0.21ml 2- 甲氧基乙氧基甲基氯。将混合物在回流温度下搅拌 6 小时。将反应混合物冷却至室温, 倒入水中, 用乙酸乙酯萃取, Na_2SO_4 干燥和真空浓缩, 得到粗产物 5-OTBDMS-4''- 表 -O-(2- 甲氧基乙氧基甲基) - 阿维菌素 B1, 将该物质直接如下使用 :

[0176] 步骤 B : 向 5-OTBDMS-4''- 表 -O-(2- 甲氧基乙氧基甲基) - 阿维菌素 B1 (在步骤 A 中获得) 的 10ml 四氢呋喃溶液中添加 3.5ml HF- 吡啶溶液 (由 25g 70% HF- 吡啶, 27.5ml 四氢呋喃和 12.5ml 吡啶组成), 将混合物在 50℃下搅拌 2.5 小时, 倒入水中, 用乙酸乙酯萃取 ; 有机相用饱和碳酸氢钠洗涤, 硫酸钠干燥, 真空浓缩。残余物通过快速色谱 (硅胶己烷 / 乙酸乙酯 1/1) 纯化, 得到 4''- 表 -O-(2- 甲氧基乙氧基甲基) - 阿维菌素 B1。LCMS : B_{1a} : t_{RT} : 9.37 分钟, 983.5 (M+Na), 961.6 (M+H) ; B_{1a} : t_{RT} : 8.65 分钟, 969.5 (M+Na)。

[0177] 实施例 P.3 : 4'-O- 丁氧基甲基 - 阿维菌素 B1 单糖

[0178]



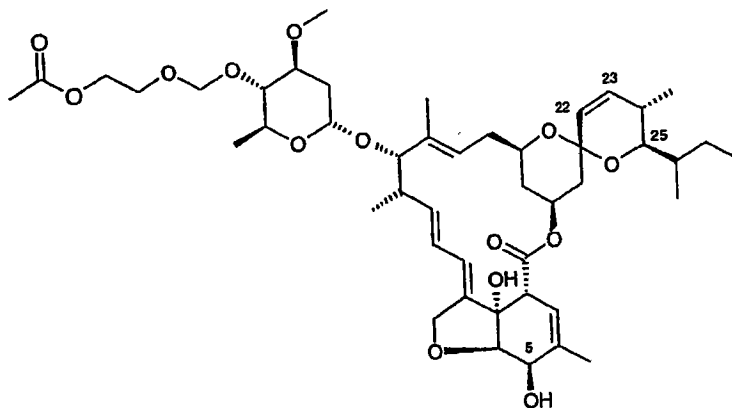
[0179] **步骤A**:在室温下向 5-OTBDMS-阿维菌素 B1 单糖 (420mg) 和 N,N-二异丙基乙基胺 (0.4ml) 的二氯甲烷 (5ml) 溶液中添加氯甲基正丁基醚 (220mg)。将混合物在 35℃ 下搅拌 24 小时。将反应混合物倒入盐水中,用乙酸乙酯萃取,Na₂SO₄ 干燥和真空浓缩。残余物通过快速色谱 (硅胶,己烷 / 乙酸乙酯 4/1) 纯化,得到 5-OTBDMS-4'-O-丁氧基甲基-阿维菌素 B1 单糖,通过其质谱和 NMR 谱表征其特性。

[0180] **步骤B**:在 0℃,向 5-OTBDMS-4'-O-丁氧基甲基-阿维菌素 B1 单糖 (200mg) 的甲醇 (5ml) 溶液中添加甲基磺酸 (0.02ml)。将反应混合物搅拌 1 小时,倒入饱和碳酸氢钠中,用乙酸乙酯萃取,硫酸镁干燥,真空浓缩。快速色谱 (硅胶己烷 / 乙酸乙酯 3/0) 得到 4'-O-丁氧基甲基-阿维菌素 B1 单糖。

[0181] 4'-O-丁氧基甲基-阿维菌素 B1 单糖 :B_{1a}C₄₆H₇₀O₁₂,MW :814.5。LCMS :t_{RT}:11.4 分钟, 837.3 (M+Na) ;¹H NMR (300MHz,CDC₃) 选用数据, δ H(ppm) :3.15 (t, J = 8.5Hz, 1H, CH-4'), 3.28 (m, 1H, CH-2), 3.44 (s, 3H, OCH₃)。B_{1b} C₄₅H₆₈O₁₂,MW :800.5。LCMS :t_{RT}:10.6823.5 (M+Na)。

[0182] **实施例 P.4**:4'-O-(1-乙酰氧基-乙氧基)甲基-阿维菌素 B1 单糖

[0183]



[0184] **步骤A**:在室温下,向 5-OTBDMS-阿维菌素 B1 单糖 (422mg) 和 N,N-二异丙基乙基胺 (0.9ml) 的二氯甲烷 (5ml) 溶液中添加 1-乙酰氧基-2-氯甲氧基乙烷 (610mg)。将混合物在 45℃ 下搅拌 32 小时。将反应混合物倒入盐水中,用乙酸乙酯萃取,MgSO₄ 干燥和真空浓缩。残余物通过快速色谱 (硅胶,己烷 / 乙酸乙酯 4/1) 纯化,得到 5-OTBDMS-4'-O-(1-乙酰氧基-乙氧基)甲基-阿维菌素 B1 单糖,通过其质谱和 NMR 谱表征其特性。

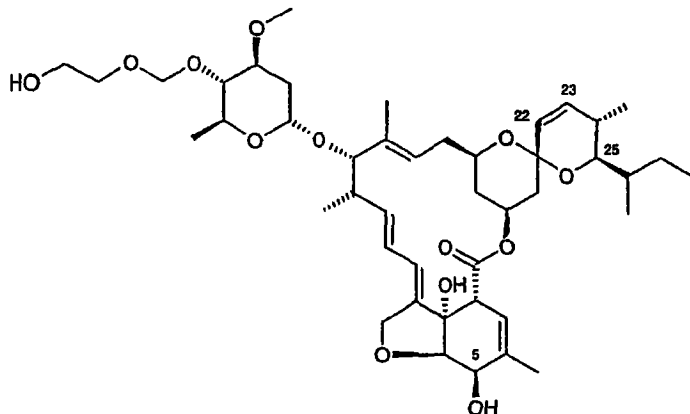
[0185] **步骤B**:向 5-OTBDMS-4'-O-(1-乙酰氧基-乙氧基)甲基-阿维菌素 B1 单糖 (384mg) 的四氢呋喃 (5ml) 溶液中添加吡啶 (0.2ml) 和 0.2ml 70% HF-吡啶溶液。将混合物室温搅拌 18 小时,倒入碳酸氢钠水溶液 (50%) 中,用乙酸乙酯萃取,硫酸镁干燥,真空

浓缩。快速色谱（硅胶己烷 / 乙酸乙酯 1/1）纯化得到 4'-O-(1-乙酰氧基-乙氧基)甲基-阿维菌素 B1 单糖, 通过其质谱和 NMR 谱表征其特性。

[0186] 4'-O-(1-乙酰氧基-乙氧基)甲基-阿维菌素 B1 单糖: B_{1a} $C_{46}H_{68}O_{14}$, MW: 844.5。LCMS: t_{RT} : 8.49 分钟, 867.5 (M+Na); B_{1b} $C_{45}H_{66}O_{12}$, MW: 830.5。LCMS: t_{RT} : 7.82 分钟, 853.5 (M+Na)。

[0187] 实施例 P.5: 4'-O-(1-羟基-乙氧基)甲基-阿维菌素 B1 单糖

[0188]



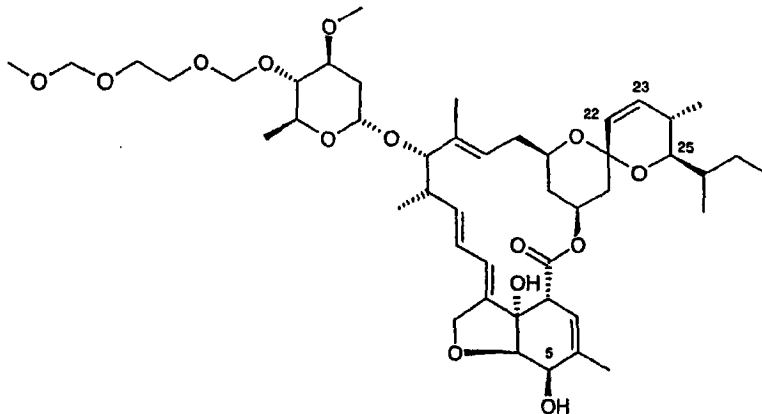
[0189] 步骤 A: 向冷却至 0°C 的 5-OTBDMS-4'-O-(1-乙酰氧基乙氧基)甲基-阿维菌素 B1 单糖 (410mg) 的甲醇溶液 (10ml) 中添加氢氧化铵 (2ml, 25% 水溶液)。将混合物在室温下搅拌 4 小时, 然后真空浓缩。快速色谱（硅胶, 己烷 / 乙酸乙酯 1/1）得到 4'-O-(1-羟基-乙氧基)甲基-阿维菌素 B1 单糖, 通过其质谱和 NMR 谱表征其特性。

[0190] 步骤 B: 向 5-OTBDMS-4'-O-(1-羟基-乙氧基)甲基-阿维菌素 B1 单糖 (140mg) 的四氢呋喃 (2ml) 溶液中添加吡啶 (80 μ l) 和 70% HF-吡啶溶液 (80 μ l)。将混合物在室温下搅拌 5 天, 倒入碳酸氢钠水溶液 (50%) 中, 用乙酸乙酯萃取, 硫酸镁干燥, 真空浓缩。快速色谱（硅胶己烷 / 乙酸乙酯 3/7）得到 4'-O-(1-羟基-乙氧基)甲基-阿维菌素 B1 单糖, 通过其质谱和 NMR 谱表征其特性。

[0191] 4'-O-(1-羟基-乙氧基)甲基-阿维菌素 B1 单糖: B_{1a} $C_{44}H_{66}O_{13}$, MW: 802.5。LCMS: t_{RT} : 6.99 分钟, 825.4 (M+Na); B_{1b} $C_{43}H_{64}O_{13}$, MW: 788.4。LCMS: t_{RT} : 6.35 分钟, 811.4 (M+Na)。

[0192] 实施例 P.6: 4'-O-(1-甲氧基甲氧基-乙氧基)甲基-阿维菌素 B1 单糖

[0193]



[0194] 步骤 A: 室温下, 向 5-OTBDMS-4'-O-(1-羟基乙氧基)甲基-阿维菌素 B1 单糖 (138mg) 和 N,N'-二异丙基乙基胺 (90 μ l) 的二氯甲烷 (5ml) 溶液中添加氯甲基甲基醚

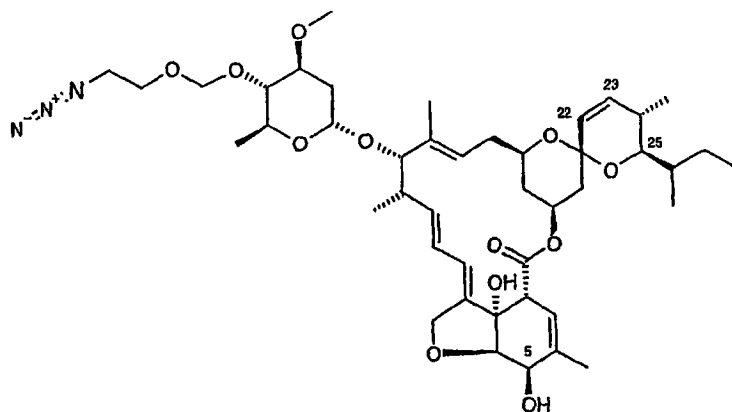
(29 μ l)。将混合物在 35℃ 下搅拌 20 小时。将反应混合物倒入水中,用二氯甲烷萃取,硫酸镁干燥和真空浓缩。残余物通过快速色谱(硅胶,己烷/乙酸乙酯 7/3)纯化,得到 5-OTBDMS-4'-O-(1-甲氧基甲氧基-乙氧基)甲基-阿维菌素 B1 单糖,通过其质谱和 NMR 谱表征其特性。

