



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109890818 B

(45) 授权公告日 2022. 11. 25

(21) 申请号 201780066977.5

(22) 申请日 2017.09.28

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 109890818 A

(43) 申请公布日 2019.06.14

(30) 优先权数据  
201611036908 2016.10.27 IN

(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2019.04.28

(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/EP2017/074590 2017.09.28

(87) PCT国际申请的公布数据  
W02018/077565 EN 2018.05.03

(73) 专利权人 先正达参股股份有限公司  
地址 瑞士巴塞尔

(72) 发明人 P·J·M·容 V·斯科瓦尔  
I·森 G·拉瓦尔 M·米尔巴赫  
A·埃德蒙兹 S·伦德勒  
D·埃默里

(74) 专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所  
有限公司 11038  
专利代理师 张敏

(51) Int.Cl.  
C07D 471/04 (2006.01)  
A01N 43/90 (2006.01)

审查员 吴姗姗

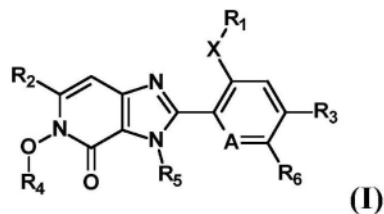
权利要求书2页 说明书115页

### (54) 发明名称

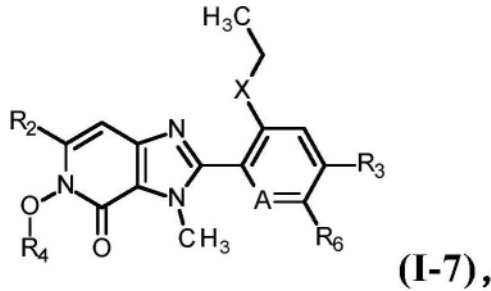
具有硫和羟胺取代基的杀有害生物活性杂环衍生物

### (57) 摘要

具有式(I)的化合物,其中取代基是如在权利要求1中所定义的,以及那些化合物的农用化学上可接受的盐、立体异构体、对映异构体、互变异构体和N-氧化物可以用作杀昆虫剂并且可按照本身已知的方式制备。



1. 式 (I-7) 的化合物:



其中

A是N或CH;

X是S或SO<sub>2</sub>;

R<sub>2</sub>是C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>卤代烷基;

R<sub>4</sub>是C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷基;

R<sub>3</sub>和R<sub>6</sub>独立地是氢、卤素、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>卤代烷基或R<sub>7</sub>R<sub>8</sub>N<sup>-</sup>;或者

R<sub>3</sub>和R<sub>6</sub>独立地是可以被氰基单取代的环丙基;或者

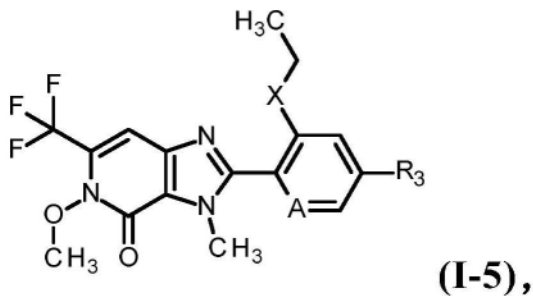
R<sub>3</sub>和R<sub>6</sub>独立地是可以被氰基单取代的C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基;或者

R<sub>3</sub>和R<sub>6</sub>独立地是经由任何氮原子连接至含有取代基A的环的未取代的三唑基;并且

R<sub>7</sub>和R<sub>8</sub>是氢;

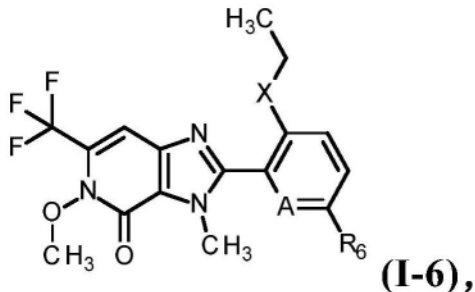
或该具有式 (I-7) 的化合物的农用化学上可接受的盐。

2. 根据权利要求1所述的具有式 (I-7) 的化合物,其由具有式 (I-5) 的化合物表示:



其中取代基X、R<sub>3</sub>和A是如权利要求1中在式 (I-7) 下所定义的。

3. 根据权利要求1所述的具有式 (I-7) 的化合物,其由具有式 (I-6) 的化合物表示:



其中取代基X、R<sub>6</sub>和A是如权利要求1中在式 (I-7) 下所定义的。

4. 一种杀有害生物组合物,该杀有害生物组合物包含:作为活性成分的至少一种根据权利要求1所述的具有式 (I-7) 的化合物或适当时其互变异构体,在每种情况下呈游离形式或农用化学上可用的盐形式;以及至少一种助剂。

5. 一种用于控制有害生物的方法,该方法包括将根据权利要求4所述的组合物施用于这些有害生物或其环境,除了通过手术或疗法用于治疗人或动物体的方法以及在人或动物体上实施的诊断方法之外。

6. 一种用于保护植物繁殖材料免受有害生物攻击的方法,该方法包括用根据权利要求4所述的组合物处理该繁殖材料或该繁殖材料所种植的场所。

## 具有硫和羟胺取代基的杀有害生物活性杂环衍生物

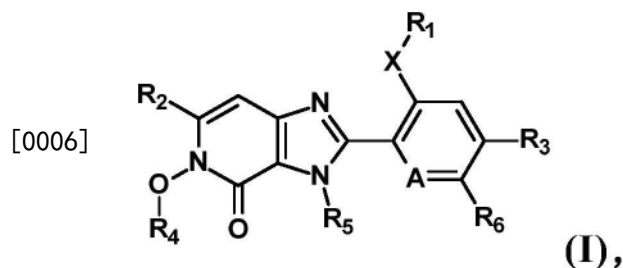
[0001] 本发明涉及包含硫取代基的杀有害生物活性(特别是杀昆虫活性)杂环衍生物,涉及包含那些化合物的组合物,并且涉及它们用于控制动物有害生物(包括节肢动物并且特别是昆虫或蜱螨目的代表)的用途。

[0002] 具有杀有害生物作用的杂环化合物是已知的并描述于例如

[0003] WO 2012/086848、WO 2013/018928和WO 2016/023954中。

[0004] 现在已经发现具有含硫的苯基和吡啶基取代基的新颖的杀有害生物活性杂环衍生物。

[0005] 本发明因此涉及具有式I的化合物,



[0007] 其中

[0008] A是CH或N;

[0009] X是S、SO、SO<sub>2</sub>或SO(NH);

[0010] R<sub>1</sub>是C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>卤代烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基-C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>环烷基、C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>卤代环烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基-C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>卤代环烷基、C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>烯基、C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>卤代烯基、C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>炔基或C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>卤代炔基;或者

[0011] R<sub>1</sub>是C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>环烷基,其可以被选自下组的取代基单取代或多取代,该组由以下各项组成:卤素、氰基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>卤代烷基和C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基;

[0012] R<sub>2</sub>是氰基、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>卤代烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>卤代烷氧基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>卤代烷基硫烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>卤代烷基亚磺酰基或C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>卤代烷基磺酰基;或者

[0013] R<sub>2</sub>是C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>环烷基,其可以被选自下组的取代基单取代或多取代,该组由以下各项组成:卤素、氰基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>卤代烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷氧基和C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基;

[0014] R<sub>4</sub>是氢、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>卤代烷基、C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>烯基、C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>卤代烯基、C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>炔基或C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>卤代炔基;或者

[0015] R<sub>4</sub>是C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>环烷基,其可以被选自下组的取代基单取代或多取代,该组由以下各项组成:卤素、氰基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>卤代烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷氧基和C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基;或者

[0016] R<sub>4</sub>是被选自下组的取代基单取代或多取代的C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基,该组由以下各项组成:卤素、氰基、C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>环烷基、苯基、吡啶基、嘧啶基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基硫烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>卤代烷基硫烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基亚磺酰基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>卤代烷基亚磺酰基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基磺酰基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>卤代烷基磺酰基和C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷氧基;

[0017] R<sub>3</sub>和R<sub>6</sub>独立地是氢、卤素、氰基、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>卤代烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷氧基、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>卤代烷氧基、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷基硫烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>卤代烷基硫烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷基亚磺酰基、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>卤代烷基亚磺酰基、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷基磺酰基、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>卤代烷基磺酰基、R<sub>7</sub>R<sub>8</sub>N<sup>-</sup>、羟基、C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>烯基、C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>卤代烯基、C<sub>2</sub>-

C<sub>6</sub>炔基、C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>卤代炔基、-SF<sub>5</sub>或-N=S(O)<sub>p</sub>R<sub>9</sub>R<sub>10</sub>;或者

[0018] R<sub>3</sub>和R<sub>6</sub>独立地是C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>环烷基,其可以被选自下组的取代基单取代或多取代,该组由以下各项组成:卤素、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>卤代烷基、氰基和C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷氧基;或者

[0019] R<sub>3</sub>和R<sub>6</sub>独立地是C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基-C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>环烷基,其可以被选自下组的取代基单取代或多取代,该组由以下各项组成:卤素、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>卤代烷基和氰基;或者

[0020] R<sub>3</sub>和R<sub>6</sub>独立地是被选自下组的取代基单取代或多取代的C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基,该组由以下各项组成:卤素、氰基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷氧基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>卤代烷氧基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基硫烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>卤代烷基硫烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基亚磺酰基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>卤代烷基亚磺酰基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基磺酰基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>卤代烷基磺酰基、R<sub>7</sub>R<sub>8</sub>N-和羟基;或者

[0021] R<sub>3</sub>和R<sub>6</sub>独立地是经由碳原子连接至含有取代基A的环的五元至六元芳环体系,所述环体系可以被选自下组的取代基单取代或多取代,该组由以下各项组成:卤素、氰基、硝基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基、C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>烯基、C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>卤代烯基、C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>炔基、C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>卤代炔基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷氧基-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基、C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>环烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基-C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>环烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>卤代烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>卤代烷氧基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷氧基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基硫烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基亚磺酰基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基磺酰基、-C(O)C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>卤代烷基硫烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>卤代烷基亚磺酰基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>卤代烷基磺酰基、R<sub>7</sub>R<sub>8</sub>N-、羟基和-C(O)C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>卤代烷基;并且所述环体系可以包含选自下组的1个、2个或3个杂原子,该组由以下各项组成:氮、氧和硫,其中所述环体系可以不包含多于一个氧原子并且不包含多于一个硫原子;或者

[0022] R<sub>3</sub>和R<sub>6</sub>独立地是经由氮原子连接至含有取代基A的环的五元芳环体系,所述环体系可以被选自下组的取代基单取代或多取代,该组由以下各项组成:卤素、氰基、硝基、C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>烯基、C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>卤代烯基、C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>炔基、C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>卤代炔基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷氧基-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基、C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>环烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基-C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>环烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>卤代烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>卤代烷氧基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷氧基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基硫烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基亚磺酰基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基磺酰基、-C(O)C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>卤代烷基硫烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>卤代烷基亚磺酰基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>卤代烷基磺酰基、R<sub>7</sub>R<sub>8</sub>N-、羟基和-C(O)C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>卤代烷基;并且所述环体系包含选自下组的1个、2个或3个杂原子,该组由以下各项组成:氮、氧和硫,其中所述环体系可以不包含多于一个氧原子并且不包含多于一个硫原子;

[0023] R<sub>5</sub>是C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷基;或者

[0024] R<sub>5</sub>是被选自下组的取代基单取代或多取代的C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基,该组由以下各项组成:卤素、氰基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基硫烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>卤代烷基硫烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基亚磺酰基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>卤代烷基亚磺酰基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基磺酰基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>卤代烷基磺酰基和C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷氧基;

[0025] R<sub>7</sub>和R<sub>8</sub>独立地是氢、氰基、C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>烯基、C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>卤代烯基、C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>炔基、C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>卤代炔基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷氧基-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>卤代烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>卤代烷氧基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷氧基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基硫烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基亚磺酰基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基磺酰基、-C(O)C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>卤代烷基硫烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>卤代烷基亚磺酰基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>卤代烷基磺酰基、-C(O)C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>卤代烷基;或者

[0026] R<sub>7</sub>和R<sub>8</sub>独立地是-C(O)C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>环烷基,其中该C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>环烷基可以被选自下组的取代基单取代至多取代,该组由以下各项组成:卤素、氰基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>卤代烷基和C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基;或者

[0027] R<sub>7</sub>和R<sub>8</sub>独立地是C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>环烷基,其可以被选自下组的取代基单取代至多取代,该组由以下各项组成:卤素、氰基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>卤代烷基和C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基;

[0028] R<sub>9</sub>和R<sub>10</sub>独立地是C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基或C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>卤代烷基;或者

[0029] R<sub>9</sub>和R<sub>10</sub>独立地是C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>环烷基,其可以被选自下组的取代基单取代或多取代,该组

由以下各项组成:卤素、氰基、 $C_1$ - $C_4$ 卤代烷基和  $C_1$ - $C_4$ 烷基;并且

[0030] p是0或1;

[0031] 以及该具有式I的化合物的农用化学上可接受的盐、立体异构体、对映异构体、互变异构体和N-氧化物。

[0032] 具有至少一个碱性中心的具有式I的化合物可以例如与以下酸形成例如酸加成盐,这些酸为:强无机酸(例如矿物酸,例如高氯酸、硫酸、硝酸、磷酸或氢卤酸),强有机羧酸(例如未经取代的或像被卤素取代的 $C_1$ - $C_4$ 烷羧酸,例如乙酸(像饱和或不饱和的二羧酸),例如草酸、丙二酸、琥珀酸、马来酸、富马酸或邻苯二甲酸(像羟基羧酸),例如抗坏血酸、乳酸、苹果酸、酒石酸或柠檬酸,或像苯甲酸),或有机磺酸(例如未经取代的或像被卤素取代的 $C_1$ - $C_4$ 烷-或芳基磺酸,例如甲烷-或对甲苯磺酸)。具有至少一个酸性基团的具有式 I的化合物可以例如与碱形成盐,例如矿物盐,例如碱金属或碱土金属盐,例如钠盐、钾盐或镁盐;或与氨或有机胺形成盐,例如吗啉、哌啶、吡咯烷、单、二或三低碳数烷基胺,例如乙胺、二乙胺、三乙胺或二甲基丙基胺,或单、二或三羟基低碳数烷基胺,例如单乙醇胺、二乙醇胺或三乙醇胺。

[0033] 在取代基定义中出现的烷基可以是直链的或支链的,并且是例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、戊基、己基、壬基、癸基以及它们的支链异构体。烷基硫烷基、烷基亚磺酰基、烷基磺酰基、烷氧基、烯基和炔基基团衍生自所提及的烷基基团。烯基和炔基可以是单不饱和的或多不饱和的。

[0034] 卤素通常是氟、氯、溴或碘。相应地,这也适用于与其他含义结合的卤素,例如卤代烷基或卤代苯基。

[0035] 卤代烷基优选地具有从1至6个碳原子的链长。卤代烷基是例如氟甲基、二氟甲基、三氟甲基、氯甲基、二氯甲基、三氯甲基、2,2,2-三氟乙基、2-氟乙基、2-氯乙基、五氟乙基、1,1-二氟-2,2,2-三氯乙基、2,2,3,3-四氟乙基以及2,2,2-三氯乙基。

[0036] 烷氧基优选地具有从1至6个碳原子的优选的链长。烷氧基是例如甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、异丁氧基、仲丁氧基和叔丁氧基并且还是同分异构的戊氧基以及己氧基基团。

[0037] 卤代烷氧基基团优选具有从1至6个碳原子的链长。卤代烷氧基是例如二氟甲氧基、三氟甲氧基或2,2,2-三氟乙氧基。

[0038] 烷氧基烷基优选地具有1至6个碳原子的链长(包含一个或多个氧原子)。烷氧基烷基是例如甲氧基甲基、甲氧基乙基、乙氧基甲基、乙氧基乙基、正丙氧基甲基、正丙氧基乙基、异丙氧基甲基、异丙氧基乙基或二烷氧基烷基衍生物例如像 $-CH_2OCH_2CH_2OCH_3$ 。

[0039] 烷氧基羰基是例如甲氧基羰基(其为 $C_1$ 烷氧基羰基)、乙氧基羰基、丙氧基羰基、异丙氧基羰基、正丁氧基羰基、叔丁氧基羰基、正戊氧基羰基或己氧基羰基。

[0040] 环烷基优选地具有从3至6个环碳原子,例如环丙基、环丁基、环戊基和环己基。

[0041] 在本发明的上下文中,取代基定义中的“单取代至多取代的”典型地是指,取决于取代基的化学结构,单取代的到七次取代的,优选是单取代的到五次取代的,更优选是单、二或三取代的。

[0042] 如本文使用的,术语“ $C_2$ - $C_6$ 炔基”是指仅由碳原子和氢原子组成的直链或支链的炔链基团,该炔链基团包含至少一个三键,具有从二至六个碳原子,并且通过单键附接至分子

的剩余部分。术语“C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>炔基”和“C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>炔基”应相应地解释。C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>炔基的实例包括但不限于乙炔基、丙-1-炔基、丁-1-炔基、和丁-2-炔基。

[0043] 如本文使用的,术语“C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>烯基”是指仅由碳原子和氢原子组成的直链或支链的烃链基团,该烃链基团包含至少一个双键,具有从二至六个碳原子,并且通过单键附接至分子的剩余部分。术语“C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>烯基”和“C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>烯基”应相应地定义。C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>烯基的实例包括但不限于丙-1-烯基、丁-1-烯基、和丁-2-烯基。

[0044] 烷基硫烷基是例如甲基硫烷基、乙基硫烷基、丙基硫烷基、异丙基硫烷基、丁基硫烷基、戊基硫烷基、以及己基硫烷基。

[0045] 烷基亚磺酰基是例如甲基亚磺酰基、乙基亚磺酰基、丙基亚磺酰基、异丙基亚磺酰基、丁基亚磺酰基、戊基亚磺酰基、或己基亚磺酰基。

[0046] 烷基磺酰基是例如甲基磺酰基、乙基磺酰基、丙基磺酰基、异丙基磺酰基、丁基磺酰基、戊基磺酰基、或己基磺酰基。

[0047] 卤代烷基硫烷基是例如二氟甲基硫烷基、三氟甲基硫烷基、2,2,2-三氟乙基硫烷基、或五氟乙基硫烷基。

[0048] 卤代烷基亚磺酰基是例如二氟甲基亚磺酰基、三氟甲基亚磺酰基、2,2,2-三氟乙基亚磺酰基、或五氟乙基亚磺酰基。

[0049] 卤代烷基磺酰基是例如二氟甲基磺酰基、三氟甲基磺酰基、2,2,2-三氟乙基磺酰基、或五氟乙基磺酰基。

[0050] 在本发明的上下文中,“经由氮原子连接至含有取代基A的环的五元芳环体系”的实例是但不限于吡啶基、咪唑基、吡咯基、三唑基和四唑基。如果所述五元芳环体系含有多于一个氮原子,则它可以经由任何氮原子连接至含有取代基A的环。

