

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C07D491/107



[12] 发明专利说明书

A01N 43/90 C07D309/14

C07C 57/58 C07C 69/63

/(C07D491/107 311:00,

209:00)

[21] ZL 专利号 98812993.0

[43] 授权公告日 2003 年 7 月 23 日

[11] 授权公告号 CN 1115344C

[22] 申请日 1998.10.29 [21] 申请号 98812993.0

[30] 优先权

[32] 1997.11.11 [33] DE [31] 19749720.9

[86] 国际申请 PCT/EP98/06866 1998.10.29

[87] 国际公布 WO99/24437 德 1999.5.20

[85] 进入国家阶段日期 2000.7.7

[71] 专利权人 拜尔公司

地址 德国莱沃库森

[72] 发明人 H·哈格曼 R·菲舍尔

C·埃尔德伦 U·瓦亨多夫-纽曼

U·施奈德尔 W·安德施

[56] 参考文献

CN1126475A 1996.07.10 C07D49510

审查员 穆森昌

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

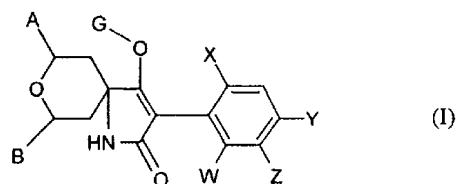
代理人 张元忠 温宏艳

权利要求书 7 页 说明书 68 页

[54] 发明名称 取代苯基酮-烯醇衍生物, 制备方法和用途

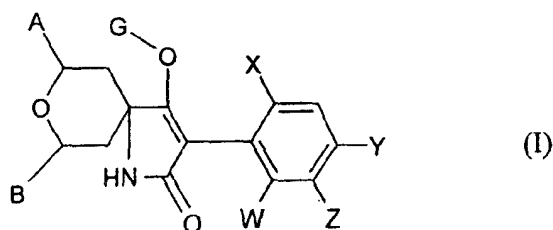
[57] 摘要

本发明涉及一种新的式(I)苯基取代环酮-烯醇, 其中 A、B、G、X、Y、Z 和 W 各自如说明书中定义, 涉及制备上述化合物的方法和中间体, 及其作为杀虫剂和除草剂的用途。



ISSN 1008-4274

1. 一种式(I) 的化合物:



5 其中

W 代表氢、卤素、 C_1-C_6 -烷基、 C_1-C_6 -烷氧基、 C_1-C_4 -卤代烷基或 C_1-C_4 -卤代烷氧基,

X 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 或 氰基,

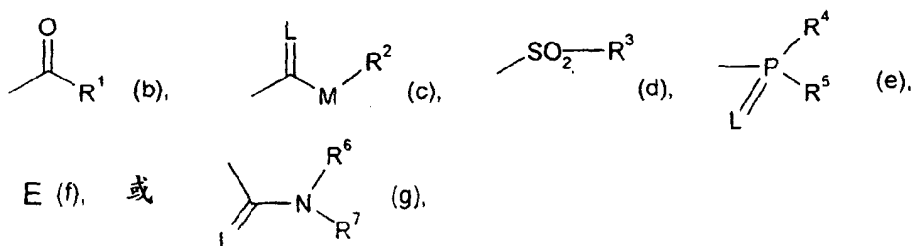
10 Y 代表氢、卤素、 C_1-C_6 -烷基、 C_1-C_6 -烷氧基、 C_1-C_4 -卤代烷基、 C_1-C_4 -卤代烷氧基或氰基,

Z 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 -卤代烷氧基或氰基,

A 代表 C_1-C_6 -烷基,

15 B 代表氢或 C_1-C_6 -烷基,

G 代表氢(a)或代表下述基团之一:



其中

20 B 代表金属离子或铵离子,

L 代表氧或硫

M 代表氧或硫,

R^1 代表 C_1-C_6 -烷基,

代表苯基, 其可被氟、氯、溴、氰基、硝基、 C_1-C_4 -烷基、 C_1-

C₄-烷基氧基、C₁-C₃-卤代烷基、C₁-C₃-卤代烷基氧基、C₁-C₄-烷基硫基或C₁-C₄-烷基磺酰基选择地取代，

代表苯基-C₁-C₄-烷基，其可被氟、氯、溴、C₁-C₄-烷基、C₁-C₄-烷基氧基、C₁-C₃-卤代烷基或C₁-C₃-卤代烷基氧基选择地取代，

5 或

代表吡唑基、噻唑基、吡啶基、嘧啶基、咪唑基或噻吩基，其各自可选择地被氟、氯、溴或C₁-C₄-烷基取代，

R² 代表C₁-C₁₆-烷基，

代表C₃-C₇-环烷基或，

10 代表苯基或苄基，其可被氟、氯、溴、氰基、硝基、C₁-C₄-烷基、C₁-C₃-烷基氧基、C₁-C₃-卤代烷基或C₁-C₃-卤代烷基氧基选择地取代，

R³ 代表各自可被氟或氯选择取代的C₁-C₆-烷基或代表苯基或苄基，其各自可被氟、氯、溴、C₁-C₄-烷基、C₁-C₄-烷基氧基、C₁-C₂-卤代烷基氧基、C₁-C₄-卤代烷基、氰基或硝基选择取代，

15 R⁴ 和 R⁵ 各自独立地代表C₁-C₆-烷基、C₁-C₆-烷基氧基、C₁-C₆-烷基氨基、二-(C₁-C₆-烷基)氨基或C₁-C₆-烷基硫基，

R⁶ 和 R⁷ 各自彼此独立地代表氢、代表各自可被氟或氯选择取代的C₁-C₆-烷基或C₃-C₆-环烷基，或代表苯基或苄基。

2. 根据权利要求1的式I的化合物，其中

20 W 代表氢、氟、氯、溴、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、三氟甲基、二氟甲氧基或三氟甲氧基，

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

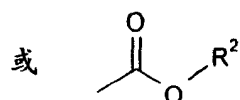
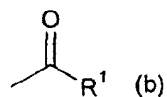
25 Y 代表氢、氟、氯、溴、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、三氟甲基、三氟甲氧基、二氟甲氧基或氰基，

Z 代表氢、氟、氯、溴、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、异丙氧基、三氟甲基、三氟甲氧基、二氟甲氧基或氰基，

30 A 代表甲基或乙基，

B 代表氢或甲基,

G 代表氢(a)或代表下述基团之一:



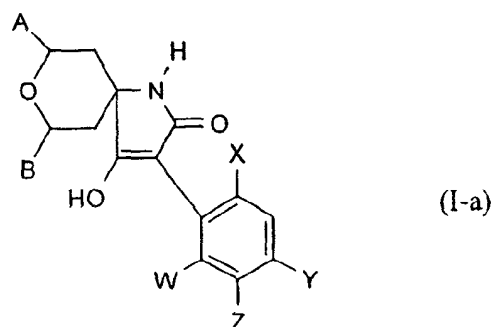
5 其中

R^1 代表 $\text{C}_1 - \text{C}_{14}$ -烷基或噻吩基,

R^2 代表 $\text{C}_1 - \text{C}_{14}$ -烷基,

3. 一种根据权利要求1的式I化合物的制备方法,其特征在于:

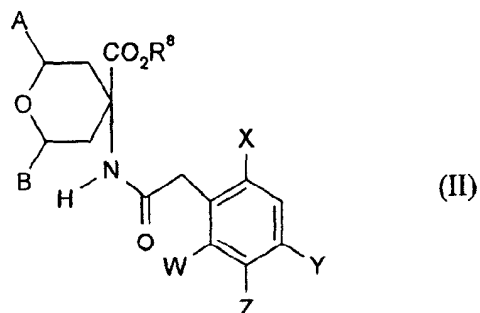
(A) 式(I-a)化合物在稀释剂存在下和在碱存在下,通过式(II)化合物分子内缩合而制备,



其中

A、B、W、X、Y和Z的如定义权利要求1,

15 式(II)化合物



其中

A、B、W、X、Y 和 Z 的定义如权利要求 1,

和

R^8 代表氢或 C_1-C_6 烷基,

5 而且, 如果需要, 随后, 通式 (I-a) 化合物,
(B α) 与式 (III) 的酰卤反应



其中

10 R^1 为权利要求 1 中的定义和

Hal 代表卤素

或

(B β) 如果需要在稀释剂存在下和如果需要在酸结合剂存在下与
式 (IV) 的羧酸酐反应

15 $R^1-CO-O-CO-R^1 \quad (\text{IV})$

其中

R^1 如上述定义;

或

(C) 与式 (V) 的氯甲酸酯或氯甲酸硫酯反应

20 $R^2-M-CO-Cl \quad (\text{V})$

其中

R^2 和 M 为权利要求 1 中定义,

如果需要反应在稀释剂存在下和如果需要在酸结合剂存在下进
行,

25 (D) 与式 (VI) 的氯单硫甲酸酯或氯二硫甲酸硫酯反应制备



其中

M 和 R^2 为上述定义

如果需要反应在稀释剂存在下和如果需要酸结合剂存在下进行,

或

(E) 与式(VII)的磺酰氯反应制备



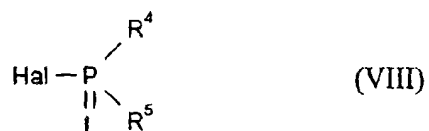
其中

R^3 为权利要求1中的定义

如果需要反应在稀释剂存在下和如果需要酸结合剂存在下进行,

10 或

(F) 与式(VIII)的磷化合物反应制备



其中

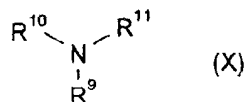
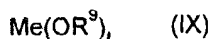
15 L , R^4 和 R^5 为权利要求1中定义和

Hal 代表卤素,

如果需要反应在稀释剂存在下和如果需要酸结合剂存在下进行,

或

20 (G) 与金属化合物或式(IX)或(X)的胺反应制备



其中

Me 代表单-或二价金属

25 t 代表1或2和

R^9 , R^{10} , R^{11} 各自独立地为氢或烷基,

如果需要反应在稀释剂存在下进行;

或

(H α) 与式(XI)的异氰酸酯或硫代异氰酸酯反应制备



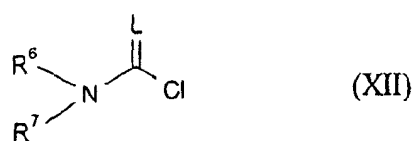
其中

R^6 和 L 各自为权利要求 1 中的定义

5 如果需要反应在稀释剂存在下或如果需要反应在催化剂存在下进行;

或

(H β) 与式(XII)的氨基甲酰氯或硫代氨基甲酰氯反应制备



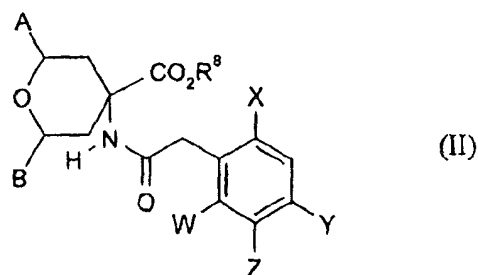
10

其中

L 、 R^6 和 R^7 各自为权利要求 1 中定义,

如果需要反应在稀释剂存在下和如果需要反应在酸结合剂存在下进行。

15 4. 式(II)化合物



其中

A、B、W、X、Y 和 Z 各自为权利要求 1 中定义和

20 R^8 代表烷基。

5. 杀虫剂或除草剂, 其特征在于其含有根据权利要求 1 的式(I)化合物。

6. 根据权利要求 1 的式(I)化合物防治害虫和杂草的用途。

7. 防治害虫和杂草的方法, 其特征在于使根据权利要求 1 的式(I)
25 化合物作用于害虫或杂草和/或其生长地。

8. 制备杀虫剂和除草剂的方法，其特征在于将根据权利要求1的式(I)化合物与填充剂和/或表面活性剂混合。

取代苯基酮-烯醇衍生物, 制备方法和用途

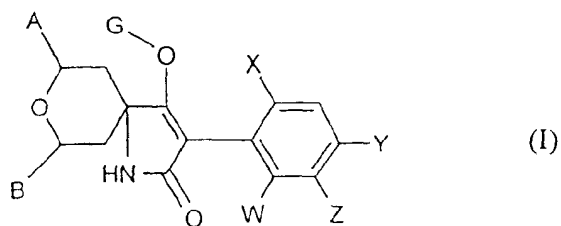
本发明涉及一种新的苯基取代环酮-烯醇, 制备上述化合物的多种
5 方法和中间体, 及其作为杀虫剂和除草剂的用途。

现已知道一些苯基取代环酮-烯醇可作为杀虫剂、杀螨剂和/或除草剂的活性成分。

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,
10 DE-A-196 49 665, WO 94/01 997, WO 95/01 358, WO 95/20 572, EP-A-668 267, WO 95/26 954, WO 96/25395, WO 96/35 664, WO 97/01 535 和 WO 97/02 243) 及其作为杀虫剂的用途, 和其中一些作为除草剂是已知的。

可是, 上述化合物的除草、杀螨和杀虫活性和/或活性谱和/或对植
15 物, 特别是对农作物的安全性, 是不能令人满意的。

因此, 本发明提供式 (I) 的新化合物



其中

20 W 代表氢、氰基、硝基、卤素、烷基、链烯基、链炔基、烷氧基、卤代烷基、卤代烷氧基或代表各自可被选择取代的苯基、苯氧基、苯硫基、苯基烷氧基或苯基烷硫基,

X 代表卤素、烷基、链烯基、链炔基、烷氧基、链烯氧基、卤代烷基、卤代烷氧基、卤代链烯氧基、氰基、硝基或代表各自被可
25 选择的苯基、苯氧基、苯硫基、苯基烷氧基或苯基烷硫基,

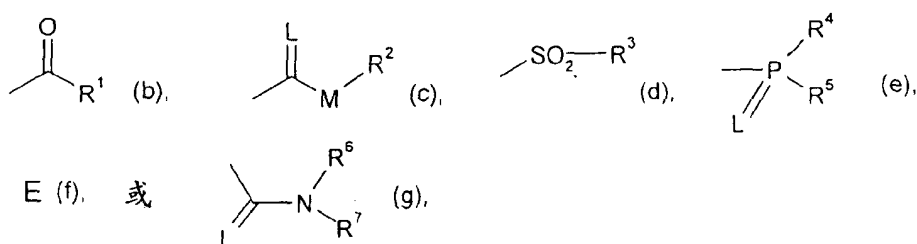
Y 代表氢、卤素、烷基、烷氧基、卤代烷基、卤代烷氧基、氰基或硝基,

Z 代表氢、卤素、烷基、烷氧基、卤代烷基、卤代烷氧基、羟基、氰基、硝基或代表各自可被选择取代的苯氧基、苯硫基、5-或6-元杂芳氧基、5-或6-元杂芳硫基、苯基烷氧基或苯基烷硫基,

A 代表烷基或可选择取代的苯基,

5 B 代表氢或烷基,

G 代表氢或下述基团之一



其中

10 E 代表等价的金属离子或铵离子,

L 代表氧或硫,

M 代表氧或硫,

15 R^1 代表各自可被卤素或氰基选择取代的烷基、链烯基、烷氧基烷基、烷硫基烷基或多烷氧基烷基, 或代表各自可被卤素、烷基或烷氧基选择取代的环烷基或杂环基, 或代表各自可被选择取代的苯基、苯基烷基、杂芳基、苯氧基烷基或杂芳氧基烷基,

R^2 代表各自可被卤素或氰基选择取代的烷基、链烯基、烷氧基烷基或多烷氧基烷基, 或代表各自可被选择取代的环烷基、苯基或苄基,

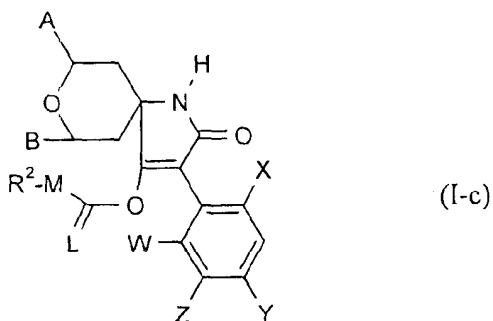
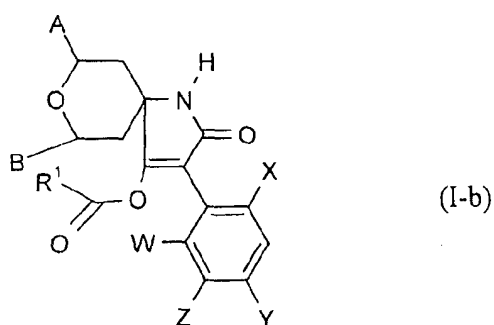
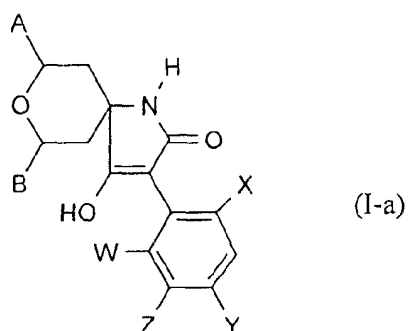
20 R^3 , R^4 和 R^5 各自独立地代表可被卤素选择取代的烷基、烷氧基、烷基氨基、二烷基氨基、烷硫基、链烯基硫基或环烷硫基, 或代表各自可被可选择取代的苯基、苄基、苯氧基或苯硫基,

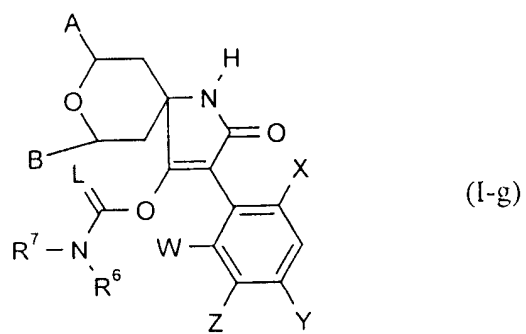
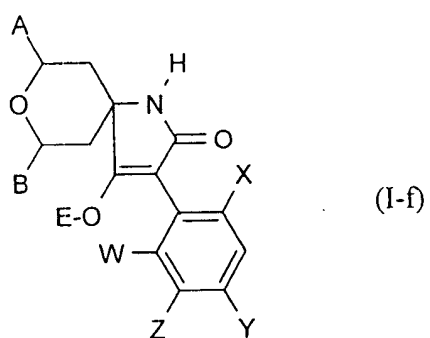
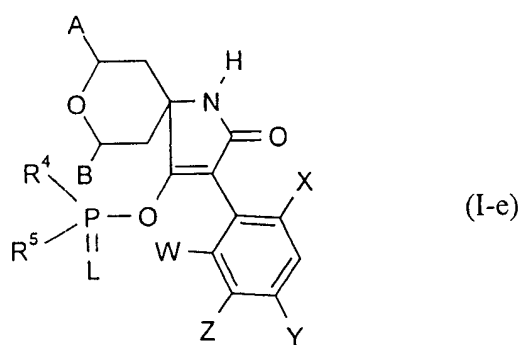
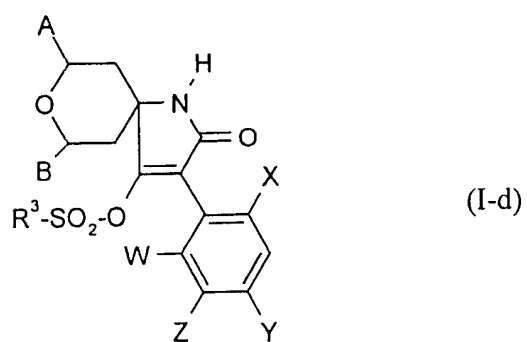
25 R^6 和 R^7 各自独立地代表氢, 可被卤素或氰基选择取代的烷基、环烷基、链烯基、烷氧基、烷氧基烷基, 或代表各自可被选择取代的苯基或苄基, 或与 N 原子连接形成可选择含有氧或硫和可任意被取代的环。