[0195] **步骤 B**:向 5-OTBDMS-4'-O-(1-甲氧基甲氧基-乙氧基)甲基-阿维菌素 B1 单糖(100mg)的四氢呋喃(1.5ml)溶液中添加吡啶(50 μ l)和 70% HF-吡啶溶液(50 μ l)。将混合物在室温下搅拌 48 小时,倒入饱和碳酸氢钠水溶液中,用乙酸乙酯萃取,硫酸镁干燥,真空浓缩。快速色谱(硅胶己烷/乙酸乙酯 1/1)得到 4'-O-(1-甲氧基甲氧基-乙氧基)甲基-阿维菌素 B1 单糖,通过其质谱和 NMR 谱表征其特性。

[0196] 4'-O-(1-甲氧基甲氧基-乙氧基)甲基-阿维菌素 B1 单糖: $B_{1a}C_{46}H_{70}O_{14}$, MW: 846.5。LCMS: t_{RT} : 8.73 分钟, 869.4 (M+Na); $B_{1b}C_{45}H_{68}O_{14}$, MW: 832.5。LCMS: t_{RT} : 7.89 分钟, 855.4 (M+Na)。

[0197] **实施例 P.7**: 4'-O-(1-叠氮基-乙氧基)甲基-阿维菌素 B1 单糖

[0198]



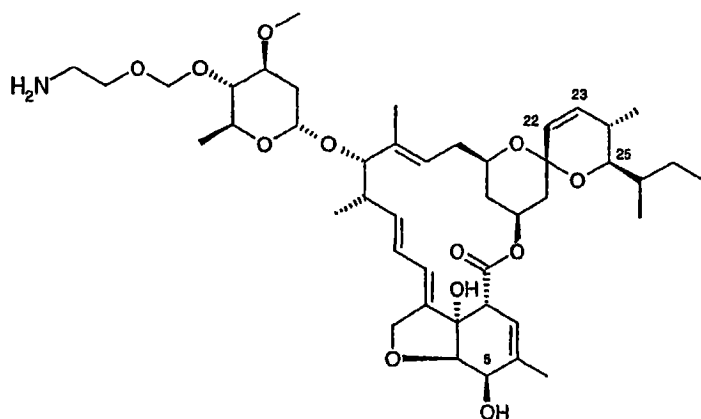
[0199] **步骤 A**:向冷却至 0℃ 的 5-OTBDMS-4'-O-(1-羟基-乙氧基)甲基-阿维菌素 B1 单糖(642mg)的 N,N-二甲基乙酰胺(7ml)溶液中添加三苯膦(551mg)和四溴甲烷(696mg)。将混合物搅拌 0.5 小时,之后添加叠氮化钠(228mg)。将反应混合物在 40℃ 搅拌 1 小时,然后倒入水中,用乙酸乙酯萃取,硫酸镁干燥,和真空浓缩。残余物通过快速色谱(硅胶,己烷/乙酸乙酯 5/1)纯化,得到 5-OTBDMS-4'-O-(1-叠氮基-乙氧基)甲基-阿维菌素 B1 单糖,通过其质谱和 NMR 谱表征其特性。

[0200] **步骤 B**:向 5-OTBDMS-4'-O-(1-叠氮基-乙氧基)甲基-阿维菌素 B1 单糖(98mg)的四氢呋喃(2.0ml)溶液中添加吡啶(50 μ l)和 70% HF-吡啶溶液(50 μ l)。将混合物在室温下搅拌 48 小时,倒入饱和碳酸氢钠水溶液中,用乙酸乙酯萃取,硫酸镁干燥,真空浓缩。快速色谱(硅胶己烷/乙酸乙酯 1/1)得到 4'-O-(1-叠氮基-乙氧基)甲基-阿维菌素 B1 单糖,通过其质谱和 NMR 谱表征其特性。

[0201] 4'-O-(1-叠氮基-乙氧基)甲基-阿维菌素 B1 单糖: $B_{1a}C_{44}H_{65}N_3O_{12}$, MW: 827.5。LCMS: t_{RT} : 9.76 分钟, 850.5 (M+Na); $B_{1b}C_{43}H_{63}N_3O_{12}$, MW: 813.4。LCMS: t_{RT} : 9.01 分钟, 836.4 (M+Na)。

[0202] **实施例 P.8**: 4'-O-(1-氨基-乙氧基)甲基-阿维菌素 B1 单糖

[0203]

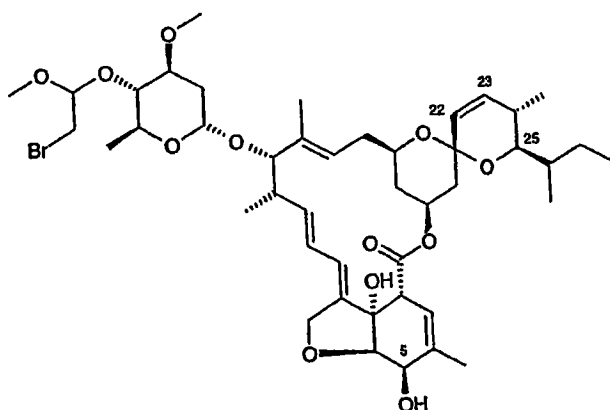


[0204] 步骤 A: 向 4'-O-(1-叠氨基-乙氧基)甲基-阿维菌素 B1 单糖溶液中添加三苯膦 (150 μ l, 1.0M 在四氢呋喃中) 和水 (30 μ l)。将反应混合物在室温下搅拌 48 小时, 然后倒入水中, 用乙酸乙酯萃取, 硫酸镁干燥, 和真空浓缩。残余物通过快速色谱 (硅胶, 己烷/乙酸乙酯 5/1) 纯化, 得到 4'-O-(1-氨基-乙氧基)甲基-阿维菌素 B1 单糖, 通过其质谱和 NMR 谱表征其特性。

[0205] 4'-O-(1-氨基-乙氧基)甲基-阿维菌素 B1 单糖: B_{1a} C₄₄H₆₇NO₁₂, MW: 801.5。LCMS: t_{RT}: 4.11 分钟, 802.5 (M+Na)。

[0206] 实施例 P.9: 4'-O-(1-溴甲基-1-甲氧基)甲基-阿维菌素 B1 单糖

[0207]



[0208] 步骤 A: 将 5-OTBDMS-阿维菌素 B1 单糖 (1.0g)、乙酸汞 (190mg) 和乙基乙烯醚 (10ml) 的混合物回流 8 小时。将反应混合物倒入碳酸钠水溶液中并用乙酸乙酯萃取。硫酸钠干燥, 和真空浓缩, 得到 5-OTBDMS-4'-O-乙基-阿维菌素 B1 单糖, 通过其质谱和 NMR 谱表征其特性。

[0209] 步骤 B: 向 5-OTBDMS-4'-O-乙基-阿维菌素 B1 单糖 (200mg) 的甲醇溶液中添加 N-溴代琥珀酰亚胺 (46mg)。在室温下搅拌 24 小时后, 真空除去溶剂, 得到 5-OTBDMS-4'-O-(1-溴甲基-1-甲氧基)甲基-阿维菌素 B1 单糖, 所得物质是非对映异构体的混合物, 通过其质谱和 NMR 谱表征其特性。

[0210] 5-OTBDMS-4'-O-(1-溴甲基-1-甲氧基)甲基-阿维菌素 B1 单糖: B_{1a} C₅₀H₇₉BrO₁₂Si, MW: 978.5。LCMS: 异构体 1: t_{RT}: 14.94 分钟, 979.5 (M+H); 异构体 2: t_{RT}: 14.64 分钟, 1001.4 (M+Na)。

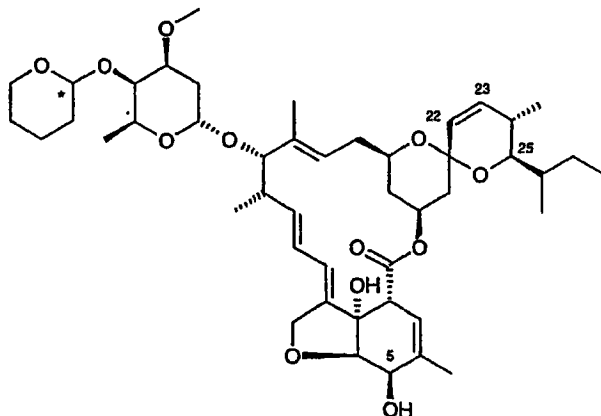
[0211] 步骤 C: 向 5-OTBDMS-4'-O-(1-溴甲基-1-甲氧基)甲基-阿维菌素 B1 单糖 (200mg) 的 THF (2.0ml) 溶液中添加吡啶 (50 μ l) 和 70% HF-吡啶溶液 (100 μ l)。将混合

物在室温下搅拌 48 小时,倒入饱和碳酸氢钠水溶液中,用乙酸乙酯萃取,硫酸镁干燥和真空浓缩。快速色谱(硅胶,己烷/乙酸乙酯 1/1)得到 4'-O-(1-溴甲基-1-甲氧基)甲基-阿维菌素 B1 单糖,通过质谱和 NMR 谱表征其特性。

[0212] 4'-O-(1-溴甲基-1-甲氧基)甲基-阿维菌素 B1 单糖 :B_{1a} C₄₄H₆₅BrO₁₂, MW :864.4。LCMS :异构体 1 :t_{RT} :10.56 分钟,865.4(M+H) ;异构体 2 :t_{RT} :10.35 分钟,865.4(M+Na)。

[0213] 实施例 P.10 :下式的 4'-表-O-(四氢吡喃-2-基)-阿维菌素 B1 单糖

[0214]



[0215] 步骤 A :将 5-OTBDMS-4'-表-阿维菌素 B1 单糖 (500mg)、3,4-二氢-2H-吡喃 (80.7 μl) 和吡啶鎓-(甲苯-4-磺酸盐) (14.9mg) 在 4ml CH₂Cl₂ 中的混合物在室温下搅拌 6 小时。反应混合物用 20ml 乙醚稀释,并用 NaCl 水溶液洗涤。硫酸钠干燥并真空浓缩,得到 5-OTBDMS-4'-表-O-(四氢-吡喃-2-基)-阿维菌素 B1 单糖的两种可能的异构体,可通过快速色谱(己烷:乙酸乙酯 4:1)分离,并通过质谱和 NMR 谱表征其特性。

[0216] 步骤 B' :向 5-OTBDMS-4'-表-O-(四氢-吡喃-2-基)-阿维菌素 B1 单糖的第一种异构体 (148mg) 的 THF (2.5ml) 溶液中添加吡啶 (244 μl) 和 70% HF-吡啶溶液 (83 μl)。将混合物在室温下搅拌 72 小时,倒入饱和碳酸氢钠水溶液中,用乙酸乙酯萃取,硫酸钠干燥,真空浓缩。制备 HPLC 得到 4'-表-O-(四氢-吡喃-2-基)-阿维菌素 B1 单糖的第一种异构体,通过质谱和 NMR 谱表征其特性。

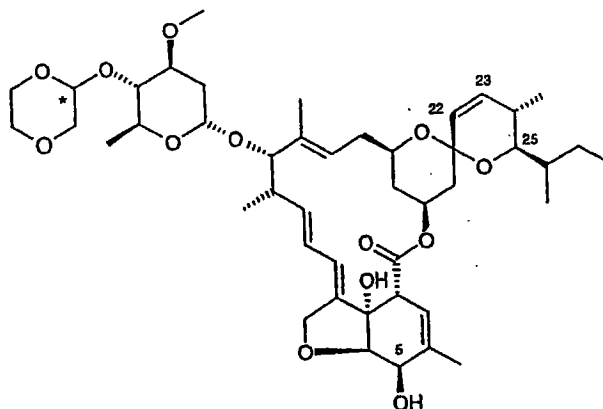
[0217] 4'-表-O-(四氢-吡喃-2-基)-阿维菌素 B_{1a} 单糖 :C₄₆H₆₈O₁₂, MW :812.5。LCMS :异构体 1 :t_{RT} :10.26 分钟,813.5(M+H) ;835.5(M+Na)。

[0218] 步骤 B'' :向 5-OTBDMS-4'-表-O-(四氢-吡喃-2-基)-阿维菌素 B1 单糖 (46mg) 的 THF (1ml) 溶液中添加吡啶 (76 μl) 和 70% HF-吡啶溶液 (26 μl)。将混合物在室温下搅拌 72 小时,倒入饱和碳酸氢钠水溶液中,用乙酸乙酯萃取,硫酸钠干燥和真空浓缩。制备 HPLC 得到 4'-表-O-(四氢-吡喃-2-基)-阿维菌素 B1 单糖,通过质谱和 NMR 谱表征其特性。