[0051] 在本发明的上下文中,“经由碳原子连接至含有取代基A的环的五元至六元芳环体系”的实例是但不限于苯基、吡啶基、嘧啶基、吡咯基、吡唑基、异噁唑基、呋喃基(furanyl)、噁吩基、咪唑基、噁唑基、噻唑基、异噻唑基、三唑基、噁二唑基、噻二唑基、四唑基、呋喃基(furyl)、吡嗪基、哒嗪基和三嗪基。所述五元至六元芳环体系可以经由任何碳原子连接至含有取代基A的环。

[0052] 根据本发明的具有式I的化合物还包括在盐形成期间可能形成的水合物。

[0053] 自由基表示甲基。

[0054] 优选的是具有式I的化合物,

[0055] 其中

[0056] A是CH或N;

[0057] X是S、SO或SO<sub>2</sub>;

[0058] R<sub>1</sub>是C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷基;

[0059] R<sub>2</sub>是C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>卤代烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>卤代烷氧基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>卤代烷基硫烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>卤代烷基亚磺酰基或C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>卤代烷基磺酰基;

[0060] R<sub>4</sub>是氢、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>卤代烷基、C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>烯基、C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>卤代烯基、C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>炔基或C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>卤代炔基;或者

[0061] R<sub>4</sub>是C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>环烷基,其可以被选自下组的取代基单取代或多取代,该组由以下各项组成:卤素、氰基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>卤代烷基和C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基;或者

[0062]  $R_4$ 是被选自下组的取代基单取代或多取代的 $C_1$ - $C_4$ 烷基,该组由以下各项组成:氰基、 $C_3$ - $C_6$ 环烷基、苯基、吡啶、嘧啶、 $C_1$ - $C_4$ 烷基硫烷基、 $C_1$ - $C_4$ 卤代烷基硫烷基、 $C_1$ - $C_4$ 烷基亚磺酰基、 $C_1$ - $C_4$ 卤代烷基亚磺酰基、 $C_1$ - $C_4$ 烷基磺酰基、 $C_1$ - $C_4$ 卤代烷基磺酰基和 $C_1$ - $C_4$ 烷氧基;

[0063]  $R_3$ 和 $R_6$ 独立地是氢、卤素、氰基、 $C_1$ - $C_6$ 烷基、 $C_1$ - $C_6$ 卤代烷基、 $C_1$ - $C_6$ 烷氧基、 $C_1$ - $C_6$ 卤代烷氧基、 $C_1$ - $C_6$ 烷基硫烷基、 $C_1$ - $C_6$ 卤代烷基硫烷基、 $C_1$ - $C_6$ 烷基亚磺酰基、 $C_1$ - $C_6$ 卤代烷基亚磺酰基、 $C_1$ - $C_6$ 烷基磺酰基、 $C_1$ - $C_6$ 卤代烷基磺酰基、 $R_7R_8N^-$ 、羟基、 $C_2$ - $C_6$ 烯基、 $C_2$ - $C_6$ 卤代烯基、 $C_2$ - $C_6$ 炔基、 $C_2$ - $C_6$ 卤代炔基、 $-SF_5$ 或 $-N=S(O)PR_9R_{10}$ ;或者

[0064]  $R_3$ 和 $R_6$ 独立地是 $C_3$ - $C_6$ 环烷基,其可以被选自下组的取代基单取代或多取代,该组由以下各项组成:卤素、 $C_1$ - $C_4$ 烷基、 $C_1$ - $C_4$ 卤代烷基和氰基;或者

[0065]  $R_3$ 和 $R_6$ 独立地是 $C_1$ - $C_4$ 烷基- $C_3$ - $C_6$ 环烷基,其可以被选自下组的取代基单取代或多取代,该组由以下各项组成:卤素、 $C_1$ - $C_4$ 烷基、 $C_1$ - $C_4$ 卤代烷基和氰基;或者

[0066]  $R_3$ 和 $R_6$ 是被选自下组的取代基单取代或多取代的 $C_1$ - $C_4$ 烷基,该组由以下各项组成:氰基、 $C_1$ - $C_4$ 烷氧基、 $C_1$ - $C_4$ 卤代烷氧基、 $C_1$ - $C_4$ 烷基硫烷基、 $C_1$ - $C_4$ 卤代烷基硫烷基、 $C_1$ - $C_4$ 烷基亚磺酰基、 $C_1$ - $C_4$ 卤代烷基亚磺酰基、 $C_1$ - $C_4$ 烷基磺酰基、 $C_1$ - $C_4$ 卤代烷基磺酰基、 $R_7R_8N^-$ 和羟基;或者

[0067]  $R_3$ 和 $R_6$ 独立地是都经由碳原子连接至含有取代基A的环的苯基、吡啶基或嘧啶基,所述苯基、吡啶基或嘧啶基可以被选自下组的取代基单取代或多取代,该组由以下各项组成:卤素、氰基、硝基、 $C_2$ - $C_6$ 烯基、 $C_2$ - $C_6$ 卤代烯基、 $C_2$ - $C_6$ 炔基、 $C_2$ - $C_6$ 卤代炔基、 $C_1$ - $C_4$ 烷氧基- $C_1$ - $C_4$ 烷基、 $C_1$ - $C_4$ 烷基、 $C_3$ - $C_6$ 环烷基、 $C_1$ - $C_4$ 烷基- $C_3$ - $C_6$ 环烷基、 $C_1$ - $C_4$ 卤代烷基、 $C_1$ - $C_4$ 卤代烷氧基、 $C_1$ - $C_4$ 烷氧基、 $C_1$ - $C_4$ 烷基硫烷基、 $C_1$ - $C_4$ 烷基亚磺酰基、 $C_1$ - $C_4$ 烷基磺酰基、 $-C(O)C_1$ - $C_4$ 烷基、 $C_1$ - $C_4$ 卤代烷基硫烷基、 $C_1$ - $C_4$ 卤代烷基亚磺酰基、 $C_1$ - $C_4$ 卤代烷基磺酰基、 $R_7R_8N^-$ 、羟基和 $-C(O)C_1$ - $C_4$ 卤代烷基;或者

[0068]  $R_3$ 和 $R_6$ 独立地是都经由氮原子连接至含有取代基A的环的三唑基或吡唑基,所述三唑基或吡唑基可以被选自下组的取代基单取代或多取代,该组由以下各项组成:卤素、氰基、硝基、 $C_2$ - $C_6$ 烯基、 $C_2$ - $C_6$ 卤代烯基、 $C_2$ - $C_6$ 炔基、 $C_2$ - $C_6$ 卤代炔基、 $C_1$ - $C_4$ 烷氧基- $C_1$ - $C_4$ 烷基、 $C_1$ - $C_4$ 烷基、 $C_3$ - $C_6$ 环烷基、 $C_1$ - $C_4$ 烷基- $C_3$ - $C_6$ 环烷基、 $C_1$ - $C_4$ 卤代烷基、 $C_1$ - $C_4$ 卤代烷氧基、 $C_1$ - $C_4$ 烷氧基、 $C_1$ - $C_4$ 烷基硫烷基、 $C_1$ - $C_4$ 烷基亚磺酰基、 $C_1$ - $C_4$ 烷基磺酰基、 $-C(O)C_1$ - $C_4$ 烷基、 $C_1$ - $C_4$ 卤代烷基硫烷基、 $C_1$ - $C_4$ 卤代烷基亚磺酰基、 $C_1$ - $C_4$ 卤代烷基磺酰基、 $R_7R_8N^-$ 、羟基和 $-C(O)C_1$ - $C_4$ 卤代烷基;

[0069]  $R_5$ 是 $C_1$ - $C_6$ 烷基;

[0070]  $R_7$ 和 $R_8$ 独立地是氢、氰基、 $C_2$ - $C_4$ 烯基、 $C_2$ - $C_4$ 卤代烯基、 $C_2$ - $C_4$ 炔基、 $C_2$ - $C_4$ 卤代炔基、 $C_1$ - $C_4$ 烷氧基- $C_1$ - $C_4$ 烷基、 $C_3$ - $C_6$ 环烷基、 $C_1$ - $C_4$ 烷基、 $C_1$ - $C_4$ 卤代烷基、 $C_1$ - $C_4$ 卤代烷氧基、 $C_1$ - $C_4$ 烷氧基、 $C_1$ - $C_4$ 烷基硫烷基、 $C_1$ - $C_4$ 烷基亚磺酰基、 $C_1$ - $C_4$ 烷基磺酰基、 $-C(O)C_1$ - $C_4$ 烷基、 $C_1$ - $C_4$ 卤代烷基硫烷基、 $C_1$ - $C_4$ 卤代烷基亚磺酰基、 $C_1$ - $C_4$ 卤代烷基磺酰基或 $-C(O)C_1$ - $C_4$ 卤代烷基;或者

[0071]  $R_7$ 和 $R_8$ 独立地是 $-C(O)C_3$ - $C_6$ 环烷基,其中该 $C_3$ - $C_6$ 环烷基可以被选自下组的取代基单取代至多取代,该组由以下各项组成:卤素、氰基、 $C_1$ - $C_4$ 卤代烷基和 $C_1$ - $C_4$ 烷基;

[0072]  $R_9$ 和 $R_{10}$ 独立地是 $C_1$ - $C_4$ 烷基或 $C_1$ - $C_4$ 卤代烷基;或者

[0073]  $R_9$ 和 $R_{10}$ 独立地是 $C_3$ - $C_6$ 环烷基,其可以被选自下组的取代基单取代或多取代,该组由以下各项组成:卤素、氰基、 $C_1$ - $C_4$ 卤代烷基和 $C_1$ - $C_4$ 烷基;并且



[0074] p是0或1。

[0075] 进一步优选的是具有式I的化合物，

[0076] 其中

[0077] A是CH或N；

[0078] X是S、SO或SO<sub>2</sub>；

[0079] R<sub>1</sub>是C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷基；

[0080] R<sub>2</sub>是C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>卤代烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>卤代烷基硫烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>卤代烷基亚磺酰基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>卤代烷基磺酰基；

[0081] R<sub>4</sub>是氢、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>卤代烷基、C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>烯基、C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>卤代烯基、C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>炔基或C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>卤代炔基；或者

[0082] R<sub>4</sub>是C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>环烷基，其可以被选自下组的取代基单取代或多取代，该组由以下各项组成：卤素、氰基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>卤代烷基和C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基；或者

[0083] R<sub>4</sub>是被选自下组的取代基单取代或多取代的C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基，该组由以下各项组成：氰基、C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>环烷基、苯基、吡啶基、嘧啶基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基硫烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>卤代烷基硫烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基亚磺酰基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>卤代烷基亚磺酰基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基磺酰基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>卤代烷基磺酰基和C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷氧基；

[0084] R<sub>3</sub>和R<sub>6</sub>独立地是氢、卤素、氰基、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>卤代烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷氧基、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>卤代烷氧基、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷基硫烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>卤代烷基硫烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷基亚磺酰基、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>卤代烷基亚磺酰基、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷基磺酰基、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>卤代烷基磺酰基、R<sub>7</sub>R<sub>8</sub>N-或-N=S(O)<sub>p</sub>R<sub>9</sub>R<sub>10</sub>；或者

[0085] R<sub>3</sub>和R<sub>6</sub>独立地是C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>环烷基，其可以被选自下组的取代基单取代或多取代，该组由以下各项组成：卤素、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>卤代烷基和氰基；或者

[0086] R<sub>3</sub>和R<sub>6</sub>是被选自下组的取代基单取代或多取代的C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基，该组由以下各项组成：氰基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷氧基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>卤代烷氧基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基硫烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>卤代烷基硫烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基亚磺酰基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>卤代烷基亚磺酰基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基磺酰基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>卤代烷基磺酰基、R<sub>7</sub>R<sub>8</sub>N-和羟基；或者

[0087] R<sub>3</sub>和R<sub>6</sub>独立地是都经由碳原子连接至含有取代基A的环的苯基、吡啶基或嘧啶基，所述苯基、吡啶基或嘧啶基可以被选自下组的取代基单取代或多取代，该组由以下各项组成：卤素、氰基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷氧基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基、C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>环烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基-C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>环烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>卤代烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>卤代烷氧基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷氧基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基硫烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基亚磺酰基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基磺酰基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>卤代烷基硫烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>卤代烷基亚磺酰基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>卤代烷基磺酰基、R<sub>7</sub>R<sub>8</sub>N-和羟基；或者

[0088] R<sub>3</sub>和R<sub>6</sub>独立地是都经由氮原子连接至含有取代基A的环的三唑基或吡唑基，所述三唑基或吡唑基可以被选自下组的取代基单取代或多取代，该组由以下各项组成：卤素、氰基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷氧基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基、C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>环烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基-C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>环烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>卤代烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>卤代烷氧基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷氧基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基硫烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基亚磺酰基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基磺酰基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>卤代烷基硫烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>卤代烷基亚磺酰基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>卤代烷基磺酰基、R<sub>7</sub>R<sub>8</sub>N-和羟基；

[0089] R<sub>5</sub>是C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷基；

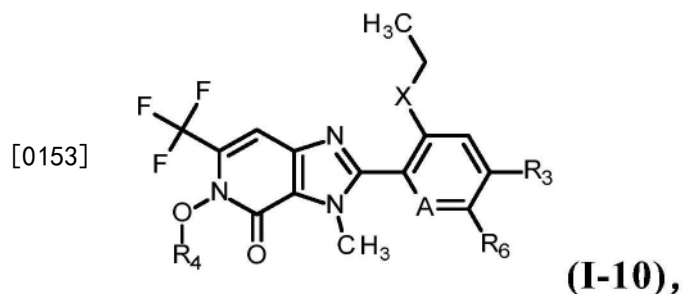
[0090] R<sub>7</sub>和R<sub>8</sub>独立地是氢、氰基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基、环丙基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>卤代烷基或C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷氧基；或者

[0091] R<sub>7</sub>和R<sub>8</sub>独立地是-C(O)环丙基，其可以被选自下组的取代基单取代或多取代，该组由以下各项组成：卤素、氰基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>卤代烷基和C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基；

- [0092]  $R_9$ 和 $R_{10}$ 独立地是 $C_1$ - $C_4$ 烷基或 $C_1$ - $C_4$ 卤代烷基;或者
- [0093]  $R_9$ 和 $R_{10}$ 独立地是环丙基,其可以被选自下组的取代基单取代或多取代,该组由以下各项组成:卤素、氰基、 $C_1$ - $C_4$ 卤代烷基和 $C_1$ - $C_4$ 烷基;并且
- [0094]  $p$ 是0或1。
- [0095] 进一步优选的是具有式I的化合物,
- [0096] 其中
- [0097]  $A$ 是CH或N;
- [0098]  $X$ 是S、SO或 $SO_2$ ;
- [0099]  $R_1$ 是 $C_1$ - $C_4$ 烷基;
- [0100]  $R_2$ 是 $C_1$ - $C_4$ 卤代烷基、 $C_1$ - $C_4$ 卤代烷基硫烷基、 $C_1$ - $C_4$ 卤代烷基亚磺酰基或 $C_1$ - $C_4$ 卤代烷基磺酰基;
- [0101]  $R_4$ 是氢、 $C_1$ - $C_6$ 烷基或 $C_1$ - $C_6$ 卤代烷基;或者
- [0102]  $R_4$ 是环丙基,其可以被选自下组的取代基单取代或多取代,该组由以下各项组成:卤素、氰基、 $C_1$ - $C_4$ 卤代烷基和 $C_1$ - $C_4$ 烷基;或者
- [0103]  $R_4$ 是被选自下组的取代基单取代或多取代的 $C_1$ - $C_4$ 烷基,该组由以下各项组成:氰基、环丙基、苯基、吡啶基、嘧啶基、 $C_1$ - $C_4$ 烷基硫烷基、 $C_1$ - $C_4$ 卤代烷基硫烷基、 $C_1$ - $C_4$ 烷基亚磺酰基、 $C_1$ - $C_4$ 卤代烷基亚磺酰基、 $C_1$ - $C_4$ 烷基磺酰基、 $C_1$ - $C_4$ 卤代烷基磺酰基和 $C_1$ - $C_4$ 烷氧基;
- [0104]  $R_3$ 和 $R_6$ 独立地是氢、卤素、氰基、 $C_1$ - $C_6$ 烷基、 $C_1$ - $C_6$ 卤代烷基、 $C_1$ - $C_6$ 烷氧基、 $C_1$ - $C_6$ 卤代烷氧基或 $R_7R_8N^-$ ;或者
- [0105]  $R_3$ 和 $R_6$ 独立地是可以被氰基单取代的环丙基;或者
- [0106]  $R_3$ 和 $R_6$ 独立地是可以被氰基单取代的 $C_1$ - $C_4$ 烷基;或者
- [0107]  $R_3$ 和 $R_6$ 独立地是都经由碳原子连接至含有取代基A的环的苯基、吡啶基或嘧啶基,所述苯基、吡啶基或嘧啶基可以被选自下组的取代基单取代或多取代,该组由以下各项组成:卤素、氰基、 $C_1$ - $C_4$ 烷氧基、 $C_1$ - $C_4$ 烷基、 $C_1$ - $C_4$ 烷基、 $C_3$ - $C_6$ 环烷基、 $C_1$ - $C_4$ 烷基- $C_3$ - $C_6$ 环烷基、 $C_1$ - $C_4$ 卤代烷基、 $C_1$ - $C_4$ 卤代烷氧基、 $C_1$ - $C_4$ 烷氧基、 $C_1$ - $C_4$ 烷基硫烷基、 $C_1$ - $C_4$ 烷基亚磺酰基、 $C_1$ - $C_4$ 烷基磺酰基、 $C_1$ - $C_4$ 卤代烷基硫烷基、 $C_1$ - $C_4$ 卤代烷基亚磺酰基、 $C_1$ - $C_4$ 卤代烷基磺酰基、 $R_7R_8N^-$ 和羟基;或者
- [0108]  $R_3$ 和 $R_6$ 独立地是都经由氮原子连接至含有取代基A的环的三唑基或吡唑基,所述三唑基或吡唑基可以被选自下组的取代基单取代或多取代,该组由以下各项组成:卤素、氰基、 $C_1$ - $C_4$ 烷氧基- $C_1$ - $C_4$ 烷基、 $C_1$ - $C_4$ 烷基、 $C_3$ - $C_6$ 环烷基、 $C_1$ - $C_4$ 烷基- $C_3$ - $C_6$ 环烷基、 $C_1$ - $C_4$ 卤代烷基、 $C_1$ - $C_4$ 卤代烷氧基、 $C_1$ - $C_4$ 烷氧基、 $C_1$ - $C_4$ 烷基硫烷基、 $C_1$ - $C_4$ 烷基亚磺酰基、 $C_1$ - $C_4$ 烷基磺酰基、 $C_1$ - $C_4$ 卤代烷基硫烷基、 $C_1$ - $C_4$ 卤代烷基亚磺酰基、 $C_1$ - $C_4$ 卤代烷基磺酰基、 $R_7R_8N^-$ 和羟基;
- [0109]  $R_5$ 是 $C_1$ - $C_6$ 烷基;并且
- [0110]  $R_7$ 和 $R_8$ 独立地是氢、 $C_1$ - $C_4$ 烷基、 $C_1$ - $C_4$ 卤代烷基、环丙基、-C(0)环丙基或 $C_1$ - $C_4$ 烷氧基。
- [0111] 甚至进一步优选的是具有式I的化合物,
- [0112] 其中
- [0113]  $A$ 是CH或N;
- [0114]  $X$ 是S、SO或 $SO_2$ ;

