

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



# [12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200910133152.8

[51] Int. Cl.

C07C 57/58 (2006.01)

C07C 57/62 (2006.01)

C07C 69/65 (2006.01)

[43] 公开日 2009年11月18日

[11] 公开号 CN 101580465A

[22] 申请日 1997.3.21

[21] 申请号 200910133152.8

分案原申请号 97193592.0

[30] 优先权

[32] 1996.4.2 [33] DE [31] 19613171.5

[32] 1996.11.29 [33] DE [31] 19649665.9

[71] 申请人 拜尔公司

地址 德国莱沃库森

[72] 发明人 V·利布 H·哈格曼 A·维迪格

M·鲁特尔 R·菲舍

T·布雷施奈德尔 C·埃尔德伦

U·瓦兴多尔夫-纽曼 A·格拉夫

U·施奈德尔

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 林森

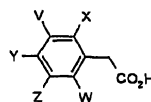
权利要求书4页 说明书116页

[54] 发明名称

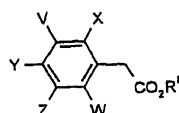
取代的苯基酮烯醇杀虫剂及除草剂

[57] 摘要

本发明涉及新颖的式(XXIII)化合物,其中V、W、X、Y和Z具有说明书中给出的含意;本发明还涉及式(XXIV)化合物,其中V、W、X、Y和Z具有说明书中给出的含意,R<sup>8</sup>代表烷基。

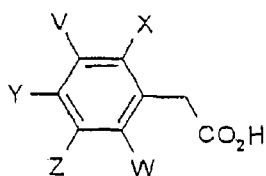


(XXIII)



(XXIV)

## 1. 式 (XXIII) 化合物



(XXIII)

其中

V 代表氢、卤素、烷基或烷氧基,

W 代表氰基、硝基、卤素、烷基、链烯基、炔基、烷氧基、卤代烷基、卤代烷氧基, 均可任选取代的苯基、苯氧基、苯硫基、苯基烷氧基或苯基烷硫基,

X 代表氢、卤素、烷基、链烯基、炔基、烷氧基、卤代烷基、卤代烷氧基、氰基、硝基或均可任选取代的苯基、苯氧基、苯硫基、苯基烷氧基或苯基烷硫基,

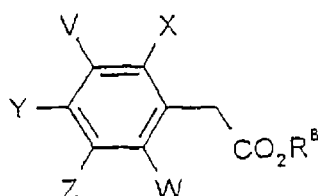
Y 代表氢、卤素、烷基、烷氧基、卤代烷基、卤代烷氧基、氰基或硝基,

Z 代表卤素、烷基、烷氧基、卤代烷基、卤代烷氧基、羟基、氰基、硝基或均可任选取代的苯氧基、苯硫基、5-或6-元杂芳基氧基、5-或6-元杂芳硫基、苯基烷氧基或苯基烷硫基, 或,

Y 和 Z 同与之连接的碳原子一起代表任选取代的环, 该环任选插入一或多个杂原子, V、X 和 W 具有上述含意之一, 或

W 和 Z 同与之连接的碳原子一起代表任选取代的环, 该环任选插入一或多个杂原子, V、X 和 Y 具有上述含意之一。

## 2. 式 (XXIV) 化合物



(XXIV)

其中

V、W、X、Y和Z各如权利要求1中所定义，且  
R<sup>8</sup>代表烷基。

3. 权利要求1或2的化合物，其中

V 代表氢、卤素、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-烷基或C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-烷氧基，

W 代表氰基、硝基、卤素、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-烷基、C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-链烯基、C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-炔基、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-烷氧基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-卤代烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-卤代烷氧基，或均可任选由卤素-、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-烷基-、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-烷氧基-、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-卤代烷基-、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-卤代烷氧基-、硝基-或氰基-取代的苯基、苯氧基、苯硫基、苯基-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷氧基或苯基-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷硫基，

X 代表氢、卤素、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-烷基、C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-链烯基、C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-炔基、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-烷氧基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-卤代烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-卤代烷氧基、氰基、硝基，或均可任选由卤素-、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-烷基-、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-烷氧基-、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-卤代烷基-、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-卤代烷氧基-、硝基-或氰基-取代的苯基、苯氧基、苯硫基、苯基-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷氧基或苯基-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷硫基，

Y 代表氢、卤素、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-烷氧基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-卤代烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-卤代烷氧基、氰基或硝基，

Z 代表卤素、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-烷氧基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-卤代烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-卤代烷氧基、羟基、氰基、硝基，或均可任选由卤素-、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷基-、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷氧基-、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-卤代烷基-、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-卤代烷氧基-、硝基-或氰基-取代的苯氧基、苯硫基、噻唑基氧基、吡啶基氧基、嘧啶基氧基、吡唑基氧基、苯基-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷氧基或苯基-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷硫基，  
或，

Y和Z一起代表均可任选由卤素-、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-烷基-、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-烷氧基-或C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-卤代烷基-取代的C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>-烷二基或C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>-烯二基，其中一至三个成员可以相互独立地任选由氧、硫、氮或羰基置换，或

W和Z一起代表均可任选由卤素-、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-烷基-、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-烷氧基-或C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-卤代烷基-取代的C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>-烷二基或C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>-烯二基，其中一至三个成员可以相互独立地任选由氧、硫、氮或羰基置换。

4. 权利要求1或2的化合物，其中

V 代表氢、氟、氯、溴、 $C_1-C_4$ -烷基或 $C_1-C_4$ -烷氧基，

W 代表氰基、硝基、氟、氯、溴、 $C_1-C_4$ -烷基、 $C_1-C_4$ -烷氧基、 $C_1-C_2$ -卤代烷基、 $C_1-C_2$ -卤代烷氧基，或均可任选由氟-、氯-、溴-、 $C_1-C_4$ -烷基、 $C_1-C_4$ -烷氧基-、 $C_1-C_2$ -卤代烷基-、 $C_1-C_2$ -卤代烷氧基-、硝基-或氰基-取代的苯基、苯氧基、苄基或苄氧基，

X 代表氢、氟、氯、溴、 $C_1-C_4$ -烷基、 $C_1-C_4$ -烷氧基、 $C_1-C_2$ -卤代烷基、 $C_1-C_2$ -卤代烷氧基、氰基、硝基，或均可任选由氟-、氯-、溴-、 $C_1-C_4$ -烷基、 $C_1-C_4$ -烷氧基-、 $C_1-C_2$ -卤代烷基-、 $C_1-C_2$ -卤代烷氧基-、硝基-或氰基-取代的苯基、苯氧基、苄基或苄氧基，

Y 代表氢、氟、氯、溴、 $C_1-C_4$ -烷基、 $C_1-C_4$ -烷氧基、 $C_1-C_2$ -卤代烷基、 $C_1-C_2$ -卤代烷氧基、氰基或硝基，

Z 代表氟、氯、溴、 $C_1-C_4$ -烷基、 $C_1-C_4$ -烷氧基、 $C_1-C_2$ -卤代烷基、 $C_1-C_2$ -卤代烷氧基、羟基、氰基、硝基或均可任选由氟-、氯-、溴-、 $C_1-C_4$ -烷基、 $C_1-C_4$ -烷氧基-、 $C_1-C_2$ -卤代烷基-、 $C_1-C_2$ -卤代烷氧基-、硝基-或氰基-取代的苯氧基或苄氧基，或，

Y 和 Z 一起代表均可任选由氟-、氯-、溴-、 $C_1-C_4$ -烷基-、 $C_1-C_4$ -烷氧基-或 $C_1-C_2$ -卤代烷基-取代的 $C_3-C_4$ -烷二基或 $C_3-C_4$ -烯二基，其中一或二个不直接相邻的成员可以相互独立地任选由氧、硫或氮置换，或

W 和 Z 一起代表均可任选由氟-、氯-、溴-、 $C_1-C_4$ -烷基-、 $C_1-C_4$ -烷氧基-或 $C_1-C_2$ -卤代烷基-取代的 $C_3-C_4$ -烷二基或 $C_3-C_4$ -烯二基，其中一或二个不直接相邻的成员可以相互独立地任选由氧、硫或氮置换。

5. 权利要求 1 或 2 的化合物，其中

V 代表氢、氟、氯、溴、甲基、乙基、丙基、异丙基、叔丁基、甲氧基、乙氧基、丙氧基或异丙氧基，

W 代表氰基、硝基、氟、氯、溴、甲基、乙基、丙基、丁基、异丙基、异丁基、叔丁基、甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、三氟甲基、二氟甲氧基、三氟甲氧基、苯基或苄氧基，

X 代表氢、氟、氯、溴、甲基、乙基、丙基、丁基、异丁基、异丙基、叔丁基、甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、三氟甲基、三氟甲氧基、二氟甲氧基、氰基、硝基、苯基或苄氧基，

Y 代表氢、氟、氯、溴、甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、三氟甲基、三氟甲氧基、二氟甲氧基、氰基或硝基，

Z 代表氟、氯、溴、甲基、乙基、丙基、丁基、异丁基、异丙基、叔丁基、甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、三氟甲基、三氟甲氧基、二氟甲氧基、氰基或硝基，

Y 和 Z 一起代表任选由氟-、氯-、甲基-、乙基-、丙基-、异丙基-、甲氧基-、乙氧基-、丙氧基-、异丙氧基-或三氟甲基-取代的 C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-烷二基，其中二个不直接相邻的成员任选由氧置换，或

W 和 Z 一起代表任选由氟-、氯-、甲基-、乙基-、丙基-、异丙基-、甲氧基-、乙氧基-、丙氧基-、异丙氧基-或三氟甲基-取代的 C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-烷二基，其中二个不直接相邻的成员任选由氧置换。

6. 权利要求 2 的化合物，其中 R<sup>8</sup> 代表 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-烷基。

## 取代的苯基酮烯醇杀虫剂及除草剂

本申请是申请日为1997年3月21日、申请号为97193592.0和具有同样发明名称的发明专利申请的分案申请。

## 技术领域

本发明涉及新的苯基取代的环状酮烯醇、其多种制备方法和中间体以及其作为杀虫剂和除草剂的应用。

## 背景技术

业已公开某些取代苯基的环状酮烯醇是活性的杀虫剂、杀螨剂和/或除草剂。

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

EP-A-0 262 399和GB-A-2 266 888公开了类似结构的化合物(3-芳基-吡咯烷-2,4-二酮),然而,这些专利未公开它们有除草、杀虫或杀螨作用。已经公开了未取代的二环3-芳基-吡咯烷-2,4-二酮衍生物(EP-A-355 599和EP-A-415 211)和取代的单环3-芳基-吡咯烷-2,4-二酮衍生物(EP-A-377 893和EP-A-442 077)具有除草、杀虫或杀螨作用。

也已公开多环3-芳基吡咯烷-2,4-二酮衍生物(EP-A-442 073)和1H-芳基吡咯烷二酮衍生物(EP-A-456 063、EP-A-521 334、EP-A-596 298、EP-A-613 884、EP-A-613 885、DE 44 40 594、WO 94/01 997、WO 95/01358、WO 95/20 572、EP-A-668 267和WO 95/26 954)。

业已公开某些取代的 $\Delta^3$ -二氢咪喃-2-酮衍生物具有除草性能(参见DE-A-4 014 420)。用作起始原料的季酮酸衍生物(如3-(2-甲基-苯基)-4-羟基-5-(4-氟苯基)- $\Delta^3$ -二氢咪喃-2-酮)的合成也公开于DE-A-4 014 420中。相似结构化合物可以从Campbell等人于(J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1985, (8) 1567-76)中的文章中得知,但该文中未提到任何杀虫和/或杀螨作用。此外,具有除草、杀螨和杀虫性能的3-芳基- $\Delta^3$ -二氢咪喃酮衍生物还公开于EP-528 156和EP 647 637中,3-芳基- $\Delta^3$ -二氢噻吩酮衍生物是已知的(WO 95/26 345)。

业已描述了苯环未被取代的某些苯基咪喃酮衍生物(参见A.M.

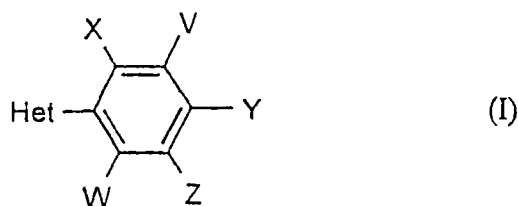
Chirazi, T. Kappe 和 E. Ziegler, Arch. Pharm. 309, 558 (1976) 和 K.H. Boltze 和 K. Heidenbluth, Chem. Ber. 91, 2849), 但未提到这些化合物作为农药的可能应用。苯环被取代的且具有除草、杀螨和杀虫性能的苯基吡喃酮衍生物描述于 EP-588 137 中。

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

然而, 这些化合物的杀螨和杀虫活性和/或作用谱, 和/或植物特别是作物对这些化合物的耐受性, 并不总是令人满意的。

#### 发明内容

现已发现新的式 (I) 化合物



其中

V 代表氢、卤素、烷基或烷氧基,

W 代表氰基、硝基、卤素、烷基、链烯基、炔基、烷氧基、卤代烷基、卤代烷氧基, 均可任选取代的苯基、苯氧基、苯硫基、苯基烷氧基或苯基烷硫基,

X 代表氢、卤素、烷基、链烯基、炔基、烷氧基、卤代烷基、卤代烷氧基、氰基、硝基或均可任选取代的苯基、苯氧基、苯硫基、苯基烷氧基或苯基烷硫基,

Y 代表氢、卤素、烷基、烷氧基、卤代烷基、卤代烷氧基、氰基或硝基,

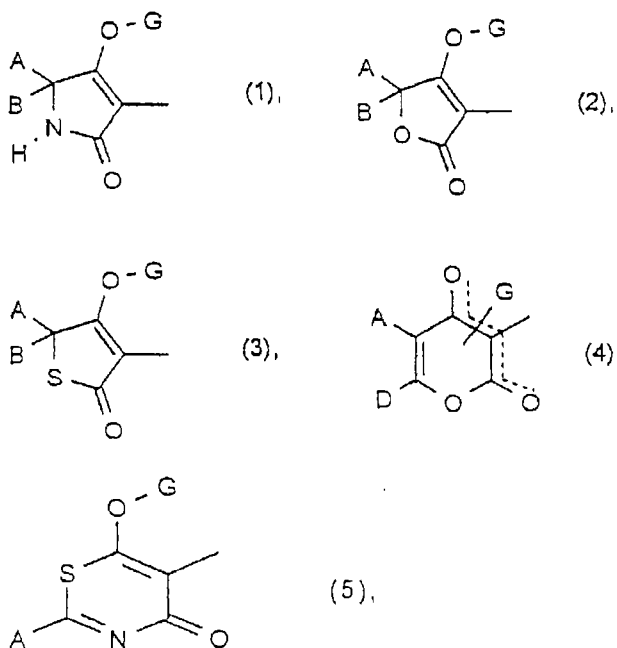
Z 代表卤素、烷基、烷氧基、卤代烷基、卤代烷氧基、羟基、氰基、硝基或均可任选取代的苯氧基、苯硫基、5-或6-元杂芳基氧基、5-或6-元杂芳硫基、苯基烷氧基或苯基烷硫基, 或,

Y 和 Z 同与之连接的碳原子一起代表任选取代的环, 该环任选插入

一或多个杂原子, V、X和W具有上述含意之一, 或

W和Z同与之连接的碳原子一起代表任选取代的环, 该环任选插入一或多个杂原子, V、X和Y具有上述含意之一,

Het 代表下列基团之一



其中

A 代表氢, 均可任选由卤素取代的烷基、链烯基、烷氧基烷基、多烷氧基烷基或烷硫基烷基, 均可是饱和或不饱和的和任选取代的环烷基或杂环基, 或均可任选由卤素-、烷基-、卤代烷基-、烷氧基-、卤代烷氧基-、氰基-或硝基-取代的芳基、芳烷基或杂芳基,

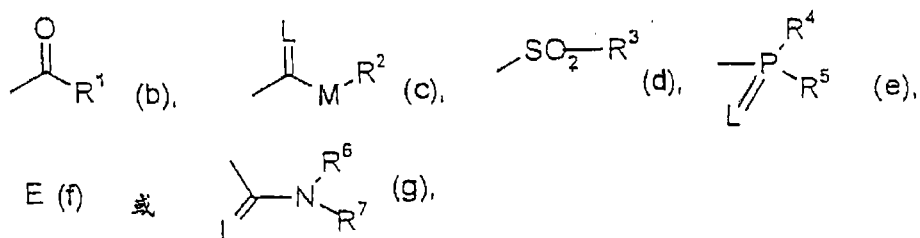
B 代表氢、烷基或烷氧基烷基, 或

A和B同与之连接的碳原子一起代表饱和或不饱和的、任选取代的碳环或杂环,

D 代表氢或选自下列的任选取代的基团: 烷基、链烯基、炔基、烷氧基烷基、多烷氧基烷基、烷硫基烷基、饱和或不饱和环烷基、饱和或不饱和的杂环基、芳烷基、芳基、杂芳基烷基或杂芳基, 或

A和D同与之连接的碳原子一起代表均可任选取代的碳环或杂环,

G, 代表氢(a), 或下列基团之一,



其中

E 代表金属离子等价物或铵离子，

L 代表氧或硫，

M 代表氧或硫，

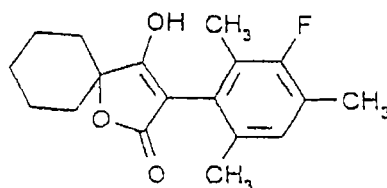
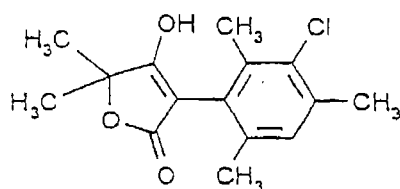
R<sup>1</sup> 代表均可任选由卤素取代的烷基、链烯基、烷氧基烷基、烷硫基烷基或多烷氧基烷基，或均可任选由卤素-、烷基-或烷氧基-取代的环烷基或杂环基，或均可任选取代的苯基、苄基、杂芳基、苯氧基烷基或杂芳氧基烷基，

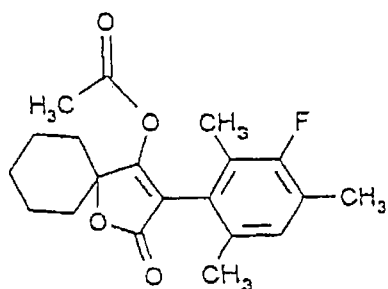
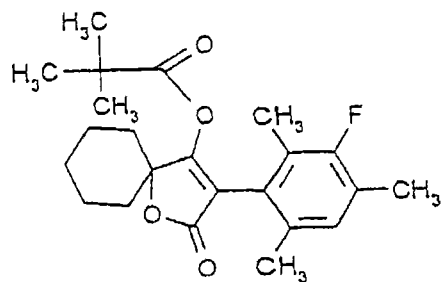
R<sup>2</sup> 代表均可任选由卤素取代的烷基、链烯基、烷氧基烷基或多烷氧基烷基，或均可任选取代的环烷基、苯基或苄基，

R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup> 和 R<sup>5</sup> 各自独立地代表均可任选由卤素取代的烷基、烷氧基、烷氨基、二烷氨基、烷硫基、链烯基硫基或环烷基硫基，或均可任选取代的苯基、苄基、苯氧基或苯硫基，

R<sup>6</sup> 和 R<sup>7</sup> 各自独立地代表氢、均可任选由卤素取代的烷基、环烷基、链烯基、烷氧基或烷氧基烷基，或均可任选取代的苯基或苄基，或同与之连接的氮原子一起代表任选含有氧或硫的任选取代的环，

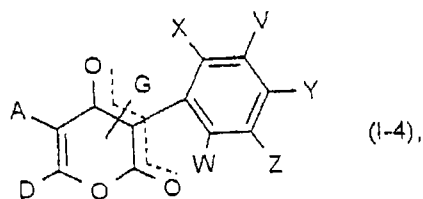
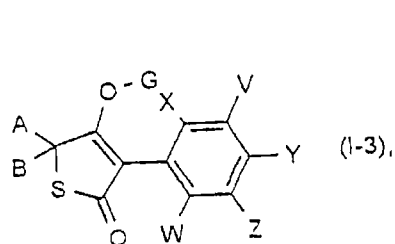
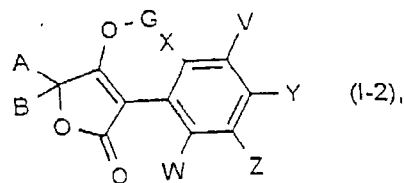
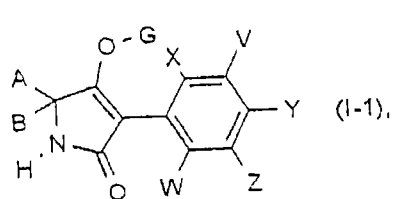
排除下列化合物

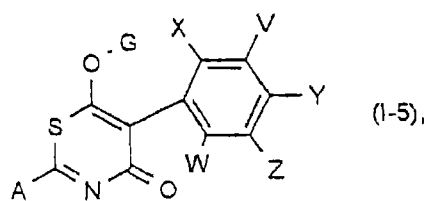




根据取代基的性质，式(I)化合物也可以存在几何和/或光学异构体或不同组成的异构体混合物，如果需要它们可以用常规的方式分离。纯的异构体和异构体混合物、其制备和应用、以及包含它们的组合物均是本发明主题的一部分。然而，为了简明起见，下文中将总提到的是式(I)化合物，即使如此，这种提法应理解包括纯化合物和，如果需要的话，含有各种比例的异构体化合物的混合物。

考虑到 Het 基团的含意(1)至(5)，产生下列主结构(I-1)至(I-5)：



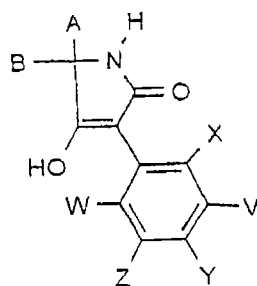


其中

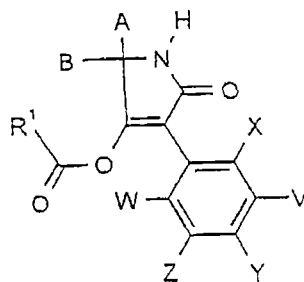
A、B、D、G、V、W、X、Y 和 Z 各如上所定义。

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

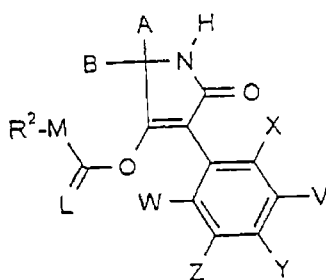
(I-1-a):



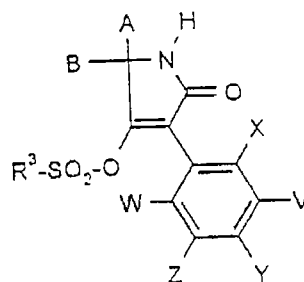
(I-1-b):



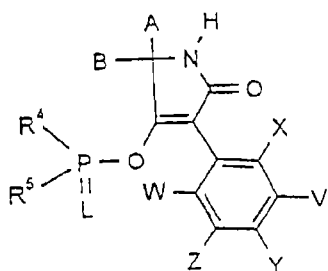
(I-1-c):



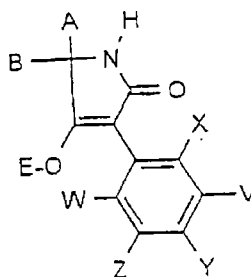
(I-1-d):



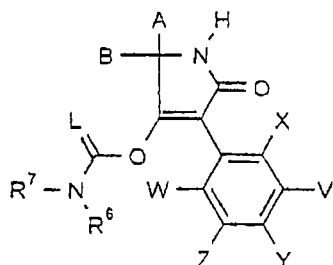
(I-1-e):



(I-1-f):



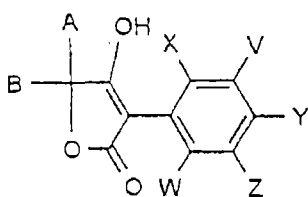
(I-1-g):



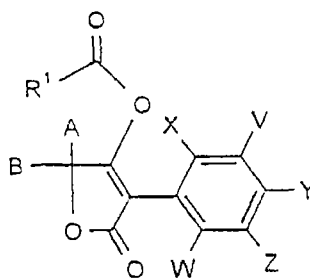
其中 A、B、E、L、M、V、W、X、Y、Z、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup> 和 R<sup>7</sup> 各如上所定义。

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

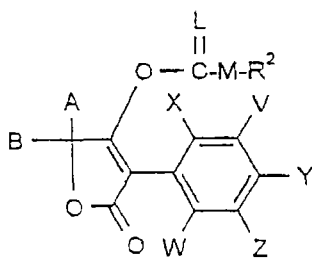
(I-2-a):



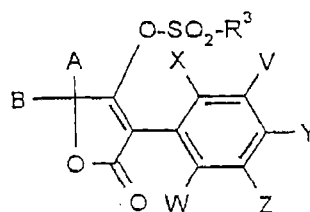
(I-2-b):



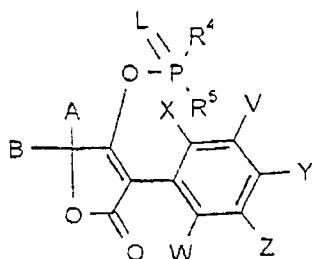
(I-2-c):



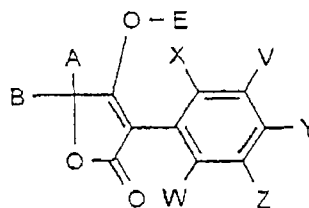
(I-2-d):



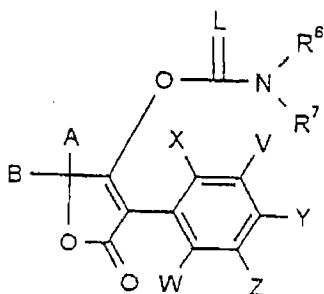
(I-2-e):



(I-2-f):



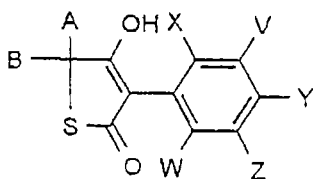
(I-2-g):



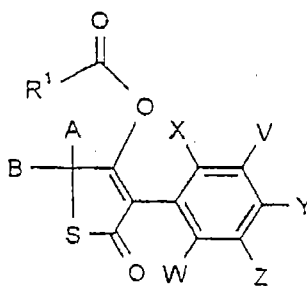
其中 A、B、E、L、M、V、W、X、Y、Z、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup> 和 R<sup>7</sup> 各如上所定义。

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

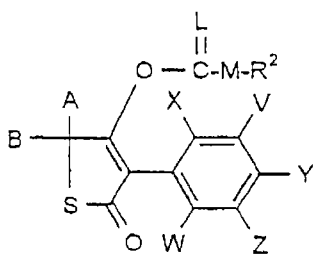
(I-3-a):



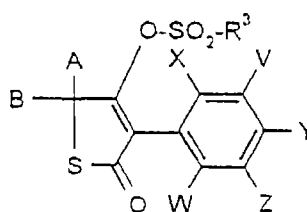
(I-3-b):



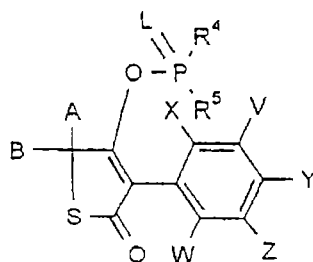
(I-3-c):



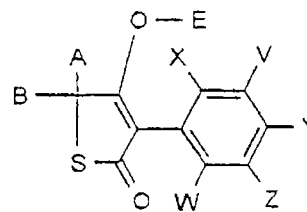
(I-3-d):



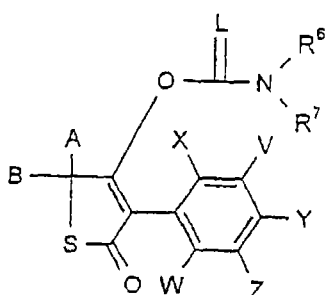
(I-3-e):



(I-3-f):

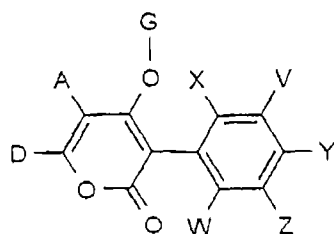
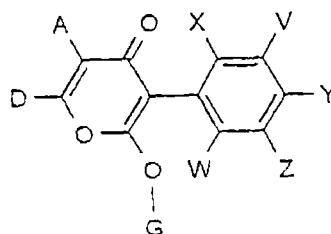


(I-3-g):



其中 A、B、E、L、M、V、W、X、Y、Z、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup> 和 R<sup>7</sup> 各如上所定义。

根据取代基 G 的位置，式 (I-4) 可以存在两个异构体形式 (I-4)<sub>a</sub> 和 (I-4)<sub>b</sub>

(I-4)<sub>a</sub>(I-4)<sub>b</sub>

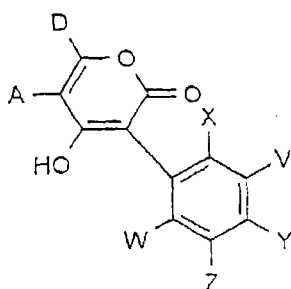
它由式 (I-4) 中的虚线指明。

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

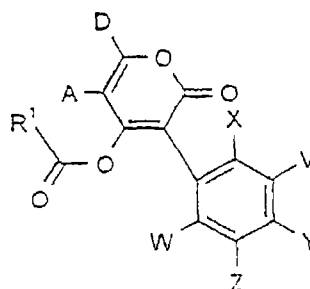
为了简明起见，下文中在每一种情况下只示出其可能的异构体之一。这样做并不排除化合物可以任选以异构体混合物的形式存在或可以以其它对映异构体形式存在。

包括基团 G 的各种含意 (a)、(b)、(c)、(d)、(e)、(f) 和 (g)，如果 Het 代表基团 (4)，则产生下列主结构 (I-4-a) 至 (I-4-g)