[0219] 4'-表-O-(四氢-吡喃-2-基)-阿维菌素 B_{1a} 单糖 :C₄₆H₆₈O₁₂, MW :812.5。LCMS :异构体 2 :t_{RT} :11.03 分钟,813.5(M+H) ;835.5(M+Na)。

[0220] 实施例 P.11 :下式的 4'-O-([1,4] 二氧己环-2-基)-阿维菌素 B1 单糖

[0221]



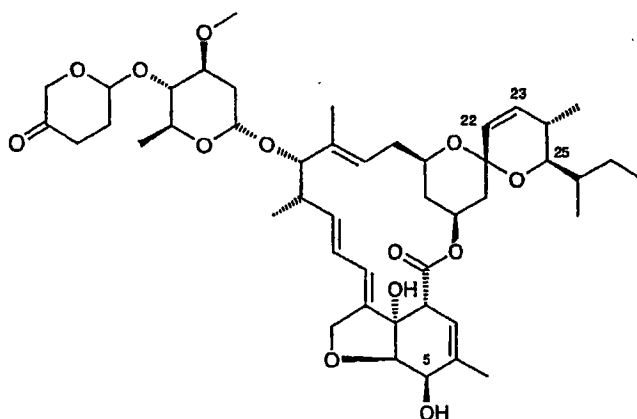
[0222] **步骤 A**: 将 5-OTBDMS-4'-阿维菌素 B1 单糖 (500mg)、2- 苯硫基 -[1,4] 二氧己环 (163mg) 和分子筛(**3A**) 在 8ml CH_2Cl_2 中的混合物在室温下搅拌 2 小时。将反应混合物冷却至 -30°C , 添加 N- 碘代琥珀酰亚胺 (267mg) 和三氟甲磺酸 ($5.1 \mu\text{l}$)。在该温度下搅拌 75 分钟后, 用被 30ml CH_2Cl_2 稀释的乙基二异丙基胺 ($8.1 \mu\text{l}$) 结束反应, 并用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 水溶液、 NaHCO_3 水溶液和 NaCl 水溶液洗涤。 Na_2SO_4 干燥并真空浓缩, 得到 5-OTBDMS-4'-O-([1,4] 二氧己环-2-基)-阿维菌素 B1 单糖, 该物质可通过快速色谱 (己烷-乙酸乙酯 3 : 1) 分离并通过质谱和 NMR 谱表征其特性。

[0223] **步骤 B**: 向 5-OTBDMS-4'-O-([1,4] 二氧己环-2-基)-阿维菌素 B1 单糖 (29mg) 的 THF (0.7ml) 溶液中添加 HF-吡啶溶液 ($175 \mu\text{l}$)。将混合物在室温下搅拌 18 小时, 倒入饱和碳酸氢钠水溶液中, 用乙酸乙酯萃取, 硫酸钠干燥并真空浓缩。快速色谱 (己烷-乙酸乙酯 1 : 1) 得到 4'-O-([1,4] 二氧己环-2-基)-阿维菌素 B1 单糖, 通过质谱和 NMR 谱表征其特性。

[0224] 4'-O-([1,4] 二氧己环-2-基)-阿维菌素 B_{1a} 单糖: $\text{C}_{45}\text{H}_{66}\text{O}_{13}$, MW : 814.5。LCMS : t_{RT} : 10.07 分钟, 815.5 (M+H) ; 837.4 (M+Na) ; 832.5 (M+NH₄)。

[0225] **实施例 P.12**: 下式的 4'-O-(二氢-吡喃-3-酮)-阿维菌素 B1 单糖

[0226]



[0227] **步骤 A**: 在 40 分钟内, 用 N- 碘代琥珀酰亚胺 (7650mg) 室温下处理 5-OTBDMS-4'-阿维菌素 B1 单糖 (7100mg)、碳酸烯丙酯 6- 苯硫基 - 四氢 - 吡喃 -3- 基酯 (10240mg) 和 2,6- 二叔丁基吡啶 ($1890 \mu\text{l}$) 的 40.0ml N- 甲基吡咯烷酮溶液。用 Na_2SO_3 水溶液、 K_2CO_3 水溶液和水的混合物结束反应。水相用乙醚萃取 (3 次), 有机相用水和 NaCl 水溶液依次洗涤。 Na_2SO_4 干燥, 真空浓缩, 得到 4'-O-(3-烯丙氧基羰基-二氢-吡喃)-阿维菌素 B1 单糖的

三种差向异构体的混合物,可通过快速色谱(己烷-乙醚 1 : 0-0 : 1) 分离,并通过质谱和 NMR 谱表征特性。作为选择,可保留混合物用于下面的步骤。

[0228] 步骤 B:将 4'-O-(3-烯丙氧基羰基-二氢-吡喃)-阿维菌素 B1 单糖 (54300mg)、四(三苯膦)-钯 (2870mg)、三苯膦 (2580mg)、丁基胺 (7460 μ l) 和甲酸的混合物的 50.0ml 四氢呋喃溶液在室温下搅拌 4 小时。将反应混合物倒入 NaHCO₃ 水溶液和乙酸乙酯的混合物中。水相用乙酸乙酯萃取,Na₂SO₄ 干燥并真空浓缩。快速色谱(己烷-乙酸乙酯 3 : 2) 纯化得到 4'-O-(二氢-吡喃-3-醇)-阿维菌素 B1 单糖的差向异构体混合物,可通过快速色谱(己烷-乙醚 1 : 0-0 : 1) 分离并通过质谱和 NMR 谱表征其特性。

[0229] 步骤 C:在 10 分钟内,向在 -75°C 下搅拌的含草酰氯 (1010 μ l) 的 30ml 二氯甲烷溶液中添加溶解于 10ml 二氯甲烷的 DMSO (1390 μ l)。然后在 -75°C 下在 15 分钟内添加溶解于 20ml 二氯甲烷的 4'-O-(二氢-吡喃-3-醇)-阿维菌素 B1 单糖 (7550mg) 混合物的溶液。将混合物在此温度下搅拌 30 分钟,添加三乙基胺 (3560 μ l)。将混合物在 -75°C 下再搅拌 10 分钟,然后将反应混合物升至 0°C。用 NaHCO₃ 水溶液结束反应,水相用乙醚($\times$ 3) 萃取。有机相用 Na₂SO₄ 干燥并真空浓缩。快速色谱(己烷-乙酸乙酯 1 : 3) 纯化得到 4'-O-(二氢-吡喃-3-酮)-阿维菌素 B1 单糖的两种差向异构体,可进行分离并通过质谱和 NMR 谱表征其特性。

[0230] 步骤 D:向 4'-O-(二氢-吡喃-3-酮)-阿维菌素 B1 单糖 (90mg) 的 THF (2.5ml) 溶液中添加 HF-吡啶溶液 (500 μ l)。将混合物在室温下搅拌 18 小时,倒入饱和碳酸氢钠水溶液中,用乙酸乙酯萃取,硫酸钠干燥并真空浓缩。快速色谱(己烷-乙酸乙酯 1 : 2-0 : 1) 纯化得到 4'-O-(二氢-吡喃-3-酮)-阿维菌素 B1 单糖,通过质谱和 NMR 谱表征其特性。

[0231] 4'-O-(二氢-吡喃-3-酮)-阿维菌素 B1 单糖:

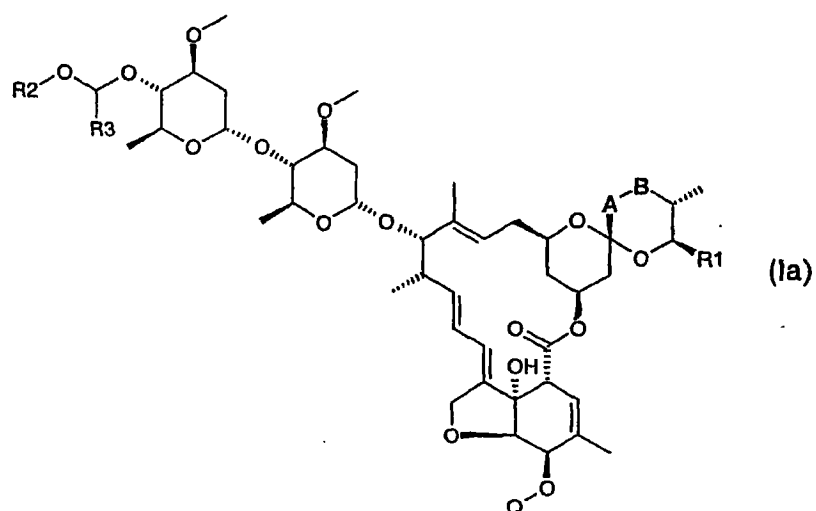
[0232] 第一种差向异构体: B_{1a} C₄₆H₆₆O₁₃, MW : 826.5。LCMS : t_{RT} : 11.69 分钟, 827.5 (M+H) ; 849.3 (M+Na)。

[0233] 第二种差向异构体: B_{1a} C₄₆H₆₆O₁₃, MW : 826.5。LCMS : t_{RT} : 10.94 分钟, 849.4 (M+Na) ; 844.5 (M+NH₄)。

[0234] 实施例 P. 13:表中所列化合物也与上述制备实施例相似地制备或通过本领域技术人员已知的其他方法制备。

[0235] 表 1:式 (Ia) 化合物

[0236]

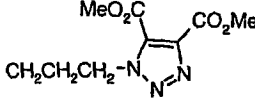


[0237] 其中 R₁ 是仲丁基 (B1a) 或异丙基 (B1b), A-B 是 -CH = CH-, Q 是氢:

[0238]

No.	R ₂	R ₃	保留时间 (min)	
			B1a	B1b
1.1	CH ₂ C ₆ H ₅	H	12.16	11.64
1.2	<i>p</i> -ClC ₆ H ₅	H		
1.3	(CH ₂) ₇ CH ₃	H		
1.4	(CH ₂) ₃ CH ₃	H		
1.5	CH ₂ CH ₃	H	10.02	9.36
1.6	CH ₃	H	10.49	
1.7	CH(CH ₃) ₂	H		
1.8	CH ₂ CH ₂ OCH ₃	H	10.46	9.72
1.9	CH ₂ CH ₂ OH	H	8.53	
1.10	CH(CH ₃)CH ₂ OH	H		
1.11	CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	H	10.98	10.67
1.12	CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ OH	H		
1.13	CH ₂ CH ₂ OC(=O)CH ₃	H	10.08	9.39
1.14	CH ₂ (CH ₂) ₂ OC(=O)CH ₃	H	11.18	10.50
1.15	CH(CH ₃)CH ₂ OC(=O)CH ₃	H		
1.16	CH(CH ₃)(CH ₂) ₂ OC(=O)CH ₃	H		
1.17	CH ₂ CH ₂ N ₃	H		
1.18	CH ₂ (CH ₂) ₂ N ₃	H	16.16	

[0239]

