

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03805663.1

[51] Int. Cl.

C07D 239/52 (2006.01)

A01N 43/54 (2006.01)

A01P 5/00 (2006.01)

A01P 7/00 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 9 月 5 日

[11] 授权公告号 CN 100335466C

[22] 申请日 2003.3.4 [21] 申请号 03805663.1

[30] 优先权

[32] 2002. 3.12 [33] JP [31] 066612/2002

[86] 国际申请 PCT/JP2003/002464 2003.3.4

[87] 国际公布 WO2003/076415 英 2003.9.18

[85] 进入国家阶段日期 2004.9.10

[73] 专利权人 住友化学工业株式会社

地址 日本大阪府

[72] 发明人 水野肇 坂本典保

[56] 参考文献

EP0257850A2 1988.3.2

US - 5859020A 1999.1.12

US\_\_ - 5468721A 1995.11.21

审查员 康 蕾

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 张元忠 刘 冬

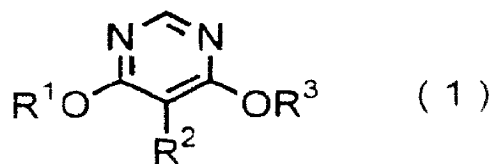
权利要求书 1 页 说明书 50 页

[54] 发明名称

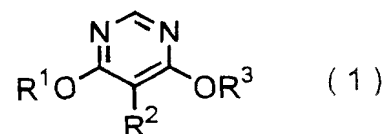
嘧啶化合物及其用途

[57] 摘要

本发明涉及通式(1)的嘧啶化合物: 其中  $R^1$  是  $C_3 - C_7$  炔基;  $R^2$  是氢、卤素、或  $C_1 - C_3$  烷基; 和  $R^3$  是可被卤素或  $C_1 - C_3$  烷氧基取代的  $C_1 - C_8$  烷基, 或  $C_3 - C_6$  环烷基 - (可被卤素或  $C_1 - C_3$  烷基取代)  $C_1 - C_3$  烷基; 含有嘧啶化合物作为活性成分的杀虫组合物; 和包括将嘧啶化合物施用于害虫或害虫的栖息地来防治害虫的方法。



1. 通式(1)的嘧啶化合物:



其中 R<sup>1</sup> 是 C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub> 炔基; R<sup>2</sup> 是氢、卤素、或 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 烷基; 和 R<sup>3</sup> 是 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 烷基, 其未被取代或被卤素或 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 烷氧基所取代, 或 C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> 环烷基-C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 烷基, 其中该环烷基是未被取代的或被卤素或 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 烷基取代。

2. 根据权利要求1的嘧啶化合物, 其中 R<sup>1</sup> 是 C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub> 炔基, 其中 2 位和 3 位碳原子间的键是三键。

3. 根据权利要求1的嘧啶化合物, 其中 R<sup>1</sup> 是 2-丁炔基、2-戊炔基、1-甲基-2-丁炔基或 1-甲基-2-戊炔基。

4. 根据权利要求1-3任一的嘧啶化合物, 其中 R<sup>2</sup> 是氢。

5. 一种杀虫组合物, 包含权利要求1的嘧啶化合物作为活性成分。

6. 一种防治农业和森林害虫的方法, 包括将权利要求1的嘧啶化合物施用于害虫或害虫的栖息地。

## 嘧啶化合物及其用途

## 技术领域

本发明涉及嘧啶化合物及其用途。

## 背景技术

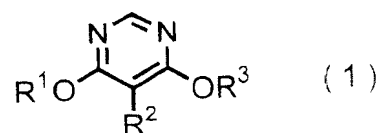
为了防治害虫已经开发出多种化合物并被应用到实践当中。但是某些上述化合物不能始终表现出令人满意的活性。

本发明的目的是提供具有杀虫活性的新化合物。

## 发明内容

为了发现具有良好杀虫活性的化合物,本发明的发明者进行了深入的研究,结果,他们发现下文所述的通式(1)化合物具有良好的杀虫活性,从而完成了本发明。

因而本发明提供了通式(1)的嘧啶化合物:



(下文中称为本发明化合物)

其中 R<sup>1</sup> 是 C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub> 炔基; R<sup>2</sup> 是氢、卤素、或 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 烷基; 和 R<sup>3</sup> 是可被卤素或 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 烷氧基取代的 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 烷基, 或 C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> 环烷基-(可被卤素或 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 烷基取代) C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 烷基; 含有本发明化合物作为活性成分的杀虫组合物; 和防治害虫的方法, 包括将本发明化合物施用于害虫或害虫的栖息地。

## 实现本发明的方式

在此处所使用的取代基定义中, 每个基团具有下列意思:

R<sup>1</sup> 代表的 C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub> 炔基可包括, 例如, 其中 2 位和 3 位碳原子间的键是三键的 C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub> 炔基。具体的实例是 2-丙炔基、2-丁炔基、1-甲基-2-丁炔基、2-戊炔基、1-甲基-2-戊炔基、4,4-二甲基-2-戊炔基、1-甲基-2-丙炔基和 1,1-二甲基-2-丙炔基。

R<sup>2</sup> 代表的 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 烷基可包括, 例如, 甲基和乙基。卤素可包括, 例

如，氟和氯。

在  $R^3$  代表的可被卤素或  $C_1-C_3$  烷氧基取代的  $C_1-C_8$  烷基中，卤素可包括，例如，氟、氯、和溴，和  $C_1-C_3$  烷氧基可包括，例如，甲氧基、乙氧基、丙氧基和异丙氧基。

$R^3$  代表的可被卤素或  $C_1-C_3$  烷氧基取代的  $C_1-C_8$  烷基可包括，例如，可被卤素或  $C_1-C_3$  烷氧基取代的  $C_3-C_8$  支链烷基。具体的实例如下：

异丙基、异丁基、仲丁基、1,2-二甲基丙基、异戊基、新戊基、1-甲基丁基、2-甲基丁基、1-乙基丙基、1,2,2-三甲基丙基、1,2-二甲基丁基、1-乙基-2-甲基丙基、2,3-二甲基丁基、3,3-二甲基丁基、1-甲基戊基、2-甲基戊基、3-甲基戊基、异己基、2-乙基丁基、1,3-二甲基丁基、2,2-二甲基丁基、1-乙基-2,2-二甲基丙基、1,3,3-三甲基丁基、2,3,3-三甲基丁基、1-异丙基-2-甲基丙基、1-乙基-3,3-二甲基丁基、1,2,3,3-四甲基丁基、1-甲基-2,2-二甲氧基乙基、1-甲基-2,2,2-三氟乙基、1-甲基-2,2,2-三氟乙基、1-甲基-2,2-二氟乙基、1-甲基-2,2-二氟乙基、2-甲基-2-甲基氧基丙基、1-甲基-2-氟乙基、1-甲基-2-氟乙基、1-甲基-2-异丙基氧基乙基、1-甲基-2-氟丙基、1-甲基-2-氟丙基、1-甲基-2,2-二氟丙基、1-甲基-2,2-二氟丙基、2-氟-2-甲基丙基、2-氟-2-甲基丙基、2-溴-2-甲基丙基、3-氟-2-甲基丙基、3-氟-2-甲基丙基、2,3-二氟-2-甲基丙基、1,2-二甲基-2-甲基氧基丙基、3-溴-2,2-二甲基丙基、3-氟-2,2-二甲基丙基、2,2-二氟-2-氟-1-甲基乙基、3-氟-2,2-二甲基丙基、2,3-二氟-1,2-二甲基丙基、1,2-二甲基-2-氟丙基、1,2-二甲基-2-氟丙基、1,2-二甲基-2-溴丙基、3-氟-1,2-二甲基丙基、3-氟-1,2-二甲基丙基、3,3-二氟-1,2-二甲基丙基、3,3,3-三氟-2-三氟甲基-2-甲基丙基、2,2-二氟-1-异丙基乙基、2,2,2-三氟-1-异丙基乙基、2,2-二氟-1-异丙基乙基、2,2,2-三氟-1-(叔丁基)乙基、2,2-二氟-1-(叔丁基)乙基、3-氟-1,3-二甲基丁基、3-氟-1,3-二甲基丁基、3-溴-1,3-二甲基丁基、3-氟-2,3-二甲基丁基、3-氟-2,3-二甲基丁基、3-溴-2,3-二甲基丁基、3-氟-1,2,2-三甲基丙基、3-氟-1,2,2-三甲基丙基、3-溴-1,2,2-三甲基丙基、2-氟-1-乙基-2-甲基丙基、2-溴-1-乙基-2-甲基丙基、2-氟-1-乙基-2-甲基丙基、1-三氟甲基-2-甲基丙基、2,2,2-三氟-1-氟甲基乙基、2,2-二氟-1-二氟甲基乙基、1-三氟甲基丙基、2,2-二氟-1-乙基丙基、2,2-二氟-2-氟乙基、2,2-二氟-1-三氟甲基乙基、3,3,3-三氟乙基、和 3,3,3-三氟丙基。

在  $R^3$  代表的  $C_3$ - $C_6$  环烷基-(可被卤素或  $C_1$ - $C_3$  烷基取代)  $C_1$ - $C_3$  烷基中, 卤素可包括, 例如, 氟、氯、和溴, 和  $C_1$ - $C_3$  烷基可包括, 例如, 甲基和乙基。

$R^3$  代表的  $C_3$ - $C_6$  环烷基-(可被卤素或  $C_1$ - $C_3$  烷基取代)  $C_1$ - $C_3$  烷基可包括, 例如, 环丙基甲基、1-(环丙基)乙基、2-(环丙基)乙基、1-(1-甲基环丙基)乙基、2-(1-甲基环丙基)乙基、1-(2-乙基环丙基)乙基、2-(2-乙基环丙基)乙基、1-(2-氟环丙基)乙基、2-(2-氟环丙基)乙基、1-(2-氯环丙基)乙基、2-(2-氯环丙基)乙基、1-(1,2-二甲基环丙基)乙基、2-(1,2-二甲基环丙基)乙基、1-(2,2-二甲基环丙基)乙基、2-(2,2-二甲基环丙基)乙基、1-(2,2-二氯-1-甲基环丙基)乙基、2-(2,2-二氯-1-甲基环丙基)乙基、1-(2,2-二氯-3,3-二甲基环丙基)乙基、2-(2,2-二氯-3,3-二甲基环丙基)乙基、1-(环丁基)乙基、2-(环丁基)乙基、1-(1-甲基环丁基)乙基、2-(1-甲基环丁基)乙基、1-(2-甲基环丁基)乙基、2-(2-甲基环丁基)乙基、1-(1-氯环丁基)乙基、2-(1-氯环丁基)乙基、1-(2-氯环丁基)乙基、2-(2-氯环丁基)乙基、1-(2,2-二氯环丁基)乙基、2-(2,2-二氯环丁基)乙基、1-(环戊基)乙基、2-(环戊基)乙基、1-(1-甲基环戊基)乙基、2-(1-甲基环戊基)乙基、1-(2-甲基环戊基)乙基、2-(2-甲基环戊基)乙基、1-(2-乙基环戊基)乙基、2-(2-乙基环戊基)乙基、1-(2-氟环戊基)乙基、2-(2-氟环戊基)乙基、1-(2-氯环戊基)乙基、2-(2-氯环戊基)乙基、1-(2-溴环戊基)乙基、2-(2-溴环戊基)乙基、1-(1,2-二甲基环戊基)乙基、2-(1,2-二甲基环戊基)乙基、1-(3-甲基环戊基)乙基、2-(3-甲基环戊基)乙基、1-(3-氟环戊基)乙基、2-(3-氟环戊基)乙基、1-(3-氯环戊基)乙基、2-(3-氯环戊基)乙基、1-(环己基)乙基、和 2-(环己基)乙基。

本发明化合物的实施方案可包括, 例如, 下列化合物:

通式 (1) 的化合物, 其中  $R^1$  是  $C_3$ - $C_7$  炔基, 其中 2 位和 3 位碳原子间的键是三键;

通式 (1) 的化合物, 其中  $R^1$  是 2-丙炔基、2-丁炔基、1-甲基-2-丁炔基、或 2-戊炔基;

通式 (1) 的化合物, 其中  $R^2$  是氢;

通式 (1) 的化合物, 其中  $R^3$  是可被卤素取代的  $C_2$ - $C_8$  烷基;

通式(1)的化合物,其中  $R^3$  是可被卤素或  $C_1-C_3$  烷氧基取代的  $C_3-C_8$  支链烷基;

通式(1)的化合物,其中  $R^3$  是  $C_3-C_6$  环烷基-(可被卤素或  $C_1-C_3$  烷基取代)  $C_1-C_3$  烷基;

通式(1)的化合物,其中  $R^1$  是  $C_3-C_7$  炔基,其中 2 位和 3 位碳原子间的键是三键;  $R^2$  是氢; 和  $R^3$  是可被卤素取代的  $C_3-C_8$  烷基;

通式(1)的化合物,其中  $R^1$  是  $C_3-C_7$  炔基,其中 2 位和 3 位碳原子间的键是三键;  $R^2$  是氢; 和  $R^3$  是可被卤素取代的  $C_3-C_8$  支链烷基;

通式(1)的化合物,其中  $R^1$  是  $C_3-C_7$  炔基,其中 2 位和 3 位碳原子间的键是三键;  $R^2$  是氢;  $R^3$  是  $C_3-C_6$  环烷基(可被卤素或  $C_1-C_3$  烷基取代)  $C_1-C_3$  烷基;

通式(1)的化合物,其中  $R^1$  是  $C_3-C_7$  炔基,其中 2 位和 3 位碳原子间的键是三键;  $R^2$  是氢;  $R^3$  是被  $C_3-C_6$  环烷基取代的甲基,该  $C_3-C_6$  环烷基可被卤素或  $C_1-C_3$  烷基取代;

通式(1)的化合物,其中  $R^1$  是  $C_3-C_7$  炔基,其中 2 位和 3 位碳原子间的键是三键;  $R^2$  是氢;  $R^3$  是 1 位碳原子上被  $C_3-C_6$  环烷基取代的乙基,该  $C_3-C_6$  环烷基可被卤素或  $C_1-C_3$  烷基取代;

通式(1)的化合物,其中  $R^1$  是  $C_3-C_7$  炔基,其中 2 位和 3 位碳原子间的键是三键;  $R^2$  是氢;  $R^3$  是 2 位碳原子上被  $C_3-C_6$  环烷基取代的乙基,该  $C_3-C_6$  环烷基可被卤素或  $C_1-C_3$  烷基取代;

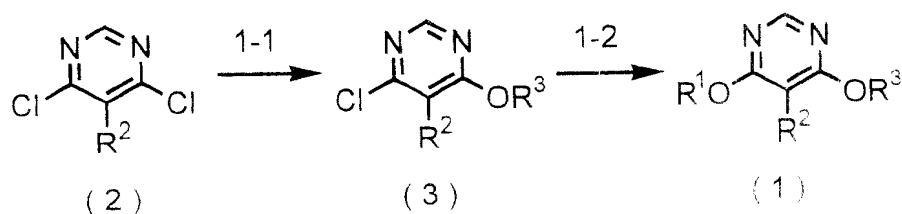
通式(1)的化合物,其中  $R^1$  是  $C_3-C_7$  炔基,其中 2 位和 3 位碳原子间的键是三键;  $R^2$  是氢;  $R^3$  是 1 位碳原子上被  $C_3-C_6$  环烷基取代的丙基,该  $C_3-C_6$  环烷基可被卤素或  $C_1-C_3$  烷基取代; 和

通式(1)的化合物,其中  $R^1$  是  $C_3-C_7$  炔基,其中 2 位和 3 位碳原子间的键是三键;  $R^2$  是氢;  $R^3$  是 2 位碳原子上被  $C_3-C_6$  环烷基取代的丙基,该  $C_3-C_6$  环烷基可被卤素或  $C_1-C_3$  烷基取代;

下面将描述本发明化合物的制备方法。

(制备方法)

通式(1)的本发明化合物可由通式(2)的 4,6-二氯嘧啶化合物通过以下步骤来制备:



其中  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  和  $\text{R}^3$  如上文所定义。

#### 步骤 (1-1)

通式 (3) 的化合物可通过将通式 (2) 的 4,6-二氯嘧啶化合物与通式 (4) 的醇化合物反应来制备:



其中  $\text{R}^3$  如上文所定义。

该反应通常在碱存在的溶剂中进行。

在该反应中使用的溶剂可包括,例如,醚类如四氢呋喃、乙醚、和甲基叔丁基醚;酰胺类如 N,N-二甲基甲酰胺;亚砷类如二甲亚砷;和它们的混合物。

在该反应中使用的碱可包括,例如,无机碱如氢化钠;碱金属碳酸盐如碳酸钾和碳酸钠;和有机锂化合物如正丁基锂。可在该反应中使用的碱的量对每摩尔通式 (2) 的 4,6-二氯嘧啶化合物通常是 1-2.5 摩尔的比率。

可在该反应中使用的通式 (4) 醇化合物的量通常是每摩尔通式 (2) 的 4,6-二氯嘧啶化合物为 1-1.5 摩尔的比率。

反应温度通常为  $0^{\circ}\text{C}$ - $80^{\circ}\text{C}$ , 反应时间通常为 0.1-12 小时。

反应完成后,反应混合物经过普通的后处理程序如有机溶剂萃取,干燥有机层和随后的浓缩,分离通式 (3) 的化合物。如此分离的通式 (3) 化合物可通过如色谱法技术来纯化。

#### 步骤 (1-2)

通式 (1) 的本发明化合物可通过将通式 (3) 的化合物与通式 (5) 的醇化合物反应来制备:



其中  $\text{R}^1$  如上文所定义。

该反应通常在碱存在的溶剂中进行。

在该反应中使用的溶剂可包括,例如,醚类如四氢呋喃、乙醚、和

甲基叔丁基醚；酰胺类如 N,N-二甲基甲酰胺；亚砷类如二甲亚砷；和它们的混合物。

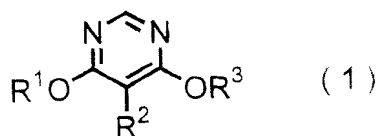
在该反应中使用的碱可包括，例如，无机碱如氢氧化钠；可在该反应中使用的碱的量通常是每摩尔通式 (3) 的化合物 1-2.5 摩尔的比率。