根据特别是取代基的性质, 式(I)化合物还可代表旋光异构体或不

同比例的异构体混合物，如果需要，可采用常规方法分离异构体。纯异构体和异构体混合物，其制备和用途，以及包含它们的组合物都是本发明主题物质的一部分。可是，为简明起见，下述的式(I)化合物一般代表纯化合物，且在需要时代表想要的不同比例异构体化合物的混合物。

由基团 G 包括的 (a)、(b)、(c)、(d)、(e)、(f) 和 (g) 多种定义，可得到下述 (I-a) 至 (I-g) 的主要结构：



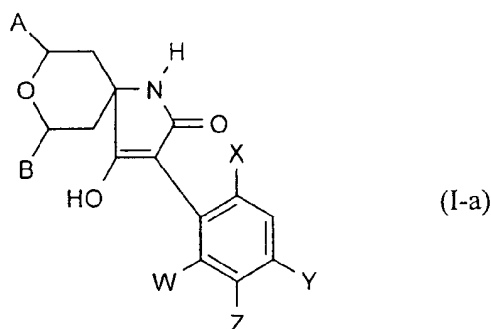


其中

A、B、E、L、M、W、X、Y、Z、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 和 R^7 的定义如上所述,

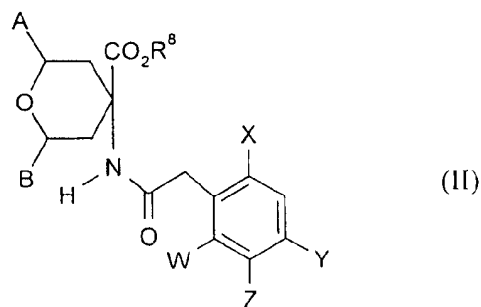
而且, 现已发现式(I)的新化合物是通过下述方法之一制备的:

- (A) 式(I-a)化合物是在稀释剂存在下和在碱存在下, 通过式(II)化合物分子内缩合而制备的
式(I-a)化合物:



其中

- 10 A、B、W、X、Y 和 Z 的定义如上所述;
式(II)化合物



其中

- 15 A、B、W、X、Y 和 Z 的定义如上所述,
和
 R^8 代表烷基(优选 $C_1 - C_6$ 烷基);
而且, 还发现

- (B) 上述式(I-b)化合物, 其中 R^1 、A、B、W、X、Y 和 Z 的定义如上所述, 是通过上述式(I-a), 其中 A、B、W、X、Y 和 Z 的定义如上
- 20

所述,

α) 与式(III)的酰卤反应制备



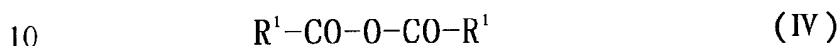
5 其中

R^1 为上述定义和

Hal 代表卤素(特别是氯或溴)

或

β) 与式(IV)的羧酸酐反应制备

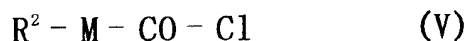


其中

R^1 如上述定义;

如果需要在稀释剂存在下和如果需要在酸结合剂存在下;

15 (C) 上述式(I-c)化合物, 其中 R^2 、A、B、W、M、X、Y和Z的定义如上述和 L 代表氧, 是通过上述式(I-a), 其中 A、B、W、X、Y和Z如上述定义, 与式(V)的氯甲酸酯或氯甲酸硫酯反应制备,



其中

R^2 和 M 为上述定义,

20 如果需要反应在稀释剂存在下和如果需要在酸结合剂存在下进行,

(D) 上述式(I-c)化合物, 其中 R^2 、A、B、W、M、X、Y和Z如上述定义和 L 代表硫, 是通过上述式(I-a), 其中 A、B、W、X、Y和Z如上述定义, 与式(VI)的氯单硫代甲酸酯或氯二硫代甲酸硫酯反应制
25 备



其中

M 和 R^2 为上述定义,

如果需要反应在稀释剂存在下和如果需要在酸结合剂存在下进行,

(E) 上述式 (I-d) 化合物, 其中 R^3 、A、B、W、X、Y 和 Z 如上述定义, 是通过上述式 (I-a), 其中 A、B、W、X、Y 和 Z 如上述定义, 与式 (VII) 的磺酰氯反应制备



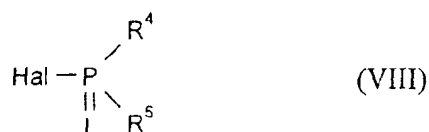
其中

R^3 为上述定义,

如果需要反应在稀释剂存在下和如果需要在酸结合剂存在下进行,

(F) 上述式 (I-e) 化合物, 其中 L、 R^4 、 R^5 、A、B、W、X、Y 和 Z 如上述定义, 是通过上述式 (I-a), 其中 A、B、W、X、Y 和 Z 的定义如上所述, 与式 (VIII) 的磷化合物反应制备

15



其中

L, R^4 和 R^5 为上述定义和

Hal 代表卤素 (特别是氯或溴),

如果需要反应在稀释剂存在下和如果需要在酸结合剂存在下进行,

(G) 上述式 (I-f) 化合物, 其中 E、A、B、W、X、Y 和 Z 如上述定义, 是通过上述式 (I-a), 其中 A、B、W、X、Y 和 Z 的定义如上所述, 与式 (IX) 或 (X) 的金属化合物或胺反应制备

25



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),

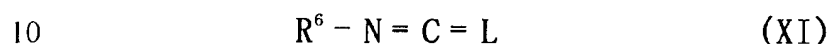
t 代表 1 或 2 和

R^9 , R^{10} , R^{11} 各自独立地为氢或烷基(优选 $C_1 - C_8$ -烷基),

5 如果需要反应在稀释剂存在下进行;

(H) 上述式(I-g)化合物,其中 L 、 R^6 、 R^7 、 A 、 B 、 W 、 X 、 Y 和 Z 的定义如上所述,是通过上述式(I-a),其中 A 、 B 、 W 、 X 、 Y 和 Z 的定义如上所述,

α) 与式(XI)的异氰酸酯或异硫氰酸酯反应制备

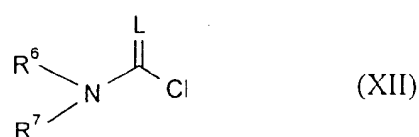


其中

R^6 和 L 为上述定义

如果需要反应在稀释剂存在下和如果需要反应在催化剂存在下进行,或

15 β) 与式(XII)的氨基甲酰氯或硫代氨基甲酰氯反应制备



其中

L 、 R^6 和 R^7 如上述定义;

20 如果需要反应在稀释剂存在下和如果需要反应在酸结合剂存在下进行。

而且,现已发现式(I)新化合物具有非常好的农药活性,优选作为杀虫剂和杀螨剂,和作为除草剂,且它们还具有非常好的植物耐受性,特别是作物耐受性。

25 式(I)提供了本发明化合物的总定义。下述例示了在本文式中优选的取代基和/或基团范围。

W 优选代表氢、硝基、氰基、卤素、 $C_1 - C_6$ -烷基、 $C_2 - C_6$ -链烯基、 $C_2 - C_6$ -链炔基、 $C_1 - C_6$ -烷氧基、 $C_1 - C_4$ -卤代烷基或 $C_1 - C_4$ -卤代烷氧基。

X 优选代表卤素、 C_1-C_6 -烷基、 C_2-C_6 -链烯基、 C_2-C_6 -链炔基、 C_1-C_6 -烷氧基、 C_3-C_6 -链烯氧基、 C_1-C_4 -卤代烷基、 C_1-C_4 -卤代烷氧基、 C_2-C_6 -卤代链烯氧基、氰基、硝基或代表各自可被卤素、 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、硝基或氰基选择取代的苯基、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。

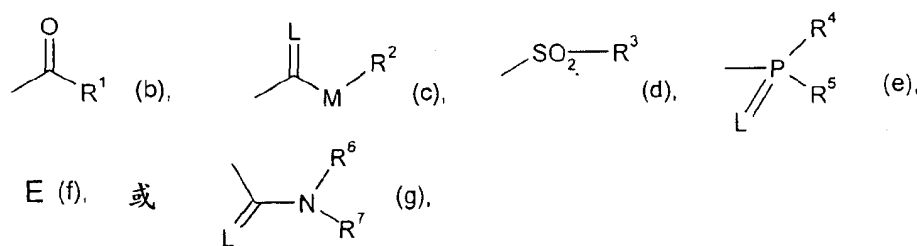
Y 优选代表氢、卤素、 C_1-C_6 -烷基、 C_1-C_6 -烷氧基、 C_1-C_4 -卤代烷基、 C_1-C_4 -卤代烷氧基、氰基或硝基。

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、羟基、氰基、硝基或代表各自可被卤素、 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、硝基或氰基选择取代的苯氧基、苯硫基、噻唑氧基、吡啶氧基、嘧啶氧基、吡唑氧基、苯基- C_1-C_4 -烷氧基或苯基- C_1-C_4 烷硫基。

15 A 优选代表 C_1-C_6 -烷基或代表可被卤素、 C_1-C_4 -烷基、 C_1-C_4 烷氧基、硝基或氰基选择取代的苯基。

B 优选代表氢或 C_1-C_6 -烷基。

G 优选代表氢(a)或代表下述基团之一:



20

其中

E 代表等价金属离子或铵离子,

L 代表氧或硫和

M 代表氧或硫。

25 R^1 优选代表各自可被卤素或氰基选择取代的 C_1-C_{20} -烷基、 C_2-C_{20} -链烯基、 C_1-C_8 -烷氧基- C_1-C_8 -烷基、 C_1-C_8 -烷硫基- C_1-C_8 -烷基或多- C_1-C_8 -烷氧基- C_1-C_8 -烷基, 或代表 C_3-C_8 -环

烷基, 其中任意的一或二个不直接相邻的亚甲基可被氧和/或硫取代, 和其可选择地被卤素、 C_1-C_6 -烷基或 C_1-C_6 -烷氧基取代,

代表苯基, 其可被卤素、氰基、硝基、 C_1-C_6 -烷基、 C_1-C_6 -烷氧基、 C_1-C_6 -卤代烷基、 C_1-C_6 -卤代烷氧基、 C_1-C_6 -烷硫基或 C_1
5 - C_6 -烷基磺酰基选择地取代,

代表苯基- C_1-C_6 -烷基, 其可被卤素、硝基、氰基、 C_1-C_6 -烷基、 C_1-C_6 -烷氧基、 C_1-C_6 -卤代烷基或 C_1-C_6 -卤代烷氧基选择地取代,

代表带有一或二个杂原子的 5- 或 6- 元杂芳基, 杂原子选自氧、
10 硫和氮(例如吡唑基、噻唑基、吡啶基、嘧啶基、呋喃基或噻吩基), 其可选择地被卤素或 C_1-C_6 -烷基取代,

代表可被卤素或 C_1-C_6 -烷基选择取代的苯氧基- C_1-C_6 -烷基或

代表带有一或二个杂原子的 5- 或 6- 元杂芳氧基- C_1-C_6 -烷
15 基, 杂原子选自氧、硫和氮(例如吡啶氧基- C_1-C_6 -烷基、嘧啶氧基- C_1-C_6 -烷基或噻唑氧基- C_1-C_6 -烷基), 其可选择地被卤素、氨基或 C_1-C_6 -烷基取代。

R^2 优选代表各自可被卤素或氰基选择取代的 C_1-C_{20} -烷基、 C_2
- C_{20} -链烯基、 C_1-C_8 -烷氧基- C_2-C_8 -烷基或多- C_1-C_8 -烷氧基
20 - C_2-C_8 -烷基,

代表可被卤素、 C_1-C_6 -烷基或 C_1-C_6 -烷氧基选择取代的 C_3-C_8 -环烷基或,

代表苯基或苄基, 其可被卤素、氰基、硝基、 C_1-C_6 -烷基、 C_1
- C_6 -烷氧基、 C_1-C_6 -卤代烷基或 C_1-C_6 -卤代烷氧基选择地取代。

R^3 优选代表各自可被卤素选择取代的 C_1-C_8 -烷基或代表苯基或
25 苄基, 其各自可被卤素、 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、氰基或硝基选择取代。

R^4 和 R^5 各自独立地优选代表可被卤素选择取代的 C_1-C_8 -烷基、
 C_1-C_8 -烷氧基、 C_1-C_8 -烷基氨基、二- (C_1-C_8 -烷基)氨基、 C_1-C_8
30 - 烷硫基或 C_3-C_8 -链烯硫基, 或代表苯基、苯氧基或苯硫基, 其各自可被卤素、硝基、氰基、 C_1-C_4 -烷氧基、 C_1-C_4 -卤代烷氧基、 C_1
- C_4 -烷硫基、 C_1-C_4 -卤代烷硫基、 C_1-C_4 -烷基或 C_1-C_4 -卤代烷

基选择取代。

- 5 R^6 和 R^7 各自独立地优选代表氢、代表各自可被卤素或氰基选择取代的 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、 C_1-C_8 -烷氧基- C_2-C_8 -烷基，或代表苯基或苄基，其各自可被卤素、 C_1-C_8 -烷基、 C_1-C_8 -卤代烷基或 C_1-C_8 -烷氧基选择取代，或一起代表 C_3-C_6 -亚烷基，其中一个亚甲基可选择地被氧或硫置换，和其可选择地被 C_1-C_6 -烷基取代。

W 更优选代表氢、硝基、氰基、氟、氯、溴、 C_1-C_4 -烷基、 C_1-C_4 -烷氧基、 C_1-C_2 -卤代烷基或 C_1-C_2 -卤代烷氧基。

- 10 X 更优选代表氟、氯、溴、 C_1-C_4 -烷基、 C_1-C_4 -烷氧基、 C_3-C_4 -链烯氧基、 C_1-C_2 -卤代烷基、 C_1-C_2 -卤代烷氧基、 C_2-C_4 -卤代链烯氧基、氰基、硝基或代表各自可被氟、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、硝基或氰基任意取代的苯基或苄氧基。

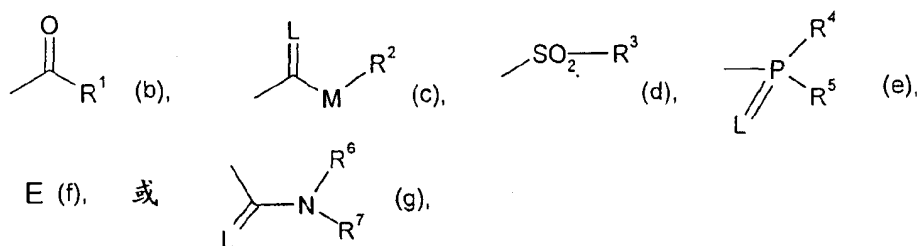
- 15 Y 更优选代表氢、氟、氯、溴、 C_1-C_4 -烷基、 C_1-C_4 -烷氧基、 C_1-C_2 -卤代烷基、 C_1-C_2 -卤代烷氧基、氰基或硝基。

- Z 更优选代表氢、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、羟基、氰基、硝基或代表各自可被氟、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、硝基或氰基任意取代的苯氧基或苄氧基。

A 更优选代表 C_1-C_4 -烷基或代表苯基。

B 更优选代表氢、甲基或乙基。

G 更优选代表氢(a)或代表下述基团之一：



25

(特别代表基团(a)、(b)或(c)之一)，
其中

E 代表等价金属离子或铵离子,

L 代表氧或硫和

M 代表氧或硫。

R¹ 更优选代表各自可被氟、氯选择取代的 C₁-C₁₆-烷基、C₂-C₁₆-链烯基、C₁-C₆-烷氧基-C₁-C₆-烷基、C₁-C₆-烷硫基-C₁-C₆-烷基或多-C₁-C₆-烷氧基-C₁-C₆-烷基, 或代表 C₃-C₇-环烷基, 其中一或二个不直接相邻的亚甲基可任意被氧和/或硫取代, 和可选择地被氟、氯、C₁-C₅-烷基或 C₁-C₅-烷氧基取代,

代表苯基, 其可被氟、氯、溴、氰基、硝基、C₁-C₄-烷基、C₁-C₄-烷氧基、C₁-C₃-卤代烷基、C₁-C₃-卤代烷氧基、C₁-C₄-烷硫基或 C₁-C₄-烷基磺酰基选择地取代,

代表苯基-C₁-C₄-烷基, 其可被氟、氯、溴、C₁-C₄-烷基、C₁-C₄-烷氧基、C₁-C₃-卤代烷基或 C₁-C₃-卤代烷氧基选择地取代,

代表吡唑基、噻唑基、吡啶基、嘧啶基、咪唑基或噻吩基, 其各自可选择地被氟、氯、溴或 C₁-C₄-烷基取代,

代表可被氟、氯、溴或 C₁-C₄-烷基选择取代的苯氧基-C₁-C₅-烷基或

代表吡啶氧基-C₁-C₅-烷基、嘧啶氧基-C₁-C₅-烷基或噻唑氧基-C₁-C₅-烷基, 其可选择地被氟、氯、溴、氰基或 C₁-C₄-烷基取代。

R² 更优选代表各自可被氟或氯选择取代的 C₁-C₁₆-烷基、C₂-C₁₆-链烯基、C₁-C₆-烷氧基-C₂-C₆-烷基或多-C₁-C₆-烷氧基-C₂-C₆-烷基,

代表可被氟、氯、C₁-C₄-烷基或 C₁-C₄-烷氧基选择取代的 C₃-C₇-环烷基或,

代表苯基或苄基, 其可被氟、氯、溴、氰基、硝基、C₁-C₄-烷基、C₁-C₃-烷氧基、C₁-C₃-卤代烷基或 C₁-C₃-卤代烷氧基选择地取代。

R³ 更优选代表可被氟或氯选择取代的 C₁-C₆-烷基或代表苯基或苄基, 其各自可被氟、氯、溴、C₁-C₄-烷基、C₁-C₄-烷氧基、C₁-C₂-卤代烷氧基、C₁-C₄-卤代烷基、氰基或硝基选择取代。

R⁴ 和 R⁵ 各自独立地更优选代表各自可被氟或氯选择取代的 C₁-C₆

- 烷基、 C_1-C_6 -烷氧基、 C_1-C_6 -烷基氨基、二- $(C_1-C_6$ -烷基)氨基、 C_1-C_6 -烷硫基或 C_3-C_4 -链烯硫基，或代表苯基、苯氧基或苯硫基，其各自可被氟、氯、溴、硝基、氰基、 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 -卤代烷基选择取代。

- R^6 和 R^7 各自独立地更优选代表氢、代表各自可被氟或氯选择取代的 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，或代表苯基或苄基，其各自可被氟、氯、溴、 C_1-C_5 -卤代烷基、 C_1-C_5 -烷基或 C_1-C_5 -烷氧基选择取代、或一起代表 C_3-C_6 -亚烷基，其中一个亚甲基任意地可被氧或硫置换，和其可选择地被 C_1-C_4 -烷基取代。

在(更)优选的基团定义中，与其它基团组合的卤素(例如卤代烷基、卤代烷氧基或卤代链烯氧基)特别代表氟、氯和溴，更特别是氟和氯。

- W 更特别优选代表氢、硝基、氰基、氟、氯、溴、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、三氟甲基、二氟甲氧基或三氟甲氧基。

- X 更特别优选代表氟、氯、溴、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、三氟甲基、三氟甲氧基、二氟甲氧基、氰基或硝基。