- [0115]  $R_1$ 是 $C_1$ - $C_4$ 烷基;
- [0116]  $R_2$ 是 $C_1$ - $C_4$ 卤代烷基、 $C_1$ - $C_4$ 卤代烷基硫烷基、 $C_1$ - $C_4$ 卤代烷基亚磺酰基或 $C_1$ - $C_4$ 卤代烷基磺酰基;
- [0117]  $R_4$ 是氢或 $C_1$ - $C_6$ 烷基;
- [0118]  $R_3$ 和 $R_6$ 独立地是氢、卤素、氰基、 $C_1$ - $C_6$ 烷基、 $C_1$ - $C_6$ 卤代烷基、 $C_1$ - $C_6$ 烷氧基、 $C_1$ - $C_6$ 卤代烷氧基或 $R_7R_8N^-$ ;或者
- [0119]  $R_3$ 和 $R_6$ 独立地是可以被氰基单取代的环丙基;或者
- [0120]  $R_3$ 和 $R_6$ 独立地是可以被氰基单取代的 $C_1$ - $C_4$ 烷基;或者
- [0121]  $R_3$ 和 $R_6$ 独立地是都经由碳原子连接至含有取代基A的环的苯基、吡啶基或嘧啶基,所述苯基、吡啶基或嘧啶基可以被选自下组的取代基单取代或多取代,该组由以下各项组成:卤素、氰基、 $C_1$ - $C_4$ 烷氧基- $C_1$ - $C_4$ 烷基、 $C_1$ - $C_4$ 烷基、 $C_3$ - $C_6$ 环烷基、 $C_1$ - $C_4$ 烷基- $C_3$ - $C_6$ 环烷基、 $C_1$ - $C_4$ 卤代烷基、 $C_1$ - $C_4$ 卤代烷氧基、 $C_1$ - $C_4$ 烷氧基、 $C_1$ - $C_4$ 烷基硫烷基、 $C_1$ - $C_4$ 烷基亚磺酰基、 $C_1$ - $C_4$ 烷基磺酰基、 $C_1$ - $C_4$ 卤代烷基硫烷基、 $C_1$ - $C_4$ 卤代烷基亚磺酰基、 $C_1$ - $C_4$ 卤代烷基磺酰基、 $R_7R_8N^-$ 和羟基;或者
- [0122]  $R_3$ 和 $R_6$ 独立地是都经由氮原子连接至含有取代基A的环的三唑基或吡唑基,所述三唑基或吡唑基可以被选自下组的取代基单取代或多取代,该组由以下各项组成:卤素、氰基、 $C_1$ - $C_4$ 烷氧基- $C_1$ - $C_4$ 烷基、 $C_1$ - $C_4$ 烷基、 $C_3$ - $C_6$ 环烷基、 $C_1$ - $C_4$ 烷基- $C_3$ - $C_6$ 环烷基、 $C_1$ - $C_4$ 卤代烷基、 $C_1$ - $C_4$ 卤代烷氧基、 $C_1$ - $C_4$ 烷氧基、 $C_1$ - $C_4$ 烷基硫烷基、 $C_1$ - $C_4$ 烷基亚磺酰基、 $C_1$ - $C_4$ 烷基磺酰基、 $C_1$ - $C_4$ 卤代烷基硫烷基、 $C_1$ - $C_4$ 卤代烷基亚磺酰基、 $C_1$ - $C_4$ 卤代烷基磺酰基、 $R_7R_8N^-$ 和羟基;
- [0123]  $R_5$ 是 $C_1$ - $C_6$ 烷基;并且
- [0124]  $R_7$ 和 $R_8$ 独立地是氢、 $C_1$ - $C_4$ 烷基、 $C_1$ - $C_4$ 卤代烷基、环丙基、-C(O) 环丙基或 $C_1$ - $C_4$ 烷氧基。
- [0125] 甚至进一步优选的是具有式I的化合物,
- [0126] 其中
- [0127] A是CH或N;
- [0128] X是S、SO或SO<sub>2</sub>;
- [0129]  $R_1$ 是 $C_1$ - $C_4$ 烷基;
- [0130]  $R_2$ 是 $C_1$ - $C_4$ 卤代烷基;
- [0131]  $R_4$ 是氢或 $C_1$ - $C_6$ 烷基;
- [0132]  $R_3$ 和 $R_6$ 独立地是氢、卤素、 $C_1$ - $C_6$ 卤代烷基或 $R_7R_8N^-$ ;或者
- [0133]  $R_3$ 和 $R_6$ 独立地是可以被氰基单取代的环丙基;或者
- [0134]  $R_3$ 和 $R_6$ 独立地是可以被氰基单取代的 $C_1$ - $C_4$ 烷基;或者
- [0135]  $R_3$ 和 $R_6$ 独立地是经由任何氮原子连接至含有取代基A的环的三唑基,所述三唑基可以被选自下组的取代基单取代,该组由以下各项组成:卤素和氰基;
- [0136]  $R_5$ 是 $C_1$ - $C_6$ 烷基;并且
- [0137]  $R_7$ 和 $R_8$ 独立地是氢、 $C_1$ - $C_4$ 烷基、 $C_1$ - $C_4$ 卤代烷基、环丙基、-C(O) 环丙基或 $C_1$ - $C_4$ 烷氧基。
- [0138] 尤其优选的是具有式I的化合物,
- [0139] 其中

- [0140] A是CH或N;
- [0141] X是S、SO或SO<sub>2</sub>, 优选地是S或SO<sub>2</sub>;
- [0142] R<sub>1</sub>是C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基, 优选地是甲基或乙基;
- [0143] R<sub>2</sub>是C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>卤代烷基, 优选地是三氟甲基;
- [0144] R<sub>4</sub>是氢或C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷基, 优选地氢、甲基或乙基, 更优选地甲基;
- [0145] R<sub>3</sub>和R<sub>6</sub>独立地是氢、卤素、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>卤代烷基或R<sub>7</sub>R<sub>8</sub>N-; 或者
- [0146] R<sub>3</sub>和R<sub>6</sub>独立地是可以被氰基单取代的环丙基; 或者
- [0147] R<sub>3</sub>和R<sub>6</sub>独立地是可以被氰基单取代的C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基; 或者
- [0148] R<sub>3</sub>和R<sub>6</sub>独立地是经由任何氮原子连接至含有取代基A的环的未取代的三唑基;
- [0149] R<sub>5</sub>是C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷基, 优选甲基; 并且
- [0150] R<sub>7</sub>和R<sub>8</sub>独立地是氢或C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基, 优选地氢或甲基, 更优选地氢;
- [0151] 以及所述尤其优选的具有式I的化合物的农用化学上可接受的盐、立体异构体、对映异构体、互变异构体和N-氧化物。
- [0152] 进一步优选的是由具有式I-10的化合物表示的具有式I的化合物,



- [0154] 其中
- [0155] A是CH或N;
- [0156] X是S、SO或SO<sub>2</sub>;
- [0157] R<sub>3</sub>和R<sub>6</sub>独立地是氢、卤素、氰基、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>卤代烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷氧基或R<sub>7</sub>R<sub>8</sub>N-;
- [0158] R<sub>4</sub>是氢、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷基或C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>卤代烷基; 或者
- [0159] R<sub>4</sub>是环丙基, 其可以被选自下组的取代基单取代或多取代, 该组由以下各项组成: 卤素、氰基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>卤代烷基和C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基; 或者
- [0160] R<sub>4</sub>是被选自下组的取代基单取代或多取代的C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基, 该组由以下各项组成: 氰基、环丙基、苯基、吡啶基、嘧啶基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基硫烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>卤代烷基硫烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基亚磺酰基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>卤代烷基亚磺酰基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基磺酰基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>卤代烷基磺酰基和C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷氧基;
- [0161] R<sub>3</sub>和R<sub>6</sub>独立地是可以被氰基单取代的环丙基; 或者
- [0162] R<sub>3</sub>和R<sub>6</sub>独立地是都经由碳原子连接至含有取代基A的环的苯基、吡啶基或嘧啶基, 所述苯基、吡啶基或嘧啶基可以被选自下组的取代基单取代或多取代, 该组由以下各项组成: 卤素、氰基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷氧基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基、C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>环烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基-C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>环烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>卤代烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>卤代烷氧基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷氧基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基硫烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基亚磺酰基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基磺酰基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>卤代烷基硫烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>卤代烷基亚磺酰基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>卤代烷基磺酰基、R<sub>7</sub>R<sub>8</sub>N-和羟基; 或者
- [0163] R<sub>3</sub>和R<sub>6</sub>独立地是都经由氮原子连接至含有取代基A的环的三唑基或吡唑基, 所述三

唑基或吡唑基可以被选自下组的取代基单取代或多取代,该组由以下各项组成:卤素、氰基、 $C_1$ - $C_4$ 烷氧基- $C_1$ - $C_4$ 烷基、 $C_1$ - $C_4$ 烷基、 $C_3$ - $C_6$ 环烷基、 $C_1$ - $C_4$ 烷基- $C_3$ - $C_6$ 环烷基、 $C_1$ - $C_4$ 卤代烷基、 $C_1$ - $C_4$ 卤代烷氧基、 $C_1$ - $C_4$ 烷氧基、 $C_1$ - $C_4$ 烷基硫烷基、 $C_1$ - $C_4$ 烷基亚磺酰基、 $C_1$ - $C_4$ 烷基磺酰基、 $C_1$ - $C_4$ 卤代烷基硫烷基、 $C_1$ - $C_4$ 卤代烷基亚磺酰基、 $C_1$ - $C_4$ 卤代烷基磺酰基、 $R_7R_8N$ -和羟基;并且

[0164]  $R_7$ 和 $R_8$ 独立地是氢、 $C_1$ - $C_4$ 烷基、 $C_1$ - $C_4$ 卤代烷基、环丙基、-C(O) 环丙基或 $C_1$ - $C_4$ 烷氧基。

[0165] 进一步优选的是具有式I-10的化合物,其中

[0166] A是CH或N;

[0167] X是S、SO或 $SO_2$ ;

[0168]  $R_4$ 是氢、 $C_1$ - $C_6$ 烷基或 $C_1$ - $C_6$ 卤代烷基;

[0169]  $R_3$ 和 $R_6$ 独立地是氢、卤素、氰基、 $C_1$ - $C_4$ 烷基、 $C_1$ - $C_4$ 卤代烷基、 $C_1$ - $C_4$ 烷氧基或 $R_7R_8N$ -;或者

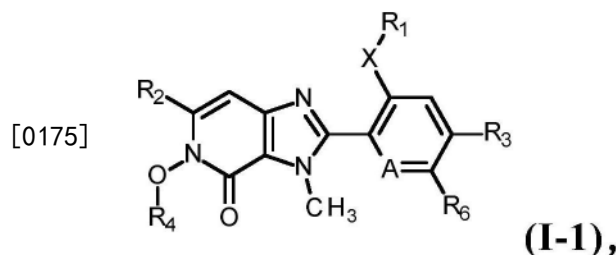
[0170]  $R_3$ 和 $R_6$ 独立地是可以被氰基单取代的环丙基;或者

[0171]  $R_3$ 和 $R_6$ 独立地是都经由碳原子连接至含有取代基A的环的苯基、吡啶基或嘧啶基,所述苯基、吡啶基或嘧啶基可以被选自下组的取代基单取代或多取代,该组由以下各项组成:卤素、氰基、 $C_1$ - $C_4$ 烷氧基- $C_1$ - $C_4$ 烷基、 $C_1$ - $C_4$ 烷基、 $C_3$ - $C_6$ 环烷基、 $C_1$ - $C_4$ 烷基- $C_3$ - $C_6$ 环烷基、 $C_1$ - $C_4$ 卤代烷基、 $C_1$ - $C_4$ 卤代烷氧基、 $C_1$ - $C_4$ 烷氧基、 $C_1$ - $C_4$ 烷基硫烷基、 $C_1$ - $C_4$ 烷基亚磺酰基、 $C_1$ - $C_4$ 烷基磺酰基、 $C_1$ - $C_4$ 卤代烷基硫烷基、 $C_1$ - $C_4$ 卤代烷基亚磺酰基和 $C_1$ - $C_4$ 卤代烷基磺酰基;或者

[0172]  $R_3$ 和 $R_6$ 独立地是都经由氮原子连接至含有取代基A的环的三唑基或吡唑基,所述三唑基或吡唑基可以被选自下组的取代基单取代或多取代,该组由以下各项组成:卤素、氰基、 $C_1$ - $C_4$ 烷氧基- $C_1$ - $C_4$ 烷基、 $C_1$ - $C_4$ 烷基、 $C_3$ - $C_6$ 环烷基、 $C_1$ - $C_4$ 烷基- $C_3$ - $C_6$ 环烷基、 $C_1$ - $C_4$ 卤代烷基、 $C_1$ - $C_4$ 卤代烷氧基、 $C_1$ - $C_4$ 烷氧基、 $C_1$ - $C_4$ 烷基硫烷基、 $C_1$ - $C_4$ 烷基亚磺酰基、 $C_1$ - $C_4$ 烷基磺酰基、 $C_1$ - $C_4$ 卤代烷基硫烷基、 $C_1$ - $C_4$ 卤代烷基亚磺酰基和 $C_1$ - $C_4$ 卤代烷基磺酰基;并且

[0173]  $R_7$ 和 $R_8$ 独立地是氢、 $C_1$ - $C_4$ 烷基、-C(O) 环丙基或环丙基。

[0174] 具有式I的化合物的另一个优选的组由具有式I-1的化合物表示



[0176] 其中取代基X、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_6$ 、 $R_4$ 和A是如上在式I下所定义的。

[0177] 本发明的进一步优选的实施例是:

[0178] 实施例(A1):

[0179] 优选的是具有式I-1的化合物,其中

[0180]  $R_1$ 是 $C_1$ - $C_6$ 烷基或 $C_1$ - $C_4$ 烷基- $C_3$ - $C_6$ 环烷基;

[0181]  $R_2$ 是氰基、 $C_1$ - $C_6$ 卤代烷基、 $C_1$ - $C_6$ 卤代烷氧基、 $C_1$ - $C_4$ 卤代烷基硫烷基、 $C_1$ - $C_4$ 卤代烷基

亚磺酰基或

[0182]  $C_1$ - $C_4$ 卤代烷基磺酰基;或者

[0183]  $R_2$ 是 $C_3$ - $C_6$ 环烷基,其可以被选自下组的取代基单取代或多取代,该组由以下各项组成:卤素、氰基或 $C_1$ - $C_4$ 卤代烷基;

[0184]  $R_4$ 是氢、 $C_1$ - $C_6$ 烷基、 $C_1$ - $C_6$ 卤代烷基、 $C_2$ - $C_6$ 烯基或 $C_2$ - $C_6$ 炔基;或者

[0185]  $R_4$ 是 $C_3$ - $C_6$ 环烷基,其可以被选自下组的取代基单取代或多取代,该组由以下各项组成:卤素、氰基或 $C_1$ - $C_4$ 卤代烷基;或者

[0186]  $R_4$ 是被选自下组的取代基单取代或多取代的 $C_1$ - $C_4$ 烷基,该组由以下各项组成:卤素、氰基、 $C_3$ - $C_6$ 环烷基、苯基、吡啶基、 $C_1$ - $C_4$ 烷基硫烷基、 $C_1$ - $C_4$ 卤代烷基硫烷基、 $C_1$ - $C_4$ 烷基亚磺酰基、 $C_1$ - $C_4$ 卤代烷基亚磺酰基、 $C_1$ - $C_4$ 烷基磺酰基、 $C_1$ - $C_4$ 卤代烷基磺酰基和 $C_1$ - $C_4$ 烷氧基;并且

[0187] X、 $R_3$ 、 $R_6$ 和A是如上在式I下所定义的。

[0188] 实施例(A2):

[0189] 优选的是具有式I-1的化合物,其中

[0190]  $R_1$ 是 $C_1$ - $C_6$ 烷基;

[0191]  $R_2$ 是 $C_1$ - $C_6$ 卤代烷基、 $C_1$ - $C_6$ 卤代烷氧基、 $C_1$ - $C_4$ 卤代烷基硫烷基、 $C_1$ - $C_4$ 卤代烷基亚磺酰基或

[0192]  $C_1$ - $C_4$ 卤代烷基磺酰基;

[0193]  $R_4$ 是氢或 $C_1$ - $C_6$ 烷基;并且

[0194] X、 $R_3$ 、 $R_6$ 和A是如上在式I下所定义的。

[0195] 实施例(A3):

[0196] 优选的是具有式I-1的化合物,其中

[0197]  $R_1$ 是 $C_1$ - $C_6$ 烷基;

[0198]  $R_2$ 是 $C_1$ - $C_6$ 卤代烷基;

[0199]  $R_4$ 是氢或 $C_1$ - $C_6$ 烷基;并且

[0200] X、 $R_3$ 、 $R_6$ 和A是如上在式I下所定义的。

[0201] 实施例(A4):

[0202] 在具有式I-1的化合物和以上提及的具有式I-1的化合物的所有优选实施例中,A是N或CH,X优选地是S或 $SO_2$ ,并且

[0203]  $R_3$ 和 $R_6$ 优选地独立地是氢、卤素、 $C_1$ - $C_6$ 卤代烷基或 $R_7R_8N^-$ ;或者

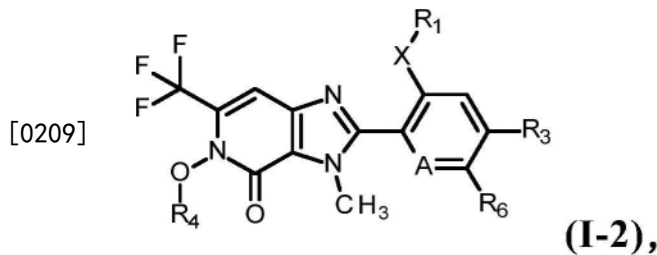
[0204]  $R_3$ 和 $R_6$ 优选地独立地是可以被氰基单取代的环丙基;或者

