[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int.Cl[6]
C07D213/82
C07D213/89
C07D401/12 C07D413/12
C07D401/14 A01N 43/40

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 93109092.X

[45]授权公告日 1999 年 7 月 21 日

[11]授权公告号 CN 1044233C

[22]申请日 93.7.23 [24]颁证日 99.5.26
[21]申请号 93109092.X
[30]优先权
[32]92.7.23 [33]JP [31]238804/92
[32]93.2.5 [33]JP [31]57668/93
[32]93.3.17 [33]JP [31]96428/93
[73]专利权人 石原产业株式会社
地址 日本大阪市
[72]发明人 土岐忠昭 小柳[illegible] 森田雅之
米田哲夫 键本千晴 冈田宏
[56]参考文献
JP 昭 63130583 1988. 6. 2 C07D213/81
US4788210 1988.11.29 A01N45/653
WO9212133 1986. 6.25 C07D231/54
CHEMICAL ABSTRAOTS VOL. 97. NO. 3 ABSTRALT 23, 598T 1982. 1. 1 ALAM, MAHBWB; KHAN. M. HAFEEZ" nicotinic acid derivatives"
审查员 李 越

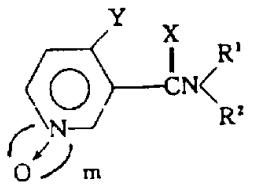
[74]专利代理机构 上海专利商标事务所
代理人 林蕴和

权利要求书 5 页 说明书 45 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 酰胺化合物及其盐,它们的制造工艺及其农药组合物

[57]摘要

本发明涉及酰胺化合物及其盐,它们的制备方法和含它们的农药组合物。式(Ⅰ)酰胺化合物或其盐为:



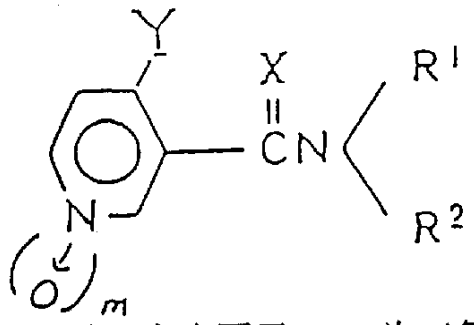
(Ⅰ)

其中各符号的定义如说明书中所述。

ISSN1008-4274

权 利 要 求 书

1. 一种如式(I) 的酰胺化合物或其盐，其特征在于:



(I)

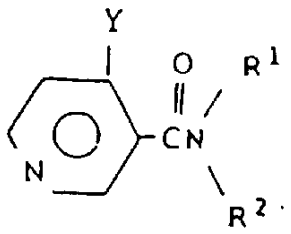
其中 X 为氧原子或硫原子， Y 为三氟甲基， R^1 为氢；可被下列基团取代的 C_1 - C_6 烷基：卤原子， C_1 - C_6 烷氧基， C_1 - C_6 烷硫代基，苯基，被卤素、 C_1 - C_6 烷基、 C_1 - C_6 烷氧基、硝基或 C_1 - C_6 卤代烷基取代的苯基，被可被 C_1 - C_6 烷硫代基取代的苯氧基取代的苯基，苯氧基，氨基，被一个或两个 C_1 - C_6 烷基取代的氨基， C_2 - C_6 环氨基，吗啉代基，被 C_1 - C_6 烷基取代的吗啉代基，1-哌嗪基，被 C_1 - C_6 烷基或苯基取代的 1-哌嗪基，羟基，氰基， C_3 - C_4 环烷基，亚氨基，- $C(W^2)R^8$，其中 W^2 为氧原子或硫原子， R^8 为氢原子，氨基或被一个或两个 C_1 - C_6 烷基取代的氨基，- $OC(W^2)R^9$，其中 R^9 为被三氟甲基取代的 C_1 - C_6 烷基或吡啶基，或 C_1 - C_6 烷磺酰基； C_2 - C_6 链烯基； C_2 - C_6 炔基； C_3 - C_8 环烷基； - $C(W^1)R^3$； $-SO_2R^4$ 或 $-NHR^5$， R^2 为氢原子；可被 C_1 - C_6 烷氧基、 C_1 - C_6 烷硫代基或 C_1 - C_6 烷羰氧基所取代的 C_1 - C_6 烷基； C_1 - C_6 烷羰基； C_1 - C_6 烷氧羰基； C_1 - C_6 烷磺酰基或三氟甲基－吡啶羰基，或者 R^1 和 R^2 一起形成= $C(R^6)R^7$ 或与邻位氮原子一起形成被 C_1 - C_6 烷基取代的吗啉代基或 1 - 哌嗪基， R^3 为 C_1 - C_6 烷基， C_1 - C_6 烷氧基， C_1 - C_6 烷硫代基或者一或二 C_1 - C_6 烷氨基， R^4 为二 C_1 - C_6 烷氨基或 C_1 - C_6 烷基， R^5 为吡啶基，互相分开的 R^6 和 R^7 分别为 C_1 - C_6 烷氧基或 C_1 - C_6 烷硫代基， W^1 为氧原子或硫原子， m 为 0 或 1，但须满足当 m 为 0 和 X 为氧原子时， R^1 和 R^2 不同时为氢原子。

2. 如权利要求 1 的化合物，其特征在于 X 为氧原子。

3. 如权利要求 1 的化合物，其特征在于 X 为氧原子，R^1 为氢原子，C_1 - C_6 烷基，C_1 - C_6 烷氧基 C_1 - C_6 烷基，C_1 - C_6 烷氨基 C_1 - C_6 烷基，C_2 - C_6 环氨基 C_1 - C_6 烷基，羟基 C_1 - C_6 烷基，氰基 C_1 - C_6 烷基，硫代氨基甲酰基 C_1 - C_6 烷基，C_1 - C_6 烷羰氧基 C_1 - C_6 烷基，C_1 - C_6 烷羰基，C_1 - C_6 烷氧硫代羰基或 C_1 - C_6 烷氧羰基，R^2 为氢原子，C_1 - C_6 烷基，C_1 - C_6 烷氧基 C_1 - C_6 烷基，C_1 - C_6 烷硫代基 C_1 - C_6 烷基，C_1 - C_6 烷羰基，C_1 - C_6 烷氧羰基，C_1 - C_6 烷羰氧基 C_1 - C_6 烷基，C_1 - C_6 烷磺酰基或三氟甲基-吡啶羰基或 R^1 和 R^2 一起形成 = $C(R^6)R^7$，而 R^6 和 R^7 分别为 C_1 - C_6 烷氧基和 C_1 - C_6 烷硫代基。

4. 如权利要求 1 的化合物，其特征在于，所述化合物为：4-三氟甲基-3-吡啶甲酰胺 1-氧化物；或 N-氰甲基-4-三氟甲基-3-吡啶甲酰胺，N-硫代氨基甲酰基甲基-4-三氟甲基-3-吡啶甲酰胺，N-乙氧甲基-4-三氟甲基-3-吡啶甲酰胺，N-异丙基氨甲基-4-三氟甲基-3-吡啶甲酰胺，N-氰甲基-N,N-双(4-三氟甲基烟酰)胺，N-乙酰基-N-氰甲基-4-三氟甲基-3-吡啶甲酰胺，N-氰甲基-N-甲基-4-三氟甲基吡啶-3-甲酰胺，N-(4-三氟甲基烟酰)硫代氨基甲酸 O-甲酯，N-甲基-4-三氟甲基吡啶-3-甲酰胺，N-(N',N'-二甲氨甲基)-4-三氟甲基吡啶-3-甲酰胺，N-(1-哌啶基甲基)-4-三氟甲基吡啶-3-甲酰胺，N-氰甲基-N-(4-三氟甲基烟酰)新戊酸氨基甲酯，N-(4-三氟甲基烟酰)亚氨基甲酸 O,S-二甲酯，N-羟甲基-4-三氟甲基-3-吡啶甲酰胺，N-乙酰基-4-三氟甲基-3-吡啶甲酰胺或 N-(4-三氟甲基烟酰)氨基甲酸甲酯，或其 1-氧化物。

5. 一种制备式(I-1)化合物或其盐的方法，



(I-1)

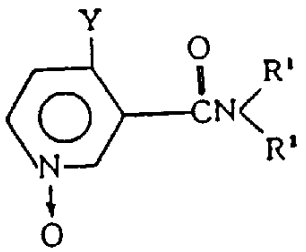
式中 Y 为三氟甲基； R^1 为氢，可被下列基团取代的 C_1 - C_6 烷基：卤原子， C_1 - C_6 烷氧基， C_1 - C_6 烷硫代基，苯基，被卤素、C_1 - C_6 烷基、 C_1 - C_6 烷氧基、硝基或 C_1 - C_6 卤代烷基取代的苯基，被可被 C_1 - C_6 烷硫代基取代的苯氧基取代的苯基，苯氧基，氨基，被一个或两个 C_1 - C_6 烷基取代的氨基， C_2 - C_6 环氨基，吗啉代基，被 C_1 - C_6 烷基取代的吗啉代基， 1-哌嗪基，被 C_1 - C_6 烷基或苯基取代的 1-哌嗪基，羟基，氰基， C_3 - C_4 环烷基，亚氨基， - $C(W^2)R^8$，其中 W^2 为氧原子或硫原子，R^8 为氢原子，氨基或被一个或两个 C_1 - C_6 烷基取代的氨基， - $OC(W^2)R^9$，其中 R^9 为被三氟甲基取代的 C_1 - C_6 烷基或吡啶基，或 C_1 - C_6 烷磺酰基；C_2 - C_6 链烯基； C_2 - C_6 炔基； C_3 - C_8 环烷基； - $C(W^1)R^3$； - SO_2R^4 或-NHR^5，R^2 为氢原子，可被 C_1 - C_6 烷氧基、 C_1 - C_6 烷硫代基或 C_1 - C_6 烷羰氧基所取代的 C_1 - C_6 烷基； C_1 - C_6 烷羰基；C_1 - C_6 烷氧羰基； C_1 - C_6 烷磺酰基或三氟甲基-吡啶羰基；或者 R^1 和 R^2 一起形成=$C(R^6)R^7$ 或与邻位氮原子一起形成被 C_1 - C_6 烷基取代的吗啉代基或 1-哌嗪基， R^3 为 C_1 - C_6 烷基， C_1 - C_6 烷氧基， C_1 - C_6 烷硫代基或一或二 C_1 - C_6 烷氨基， R^4 为二 C_1 - C_6 烷氨基或 C_1 - C_6 烷基， R^5 为吡啶基，互相分开的 R^6 和 R^7 分别为 C_1 - C_6 烷氧基或 C_1 - C_6 烷硫代基， W^1 为氧原子或硫原子，

其特征在于，所述方法包括将 4-三氟甲基－吡啶-3-羧酸或其反应衍生物与式(III)化合物反应：

$$HN(R^1)R^2 \qquad \text{(III)}$$

其中 R^1 和 R^2 如上定义。

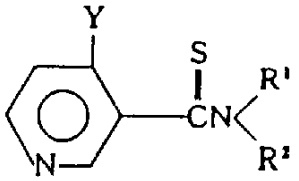
6. 一种制备式(I-2)酰胺化合物或其盐的方法，其特征在于，它包括将由权利要求 5 制得的式(I-1)化合物与氧化剂反应制得式(I-2)化合物：



(I－2)

其中 Y， R^1 和 R^2 如权利要求 5 中所定义。

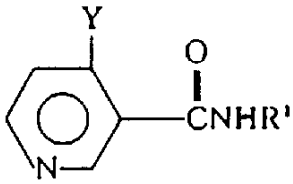
7. 一种制备式(I-3)酰胺化合物或其盐的方法，其特征在于，它包括将由权利要求 5 制得的式(I-1)化合物与硫化剂反应制得(I-3)化合物:



(I－3)

其中 Y， R^1 和 R^2 如权利要求 5 中所定义。

8. 一种制备如权利要求 5 的式(I-1)酰胺化合物或其盐的方法，其特征在于，它包括将式(I-4)化合物与式 R^2 - Hal 化合物反应，其中 R^2 如权利要求 5 中所定义，这里的 R^2 非氢原子， Hal 为卤素原子，



(I－4)