可在该反应中使用的通式 (5) 醇化化合物的量通常是每摩尔通式 (3) 化合物为 1-1.5 摩尔的比率。

反应温度通常为 0°C-80°C，反应时间通常为 0.1-12 小时。

反应完成后，反应混合物经过普通的后处理程序如有机溶剂萃取，干燥有机层和随后的浓缩，分离通式 (1) 化合物。如此分离的通式 (1) 化合物可通过例如色谱法技术进行纯化。

本发明化合物的具体实例如下：



通式 (1) 的化合物，其中  $\text{R}^1$  是 2-丙炔基； $\text{R}^2$  是氢；和  $\text{R}^3$  是任一下列的取代基：

异丁基、1,2-二甲基丙基、异戊基、新戊基、1,2,2-三甲基丙基、1-乙基-2-甲基丙基、3,3-二甲基丁基、1,3-二甲基丁基、1-乙基-2,2-二甲基丙基、1-甲基-2,2,2-三氯乙基、1-甲基-2,2-二氯乙基、1-甲基-2,2-二氟乙基、1-甲基-2-氯丙基、1-甲基-2,2-二氯丙基、1-甲基-2,2-二氟丙基、2-氯-2-甲基丙基、2-氟-2-甲基丙基、2-溴-2-甲基丙基、3-氟-2-甲基丙基、3-氯-2-甲基丙基、2,3-二氯-2-甲基丙基、3-溴-2,2-二甲基丙基、3-氯-2,2-二甲基丙基、3-氟-2,2-二甲基丙基、2,3-二氯-1,2-二甲基丙基、1,2-二甲基-2-氟乙基、1,2-二甲基-2-氯乙基、1,2-二甲基-2-溴乙基、3-氟-1,2-二甲基丙基、3-氯-1,2-二甲基丙基、3,3-二氟-1,2-二甲基丙基、1-二氯甲基-2-甲基丙基、1-二氯甲基-2-甲基丙基、2,2-二甲基-1-三氯甲基、2,2-二甲基-1-二氯甲基丙基、3-氟-1,2,2-三甲基丙基、3-氯-1,2,2-三甲基丙基、2-氟-1-乙基-2-甲基丙基、2-溴-1-乙基-2-甲基丙基、2-氯-1-乙基-2-甲基丙基、2-甲基-2-甲基氧基丙基、1,2-二甲基-2-甲基氧基丙基、2,2-二氯-2-氟-1-甲基乙基、或 2-甲基-1-三氯甲基丙基。

通式(1)的化合物,其中  $R^1$  是 2-丁炔基;  $R^2$  是氢; 和  $R^3$  是任一下列的取代基:

异丙基、异丁基、仲丁基、1,2-二甲基丙基、异戊基、新戊基、异己基、1,2,2-三甲基丙基、1,2-二甲基丁基、1-乙基-2-甲基丙基、2,3-二甲基丁基、2,2-二甲基丁基、3,3-二甲基丁基、1,3-二甲基丁基、1-乙基-2,2-二甲基丙基、2,3,3-三甲基丁基、1,3,3-三甲基丁基、1-乙基-3,3-二甲基丁基、1,2,3,3-四甲基丁基、1-甲基-2,2-二甲氧基乙基、1-甲基-2,2,2-三氯乙基、1-甲基-2,2,2-三氟甲基、1-甲基-2,2-二氯乙基、1-甲基-2,2-二氟乙基、1-甲基-2-氯乙基、1-甲基-2-氟乙基、1-甲基-2-异丙氧基乙基、1-甲基-2-氯丙基、1-甲基-2-氟丙基、1-甲基-2,2-二氯丙基、1-甲基-2,2-二氟丙基、2-氯-2-甲基丙基、2-氟-2-甲基丙基、2-溴-2-甲基丙基、3-氟-2-甲基丙基、3-氯-2-甲基丙基、2,3-二氯-2-甲基丙基、3-溴-2,2-二甲基丙基、3-氯-2,2-二甲基丙基、3-氟-2,2-二甲基丙基、2,3-二氯-1,2-二甲基丙基、1,2-二甲基-2-氟乙基、1,2-二甲基-2-氯乙基、1,2-二甲基-2-溴乙基、3-氟-1,2-二甲基丙基、3-氯-1,2-二甲基丙基、3,3-二氟-1,2-二甲基丙基、3,3,3-三氟-2-三氟甲基-2-甲基丙基、1-二氯甲基-2-甲基丙基、1-三氟甲基-2-甲基丙基、1-二氯甲基-2-甲基丙基、2,2-二甲基-1-三氟甲基丙基、2,2-二甲基-1-二氯甲基丙基、3-氟-1,3-二甲基丁基、3-氯-1,3-二甲基丁基、3-溴-1,3-二甲基丁基、3-氟-2,3-二甲基丁基、3-氯-2,3-二甲基丁基、3-溴-2,3-二甲基丁基、3-氟-1,2,2-三甲基丙基、3-氯-1,2,2-三甲基丙基、3-溴-1,2,2-三甲基丙基、2-氟-1-乙基-2-甲基丙基、2-溴-1-乙基-2-甲基丙基、2-氯-1-乙基-2-甲基丙基、2-甲基-2-甲氧基丙基、1,2-二甲基-2-甲氧基丙基、2,2-二氯-2-氟-1-甲基乙基、或 2-甲基-1-三氟甲基丙基。

通式(1)的化合物,其中  $R^1$  是 2-丁炔基;  $R^2$  是甲基; 和  $R^3$  是任一下列的取代基:

异丁基、1,2-二甲基丙基、异戊基、新戊基、1,2,2-三甲基丙基、1-乙基-2-甲基丙基、3,3-二甲基丁基、1,3-二甲基丁基、1-乙基-2,2-二甲基丙基、1-甲基-2,2,2-三氯乙基、1-甲基-2,2-二氯乙基、1-甲基-2,2-二氟乙基、1-甲基-2-氯丙基、1-甲基-2,2-二氯丙基、1-甲基-2,2-二氟丙基、2-氯-2-甲基丙基、2-氟-2-甲基丙基、2-溴-2-甲基丙基、3-氟-2-甲基丙基、3-氯-2-甲基丙基、2,3-二氯-2-甲基丙基、3-溴-2,2-二甲基丙基、3-

氯-2,2-二甲基丙基、3-氟-2,2-二甲基丙基、2,3-二氯-1,2-二甲基丙基、1,2-二甲基-2-氟乙基、1,2-二甲基-2-氯乙基、1,2-二甲基-2-溴乙基、3-氟-1,2-二甲基丙基、3-氯-1,2-二甲基丙基、3,3-二氟-1,2-二甲基丙基、1-二氯甲基-2-甲基丙基、1-二氯甲基-2-甲基丙基、2,2-二甲基-1-三氯甲基、2,2-二甲基-1-二氯甲基丙基、3-氟-1,2,2-三甲基丙基、3-氯-1,2,2-三甲基丙基、2-氟-1-乙基-2-甲基丙基、2-溴-1-乙基-2-甲基丙基、2-氯-1-乙基-2-甲基丙基、2-甲基-2-甲基氧基丙基、1,2-二甲基-2-甲基氧基丙基、2,2-二氯-2-氟-1-甲基乙基、或 2-甲基-1-三氯甲基丙基。

通式(1)的化合物,其中  $R^1$  是 2-丁炔基;  $R^2$  是氯; 和  $R^3$  是任一下列的取代基:

异丁基、1,2-二甲基丙基、异戊基、新戊基、1,2,2-三甲基丙基、1-乙基-2-甲基丙基、3,3-二甲基丁基、1,3-二甲基丁基、1-乙基-2,2-二甲基丙基、1-甲基-2,2,2-三氯乙基、1-甲基-2,2-二氯乙基、1-甲基-2,2-二氟乙基、1-甲基-2-氯丙基、1-甲基-2,2-二氯丙基、1-甲基-2,2-二氟丙基、2-氯-2-甲基丙基、2-氟-2-甲基丙基、2-溴-2-甲基丙基、3-氟-2-甲基丙基、3-氯-2-甲基丙基、2,3-二氯-2-甲基丙基、3-溴-2,2-二甲基丙基、3-氯-2,2-二甲基丙基、3-氟-2,2-二甲基丙基、2,3-二氯-1,2-二甲基丙基、1,2-二甲基-2-氟乙基、1,2-二甲基-2-氯乙基、1,2-二甲基-2-溴乙基、3-氟-1,2-二甲基丙基、3-氯-1,2-二甲基丙基、3,3-二氟-1,2-二甲基丙基、1-二氯甲基-2-甲基丙基、1-二氯甲基-2-甲基丙基、2,2-二甲基-1-三氯甲基、2,2-二甲基-1-二氯甲基丙基、3-氟-1,2,2-三甲基丙基、3-氯-1,2,2-三甲基丙基、2-氟-1-乙基-2-甲基丙基、2-溴-1-乙基-2-甲基丙基、2-氯-1-乙基-2-甲基丙基、2-甲基-2-甲基氧基丙基、1,2-二甲基-2-甲基氧基丙基、2,2-二氯-2-氟-1-甲基乙基、或 2-甲基-1-三氯甲基丙基。

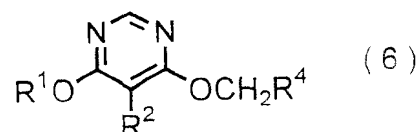
通式(1)的化合物,其中  $R^1$  是 2-戊炔基;  $R^2$  是氢; 和  $R^3$  是任一下列的取代基:

异丙基、异丁基、仲丁基、1,2-二甲基丙基、异戊基、新戊基、异己基、1,2,2-三甲基丙基、1,2-二甲基丁基、1-乙基-2-甲基丙基、2,3-二甲基丁基、2,2-二甲基丁基、3,3-二甲基丁基、1,3-二甲基丁基、1-乙基-2,2-二甲基丙基、2,3,3-三甲基丁基、1,3,3-三甲基丁基、1-乙基-3,3-二甲基丁基、1,2,3,3-四甲基丁基、1-甲基-2,2-二甲氧基乙基、1-甲基-2,2,2-三氯乙基、1-甲基-2,2,2-三氟甲基、1-甲基-2,2-二氯乙基、1-甲基-2,2-

二氟乙基、1-甲基-2-氯乙基、1-甲基-2-氟乙基、1-甲基-2-异丙氧基乙基、1-甲基-2-氯丙基、1-甲基-2-氟丙基、1-甲基-2,2-二氯丙基、1-甲基-2,2-二氟丙基、2-氯-2-甲基丙基、2-氟-2-甲基丙基、2-溴-2-甲基丙基、3-氟-2-甲基丙基、3-氯-2-甲基丙基、2,3-二氯-2-甲基丙基、3-溴-2,2-二甲基丙基、3-氯-2,2-二甲基丙基、3-氟-2,2-二甲基丙基、2,3-二氯-1,2-二甲基丙基、1,2-二甲基-2-氟乙基、1,2-二甲基-2-氯乙基、1,2-二甲基-2-溴乙基、3-氟-1,2-二甲基丙基、3-氯-1,2-二甲基丙基、3,3-二氟-1,2-二甲基丙基、3,3,3-三氟-2-三氟甲基-2-甲基丙基、1-二氯甲基-2-甲基丙基、1-三氟甲基-2-甲基丙基、1-二氯甲基-2-甲基丙基、2,2-二甲基-1-三氟甲基丙基、2,2-二甲基-1-二氯甲基丙基、3-氟-1,3-二甲基丁基、3-氯-1,3-二甲基丁基、3-溴-1,3-二甲基丁基、3-氟-2,3-二甲基丁基、3-氯-2,3-二甲基丁基、3-溴-2,3-二甲基丁基、3-氟-1,2,2-三甲基丙基、3-氯-1,2,2-三甲基丙基、3-溴-1,2,2-三甲基丙基、2-氟-1-乙基-2-甲基丙基、2-溴-1-乙基-2-甲基丙基、2-氯-1-乙基-2-甲基丙基、2-甲基-2-甲氧基丙基、1,2-二甲基-2-甲氧基丙基、2,2-二氯-2-氟-1-甲基乙基、或 2-甲基-1-三氯甲基丙基。

通式(1)的化合物,其中  $R^1$  是 1-甲基-2-丁炔基;  $R^2$  是氢; 和  $R^3$  是任一下列的取代基:

异丁基、1,2-二甲基丙基、异戊基、新戊基、1,2,2-三甲基丙基、1-乙基-2-甲基丙基、3,3-二甲基丁基、1,3-二甲基丁基、1-乙基-2,2-二甲基丙基、1-甲基-2,2,2-三氯乙基、1-甲基-2,2-二氯乙基、1-甲基-2,2-二氟乙基、1-甲基-2-氯丙基、1-甲基-2,2-二氯丙基、1-甲基-2,2-二氟丙基、2-氯-2-甲基丙基、2-氟-2-甲基丙基、2-溴-2-甲基丙基、3-氟-2-甲基丙基、3-氯-2-甲基丙基、2,3-二氯-2-甲基丙基、3-溴-2,2-二甲基丙基、3-氯-2,2-二甲基丙基、3-氟-2,2-二甲基丙基、2,3-二氯-1,2-二甲基丙基、1,2-二甲基-2-氟乙基、1,2-二甲基-2-氯乙基、1,2-二甲基-2-溴乙基、3-氟-1,2-二甲基丙基、3-氯-1,2-二甲基丙基、3,3-二氟-1,2-二甲基丙基、1-二氯甲基-2-甲基丙基、1-二氯甲基-2-甲基丙基、2,2-二甲基-1-三氟甲基、2,2-二甲基-1-二氯甲基丙基、3-氟-1,2,2-三甲基丙基、3-氯-1,2,2-三甲基丙基、2-氟-1-乙基-2-甲基丙基、2-溴-1-乙基-2-甲基丙基、2-氯-1-乙基-2-甲基丙基、2-甲基-2-甲氧基丙基、1,2-二甲基-2-甲氧基丙基、2,2-二氯-2-氟-1-甲基乙基、或 2-甲基-1-三氯甲基丙基。

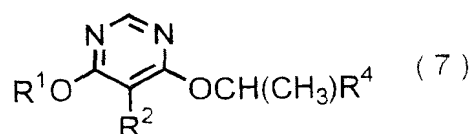


通式(6)的化合物, 其中  $\text{R}^1$  是 2-丙炔基;  $\text{R}^2$  是氢; 和  $\text{R}^4$  是任一下列的取代基:

环丙基、1-甲基环丙基、2-甲基环丙基、2-氟环丙基、2-氯环丙基、1,2-二甲基环丙基、2,2-二甲基环丙基、2,2-二氯-1-甲基环丙基、2,2-二氯-3,3-二甲基环丙基、环丁基、1-甲基环丁基、2-甲基环丁基、1-氯环丁基、2-氯环丁基、环戊基、1-甲基环戊基、2-甲基环戊基、2-氯环戊基、环己基、2,2-二氟环丁基、或 1,2-二甲基环戊基。

通式(6)的化合物, 其中  $\text{R}^1$  是 2-丁炔基;  $\text{R}^2$  是氢; 和  $\text{R}^4$  是任一下列的取代基:

环丙基、1-甲基环丙基、2-甲基环丙基、2-氟环丙基、2-氯环丙基、1,2-二甲基环丙基、2,2-二甲基环丙基、2,2-二氯-1-甲基环丙基、2,2-二氯-3,3-二甲基环丙基、环丁基、1-甲基环丁基、2-甲基环丁基、1-氯环丁基、2-氯环丁基、环戊基、1-甲基环戊基、2-甲基环戊基、2-氯环戊基、环己基、2,2-二氟环丁基、或 1,2-二甲基环戊基。



通式(7)的化合物, 其中  $\text{R}^1$  是 2-丙炔基;  $\text{R}^2$  是氢; 和  $\text{R}^4$  是任一下列的取代基:

环丙基、1-甲基环丙基、2-甲基环丙基、2-氟环丙基、2-氯环丙基、1,2-二甲基环丙基、2,2-二甲基环丙基、2,2-二氯-1-甲基环丙基、2,2-二氯-3,3-二甲基环丙基、环丁基、1-甲基环丁基、2-甲基环丁基、1-氯环丁基、2-氯环丁基、环戊基、1-甲基环戊基、2-甲基环戊基、2-氯环戊基、环己基、2,2-二氟环丁基、或 1,2-二甲基环戊基。

通式(7)的化合物, 其中  $\text{R}^1$  是 2-丁炔基;  $\text{R}^2$  是氢; 和  $\text{R}^4$  是任一下列的取代基:

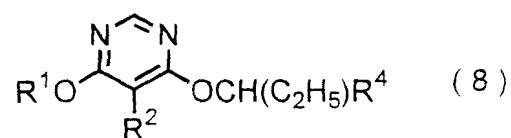
环丙基、1-甲基环丙基、2-甲基环丙基、2-氟环丙基、2-氯环丙基、1,2-二甲基环丙基、2,2-二甲基环丙基、2,2-二氯-1-甲基环丙基、2,2-二氯-3,3-二甲基环丙基、环丁基、1-甲基环丁基、2-甲基环丁基、1-氯环丁基、2-氯环丁基、环戊基、1-甲基环戊基、2-甲基环戊基、2-氯环戊基、环己基、2,2-二氟环丁基、或1,2-二甲基环戊基。

通式(7)的化合物,其中  $R^1$  是2-戊炔基;  $R^2$  是氢; 和  $R^4$  是任一下列的取代基:

环丙基、1-甲基环丙基、2-甲基环丙基、2-氟环丙基、2-氯环丙基、1,2-二甲基环丙基、2,2-二甲基环丙基、2,2-二氯-1-甲基环丙基、2,2-二氯-3,3-二甲基环丙基、环丁基、1-甲基环丁基、2-甲基环丁基、1-氯环丁基、2-氯环丁基、环戊基、1-甲基环戊基、2-甲基环戊基、2-氯环戊基、环己基、2,2-二氟环丁基、或1,2-二甲基环戊基。

通式(7)的化合物,其中  $R^1$  是1-甲基-2-丁炔基;  $R^2$  是氢; 和  $R^4$  是任一下列的取代基:

环丙基、1-甲基环丙基、2-甲基环丙基、2-氟环丙基、2-氯环丙基、1,2-二甲基环丙基、2,2-二甲基环丙基、2,2-二氯-1-甲基环丙基、2,2-二氯-3,3-二甲基环丙基、环丁基、1-甲基环丁基、2-甲基环丁基、1-氯环丁基、2-氯环丁基、环戊基、1-甲基环戊基、2-甲基环戊基、2-氯环戊基、环己基、2,2-二氟环丁基、或1,2-二甲基环戊基。



通式(8)的化合物,其中  $R^1$  是2-丙炔基;  $R^2$  是氢; 和  $R^4$  是任一下列的取代基:

环丙基、1-甲基环丙基、2-甲基环丙基、2-氟环丙基、2-氯环丙基、1,2-二甲基环丙基、2,2-二甲基环丙基、2,2-二氯-1-甲基环丙基、2,2-二氯-3,3-二甲基环丙基、环丁基、1-甲基环丁基、2-甲基环丁基、1-氯环丁基、2-氯环丁基、环戊基、1-甲基环戊基、2-甲基环戊基、2-氯环戊基、环己基、2,2-二氟环丁基、或1,2-二甲基环戊基。

通式(8)的化合物,其中  $R^1$  是2-丁炔基;  $R^2$  是氢; 和  $R^4$  是任一

下列的取代基:

环丙基、1-甲基环丙基、2-甲基环丙基、2-氟环丙基、2-氯环丙基、1,2-二甲基环丙基、2,2-二甲基环丙基、2,2-二氯-1-甲基环丙基、2,2-二氯-3,3-二甲基环丙基、环丁基、1-甲基环丁基、2-甲基环丁基、1-氯环丁基、2-氯环丁基、环戊基、1-甲基环戊基、2-甲基环戊基、2-氯环戊基、环己基、2,2-二氟环丁基、或 1,2-二甲基环戊基。

通式(8)的化合物,其中  $R^1$  是 2-戊炔基;  $R^2$  是氢; 和  $R^4$  是任一下列的取代基:

环丙基、1-甲基环丙基、2-甲基环丙基、2-氟环丙基、2-氯环丙基、1,2-二甲基环丙基、2,2-二甲基环丙基、2,2-二氯-1-甲基环丙基、2,2-二氯-3,3-二甲基环丙基、环丁基、1-甲基环丁基、2-甲基环丁基、1-氯环丁基、2-氯环丁基、环戊基、1-甲基环戊基、2-甲基环戊基、2-氯环戊基、环己基、2,2-二氟环丁基、或 1,2-二甲基环戊基。

通式(8)的化合物,其中  $R^1$  是 1-甲基-2-丁炔基;  $R^2$  是氢; 和  $R^4$  是任一下列的取代基:

环丙基、1-甲基环丙基、2-甲基环丙基、2-氟环丙基、2-氯环丙基、1,2-二甲基环丙基、2,2-二甲基环丙基、2,2-二氯-1-甲基环丙基、2,2-二氯-3,3-二甲基环丙基、环丁基、1-甲基环丁基、2-甲基环丁基、1-氯环丁基、2-氯环丁基、环戊基、1-甲基环戊基、2-甲基环戊基、2-氯环戊基、环己基、2,2-二氟环丁基、或 1,2-二甲基环戊基。

本发明化合物对其具有活性的害虫可包括,例如,节肢动物如昆虫和螨; 和线形动物门动物如线虫类。具体的实例如下所述:

半翅目:

飞虱科如灰飞虱、褐飞虱、和白背飞虱;

角顶叶蝉科如黑尾叶蝉和茶绿叶蝉;

蚜科如棉蚜和桃短尾蚜;

椿科;

粉虱科如温室粉虱、甘薯粉虱、和银叶粉虱;

蚧科;

网椿科;

木虱科;

鳞翅目:

螟蛾科如二化螟、稻纵卷叶螟、玉米螟、和 *Parapediasia tererrella*;  
夜蛾科如斜纹夜蛾、甜菜夜蛾、东方粘虫、甘蓝夜蛾、小地老虎、  
*Thoricoplosia* 属、实夜蛾属、*Helicoverpa* 属、和金刚钻属;

粉蝶科如菜粉蝶;

卷蛾科如茶小卷叶蛾、梨小食心虫、和苹小卷叶蛾;

蛀果蛾科如桃蛀果蛾;

潜蛾科如桃潜蛾;

细蛾科如金纹细蛾;

叶潜蛾科如柑桔潜叶蛾;

巢蛾科如菜蛾;

麦蛾科如红铃麦蛾;

灯蛾科;

谷蛾科;

双翅目:

*Calicidae* 如淡色库蚊、三角喙库蚊和致倦库蚊;

伊蚊属如埃及伊蚊和白纹伊蚊;

按蚊属如中华按蚊;

摇蚊科;

蝇科如家蝇和厩腐蝇;

丽蝇科;

麻蝇科;

厕蝇科;

花蝇科如灰地种蝇和葱地种蝇;

实蝇科;

果蝇科;

毛蠓科;

虻科;

蚋科;

螯蝇科;

鞘翅目:

条叶甲属如玉米幼芽根叶甲和十一星瓜叶甲;

金龟甲科如古铜异丽金龟和多色异丽金龟;

象虫科如玉米象、稻水象甲、和绿豆象；

拟步行虫科如黄粉虫和赤拟谷盗；

叶甲科如水稻负泥虫、黄守瓜、黄曲条菜跳甲、和马铃薯叶甲；

窃蠹科；

植瓢虫属如马铃薯瓢虫；

粉蠹科；

长蠹科；

天牛科；

梭形毒隐翅虫；

缨翅目：

蓟马科的属包括蓟马属如棕榈蓟马，花蓟马属如苜蓿花蓟马，和硬蓟马属如茶黄硬蓟马；

管蓟马科的属；

膜翅目：

叶蜂科；

蚁科

胡蜂科；

网翅目：

大蠊属；

小蠊属；

直翅目：

蝗科；

蝼蛄科；

微翅目：

人蚤；

虱目：

体虱；

等翅目：

白蚁科；

蜱螨目：

叶螨科如二点叶螨、神泽叶螨、柑桔全爪螨、苹果全爪螨、和小爪螨属；

瘤螨科如桔刺皮瘿螨和斯氏刺瘿螨；

跗线螨科如侧多食跗线螨；

细须螨科；

杜克螨科；

硬蜱科如长角血蜱、褐黄血蜱、台湾革蜱、卵形硬蜱、全沟硬蜱、和微小牛蜱；

粉螨科如腐食酪螨；

表皮螨科如粉尘螨和屋尘螨；

肉食螨科如普通肉食螨、马六甲肉食螨、和 *Cheyletus moorei*；

刺皮螨科；

线虫纲：

咖啡短体线虫、伪短体线虫、大豆胞囊线虫、马铃薯金线虫、北方根结线虫、南方根结线虫。

本发明的杀虫组合物包含作为活性成分的本发明化合物和添加剂。本发明的杀虫组合物可通过将本发明化合物与固体载体、液态载体、气体载体和/或诱饵混合来制备，如果需要时加入表面活性剂和其它助剂，然后将混合物配制成油剂、乳油、悬浮剂、颗粒剂、粉剂、毒饵、微胶囊制剂等。在每一种上述剂型中，本发明化合物的通常含量为 0.1 % -95 % 重量。

在制剂中使用的固体载体可包括，例如，以细粉或颗粒形式存在的下列物质：粘土（例如高岭土、硅藻土、合成的水合二氧化硅、斑脱土、Fubasami 粘土、酸性粘土）；滑石、陶瓷、和其它无机物质（例如，绢云母、石英、硫黄、活性炭、碳酸钙、水合硅石）；和化学肥料（例如，硫酸铵、磷酸铵、硝酸铵、尿素、氯化铵）。

液体载体可包括，例如，水；醇类（例如甲醇、乙醇）；酮类（例如，丙酮、甲乙酮）；芳烃类（例如，苯、甲苯、二甲苯、乙基苯、甲基萘）；脂肪烃类（例如，己烷、环己烷、煤油、轻油）；酯类（例如，乙酸乙酯、乙酸丁酯）；腈类（乙腈、异丁腈）；醚类（例如，二异丙醚、二噁烷）；酰胺类（例如，N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺）；卤代烃类（例如，二氯甲烷、三氯乙烷、四氯化碳）；二甲亚砷；和植物油（例如，大豆油和棉籽油）。

气体载体可包括，例如，碳氟化合物、丁烷气、液化石油气（LPG）、

二甲醚、和二氧化碳。

表面活性剂可包括，例如，烷基硫酸盐；烷基磺酸盐；烷基芳基磺酸盐；烷基芳基醚和它们的聚氧乙烯衍生物；聚乙二醇醚；多羟基醇酯；和糖醇衍生物。

其它的助剂可包括粘合剂、分散剂、和稳定剂，其具体的实例是酪蛋白、明胶、多糖（例如，淀粉、阿拉伯树胶、纤维素衍生物、藻酸）、木质素衍生物、斑脱土、蔗糖、合成的水溶性聚合物（例如，聚乙烯醇、聚乙烯吡咯烷酮、聚丙烯酸）、PAP（异丙基酸式磷酸盐）、BHT（2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚）、BHA（2-叔丁基-4-甲氧基苯酚和 3-叔丁基-4-甲氧基苯酚的混合物）、植物油、矿物油、脂肪酸、和脂肪酸酯。

毒饵的基料可包括，例如，诱饵成分如谷物粉、植物油、蔗糖、和结晶纤维素；抗氧化剂如二丁基羟基甲苯和去甲二氢愈创木酸；防腐剂如脱氢乙酸；防止小孩和宠物误食的制剂，如辣椒粉；和吸引害虫的调味剂如干酪调味剂、洋葱调味剂、和花生油。

本发明防治害虫的方法通过将本发明的杀虫组合物施用于害虫或害虫的栖息地来进行。

当本发明的杀虫组合物用于防治农业和森林害虫时，施用量通常为 1-10,000g 本发明化合物的量/1,000m<sup>2</sup>。剂型如乳油、可湿性粉剂、悬浮剂和微囊剂通常用水稀释至活性成分的浓度为 10-10,000ppm 后再使用，然而剂型如颗粒剂和粉剂通常依原剂使用。

本发明的杀虫组合物可通过叶面处理用于保护植物如作物免受害虫的危害，或通过作物幼苗种植前的苗床处理或对种植时的种植穴或植物底部的处理来使用。另外，为了防治害虫栖息在耕地的土壤中，本发明的杀虫组合物也可进行土壤处理。本发明组合物也可将加工成片状、线状、或绳索状的树脂制剂缠绕在作物的周围来使用，或将其放在作物的临近处和/或将其放在植物底部的土表。

本发明的杀虫组合物也可与其它杀虫剂、杀线虫剂、杀螨剂、杀细菌剂、杀真菌剂、除草剂、植物生长调节剂、增效剂、肥料、土壤改良剂、动物饲料等混合或组合使用。

可使用的杀虫剂和/或杀螨剂和/或杀线虫剂包括，例如，有机磷化合物如杀螟硫磷、倍硫磷、哒嗪硫磷、二嗪磷、毒死蜱、甲基毒死蜱、

乙酰甲胺磷、杀扑磷、乙拌磷、敌敌畏、硫丙磷、丙溴磷、杀螟腈、疏果磷、乐果、稻丰散、马拉硫磷、敌百虫、保棉磷、久效磷、百治磷、乙硫磷和噻唑磷；氨基甲酸酯化合物如仲丁威、丙硫克百威、残杀威、丁硫克百威、西维因、灭多威、乙硫苯威、涕灭威、杀线威、苯硫威、硫双威、和棉铃威；拟除虫菊酯化合物如醚菊酯、氰戊菊酯、高效氰戊菊酯、甲氰菊酯、氯氰菊酯、 $\alpha$ -氯氰菊酯、Z-氯氰菊酯、氯菊酯、氯氟氰菊酯、 $\lambda$ -氯氟氰菊酯、氟氯氰菊酯、 $\beta$ -氟氯氰菊酯、溴氰菊酯、乙氰菊酯、氟胺氰菊酯、氟氰戊菊酯、联苯菊酯、氟丙菊酯、四溴菊酯 (Traromethrin)、氟硅菊酯、和苧螨醚；新烟碱类化合物如噻虫嗪 (Thiamethoxiam) 和啉虫脒；苯甲酰苯基脲化合物如氟啉脲、氟苯脲、Fulphenoxron、和虱螨脲；苯甲酰肼化合物如虫酰肼、特丁苯酰肼、甲氧苯酰肼、和环虫酰肼；噻二嗪衍生物如噻嗪酮；沙蚕毒素衍生物如巴丹、杀虫环、和杀虫磺；氯代烃化合物如硫丹、六六六、和 1,1-二(氯苯基)-2,2,2-三氯乙醇；甲脒衍生物如双甲脒和杀虫脒；硫脲衍生物如丁醚脲；苯基吡唑化合物；氟唑虫清；吡蚜酮；艾克敌 105；噁二唑虫；Pyridalyl；蚊蝇醚；苯氧威；苯虫醚；灭蝇胺；溴螨酯；三氯杀螨砒；灭螨猛；炔螨特；苯丁锡；噻螨酮；特苯噁唑；四螨嗪；哒螨灵；唑螨酯；吡螨胺；噻胺苯醚；啉螨醚；灭螨醌；联苯肼酯；啉螨酯；米尔螨素；齐墩螨素、埃玛菌素苯甲酸盐；艾扎丁 (Azadilactin) [AZAD]；和多萜菌素络合物[例如，杀螨霉素、二甲杀螨霉素、trinactin]。

### 实施例

通过下面的制备实施例、剂型实施例、和试验实施例进一步阐述本发明；但是本发明不限制于这些实施例。

在制备实施例和参考制备实施例中，所有的  $^1\text{H-NMR}$  数据都是在氘化氯仿中用四甲基硅烷作为内标测量的，除非有其它的说明。

下面将描述本发明化合物的制备实施例。制备实施例中所使用的本发明化合物号如下文的表 1 和 2 所示。

### 制备实施例 1

在 0.5ml 的四氢呋喃中悬浮 0.02g 的氢氧化钠 (60% 的油溶液)，室温下向其中逐滴地加入 0.1ml 含有 0.02g 2-丁炔-1-醇的四氢呋喃溶液。室温搅拌 20 分钟后，在室温下逐滴地加入 0.1ml 含有 0.05g 4-氯-6-(异

丙基氧基)嘧啶的四氢呋喃溶液,继而搅拌2小时。混合物然后倒入到饱和氯化铵水溶液中,用叔丁基甲基醚萃取三次。合并后的有机层用饱和氯化钠水溶液洗涤,经无水硫酸镁干燥,然后浓缩。残余物通过硅胶柱色谱法得到0.05g的4-(2-丁炔基氧基)-6-异丙氧基嘧啶(本发明化合物(1))。

$^1\text{H-NMR}$ : 1.34 (d, 6H), 1.87 (t, 3H), 4.94 (q, 2H), 5.25-5.34 (m, 1H), 6.05 (s, 1H), 8.42 (s, 1H)。

### 制备实施例2

在4ml的四氢呋喃中悬浮0.11g的氯化钠(60%的油溶液),室温下向其中逐滴地加入0.5ml含有0.19g 1-环丙基乙醇的四氢呋喃溶液。室温搅拌10分钟后,0℃下逐滴地加入0.5ml含有0.3g 4,6-二氯嘧啶的四氢呋喃溶液,继而在相同的温度下搅拌4小时。反应混合物然后倒入到饱和氯化铵水溶液中,用叔丁基甲基醚萃取三次。合并后的有机层用饱和氯化钠水溶液洗涤,经无水硫酸镁干燥,然后浓缩得到粗产物4-氯-6-(1-环丙基乙氧基)嘧啶。

在4ml的四氢呋喃中悬浮0.11g的氯化钠(60%的油溶液),室温下向其中逐滴地加入0.5ml含有0.15g 2-丁炔-1-醇的四氢呋喃溶液,继而搅拌10分钟。向其中缓慢逐滴地加入0.5ml含有上述4-氯-6-(1-环丙基乙氧基)嘧啶的四氢呋喃溶液,随后室温下搅拌1小时。反应混合物然后倒入到饱和氯化铵水溶液中,用叔丁基甲基醚萃取三次。合并后的有机层用饱和氯化钠水溶液洗涤,经无水硫酸镁干燥,然后浓缩。所得的残余物通过硅胶柱色谱法得到0.22g的4-(2-丁炔基氧基)-6-(1-环丙基乙氧基)嘧啶(本发明化合物(2))。

$^1\text{H-NMR}$ : 0.28-0.33 (m, 1H), 0.39-0.58 (m, 3H), 1.08-1.14 (m, 1H), 1.38 (d, 3H), 1.87 (t, 3H), 4.65-4.74 (m, 1H), 4.94 (q, 2H), 6.08 (s, 1H), 8.39 (s, 1H)。

### 制备实施例3

在2ml的四氢呋喃中悬浮0.06g的氯化钠(60%的油溶液),室温下向其中逐滴地加入0.3ml含有0.09g 2-丁炔-1-醇的四氢呋喃溶液,继而搅拌10分钟。室温下向其中逐滴地加入0.3ml含有0.24g 4-氯-6-(1,2,2-三甲基丙基氧基)嘧啶的四氢呋喃溶液,随后搅拌3小时。反应混合物然后倒入到饱和氯化铵水溶液中,用叔丁基甲基醚萃取三次。

合并后的有机层用饱和氯化钠水溶液洗涤，经无水硫酸镁干燥，然后浓缩。残余物通过硅胶柱色谱法得到 0.25g 的 4-(2-丁炔基氧基)-6-(1,2,2-三甲基丙基氧基)嘧啶（本发明化合物（3））。

<sup>1</sup>H-NMR: 0.96 (s, 9H), 1.22 (d, 3H), 1.87 (t, 3H), 4.93-5.01 (m, 3H, 在 4.95 和 4.98 处包括两个四重峰), 6.06 (s, 1H), 8.42 (s, 1H)。