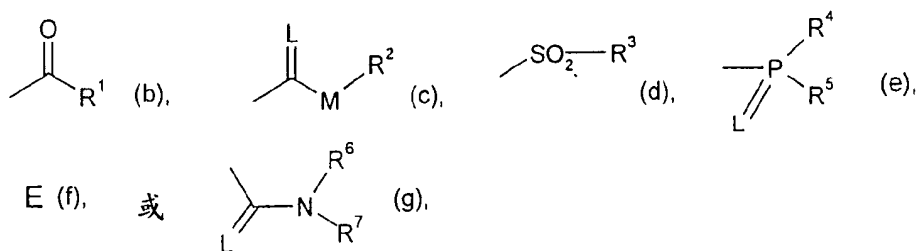
Y 更特别优选代表氢、氟、氯、溴、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、三氟甲基、三氟甲氧基、二氟甲氧基、氰基或硝基。

- Z 更特别优选代表氢、氟、氯、溴、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、异丙氧基、三氟甲基、三氟甲氧基、二氟甲氧基、氰基或硝基。

A 更特别优选代表甲基或乙基。

B 更特别优选代表氢或甲基。

G 更特别优选代表氢(a)或代表下述基团之一：



(特别代表基团(a)、(b)或(c)之一),

其中

5 E 代表等价金属离子或铵离子,

L 代表氧或硫和

M 代表氧或硫。

R^1 更特别优选代表各自可被氟或氯选择取代的 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、多- C_1-C_4 -烷氧基- C_1-C_4 -烷基, 或代表 C_3-C_8 -环烷基, 其中任意的一或二个不直接相邻的亚甲基可被氧和/或硫取代, 和其可选择地被氟、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,

代表苯基, 其可被氟、氯、溴、氟基、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选择地取代,

代表苄基, 其可被氟、氯、溴、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选择地取代,

代表呋喃基、噻吩基或吡啶基, 其各自可选择地被氟、氯、溴、甲基或乙基取代,

代表苯氧基- C_1-C_4 -烷基, 其可被氟、氯、甲基或乙基选择地取代或

代表吡啶氧基- C_1-C_4 -烷基、嘧啶氧基- C_1-C_4 -烷基或噻唑氧基- C_1-C_6 -烷基, 其可选择地被氟、氯、氨基、甲基或乙基取代。

25 R^2 更特别优选代表各自可被氟或氯选择取代的 C_1-C_{14} -烷基、 C_2-C_{14} -链烯基、 C_1-C_4 -烷氧基- C_2-C_6 -烷基或多- C_1-C_4 -烷氧基- C_2-C_6 -烷基,

代表 C_3-C_6 -环烷基, 其可被氟、氯、甲基、乙基、正丙基、异丙基或甲氧基选择取代,

- 5 或代表苯基或苄基, 其可被氟、氯、氰基、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选择地取代。

R^3 更特别优选代表甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、叔丁基, 其各自可被氟或氯选择地取代, 或代表苯基或苄基, 其各自可被氟、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、氰基或硝基选择地取代。

- 10 R^4 和 R^5 各自独立地更特别优选地代表各自可被氟或氯选择取代的 C_1-C_4 -烷基、 C_1-C_4 -烷氧基、 C_1-C_4 -烷基氨基、二- $(C_1-C_4$ -烷基)氨基或 C_1-C_4 -烷硫基, 或代表苯基、苯氧基或苯硫基, 其各自可被氟、氯、溴、氰基、硝基、甲基、甲氧基、三氟甲基或三氟甲氧基选择取代。

- 15 R^6 和 R^7 各自独立地更特别优选代表氢、代表各自可被氟或氯选择取代的 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、 C_1-C_4 -烷氧基- C_2-C_4 -烷基, 或代表苯基或苄基, 其各自可被氟、氯、溴、甲基、甲氧基或三氟甲基选择取代, 或一起代表 C_5-C_6 -亚烷基, 其中任意一个亚甲基可被氧或硫置换, 和其可选择地被
- 20 甲基或乙基取代。

A 代表 CH_3 和 B 代表氢的特别优选的式(I)化合物中, 特别优选上述 G 的更特别优选基团的组合。

- 25 上述一般的或优选的基团定义或例示, 可根据需要彼此组合, 也就是说, 上述范围和优选范围之间的组合是可能的。这种组合既适用于终产物, 而且相应地适合于起始物和中间体。

优选根据本发明给出的含上述定义组合的式(I)化合物为优选化合物。

特别优选根据本发明给出的含上述定义组合的式(I)化合物为特别优选化合物。

- 30 更特别优选根据本发明给出的含上述定义组合的式(I)化合物为更特别优选的化合物。

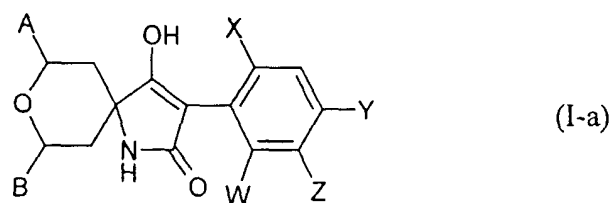
直链或支链的饱和或不饱和烃基, 如烷基或链烯基, 还可与杂原

子结合，例如形成烷氧基。

可选择的取代基可以是单-或多取代的，多个取代时，取代基可以是相同或不同的。

除了在制备实施例中提及的化合物外，还具体说明了下述式(I-5 a)化合物：

表 1: A = CH₃; B = H

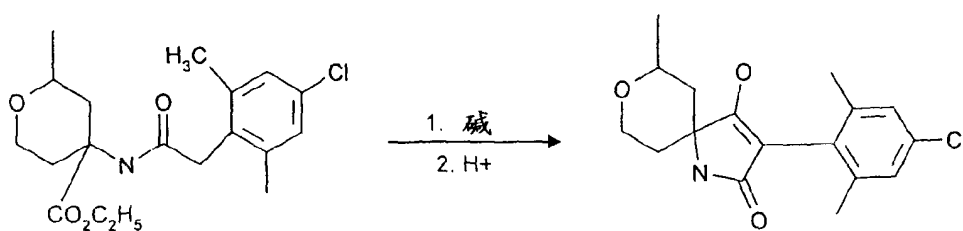


X	W	Y	Z
Br	H	Cl	H
Cl	H	Br	H
Cl	H	Cl	H
Cl	H	F	H
F	H	Cl	H
Cl	H	OCH ₃	H
Cl	H	CH ₃	H
OCH ₃	H	Cl	H
OCH ₃	H	OCH ₃	H
CH ₃	H	Cl	H
CH ₃	H	F	H
CH ₃	H	OCH ₃	H
CH ₃	H	t-C ₄ H ₉	H
CH ₃	H	CH ₃	H
Cl	Cl	H	H
Cl	F	H	H
Cl	OCH ₃	H	H
Cl	CH ₃	H	H
Cl	OC ₂ H ₅	H	H
OCH ₃	OCH ₃	H	H
CH ₃	CH ₃	H	H
Br	CH ₃	Br	H

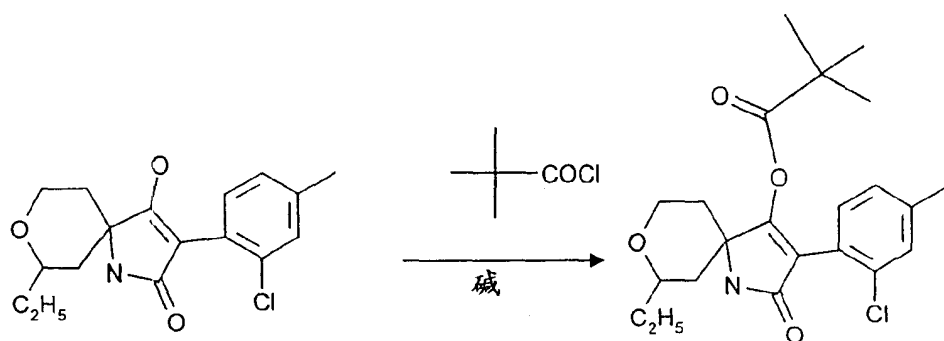
X	W	Y	Z
Cl	Cl	CH ₃	H
CH ₃	Br	CH ₃	H
CH ₃	Cl	CH ₃	H
CH ₃	OCHF ₂	CH ₃	H
CH ₃	OCH ₂ CF ₃	CH ₃	H
CH ₃	OC ₂ H ₅	CH ₃	H
CH ₃	OCH ₃	CH ₃	H
CH ₃	CH ₃	CH ₃	H
Br	Br	CH ₃	H
Cl	Cl	CH ₃	H
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Br	H
CH ₃	CH ₃	Br	H
CH ₃	CH ₃	OCH ₃	H
Br	Cl	CH ₃	H
Br	CH ₃	Cl	H
Cl	CH ₃	Br	H
C ₂ H ₅	Br	CH ₃	H
CH ₃	O-C ₃ H ₇	CH ₃	H
CH ₃	CH ₃	Cl	H
Cl	H	Cl	Cl
CH ₃	H	CH ₃	CH ₃
CH ₃	H	Cl	CH ₃
Br	H	Cl	CH ₃
Br	H	CH ₃	CH ₃
Cl	H	Br	CH ₃
Cl	H	Cl	CH ₃
CH ₃	H	Br	CH ₃
Cl	H	Cl	F
Cl	H	CH ₃	Cl

X	W	Y	Z
CH ₃	H	H	H
Cl	H	H	H
Br	H	H	H
CF ₃	H	H	H
OCH ₃	H	H	H
CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
CH ₃	H	CH ₃	CH ₃
CH ₃	CH ₃	H	CH ₃
CH ₃	CH ₃	CH ₃	F
CH ₃	CH ₃	CH ₃	Cl
CH ₃	CH ₃	CH ₃	Br
CH ₃	CH ₃	H	Cl
CH ₃	CH ₃	H	Br
Cl	Cl	H	Br

在方法(A)中,使用 N-[(4-氯-2,6-二甲基)-苯基乙酰基]-4-氨基-4-羧乙基-2-甲基-四氢吡喃作为起始物时,根据本发明方法的步骤 5 可用下式表示:

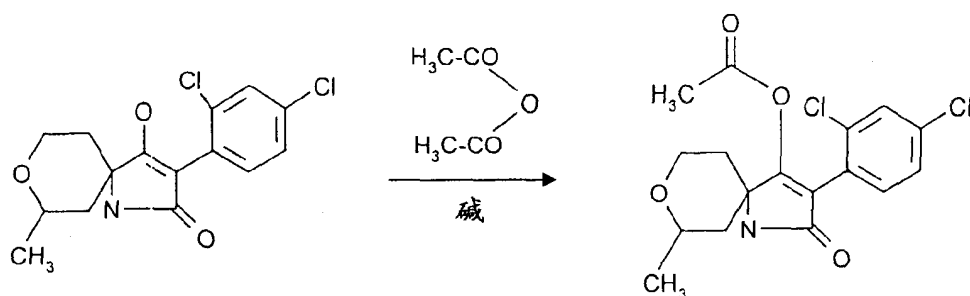


在方法(B α)中,使用 3-[(2-氯-4-甲基)-苯基]-5,5-[(2-乙基)-亚乙氧乙基]-4-吡咯烷-2,4-二酮和新戊酰氯作为起始物时,根据本 10 发明方法的步骤可用下式表示:



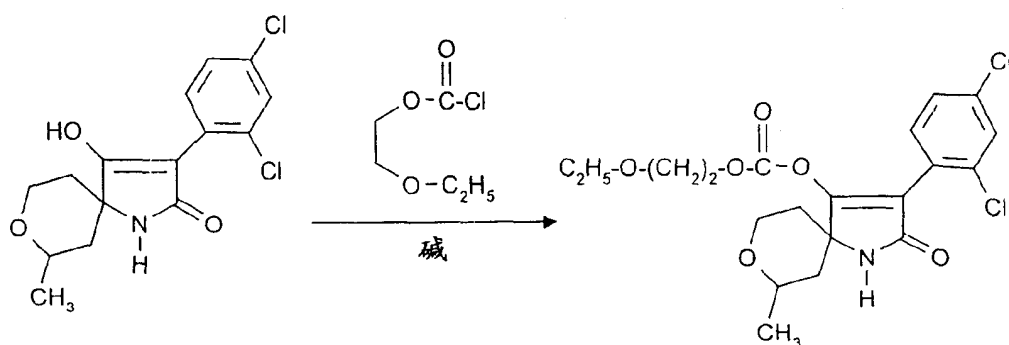
在方法(B β)中,使用 3-[(2,4-二氯)-苯基]-5,5-[(2-甲基)-亚乙氧乙基]-吡咯烷-2,4-二酮和乙酸酐作为起始物时,根据本发明方法

5 的步骤可用下式表示:



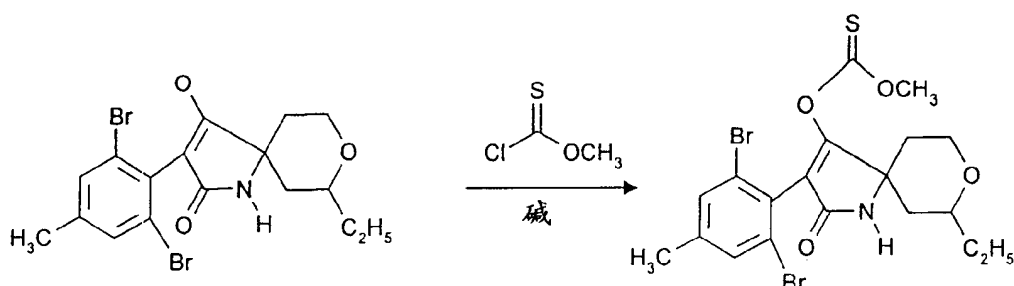
在方法(C)中,使用 8-[(2,4-二氯)-苯基]-5,5-[(2-甲基)-亚乙氧乙基]-吡咯烷-2,4-二酮和氯甲酸乙氧基乙基酯作为起始物时,根据本发明方法的步骤可用下式表示:

10

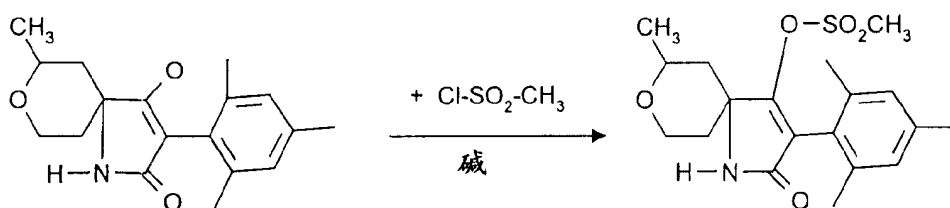


在方法(D)中,使用 3-[(2,6-二溴-4-甲基)-苯基]-5,5-[(2-乙基)-亚乙氧乙基]-吡咯烷-2,4-二酮和氯代单硫代甲酸甲酯作为起始

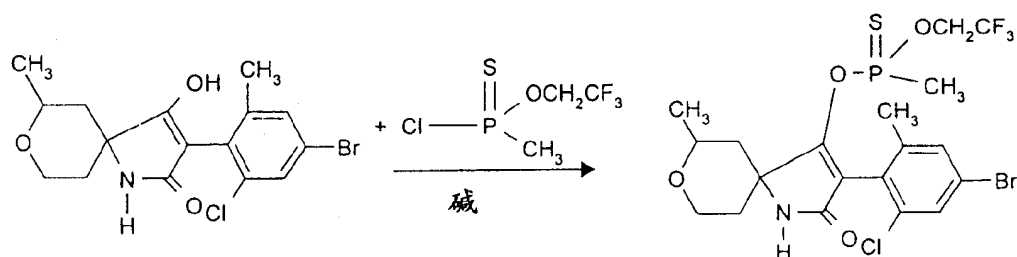
物时,根据本发明方法的步骤可用下式表示:



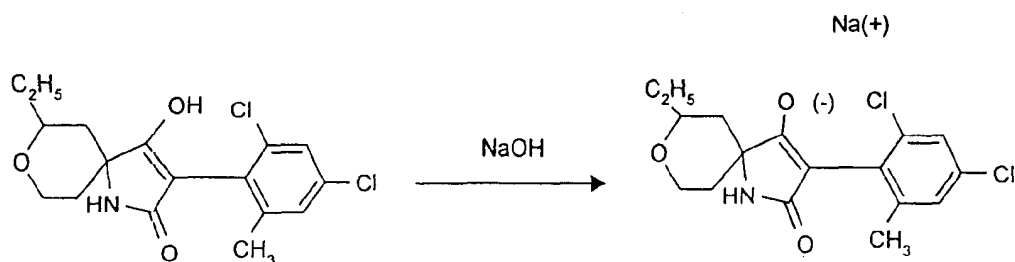
在方法(E)中,使用 2-[(2,4,6-三甲基)-苯基]-5,5-[(2-甲基)-
5 亚乙氧乙基]-吡咯烷-2,4-二酮和甲磺酰氯作为起始物时,根据本发明方法的步骤可用下式表示:



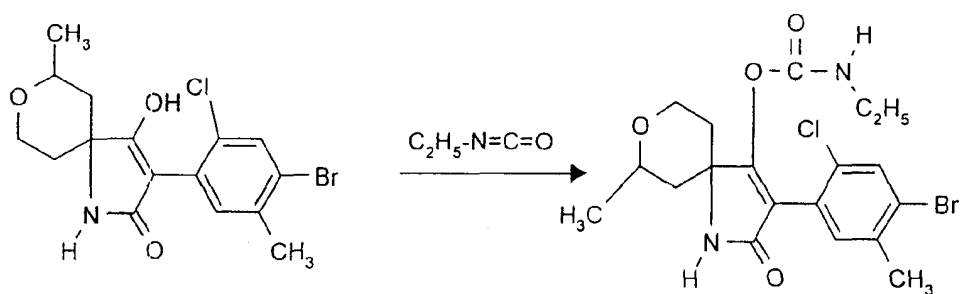
在方法(F)中,使用 2-[(4-溴-2-氯-6-甲基)-苯基]-4-羟基-
10 5,5-[(2-甲基)-亚乙氧乙基]-吡咯烷-2,4-二酮和(2,2,2-三氟乙基)甲基硫代磷酰氯作为起始物时,根据本发明方法的步骤可用下式表示:



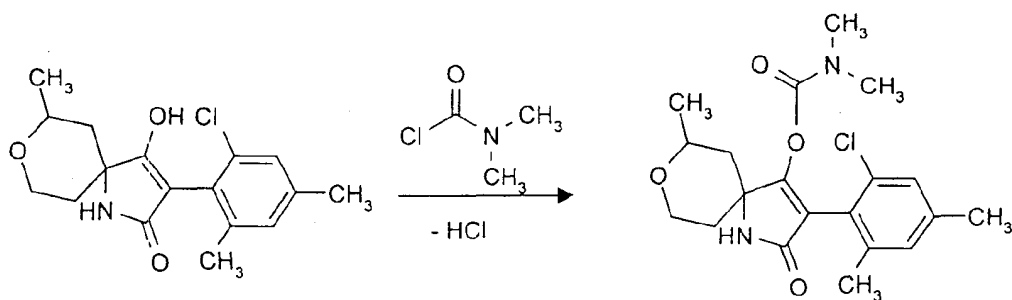
在方法(G)中,使用 3-[(2,4-二氯)-6-甲基苯基]-5,5-[(2-乙
基)-亚乙氧乙基]-吡咯烷-2,4-二酮和 NaOH 作为起始物时,根据本发明方法的步骤可用下式表示:



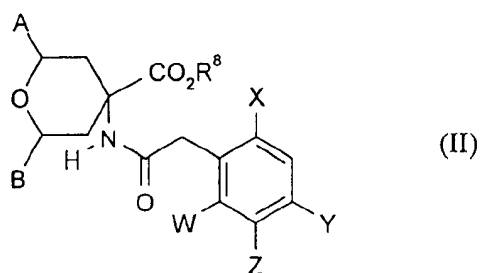
在方法(H α)中,使用 3-[(2-氯-4-溴-5-甲基)-苯基]-4-羟基-5,5-[(2-甲基)-亚乙氧乙基]-吡咯烷-2,4-二酮和异氰酸乙酯作为起始物时,根据本发明方法的步骤可用下式表示:



在方法(H β)中,使用 3-[(2-氯-4,6-二甲基)-苯基]-5,5-[(2-甲基)-亚乙氧乙基]-吡咯烷-2,4-二酮和二甲基氨基甲酰氯作为起始物时,根据本发明方法的步骤可用下式表示:



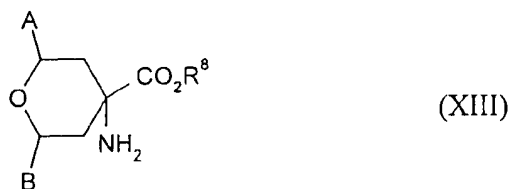
在本发明方法(A)中作为起始物的式(II)化合物是新化合物



其中

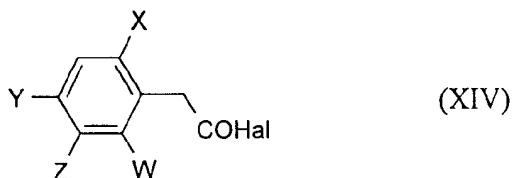
A、B、W、X、Y、Z 和 R⁸ 如上述定义。

- 5 式(II)的酰基氨基酸酯的制备,例如是通过将式(X III)的氨基酸衍生物用式(X IV)的取代苯基乙酰基卤酰基化而完成,



其中 A、B 和 R⁸ 如上述定义,

10



其中

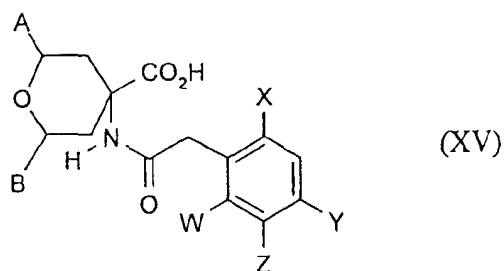
W、X、Y 和 Z 各自如上述定义和

Hal 代表氯或溴,

- 15 (Chem. Review 52, 237-416 (1953); Bhattacharya, Indian J. Chem. 6, 341-5, 1968)

或通过式(XV)的酰基氨基酸的酯化而完成,

20

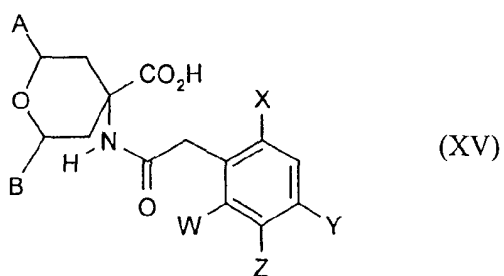


其中

A、B、W、X、Y 和 Z 各自如上述定义，

5 (Chem. Ind. (London) 1568 (1968)).

式 (XV) 化合物是新化合物，

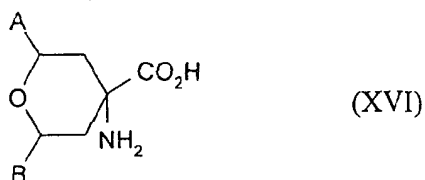


其中

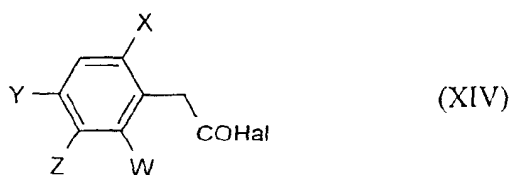
10 A、B、W、X、Y 和 Z 各自如上述定义。

式 (XV) 的化合物的制备，例如是根据 Schotten-Baumann (Organikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1977, P. 505) 的方法，将式 (XVI) 的 4-氨基-4-羧基-4-氢吡喃-2-羧酸用式 (XIV) 取代苯基乙酰基卤酰基化而完成，

15



其中 A 和 B 各自如上述定义，



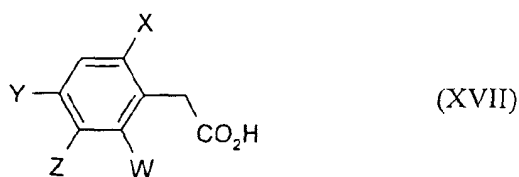
其中

W、X、Y 和 Z 各自如上述定义和

5 Hal 代表氯或溴。

一些式 (XIV) 化合物是新的并可通过已知方法制备 (例如参见, DE - 196 49 665)

式 (XIV) 化合物的制备, 例如是通过式 (XVII) 的取代苯基乙酸与
 10 卤化剂 (例如硫酰氯、硫酰溴、草酰氯、光气、三氯化磷、三溴化磷
 或五氯化磷) 反应



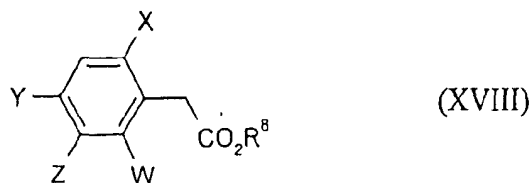
其中

W、X、Y 和 Z 各自如上述定义,

15 如果需要反应在稀释剂 (例如可选择氯化的脂族或芳香烃如甲苯
 或二氯甲烷) 存在下, 在 -20℃ 至 150℃ 下, 优选在 -10℃ 至 100℃ 下反
 应。

一些式 (XVII) 化合物是新的, 其可通过文献中的已知方法制备
 (Organikum 15th edition, p. 533, VEB Deutscher Verlag der
 20 Wissenschaften, Berlin 1977, 例如参见 DE - 196 49 665)。

式 (XVII) 的化合物的制备, 例如是通过在酸 (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) 存在下水解式 (X
 VIII) 取代的苯基乙酸酯



其中

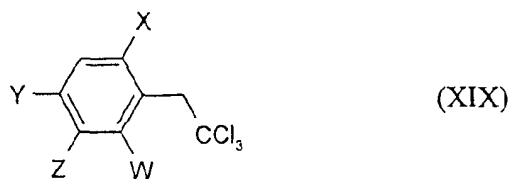
W、X、Y、Z 和 R^8 各自如上述定义和

- 5 如果需要, 稀释剂(例如含水醇如甲醇或乙醇)存在下, 在 0°C 至 150°C 之间, 优选 20°C 至 100°C 之间进行反应。

一些式(XVIII)化合物是新的, 并可通过已知方法制备。

式(XVIII)化合物是通过式(XIX)的取代的 1, 1, 1-三氯-2-苯基乙烷,

10

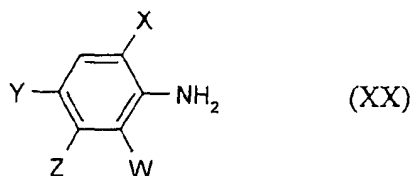


其中, W、X、Y 和 Z 各自如上述定义,

- 首先, 在稀释剂(例如从醇盐衍生的醇)存在下, 于 $0^{\circ}-150^{\circ}\text{C}$, 优选 $20^{\circ}-120^{\circ}\text{C}$ 反应, 接着, 在 $-20^{\circ}-150^{\circ}\text{C}$, 优选 $0^{\circ}-100^{\circ}\text{C}$, 与
- 15 酸(优选无机酸如硫酸)反应(参观 DE-3, 314249)而得。

一些式(XIX)化合物是新的, 并可通过已知方法制备。

式(XIX)化合物的制备, 例如是通过式(XX)的苯胺



20

其中

W、X、Y 和 Z 各自如上述定义,

在式(X X I)的烷基亚硝酸酯和氯化铜(II)存在下与氯乙烯反应



其中

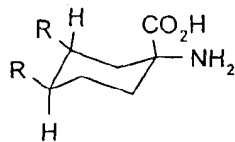
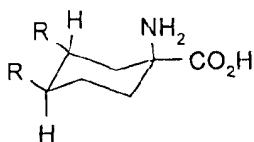
R^{13} 代表烷基, 优选 $C_1 - C_6$ -烷基,

- 5 且如果需要, 反应在稀释剂(例如脂族腈如乙腈)存在下, 在 -20°C 至 80°C , 优选 0°C 至 60°C 下进行。

一些式(XX)化合物是已知的。其可通过文献中已知方法制备, 例如通过还原相应的硝基化合物或苯胺或 N-乙酰苯胺的卤化, 随后再裂解。

- 10 一些式(XXI)化合物是有机化学中已知的化合物。氯化铜(II)和氯乙烯早就已知, 而且是市售产品。

式(XVI)的取代环氨基羧酸一般是通过布赫尔-伯格或通过斯特雷克尔合成制备, 在每种情况下上述合成方法制备成不同的异构体。也就是, 在布赫尔-伯格合成条件下, 主要制备基团 R 和羧基是横键的异构体(以下简称作 β), 而在斯特雷克尔合成条件下, 主要合成氨基和基团 R 是横键的异构体(以下简称作 α)。



布赫尔-伯格合成

斯特雷克尔合成

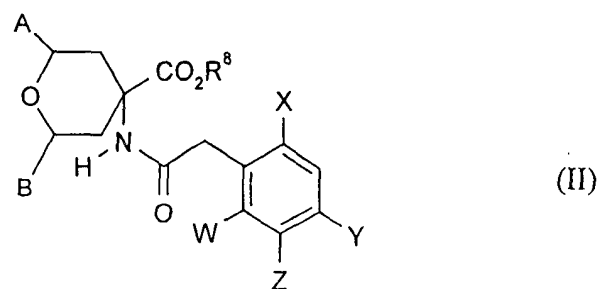
- 20 (β 异构体)

(α 异构体)

式(X III)和(X VI)化合物是新的。它们可通过已知方法制备(例如参见: Compagnon, Ann. Chim. (Paris) [14] 5, p. 11-22, 23-27(1970), L. Munday, J. Chem. Soc.

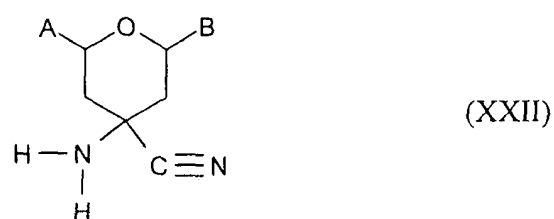
- 25 4372(1961); J. T. Eward, C. Jitrangeri, Can. J. Chem. 53, 3339(1975)).

而且, 用于上述方法(A)中的式(II)的起始物的制备



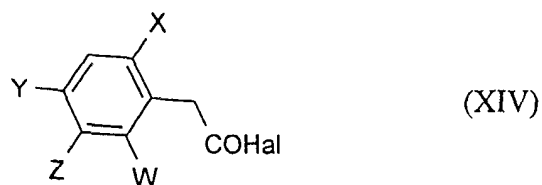
其中 A、B、W、X、Y、Z 和 R⁸ 各自如上述定义
是通过式 (XXII) 的氨基腈与式 (XIV) 取代苯基乙酰基卤反应

5



其中

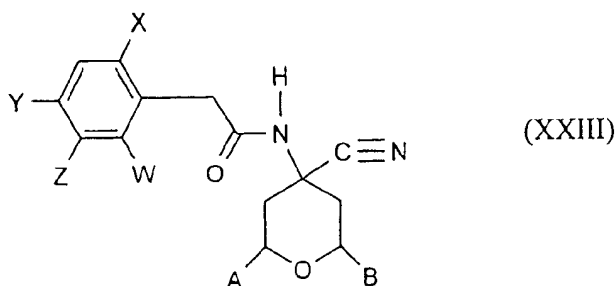
A 和 B 各自如上述定义,



10

其中

W、X、Y、Z 和 Hal 各自如上述定义
得到式 (XXIII) 化合物,



其中

A, B, W, X, Y 和 Z 各自如上述定义

然后进行酸水解而得到。

5 式(X X III)化合物也是新的。式(X X II)化合物也是新的。

进行本发明方法(B)、(C)、(D)、(E)、(F)、(G)和(H)的起始物：
式(III)的酰卤，式(IV)的羧酸酐，式(V)的氯甲酸酯或氯甲酸硫酯，
式(VI)的氯代单硫甲酸酯或氯代二硫甲酸酯，式(VII)的磺酰氯，式(VIII)
10 的磷化合物和式(IX)和(X)的金属氢氧化物、金属醇盐或胺和式(X I)
的异氰酸酯和式(X II)的氨基甲酰氯一般是有机或无机化学中已知的化合物。

式(X IV)、(X VII)、(X VIII)、(X IX)和(X X)化合物是前面引证的
专利申请中已知的和/或可以通过其中所给的方法制备(还可参见：
DE-196 49 665 和申请人的德国专利，申请号 19613171.5，申请日
15 1996, 02, 04 目前仍未公开)。

方法(A)的特征在于式(II)化合物，其中 A、B、W、X、Y、Z 和
R⁸ 各自如上述定义，在稀释剂存在下和在碱存在下分子内缩合而制
备。

在本发明方法(A)中使用的适合的稀释剂是对反应剂惰性的所有
20 有机溶剂。优选烃，如甲苯和二甲苯，以及醚类，如二丁基醚、四氢呋
喃、二噁烷、乙二醇二甲基醚和二乙二醇二甲基醚，以及极性溶剂如二
甲基亚砜、环丁砜、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。

在进行本发明方法(A)时，使用的适合的碱(去质子剂)是各种常规
25 的质子接受体。优选使用碱金属和碱土金属氧化物、氢氧化物和碳酸
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, 碱也可以在相转移催化剂存在下使用, 例如氯化三甲基苄基铵、溴化四丁基铵、Adogen464(=氯化甲基三烷基(C₈-C₁₀)铵)或 TDA 1 (=三-(甲氧基乙氧基乙基)-胺)。还可使用碱金属如钠或钾。而且, 还可使用碱金属和碱土金属氨基化物和氢化物, 如氨基钠、氢化钠和氢化钙, 以及碱金属醇盐, 如甲醇钠、乙醇钠和叔丁醇钾。

在进行本发明方法(A)时, 反应温度可在相对宽的范围内变化。通常反应在-75℃至200℃, 优选-50℃至150℃下进行。

本发明方法(A)通常在大气压力下进行。

在进行本发明方法(A)时, 式(II)的反应组分和去质子碱通常以等摩尔至大约二倍等摩尔量使用。可是, 也可使用相对过量的一种成分或其它成分(多至3摩尔)。

方法(B_a)特征在于式(I-a)化合物与式(III)的羰基卤化物反应, 如果需要反应在稀释剂存在下和如果需要反应在酸结合剂存在下进行。

在本发明方法(B_a)中使用的适合的稀释剂是对酰卤惰性的各种溶剂。优选使用烃, 如汽油、苯、甲苯、二甲苯和1,2,3,4-四氢化萘, 以及卤化烃, 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, 以及醚类, 如乙醚、四氢呋喃和二噁烷, 以及羧酸酯, 如乙酸乙酯, 和强极性溶剂, 如二甲基甲酰胺、二甲基亚砷和环丁砷。在酰卤的水解稳定性许可的情况下, 反应也可以在水存在下进行。

在本发明方法(B_a)反应中适合的酸结合剂是各种常规的酸接受体。优选使用叔胺, 如三乙基胺、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, 以及碱土金属氧化物, 如氧化镁和氧化钙, 和碱金属和碱土金属碳酸盐, 如碳酸钠、碳酸钾和碳酸钙以及碱金属氢氧化物如氢氧化钠和氢氧化钾。

在进行本发明方法(B_a)时, 反应温度可在相对宽的范围内变化。通常反应在-20℃至+150℃, 优选0℃至100℃下进行。

在进行本发明方法(B_a)时, 式(I-a)的起始物和式(III)的羰基卤化物通常以大约等摩尔量使用。可是, 也可使用相对大过量的羰基卤化物(多至5摩尔)。通过常规方法进行后加工。

方法(B_β)特征在于式(I-a)化合物与式(IV)的羧酸酐反应, 如果需

要反应在稀释剂存在下和如果需要反应在酸结合剂存在下进行。

在本发明方法(B β)中使用的适宜稀释剂也使用酰卤时优选使用的稀释剂。而且,使用的过量羧酸酐也可同时作为稀释剂。

需要时,在本发明方法(B β)中加入的酸结合剂优选是在使用酰卤
5 化时优选的酸结合剂。

在进行本发明方法(B β)时,反应温度可在相对宽的范围内变化。通常反应在-20℃至+150℃,优选0℃至100℃下进行。

在进行本发明方法(B β)时,式(I-a)的起始物和式(IV)的羧酸酐通常以大约等摩尔量使用。可是,也可使用相对大过量的羧酸酐(多至5
10 摩尔)。通过常规方法进行后加工。

通常,稀释剂和过量的羧酸酐以及形成的羧酸是通过蒸馏或通过用有机溶剂或用水冲洗除去。

方法(C)特征在于式(I-a)化合物与式(V)的氯甲酸酯或硫代氯甲酸酯反应,如果需要反应在稀释剂存在下和如果需要反应在酸结合剂存在
15 下进行。

在本发明方法(C)中适合的酸结合剂是各种常规的酸接受体。优选使用叔胺,如三乙基胺、吡啶、DABCO、DBU、DBN, Hünig 碱和 N,N-二甲基苯胺,以及碱土金属氧化物,如氧化镁和氧化钙,和碱金属和碱土金属碳酸盐,如碳酸钠、碳酸钾和碳酸钙以及碱金属氢氧化物如氢氧化
20 钠和氢氧化钾。

在本发明方法(C)中使用的适合的稀释剂是对氯甲酸酯或硫代氯甲酸酯惰性的各种溶剂。优选使用烃,如汽油、苯、甲苯、二甲苯和1,2,3,4-四氢化萘,以及卤化烃,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,以及醚类,如乙醚、四氢呋喃
25 和二噁烷,以及羧酸酯,如乙酸乙酯,和腈类如乙腈,以及强极性溶剂,如二甲基甲酰胺、二甲基亚砷和环丁砜。

在进行本发明方法(C)时,反应温度可在相对宽的范围内变化。通常反应在-20℃至+100℃,优选0℃至50℃下进行。

在进行本发明方法(C)时,反应通常在大气压力下进行。

30 在进行本发明方法(C)时,式(I-a)的起始物和相应的式(VII)的氯甲酸酯或硫代氯甲酸酯通常以大约等摩尔量使用。可是,也可使用相对大过量的一种成分或其它成分(多至2摩尔)。通过常规方法进行后加

工。通常，除去沉淀的盐，通过在减压下除去稀释剂使剩余的反应混合物浓缩。

本发明方法(D)特征在于式(I-a)化合物与式(VI)的化合物在稀释剂存在下和，如果需要反应在酸结合剂存在下进行反应。

- 5 在方法(D)中，在 0℃ 至 120℃，优选 20 至 60℃ 下，每摩尔的(I-a)起始物与大约 1 摩尔式(VI)的氯单硫代甲酸酯或氯二硫代甲酸酯反应。