式(I-4)中 Y 和 R^1 如权利要求 5 中所定义。

9. 一种农药组合物，其特征在于，它包含农药有效量的作为活性成分的权利要求 1 化合物或 4-三氟甲基-3-吡啶甲酰胺或其盐和农业辅助剂。

10. 如权利要求 9 的农药组合物，其特征在于，活性成分为: 4-三氟甲基-3-吡啶甲酰胺， N-氰甲基-4-三氟甲基-3-吡啶甲酰胺， N-硫代氨基甲酰基甲基-4-三氟甲基-3-吡啶甲酰胺， N-乙氧甲基-4-三氟甲基-3-吡啶甲酰胺， N-异丙基氨甲基-4-三氟甲基-3-吡啶甲酰胺， N-氰甲基-N,N-双(4-三氟甲基烟酰)胺， N-乙酰基-N-氰甲基-4-三氟甲基-3-吡啶甲酰胺， N-氰甲基-N-甲基-4-三氟甲基吡啶-3-甲酰胺， N-(4-三氟甲基烟酰)硫代氨基甲酸 O-甲酯， N-甲基-4-三氟甲基吡啶-3-甲酰胺， N-(N',N'-二甲氨甲基)-4-三氟甲基吡啶-3-甲

酰胺， N-(1-哌啶基甲基)-4-三氟甲基吡啶-3-甲酰胺， N-氰甲基-N-(4-三氟甲基烟酰)新戊酸氨基甲酯， N-(4-三氟甲基烟酰)亚氨基甲酸O， S-二甲酯， N-羟甲基-4-三氟甲基-3-吡啶甲酰胺， N-乙酰基-4-三氟甲基-3-吡啶甲酰胺或 N-(4-三氟甲基烟酰)氨基甲酸甲酯，或其 1-氧化物。

11. 如权利要求 9 的农药组合物，其特征在于，活性成分为 4－三氟甲基-3-吡啶甲酰胺或其 1-氧化物。

12. 一种防治害虫的方法，其特征在于，它包括将有效量的如权利要求 1 所述的式(I)酰胺化合物或 4-三氟甲基-3-吡啶甲酰胺或其盐作为有效成分施于害虫。

13. 如权利要求 12 的方法，其特征在于，活性成分为 4-三氟甲基-3-吡啶甲酰胺或其 1-氧化物。

说　明　书

酰胺化合物及其盐，它们的制造工艺及其农药组合物

本发明涉及酰胺化合物及其盐，制造它们的工艺和含它们(作为活性成分)的农药组合物。

已知作为农药活性成分的各种化合物，然而，它们的化学结构与本发明的酰胺化合物是不同的。

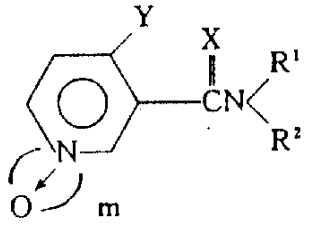
化学摘要 97:23598t 披露了制备一些烟酸衍生物的方法，所述衍生物包括 4-二溴甲基烟酰胺。

直到现在，使用有机磷化合物，氨基甲酸酯化合物和拟除虫菊酯化合物作为农药 (例如杀虫剂) 的活性成分。结果，近来一些害虫对上述杀虫剂已有抗性，因此，希望农药能有效地防治这种抗性害虫．而且，已经逐步研究并发展了新的农药，它能更有效地防治害虫，并对鱼类、贝壳类和家畜更安全，或具有更广的杀虫谱。

本发明的一个目的是提供含农药活性成分的酰胺化合物，它们的制备方法和含它们的农药组合物．

本案发明人已进行广泛的研究而开发了农药，发现具有一定特定化学结构的酰胺化合物具有优异的杀虫活性，本发明就是基于这种发现完成的。

这样，本发明提供具有下述结构式(I)的酰胺化合物或其盐，它的制备方法和含其有效成分的农药组合物:



（I）

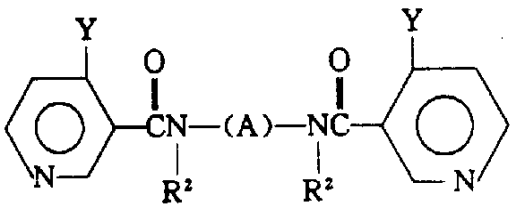
别为氢原子，取代烷基，取代链烯基，取代炔基，取代环烷基，-C(W^1)R^3，S(O)nR^4或-NHR^5，或 R^1 和 R^2 同时形成=C(R^6)R^7或同时与其邻位氮原子形成含氮原子或氧原子的 C_{4-5}5 或 6 元杂环基，R^3 为取代烷基，取代链烯基，取代炔基，取代环烷基，取代芳基，烷氧基，烷硫代基或单或二-烷氨基，R^4为烷基或二烷氨基，R^5 为烷基或芳基，互相分开的 R^6 和 R^7 分别为烷氧基或烷硫代基，W^1 为氧原子或硫原子，m 为 0 或 1，n 为 1 或 2；

下面，本发明将结合优选实例进行详细说明。

通式(I)中，Y 为卤代烷基，例如 CF_3，C HF_2，CH_2F，CF_2Cl，$CFCl_2$，$CFCl_3$，CH_2CF_3，CF_2CF_3，$CHBr_2$，CH_2Br 等，Y 以含 1—2 个碳原子和 1—5 个卤素原子的卤代烷基为好，更好为三氟甲基。

在结构式(I)中定义各个 R^1，R^2 和 R^3 时，用于取代烷基，取代链烯基，取代炔基或取代环烷基的取代基可为卤素原子；烷氧基；烷硫代基；三烷甲硅烷基；苯基；由卤素，烷基，烷氧基，硝基或卤代烷基取代的苯基；由可由烷氧基或烷硫代基取代的苯氧基取代的苯基；苯氧基；苯硫代基；氨基；由一或二种烷基取代的氨基；C_{2-6} 环氨基；吗啉代；由烷基取代的吗啉代；1-哌嗪基；由烷基，苯基，吡啶基或三氟甲基吡啶基取代的 1-哌嗪基；羟基；氰基；环烷基；亚氨基；-C(W^2)R^8(其中 W^2 为氧原子或硫原子，R^8为氢原子，氨基，由一或二种烷基，烷氧基，烷硫代基或芳基取代的氨基)或-OC(W^2)R^9(其中 R^9 为由卤代烷基取代的烷基或芳基)；或烷磺酰基。当上述取代基为亚氨基时，它可与氨基或烷氧基形成脒基或亚氨酸酯基。

在定义 R^1 和 R^2 时，用于取代烷基的取代基包括 4-卤代烷基-3-吡啶羧酰胺基，N-甲基-4-卤代烷基-3-吡啶羧酰胺基和 4-卤代烷基-3-吡啶羧酰胺-N-亚烷氧基，带这种取代基的结构式(I)的化学结构可由下述结构式表示：



其中 Y 和 R^2 如上定义，A 为 $-(CH_2)_l-$ 或 $-(CH_2)_qO-(CH_2)_q-$，l 为 1—4 的整数，q 为 1 或 2，即上式化合物是含由如亚烷基链连接的式(I)化合物的二聚物。同样，本发明化合物包括含上述物质的三聚物。

在结构式(I)中定义 R^3 时，用于取代芳基的取代基可为卤素原子，烷基，卤代烷基，烷氧基，卤代烷氧基，烷硫代基，环烷基，环烷氧基，烷氧羰基，烷羰基，烷羰氧基，芳基，芳氧基，芳硫代基，氨基，由一或二种烷基取代的氨基，氰基，硝基或羟基。

通式(I)中，R^1 或 R^2 的烷基或烷基部分可为一种含 1—6 个碳原子的烷基，如甲基，乙基，丙基，丁基，戊基或己基，和一种含 3 或更多个碳原子具有线型或支链型异构体结构的烷基。R^1 或 R^2 中的链烯基可为一种含 2—6 个碳原子的链烯基，如乙烯基，丙烯基，丁烯基，戊烯基或己烯基，和一种含 3 或更多个碳原子具有线型或支链型异构体结构的链烯基。R^1 或 R^2 中的炔基可为一种含 2—6 个碳原子的炔基，如乙炔基，丙炔基，丁炔基，戊炔基或己炔基，和一种含 3 或更多个碳原子具有线型或支链型异构体结构的炔基。R^1 或 R^2 中的环烷基可为一种含 3—8 个碳原子的环烷基，如环丙基，环丁基，环戊基或环己基。

通式(I)中，含氮原子或氧原子，由 R^1 和 R^2 同时与邻位氮原子形成的 C_{4-5} 5-或 6-元杂环基可为吗啉基，吡咯烷基，1-哌啶基，1-咪唑烷基，2-氰亚氨基-3-甲基-1-咪唑烷基，1-哌嗪基或 4-甲基-1-哌嗪基。

在定义通式(I)时所述的芳基可例举苯基，噻吩基，呋喃基，吡

啶基，萘基，苯并噻吩基，苯并呋喃基或喹啉基。

通式(I)化合物可与酸性物质或碱性物质形成盐，与酸性物质形成的盐可为无机盐，如盐酸盐，氢溴酸盐，磷酸盐，硫酸盐或硝酸盐。与碱性物质形成的盐可为无机或有机碱的盐，如钠盐，钾盐，钙盐，铵盐或二甲胺盐。

本发明的酰胺化合物或其盐较好者为下述物质：

(1)通式(I)化合物或其盐，其中X为氧原子。

(2)通式(I)化合物或其盐，其中互相分开的R^1和R^2分别为氢原子，取代烷基或-C(W^1)R^3，或R^1和R^2同时形成=C(R^6)R^7，W^1为氧原子或硫原子，R^3为取代烷基，取代芳基，或烷氧基，互相分开的R^6和R^7分别为烷氧基或烷硫代基。

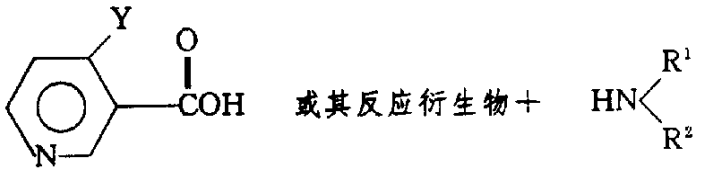
更好的通式(I)化合物或其盐是其中X为氧原子，互相分开的R^1和R^2分别为氢原子，烷基，烷氧烷基，烷氨烷基，C_{2-6}环氨烷基，羟烷基，氰烷基，硫代氨基甲酰基烷基，烷羰氧基烷基，烷羰基，芳羰基，三氟甲基取代的芳羰基，烷氧硫代羰基或烷氧羰基，或R^1和R^2同时形成=C(R^6)R^7，R^6和R^7分别为烷氧基和烷硫代基。

较好化合物的具体实例如下：

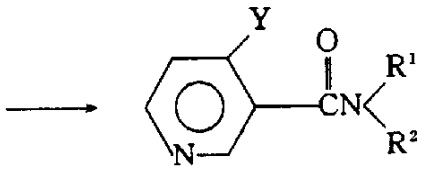
4-三氟甲基-3-吡啶羧酰胺，N-氰甲基-4-三氟甲基-3-吡啶羧酰胺，N-硫代氨基甲酰基甲基-4-三氟甲基-3-吡啶羧酰胺，N-乙氧甲基-4-三氟甲基-3-吡啶羧酰胺，N-异丙基氨甲基-4-三氟甲基-3-吡啶羧酰胺，N-氰甲基-N，N-双(4-三氟甲基烟酰)胺，N-乙酰基-N-氰甲基-4-三氟甲基-3-吡啶羧酰胺，N-氰甲基-N-甲基-4-三氟甲基吡啶-3-羧酰胺，N-(4-三氟甲基烟酰)硫代氨基甲酸O-甲酯，N-甲基-4-三氟甲基吡啶-3-羧酰胺，N-(N′，N′-二甲氨甲基)-4-三氟甲基吡啶-3-羧酰胺，N-(1-哌啶基)-4-三氟甲基吡啶-3-羧酰胺，N-(4-三氟甲基烟酰)氨甲基新戊酸N-氰甲酯，N-(4-三氟甲基烟酰)亚氨基甲酸O，S-二甲酯，N-羟甲基-4-三氟甲基-3-吡啶羧酰胺，N-乙酰基-4-三