#### 制备实施例 4

在 3ml 的四氢呋喃中悬浮 0.08g 的氯化钠（60% 的油溶液），室温下向其中逐滴地加入 0.3ml 含有 0.12g 2-丁炔-1-醇的四氢呋喃溶液，继而搅拌 10 分钟。室温下向其中逐滴地加入 0.3ml 含有 0.35g 4-氯-6-(1-乙基-2,2-二甲基丙基氧基)嘧啶的四氢呋喃溶液，随后搅拌 6 小时。反应混合物然后倒入到饱和氯化铵水溶液中，用叔丁基甲基醚萃取三次。合并后的有机层用饱和氯化钠水溶液洗涤，经无水硫酸镁干燥，然后浓缩。残余物通过硅胶柱色谱法得到 0.22g 的 4-(2-丁炔基氧基)-6-(1-乙基-2,2-二甲基丙基氧基)嘧啶（本发明化合物（4））。

<sup>1</sup>H-NMR: 0.84 (t, 3H), 0.92 (s, 9H), 1.52-1.72 (m, 2H), 1.88 (t, 3H), 4.95 (q, 2H), 5.13 (dd, 1H), 6.07 (s, 1H), 8.39 (s, 1H)。

#### 制备实施例 5

在 4ml 的四氢呋喃中悬浮 0.11g 的氯化钠（60% 的油溶液），室温下向其中逐滴地加入 0.5ml 含有 0.23g 4-甲基-2-戊醇的四氢呋喃溶液，继而搅拌 10 分钟。0℃ 下向其中逐滴地加入 0.5ml 含有 0.3g 4,6-二氯嘧啶的四氢呋喃溶液，随后在相同的温度下搅拌 2 小时，并在室温下进一步搅拌 4 小时。反应混合物然后倒入到饱和氯化铵水溶液中，用叔丁基甲基醚萃取三次。合并后的有机层用饱和氯化钠水溶液洗涤，经无水硫酸镁干燥得到粗产物 4-氯-6-(1,3-二甲基丁氧基)嘧啶。

在 3.5ml 的四氢呋喃中悬浮 0.1g 的氯化钠（60% 的油溶液），室温下向其中逐滴地加入 0.3ml 含有 0.16g 2-丁炔-1-醇的四氢呋喃溶液，继而搅拌 10 分钟。向其中逐滴地加入 0.3ml 含有上述 4-氯-6-(1,3-二甲基丁氧基)嘧啶的四氢呋喃溶液，随后室温下搅拌 4 小时。反应混合物然后倒入到饱和氯化铵水溶液中，用叔丁基甲基醚萃取三次。合并后的有机层用饱和氯化钠水溶液洗涤，经无水硫酸镁干燥，然后浓缩。所

得的残余物通过硅胶柱色谱法得到 0.30g 的 4-(2-丁炔基氧基)-6-(1,3-二甲基丁基氧基)嘧啶 (本发明化合物 (5))。

$^1\text{H-NMR}$ : 0.89-0.94 (m, 6H), 1.29 (d, 3H), 1.32-1.41 (m, 1H), 1.65-1.83 (m, 2H), 1.87 (t, 3H), 4.94 (q, 2H), 5.26-5.35 (m, 1H), 6.05 (s, 1H), 8.42 (s, 1H)。

#### 制备实施例 6

在 1.6ml 的四氢呋喃中悬浮 0.04g 的氢化钠 (60% 的油溶液), 室温下向其中逐滴地加入 0.2ml 含有 0.06g 2-丁炔-1-醇的四氢呋喃溶液, 继而搅拌 10 分钟。室温下向其中逐滴地加入 0.2ml 含有 0.16g 4-氯-6-(2,2-二甲基丙基氧基)嘧啶的四氢呋喃溶液, 随后搅拌 2 小时。反应混合物然后倒入到饱和氯化铵水溶液中, 用叔丁基甲基醚萃取三次。合并后的有机层用饱和氯化钠水溶液洗涤, 经无水硫酸镁干燥, 然后浓缩。残余物通过硅胶柱色谱法得到 0.15g 的 4-(2-丁炔基氧基)-6-(2,2-二甲基丙基氧基)嘧啶 (本发明化合物 (6))。

$^1\text{H-NMR}$ : 1.01 (s, 9H), 1.87 (t, 3H), 3.98 (s, 2H), 4.95 (q, 2H), 6.11 (s, 1H), 8.43 (s, 1H)。

#### 制备实施例 7

在 4ml 的四氢呋喃中悬浮 0.11g 的氢化钠 (60% 的油溶液), 室温下向其中逐滴地加入 0.5ml 含有 0.24g 4,4-二甲基-2-戊醇的四氢呋喃溶液, 继而搅拌 10 分钟。0℃ 下向其中逐滴地加入 0.5ml 含有 0.3g 4,6-二氯嘧啶的四氢呋喃溶液, 随后在相同的温度下搅拌 2 小时, 并在室温下进一步搅拌 4 小时。反应混合物然后倒入到饱和氯化铵水溶液中, 用叔丁基甲基醚萃取三次。合并后的有机层用饱和氯化钠水溶液洗涤, 经无水硫酸镁干燥得到粗产物 4-氯-6-(1,3,3-三甲基丁氧基)嘧啶。

在 2ml 的四氢呋喃中悬浮 0.03g 的氢化钠 (60% 的油溶液), 室温下向其中逐滴地加入 0.5ml 含有 0.05g 2-丁炔-1-醇的四氢呋喃溶液, 继而搅拌 10 分钟。向其中逐滴地加入 0.5ml 含有上述 4-氯-6-(1,3,3-三甲基丁氧基)嘧啶的四氢呋喃溶液, 随后室温下搅拌 4 小时。反应混合物然后倒入到饱和氯化铵水溶液中, 用叔丁基甲基醚萃取三次。合并后的有机层用饱和氯化钠水溶液洗涤, 经无水硫酸镁干燥, 然后浓缩。残余物通过硅胶柱色谱法得到 0.14g 的 4-(2-丁炔基氧基)-6-(1,3,3-三甲基丁基氧基)嘧啶 (本发明化合物 (7))。

<sup>1</sup>H-NMR: 0.91 (s, 9H), 1.29 (d, 3H), 1.40 (dd, 1H), 1.78 (dd, 1H), 1.87 (t, 3H), 4.94 (q, 2H), 5.34-5.39 (m, 1H), 6.03 (s, 1H), 8.44 (s, 1H)。

#### 制备实施例 8

在 2ml 的四氢呋喃中悬浮 0.03g 的氢化钠 (60% 的油溶液), 室温下向其中逐滴地加入 0.3ml 含有 0.05g 2-丁炔-1-醇的四氢呋喃溶液, 继而搅拌 10 分钟。向其中逐滴地加入 0.3ml 含有 0.10g 4-氯-6-[1-(1-甲基环丙基)乙基氧基]嘧啶的四氢呋喃溶液, 随后室温下搅拌 3 小时。反应混合物然后倒入到饱和氯化铵水溶液中, 用叔丁基甲基醚萃取三次。合并后的有机层用饱和氯化钠水溶液洗涤, 经无水硫酸镁干燥, 然后浓缩。残余物通过硅胶柱色谱法得到 0.09g 的 4-(2-丁炔基氧基)-6-[1-(1-甲基环丙基)乙基氧基]嘧啶 (本发明化合物 (8))。

<sup>1</sup>H-NMR: 0.29-0.37 (m, 2H), 0.43-0.46 (m, 1H), 0.55-0.61 (m, 1H), 1.14 (s, 3H), 1.33 (d, 3H), 1.87 (t, 3H), 4.71 (q, 1H), 4.94 (q, 2H), 6.07 (s, 1H), 8.39 (s, 1H)。

#### 制备实施例 9

在 4ml 的四氢呋喃中悬浮 0.11g 的氢化钠 (60% 的油溶液), 室温下向其中逐滴地加入 0.5ml 含有 0.44g 2,2-二(三氟甲基)丙醇的四氢呋喃溶液, 继而搅拌 10 分钟。0℃下向其中逐滴地加入 0.5ml 含有 0.3g 4,6-二氯嘧啶的四氢呋喃溶液, 随后在相同的温度下搅拌 1.5 小时。反应混合物然后倒入到饱和氯化铵水溶液中, 用叔丁基甲基醚萃取三次。合并后的有机层用饱和氯化钠水溶液洗涤, 经无水硫酸镁干燥得到粗产物 4-氯-6-[2,2-二(三氟甲基)丙氧基]嘧啶。

在 4ml 的四氢呋喃中悬浮 0.11g 的氢化钠 (60% 的油溶液), 室温下向其中逐滴地加入 0.5ml 含有 0.16g 2-丁炔-1-醇的四氢呋喃溶液, 继而搅拌 10 分钟。向其中逐滴地加入 0.5ml 含有上述 4-氯-6-[2,2-二(三氟甲基)丙氧基]嘧啶的四氢呋喃溶液, 随后室温下搅拌 6 小时。反应混合物然后倒入到饱和氯化铵水溶液中, 用叔丁基甲基醚萃取三次。合并后的有机层用饱和氯化钠水溶液洗涤, 经无水硫酸镁干燥, 然后浓缩。残余物通过硅胶柱色谱法得到 0.30g 的 4-(2-丁炔基氧基)-6-[2,2-二(三氟甲基)丙基氧基]嘧啶 (本发明化合物 (9))。

<sup>1</sup>H-NMR: 1.49 (s, 3H), 1.87 (t, 3H), 4.69 (s, 2H), 4.97

(q, 2H), 6.17 (s, 1H), 8.45 (s, 1H)。

#### 制备实施例 10

在 5ml 的四氢呋喃中悬浮 0.14g 的氯化钠 (60% 的油溶液), 室温下向其中逐滴地加入 0.5ml 含有 0.22g 2-丁炔-1-醇的四氢呋喃溶液, 继而搅拌 10 分钟。0℃下向其中逐滴地加入 0.5ml 含有 0.62g 4-氯-6-(3-氯-2,2-二甲基丙基氧基)嘧啶的四氢呋喃溶液, 随后在相同的温度下搅拌 4 小时。反应混合物然后倒入到饱和氯化铵水溶液中, 用叔丁基甲基醚萃取三次。合并后的有机层用饱和氯化钠水溶液洗涤, 经无水硫酸镁干燥, 然后浓缩。残余物通过硅胶柱色谱法得到 0.62g 的 4-(2-丁炔基氧基)-6-(3-氯-2,2-二甲基丙基氧基)嘧啶 (本发明化合物 (10))。

<sup>1</sup>H-NMR: 1.11 (s, 6H), 1.87 (t, 3H), 3.52 (s, 2H), 4.16 (s, 2H), 4.96 (q, 2H), 6.11 (s, 1H), 8.44 (s, 1H)。

#### 制备实施例 11

在 4ml 的四氢呋喃中悬浮 0.10g 的氯化钠 (60% 的油溶液), 室温下向其中逐滴地加入 0.5ml 含有 0.15g 2-丁炔-1-醇的四氢呋喃溶液, 继而搅拌 10 分钟。0℃下向其中逐滴地加入 0.5ml 含有 0.41g 4-氯-6-(3,3-二甲基丁基氧基)嘧啶的四氢呋喃溶液, 随后在相同的温度下搅拌 5 小时。反应混合物然后倒入到饱和氯化铵水溶液中, 用叔丁基甲基醚萃取三次。合并后的有机层用饱和氯化钠水溶液洗涤, 经无水硫酸镁干燥, 然后浓缩。残余物通过硅胶柱色谱法得到 0.40g 的 4-(2-丁炔基氧基)-6-(3,3-二甲基丁基氧基)嘧啶 (本发明化合物 (11))。

<sup>1</sup>H-NMR: 0.98 (s, 9H), 1.70 (t, 2H), 1.87 (t, 3H), 4.37 (t, 2H), 4.95 (q, 2H), 6.08 (s, 1H), 8.44 (s, 1H)。

#### 制备实施例 12

在 3.5ml 的四氢呋喃中悬浮 0.09g 的氯化钠 (60% 的油溶液), 室温下向其中逐滴地加入 0.5ml 含有 0.13g 2-丁炔-1-醇的四氢呋喃溶液, 继而搅拌 10 分钟。0℃下向其中逐滴地加入 0.5ml 含有 0.35g 4-氯-6-(1,2-二甲基丙基氧基)嘧啶的四氢呋喃溶液, 随后在相同的温度下搅拌 4 小时。反应混合物然后倒入到饱和氯化铵水溶液中, 用叔丁基甲基醚萃取三次。合并后的有机层用饱和氯化钠水溶液洗涤, 经无水硫酸镁干燥, 然后浓缩。残余物通过硅胶柱色谱法得到 0.41g 的 4-(2-丁炔基氧基)-6-(1,2-二甲基丙基氧基)嘧啶 (本发明化合物 (12))。

<sup>1</sup>H-NMR: 0.94 (d, 3H), 0.96 (d, 3H), 1.25 (d, 3H), 1.87-1.98 (m, 4H, 在 1.87 处包括一个三重峰), 4.94-5.06 (m, 3H, 在 4.95 处包括一个四重峰), 6.06 (s, 1H), 8.42 (s, 1H)。

#### 制备实施例 13

在 4ml 的四氢呋喃中悬浮 0.11g 的氢化钠 (60% 的油溶液), 室温下向其中逐滴地加入 0.5ml 含有 0.16g 2-丁炔-1-醇的四氢呋喃溶液, 继而搅拌 10 分钟。0℃下向其中逐滴地加入 0.5ml 含有 0.56g 4-氯-6-(3-溴-2,2-二甲基丙基氧基)嘧啶的四氢呋喃溶液, 随后在相同的温度下搅拌 4 小时。反应混合物然后倒入到饱和氯化铵水溶液中, 用叔丁基甲基醚萃取三次。合并后的有机层用饱和氯化钠水溶液洗涤, 经无水硫酸镁干燥, 然后浓缩。残余物通过硅胶柱色谱法得到 0.54g 的 4-(2-丁炔基氧基)-6-(3-溴-2,2-二甲基丙基氧基)嘧啶 (本发明化合物 (13))。

<sup>1</sup>H-NMR: 1.14 (s, 6H), 1.87 (t, 3H), 3.45 (s, 2H), 4.16 (s, 2H), 4.96 (q, 2H), 6.11 (s, 1H), 8.44 (s, 1H)。

#### 制备实施例 14

首先, 0.41g 的 4-(2-丁炔基氧基)-6-(2-羟基-1,2-二甲基丙基氧基)嘧啶溶解在 3ml 氯仿中, 0℃下向其中逐滴地加入 0.5ml 含有 0.31g 二甲基氨基硫酸盐三氟化物 (下文中称为 DAST) 的氯仿溶液, 继而搅拌 20 分钟。反应混合物然后倒入到水中, 用氯仿萃取三次。合并后的有机层用饱和氯化钠水溶液洗涤, 经无水硫酸镁干燥, 然后浓缩。残余物通过硅胶柱色谱法得到 0.20g 的 4-(2-丁炔基氧基)-6-(2-氟-1,2-二甲基丙基氧基)嘧啶 (本发明化合物 (14))。

<sup>1</sup>H-NMR: 1.32 (d, 3H), 1.37 (d, 3H), 1.43 (d, 3H), 1.87 (t, 3H), 4.95 (q, 2H), 5.33 (dq, 1H), 6.12 (s, 1H), 8.43 (s, 1H)。

#### 制备实施例 15

在 4ml 的四氢呋喃中悬浮 0.11g 的氢化钠 (60% 的油溶液), 0℃下向其中逐滴地加入 0.4ml 含有 0.15g 2-甲基-1-丙醇的四氢呋喃溶液, 继而搅拌 10 分钟。向其中逐滴地加入 0.4ml 含有 0.30g 4,6-二氯嘧啶的四氢呋喃溶液, 随后在相同的温度下搅拌 2 小时。0℃下向其中逐滴地加入 0.4ml 的含有 0.14g 2-丁炔-1-醇的溶液, 再加入 0.11g 的氢化钠 (60% 的油溶液), 继而在室温下进一步搅拌 4 小时。反应混合物然后倒

入到饱和氯化铵水溶液中，用叔丁基甲基醚萃取三次。合并后的有机层用饱和氯化钠水溶液洗涤，经无水硫酸镁干燥，然后浓缩。残余物通过硅胶柱色谱法得到 0.35g 的 4-(2-丁炔基氧基)-6-异丁基氧基嘧啶（本发明化合物（15））。

<sup>1</sup>H-NMR: 1.00 (s, 6H), 1.87 (t, 3H), 2.01-2.12 (m, 1H), 4.07 (d, 2H), 4.95 (q, 2H), 6.10 (s, 1H), 8.43 (s, 1H)。

#### 制备实施例 16

在 4ml 的四氢呋喃中悬浮 0.10g 的氢化钠（60% 的油溶液），0℃ 下向其中逐滴地加入 0.4ml 含有 0.21g 3-甲基-2-戊醇的四氢呋喃溶液，继而搅拌 10 分钟。向其中缓慢逐滴地加入 0.4ml 含有 0.30g 4,6-二氯嘧啶的四氢呋喃溶液，随后在相同的温度下搅拌 3 小时。0℃ 下向其中逐滴地加入 0.4ml 的含有 0.14g 2-丁炔-1-醇的溶液，再加入 0.10g 的氢化钠（60% 的油溶液），继而在室温下进一步搅拌 4 小时。反应混合物然后倒入到饱和氯化铵水溶液中，用叔丁基甲基醚萃取三次。合并后的有机层用饱和氯化钠水溶液洗涤，经无水硫酸镁干燥，然后浓缩。残余物通过硅胶柱色谱法得到 0.29g 的 4-(2-丁炔基氧基)-6-(1,2-二甲基丁基氧基)嘧啶（本发明化合物（16））。

<sup>1</sup>H-NMR: 0.86-0.97 (m, 6H), 1.14-1.27 (m, 4H), 1.47-1.82 (m, 2H), 1.87 (t, 3H), 4.95 (q, 2H), 5.08-5.17 (m, 1H), 6.05 (s, 1H), 8.42 (s, 1H)。