需要时加入的稀释剂是各种惰性极性有机溶剂，如醚类、氯化物、砜、亚砜，以及卤代烷。

- 10 优选使用二甲基亚砜、四氢呋喃、二甲基甲酰胺、乙酸乙酯或二氯甲烷。

在一个优选的实施方案中，如果式(I-a)化合物的烯醇盐是通过加入强去质子试剂，如氢化钠或叔丁醇钾制备的，反应中不必加入酸结合剂。

- 15 本发明方法(D)中使用的适合的碱是各种常规的质子接受剂。优选使用碱金属氯化物、碱土金属醇化物、碱金属或碱土金属碳酸盐或碳酸氢盐或含氮碱。实例包括氢化钠、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、二异丙基胺、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)。

- 20 反应在大气压下或在加压下进行，优选在大气压力下进行。通过常规方法进行后处理。

本发明方法(E)的特征在于式(I-a)化合物，在各种情况下与式(VII)的磺酰氯反应，如果需要反应在稀释剂存在下和如果需要反应在酸结合剂存在下进行。

- 25 在制备方法(E)中，在 -20℃ 至 150℃，优选 0 至 70℃ 下，每摩尔的式(I-a)起始物与大约 1 摩尔的式(IX)的磺酰氯反应。

方法(E)优选在稀释剂存在下进行。

适合的稀释剂是各种惰性极性有机溶剂如醚类、酰胺、酮、羧酸酯、腈类、砜、亚砜，以及卤代烃如二氯甲烷。

- 30 优选使用二甲基亚砜、四氢呋喃、二甲基甲酰胺、乙酸乙酯或二氯甲烷。

在一个优选的实施方案中，如果式(I-a)化合物的烯醇盐是通过加

入强去质子试剂(如氢化钠或叔丁醇钾)制备的,反应中不必加入酸结合剂。

如果使用酸结合剂,适合的是常规的无机或有机碱,例如氢氧化钠、碳酸钠、碳酸钾、吡啶和三乙胺。

- 5 反应在大气压下或在加压下进行,优选在大气压力下进行。通过常规方法进行后处理。

本发明方法(F)的特征在于式(I-a)化合物,在各种情况下与式(VIII)的磷化合物反应,如果需要反应在稀释剂存在下和如果需要反应在酸结合剂存在下进行。

- 10 在制备方法(F)中,在 -40°C 至 150°C ,优选 -10 至 110°C 下,每摩尔的式(I-a)起始物与大约1至2,优选1至1.3摩尔的式(VIII)的磷化合物反应,以制备式(I-e)的化合物。

方法(F)优选在稀释剂存在下进行。

- 15 适合的稀释剂是各种惰性、极性有机溶剂如醚类、羧酸酯类、卤代烃类、酮类、氯化物类、腈类、砜、亚砜,等。

优选使用乙腈、二甲基亚砜、四氢呋喃、二甲基甲酰胺、二氯甲烷。

需要时加入的酸结合剂是常规的无机或有机碱,例如氢氧化物、碳酸盐或胺类。其实例包括氢氧化钠、碳酸钠、碳酸钾、吡啶和三乙胺。

- 20 反应在大气压下或在加压下进行,优选在大气压力下进行。根据有机化学中常规方法进行后处理。终产物优选通过结晶、色谱纯化或所谓的“初蒸馏”,即在减压下除去挥发成分进行纯化。

方法(G)的特征在于式(I-a)化合物在各种情况下与式(IX)的金属氢氧化物或金属醇化物或式(X)的胺反应,如果需要反应在稀释剂存在下进行。

- 25 在本发明方法(G)中优选使用的稀释剂是醚类,如四氢呋喃、二噁烷、乙醚、或醇类如甲醇、乙醇、异丙醇、以及水。本发明方法(G)通常在大气压力下进行。反应温度通常在 -20°C 至 100°C ,优选 0 至 50°C 。

- 30 本发明方法(H)的特征在于式(I-a)化合物在各种情况下与式(XI)的化合物进行($\text{H}\alpha$)反应,如果需要在稀释剂存在下和如果需要在催化剂存在下反应,或与式(XII)化合物进行($\text{H}\beta$)反应,如果需要反应在稀释剂存在下和如果需要在酸结合剂存在下进行。

在制备方法($\text{H}\alpha$)中,在 0°C 至 100°C 。优选 20 至 50°C 下,每摩尔的

式(I-a)起始物与大约1摩尔的式(XI)异氰酸酯反应。

方法(H α)优选在稀释剂存在下进行。

适合的稀释剂是各种惰性有机溶剂，如芳香烃、卤代烃、醚类、氮化物、腈类、砜或亚砜。

- 5 如果需要，可加入催化剂加速反应。使用的非常有效的催化剂是有机锡化合物，例如二月桂酸二丁锡。

本方法优选在大气压力下进行。

在制备方法(H β)中，在0℃至150℃，优选20至70℃下，每摩尔的式(I-a)起始物与大约1摩尔的式(XIII)氨基甲酰氯反应。

- 10 需要时加入的稀释剂是各种惰性、极性有机溶剂，如醚类、羧酸酯类、腈类、酮类、氮化物、砜、亚砜或卤代烃类。

优选使用二甲基亚砜、四氢呋喃、二甲基甲酰胺和二氯甲烷。

- 15 在一个优选的实施方案中，如果式(I-a)化合物的烯醇盐是通过加入强去质子试剂(例如氢化钠或叔丁醇钾)制备的，反应中不必加入酸结合剂。

如果使用酸结合剂，适合的是常规无机或有机碱，其实例包括氢氧化钠、碳酸钠、碳酸钾、三乙胺或吡啶。

反应可在大气压力下或在加压下进行，且优选在大气压力下进行。通过常规方法进行后处理。

- 20 本发明的活性化合物适合防治动物害物，优选节肢动物和线虫，特别是在农业、森林业、储藏产品和材料的保护，和卫生领域中遭遇的昆虫和螨类。它们对正常敏感和抗性品系以及对所有或一些发育阶段的有害动物都有活性。上述有害动物包括：

等足目：例如，潮虫、平甲虫和带鼠妇。

- 25 倍足目：例如，具斑马陆。

唇足目：例如，食果地蜈蚣和蚰蜒。

综合目：例如，庭园么蚰。

缨尾目：例如，西洋衣鱼。

弹尾目：例如，具刺跳虫。

- 30 直翅目：例如，东方蜚蠊、美洲大蠊、马得拉蜚蠊、德国小蠊、家蟋蟀、蝼蛄属、热带飞蝗、长额负蝗和蚱蜢。

革翅目：例如，欧洲球蠹。

等翅目：例如，犀白蚁属。

虱目：例如，葡萄根瘤蚜、绵蚜属、体虱、血虱属和颈虱属。

食毛目：例如，羽虱和啮虱。

缨翅目：例如，苜蓿蓟马、温室条蓟马、Thrips palmi 和烟蓟马。

- 5 半翅目：例如，褐盾蝽、棉红蝽、甜菜拟网蝽、臭虫、长红蜡蝽和吸血猎蝽。

- 同翅目：例如，甘蓝粉虱、棉粉虱、温室白粉虱、棉蚜、甘蓝蚜、茶鹿隐瘤额蚜、甜菜蚜、苹果蚜、苹果绵蚜、桃大尾蚜、麦长管蚜、桃蚜属、忽布瘤额蚜、栗缢管蚜、叶蝉属、纹叶蝉、黑尾叶蝉、李蜡蚧、揽珠蜡蚧、灰飞虱、褐飞虱、红圆蚧、春藤园盾蚧、粉蚧属和木虱属。
- 10

- 鳞翅目：例如，红铃虫、松天蛾、冬天蛾、苹果细蛾、苹果巢蛾、小菜蛾、黄褐天幕毛虫、黄毒蛾、毒蛾属、棉潜叶蛾、桔潜叶蛾、地老虎属、切根虫属、褐夜蛾、实夜蛾属、棉铃虫属、甜菜夜蛾、甘蓝夜蛾、小眼夜蛾、斜纹夜蛾、黏虫属、粉纹夜蛾、苹果蠹蛾、粉蝶属、螟属、玉米螟、地中海粉螟、大蜡螟、负袋衣蛾、织网衣蛾、褐织夜蛾、亚麻黄卷蛾、烟卷蛾、云杉卷夜蛾、葡萄果蠹蛾、茶长卷夜蛾和栎纵卷夜蛾。
- 15

- 鞘翅目：例如，家具窃蠹、谷蠹、豆象、大豆象、家天牛、赤杨紫跳甲、马铃薯甲虫、蜡根猿叶甲、条叶甲属、油菜跳甲、墨西哥豆瓢虫、隐金甲属、锯谷盗、花象甲属、谷象属、葡萄黑耳象、香蕉根叶甲、甘蓝芜象甲、苜蓿叶象甲、皮蠹属、黑皮蠹属、圆皮蠹、黑毛皮蠹、粉蠹属、油菜花露尾甲、蛛甲属、金黄蛛甲、麦蛛甲、拟谷盗属、黄粉甲、叩甲属、金针虫属、金龟、六月金龟和新西兰肋翅鳃角金龟。
- 20

- 25 膜翅目：例如，松叶蜂、叶蜂属、蚁属、厨蚁和胡蜂属。

双翅目：例如，伊蚊属、按蚊属、库蚊属、黄猩猩果蝇、家蝇属、厩蝇属、红头丽蝇、绿蝇属、金蝇属、疽蝇属、胃蝇属、潜蝇属、虱蝇属、螫蝇属、鼻蝇属、皮蝇属、虻属、塘虱、花园毛蚊、瑞典麦杆蝇、麦花蝇属、甜菜潜叶蝇、地中海实蝇、油橄榄实蝇和欧洲大蚊。

- 30 蚤目：例如，东方鼠蚤和蚤。

蛛形纲：例如，蝎和盗蛛和黑寡妇球腹蛛。

蜱螨目：例如，粗脚粉螨、隐蜱、钝蜱属、鸡皮刺螨、兔瘰

螨、桔锈螨、牛蜱属、头蜱属、花蜱属、璃眼蜱属、硬蜱属、痒螨属、皮痒螨属、疥螨属、附线螨属、苜蓿苔属螨、全爪螨属和红叶螨属。

本发明活性化合物在叶面和土壤施药后，具有高效的杀昆虫和杀螨活性。

- 5 可使用它们非常有效地防治对植物有害的昆虫，例如防治蜡根猿叶甲幼虫 (*Phaedon cochleariae*)、黑尾叶蝉幼虫 (*Nephotettix cincticeps*) 和桃蚜幼虫 (*Myzus persicae*)。

根据本发明的化合物可用作脱叶剂，干燥剂，除草剂，特别是除草剂。从广义上讲，杂草应理解为生长在不适合场所的所有植物。

- 10 本发明的物质是否用作全体的或选择性的除草剂基本上取决于其使用量。

本发明活性化合物防治杂草的必需剂量为 0.001 至 10 kg/ha，优选 0.005 至 5kg/ha。

本发明的活性化合物例如可用于下述相关的植物：

- 15 双子叶杂草属：白芥，独行菜，猪殃殃，繁缕，母菊，春黄菊，辣子草，藜，苘麻，千里光，苋，马齿苋，苍耳，旋花，牵牛，蓼，田菁，豚草，蓟，飞廉，苦苣菜，龙葵， 焊菜， 水叶松，母草，野芝麻，婆婆纳，麻，刺果，曼陀罗，堇菜，鼬瓣花，罂粟，矢车菊，车轴草、毛茛和蒲公英。

- 20 双子叶作物属：棉，大豆，甜菜，胡萝卜，菜豆，豌豆，茄，亚麻，甘薯，巢菜，烟草，番茄，花生，甘蓝，莴苣，黄瓜和葫芦。

- 单子叶杂草属：稗，狗尾草，黍，马唐，梯牧草，早熟禾，羊茅，牛筋草，臂形草，黑麦草，雀麦，燕麦，莎草，蜀黍，冰草，洋狗尾草，鸭舌草，飘拂草，慈菇，针蔺， 草，雀稗，鸭嘴草，尖瓣花，龙爪茅，剪股颖，
25 看麦娘和风草。

单子叶作物属：水稻，玉米，小麦，大麦，燕麦，黑麦，高粱，黍，甘蔗，凤梨，石刁柏和葱。

可是，根据本发明活性化合物的应用不限制在上述属中，对其它植物它们也具有相同的作用。

- 30 根据其浓度，本发明活性化合物适合于全面地防治杂草，例如在工业区和铁轨，种植或没种植的路或广场。同样，本化合物还可用来防治多年生栽培作物中的杂草，多年生栽培作物例如为造林地区，

观赏树木, 果园, 葡萄园, 柑桔园, 坚果园, 香蕉园, 咖啡园, 茶园, 橡胶园, 油棕园, 可可园, 种植的小果和啤酒花, 在观赏和运动场草坪和草地选择性地防治一年生栽培植物中的杂草。

根据本发明的活性化合物特别适合于在苗前或苗后选择性地防治双子叶作物中的单子叶杂草。例如可用其有效地防治棉花或甜菜中的杂草。

本活性化合物可被转化成为常规的制剂, 如液剂, 乳剂, 可湿性粉剂, 悬浮剂, 粉剂, 细粉剂, 糊剂, 可溶粉剂, 颗粒剂, 浓悬浮乳剂, 用活性化合物浸渍的天然和合成材料, 和在聚合物中的微细胶囊。

上述制剂是以已知方法生产的, 例如, 通过将活性成分与填充剂, 即液体溶剂和/或固体载体混合而生产, 制剂中可选择的使用表面活性剂, 即乳化剂和/或分散剂和/或成泡剂。

在使用水作为填充剂的情况下, 例如, 也可使用有机溶剂作为助溶剂。适当的液体溶剂主要有: 芳香烃类, 如二甲苯、甲苯或烷基苯, 氯代芳烃类或氯代脂肪烃类, 如氯苯、二氯乙烷或二氯甲烷, 脂肪烃类, 如环己烷或烷属烃, 例如石油馏份、矿物油和植物油, 醇类, 如丁醇或乙二醇及其醚和酯类, 酮类, 如丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮或环己酮, 强极性溶剂, 如二甲基甲酰胺和二甲基亚砷, 以及水。

适当的固体载体有: 例如, 铵盐和天然矿物粉末, 如高岭土、粘土、滑石、白垩、石英、硅镁土、蒙脱土或硅藻土, 和合成矿物粉末, 如高分散二氧化硅、氧化铝和硅酸盐; 适合颗粒剂的固体载体有: 例如, 粉碎和分级的天然岩石, 如方解石、大理石、浮石、海泡石和白云石, 以及无机的合成颗粒和有机粉末, 和有机材料的颗粒如锯末、坚果壳、玉米穗茎和烟草茎; 适当的乳化剂和/或成泡剂有: 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, 芳基磺酸盐以及蛋白水解产物; 适合的分散剂有: 例如木质素亚磺酸废液和甲基纤维素。

在制剂中还可使用粘合剂如羧甲基纤维素和粉末、颗粒或胶乳状合成聚合物, 如阿拉伯树胶, 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。

可能使用的着色剂如无机颜料,例如氧化铁,氧化钛和普鲁士兰,和有机染料,如茜素染料,偶氮染料和金属酞菁染料,和痕量营养物如金属盐,例如,铁、锰、硼、铜、钴、钼和锌盐。

制剂中通常含有按重量计0.1%-95%,优选按重量计0.5%-90%的活性化合物,优选加入填充剂和/或表面活性剂。

根据本发明的活性化合物可以其市售制剂和从上述制剂制备的与其它活性化合物的混合物应用形式存在,其它活性化合物如杀虫剂、引诱剂、消毒剂、杀螨剂、杀线虫剂、杀真菌剂、植物生长调节剂或除草剂。例如,杀虫剂包括:磷酸酯、氨基甲酸酯、羧酸酯、卤代烃类、苯基脲类和从微生物中生产的物质等。

特别优选的混合活性化合物例如下述:

杀菌剂:

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-4'-三氟甲基-1,3-噻唑-5-甲苯胺;2,6-二氯-N-(4-三氟甲基苄基)-苯甲酰胺;(E)-2-甲氧亚胺基-N-甲基-2-(2-苯氧基-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-基氧]-苯基}-3-甲氧基丙烯酸甲酯;(E)-甲氧亚氨基[α -(邻甲苯氧基)-邻-甲苯基]乙酸酯;2-苯基苯酚(OPP),艾敌吗啉,氯丙膦酸,敌菌灵,戊环唑,

苯霜灵,麦锈灵,苯菌灵,乐杀螨,联苯,双苯三唑醇,灭瘟素,糠菌唑,草噻咪,

多硫化钙,敌菌丹,克菌灵,多菌灵,萎菌灵,毛琨素,地茂散,氯化苦,百菌清,乙菌利,硫杂灵,清菌脲,环唑醇,酯菌胺,

双氯酚,苄氯三唑醇,diclofluanid,哒菌清,氯硝胺,乙霉菌,噁醚唑,甲菌定,烯酰吗啉,烯唑醇,敌螨普,二苯胺,吡菌硫,灭菌磷,二噻农,多果定,敌菌酮,

克瘟散,氧唑菌,乙菌定,氯唑灵,

异噻菌醇,腈苯唑,呋菌胺,种衣酯,拌种咯,苯锈啉,丁苯吗啉,薯瘟锡,毒菌锡,福美铁,噻菌脲,氟啶胺,氟噁菌,氟菌胺,喹唑菌酮,氟硅唑,磺菌胺,氟酰胺,粉唑醇,灭菌丹,藻菌磷,四氯苯酞,麦穗宁,呋氯丙灵,拌种胺,

双胍盐,

六氯苯,己唑醇,土菌消,

烯菌灵,酰胺唑,双胍辛醋酸盐,异稻瘟净,异丙定,富士一号,春雷霉素,铜制剂:氢氧化铜,环烷酸铜,氧氯化铜,硫酸铜,氧化铜,喹啉铜和波尔多液,铜锰混剂,代森锰锌,代森锰,噻菌胺,丙氧灭锈胺,
5 甲霜灵,环戊菌唑,磺菌威,甲呋菌胺,代森联,噻菌胺,腈菌唑,福美镍,异丙消,氟苯嘧啶醇,

甲呋酰胺,噁霜灵,oxamocarb,氧化萎锈灵,

稻瘟酯,戊菌唑,戊菌隆,双氯苯磷,四氯苯酞,多马霉素,粉病灵,福代锌,多马霉素,噻菌灵,丙氯灵,杀菌利,百维灵,丙环唑,甲基代森
10 锌,丁菌磷,啞斑脞,二甲噻菌胺,咯嗪酮,

五氯硝基酚(PCNB),

硫和硫制剂,

戊唑醇,叶枯酞,四氯硝基苯,氟醚唑,涕必灵,噻菌腈,托布津,福美联,甲基立枯磷,对甲抑菌灵,三唑酮,唑菌醇,唑菌嗪,杨菌胺,三环
15 唑,十三吗啉,氟菌唑,噻菌灵,戊叉唑菌,有效霉素,烯菌酮,

代森锌,福美锌,

杀细菌剂:

溴硝丙醇,双氯酚,氯定,福美镍,春雷霉素,异噻菌酮,呋喃羧酸,土霉素,噻菌灵,链霉素,叶枯酞,硫酸铜和其它铜制剂。

20 杀虫剂/杀螨剂/杀线虫剂:

阿维菌素、氟唑虫清,乙酰甲胺磷、氟酯菊酯、棉铃威、涕灭威、顺式氯氰菊酯、虫螨醚、齐墩螨素、AZ60541、艾扎丁、谷硫磷、乙基谷硫磷、三唑锡、

苏云菌芽孢杆菌、恶虫威、丙硫克百威、地散磷、高效氯氰菊酯、联苯菊酯、仲丁威、brofenprox、溴硫磷、合杀威、噻嗪酮、丁
25 酮威、啞螨灵、

硫线磷、西维因、呋喃丹、三硫磷、丁硫克百威、杀螟丹、啞婢豚、虱螨豚、chloethocarb、氯氧磷、毒虫畏、定虫隆、氯甲硫磷、毒死婢、甲基毒死婢、顺-苄呋菊酯、cloctythrins、四螨嗪、杀螟腈、
30 乙氰菊酯、氯氰菊酯、氯氧磷菊酯、三环锡、氯氧菊酯、灭蝇胺、

溴氰菊酯、甲基内吸磷、内吸磷、内吸磷硫赶磷酸酯、杀螨隆、二嗪农、除线磷、敌敌畏、dicliphos、百治磷、乙硫磷、除虫脲、乐果、甲基毒虫畏、敌恶磷、乙拌磷、

敌瘟素、emamectin、S-氰戊菊酯、乙硫苯威、乙硫磷、醚菊酯、
5 灭线磷、乙嘧硫磷、

苯线磷、喹螨醚、苯丁锡、杀螟硫磷、仲丁威、苯硫威、苯氧威、甲氰菊酯、fenpyrad、霸螨灵、倍硫磷、氰戊菊酯、氟虫腈、氟啶胺、氟环脲、氟氰戊菊酯、氟虫脲、氟丙苄醚、氟胺氰菊酯、地虫硫磷、安硫磷、噻唑磷、fubfenprob、呋线威、

10 六六六、庚烯磷、氟铃脲、噻螨酮、

吡虫啉、异稻瘟净、氯唑磷、异柳磷、异丙威、恶唑磷、ivermectin、

高效氯氟氰菊酯、虱螨脲、

马拉硫磷、灭蚜磷、速灭磷、甲亚砷磷、多聚乙醛、虫螨畏、甲
15 胺磷、amidophos、杀扑磷、灭虫畏、甲氧叉磷、速灭威、米尔螨素、久效磷、moxidectin、

二溴磷、NC184、吡虫清、硝胺烯啶、

氧化乐果、甲氧叉威、砷吸磷、异砷磷、

对硫磷、甲基对硫磷、氯菊酯、稻丰散、甲拌磷、伏杀磷、亚胺
20 硫磷、磷胺、辛硫磷、抗蚜威、虫螨磷、乙基虫螨磷、丙溴磷、猛杀威、丙虫磷、残杀威、丙硫磷、发果、吡嗪酮、pyrachlophos、哒嗪硫磷、反灭菊酯、除虫菊、哒螨酮、噻胺苯醚、吡丙醚、喹硫磷、

虫酰肼、

蔬果磷、硫线磷、灭虫硅醚、硫特普、乙丙硫磷、

25 双苯酰肼、吡螨胺、噻丙磷、伏虫隆、七氟菊酯、双硫磷、叔丁威、特丁硫磷、四氯噻吩、thiafenox、硫双威、久效威、甲基乙拌磷、虫线磷、敌贝特、四溴菊酯、苯螨噻、三唑磷、triazuron、敌百虫、杀铃脲、混杀威、

蚜灭多、灭除威、灭杀威、YI5301/5302, zetamethrin.