氟甲基-3-吡啶羧酰胺 或N-(4-三氟甲基烟酰)氨基甲酸甲酯，或其1-氧化物。

可由下述方法(A)或其反应衍生物制备通式(I)化合物或其盐：



（Ⅰ）　　（Ⅱ）



（Ⅰ—1）

在上述结构式中，Y，R^1 和 R^2 如上定义。

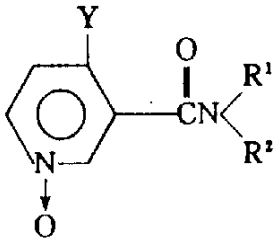
式(Ⅱ)反应衍生物4-卤代烷基吡啶-3-羧酸可为酰基卤，酯或酸酐。

上述反应通常是在溶剂存在下，若有必要，可在碱存在下进行，溶剂可为芳烃如苯或甲苯；醚如乙醚或四氢呋喃；卤代烃如二氯甲烷或氯仿；或质子惰性极性溶剂如乙腈，二甲基甲酰胺或吡啶。这些溶剂可单独或配成混合物来使用。碱可为三元胺如三甲胺，三乙胺或吡啶；碱金属氢氧化物如氢氧化钠或氢氧化钾；碱金属碳酸盐如碳酸钠或碳酸钾；或碱金属的醇盐如甲醇钠或乙醇钠。当反应剂是4-卤代烷基吡啶-3-羧酸时，通常使用的缩合剂如二环已基碳化二亚胺，N,N′-羰基二咪唑或1-乙基-3-(3-二甲氨丙基)碳化二亚胺。

上述反应的反应温度通常为－50℃—1100℃，然而，当反应衍生物是酰基卤或酸酐时，优选的温度为0—30℃，当反应衍生物是酯时，优选的温度为50—100 ℃，反应时间通常为0.1—24小时。

通式(I)化合物当其m为1时，即结构式为下述(I—2)的化合

物，可由上述式(I-1)化合物与氧化剂反应制备：



(I－2)

式中 Y，R^1 和 R^2 如上定义。

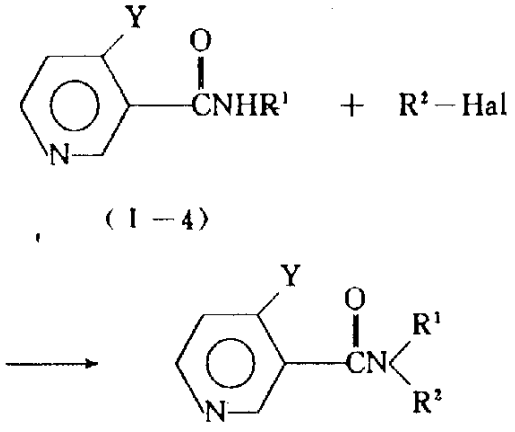
此反应通常是在溶剂存在下进行的，溶剂可例举乙酸。氧化剂通常使用过氧化氢，反应温度通常为 50—100 ℃，反应时间通常为 6—24 小时。

通式(I)化合物当其 X 为硫原子时，可由上述式(I-1)化合物与硫化剂如五硫化二磷反应制得。

此反应通常在溶剂存在下进行，溶剂可为芳烃如甲苯或二甲苯较好。上述反应的反应温度通常为 80—150 ℃，较好为 110—130 ℃，反应时间通常为 1—12 小时。

而通式(I)化合物或其盐也可由下述方法(B)制备：

(B)



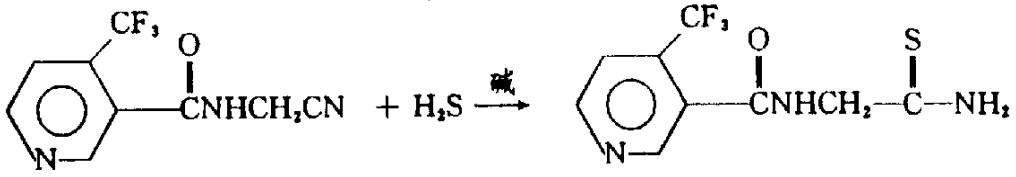
(I－4)　　(I－1)

在上面结构中，Y，R^1 和 R^2 如上定义，但 R^2 不包括氢原子，Hal 为卤素原子。

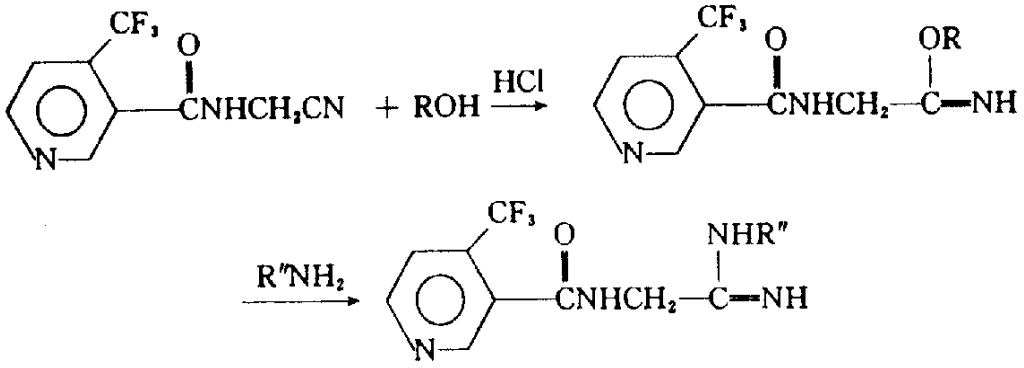
方法(B)的反应可以上述方法(A)反应相同的方式进行。

而且，下述方法可以其它制备式(I)化合物或其盐的方法进行。

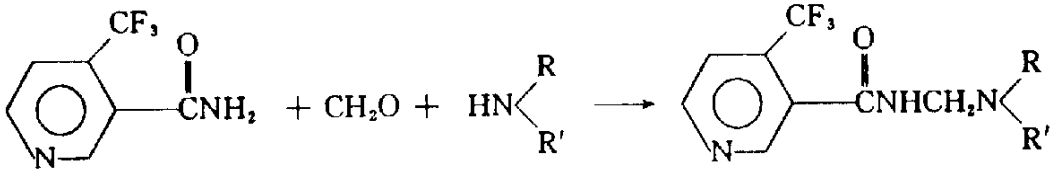
(C－1)



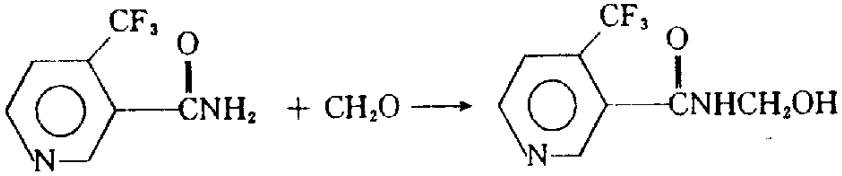
(C－2)



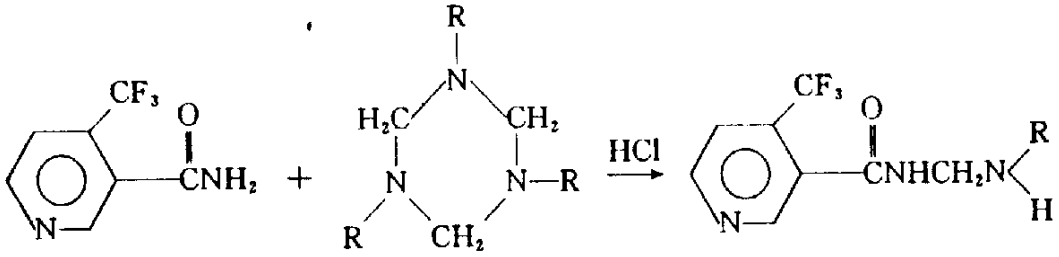
(C－3)



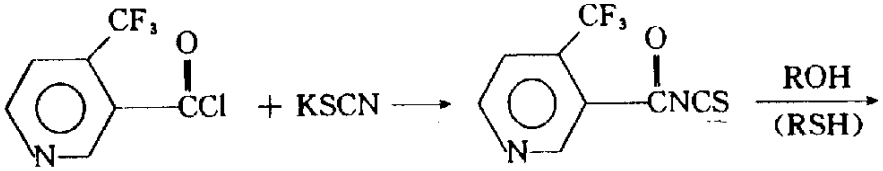
(C－4)

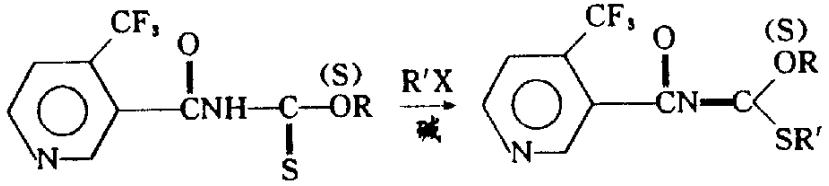


(C－5)



(C－6)





在上面结构式中，R 和 R′为烷基，R″为氢原子或烷基。

上面方法(C—1)的反应可在溶剂和碱存在下进行，溶剂可为芳烃如苯或甲苯；醚如乙醚或四氢呋喃；卤代烃如二氯甲烷或氯仿；或质子惰性极性溶剂如乙腈，二甲基甲酰胺或吡啶。这些溶剂可单独或配成混合物来使用。碱以三元碱如三乙胺或吡啶较好，上述反应的反应温度通常为 0—50℃，最好是 20—40℃，反应时间通常为 1—6 小时。

上述方法(C—2)的前半部分反应可在氯化氢气体和溶剂存在下进行，溶剂可为醚如四氢呋喃或乙醚；卤代烃如二氯甲烷或氯仿；或芳烃如苯或硝基苯。这些溶剂可单独或配成混合物来使用，反应温度通常为 −10—30℃，最好为 −5—10℃，反应时间通常为 4—168 小时。

后半部分反应可在溶剂存在下进行，溶剂可为醇例如甲醇或乙醇，反应温度通常为 0—80℃，最好为 20—50℃，反应时间通常为 1—8 小时。

上述方法(C—3)的反应可在溶剂存在下进行，溶剂可为水或醇如甲醇或乙醇，这种溶剂可单独或配成混合物来使用，反应温度通常为 10—100℃，最好为 20—80℃，反应时间通常为 1—12 小时。

上述方法(C—4)的反应可在与方法(C—3)相同的条件下进行。

上述方法(C—5)的反应可在氯化氢气体和溶剂存在下进行，溶剂可为醚如二甲氧基乙烷或二噁烷，反应温度通常为 −50—+50℃，最好为 −30—+20 ℃，反应时间通常为 1—8 小时。

上述方法(C—6)的反应是三步反应，第一步反应是在溶剂存在下进行的，溶剂可为芳烃如苯或甲苯；醚如乙醚或四氢呋喃；卤代

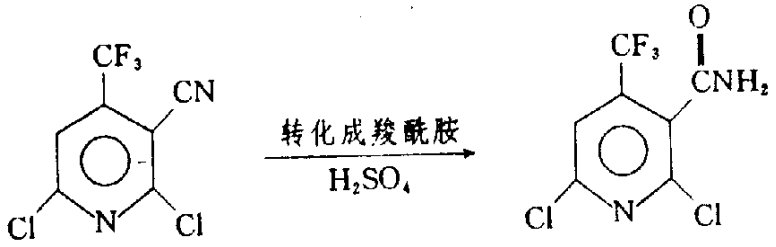
烃如二氯甲烷或氯仿；或质子惰性极性溶剂如乙腈或二甲基甲酰胺，这种溶剂可单独或配成混合物来使用，反应温度通常为 30—120 ℃，最好为 50—80℃，反应时间通常为 1—12 小时。

第二步反应是在溶剂存在下进行的，溶剂可为如上述第一步反应中的相同溶剂，反应温度通常为 0—100 ℃，最好为 20—50℃，反应时间通常为 1—12 小时。

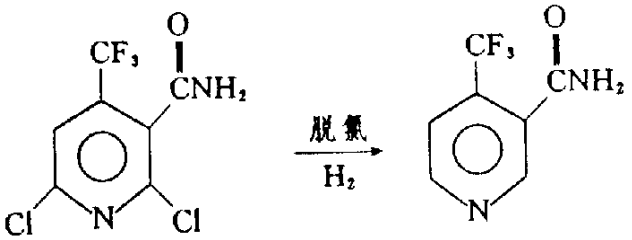
第三步反应是在溶剂和碱存在下进行的，溶剂可为质子惰性极性溶剂如乙腈或二甲基甲酰胺，碱可为碱金属氢化物如氢化钠或氢化钾；碱金属氢氧化物如氢氧化钠或氢氧化钾；碱金属醇盐如甲醇钠或乙醇钠；或三元胺如三乙胺或吡啶，反应温度通常为 0—100 ℃，最好为 20—50℃，反应时间通常为 1—12 小时。

通式(I)化合物中，其中 X 为氧原了，Y 为 CF_3，R^1 和 R^2 同时为氢原子的化合物，即 4-三氟甲基-3-吡啶羧酰胺可由上述方法(A)使用氨作为式(Ⅲ)化合物来制备，同时，它也可由下述方法从 2,6-二氯-3-氰基-4-三氟甲基吡啶来制备。