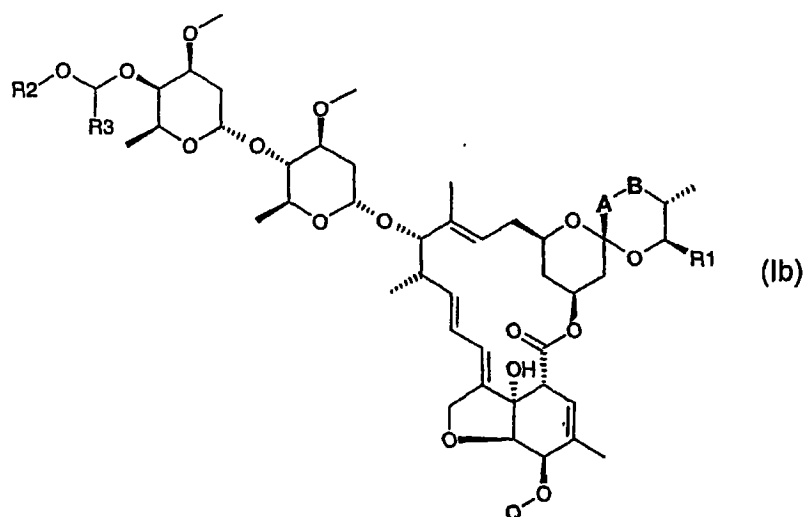
No.	R ₂	R ₃	保留时间 (min)	
			B1a	B1b
1.19	CH ₂ CH ₂ NH ₂	H	6.19	5.66
1.20	CH ₂ CH ₂ OCH ₂ OCH ₃	H		
1.21		H		
1.22	n-Pr	H		
1.23	n-Hexyl	H		
1.24	CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ N ₃	H		
1.25	CH ₂ CH ₂ OC(=O)OCH ₃	H		
1.26	CH ₂ CH ₂ OC(=O)NHCH ₃	H		
1.27	CH ₂ CH ₂ OC(=O)N(CH ₃) ₂	H		
1.28	CH ₂ CH ₂ NHC(=O)NHCH ₃	H		
1.29	CH ₂ CH ₂ NHC(=O)NHC ₆ H ₅	H		
1.30	CH ₂ CH ₂ NHC(=O)OC ₆ H ₅	H		
1.31	CH ₂ CH ₂ NHC(=S)NHC ₆ H ₅	H		
1.32	CH ₂ CH ₂ NHC(=O)OCH ₃	H		
1.33	CH ₂ CH ₂ NHC(=O)NHCH ₃	H		
1.34	CH ₂ CH ₂ NHC(=O)N(CH ₃) ₂	H		
1.35	CH ₂ CH ₂ NHC(=S)NHCH ₃	H		
1.36	CH ₂ CH ₂ NHCH ₃	H		
1.37	CH ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₂	H		
1.38	CH ₂ CH ₂ SCH ₃	H	10.08	9.33
1.39	CH ₂ CH ₂ S(O)CH ₃	H	7.09	6.45
1.40	CH ₂ CH ₂ S(O) ₂ CH ₃	H	7.47	6.88
1.41	CH ₃	CH ₂ Br		
1.42	CH ₂ CH=CH ₂	CH ₂ Br		
1.43	CH ₂ CH ₂ SCH ₂ CH ₃	H	13.28	12.59
1.44	CH ₂ CH ₂ S(O)CH ₂ CH ₃	H	9.87	8.91
1.45	CH ₂ CH ₂ S(O) ₂ CH ₂ CH ₃	H	10.72	10.03
1.46	CH ₂ CH ₂ NHCHO	H		
1.47	CH ₂ CH ₂ NH(C=O)CH ₃	H		
1.48	CH ₂ CH ₂ NH(C=O)OCH ₃	H		
1.49	CH ₂ CH ₂ NH(C=O)OCH ₂ CH ₃	H		

[0240]

No.	R ₂	R ₃	保留时间 (min)	
			B1a	B1b
1.50	CH ₂ CH ₂ NH(C=O)CH ₂ OCH ₃	H		
1.51	CH ₂ CH ₂ NH(C=O)CH ₂ CO ₂ CH ₃	H		
1.52	CH ₂ CH ₂ NH(C=O)OCH ₂ CH=CH ₂	H		
1.53	CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH=CH ₂	H		
1.54	CH ₂ CH ₂ SCH ₃	H		
1.55	CH ₂ CH ₂ S(O)CH ₃	H		
1.56	CH ₂ CH ₂ S(O) ₂ CH ₃	H		
1.57	CH ₂ CH ₂ NH(C=O)CH ₂ OCH ₃	H		
1.58	CH ₂ CH ₂ NH(C=O)CH ₂ CO ₂ CH ₃	H		
1.59	CH ₂ CH ₂ NH(C=O)OCH ₂ CH=CH ₂	H		
1.60	CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH=CH ₂	H		
1.61	CH ₂ CH ₂ SCH ₃	H		
1.62	CH ₂ CH ₂ S(O)CH ₃	H		
1.63	CH ₂ CH ₂ S(O) ₂ CH ₃	H		
1.64	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -			
1.65	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -			
1.66	-CH ₂ CH ₂ -O-CH ₂ -			
1.67	-CH ₂ CH ₂ -N(CH ₃)-CH ₂ -			
1.68	-CH ₂ (C=O)CH ₂ CH ₂ -			

[0241] 表 2 : 式 (Ib) 化合物

[0242]



[0243] 其中 R₁ 是仲丁基 (B1a) 或异丙基 (B1b), A-B 是 -CH=CH-, Q 是氢 :

[0244]

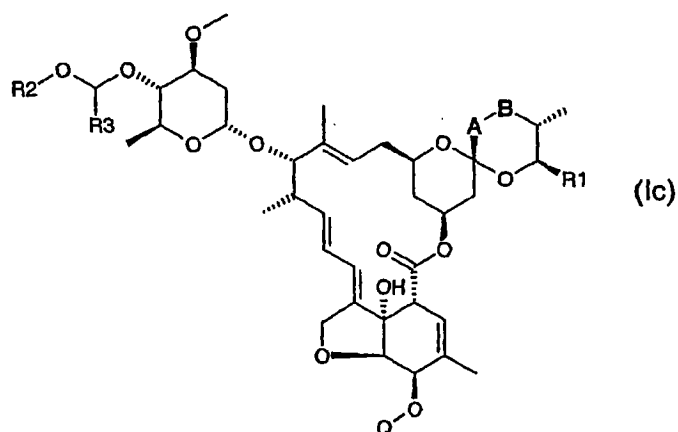
No.	R ₂	R ₃	保留时间 (min)	
			B1a	B1b
2.1	CH ₂ C ₆ H ₅	H		
2.2	<i>p</i> ClC ₆ H ₅	H		
2.3	(CH ₂) ₇ CH ₃	H		
2.4	(CH ₂) ₈ CH ₃	H		
2.5	CH ₂ CH ₃	H	7.14	
2.6	CH ₃	H	9.65	8.91
2.7	CH(CH ₃) ₂	H		
2.8	CH ₂ CH ₂ OCH ₃	H	9.39	8.69
2.9	CH ₂ CH ₂ OH	H	9.84	
2.10	CH(CH ₃)CH ₂ OH	H		
2.11	CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	H		
2.12	CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ OH	H		
2.13	CH ₂ CH ₂ OC(=O)CH ₃	H	11.20	
2.14	CH ₂ (CH ₂) ₂ OC(=O)CH ₃	H	12.42	11.72
2.15	CH ₂ CH ₂ SCH ₂ CH ₃	H	12.43	11.84
2.16	CH ₂ CH ₂ S(O)CH ₂ CH ₃	H	8.85	8.11
2.17	CH ₂ CH ₂ S(O) ₂ CH ₂ CH ₃	H	9.98	9.23
2.18	CH ₂ CH ₂ N ₃	H	11.52	
2.19	CH ₂ CH ₂ NH ₂	H	6.09	
2.20	CH ₂ CH ₂ NHCHO	H		
2.21	CH ₂ CH ₂ NH(C=O)CH ₃	H		
2.22	CH ₂ CH ₂ NH(C=O)OCH ₃	H		
2.23	CH ₂ CH ₂ NH(C=O)OCH ₂ CH ₃	H		
2.24	CH ₂ CH ₂ NH(C=O)CH ₂ OCH ₃	H		
2.25	CH ₂ CH ₂ NH(C=O)CH ₂ CO ₂ CH ₃	H		
2.26	CH ₂ CH ₂ NH(C=O)OCH ₂ CH=CH ₂	H		
2.27	CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH=CH ₂	H		
2.28	CH ₂ CH ₂ SCH ₃	H		
2.29	CH ₂ CH ₂ S(O)CH ₃	H		
2.30	CH ₂ CH ₂ S(O) ₂ CH ₃	H		
2.31	CH ₂ CH ₂ CH ₂ NH ₂	H		

[0245]

No.	R ₂	R ₃	保留时间 (min)	
			B1a	B1b
2.32	CH ₂ CH ₂ NHCH ₃	H		
2.33	CH ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₂	H		
2.34	CH ₂ CH ₂ N(CH ₃)CH ₂ CH ₃	H		
2.35	CH ₂ CH ₂ N ⁺ (CH ₃) ₂ ·C ₆ H ₅ CO ₂ ⁻	H		
2.36	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -			
2.37	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -			
2.38	-CH ₂ CH ₂ -O-CH ₂ -			
2.39	-CH ₂ CH ₂ -N(CH ₃)-CH ₂ -			
2.40	-CH ₂ (C=O)CH ₂ CH ₂ -			

[0246] 表 3 : 式 (Ic) 化合物

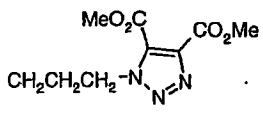
[0247]



[0248] 其中 R₁ 是仲丁基 (B1a) 或异丙基 (B1b), A-B 是 -CH = CH-, Q 是氢 :

No.	R ₂	R ₃	保留时间 (min)	
			B1a	B1b
3.1	CH ₂ C ₆ H ₅	H		
3.2	<i>p</i> ClC ₆ H ₅	H		
3.3	(CH ₂) ₇ CH ₃	H	13.81	
3.4	(CH ₂) ₃ CH ₃	H	11.36	10.61
3.5	CH ₂ CH ₃	H		
3.6	CH ₃	H	9.39	8.69
3.7	CH(CH ₃) ₂	H	11.20	10.45
3.8	CH ₂ CH ₂ OCH ₃	H		

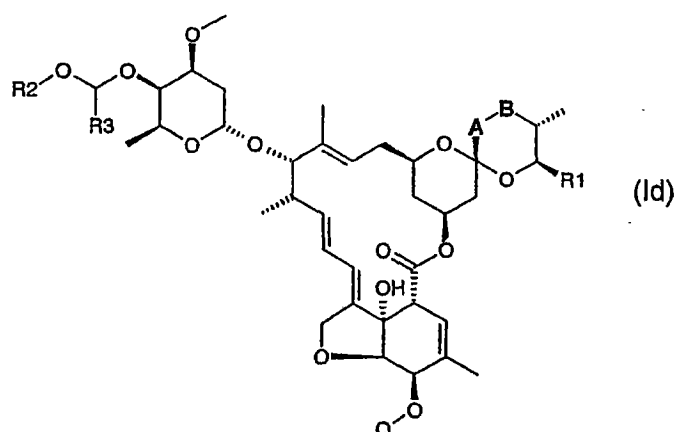
[0249]

No.	R ₂	R ₃ *	保留时间 (min)	
			B1a	B1b
3.9	CH ₂ CH ₂ OH	H	6.99	6.35
3.10	CH(CH ₃)CH ₂ OH	H	8.64	7.95
3.11	CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	H	7.43	6.72
3.12	CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ OH	H	8.70	8.00
3.13	CH ₂ CH ₂ OC(=O)CH ₃	H	8.48	7.79
3.14	CH ₂ (CH ₂) ₂ OC(=O)CH ₃	H	9.28	8.64
3.15	CH(CH ₃)CH ₂ OC(=O)CH ₃	H	9.44	8.75
3.16	CH(CH ₃)(CH ₂) ₂ OC(=O)CH ₃	H	9.71	9.07
3.17	CH ₂ CH ₂ N ₃	H	9.76	9.01
3.18	CH ₂ (CH ₂) ₂ N ₃	H	10.89	10.09
3.19	CH ₂ CH ₂ NH ₂	H	4.11	
3.20	CH ₂ CH ₂ OCH ₂ OCH ₃	H	8.69	7.89
3.21		H	9.65	8.96
[0250] 3.22	CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ OH	H	8.69, 9.28	8.00
3.23	CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ N ₃	H	11.04	10.35
3.24	CH ₂ CH ₂ SCH ₃	H	10.08	9.33
3.25	CH ₂ CH ₂ S(O)CH ₃	H	7.09	6.45
3.26	CH ₂ CH ₂ S(O) ₂ CH ₃	H	7.47	6.88
3.27	CH ₂ CH ₂ NHCHO	H	7.73	6.93
3.28	CH ₂ CH ₂ NH(C=O)CH ₃	H	7.84	7.04
3.29	CH ₂ CH ₂ NH(C=O)OCH ₃	H	8.69	
3.30	CH ₂ CH ₂ NH(C=O)OCH ₂ CH ₃	H	9.29	
3.31	CH ₂ CH ₂ NH(C=O)CH ₂ OCH ₃	H	8.16	7.41
3.32	CH ₂ CH ₂ NH(C=O)CH ₂ CO ₂ CH ₃	H	7.57	6.99
3.33	CH ₂ CH ₂ NH(C=O)OCH ₂ CH=CH ₂	H	9.33	8.75
3.34	CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH=CH ₂	H	11.36	10.61
3.35	CH ₂ CH ₂ SCH ₂ CH ₃	H	12.11	11.41
3.36	CH ₂ CH ₂ S(O)CH ₂ CH ₃	H	8.08	
3.37	CH ₂ CH ₂ S(O) ₂ CH ₂ CH ₃	H	8.32	7.57
3.38	CH ₂ CH ₂ CH ₂ NH ₂	H	4.69	4.37
3.39	CH ₂ CH ₂ NHCH ₃	H		