#### 制备实施例 17

首先，0.31g 的 4-(2-戊炔基氧基)-6-(2-羟基-1,2-二甲基丙基氧基)嘧啶溶解在 3ml 氯仿中，0℃ 下向其中逐滴地加入 0.5ml 含有 0.24g DAST 的氯仿溶液，继而搅拌 10 分钟。反应混合物然后倒入到水中，用氯仿萃取三次。合并后的有机层用饱和氯化钠水溶液洗涤，经无水硫酸镁干燥，然后浓缩。残余物通过硅胶柱色谱法得到 0.16g 的 4-(2-氟-1,2-二甲基丙基氧基)-6-(2-戊炔基氧基)嘧啶（本发明化合物（17））。

<sup>1</sup>H-NMR: 1.14 (t, 3H), 1.33 (d, 3H), 1.37 (d, 3H), 1.44 (d, 3H), 2.22 (qt, 2H), 4.97 (t, 2H), 5.27-5.38 (m, 1H), 6.12 (s, 1H), 8.42 (s, 1H)。

#### 制备实施例 18

在 1.5ml 的四氢呋喃中悬浮 0.04g 的氢化钠（60% 的油溶液），室

温下向其中逐滴地加入 0.3ml 含有 0.05g 2-丁炔-1-醇的四氢呋喃溶液，继而搅拌 10 分钟。0℃下向其中逐滴地加入 0.3ml 含有 0.16g 4-氯-6-(2,2-二甲氧基-1-甲基乙氧基)嘧啶的四氢呋喃溶液，随后在相同的温度下搅拌 1 小时，再在室温下搅拌 3 小时。反应混合物然后倒入到饱和氯化铵水溶液中，用叔丁基甲基醚萃取三次。合并后的有机层用饱和氯化钠水溶液洗涤，经无水硫酸镁干燥，然后浓缩。残余物通过硅胶柱色谱法得到 0.11g 的 4-(2-丁炔基氧基)-6-(2,2-二甲氧基-1-甲基乙氧基)嘧啶（本发明化合物（18））。

<sup>1</sup>H-NMR: 1.32 (d, 3H), 1.87 (t, 3H), 3.42 (s, 3H), 3.45 (s, 3H), 4.40 (d, 1H), 4.94 (q, 2H), 5.36 (dt, 1H), 6.12 (s, 1H), 8.43 (s, 1H)。

#### 制备实施例 19

在 4ml 的四氢呋喃中悬浮 0.10g 的氢化钠（60% 的油溶液），0℃下向其中逐滴地加入 0.4ml 含有 0.33g 1,1,1-三氯-2-丙醇的四氢呋喃溶液，继而搅拌 10 分钟。向其中逐滴地加入 0.4ml 含有 0.30g 4,6-二氯嘧啶的四氢呋喃溶液，随后在相同的温度下搅拌 35 分钟。0℃下向其中逐滴地加入 0.4ml 的含有 0.16g 2-丁炔-1-醇的四氢呋喃溶液，再加入 0.10g 的氢化钠（60% 的油溶液），继而在室温下搅拌 35 分钟。反应混合物然后倒入到饱和氯化铵水溶液中，用叔丁基甲基醚萃取三次。合并后的有机层用饱和氯化钠水溶液洗涤，经无水硫酸镁干燥，然后浓缩。残余物通过硅胶柱色谱法得到 0.44g 的 4-(2-丁炔基氧基)-6-(2,2,2-三氯-1-甲基乙氧基)嘧啶（本发明化合物（19））。

<sup>1</sup>H-NMR: 1.66 (d, 3H), 1.87 (t, 3H), 4.96 (q, 2H), 6.02 (q, 1H), 6.22 (s, 1H), 8.46 (s, 1H)。

#### 制备实施例 20

在 1.2ml 的四氯化碳中溶解 0.15g 的 4-(2-丁炔基氧基)-6-(2-甲基烯丙基氧基)嘧啶和 0.01g 的氯化三辛基甲基铵，0℃下向其中逐滴地加入 1ml 的浓盐酸，继而在 0℃下搅拌 30 分钟并在室温下搅拌 50 分钟。反应混合物然后倒入到水中，用叔丁基甲基醚萃取三次。合并后的有机层用饱和碳酸氢钠水溶液、饱和氯化钠水溶液洗涤，经无水硫酸镁干燥，然后浓缩。残余物通过硅胶柱色谱法得到 0.08g 的 4-(2-丁炔基氧基)-6-(2-氯-2-甲基丙基氧基)嘧啶（本发明化合物（20））。

<sup>1</sup>H-NMR: 1.66 (s, 6H), 1.87 (t, 3H), 4.42 (s, 2H), 4.96 (q, 2H), 6.18 (s, 1H), 8.44 (s, 1H)。

#### 制备实施例 21

在 3ml 的四氢呋喃中悬浮 0.18g 的氢化钠 (60% 的油溶液), 0℃ 下向其中逐滴地加入 8.43ml 的 0.4M 的 1-环丁基乙醇溶液 (四氢呋喃溶液), 继而搅拌 10 分钟。向其中逐滴地加入 0.3ml 含有 0.50g 4,6-二氯嘧啶的四氢呋喃溶液, 随后在相同的温度下搅拌 3 小时。向其中逐滴地加入 0.3ml 含有 0.35g 2-丁炔-1-醇的四氢呋喃溶液, 再加入 0.24g 的氢化钠 (60% 的油溶液), 继而在室温下搅拌 7 小时。反应混合物然后倒入到饱和氯化铵水溶液中, 用叔丁基甲基醚萃取三次。合并后的有机层用饱和氯化钠水溶液洗涤, 经无水硫酸镁干燥, 然后浓缩。残余物通过硅胶柱色谱法得到 0.45g 的 4-(2-丁炔基氧基)-6-(1-环丁基乙基氧基)嘧啶 (本发明化合物 (21))。

<sup>1</sup>H-NMR: 0.94 (d, 3H), 0.96 (d, 3H), 1.15 (t, 3H), 1.25 (d, 3H), 1.86-1.97 (m, 1H), 2.45 (qt, 2H), 4.96-5.07 (m, 3H, 在 4.97 处包括一个四重峰), 6.07 (s, 1H), 8.41 (s, 1H)。

#### 制备实施例 22

在 4ml 的四氢呋喃中悬浮 0.13g 的氢化钠 (60% 的油溶液), 0℃ 下向其中逐滴地加入 0.5ml 含有 0.24g 3-甲基-2-丁醇溶液, 继而搅拌 10 分钟。向其中逐滴地加入 0.5ml 含有 0.40g 4,6-二氯嘧啶的四氢呋喃溶液, 随后在 0℃ 下搅拌 3 小时。向其中逐滴地加入 0.5ml 的含有 0.29g 2-戊炔-1-醇的四氢呋喃溶液, 再加入 0.15g 的氢化钠 (60% 的油溶液), 继而在室温下搅拌 4 小时。反应混合物然后倒入到饱和氯化铵水溶液中, 用叔丁基甲基醚萃取三次。合并后的有机层用饱和氯化钠水溶液洗涤, 经无水硫酸镁干燥, 然后浓缩。残余物通过硅胶柱色谱法得到 0.44g 的 4-(1,2-二甲基丙基氧基)-6-(2-戊炔基氧基)嘧啶 (本发明化合物 (22))。

<sup>1</sup>H-NMR: 0.94 (d, 3H), 0.96 (d, 3H), 1.15 (t, 3H), 1.25 (d, 3H), 1.86-1.97 (m, 1H), 2.45 (qt, 2H), 4.96-5.07 (m, 3H, 在 4.97 处包括一个四重峰), 6.07 (s, 1H), 8.41 (s, 1H)。

#### 制备实施例 23

在 4ml 的四氢呋喃中悬浮 0.10g 的氢化钠 (60% 的油溶液), 0℃

下向其中逐滴地加入 0.4ml 含有 0.17g 2-丁醇的溶液，继而搅拌 10 分钟。向其中逐滴地加入 0.4ml 含有 0.30g 4,6-二氯嘧啶的四氢呋喃溶液，随后在相同的温度下搅拌 3 小时。向其中逐滴地加入 0.4ml 的含有 0.18g 2-丁炔-1-醇的四氢呋喃溶液，再加入 0.10g 的氢化钠（60% 的油溶液），继而在室温下搅拌 7 小时。反应混合物然后倒入到饱和氯化铵水溶液中，用叔丁基甲基醚萃取三次。合并后的有机层用饱和氯化钠水溶液洗涤，经无水硫酸镁干燥，然后浓缩。残余物通过硅胶柱色谱法得到 0.31g 的 4-(仲丁基氧基)-6-(2-丁炔基氧基)嘧啶（本发明化合物（23））。

$^1\text{H-NMR}$ : 0.94 (t, 3H), 1.30 (d, 3H), 1.59-1.78 (m, 2H), 1.87 (t, 3H), 4.95 (q, 2H), 5.10-5.15 (m, 1H), 6.06 (s, 1H), 8.42 (s, 1H)。

#### 制备实施例 24

在 2ml 的四氢呋喃中悬浮 0.05g 的氢化钠（60% 的油溶液），0℃ 下向其中逐滴地加入 0.3ml 含有 0.10g 3-甲基-2-丁醇的溶液，继而搅拌 10 分钟。向其中逐滴地加入 0.3ml 含有 0.20g 4,5,6-三氯嘧啶的四氢呋喃溶液，随后在相同的温度下搅拌 6 小时。向其中逐滴地加入 0.3ml 的含有 0.08g 2-丁炔-1-醇的四氢呋喃溶液，再加入 0.05g 的氢化钠（60% 的油溶液），继而在室温下搅拌 3 小时。反应混合物然后倒入到饱和氯化铵水溶液中，用叔丁基甲基醚萃取三次。合并后的有机层用饱和氯化钠水溶液洗涤，经无水硫酸镁干燥，然后浓缩。残余物通过硅胶柱色谱法得到 0.15g 的 4-(2-丁炔基氧基)-5-氯-6-(1,2-二甲基丙基氧基)嘧啶（本发明化合物（24））。

$^1\text{H-NMR}$ : 0.97-1.00 (m, 6H), 1.30 (d, 3H), 1.87 (t, 3H), 1.93-2.01 (m, 1H), 5.02-5.14 (m, 3H, 在 5.03 处包括一个四重峰), 8.28 (s, 1H)。

#### 制备实施例 25

在 2ml 的四氢呋喃中悬浮 0.06g 的氢化钠（60% 的油溶液），0℃ 下向其中逐滴地加入 0.3ml 含有 0.11g 3-甲基-2-丁醇的溶液，继而搅拌 10 分钟。向其中逐滴地加入 0.3ml 含有 0.20g 4,6-二氯-5-甲基嘧啶的四氢呋喃溶液，随后在相同的温度下搅拌 5 小时。向其中逐滴地加入 0.3ml 的含有 0.10g 2-丁炔-1-醇的四氢呋喃溶液，再加入 0.06g 的氢化钠（60% 的油溶液），继而在室温下搅拌 3 小时。反应混合物然后倒入到饱

和氯化铵水溶液中，用叔丁基甲基醚萃取三次。合并后的有机层用饱和氯化钠水溶液洗涤，经无水硫酸镁干燥，然后浓缩。残余物通过硅胶柱色谱法得到 0.20g 的 4-(2-丁炔基氧基)-6-(1,2-二甲基丙基氧基)-5-甲基嘧啶（本发明化合物（25））。

$^1\text{H-NMR}$ : 0.95-0.98 (m, 6H), 1.26 (d, 3H), 1.86-1.96 (m, 4H, 在 1.87 处包括一个三重峰), 2.02 (s, 3H), 4.97 (q, 2H), 5.02-5.09 (m, 1H), 8.29 (s, 1H)。

#### 制备实施例 26

在 4ml 的四氢呋喃中悬浮 0.10g 的氯化钠（60% 的油溶液），0℃ 下向其中逐滴地加入 0.4ml 含有 0.23g 1-环戊基乙醇的溶液，继而搅拌 10 分钟。向其中逐滴地加入 0.4ml 含有 0.30g 4,6-二氯嘧啶的四氢呋喃溶液，随后在相同的温度下搅拌 4 小时。向其中逐滴地加入 0.4ml 的含有 0.16g 2-丁炔-1-醇的四氢呋喃溶液，再加入 0.10g 的氯化钠（60% 的油溶液），继而搅拌 3 小时。反应混合物然后倒入到饱和氯化铵水溶液中，用叔丁基甲基醚萃取三次。合并后的有机层用饱和氯化钠水溶液洗涤，经无水硫酸镁干燥，然后浓缩。残余物通过硅胶柱色谱法得到 0.25g 的 4-(2-丁炔基氧基)-6-(1-环戊基乙基氧基)嘧啶（本发明化合物（26））。

$^1\text{H-NMR}$ : 1.23-1.36 (m, 5H), 1.55-1.87 (m, 8H, 在 1.87 处包括一个三重峰), 2.02-2.14 (m, 1H), 4.95 (q, 2H), 5.03-5.10 (m, 1H), 6.05 (s, 1H), 8.42 (s, 1H)。

#### 制备实施例 27

在 4ml 的四氢呋喃中悬浮 0.10g 的氯化钠（60% 的油溶液），0℃ 下向其中逐滴地加入 0.4ml 含有 0.26g 1-环己基乙醇的溶液，继而搅拌 10 分钟。向其中逐滴地加入 0.4ml 含有 0.30g 4,6-二氯嘧啶的四氢呋喃溶液，随后在相同的温度下搅拌 4 小时。向其中逐滴地加入 0.4ml 的含有 0.16g 2-丁炔-1-醇的四氢呋喃溶液，再加入 0.10g 的氯化钠（60% 的油溶液），继而搅拌 4 小时。反应混合物然后倒入到饱和氯化铵水溶液中，用叔丁基甲基醚萃取三次。合并后的有机层用饱和氯化钠水溶液洗涤，经无水硫酸镁干燥，然后浓缩。残余物通过硅胶柱色谱法得到 0.44g 的 4-(2-丁炔基氧基)-6-(1-环己基乙基氧基)嘧啶（本发明化合物（27））。

<sup>1</sup>H-NMR: 0.88-1.27 (m, 8H, 在 1.24 处包括一个双峰), 1.57-1.88 (m, 9H, 在 1.87 处包括一个三重峰), 4.94 (q, 2H), 4.97-5.06 (m, 1H), 6.05 (s, 1H), 8.41 (s, 1H)。

#### 制备实施例 28

首先, 0.33g 的 4-(2-丁炔基氧基)-6-(2-羟基-2-甲基丙基氧基)嘧啶溶解在 3ml 氯仿中, 0℃ 下向其中逐滴地加入 0.5ml 含有 0.24g DAST 的氯仿溶液, 继而搅拌 30 分钟。反应混合物然后倒入到水中, 用氯仿萃取三次。合并后的有机层用饱和氯化钠水溶液洗涤, 经无水硫酸镁干燥, 然后浓缩。残余物通过硅胶柱色谱法得到 0.21g 的 4-(2-丁炔基氧基)-6-(2-氟-2-甲基丙基氧基)嘧啶 (本发明化合物 (28))。

<sup>1</sup>H-NMR: 1.45 (d, 6H), 1.87 (t, 3H), 4.37 (d, 2H), 4.96 (q, 2H), 6.18 (s, 1H), 8.43 (s, 1H)。

#### 制备实施例 29

首先, 0.38g 的 4,6-二氯嘧啶溶解在 5ml 四氢呋喃中, 向其中加入 0.12g 的氢化钠 (60% 的油溶液), 0℃ 下逐滴地加入 0.4ml 含有 0.33g 1,1-二氯-2-丙醇的四氢呋喃溶液, 继而在 0℃ 下搅拌 2 小时。室温下向其中逐滴地加入 0.4ml 的含有 0.16g 2-丁炔-1-醇的四氢呋喃溶液, 再加入 0.10g 的氢化钠 (60% 的油溶液), 继而在室温下搅拌 3 小时。反应混合物然后倒入到饱和氯化铵水溶液中, 用叔丁基甲基醚萃取三次。合并后的有机层用饱和氯化钠水溶液洗涤, 经无水硫酸镁干燥, 然后浓缩。残余物通过硅胶柱色谱法得到 0.32g 的 4-(2-丁炔基氧基)-6-(2,2-二氯-1-甲基乙基氧基)嘧啶 (本发明化合物 (29))。

<sup>1</sup>H-NMR: 1.55 (d, 3H), 1.87 (t, 3H), 4.95 (q, 2H), 5.54-5.62 (m, 1H), 6.05 (m, 1H), 6.16 (s, 1H), 8.43 (s, 1H)。

#### 制备实施例 30

在 4ml 的四氢呋喃中悬浮 0.11g 的氢化钠 (60% 的油溶液), 0℃ 下向其中逐滴地加入 0.4ml 含有 0.23g 2,4-二甲基-3-戊醇的溶液, 继而搅拌 10 分钟。向其中逐滴地加入 0.4ml 含有 0.30g 4,6-二氯嘧啶的四氢呋喃溶液, 随后在相同的温度下搅拌 3 小时。室温下向其中逐滴地加入 0.4ml 的含有 0.17g 2-丁炔-1-醇的四氢呋喃溶液, 再加入 0.11g 的氢化钠 (60% 的油溶液), 继而搅拌 4 小时。反应混合物然后倒入到饱和氯化铵水溶液中, 用叔丁基甲基醚萃取三次。合并后的有机层用饱

和氯化钠水溶液洗涤，经无水硫酸镁干燥，然后浓缩。残余物通过硅胶柱色谱法得到 0.44g 的 4-(2-丁炔基氧基)-6-(1-异丙基-2-甲基丙基氧基)嘧啶（本发明化合物（30））。

$^1\text{H-NMR}$ : 0.91 (d, 12H), 1.88 (t, 3H), 1.96-2.04 (m, 2H), 4.95 (q, 2H), 5.05-5.08 (m, 1H), 6.07 (s, 1H), 8.39 (s, 1H)。

### 制备实施例 31

在 2ml 的四氢呋喃中悬浮 0.03g 的氢化钠（60% 的油溶液），室温下向其中逐滴地加入 0.3ml 含有 0.26g 4-氯-6-(2-羟基-1,2-二甲基丙基氧基)嘧啶的溶液，继而搅拌 10 分钟。向其中逐滴地加入 0.3ml 含有 0.11g 碘代甲烷的四氢呋喃溶液，随后在相同的温度下再搅拌 4 小时。室温下向其中逐滴地加入 0.3ml 的含有 0.06g 2-丁炔-1-醇的四氢呋喃溶液，再加入 0.03g 的氢化钠（60% 的油溶液），继而搅拌 5 小时。反应混合物然后倒入到饱和氯化铵水溶液中，用叔丁基甲基醚萃取三次。合并后的有机层用饱和氯化钠水溶液洗涤，经无水硫酸镁干燥，然后浓缩。残余物通过硅胶柱色谱法得到 0.04g 的 4-(2-丁炔基氧基)-6-(2-甲氧基-1,2-二甲基丙基氧基)嘧啶（本发明化合物（31））。