(D—1)



(D—2)



步骤(D—1)是由 2,6-二氯-3-氰基-4-三氟甲基吡啶与浓硫酸反应进行的。

步骤(D—2)是由氢与在上述步骤(D—1)中获得的 2,6-二氯-4-

三氟甲基-3-吡啶羧酰胺在溶剂，催化剂和碱存在下反应进行的，溶剂可为醇如甲醇或乙醇，或醚如四氢呋喃，催化剂可为钯或氯化钯(Ⅱ)，碱可为乙酸钠，氢氧化钠，氢氧化钾或三乙胺。

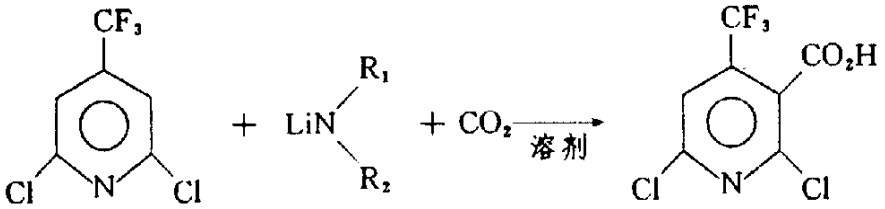
步骤(D－2)的反应温度通常为 0—100 ℃，反应时间通常为 1—24 小时。

而且在上述步骤(D－1)中，可用 2,6-二溴-3-氰基-4-三氟甲基吡啶代替 2,6-二氯-3-氰基-4-三氟甲基吡啶来进行类似的反应，这种 2,6-二溴-3-氰基-4-三氟甲基吡啶可由 3-氰基-2,6-二羟基-4-三氟甲基吡啶与溴化剂如三溴氧化磷反应制得。

式(Ⅱ)化合物中，其 Y 为 CF_3 的化合物，即 4-三氟甲基吡啶-3-羧酸是-已知化合物且可商品购得。

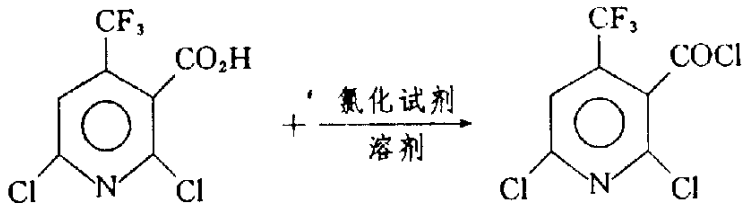
而且，4-卤代烷基吡啶-3-羧酸可由下述方法制备：

步骤 1

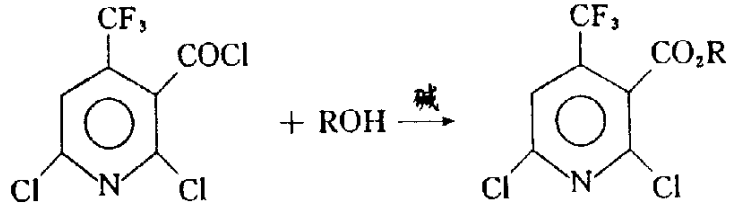


(R_1、R_2：C_1～C_5 烷基)

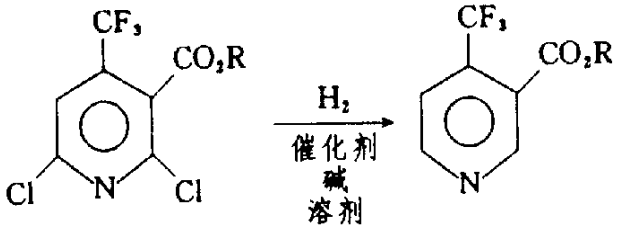
步骤 2



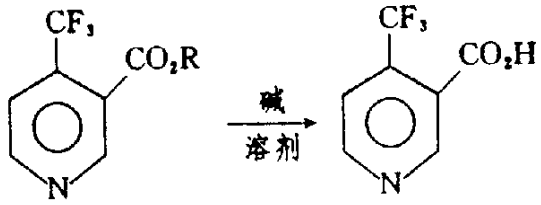
步骤 3



步骤 4



步骤 5



(步骤 1)：

步骤 1 可由 2,6-二氯-4-卤代烷基吡啶与气体或固体二氧化碳在二烷基氨基化锂(最好为二异丙基氨基化锂)和溶剂存在下进行反应，溶剂可为醚如四氢呋喃或乙醚，反应温度通常为－100—20℃，最好为－80——20 ℃，反应时间为 1—12 小时。

(步骤 2)

步骤 2 可由在步骤 1 中获得的 2,6-二氯-4-卤代烷基吡啶-3-羧酸与氯化剂在溶剂存在下进行反应，氯化剂可为亚硫酰氯或五氯化磷，溶剂可为芳烃如苯或甲苯，反应温度通常为 20—120 ℃，最好为 50—100 ℃，反应时间为 1—6 小时。

(步骤 3)

步骤 3 可由在步骤 2 中获得的 2,6-二氯-4-卤代烷基吡啶-3-酰氯与醇在碱存在下进行反应，醇为如甲醇或乙醇，碱可为三元碱如三乙胺或吡啶，反应温度通常为 0—80℃，最好为 20—50℃，反应时间为 1—12 小时。

(步骤 4)

步骤 4 可由在步骤 3 中获得的 2,6-二氯-4-卤代烷基吡啶-3-羧酸酯与氢气在溶剂、催化剂和碱存在下进行反应，溶剂可为醇如甲醇或乙醇或醚如四氢呋喃，催化剂可为钯或氯化钯(Ⅰ)，碱可为三

元碱如三乙胺或吡啶、或乙酸钠，反应温度通常为 0—100 ℃，最好为 20—50℃，反应时间为 1—24 小时。

(步骤 5)

步骤 5 可由在步骤 4 中获得的 4-卤代烷基吡啶-3-羧酸酯与碱在溶剂存在下进行反应，溶剂可为水或醇如甲醇或乙醇，且可单独或配成混合物来使用，碱可为碱金属氢氧化物如氢氧化钠或氢氧化钾，反应温度通常为 0—100 ℃，最好为 20—80℃，反应时间为 1—12 小时。

而且，它们的反应衍生物可从通式(Ⅱ)化合物来制备。

用酰氯化物合成可由 4-卤代烷基吡啶-3-羧酸与氯化剂如亚硫酰氯或三氯化磷，如有必要可以在催化剂量的二甲基甲酰胺存在下，在回流温度下进行反应。

除 4-卤代烷基-3-吡啶碳酰氯外的通式(Ⅱ)反应衍生物可由将苯甲酸转变成反应衍生物类似的常规方法来制备，例如，酰溴化物可由 4-卤代烷基吡啶-3-羧酸与溴化剂如三溴化磷，三溴氧化磷或乙酰溴反应制备；酸酐可由 4-卤代烷基吡啶-3-羧酸或其酰氯化物与干燥剂反应制备；酯可由 4-卤代烷基吡啶-3-羧酸与醇反应制备。

本发明的化合物作为农药的活性成分显示出优异的活性，如杀虫剂、杀螨剂，杀线虫剂和土壤农药。例如，它们对下述害虫有效：植物寄生螨如棉红蜘蛛(Tetranychus urticae)，朱砂叶螨(Tetranychus cinnabarinus)或桔全爪螨(Panonychus citri)或刺足根螨(Rhizoglyphus echinopus)；蚜虫如桃大尾蚜(Myzus persicae)或棉蚜(Aphis gossypii)；农业害虫如菜蛾(Plutella xylostella)，甘蓝夜蛾(Mamestra brassicae)，斜纹夜蛾(Spodoptera litura)，马铃薯甲虫(Leptinotarsa decemlineata)，苹果蠹蛾(Laspeyresia pomonella)，棉铃虫(Heliothis zea)，烟草夜蛾(Heliothis virescens)，棉铃象甲(Anthonomus grandis)，舞毒蛾(Lymantria dispar)，黄守瓜(Aula-

cophora femoralis），飞虱，叶蝉，蚧科，半翅目害虫，粉虱科，蓟马科，蝗科，花蝇科，金龟科，小地老虎(Agrotis ipsilon），地老虎(Agrotis segetum）或蚁科；卫生害虫如柏氏禽刺螨(Ornithonyssus bacoti)，蜚蠊目，家绳(Musca domestica）或家蚊(Culex pipiens pallens)；贮藏谷物害虫如麦蛾(Sitotroga cerealella)，赤虫象(Callosobruchus chinensis），杂拟谷盗(Tribolium confusum)或大黄粉虫；家用货物害虫如箱制织网衣蛾(Tinea pellionella），黑皮蠹(Anthrenus scrophularidae)或家白蚁；和其它生在家畜上的寄生虫如蚤目，虱目或蝇，而且它们对抗植物寄生线虫也是有效的，如根结线虫，囊线虫，干尖线虫，稻白尖线虫(Aphelenchoides besseyi)，草莓芽线虫(Nothotylenchus acris）或松木线虫(Bursaphelenchus lignicolus)。而且它们对土壤害虫也是有效的，这里的土壤害虫包括腹足纲如蛞蝓或蜗牛，或等足目动物如鼠妇或潮虫。其中，本发明化合物对蚜虫如桃大尾蚜或棉蚜是特别有效的。而且，它们对抗害虫，如具有抗性有机磷化合物，抗性氨基甲酸酯和/或抗性合成拟除虫菊酯杀虫剂的蚜虫也是有效的。此外，本发明化合物具有优异的全面的性能，将本发明化合物施于土壤处理时，不仅可防治土壤中的害虫、有毒螨、有毒线虫、有毒腹足纲和有毒等足目动物、而且也可防治叶面害虫。

当将本发明化合物作为杀虫剂，杀螨剂，杀线虫剂或土壤农药的活性成分时，它们可与农业辅助剂一起配制成各种剂型，如粉剂、颗粒剂，水可分散性颗粒剂，可湿性粉剂，可乳化浓缩剂，悬浮浓缩剂，可溶浓缩物，水可溶粉剂，可流动(液体)，气溶胶或糊剂，超低容量剂型，和如常规农业化学药品。当实际施用这些剂型时，它们可直接施用或用合适的稀释剂(如水)稀释至预定浓度后施用。

这些剂型通常含 0.1—90 份(重量)的活性成分和 10—99.9 份(重量)的农业辅助剂。

至于农业辅助剂，它们可以是如上所述的载体，乳化剂，悬浮剂，分散剂，补充剂，渗透剂，湿润剂，增稠剂或稳定剂，它们可根据需要加入，载体可分为固体载体和液体载体，固体载体可为动物和植物来源，如淀粉，活性炭，大豆粉，麦粉，木粉，鱼粉或乳粉；或矿物粉如滑石，高岭土，皂土，碳酸钙，沸石，硅藻土，白炭，粘土或矾土，液体载体可为水；醇如异丙醇或乙二醇；酮如环己酮或甲乙酮；醚如二噁烷或四氢呋喃；脂肪烃如煤油等；芳烃如二甲苯，三甲苯，四甲苯，甲基萘或溶剂石脑油；卤代烃如氯苯；酰胺如二甲基乙酰胺；酯如脂肪酸的甘油酯；腈如乙腈；或含硫化合物如二甲亚砜。

而且，若需要的话，本发明化合物可结合其它农业化学药品来施用，如杀虫剂，杀螨剂，杀线虫剂，杀菌剂，抗病毒剂，引诱剂，除草剂或植物生长调节剂。在某些情况下，将由共用这些化学药品而增效。