No.	R ₂	R ₃	保留时间 (min)	
			B1a	B1b
3.40	CH ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₂	H	4.69	4.48
3.41	CH ₂ CH ₂ N(CH ₃)CH ₂ CH ₃	H		
3.42	CH ₂ CH ₂ N ⁺ (CH ₃) ₂ ·C ₆ H ₅ CO ₂ ⁻	H		
3.43	CH ₃	CH ₂ Br	10.56, 10.35	
[0251] 3.44	CH ₂ CH=CH ₂	CH ₂ Br	11.26, 11.09	10.7, 10.6
3.45	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -		9.07/9.49	10.45/10.93
3.46	-CH ₂ CH ₂ -O-CH ₂ -		10.07	
3.47	-CH ₂ CH ₂ -N(CH ₃)-CH ₂ -			
3.48	-CH ₂ (C=O)CH ₂ CH ₂ -		10.94/11.69	
3.49	-CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ -		9.98/10.51	
3.50	-CH ₂ CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ -		11.87	11.20

[0252] 表 4 : 式 (Id) 化合物

[0253]



[0254] 其中 R₁ 是仲丁基 (B1a) 或异丙基 (B1b), A-B 是 -CH=CH-, Q 是氢 :

[0255]

No.	R ₂	R ₃	保留时间 (min)	
			B1a	B1b
4.1	CH ₂ C ₆ H ₅	H	10.72	10.03
4.2	<i>p</i> ClC ₆ H ₅	H	11.63	
4.3	(CH ₂) ₇ CH ₃	H	13.71	13.17
4.4	(CH ₂) ₃ CH ₃	H	11.15	10.29
4.5	CH ₂ CH ₃	H		
4.6	CH ₃	H		

[0256]

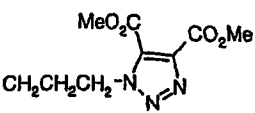
No.	R ₂	R ₃	保留时间 (min)	
			B1a	B1b
4.7	CH(CH ₃) ₂	H	9.92	9.17
4.8	CH ₂ CH ₂ OCH ₃	H		
4.9	CH ₂ CH ₂ OH	H	6.24	5.66
4.10	CH(CH ₃)CH ₂ OH	H	6.94	6.45
4.11	CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	H	6.45	5.87
4.12	CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ OH	H	6.89	6.25
4.13	CH ₂ CH ₂ OC(=O)CH ₃	H	8.16	7.57
4.14	CH ₂ (CH ₂) ₂ OC(=O)CH ₃	H	8.69	8.05
4.15	CH(CH ₃)CH ₂ OC(=O)CH ₃	H	8.49	7.95
4.16	CH(CH ₃)(CH ₂) ₂ OC(=O)CH ₃	H	8.97	8.32
4.17	CH ₂ CH ₂ N ₃	H	8.75	8.11
4.18	CH ₂ (CH ₂) ₂ N ₃	H	9.33	8.69
4.19	CH ₂ CH ₂ NH ₂	H	11.09	10.35
4.20	CH ₂ CH ₂ SCH ₂ CH ₃	H	11.20	10.51
4.21	CH ₂ CH ₂ S(O)CH ₂ CH ₃	H	6.93	6.29
4.22	CH ₂ CH ₂ S(O) ₂ CH ₂ CH ₃	H	8.11	7.52
4.23	CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ N ₃	H		
4.24	CH ₂ CH ₂ SCH ₃	H		
4.25	CH ₂ CH ₂ S(O)CH ₃	H		
4.26	CH ₂ CH ₂ S(O) ₂ CH ₃	H		
4.27	CH ₂ CH ₂ NHCHO	H		
4.28	CH ₂ CH ₂ NH(C=O)CH ₃	H		
4.29	CH ₂ CH ₂ NH(C=O)OCH ₃	H		
4.30	CH ₂ CH ₂ NH(C=O)OCH ₂ CH ₃	H		
4.31	CH ₂ CH ₂ NH(C=O)CH ₂ OCH ₃	H		
4.32	CH ₂ CH ₂ NH(C=O)CH ₂ CO ₂ CH ₃	H		
4.33	CH ₂ CH ₂ NH(C=O)OCH ₂ CH=CH ₂	H		
4.34	CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH=CH ₂	H		
4.35	CH ₂ CH ₂ CH ₂ NH ₂	H		
4.36	CH ₂ CH ₂ NHCH ₃	H		
4.37	CH ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₂	H		
4.38	CH ₂ CH ₂ N(CH ₃)CH ₂ CH ₃	H		

[0257]

No.	R ₂	R ₃	保留时间 (min)	
			B1a	B1b
4.39	CH ₂ CH ₂ N ⁺ (CH ₃) ₂ .C ₆ H ₅ CO ₂ ⁻	H	10.26/11.03	
4.40	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -			
4.41	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -			
4.42	-CH ₂ CH ₂ -O-CH ₂ -			
4.43	-CH ₂ CH ₂ -N(CH ₃)-CH ₂ -			
4.44	-CH ₂ (C=O)CH ₂ CH ₂ -			

[0258] 表 A : 式 (I) 化合物

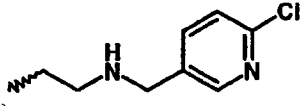
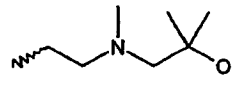
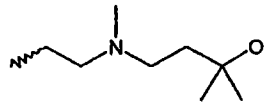
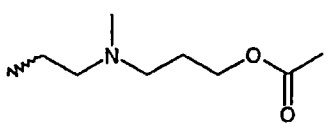
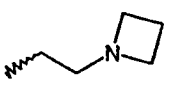
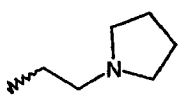
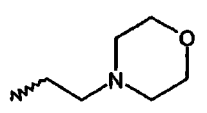
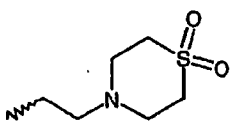
[0259]

No.	R ₂	R ₃
A.1	CH ₂ C ₆ H ₅	H
A.2	<i>p</i> -ClC ₆ H ₅	H
A.3	(CH ₂) ₇ CH ₃	H
A.4	(CH ₂) ₃ CH ₃	H
A.5	CH ₂ CH ₃	H
A.6	CH ₃	H
A.7	CH(CH ₃) ₂	H
A.8	CH ₂ CH ₂ OCH ₃	H
A.9	CH ₂ CH ₂ OH	H
A.10	CH(CH ₃)CH ₂ OH	H
A.11	CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	H
A.12	CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ OH	H
A.13	CH ₂ CH ₂ OC(=O)CH ₃	H
A.14	CH ₂ (CH ₂) ₂ OC(=O)CH ₃	H
A.15	CH(CH ₃)CH ₂ OC(=O)CH ₃	H
A.16	CH(CH ₃)(CH ₂) ₂ OC(=O)CH ₃	H
A.17	CH ₂ CH ₂ N ₃	H
A.18	CH ₂ (CH ₂) ₂ N ₃	H
A.19	CH ₂ CH ₂ NH ₂	H
A.20	CH ₂ CH ₂ OCH ₂ OCH ₃	H
A.21		H

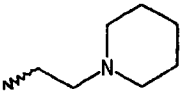
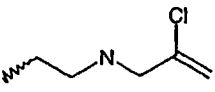
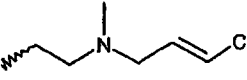
[0260]

No.	R ₂	R ₃
A.22	n-Pr	H
A.23	n-Hexyl	H
A.24	CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ N ₃	H
A.25	CH ₂ CH ₂ OC(=O)OCH ₃	H
A.26	CH ₂ CH ₂ OC(=O)NHCH ₃	H
A.27	CH ₂ CH ₂ OC(=O)N(CH ₃) ₂	H
A.28	CH ₂ CH ₂ NHC(=O)NHCH ₃	H
A.29	CH ₂ CH ₂ NHC(=O)NHC ₆ H ₅	H
A.30	CH ₂ CH ₂ NHC(=O)OC ₆ H ₅	H
A.31	CH ₂ CH ₂ NHC(=S)NHC ₆ H ₅	H
A.32	CH ₂ CH ₂ NHC(=O)OCH ₃	H
A.33	CH ₂ CH ₂ NHC(=O)NHCH ₃	H
A.34	CH ₂ CH ₂ NHC(=O)N(CH ₃) ₂	H
A.35	CH ₂ CH ₂ NHC(=S)NHCH ₃	H
A.36	CH ₂ CH ₂ NHCH ₃	H
A.37	CH ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₂	H
A.38	CH ₂ CH ₂ SCH ₃	H
A.39	CH ₂ CH ₂ S(O)CH ₃	H
A.40	CH ₂ CH ₂ S(O) ₂ CH ₃	H
A.41	CH ₃	CH ₂ Br
A.42	CH ₂ CH=CH ₂	CH ₂ Br
A.43	CH ₂ CH ₂ NHCHO	H
A.44	CH ₂ CH ₂ N(CH ₃)CHO	H
A.45	CH ₂ CH ₂ NHCH ₂ COOCH ₃	H
A.46	CH ₂ COCH ₃	H
A.47	-CH ₂ -CH ₂ -NH-C(=O)-CH ₃	H
A.48	-CH ₂ -CH ₂ -NH-C(=O)-CH ₂ -O-CH ₃	H
A.49	-CH ₂ -CH ₂ -N(CH ₃)-C(=O)-CH ₃	H
A.50	-CH ₂ -CH ₂ -N(CH ₃)-C(=O)-CH ₂ -O-CH ₃	H
A.51	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -NH-C(=O)-H	H
A.52	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -NH-C(=O)-CH ₃	H
A.53	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -NH-C(=O)-CH ₂ -O-CH ₃	H
A.54	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -N(CH ₃)-C(=O)-H	H

[0261]

No.	R ₂	R ₃
A.55	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$	H
A.56	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$	H
A.57	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	H
A.58	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	H
A.59	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	H
A.60	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$	H
A.61		H
A.62	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{CN}$	H
A.63	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	H
A.64		H
A.65		H
A.66		H
A.67	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$	H
A.68	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{SO}_2-\text{CH}_3$	H
A.69	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CN}$	H
A.70	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	H
A.71		H
A.72		H
A.73		H
A.74		H

[0262]

No.	R ₂	R ₃
A.75		H
A.76		H
A.77		H
A.78	CH ₂ CH ₂ CH ₂	
A.79	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂	

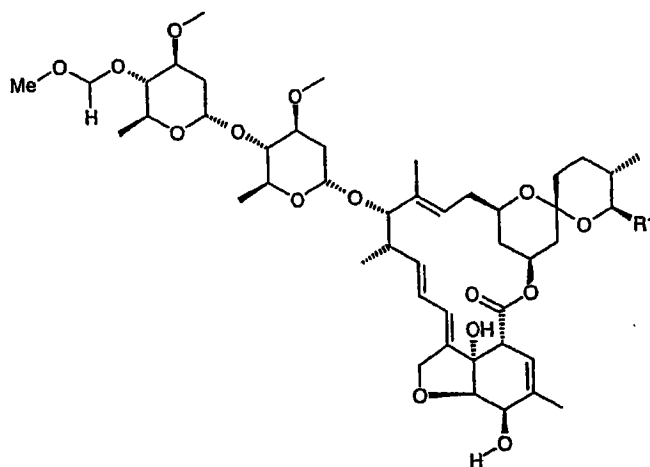
[0263] 表 5 : 式 (Ia) 化合物, 其中 R₁ 是仲丁基或异丙基、A-B 是 -CH = CH-、Q 是 TBDMS, 且各化合物的取代基 R₂ 和 R₃ 组合对应于表 A 的 A. 1-A. 79 行。

[0264] 表 6 : 式 (Ia) 化合物, 其中 R₁ 是仲丁基或异丙基、A-B 是 -CH₂-CH₂-、Q 是 TBDMS, 且各化合物的取代基 R₂ 和 R₃ 组合对应于表 A 的 A. 1-A. 79 行。