30 除草剂:

例如 N-酰苯胺, 如吡氟草胺和敌稗; 芳基羧酸, 如二氯吡啶甲酸、麦草畏、毒莠定; 芳氧基烷醇酸, 如 2,4-滴、2,4-滴丁酸、2,4-滴

丙酸、氟草定、2甲4氯、2甲4氯丙酸和绿草定；芳氧基-苯氧基-烷醇酸酯，如禾草灵、恶唑禾草灵、精吡氟禾草灵、盖草能和喹禾灵；丫嗪酮如杀草敏和达草灭；氨基甲酸酯如氯苯胺灵、乙苯敌草、甜菜宁和苯胺灵；氯乙酰苯胺，如甲草胺、乙草胺、丁草胺、吡草胺、乙基乙草胺、丙草胺和扑草胺；二硝基苯胺，如胺黄灵、胺硝草和氟乐灵；二苯基醚如氟锁草醚、甲羧除草醚、乙羧除草醚、氟磺胺草醚、氟硝磺酰胺、克阔乐和氟硝草醚；脲类，如氯麦隆、敌草隆、伏草隆、异丙隆、利谷隆和甲基苯噻隆；羟胺类，如枯杀达、烯草酮、噻草酮、稀禾定和肟草酮；咪唑啉酮，如灭草烟、咪草酯、灭草烟和灭草啞；
10 腈类，如溴苯腈，敌草腈和碘苯腈；氧乙酰胺，如苯噻草胺；磺酰脲类，如酰嘧磺隆、苄嘧磺隆、氯嘧黄隆、氯黄隆、醚磺隆、甲磺隆、烟嘧黄隆、氟嘧磺隆、吡嘧磺隆、噻苯隆、醚苯黄隆和苯磺隆；硫代氨基甲酸酯，如苏达灭、草灭特、燕麦敌、扑草灭、禾草畏、草达灭、苄草丹、杀草丹和野麦畏；三嗪类，如阿特拉津、草净津、西玛津、
15 西草净、去草净和特丁津；三嗪酮，如六嗪同、苯嗪草和嗪草酮；和其它类，如氨基三唑、呋草黄、噻草平、恶庚草烷、广灭宁、二氯吡啶酸、燕麦枯、氟硫草定、唑草定、氟咯草酮、草铵膦、草甘膦、异噁草胺、达草止、快杀稗、喹草酸、草硫膦和灭草环。

根据本发明的活性化合物可以其市售制剂和从上述制剂制备的
20 与增效剂混合的应用形式存在，增效剂是能够增加活性化合物活性，但加入的增效剂本身不一定有活性的化合物。

从市售制剂制备的使用形式中活性化合物的含量可在很宽的范围内变化。使用形式中活性化合物的浓度为0.0000001至95%重量，优选0.0001至1%重量。

25 本化合物以适合于使用形式的常规方法进行使用。

根据本发明的活性化合物不仅对植物害虫、卫生领域害虫和储藏产品害虫具有活性，而且在兽医领域，对防治动物寄生虫（外寄生虫）也有活性，例如硬蜱科、软蜱科、疥螨科、恙螨科；蝇（叮咬和吸食）、寄生性蝇幼虫、虱目、头虱、鸟虱和跳蚤。上述寄生虫包括：

30 虱目，例如：盲虱属、颚虱属、头虱属、阴虱属和管虱属。

食毛目以及钝角亚目和细角亚目, 例如: 毛鸟虱科、鸟虱属、毛虱属、羽虱属、*Werneckiella* spp.、*Iepikentron* spp.、*Damalina* spp.、兽鸟虱属、猫羽虱。

5 双翅目以及长角亚目和短角亚目: 例如, 伊蚊属、按蚊属、库蚊属、蚋属、真蚋属、白蛉属、*Lutzomyia* spp. 库蠓、斑虻属、瘤虻属、黄虻属、牛虻属、盲虱属、鸟虱属、蜂蝇属、家蝇属、*Hydrotaea* spp.、螫蝇属、血蝇属、*Morellia* spp. 厩蝇属、舌蝇属、丽蝇属、绿蝇属、金蝇属、肉蝇属、麻蝇属、鼻蝇属、皮蝇属、胃蝇属、虱蝇属、*Lipoptena* spp. 和绵羊虱蝇。

10 蚤目, 例如: 蚤属、头蚤属、鼠蚤属和禽蚤属。

异翅亚目, 例如: 臭虫属、猎蝽属、红腹猎蝽属和全圆蝽属。

蜚蠊目, 例如: 东方蜚蠊、美洲大蠊、德国小蠊和蜚蠊属。

15 螨亚目和后胸气门-和中胸气门目, 例如: 隐喙螨属、喙螨属、*Otobius* spp.、硬螨属、花螨属、牛螨属、革螨属、血螨属、玻眼螨属、扇头螨属、刺皮螨属、耳螨属、肺刺螨属、胸孔螨属和瓦螨属。

前气门亚目和螨亚目(无气门), 例如: 蜂盾螨属、姬螯螨属、禽螯螨属、肉螨属、绵羊疥螨属、形螨属、恙螨属、牦螨属、粉螨属、酪螨属、嗜木螨、*Hypodectes* spp.、翼衣属、痒螨属、恙螨属、耳螨属、疥螨属、耳螨属、鸟疥螨属、鸡螨属和鸡雏螨属。

20 根据本发明的式(I)活性化合物也适用于防治侵扰农业家畜和其它家养宠物以及试验动物的节肢动物, 农业家畜如牛、绵羊、山羊、马、猪、驴、骆驼、水牛、兔、鸡、火鸡、鸭、鹅和蜜蜂, 其它家养宠物, 例如狗、猫、笼养鸟和水族馆的鱼, 还有所谓的试验动物, 例如田鼠、豚鼠、大鼠和小鼠。通过防治上述节肢动物, 旨在减少动物死亡和减产(肉、奶、毛、皮、蛋、蜜等), 因此, 通过使用本发明的活性化合物, 可以使畜牧业更经济、更省工。

25 在兽医领域, 本发明的活性化合物可用已知方法给药, 即经肠给药, 例如以片剂、胶囊剂、饮剂、灌药剂、颗粒剂、膏剂、大丸剂、饲养过程和栓剂等形式进行; 非经肠给药, 例如注射(肌肉注射、皮下注射、静脉注射、腹膜内注射等)、植入法; 经鼻给药; 经皮给药, 例如以浸泡或洗浴、喷雾、泼上或擦上、洗涤和撒粉形式进行, 也可

借助于含有活性化合物的成型制品，例如项圈、耳饰物、尾饰物、肢环(带)、笼头、装饰器具等给药。

当用于家畜、家禽、宠物等，式(I)活性化合物可以制剂形式使用(例如：粉剂、乳剂、悬浮剂)，制剂中包含1至80%重量的活性化合物，制剂可直接使用或稀释100至10,000倍后使用，或可用于药浴。

还发现本发明式(I)化合物对损坏工业材料的昆虫显示出高的杀虫活性。

非限定性的，下述昆虫是的具体和优选的实例：

甲虫，如

10 家天牛、黄虎天牛、家具窃蠹、*Xestobium rufovillosum*、蛛甲(*Ptilinus pecticornis*)、石斛(*Dendrobium pertinex*)、*Ernobius mollis*、*Priobium carpini*、欧洲竹粉蠹、非洲粉蠹、平颈粉蠹、桴粉蠹、粉蠹(*Lyctus pubescens*)、*Trogoxylon aequale*、*Minthes rugicollis*、小蠹、*Tryptodendron spec.*、咖啡黑长蠹、长蠹、
15 *Heterobostrychus brunneus*、长蠹和竹长蠹。

膜翅目，如：

钢青小树蜂、枞大树蜂、大树蜂和*Urocerus augur*。

等翅目，如

木白蚁(*Kaloterms flaviollis*)、白蚁(*Cryptotermes brevis*)、灰点异白蚁、黄胸散白蚁、犀白蚁(*Reticulitermes santonensis*、*Reticulitermes lucifugus*)、澳洲白蚁、古白蚁(*Zootermopsis nevadensis*)和台湾家白蚁。

衣鱼，如

西洋衣鱼。

25 与本发明相关的工业材料可理解为非生物材料，优选如：塑料、胶粘剂、胶料、纸和纸板、皮革、木材和加工木制品，和漆和颜料。

防止昆虫损害而被保护的材料特别优选为木材和加工木制品。

被本发明药剂或含有其的混合物保护的木材和加工木制品例如可被理解为：建筑木材、木梁、铁路枕木、桥梁构件、船跳板、木质
30 运载工具、板条箱、地铺、容器、电线杆、木套板、在室内建筑或房屋建筑中经常使用的木窗和门、胶合板、废木板、细木制品和木制品。

本活性化合物可以其本身或以浓缩物形式或常规制剂形式使用，粉剂、颗粒剂、液剂、悬浮剂、乳剂或糊剂。

上述制剂可通过已知方法制备，例如通过将活性成分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、可选择的催干剂和 UV 稳定剂、和如果需要的染料和颜料、以及其它加工助剂混合。

用于木材和木制品保藏的杀虫组合物或浓缩物包含浓度为 0.0001 至 95%重量，特别是 0.001 至 60%重量的本发明活性化合物。

使用组合物或浓缩物的量是根据在何种介质上出现昆虫的性质而确定的。在具体情况下的最佳使用量是通过系列试验确定的。可是通常，基于被保护的材料使用 0.0001 至 20%重量，优选 0.001 至 10%重量的活性化合物则足够了。

使用的溶剂和/或稀释剂是有机溶剂或溶剂混合物和/或低熔挥发性油或油状有机溶剂或溶剂混合物和/或极性有机溶剂或溶剂混合物和/或水和，如果需要，乳化剂和/或湿润剂。

使用的有机溶剂优选为蒸发数大于 35 和闪点大于 30℃，优选大于 45℃的油或油状溶剂。相应的矿物油或其芳香馏份或含有矿物油的溶剂混合物，优选石油溶剂，石油和/或烷基苯，可以用作上述水不溶、低挥发度油或油状溶剂。

优选使用沸点范围 170 至 220℃的矿物油，沸点范围 170 至 220℃的石油溶剂，沸点范围 250 至 350℃的锭子油，沸点范围 160 至 280℃的石油或芳香烃，萜烯油等。

在一个优选方案中，使用沸点范围 180 至 210℃的液态脂族烃或沸点范围 180 至 220℃的芳香和脂族烃的高沸点混合物和/或锭子油和/或单氯萘，优选使用单氯萘。

蒸发数大于 35 和闪点大于 30℃，优选大于 45℃的低挥发性的油或油状溶剂可部分地被高或中挥发性的有机溶剂代替，条件是溶剂混合物同样具有蒸发数大于 35 和闪点大于 30℃，优选大于 45℃，且杀虫剂或/杀菌剂混合物可以溶于或可被乳化于上述溶剂混合物中。

在一个优选的实施方案中，一些有机溶剂或溶剂混合物可被脂族极性有机溶剂或溶剂混合物代替。优选使用的脂族有机溶剂含有羟基和/或酯基和/或醚基，例如乙二醇醚、酯等。

在本发明中使用的有机粘合剂为合成树脂和/或粘合干性油，它可以用水稀释和/或溶于或分散或乳化于使用的有机溶剂中，而且是现有技术中已知的，特别是含有丙烯酸酯树脂、乙烯基树脂的粘合剂，例如聚乙酸乙烯酯、聚酯树脂、缩聚树脂或加聚树脂、聚氨酯树脂、醇酸树脂或改性醇酸树脂、苯酚树脂、烃树脂，如茛-香豆酮树脂或硅氧烷树脂、干性植物油和/或干性油和/或粘合剂，是可通过物理方法干燥的，并以天然存在和/或合成树脂为基础。

用作粘合剂的合成树脂可以乳液、分散液或溶液形式使用。沥青或沥青类物质也可用作粘合剂，其用量最多为10%重量。另外，也可使用现有技术中已知的染料、颜料、防水剂、调味剂和除嗅剂或防锈剂。

优选的，本发明组合物或浓缩物含有至少一种醇酸树脂或改性醇酸树脂和/或一种干性植物油作为有机粘合剂。在本发明中优选使用油含量大于45%重量，优选50至68%重量的醇酸树脂。

所有的或一些上述粘合剂可被固定剂(混合物)或增塑剂(混合物)代替。上述添加剂是为了防止活性化合物蒸发和结晶或沉淀。优选代替0.01至30%的粘合剂(以使用的100%粘合剂为基础)。

增塑作用由下述化学物质引起：邻苯二甲酸酯类化合物，如邻苯二甲酸二丁基酯、二辛基酯或苄基丁基酯，磷酸酯类，如磷酸三丁基酯，己二酸酯类，如二-(2-乙基己基)己二酸酯，硬脂酸酯，如硬脂酸丁基酯或硬脂酸戊基酯，油酸酯，如油酸丁基酯，乙二醇醚或高分子量乙二醇醚，乙二醇酯和对甲苯磺酸酯。

固定剂以聚乙烯基烷基醚化学物质为基础，例如，聚乙烯甲基醚、或酮类，如二苯酮或亚乙基二苯酮。

在特定的情况下水也可能作为溶剂或稀释剂，如果需要水可以与一或多种上述有机溶剂或稀释剂、乳化剂和分散剂混合。

特别有效的木材保藏方法是工业规模的浸渍法，例如真空、超真空或加压方法。

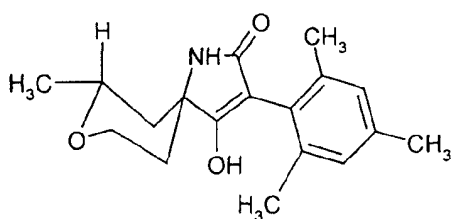
如果需要，现用组合物中还包含其它杀虫剂，和如果需要还可包含一或多种杀菌剂。

可能加入的混用农药优选为WO 94/29 268中述及的杀虫剂和杀菌剂。在上述文件中述及的化合物为本申请的组分。

- 特别优选的混用农药可以是杀虫剂如甲基毒死蜱、辛硫磷、灭虫硅醚、顺式氯氰菊酯、氯氰菊酯、氯菊酯、溴氰菊酯、氯菊酯、吡虫啉、啉虫脒、氟虫脒、杀虫脒，和杀真菌剂，如氧菌唑、己唑醇、戊环唑、丙环唑、戊唑醇、环丙唑醇、叶菌唑、抑霉唑、抑菌灵、对
- 5 甲抑菌灵、3-碘-2-丙炔基丁基氨基甲酸酯、N-辛基-异噻唑啉-3-酮和4,5-二氯-N-辛基异噻唑啉-3-酮。

下述实施例说明了本发明活性化合物的制备和应用。

实施例 (I-a-1)



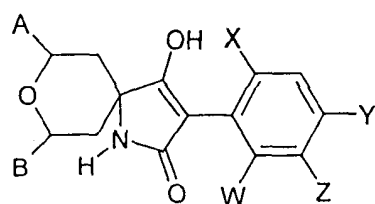
10

- 在回流温度下，将 24.8g 实施例 (II-2) 化合物的 150ml 无水甲苯溶液滴加入 18.4g (0.16mol) 叔丁醇钾的 63ml 无水四氢呋喃 (THF) 溶液中，将混合物在回流条件下再搅拌 1.5 小时。然后加入 240ml 水，相分离并用水提取甲苯相。用甲苯冲洗合并的水相，在 10 至 20℃，用
- 15 大约 26ml 浓盐酸酸化。吸滤掉固体沉淀，冲洗并干燥。将产品在甲基叔丁基醚 (MTB 醚) 和正己烷的混合物中搅拌纯化。

产率 15.6g (理论值的 69%)，m. p. : >220℃。

采用类似方法，和/或根据常规的制备方法，制备出下述式 (I-a) 化合物：

表 2

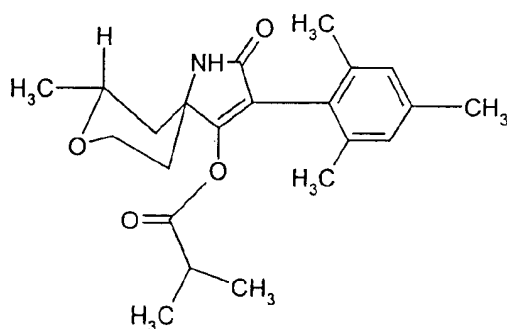


(I-a)