$^1\text{H-NMR}$ : 1.21 (s, 3H), 1.22 (s, 3H), 1.28 (d, 3H), 1.87 (t, 3H), 3.26 (s, 3H), 4.94 (q, 2H), 5.28 (q, 1H), 6.10 (s, 1H), 8.42 (s, 1H)。

### 制备实施例 32

在 1.5ml 的四氢呋喃中悬浮 0.04g 的氢化钠（60% 的油溶液），室温下向其中逐滴地加入 0.3ml 含有 0.07g 2-丁炔-1-醇的四氢呋喃溶液，继而搅拌 10 分钟，0℃ 下向其中逐滴地加入 0.3ml 含有 0.23g 4-氯-6-(2,2-二氯-1-甲基环丙基甲氧基)嘧啶的四氢呋喃溶液，继而在室温下搅拌 7 小时。反应混合物然后倒入到饱和氯化铵水溶液中，用叔丁基甲基醚萃取三次。合并后的有机层用饱和氯化钠水溶液洗涤，经无水硫酸镁干燥，然后浓缩。残余物通过硅胶柱色谱法得到 0.22g 的 4-(2-丁炔基氧基)-6-(2,2-二氯-1-甲基环丙基)甲氧基嘧啶（本发明化合物（32））。

$^1\text{H-NMR}$ : 1.36 (d, 1H), 1.50 (s, 3H), 1.56 (d, 1H), 1.88 (t, 3H), 4.34 (d, 1H), 4.58 (d, 1H), 4.96 (q, 2H), 6.18 (s, 1H), 8.43 (s, 1H)。

### 制备实施例 33

在 7ml 的四氢呋喃中悬浮 0.24g 的氯化钠（60% 的油溶液），室温下向其中逐滴地加入 1ml 含有 0.28g 炔丙基醇的溶液，继而搅拌 10 分钟，在相同的温度下向其中逐滴地加入 1ml 含有 1g 4-氯-6-(1,2-二甲基丙基氧基)嘧啶的四氢呋喃溶液，随后室温下搅拌 5 小时。反应混合物然后倒入到饱和氯化铵水溶液中，用叔丁基甲基醚萃取三次。合并后的有机层用饱和氯化钠水溶液洗涤，经无水硫酸镁干燥，然后浓缩。残余物通过硅胶柱色谱法得到 1.24g 的 4-(1,2-二甲基丙基氧基)-6-(2-丙炔基氧基)嘧啶（本发明化合物（33））。

$^1\text{H-NMR}$ : 0.95 (d, 3H), 0.98 (d, 3H), 1.26 (s, 3H), 1.88-1.96 (m, 1H), 2.50 (t, 1H), 4.98-5.05 (m, 3H), 6.07 (s, 1H), 8.44 (s, 1H)。

#### 制备实施例 34

在 3ml 四氯化碳中溶解 0.23g 的 4-(2-丁炔基氧基)-6-(1,2-二甲基烯丙基氧基)嘧啶和 0.01g 的氯化三辛基甲基铵，0℃ 下向其中逐滴地加入 1ml 浓盐酸，继而在 0℃ 下搅拌 30 分钟并在室温下搅拌 3 小时。反应混合物然后倒入到水中，用叔丁基甲基醚萃取三次。合并后的有机层用饱和碳酸氢钠水溶液、饱和氯化钠水溶液洗涤，经无水硫酸镁干燥，然后浓缩。残余物通过硅胶柱色谱法得到 0.05g 的 4-(2-丁炔基氧基)-6-(2-氯-1,2-二甲基丙基氧基)嘧啶（本发明化合物（34））。

$^1\text{H-NMR}$ : 1.41 (d, 3H), 1.60 (s, 6H), 1.87 (t, 3H), 4.95 (q, 2H), 5.41 (q, 1H), 6.12 (s, 1H), 8.43 (s, 1H)。

#### 制备实施例 35

在 4ml 的四氢呋喃中悬浮 0.11g 的氯化钠（60% 的油溶液），0℃ 下向其中逐滴地加入 0.4ml 含有 0.30g 2,2,2-三氯乙醇的溶液，继而搅拌 10 分钟。向其中逐滴地加入 0.4ml 含有 0.30g 4,6-二氯嘧啶的四氢呋喃溶液，随后在相同的温度下搅拌 2 小时。室温下向其中逐滴地加入 0.4ml 的含有 0.17g 2-丁炔-1-醇的溶液，再加入 0.11g 的氯化钠（60% 的油溶液），继而搅拌 3 小时。反应混合物然后倒入到饱和氯化铵水溶液中，用叔丁基甲基醚萃取三次。合并后的有机层用饱和氯化钠水溶液洗涤，经无水硫酸镁干燥，然后浓缩。残余物通过硅胶柱色谱法得到 0.20g 的 4-(2-丁炔基氧基)-6-(2,2,2-三氯乙基氧基)嘧啶（本发明化合物（35））。

$^1\text{H-NMR}$ : 1.88 (t, 3H), 4.98 (q, 2H), 5.08 (s, 2H), 6.29 (s, 1H), 8.46 (s, 1H)。

#### 制备实施例 36

在 6ml 的四氢呋喃中悬浮 0.15g 的氢化钠 (60% 的油溶液), 0℃ 下向其中逐滴地加入 0.4ml 含有 0.45g 3,3-二氯-2-丁醇的溶液, 继而搅拌 10 分钟。向其中逐滴地加入 0.4ml 含有 0.47g 4,6-二氯嘧啶的四氢呋喃溶液, 随后在相同的温度下搅拌 4 小时。室温下向其中逐滴地加入 0.4ml 的含有 0.17g 2-丁炔-1-醇的溶液, 再加入 0.19g 的氢化钠 (60% 的油溶液), 继而搅拌 2 小时。反应混合物然后倒入到饱和氯化铵水溶液中, 用叔丁基甲基醚萃取三次。合并后的有机层用饱和氯化钠水溶液洗涤, 经无水硫酸镁干燥, 然后浓缩。残余物通过硅胶柱色谱法得到 0.39g 的 4-(2-丁炔基氧基)-6-(2,2-二氯-1-甲基丙基氧基)嘧啶 (本发明化合物 (36))。

$^1\text{H-NMR}$ : 1.57 (s, 3H), 1.88 (t, 3H), 2.16 (s, 3H), 4.96 (q, 2H), 5.72 (q, 12H), 6.17 (s, 1H), 8.45 (s, 1H)。

#### 制备实施例 37

在 1.5ml 的四氢呋喃中悬浮 0.04g 的氢化钠 (60% 的油溶液), 室温下向其中逐滴地加入 0.5ml 含有 0.07g 2-丁炔-1-醇的溶液, 继而搅拌 10 分钟。向其中逐滴地加入 0.5ml 含有 0.18g 4-氯-6-(2,2-二氯丙基氧基)嘧啶的四氢呋喃溶液, 随后搅拌 2 小时。反应混合物然后倒入到饱和氯化铵水溶液中, 用叔丁基甲基醚萃取三次。合并后的有机层用饱和氯化钠水溶液洗涤, 经无水硫酸镁干燥, 然后浓缩。残余物通过硅胶柱色谱法得到 0.08g 的 4-(2-丁炔基氧基)-6-(2,2-二氯丙基氧基)嘧啶 (本发明化合物 (37))。

$^1\text{H-NMR}$ : 1.87 (t, 3H), 2.19 (s, 3H), 4.78 (s, 2H), 4.98 (q, 2H), 6.22 (s, 1H), 8.45 (s, 1H)。

#### 制备实施例 38

在 3ml 的四氢呋喃中悬浮 0.10g 的氢化钠 (60% 的油溶液), 室温下向其中逐滴地加入 0.4ml 含有 0.33g 3,3,3-三氯-2-丙醇的溶液, 继而搅拌 10 分钟。0℃ 下向其中逐滴地加入 0.4ml 含有 0.3g 4,6-二氯嘧啶的四氢呋喃溶液, 随后在相同的温度下搅拌 30 分钟。室温下向其中逐滴地加入 0.4ml 含有 0.20g 2-戊炔-1-醇的溶液, 再加入 0.10g 的氢化钠 (60

％的油溶液)，继而搅拌 2 小时。反应混合物然后倒入到饱和氯化铵水溶液中，用叔丁基甲基醚萃取三次。合并后的有机层用饱和氯化钠水溶液洗涤，经无水硫酸镁干燥，然后浓缩。残余物通过硅胶柱色谱法得到 0.47g 的 4-(2-戊炔基氧基)-6-(2,2,2-三氯-1-甲基乙氧基)嘧啶（本发明化合物（38））。

$^1\text{H-NMR}$ : 1.15 (t, 3H), 1.67 (d, 3H), 2.25 (qt, 2H), 4.99 (t, 2H), 6.02 (q, 1H), 6.22 (s, 1H), 8.45 (s, 1H)。

#### 制备实施例 39

在 3ml 的四氢呋喃中悬浮 0.09g 的氢化钠（60％的油溶液），室温下向其中逐滴地加入 0.4ml 含有 0.31g 1,1-二氯-3,3-二甲基-2-丁醇的溶液，继而搅拌 10 分钟。0℃下向其中逐滴地加入 0.4ml 含有 0.27g 4,6-二氯嘧啶的四氢呋喃溶液，随后在相同的温度下搅拌 2.5 小时。室温下向其中逐滴地加入 0.4ml 的含有 0.15g 2-丁炔-1-醇的四氢呋喃溶液，再加入 0.09g 的氢化钠（60％的油溶液），继而搅拌 4 小时。反应混合物然后倒入到饱和氯化铵水溶液中，用叔丁基甲基醚萃取三次。合并后的有机层用饱和氯化钠水溶液洗涤，经无水硫酸镁干燥，然后浓缩。残余物通过硅胶柱色谱法得到 0.45g 的 4-(2-丁炔基氧基)-6-(1-(二氯甲基)-2,2-二甲基丙基氧基)嘧啶（本发明化合物（39））。

$^1\text{H-NMR}$ : 1.08 (s, 9H), 1.88 (t, 3H), 4.97 (q, 2H), 5.79 (d, 1H), 6.06 (d, 1H), 6.24 (s, 1H), 8.44 (s, 1H)。

#### 制备实施例 40

在 5ml 的氯仿中溶解 0.64g 的 4-(2-戊炔基氧基)-6-(2-甲基-2-丙烯基氧基)嘧啶和 0.06g 的氯化三辛基甲基铵，0℃下向其中逐滴地加入 3ml 浓盐酸，继而在 0℃下搅拌 30 分钟，并在室温下搅拌 7 小时。反应混合物然后倒入到水中，用叔丁基甲基醚萃取三次。合并后的有机层用饱和碳酸氢钠水溶液、饱和氯化钠水溶液洗涤，经无水硫酸镁干燥，然后浓缩。残余物通过硅胶柱色谱法得到 0.12g 的 4-(2-戊炔基氧基)-6-(2-氯-2-甲基丙基氧基)嘧啶（本发明化合物（40））。

$^1\text{H-NMR}$ : 1.15 (t, 3H), 1.66 (s, 6H), 2.24 (qt, 2H), 4.42 (s, 2H), 4.97 (t, 2H), 6.18 (s, 1H), 8.43 (s, 1H)。

#### 制备实施例 41

向含有 0.3g 4-(2-戊炔基氧基)-6-(1,2-二甲基-2-丙烯基氧基)嘧啶的

3ml 四氢呋喃溶液中逐滴地加入 3.66ml 的 1mol/l 盐酸的乙醚溶液, 继而室温下搅拌 9 小时。反应混合物然后倒入到饱和碳酸氢钠水溶液中, 用叔丁基甲基醚萃取三次。合并后的有机层用饱和氯化钠水溶液洗涤, 经无水氯化镁干燥, 然后浓缩。残余物通过硅胶柱色谱法得到 0.07g 的 4-(2-戊炔基氧基)-6-(2-氯-1,2-二甲基丙基氧基)嘧啶 (本发明化合物 (41))。

$^1\text{H-NMR}$ : 1.15 (t, 3H), 1.31 (d, 3H), 1.64 (s, 6H), 2.25 (qt, 2H), 4.96 (t, 2H), 5.39 (q, 1H), 6.13 (s, 1H), 8.42 (s, 1H)。

上文制备实施例中所描述的化合物和它们的化合物号一起列在表 1 和 2 中。

通式 (1) 的化合物:

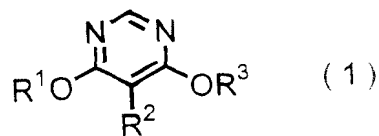


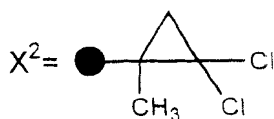
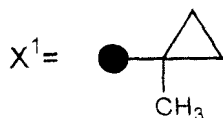
表1

| 化合物号 | R <sup>1</sup>                                   | R <sup>2</sup> | R <sup>3</sup>                                                     |
|------|--------------------------------------------------|----------------|--------------------------------------------------------------------|
| 1    | $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_3$          | H              | $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$                                         |
| 2    | $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_3$          | H              | $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-cC}_3\text{H}_5$                     |
| 3    | $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_3$          | H              | $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_3)_3$                    |
| 4    | $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_3$          | H              | $\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}(\text{CH}_3)_3$           |
| 5    | $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_3$          | H              | $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$        |
| 6    | $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_3$          | H              | $\text{CHC}(\text{CH}_3)_3$                                        |
| 7    | $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_3$          | H              | $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$         |
| 8    | $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_3$          | H              | $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-X}^1$                                |
| 9    | $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_3$          | H              | $\text{CH}_2\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{CH}_3$                    |
| 10   | $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_3$          | H              | $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{Cl}$          |
| 11   | $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_3$          | H              | $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$                    |
| 12   | $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_3$          | H              | $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)_2$                   |
| 13   | $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_3$          | H              | $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{Br}$           |
| 14   | $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_3$          | H              | $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CF}(\text{CH}_3)_2$                   |
| 15   | $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_3$          | H              | $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$                              |
| 16   | $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_3$          | H              | $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5$ |
| 17   | $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CC}_2\text{H}_5$ | H              | $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CF}(\text{CH}_3)_2$                   |
| 18   | $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_3$          | H              | $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$                  |
| 19   | $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_3$          | H              | $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CCl}_3$                               |
| 20   | $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_3$          | H              | $\text{CH}_2\text{CCl}(\text{CH}_3)_2$                             |
| 21   | $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_3$          | H              | $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{cC}_4\text{H}_7$                      |
| 22   | $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CC}_2\text{H}_5$ | H              | $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)_2$                   |
| 23   | $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_3$          | H              | $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5$                       |
| 24   | $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_3$          | Cl             | $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)_2$                   |
| 25   | $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_3$          | $\text{CH}_3$  | $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)_2$                   |

表 2

| 化合物号 | R <sup>1</sup>                                   | R <sup>2</sup> | R <sup>3</sup>                                                        |
|------|--------------------------------------------------|----------------|-----------------------------------------------------------------------|
| 26   | CH <sub>2</sub> C≡CCH <sub>3</sub>               | H              | CH(CH <sub>3</sub> )cC <sub>5</sub> H <sub>9</sub>                    |
| 27   | CH <sub>2</sub> C≡CCH <sub>3</sub>               | H              | CH(CH <sub>3</sub> )cC <sub>6</sub> H <sub>11</sub>                   |
| 28   | CH <sub>2</sub> C≡CCH <sub>3</sub>               | H              | CH <sub>2</sub> CF(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                     |
| 29   | CH <sub>2</sub> C≡CCH <sub>3</sub>               | H              | CH(CH <sub>3</sub> )CHCl <sub>2</sub>                                 |
| 30   | CH <sub>2</sub> C≡CCH <sub>3</sub>               | H              | CH[CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>                   |
| 31   | CH <sub>2</sub> C≡CCH <sub>3</sub>               | H              | CH(CH <sub>3</sub> )C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub> |
| 32   | CH <sub>2</sub> C≡CCH <sub>3</sub>               | H              | CH <sub>2</sub> -X <sup>2</sup>                                       |
| 33   | CH <sub>2</sub> C≡CH                             | H              | CH(CH <sub>3</sub> )CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                 |
| 34   | CH <sub>2</sub> C≡CCH <sub>3</sub>               | H              | CH(CH <sub>3</sub> )CCl(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                |
| 35   | CH <sub>2</sub> C≡CCH <sub>3</sub>               | H              | CH <sub>2</sub> CCl <sub>3</sub>                                      |
| 36   | CH <sub>2</sub> C≡CCH <sub>3</sub>               | H              | CH(CH <sub>3</sub> )CCl <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>                  |
| 37   | CH <sub>2</sub> C≡CCH <sub>3</sub>               | H              | CH <sub>2</sub> CCl <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>                      |
| 38   | CH <sub>2</sub> C≡CC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | H              | CH(CH <sub>3</sub> )CCl <sub>3</sub>                                  |
| 39   | CH <sub>2</sub> C≡CCH <sub>3</sub>               | H              | CH(C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )CHCl <sub>2</sub>                |
| 40   | CH <sub>2</sub> C≡CC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | H              | CH <sub>2</sub> CCl(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                    |
| 41   | CH <sub>2</sub> C≡CC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | H              | CH(CH <sub>3</sub> )CCl(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                |