[0205]  $R_3$ 和 $R_6$ 优选地独立地是可以被氰基单取代的 $C_1$ - $C_4$ 烷基;或者

[0206]  $R_3$ 和 $R_6$ 优选地独立地是三唑基或吡唑基,其各自可以被选自下组的取代基单取代,该组由以下各项组成:卤素和氰基;其中

[0207]  $R_7$ 和 $R_8$ 是氢。

[0208] 具有式I的化合物的另一个优选的组由具有式I-2的化合物表示



[0210] 其中取代基X、R<sub>1</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>4</sub>和A是如上在式I下所定义的。

[0211] 本发明的进一步优选的实施例是：

[0212] 实施例(A5)：

[0213] 优选的是具有式I-2的化合物，其中

[0214] R<sub>1</sub>是C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷基或C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基-C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>环烷基；

[0215] R<sub>4</sub>是氢、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>卤代烷基、C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>烯基或C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>炔基；或者

[0216] R<sub>4</sub>是C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>环烷基，其可以被选自下组的取代基单取代或多取代，该组由以下各项组成：卤素、氰基或C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>卤代烷基；或者

[0217] R<sub>4</sub>是被选自下组的取代基单取代或多取代的C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基，该组由以下各项组成：卤素、氰基、C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>环烷基、苯基、吡啶基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基硫烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>卤代烷基硫烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基亚磺酰基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>卤代烷基亚磺酰基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基磺酰基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>卤代烷基磺酰基和C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷氧基；并且

[0218] X、R<sub>3</sub>、R<sub>6</sub>和A是如上在式I下所定义的。

[0219] 实施例(A6)：

[0220] 优选的是具有式I-2的化合物，其中

[0221] R<sub>1</sub>是C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷基；

[0222] R<sub>4</sub>是氢或C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷基；并且

[0223] X、R<sub>3</sub>、R<sub>6</sub>和A是如上在式I下所定义的。

[0224] 实施例(A7)：

[0225] 在具有式I-2的化合物和以上提及的具有式I-2的化合物的所有优选实施例中，A是N或CH，X优选地是S或SO<sub>2</sub>，并且

[0226] R<sub>3</sub>和R<sub>6</sub>优选地独立地是氢、卤素、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>卤代烷基或R<sub>7</sub>R<sub>8</sub>N<sup>-</sup>；或者

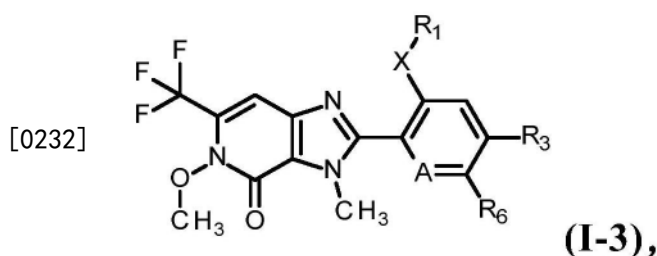
[0227] R<sub>3</sub>和R<sub>6</sub>优选地独立地是可以被氰基单取代的环丙基；或者

[0228] R<sub>3</sub>和R<sub>6</sub>优选地独立地是可以被氰基单取代的C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基；或者

[0229] R<sub>3</sub>和R<sub>6</sub>优选地独立地是三唑基或吡唑基，其各自可以被选自下组的取代基单取代，该组由以下各项组成：卤素和氰基；其中

[0230] R<sub>7</sub>和R<sub>8</sub>是氢。

[0231] 具有式I的化合物的另一个优选的组由具有式I-3的化合物表示



[0233] 其中取代基X、R<sub>1</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>6</sub>和A是如上在式I下所定义的。

[0234] 本发明的进一步优选的实施例是：

[0235] 实施例(A8)：

[0236] 优选的是具有式I-3的化合物，其中

[0237] R<sub>1</sub>是C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷基或C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基-C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>环烷基；并且

[0238] X、R<sub>3</sub>、R<sub>6</sub>和A是如上在式I下所定义的。

[0239] 实施例(A9)：

[0240] 优选的是具有式I-3的化合物，其中

[0241] R<sub>1</sub>是C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷基；并且

[0242] X、R<sub>3</sub>、R<sub>6</sub>和A是如上在式I下所定义的。

[0243] 实施例(A10)：

[0244] 在具有式I-3的化合物和以上提及的具有式I-3的化合物的所有优选实施例中，A是N或CH，X优选地是S或SO<sub>2</sub>，并且

[0245] R<sub>3</sub>和R<sub>6</sub>优选地独立地是氢、卤素、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>卤代烷基或R<sub>7</sub>R<sub>8</sub>N<sup>-</sup>；或者

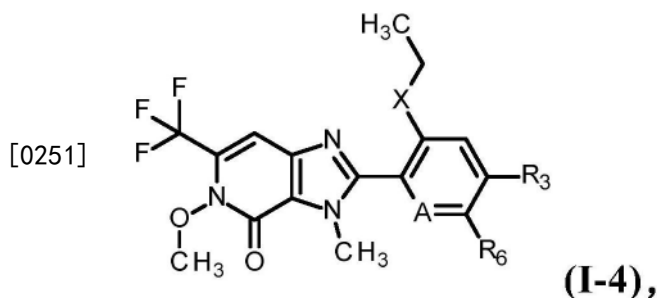
[0246] R<sub>3</sub>和R<sub>6</sub>优选地独立地是可以被氰基单取代的环丙基；或者

[0247] R<sub>3</sub>和R<sub>6</sub>优选地独立地是可以被氰基单取代的C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基；或者

[0248] R<sub>3</sub>和R<sub>6</sub>优选地独立地是三唑基或吡唑基，其各自可以被选自下组的取代基单取代，该组由以下各项组成：卤素和氰基；其中

[0249] R<sub>7</sub>和R<sub>8</sub>是氢。

[0250] 具有式I的化合物的另一个优选的组由具有式I-4的化合物表示



[0252] 其中取代基X、R<sub>3</sub>、R<sub>6</sub>和A是如上在式I下所定义的。

[0253] 本发明的进一步优选的实施例是：

[0254] 实施例(A11)：

[0255] 优选的是具有式I-4的化合物，其中

[0256] A是N或CH；

[0257] X是S、SO或SO<sub>2</sub>，优选地是S或SO<sub>2</sub>；并且

[0258] R<sub>3</sub>和R<sub>6</sub>是如上在式I下所定义的。

[0259] 实施例(A12)：

[0260] 优选的是具有式I-4的化合物，其中

[0261] A是N或CH；

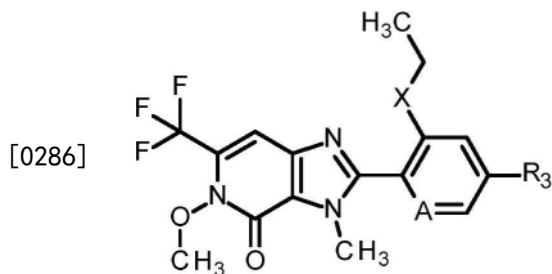
[0262] X是S、SO或SO<sub>2</sub>，优选地是S或SO<sub>2</sub>；并且

[0263] R<sub>3</sub>和R<sub>6</sub>优选地独立地是氢、卤素、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>卤代烷基或R<sub>7</sub>R<sub>8</sub>N<sup>-</sup>；或者

[0264] R<sub>3</sub>和R<sub>6</sub>优选地独立地是可以被氰基单取代的环丙基；或者



- [0265]  $R_3$ 和 $R_6$ 优选地独立地是可以被氰基单取代的 $C_1$ - $C_4$ 烷基;或者
- [0266]  $R_3$ 和 $R_6$ 优选地独立地是三唑基或吡唑基,其各自可以被选自下组的取代基单取代,该组由以下各项组成:卤素和氰基;其中
- [0267]  $R_7$ 和 $R_8$ 是氢;
- [0268] 以及所述尤其优选的具有式I-4的化合物的农用化学上可接受的盐、立体异构体、对映异构体、互变异构体和N-氧化物。
- [0269] 实施例(A13):
- [0270] 优选的是具有式I-4的化合物,其中
- [0271] A是N或CH;
- [0272] X是S、SO或 $SO_2$ ,优选地是S或 $SO_2$ ;并且
- [0273]  $R_3$ 是卤素,优选地氯或溴;并且
- [0274]  $R_6$ 是 $R_7R_8N^-$ ;其中
- [0275]  $R_7$ 和 $R_8$ 独立地是氢、氰基、 $C_2$ - $C_4$ 烯基、 $C_2$ - $C_4$ 卤代烯基、 $C_2$ - $C_4$ 炔基、 $C_2$ - $C_4$ 卤代炔基、 $C_1$ - $C_4$ 烷氧基- $C_1$ - $C_4$ 烷基、 $C_1$ - $C_4$ 烷基、 $C_1$ - $C_4$ 卤代烷基、 $C_1$ - $C_4$ 卤代烷氧基、 $C_1$ - $C_4$ 烷氧基、 $C_1$ - $C_4$ 烷基硫烷基、 $C_1$ - $C_4$ 烷基亚磺酰基、 $C_1$ - $C_4$ 烷基磺酰基、-C(O) $C_1$ - $C_4$ 烷基、 $C_1$ - $C_4$ 卤代烷基硫烷基、 $C_1$ - $C_4$ 卤代烷基亚磺酰基、 $C_1$ - $C_4$ 卤代烷基磺酰基、-C(O) $C_1$ - $C_4$ 卤代烷基;或者
- [0276]  $R_7$ 和 $R_8$ 独立地是-C(O) $C_3$ - $C_6$ 环烷基,其中该 $C_3$ - $C_6$ 环烷基可以被选自下组的取代基单取代至多取代,该组由以下各项组成:卤素、氰基、 $C_1$ - $C_4$ 卤代烷基和 $C_1$ - $C_4$ 烷基;或者
- [0277]  $R_7$ 和 $R_8$ 独立地是 $C_3$ - $C_6$ 环烷基,其可以被选自下组的取代基单取代至多取代,该组由以下各项组成:卤素、氰基、 $C_1$ - $C_4$ 卤代烷基和 $C_1$ - $C_4$ 烷基。
- [0278] 实施例(A14):
- [0279] 优选的是具有式I-4的化合物,其中
- [0280] A是N或CH;
- [0281] X是S、SO或 $SO_2$ ,优选地是S或 $SO_2$ ;并且
- [0282]  $R_3$ 是卤素,优选地氯或溴;并且
- [0283]  $R_6$ 是 $R_7R_8N^-$ ;其中 $R_7$ 和 $R_8$ 是氢;
- [0284] 以及所述尤其优选的具有式I-4的化合物的农用化学上可接受的盐、立体异构体、对映异构体、互变异构体和N-氧化物。
- [0285] 具有式I的化合物的另一个优选的组由具有式I-5的化合物表示

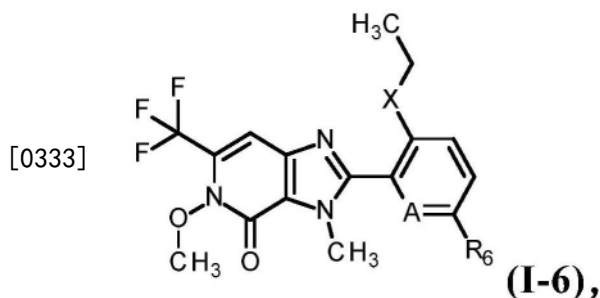


(I-5),

- [0287] 其中取代基X、 $R_3$ 和A是如上在式I下所定义的。
- [0288] 本发明的进一步优选的实施例是:
- [0289] 实施例(B1):

- [0290] 优选的是具有式I-5的化合物,其中
- [0291] A是N或CH;
- [0292] X是S、SO或SO<sub>2</sub>,优选地是S或SO<sub>2</sub>;并且
- [0293] R<sub>3</sub>是如上在式I下所定义的。
- [0294] 实施例(B2):
- [0295] 优选的是具有式I-5的化合物,其中
- [0296] A是N或CH;
- [0297] X是S、SO或SO<sub>2</sub>,优选地是S或SO<sub>2</sub>;并且
- [0298] R<sub>3</sub>是氢、卤素或C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>卤代烷基,优选地氢、氯、溴或三氟甲基;或者
- [0299] R<sub>3</sub>是环丙基,其可以被氰基单取代;或者
- [0300] R<sub>3</sub>是可以被氰基单取代的C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基,优选地可以被氰基单取代的异丙基;或者
- [0301] R<sub>3</sub>是R<sub>7</sub>R<sub>8</sub>N<sup>-</sup>;或者
- [0302] R<sub>3</sub>是经由氮原子连接至含有取代基A的环的五元芳环体系,所述环体系可以被选自下组的取代基单取代或多取代,该组由以下各项组成:卤素、氰基、硝基、C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>烯基、C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>卤代烯基、C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>炔基、C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>卤代炔基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷氧基-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基、C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>环烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基-C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>环烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>卤代烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>卤代烷氧基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷氧基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基硫烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基亚磺酰基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基磺酰基、-C(O)C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>卤代烷基硫烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>卤代烷基亚磺酰基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>卤代烷基磺酰基、R<sub>7</sub>R<sub>8</sub>N<sup>-</sup>、羟基和-C(O)C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>卤代烷基;并且所述环体系包含选自下组的1个、2个或3个杂原子,该组由以下各项组成:氮、氧和硫,其中所述环体系可以不包含多于一个氧原子并且不包含多于一个硫原子;并且
- [0303] R<sub>7</sub>和R<sub>8</sub>独立地是氢、氰基、C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>烯基、C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>卤代烯基、C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>炔基、C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>卤代炔基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷氧基-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>卤代烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>卤代烷氧基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷氧基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基硫烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基亚磺酰基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基磺酰基、-C(O)C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>卤代烷基硫烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>卤代烷基亚磺酰基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>卤代烷基磺酰基、-C(O)C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>卤代烷基;或者
- [0304] R<sub>7</sub>和R<sub>8</sub>独立地是-C(O)C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>环烷基,其中该C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>环烷基可以被选自下组的取代基单取代至多取代,该组由以下各项组成:卤素、氰基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>卤代烷基和C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基;或者
- [0305] R<sub>7</sub>和R<sub>8</sub>独立地是C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>环烷基,其可以被选自下组的取代基单取代至多取代,该组由以下各项组成:卤素、氰基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>卤代烷基和C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基。
- [0306] 实施例(B3):
- [0307] 优选的是具有式I-5的化合物,其中
- [0308] A是N或CH;
- [0309] X是S、SO或SO<sub>2</sub>,优选地是S或SO<sub>2</sub>;并且
- [0310] R<sub>3</sub>是氢、卤素或C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>卤代烷基,优选地氢、氯、溴或三氟甲基;或者
- [0311] R<sub>3</sub>是环丙基,其可以被氰基单取代;或者
- [0312] R<sub>3</sub>是可以被氰基单取代的C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基,优选地可以被氰基单取代的异丙基;或者
- [0313] R<sub>3</sub>是R<sub>7</sub>R<sub>8</sub>N<sup>-</sup>,其中R<sub>7</sub>和R<sub>8</sub>是氢;或者
- [0314] R<sub>3</sub>是三唑基或吡唑基,其各自可以被选自下组的取代基单取代,该组由以下各项组成:卤素和氰基。
- [0315] 实施例(B4):

- [0316] 优选的是具有式I-5的化合物,其中
- [0317] A是N或CH;
- [0318] X是S、SO或SO<sub>2</sub>, 优选地是S或SO<sub>2</sub>; 并且
- [0319] R<sub>3</sub>是氢、卤素或C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>卤代烷基, 优选地氢、氯、溴或三氟甲基; 或者
- [0320] R<sub>3</sub>是环丙基, 其可以被氰基单取代; 或者
- [0321] R<sub>3</sub>是可以被氰基单取代的C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基, 优选地可以被氰基单取代的异丙基; 或者
- [0322] R<sub>3</sub>是R<sub>7</sub>R<sub>8</sub>N-, 其中R<sub>7</sub>和R<sub>8</sub>是氢; 或者
- [0323] R<sub>3</sub>是经由任何氮原子连接至含有取代基A的环的未取代的三唑基。
- [0324] 实施例 (B5) :
- [0325] 优选的是具有式I-5的化合物, 其中
- [0326] A是N或CH;
- [0327] X是S、SO或SO<sub>2</sub>, 优选地是S或SO<sub>2</sub>; 并且
- [0328] R<sub>3</sub>是氢、卤素或C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>卤代烷基, 优选地氢、氯、溴或三氟甲基; 或者
- [0329] R<sub>3</sub>是环丙基, 其可以被氰基单取代; 或者
- [0330] R<sub>3</sub>是可以被氰基单取代的C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基, 优选地可以被氰基单取代的异丙基;
- [0331] 以及所述尤其优选的具有式I-5的化合物的农用化学上可接受的盐、立体异构体、对映异构体、互变异构体和N-氧化物。
- [0332] 具有式I的化合物的另一个优选的组由具有式I-6的化合物表示



- [0334] 其中取代基X、R<sub>6</sub>和A是如上在式I下所定义的。
- [0335] 本发明的进一步优选的实施例是:
- [0336] 实施例 (C1) :
- [0337] 优选的是具有式I-6的化合物, 其中
- [0338] A是N或CH;
- [0339] X是S、SO或SO<sub>2</sub>, 优选地是S或SO<sub>2</sub>; 并且
- [0340] R<sub>6</sub>是如上在式I下所定义的。
- [0341] 实施例 (C2) :
- [0342] 优选的是具有式I-6的化合物, 其中
- [0343] A是N或CH;
- [0344] X是S、SO或SO<sub>2</sub>, 优选地是S或SO<sub>2</sub>;
- [0345] R<sub>6</sub>是氢、卤素或C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>卤代烷基, 优选地氢、氯、溴或三氟甲基; 或者
- [0346] R<sub>6</sub>是环丙基, 其可以被氰基单取代; 或者
- [0347] R<sub>6</sub>是可以被氰基单取代的C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基, 优选地可以被氰基单取代的异丙基; 或者

[0348]  $R_6$ 是 $R_7R_8N^-$ ;或者

[0349]  $R_6$ 是经由氮原子连接至含有取代基A的环的五元芳环体系,所述环体系可以被选自下组的取代基单取代或多取代,该组由以下各项组成:卤素、氰基、硝基、 $C_2-C_6$ 烯基、 $C_2-C_6$ 卤代烯基、 $C_2-C_6$ 炔基、 $C_2-C_6$ 卤代炔基、 $C_1-C_4$ 烷氧基- $C_1-C_4$ 烷基、 $C_1-C_4$ 烷基、 $C_3-C_6$ 环烷基、 $C_1-C_4$ 烷基- $C_3-C_6$ 环烷基、 $C_1-C_4$ 卤代烷基、 $C_1-C_4$ 卤代烷氧基、 $C_1-C_4$ 烷氧基、 $C_1-C_4$ 烷基硫烷基、 $C_1-C_4$ 烷基亚磺酰基、 $C_1-C_4$ 烷基磺酰基、 $-C(O)C_1-C_4$ 烷基、 $C_1-C_4$ 卤代烷基硫烷基、 $C_1-C_4$ 卤代烷基亚磺酰基、 $C_1-C_4$ 卤代烷基磺酰基、 $R_7R_8N^-$ 、羟基和 $-C(O)C_1-C_4$ 卤代烷基;并且所述环体系包含选自下组的1个、2个或3个杂原子,该组由以下各项组成:氮、氧和硫,其中所述环体系可以不包含多于一个氧原子并且不包含多于一个硫原子;并且