例如，所共用的杀虫剂，杀螨剂或杀线虫剂如下所述：

有机磷酸酯化合物

O-(4-溴-2-氯苯基) O-乙基 S-丙基硫代磷酸酯(俗名：Profenofos)，

O-(2,2-二氯乙烯基)O,O-二甲基磷酸酯(俗名：敌敌畏)，

O-乙基 O-[3-甲基-4-(甲硫代基)苯基]N-异丙基氨基磷酸酯(俗名：克线磷)，

O,O -二甲基 O-(4-硝基-间-甲苯基)硫代磷酸酯(俗名：杀螟松)，

O-乙基 O-(4-硝苯基)苯基硫代磷酸酯(俗名：苯硫膦)，

O,O-二乙基 O-(2-异丙基-6-甲基-4-嘧啶基)硫代磷酸酯(俗名：二嗪农)，

O,O-二甲基 O-(3,5,6-三氯-2-吡啶基)硫代磷酸酯(俗名：甲

基氯蜱硫磷），

O,S-二甲基 N-乙酰基酰氨基硫代磷酸酯（俗名：乙酰甲胺磷），

O-(2,4-二氯苯基) O-乙基 S-丙基二硫代磷酸酯（俗名：低毒硫磷），和

(RS)-S-仲-丁基 O-乙基 2-氧代-1,3-噻唑烷-3-基硫代磷酸酯（俗名：Fosthiazate）；

氨基甲酸酯化合物

1-萘基 N-甲基氨基甲酸酯（俗名：西维因），

2-异丙氧苯基 N-甲基氨基甲酸酯（俗名：残杀威），

2-甲基-2-(甲硫代基)丙醛 O-甲基氨基甲酰基肟（俗名：丁醛肟威），

2,3-二氢-2,2-二甲基-7-苯并呋喃基 N-甲基氨基甲酸酯（俗名：呋喃丹），

二甲基 N,N′-[硫代双[(甲亚氨基)羰氧基]]双乙硫代亚氨酸酯（俗名：硫双灭多威），

S-甲基 N-(甲基氨基甲酰氧基)硫代乙酰亚氨酸酯（俗名：乙肟威），

N,N-二甲基-2-甲基氨基甲酰氧基亚氨基-2-(甲硫代基)乙酰胺（俗名：草肟威），

2-(乙硫代基甲基)苯基 N-甲基氨基甲酸酯（俗名：乙硫甲威），

2-二甲氨基-5,6-二甲基-4-嘧啶基 N,N-二甲基氨基甲酸酯（俗名：灭定威），和

2-仲-丁苯基 N-甲基氨基甲酸酯（俗名：Fenobucarb）；

沙蚕毒素衍生物

S,S′-2-二甲氨基三亚甲基双(硫代氨基甲酸酯)（俗名：巴丹），和

N,N-二甲基-1,2,3-三噻烷-5-基胺（俗名：杀虫环）；

有机氯化合物

2,2,2-三氯-1,1-双(4-氯苯基)乙醇(俗名：开乐散),和

4-氯苯基-2,4,5-三氯苯砜(俗名：三氯杀螨砜)；

有机金属化合物

双[三(2-甲基-2-苯丙基)锡]氧化物(俗名：螨完锡)；

拟除虫菊酯化合物

(RS)-2-(4-氯苯基)-3-甲基丁酸(RS)-α-氰基-3-苯氧苄酯(俗名：氰戊菊酯或杀灭菊酯),

(1RS)-顺式，反式-3-(2,2-二氯乙烯基)-2,2-二甲环丙烷羧酸3-苯氧苄酯(俗名：二氯苯醚菊酯),

(1RS)-顺式，反式-3-(2,2-二氯乙烯基)-2,2-二甲环丙烷羧酸(RS)-α-氰基-3-苯氧苄酯(俗名：氯氰菊酯),

(1R)-顺式-3-(2,2-二溴乙烯基)-2,2-二甲环丙烷羧酸(S)-α-氰基-3-苯氧苄酯(俗名：溴氰菊酯),

(1RS)-顺式，反式-3-(2-氯-3,3,3-三氟丙烯基)-2,2-二甲环丙烷羧酸(RS)-α-氰基-3-苯氧苄酯(俗名：三氟氯氰菊酯(功夫)),

3-(2-氯-3,3,3-三氟-1-丙烯基)-2,2-二甲环丙烷羧酸 4-甲基-2,3,5,6-四氟苄酯 (俗名：Tefluthrin),和

2-(4-乙氧苯基)-2-甲丙基 3-苯氧苄基醚(俗名：醚菊酯)；

苯甲酰脲化合物

1-(4-氯苯基)-3-(2,6-二氟苯甲酰基)脲(俗名：伏虫脲),

1-[3,5-二氯-4-(3-氯-5-三氟甲基-2-吡啶氧基)苯基]-3-(2,6-二氟苯甲酰基)脲(俗名：定虫隆),和

1-(3,5-二氯-2,4-二氟苯基)-3-(2,6-二氟苯甲酰基)脲(俗名：农梦特),

保幼激素类似化合物

(2E,4E)-11-甲氧基-3,7,11-三甲基-2,4-十二碳酸异丙酯(俗

名：烯虫酯），

哒嗪酮化合物

2-叔-丁基-5-(4-叔-丁苄硫代基)-4-氯-3-(2H) 哒嗪酮（俗名：Pyridaben）；

吡唑化合物

4-[(1,3-二甲基-5-苯氧基-4-吡唑基)-亚甲基氨氧基甲基]苯甲酸叔-丁酯(俗名：Fenpyroximate)；

5-氨基-1-(2,6-二氯-α，α，α-三氟 -对-甲苯基)-4-三氟甲亚磺酰基吡唑-3-腈(俗名：fipronil)；

N-(4-叔-丁苄基)-4-氯-3-乙基-1-甲基吡唑-5-羧酰胺(俗名：tebufenpyrad)；

硝基化合物

1-(6-氯-3-吡啶甲基)-N-硝基-2-亚咪唑基亚胺(俗名：Imidacloprid)，

1-[N-(6-氯-3-吡啶甲基)-N-乙氨基]-1-甲氨基-2-硝基乙烯(俗名：nitenpyram)，

N^1-[(6-氯-3-吡啶基)甲基]-N^2-氰基-N^1-甲基乙脒(欧洲公开专利 No. 456826)，

1-(6-氯-3-吡啶甲基)-2-(1-硝基-2-烯丙基硫代亚乙基)咪唑烷(欧洲公开专利 No. 437,784)，

1-(6-氯-3-吡啶甲基)-2-(1-硝基-2-乙基硫代亚乙基)咪唑烷(欧洲公开专利 No. 437,784)，和

1-(6-氯-3-吡啶甲基)-2-(1-硝基-2-β-甲基烯丙基硫代亚乙基)咪唑烷(欧洲公开专利 No. 437,784)；

肼化合物

N′-叔-丁基-N′-3,5-二甲基苯甲酰基-N-苯并[b]噻吩-2-碳酰肼，

N′-叔丁基-N′-3,5-二甲基苯甲酰基-N-4,5,6,7-四氢苯并[b]噻吩-2-碳酰肼，

N′-叔-丁基-N′-3,5-二甲基苯甲酰基-N-5,6-二氢-4H 环戊[b]噻吩-2-碳酰肼，和

N′-叔-丁基-N′-3′,5′-二甲基苯甲酰基-N-4-乙苯基碳酰肼(俗名：tebufenozide)。

二硝基化合物

有机硫化合物

脲化合物

三嗪化合物

脒化合物

其它化合物

2-叔-丁基亚氨基-3-异丙基-5-苯基-3,4,5,6-四氢-2H-1,3,5-噻二嗪-4-酮(俗名：优乐得)，

反式-(4-氯苯基)-N-环己基-4-甲基-2-氧代噻唑烷-3-羧酰胺(俗名：尼索朗)，

N-甲基双(2,4-二甲苯基亚氨甲基)胺(俗名：双甲脒)，

N′-(4-氯-邻-甲苯基)-N,N-二甲基甲脒(俗名：杀虫脒)，和

(4-乙氧苯基)-[3-(4-氟-3-苯氧苯基)丙基](二甲基)硅烷(俗名：Silafluofen)，

(3-叔-丁基-1-二甲基氨基甲酰基-1H-1,2,4-三唑-5-基硫代)乙酸乙酯(俗名：triazamate)，

4,5-二氢-6-甲基-4-(3-吡啶亚甲基氨基)-1,2,4-三嗪 -3(2H)-酮(俗名：pymetrozine)，

5-氯-N-{2-[4-(2-乙氧乙基)-2,3-二甲苯氧基]乙基]-6-乙基嘧啶-4-胺(俗名：pyrimidifen)，

4-溴-2-(4-氯苯基)-1-乙氧甲基-5-三氟甲基吡咯-3-腈(日本未

审定专利No. 104042/1989)

本发明化合物也可与微生物农业化学药品如苏云金杆菌(B.T.)和病毒杀虫剂，及抗菌素如齐墩螨素(avermectin)和milbemycin混合或合并施用。

上述杀菌剂活性成分的具体实例包括下述化合物：

嘧啶胺化合物

2-苯胺基-4-甲基-6-(1-丙炔基)嘧啶(日本未审定专利公布号208,581/1988)，

吡咯化合物

1-(4-氯苯氧基)-3,3-二甲基-1-(1H-1,2,4-三唑-1-基)丁酮(俗名：三唑二甲酮)，

1-(二苯基-4-氧基)-3,3-二甲基-1-(1H-1,2,4-三唑-1-基)-2-丁醇(俗名：双苯三唑醇)，

1-[N-(4-氯-2-三氟甲苯基)-2-丙氧基亚氨代乙酰基]咪唑(俗名：特富灵)，

1-[2-(2,4-二氯苯基)-4-乙基-1,3-二氧杂环戊烷-2-基-甲基]-1H-1,2,4-三唑(俗名：Etaconazole)，

1-[2-(2,4-二氯苯基)-4-丙基-1,3-二氧杂环戊烷-2-基-甲基]-1H-1,2,4-三唑(俗名：丙环唑)，

1-[2-(2,4-二氯苯基)戊基]-1H-1,2,4-三唑(俗名：Penconazole)，

双(4-氟苯基)(甲基)(1H-1,2,4-三唑-1-基-甲基)硅烷(俗名：Flusilazole)，

2-(4-氯苯基)-2-(1H-1,2,4-三唑-1-基-甲基)己腈(俗名：腈菌唑)，

(2RS,3RS)-2-(4-氯苯基)-3-环丙基-1-(1H-1,2,4-三唑-1-基)-2-丁醇(俗名：Cyproconazole)，

(RS)-1-(4-氯苯基)-4,4-二甲基-3-(1H-1,2,4-三唑-1-基-甲基)-3-戊醇(俗名：Terbuconazole)，

(RS)-2-(2,4-二氯苯基)-1-(1H-1,2,4-三唑-1-基)-2-己醇(俗名：己唑醇)，

(2RS,5RS)-5-(2,4-二氯苯基)四氢-5-(1H-1,2,4-三唑-1-基甲基)-2-呋喃基 2,2,2-三氟乙基醚(俗名：Furconazole-cix)，和