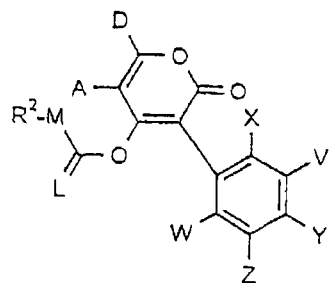
(I-4-a):



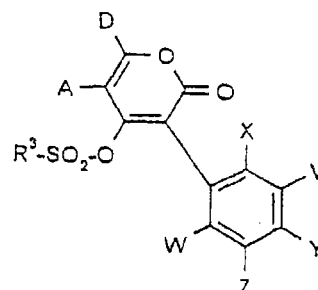
(I-4-b):



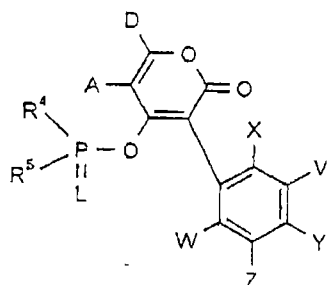
(I-4-c):



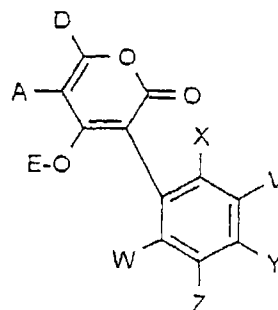
(I-4-d):



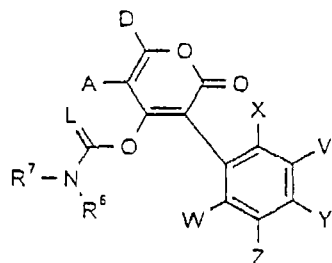
(I-4-e):



(I-4-f):



(I-4-g):

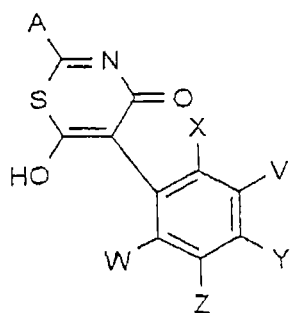


其中

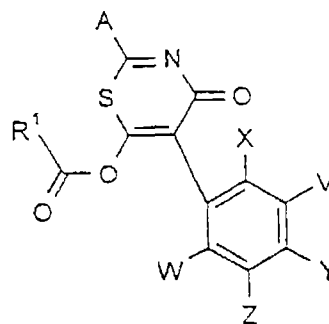
A、D、E、L、M、V、W、X、Y、Z、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>和R<sup>7</sup>各如上所定义。

包括基团G的各种含意(a)、(b)、(c)、(d)、(e)、(f)和(g)，如果Het代表基团(5)，则产生下列主结构(I-5-a)至(I-5-g)

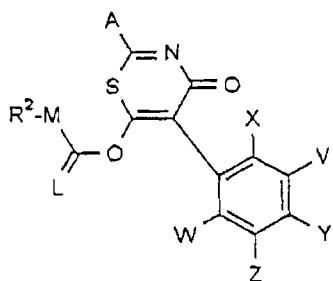
(I-5-a):



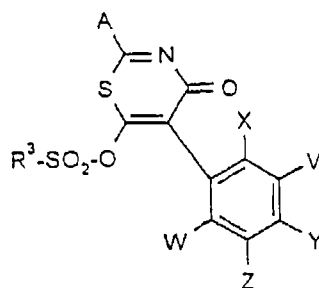
(I-5-b):



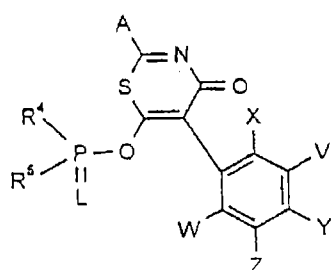
(I-5-c):



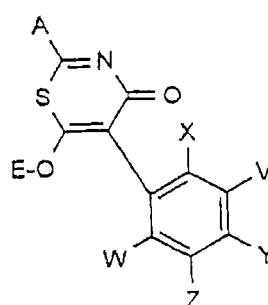
(I-5-d):



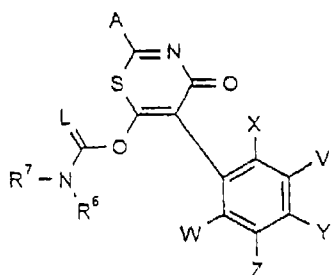
(I-5-e):



(I-5-f):



(I-5-g):

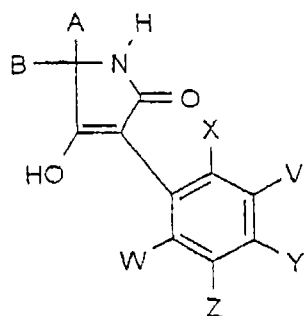


其中

A、E、L、M、V、W、X、Y、Z、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>和R<sup>7</sup>各如上所定义。

此外，业已发现，式(I)的新化合物通过下述方法之一获得：

(A) 式(I-1-a)化合物如下获得

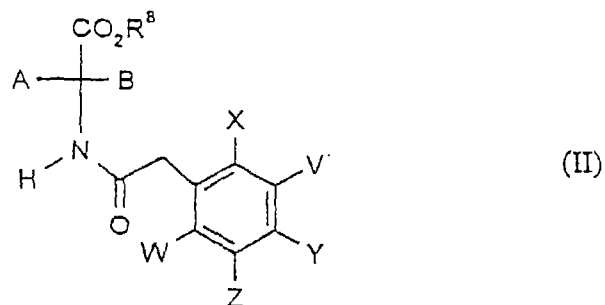


(I-1-a)

其中

A、B、V、W、X、Y和Z各如上所定义，

在稀释剂存在下和在碱存在下，使式(II)化合物进行分子内缩合反应



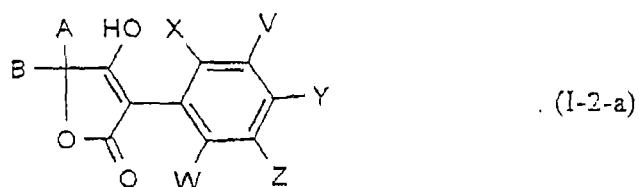
其中

A、B、V、W、X、Y和Z各如上所定义，

且

$R^8$  代表烷基(优选  $C_1-C_6$ -烷基)。

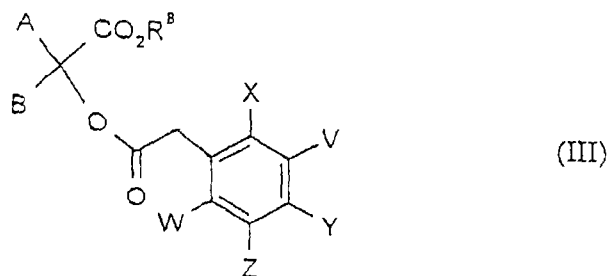
(B) 业以发现如下获得式(I-2-a)化合物



其中

A、B、V、W、X、Y和Z各如上所定义，

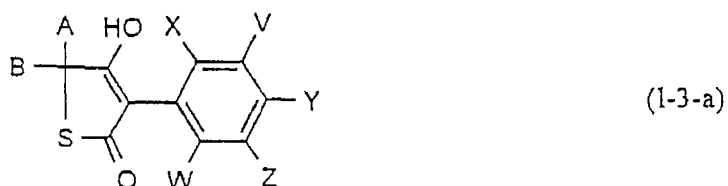
在稀释剂存在下和在碱存在下，使式(III)的化合物进行分子内缩合反应



其中

A、B、V、W、X、Y、Z 和  $R^8$  各如上所定义。

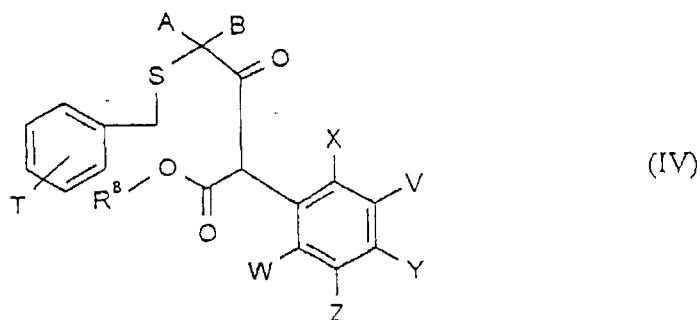
(C) 业以发现，如下获得式 (I-3-a) 化合物



其中

A、B、V、W、X、Y 和 Z 各如上所定义，

如果适宜在稀释剂存在下和在酸存在下，使式 (IV) 化合物进行分子内成环反应

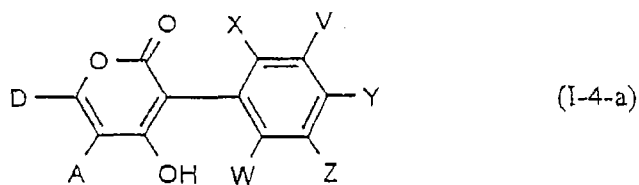


其中

A、B、V、W、X、Y、Z 和  $R^8$  各如上所定义，且

T 代表氢、卤素、烷基 (优选  $C_1-C_6$ -烷基) 或烷氧基 (优选  $C_1-C_8$ -烷氧基)。

(D) 业以发现，如下获得 (I-4-a) 化合物



其中

A、D、V、W、X、Y 和 Z 各如上所定义

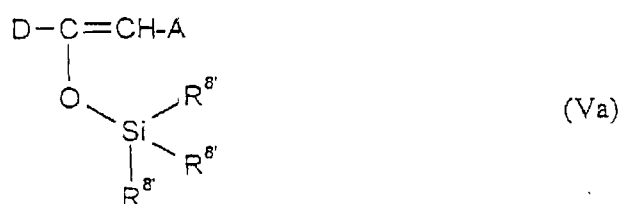
如果适宜在稀释剂存在下且如果适宜在酸受体存在下，

使式(V)化合物或其式(Va)甲硅烷基烯醇醚与式(VI)的化合物反应,



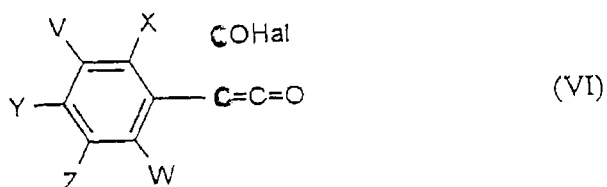
其中

A和D各如上所定义,



A和D各如上所定义,

$\text{R}^{8'}$  代表烷基(优选甲基)

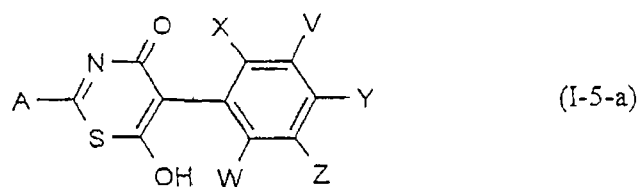


其中

V、W、X、Y和Z各如上所定义,且

Hal代表卤素(优选氯或溴)。

(E)业以发现,如下获得式(I-5-a)化合物



其中

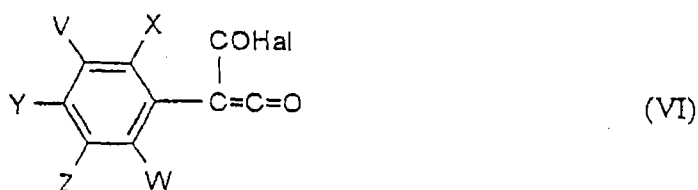
A、V、W、X、Y和Z各如上所定义,

如果适宜在稀释剂存在下且如果适宜在酸受体存在下,使式(VII)化合物与式(VI)化合物反应,



其中

A 各如上所定义,



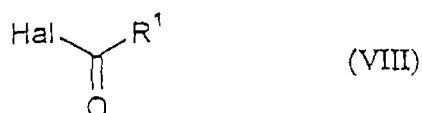
其中

Hal、V、W、X、Y 和 Z 各如上所定义。

此外, 业已发现,

(F) 上面所示的式 (I-1-b) 至 (I-5-b) 化合物, 其中 A、B、D、R<sup>1</sup>、V、W、X、Y 和 Z 各如上所定义, 如下获得: 使上面所示的 (I-1-a) 至 (I-5-a) 化合物, 其中 A、B、D、V、W、X、Y 和 Z 各如上所定义,

α) 与式 (VIII) 的酰基卤反应



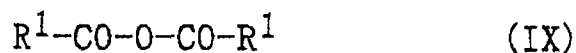
其中

R<sup>1</sup> 如上所定义且

Hal 代表卤素 (特别是氯或溴),

或

β) 如果适宜在稀释剂存在下, 且如果适宜在酸结合剂存在下, 与式 (IX) 的羧酸酐反应



其中

R<sup>1</sup> 如上所定义;

(G) 示于上面的式 (I-1-c) 至 (I-5-c) 化合物, 其中 A、B、D、R<sup>2</sup>、V、W、M、X、Y 和 Z 各如上所定义, 且 L 代表氧, 如下获得:

使示于上面的式 (I-1-a) 至 (I-5-a) 化合物, 其中 A、B、D、V、W、

X、Y和Z各如上所定义，在每一种情形下，  
如果适宜在稀释剂存在下且如果适宜在酸结合试剂存在下，  
与式(X)的氯甲酸酯或氯甲酸硫酯反应



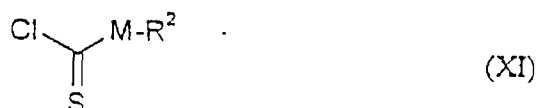
其中

$R^2$ 和M各如上所定义；

(H) 示于上面的式(I-1-c)至(I-5-c)化合物，其中A、B、D、 $R^2$ 、  
V、W、M、X、Y和Z各如上所定义，且L代表硫，如下获得：

使示于上面的式(I-1-a)至(I-5-a)化合物，其中A、B、D、V、W、  
X、Y和Z各如上所定义，在每一种情形下，

$\alpha$ ) 如果适宜在稀释剂存在下，且如果适宜在酸结合试剂存在下，  
与式(XI)的氯单硫代甲酸酯或氯二硫代甲酸酯反应



其中

M和 $R^2$ 各如上所定义，

或

$\beta$ ) 如果适宜在稀释剂存在下且如果适宜在碱存在下，  
与二硫化碳随后与式(XII)的化合物反应



$R^2$ 如上所定义，且

Hal代表氯、溴或碘，

(I) 示于上面的式(I-1-d)至(I-5-d)化合物，其中A、B、D、 $R^3$ 、  
V、W、X、Y和Z各如上所定义，如下获得：

使示于上面的式(I-1-a)至(I-5-a)化合物，其中A、B、D、V、W、  
X、Y和Z各如上所定义，在每一种情形下，

如果适宜在稀释剂存在下且如果适宜在酸结合试剂存在下，  
与式(XIII)磺酰氯反应

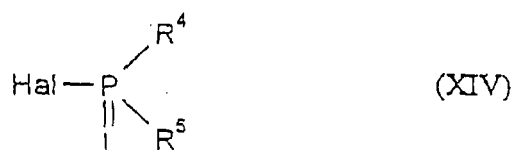


其中

$R^3$ 如上所定义，

(J) 示于上面的式(I-1-e)至(I-5-e)化合物, 其中 A、B、D、L、 $R^4$ 、 $R^5$ 、V、W、X、Y 和 Z 各如上所定义, 如下获得:

使示于上面的式(I-1-a)至(I-4-a)化合物, 其中 A、B、D、V、W、X、Y 和 Z 各如上所定义, 在每一种情形下,  
如果适宜在稀释剂存在下且如果适宜在酸结合试剂存在下,  
与式(XIV)磷化合物反应



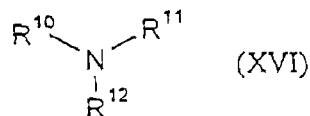
其中

L、 $R^4$  和  $R^5$  各如上所定义, 且

Hal 代表卤素(特别是氯或溴),

(K) 示于上面的式(I-1-f)至(I-5-f)化合物, 其中 A、B、D、E、V、W、X、Y 和 Z 各如上所定义, 如下获得:

使示于上面的式(I-1-a)至(I-5-a)化合物, 其中 A、B、D、V、W、X、Y 和 Z 各如上所定义, 在每一种情形下,  
如果适宜在稀释剂存在下,  
与式(XV)或式(XVI)的金属化合物或胺反应



其中

Me 代表单或二价金属(优选碱金属或碱土金属如锂、钠、钾、镁或钙),

t 代表数字 1 或 2, 和

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

(L) 示于上面的式(I-1-g)至(I-5-g)化合物, 其中 A、B、D、L、 $R^6$ 、 $R^7$ 、V、W、X、Y 和 Z 各如上所定义, 如下获得:

使示于上面的式(I-1-a)至(I-5-a)化合物, 其中 A、B、D、V、W、X、Y 和 Z 各如上所定义,

在每一种情形下

α) 如果适宜在稀释剂存在下, 且如果适宜在催化剂存在下, 与式(XVII)的异氰酸酯或异硫氰酸酯反应



其中

$R^6$  和 L 各如上所定义,

或

β) 如果适宜在稀释剂存在下, 且如果适宜在酸结合试剂存在下, 与式(XVIII)的氨基甲酰氯或硫代氨基甲酰氯反应



其中

L、 $R^6$  和  $R^7$  各如上所定义。

此外, 已令人惊奇地发现, 新的式I是 用作农药时, 是用作杀虫剂、杀螨剂和除草剂时, 具有非常好的活性且它们能被植物, 特别是作物很好地耐受。

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

V 优选代表氢、卤素、 $C_1-C_6$ -烷基或  $C_1-C_6$ -烷氧基,

W 优选代表氰基、硝基、卤素、 $C_1-C_6$ -烷基、 $C_2-C_6$ -链烯基、 $C_2-C_6$ -炔基、 $C_1-C_6$ -烷氧基、 $C_1-C_4$ -卤代烷基、 $C_1-C_4$ -卤代烷氧基, 或均可任选由卤素-、 $C_1-C_6$ -烷基-、 $C_1-C_6$ -烷氧基-、 $C_1-C_4$ -卤代烷基-、 $C_1-C_4$ -卤代烷氧基-、硝基-或氰基-取代的苯基、苯氧基、苯硫基、苯基- $C_1-C_4$ -烷氧基或苯基- $C_1-C_4$ -烷硫基,

X 优选代表氢、卤素、 $C_1-C_6$ -烷基、 $C_2-C_6$ -链烯基、 $C_2-C_6$ -炔基、 $C_1-C_6$ -烷氧基、 $C_1-C_4$ -卤代烷基、 $C_1-C_4$ -卤代烷氧基、氰基、硝基, 或均可任选由卤素-、 $C_1-C_6$ -烷基-、 $C_1-C_6$ -烷氧基-、 $C_1-C_4$ -卤代烷基-、 $C_1-C_4$ -卤代烷氧基-、硝基-或氰基-取代的苯基、苯氧

基、苯硫基、苯基- $C_1-C_4$ -烷氧基或苯基- $C_1-C_4$ -烷硫基,

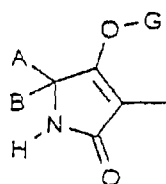
Y 优选代表氢、卤素、 $C_1-C_6$ -烷基、 $C_1-C_6$ -烷氧基、 $C_1-C_4$ -卤代烷基、 $C_1-C_4$ -卤代烷氧基、氰基或硝基,

Z 优选代表卤素、 $C_1-C_6$ -烷基、 $C_1-C_6$ -烷氧基、 $C_1-C_4$ -卤代烷基、 $C_1-C_4$ -卤代烷氧基、羟基、氰基、硝基, 或均可任选由卤素-、 $C_1-C_4$ -烷基-、 $C_1-C_4$ -烷氧基-、 $C_1-C_4$ -卤代烷基-、 $C_1-C_4$ -卤代烷氧基-、硝基-或氰基-取代的苯氧基、苯硫基、噻唑基氧基、吡啶基氧基、嘧啶基氧基、吡唑基氧基、苯基- $C_1-C_4$ -烷氧基或苯基- $C_1-C_4$ -烷硫基, 或,

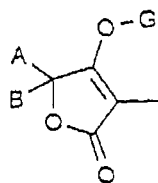
Y 和 Z 一起优选代表均可任选由卤素-、 $C_1-C_6$ -烷基-、 $C_1-C_6$ -烷氧基-或  $C_1-C_4$ -卤代烷基-取代的  $C_3-C_5$ -烷二基或  $C_3-C_5$ -烯二基, 其中一至三个成员可以相互独立地任选由氧、硫、氮或羰基置换, 或

W 和 Z 一起优选代表均可任选由卤素-、 $C_1-C_6$ -烷基-、 $C_1-C_6$ -烷氧基-或  $C_1-C_4$ -卤代烷基-取代的  $C_3-C_5$ -烷二基或  $C_3-C_5$ -烯二基, 其中一至三个成员可以相互独立地任选由氧、硫、氮或羰基置换,

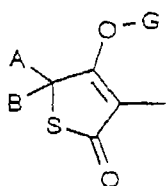
Het 优选代表下列基团之一



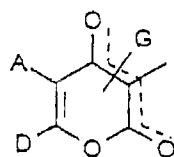
(1),



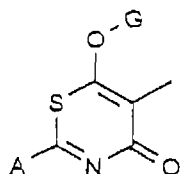
(2),



(3),



(4),



(5)

其中

A 优选代表氢，均可任选由卤素取代的  $C_1-C_{12}$ -烷基、 $C_2-C_8$ -链烯基、 $C_1-C_{10}$ -烷氧基- $C_1-C_8$ -烷基、多- $C_1-C_8$ -烷氧基- $C_1-C_8$ -烷基或  $C_1-C_{10}$ -烷硫基- $C_1-C_6$ -烷基，或任选由卤素-、 $C_1-C_6$ -烷基-或  $C_1-C_6$ -烷氧基-取代的  $C_3-C_8$ -环烷基，该环烷基中一或二个不直接相连的亚甲基基团任选由氧和/或硫置换，或优选代表均可任选由卤素-、 $C_1-C_6$ -烷基-、 $C_1-C_6$ -卤代烷基-、 $C_1-C_6$ -烷氧基-、 $C_1-C_6$ -卤代烷氧基-、氟基-或硝基-取代苯基、萘基、苯基- $C_1-C_6$ -烷基、萘基- $C_1-C_6$ -烷基或具有 5 至 6 个环原子和一至三个选自氧、硫和氮的杂原子的杂芳基，

B 优选代表氢、 $C_1-C_{12}$ -烷基或  $C_1-C_8$ -烷氧基- $C_1-C_6$ -烷基，或

A、B 同与之连接的碳原子优选代表  $C_3-C_{10}$ -环烷基或  $C_5-C_{10}$ -环烯基，其中在每种情况下一个亚甲基任选由氧或硫置换，且它们任选由  $C_1-C_8$ -烷基、 $C_3-C_{10}$ -环烷基、 $C_1-C_8$ -卤代烷基、 $C_1-C_8$ -烷氧基、 $C_1-C_8$ -烷硫基、卤素或苯基取代，或

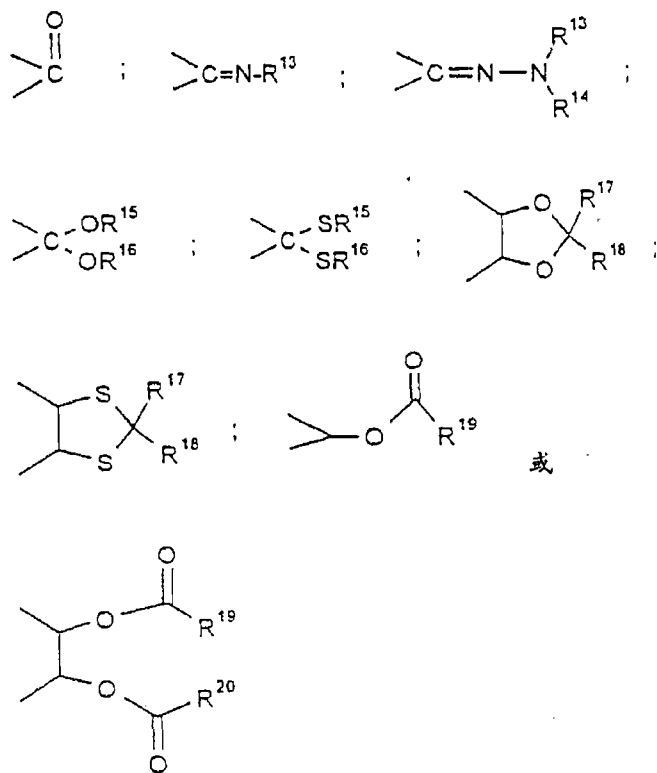
A、B 同与之连接的碳原子优选代表  $C_5-C_6$ -环烷基，该环烷基由任选含有一或二个氧和/或硫原子的亚烷二基取代，或由与其所连接的碳原子一起形成另一五至八元环的亚烷二氧基或亚烷二硫基取代，或

A、B 同与之连接的碳原子优选代表  $C_3-C_8$ -环烷基或  $C_5-C_8$ -环烯基，其中两个碳原子由均可任选由  $C_1-C_6$ -烷基-、 $C_1-C_6$ -烷氧基-或卤素-取代的  $C_3-C_6$ -烷二基、 $C_3-C_6$ -烯二基或  $C_4-C_6$ -链二烯二基连接，其中在每种情况下一个亚甲基基团任选由氧或硫置换。

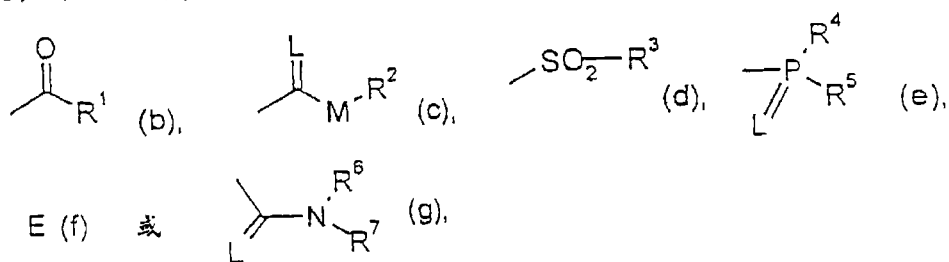
D 优选代表氢，均可任选由卤素取代的  $C_1-C_{12}$ -烷基、 $C_3-C_8$ -链烯基、 $C_3-C_8$ -炔基、 $C_1-C_{10}$ -烷氧基- $C_2-C_8$ -烷基、多- $C_1-C_8$ -烷氧基- $C_2-C_8$ -烷基或  $C_1-C_{10}$ -烷硫基- $C_2-C_8$ -烷基，或任选由卤素-、 $C_1-C_4$ -烷基-、 $C_1-C_4$ -烷氧基-或  $C_1-C_4$ -卤代烷基-取代的  $C_3-C_8$ -环烷基，其中任选一或二个不直接相连的亚甲基基团由氧和/或置换，或优选代表均可任选由卤素-、 $C_1-C_6$ -烷基-、 $C_1-C_6$ -卤代烷基-、 $C_1-C_6$ -烷氧基-、 $C_1-C_6$ -卤代烷氧基-、氟基-或硝基-取代的苯基，具有 5 或 6 个环原子和一至二个选自氧、硫和氮的杂原子的杂芳基、苯基- $C_1-C_6$ -烷基或具有 5 或 6 个环原子和一至二个选自氧、硫和氮的杂原子的杂芳基- $C_1-C_6$ -烷基，或

A 和 D 一起优选代表  $C_3-C_6$ -烷二基、 $C_3-C_6$ -烯二基或  $C_4-C_6$ -链二烯二基，其中在每一种情况下，一个亚甲基任选由氧或硫置换，且这些基团均可任选由卤素取代或由均可任选卤素取代的  $C_1-C_{10}$ -烷基、 $C_1-C_6$ -烷氧基、 $C_1-C_6$ -烷硫基、 $C_3-C_7$ -环烷基、苯基或苄氧基取代，或由其中在每一种情况下一个亚甲基基团任选由氧或硫置换且它们任选由  $C_1-C_6$ -烷基取代的形成稠合环的另一  $C_3-C_6$ -烷二基、 $C_3-C_6$ -烯二基或  $C_4-C_6$ -链二烯二基取代，

A 和 D 一起代表  $C_3-C_6$ -烷二基或  $C_3-C_6$ -烯二基，它们各任选含有下列基团之一：



G, 优选代表氢(a)或下列基团之一



其中

E 代表金属离子等价物或铵离子,

L 代表氧或硫, 和

M 代表氧或硫,

R<sup>1</sup> 优选代表均可任选由卤素取代的 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-烷基、C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-链烯基、C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-烷氧基-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-烷硫基-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-烷基或多-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-烷氧基-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-烷基, 或均可由卤素-、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-烷基-或 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-烷氧基-取代的且其中一或二个不直接相邻的亚甲基基团任选由氧和/或硫置换的 C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-环烷基,

任选由卤素-、氟基-、硝基-、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-烷基-、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-烷氧基-、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-卤代烷基-、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-卤代烷氧基-、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-烷硫基-或 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-烷基磺酰基-取代的苯基,

任选由卤素-、硝基-、氟基-、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-烷基-、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-烷氧基-、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-卤代烷基-或 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-卤代烷氧基-取代的苯基-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-烷基,

具有一或二个选自氧、硫和氮的杂原子且任选由卤素-或 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-烷基-取代的 5 或 6 元杂芳基,

任选由卤素-或 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-烷基-取代的苯氧基-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-烷基, 或

具有一或二个选自氧、硫和氮的杂原子且任选由卤素-、氨基-或 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-烷基-取代的 5 或 6 元杂芳氧基-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-烷基,

R<sup>2</sup> 优选代表均可任选由卤素取代的 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-烷基、C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-链烯基、C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-烷氧基-C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-烷基或多-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-烷氧基-C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-烷基,

任选由卤素-、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-烷基-或 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-烷氧基-取代的 C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-环烷基, 或

均可任选由卤素-、氟基-、硝基-、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-烷基-、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-烷氧基-、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-卤代烷基-或 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-卤代烷氧基-取代的苯基或苄基,

R<sup>3</sup> 优选代表任选由卤素取代的 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-烷基, 或均可任选由卤素-、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-烷基-、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-烷氧基-、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-卤代烷基-、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-卤代烷氧基-、氟基-或硝基-取代的苯基或苄基,