[0350]  $R_7$ 和 $R_8$ 独立地是氢、氰基、 $C_2-C_4$ 烯基、 $C_2-C_4$ 卤代烯基、 $C_2-C_4$ 炔基、 $C_2-C_4$ 卤代炔基、 $C_1-C_4$ 烷氧基- $C_1-C_4$ 烷基、 $C_1-C_4$ 烷基、 $C_1-C_4$ 卤代烷基、 $C_1-C_4$ 卤代烷氧基、 $C_1-C_4$ 烷氧基、 $C_1-C_4$ 烷基硫烷基、 $C_1-C_4$ 烷基亚磺酰基、 $C_1-C_4$ 烷基磺酰基、 $-C(O)C_1-C_4$ 烷基、 $C_1-C_4$ 卤代烷基硫烷基、 $C_1-C_4$ 卤代烷基亚磺酰基、 $C_1-C_4$ 卤代烷基磺酰基、 $-C(O)C_1-C_4$ 卤代烷基;或者

[0351]  $R_7$ 和 $R_8$ 独立地是 $-C(O)C_3-C_6$ 环烷基,其中该 $C_3-C_6$ 环烷基可以被选自下组的取代基单取代至多取代,该组由以下各项组成:卤素、氰基、 $C_1-C_4$ 卤代烷基和 $C_1-C_4$ 烷基;或者

[0352]  $R_7$ 和 $R_8$ 独立地是 $C_3-C_6$ 环烷基,其可以被选自下组的取代基单取代至多取代,该组由以下各项组成:卤素、氰基、 $C_1-C_4$ 卤代烷基和 $C_1-C_4$ 烷基。

[0353] 实施例(C3):

[0354] 优选的是具有式I-6的化合物,其中

[0355] A是N或CH;

[0356] X是S、SO或 $SO_2$ ,优选地是S或 $SO_2$ ;并且

[0357]  $R_6$ 是氢、卤素或 $C_1-C_6$ 卤代烷基,优选地氢、氯、溴或三氟甲基;或者

[0358]  $R_6$ 是环丙基,其可以被氰基单取代;或者

[0359]  $R_6$ 是可以被氰基单取代的 $C_1-C_4$ 烷基,优选地可以被氰基单取代的异丙基;或者

[0360]  $R_6$ 是 $R_7R_8N^-$ ,其中 $R_7$ 和 $R_8$ 是氢;或者

[0361]  $R_6$ 是三唑基或吡唑基,其各自可以被选自下组的取代基单取代,该组由以下各项组成:卤素和氰基。

[0362] 实施例(C4):

[0363] 优选的是具有式I-6的化合物,其中

[0364] A是N或CH;

[0365] X是S、SO或 $SO_2$ ,优选地是S或 $SO_2$ ;并且

[0366]  $R_6$ 是氢或卤素,优选地氢、氟、氯或溴;或者

[0367]  $R_6$ 是 $R_7R_8N^-$ ,其中 $R_7$ 和 $R_8$ 是氢;或者

[0368]  $R_6$ 是三唑基或吡唑基,其各自可以被选自下组的取代基单取代,该组由以下各项组成:卤素和氰基。

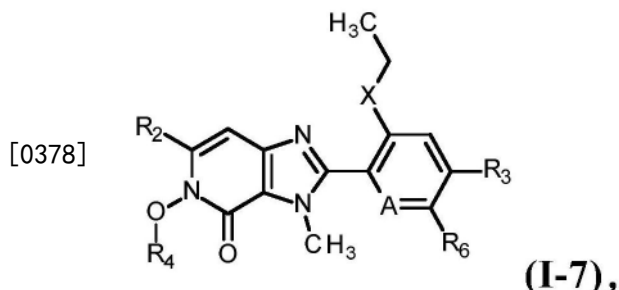
[0369] 实施例(C5):

[0370] 优选的是具有式I-6的化合物,其中

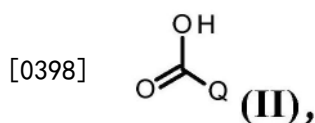
[0371] A是N或CH;

[0372] X是S、SO或 $SO_2$ ,优选地是S或 $SO_2$ ;并且

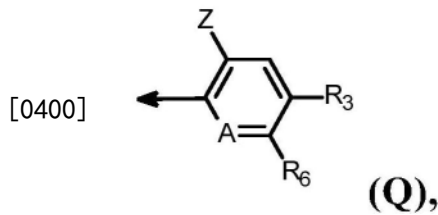
- [0373]  $R_6$ 是氢或卤素,优选地氢、氟、氯或溴;或者
- [0374]  $R_6$ 是 $R_7R_8N^-$ ,其中 $R_7$ 和 $R_8$ 是氢;或者
- [0375]  $R_6$ 是经由任何氮原子连接至含有取代基A的环的未取代的三唑基;
- [0376] 以及所述尤其优选的具有式I-5的化合物的农用化学上可接受的盐、立体异构体、对映异构体、互变异构体和N-氧化物。
- [0377] 本发明的尤其优选的实施例包括由具有式I-7的化合物表示的具有式I的化合物:



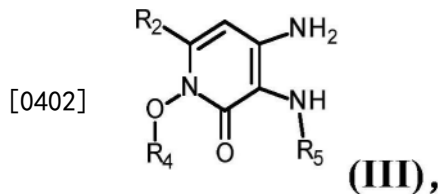
- [0379] 其中
- [0380] A是N或CH;
- [0381] X是S或 $SO_2$ ;
- [0382]  $R_2$ 是 $C_1-C_6$ 卤代烷基,优选地是三氟甲基;
- [0383]  $R_4$ 是 $C_1-C_6$ 烷基,优选甲基;并且
- [0384]  $R_3$ 和 $R_6$ 独立地是氢、卤素、 $C_1-C_6$ 卤代烷基或 $R_7R_8N^-$ ;或者
- [0385]  $R_3$ 和 $R_6$ 独立地是可以被氰基单取代的环丙基;或者
- [0386]  $R_3$ 和 $R_6$ 独立地是可以被氰基单取代的 $C_1-C_4$ 烷基;或者
- [0387]  $R_3$ 和 $R_6$ 独立地是经由任何氮原子连接至含有取代基A的环的未取代的三唑基;其中
- [0388]  $R_7$ 和 $R_8$ 是氢;
- [0389] 以及所述尤其优选的具有式I-7的化合物的农用化学上可接受的盐、立体异构体、对映异构体、互变异构体和N-氧化物。
- [0390] 在以上具有式I-7的尤其优选的实施例中,
- [0391]  $R_3$ 优选地是氢、卤素或 $C_1-C_6$ 卤代烷基,特别是氢、氯、溴或三氟甲基;或者
- [0392]  $R_3$ 优选地是环丙基,其可以被氰基单取代;或者
- [0393]  $R_3$ 是可以被氰基单取代的 $C_1-C_4$ 烷基,特别是可以被氰基单取代的异丙基;
- [0394]  $R_6$ 优选地是氢或卤素,特别是氢、氟、氯或溴;或者
- [0395]  $R_6$ 优选地是 $R_7R_8N^-$ ,其中 $R_7$ 和 $R_8$ 是氢;或者
- [0396]  $R_6$ 优选地是经由任何氮原子连接至含有取代基A的环的未取代的三唑基。
- [0397] 用于制备具有式(I)的化合物的根据本发明的方法是通过本领域的技术人员已知的或例如在WO 2009/131237、WO 2011/043404、WO 2011/040629、WO 2010/125985、WO 2012/086848、WO 2013/018928、WO 2013/191113、WO 2013/180193、WO 2013/180194、WO 2016/023954和WO 2016/142326中所述的方法进行的,并且涉及具有式II的化合物,



- [0399] 其中Q是以下基团



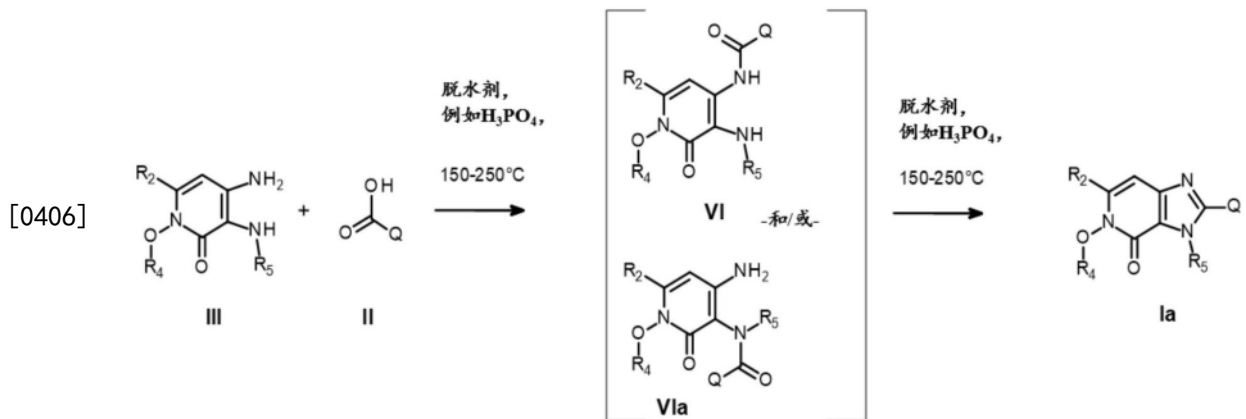
[0401] 其中Z是X-R<sub>1</sub>或离去基团(例如卤素(优选氟或氯)),并且其中X、R<sub>1</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>6</sub>和A是如上在式I下描述的,并且其中基团Q中的箭头示出了到具有式II的化合物中的羧基的碳原子的附接点,与具有式III的化合物,



[0403] 其中R<sub>2</sub>、R<sub>4</sub>和R<sub>5</sub>是如上在式I下描述的,在脱水剂(例如像多磷酸)的存在下,在150℃至250℃之间的温度下的反应,以产生具有式Ia的化合物,其中取代基是如上且在式I下描述的。

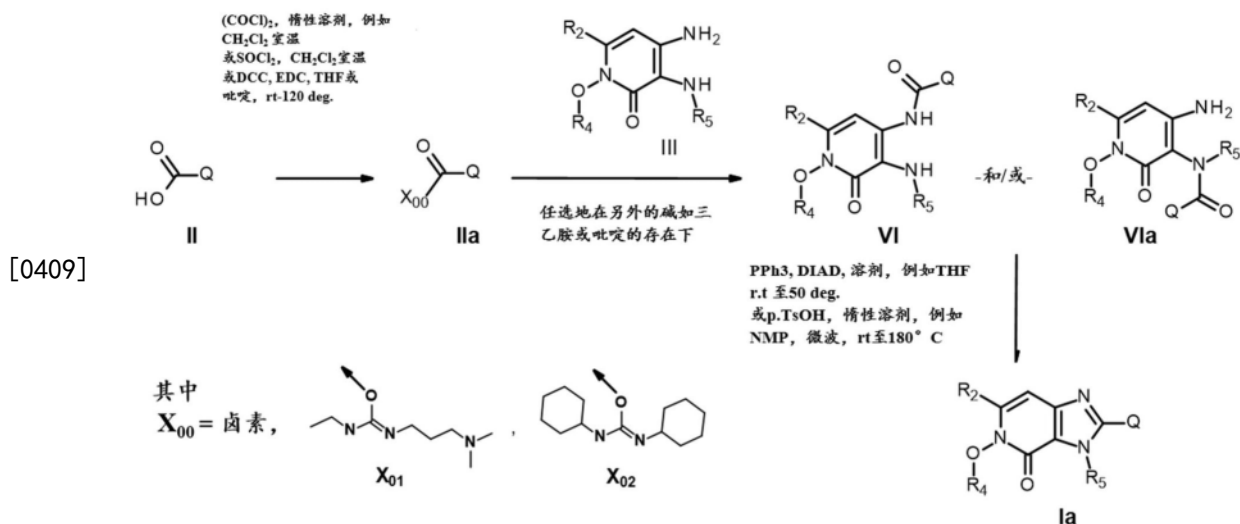
[0404] 此类方法是熟知的并且已经描述于例如WO 2008/128968或WO 2006/003440中。针对具有式Ia的化合物,该方法概述于方案1中:

[0405] 方案1



[0407] 如在方案1中可见的,具有式Ia的化合物的形成通过具有式VI 的化合物(和/或其位置异构体VIa)的中间状态而发生。中间体VI或中间体VIa可以作为纯实体而形成,或者中间体VI和VIa可以作为区域异构的酰化产物的混合物而产生。在许多情况下,有利的是通过此类中间体VI/VIa这样制备具有式(I)、对应地(Ia)的化合物,这些中间体可以是经分离且任选地经纯化的。针对具有式Ia的化合物,在方案2中对此进行了说明:

[0408] 方案2



[0410] 具有式VI和/或VIa的化合物(或其混合物)或其盐(其中Q是如上文定义的,并且其中R<sub>2</sub>、R<sub>4</sub>和R<sub>5</sub>是如上文在式I下描述的)可以通过以下方式制备:

[0411] i) 通过本领域技术人员已知且描述于例如四面体(Tetrahedron), 2005,61(46), 10827-10852中的方法活化具有式II的化合物(其中Q是如上文定义的),以形成经活化的物种IIa(其中Q是如上文定义的并且其中X<sub>00</sub>是卤素,优选氯)。例如,化合物IIa(其中X<sub>00</sub>是卤素,优选氯)是通过在20°C至100°C之间(优选25°C)的温度下,在惰性溶剂(如二氯甲烷CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>或四氢呋喃THF)中,在催化量的N,N-二甲基甲酰胺DMF的存在下,用例如草酰氯(COCl)<sub>2</sub>或亚硫酰氯SOCl<sub>2</sub>处理II而形成的。可替代地,在25°C-180°C之间的温度下,任选地在碱(如三乙胺)的存在下,在惰性溶剂(如吡啶或四氢呋喃THF)中用例如1-乙基-3-(3-二甲氨基丙基)碳二亚胺EDC或二环己基碳二亚胺DCC处理具有式II的化合物将产生经活化的物种IIa(其中X<sub>00</sub>分别是X<sub>01</sub>或X<sub>02</sub>);随后

[0412] ii) 在0°C与80°C之间的温度下,在惰性溶剂(如二氯甲烷、四氢呋喃、二噁烷或甲苯)中,任选地在碱(如三乙胺或吡啶)的存在下,用具有式III的化合物(或其盐)(其中R<sub>2</sub>、R<sub>4</sub>和R<sub>5</sub>是如上在式I下描述的)处理经活化的物种IIa,以形成具有式VI和/或VIa的化合物(或其混合物)。

[0413] 具有式VI和/或VIa的化合物(或其混合物)可以通过脱水而被进一步转化为具有式Ia的化合物(其中Q是如上定义的,并且其中R<sub>2</sub>、R<sub>4</sub>和R<sub>5</sub>是如上在式I下描述的),例如通过任选地在微波条件下,在25°C-180°C(优选100°C-170°C)之间的温度下,在惰性溶剂如甲苯、二甲苯、N,N-二甲基甲酰胺DMF或N-甲基吡咯烷NMP(或其混合物)中,在酸催化剂(例如像甲磺酸、或对甲苯磺酸TsOH)的存在下加热化合物VI和/或VIa(或其混合物)。可替代地,任选地在微波条件下在最高达反应混合物的沸点的温度下在溶剂(如乙酸或三氟乙酸)中加热化合物VI和/或VIa(或其混合物)也将产生具有式Ia的化合物。此类方法先前已经描述于例如W0 2010/125985中。

[0414] 具有式Ia的化合物(其中Q是如上文定义的,并且其中Z是离去基团,例如卤素,优选氟或氯,并且其中R<sub>2</sub>、R<sub>4</sub>和R<sub>5</sub>是如上文在式I下描述的)可以与具有式V的化合物

[0415] R<sub>1</sub>-SH (V),

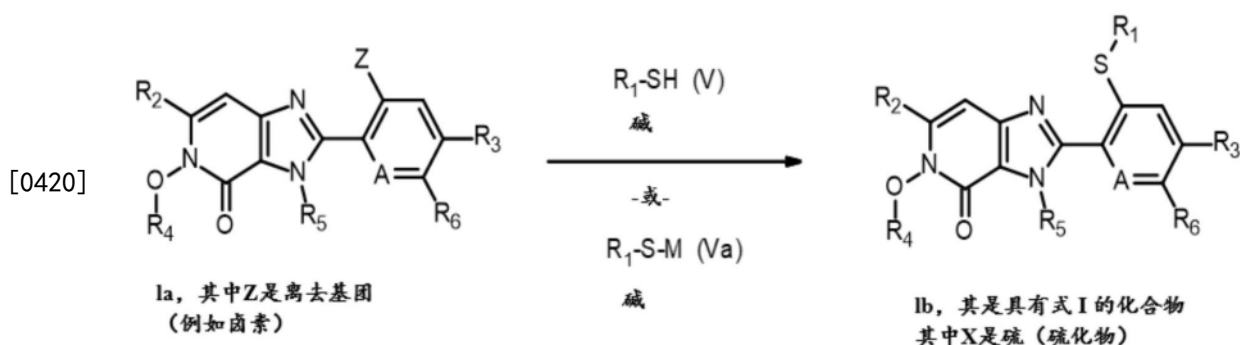
[0416] 或其盐(其中R<sub>1</sub>是如在式I中定义的)在优选25°C-120°C之间的温度下,在惰性溶剂中,任选地在适合的碱(如碱金属碳酸盐例如碳酸钠和碳酸钾、或碱金属氢化物如氢化

钠、或碱金属氢氧化物如氢氧化钠和氢氧化钾)的存在下进行反应,以产生具有式Ib的化合物,其中X是S(硫化物),并且其中R<sub>1</sub>是如上在式I下描述的,并且其中A、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>和R<sub>6</sub>是如上在式I下描述的。待使用的溶剂的实例包括醚,如THF、乙二醇二甲醚、叔丁基甲基醚和1,4-二噁烷;芳香烃,如甲苯和二甲苯;腈,如乙腈;或极性非质子溶剂,如N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮或二甲亚砜。先前已经描述了(如例如在WO 2013/018928中)类似的化学过程。具有式V的化合物的盐的实例包括具有式Va的化合物

[0417] R<sub>1</sub>-S-M (Va),

[0418] 其中R<sub>1</sub>是如上文定义的并且其中M例如是钠或钾。针对具有式 Ib的化合物,在方案3中对此进行了说明:

[0419] 方案3



[0421] 可替代地,此反应可以在100°C-160°C之间(优选140°C)的温度下,在惰性溶剂(例如,二甲苯)中,在磷配体(如xanthphos)的存在下,在钯催化剂(如三(二苯亚甲基丙酮)二钯(0))的存在下进行,如通过派里奥(Perrio)等人在四面体(Tetrahedron) 2005, 61, 5253-5259中描述的。

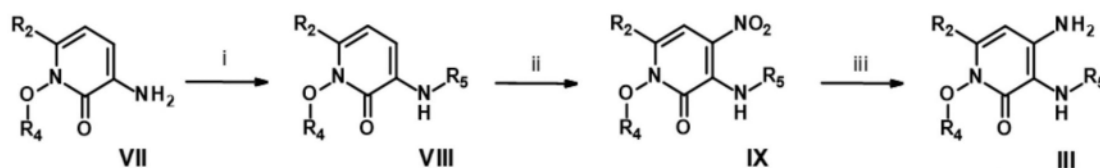
[0422] 具有式I的化合物的子组(其中X是SO(亚砷)和/或SO<sub>2</sub>(砷))可以借助对应的具有式I的硫化物(其中X是S)(即上文的具有式 Ib的化合物)的氧化反应来获得,该氧化反应涉及试剂例如像间氯过氧苯甲酸(mCPBA)、过氧化氢、过硫酸氢钾、高碘酸钠、次氯酸钠或次氯酸叔丁酯以及其他氧化剂。该氧化反应通常是在溶剂的存在下进行的。待用于该反应的溶剂的实例包括脂族卤代烃,如二氯甲烷和氯仿;醇类,如甲醇和乙醇;乙酸;水;及其混合物。待用于该反应的氧化剂的量通常是1至3摩尔,优选地是1至1.2摩尔,相对于1摩尔的硫化物Ib,以产生亚砷化合物I(其中X=SO);并且优选地是2至2.2摩尔的氧化剂,相对于1摩尔的硫化物Ib,以产生砷化合物I(其中X=SO<sub>2</sub>)。此类氧化反应披露于例如WO 2013/018928、WO 2016/023954或WO 2016/142326中。

[0423] 用于从具有式VII的化合物制备具有式III的化合物(其中R<sub>2</sub>、R<sub>4</sub>和R<sub>5</sub>是如上在式I下描述的)的顺序可以涉及(方案4):步骤 i. 在适当的溶剂(例如像四氢呋喃、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺或乙腈)中,在碱(如碳酸钠、碳酸钾或碳酸铯,或者氢氧化钠)的存在下,用R<sub>5</sub>-X<sub>LG</sub>(其中R<sub>5</sub>是如上在式I下描述的并且其中X<sub>LG</sub>是离去基团,如卤素,优选碘、溴或氯)烷基化化合物VII,以产生具有式VIII的化合物(其中R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>和R<sub>2</sub>是如上在式I下描述的);步骤ii. 在经典条件(例如描述于Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure[高等有机化学:反应,机制与结构],第四版, Jerry March, 1992(出版商威利纽约(Wiley New York),纽约)第523-525页)下将化合物VIII硝化成化合

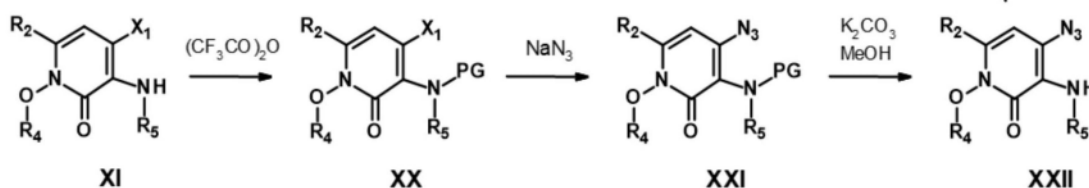


物IX(其中 $R_4$ 、 $R_5$ 和 $R_2$ 是如上在式I下描述的);以及最后步骤iii.在经典条件(例如描述于高等有机化学:反应,机制与结构,第四版,Jerry March, 1992(出版商威利纽约,纽约)第1216-1217页)下将化合物IX还原成化合物III。

[0424] 方案4



[0425]



例如PG=C(O)CF<sub>3</sub>基团

[0426] 可替代地,具有式III的化合物(其中 $R_2$ 、 $R_4$ 和 $R_5$ 是如上在式 I下描述的)还可以由具有式XI的化合物制备,在式XI中, $R_2$ 、 $R_4$ 和 $R_5$ 是如在式I下描述的,并且其中 $X_1$ 是卤素,优选地氯或溴(方案4)。具有式XX的化合物(其中 $R_2$ 、 $R_4$ 和 $R_5$ 是如上在式I下描述的,并且其中 $X_1$ 是卤素,优选地氯或溴,并且其中PG是保护基团,如 $C_1$ - $C_6$ 烷基-羰基(例如乙酰基)或卤代 $C_1$ - $C_6$ 烷基-羰基(例如三氟乙酰基),优选地PG是三氟乙酰基)可以通过以下方式制备:在 $0^\circ\text{C}$ 与 $100^\circ\text{C}$ 之间、优选地在 $0^\circ\text{C}$ 与 $30^\circ\text{C}$ 之间的温度下,在溶剂(如二氯甲烷、四氢呋喃或二噁烷)中,任选地在酰化催化剂(如4-二甲基氨基吡啶)存在下,任选地在碱(如三乙胺、二异丙基乙胺或吡啶)的存在下,使具有式XI的化合物(其中 $R_2$ 、 $R_4$ 和 $R_5$ 是如在式I下描述的,并且其中 $X_1$ 是卤素,优选地氯或溴)与具有式 $(R_{PG})_2O$ (其中 $R_{PG}$ 是 $C_1$ - $C_6$ 烷基-羰基(例如 $(R_{PG})_2O$ 是乙酸酐)或卤代 $C_1$ - $C_6$ 烷基-羰基(例如 $(R_{PG})_2O$ 是三氟乙酸酐),优选地 $(R_{PG})_2O$ 是三氟乙酸酐 $(CF_3CO)_2O$ )的酸酐试剂进行反应。特定保护基团的此类引入是本领域技术人员非常已知的,参见例如Protective Groups in Organic Synthesis[有机合成中的保护基团],第三版, Greene TW, Wuts PGM, 1999,第518-525页。

[0427] 具有式XXI的化合物(其中 $R_2$ 、 $R_4$ 和 $R_5$ 是如上在式I下描述的,并且其中PG是保护基团,如 $C_1$ - $C_6$ 烷基-羰基(例如乙酰基)或卤代 $C_1$ - $C_6$ 烷基-羰基(例如三氟乙酰基),优选地PG是三氟乙酰基)可以通过以下方式制备:任选地在微波辐射下,在 $0^\circ\text{C}$ 与 $180^\circ\text{C}$ 之间、优选地在 $20^\circ\text{C}$ 与 $150^\circ\text{C}$ 之间的温度下,在惰性溶剂如四氢呋喃、二噁烷、乙腈、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮或二甲基亚砷(或其混合物)中,任选地在可以络合不同阳离子的络合剂(如例如15-冠-5)存在下,使具有式XX的化合物(其中 $R_2$ 、 $R_4$ 和 $R_5$ 是如上在式I下描述的,并且其中 $X_1$ 是卤素,优选地氯或溴,并且其中PG是保护基团,如 $C_1$ - $C_6$ 烷基-羰基(例如乙酰基)或卤代 $C_1$ - $C_6$ 烷基-羰基(例如三氟乙酰基),优选地PG是三氟乙酰基)与例如叠氮化钠 $NaN_3$ 进行反应。

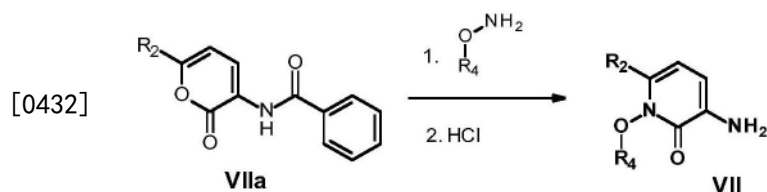
[0428] 具有式XXII的化合物(其中 $R_2$ 、 $R_4$ 和 $R_5$ 是如上在式I下描述的)可以通过以下方式制备:在 $0^\circ\text{C}$ 与 $100^\circ\text{C}$ 之间、优选地在 $0^\circ\text{C}$ 与 $30^\circ\text{C}$ 之间的温度下,任选地在水存在下,在醇溶剂

(如甲醇、乙醇或异丙醇)中,使具有式XXI的化合物(其中 $R_2$ 、 $R_4$ 和 $R_5$ 是如上在式I下描述的,并且其中PG是保护基团,如 $C_1$ - $C_6$ 烷基-羰基(例如乙酰基)或卤代 $C_1$ - $C_6$ 烷基-羰基(例如三氟乙酰基),优选地PG是三氟乙酰基)与碱(如碱金属碳酸盐,例如碳酸锂、碳酸钠、碳酸钾或碳酸铯)进行反应。

[0429] 具有式III的化合物(其中 $R_2$ 、 $R_4$ 和 $R_5$ 是如上在式I下描述的)可以通过以下方式制备:使具有式XXII的化合物(其中 $R_2$ 、 $R_4$ 和 $R_5$ 是如上在式I下描述的)与三价磷化合物(例如三烷基磷或三芳基磷、优选地三苯基磷)进行反应,并且任选地在酸(如盐酸或氢溴酸)存在下,用水来原位水解所产生的磷亚胺(或氮杂叶立德(aza-ylide),施陶丁格(Staudinger)反应)。总之,在此转化中具有式XXII的叠氮化合物经受形式还原以形成具有式III的伯胺化合物。此反应可以任选地在微波辐射下,在 $0^\circ\text{C}$ 与 $180^\circ\text{C}$ 之间、优选地在 $20^\circ\text{C}$ 与 $150^\circ\text{C}$ 之间的温度下,在惰性溶剂(如四氢呋喃或二噁烷)中进行。可替代地,在 $0^\circ\text{C}$ 与 $120^\circ\text{C}$ 之间、优选地在 $30^\circ\text{C}$ 与回流温度之间的温度,在惰性溶剂(例如像乙酸乙酯、甲醇或乙醇)中,通常在催化剂(如镍、钨或铂)存在下,任选地在压力下,使用分子氢( $\text{H}_2$ )可以将具有式XXII的叠氮基化合物还原为具有式III的氨基化合物。

[0430] 具有式VII的化合物(其中 $R_2$ 和 $R_4$ 是如上在式I下描述的)可以通过本领域技术人员已知的方法来制备。例如经由:步骤1.)化合物VIIa(其中 $R_2$ 是如上在式I下描述的)与适当的羟胺 $\text{H}_2\text{NOR}_4$ 或其盐(如氢卤化物盐、优选氢氯化物盐或氢溴化物盐、或任何其他等效盐)(其中 $R_4$ 是如上在式I下描述的)的反应(方案5);随后步骤2.)在酸性(例如盐酸水溶液)或碱性(例如氢氧化锂或氢氧化钠,在惰性溶剂如四氢呋喃或二噁烷中,任选地在水存在下)条件下通过水解来裂解苯甲酰基。具有式VIIa的化合物(其中 $R_2$ 是如上在式I下描述的)可以通过本领域技术人员已知的方法来制备。参见例如Synthesis[合成]2005,第8期,第1269-1278页和Synthesis[合成]2011,第7期,第1149-1156页。

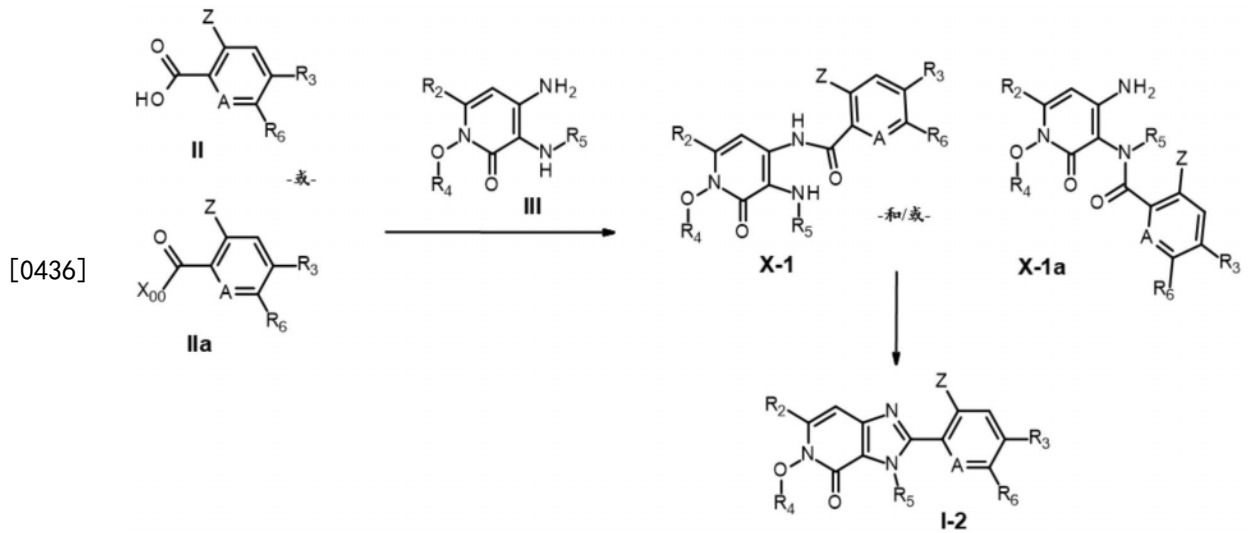
[0431] 方案5



[0433] 以下详述具有式XI的化合物(其中 $R_2$ 、 $R_4$ 和 $R_5$ 是如上在式I下描述的,并且其中 $X_1$ 是卤素,优选地氯或溴)的制备(参见方案8)。

[0434] 具有式I-2的化合物(其中Z是 $X-R_1$ 或离去基团,例如卤素(优选氟或氯),并且其中 $X$ 、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 和A是如上在式I下描述的)可以通过在与上文(参见方案1和2)描述的用于从具有式II/IIa和III的化合物制备具有式Ia的化合物的类似条件下具有式II(对应地IIa)的化合物(其中Z是 $X-R_1$ 或离去基团,例如卤素(优选氟或氯),并且其中 $X$ 、 $R_1$ 、 $R_3$ 、 $R_6$ 和A是如上在式I下描述的,并且其中 $X_{00}$ 是如上描述的)与具有式III的化合物或其盐(其中 $R_4$ 、 $R_5$ 和 $R_2$ 是如上在式I下描述的)之间的反应来制备。这描述在方案6中。

[0435] 方案6

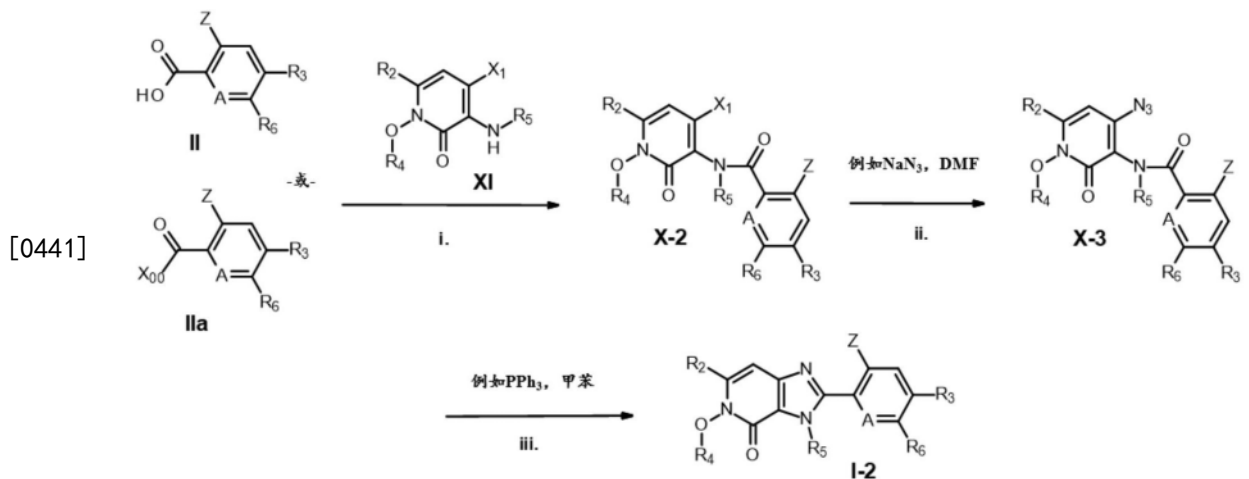


[0437] 具有式I的化合物可以通过使具有式I-2的化合物(其中Z是离去基团,例如卤素(优选氟或氯))与具有式V或Va的化合物进行反应来制备,如方案3中所述。所有取代基是如上所定义的。

[0438] 可替代地,具有式I-2的化合物(其中Z是X-R<sub>1</sub>或离去基团,例如卤素(优选氟或氯),并且其中X、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>和A是如上在式I下描述的)可以通过以下方式制备(方案7):

[0439] i.) 在与上文(参见方案2)描述的用于从具有式II/IIa和III的化合物制备具有式VIa的化合物类似的条件下具有式XI的化合物或其盐(其中R<sub>2</sub>、R<sub>4</sub>和R<sub>5</sub>是如上在式I下描述的,并且其中X<sub>1</sub>是离去基团,如卤素、优选地氯或溴)与具有式II或IIa的化合物(其中Z是X-R<sub>1</sub>或离去基团,例如卤素(优选氟或氯),并且其中X、R<sub>1</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>6</sub>和A是如上在式I下描述的,并且其中X<sub>00</sub>是如上描述的)之间的反应。此转化产生具有式X-2的化合物,其中Z是X-R<sub>1</sub>或离去基团,例如卤素(优选氟或氯),并且其中X、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>和A是如上在式I下描述的,并且其中X<sub>1</sub>是离去基团,如卤素、优选地氯或溴;随后

[0440] 方案7



[0442] ii.) 通过叠氨基取代具有式X-2的化合物中的X<sub>1</sub>(离去基团,例如卤素、优选氯或溴)以形成具有式X-3的化合物,其中Z是X-R<sub>1</sub>或离去基团,例如卤素(优选氟或氯),并且其中X、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>和A是如上在式I下描述的。此转化通常在叠氮化物盐(例如像叠氮

化钠 $\text{NaN}_3$ )存在下、任选地在可以络合不同阳离子的络合剂(例如像15-冠-5)存在下,在惰性溶剂如四氢呋喃、二噁烷、乙腈、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮或二甲基亚砷(或其混合物)中,在 $0^\circ\text{C}$ 与 $180^\circ\text{C}$ 之间、优选地 $20^\circ\text{C}$ 与 $150^\circ\text{C}$ 之间的温度下,任选地在微波辐射下进行;进一步随后