在表中，“c”指的是环，X<sup>1</sup>和X<sup>2</sup>分别代表下列基团：



下面是制备本发明化合物的中间体的参考制备实施例。

#### 参考制备实施例 1

在 3.5ml 的四氢呋喃中悬浮 0.11g 的氢化钠（60% 的油溶液），0

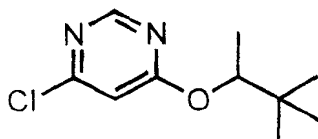
℃下向其中逐滴地加入 0.5ml 溶解有 0.12g 异丙基醇的四氢呋喃, 继而搅拌 10 分钟。向其中逐滴地加入 0.5ml 溶解有 0.3g 4,6-二氯嘧啶的四氢呋喃, 随后在 0℃下搅拌 2 小时。反应混合物然后倒入到饱和氯化铵水溶液中, 用叔丁基甲基醚萃取三次。合并后的有机层用饱和氯化钠水溶液洗涤, 经无水硫酸镁干燥, 然后浓缩。残余物通过硅胶柱色谱法得到 0.26g 的 4-氯-6-异丙基氧基嘧啶。

$^1\text{H-NMR}$ : 1.36 (d, 6H), 5.33-5.43 (m, 1H), 6.70 (s, 1H), 8.55 (s, 1H)。

#### 参考制备实施例 2

在 4ml 的四氢呋喃中悬浮 0.11g 的氯化钠 (60% 的油溶液), 室温下向其中逐滴地加入 0.5ml 溶解有 0.23g 3,3-二甲基-2-丁醇的四氢呋喃, 继而搅拌 10 分钟。向其中逐滴地加入 0.5ml 溶解有 0.3g 4,6-二氯嘧啶的四氢呋喃, 随后在相同的温度下搅拌 6 小时。反应混合物然后倒入到饱和氯化铵水溶液中, 用叔丁基甲基醚萃取三次。合并后的有机层用饱和氯化钠水溶液洗涤, 经无水硫酸镁干燥, 然后浓缩。残余物通过硅胶柱色谱法得到 0.24g 的 4-氯-6-(1,2,2-三甲基丙基氧基)嘧啶。

#### 4-氯-6-(1,2,2-三甲基丙基氧基)嘧啶



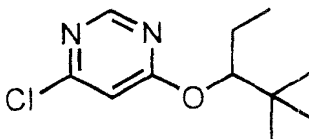
$^1\text{H-NMR}$ : 0.96 (s, 9H), 1.24 (d, 3H), 5.08 (q, 1H), 6.73 (s, 1H), 8.54 (s, 1H)。

#### 参考制备实施例 3

在 4ml 的四氢呋喃中悬浮 0.11g 的氯化钠 (60% 的油溶液), 室温下向其中逐滴地加入 0.5ml 溶解有 0.26g 2,2-二甲基-3-戊醇的四氢呋喃, 继而搅拌 10 分钟。0℃下向其中逐滴地加入 0.5ml 溶解有 0.3g 4,6-二氯嘧啶的四氢呋喃, 随后在相同的温度下搅拌 1 小时, 并在室温下搅拌 4 小时。反应混合物然后倒入到饱和氯化铵水溶液中, 用叔丁基甲基醚萃取三次。合并后的有机层用饱和氯化钠水溶液洗涤, 经无水

硫酸镁干燥，然后浓缩。残余物通过硅胶柱色谱法得到 0.35g 的 4-氯-6-(1-乙基-2,2-二甲基丙基氧基)嘧啶。

#### 4-氯-6-(1-乙基-2,2-二甲基丙基氧基)嘧啶

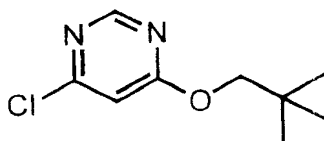


$^1\text{H-NMR}$ : 0.86 (t, 3H), 0.93 (s, 9H), 1.58-1.78 (m, 2H), 5.25 (dd, 1H), 6.75 (s, 1H), 8.52 (s, 1H)。

#### 参考制备实施例 4

在 4ml 的四氢呋喃中悬浮 0.10g 的氢化钠 (60% 的油溶液)，室温下向其中逐滴地加入 0.5ml 溶解有 0.14g 2,2-二甲基-1-丙醇的四氢呋喃，继而搅拌 10 分钟。0℃ 下向其中逐滴地加入 0.5ml 溶解有 0.3g 4,6-二氯嘧啶的四氢呋喃，随后在相同的温度下搅拌 4 小时。反应混合物然后倒入到饱和氯化铵水溶液中，用叔丁基甲基醚萃取三次。合并后的有机层用饱和氯化钠水溶液洗涤，经无水硫酸镁干燥，然后浓缩。残余物通过硅胶柱色谱法得到 0.16g 的 4-氯-6-(2,2-二甲基丙基氧基)嘧啶。

#### 4-氯-6-(2,2-二甲基丙基氧基)嘧啶



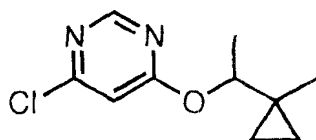
$^1\text{H-NMR}$ : 0.86 (t, 3H), 0.93 (s, 9H), 1.58-1.78 (m, 2H), 5.25 (dd, 1H), 6.75 (s, 1H), 8.52 (s, 1H)。

#### 参考制备实施例 5

在 4ml 的四氢呋喃中悬浮 0.13g 的氢化钠 (60% 的油溶液)，0℃ 下向其中逐滴地加入 5.4ml 的 0.5mol/l 含有 1-(1-甲基环丙基)乙醇的溶液，继而搅拌 10 分钟。0℃ 下向其中逐滴地加入 0.5ml 溶解有 0.4g 4,6-二氯嘧啶的四氢呋喃，随后在相同的温度下搅拌 4 小时。反应混合物然后倒入到饱和氯化铵水溶液中，用叔丁基甲基醚萃取三次。合并后

的有机层用饱和氯化钠水溶液洗涤，经无水硫酸镁干燥，然后浓缩。残余物通过硅胶柱色谱法得到 0.18g 的 4-氯-6-[1-(1-甲基环丙基)乙基氧基]嘧啶。

4-氯-6-[1-(1-甲基环丙基)乙基氧基]嘧啶

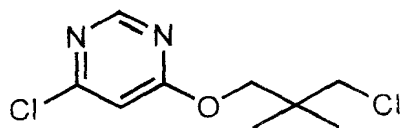


$^1\text{H-NMR}$ : 0.29-0.38 (m, 2H), 0.42-0.45 (m, 1H), 0.53-0.64 (m, 1H), 1.12 (s, 3H), 1.34 (d, 3H), 4.75 (q, 1H), 6.72 (s, 1H), 8.49 (s, 1H)。

#### 参考制备实施例 6

在 5ml 的四氢呋喃中悬浮 0.14g 的氢化钠（60% 的油溶液），0℃ 下向其中逐滴地加入 0.5ml 含有 0.36g 3-氯-2,2-二甲基-1-丙醇的溶液，继而搅拌 10 分钟。向其中逐滴地加入 0.5ml 溶解有 0.4g 4,6-二氯嘧啶的四氢呋喃，随后在相同的温度下搅拌 2 小时。反应混合物然后倒入到饱和氯化铵水溶液中，用叔丁基甲基醚萃取三次。合并后的有机层用饱和氯化钠水溶液洗涤，经无水硫酸镁干燥，然后浓缩。残余物通过硅胶柱色谱法得到 0.62g 的 4-氯-6-(3-氯-2,2-二甲基丙基氧基)嘧啶。

4-氯-6-(3-氯-2,2-二甲基丙基氧基)嘧啶



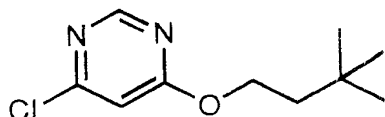
$^1\text{H-NMR}$ : 1.11 (s, 6H), 3.51 (s, 2H), 4.23 (s, 2H), 6.81 (s, 1H), 8.57 (s, 1H)。

#### 参考制备实施例 7

在 4ml 的四氢呋喃中悬浮 0.11g 的氢化钠（60% 的油溶液），0℃ 下向其中逐滴地加入 0.5ml 含有 0.23g 3,3-二甲基-1-丁醇的溶液，继而搅拌 10 分钟。向其中逐滴地加入 0.5ml 溶解有 0.3g 4,6-二氯嘧啶的四氢呋喃，随后在相同的温度下搅拌 4 小时。反应混合物然后倒入到饱

和氯化铵水溶液中，用叔丁基甲基醚萃取三次。合并后的有机层用饱和氯化钠水溶液洗涤，经无水硫酸镁干燥，然后浓缩。残余物通过硅胶柱色谱法得到 0.41g 的 4-氯-6-(3,3-二甲基丁基氧基)嘧啶。

#### 4-氯-6-(3,3-二甲基丁基氧基)嘧啶

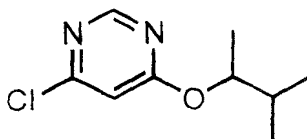


$^1\text{H-NMR}$ : 0.99 (s, 9H), 1.70 (t, 2H), 4.44 (t, 2H), 6.73 (s, 1H), 8.57 (s, 1H)。

#### 参考制备实施例 8

在 4ml 的四氢呋喃中悬浮 0.10g 的氢化钠 (60% 的油溶液)，0℃ 下向其中逐滴地加入 0.5ml 含有 0.18g 3-甲基-2-丁醇的溶液，继而搅拌 10 分钟。向其中逐滴地加入 0.5ml 溶解有 0.3g 4,6-二氯嘧啶的四氢呋喃，随后在相同的温度下搅拌 4 小时。反应混合物然后倒入到饱和氯化铵水溶液中，用叔丁基甲基醚萃取三次。合并后的有机层用饱和氯化钠水溶液洗涤，经无水硫酸镁干燥，然后浓缩。残余物通过硅胶柱色谱法得到 0.35g 的 4-氯-6-(1,2-二甲基丙基氧基)嘧啶。

#### 4-氯-6-(1,2-二甲基丙基氧基)嘧啶



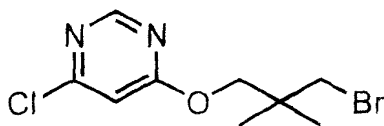
$^1\text{H-NMR}$ : 0.95 (d, 3H), 0.97 (d, 3H), 1.27 (d, 3H), 1.78-2.14 (m, 1H), 5.10-5.16 (m, 1H), 6.73 (s, 1H), 8.54 (s, 1H)。

#### 参考制备实施例 9

在 4ml 的四氢呋喃中悬浮 0.10g 的氢化钠 (60% 的油溶液)，0℃ 下向其中逐滴地加入 0.5ml 含有 0.34g 3-溴-2,2-二甲基-1-丙醇的溶液，继而搅拌 10 分钟。向其中逐滴地加入 0.5ml 溶解有 0.3g 4,6-二氯嘧啶的四氢呋喃，随后在相同的温度下搅拌 4 小时。反应混合物然后倒入到饱和氯化铵水溶液中，用叔丁基甲基醚萃取三次。合并后的有机层

用饱和氯化钠水溶液洗涤，经无水硫酸镁干燥，然后浓缩。残余物通过硅胶柱色谱法得到 0.56g 的 4-氯-6-(3-溴-2,2-二甲基丙基氧基)嘧啶。

4-氯-6-(3-溴-2,2-二甲基丙基氧基)嘧啶

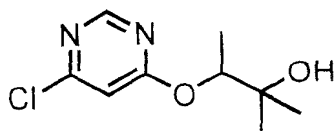


$^1\text{H-NMR}$ : 1.11 (s, 6H), 3.51 (s, 2H), 4.23 (s, 2H), 6.81 (s, 1H), 8.57 (s, 1H)。

参考制备实施例 10

在 8ml 的四氢呋喃中悬浮 0.41g 的氢化钠（60% 的油溶液），0℃ 下向其中逐滴地加入 0.6ml 含有 0.49g 2-甲基-丁烷-2,3-二醇的溶液，继而搅拌 10 分钟。向其中逐滴地加入 0.6ml 溶解有 0.69g 4,6-二氯嘧啶的四氢呋喃，随后在相同的温度下搅拌 4.5 小时。反应混合物然后倒入到饱和氯化铵水溶液中，用叔丁基甲基醚萃取三次。合并后的有机层用饱和氯化钠水溶液洗涤，经无水硫酸镁干燥，然后浓缩。残余物通过硅胶柱色谱法得到 0.74g 的 4-氯-6-(2-羟基-1,2-二甲基丙基氧基)嘧啶。

4-氯-6-(2-羟基-1,2-二甲基丙基氧基)嘧啶



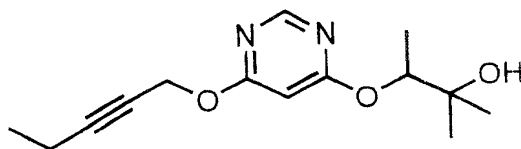
$^1\text{H-NMR}$ : 1.27 (s, 3H), 1.28 (s, 3H), 1.33 (d, 3H), 1.97 (s, 1H), 5.22 (q, 1H), 6.79 (s, 1H), 8.56 (s, 1H)。

参考制备实施例 11

在 3ml 的四氢呋喃中悬浮 0.17g 的氢化钠（60% 的油溶液），0℃ 下向其中逐滴地加入 0.4ml 含有 0.17g 2-戊炔-1-醇的溶液，继而搅拌 10 分钟。向其中逐滴地加入 0.4ml 溶解有 0.37g 3-(6-氯-4-嘧啶基氧基)-2-甲基-2-丁醇的四氢呋喃，随后在相同的温度下搅拌 1 小时，并在室温下搅拌 4 小时。反应混合物然后倒入到饱和氯化铵水溶液中，用叔丁基甲基醚萃取三次。合并后的有机层用饱和氯化钠水溶液洗涤，经无

水硫酸镁干燥，然后浓缩。残余物通过硅胶柱色谱法得到 0.33g 的 4-(2-戊炔基氧基)-6-(2-羟基-1,2-二甲基丙基氧基)嘧啶。

4-(2-戊炔基氧基)-6-(2-羟基-1,2-二甲基丙基氧基)嘧啶

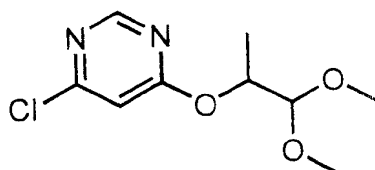


$^1\text{H-NMR}$ : 1.15 (t, 3H), 1.17 (s, 3H), 1.27 (s, 3H), 1.31 (d, 3H), 2.24 (qt, 2H), 4.97 (t, 2H), 5.11 (q, 1H), 6.12 (s, 1H), 8.42 (s, 1H)。

#### 参考制备实施例 12

在 5ml 的四氢呋喃中悬浮 0.13g 的氢化钠 (60% 的油溶液)，0℃ 下向其中逐滴地加入 5.4ml 的 0.5mol/l 的含有 1,1-二甲氧基-2-丙醇的四氢呋喃溶液，继而搅拌 10 分钟。向其中逐滴地加入 0.5ml 溶解有 0.4g 4,6-二氯嘧啶的四氢呋喃，随后在 0℃ 下搅拌 4 小时。反应混合物然后倒入到饱和氯化铵水溶液中，用叔丁基甲基醚萃取三次。合并后的有机层用饱和氯化钠水溶液洗涤，经无水硫酸镁干燥，然后浓缩。残余物通过硅胶柱色谱法得到 0.16g 的 4-氯-6-(2,2-二甲氧基-1-甲基乙氧基)嘧啶。

4-氯-6-(2,2-二甲氧基-1-甲基乙氧基)嘧啶



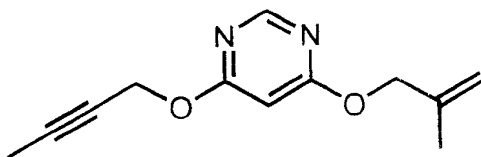
$^1\text{H-NMR}$ : 1.34 (d, 3H), 3.42 (s, 3H), 3.45 (s, 3H), 4.40 (d, 1H), 5.42 (dt, 1H), 6.78 (s, 1H), 8.56 (s, 1H)。

#### 参考制备实施例 13

在 4ml 的四氢呋喃中悬浮 0.11g 的氢化钠 (60% 的油溶液)，0℃ 下向其中逐滴地加入 0.5ml 含有 0.16g 2-甲基-2-丙烯醇的溶液，继而搅拌 10 分钟。向其中逐滴地加入 0.5ml 溶解有 0.4g 4-(2-丁炔基氧基)-6-

氯嘧啶的四氢呋喃溶液，随后在相同的温度下搅拌 2 小时。反应混合物然后倒入到饱和氯化铵水溶液中，用叔丁基甲基醚萃取三次。合并后的有机层用饱和氯化钠水溶液洗涤，经无水硫酸镁干燥，然后浓缩。残余物通过硅胶柱色谱法得到 0.15g 的 4-(2-丁炔基氧基)-6-(2-甲基烯丙基氧基)嘧啶。

#### 4-(2-丁炔基氧基)-6-(2-甲基烯丙基氧基)嘧啶

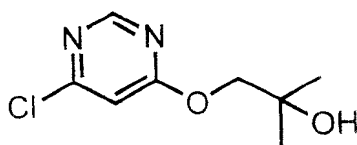


$^1\text{H-NMR}$ : 1.81 (s, 3H), 1.87 (t, 3H), 4.77 (s, 2H), 4.94-4.97 (m, 3H), 5.04 (s, 1H), 6.14 (s, 1H), 8.44 (s, 1H)。

#### 参考制备实施例 14

在 20ml 的四氢呋喃中溶解 1g 的 1-羟基-2-丙酮， $-78^\circ\text{C}$  下向其中逐滴地加入 26ml 的 1.14mol/l 的甲基锂溶液（乙醚溶液）。混合物在相同的温度下搅拌 1 小时。逐渐地升温至  $0^\circ\text{C}$  后，逐滴地加入 4ml 含有 2g 4,6-二氯嘧啶的四氢呋喃溶液，随后进一步搅拌 2 小时。反应混合物然后倒入到饱和氯化铵水溶液中，用乙酸乙酯萃取三次。合并后的有机层用饱和氯化钠水溶液洗涤，经无水硫酸镁干燥，然后浓缩。残余物通过硅胶柱色谱法得到 0.66g 的 4-氯-6-(2-羟基-2-甲基丙基氧基)嘧啶。