[0265] 表 7 : 式 (Ia) 化合物, 其中 R₁ 是仲丁基或异丙基、A-B 是 -CH = CH-、Q 是 H, 且各化合物的取代基 R₂ 和 R₃ 组合对应于表 A 的 A. 1-A. 79 行。

[0266] 表 8 : 式 (Ia) 化合物, 其中 R₁ 是仲丁基或异丙基、A-B 是 -CH₂-CH₂-、Q 是 H, 且各化合物的取代基 R₂ 和 R₃ 组合对应于表 A 的 A. 1-A. 79 行。

[0267]



[0268] R₁ 是仲丁基的衍生物的 HPLC 分析中的保留时间是 :13. 83 分钟。

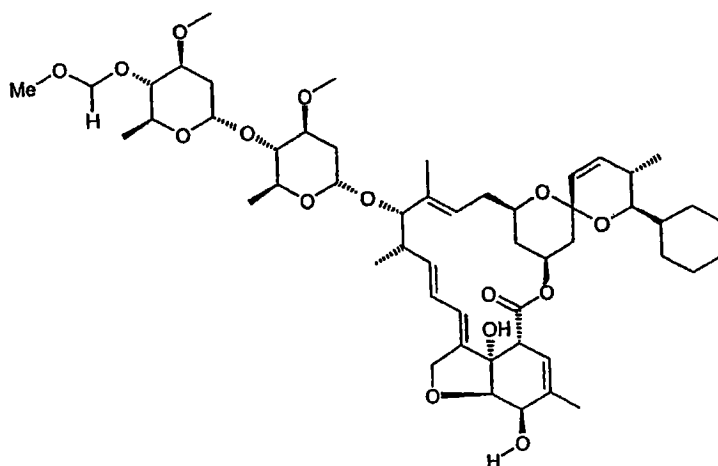
[0269] R₁ 是异丙基的衍生物的 HPLC 分析中的保留时间是 :13. 40 分钟。

[0270] 表 9 : 式 (Ia) 化合物, 其中 R₁ 是环己基、A-B 是 -CH = CH-、Q 是 TBDMS, 且各化合物的取代基 R₂ 和 R₃ 组合对应于表 A 的 A. 1-A. 79 行。

[0271] 表 10 : 式 (Ia) 化合物, 其中 R₁ 是环己基、A-B 是 -CH₂-CH₂-、Q 是 TBDMS, 且各化合物的取代基 R₂ 和 R₃ 组合对应于表 A 的 A. 1-A. 79 行。

[0272] 表 11 : 式 (Ia) 化合物, 其中 R₁ 是环己基、A-B 是 -CH = CH-、Q 是 H, 且各化合物的取代基 R₂ 和 R₃ 组合对应于表 A 的 A. 1-A. 79 行。

[0273]



[0274] HPLC 分析的保留时间 12.43 分钟。

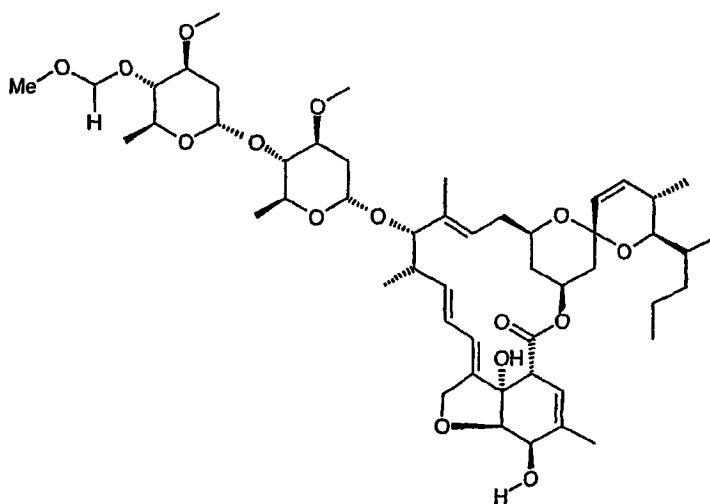
[0275] 表 12 : 式 (Ia) 化合物, 其中 R_1 是环己基、A-B 是 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、Q 是 H, 且各化合物的取代基 R_2 和 R_3 组合对应于表 A 的 A. 1-A. 79 行。

[0276] 表 13 : 式 (Ia) 化合物, 其中 R_1 是 1-甲基-丁基、A-B 是 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、Q 是 TBDMS, 且各化合物的取代基 R_2 和 R_3 组合对应于表 A 的 A. 1-A. 79 行。

[0277] 表 14 : 式 (Ia) 化合物, 其中 R_1 是 1-甲基-丁基、A-B 是 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、Q 是 TBDMS, 且各化合物的取代基 R_2 和 R_3 组合对应于表 A 的 A. 1-A. 79 行。

[0278] 表 15 : 式 (Ia) 化合物, 其中 R_1 是 1-甲基-丁基、A-B 是 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、Q 是 H, 且各化合物的取代基 R_2 和 R_3 组合对应于表 A 的 A. 1-A. 79 行。

[0279]



[0280] HPLC 分析的保留时间 : 13.37 分钟。

[0281] 表 16 : 式 (Ia) 化合物, 其中 R_1 是 1-甲基-丁基、A-B 是 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、Q 是 H, 且各化合物的取代基 R_2 和 R_3 组合对应于表 A 的 A. 1-A. 79 行。

[0282] 表 17 : 式 (Ia) 化合物, 其中 R_1 是乙基、A-B 是 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、Q 是 TBDMS, 且各化合物的取代基 R_2 和 R_3 组合对应于表 A 的 A. 1-A. 79 行。

[0283] 表 18 : 式 (Ia) 化合物, 其中 R_1 是乙基、A-B 是 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、Q 是 TBDMS, 且各化合物的取代基 R_2 和 R_3 组合对应于表 A 的 A. 1-A. 79 行。

[0284] 表 19 : 式 (Ia) 化合物, 其中 R_1 是乙基、A-B 是 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、Q 是 H, 且各化合物的取代基 R_2 和 R_3 组合对应于表 A 的 A. 1-A. 79 行。

[0285] 表 20 :式 (Ia) 化合物,其中 R_1 是乙基、A-B 是 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、Q 是 H,且各化合物的取代基 R_2 和 R_3 组合对应于表 A 的 A. 1-A. 79 行。

[0286] 表 21 :式 (Ia) 化合物,其中 R_1 是甲基、A-B 是 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、Q 是 TBDMS,且各化合物的取代基 R_2 和 R_3 组合对应于表 A 的 A. 1-A. 79 行。

[0287] 表 22 :式 (Ia) 化合物,其中 R_1 是甲基、A-B 是 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、Q 是 TBDMS,且各化合物的取代基 R_2 和 R_3 组合对应于表 A 的 A. 1-A. 79 行。

[0288] 表 23 :式 (Ia) 化合物,其中 R_1 是甲基、A-B 是 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、Q 是 H,且各化合物的取代基 R_2 和 R_3 组合对应于表 A 的 A. 1-A. 79 行。

[0289] 表 24 :式 (Ia) 化合物,其中 R_1 是甲基、A-B 是 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、Q 是 H,且各化合物的取代基 R_2 和 R_3 组合对应于表 A 的 A. 1-A. 79 行。

[0290] 表 25 :式 (Ia) 化合物,其中 R_1 是异丙基、A-B 是 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、Q 是 TBDMS,且各化合物的取代基 R_2 和 R_3 组合对应于表 A 的 A. 1-A. 79 行。

[0291] 表 26 :式 (Ia) 化合物,其中 R_1 是异丙基、A-B 是 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、Q 是 TBDMS,且各化合物的取代基 R_2 和 R_3 组合对应于表 A 的 A. 1-A. 79 行。

[0292] 表 27 :式 (Ia) 化合物,其中 R_1 是异丙基、A-B 是 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、Q 是 H,且各化合物的取代基 R_2 和 R_3 组合对应于表 A 的 A. 1-A. 79 行。

[0293] 表 28 :式 (Ia) 化合物,其中 R_1 是异丙基、A-B 是 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、Q 是 H,且各化合物的取代基 R_2 和 R_3 组合对应于表 A 的 A. 1-A. 79 行。

[0294] 表 29 :式 (Ib) 化合物,其中 R_1 是仲丁基或异丙基、A-B 是 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、Q 是 TBDMS,且各化合物的取代基 R_2 和 R_3 组合对应于表 A 的 A. 1-A. 79 行。

[0295] 表 30 :式 (Ib) 化合物,其中 R_1 是仲丁基或异丙基、A-B 是 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、Q 是 TBDMS,且各化合物的取代基 R_2 和 R_3 组合对应于表 A 的 A. 1-A. 79 行。

[0296] 表 31 :式 (Ib) 化合物,其中 R_1 是仲丁基或异丙基、A-B 是 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、Q 是 H,且各化合物的取代基 R_2 和 R_3 组合对应于表 A 的 A. 1-A. 79 行。

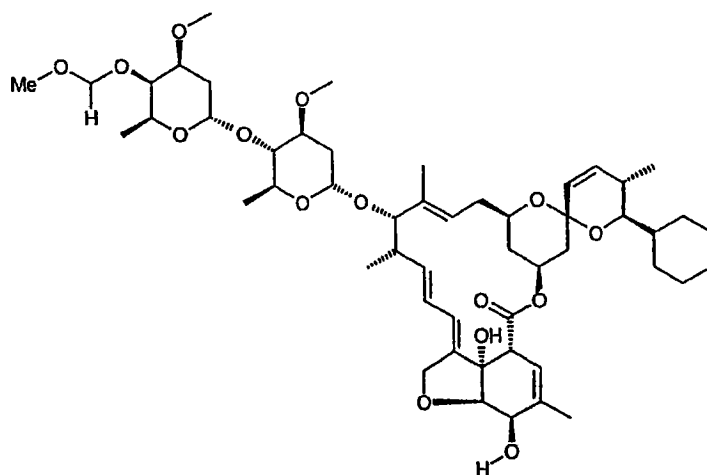
[0297] 表 32 :式 (Ib) 化合物,其中 R_1 是仲丁基或异丙基、A-B 是 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、Q 是 H,且各化合物的取代基 R_2 和 R_3 组合对应于表 A 的 A. 1-A. 79 行。

[0298] 表 33 :式 (Ib) 化合物,其中 R_1 是环己基、A-B 是 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、Q 是 H,且各化合物的取代基 R_2 和 R_3 组合对应于表 A 的 A. 1-A. 79 行。

[0299] 表 34 :式 (Ib) 化合物,其中 R_1 是环己基、A-B 是 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、Q 是 TBDMS,且各化合物的取代基 R_2 和 R_3 组合对应于表 A 的 A. 1-A. 79 行。

[0300] 表 35 :式 (Ib) 化合物,其中 R_1 是环己基、A-B 是 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、Q 是 H,且各化合物的取代基 R_2 和 R_3 组合对应于表 A 的 A. 1-A. 79 行。

[0301]



[0302] HPLC 分析的保留时间 :11.36 分钟。

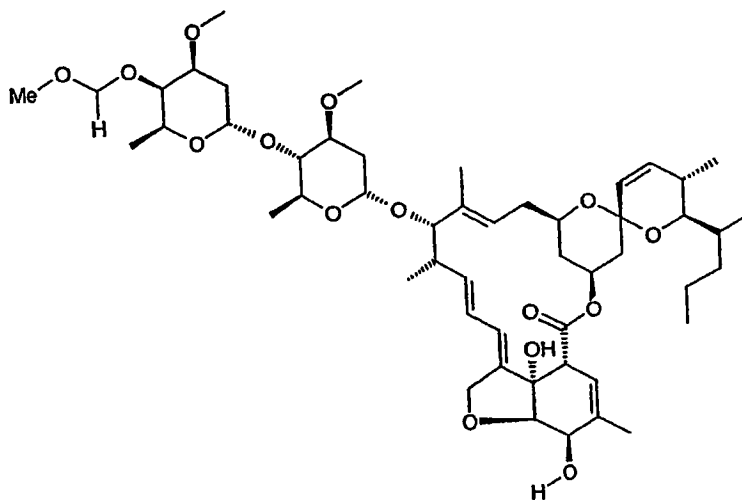
[0303] 表 36 :式 (Ib) 化合物, 其中 R_1 是环己基、A-B 是 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、Q 是 H, 且各化合物的取代基 R_2 和 R_3 组合对应于表 A 的 A.1-A.79 行。