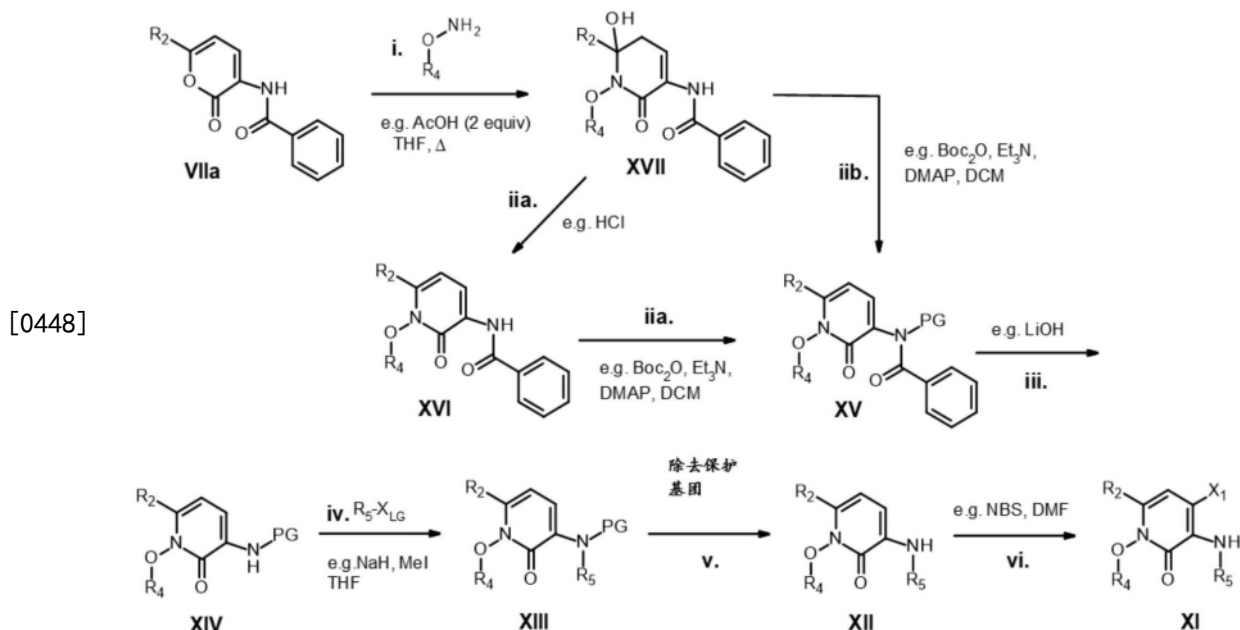
[0443] iii.)由具有式X-3的化合物经由串联施陶丁格反应/环化反应形成具有式I-2的化合物,其中Z是 $\text{X-R}_1$ 或离去基团,例如卤素(优选氟或氯),并且其中 $\text{X}$ 、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$ 、 $\text{R}_4$ 、 $\text{R}_5$ 、 $\text{R}_6$ 和A是如上在式I下描述的。在此转化中,将具有式X-3的化合物(其中Z是 $\text{X-R}_1$ 或离去基团,例如卤素(优选氟或氯),并且其中 $\text{X}$ 、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$ 、 $\text{R}_4$ 、 $\text{R}_5$ 、 $\text{R}_6$ 和A是如上在式I下描述的)用三价磷化合物(例如三烷基膦或三芳基膦、优选地三苯基膦)进行处理以便原位产生膦亚胺(或氮杂叶立德,施陶丁格反应)中间体,将该中间体用酰胺基团 $-\text{NR}_5\text{C}(\text{O})-$ 环化以便形成具有式I-2的化合物。此反应可以任选地在微波辐射下,在 $0^\circ\text{C}$ 与 $200^\circ\text{C}$ 之间、优选地 $20^\circ\text{C}$ 与 $180^\circ\text{C}$ 之间的温度下,在惰性溶剂(如四氢呋喃、二噁烷、甲苯或二甲苯)中进行。该施陶丁格反应是本领域技术人员已知的,其相应的膦亚胺(氮杂叶立德)与基团(如羧酸衍生物或酮)的反应描述于例如Strategic Applications of Named Reactions in Organic Synthesis[有机合成中命名反应的战略性应用],编辑:Kurti, Laszlo; Czako, Barbara, 2005, 第428-429页。替代方案是可能的,如在例如Chemistry & Industry[化学与工业](英国伦敦)1984, 第222-3页中描述的条件。

[0444] 具有式XI的化合物(其中 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_4$ 和 $\text{R}_5$ 是如上在式I下描述的,并且其中 $\text{X}_1$ 是卤素,优选地氯或溴)可以通过以下方式制备(方案8):

[0445] i.)任选地在另外的惰性溶剂或稀释剂(例如二氯甲烷、甲苯、四氢呋喃THF或二噁烷)存在下,在酸性条件下,例如在乙酸( $\text{AcOH}$ )或三氟乙酸中,使具有式VIIa的化合物(其中 $\text{R}_2$ 是如上在式I下描述的)与合适的羟胺 $\text{H}_2\text{NOR}_4$ (如O-甲基羟胺)或其盐(如氢卤化物盐、优选氯化物盐或溴化物盐、或任何其他等效盐)(其中 $\text{R}_4$ 是如上在式I下描述的)进行反应以形成具有式XVII的化合物,其中 $\text{R}_2$ 和 $\text{R}_4$ 是如上在式I下描述的。反应温度可以优先地在从室温至反应混合物的沸点的范围内,或者可替代地,可以在微波辐射下进行加热;随后

[0446] iia.)在酸性条件下,例如在盐酸或乙酸中,具有式XVII的化合物(其中 $\text{R}_2$ 和 $\text{R}_4$ 是如上在式I下描述的)的反应以通过脱水形成具有式XVI的化合物,其中 $\text{R}_2$ 和 $\text{R}_4$ 是如上在式I下描述的。该反应温度可以优先地在从室温至反应混合物的沸点的范围内,或者可替代地,可以在微波辐射下进行加热。进一步,在 $0^\circ\text{C}$ 与 $100^\circ\text{C}$ 之间、优选地在 $0^\circ\text{C}$ 与 $30^\circ\text{C}$ 之间的温度下,在惰性溶剂(如二氯甲烷DCM、四氢呋喃、二噁烷或甲苯)中,任选地在酰化催化剂(如4-二甲基氨基吡啶DMAP)存在下,在碱(例如三乙胺 $\text{NEt}_3$ 、二异丙基乙胺或吡啶)存在下,使具有式XVI的化合物与例如二碳酸二叔丁酯(BOC酸酐,  $\text{BOC}_2\text{O}$ )进行反应以形成具有式XV的化合物,其中 $\text{R}_2$ 和 $\text{R}_4$ 是如上在式I下描述的,并且其中PG是例如BOC基团 $-\text{C}(\text{O})\text{O}t\text{-Bu}$ (叔丁氧基羰基)。特定保护基团的此类引入是本领域技术人员非常已知的,参见例如Protective Groups in Organic Synthesis[有机合成中的保护基团],第三版, Greene TW, Wuts PGM, 1999, 第518-525页;或者可替代地

[0447] 方案8



[0449] iib.) 在0℃与100℃之间、优选在0℃与30℃之间的温度下,在惰性溶剂(如二氯甲烷DCM、四氢呋喃、二噁烷或甲苯)中,任选地在酰化催化剂(如4-二甲基氨基吡啶DMAP)存在下,在碱例如三乙胺NEt<sub>3</sub>、二异丙基乙胺或吡啶、优选地至少两种等效物存在下,具有式XVII的化合物(其中R<sub>2</sub>和R<sub>4</sub>是如上在式I下描述的)与例如二碳酸二叔丁酯(BOC酸酐, Boc<sub>2</sub>O)、优选地至少两种等效物的反应以经由串联形式脱水/BOC基团引入直接形成具有式XV的化合物,其中R<sub>2</sub>和R<sub>4</sub>是如上在式I下描述的,并且其中PG是例如BOC基团-C(O)Ot-Bu(叔丁氧基羰基);随后

[0450] iii.) 通过在0℃与100℃之间、优选在0℃与50℃之间的温度下,在酸性(例如盐酸水溶液)或碱性(例如氢氧化锂或氢氧化钠,在惰性溶剂如四氢呋喃或二噁烷中,任选地在水存在下)条件下水解来裂解具有式XV的化合物中的苯甲酰基以形成具有式XIV的化合物,其中R<sub>2</sub>和R<sub>4</sub>是如上在式I下描述的,并且其中PG是例如BOC基团-C(O)Ot-Bu(叔丁氧基羰基);随后

[0451] iv.) 在-20℃与100℃之间、优选0℃与80℃之间的温度下,在适当的溶剂(例如像四氢呋喃THF、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺或乙腈)中,在碱(如碳酸钠、碳酸钾或碳酸铯、或氢氧化钠NaH)存在下,用试剂R<sub>5</sub>-X<sub>LG</sub>(其中R<sub>5</sub>是如上在式I下描述的,并且其中X<sub>LG</sub>是离去基团,如卤素,优选碘、溴或氯(例如R<sub>5</sub>-X<sub>LG</sub>是甲基碘MeI))烷基化具有式XIV的化合物(其中R<sub>2</sub>和R<sub>4</sub>是如上在式I下描述的,并且其中PG是例如BOC基团-C(O)Ot-Bu(叔丁氧基羰基))以形成具有式XIII的化合物,其中R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>和R<sub>2</sub>是如上在式I下描述的,并且其中PG是例如BOC基团-C(O)Ot-Bu(叔丁氧基羰基);随后

[0452] v.) 通常通过在0℃与100℃之间、优选0℃与80℃之间的温度下,在酸性(例如盐酸水溶液)或碱性(例如氢氧化锂或氢氧化钠,在惰性溶剂如四氢呋喃或二噁烷中,任选地在水存在下)条件下水解,或通过酸处理(例如用三氟乙酸,或氢溴酸中的乙酸,或盐酸或氢溴酸在惰性溶剂(如四氢呋喃、二噁烷或甲醇)中的溶液),裂解具有式XIII的化合物中的保护基团PG例如BOC基团-C(O)Ot-Bu(叔丁氧基羰基)以形成具有式XII的化合物,其中R<sub>2</sub>、R<sub>4</sub>和R<sub>5</sub>是如上在式I下描述的。此类条件是本领域技术人员已知的。当保护基团优选为BOC时,则裂

解条件优选为,任选地水性,氯化氢或三氟乙酸,任选地在溶剂(例如1,4-二噁烷、四氢呋喃或二氯甲烷)存在下,在范围优先从0°C至反应混合物的沸点的反应温度下,或反应可在微波辐射下进行;随后

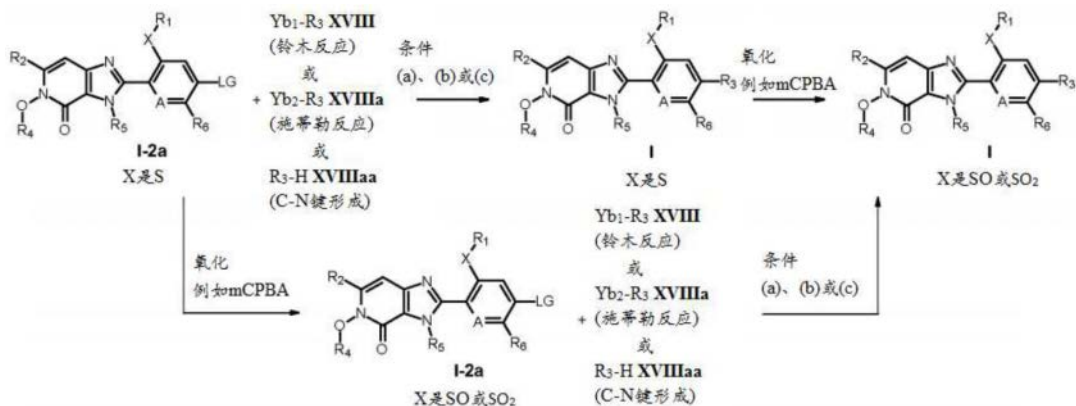
[0453] vi.) 具有式XII的化合物(其中 $R_2$ 、 $R_4$ 和 $R_5$ 是如上在式I下描述的)与卤化剂(如N-氯代琥珀酰亚胺(NCS)或N-溴代琥珀酰亚胺(NBS)或可替代地氯或溴)的反应。在20°C-200°C之间、优选室温至100°C的温度下,在惰性溶剂(如氯仿、四氯化碳、1,2-二氯乙烷、乙酸、醚、乙腈或N,N-二甲基甲酰胺DMF)中,进行此类卤化反应以形成具有式XI的化合物,其中 $R_2$ 、 $R_4$ 和 $R_5$ 是如上在式I下描述的,并且其中 $X_1$ 是卤素、优选氯或溴。此类反应是本领域技术人员熟知的,并且已描述于例如Advanced Organic Chemistry:Reactions, Mechanisms, and Structure[高等有机化学:反应,机制与结构],第四版, Jerry March, 1992(出版商威利纽约,纽约)第704-707页。

[0454] 具有式I-2的化合物的子组(其中Z是X- $R_1$ ,并且其中X、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 和A是如上在式I下描述的,并且其中 $R_3$ 是离去基团LG,例如卤素或磺酸酯,优选氯、溴、碘或三氟甲磺酸酯)可以由式I-2a表示(方案9)。

[0455] 具有式I化合物(其中X为SO或SO<sub>2</sub>,并且其中 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 和A是如上在式I描述的)也可以通过铃木(Suzuki)反应制备(方案9),其涉及例如使具有式I-2a的化合物(其中X为SO或SO<sub>2</sub>,并且其中 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 和A是如上在式I下描述的,并且其中LG是离去基团,例如卤素或磺酸酯,优选氯、溴、碘或三氟甲磺酸酯)与具有式XVIII的化合物(其中 $R_3$ 是如上所定义,并且其中 $Y_{b1}$ 可以是硼衍生的官能团,例如像B(OH)<sub>2</sub>或B(OR<sub>b1</sub>)<sub>2</sub>,其中 $R_{b1}$ 可以是C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基或两个基团OR<sub>b1</sub>可以与硼原子一起形成五元或六元环,如例如频哪醇硼酸酯)进行反应。该反应可以被钯基催化剂(例如四(三苯基膦)-钯(0)、(1,1'-双(二苯基膦基)二茂铁)二氯-钯-二氯甲烷(1:1络合物)或氯(2-二环己基膦基-2',4',6'-三异丙基-1,1'-二苯基)[2-(2'-氨基-1,1'-二苯基)]钯(II)(XPhos环钯配合物))催化,在碱(像碳酸钠、磷酸三钾或氟化铯)的存在下,在溶剂或溶剂混合物(像例如二噁烷、乙腈、N,N-二甲基甲酰胺、1,2-二甲氧基乙烷和水的混合物或二噁烷/水的混合物、或甲苯/水的混合物)中,优选地在惰性气氛下。反应温度可以优先地在从室温至反应混合物的沸点的范围内,或者该反应可以在微波辐射下进行。此类铃木反应是本领域技术人员熟知的,并且已经综述于例如如下文献中:J.Orgmet.Chem.[有机金属化学杂志]576,1999,147-168。

[0456] 可替代地,具有式I的化合物(其中X是SO或SO<sub>2</sub>)可以通过具有式XVIIIa的化合物(其中 $R_3$ 是如上所定义的,并且其中 $Y_{b2}$ 是三烷基锡衍生物,优选三-正丁基锡或三甲基锡)与具有式I-2a的化合物(其中X是SO或SO<sub>2</sub>,并且其中 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 和A是如上在式I下描述的,并且其中LG是离去基团,例如卤素或磺酸酯,优选氯、溴、碘或三氟甲磺酸酯)之间的施蒂勒(Stille)反应制备。此类施蒂勒反应通常是在钯催化剂(例如四(三苯基膦)钯(0)或双(三苯基膦)二氯钯(II))的存在下,在惰性溶剂(如N,N-二甲基甲酰胺、乙腈、甲苯或二噁烷)中,任选地在添加剂(如氟化铯或氯化锂)的存在下,并任选地在另外的催化剂(例如碘化亚铜(I))的存在下进行。这样的施蒂勒偶联也是本领域技术人员熟知的,并且已经描述于例如J.Org.Chem.[有机化学杂志],2005,70,8601-8604,J.Org.Chem.[有机化学杂志],2009,74,5599-5602,以及Angew.Chem.Int.Ed.[应用化学国际版本],2004,43,1132-1136中。

## [0457] 方案9



[0458]

(a)铃木反应: Pd催化剂(例如Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>或Pd(dppf)Cl<sub>2</sub>), 碱(例如Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), 溶剂(例如1,2-二甲氧基乙烷/水), 25° C-180° C(b)施蒂勒反应: Pd催化剂(例如Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>或Pd(PPh<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>), 溶剂(例如甲苯), 25° C-180° C(c)C-N键形成: 碱(例如K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>或Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), 任选存在CuI, 任选的添加剂(例如N,N'-二甲基乙二胺), 溶剂(例如N,N-二甲基甲酰胺DMF或N-甲基吡咯烷酮NMP), 25° C-180° C

[0459] 当R<sub>3</sub>是经由氮原子连接至含有基团A的环的五元芳环体系时,则具有式I的化合物(其中X是SO或SO<sub>2</sub>)可以由具有式I-2a的化合物(其中X是SO或SO<sub>2</sub>,并且其中R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>和A是如上在式I下描述的,并且其中LG是离去基团,例如卤素或磺酸酯,优选氯、溴、碘或三氟甲磺酸酯)通过以下方式制备:任选地在微波辐射下,在30° C-150° C之间的温度下,在惰性溶剂(如N-甲基吡咯烷酮NMP或N,N-二甲基甲酰胺DMF)中,有或没有添加剂(如L-脯氨酸,N,N'-二甲基环己烷-1,2-二胺或N,N'-二甲基乙二胺)下,任选地在铜催化剂(例如碘化铜(I))存在下,在碱(例如碳酸钾K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>或碳酸铯Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)存在下,与杂环R<sub>3</sub>-H(其含有适当的NH官能团) XVIIIaa(例如XVIIIaa为1H-1,2,4-三唑)(其中R<sub>3</sub>是如上所定义)的反应。