R<sup>4</sup> 和 R<sup>5</sup> 相互独立地各优选代表均可任选由卤素取代的 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-烷氧基、C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-烷基氨基、二-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-烷基)氨基、C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-烷硫基或 C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-烯硫基, 或均可任选由卤素-、硝基-、氟基-、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷氧基-、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-卤代烷氧基-、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷硫基-、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-卤代

烷硫基-、 $C_1-C_4$ -烷基-或 $C_1-C_4$ -卤代烷基-取代的苯基、苯氧基或苯硫基，

$R^6$  和  $R^7$  相互独立地优选代表氢，均可任选由卤素取代的  $C_1-C_8$ -烷基、 $C_3-C_8$ -环烷基、 $C_1-C_8$ -烷氧基、 $C_3-C_8$ -链烯基或  $C_1-C_8$ -烷氧基- $C_2-C_8$ -烷基，均可任选由卤素-、 $C_1-C_8$ -烷基-、 $C_1-C_8$ -卤代烷基-或  $C_1-C_8$ -烷氧基-取代的苯基或苄基，或一起代表任选由  $C_1-C_6$ -烷基取代的  $C_3-C_6$ -亚烷基，其中一个亚甲基任选由氧或硫置换，

$R^{13}$  优选代表氢，或均可任选由卤素取代的  $C_1-C_8$ -烷基或  $C_1-C_8$ -烷氧基，任选由卤素-、 $C_1-C_4$ -烷基-或  $C_1-C_4$ -烷氧基-取代且其中的一个亚甲基任选由氧或硫置换的  $C_3-C_8$ -环烷基，或均可任选由卤素-、 $C_1-C_6$ -烷基-、 $C_1-C_6$ -烷氧基-、 $C_1-C_4$ -卤代烷基-、 $C_1-C_4$ -卤代烷氧基-、硝基-或氰基-取代的苯基、苯基- $C_1-C_4$ -烷基或苯基- $C_1-C_4$ -烷氧基，

$R^{14}$  优选代表氢或  $C_1-C_8$ -烷基，或

$R^{13}$  和  $R^{14}$  一起优选代表  $C_4-C_6$ -烷二基，

$R^{15}$  和  $R^{16}$  相同或不同，且优选代表  $C_1-C_6$ -烷基，或

$R^{15}$  和  $R^{16}$  一起优选代表  $C_2-C_4$ -烷二基，它任选由  $C_1-C_6$ -烷基取代或由任选由卤素-、 $C_1-C_4$ -烷基-、 $C_1-C_4$ -卤代烷基-、 $C_1-C_4$ -烷氧基-、 $C_1-C_4$ -卤代烷氧基-、硝基-或氰基-取代的苯基取代，

$R^{17}$  和  $R^{18}$  相互独立地优选代表氢，任选由卤素取代的  $C_1-C_8$ -烷基，或任选由卤素-、 $C_1-C_6$ -烷基-、 $C_1-C_6$ -烷氧基-、 $C_1-C_4$ -卤代烷基-、 $C_1-C_4$ -卤代烷氧基-、硝基-或氰基-取代的苯基，或

$R^{17}$  和  $R^{18}$  同与之连接的碳原子一起优选代表任选由  $C_1-C_4$ -烷基取代的  $C_5-C_7$ -环烷基，其中的一个亚甲基任选由氧或硫置换，

$R^{19}$  和  $R^{20}$  相互独立地优选代表  $C_1-C_{10}$ -烷基、 $C_2-C_{10}$ -链烯基、 $C_1-C_{10}$ -烷氧基、 $C_1-C_{10}$ -烷氨基、 $C_3-C_{10}$ -烯氨基、二( $C_1-C_{10}$ -烷基)氨基或二( $C_3-C_{10}$ -链烯基)氨基。

V 特别优选代表氢、氟、氯、溴、 $C_1-C_4$ -烷基或  $C_1-C_4$ -烷氧基，

W 特别优选代表氰基、硝基、氟、氯、溴、 $C_1-C_4$ -烷基、 $C_1-C_4$ -烷氧基、 $C_1-C_2$ -卤代烷基、 $C_1-C_2$ -卤代烷氧基，或均可任选由氟-、氯-、溴-、 $C_1-C_4$ -烷基、 $C_1-C_4$ -烷氧基-、 $C_1-C_2$ -卤代烷基-、 $C_1-C_2$ -

卤代烷基、硝基-或氰基-取代的苯基、苯氧基、苄基或苄氧基，

X 特别优选代表氢、氟、氯、溴、 $C_1-C_4$ -烷基、 $C_1-C_4$ -烷氧基、 $C_1-C_2$ -卤代烷基、 $C_1-C_2$ -卤代烷氧基、氰基、硝基，均可任选由氟-、氯-、溴-、 $C_1-C_4$ -烷基、 $C_1-C_4$ -烷氧基-、 $C_1-C_2$ -卤代烷基-、 $C_1-C_2$ -卤代烷氧基、硝基-或氰基-取代的苯基、苯氧基、苄基或苄氧基，

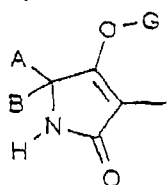
Y 特别优选代表氢、氟、氯、溴、 $C_1-C_4$ -烷基、 $C_1-C_4$ -烷氧基、 $C_1-C_2$ -卤代烷基、 $C_1-C_2$ -卤代烷氧基、氰基或硝基，

Z 特别优选代表氟、氯、溴、 $C_1-C_4$ -烷基、 $C_1-C_4$ -烷氧基、 $C_1-C_2$ -卤代烷基、 $C_1-C_2$ -卤代烷氧基、羟基、氰基、硝基或均可任选由氟-、氯-、溴-、 $C_1-C_4$ -烷基、 $C_1-C_4$ -烷氧基-、 $C_1-C_2$ -卤代烷基-、 $C_1-C_2$ -卤代烷氧基、硝基-或氰基-取代的苯氧基或苄氧基，或，

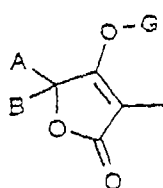
Y和Z一起特别优选代表均可任选由氟-、氯-、溴-、 $C_1-C_4$ -烷基-、 $C_1-C_4$ -烷氧基-或 $C_1-C_2$ -卤代烷基-取代的 $C_3-C_4$ -烷二基或 $C_3-C_4$ -烯二基，其中一或二个不直接相邻的成员可以相互独立地任选由氧、硫或氮置换，或

W和Z一起特别优选代表均可任选由氟-、氯-、溴-、 $C_1-C_4$ -烷基-、 $C_1-C_4$ -烷氧基-或 $C_1-C_2$ -卤代烷基-取代的 $C_3-C_4$ -烷二基或 $C_3-C_4$ -烯二基，其中一或二个不直接相邻的成员可以相互独立地任选由氧、硫或氮置换，

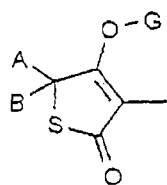
Het 特别优选代表下列基团之一



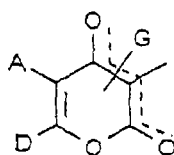
(1).



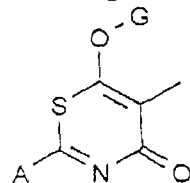
(2).



(3).



(4).



(5)

其中

A 特别优选代表氢, 或均可任选由氟-或氯-取代的  $C_1-C_{10}$ -烷基、 $C_2-C_6$ -链烯基、 $C_1-C_8$ -烷氧基- $C_1-C_6$ -烷基、多- $C_1-C_6$ -烷氧基- $C_1-C_6$ -烷基或  $C_1-C_8$ -烷硫基- $C_1-C_6$ -烷基, 或任选由氟-、氯-、 $C_1-C_4$ -烷基-或  $C_1-C_4$ -烷氧基-取代且其中的一或二个不直接相邻的亚甲基任选由氧和/或硫置换的  $C_3-C_7$ -环烷基, 或均可任选由氟-、氯-、溴-、 $C_1-C_4$ -烷基-、 $C_1-C_4$ -卤代烷基-、 $C_1-C_4$ -烷氧基-、 $C_1-C_4$ -卤代烷氧基-、氨基-或硝基-取代的苯基、呋喃基、吡啶基、咪唑基、三唑基、吡唑基、吡啶基、噻唑基、噻吩基或苯基- $C_1-C_4$ -烷基,

B 特别优选代表氢、 $C_1-C_{10}$ -烷基或  $C_1-C_6$ -烷氧基- $C_1-C_4$ -烷基, 或

A、B 同与之连接的碳原子一起特别优选代表  $C_3-C_8$ -环烷基或  $C_5-C_8$ -环烯基, 其中任选一个亚甲基由氧或硫置换且它们任选由  $C_1-C_6$ -烷基、 $C_3-C_8$ -环烷基、 $C_1-C_3$ -卤代烷基、 $C_1-C_6$ -烷氧基、 $C_1-C_6$ -烷硫基、氟、氯或苯基取代, 或

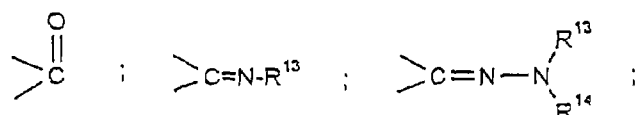
A、B 同与之连接的碳原子一起特别优选代表  $C_5-C_6$ -环烷基, 该环烷基由任选含有一或二个氧和/或硫原子的亚烷二基取代, 或由同与其所连接的碳原子一起形成另一五至七元环的亚烷二氧基或由亚烷二硫基取代, 或

A、B 同与之连接的碳原子一起特别优选代表  $C_3-C_6$ -环烷基或  $C_5-C_6$ -环烯基, 其中的二个碳原子通过均可任选由  $C_1-C_4$ -烷基-、 $C_1-C_4$ -烷氧基-、氟-、氯-或溴-取代的且其中各自的一个亚甲基任选由氧或硫置换的  $C_3-C_5$ -烷二基、 $C_3-C_5$ -烯二基或丁二烯二基连接,

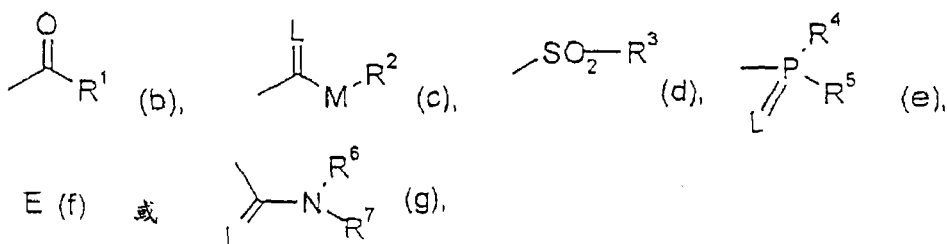
D 特别优选代表氢, 均可任选由氟-或氯-取代的  $C_1-C_{10}$ -烷基、 $C_3-C_6$ -链烯基、 $C_3-C_6$ -炔基、 $C_1-C_8$ -烷氧基- $C_2-C_6$ -烷基、多- $C_1-C_6$ -烷氧基- $C_2-C_6$ -烷基或  $C_1-C_8$ -烷硫基- $C_2-C_6$ -烷基, 任选由氟-、氯-、 $C_1-C_4$ -烷基-、 $C_1-C_4$ -烷氧基-或  $C_1-C_2$ -卤代烷基-取代的  $C_3-C_7$ -环烷基, 其中一或二个不直接相邻的亚甲基任选由氧和/或硫置换, 或特别优选代表均可任选由氟-、氯-、溴-、 $C_1-C_4$ -烷基-、 $C_1-C_4$ -卤代烷基-、 $C_1-C_4$ -烷氧基-、 $C_1-C_4$ -卤代烷氧基-、氨基-或硝基-取代的苯基、呋喃基、咪唑基、吡啶基、噻唑基、吡唑基、噻吩基、吡啶基、吡咯基、噻吩基、三唑基或苯基- $C_1-C_4$ -烷基,

A 和 D 一起特别优选代表  $C_3-C_5$ -烷二基或  $C_3-C_5$ -烯二基, 其中的各自的一个碳原子任选由氧或硫置换且它们任选由氟、氯、或均可任选由氟-或氯-取代的  $C_1-C_6$ -烷基、 $C_1-C_4$ -烷氧基、 $C_1-C_4$ -烷硫基、 $C_3-C_6$ -环烷基、苯基或苄氧基取代, 或

它们均可任选含有下列基团之一:



G 特别优选代表氢(a), 下列基团之一



其中

E 代表金属离子等价物或铵离子,

L 代表氧或硫, 和

M 代表氧或硫,

$\text{R}^1$  特别优选代表均可任选由氟或氯取代的  $C_1-C_{16}$ -烷基、 $C_2-C_{16}$ -链烯基、 $C_1-C_6$ -烷氧基- $C_1-C_6$ -烷基、 $C_1-C_6$ -烷硫基- $C_1-C_6$ -烷基或多- $C_1-C_6$ -烷氧基- $C_1-C_6$ -烷基, 或任选由氟-、氯-、 $C_1-C_5$ -烷基-或  $C_1-C_5$ -烷氧基-取代的且其中一或二个不直接相邻的亚甲基任选由氧和/或硫置换的  $C_3-C_7$ -环烷基,

任选由氟-、氯-、溴-、氟基-、硝基-、 $C_1-C_4$ -烷基-、 $C_1-C_4$ -烷氧基-、 $C_1-C_3$ -卤代烷基-、 $C_1-C_3$ -卤代烷氧基-、 $C_1-C_4$ -烷硫基-或  $C_1-C_4$ -烷基磺酰基-取代的苯基,

任选由氟-、氯-、溴-、 $C_1-C_4$ -烷基-、 $C_1-C_4$ -烷氧基-、 $C_1-C_3$ -

卤代烷基-或  $C_1-C_3$ -卤代烷氧基-取代的苯基- $C_1-C_4$ -烷基,

任选由氟-、氯-、溴-或  $C_1-C_4$ -烷基-取代的吡唑基、噻唑基、吡啶基、嘧啶基、咪唑基或噻吩基,

任选由氟-、氯-、溴-或  $C_1-C_4$ -烷基-取代的苯氧基- $C_1-C_5$ -烷基, 均可任选由氟-、氯-、溴-、氨基-或  $C_1-C_4$ -烷基-取代的吡啶氧基- $C_1-C_5$ -烷基、嘧啶氧基- $C_1-C_5$ -烷基或噻唑氧基- $C_1-C_5$ -烷基,

$R^2$  特别优选代表均可任选由氟-或氯-取代的  $C_1-C_{16}$ -烷基、 $C_2-C_{16}$ -链烯基、 $C_1-C_6$ -烷氧基- $C_2-C_6$ -烷基或多- $C_1-C_6$ -烷氧基- $C_2-C_6$ -烷基,

任选由氟-、氯-、 $C_1-C_4$ -烷基-或  $C_1-C_4$ -烷氧基-取代的  $C_3-C_7$ -环烷基, 或

均可任选由氟-、氯-、溴-、氟基-、硝基-、 $C_1-C_4$ -烷基-、 $C_1-C_3$ -烷氧基-、 $C_1-C_3$ -卤代烷基-或  $C_1-C_3$ -卤代烷氧基-取代的苯基或苄基,

$R^3$  特别优选代表任选由氟-或氯-取代的  $C_1-C_6$ -烷基, 或均可任选由氟-、氯-、溴-、 $C_1-C_4$ -烷基-、 $C_1-C_4$ -烷氧基-、 $C_1-C_2$ -卤代烷基-、 $C_1-C_2$ -卤代烷氧基-、氟基-或硝基-取代的苯基或苄基,

$R^4$  和  $R^5$  特别优选相互独立地代表均可任选由氟-或氯-取代的  $C_1-C_6$ -烷基、 $C_1-C_6$ -烷氧基、 $C_1-C_6$ -烷氨基、二- $(C_1-C_6)$ -烷基)氨基、 $C_1-C_6$ -烷硫基或  $C_3-C_4$ -烯硫基, 或均可任选由氟-、氯-、溴-、硝基、氟基-、 $C_1-C_3$ -烷氧基-、 $C_1-C_3$ -卤代烷氧基-、 $C_1-C_3$ -烷硫基-、 $C_1-C_3$ -卤代烷硫基-、 $C_1-C_3$ -烷基-或  $C_1-C_3$ -卤代烷基-取代的苯基、苯氧基或苯硫基,

$R^6$  和  $R^7$  特别优选相互独立地代表氢, 均可任选由氟-或氯-取代的  $C_1-C_6$ -烷基、 $C_3-C_6$ -环烷基、 $C_1-C_6$ -烷氧基、 $C_3-C_6$ -链烯基或  $C_1-C_6$ -烷氧基- $C_2-C_6$ -烷基, 均可任选由氟-、氯-、溴-、 $C_1-C_5$ -卤代烷基-、 $C_1-C_5$ -烷基-或  $C_1-C_5$ -烷氧基-取代的苯基或苄基, 或特别优选一起代表  $C_3-C_6$ -亚烷基, 它任选由  $C_1-C_4$ -烷基取代且其中一个亚甲基任选由氧或硫置换,

$R^{13}$  特别优选代表氢, 或均可任选由氟-或氯-取代的  $C_1-C_6$ -烷基或  $C_1-C_6$ -烷氧基, 任选由氟-、 $C_1-C_2$ -烷基或  $C_1-C_2$ -烷氧基取代的且其中的一个亚甲基任选由氧或硫置换的  $C_3-C_7$ -环烷基, 或特别优选

代表均可任选由氟-、氯-、溴-、 $C_1-C_5$ -烷基-、 $C_1-C_5$ -烷氧基-、 $C_1-C_2$ -卤代烷基-、 $C_1-C_2$ -卤代烷氧基-、硝基-或氰基-取代的苯基、苯基- $C_1-C_3$ -烷基或苯基- $C_1-C_2$ -烷氧基,

$R^{14}$  特别优选代表氢或  $C_1-C_6$ -烷基, 或

$R^{13}$  和  $R^{14}$  一起特别优选代表  $C_4-C_6$ -烷二基,

$R^{15}$  和  $R^{16}$  相同或不同, 且特别优选代表  $C_1-C_4$ -烷基, 或

$R^{15}$  和  $R^{16}$  一起特别优选代表  $C_2-C_3$ -烷二基, 它任选由  $C_1-C_4$ -烷基或任选由氟-、氯-、溴-、 $C_1-C_2$ -烷基-、 $C_1-C_2$ -卤代烷基-、 $C_1-C_2$ -烷氧基-、 $C_1-C_2$ -卤代烷氧基-、硝基-或氰基-取代的苯基取代。

V 非常特别优选代表氢、氟、氯、溴、甲基、乙基、丙基、异丙基、叔丁基、甲氧基、乙氧基、丙氧基或异丙氧基,

W 非常特别优选代表氰基、硝基、氟、氯、溴、甲基、乙基、丙基、丁基、异丙基、异丁基、叔丁基、甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、三氟甲基、二氟甲氧基、三氟甲氧基、苯基或苄氧基,

X 非常特别优选代表氢、氟、氯、溴、甲基、乙基、丙基、丁基、异丁基、异丙基、叔丁基、甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、三氟甲基、三氟甲氧基、二氟甲氧基、氰基、硝基、苯基或苄氧基,

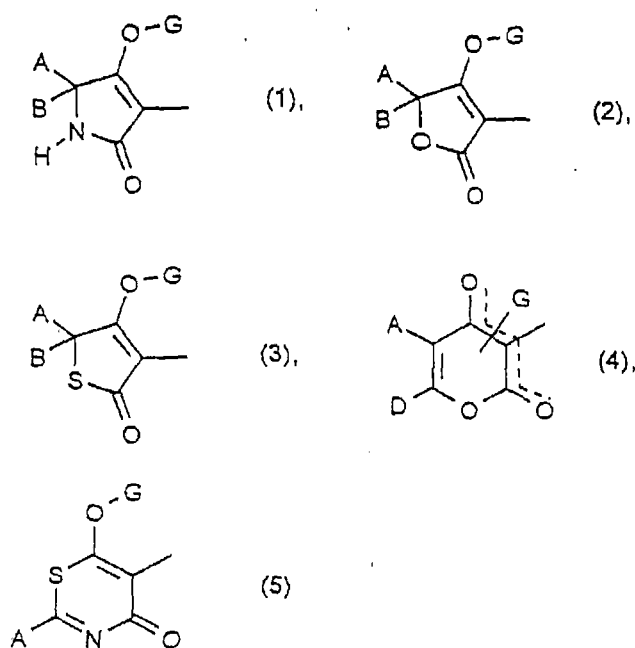
Y 非常特别优选代表氢、氟、氯、溴、甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、三氟甲基、三氟甲氧基、二氟甲氧基、氰基或硝基,

Z 非常特别优选代表氟、氯、溴、甲基、乙基、丙基、丁基、异丁基、异丙基、叔丁基、甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、三氟甲基、三氟甲氧基、二氟甲氧基、氰基或硝基,

Y 和 Z 一起非常特别优选代表任选由氟-、氯-、甲基-、乙基-、丙基-、异丙基-、甲氧基-、乙氧基-、丙氧基-、异丙氧基-或三氟甲基-取代的  $C_3-C_4$ -烷二基, 其中二个不直接相邻的成员任选由氧置换, 或

W 和 Z 一起非常特别优选代表任选氟-、氯-、甲基-、乙基-、丙基-、异丙基-、甲氧基-、乙氧基-、丙氧基-、异丙氧基-或三氟甲基-取代的  $C_3-C_4$ -烷二基, 其中二个不直接相邻的成员任选由氧置换,

Het 非常特别优选代表下列基团之一:



A 非常特别优选代表氢，均可任选由氟-或氯-取代的  $C_1-C_8$ -烷基、 $C_2-C_4$ -链烯基、 $C_1-C_6$ -烷氧基- $C_1-C_4$ -烷基、多- $C_1-C_4$ -烷氧基- $C_1-C_4$ -烷基或  $C_1-C_6$ -烷硫基- $C_1-C_4$ -烷基，或任选由氟-、氯-、甲基-或甲氧基-取代的且其中的一或二个不直接相邻的亚甲基任选由氧和/或硫置换的  $C_3-C_6$ -环烷基，或非常特别优选代表均可任选由氟-、氯-、溴-、甲基-、乙基-、正丙基-、异丙基-、甲氧基-、乙氧基-、三氟甲基-、三氟甲氧基-、氰基-或硝基-取代的苯基、吡啶基或苄基，

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

A、B 同与之连接的碳原子非常特别优选代表  $C_3-C_8$ -环烷基或  $C_5-C_8$ -环烯基，其中在每种情况下一个亚甲基任选由氧或硫置换且它们任选由甲基、乙基、正丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、环己基、三氟甲基、甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、丁氧基、异丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基、甲硫基、乙硫基、氟、氯或苯基取代，或

A、B 同与之连接的碳原子非常特别优选代表  $C_5-C_6$ -环烷基，该环烷基由任选含有氧和/或硫原子的亚烷二基取代，或由与其所连接的碳原子一起形成另一五至六元环的亚烷二氧基取代，或

A、B 同与之连接的碳原子非常特别优选代表  $C_3-C_6$ -环烷基或  $C_5-C_6$ -环烯基，其中的二个碳原子通过  $C_3-C_4$ -烷二基、 $C_3-C_4$ -烯二

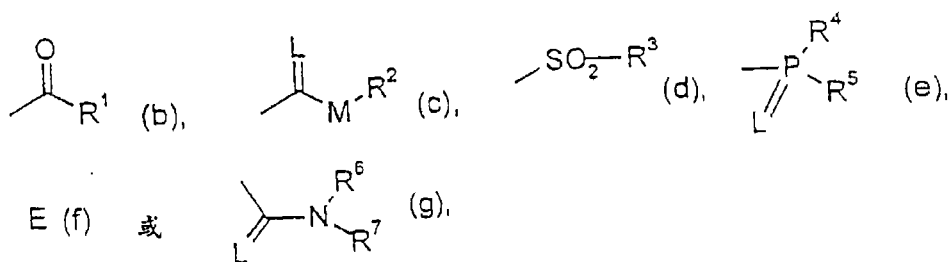
基或丁二烯二基连接,

D 非常特别优选代表氢, 均可任选由氟-或氯-取代的  $C_1-C_8$ -烷基、 $C_3-C_4$ -链烯基、 $C_3-C_4$ -炔基、 $C_1-C_6$ -烷氧基- $C_2-C_4$ -烷基、多- $C_1-C_4$ -烷氧基- $C_2-C_4$ -烷基、 $C_1-C_4$ -烷硫基- $C_2-C_4$ -烷基或其中一个亚甲基或二个不直接相邻的亚甲基任选由氧和/或硫置换的  $C_3-C_6$ -环烷基, 或非常特别优选代表均可任选由氟-、氯-、溴-、甲基-、乙基-、正丙基-、异丙基-、甲氧基-、乙氧基-、三氟甲基-、三氟甲氧基-、氰基-或硝基-取代的苯基、呋喃基、吡啶基、噻吩基或苄基,

或

A 和 D 一起非常特别优选代表  $C_3-C_5$ -烷二基或  $C_3-C_5$ -烯二基, 其中在每一种情况下, 一个亚甲基基团任选由氧或硫置换, 且它们任选由氟、氯或均可任选氟-或氯-取代的  $C_1-C_6$ -烷基或  $C_1-C_4$ -烷氧基取代,

G 非常特别优选代表氢(a)或下列基团之一:



其中

E 代表金属离子等价物或铵离子,

L 代表氧或硫, 和

M 代表氧或硫,

$R^1$  非常特别优选代表均可任选由氟-或氯-取代的  $C_1-C_{14}$ -烷基、 $C_2-C_{14}$ -链烯基、 $C_1-C_4$ -烷氧基- $C_1-C_6$ -烷基、 $C_1-C_4$ -烷硫基- $C_1-C_6$ -烷基或多- $C_1-C_4$ -烷氧基- $C_1-C_4$ -烷基, 或任选由氟-、氯-、甲基-、乙基-、正丙基-、异丙基-、正丁基-、异丁基-、叔丁基-、甲氧基-、乙氧基-、正丙氧基-或异丙氧基-取代的且其中一或二个不直接相邻的亚甲基任选由氧和/或硫置换的  $C_3-C_6$ -环烷基,

任选由氟-、氯-、溴-、氰基-、硝基-、甲基-、乙基-、正丙基-、异丙基-、甲氧基-、乙氧基-、三氟甲基-、三氟甲氧基-、甲硫基-、

乙硫基-、甲基磺酰基-或乙基磺酰基-取代的苯基，

任选由氟-、氯-、溴-、甲基-、乙基-、丙基-、异丙基-、甲氧基-、乙氧基-、三氟甲基-或三氟甲氧基-取代的苄基，

均可任选由氟-、氯-、溴-、甲基-或乙基-取代的咪唑基、噻吩基或吡啶基，

任选由氟-、氯-、溴-、甲基-或乙基-取代的苯氧基- $C_1-C_4$ -烷基，

均可任选由氟-、氯-、氨基-、甲基-或乙基-取代的吡啶氧基- $C_1-C_4$ -烷基、嘧啶氧基- $C_1-C_4$ -烷基或噻唑氧基- $C_1-C_4$ -烷基，

$R^2$  非常特别优选代表均可任选由氟-或氯-取代的  $C_1-C_{14}$ -烷基、 $C_2-C_{14}$ -链烯基、 $C_1-C_4$ -烷氧基- $C_2-C_6$ -烷基、多- $C_1-C_4$ -烷氧基- $C_2-C_6$ -烷基，

任选由氟-、氯-、甲基-、乙基-、正丙基-、异丙基-或甲氧基-取代的  $C_3-C_6$ -环烷基，

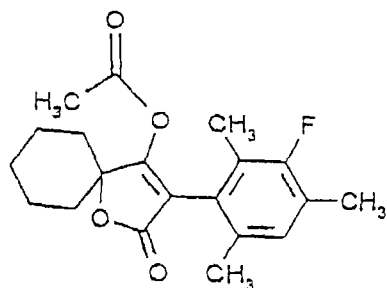
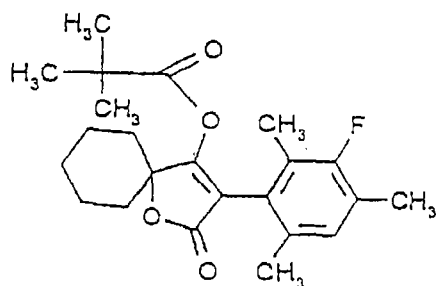
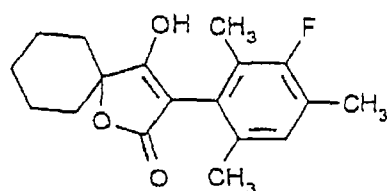
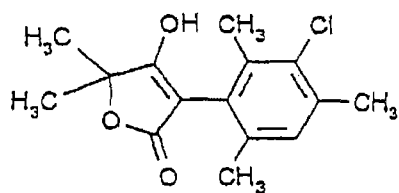
或均可任选由氟-、氯-、氟基-、硝基-、甲基-、乙基-、正丙基-、异丙基-、甲氧基-、乙氧基-、三氟甲基-或三氟甲氧基-取代的苯基或苄基，

$R^3$  非常特别优选代表任选由氟-或氯-取代的甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基或叔丁基，或均可任选由氟-、氯-、溴-、甲基-、乙基-、异丙基-、叔丁基-、甲氧基-、乙氧基-、异丙氧基-、三氟甲基-、三氟甲氧基-、氟基-或硝基-取代的苯基或苄基，

$R^4$  和  $R^5$  非常特别优选相互独立地代表均可任选由氟-或氯-取代的  $C_1-C_4$ -烷基、 $C_1-C_4$ -烷氧基、 $C_1-C_4$ -烷氨基、二- $(C_1-C_4)$ -烷基氨基或  $C_1-C_4$ -烷硫基，均可任选由氟-、氯-、溴-、硝基-、氟基-、甲基-、甲氧基-、三氟甲基-或三氟甲氧基-取代的苯基、苯氧基或苯硫基，

$R^6$  和  $R^7$  非常特别优选相互独立地代表氢，均可任选由氟-或氯-取代的  $C_1-C_4$ -烷基、 $C_3-C_6$ -环烷基、 $C_1-C_4$ -烷氧基、 $C_3-C_4$ -链烯基或  $C_1-C_4$ -烷氧基- $C_2-C_4$ -烷基，均可任选由氟-、氯-、溴-、甲基-、甲氧基-或三氟甲基-取代的苯基或苄基，或一起代表任选由甲基-或乙基-取代的  $C_5-C_6$ -亚烷基，其中一个亚甲基任选由氧或硫置换。