N-丙基-N-[2-(2,4,6-三氯苯氧基)乙基]-咪唑-1-羧酰胺(俗名：Prochloraz)；

喹喔啉化合物

6-甲基-1,3-二硫杂环戊二烯[4,5－b]-2-喹喔啉酮(俗名：Quinomethionate)；

二硫代氨基甲酸盐化合物

亚乙基双(二硫代氨基甲酸)锰聚合物 (俗名：代森锰)，

亚乙基双(二硫代氨基甲酸)锌聚合物 (俗名：代森锌)，

代森锌与亚乙基双(二硫代氨基甲酸)锰(代森锰)的络合物(俗名：代森锰锌)，

双(二甲基二硫代氨基甲酸)-亚乙基双(二硫代氨基甲酸)二锌(俗名：代森联福美锌)，和

亚丙基双(二硫代氨基甲酸)锌聚合物(俗名：甲基代森锌)；

有机氯化合物

4,5,6,7-四氯苯酞(俗名：四氯苯酞(phthalide))，

四氯异邻苯二甲腈(俗名：百菌清)，和

五氯硝基苯(俗名：五氯硝基苯)；

苯并咪唑化合物

1-(丁基氨基甲酰基)-2-苯并咪唑基氨基甲酸甲酯(俗名：苯菌灵)，

4,4′-(邻-亚苯基)双(3-硫代脲基甲酸)二甲酯(俗名：甲基托布

津），和

2-苯并咪唑基氨基甲酸甲酯（俗名：多菌灵）；

吡啶胺化合物

3-氯-N-（3-氯-2，6-二硝基-4-α，α，α-三氟甲苯基）-5-三氟甲基-2-吡啶胺（俗名：氟啶胺）；

氰基乙酰胺化合物

1-（2-氰基-2-甲氧基亚氨基乙酰基）-3-乙脲（俗名：霜脲氰）；

苯酰胺化合物

N-（2-甲氧乙酰基）-N-（2，6-二甲苯基）-DL-丙氨酸甲酯（俗名：甲霜灵），

2-甲氧基-N-（2-氧代-1，3-噁唑烷-3-基）-2′，6′-二甲基乙酰苯胺（俗名：噁霜灵），

（±）-α-2-氯-N-（2，6-二甲苯基乙酰氨基）-γ-丁内酯（俗名：甲呋酰胺），

N-苯乙酰基-N-（2，6-二甲苯基）-DL-丙氨酸甲酯（俗名：苯霜灵），

N-（2-糠酰）-N-（2，6-二甲苯基）-DL-丙氨酸甲酯（俗名：Furalaxyl），和

（±）-α-[N-（3-氯苯基）环丙烷羧酰氨基]-γ-丁内酯（俗名：酯菌胺）；

次磺酸化合物

N-二氯氟甲基硫代-N′，N′-二甲基-N-苯硫酰胺（俗名：抑菌灵）；

铜化合物

氢氧化铜（俗名：氢氧化铜），和

8-羟基喹啉铜（俗名：喹啉铜）；

异噁唑化合物

5-甲基异噁唑-3-醇(俗名：甲羟异噁唑)；

有机磷化合物

三(乙基磷酸)铝(俗名：Fosetyl-Al)，

硫代磷酸O-2,6-二氯-对-甲苯基-O,O-二甲酯(俗名：Tolcofos-methyl)，

O,O-二异丙基硫代磷酸S-苄酯，

S,S-二苯基二硫代磷酸O-乙酯，和

乙基磷酸氢铝；

N-卤代硫代烷基化合物

N-(三氯甲基硫代)-4-环己烯-1,2-二羧酰亚胺(俗名：克菌丹)，

N-(1,1,2,2-四氯乙基硫代)-4-环己烯-1,2-二羧酰亚胺(俗名：敌菌丹)，和

N-(三氯甲基硫代)苯邻二甲酰甲胺(俗名：灭菌丹)；

二羧酰亚胺化合物

N-(3,5-二氯苯基)-1,2-二甲基环丙烷-1,2-二羧酰亚胺(俗名：腐霉利)，

3-(3,5-二氯苯基)-N-异丙基-2,4-二氧代咪唑烷-1-羧酰胺(俗名：Iprodione)，和

(RS)-3-(3,5-二氯苯基)-5-甲基-5-乙烯基-1,3-噁唑烷-2,4-二酮(俗名：乙烯菌核利)；

N-苯甲酰苯胺化合物

α，α，α-三氟-3′-异丙氧基-邻-N-对甲苯甲酰苯胺(俗名：氟纹胺)，和

3′-异丙氧基-邻-N-对甲苯甲酰苯胺(俗名：Mepronil)；

苯甲酰胺化合物

2-(1,3-二甲基-4-吡唑羰基氨基)-4-甲基-3-戊腈(英国专利公告号2,190,375)，和

α-(烟碱氨基)-(3-氟苯基)乙腈(日本公开专利号 135,364,1988);

哌嗪化合物

N,N′-[哌嗪基-1,4-双[(三氟甲基)亚甲基]]二甲酰胺(俗名:嗪胺灵);

吡啶化合物

2′,4′-二氯-2-(3-吡啶基)乙酰苯 O-甲肟(俗名:啶斑肟);

甲醇化合物

(±)-2,4′-二氯-α-(5-嘧啶基)二苯甲醇(俗名:双氯苯嘧醇),和

(±)-2,4′-二氟-α-(1H-1,2,4-三唑-1-基甲基)二苯甲醇(俗名:粉唑醇);

哌啶化合物

(RS)-1-[3-(4-叔-丁苯基)-2-甲丙基]哌啶(俗名:Fenpropidine);

吗啉化合物

(±)-顺式-4-[3-(4-叔-丁苯基)-2-甲丙基]-2,6-二甲吗啉(俗名:Fenpropimorph);

有机锡化合物

三苯羟基锡(俗名:三苯羟基锡),和

乙酸三苯基锡(俗名:乙酸三苯基锡);

脲化合物

1-(4-氯苄基)-1-环戊基-3-苯脲(俗名:禾穗宁);

肉桂酸化合物

(E,Z)4-[3-(4-氯苯基)-3-(3,4-二甲氧苯基)丙烯酰]吗啉(俗名:Dimethomorph);

苯基氨基甲酸酯化合物

3,4-二乙氧基苯氨基甲酸异丙酯(俗名：乙霉威)；

氰基吡咯化合物

3-氰基-4-(2,2-二氟-1,3-苯并-4-间二氧杂环戊烯基)吡咯(商品名：Saphire)，和

3-(2′,3′-二氯苯基)-4-氰基吡咯(俗名：Fenpiclonil)；

吡啶胺化合物

3-氯-N-(3-氯-2,6-二硝基-4-α，α，α-三氟甲苯基)-5-三氟甲基-2-吡啶胺(俗名：氟啶胺)。

杀菌剂的其它活性成分包括蒽醌化合物，巴豆酸化合物，抗菌素和其它化合物如1,3-亚二噻茂烷-2-基丙二酸二异丙酯(俗名：稻瘟灵),5-甲基-1,2,4-三唑并[3,4—b]苯并噻唑(俗名：三环唑)，1,2,5,6-四氢吡咯并[3,2,1—ij]-4-喹啉酮(俗名：咯喹酮)，6-(3,5-二氯-4-甲苯基)-3(2H)-哒嗪酮(俗名：哒菌清),3- 烯丙氧基-1,2 -苯并异噻唑-1,1-二氧化物(俗名：probenazole)。

当与其它农业化学药品混合或结合起来施用时，本发明化合物与化学药品的合适混合重量比通常为1∶300—300∶1,最好为1∶100—100∶1。

施用本发明农药时，其中活性成分的浓度为0.1 —500,000 ppm,最好为1—100,000 ppm,活性成分的浓度可基于施用的剂型，方式，目的，时间或地点及虫害情况而定，例如，对于水生害虫，可通过在害虫猖獗的地方施用上述浓度的剂型而得到防治，这样，水中活性成分的浓度就小于上述浓度范围。

每单位表面积上施用活性成分的量通常为0.1—5,000g/公顷，优选地为10—1,000g/公顷，然而，在特定情况下，施用的量可超出此范围。

含本发明化合物或其稀释组合物的各种剂型可由常用的施用常规方法来施用，例如喷药(如喷洒，喷射，喷雾，雾化，粉末或颗粒

的散射或分散于水中)，土壤施用(如混合或浸泡)，表面施用(如涂布，涂粉或覆盖)或浸渍，得到含毒饲料。而且，给家禽喂含上述活性成分的饲料以防治害虫的发作或生长是可能的，特别是用它们的排泄物来控制害虫。而且，活性成分也可由所说的超低容量施用的方法来施用，在此方法中，组合物可含100%的活性成分。

而且，本发明农药的施用包括，除了将它们直接施于害虫，还有其它的将式(I)酰胺化合物或其盐作用于害虫，在其它的施用中，所述的其它有效化合物在环境中，如在土壤中分解成式(I)酰胺化合物，然后再作用于害虫。

下面，本发明将结合实施例作进一步描述，然而，须明白的是本发明并不局限于这些实施例。

合成实施例 1

N-氰甲基-4-三氟甲基-3-吡啶羧酰胺(化合物 No. 1)的制备

将 0.96g 4-三氟甲基-3-吡啶羧酸和 1.19g 亚硫酰氯溶于 5 ml 苯的溶液在催化剂量的二甲基甲酰胺存在下，在回流温度下加热 30 分钟，减压下蒸馏除去过量的亚硫酰氯和苯，然后，将残余物溶于 15ml 四氢呋喃，接着，加入 1.82g 三乙胺和 1.05g 氨基乙腈硫酸盐，混合物在室温下搅拌 18 小时，然后，将混合物倒入水中，用乙酸乙酯萃取，有机层用氯化铵水溶液，水和饱和氯化钠水溶液洗涤，用无水硫酸钠干燥，然后在减压下浓缩，残余物用硅胶柱层析提纯，得到 0.50g 所要产物(化合物 No. 1)，熔点为 155—161℃。

合成实施例 2

N-烯丙基-4-三氟甲基-3-吡啶羧酰胺(化合物 No. 22)的制备

将 0.26g 4-三氟甲基-3-吡啶羧酸和 0.24g 亚硫酰氯溶于 10ml 苯的溶液在催化剂量的二甲基甲酰胺存在下，在回流温度下加热 30 分钟，减压下蒸馏除去过量的亚硫酰氯和苯，然后，将残余物溶于 15ml 四氢呋喃，接着，加入 0.21g 三乙胺和 0.12g 烯丙胺，混合物

在室温下搅拌20小时，然后，将混合物倒入氯化铵水溶液中，用乙酸乙酯萃取，有机层用水和饱和氯化钠水溶液洗涤，用无水硫酸钠干燥，然后在减压下浓缩，残余物用硅胶柱层析提纯，得到0.21g所要产物(化合物No.22)，熔点为75.5—77℃。

合成实施例3

4-三氟甲基-3-吡啶羧酰胺(化合物No.5)的制备

将含3g4-三氟甲基-3-吡啶羧酸，6.7ml亚硫酰氯和20ml苯的溶液在催化剂量的二甲基甲酰胺存在下，在回流温度下加热1.5小时，蒸馏除去过量的亚硫酰氯和苯，然后，将残余物溶于5ml乙酸乙酯，在冰浴下，将此溶液逐滴加至20ml氨中，滴加完毕后，室温下搅拌混合物30分钟，然后，减压下蒸馏除去水和乙酸乙酯，用热乙酸乙酯萃取残余物，得到2.1g所要产物：4-三氟甲基-3-吡啶羧酰胺(熔点：162.7℃)。

合成实施例4

4-三氟甲基-3-吡啶羧酰胺(化合物No.5)的制备

(1)将11.3g 3-氰基-2,6-二氯-4-三氟甲基吡啶逐滴加至22.6ml浓硫酸中，在100℃下加热混合物并反应1小时，反应完毕后，将混合物倒入冰水中，生成白色沉淀，过滤收集沉淀，滤液用二氯甲烷萃取，有机层用无水硫酸钠干燥，然后在减压下蒸馏除去溶剂得到白色固体，将此固体和前面得到的沉淀收集在一起得到9.2g 2,6-二氯-4-三氟甲基-3-吡啶羧酰胺。

(2)将在上述步骤(1)中得到的9.2g 2,6-二氯-4-三氟甲基-3-吡啶羧酰胺，0.66g10%钯碳和6.4g无水乙酸钠加至200ml甲醇中，然后在室温下，在氢气中进行还原反应12小时，反应完成后，用硅藻土除去还原催化剂，浓缩溶液，将乙酸乙酯和水加至残余物中进行萃取，有机层用无水硫酸钠干燥，然后，蒸馏除去溶剂得到5.2g所要产物：4-三氟甲基-3-吡啶羧酰胺。

合成实施例 5

4-三氟甲基烟酰氨基亚氨乙酸乙酯(化合物 No. 32)的制备

往冰浴中的长颈烧瓶中依次加入 5ml 无水乙醇和 100 mg(0.4 mmol)4-三氟甲基-N-(氰甲基)-3-吡啶羧酰胺，使此混合物吸收氯化氢，密封烧瓶并在冰箱中放置 21 小时，然后将此混合物回至室温，在减压下蒸馏，真空干燥。

将这样得到的氢氧化物加至碳酸氢钠水溶液中进行中和，然后用乙醚萃取，有机层用无水硫酸钠干燥并在减压下浓缩，残余物用硅胶柱层析(展开溶剂：正己烷/ 乙酸乙酯＝3/7)提纯得到 0.165g(产率 45.8 %)4-三氟甲基烟酰氨基亚氨乙酸乙酯，熔点为 64.5—66.0℃。

合成实施例 6

N-(4-三氟甲基烟酰)硫代氨基甲酸 O-甲酯(化合物 No. 9)的制备

室温下，在 30ml 苯中加入 1.12g(11 mmol)硫氰酸钾，再滴加入 2.19g(10 mmol)4-三氟甲基烟酰氯，然后，在回流温度下进一步加热此混合物 6 小时，加热回流完毕后，在减压下蒸馏混合物得到 4-三氟甲基烟酰硫异氰酸酯。

0 ℃时，将所得的硫异氰酸酯加至 30ml 乙腈中，再滴加入 0.44ml(10.5 mmol)甲醇，在室温下搅拌混合物 16 小时，将反应液倒入水中并用乙酸乙酯萃取，有机层用饱和氯化钠水溶液洗涤，然后在减压下浓缩，获得的残余物用硅胶柱层析(展开溶剂：正己烷/乙酸乙酯＝6/4)提纯得到 0.84g(产率：30.4%)N-(4-三氟甲基烟酰)硫代氨基甲酸 O-甲酯，熔点为 138 —141.5 ℃。