#### 4-氯-6-(2-羟基-2-甲基丙基氧基)嘧啶



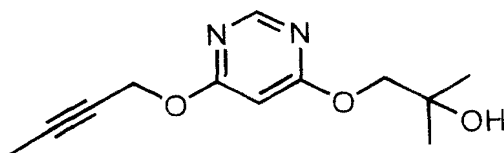
$^1\text{H-NMR}$ : 1.32 (s, 6H), 2.26 (bs, 1H), 4.28 (s, 2H), 6.85 (s, 1H), 8.57 (s, 1H)。

#### 参考制备实施例 15

在 6ml 的四氢呋喃中悬浮 0.29g 的氯化钠（60% 的油溶液），室温下向其中逐滴地加入 0.4ml 含有 0.25g 2-丁炔-1-醇的四氢呋喃溶液，继

而搅拌 10 分钟。0℃向其中逐滴地加入 0.4ml 含有 0.66g 1-(6-氯嘧啶-4-基氧基)-2-甲基-2-丙醇的四氢呋喃溶液，随后升至室温并搅拌 5 小时。反应混合物然后倒入到饱和氯化铵水溶液中，用乙酸乙酯萃取三次。合并后的有机层用饱和氯化钠水溶液洗涤，经无水硫酸镁干燥，然后浓缩。残余物通过硅胶柱色谱法得到 0.33g 的 4-(2-丁炔基氧基)-6-(2-羟基-2-甲基丙基氧基)嘧啶。

4-(2-丁炔基氧基)-6-(2-羟基-2-甲基丙基氧基)嘧啶

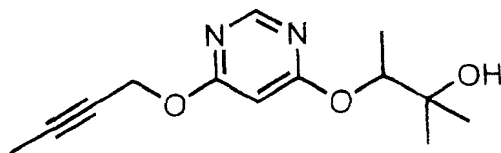


$^1\text{H-NMR}$ : 1.31 (s, 6H), 1.87 (t, 3H), 3.02 (bs, 1H), 4.22 (s, 2H), 4.96 (q, 2H), 6.16 (s, 1H), 8.43 (s, 1H)。

参考制备实施例 16

在 5ml 的四氢呋喃中悬浮 0.24g 的氢化钠（60%的油溶液），0℃下向其中逐滴地加入 0.4ml 含有 0.26g 2-甲基丁烷-2,3-二醇的四氢呋喃溶液，继而搅拌 10 分钟。向其中逐滴地加入 0.4ml 含有 0.38g 4,6-二氯嘧啶的四氢呋喃溶液，随后在 0℃下搅拌 4 小时。向其中逐滴地加入 0.4ml 含有 0.20g 2-丁炔-1-醇的溶液，再加入 0.12g 的氢化钠（60%的油溶液），随后室温下搅拌 3.5 小时。反应混合物然后倒入到饱和氯化铵水溶液中，用叔丁基甲基醚萃取三次。合并后的有机层用饱和氯化钠水溶液洗涤，经无水硫酸镁干燥，然后浓缩。残余物通过硅胶柱色谱法得到 0.41g 的 4-(2-丁炔基氧基)-6-(2-羟基-1,2-二甲基丙基氧基)嘧啶。

4-(2-丁炔基氧基)-6-(2-羟基-1,2-二甲基丙基氧基)嘧啶



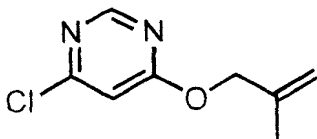
$^1\text{H-NMR}$ : 1.26 (s, 6H), 1.30 (d, 3H), 1.87 (t, 3H), 2.45 (bs, 1H), 4.95 (q, 2H), 5.11 (q, 1H), 6.11 (s, 1H), 8.42

(s, 1H)。

#### 参考制备实施例 17

在 10ml 的四氢呋喃中悬浮 0.322g 的氢化钠 (60% 的油溶液), 0℃ 下向其中逐滴地加入 0.5ml 含有 0.16g 2-甲基-2-丙烯醇的四氢呋喃溶液, 继而搅拌 10 分钟。向其中逐滴地加入 0.5ml 含有 1g 4,6-二氯嘧啶的四氢呋喃溶液, 随后在相同的温度下搅拌 2 小时。反应混合物然后倒入到饱和氯化铵水溶液中, 用叔丁基甲基醚萃取三次。合并后的有机层用饱和氯化钠水溶液洗涤, 经无水硫酸镁干燥, 然后浓缩。残余物通过硅胶柱色谱法得到 1.27g 的 4-氯-6-(2-甲基烯丙基氧基)嘧啶。

#### 4-氯-6-(2-甲基烯丙基氧基)嘧啶

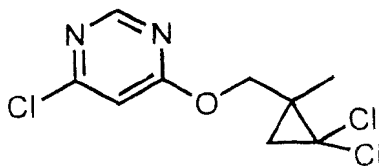


<sup>1</sup>H-NMR: 1.82 (s, 3H), 4.82 (s, 2H), 4.99 (s, 1H), 5.05 (s, 1H), 6.81 (s, 1H), 8.57 (s, 1H)。

#### 参考制备实施例 18

在 6.5ml 的氯仿中溶解 0.6g 的 4-氯-6-(2-甲基烯丙基氧基)嘧啶, 0℃ 下向其中加入 0.02g 的氯化苄基三乙基铵, 再在相同的温度下逐滴地加入 3.25ml 50% 的氢氧化钠溶液, 随后室温下搅拌 14 小时。反应混合物然后倒入到水中, 用叔丁基甲基醚萃取三次。合并后的有机层用饱和氯化钠水溶液洗涤, 经无水硫酸镁干燥, 然后浓缩。残余物通过硅胶柱色谱法得到 0.23g 的 4-氯-6-[(2,2-二氯-1-甲基环丙基)甲氧基]嘧啶。

#### 4-氯-6-[(2,2-二氯-1-甲基环丙基)甲氧基]嘧啶

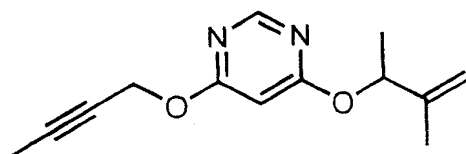


<sup>1</sup>H-NMR: 1.39 (d, 1H), 1.51 (s, 3H), 1.57 (d, 1H), 4.38 (d, 1H), 4.65 (d, 1H), 6.88 (s, 1H), 8.57 (s, 1H)。

### 参考制备实施例 19

在 3ml 的氯仿中溶解 0.42g 的 3-[6-(2-丁炔基氧基)嘧啶-4-基氧基]-2-甲基-2-丁醇, -13℃ 下向其中逐滴地加入 0.2g 的吡啶和 0.15ml 的亚硫酸氯, 继而搅拌 2 小时。反应混合物然后倒入到水中, 用氯仿萃取三次。合并后的有机层用饱和碳酸氢钠水溶液, 饱和氯化钠水溶液洗涤, 经无水硫酸镁干燥, 然后浓缩。残余物通过硅胶柱色谱法得到 0.23g 的 4-(2-丁炔基氧基)-6-(1,2-二甲基烯丙基氧基)嘧啶。

### 4-(2-丁炔基氧基)-6-(1,2-二甲基烯丙基氧基)嘧啶

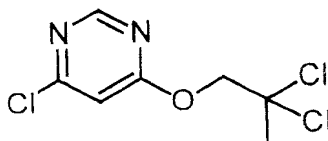


$^1\text{H-NMR}$ : 1.42 (d, 3H), 1.78 (s, 3H), 1.87 (t, 3H), 4.86 (s, 1H), 4.95 (q, 2H), 5.01 (s, 1H), 5.55 (q, 1H), 6.12 (s, 1H), 8.42 (s, 1H)。

### 参考制备实施例 20

首先, 0.23g 的 4,6-二氯嘧啶和 0.2g 的 2,2-二氯-1-丙醇溶解在 2ml 四氢呋喃中, 0℃ 下向其中加入 0.07g 的氢化钠 (60% 的油溶液), 继而在相同的温度下搅拌 2 小时。反应混合物然后倒入到饱和氯化铵水溶液中, 用叔丁基甲基醚萃取三次。合并后的有机层用饱和氯化钠水溶液洗涤, 经无水硫酸镁干燥, 然后浓缩。残余物通过硅胶柱色谱法得到 0.18g 的 4-氯-6-(2,2-二氯丙基氧基)嘧啶。

### 4-氯-6-(2,2-二氯丙基氧基)嘧啶

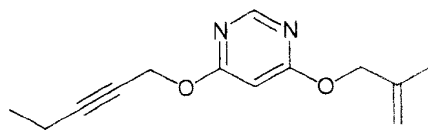


$^1\text{H-NMR}$ : 2.21 (s, 3H), 4.80 (s, 2H), 6.93 (s, 1H), 8.60 (s, 1H)。

### 参考制备实施例 21

在 10ml 的四氢呋喃中悬浮 0.19g 的氢化钠（60% 的油溶液），室温下向其中逐滴地加入 0.5ml 含有 0.57g 2-戊炔-1-醇的四氢呋喃溶液，继而搅拌 10 分钟。0℃ 下向其中逐滴地加入 0.4ml 含有 0.3g 4,6-二氯嘧啶的四氢呋喃溶液，随后搅拌 1 小时。在相同的温度下向其中逐滴地加入 0.5ml 含有 0.48g 2-甲基-2-丙烯-1-醇的四氢呋喃溶液，再加入 0.19g 的氢化钠（60% 的油溶液），随后搅拌 2 小时。反应混合物然后倒入到饱和氯化铵水溶液中，用叔丁基甲基醚萃取三次。合并后的有机层用饱和氯化钠水溶液洗涤，经无水硫酸镁干燥，然后浓缩。残余物通过硅胶柱色谱法得到 0.64g 的 4-(2-甲基-2-丙烯基氧基)-6-(2-戊炔基氧基)嘧啶。

4-(2-甲基-2-丙烯基氧基)-6-(2-戊炔基氧基)嘧啶

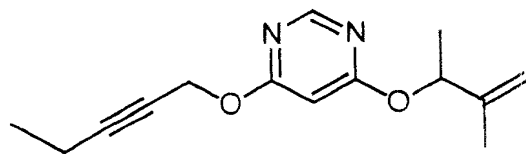


$^1\text{H-NMR}$ : 1.15 (t, 3H), 1.81 (s, 3H), 2.25 (qt, 2H), 4.77 (s, 2H), 4.96-4.98 (m, 3H), 5.04 (s, 1H), 6.15 (s, 1H), 8.44 (s, 1H)。

参考制备实施例 22

在 3ml 的氯仿中溶解 0.5g 的 4-(2-戊炔基氧基)-6-(2-羟基-1,2-二甲基丙基氧基)嘧啶，-13℃ 下向其中逐滴地加入 0.18g 的吡啶和 0.27g 的亚硫酸氯，继而搅拌 1.5 小时。反应混合物然后倒入到水中，用氯仿萃取三次。合并后的有机层用饱和碳酸氢钠水溶液，饱和氯化钠水溶液洗涤，经无水硫酸镁干燥，然后浓缩。残余物通过硅胶柱色谱法得到 0.3g 的 4-(2-戊炔基氧基)-6-(1,2-二甲基-2-丙烯基氧基)嘧啶。

4-(2-戊炔基氧基)-6-(1,2-二甲基-2-丙烯基氧基)嘧啶



$^1\text{H-NMR}$ : 1.15 (t, 3H), 1.43 (d, 3H), 1.78 (s, 3H), 2.24

(qt, 2H), 4.87 (s, 1H), 4.97 (t, 2H), 5.00 (s, 1H), 5.54 (q, 1H), 6.13 (s, 1H), 8.42 (s, 1H)。

下面将描述某些剂型实施例，其中的份代表重量份。本发明化合物用它们在表 1 和 2 所示的化合物号来表示。

#### 剂型实施例 1 乳油

9 份的每一种本发明化合物 (1)-(40) 溶解在 37.5 份二甲苯和 37.5 份二甲基甲酰胺中，向其中加入 10 份的聚氧乙烯苯乙烯基苯基醚和 6 份的十二烷基苯磺酸钙，然后充分的搅拌混合，得到每一种化合物的乳油。

#### 剂型实施例 2 可湿性粉剂

9 份的每一种本发明化合物 (1)-(40) 加入到含有 4 份十二烷基硫酸钠、2 份木质素磺酸钙、20 份合成的水合二氧化硅细粉、和 65 份硅藻土的混合物中，然后充分的搅拌混合，得到每一种化合物的可湿性粉剂。

#### 剂型实施例 3 颗粒剂

向 3 份的每一种本发明化合物 (1)-(40) 中加入 5 份合成的水合二氧化硅细粉、5 份十二烷基苯磺酸钠、30 份斑脱土、和 57 份粘土，然后充分的搅拌混合，向该混合物中加入适量的水，然后进一步搅拌，颗粒机造粒，风干，得到每一种化合物的颗粒剂。

#### 剂型实施例 4 粉剂

首先，4.5 份的每一种本发明化合物 (1)-(40)、1 份合成的水合二氧化硅细粉、1 份作为絮凝剂的 Doriresu B (Sankyo Co., Ltd.)、和 7 份粘土用研钵充分的混合，然后用搅拌机搅拌混合。向所得的混合物中加入 86.5 份的调配 (cut) 粘土，随后充分搅拌混合，得到每一种化合物的粉剂。

#### 剂型实施例 5

10 份的每一种本发明化合物 (1)-(40)、35 份的含有 50 份聚氧乙烯烷基醚硫酸铵盐的白炭墨、和 55 份的水通过湿磨法混合并研磨，得到每一种化合物的制剂。

下面的试验实施例将证明本发明化合物具有良好的杀虫活性。

#### 试验实施例 1

10 份的每一种本发明化合物 (1)-(6)、(8)-(23)、(30)、

(31)、和(34)-(40);含有50份聚氧乙烯烷基醚硫酸铵盐的白炭墨;和55份的水通过湿磨法混合并研磨,得到每一种化合物的制剂。每一种本发明化合物的制剂用水稀释,使活性成分浓度达到500ppm制备喷雾液。

聚乙烯杯中种植黄瓜种子,植株长至第一片真叶出现,在该植株上寄生大约20头棉蚜。第二天,以20ml/杯的比率向黄瓜植株上施用上述的喷雾液。施用后第6天,调查棉蚜的数量,根据下面的公式确定防治效果:

$$\text{防治效果}(\%) = \{1 - (\text{Cb} \times \text{Tai}) / (\text{Cai} \times \text{Tb})\} \times 100$$

其中公式中的变量具有下述意义:

Cb: 未处理区处理前的害虫数

Cai: 未处理区观察时的害虫数

Tb: 处理区处理前的害虫数

Tai: 处理区观察时的害虫数。

结果,所有的本发明化合物(1)-(6)、(8)-(23)、(30)、(31)、和(34)-(40)表现出了90%或更高的防治效果。

#### 试验实施例2

10份的每一种本发明化合物(2)、(4)、(6)、(7)、(8)、(11)、(12)、(14)、(16)、(17)、(19)-(24)、(26)、(28)、(29)、(34)、(36)-(38)、和(40);含有50份聚氧乙烯烷基醚硫酸铵盐的白炭墨;和55份的水通过湿磨法混合并研磨,得到每一种化合物的制剂。每一种本发明化合物的制剂用水稀释,使活性成分浓度达到500ppm制备喷雾液。

聚乙烯杯中种植黄瓜种子,植株长至第一片真叶出现,以20ml/杯的比率向黄瓜植株上施用上述的喷雾液。当喷到黄瓜植株上的化学溶液干燥后,剪下第一片真叶放在聚乙烯杯(直径110mm)中用水浸湿的滤纸(直径70mm)上。30头苜蓿花蓟马释放到第一片真叶上,用聚乙烯杯盖上。7天后,调查存活害虫的数量。

结果,用每一种本发明化合物(2)、(4)、(6)、(7)、(8)、(11)、(12)、(14)、(16)、(17)、(19)-(24)、(26)、(28)、(29)、(34)、(36)-(38)、和(40)处理的叶片上存活的害虫数为0。

### 试验实施例 3

10 份的每一种本发明化合物 (2) - (8)、(10) - (32) 和 (34) - (40); 含有 50 份聚氧乙烯烷基醚硫酸铵盐的白炭墨; 和 55 份的水通过湿磨法混合并研磨, 得到每一种化合物的制剂。每一种本发明化合物的制剂用水稀释, 使活性成分浓度达到 500ppm 制备喷雾液。

聚乙烯杯中种植甘蓝种子, 植株长至第一片真叶出现。保留第一片真叶, 割下其它的叶片。在第一片真叶上释放银叶粉虱的成虫, 使其产卵约 24 小时。上面产有约 80-100 个卵的甘蓝叶放在温室中培养。在第 8 天, 当大部分幼虫从所产的卵中孵化后, 以 20ml/杯的比率向甘蓝植株上施用上述的喷雾液。施用后第 7 天, 计算所存活的幼虫数。

结果, 用每一种本发明化合物 (2) - (8)、(10) - (32) 和 (34) - (40) 处理的甘蓝叶片上所存活的幼虫数不超过 10 头。

### 试验实施例 4

10 份的每一种本发明化合物 (1) - (23) 和 (25) - (40); 含有 50 份聚氧乙烯烷基醚硫酸铵盐的白炭墨; 和 55 份的水通过湿磨法混合并研磨, 得到每一种化合物的制剂。根据剂型实施例 5 获得的每一种本发明化合物的制剂稀释, 使活性成分浓度达到 500ppm 制备喷雾液。

50 克的模制 Bonsoru 2 (得自 Sumitomo Chemical Co., Ltd.) 放入聚乙烯杯中, 在聚乙烯杯中种植 10-15 粒稻种。然后水稻生长直至第二片营养叶出现, 然后割到相同的高度 5cm。以 20ml/杯的比率向所述水稻植株上施用上述的喷雾液。当喷到水稻植株上的化学溶液干燥后, 在水稻植株上释放 30 头稻褐飞虱的一龄幼虫, 然后在 25℃ 的温室中放置。释放稻褐飞虱幼虫后的第 6 天, 调查在水稻植株上寄生的稻褐飞虱的数量。

结果, 在使用每一种本发明化合物 (1) - (23) 和 (25) - (40) 的处理中, 处理后第 6 天寄生的稻褐飞虱的数量不超过 3 头。

### 工业实用性

本发明化合物具有良好的杀虫活性, 因此它们可用作杀虫组合物的活性成分。