在每种情况下除了以下化合物（公开于 EP-0 528 156）



在式(I-2)化合物中，当取代基X、V、Y、Z和W的取代基V代表氢，且X、Y、Z和W不为氢时，则优选这样的式(I-2)化合物，其中Z不代表卤素。

一般或优选的范围中提到的基团的上述定义或说明可以按需要相互组合，这就是说，也可以是各范围和优选范围间的组合。它们相应地适用于终产物以及前体和中间体。

对于本发明的目的而言，优选的是存在上述优选含意组合的式(I)化合物。

对于本发明的目的而言，特别优选的是存在上述特别优选含意组合的式(I)化合物。

对于本发明的目的而言，非常特别优选的是存在上述非常特别优选含意组合的式(I)化合物。

饱和或不饱和的烃基，如烷基或链烯基，以及与杂原子相连时，如在烷氧基中，只要有可能，在每一种情况下都可以是直链或支链的。

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

特别优选的是式 I-1 至 I-3 化合物，其中

- a) A、B 同其所连接的碳原子具有上文提到的非常特别优选的含意且 V 代表氢，
- b) A、B 同其所连接的碳原子具有上文提到的非常特别优选的含意且 V 和 Y 代表氢。

除了在制备实施例中提到的化合物外，可以具体提到的是下列式 (I-1-a) 化合物：

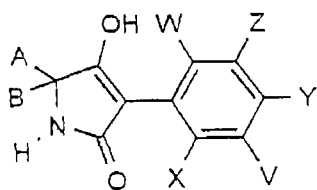


表 1

 $V = H; W = CH_3; X = CH_3; Y = CH_3; Z = CH_3$ 


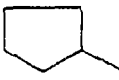
A	B
CH <sub>3</sub>	H
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H
i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H
i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H
s-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H
t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>
i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>
i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>
s-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>
t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
	CH <sub>3</sub>
	CH <sub>3</sub>

表 1 (续)

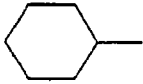
A	B
	CH <sub>3</sub>
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -	
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -	
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> -	
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> -	
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -S-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	
-CH <sub>2</sub> -CHCH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHCH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHi-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHOCH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHOC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHOi-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	
-CH <sub>2</sub> -(CHCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	
$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---(CH}_2\text{)}_2\text{---CH---} \\ \quad \quad \quad   \quad \quad \quad   \\ \quad \quad \quad \text{---CH}_2\text{---} \end{array}$	

表 1 (续)

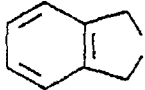
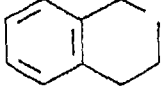
A	B
$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\   \\ \text{---(CH}_2\text{)}_4\text{---} \\   \\ \text{---CH---CH}_2\text{---} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{---CH---CH---} \\   \\ \text{---(CH}_2\text{)}_4\text{---} \\   \\ \text{---CH---CH}_2\text{---} \end{array}$
$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\   \\ \text{---(CH}_2\text{)}_3\text{---} \\   \\ \text{---CH---(CH}_2\text{)}_2\text{---} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{---CH---CH---} \\   \\ \text{---(CH}_2\text{)}_3\text{---} \\   \\ \text{---CH---(CH}_2\text{)}_2\text{---} \end{array}$
	
	

表 2: A 和 B 如表 1 中所定义, 且  
 $V=H; W=CH_3; X=CH_3; Y=H; Z=Cl$

表 3: A 和 B 如表 1 中所定义, 且  
 $V=H; W=CH_3; X=CH_3; Y=CH_3; Z=F$

表 4: A 和 B 如表 1 中所定义, 且  
 $V=H; W=CH_3; X=CH_3; Y=CH_3; Z=Cl$

表 5: A 和 B 如表 1 中所定义, 且  
 $V=H; W=CH_3; X=CH_3; Y=CH_3; Z=Br$

表 6: A 和 B 如表 1 中所定义, 且  
 $V=CH_3; W=CH_3; X=CH_3; Y=H; Z=CH_3$

表 7: A 和 B 如表 1 中所定义, 且  
 $V=CH_3; W=CH_3; X=H; Y=CH_3; Z=CH_3$

表 8: A 和 B 如表 1 中所定义, 且  
 $V=H$ ;  $W=CH_3$ ;  $X=CH_3$ ;  $Y=H$ ;  $Z=Br$

表 9: A 和 B 如表 1 中所定义, 且  
 $V=H$ ;  $W=Cl$ ;  $X=Cl$ ;  $Y=H$ ;  $Z=Br$

表 10: A 和 B 如表 1 中所定义, 且  
 $V=H$ ;  $W=Br$ ;  $X=Br$ ;  $Y, Z=-(CH_2)_3-$

表 11: A 和 B 如表 1 中所定义, 且  
 $V=H$ ;  $W=CH_3$ ;  $X=OCH_3$ ;  $Y=H$ ;  $Z=Br$

表 12: A 和 B 如表 1 中所定义, 且  
 $V=CH_3$ ;  $W=CH_3$ ;  $X=CH_3$ ;  $Y=CH_3$ ;  $Z=CH_3$

表 13: A 和 B 如表 1 中所定义, 且  
 $V=H$ ;  $W=Cl$ ;  $X=Cl$ ;  $Y=Cl$ ;  $Z=CH_3$

表 14: A 和 B 如表 1 中所定义, 且  
 $V=H$ ;  $W=Br$ ;  $X=Br$ ;  $Y=Br$ ;  $Z=CH_3$

除了在制备实施例中提到的化合物外, 可以具体提到下列式 (I-2-a) 化合物:

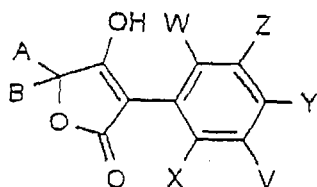


表 15  $V = H, W = CH_3; X = CH_3; Y = CH_3; Z = CH_3$ 

A	B
CH <sub>3</sub>	H
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H
i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H
i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H
s-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H
t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>
i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>
i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>
s-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>
t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>

表 15 (续)

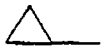
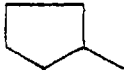
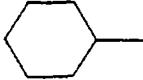
A	B
	CH <sub>3</sub>
	CH <sub>3</sub>
	CH <sub>3</sub>
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -	
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -	
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> -	
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> -	
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -S-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	
-CH <sub>2</sub> -CHCH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHCH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHi-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHOCH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHOC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHOi-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	

表 15 (续)

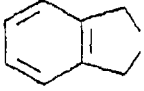
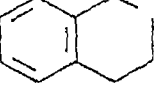
A	B
	$-(\text{CH}_2)_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-(\text{CH}_2)_2-$
	$-\text{CH}_2-(\text{CHCH}_3)_2-(\text{CH}_2)_2-$
	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---}(\text{CH}_2)_2\text{---CH---} \\ \quad \quad \quad   \quad \quad \quad   \\ \quad \quad \quad \text{---CH}_2\text{---} \end{array}$
	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \quad \quad \quad \text{CH---CH}_2\text{---} \\ \quad \quad \quad   \quad \quad \quad   \\ \quad \quad \quad \text{---(CH}_2)_4\text{---} \end{array}$
	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \quad \quad \quad \text{CH---(CH}_2)_2\text{---} \\ \quad \quad \quad   \quad \quad \quad   \\ \quad \quad \quad \text{---(CH}_2)_3\text{---} \end{array}$
	
	

表 16: A 和 B 如表 15 中所定义, 且  
 $V=\text{H}$ ;  $W=\text{CH}_3$ ;  $X=\text{CH}_3$ ;  $Y=\text{H}$ ;  $Z=\text{Cl}$

表 17: A 和 B 如表 15 中所定义, 且  
 $V=\text{CH}_3$ ;  $W=\text{CH}_3$ ;  $X=\text{CH}_3$ ;  $Y=\text{H}$ ;  $Z=\text{CH}_3$

表 18: A 和 B 如表 15 中所定义, 且  
 $V=\text{CH}_3$ ;  $W=\text{CH}_3$ ;  $X=\text{H}$ ;  $Y=\text{CH}_3$ ;  $Z=\text{CH}_3$

表 19: A 和 B 如表 15 中所定义, 且  
 $V=\text{H}$ ;  $W=\text{CH}_3$ ;  $X=\text{CH}_3$ ;  $Y=\text{H}$ ;  $Z=\text{Br}$

表 20: A 和 B 如表 15 中所定义, 且

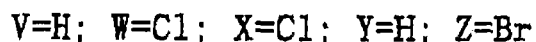


表 21: A 和 B 如表 15 中所定义, 且



表 22: A 和 B 如表 15 中所定义, 且

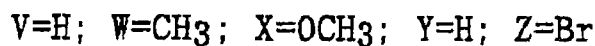


表 23: A 和 B 如表 15 中所定义, 且

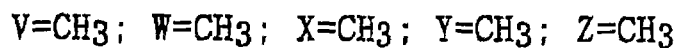


表 24: A 和 B 如表 15 中所定义, 且

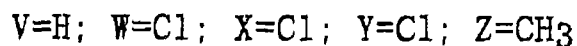
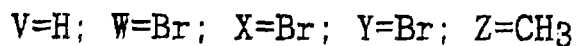


表 25: A 和 B 如表 15 中所定义, 且



除了在制备实施例中提到的化合物外, 可以具体提到下列式 (I-3-a) 化合物:

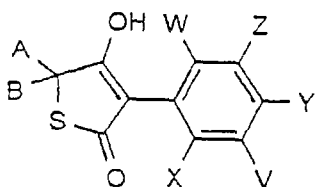


表 26  $V = H; W = CH_3; X = CH_3; Y = CH_3; Z = CH_3$ 

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

表 26 (续)

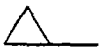
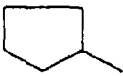
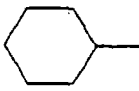
A	B
$C_3H_7$	$C_3H_7$
	$CH_3$
	$CH_3$
	$CH_3$
	$-(CH_2)_2-$
	$-(CH_2)_4-$
	$-(CH_2)_5-$
	$-(CH_2)_6-$
	$-(CH_2)_7-$
	$-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$
	$-(CH_2)_2-S-(CH_2)_2-$
	$-CH_2-CHCH_3-(CH_2)_3-$
	$-(CH_2)_2-CHCH_3-(CH_2)_2-$
	$-(CH_2)_2-CHC_2H_5-(CH_2)_2-$
	$-(CH_2)_2-CHC_3H_7-(CH_2)_2-$
	$-(CH_2)_2-CHi-C_3H_7-(CH_2)_2-$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



表 31: A 和 B 如表 26 中所定义, 且

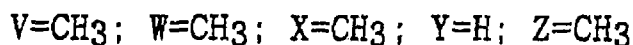


表 32: A 和 B 如表 26 中所定义, 且

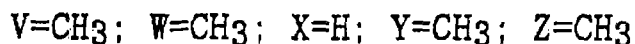


表 33: A 和 B 如表 26 中所定义, 且

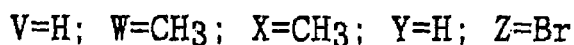


表 34: A 和 B 如表 26 中所定义, 且

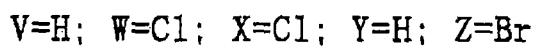


表 35: A 和 B 如表 26 中所定义, 且

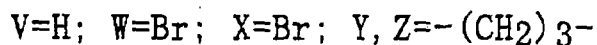


表 36: A 和 B 如表 26 中所定义, 且

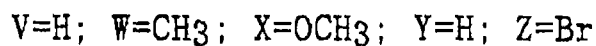


表 37: A 和 B 如表 26 中所定义, 且

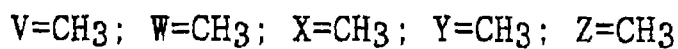


表 38: A 和 B 如表 26 中所定义, 且

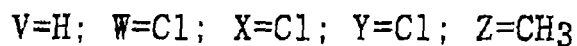
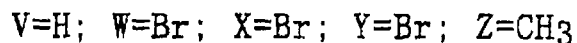


表 39: A 和 B 如表 26 中所定义, 且



除了在制备实施例中提到的化合物外, 可以具体提到下列式 (I-4-a) 化合物:

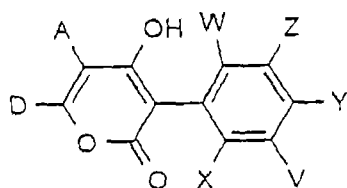


表 40 V = H; W = CH<sub>3</sub>; X = CH<sub>3</sub>; Y = CH<sub>3</sub>; Z = CH<sub>3</sub>



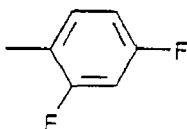
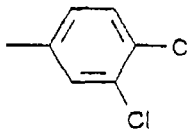
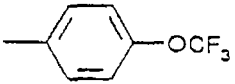
A	D
H	CH <sub>3</sub>
H	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
H	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CHCH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
H	CH=C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
CH <sub>3</sub>	
CH <sub>3</sub>	
CH <sub>3</sub>	
CH <sub>3</sub>	
CH <sub>3</sub>	

表 40 (续)


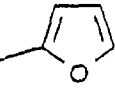
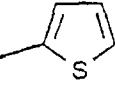
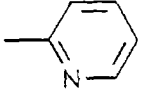
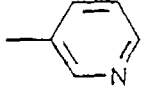
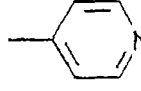
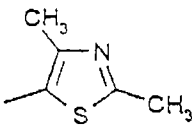
A	D
	CH <sub>3</sub>
H	
CH <sub>3</sub>	
CH <sub>3</sub>	
CH <sub>3</sub>	
CH <sub>3</sub>	
H	
CH <sub>3</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>9</sub>
CH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>
H	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> Cl
(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	

表 40 (续)

A	D
$(\text{CH}_2)_4$	
$\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OC}(\text{CH}_3)_2$	

表 41: A 和 D 如表 40 中所定义, 且

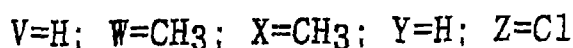


表 42: A 和 D 如表 40 中所定义, 且

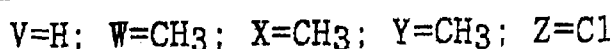


表 43: A 和 D 如表 40 中所定义, 且

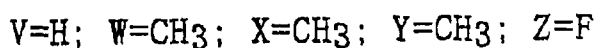


表 44: A 和 D 如表 40 中所定义, 且



表 45: A 和 D 如表 40 中所定义, 且

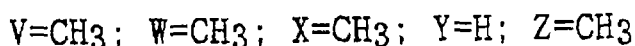


表 46: A 和 D 如表 40 中所定义, 且

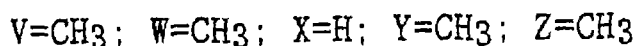


表 47: A 和 D 如表 40 中所定义, 且

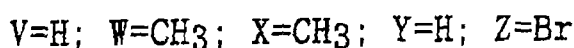


表 48: A 和 D 如表 40 中所定义, 且

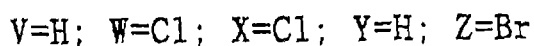


表 49: A 和 D 如表 40 中所定义, 且

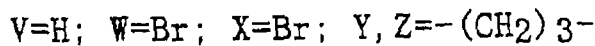


表 50: A 和 D 如表 40 中所定义, 且

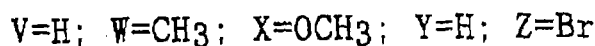


表 51: A 和 D 如表 40 中所定义, 且

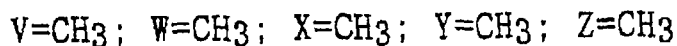
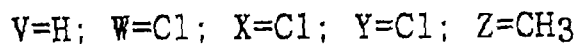


表 52: A 和 D 如表 40 中所定义, 且



除了在制备实施例中提到的化合物外, 可以具体提到下列式(I-

5-a) 化合物:

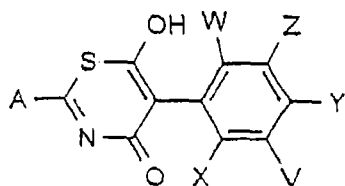


表 54  $V = H; W = CH_3; X = CH_3; Y = CH_3; Z = CH_3$

A
$CH_3$
$CH(CH_3)_2$
A

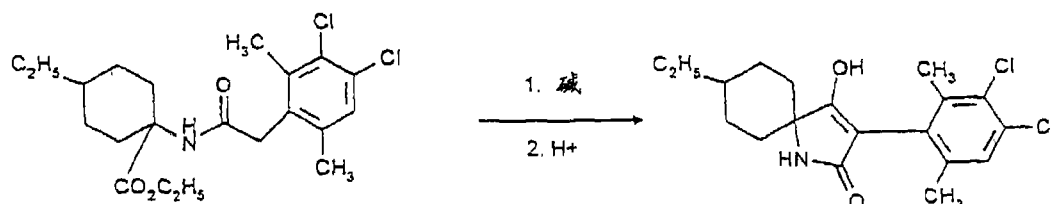
表 55 A 如表 54 中所定义, 且

$V = H; W = CH_3; X = CH_3; Y = H; Z = Cl$

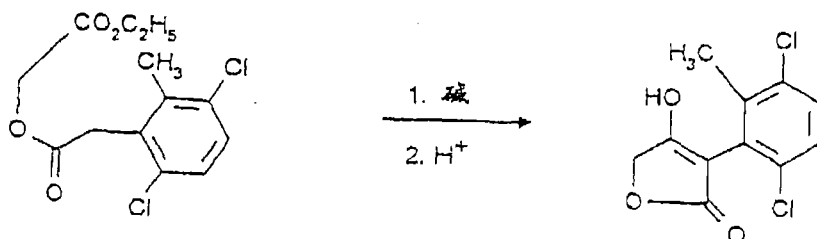
表 56: A 和 D 如表 40 中所定义, 且

$V = H; W = CH_3; X = CH_3; Y = CH_3; Z = Cl$

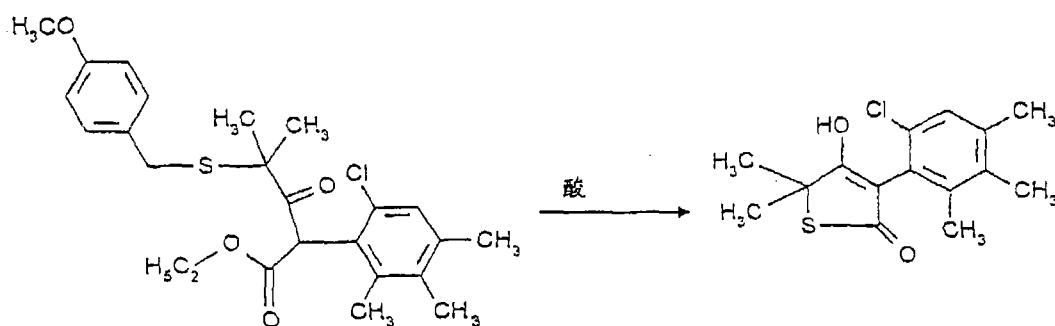
如果在方法(A)中,用N-[(3,4-二氯-2,6-二甲基)-苯基乙酰基]-1-氨基-4-乙基-环己烷-羧酸乙酯作为起始物,则本发明的此方法之过程可以由下列反应式代表:



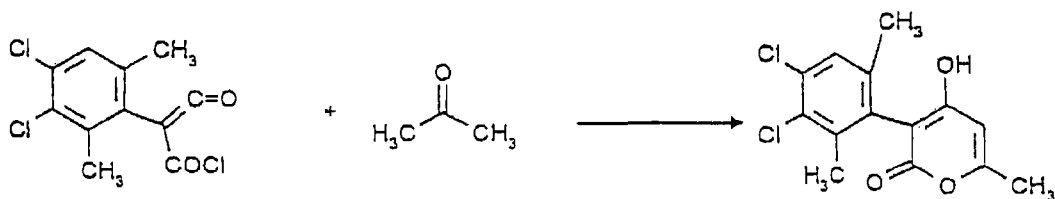
如果在方法(B)中,用O-[(2,5-二氯-6-甲基)-苯基乙酰基]羧基乙酸乙酯,则本发明的此方法之过程可以由下列反应式代表:



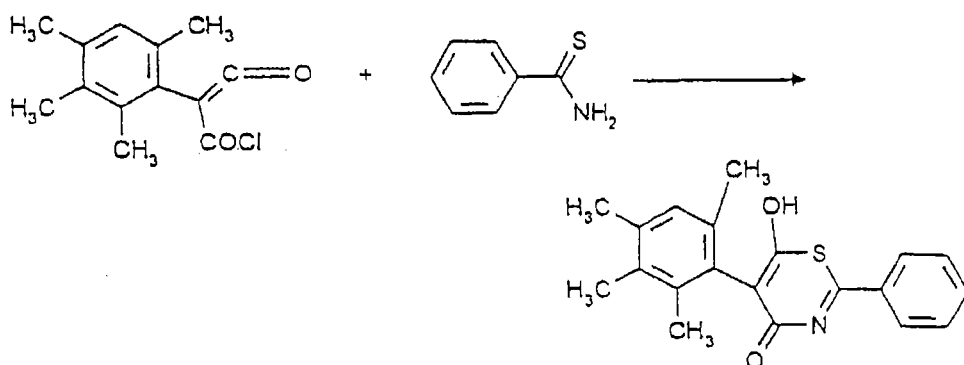
如果在方法(C)中,用2-[(2-氯-4,5,6-三甲基)-苯基]-4-(4-甲氧基)-苄硫基-4-甲基-3-氧代-戊酸乙酯,则本发明的此方法之过程可以由下列反应式代表:



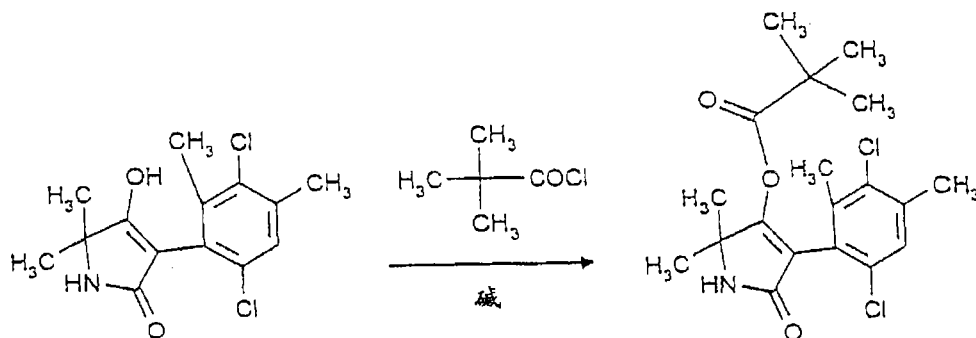
如果例如在方法(D)中,用氯羧基2-[(3,4-二氯-2,6-二甲基)-苯基]-乙烯酮和丙酮作为起始物,则本发明的此方法之过程可以由下列反应式代表:



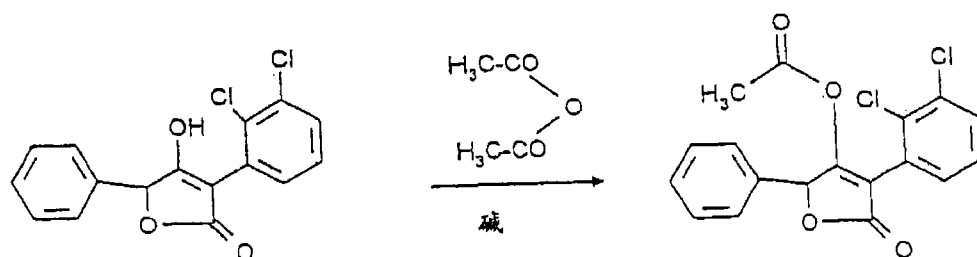
如果例如在方法(E)中,用氯羰基 2-[(2,3,4,6-四甲基)-苯基]-乙烯酮和硫代苯甲酰胺作为起始物,则本发明的此方法之过程可以由下列反应式代表:



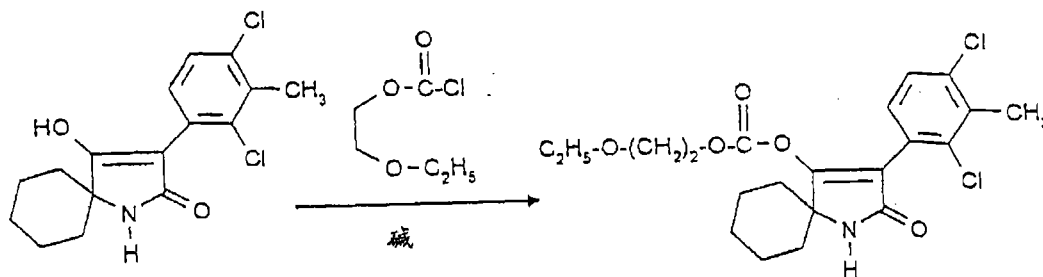
如果在方法(F $\alpha$ )中,用 3-[(2,5-二氯-4,6-二甲基)-苯基]-5,5-二甲基吡咯烷-2,4-二酮和戊酰氯作为起始物,则本发明的此方法之过程可以由下列反应式代表:



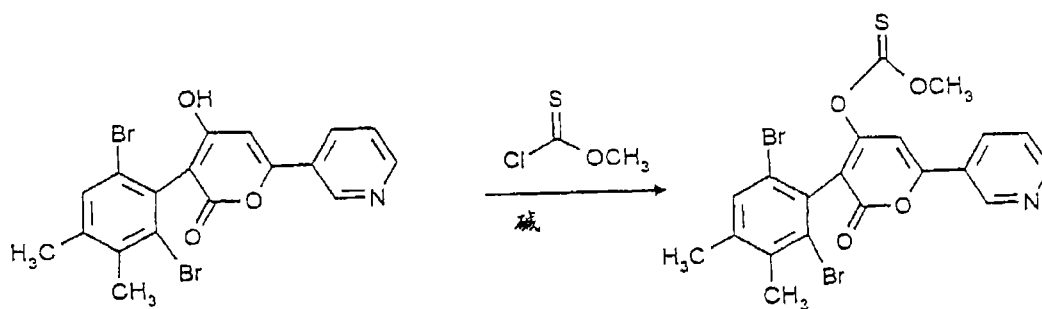
如果在方法(F)(方案 $\beta$ )中,用 3-[(2,3-二氯)-苯基]-4-羟基-5-苯基- $\Delta^3$ -二氢咪喃-2-酮和乙酸酐作为起始物,则本发明的此方法之过程可以由下列反应式代表:



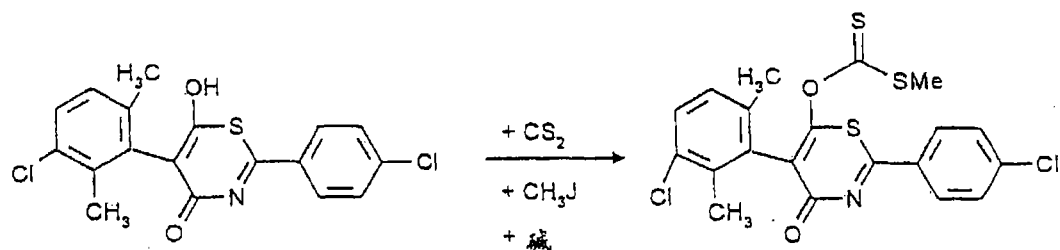
如果在方法(G)中,用8-[(2,4-二氯-3-甲基)-苯基]-5,5-五亚甲基-吡咯烷-2,4-二酮和氯甲酸乙氧基乙酯作为起始物,则本发明的此方法之过程可以由下列反应式代表:



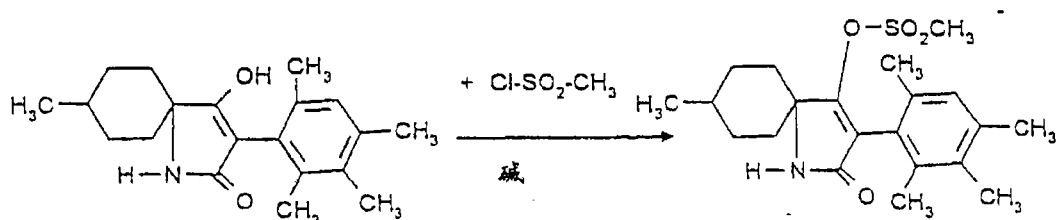
如果在方法(H)(方案α)中,用3-[(2,6-二氯-3,4-二甲基)-苯基]-4-羟基-6-(3-吡啶基)-吡喃酮和氯单硫代甲酸甲酯作为起始物,则本发明的此方法之过程可以由下列反应式代表:



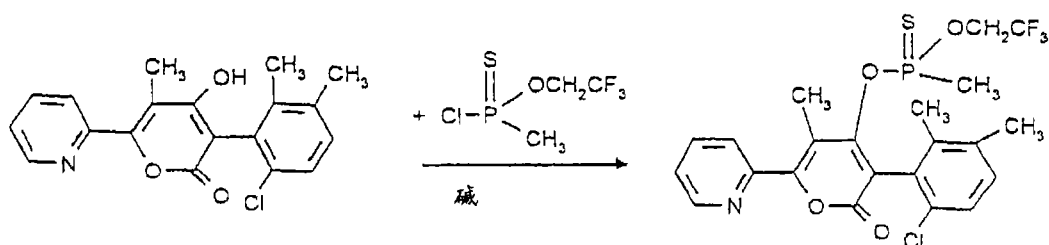
如果在方法(H)(方案β)中,用5-[(3-氯-2,6-二甲基)-苯基]-6-羟基-2-(4-氯苯基)-噻嗪-4-酮、二硫化碳和甲基碘作为起始物,则本发明的此方法之过程可以由下列反应式代表:



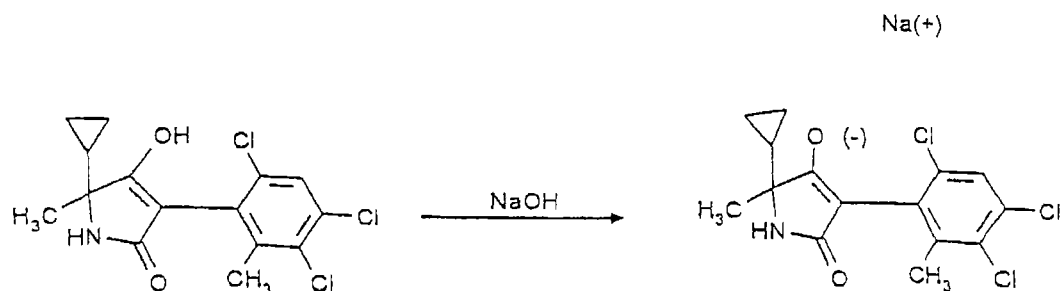
如果在方法(I)中,用2-[(2,3,4,6-四甲基)-苯基]-5,5-[(3-甲基)五亚甲基]-吡咯烷-2,4-二酮和甲磺酰氯作为起始物,则本发明的此方法之过程可以由下列反应式代表:



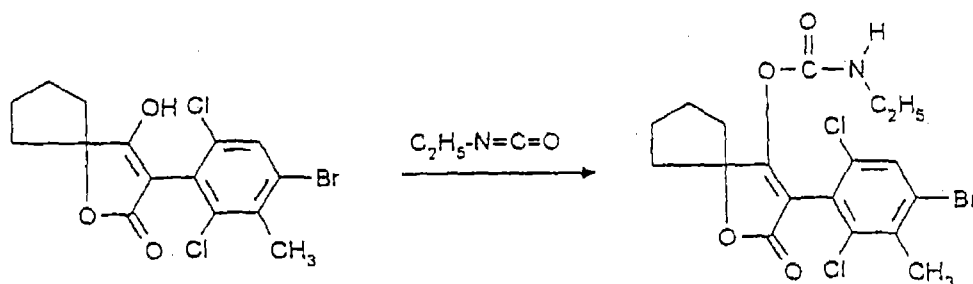
如果在方法(J)中,用2-[(2-氯-5,6-二甲基)-苯基]-4-羟基-5-甲基-6-(2-吡啶基)-吡喃酮和甲基氯硫代磷酸(2,2,2-三氟乙基)酯作为起始物,则本发明的此方法之过程可以由下列反应式代表:



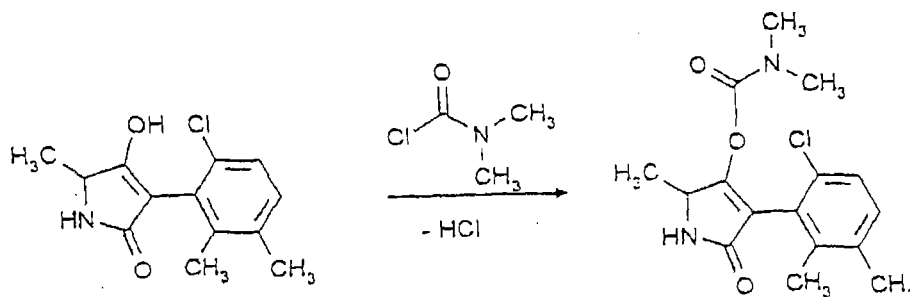
如果在方法(K)中,用3-[(2,4,5-三氯)-6-甲基苯基]-5-环丙基-5-甲基吡咯烷-2,4-二酮和NaOH作为反应组分,则本发明的此方法之过程可以由下列反应式代表:



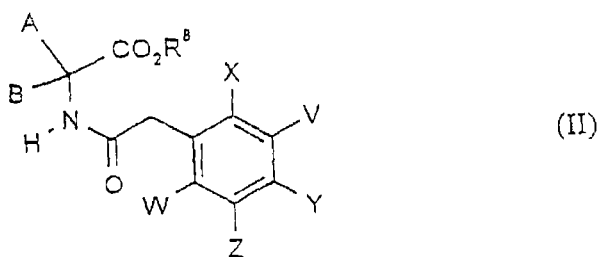
如果在方法(L)(方案 $\alpha$ )中,用3-[(2,6-二氯-4-溴-3-甲基)-苯基]-4-羟基-5,5-五亚甲基- $\Delta^3$ -二氢咪喃-2-酮和异氰酸乙酯作为起始物,则本发明的此方法之过程可以由下列反应式代表:



如果在方法(L)(方案 $\beta$ )中,用3-[(2-氯-5,6-二甲基)-苯基]-5-甲基-吡咯烷-2,4-二酮和二甲基氨基甲酰氯作为起始物,则本发明的此方法之过程可以由下列反应式代表:



本发明方法(A)中所需的原料式(II)化合物是新的,



其中

A、B、V、W、X、Y、Z和 $R^8$ 具有上面给出的含意。

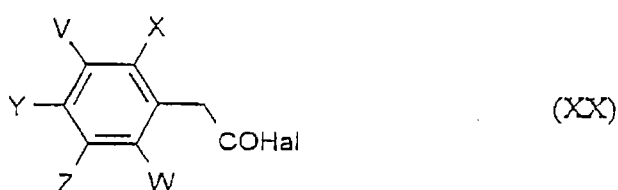
式(II)酰基氨基酸酯可以如下获得,例如

式(XIX)的氨基酸衍生物用式(XII)的取代苯基乙酰卤酰化



其中

A、B 和 R<sup>8</sup> 各如上所定义，



其中

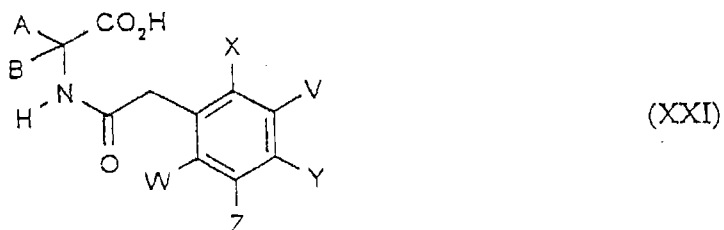
V、W、X、Y 和 Z 各如上所定义，且

Hal 代表氯或溴

(《化学综述》[Chem. Reviews]52, 237-416(1953); Bhattacharya, 《印度化学杂志》[Indian J. Chem.]6, 341-5, 1968).

或

使式 (XXI) 的酰基氨基酸酯化，

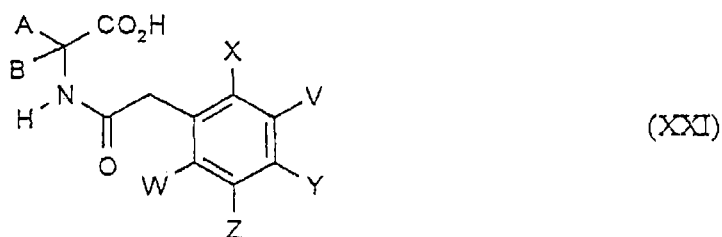


其中

A、B、V、W、X、Y 和 Z 各如上所定义

(《化学工业》[Chem. Ind.](伦敦)1568(1968)).

式 (XXI) 化合物是新的，

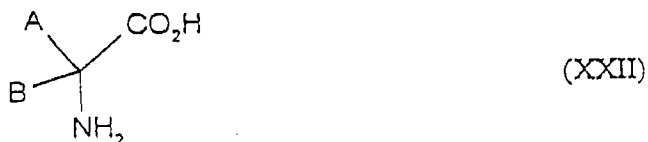


其中

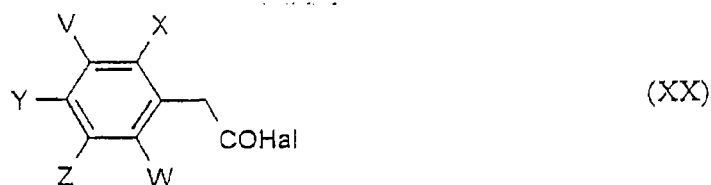
A、B、V、W、X、Y和Z各如上所定义。

式(XXI)化合物可以如下获得：

式(XXII)氨基酸用式(XX)的取代苯基乙酰卤酰化



其中 A 和 B 各如上所定义，



其中

V、W、X、Y和Z各如上所定义，且

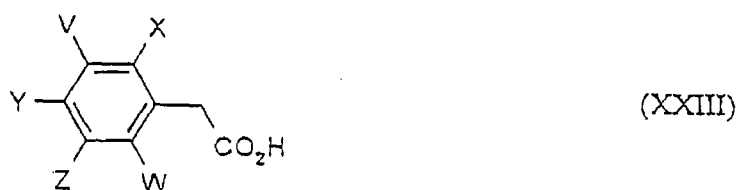
Hal 代表氯或溴，

采用 Schotten-Baumann 反应 (Organikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, 柏林, 1977, 第 505 页)。

一些式(XX)化合物是新的且可以通过已知的方法制备。

式(XX)化合物可以例如如下获得：

使式(XXIII)的取代苯基乙酸



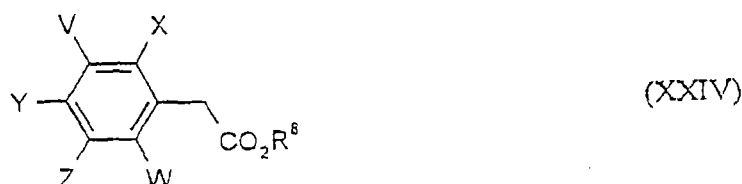
其中

V、W、X、Y和Z各如上所定义，

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

一些式(XXIII)化合物是新的,它们可以通过由文献已知的方法制备(Organikum 15th edition, p533, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, 柏林, 1977)。式(XXIII)化合物可以例如如下获得:

使式(XXIV)的取代苯基乙酸酯水解



其中

V、W、X、Y、Z和 $R^B$ 各如上所定义，

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

一些式(XXIV)化合物是新的,它们原则上可以通过已知的方法制备。

式(XXIV)化合物可以如下获得:

例如使式(XXV)的取代1,1,1-三氯-2-苯基乙烷



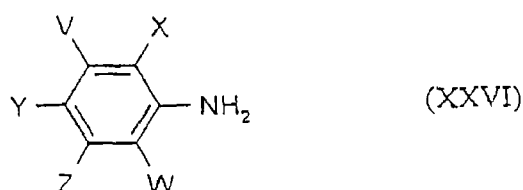
其中

V、W、X、Y和Z各如上所定义，

先与醇盐(例如碱金属醇盐，如甲醇钠或乙醇钠)在0℃至150℃间的温度，优选在20℃至120℃间的温度下，在稀释剂(例如醇化物的醇衍生物)存在下反应，随后与酸(优选无机酸如硫酸)在-20℃至150℃，优选0℃至100℃间的温度下反应(参见DE-33 14 249)。

一些式(XXV)的化合物是新的，它们原则上可以通过已知的方法制备。

式(XXV)化合物是如下获得的，例如，使式(XXVI)的苯胺与乙烯基氯(CH<sub>2</sub>=CCl<sub>2</sub>)反应，



其中

V、W、X、Y和Z各如上所定义，

反应在-20℃至80℃，优选在0℃至60℃的温度下，在式(XXVII)的烷基亚硝酸酯存在下，



其中

R<sup>21</sup> 代表烷基，优选C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-烷基，

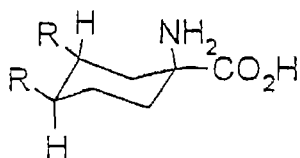
在氯化铜(II)存在下，且如果适宜在稀释剂(例如脂族腈如乙腈)存在下进行。

一些式(XXVI)化合物是已知的，或它们原则上可以通过已知的方法

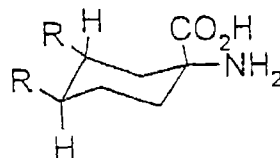
法制备。式 (XXVII) 化合物是有机化学中已知的化合物。氯化铜 (II) 和乙烯基氯是很早就已知的且是商业可得的。

式 (XIX) 和 (XXII) 化合物在某些情况下是已知的和/或可以用已知的方法合成 (参见, 例如 Compagnon, Miocque Ann. Chim. (巴黎) [14] 5 第 11-12、23-27 页 (1970))。

其中 A 和 B 形成环的式 (XXIIa) 的取代环状氨基羧酸一般可以通过 Bucherer-Bergs 合成或 Strecker 合成方法获得, 这些化合物在每一种情况下获得的是其不同的异构体形式。因此, 根据 Bucherer-Bergs 合成条件获得的主要是其中基团 R 和羧基是在平伏位置的异构体 (为简明起见, 下文中称作  $\beta$ ), 而在 Strecker 合成的条件下, 获得的主要是氨基和基团 R 是在平伏位置的异构体 (为简明起见, 下文中称作  $\alpha$ )。



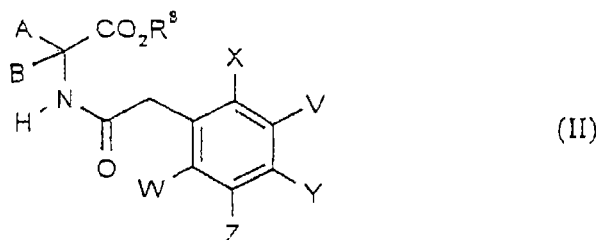
Bucherer-Bergs 合成  
 $\beta$ -异构体



Strecker 合成  
 $\alpha$ -异构体

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

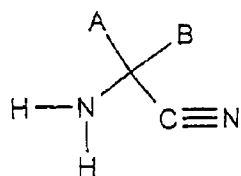
此外, 用于上面的方法 (A) 中的式 (II) 的起始物质



其中

A、B、V、W、X、Y、Z 和  $R^B$  各如上所定义,  
可以如下制备:

使式 (XXVIII) 的氨基腈

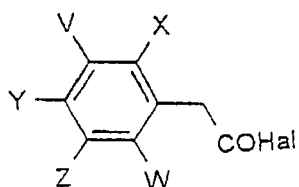


(XXVIII)

其中

A 和 B 各如上所定义,

与式 (XX) 的取代的苯基乙酰卤反应

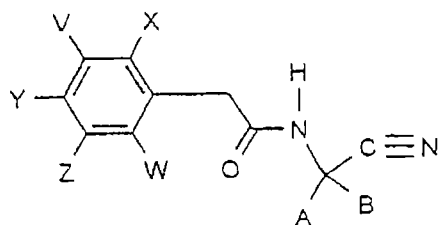


(XX)

其中

V、W、X、Y、Z 和 Hal 各如上所定义,

给出式 (XXIX) 化合物



(XXIX)

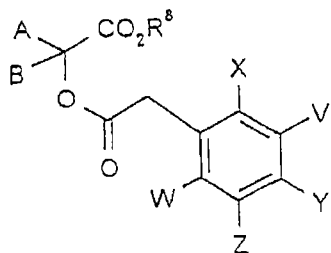
其中

A、B、V、W、X、Y 和 Z 各如上所定义,

并随后将之进行酸性醇解。

式 (XXIX) 化合物也是新的。

本发明方法 (B) 中所需的起始物质式 (III) 化合物是新的,



(III)

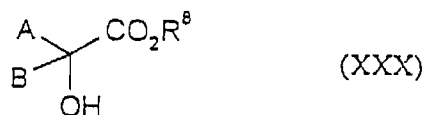
其中

A、B、V、W、X、Y、Z 和  $R^8$  各如上所定义

它们原则上可以通过已知的方法简单地制备。

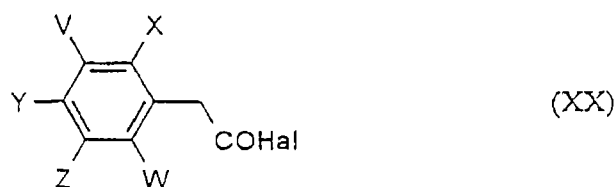
式(III)化合物可以例如如下获得:

式(XXX)的 2-羟基羧酸酯用式(XI)的取代苯基乙酰卤酰化



其中

A、B 和  $R^8$  各如上所定义,



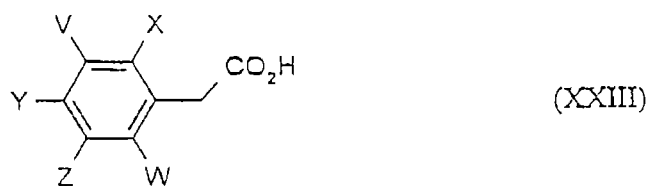
其中

V、W、X、Y、Z 和 Hal 各如上所定义

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

此外, 式(III)化合物可以如下获得,

使式(XXIII)的取代苯基乙酸用式(XXXI)  $\alpha$ -卤代羧酸酯烷基化



其中

V、W、X、Y 和 Z 各如上所定义,



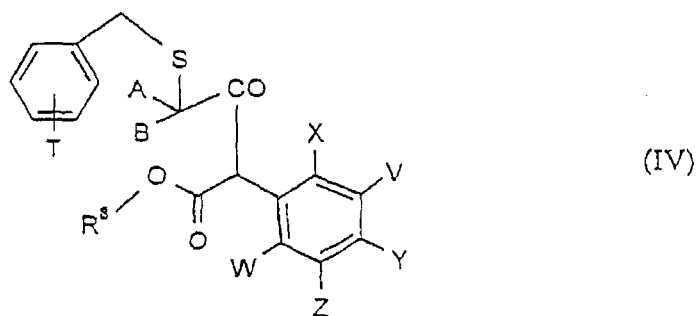
其中

A、B 和  $R^8$  各如上所定义，且

Hal 代表氯或溴。

式 (XXXI) 化合物是商业可得的。

上面的方法 (C) 中所需的起始物质式 (IV) 化合物是新的，



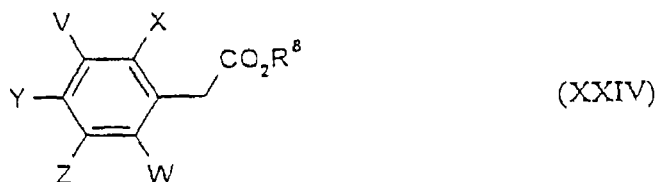
其中

A、B、T、V、W、X、Y、Z 和  $R^8$  各如上所定义。

它们原则上可以通过已知的方法制备。

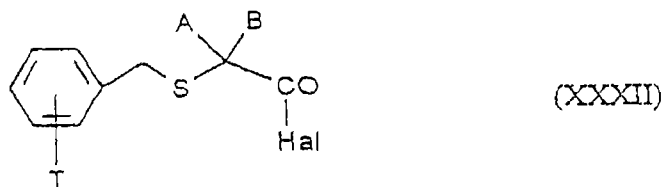
式 (IV) 化合物可以例如如下获得：

式 (XXIV) 的取代苯基乙酸酯用式 (XXXII) 2-苄硫基羰基卤酰基化，



其中

V、W、X、Y、 $R^8$  和 Z 各如上所定义，



其中

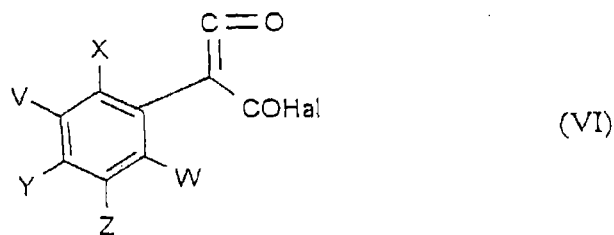
A、B 和 T 各如上所定义，且

Hal 代表卤素(特别是氯或溴)，

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

在某些情况下式 (XXXII) 的苄硫基羰基卤化合物是已知的和/或可以通过已知的方法制备。(参见《抗生素杂志》[J. Antibiotics] (1983), 26, 1589)。

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

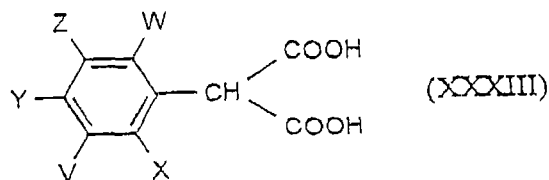


其中

V、W、X、Y 和 Z 各如上所定义，且

Hal 代表氯或溴，

使式 (XXXIII) 的取代苯基丙二酸



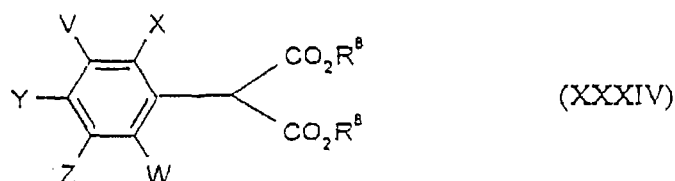
其中

V、W、X、Y 和 Z 各如上所定义，

与酰基卤例如亚硫酸氯、氯化磷(V)、氯化磷(III)、草酰氯、光气或亚硫酸溴反应，如果适宜在催化剂例如二乙基甲酰胺、甲基-

steryl-甲酰胺或三苯基膦存在下, 和如果适宜在碱例如吡啶或三乙胺存在下, 在 $-20^{\circ}\text{C}$ 至 $200^{\circ}\text{C}$ 的温度下, 优选在 $0^{\circ}\text{C}$ 至 $150^{\circ}\text{C}$ 的温度下反应。

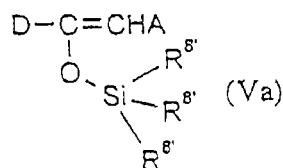
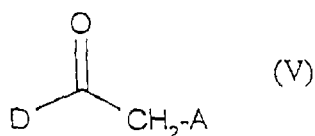
式(XXXIII)的取代苯基丙二酸是新的, 然而, 可以用简单的方式通过已知的方法制备(参见例如 *Organikum*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, 柏林, 1977, 第517页向后), 例如通过式(XXXIV)的取代的苯基丙二酸酯皂化



其中

V、W、X、Y、Z 和  $R^8$  各如上所定义。

式(V)的羧基化合物或其式(Va)的甲硅烷基烯醇醚



其中

A、D 和  $R^{8'}$  各如上所定义,

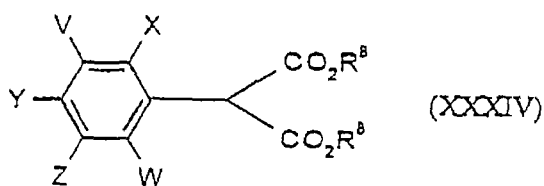
是本发明方法(E)中所需的起始物质, 它们是可以买到的、一般已知的或通过已知方法可得。

进行本发明方法(E)所需的起始原料式(VI)烯酮酰基氯的制备已描述于本发明方法(D)。式(VII)的硫酰胺是进行本发明方法(E)所需的, 这些化合物是有机化学中通常已知的,



其中 A 如上定义。

式(XXXIV)的丙二酸酯是新的



其中

$R^8$ 、V、W、X、Y和Z各如上所定义，它们可以由一般已知的有机化学方法合成(参见例如《四面体通讯》[Tetrahedron Lett.]27, 2763(1986)和 Organikum VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, 柏林, 1977, 第587页向后)。

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

式(V)、(VII)至(XVIII)、(XIX)、(XXII)、(XXVIII)、(XXX)、(XXXI)、(XXXII)、(XXXIII)和(XXXIV)化合物还公开于本文开头所引述的专利申请中和/或可以通过其中给出的方法制备。

方法(A)的特征在于，式(II)化合物，其中A、B、V、W、X、Y、Z和 $R^8$ 各如上所定义，是在稀释剂和碱存在下进行分子内缩合反应。

用于本发明方法(A)中的稀释剂可以是所有的对反应参与者是惰性的有机溶剂。可以优选使用下列：烃类，如甲苯和二甲苯，醚类，如二丁基醚、四氢呋喃、二噁烷、乙二醇二甲基醚和二甘醇二甲醚，还有极性溶剂，如二甲基亚砷、环丁砷、二甲基甲酰胺和N-甲基吡咯烷酮，以及醇类，如甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、异丁醇和叔丁醇。

进行本发明方法(A)时采用的合适的碱(脱质子试剂)可以是所有的常规质子受体。可以优选使用下列：碱金属或碱土金属氧化物、氢氧化物或碳酸盐，如氢氧化钠、氢氧化钾、氧化镁、氧化钙、碳酸钠、碳酸钾和碳酸钙，它们均可以在相转移催化剂如氯化三乙基苄基铵、溴化四丁基铵、Adogen 464(=氯化甲基三烷基(C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub>)铵)或TDA 1(=

三(甲氧基乙氧基乙基)胺)存在下采用。还可以采用碱金属如钠或钾。可以采用的其它物质是碱金属或碱土金属氢化物和氢化物,如氨基钠、氢化钠和氢化钙,也可以是碱金属醇化物如甲醇钠、乙醇钠和叔丁醇钾。

实施本发明方法(A)时,反应温度可以在相当宽的范围内变化。通常,反应是在 $-50^{\circ}\text{C}$ 至 $250^{\circ}\text{C}$ 间,优选在 $-30^{\circ}\text{C}$ 至 $150^{\circ}\text{C}$ 间的温度下进行的。

本发明方法(A)通常在常压下进行。

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

方法(B)的特征在于,式(III)化合物,其中A、B、V、W、X、Y、Z和 $\text{R}^8$ 各如上所定义,是在稀释剂存在下和在碱存在下进行分子内缩合反应。

用于本发明方法(B)中的稀释剂可以是所有的对反应参与者是惰性的有机溶剂。可以优选使用下列:烃类,如甲苯和二甲苯,醚类,如二丁基醚、四氢呋喃、二噁烷、乙二醇二甲基醚和二甘醇二甲醚,还有极性溶剂,如二甲基亚砷、环丁砷、二甲基甲酰胺和N-甲基吡咯烷酮。可以采用的其它物质是醇类,如甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、异丁醇和叔丁醇。

进行本发明方法(B)时采用的碱(脱质子试剂)可以是所有的常规质子受体。可以优选使用下列:碱金属或碱土金属氧化物、氢氧化物或碳酸盐,如氢氧化钠、氢氧化钾、氧化镁、氧化钙、碳酸钠、碳酸钾和碳酸钙,它们均可以在相转移催化剂如氯化三乙基苄基铵、溴化四丁基铵、Adogen 464(=氯化甲基三烷基( $\text{C}_8\text{-C}_{10}$ )铵)或TDA 1(=三(甲氧基乙氧基乙基)胺)存在下采用。还可以采用碱金属如钠或钾。可以采用的其它物质是碱金属或碱土金属氨基化物和氢化物,如氨基钠、氢化钠和氢化钙,也可以是碱金属醇盐如甲醇钠、乙醇钠和叔丁醇钾。

实施本发明方法(B)时,反应温度可以在较宽的范围内变化。通常,反应是在 $-50^{\circ}\text{C}$ 至 $250^{\circ}\text{C}$ 间,优选在 $-30^{\circ}\text{C}$ 至 $150^{\circ}\text{C}$ 间的温度下进行的。

本发明方法(B)通常在常压下进行。

实施本发明方法(B)时,式(III)的反应组分和脱质子碱通常以大致等摩尔量使用。然而,也可以较大量过量使用一种或另一种组分(至多3摩尔)。

方法(C)的特征在于,式(IV)化合物,其中A、B、T、V、W、X、Y、Z和R<sup>8</sup>各如上所定义,是在酸存在下,且如果适宜在稀释剂存在下,进行分子内成环反应。

可以用于本发明方法(C)中的稀释剂是所有的对反应参与者是惰性的有机溶剂。可以优选使用下列:烃类,如甲苯和二甲苯,还有卤代烃类,如二氯甲烷、氯仿、二氯乙烷、氯苯、二氯苯,还有极性溶剂,如二甲基亚砷、环丁砷、二甲基甲酰胺和N-甲基吡咯烷酮。可以使用的其它物质是醇类,如甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、异丁醇和叔丁醇。

如果适宜,也可以采用酸作为稀释剂。

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

实施本发明方法(C)时,反应温度可以在较宽的范围内变化。通常,反应是在-30℃至250℃间,优选在0℃至150℃间的温度下进行的。

本发明方法(C)通常在常压下进行。

实施本发明方法(C)时,式(IV)的反应组分和所采用的酸通常例如以大致等摩尔量使用。然而,也可以任选地使用催化量的酸。

方法(D)的特征在于,其中A和B各如上所定义的式(V)的羰基化合物或式(Va)的甲硅烷基烯醇醚与其中V、W、X、Y和Z的式(VI)的烯酮酰基卤反应,如果适宜在稀释剂存在下,且如果适宜在酸受体存在下进行。

可以用于本发明方法(D)中的稀释剂是所有的对反应参与者是惰性的有机溶剂。可以优选使用下列:烃类,如邻二氯苯、四氢化萘、甲苯和二甲苯,醚类,如二丁基醚、乙二醇二甲醚和二甘醇二甲醚,还有极性溶剂,如二甲基亚砷、环丁砷、二甲基甲酰胺和N-甲基吡咯烷酮。

可以用来进行本发明方法(D)的酸受体是所有的常规酸受体。

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

实施本发明方法(D)时，反应温度可以在较宽的范围内变化。通常，反应是在0℃至250℃间，优选在50℃至220℃间的温度下进行的。

本发明方法(D)最好是在常压下进行。

实施本发明方法(D)时，式(V)或(VI)反应组分和，如果适宜，酸受体通常以大致等摩尔量进行。然而，也可以较大量过量使用一种或另一种组分(至多5摩尔)。

方法(E)的特征在于，其中A如上定义的式(VII)硫代酰胺与其中V、W、X、Y和Z各如上所定义的式(VI)的烯酮酰基卤反应，如果适宜在稀释剂存在下，且如果适宜在酸受体存在下进行。

可以用于本发明方法(E)中的稀释剂是所有的惰性有机溶剂。可以优选使用下列：烃类，如邻二氯苯、四氯化苯、甲苯和二甲苯，醚类，如二丁基醚、乙二醇二甲醚和二甘醇二甲醚，还有极性溶剂，如二甲基亚砷、环丁砷、二甲基甲酰胺和N-甲基吡咯烷酮。

可以用来进行本发明方法(E)的酸受体是所有的常规酸受体。

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

实施本发明方法(E)时，反应温度可以在较宽的范围内变化。通常，反应是在0℃至250℃间，优选在20℃至220℃间的温度下进行的。

本发明方法(E)便利地是在常压下进行。

实施本发明方法(E)时，式(VII)和式(VI)反应组分和，如果适宜，酸受体通常以大致等摩尔量使用。然而，也可以较大量过量使用一种或另一种组分(至多5摩尔)。

方法(F $\alpha$ )的特征在于，式(I-1-a)至(I-5-a)化合物各与式(VIII)的羧酰基卤反应，如果适宜在稀释剂存在下，且如果适宜在酸结合剂存在下进行。