合成实施例 7

O-甲基-S-甲基 N-(4-三氟甲基烟酰)亚氨基硫代碳酸酯(化合物 No. 14)的制备

室温下将 0.034g(0.85 mmol)60% 氢化钠加至含上述合成实施例 6 中得到的 0.200g(0.76 mmol)N-(4-三氟甲基烟酰)硫代氨基甲酸 O-甲酯和 2ml 二甲基甲酰胺的溶液中，搅拌此混合物 15 分钟，然后滴加入 0.118g(0.83 mmol)碘甲烷，室温下搅拌此混合物 1 小时，然后倒入水中，用乙酸乙酯萃取，有机层用饱和氯化钠水溶液洗涤，用无水硫酸钠干燥并在减压下浓缩，获得的残余物用硅胶柱层析(展开溶剂：正己烷/ 乙酸乙酯＝7/3)提纯得到 0.133g(产率：63.1%)油状 O-甲基 S-甲基 N-(4-三氟甲基烟酰)亚氨基硫代氨基甲酸酯。

合成实施例 8

N-(N′-异丙基氨甲基)-4-三氟甲基吡啶-3-羧酰胺(化合物 No.4)的制备

20℃时，将 0.6g 氯化氢气体吹入 30ml 二甲氧基乙烷中，然后将此溶液冷至-30 ℃，接着，滴加入 0.72g(3.4 mmol)1,3,5-三异丙基-2,4,6-六氢三嗪溶于 5ml 二甲氧基乙烷的溶液中，再加入 1.88g (9.9 mmol)4-三氟甲基吡啶-3-羧酰胺。

室温下搅拌此溶液 12 小时，在减压下蒸馏除去溶剂，残余物溶于 30ml 甲醇中，加入 3g(30 mmol)三乙胺，减压下蒸馏除去甲醇，加入 30ml 乙酸乙酯，然后过滤除去杂质，浓缩滤液，用硅胶柱层析(洗脱液：乙酸乙酯/ 乙醇＝85/15)提纯，得到 1.1g(产率：42.6%)所要产物：N-(N′-异丙基氨甲基)-4-三氟甲基吡啶-3-羧酰胺，熔点 119.8 ℃。

合成实施例 9

N-(N′,N′-二甲氨甲基)-4-三氟甲基吡啶-3-羧酰胺(化合物 No.11)的制备

将 0.57g(7 mmol)37% 甲醛水溶液加至含 1.3g(6.8 mmol)4-三氟甲基吡啶-3-羧酰胺，1.5ml 水和 0.63g(7 mmol)二甲胺的混合

溶液中，此混合物在80℃时反应2小时，反应完毕后，往反应溶液中加入无水碳酸钠直至溶液饱和，然后加入二氯甲烷和水，进行萃取，有机层用无水硫酸钠干燥，减压下蒸馏除去溶剂，获得的残余物用硅胶柱层析(洗脱液：乙酸乙酯/ 甲醇＝19/1)提纯得到0.55g(产率：32.5%)所要产物：N-(N′,N′-二甲氨甲基)-4-三氟甲基吡啶-3-羧酰胺(熔点：50—58℃)。

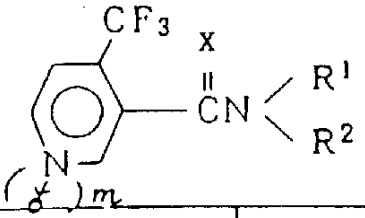
合成实施例10

4-三氟甲基-3-吡啶羧酰胺-1-氧化物(化合物No.111)的制备

将0.8 g 4-三氟甲基-3-吡啶羧酰胺溶于7ml乙酸中，然后逐滴加入0.72g 30% 过氧化氢水溶液。滴加完毕后，加热反应溶液至70℃并在此温度下搅拌8小时。反应完毕后，减压蒸馏除去溶剂，所得残余物用正已烷洗涤得到0.6g 所要产物：4-三氟甲基-3-吡啶羧酰胺-1-氧化物(熔点：198.8℃)。

由本发明制备的式(I′)化合物列于表1中，

表 1



(I')

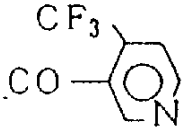
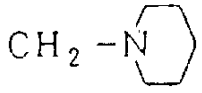
No. 化合物	X	R^1	R^2	m	物理性质
1	O	$-CH_2CN$	H	0	mp. 155-161°C
2	O	$-CH_2CSNH_2$	H	0	mp. 190.5-193.5
3	O	$-CH_2OC_2H_5$	H	0	非晶形固体
4	O	$-CH_2NH-C_3H_7(i)$	H	0	mp. 119.8 °C
5	O	H	H	0	mp. 162.7 °C
6	O	$-CH_2CN$		0	mp. 116-123 °C
7	O	$-CH_2CN$	$-COCH_3$	0	Oil
8	O	$-CH_2CN$	$-CH_3$	0	$n_D^{19.2}$ 1.4883
9	O	$-C(S)OCH_3$	H	0	mp. 138-141.5 °C
10	O	$-CH_3$	H	0	mp. 83-89 °C
11	O	$-CH_2N(CH_3)_2$	H	0	mp. 50-58 °C
12	O		H	0	mp. 195-200°C
13	O	$-CH_2CN$	$-CH_2OC(O)C(CH_3)_3$	0	Oil

表 1（续）

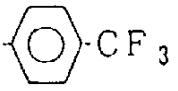
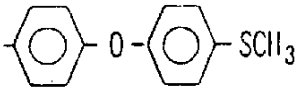
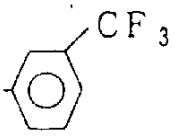
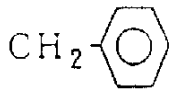
No.	化合物	X	R^1	R^2	m	物理性质
14		O	$=C\begin{<}OCH_3\\SCH_3\end{>}$		0	Oil
15		O	$-CH_2OH$	H	0	mp. 105－113 ℃
16		O	$-COCH_3$	H	0	mp. 114－119 ℃
17		O	$-CO_2CH_3$	H	0	mp. 118－128 ℃
18		O		H	0	mp. 145-148 ℃
19		O		H	0	mp. 103-106 ℃
20		O		H	0	mp. 76.5-78.5℃
21		O	$-CH_2-C\equiv CH$	H	0	mp. 108.5-109.5℃
22		O	$-CH_2CH=CH_2$	H	0	mp. 75.5-77 ℃
23		O		H	0	mp. 110-111 ℃
24		O	$-CH_2CH_2OCH_3$	H	0	mp. 56.5-59 ℃
25		O	$-CH_2CH_2CH_2CH_3$	H	0	mp. 47.7 ℃
26		O	环丙基	H	0	mp. 105.1 ℃
27		O	$-CH_2CH\begin{<}CH_3\\CH_3\end{>}$	H	0	mp. 90.6 ℃

表 1（续）

No.化合物	X	R^1	R^2	m	物理性质
28	O	$-CH_2-$ 环丙基	H	0	mp. 90.6 ℃
29	O	$-CH_2CH_2CN$	H	0	mp. 93.1 ℃
30	O	$-CH_2CONH_2$	H	0	mp. 155－158.5 ℃
31	O	$-CH_2SCH_3$	H	0	mp. 106.4 ℃
32	O	$-CH_2C(OC_2H_5)=NH$	H	0	mp. 64.5-66℃
33	O	$-CH_2OC_2H_5$	$=CH_2OC_2H_5$	0	$n_D^{22.4}$ 1.4648
34	O	$-CH_2CN$	$=CO_2CH_3$	0	油
35	O	$-CH_3$	$-CH_3$	0	$n_D^{22.0}$ 1.4717
36	O	$-CH_2CH(OH)CH_3$	H	0	mp. 94.9 ℃
37	O	$-CH_2CH_2OH$	H	0	mp. 101.5 ℃
38	O	$-CH_2CO_2CH_3$	H	0	mp. 77.9 ℃
39	O	$-CH_2COCH_3$	H	0	mp. 112.7 ℃
40	O	$-CH_2CO-C_6H_5$	H	0	mp. 144.2 ℃
41	O	$-CH_2C\equiv CCH_2CH_3$	H	0	mp. 87.9 ℃

表 1（续）

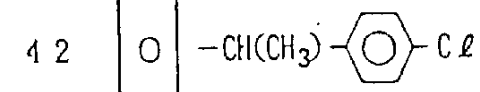
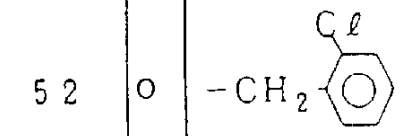
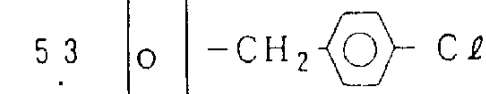
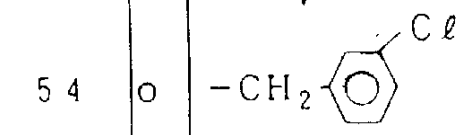
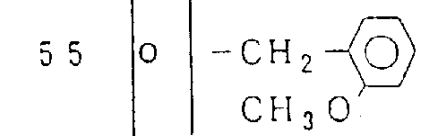
化合物 No.	X	R^1	R^2	m	物理性质
42	O		H	0	mp. 107-112 °C
43	O	$-CH_2CH(OC_2H_5)_2$	H	0	mp. 73-77 °C
44	O	$-CH_2CN$	$-CH_2OCH_3$	0	Oil
45	O	$-CH_2CN$	$-SO_2CH_3$	0	Oil
46	O	$-C(S)SC_2H_5$	H	0	mp. 83-85 °C
47	O	$=C<^{SC_2H_5}_{SCH_3}$		0	mp. 30-33 °C
48	O	$=C<^{OCH_3}_{SC_2H_5}$		0	mp. 30-32 °C
49	O	$-CO_2CH_3$	$-CO_2CH_3$	0	mp. 67-87 °C
50	O	$-CH_2CHO$	H	0	非晶形固体
51	O	$=C<^{SC_2H_5}_{SC_2H_5}$		0	mp. 46.5-48.0°C
52	O		H	0	mp. 123-124 °C
53	O		H	0	mp. 161-163 °C
54	O		H	0	mp. 105.5-108 °C
55	O		H	0	mp. 119.5-123.5°C

表 1（续）

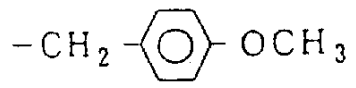
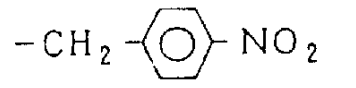
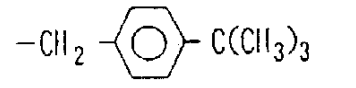
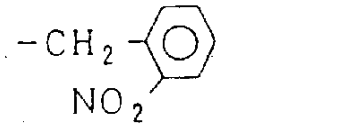
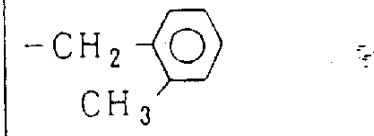
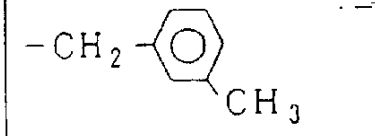
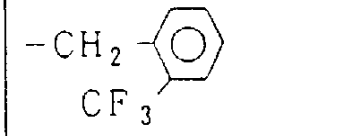
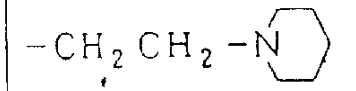
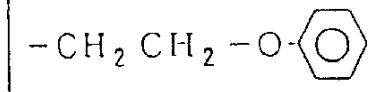
化合物 No.	X	R^1	R^2	m	物理性质
56	O		H	0	mp. 140.5－143 ℃
57	O		H	0	mp. 165－169 ℃
58	O		H	0	mp. 65－67 ℃
59	O		H	0	mp. 127-133 ℃
60	O		H	0	mp. 130-132 ℃
61	O		H	0	mp. 92－94 ℃
62	O		H	0	mp. 115.5-117℃
63	O	$-CH_2CH_2N(CH_3)_2$	H	0	mp. 94.5-96.5℃
64	O	$-CH_2CH_3$	H	0	mp. 85－86 ℃
65	O		H	0	mp. 32－83 ℃
66	O		H	0	mp. 112-113.3 ℃
67	O		H	0	mp. 186－188 ℃
68	O	$-CH(CH_2CH_3)CN$	H	0	Oil
69	O	环戊基	H	0	mp. 115.0 ℃