实施例号	W	X	Y	Z	A	B	m.p. °C	异构体
I-a-2	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	195	α
I-a-3	H	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	164	α
I-a-4	H	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	196	β
I-a-5	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CN	H	CH ₃	H	242	β
I-a-6	H	Cl	Cl	H	CH ₃	H	>220	β
I-a-7	H	Cl	CH ₃	H	CH ₃	H	194	β
I-a-8	Cl	CH ₃	Cl	H	CH ₃	H	>220	β
I-a-9	Cl	Cl	CH ₃	H	CH ₃	H	211	β
I-a-10	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	>220	β
I-a-11	H	CH ₃	Cl	H	CH ₃	H	>220	β
I-a-12	CH ₃	CH ₃	CN	H	CH ₃	H	>220	β
I-a-13	CH ₃	CH ₃	H	Cl	CH ₃	H	210	β
I-a-14	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	>220	β
I-a-15	H	Cl	Br	H	CH ₃	H	>220	β
I-a-16	CH ₃	CH ₃	Cl	H	CH ₃	H	211	β
I-a-17	CH ₃	CN	CH ₃	H	CH ₃	H	>220	β
I-a-18	CH ₃	CH ₃	Br	H	CH ₃	H	>220	β
I-a-19	Br	CH ₃	Cl	H	CH ₃	H	210	β
I-a-20	H	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	H	>220	β
I-a-21	Br	Br	C ₂ H ₅	H	CH ₃	H	>220	β
I-a-22	H	Cl	C ₂ H ₅	H	CH ₃	H	>220	β

实施例号	W	X	Y	Z	A	B	m.p. °C	异构体
I-a-23	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	>220	α
I-a-24	H	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	>220	α
I-a-25	H	Cl	Cl	CH ₃	CH ₃	H	>240	β
I-a-26	H	Cl	CH ₃	Cl	CH ₃	H	>236	β
I-a-27	H	CH ₃	Cl	CH ₃	CH ₃	H	>227	β
I-a-28	H	Br	CH ₃	Br	CH ₃	H	>240	β
I-a-29	H	CH ₃	Cl	Cl	CH ₃	H	206	β
I-a-30	Br	Br	i-C ₃ H ₇	H	CH ₃	H	233	β
I-a-31	Cl	Cl	Cl	H	CH ₃	H	>234	β

实施例 (I-b-1)

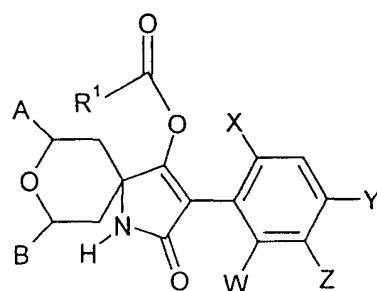


将 2.52mol (18mmol) 的三乙胺加入到 3.62g 的实施例 (I-a-1) 化合物的 70ml 无水二氯甲烷溶液中。在 0 至 10℃，将 1.9ml (18mmol) 异丁酰氯的 5ml 无水二氯甲烷溶液加入到混合物中，在室温下继续搅拌直到反应完成。然后每次用 50ml 的 0.5N NaOH 洗混合物两次，干燥并浓缩。剩余物从甲基叔丁基醚/己烷中重结晶。

产率 1.6g (理论值的 35%)，m. p. 209℃。

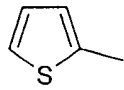
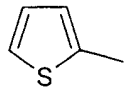
采用类似方法，和/或根据常规的制备方法，制备出下述式 (I-b) 化合物：

表 3



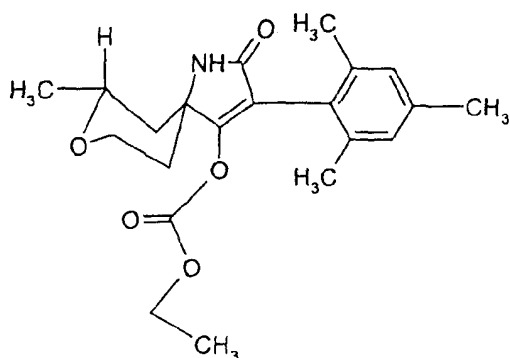
(I-b)

实施例号	W	X	Y	Z	A	B	R ¹	m.p. °C	异构体
I-b-2	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	CH ₃	176	α
I-b-3	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	i-C ₃ H ₇	187	α
I-b-4	H	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	i-C ₃ H ₇		α ¹⁾
I-b-5	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	CH ₃	187	β
I-b-6	H	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	CH ₃	181	β
I-b-7	H	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	i-C ₃ H ₇	211	β
I-b-8	H	Cl	CH ₃	H	CH ₃	H	i-C ₃ H ₇	155	β
I-b-9	Cl	Cl	CH ₃	H	CH ₃	H	i-C ₃ H ₇	178	β
I-b-10	CH ₃	Cl	Cl	H	CH ₃	H	i-C ₃ H ₇	204	β
I-b-11	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	i-C ₃ H ₇	>220	β
I-b-12	CH ₃	CH ₃	CN	H	CH ₃	H	i-C ₃ H ₇	214	β
I-b-13	CH ₃	CH ₃	CN	H	CH ₃	H	t-C ₄ H ₉ -CH ₂	>220	β
I-b-14	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	i-C ₃ H ₇	210	β
I-b-15	H	Cl	Br	H	CH ₃	H	i-C ₃ H ₇	170	β
I-b-16	H	Cl	Br	H	CH ₃	H	t-C ₄ H ₉ -CH ₂	194	β
I-b-17	H	CH ₃	Cl	H	CH ₃	H	i-C ₃ H ₇	178	β
I-b-18	CH ₃	CN	CH ₃	H	CH ₃	H	i-C ₃ H ₇	214	β
I-b-19	CH ₃	CN	CH ₃	H	CH ₃	H	t-C ₄ H ₉ -CH ₂	>220	β
I-b-20	CH ₃	CH ₃	Br	H	CH ₃	H	i-C ₃ H ₇	>220	β

实施例号	W	X	Y	Z	A	B	R ¹	m.p. °C	异构体
I-b-21	CH ₃	CH ₃	Br	H	CH ₃	H	t-C ₄ H ₉ -CH ₂	>220	β
I-b-22	H	Cl	C ₂ H ₅	H	CH ₃	H	i-C ₃ H ₇	179	β
I-b-23	H	Cl	C ₂ H ₅	H	CH ₃	H		152	β
I-b-24	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H		170	β
I-b-25	CH ₃	CH ₃	Cl	H	CH ₃	H	i-C ₃ H ₇	160	β
I-b-26	CH ₃	CH ₃	Cl	H	CH ₃	H	s-C ₄ H ₉	200	β
I-b-27	H	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	H	i-C ₃ H ₇	193	β
I-b-28	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	i-C ₃ H ₇	191	α
I-b-29	H	Cl	CH ₃	Cl	CH ₃	H	i-C ₃ H ₇	231	β
I-b-30	H	CH ₃	Cl	CH ₃	CH ₃	H	i-C ₃ H ₇	210	β
I-b-31	H	Br	CH ₃	Br	CH ₃	H	i-C ₃ H ₇	214- 216	β
I-b-32	H	Cl	Cl	CH ₃	CH ₃	H	i-C ₃ H ₇	202- 205	β
I-b-33	Br	Br	C ₂ H ₅	H	CH ₃	H	i-C ₃ H ₇	217	β
I-b-34	CH ₃	CH ₃	Cl	H	CH ₃	H	(CH ₃) ₂ C=CH	>248	β
I-b-35	Cl	Cl	Cl	H	CH ₃	H	i-C ₃ H ₇	207	β
I-b-36	Br	Br	i-C ₃ H ₇	H	CH ₃	H	i-C ₃ H ₇	213	β

¹)¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 1.0-1.05 (4s, 6H, CH(CH₃)₂), 2.25, 2.28 (2s, 6H, ArCH₃).

实施例 (I - c - 1)

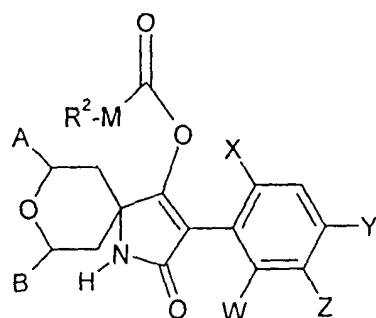


在 0 至 10℃, 将 1.2ml (12mmol) 氯甲酸乙酯的 5ml 无水二氯甲烷
 5 溶液滴加入 3.62g 的实施例 (I-a-1) 化合物和 1.7ml (12mmol) 三乙胺
 的 70ml 无水二氯甲烷溶液中, 混合物在室温下连续搅拌直到反应完
 成。然后每次用 50ml 的 0.5N NaOH 洗混合物两次, 干燥并浓缩。剩
 余物从甲基叔丁基醚/己烷中重结晶。

产率 2.70g (理论值的 60%), m. p. 217℃。

10 采用类似方法, 和/或根据常规的制备方法, 制备出下述式 (I-c)
 化合物:

表4

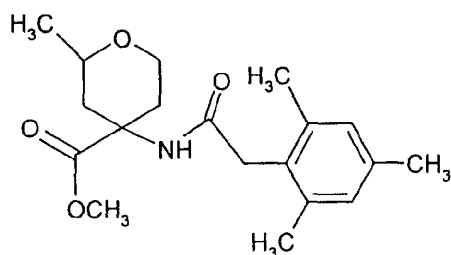


(I-c)

实施例号 W X Y Z A B M R² m.p.°C 异构体

I-c-2	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	O	C ₂ H ₅	201	α
I-c-3	H	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	O	C ₂ H ₅	122	α
I-c-4	H	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	O	C ₂ H ₅	197	β
I-c-5	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	O	C ₂ H ₅	211	β
I-c-6	CH ₃	CH ₃	CN	H	CH ₃	H	O	C ₂ H ₅	229	β
I-c-7	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	O	C ₂ H ₅	171	β
I-c-8	H	Cl	Br	H	CH ₃	H	O	C ₂ H ₅	201	β
I-c-9	H	CH ₃	Cl	H	CH ₃	H	O	C ₂ H ₅	198	β
I-c-10	CH ₃	CN	CH ₃	H	CH ₃	H	O	C ₂ H ₅	197	β
I-c-11	CH ₃	CH ₃	Br	H	CH ₃	H	O	C ₂ H ₅	>220	β
I-c-12	H	Cl	Cl	H	CH ₃	H	O	C ₂ H ₅	171	β
I-c-13	H	Cl	C ₂ H ₅	H	CH ₃	H	O	C ₂ H ₅	196	β
I-c-14	CH ₃	CH ₃	Cl	H	CH ₃	H	O	C ₂ H ₅	205	β
I-c-15	H	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	H	O	C ₂ H ₅	185	β
I-c-16	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	O	C ₂ H ₅	218	α
I-c-17	H	Cl	CH ₃	Cl	CH ₃	H	O	C ₂ H ₅	222	β
I-c-18	H	CH ₃	Cl	CH ₃	CH ₃	H	O	C ₂ H ₅	206	β
I-c-19	H	Br	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	O	C ₂ H ₅	159-160	β
I-c-20	Br	C ₂ H ₅	Br	H	CH ₃	H	O	C ₂ H ₅		β

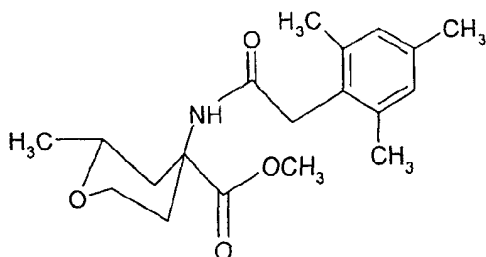
实施例 (II-1)



在 30 至 40℃, 将 27.8g 实施例 (X X III - 1) 化合物的 180ml 二氯
5 甲烷溶液滴加入 45.4g 的浓硫酸中, 在 30 至 40℃ 下再搅拌混合物 2
小时。然后滴加入 64ml 无水甲醇, 在 40 至 70℃ 再搅拌混合物 6 小
时。然后将混合物倒入 0.46kg 的冰中并用二氯甲烷提取, 有机相用
NaHCO₃ 水溶液洗, 干燥并浓缩。剩余物从甲基叔丁基醚/正己烷中重
结晶。

10 产率 19.8g (理论值的 64%), m. p. 101℃。

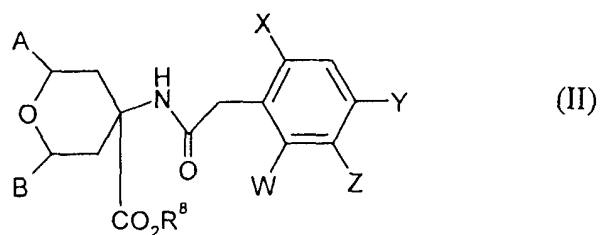
实施例 (II-2)



在 0 至 10℃, 将 19.6g 的 2, 4, 6-三甲基苯乙酰氯的 20ml 无
15 水 THF 溶液滴加入 20.98g 实施例 (X III - 1) 化合物和
30.8ml (0.22mol) 三乙胺的 200ml 无水 THF 溶液中, 在室温下搅拌混
合物直到反应完成。吸滤混合物, 漂洗滤饼并浓缩滤液。剩余物用二
氯甲烷处理, 用 200ml 1N HCl 洗, 干燥并浓缩。用硅胶柱色谱纯化,
使用环己烷/乙酸乙酯 2/1 的溶液作洗脱液, 得到 24.0g 产物 (理论值
20 的 72%)。¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 1.12 (d, 3H, CH-CH₃), 3.51 (α),
3.6 (β) (2s, 2H, CH₂, CONH, β / α 大约 3:1), 3.71, 3.75 (α / β)
(2s, 3H, CO₂CH₃, (β / α 3:1), 6.90 (α), 6.92 (β) (2s, 2H, ArH)。

采用类似方法，和/或根据常规的制备方法，制备出下述式(II)化合物：

表5



实施例号 W X Y Z A B R⁸ m.p.°C 异构体

II-3	H	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	CH ₃	71	α
II-4	H	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	CH ₃		β ¹⁾
II-5	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	106	α
II-6	H	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	96	α
II-7	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CN	H	CH ₃	H	CH ₃		β ²⁾
II-8	H	Cl	Cl	H	CH ₃	H	CH ₃		β ³⁾
II-9	H	Cl	CH ₃	H	CH ₃	H	CH ₃		β ⁴⁾
II-10	CH ₃	Cl	Cl	H	CH ₃	H	CH ₃	125- 127	β
II-11	Cl	Cl	CH ₃	H	CH ₃	H	CH ₃	171	β
II-12	H	Cl	C ₂ H ₅	H	CH ₃	H	CH ₃		β ⁵⁾
II-13	CH ₃	CH ₃	CN	H	CH ₃	H	CH ₃	111	β
II-14	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	150	β
II-15	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	122	β
II-16	CH ₃	CH ₃	H	Cl	CH ₃	H	CH ₃	159	β
II-17	H	CH ₃	Cl	H	CH ₃	H	CH ₃	160	β
II-18	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	141	β
II-19	H	Cl	Br	H	CH ₃	H	CH ₃	134	β
II-20	CH ₃	Cl	Br	H	CH ₃	H	CH ₃	164	β
II-21	CH ₃	CH ₃	Cl	H	CH ₃	H	CH ₃	118	β

实施例号 W X Y Z A B R⁸ m.p.°C 异构体

II-22	CH ₃	CN	CH ₃	H	CH ₃	H	CH ₃	135	β
II-23	CH ₃	CH ₃	Br	H	CH ₃	H	CH ₃	156	β
II-24	CH ₃	Br	Cl	H	CH ₃	H	CH ₃	150	β
II-25	H	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	117	β
II-26	Br	Br	C ₂ H ₅	H	CH ₃	H	CH ₃	141	β
II-27	Cl	Cl	Cl	H	CH ₃	H	CH ₃	156	β
II-28	Br	Br	i-C ₃ H ₇	H	CH ₃	H	CH ₃	126	β
II-29	H	Cl	Cl	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	150- 152	β
II-30	H	Cl	CH ₃	Cl	CH ₃	H	CH ₃	118- 120	β
II-31	H	CH ₃	Cl	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	144- 146	β
II-32	H	Br	CH ₃	Br	CH ₃	H	CH ₃	138- 140	β
II-33	H	CH ₃	Cl	Cl	CH ₃	H	CH ₃	146	β

1) ¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): 1.12 (d, 3H, CHCH₃), 2.24 (α), 2.28 (β), (2s, 3H, Ar-2-CH₃), 2.37 (s, 3H, Ar-4-CH₃), 3.49 (α), 3.55 (β), (2s, 2H, CH₂-CONH), 3.62 (β), 3.65 (α), (2s, 3H, CO₂CH₃, α/β 大约 1:3)

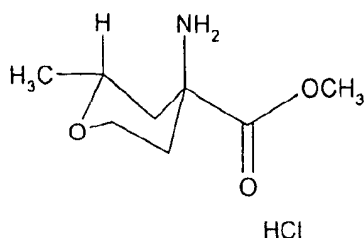
2) ¹H MNR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.13 (α), 1.14 (β), (2d, 3H, CHCH₃); α/β 大约 1:3), 1.36 (t, 6H, (CH₂CH₃)₂), 2.70 (q, 4H, (CH₂-CH₃)₂), 7.40 (α), 7.42 (β), (2s, 2H, Ar-H, α/β 大约 1:3)

3) ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.15, 1.16 (2d, 3H, CHCH₃), 3.67-3.71 (3s, 5H, CH₂CONH, CO₂CH₃), 7.21-7.32 (m, 2H, ArH), 7.4-7.45 (m, 1H, ArH)

4) ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 1.14 (d, 3H, CHCH_3), 2.34 (s, 3H, ArCH_3), 7.03-7.09 (m, 1H, Ar-H), 7.17-7.27 (m, 2H, Ar-H).

5) ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 1.14 (2d, 3H, CHCH_3), 1.23 (t, 3H, CH_2CH_3), 2.53 (q, 2H, CH_2CH_3), 7.08-7.12 (m, 1H, ArH), 7.25-7.29 (m, 2H, Ar-H).