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

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

本发明方法(F $\alpha$ )中的反应温度可以在较宽的范围内变化。通常，反应是在-20℃至+150℃间，优选在0℃至100℃间的温度下进行的。

实施本发明方法(F $\alpha$ )时，起始物质式(I-1-a)至(I-5-a)化合物和式(VIII)的羧酰基卤通常各是以大致等摩尔量。然而，也可以较大量过量使用酰基卤(至多5摩尔)。后处理是按常规方法进行的。

方法(F $\beta$ )的特征在于，式(I-1-a)至(I-5-a)化合物与式(IX)的羧酸酐反应，如果适宜在稀释剂存在下，且如果适宜在酸受体存在下进行。

可以优选使用于本发明方法(F $\beta$ )中的稀释剂是在当使用酰基卤时也适合的那些。除此之外，也可以同时过量使用羧酸酐，用它作为稀释剂。

任选加入方法(F $\beta$ )中的酸结合剂优选的是当使用酰基卤时也适用的那些酸结合剂。

本发明方法(F $\beta$ )的反应温度可以在较宽的范围内变化。通常，反应是在-20℃至+150℃间，优选在0℃至100℃间的温度下进行的。

实施本发明方法(F $\beta$ )时，起始物质式(I-1-a)至(I-5-a)化合物和式(XI)的羧酸酐通常在各种情况下是以大致等摩尔量使用。然而，

也可以较大量过量的羧酸酐(至多 5 摩尔)。后处理是按常规方法进行的。

通常, 使用一个步骤, 在该步骤中通过蒸馏或通过用有机溶剂或用水洗涤来除去过量存在的稀释剂和羧酸酐以及形成的羧酸。

方法(G)的特征在于, 式(I-1-a)至(I-5-a)化合物各与式(X)的氯甲酸酯或氯甲酸硫酸酯反应, 如果适宜在稀释剂存在下, 且如果适宜在酸结合剂存在下进行。

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

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

本发明方法(G)中的反应温度可以在较宽的范围内变化。通常, 反应是在 $-20^{\circ}\text{C}$ 至 $+100^{\circ}\text{C}$ 间, 优选在 $0^{\circ}\text{C}$ 至 $50^{\circ}\text{C}$ 间的温度下进行的。

本发明方法(G)通常是在常压下进行。

实施本发明方法(G)时, 起始物质式(I-1-a)至(I-5-a)化合物和适当的式(X)氯甲酸酯或氯甲酸硫酸酯通常各是以大致等摩尔量使用。然而, 也可以较大量过量使用一种或另一种组分(至多 2 摩尔)。后处理是按常规方法进行的。通过使用一步骤, 在该步骤中除去沉出的沉淀盐, 并将所剩的反应混合物通过汽提除去稀释剂来浓缩。

本发明方法(H)的特征在于, 式(I-1-a)至(I-5-a)化合物各与式(XI)的化合物反应(H $\alpha$ ), 反应在稀释剂存在下, 且如果适宜在酸结合剂存在下进行, 或与二硫化碳且随后与式(XII)的烷基卤反应(H $\beta$ ), 反应如果适当在稀释剂存在下和如果适当在碱存在下进行。

在制备方法(H $\alpha$ )中, 在 $0$ 至 $120^{\circ}\text{C}$ 下, 优选在 $20$ 至 $60^{\circ}\text{C}$ 下, 每摩尔的式(I-1-a)至(I-5-a)化合物与大致 1 摩尔的式(XI)的氯单硫

代甲酸酯或氯二硫代甲酸酯反应。

任选加入的可能的稀释剂是所有的惰性极性有机溶剂，如醚类、酰胺类、砜类、亚砜类，但也可以是卤代烷类。

优选采用二甲基亚砜、四氢呋喃、二甲基甲酰胺或二氯甲烷。

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

如果采用酸结合剂，则常规的无机或有机碱是适合的，例如可以提到的有氢氧化钠、碳酸钠、碳酸钾、吡啶和三乙胺。

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

在制备方法(Hβ)中，式(I-1-a)至(I-5-a)化合物在每种情况下与等摩尔或过量的二硫化碳反应。此方法在每种情况下优选在0至50℃下，特别在20至30℃下进行。

通常，便利地是首先通过加入碱(如叔丁醇钾或氢化钠)，由式(I-1-a)至(I-5-a)化合物制备相应的盐。使式(I-1-a)至(I-5-a)化合物与二硫化碳反应，直至中间体形成完毕，例如在室温下搅拌几小时。

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

可以用于此方法中的稀释剂是所有常规溶剂。

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

与式(XII)烷基卤的进一步反应优选是在0至70℃，特别是在20至50℃下进行。在此情况下至少采用等摩尔量的烷基卤。

该方法是在常压下或在加压下，优选在常压下进行。

后处理仍就是按常规方法进行。

本发明方法(I)的特征在于,使式(I-1-a)至(I-5-a)化合物各与式(XIII)磺酰氯反应,如果适宜在稀释剂存在下,且如果适宜在酸结合剂存在下进行。

在制备方法(I)中,在 $-20^{\circ}\text{C}$ 至 $150^{\circ}\text{C}$ 下,优选在 $0$ 至 $70^{\circ}\text{C}$ 下,大致1摩尔的式(XIII)磺酰氯与每摩尔的式(I-1-a)至(I-5-a)化合物反应。

方法(I)优选是在稀释剂存在下进行的。

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

优选采用二甲基亚砜、四氢呋喃、二甲基甲酰胺和二氯甲烷。

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

如果采用酸结合剂,则适合的是常规的无机或有机碱,例如可以提到的有氢氧化钠、碳酸钠、碳酸钾、吡啶和三乙胺。

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

本发明方法(J)的特征在于,使式(I-1-a)至(I-5-a)化合物各与式(XIV)磷化合物反应,如果适宜在稀释剂存在下,且如果适宜在酸结合剂存在下进行。

在制备方法(J)中,在 $-40^{\circ}\text{C}$ 至 $150^{\circ}\text{C}$ 下,优选在 $-10$ 至 $110^{\circ}\text{C}$ 下,使1到2摩尔,优选1至1.3摩尔的式(XIV)磷化合物与1摩尔的式(I-1-a)至(I-5-a)化合物反应。

方法(J)优选是在稀释剂存在下进行的。

可能的稀释剂是所有的惰性极性有机溶剂,如醚类、羧酸酯类、卤代烃类、酮类、酰胺类、腈类、砜类、亚砜类等。

优选采用乙腈、二甲基亚砜、四氢呋喃、二甲基甲酰胺和二氯甲烷。

任选加入的可能的酸结合剂是常规的无机或有机碱,如氢氧化物、碳酸盐或胺。可以提到的实例有氢氧化钠、碳酸钠、碳酸钾、吡啶和三乙胺。

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

本发明方法(K)的特征在于, 使式(I-1-a)至(I-5-a)化合物与式(XV)金属氢氧化物或金属醇化物或式(XVI)的胺反应, 如果适宜在稀释剂存在下进行。

可以用于本发明方法(K)的稀释剂优选的是醚类如四氢呋喃、二噁烷、乙醚, 或醇类, 如甲醇、乙醇、异丙醇, 也可以是水。本发明方法(K)通常是在常压下进行。反应温度通常是在 $-20^{\circ}\text{C}$ 和 $100^{\circ}\text{C}$ 间, 优选在 $0^{\circ}\text{C}$ 至 $50^{\circ}\text{C}$ 间。

本发明方法(L)的特征在于, 使式(I-1-a)至(I-5-a)化合物与式(XVII)的化合物反应(L $\alpha$ ), 如果适宜在稀释剂存在下, 且如果适宜在催化剂存在下进行, 或与式(XVIII)化合物反应(L $\beta$ ), 如果适宜在稀释剂存在下且如果适宜在酸结合剂存在下进行。

在制备方法(L $\alpha$ )中, 在 $0$ 至 $100^{\circ}\text{C}$ 下, 优选在 $20$ 至 $50^{\circ}\text{C}$ 下, 使大致1摩尔的式(XVII)异氰酸酯与每摩尔的式(I-1-a)至(I-5-a)化合物反应。

方法(L $\alpha$ )优选在稀释剂存在下进行。

可能的稀释剂是所有的惰性有机溶剂, 如芳烃类、卤代烃类、醚类、酰胺类、腈类、砜类或亚砜类。

可以任选加入催化剂以加速反应。可以非常优越地采用的催化剂是有机锡化合物, 如二月桂酸二丁基锡。

此方法优选是在常压下进行。

在制备方法(L $\beta$ )中, 在 $0$ 至 $150^{\circ}\text{C}$ 下, 优选在 $20$ 至 $70^{\circ}\text{C}$ 下, 使大致1摩尔的式(XVIII)氨基甲酰氯与每摩尔的式(I-1-a)至(I-5-a)化合物反应。

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

优选采用二甲基亚砜、四氢呋喃、二甲基甲酰胺或二氯甲烷。

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

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

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

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

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

倍足目,例如,具斑马陆(*Blaniulus guttulatus*)。

唇足目,例如,食果地蜈蚣(*Geophilus carpophagus*)和蚰蜒(*Scutigera spec.*)。

综合目,例如,洁么蚰(*Scutigereilla immaculata*)。

缨尾目,例如,西洋衣鱼(*Lepisma saccharina*)。

弹尾目,例如,具棘跳虫(*Onychiurus armatus*)。

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

革翅目,例如,欧洲球螋(*Forficula auricularia*)。

等翅目,例如,犀白蚁属(*Reticulitermes spp.*)。

虱目,例如,美核桃根瘤蚜(*Phylloxera vastatrix*)、瘿绵蚜属(*Pemphigus spp.*)、体虱(*Pediculus humanus corporis*)、血虱属(*Haematopinus spp.*)和颚虱属(*Linognathus spp.*)。

食毛目,例如,啮毛虱属(*Trichodectes spp.*)和畜属虱(*Damalinea spp.*)。

缨翅目,例如,温室条蓟马(*Hercinothrips femoralis*)和棉蓟马(*Thrips tabaci*)。

半翅目,例如,扁盾蝽属(*Eurygaster spp.*)、中棉红蝽

(*Dysdercus intermedius*)、甜菜拟网蝽(*Piesma quadrata*)、温带臭蝽(*Cimex lectularius*)、长红猎蝽(*Rhodnius prolixus*)和锥蝽属(*Triatoma* spp.)。

同翅目, 例如, 甘蓝粉虱(*Aleurodes brassicae*)、甘薯粉虱(*Bemisia tabaci*)、温室粉虱(*Trialeurodes vaporariorum*)、棉蚜(*Aphis gossypii*)、甘蓝蚜(*Brevicoryne brassicae*)、茶隐瘤蚜(*Cryptomyzus ribis*)、甜菜蚜(*Aphis fabae*)、苹果蚜(*Doralis pomi*)、苹果绵蚜(*Eriosoma lanigerum*)、桃大尾蚜(*Hyalopterus arundinis*)、麦长管蚜(*Macrosiphum avenae*)、瘤额蚜属(*Myzus* spp.)、忽布疣蚜(*Phorodon humili*)、禾谷缢管蚜(*Rhopalosiphum padi*)、微叶蝉属(*Empoasca* spp.)、钝鼻叶蝉(*Euscelis bilobatus*)、黑尾叶蝉(*Nephotettix cincticeps*)、水土坚蚧(*Lecanium corni*)、油橄榄黑盔蚧(*Saissetia oleae*)、灰稻虱(*Laodelphax striatellus*)、稻褐飞虱(*Nilaparvata lugens*)、红肾园盾蚧(*Aonidiella aurantii*)、夹竹桃园蚧(*Aspidiotus hederæ*)、粉蚧属(*Pseudococcus* spp.)和木虱属(*Psylla* spp.)。

鳞翅目, 例如, 棉红铃虫(*Pectinophora gossypiella*)、松天蛾(*Bupalus piniarius*)、冬尺蛾(*Cheimatobia brumata*)、苹细蛾(*Lithocolletis blancardella*)、苹果巢蛾(*Hyponomeuta padella*)、小菜蛾(*Plutella maculipennis*)、天幕毛虫(*Malacosoma neustris*)、黄毒蛾(*Euproctis chrysorrhoea*)、毒蛾属(*Lymantria* spp.)、棉潜蛾(*Bucculatrix thurberiella*)、桔潜叶蛾(*Phyllocnistis citrella*)、地老虎属(*Agrotis* spp.)、切根虫属(*Euxoa* spp.)、夜蛾属(*Feltia* spp.)、棉斑实蛾(*Earias insulana*)、棉铃虫属(*Heliothis* spp.)、甜菜夜蛾(*Spodoptera exigua*)、甘蓝夜蛾(*Mamestra brassicae*)、小眼夜蛾(*Panolis flammea*)、斜纹夜蛾(*Prodenia litura*)、灰翅夜蛾属(*Spodoptera* spp.)、粉纹夜蛾(*Trichoplusia ni*)、苹蠹蛾(*Carpocapsa pomonella*)、粉蝶属(*Pieris* spp.)、禾草螟属(*Chilo* spp.)、玉米螟(*Pyrausta nubilalis*)、地中海粉斑螟(*Ephestia kuehniella*)、大蜡螟(*Galleria mellonella*)、幕衣蛾(*Tineola*

bisselliella)、袋衣蛾(*Tinea pellionella*)、褐织蛾(*Hofmannophila pseudospretella*)、亚麻黄卷蛾(*Cacoecia podana*)、*Capua reticulana*、枞色卷蛾(*Choristoneura fumiferana*)、葡萄果蠹蛾(*Clysia ambiguella*)、茶长卷蛾(*Homona magnanima*)和柞绿卷蛾(*Tortrix viridana*)。

鞘翅目, 例如, 具斑窃蠹(*Anobium punctatum*)、谷蠹(*Rhizopertha dominica*)、大豆象(*Acanthoscelides obtectus*)、家天牛(*Hylotrupes bajulus*)、赤杨紫跳甲(*Agelasrtica alni*)、马铃薯甲虫(*Leptinotarsa decemlineata*)、辣根猿叶甲(*Phaedon cochleariae*)、条叶甲属(*Diabrotica* spp.)、油菜蓝跳甲(*Psylliodes chrysocephala*)、墨西哥豆甲(*Epilachna varivestis*)、隐翅甲属(*Atomaria* spp.)、锯谷盗(*Oryzaephilus surinamensis*)、花象甲属(*Anthonomus* spp.)、米象属(*Sitophilus* spp.)、葡萄黑耳喙象(*Otiorrhynchus sulcatus*)、香蕉根象甲(*Cosmopolites sordidus*)、甘蓝荚象甲(*Ceuthorrhynchus assimilis*)、苜蓿叶象虫(*Hypera postica*)、皮蠹属(*Dermestes* spp.)、斑皮蠹属(*Trogoderma* spp.)、圆皮蠹属(*Anthrenus* spp.)、毛蠹属(*Attagenus* spp.)、粉蠹属(*Lyctus* spp.)、油菜花露尾甲(*Meligethes aeneus*)、蛛甲属(*Ptinus* spp.)、金黄蛛甲(*Niptus hololeucus*)、裸蛛甲(*Gibbium psylloides*)、拟谷盗属(*Tribolium* spp.)、黄粉虫(*Tenebrio molitor*)、叩头虫属(*Agriotes* spp.)、宽胸叩头虫属(*Conoderus* spp.)、西方五月鳃角金龟(*Melolontha melolontha*)、马铃薯鳃角金龟(*Amphimallon sostitialis*)和褐新西兰肋翅鳃角金龟(*Costelytra zealandica*)。

膜翅目, 例如, 锯角叶蜂属(*Diprion* spp.)、叶蜂属(*Hoplocampa* spp.)、田蚁属(*Lasius* spp.)、小家蚁(*Monomorium pharaonis*)和胡蜂(*Vespa* spp.)。

双翅目, 例如, 伊蚊属(*Aedes* spp.)、按蚊属(*Anopheles* spp.)、库蚊属(*Culex* spp.)、黄猩猩果蝇(*Drosophila melanogaster*)、蝇属(*Musca* spp.)、厕蝇属(*Fannia* spp.)、红头丽蝇(*Calliphora erythrocephala*)、绿蝇属(*Lucilia* spp.)、

金蝇属 (*Chrysomya* spp.)、疽蝇属 (*Cuterebra* spp.)、胃蝇属 (*Gastrophilus* spp.)、虱蝇属 (*Hyppobosca* spp.)、螫蝇属 (*Stomoxys* spp.)、狂蝇属 (*Oestrus* spp.)、皮蝇属 (*Hypoderma* spp.)、虻属 (*Tabanus* spp.)、塘虱属 (*Tannia* spp.)、花园毛蚊 (*Bibio hortulanus*)、瑞典麦杆蝇 (*Oscinella frit*)、草种蝇属 (*Phorbia* spp.)、菠菜潜叶花蝇 (*Pegomyia hyoscyami*)、地中海实蝇 (*Ceratitis capitata*)、油橄榄实蝇 (*Dacus oleae*) 和沼泽大蚊 (*Tipula paludosa*)。

蚤目，例如，印鼠客蚤 (*Xenopsylla cheopis*)、毛列蚤属 (*Ceratophyllus* spp.) 和猫栉头蚤 (*Ctenocephalides felis*)。

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

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

本发明活性化合物的突出之处在于其强的杀虫和杀螨活性。

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

本发明活性化合物可以用作用于脱叶剂、干燥剂、破坏阔叶植物的试剂和特别是用作除杂草剂。所谓的杂草，就其最宽的范围而言，应理解为生长在不该生长的地方的所有植物。本发明的物质是作为灭生性除草剂或是选择性除草剂基本上取决于所用的量。

防治杂草所必需的本发明活性化合物的剂量是 0.001-10kg/ha，优选 0.005-5kg/ha。

本发明化合物可以与例如下列植物相关使用：

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

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

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

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

然而，本发明化合物的应用决不限于这些属，而也可以相同的方式延伸至其它植物。

取决于化合物的浓度，化合物适合于天生性防治杂草，例如工业地域和铁道线，以及有或无种植树林的道路和广场。同样，化合物可以用于防治多年生作物中的杂草，例如森林、装饰树林、果园、葡萄园、柑桔林、坚果园、蕉种植园、咖啡种植园、茶园、橡胶种植园、油棕榈种植园、可可种植园、软果林和啤酒花田、草场、草皮和牧场中的杂草，和选择性地防治一年生作物中的杂草。

本发明活性化合物特别适合于选择性地芽前和芽后防治双子叶作物中的单子叶杂草。

活性化合物可以转化成常规的制剂，如溶液、乳剂、可湿性粉剂、悬浮剂、粉末剂、喷粉剂、膏剂、可溶性粉剂、颗粒剂、悬浮乳剂、用活性化合物浸渍的天然或合成材料，以及包在聚合物中的微细胶囊。

这些型剂可以用已知的方式生产，例如，将活性化合物与扩充剂，即液体和/或与固体载体混合，并任选使用表面活性剂，即乳化

剂和 / 或分散剂和 / 或起泡剂。

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

适合的固体载体是：

例如铵盐和磨碎的天然矿物质如高岭土、粘土、滑石、白垩、石英、硅镁土、蒙脱石或硅藻土，和磨碎的合成矿物质，如高分散二氧化硅、矾土和硅酸盐；用于颗粒剂的固体载体适合的有：例如压碎并分级的天然矿物质如方解石、大理石、浮石、海泡石和白云石，以及有机和无机粉的合成颗粒，和如下有机物的颗粒：锯木屑、椰壳、玉米穗轴和烟茎；适合的乳化剂和 / 或起泡剂是：例如非离子和阴离子乳化剂，如聚氧乙烯脂肪酸酯、聚氧乙烯脂肪醇醚，例如，烷基芳基聚乙二醇醚，烷基磺酸盐，烷基硫酸盐，芳基磺酸盐以及白蛋白水解产物；适合的分散剂是：例如，木素亚硫酸废液和甲基纤维素。

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

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

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

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

在混合物的特别有利的组分是例如下列：

## 杀真菌剂:

2-氨基丁烷、2-苯胺基-4-甲基-6-环丙基-嘧啶; 2',6'-二溴-2-甲基-4'-三氟甲氧基-2'-三氟甲基-1,3-噻唑-5-甲酰苯胺; 2,6-二氯-N-(4-三氟甲基苯甲基)苯甲酰胺; (E)-2-甲氧基亚氨基-N-甲基-2-(2-苯氧苯基)乙酰胺; 8-羟基喹啉硫酸盐; (E)-2-{2-[6-(2-氟基-苯氧基)嘧啶-4-氧基]苯基}-3-甲氧基丙烯酸甲酯; (E)-甲氧基亚氨基[ $\alpha$ -(邻甲苯氧基)-邻甲苯基]乙酸甲酯; 2-苯基苯酚(OPP)、艾敌吗啉(aldimorph)、氨丙磷酸、氨丙磷酸钾、敌菌灵、戊环唑、苯霜灵、碘萎灵、苯菌灵、乐杀螨、联苯、双苯三唑醇、灭瘟素、糠菌唑、磺酸丁嘧啶、丁赛特、石硫合剂、敌菌丹、克菌丹、多菌灵、萎锈灵、甲基克杀螨、地茂散、氯化苦、百菌清、乙菌利、硫杂灵、霜脍氰、环唑醇、酯菌胺、防霉酚、苄氯三唑醇、抑菌灵、吡菌清、氯硝胺、乙霉威、恶醚唑、甲嘧醇、烯酰吗啉、烯唑醇、清螨普、二苯胺、吡菌硫、灭菌磷、二噻农、十二烷胍、腈菌酮、克菌散、环氧唑(epoxyconazole)、乙嘧啶、氯唑灵、双氯苯嘧啶、苯氯唑、吡菌胺、种衣酯、拌种咯、苯锈啶、丁苯吗啉、乙酸三苯基锡、三苯羟基锡、福美铁、嘧菌腈、氟啶胺、fludioxonil、氟氯菌核利、fluquinconazole、氟哇唑、磺菌胺、氟酰胺、粉唑醇、灭菌丹、乙磷铝、四氯苯酞、麦穗宁、吡霜灵、拌种胺、双胍辛、六氯苯、己唑醇、甲羟异恶唑、抑霉唑、酰胺唑、双胍辛醋酸盐、异稻瘟净、异菌脲、稻瘟灵、春日霉素、铜制剂(如氢氧化铜、环烷酸铜、碱式氯化铜、硫酸铜、氧化铜、喹啉酮和波尔多混合物)、双代混剂、代森锰锌、代森锰、嘧菌胺、灭锈胺、甲霜灵、metconazole、磺菌威、担菌胺、代森联、噻菌胺、腈菌唑、福美镍、异丙消、氟苯嘧啶醇、甲吡酰胺、恶酰胺、oxamocarb、氧化萎锈灵、稻瘟酯、戊菌唑、戊菌隆、稻病磷、稻瘟酞、匹马菌素、啉啶宁、多氧霉素、烯丙异噻唑、咪鲜安、二甲菌核利、霜霉威、丙环唑、甲基代森锌、定菌磷、啶斑肟、pyrimethanil、咯嗪酮、五氯硝基苯、硫磺和硫制剂、戊唑醇、酞枯酸、四氯硝基苯、氟醚唑、噻菌灵、噻菌腈、甲基托布津、福美双、甲基立枯灵、对甲抑菌灵、三唑酮、三唑醇、唑菌嗪、杨菌胺、三环唑、环吗啉、氟菌唑、噻菌灵、triticonazole、稻纹散、乙烯菌核利、代森锌、福美锌。

## 杀细菌剂:

拌棉酚、防霉酚、氯定、福美镍、春日霉素、异噻菌酮、吡喃羧酸、土霉素、烯丙异噻唑、链霉素、酞枯酸、硫酸铜和其它铜制剂。

## 杀虫剂 / 杀螨剂 / 杀线虫剂:

齐墩螨素、AC 303 630、乙酰甲胺磷、氟酯菊酯、棉铃威、涕灭威、甲体氟氯菊酯、双甲脒、阿维菌素(avermectin)、AZ 60541、印楝素、乙基谷硫磷、谷硫磷、三唑锡、苏芸金杆菌、苯恶威、丙硫克百威、杀虫磺、乙体氟氯菊酯、联苯菊酯、丁苯威、溴醚菊酯(brofenprox)、溴硫磷、混戊威、噻嗪酮、丁酮威、丁基吡螨酮、硫线磷、西维因、克百威、三硫磷、丁硫克百威、巴丹、CGA 157 419、CGA 184 699、除线威、chlorethoxyfos、毒虫畏、定虫隆、氯甲硫磷、毒死蜱、甲基毒死蜱、顺式苜呋菊酯、三氟氯菊酯、四螨嗪、杀螟腈、乙氧菊酯、氟氯菊酯、氯氟菊酯、三环锡、氯菊酯、灭蝇胺、溴氯菊酯、甲基内吸磷、内吸磷、异吸磷II、杀螨隆、地亚农、氯线磷、敌敌畏、dicliphos、百治磷、乙硫磷、伏虫脲、乐果、甲基毒虫畏、二恶硫磷、乙拌磷、克瘟散、emamectin、高氟戊菊酯、除蚜威、乙硫磷、醚菊酯、丙线磷、乙嘧硫磷、克线磷、啮螨醚、螨完锡、杀螟硫磷、仲丁威、苯硫威、双氧威、甲氧菊酯、fenpyrad、啮螨酯、倍硫磷、氟戊菊酯、氟虫腈、氟啶胺、氟螨脲、氟氟戊菊酯、氟虫脲、氟醚菊酯(flufenprox)、氟胺氟菊酯、地虫硫磷、安果、噻唑硫磷、溴醚菊酯(fubfenprox)、吡线威、六六六、庚虫磷、氟铃脲、噻螨酮、吡虫啉、异稻瘟净、氯唑磷、异丙胺磷、异丙威、噁唑磷、伊维菌素、λ-三氟氯菊酯、lufenuron、马拉硫磷、灭蚜硫磷、速灭磷、倍硫磷亚砷、蜗牛敌、虫螨畏、甲胺磷、甲噻硫磷、甲硫威、灭多威、速灭威、米尔倍菌素、久效磷、moxidectin、二溴磷、NC 184、NI 25、nitenpyram、氧乐果、草膦威、砷吸硫磷、异砷磷、对硫磷、甲基对硫磷、氯菊酯、稻丰散、甲拌磷、伏杀硫磷、亚胺硫磷、磷胺、辛硫磷、抗蚜威、甲基嘧啶硫磷、嘧啶硫磷、丙溴磷、甲丙威、丙虫威、残杀威、低毒硫磷、发果、pymetrozin、吡唑硫磷、苯噻嗪硫磷、反灭菊酯、除虫菊酯、吡螨酮、啮螨醚、蚊蝇醚、啮硫磷、RH 5992、水杨硫磷、硫线磷、氟硅菊酯、治螟磷、甲丙硫磷、虫酰肼、吡螨胺、特丁嘧啶硫磷、伏虫隆、七氟菊酯、双硫磷、叔丁威、特丁甲拌磷、

杀虫畏、thiafenox、硫双灭多威、己酮肟威、甲基乙拌磷、啶线磷、苏芸金菌素、四溴菊酯、苯赛螨、三唑磷、triazuron、敌百虫、杀虫隆、三叉威、完灭硫磷、二甲威、二甲苯威、YI 5301/5302、zetamethrin.