表 1（续）

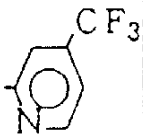
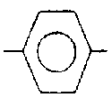
化合物	X	R^1	R^2	m	物理性质
70	O	环己基	H	0	mp. 112.4 ℃
71	O	$-CH_2C(CH_3)_3$	H	0	mp. 87.7 ℃
72	O	$-CH_2\overset{\overset{\displaystyle NH_2}{\vert}}{C}=NH$	H	0	mp. 166−169 ℃
73	O	$-CH_2CONHC(CH_3)_3$	H	0	mp. 158−160 ℃
74	O	$-CH_2SO_2CH_3$	H	0	mp. 198-203 ℃
75	O	$-CH_2CH_2OC(O)-$ 	H	0	mp. 121.2 ℃
76	O	$-CH_2CH(OCH_3)_2$	H	0	mp. 123.1 ℃
77	O	$-CH_2CH_2CH_2C\equiv CH$	H	0	mp. 73.0 ℃
78	O	$-CH_2CH=C(CH_3)_2$	H	0	mp. 62-66℃
79	O	$-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-$		0	$n_D^{14.8}$ 1.4922
80	O	$-CH_2CH_2-N(CH_3)-CH_2CH_2-$		0	$n_D^{21.0}$ 1.4476
81	O	$-CH_2-$  $-CH_3$	H	0	mp. 143-146 ℃
82	O	$-CH_2CF_3$	H	0	mp. 119.5-121℃
83	O	$-\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{\vert}}{\underset{\underset{\displaystyle CH(CH_3)_2}{\vert}}{C}}-CO_2CH_3$	H	0	mp. 115−116 ℃

表 1（续）

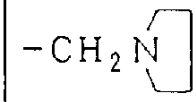
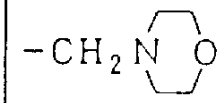
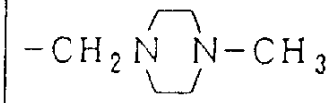
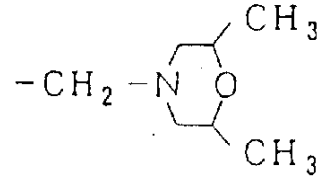
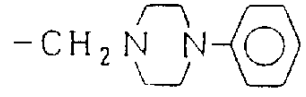
化合物	X	R^1	R^2	m	物理性质
84	O	$-C(CH_3)_3$	H	0	mp. 104.8 °C
85	O		H	0	mp. 107-110 °C
86	O		H	0	mp. 143-146 °C
87	O		H	0	mp. 155-157 °C
88	O		H	0	mp. 166-171 °C
89	S	H	H	0	mp. 143-147 °C
90	S	$-CH_2CN$	H	0	—
91	O		H	0	mp. 142-146 °C

表 1（续）

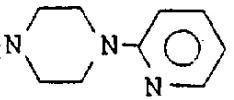
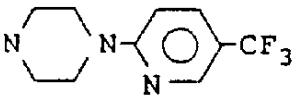
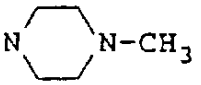
化合物 No.	X	R^1	R^2	m	物理性质
92	O		$-CH_3$	0	
93	O		$-C_2H_5$	0	
94	O	$-CH_2N(CH_3)_2$	$-CH_3$	0	
95	O	$-CH_2Si(CH_3)_3$	H	0	
96	O		H	0	
97	O		H	0	
98	O		$-CH_3$	0	

表 1（续）

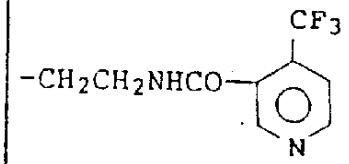
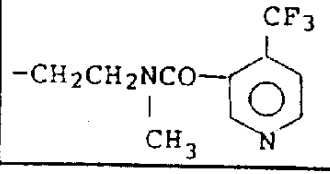
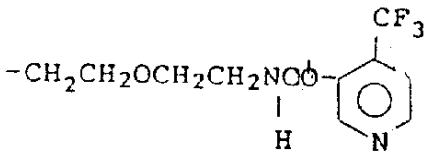
化合物 No.	X	R^1	R^2	m	物理性质
99	O		H	0	mp. 271-275°C
100	O		$-CH_3$	0	
101	O		H	0	
102	O	$-SO_2CH_3$	H	0	67-75°C（非晶形固体）
103	O	$-CH_2OCOC(CH_3)_3$	H	0	142-145°C

表 1（续）

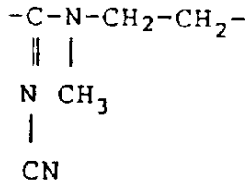
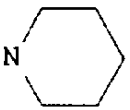
化合物 No.	X	R^1	R^2	m	物理性质
104	O	$-COCH_3$	COCH3	0	mp. 68-72°C .
105	O	$-SO_2N(CH_3)_2$	H	0	mp. 172-174°C
106	O	$-CONHCH_3$	H	0	mp. 161-164.5°C
107	O	$-CH_3$	$-COCH_3$	0	mp. 49-51°C
108	O	$-CH_3$	$-CO_2CH_3$	0	mp.44-46°C
109	O	$-CH_2SCH_3$	$-CH_2SCH_3$	0	$n_D^{22.4}$ 1.5344
110	O			0	mp. 160-163°C

表 1（续）

化合物 No.	X	R^1	R^2	m	物理性质
111	O	H	H	1	mp. 198.8°C
112	O	$-CH_3$	H	1	mp. 119-127°C
113	O	$-CH_2CH_3$	H	1	
114	O	$-CH_2CN$	H	1	mp. 155-156.5°C
115	O		H	1	
116	O		H	1	
117	O	$-COCH_3$	H	1	
118	O	$-CH_2CH=CH_2$	H	1	
119	O	$-CH_2-C\equiv CH$	H	1	
120	O	$-CH_2CSNH_2$	H	1	
121	O	$-CH_2NHCH_3$	H	1	
122	O	$-CH_2OH$	H	1	
123	S	H	H	1	

式(I)化合物也包括下述化合物：

化合物 No. 124；4-氯二氟甲基-3-吡啶羧酰胺

化合物 No. 125；4-二氯氟甲基-3-吡啶羧酰胺

化合物 No. 126；4-三氯甲基-3-吡啶羧酰胺

化合物 No. 127；4-二氟甲基-3-吡啶羧酰胺

化合物 No. 128；4-氟甲基-3-吡啶羧酰胺

化合物 No. 129；4-β，β，β-三氟乙基-3-吡啶羧酰胺

化合物 No. 130；4-五氟乙基-3-吡啶羧酰胺

化合物 No. 131；4-二溴甲基-3-吡啶羧酰胺(mp. 115—117.5℃)

化合物 No. 132；4-溴甲基-3-吡啶羧酰胺。

实验实施例 1

对桃蚜(Myzus persicae)的杀虫实验

将含各个活性成分的剂型分散在水中获得各个活性成分浓度为800 ppm 的分散体。将每盆茄子只留一簇叶在枝条上(栽培盆直径为8 cm，深为 7 cm)，茄子叶受到约 2—3 只无翼胎生雌桃蚜(Myzus persicae) 的危害并任其在叶上产仔。受到侵害 2 天后，去掉成虫，计下幼虫的数目。然后，将受到幼虫侵害的茄叶浸在上述已制备好的预定浓度的分散体中约 10 秒，接着在空气中干燥，放在 26℃的恒温箱中光照。这样处理后的第 5 天，计下死虫的数目，死亡率由下述公式计算：

$$\text{死亡率}(\%)=\frac{\text{死虫的数目}}{\text{处理虫的数目}}\times 100$$

计算从茄叶上掉落的虫即是死虫的数目。

结果，死亡率为 100%的化合物的号码分别为 1—56，58—66，69，70，72—79，82，85—89，91，99 和 102—111，死亡率为 90—99%

的化合物号码分别为:57，67，68，71，和 80。

实验实施例 2

对桃蚜(Myzus persicae)的内吸实验

将含各个活性成分的剂型分散在水中获得各个活性成分浓度为 800 ppm 的分散体。将每盆茄子只留一簇叶在枝条上(栽培盆直径为 8 cm，深为 7 cm)，茄子叶受到约 2—3 只无翼胎生雌桃蚜(Myzus persicae)的危害，并任其在叶上产仔，受到侵害 2 天后，成虫消失，计下幼虫的数目。然后，将受到幼虫侵害的茄叶浸在 10ml 上述已制备好的预定浓度的分散体中倒入盆内土壤中，接着放在 26℃的恒温箱中光照。这样处理后的第 5 天，计下死虫的数目，死亡率由与实验实施例 1 相同的方法计算。

结果，死亡率为 100%的化合物 Nos. 分别为:1—17，20 —23，26—28，30，31，33—37，39—41，44，46，49，50，78，85，86，88，89，99，103，104 和 111。

实验实施例 3

对棕黄蓟马(Thrips palmi)的内吸实验

将含各个活性成分的剂型分散在水中获得各个活性成分浓度为 800 ppm 的分散体。将每盆茄子只留一簇叶在枝条上(栽培盆直径为 8 cm，深为 7 cm)，茄子叶受到约 20 只棕黄蓟马成虫的危害，任其在叶上产仔。受到危害 1 天后，将受到成虫危害的茄子叶浸在 10ml 上述已制备好的预定浓度的分散体中倒入盆内土壤中，接着放在 26℃的恒温箱中光照。这样处理后第 8 天，统计寄生成虫和下一代幼虫的数目。

在未处理的茄子上寄生有 4 只成虫和 172 只幼虫，反之，在用化合物 Nos. 1，5 和 85 处理的茄子上，未发现成虫或幼虫，表明有高效杀虫作用。

下面，列出本发明的剂型实施例，然而，本发明化合物，活性

成分的数量或剂型种类并不局限于下面这些具体实施例。

剂型实施例 1

(a)化合物 No. 1	20 份(重量)
(b)高岭土	72 份(重量)
(c)木素磺酸钠	8 份(重量)

将上述各组分均匀混合而得可湿性粉剂。

剂型实施例 2

(a)化合物 No. 4	5 份(重量)
(b)滑石	95 份(重量)

将上述各组分均匀混合而得粉剂。

剂型实施例 3

(a)化合物 No. 2	20 份(重量)
(b)N,N′-二甲基乙酰胺	20 份(重量)
(c)聚氧乙烯烷基苯基醚	10 份(重量)
(d)二甲苯	50 份(重量)

将上述各组分均匀混合并溶解获得可乳化浓缩剂。

剂型实施例 4

(a)高岭土	68 份(重量)
(b)木素磺酸钠	2 份(重量)
(c)聚氧乙烯烷基芳基硫酸盐	5 份(重量)
(d)细小的二氧化硅粉	25 份(重量)

将上述各组分的混合物与化合物 No. 5 以 4 ∶1 混合获得可湿粉剂。

剂型实施例 5

(a)化合物 No. 12	50 份(重量)
(b)氧化聚烷基苯基磷酸三乙醇胺	2 份(重量)
(c)聚硅氧烷	0.2 份(重量)

(d)水　　47.8 份(重量)

将上述各组分均匀混合并磨成粉获得一基液，加入

(e) 聚羧酸钠　　5 份(重量)

(f)无水硫酸钠　　42.8 份(重量)

将混合物混合均匀并干燥获得水可分散颗粒剂。

剂型实施例 6

(a)化合物 No. 85　　5 份(重量)

(b)聚氧乙烯辛基苯基醚　　1 份(重量)

(c)聚氧乙烯磷酸酯　　0.5 份(重量)

(d)颗粒碳酸钙　　93.5 份(重量)

将上述组分(a)—(c)均匀混合并与少量丙酮捏和在一起，然后将混合物喷到组分(d)上，除去丙酮，获得颗粒剂。

剂型实施例 7

(a)化合物 No. 16　　2.5 份(重量)

(b)N-甲基-2-吡咯烷酮　　2.5 份(重量)

(c)豆油　　95.0 份(重量)

将上述各组分均匀混合并溶解获得超低容量剂型。

剂型实施例 8

(a)化合物 No. 3　　5 份(重量)

(b)N,N-二甲基乙酰胺　　15 份(重量)

(c)聚氧乙烯烷基芳基醚　　10 份 (重量)

(d)二甲苯　　70 份(重量)

将上述各组分均匀混合获得可乳化浓缩物。

剂型实施例 9

(a)化合物 No. 111　　20 份(重量)

(b)月桂基硫酸钠　　3 份(重量)

(c)水可溶性淀粉　　77 份（重量）

将上述各组分均匀混合获得水可溶粉剂。