实施例 (XIII-1)

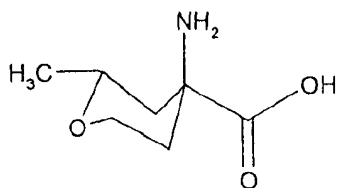


5

在 0 至 5℃, 将 73.2ml (0.87mol) 的亚硫酸氯滴加入 92.3g 实施例(XVI-1)化合物的 870ml 无水甲醇溶液中, 将混合物在大约 0℃ 搅拌 30 分钟, 然后在大约 40℃ 过夜。过滤混合物, 浓缩滤液, 剩余物用少量甲基叔丁基醚搅拌, 吸滤过滤混合物, 漂洗滤饼并干燥。

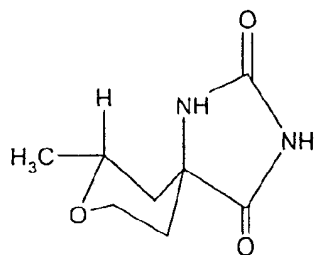
10 产率 87.0g (理论值的 86%), m. p.: >220℃

实施例 (XVI-1)



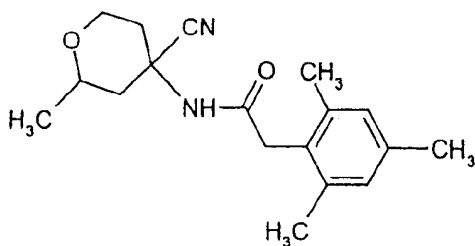
15 将 122.8g 下述实施例化合物和 130g 的 NaOH 在 2.5 升水中, 在高压釜中于 195℃ 加热 2 小时, 压力升至大约 20 巴。然后浓缩混合物至其体积的大约 1/3, 在 0 至 10℃ 加入浓 HCl 直到 pH 为 5 至 6, 浓缩混合物, 剩余物同甲醇一起煮沸, 吸滤过滤混合物并浓缩滤液。

产率 92.3g (理论值的 86%), m. p.: >220℃。

实施例： 下式化合物

在高压釜中，含有 76g 的 3-甲基-四氢吡喃-4-酮，
 5 71.9g (1.468mol) 的氰化钠，96g (1mol) 的碳酸铵，1.32 升浓氨水溶液和 1.32 升乙醇的混合物在 120℃ 下搅拌 3 小时，内部压力增加至大约 60 巴 (在加热前，使用 2/3 的所需反应压力)。浓缩混合物，用甲苯干燥，用甲醇煮沸并吸滤过滤。将母液浓缩至 400ml，加入甲基叔丁基醚使固体成分沉淀，且吸滤过滤。浓缩母液。合并的剩余物在
 10 甲醇中煮沸，吸滤过滤混合物得 (A) 并浓缩滤液得 (B)。合并 (A) 和 (B)。

产率 126.0g (理论值的 100%)。

实施例 (X X III - 1)

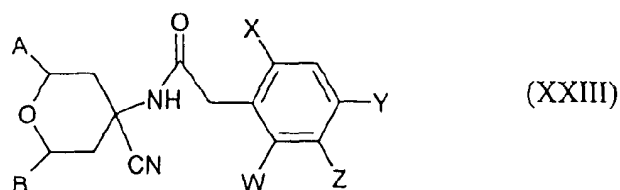
15

在 0 至 10℃，将 21.6g 的 2, 4, 6-三甲基苯乙酰氯的 20ml 无水 THF 溶液滴加入 15.6g 实施例 (X X II - 1) 化合物和 15.4ml 三乙胺的 220ml 无水 THF 溶液中，在室温下搅拌混合物直到反应完成。将混合物在搅拌下加入 0.6 升冰水和 0.2 升 1N HCl 中，吸滤过滤滤液，剩
 20 余物二氯甲烷处理。干燥滤液并浓缩，剩余物用 MTB/正己烷重结晶。

产率 27.8g (理论值的 84%)，m. p.: 121℃。

采用类似方法，和/或根据常规的制备方法，制备出下述式 (X X III) 化合物：

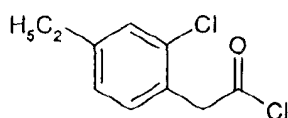
表 6



实施例号	W	X	Y	Z	A	B	m.p.°C
XXIII-2	H	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	112
XXIII-3	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	127
XXIII-4	H	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	118

实施例 (XIV-1)

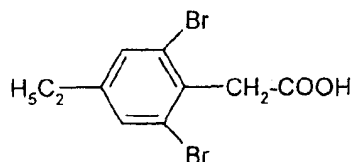
5



在 70℃, 将 99.3g 的 2-氯-4-乙基苯基乙酸和 109ml (1.5mol) 的亚硫酸氯搅拌直到停止气体挥发。在 50℃ 减压条件下, 除去过量的亚硫酸氯。蒸馏剩余物。

10 产率 99.10g (理论值的 91%), b. p. 121℃/0-35 毫巴。

实施例 (XVII-1)



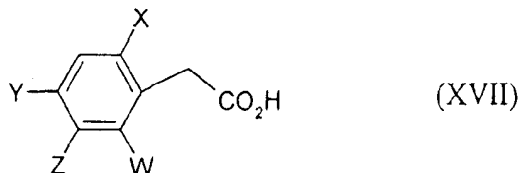
15 将 102.5g (浓度 16.9%, 0.05mol) 的实施例 (XVIII-1) 化合物, 14.1g 的 KOH, 17.8ml 的水和 35.5ml 甲醇一起加热回流 5 小时。然后浓缩混合物, 剩余物用水处理。用乙酸乙酯冲洗溶液, 用浓 HCl (pH1) 酸化水相。吸滤过滤掉沉淀并干燥。

产率 14.4g (理论值的 80.6%), m.p.: 140 - 142℃。

采用类似方法, 和/或根据常规的制备方法, 制备出下述式 (XVII) 化合物:

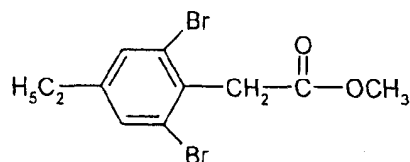
表 7

5



实施例号	W	X	Y	Z	m.p.°C
XVII-2	Br	Cl	C ₂ H ₅	H	147
XVII-3	Cl	Cl	C ₂ H ₅	H	146
XVII-4	H	Cl	C ₂ H ₅	H	89-91
XVII-5	H	Br	C ₂ H ₅	H	109
XVII-6	Br	Br	i-C ₃ H ₇	H	154-155
XVII-7	H	CH ₃	Cl	Cl	103

实施例 (XVIII - 1)

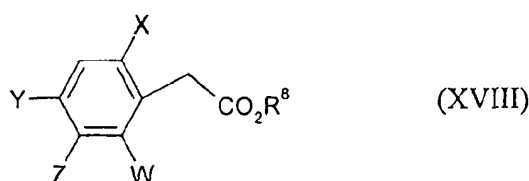


10 伴随冷却, 将 9.1ml 的 30% 浓甲醇钠滴加入 5g (浓度 94.4%, 0.0119mol) 的实施例 (XIX-1) 化合物的 5ml 甲醇溶液中, 将混合物搅拌回流 5 小时。冷却后, 滴加入 0.01ml 的浓硫酸, 搅拌回流混合物 1 小时。然后浓缩混合物, 剩余物用水处理。用二氯甲烷提取溶液, 干燥并浓缩。

15 产率 1.80g (理论值的 43%), 油

采用类似方法, 和/或根据常规的制备方法, 制备出下述式 (XVIII) 化合物:

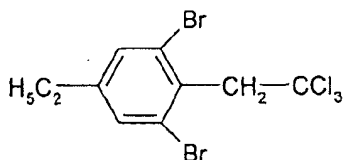
表 8



实施例号	W	X	Y	Z	R ⁸	b.p. °C	(毫巴)
XVIII-2	Br	Cl	C ₂ H ₅	H	CH ₃	105	0.06
XVIII-3	Cl	Cl	C ₂ H ₅	H	CH ₃	92-94	0.05
XVIII-4	H	Cl	C ₂ H ₅	H	CH ₃	82	0.03
XVIII-5	H	Br	C ₂ H ₅	H	CH ₃	135	0.15
XVIII-6	Br	Br	i-C ₃ H ₇	H	CH ₃		油*
XVIII-7	H	CH ₃	Cl	Cl	CH ₃		油*

* 色谱纯化后, 上述化合物直接反应得到式 (XVII-6) 和 (XVII-7) 的相应酸。

实施例 (XIX-1)

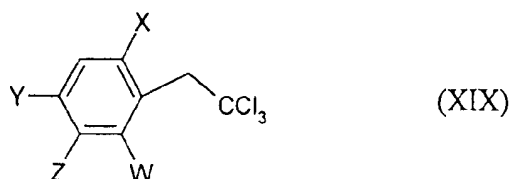


将 1400ml (17.4mol) 的 1,1-二氯乙烷和随后 320g (1.147mol) 的
 10 实施例 (XX-1) 化合物的 342ml 无水乙腈溶液滴加入 208ml (1.746mol)
 丁腈的 684ml 无水乙腈溶液中。在室温下搅拌混合物过夜, 然后倒入
 4.6 升的 20% HCl 中。用甲基叔丁基醚提取混合物, 用 2 升水冲洗有
 机相, 干燥并浓缩。

产率 434g。粗产物不需要进一步纯化即可进一步反应。

15 采用类似方法, 和/或根据常规的制备方法, 制备出下述式 (XIX)
 化合物:

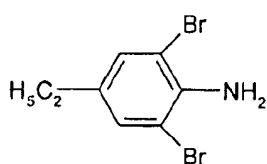
表 9



实施例号	W	X	Y	Z	
XIX-2	Br	Cl	C ₂ H ₅	H	油*
XIX-3	Cl	Cl	C ₂ H ₅	H	油*
XIX-4	H	Cl	C ₂ H ₅	H	油*
XIX-5	H	Br	C ₂ H ₅	H	GC/MS: 314, 316, 318 12%, 14%, 12% 199 (100%) 197 (98%)
XIX-6	Br	Br	i-C ₃ H ₇	H	油*
XIX-7	H	CH ₃	Cl	Cl	油*

* 粗混合物直接用来醇解制备式(XVIII)化合物。

5 实施例(XX-1)

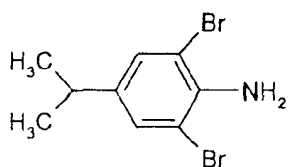


在 10 - 30℃, 397g (2.48mol) 溴的 744ml 冰醋酸溶液滴加入 150g (1.24mol) 的 4-乙基苯胺的 1990ml 冰醋酸溶液中, 在 30℃ 再搅拌混合物 3 小时。然后用水稀释混合物, 用 25% 的氨水溶液碱化。吸
10 滤过滤沉淀, 用二氯甲烷处理, 干燥并浓缩。

产率 320.0g (理论值的 93%), m. p.: 74℃。

实施例(XX-2)

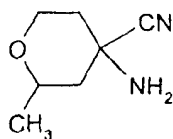
使用实施例(XX-1)方法, 制备下式化合物



M. p. : 48℃.

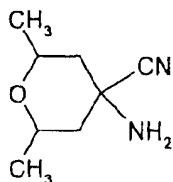
实施例 (XXII-1)

5



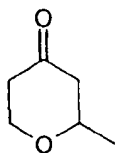
在室温下, 将 30.5g (0.27mol) 的 2-甲基-四氢吡喃-4-酮 (如下述制备) 滴加入含有 50.9g (0.75mol) 的 25% 氨水溶液, 17.2g (0.32mol) 的氯化铵和 15.7g (0.32mol) 氰化钠在 48ml 水中的
10 混合物中, 在 45℃ 下搅拌混合物过夜。常规后处理得到 29.1g (理论值的 77%) 的终产物, 为油状。

实施例 (XXII-2)



15 采用相似方法制备本化合物, 为棕色油。

实施例: 下式化合物



(2-甲基-四氢吡喃-4-酮)

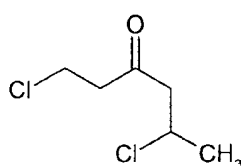
20 在 大约 100℃ 的温度下, 将 364.37g 的 式

$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{CHClCH}_3$ (制备参见下一个实施例) 化合物, 用大约 75 分钟滴加入 552.72g (3.54mol) 的 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \times 2 \text{H}_2\text{O}$ 和 179.7g (1.55mol) 的 85% 0-磷酸的 5500ml 水溶液中, 在 100℃ 再搅拌混合物 8 小时。

将混合物冷却至大约 0℃, 并滴加入 10 毫摩尔的 NaOH, 直到 pH 为 5 至 6。加入 1500ml 二氯甲烷, 吸滤过滤所得盐, 水相每次用 3x1000ml 二氯甲烷提取, 干燥有机相, 浓缩并过滤。

产率: 119.6g (理论值 55%), b. p.: 62℃/15 毫巴。

实施例: 式 $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{CHClCH}_3$ 化合物



10

在室温下, 用 15 分钟, 将 507.88g 的 3-氯丙酰氯滴加入 758.08g (5.6mol) AlCl_3 的 560ml 二氯甲烷溶液中, 在大约 28 至 30℃, 用大约 3 小时, 将 189g (4.5mol) 的丙烯引入到上述混合物中。

从过量的 AlCl_3 中萃析出过量的反应混合物, 且, 在 0℃ 至 10℃, 向混合物中缓慢滴加 508ml 的二氯甲烷和 2032ml 的 1N HCl。

分离出有机相, 每次用 500ml 水冲洗 3 次, 干燥并浓缩。

产率: 470g (理论值的 70%)。

应用实施例

实施例 A

20 桃蚜试验

溶剂: 7 重量份的 二甲基甲酰胺

乳化剂: 1 重量份的 烷基芳基聚乙二醇醚

为了生产活性化合物的适合制剂, 将 1 重量份的活性化合物与预定量的溶剂和预定量的乳化剂混合, 并用水稀释浓缩物至所需浓度。

将被桃蚜 (*Myzus persicae*) 严重侵染的甘蓝叶 (*Brassica oleracea*) 浸渍在所需浓度的活性化合物的制剂中进行处理。

在一段确定的时间后, 确定死亡%。100%意为所有蚜虫被杀死; 0%意为没有蚜虫被杀死。

在此试验中, 6 天后, 例如用制备实施例 I-a-9、I-a-10、I-a-12、I-a-14、I-a-15、I-a-16、I-c-8、I-b-17、I-a-18、I-a-19、I-a-20、I-a-21、I-c-11 和 I-c-12 的活性化合物, 用 0.1% 的活性化合物的典型浓度, 死亡率都为 100%。

5 实施例 B

叶蝉试验

溶剂: 20 重量份的 二甲基甲酰胺

乳化剂: 1 重量份的 烷基芳基聚乙二醇醚

10 为了生产活性化合物的适合制剂, 将 1 重量份的活性化合物与预定量的溶剂和预定量的乳化剂混合, 并用水稀释浓缩物至所需浓度。

将水稻秧苗 (*Oryza sativa*) 浸渍于所需浓度的活性化合物的制剂中进行处理, 在叶面保持湿润的情况下用黑尾叶蝉 (*Nephotettix cincticeps*) 侵染。

15 在一段确定的时间后, 确定死亡%。100%意为所有叶蝉被杀死; 0%意为没有叶蝉被杀死。

在此试验中, 6 天后, 例如用实施例 I-b-2、I-b-4、I-c-3、I-b-5、I-b-1、I-c-1、I-b-6、I-b-7、I-c-4、I-a-7、I-b-8、I-b-11、I-c-5、I-c-7、I-b-17、I-c-11、I-a-22、I-b-22、
20 I-b-23 和 I-b-24 的化合物, 用 0.1% 的活性化合物的典型浓度, 死亡率都为 100%。

实施例 C

猿叶甲幼虫试验

溶剂: 7 重量份的 二甲基甲酰胺

25 乳化剂: 1 重量份的 烷基芳基聚乙二醇醚

为了生产活性化合物的适合制剂, 将 1 重量份的活性化合物与预定量的溶剂和预定量的乳化剂混合, 并用水稀释浓缩物至所需浓度。

30 将甘蓝叶 (*Brassica oleracea*) 浸渍在所需浓度的活性化合物的制剂中进行处理, 在叶面保持湿润的情况下用辣根圆叶甲幼虫 (*Phaedon cochlearia*) 侵染。

在一段确定的时间后, 确定死亡%。100%意为所有圆叶甲幼虫被

杀死；0%意为没有圆叶甲幼虫被杀死。

在此试验中，7天后，例如用实施例 I-b-8、I-b-22、I-b-23、I-c-13、I-b-4、I-c-3、I-a-7 和 I-a-8 的活性化合物，用 0.1% 的活性化合物的典型浓度，死亡率都为 100%。

5 实施例 D

草地粘虫试验

溶剂： 7 重量份的 二甲基甲酰胺

乳化剂： 1 重量份的 烷基芳基聚乙二醇醚

10 为了生产活性化合物的适合制剂，将 1 重量份的活性化合物与预定量的溶剂和预定量的乳化剂混合，并用水稀释浓缩物至所需浓度。

将甘蓝叶 (*Brassica oleracea*) 浸渍在所需浓度的活性化合物的制剂中进行处理，在叶面保持湿润的情况下用草地粘虫的幼虫 (*Spodoptera frugiperda*) 侵染。

15 在一段确定的时间后，确定死亡%。100%意为所有幼虫被杀死；0%意为没有幼虫被杀死。

在此试验中，7天后，例如用实施例 I-c-3、I-a-14、I-c-15、I-a-20、I-c-13 和 I-b-24 的化合物，用 0.1% 的活性化合物的典型浓度，死亡率都为 100%。

20 实施例 E

红叶螨试验 (有机磷抗性/浸渍处理)

溶剂： 3 重量份的 二甲基甲酰胺

乳化剂： 1 重量份的 烷基芳基聚乙二醇醚

25 为了生产活性化合物的适合制剂，将 1 重量份的活性化合物与预定量的溶剂和预定量的乳化剂混合，并用含有乳化剂的水稀释浓缩物至所需浓度。

将用各种发育期的温室红叶螨 (*Tetranychus urticae*) 严重侵染的菜豆 (*Phaseolus vulgaris*)，浸沾于所需浓度的活性化合物的制剂中。

30 在一段确定的时间后，确定有效%。100%意为所有红叶螨被杀死；0%意为没有红叶螨被杀死。

在此试验中，14 天后，例如用实施例 I-b-2、I-b-3、I-b-4、

I-c-3、 I-a-4、 I-c-1、 I-b-7、 I-c-4、 I-a-7、 I-a-9 和 I-b-8 的化合物, 在 0.1%的活性化合物的典型浓度, 死亡率都为 100%, 用实施例 I-b-15、 I-b-16、 I-b-17、 I-b-22 和 I-c-13 的化合物, 在 0.02%的活性化合物浓度, 也能得到这种效果。

5 实施例 F

临界浓度试验/根系作用

供试昆虫: 豆蚜

溶剂: 4 重量份的 丙酮

乳化剂: 1 重量份的 烷基芳基聚乙二醇醚

10 为了生产活性化合物的适合制剂, 将 1 重量份的活性化合物与预定量的溶剂和预定量的乳化剂混合, 并用水稀释浓缩物至所需浓度。

将活性化合物的制剂与土壤充分混合。实际上制剂中活性化合物的浓度在此并不重要, 重要的是每单位体积的土壤中活性化合物的重量, 该重量以 ppm 给出(= mg/l)。将处理过的土壤移至盆中, 15 并种植已发芽的蚕豆。以这种方式, 活性化合物被植物根从土壤中吸收, 并传送到叶中。

为了确定根系作用, 7 天后用上述供试动物群居于豆叶。再过 6 天后, 通过计数或估计死虫数进行评价。活性化合物的根系作用从 20 死亡率值中推算。如果所有的供试动物都被杀死, 为 100%, 且如果存活的供试昆虫与未处理对照一样多, 为 0%。

在此试验中, 例如用实施例 I-a-1、 I-b-4、 I-a-4、 I-b-5、 I-a-16、 I-b-1、 I-b-3、 I-c-1、 I-c-2、 I-b-17、 I-b-10、 I-a-16 和 I-b-25 的化合物, 用 20ppm 的活性化合物的试验浓度, 25 有效率都为 100%。

实施例 G

临界浓度试验/根系作用

供试昆虫: 桃蚜

溶剂: 4 重量份的 丙酮

30 乳化剂: 1 重量份的 烷基芳基聚乙二醇醚

为了生产活性化合物的适合制剂, 将 1 重量份的活性化合物与预定量的溶剂和预定量的乳化剂混合, 并用水稀释浓缩物至所需浓

度。

将活性化合物的制剂与土壤充分混合。实际上制剂中活性化合物的浓度在此并不重要，重要的是每单位体积的土根中活性化合物的重量，该重量以 ppm 给出(= mg/l)。将处理过的土壤移至盆中，
5 并种植子叶期的胡椒。以这种方式，活性化合物被植物根从土壤中吸收，并传送到叶中。

为了确定根系作用，7天后用上述供试动物群居于豆叶。再过6天后，通过计数或估计死虫数进行评价。活性化合物的根系作用从死亡率值中推算。如果所有的供试动物都被杀死，为100%，且如果
10 存活的供试昆虫与未处理对照一样多，为0%。

在此试验中，例如用实施例 I-b-10、I-a-16 和 I-b-25 的化合物，用 20ppm 的活性化合物的试验浓度，有效率都为 100%。