除草剂:

例如酰苯胺类如吡氟草胺和敌稗; 芳基羧酸类如二氯吡啶甲酸、麦草畏和毒草定; 芳氧羧酸类如2,4-滴、2,4-滴丁酸、2,4-滴丙酸、氟草烟、2甲4氯、2甲4氯丙酸和绿草定; 芳氧基苯氧羧酸类如禾草灵、噁唑禾草灵、吡氟禾草灵、吡氟氯禾灵和啶禾灵; 连氮酮类如杀草敏和吡草伏; 氨基甲酸酯类如氯苯胺灵、甜菜安、甜菜宁和苯胺灵; 氯乙酰苯胺类如甲草胺、乙草胺、丁草胺、吡草胺、异丙草胺、丙草胺和毒草胺; 二硝基苯胺类如安磺灵、二甲戊乐灵和氟乐灵; 二苯醚类如三氟羧草醚、甲羧除草醚、乙羧氟草醚、氟黄胺草醚、halosafen、乳氟禾草灵和乙氧氟草醚; 脲类如绿麦隆、敌草隆、伏草隆、异丙隆、利谷隆和甲基苯噻隆; 羟胺类如禾草灭、烯草酮、噻草酮、稀禾定和肟草酮; 咪唑啉酮类如咪草烟、咪草酯、灭草烟和灭草啞; 腈类如溴苯腈、敌草腈和碘苯腈; 氧乙酰胺类如苯噻草胺; 磺酰脲类如 amidosulfuron、苄嘧黄隆、氯嘧黄隆、绿黄隆、醚黄隆、甲黄隆、烟嘧黄隆、氟嘧黄隆、吡嘧黄隆、噻黄隆、醚苯黄隆和苯黄隆; 硫代氨基甲酸酯类如丁草特、灭草特、燕麦敌、茵达灭、禾草畏、草达灭、苄草丹、杀草丹和野麦畏; 三嗪类如莠去津、氟草津、西玛津、西草净、特丁净和特丁津; 噻嗪酮类如环嗪酮、苯噻草酮和噻草酮; 其它除草剂如杀草强、吡草黄、灭草松、环庚草醚、异噁草酮、二氯吡啶酸、双苯唑快、氟硫草定、乙吡草黄、氟咯草酮、草铵膦、草甘膦、isoxaben、吡草特、二氯喹啉酸、啶草酸、草硫膦和灭草环。

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

由商业上可得的制剂制备的使用形式中的活性化合物的含量可以在相当宽的范围内变化。使用形式的活性化合物浓度可以是按重量计 0.000001 至 95% 的活性化合物, 优选在按重量计 0.0001 至 1%

间。

化合物是以适合使用形式的常规方式使用的。

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

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

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

食毛目及 amblycerina 和细角亚目(*Ischnocerina*)，例如，毛鸟虱属(*Trimenopon* spp.)、短角鸟虱属(*Menopon* spp.)、豆虱属(*Trinoton* spp.)、牛羽虱属(*Bovicola* spp.)、*Werneckiella* spp.、*Lepikentron* spp.、畜虱属(*Damalinae* spp.)、啮毛虱属(*Trichodectes* spp.)和猫虱属(*Felicola* spp.)。

双翅目及长角亚目和短角亚目，例如，伊蚊属(*Aedes* spp.)、按蚊属(*Anopheles* spp.)、库蚊属(*Culex* spp.)、蚋属(*Simulium* spp.)、真蚋属(*Eusimulium* spp.)、白蛉属(*Phlebotomus* spp.)、卢蚊属(*Lutzomyia* spp.)、库蠓属(*Culicoides* spp.)、斑虻属(*Chrysops* spp.)、瘤虻属(*Hybomitra* spp.)、黄虻属(*Atylotus* spp.)、虻属(*Tabanus* spp.)、麻虻属(*Haematopota* spp.)、*Philipomyia* spp.、*Braula* spp.、蝇属(*Musca* spp.)、齿股蝇(*Hydrotaea* spp.)、螫蝇属(*Stomoxys* spp.)、血蝇属(*Haematobia* spp.)、*Morellia* spp.、厕蝇属(*Fannia* spp.)、舌蝇属(*Glossina* spp.)、丽蝇属(*Calliphora* spp.)、绿蝇属(*Lucilia* spp.)、金蝇属(*Chrysomya* spp.)、肉蝇属(*Wohlfahrtia* spp.)、麻蝇属(*Sarcophaga* spp.)、狂蝇属(*Oestrus* spp.)、皮蝇属(*Hypoderma* spp.)、胃蝇属(*Gastrophilus* spp.)、虱蝇属(*Hippobosca* spp.)、婢蝇属(*lipoptena* spp.)和羊虱蝇属(*Melophagus* spp.)。

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

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

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

螨亚纲及后气亚目(*Metastigmata*)和中气亚目(*mesostigmata*), 例如, 隐喙蜱属(*Argas* spp.)、钝喙蜱属(*Ornithodoros* spp.)、残喙蜱属(*Otobius* spp.)、硬蜱属(*Ixodes* spp.)、花蜱属(*Amblyomma* spp.)、牛蜱属(*Boophilus* spp.)、革蜱属(*Dermacentor* spp.)、血蜱属(*Haemaphysalis* spp.)、眼玻璃蜱属(*Hyalomma* spp.)、扇头蜱属(*Rhipicephalus* spp.)、刺皮螨属(*Dermanyssus* spp.)、刺利螨属(*Raillietia* spp.)、肺刺螨属(*Pneumonyssus* spp.)、胸口螨属(*Sternostoma* spp.)和瓦螨属(*Varroa* spp.)。

*Actinedida*(前气孔亚目)和粉螨目(无气孔亚目), 例如, 蜂盾螨属(*Acarapis* spp.)、姬螯螨属(*Cheyletiella* spp.)、禽螯螨属(*Ornithocheyletia* spp.)、肉螨属(*Myobia* spp.)、疮螨属(*Psorergates* spp.)、蠕形属(*Demodex* spp.)、恙螨属(*Trombicula* spp.)、牦螨属(*Listrophorus* spp.)、粉螨属(*Acarus* spp.)、食酪螨属(*Tyrophaus* spp.)、嗜木螨属(*Caloglyphus* spp.)、颈下螨属(*Hypodectes* spp.)、翅螨属(*Pterolichus* spp.)、瘡螨属(*Psoroptes* spp.)、痒螨属(*Chorioptes* spp.)、耳癢螨属(*Otodectes* spp.)、疥螨属(*Sarcoptes* spp.)、痂螨属(*Notoedres* spp.)、疙螨属(*Knemidocoptes* spp.)、胞螨属(*Cytodites* spp.)和皮膜螨属(*Laminosioptes* spp.)。

例如, 它们对微小牛蜱和铜绿蝇显示出突出的活性。

本发明式(I)活性化合物也适合防治侵害如下农业牲畜的节肢动

物：牲畜例如牛、绵羊、山羊、马、猪、驴、骆驼、水牛、兔、鸡、火鸡、鸭、鹅、蜜蜂，其它家养动物，如狗、猫、笼养鸟、水箱中的鱼，和所谓的实验动物，例如仓鼠、豚鼠、大鼠和小鼠。防治这些节肢动物时，死亡和产量(如肉、奶、毛、皮、蛋、蜜等)降低的情况将会减少。这样，采用本发明活性化合物使更经济有效的动物管理成为可能。

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

当用于畜、禽、家养动物等时，式(I)的活性化合物可以以制剂的形式(例如粉剂、乳剂、悬浮剂)使用，所述的制剂中含有按重量计1至80%的活性化合物，该制剂可以直接施用或稀释100至10000倍后施用，或者它们可以以化学浴的形式使用。

此外，现已发现，本发明式(I)化合物对破坏工业材料的昆虫具有强的杀虫作用。

可以列举且是优选的昆虫是下列，但不限于这些昆虫：

甲虫如

北美家天牛(*Hylotrupes bajulus*)、长毛天牛(*Chlorophorus pilosis*)、具斑窃蠹(*Anobium punctatum*)、报死窃蠹(*Xestobium rufovillosum*)、梳角细脉窃蠹(*Ptilinus pecticornis*)、*Dendrobium pertinex*、松窃蠹(*Ernobium mollis*)、*Priobium carpini*、褐粉蠹(*Lyctus brunneus*)、非洲粉蠹(*Lyctus africanus*)、南方粉蠹(*Lyctus planicollis*)、榉粉蠹(*Lyctus linesris*)、柔毛粉蠹(*Lyctus pubescens*)、*Trogoxylon aequale*、鳞毛粉蠹(*Minthes rugicollis*)、材小蠹(*Xyleborus spec.*)、*Tryptodendron spec.*、咖啡黑长蠹(*Apate monachus*)、榭长蠹(*Bostyrchus capucins*)、暗褐长蠹(*Heterobostrychus brunneus*)、长蠹属(*Sinoxylon spec.*)和竹长蠹(*Dinoderus*

minutus).

革翅目, 如

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

白蚁, 如

木白蚁(*Kaloterms flavicollis*)、麻头堆砂白蚁(*Cryptoterms brevis*)、灰点异白蚁(*Heteroterms indicola*)、黄胸散白蚁(*Reticulitermes flavipes*)、*Reticulitermes santonecsis*、避光散白蚁(*Reticulitermes lucifugus*)、达尔文澳白蚁(*Mastoterms darwiniensis*)、湿木白蚁(*Zootermopsis nevadensis*)和家白蚁(*Coptoterms formosanus*)。

衣鱼

如西洋衣鱼(*Lepisma saccharina*)。

在本文中, 工业材料应理解为无生命的材料如优选的是聚合物、胶、浆糊、纸和板、皮革、木材和木制品、和漆。

木材和木制品是非常特别优选的受保护而使之不被昆虫侵害的材料。

可以用本发明的药剂或含有之的组合物保护的木材和木制品应理解为有下列含意, 例如, 建筑木料、木梁、铁道枕木、桥梁组件、船用跳板、木制车辆、板箱、模板、包装箱、电线杆、木质矿道顶木、木制的门窗、胶合板、碎料板、木工的制品、或通常用在建筑或细木工中的木制品。

本发明活性化合物可以以其原样、以其浓缩物或通常的常规制剂使用。

所述的常规制剂是例如粉剂、颗粒剂、溶液、悬浮剂、乳剂或膏剂。

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

用于保护木材和木制品的杀虫组合物或浓缩物包含浓度为按重

量计 0.0001 至 95%，特别是按重量计 0.001 至 60% 的活性化合物。

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

所用的溶剂和/或稀释剂是有机化学溶剂或溶剂混合物和/或低挥发性的油性或油样有机化学溶剂或溶剂混合物和/或极性有机化学溶剂或溶剂混合物和/或水，且如果适宜是乳化剂和/或润湿剂。

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

使用沸程为 170 到 220℃ 的矿物油、沸程为 170 到 220℃ 的石油溶剂、沸程为 250 到 350℃ 的砵子油、沸程为 160 到 280℃ 的石油或芳族化合物、松节油等是有利的。

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

挥发度高于 35 且闪点高于 30℃，优选高于 45℃ 的低挥发性有机油性或油样溶剂，可以部分地由高或中挥发性的有机化学溶剂代替，其前提条件是，溶剂混合物也具有高于 35 的挥发度且闪点高于 30℃，优选高于 45℃，且杀虫剂/杀真菌剂混合物在此溶剂混合物中是可溶的或可乳化的。

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

在本发明范围内使用的有机化学粘合剂是本身已知的合成树脂和/或粘合干性油，它们可以用水稀释和/或在所采用的有机化学溶剂中是可溶的、可分散的或可乳化的，特别是那些由如下组成，或包含如下成分的粘合剂：丙烯酸树脂、乙烯树脂，例如聚乙酸乙烯酯、聚酯树脂、缩聚或加聚树脂、聚氨酯树脂、醇酸树脂或改性的醇酸树脂、

酚树脂、烃树脂如茛-香豆酮树脂、硅氧烷树脂、干性植物油和/或干性油和/或以天然和/或合成树脂为基础的物理干性粘合剂。

用作粘合剂的合成树脂可以以乳液、分散液或溶液的形式使用。沥青或沥青状物质也可以用作粘合剂，其量至多为按重量计 10%。此外，可以采用本身已知的着色剂、颜料、防水剂、掩味剂和抑制剂或抗腐蚀剂等。

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

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

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

固定剂化学上基于聚乙烯基烷基酯类如聚乙烯基甲基醚，或酮类如二苯酮或亚乙基二苯甲酮。

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

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

如果适宜，直接可用的组合物还可以包含其它杀虫剂和，如果适宜，也可以有一种或多种杀真菌剂。

可以混合于其中的适宜的其他组分优选是 WO 94/29 268 中提到的杀虫剂和杀真菌剂。在上述文献中提到的化合物明确地说是本发明申请的一部分。

可以混合于其中的非常特别优选的组分是杀虫剂如毒死蜱、辛硫磷、氟硅菊酯、氟氯氰菊酯、甲体氯氰菊酯、氯氰菊酯、溴氰菊酯、

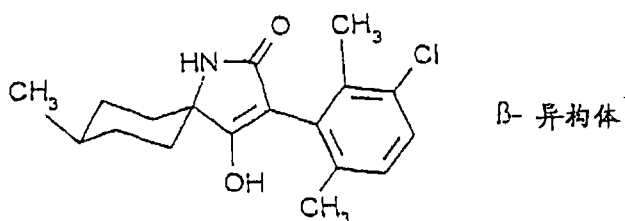
氯菊酯、吡虫啉、NI-25、氟虫脲、氟铃脲和杀虫隆，以及杀真菌剂如环氧唑 (epoxyconazole)、己唑醇、戊环醇、丙环唑、戊唑醇、环唑醇、metconazole、抑霉唑、苯氟磺胺、甲苯氟磺胺、氨基甲酸 3-碘-2-丙炔基丁基酯、N-辛基-异噻唑啉-3-酮和 4,5-二氯-N-辛基异噻唑啉-3-酮。

### 具体实施方式

本发明活性化合物的制备和应用可以参见下列实施例。

#### 制备实施例

##### 实施例 (I-1-a-1)

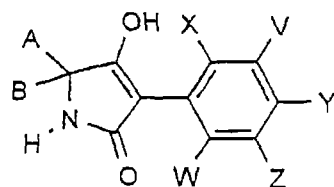


在回流下，将在 160ml 无水甲苯中的 29.6g (0.0764mol) 由实施例 (II-1) 的方法制备的化合物滴加到在 60ml 无水四氢呋喃 (THF) 中的 22.7g (0.2mol) 叔丁醇钾中。并将此混合物在回流下搅拌 1.5 小时。后处理时，加入 230ml 水，分相，甲苯相用 110ml 水萃取，将水相合并，用甲苯洗涤，并将水相用浓盐酸在 10℃ 至 20℃ 下酸化至 pH 1。抽吸滤出产物，将之洗涤、干燥并由甲基叔丁基醚 (MTB 醚)/正己烷重结晶。

收率：13.7g (理论值的 56%)，熔点 >220℃。

类似地或根据一般的制备说明制备出下列式 (I-1-a) 化合物：

表 57



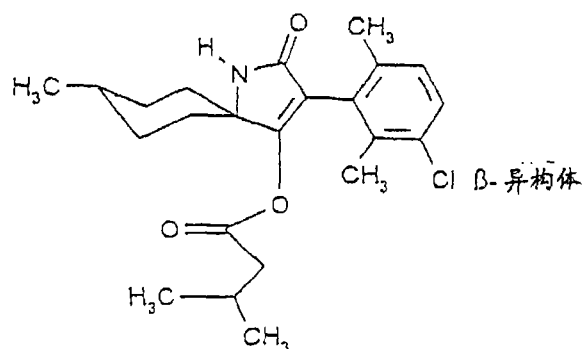
(I-1-a)

实施例号	V	W	X	Y	Z	A	B	mp. °C	异构体
I-1-a-2	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	Cl	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHOCH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		219	β
I-1-a-3	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHCH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		122	β
I-1-a-4	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHOCH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		>220	β
I-1-a-5	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Br	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHCH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		169	β
I-1-a-6	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		>220	-
I-1-a-7	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	>220	-
I-1-a-8	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		225	β
I-1-a-9	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	185	-
I-1-a-10	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Br	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHOCH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		180	β
I-1-a-11	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHCH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		>220	β
I-1-a-12	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHOCH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		>220	β
I-1-a-13	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHCH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		>220	β
I-1-a-14	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHOCH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		>220	β
I-1-a-15	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	Cl	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		>220	-
I-1-a-16	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	Br	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHCH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		>220	β
I-1-a-17	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	Br	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHOCH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		>220	β
I-1-a-18	H	Cl	Cl	H	Br	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHCH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		>220	β
I-1-a-19	H	Cl	Cl	H	Br	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHOCH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		>220	β
I-1-a-20	H	Br	Br	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -		-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHCH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		>220	β
I-1-a-21	H	Br	Br	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -		-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHOCH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		>220	β
I-1-a-22	H	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	H	Br	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHOCH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		>220	β

表 57: (续)

实施例号	V	W	X	Y	Z	A	B	mp. °C	异构体
I-1-a-23	H	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	H	Br	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHCH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		>220	β
I-1-a-24	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -		143	-
I-1-a-25	H	Cl	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHOCH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		>220	β
I-1-a-26	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHOCH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		>220	β
I-1-a-27	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -		>225	
I-1-a-28	H	CH <sub>3</sub>	H	H	CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> )-CHOCH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		>220	
I-1-a-29	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHCH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		>220	
I-1-a-30	H	Cl	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHCH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		>220	
I-1-a-31	H	Br	Br	Br	CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHCH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		>220	
I-1-a-32	H	Br	Br	Br	CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHOCH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		>220	

## 实施例 (I-1-b-1)

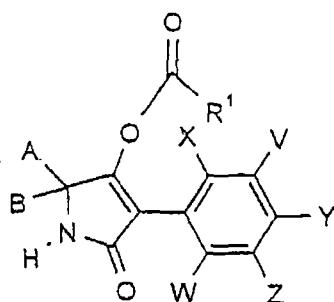


在 0℃ 至 10℃ 下, 将在 70ml 无水二氯甲烷中的 3.84g (0.012mol) 由实施例 (I-1-a-1) 的方法制备的化合物和 2.5ml (18mmol) 三乙胺用在 5ml 无水二氯甲烷中的 2.2ml (0.18mol) 异戊酰氯处理, 并将此混合物在室温下搅拌, 直至薄层色谱检测反应已经结束。后处理时, 将混合物用 50ml 的 0.5N NaOH 水溶液洗涤二次, 经硫酸镁干燥并蒸发。残留物由 MTB 醚/正己烷重结晶。

收率: 1.6g (理论值的 33%), 熔点 218℃。

类似地或根据一般的制备说明制备出下列式 (I-b-1) 化合物:

表 58



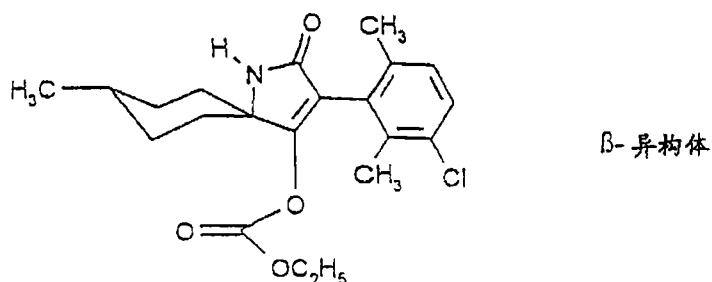
(I-1-b)

实施例号	V	W	X	Y	Z	A	B	R <sup>1</sup>	mp. °C	并 构体
I-1-b-2	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	Cl	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHCH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	211	β
I-1-b-3	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	Cl	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHOCH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	215	β
I-1-b-4	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHCH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	217	β
I-1-b-5	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHCH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	>220	β
I-1-b-6	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Br	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHCH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		CH <sub>3</sub>	205	β
I-1-b-7	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHOCH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	194	β
I-1-b-8	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHOCH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> · CH <sub>2</sub>	186	β
I-1-b-9	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Br	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHOCH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	211	β
I-1-b-10	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	Br	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHCH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	205	β
I-1-b-11	H	Br	Br	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -		-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHCH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	>220	β
I-1-b-12	H	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	H	Br	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHOCH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	205	β
I-1-b-13	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHOCH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	198	β
I-1-b-14	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHOCH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	172	β
I-1-b-15	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	142	
I-1-b-16	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	147	
I-1-b-17	H	Cl	Cl	H	Br	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHOCH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	>220	β
I-1-b-18	H	CH <sub>3</sub>	H	H	CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHOCH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	189	β
I-1-b-19	H	Br	Br	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -		-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHOCH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	212	β
I-1-b-20	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHOCH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	205	β
I-1-b-21	H	Cl	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHOCH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	188	β
I-1-b-22	H	Cl	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHCH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	204	β

表 58: (续)

实施例号	V	W	X	Y	Z	A	B	R <sup>1</sup>	mp. °C	异构体
I-1-b-23	H	Br	Br	Br	CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHCH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	226	β
I-1-b-24	H	Br	Br	Br	CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHOCH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	188	β

## 实施例 (I-1-c-1)

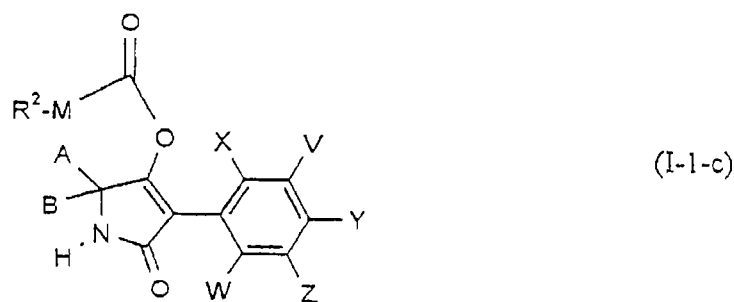


在 0℃ 至 10℃ 下, 将在 5ml 无水二氯甲烷中的 1.2ml (0.012mol) 氯甲酸乙酯滴加到 70ml 无水二氯甲烷中的 3.84g (0.012mol) 由实施例 (I-1-a-1) 的方法制备的化合物和 1.7ml (0.012 mol) 三乙胺中。将此混合物在室温下搅拌, 直至薄层色谱检测反应已经结束。后处理时, 混合物用 50ml 的 0.5N NaOH 水溶液洗涤二次, 经硫酸镁干燥并蒸发。

收率: 3.6g (理论值的 76%), 熔点 >220℃。

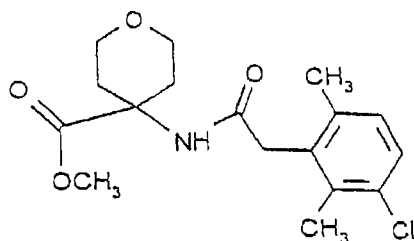
类似地或根据一般的制备说明制备出下列式 (I-1-c) 化合物:

表 59



实施例号	V	W	X	Y	Z	A	B	M	R <sup>2</sup>	mp. °C	异构体
I-1-c-2	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHCH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		O	i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	177	B
I-1-c-3	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	Br	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHOCH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		O	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	>220	B
I-1-c-4	H	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	H	Br	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHOCH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		O	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	207	B
I-1-c-5	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Br	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHOCH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		O	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	214	B
I-1-c-6	H	Cl	Cl	H	Br	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHOCH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		O	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	>220	B
I-1-c-7	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	O	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	118	
I-1-c-8	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHOCH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		O	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	210	B
I-1-c-9	H	CH <sub>3</sub>	H	H	CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHOCH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		O	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	154	B
I-1-c-10	H	Cl	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHOCH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		O	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	183	B
I-1-c-11	H	Cl	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHCH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		O	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	181	B
I-1-c-12	H	Br	Br	Br	CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHCH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		O	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	188	B

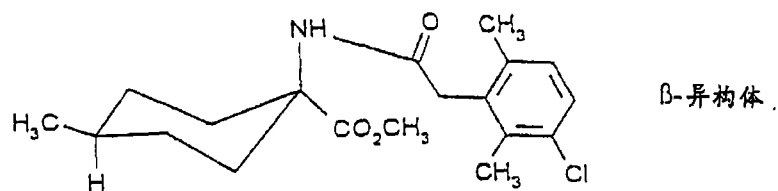
### 实施例 (II-1)



在 30 至 40℃ 下, 将在 160ml 无水二氯甲烷中的 16.7g (0.0544mol) 由实施例 (XXIX-1) 的方法制备的化合物滴加入 26.6g (0.257mol) 浓硫酸中, 并将混合物在此温度下搅拌 2 小时。之后将 37ml 无水甲醇加入, 加入时使内温为大约 40℃, 且将混合物在 40 至 70℃ 下再搅拌 6 小时。

后处理时, 将混合物倒入 0.28kg 冰中, 用二氯甲烷萃取, 且二氯甲烷相用碳酸氢钠溶液洗涤, 干燥且蒸发。粗产物由甲基叔丁基醚/正己烷重结晶。

收率: 16.5g (理论值的 89%), 熔点: 168℃。

实施例 (II-2)

将 15.9g (0.08mol) 3-氯-2,6-二甲基苯乙酸和 17.7ml (0.24mol) 亚硫酸氯在室温下搅拌 30 分钟, 随后在 80℃ 下搅拌, 直至气体产生结束。在 50℃ 减压下除去过量的亚硫酸氯, 之后加入 50ml 无水甲苯, 且将混合物再蒸发一次。残留物用 100ml 无水 THF 溶解 (溶液 1)。

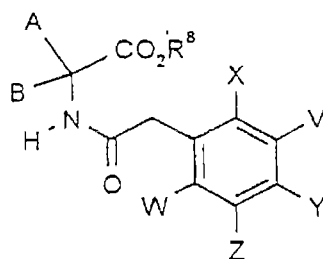
溶液 1 在 0 至 10℃ 滴加入到于 160ml 无水 THF 中的 16.8g 顺-4-甲基环己基胺-1-羧酸甲酯和 24.6ml (0.176mol) 三乙胺中, 随后将混合物在室温下搅拌 1 小时。之后抽吸过滤, 用无水 THF 洗涤并蒸发。残留物用二氯甲烷溶解, 且混合物用 0.5N HCl 洗涤, 干燥且蒸发。粗产物由甲基叔丁基醚/正己烷重结晶。

收率: 26.9g (理论值的 74%), 熔点: 163℃。

类似于实施例 (II-1) 和 (II-2) 或根据一般的制备说明制备出下列式 (II) 化合物:

表 60

式 (II) 化合物

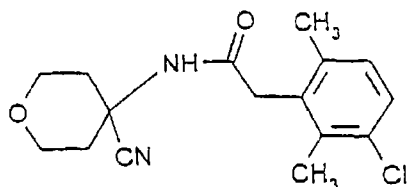


实施例号	V	W	X	Y	Z	A	B	R <sup>8</sup>	mp. °C	异构体
II-3	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	Cl	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHOCH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		CH <sub>3</sub>	154	β
II-4	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHCH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		CH <sub>3</sub>	169	β
II-5	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHOCH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		CH <sub>3</sub>	174	β
II-6	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		CH <sub>3</sub>	174	-
II-7	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Br	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHCH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		CH <sub>3</sub>	166	β
II-8	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	152	-
II-9	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		CH <sub>3</sub>	145	β
II-10	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	98	-
II-11	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Br	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHOCH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		CH <sub>3</sub>	156	β
II-12	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHCH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		CH <sub>3</sub>	181	β
II-13	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHOCH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		CH <sub>3</sub>	145	β
II-14	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHCH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		CH <sub>3</sub>	161	β
II-15	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHOCH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		CH <sub>3</sub>	166	β
II-16	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	Br	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHCH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		CH <sub>3</sub>	154	β
II-17	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	Br	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHOCH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		CH <sub>3</sub>	135	β
II-18	H	Cl	Cl	H	Br	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHCH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		CH <sub>3</sub>	171	β
II-19	H	Cl	Cl	H	Br	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHOCH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		CH <sub>3</sub>	160	β
II-20	H	Br	Br	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -		-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHCH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		CH <sub>3</sub>	154	β
II-21	H	Br	Br	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -		-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHOCH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		CH <sub>3</sub>	158	β
II-22	H	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	H	Br	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHCH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		CH <sub>3</sub>	174	β

表 60: (续)

实施 例号	V	W	X	Y	Z	A	B	R <sup>*</sup>	mp. °C	异 构体
II-23	H	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	H	Br	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHOCH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		CH <sub>3</sub>	169	β
II-24	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>		-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -	CH <sub>3</sub>	136	-
II-25	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>		-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -	CH <sub>3</sub>	145	-
II-26	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHCH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		CH <sub>3</sub>	182	β
II-27	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHOCH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		CH <sub>3</sub>	175	β
II-28	H	Cl	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHCH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		CH <sub>3</sub>	174	β
II-29	H	Cl	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHOCH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		CH <sub>3</sub>	167	β
II-30	H	Br	Br	Br	CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHCH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		CH <sub>3</sub>	210	β
II-31	H	Br	Br	Br	CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHOCH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		CH <sub>3</sub>	169	β

## 实施例 (XXIX-1)



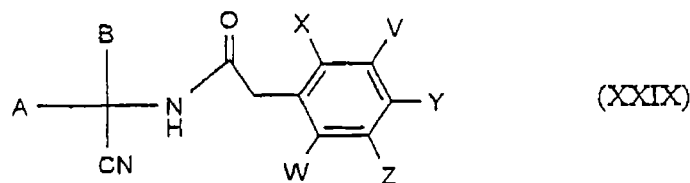
如实施例 (II-2) 所描述, 由 12.6g 3-氯-2,6-二甲基-苯基乙酸制备溶液 1。

将溶液 1 在 0 至 10°C 下滴加到在 120ml 无水 THF 中的 15.1g 4-氨基-4-氯基-四氢吡喃 (浓度 70%) 和 9.2ml (0.066mol) 三乙胺中, 将混合物在室温下再搅拌一小时。之后将混合物蒸发, 残留物用二氯甲烷溶解, 用 0.5N HCl 洗涤, 干燥且蒸发。粗产物由 MTB 醚/正己烷重结晶。

收率: 16.7g (理论值的 90%), 熔点: 176°C。

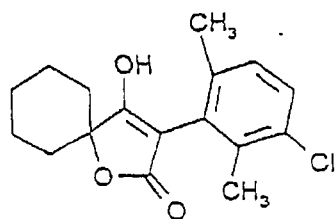
类似于实施例 (XXIX-1) 或根据一般的制备说明制备出下列式 (XXIX) 化合物:

表 61



实施例号	V	W	X	Y	Z	A	B	mp.°C
XXIX-2	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		163
XXIX-3	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	i-Pr	CH <sub>3</sub>	162
XXIX-4	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -		185

### 实施例 (I-2-a-1)



先将 8.42g (75mmol) 叔丁醇钾加入 50ml 无水四氢呋喃 (THF) 中, 在 0 至 10℃ 将 17.62g (50mmol) 由实施例 (III-1) 的方法制备的 3-氯-2,6-二甲基苯乙酸 (1-乙氧基羰基-环己基) 酯的 50ml 无水 THF 溶液滴加到其中, 并将混合物搅拌过夜。

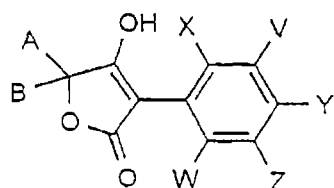
后处理时, 将反应混合物倒入到 600ml 水中, 加入浓度 10% 的 HCl 酸化, 并将沉淀出的产物用抽吸过滤, 用二氯甲烷溶解, 浓缩, 并用石油醚研磨结晶。

收率: 9.7g (理论值的 63%), 熔点: 193℃。

类似于或根据一般的制备说明获得下列式 (I-2-a) 化合物:

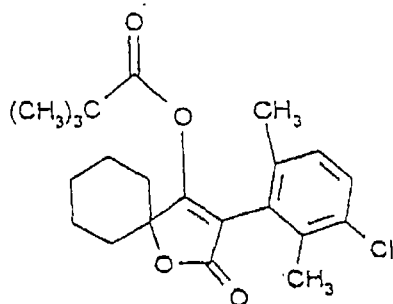
表 62:

式 (I-2-a) 化合物



实施例号	V	W	X	Y	Z	A	B	mp.° C
I-2-a-2	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>		-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -	204- 205
I-2-a-3	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>		-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHOCH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	113- 118
I-2-a-4	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>		-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -	>250
I-2-a-5	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>		-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHOCH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	115- 118