[0304] 表 37 :式 (I b) 化合物, 其中 R_1 是 1-甲基-丁基、A-B 是 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、Q 是 TBDMS, 且各化合物的取代基 R_2 和 R_3 组合对应于表 A 的 A.1-A.79 行。

[0305] 表 38 :式 (Ib) 化合物, 其中 R_1 是 1-甲基-丁基、A-B 是 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、Q 是 TBDMS, 且各化合物的取代基 R_2 和 R_3 组合对应于表 A 的 A.1-A.79 行。

[0306] 表 39 :式 (Ib) 化合物, 其中 R_1 是 1-甲基-丁基、A-B 是 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、Q 是 H, 且各化合物的取代基 R_2 和 R_3 组合对应于表 A 的 A.1-A.79 行。

[0307]



[0308] HPLC 分析的保留时间 :12.59 分钟。

[0309] 表 40 :式 (Ib) 化合物, 其中 R_1 是 1-甲基-丁基、A-B 是 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、Q 是 H, 且各化合物的取代基 R_2 和 R_3 组合对应于表 A 的 A.1-A.79 行。

[0310] 表 41 :式 (Ib) 化合物, 其中 R_1 是乙基、A-B 是 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、Q 是 TBDMS, 且各化合物的取代基 R_2 和 R_3 组合对应于表 A 的 A.1-A.79 行。

[0311] 表 42 :式 (Ib) 化合物, 其中 R_1 是乙基、A-B 是 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、Q 是 TBDMS, 且各化合物的取代基 R_2 和 R_3 组合对应于表 A 的 A.1-A.79 行。

[0312] 表 43 :式 (Ib) 化合物, 其中 R_1 是乙基、A-B 是 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、Q 是 H, 且各化合物的取代基 R_2 和 R_3 组合对应于表 A 的 A.1-A.79 行。

[0313] 表 44 :式 (Ib) 化合物,其中 R_1 是乙基、A-B 是 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、Q 是 H,且各化合物的取代基 R_2 和 R_3 组合对应于表 A 的 A. 1-A. 79 行。

[0314] 表 45 :式 (Ib) 化合物,其中 R_1 是乙基、A-B 是 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、Q 是 TBDMS,且各化合物的取代基 R_2 和 R_3 组合对应于表 A 的 A. 1-A. 79 行。

[0315] 表 46 :式 (Ib) 化合物,其中 R_1 是乙基、A-B 是 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、Q 是 TBDMS,且各化合物的取代基 R_2 和 R_3 组合对应于表 A 的 A. 1-A. 79 行。

[0316] 表 47 :式 (Ib) 化合物,其中 R_1 是甲基、A-B 是 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、Q 是 TBDMS,且各化合物的取代基 R_2 和 R_3 组合对应于表 A 的 A. 1-A. 79 行。

[0317] 表 48 :式 (Ib) 化合物,其中 R_1 是甲基、A-B 是 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、Q 是 H,且各化合物的取代基 R_2 和 R_3 组合对应于表 A 的 A. 1-A. 79 行。

[0318] 表 49 :式 (Ib) 化合物,其中 R_1 是异丙基、A-B 是 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、Q 是 H,且各化合物的取代基 R_2 和 R_3 组合对应于表 A 的 A. 1-A. 79 行。

[0319] 表 50 :式 (Ib) 化合物,其中 R_1 是异丙基、A-B 是 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、Q 是 TBDMS,且各化合物的取代基 R_2 和 R_3 组合对应于表 A 的 A. 1-A. 79 行。

[0320] 表 51 :式 (Ib) 化合物,其中 R_1 是异丙基、A-B 是 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、Q 是 TBDMS,且各化合物的取代基 R_2 和 R_3 组合对应于表 A 的 A. 1-A. 79 行。

[0321] 表 52 :式 (Ib) 化合物,其中 R_1 是异丙基、A-B 是 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、Q 是 H,且各化合物的取代基 R_2 和 R_3 组合对应于表 A 的 A. 1-A. 79 行。

[0322] 表 53 :式 (Ic) 化合物,其中 R_1 是仲丁基或异丙基、A-B 是 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、Q 是 TBDMS,且各化合物的取代基 R_2 和 R_3 组合对应于表 A 的 A. 1-A. 79 行。

[0323] 表 54 :式 (Ic) 化合物,其中 R_1 是仲丁基或异丙基、A-B 是 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、Q 是 TBDMS,且各化合物的取代基 R_2 和 R_3 组合对应于表 A 的 A. 1-A. 79 行。

[0324] 表 55 :式 (Ic) 化合物,其中 R_1 是仲丁基或异丙基、A-B 是 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、Q 是 H,且各化合物的取代基 R_2 和 R_3 组合对应于表 A 的 A. 1-A. 79 行。

[0325] 表 56 :式 (Ic) 化合物,其中 R_1 是仲丁基或异丙基、A-B 是 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、Q 是 H,且各化合物的取代基 R_2 和 R_3 组合对应于表 A 的 A. 1-A. 79 行。

[0326]

编号	R_2	R_3	保留时间 (分钟)	
			B1a	B1b
56. 6	CH_3	H	12. 75	11. 95
56. 7	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	H	13. 87	13. 07
56. 78	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$		12. 86, 12. 21	12. 11, 11. 57

[0327] 表 57 :式 (Ic) 化合物,其中 R_1 是环己基、A-B 是 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、Q 是 TBDMS,且各化合物的取代基 R_2 和 R_3 组合对应于表 A 的 A. 1-A. 79 行。

[0328]

编号	R ₂	R ₃	保留时间(分钟)
57.6	CH ₃	H	15.42
57.7	CH(CH ₃) ₂	H	15.79

[0329] 表 58 : 式 (Ic) 化合物, 其中 R₁ 是环己基、A-B 是 -CH₂-CH₂-、Q 是 TBDMS, 且各化合物的取代基 R₂ 和 R₃ 组合对应于表 A 的 A. 1-A. 79 行。

[0330] 表 59 : 式 (Ic) 化合物, 其中 R₁ 是环己基、A-B 是 -CH = CH-、Q 是 H, 且各化合物的取代基 R₂ 和 R₃ 组合对应于表 A 的 A. 1-A. 79 行。

[0331]

编号	R ₂	R ₃	保留时间(分钟)
59.6	CH ₃	H	11.31
59.7	CH(CH ₃) ₂	H	12.56

[0332] 表 60 : 式 (Ic) 化合物, 其中 R₁ 是环己基、A-B 是 -CH₂-CH₂-、Q 是 H, 且各化合物的取代基 R₂ 和 R₃ 组合对应于表 A 的 A. 1-A. 79 行。

[0333] 表 61 : 式 (Ic) 化合物, 其中 R₁ 是 1-甲基-丁基、A-B 是 -CH = CH-、Q 是 TBDMS, 且各化合物的取代基 R₂ 和 R₃ 组合对应于表 A 的 A. 1-A. 79 行。

[0334]

编号	R ₂	R ₃	保留时间(分钟)
61.6	CH ₃	H	15.36
61.7	CH(CH ₃) ₂	H	15.79

[0335] 表 62 : 式 (Ic) 化合物, 其中 R₁ 是 1-甲基-丁基、A-B 是 -CH₂-CH₂-、Q 是 TBDMS, 且各化合物的取代基 R₂ 和 R₃ 组合对应于表 A 的 A. 1-A. 79 行。

[0336] 表 63 : 式 (Ic) 化合物, 其中 R₁ 是 1-甲基-丁基、A-B 是 -CH = CH-、Q 是 H, 且各化合物的取代基 R₂ 和 R₃ 组合对应于表 A 的 A. 1-A. 79 行。

[0337]

编号	R ₂	R ₃	保留时间(分钟)
63.6	CH ₃	H	11.09
63.7	CH(CH ₃) ₂	H	12.27

[0338] 表 64 : 式 (Ic) 化合物, 其中 R₁ 是 1-甲基-丁基、A-B 是 -CH₂-CH₂-、Q 是 H, 且各化合物的取代基 R₂ 和 R₃ 组合对应于表 A 的 A. 1-A. 79 行。

[0339] 表 65 : 式 (Ic) 化合物, 其中 R₁ 是乙基、A-B 是 -CH = CH-、Q 是 TBDMS, 且各化合物的取代基 R₂ 和 R₃ 组合对应于表 A 的 A. 1-A. 79 行。

[0340] 表 66 : 式 (Ic) 化合物, 其中 R₁ 是乙基、A-B 是 -CH₂-CH₂-、Q 是 TBDMS, 且各化合物的取代基 R₂ 和 R₃ 组合对应于表 A 的 A. 1-A. 79 行。

[0341] 表 67 : 式 (Ic) 化合物, 其中 R_1 是乙基、A-B 是 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、Q 是 H, 且各化合物的取代基 R_2 和 R_3 组合对应于表 A 的 A. 1-A. 79 行。

[0342] 表 68 : 式 (Ic) 化合物, 其中 R_1 是乙基、A-B 是 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、Q 是 H, 且各化合物的取代基 R_2 和 R_3 组合对应于表 A 的 A. 1-A. 79 行。

[0343] 表 69 : 式 (Ic) 化合物, 其中 R_1 是甲基、A-B 是 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、Q 是 TBDMS, 且各化合物的取代基 R_2 和 R_3 组合对应于表 A 的 A. 1-A. 79 行。

[0344] 表 70 : 式 (Ic) 化合物, 其中 R_1 是甲基、A-B 是 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、Q 是 TBDMS, 且各化合物的取代基 R_2 和 R_3 组合对应于表 A 的 A. 1-A. 79 行。

[0345] 表 71 : 式 (Ic) 化合物, 其中 R_1 是甲基、A-B 是 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、Q 是 H, 且各化合物的取代基 R_2 和 R_3 组合对应于表 A 的 A. 1-A. 79 行。

[0346] 表 72 : 式 (I) 化合物, 其中 R_1 是甲基、A-B 是 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、Q 是 H, 且各化合物的取代基 R_2 和 R_3 组合对应于表 A 的 A. 1-A. 79 行。

[0347] 表 73 : 式 (Ic) 化合物, 其中 R_1 是异丙基、A-B 是 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、Q 是 TBDMS, 且各化合物的取代基 R_2 和 R_3 组合对应于表 A 的 A. 1-A. 79 行。

[0348] 表 74 : 式 (Ic) 化合物, 其中 R_1 是异丙基、A-B 是 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、Q 是 TBDMS, 且各化合物的取代基 R_2 和 R_3 组合对应于表 A 的 A. 1-A. 79 行。

[0349] 表 75 : 式 (Ic) 化合物, 其中 R_1 是异丙基、A-B 是 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、Q 是 H, 且各化合物的取代基 R_2 和 R_3 组合对应于表 A 的 A. 1-A. 79 行。

[0350] 表 76 : 式 (Ic) 化合物, 其中 R_1 是异丙基、A-B 是 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、Q 是 H, 且各化合物的取代基 R_2 和 R_3 组合对应于表 A 的 A. 1-A. 79 行。

[0351] 表 77 : 式 (Id) 化合物, 其中 R_1 是仲丁基或异丙基、A-B 是 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、Q 是 TBDMS, 且各化合物的取代基 R_2 和 R_3 组合对应于表 A 的 A. 1-A. 79 行。

[0352] 表 78 : 式 (Id) 化合物, 其中 R_1 是仲丁基或异丙基、A-B 是 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、Q 是 TBDMS, 且各化合物的取代基 R_2 和 R_3 组合对应于表 A 的 A. 1-A. 79 行。

[0353] 表 79 : 式 (Id) 化合物, 其中 R_1 是仲丁基或异丙基、A-B 是 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、Q 是 H, 且各化合物的取代基 R_2 和 R_3 组合对应于表 A 的 A. 1-A. 79 行。

[0354] 表 80 : 式 (Id) 化合物, 其中 R_1 是仲丁基或异丙基、A-B 是 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、Q 是 H, 且各化合物的取代基 R_2 和 R_3 组合对应于表 A 的 A. 1-A. 79 行。

[0355] 表 81 : 式 (Id) 化合物, 其中 R_1 是环己基、A-B 是 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、Q 是 TBDMS, 且各化合物的取代基 R_2 和 R_3 组合对应于表 A 的 A. 1-A. 79 行。