### 实施例 (I-2-b-1)

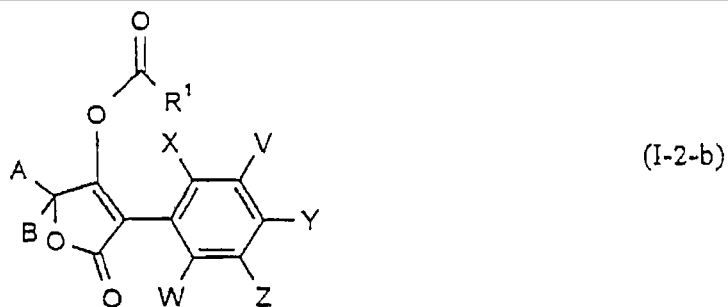


将 3.06g (10mmol) 由实施例 1-2-a-1 的方法制备的化合物引入 40ml 无水 THF 中, 加入 1.1g (11mmol) 三乙胺, 冰冷下加入 1.2g (10mmol) 戊酰氯的溶液, 并在室温下继续搅拌过夜。后处理时, 将溶液浓缩, 与水搅拌, 抽吸过滤, 干燥, 残留物用乙醚溶解, 用 1N NaOH 洗涤, 有机相经硫酸镁干燥, 并蒸发。进一步纯化时, 将粗制产物与少量石油醚混合。

收率: 3.1g (理论值的 79%), 熔点: 126°C。

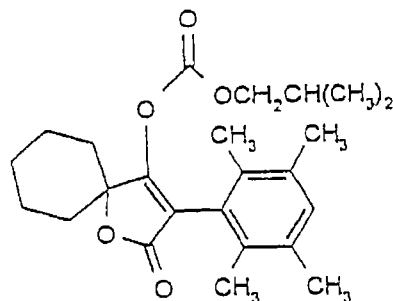
类似地或根据一般的制备说明获得下列式 (I-2-b) 化合物。

表 63 式 (I-2-b) 化合物



实施例号	V	W	X	Y	Z	A	B	R <sup>1</sup>	mp. °C
I-2-b-2	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	Cl		-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -CH <sub>2</sub> -	125
I-2-b-3	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>		-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -	117- 119
I-2-b-4	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>		-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHOCH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -	150- 153
I-2-b-5	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>		-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -	143- 145
I-2-b-6	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>		-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHOCH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -	177- 179
I-2-b-7	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>		-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHOCH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -	148

### 实施例 I-2-c-1

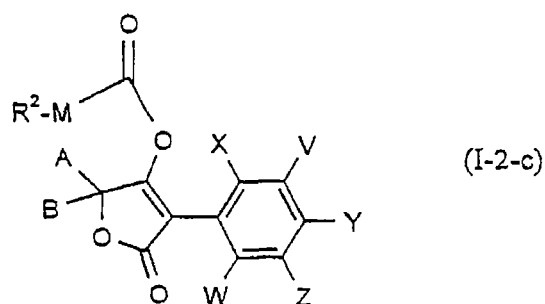


在室温下，将 0.68g (5mmol) 氯甲酸异丁酯滴加入在 20ml 二氯甲烷中的 1.50g (5mmol) 由实施例 (I-2-a-4) 的方法制备的化合物和 0.55g (5.5mmol) 三乙胺中。继续搅拌 2 小时。之后用浓度 10% 的柠檬酸水溶液和 1N 氢氧化钠水溶液洗涤，将二氯甲烷相干燥并浓缩。作为油状物获得的残留物与石油醚一起搅拌，抽吸滤出形成的固体。

收率：0.76g，熔点：118-119°C。

下文中给出的式 (I-2-c) 化合物类似地或根据一般制备说明获得。

表 1

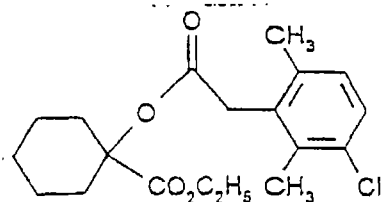


实施例号	V	W	X	Y	Z	A	B	M	R <sup>2</sup>	mp. °C	异构体
I-2-c-2	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHOCH <sub>2</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		O	CH <sub>2</sub> -i-C <sub>7</sub> H <sub>7</sub>	1)	B
I-12o-3	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHOCH <sub>2</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		S	i-C <sub>7</sub> H <sub>7</sub>	2)	B

1) <sup>1</sup>H-NMR, δ = 1.10, 1.10-2.30, 2.11, 2.22, 3.25/3.60, 3.35/3.39, 6.87

2) <sup>1</sup>H-NMR, δ = 1.0; 1.5-2.3, 2.10, 2.23, 3.25/3.60, 3.35/3.38, 6.90

### 实施例 (III-1)



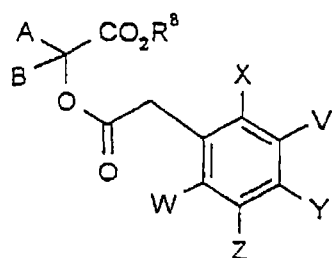
将 10.85g (50mmol) 3-氯-2,6-二甲基-苯基乙酰氯与 8.6g (50mmol) 1-羟基-环己烷羧酸乙酸一起在 100ml 甲苯中煮沸 1 小时, 之后蒸发溶剂。

收率: 17.5g (定量) 3-氯-2,6-二甲基苯基乙酸 (1-乙氧基羰基环己基) 酯, 为无色油状物。

GC/MS m/e = M<sup>+</sup> 352 (6%), 155 (100%), 109 (48%), 81 (76%), 29 (76%)

表 64

式 (III) 化合物

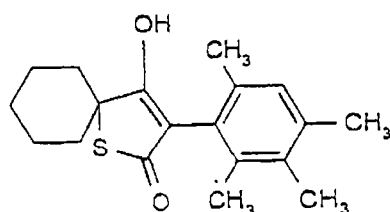


(III)

实施例号	V	W	X	Y	Z	A	B	R <sup>8</sup>
III-2	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>		-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
III-3	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>		-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHOCH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
III-4	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>		-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
III-5	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>		-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHOCH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>

获得的式 III 化合物是粘性油，在多数情况下，不需要进一步纯化和鉴定，将其转化成式 I-2-a 化合物。

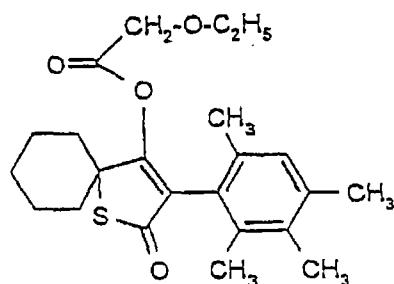
#### 实施例 (I-3-a-1)



先将 16.2g (35mmol) 由实施例 (IV-1) 的方法制备的化合物加入 70ml 甲苯和 35ml 三氟乙酸中，并加热回流 5 小时。减压蒸发掉三氟乙酸，并将残留物用甲苯处理二次，减压蒸发掉甲苯。残留物用 400ml 水和 120ml MTB 醚处理，并加入 NaOH 碱化。混合物用 MTB 醚萃取二次。之后将水相用盐酸酸化，并用 MTB 醚萃取 3 次。将有机相干燥并浓缩。

收率：8.5g (理论值的 78%)，熔点：226-231℃。

#### 实施例 (I-3-b-1)



将在 20ml 无水二氯甲烷中的 1.5g (4.7mmol) 由实施例 (I-3-a-1) 的方法制备的化合物用 0.98ml (1.5 当量) 三乙胺处理。在冰冷却下，滴加溶解于 3ml 无水二氯甲烷中的 0.86g (1.5 当量) 乙氧基乙酰氯。将混合物在室温下搅拌 1 至 2 小时，并用浓度为 10% 的柠檬酸洗涤二次，合并的酸水相用二氯甲烷萃取二次。合并的有机相用 1N NaOH 洗涤二次，且随后碱水相用二氯甲烷萃取。将合并的有机相干燥并浓缩。

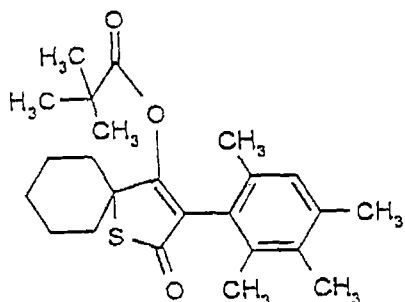
收率：1.70g (理论值的 86%)，油状物。

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 1.08 (t, 3H, 1.1-2.1 (m, 10H); 2.1-2.2 (4s, 12H); 3.1 (q, 2H); 3.9 (m, 2H); 6.83 (s, 1H).

### 实施例 (I-3-b-2)

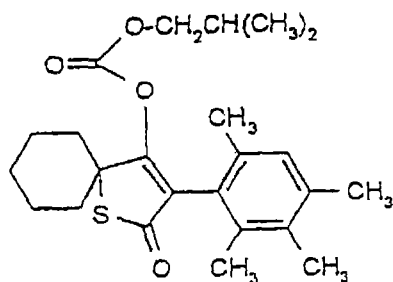
类似于实施例 (I-3-b-1)，通过使用戊酰氯获得下述化合物，为油状物。

收率：2.00g (理论值的 100%)



(I-3-b-2)

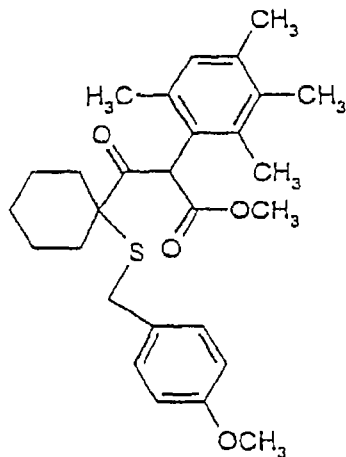
### 实施例 (I-3-c-1)



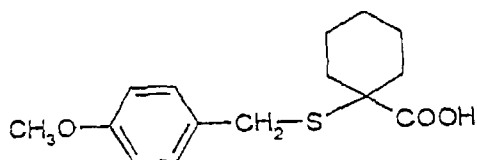
将 1.5g (4.7mmol) 由实施例 (I-3-a-1) 的方法制备的化合物与 0.91ml (1.5 当量) 氯甲酸异丁酯在如实施例 (I-3-b-1) 中描述的反应条件下反应, 给出 1.85g (理论值的 94%) 的示于上面的化合物。

熔点 83-89℃。

#### 实施例 (IV-1)



将 1 滴二甲基甲酰胺 (DMF) 和之后 11.4g (96mmol) 亚硫酸氯加入到在 70ml 无水甲苯中的 18g (64mmol) 下述化合物中,



将此溶液在室温下搅拌 5 分钟, 之后在 100℃ 下搅拌, 直到不再形成气体。混合物减压浓缩, 用甲苯处理二次, 每次均蒸馏掉甲苯, 混合物在高真空下搅拌 1 小时。获得的酰基氯溶解于 40ml 无水四氢呋

喃(THF)中(溶液A)。

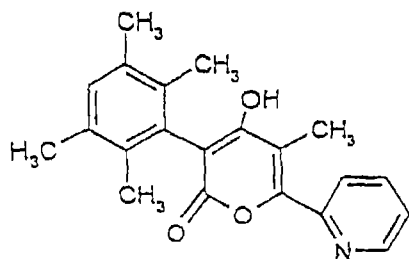
在大约 0℃ 下, 先将 57ml (177mmol) 二异丙基氨基锂(LDA)的溶液加入 100ml 无水 THF 中。在此温度下, 滴加溶解于 40ml 无水 THF 中的 22.1g (107mmol) 2, 3, 4, 6-四甲基苯乙酸甲酯, 并继续搅拌 30 分钟。

随后, 在约 0℃ 下, 滴加溶液 A, 并将混合物在无冷却下搅拌 1 小时。

将此混合物与 350ml MTB 醚和几滴水混合, 用浓度 10% 的氯化铵水溶液洗涤二次, 有机相干燥并浓缩。粗制的产物与石油醚一起搅拌。将产物抽吸滤出并干燥。

收率: 16.20g(理论值的 54%), 熔点: 114-116℃。

#### 实施例(I-4-a-1)

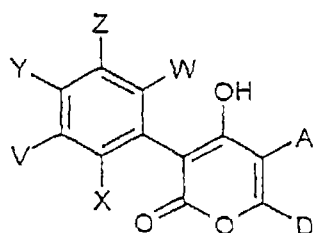


先将 2.4g (10mmol) 2, 3, 5, 6-四甲基-苯基-氯羰基乙烯酮加入到 20ml 甲苯(p. a.)中。在室温下, 加入 1.35g (10mmol) 2-吡啶基乙酰酮, 并将此溶液回流下搅拌 8 小时。冷却时, 产物结晶出来。抽吸滤出沉淀物, 并用环己烷洗涤二次。

收率: 1.4g(理论值的 41%), 熔点: 202-205℃。

类似于实施例(I-4-a-1)或根据一般性的制备说明, 给出下面的式(I-4-a)化合物。

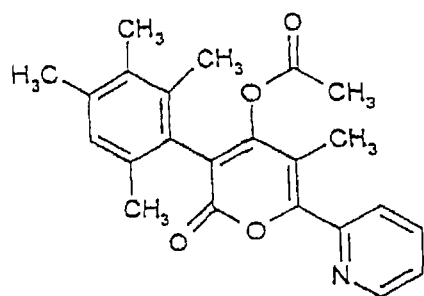
表 65



(I-4-a)

实施例号	V	W	X	Y	Z	A	D	mp.°C
I-4-a-2	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	4-F-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	204-206
I-4-a-3	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	222-224
I-4-a-4	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	4-F-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	236-238
I-4-a-5	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	环戊基	Oil
I-4-a-6	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	2-吡啶基	101-103
I-4-a-7	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	4-吡啶基	300-302
I-4-a-8	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -		165-168
I-4-a-9	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> OC(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -		178-180

### 实施例 I-4-b-1

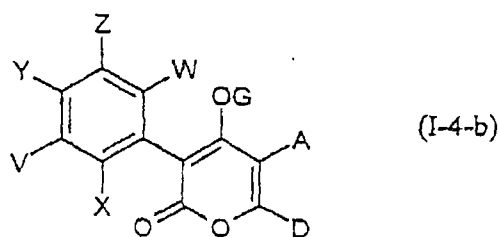


先将 1.7g (5mmol) 由实施例 I-4-a-6 的方法制备的化合物加入到 20ml 乙酸乙酯 p. a. 中。在 20℃ 下，加入 0.5g (5mmol) 三乙胺，并在 0℃ 下，滴加在 5ml 乙酸乙酯中的 0.39g (5mmol) ClCOCH<sub>3</sub>。反应在排湿条件下进行。混合物在 20℃ 下搅拌 20 小时。分离出沉淀物，并用乙酸乙酯洗涤。有机相用 25ml 半浓的 NaCl 溶液洗涤二次，经硫酸钠干燥，并蒸发。

收率：1g (理论值的 53%)，熔点：170-172℃。

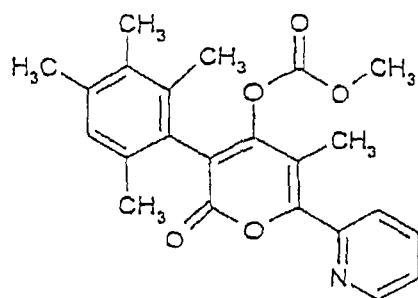
类似于或根据一般的制备说明，获得下文给出的式 (I-4-b) 化合物。

表 65-a



实施例号	V	W	X	Y	Z	A	D	O	m.p. °C
I-4-b-2	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	2-吡啶基	COCH <sub>3</sub>	170-172
I-4-b-3	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	2-吡啶基	CO-(6-Cl-3-吡啶基)	96-98
I-4-b-4	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	2-吡啶基	CO-4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	100-102

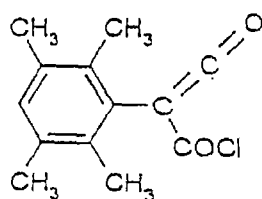
### 实施例 (I-4-c-1)



先将 1.7g (5mmol) 由实施例 I-4-a-6 的方法制备的化合物加入到 20ml 乙酸乙酯 p. a. 中。在 20℃ 下，加入 0.5g (5mmol) 三乙胺，并在 0℃ 下，滴加在 5ml 乙酸乙酯中的 0.47g (5mmol) ClCO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>。反应在排湿条件下进行。混合物在 20℃ 下搅拌 20 小时，分离出沉淀物，并用乙酸乙酯洗涤。有机相用 25ml 半浓的 NaCl 溶液洗涤二次，经硫酸钠干燥，并蒸发。

收率: 1.6g (理论值的 81%)，熔点: 136-139℃。

### 实施例 (VI-1)

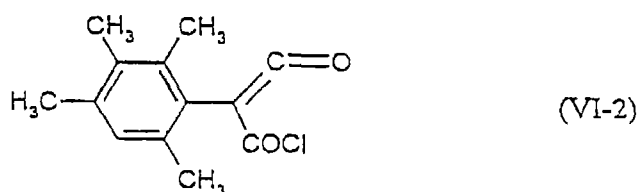


在室温下，将 31ml 亚硫酸氯滴加到在 20ml 甲苯中的 15g (63.5mmol) 根据实施例 (XXXIII-1) 的方法制备的化合物中，并将此溶液先在室温下搅拌 1 小时，之后在约 95℃ 下搅拌过夜。在冷却后，在约 45℃ 下，通过向溶液中通入氩气，吹出 HCl 和 SO<sub>2</sub>，随后使用高真空去除余下的挥发性化合物。

收率：7.4g (理论值的 52%)，沸点 110-111℃ / 0.08mbar。

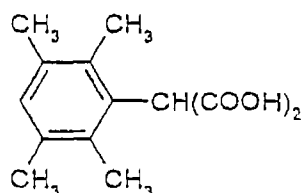
### 实施例 (VI-2)

类似于实施例 (VI-1) 或根据一般制备方法，获得下述化合物



<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.13 (s, 3H, Ar-CH<sub>3</sub>), 2.22 (s, 3H, Ar-CH<sub>3</sub>), 2.28 (s, 6H, 2 x Ar-CH<sub>3</sub>); 6.94 (s, 1H, Ar-H).

### 实施例 (XXXIII-1)



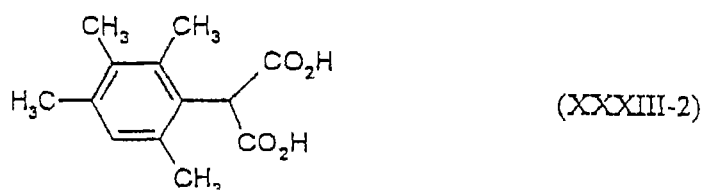
在室温下，将 40g (0.155mol) 实施例 (XXXIV-1) 的方法制备的化合物加至于 37.8g 水和 75.6ml 甲醇中的 28.2g 氢氧化钾中。随后将混合物回流 10 小时。

冷却后，将混合物减压浓缩，残留物溶解于约 100ml 冰水中，并在冷却下，用半浓的盐酸酸化。分相，并用甲苯萃取。分离出的固体抽吸滤出，与少量甲苯搅拌，再次抽吸滤出。

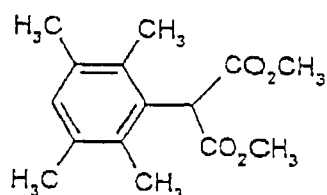
收率：35.20g (理论值的 70.3%)，熔点：193-198℃。

### 实施例 (XXXIII-2)

类似于实施例 (XXXIII-1) 或一般制备说明, 获得下述化合物, 熔点  $181^{\circ}\text{C}$  (分解)。



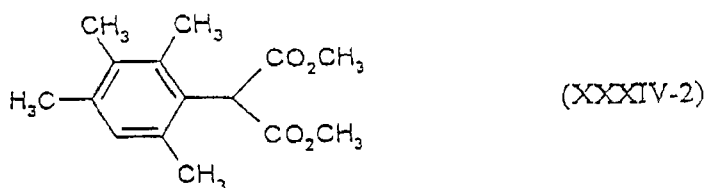
### 实施例 (XXXIV-1)



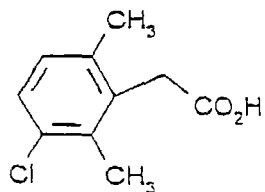
在室温下, 先将 350g (3.5mol) 碳酸二甲酯, 之后在  $85-90^{\circ}\text{C}$  下, 缓慢地将 42.0g (0.203mol) 2,3,5,6-四甲基苯乙酸甲酯滴加到 7.9g (0.264mol) 浓度 80% 的氢化钠中, 并将此混合物搅拌过液。冷却后, 向此混合物中加入少量的甲醇, 之后将之倒入约 1 升冰水中, 并用半浓的盐酸酸化。分离出有机相, 水相用甲苯萃取, 合并的有机相干燥, 并浓缩。随后将残留物用高真空蒸馏。

收率: 41.9g (理论值的 82%), 熔点:  $125-129^{\circ}\text{C}$ 。

类似于实施例 (XXXIV-1) 和根据一般的制备说明, 获得下述化合物, 熔点:  $132-134^{\circ}\text{C}$ 。



### 实施例 (XXIII-1)

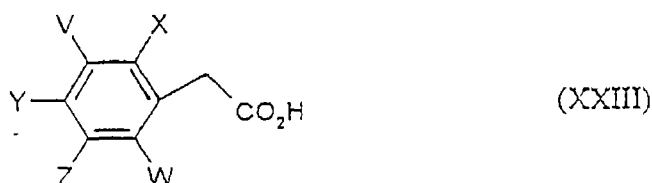


在室温下，将 171.9g 由实施例 XXVI-1 的方法制备的化合物滴加入 85.8g (1.532mol) 氢氧化钾在 110.2ml 水和 224ml 甲醇中的混合物中，并将此混合物加热回流 5 小时。冷却后，将混合物用 300ml 水稀释，并用甲基叔丁基醚洗涤。水相用半浓的盐酸酸化，抽吸滤出，干燥，残留物用甲苯重结晶。

收率：111.4g (理论值的  $\Delta$ 69%)，熔点：128-130 $^{\circ}$ C。

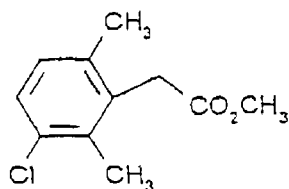
类似于实施例 (XXIII-1) 和根据一般制备说明，获得给予下文的式 (XXIII) 化合物。

表 66



实施例号	V	W	X	Y	Z	mp. $^{\circ}$ C
XXIII-2	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	Br	112
XXIII-3	H	Cl	Cl	H	Br	157
XXIII-4	H	Br	Br	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -		175
XXIII-5	H	Br	Br	Br	CH <sub>3</sub>	217-220
XXIII-6	H	Cl	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>	176-179

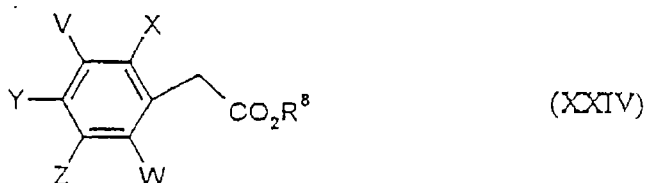
实施例 (XXIV-1)



在室温下，将 992ml 浓度 30% 的甲醇钠甲醇溶液滴加入 353.7g (1.3mol) 由实施例 XXV-1 的方法制备的化合物的 560ml 甲醇溶液中，并将此混合物在回流下煮沸 5 小时。冷却到室温后，滴加入 148ml 浓硫酸，并将此混合物加热回流 1 小时，冷却，浓缩，与水混合，用二氯甲烷萃取，干燥并浓缩。获得 179.1g 所需的产物 XXIV-1 (约 51%，根据 GC)，酸 XXIII-1 和 1,3-二氯-2,6-二甲基苯的油状物。此混合物用于实施例 XXIII-1 的反应。

类似于实施例 (XXIV-1) 和根据于一般制备说明，获得下文给出的式 (XXIV) 化合物：

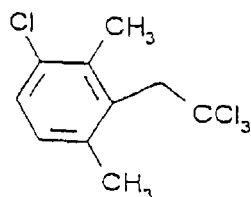
表 67



实施例号	V	W	X	Y	Z	R <sup>8</sup>	bp <sub>mbar</sub> °C
XXIV-2	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	Br	CH <sub>3</sub>	*
XXIV-3	H	Cl	Cl	H	Br	CH <sub>3</sub>	85-92 0.1 mbar
XXIV-4	H	Br	Br	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -		CH <sub>3</sub>	*
XXIV-5	H	Br	Br	Br	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	143 0.08 mbar
XXIV-6	H	Cl	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	138 0.4 mbar

\* 这些化合物直接用作制备式 (XXIII) 化合物的粗制产物而用于合成。

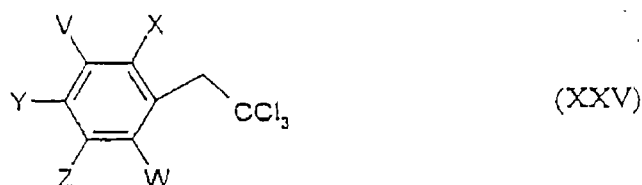
实施例 (XXV-1)



将 2205g (22.8mol) 1,1-二氯乙烯 (亚乙烯基氯) 滴加入到 229.7 (2.27mol) 叔丁基亚硝酸酯和 255g (1.776mol) 无水氯化铜 (II) 在 990ml 无水乙腈的彻底冷却混合物中, 并将混合物保持在室温下。之后在低于 30°C 的温度下, 滴加入 232g (1.49mol) 3-氯-2,6-二甲基苯胺在 1500ml 无水乙腈中的混合物。在室温下, 将混合物搅拌, 直至停止产生气体, 并将混合物小心倒入 6 升浓度 20% 的盐酸中, 并用二氯甲烷萃取。有机相合并, 用浓度 20% 的盐酸再洗涤一次, 干燥并浓缩。余下的油状物不进行进一步的后处理, 直接用于实施例 (XXIV-1) 的反应。

类似于实施例 (XXV-1) 和根据一般制备说明, 获得下文中给出的式 (XXV) 化合物:

表 68



实施例号	V	W	X	Y	Z
XXV-2	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	Br
XXV-3	H	Cl	Cl	H	Br
XXV-4	H	Br	Br	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	
XXV-5	H	Br	Br	Br	CH <sub>3</sub>
XXV-6	H	Cl	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>

列于表 68 中的化合物作为粗制产物用于产生式 (XXIV) 化合物的皂化反应中, 且因此不做进一步鉴定。

## 应用实施例

### 实施例 1

#### 辣根猿叶甲幼虫 (Phaedon larvae) 试验

溶剂: 7 份重量的二甲基甲酰胺

乳化剂: 1 份重量的烷芳基聚乙二醇醚

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

将甘蓝 (*Brassica oleracea*) 叶片通过浸入所需浓度的活性化合物制剂中来处理, 当叶片仍湿润时, 放入辣根猿叶甲 (*Phaedon cochleariae*) 幼虫, 让其取食。

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

在此试验中, 在示范的 1000ppm 制备活性化合物浓度下, 7 天后, 杀死 100%的制备实施例化合物有例如下列: (I-1-a-2)、(I-1-a-3)、(I-1-b-1)、(I-1-b-2) 和 (I-1-c-1)。

### 实施例 2

#### 二点叶螨 (Tetranychus) 试验 (OP 抗性/喷雾处理)

溶剂: 3 份重量的二甲基甲酰胺

乳化剂: 1 份重量的烷芳基聚乙二醇醚

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

将严重滋生所有虫期二点叶螨 (*Tetranychus urticae*) 的菜豆植株 (*Phaseolus vulgaris*), 用所需浓度的活性化合物制剂喷雾。

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

在此试验中, 在示范的 1000ppm 活性化合物浓度下, 7 天后杀死 100%的制备实施例化合物有例如下列: (I-1-a-2)。

### 实施例 3

#### 小菜蛾幼虫 (Plutella) 试验

溶剂: 7 份重量的二甲基甲酰胺

乳化剂：1 份重量的烷芳基聚乙二醇醚

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

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

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

在此试验中，在示范的 0.1% 活性化合物浓度下，7 天后，杀死 100% 的制备实施例化合物有例如下列：(I-1-a-3)、(I-1-b-1)、(I-1-b-2)、(I-1-b-6) 和 (I-1-c-1)。

#### 实施例 4

##### 草地贪夜蛾 (*Spodoptera*) 试验

溶剂：7 份重量的二甲基甲酰胺

乳化剂：1 份重量的烷芳基聚乙二醇醚

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

将甘蓝 (*Brassica oleracea*) 叶片通过浸入所需浓度的活性化合物制剂中来处理，当叶片仍湿润时，放入草地贪夜蛾 (*Spodoptera frugiperda*) 幼虫，让其取食。

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

在此试验中，在示范的 0.1% 活性化合物浓度下，7 天后，至少杀死 80% 的制备实施例化合物有例如下列：(I-1-a-2)、(I-1-a-3) 和 (I-1-b-4)。

#### 实施例 5

##### 黑尾叶蝉 (*Nephotettix*) 试验

溶剂：7 份重量的二甲基甲酰胺

乳化剂：1 份重量的烷芳基聚乙二醇醚

制备活性化合物的合适制剂时，将 1 份重量的活性化合物与所述

量的溶剂和乳化剂混合，并将该乳油用水稀释至所需浓度。

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

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

在此试验中，在示范的0.1%活性化合物浓度下，6天后，杀死100%的制备实施例化合物有例如下列：(I-1-a-1)、(I-1-a-2)、(I-1-a-3)、(I-1-b-1)、(I-1-b-2)、(I-1-b-3)、(I-1-b-4)、(I-1-b-5)、(I-1-b-6)和(I-1-c-2)。

### 实施例 6

#### 桃蚜 (*Myzus*) 试验

溶剂： 7 份重量的二甲基甲酰胺

乳化剂： 1 份重量的烷芳基聚乙二醇醚

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

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

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

在此试验中，在示范的0.1%活性化合物浓度下，6天后杀死至少80%的制备实施例化合物有例如下列：(I-1-a-1)、(I-1-a-2)、(I-1-a-3)、(I-1-b-2)、(I-1-b-3)和(I-2-a-1)。

### 实施例 7

#### 二点叶螨 (*Tetranychus*) 试验 (OP 抗性/浸入处理)

溶剂： 3 份重量的二甲基甲酰胺

乳化剂： 1 份重量的烷芳基聚乙二醇醚

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

将严重滋生所有虫期的二点叶螨 (*Tetranychus urticae*) 的菜

豆植株 (*Phaseolus vulgaris*), 浸入所需浓度的活性化合物制剂中。

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

在此试验中, 在示范的 0.1%活性化合物浓度下, 5天后杀死 100%的制备实施例化合物有例如下列: (I-1-a-1)、(I-1-a-2)、(I-1-a-3)、(I-1-b-2)和(I-2-b-1)。