[0356] 表 82 : 式 (I d) 化合物, 其中 R_1 是环己基、A-B 是 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、Q 是 TBDMS, 且各化合物的取代基 R_2 和 R_3 组合对应于表 A 的 A. 1-A. 79 行。

[0357] 表 83 : 式 (Id) 化合物, 其中 R_1 是环己基、A-B 是 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、Q 是 H, 且各化合物的取代基 R_2 和 R_3 组合对应于表 A 的 A. 1-A. 79 行。

[0358] 表 84 : 式 (Id) 化合物, 其中 R_1 是环己基、A-B 是 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、Q 是 H, 且各化合物的取代基 R_2 和 R_3 组合对应于表 A 的 A. 1-A. 79 行。

[0359] 表 85 : 式 (Id) 化合物, 其中 R_1 是 1- 甲基 - 丁基、A-B 是 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、Q 是 TBDMS, 且各化合物的取代基 R_2 和 R_3 组合对应于表 A 的 A. 1-A. 79 行。

[0360] 表 86 : 式 (Id) 化合物, 其中 R_1 是 1- 甲基 - 丁基、A-B 是 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、Q 是 TBDMS, 且

各化合物的取代基 R_2 和 R_3 组合对应于表 A 的 A. 1-A. 79 行。

[0361] 表 87 : 式 (Id) 化合物, 其中 R_1 是 1- 甲基 - 丁基、A-B 是 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、Q 是 H, 且各化合物的取代基 R_2 和 R_3 组合对应于表 A 的 A. 1-A. 79 行。

[0362] 表 88 : 式 (Id) 化合物, 其中 R_1 是 1- 甲基 - 丁基、A-B 是 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、Q 是 H, 且各化合物的取代基 R_2 和 R_3 组合对应于表 A 的 A. 1-A. 79 行。

[0363] 表 89 : 式 (Id) 化合物, 其中 R_1 是乙基、A-B 是 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、Q 是 TBDMS, 且各化合物的取代基 R_2 和 R_3 组合对应于表 A 的 A. 1-A. 79 行。

[0364] 表 90 : 式 (Id) 化合物, 其中 R_1 是乙基、A-B 是 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、Q 是 TBDMS, 且各化合物的取代基 R_2 和 R_3 组合对应于表 A 的 A. 1-A. 79 行。

[0365] 表 91 : 式 (Id) 化合物, 其中 R_1 是乙基、A-B 是 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、Q 是 H, 且各化合物的取代基 R_2 和 R_3 组合对应于表 A 的 A. 1-A. 79 行。

[0366] 表 92 : 式 (Id) 化合物, 其中 R_1 是乙基、A-B 是 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、Q 是 H, 且各化合物的取代基 R_2 和 R_3 组合对应于表 A 的 A. 1-A. 79 行。

[0367] 表 93 : 式 (Id) 化合物, 其中 R_1 是甲基、A-B 是 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、Q 是 TBDMS, 且各化合物的取代基 R_2 和 R_3 组合对应于表 A 的 A. 1-A. 79 行。

[0368] 表 94 : 式 (Id) 化合物, 其中 R_1 是甲基、A-B 是 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、Q 是 TBDMS, 且各化合物的取代基 R_2 和 R_3 组合对应于表 A 的 A. 1-A. 79 行。

[0369] 表 95 : 式 (Id) 化合物, 其中 R_1 是甲基、A-B 是 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、Q 是 H, 且各化合物的取代基 R_2 和 R_3 组合对应于表 A 的 A. 1-A. 79 行。

[0370] 表 96 : 式 (Id) 化合物, 其中 R_1 是甲基、A-B 是 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、Q 是 H, 且各化合物的取代基 R_2 和 R_3 组合对应于表 A 的 A. 1-A. 79 行。

[0371] 表 97 : 式 (Id) 化合物, 其中 R_1 是异丙基、A-B 是 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、Q 是 TBDMS, 且各化合物的取代基 R_2 和 R_3 组合对应于表 A 的 A. 1-A. 79 行。

[0372] 表 98 : 式 (Id) 化合物, 其中 R_1 是异丙基、A-B 是 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、Q 是 TBDMS, 且各化合物的取代基 R_2 和 R_3 组合对应于表 A 的 A. 1-A. 79 行。

[0373] 表 99 : 式 (Id) 化合物, 其中 R_1 是异丙基、A-B 是 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、Q 是 H, 且各化合物的取代基 R_2 和 R_3 组合对应于表 A 的 A. 1-A. 79 行。

[0374] 表 100 : 式 (Id) 化合物, 其中 R_1 是异丙基、A-B 是 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、Q 是 H, 且各化合物的取代基 R_2 和 R_3 组合对应于表 A 的 A. 1-A. 79 行。

[0375] 用于作物保护的制剂实施例 (% = 重量百分率)

[0376]

实施例 F1: 乳油	a)	b)	c)
活性成分	25%	40%	50%

[0377]

十二烷基苯磺酸钙	5%	8%	6%
蓖麻油聚乙二醇醚 (36mol 环氧乙烷)	5%	—	—
三丁基酚聚乙二醇醚 (30mol 环氧乙烷)	—	12%	4%
环己酮	—	15%	20%
二甲苯混合物	65%	25%	20%

[0378] 混合磨细的活性成分和添加剂,产生乳油,用水稀释可产生希望浓度的乳剂。

[0379]

实施例 F2: 溶液	a)	b)	c)	d)
活性成分	80%	10%	5%	95%
乙二醇单甲醚	—	20%	—	—
聚乙二醇 (分子量 400)	—	70%	—	—
N-甲基吡咯烷-2-酮	20%	—	—	—
环氧化椰子油	—	—	1%	5%
石油醚(沸点范围: 160-190℃)	—	—	94%	—

[0380] 混合磨细的活性成分和添加剂,产生适用于以微滴形式使用的溶液。

[0381]

实施例 F3: 颗粒剂	a)	b)	c)	d)
活性成分	5%	10%	8%	21%
高岭土	94%	—	79%	54%
高度分散的硅酸	1%	—	13%	7%
硅镁土	—	90%	—	18%

[0382] 将活性成分溶解于二氯甲烷中,将溶液喷到载体混合物上,在真空中蒸去溶剂。

[0383]

实施例 F4: 可湿性粉剂	a)	b)	c)
活性成分	25%	50%	75%

[0384]

木质素磺酸钠	5%	5%	—
月桂基硫酸钠	3%	—	5%
二异丁基萘磺酸钠	—	6%	10%
辛基酚聚乙二醇醚 (7-8 摩尔环氧乙烷)	—	2%	—
高度分散的硅酸	5%	10%	10%
高岭土	62%	27%	—

[0385] 将活性成分和添加剂混合到一起,将混合物在适宜的磨中研磨,产生可湿性粉剂,用水稀释可形成希望浓度的悬浮剂。

[0386] 实施例 F5 :乳油

[0387]

活性成分	10%
辛基酚聚乙二醇醚 (4-5 摩尔环氧乙烷)	3%
十二烷基苯磺酸钙	3%
蓖麻油聚乙二醇醚 (36 摩尔环氧乙烷)	4%
环己酮	30%
二甲苯混合物	50%

[0388] 混合磨细的活性成分和添加剂,产生乳油,用水稀释可产生希望浓度的乳剂。

[0389] 实施例 F6 :挤出颗粒剂

[0390]

活性成分	10%
木质素磺酸钠	2%
羧甲基纤维素	1%
高岭土	87%

[0391] 将活性成分与添加剂混合到一起,将混合物研磨,用水润湿,挤出,造粒,在空气流中干燥颗粒。

[0392] 实施例 F7 :涂敷颗粒剂

活性成分	3%
聚乙二醇 (分子量 200)	3%
高岭土	94%

[0396] 在混合器中,将磨细的活性成分均匀地涂敷到用聚乙二醇润湿的高岭土上,产生无尘涂敷颗粒剂。

[0397] 实施例 F8 :胶悬剂

[0398]

活性成分	40%
乙二醇	10%
壬基酚聚乙二醇醚 (15mol 环氧乙烷)	6%
木质素磺酸钠	10%
羧甲基纤维素	1%
甲醛水溶液 (37%)	0.2%
硅油乳液 (75%)	0.8%
水	32%

[0399] 混合磨细的活性成分与添加剂,得到胶悬剂,用水稀释该胶悬剂,可产生希望浓度的悬浮剂。

[0400] 生物实施例:

[0401] 实施例 B1:对棉贪夜蛾 (*Spodoptera littoralis*) 的作用

[0402] 用含 12.5ppm 试验化合物的含水乳液喷雾混合物喷洒大豆植物幼苗,待喷雾层变干后,将 10 只第一期棉贪夜蛾毛虫移到植物上,然后将植物放入塑料容器内。3 天后,通过比较处理植物上与未处理植物上死亡毛虫的数目和取食损害来确定种群减少百分率和取食损害减少百分率(活性%)。

[0403] 在此试验中,表中化合物表现出良好的活性。特别是化合物 1.5、1.6、2.6、3.2、3.5、3.6、3.8、3.19、4.8 和 4.18 在此试验中显示超过 80% 的活性。

[0404] 实施例 B2:对棉贪夜蛾的作用,内吸活性:

[0405] 将玉米秧苗置于试验溶液中。6 天后,切下叶片,放在培替氏培养皿中的湿润滤纸上,用 12-15 只 L₁ 期的棉贪夜蛾幼虫侵染。4 天后,通过比较处理植物上与未处理植物上死亡毛虫的数目来确定种群减少百分率(活性%)。

[0406] 在此试验中,表中化合物表现出良好的活性。特别是化合物 2.6、3.6、3.19、4.8 和 4.18 在此试验中显示超过 80% 的活性。

[0407] 实施例 B3:对烟蚜夜蛾 (*Heliothis virescens*) 的作用

[0408] 将 30-35 只 0-24 小时龄的烟蚜夜蛾的卵放在培替氏培养皿中的其上覆有人造营养层的滤纸上。然后将 0.8ml 试验溶液吸到滤纸上。6 天后进行评价。通过比较处理植物上与未处理植物上的死亡的卵和死亡的幼虫的数目来确定种群减少百分率(活性%)。特别是化合物 1.5、1.6 和 4.8 在此试验中显示超过 80% 的活性。

[0409] 在此试验中,表中化合物表现出良好的活性。

[0410] 实施例 B4:对小菜蛾 (*Plutella xylostella*) 毛虫的作用

[0411] 用含 12.5ppm 试验化合物的含水乳液喷雾混合物喷洒卷心菜幼苗。在喷雾层变干后,将 10 只第一期棉贪夜蛾毛虫移到植物上,然后将植物放入塑料容器内。3 天后进行评价。通过比较处理植物上和未处理植物上的死亡毛虫的数目和取食损害来确定种群减少的

百分率和取食损害减少百分率（活性％）。

[0412] 在此试验中，表中化合物表现出良好的活性。特别是化合物 2.5、2.8、4.5、4.6 和 4.8 在此试验中显示超过 80％的活性。

[0413] 实施例 B5：对带斑黄瓜叶甲 (*Diabrotica balteata*) 的作用

[0414] 用含 12.5ppm 试验化合物的含水乳液喷雾混合物喷洒玉米幼苗。在喷雾层变干后，将 10 只第二期带斑黄瓜叶甲幼虫移到植物上，然后将植物放入塑料容器内。6 天后，通过比较处理植物上和未处理植物上的死亡幼虫的数目来确定种群减少的百分率（活性％）。

[0415] 在此试验中，表中化合物表现出良好的活性。特别是化合物 1.5、1.6、2.6 和 4.8 在此试验中显示超过 80％的活性。

[0416] 实施例 B6：对二斑叶螨 (*Tetranychus urticae*) 的作用

[0417] 将二斑叶螨的混合种群移植到菜豆植物幼苗上，一天后用含 12.5ppm 试验化合物的含水乳液喷雾混合物喷洒菜豆幼苗。将植物在 25℃ 培育 6 天，随后进行评价。通过比较处理植物上和未处理植物上的死亡的卵、幼虫和成虫的数目来确定种群减少的百分率（活性％）。

[0418] 在此试验中，表中化合物表现出良好的活性。特别是，化合物 1.5、1.6、2.6、3.2、3.5、3.6、3.8、3.19、4.8 和 4.18 在此试验中显示超过 80％的活性。