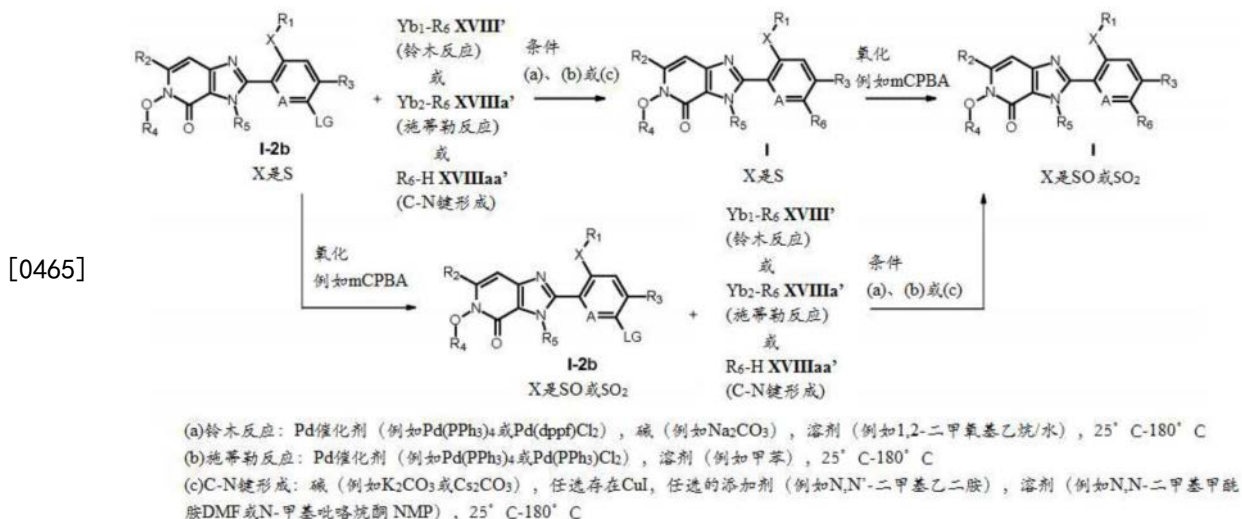
[0460] 用适合的氧化剂将具有式I-2a的化合物(其中X是(硫化物),并且其中R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>和A是如上在式I下描述的,并且其中LG是离去基团,例如卤素或磺酸酯,优选氯、溴、碘或三氟甲磺酸酯)氧化成具有式I-2a的化合物(其中X是SO或SO<sub>2</sub>)可以在以上已经描述的条件实现。

[0461] 大量具有式XVIII、XVIIIa和XVIIIaa的化合物是可商购的或可由本领域技术人员制备。

[0462] 可替代地,具有式I的化合物(其中X是SO或SO<sub>2</sub>)可以从具有式I-2a的化合物(其中X是S(硫化物))通过涉及如上所述的相同的化学过程但通过改变步骤的顺序(即,通过运行顺序I-2a(X是S)至I(X是S)经由铃木反应、施蒂勒反应或C-N键形成,随后通过氧化步骤以形成I(X是SO或SO<sub>2</sub>)来制备。

[0463] 具有式I-2的化合物的子组(其中Z是X-R<sub>1</sub>,并且其中X、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>3</sub>和A是如上在式I下描述的,并且其中R<sub>6</sub>是离去基团LG,例如卤素或磺酸酯,优选氯、溴、碘或三氟甲磺酸酯)可以由式I-2b表示(方案10)。

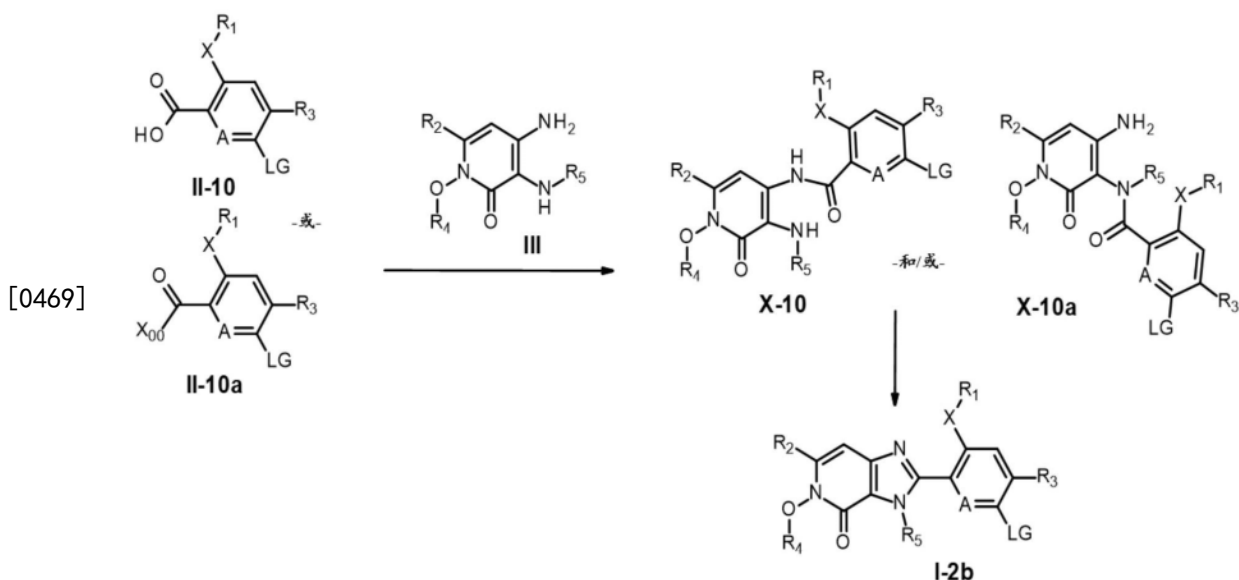
## [0464] 方案10



[0466] 先前在方案9中描述的化学过程可以类似地应用于具有式I的化合物(其中X是S、SO或SO<sub>2</sub>,并且其中R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>和A是如上在式I下描述的)的制备,其方式为从具有式I-2b的化合物(其中X是S、SO或SO<sub>2</sub>,并且其中R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>3</sub>和A是如上在式I下描述的,并且其中LG是离去基团,例如卤素或磺酸酯,优选氯、溴、碘或三氟甲磺酸酯)开始(方案10)。先前在方案9中提及的取代基定义对于方案10中示出的化合物/试剂也是有效的。

[0467] 具有式I-2a和I-2b的化合物(其中取代基是如上定义的)可以通过以下方式制备(方案10a):在与上文(参见方案1和2;还参见方案6)描述的用于从具有式II/IIa和III的化合物制备具有式Ia的化合物的类似条件下,具有式II(对应地IIa)的化合物(其中取代基是如上定义的,特定的情况是R<sub>3</sub>或R<sub>6</sub>被LG取代,LG是如上定义的,并且其中X<sub>00</sub>是如上描述的(X<sub>00</sub>典型地是氯))与具有式III的化合物或其盐(其中R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>和R<sub>2</sub>是如上在式I下描述的)之间的反应。

[0468] 方案10a



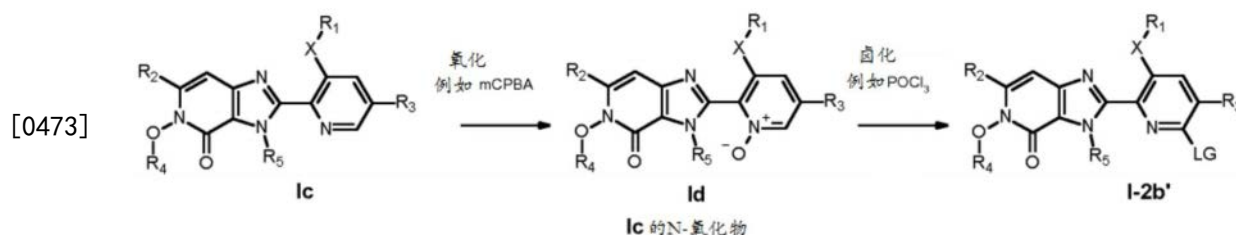
[0470] 这在方案10a中例示用于合成具有式I-2b的化合物(其中X、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>3</sub>和A是如上在式I下描述的,并且其中LG是离去基团,例如卤素或磺酸酯,优选氯、溴、碘或三氟甲磺酸酯),所述化合物可以通过具有式II-10的化合物(对应地其活化形式II-10a)(其中X、



$R_1$ 、 $R_3$ 和A是如上在式I下描述的,并且其中LG是离去基团,例如卤素或磺酸酯,优选氯、溴、碘或三氟甲磺酸酯,并且其中 $X_{00}$ 是如上描述的( $X_{00}$ 典型地是氯))与具有式III的化合物或其盐(其中 $R_4$ 、 $R_5$ 和 $R_2$ 是如上在式I下描述的)之间的反应经由具有式X-10和X-10a的化合物制备。

[0471] 具有式I-2b的化合物的子组(其中A是N,并且其中 $X$ 、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 和 $R_3$ 是如上在式I下描述的,并且其中 $R_6$ 是离去基团LG,例如卤素,优选氯或溴)可以由式I-2b'表示(方案10b)。具有式I-2b'的化合物还可以如以下说明的制备:

[0472] 方案10b

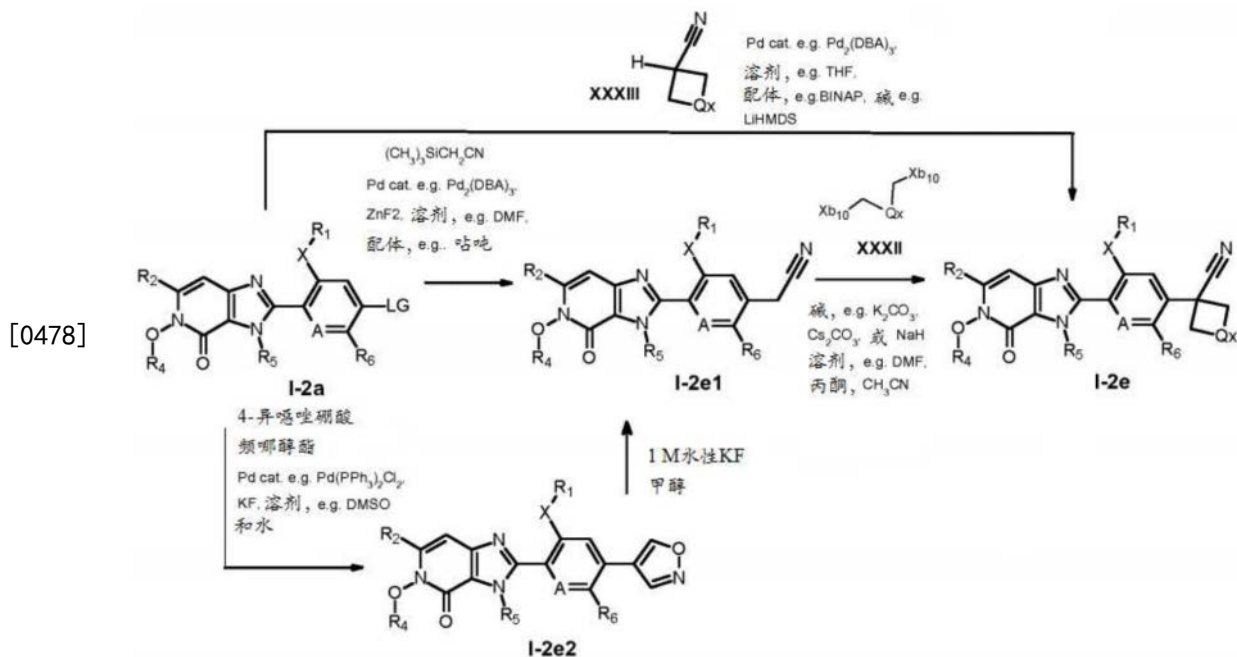


[0474] 具有式I的化合物(其中A是N,并且其中 $R_6$ 是氢,并且其中 $X$ 、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 和 $R_5$ 是如上在式I下描述的)(由式Ic表示)可以在以上已经详述的标准条件(例如,在二氯甲烷中的间氯过氧苯甲酸(mCPBA),在室温与回流条件之间的温度下)下,或可替代地通过使用适合的氧化剂(例如 $H_2O_2$ /脲加合物)在酸酐(例如三氟乙酸酐)的存在下氧化成其相应的N-氧化物Id。此类氧化从文献,例如从J. Med. Chem. [药物化学杂志]1989,32,2561或WO 00/15615已知。

[0475] 具有式I-2b'的化合物(其中 $X$ 、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 和 $R_3$ 是如上在式I下描述的,并且其中LG是离去基团,例如卤素,优选氯或溴)可以通过以下方式制备:在本领域技术人员已知的并且在例如Scriven, E.F.V. (1984), "Pyridines and their Benzo Derivatives: (ii) Reactivity at Ring Atoms [吡啶及其苯并衍生物: (ii) 环原子的反应性]" (Katritzky, Alan R.; Rees, Charles Wayne; Meth-Cohn, Otto; Comprehensive Heterocyclic Chemistry: The Structure, Reactions, Synthesis and Uses of Heterocyclic Compounds. 2. Pergamon Press [综合杂环化学: 杂环化合物的结构、反应、合成及用途, 2, 培格曼出版社, 第165-314页)中描述的条件下,使具有式Id的N-氧化物化合物(其中 $X$ 、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 和 $R_5$ 是如上在式I下描述的)与试剂(例如像三氯氧化磷或三氯化磷)进行反应。

[0476] 具有式I的化合物的子组(其中 $X$ 、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 和A是如上在式I下描述的,并且其中 $R_3$ 是 $C_3$ - $C_6$ 环烷基,该环烷基可以被选自下组的取代基单取代或多取代,该组由以下各项组成:卤素、 $C_1$ - $C_4$ 烷基、 $C_1$ - $C_4$ 卤代烷基、氰基和 $C_1$ - $C_4$ 烷氧基)可以通过上述方法制备(特别是具有式I的化合物(其中 $R_3$ 是环丙基)可以由具有式I-2a的化合物(其中LG是例如溴)根据方案9进行的描述通过涉及环丙基硼酸的铃木反应来制备。对于具有式I的化合物的特定情况(其中 $R_3$ 是被氰基取代的 $C_3$ - $C_6$ 环烷基)(由具有式I-2e的化合物表示),这些化合物可以通过在方案11中所示的方法来制备。

[0477] 方案11



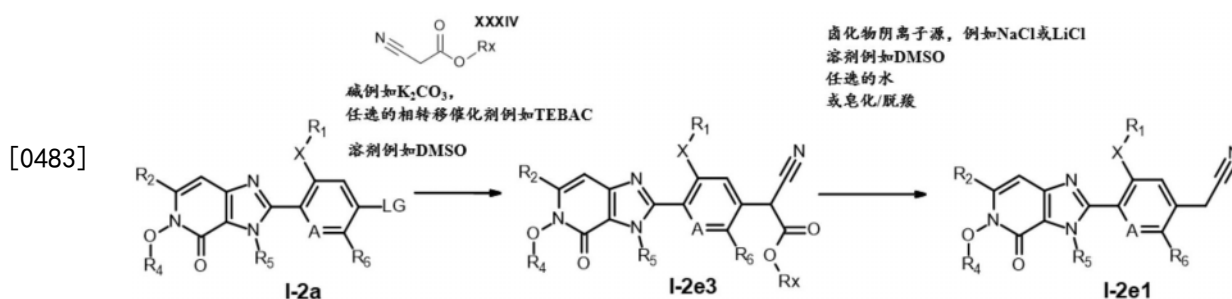
[0479] 任选地在微波加热下,在 $100^\circ\text{C}$ - $180^\circ\text{C}$ 之间的温度下,在惰性溶剂如N,N-二甲基甲酰胺DMF中,在氟化锌(II)  $\text{ZnF}_2$ 和钯(0)催化剂如三(二苯亚甲基丙酮)二钯(0)-氯仿加合物( $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ ) (具有配体,例如咕吨)存在下,用三甲基甲硅烷基-乙腈TMS-CN处理具有式I-2a的化合物(其中X、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_4$ 、 $\text{R}_5$ 、 $\text{R}_6$ 和A是如上在式I下描述的,并且其中LG是离去基团,例如卤素或磺酸酯,优选氯、溴、碘或三氟甲磺酸酯)可产生具有式I-2e1的化合物,其中X、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_4$ 、 $\text{R}_5$ 、 $\text{R}_6$ 和A是如上在式I下描述的。这样的化学过程已经描述于文献中,例如Org. Lett. [有机快报], 16 (24), 6314-6317, 2014中。可替代地,任选地在微波加热下,在 $40^\circ\text{C}$ - $150^\circ\text{C}$ 之间的温度下,在惰性溶剂如二甲亚砜DMSO中,任选地在与水的混合物中,在氟化钾KF和钯催化剂如双(三苯基膦)二氯化钯(II) ( $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ )存在下,具有式I-2a的化合物(其中X、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_4$ 、 $\text{R}_5$ 、 $\text{R}_6$ 和A是如上在式I下描述的,并且其中LG是离去基团,例如卤素或磺酸酯,优选氯、溴、碘或三氟甲磺酸酯)与4-异噁唑硼酸或4-异噁唑硼酸频哪醇酯的反应可产生具有式I-2e2的化合物,其中X、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_4$ 、 $\text{R}_5$ 、 $\text{R}_6$ 和A是如上在式I下描述的。任选地在微波加热下,在 $20^\circ\text{C}$ - $150^\circ\text{C}$ 之间的温度下,在惰性溶剂如二甲亚砜DMSO或甲醇中,具有式I-2e2的化合物(其中X、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_4$ 、 $\text{R}_5$ 、 $\text{R}_6$ 和A是如上在式I下描述的)与氟化钾KF水溶液(浓度在0.5M与3M之间,优选1M)的反应也可以产生具有式I-2e1的化合物,其中X、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_4$ 、 $\text{R}_5$ 、 $\text{R}_6$ 和A是如上在式I下描述的。这样的化学过程已经描述在以下文献中:例如 J Am Chem Soc [美国化学会志] 2011, 133, 6948-6951。

[0480] 可以在 $0^\circ\text{C}$ - $120^\circ\text{C}$ 之间的温度下,在惰性溶剂(如N,N-二甲基甲酰胺DMF、丙酮或乙腈)中,在碱(如氢氧化钠、碳酸钠、碳酸钾 $\text{K}_2\text{CO}_3$ 或碳酸铯 $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ )的存在下,用具有式XXXII的化合物(其中 $\text{Q}_x$ 是直接键或者是 $(\text{CH}_2)_n$ ,并且n是1、2或3,并且其中 $\text{X}_{b10}$ 是离去基团如卤素(优选地是氯、溴或碘))进一步处理具有式I-2e1的化合物(其中X、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_4$ 、 $\text{R}_5$ 、 $\text{R}_6$ 和A是如上在式I下描述的),以给出具有式I-2e的化合物(其中X、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_4$ 、 $\text{R}_5$ 、 $\text{R}_6$ 和A是如上在式I下描述的,并且其中 $\text{Q}_x$ 是直接键或是 $(\text{CH}_2)_n$ ,并且n是1、2或3)。可替代地,具有式I-2e的化合物可以通过在 $30^\circ\text{C}$ - $80^\circ\text{C}$ 之间的温度下,在惰性溶剂(如四氢呋喃THF)中,在催化剂(如 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ ) (具有配体如BINAP)、强碱(如六甲基二硅氮烷锂LiHMDS)存在下,用具有式XXXIII

的化合物(其中 $Q_x$ 是如在XXXII中所描述的)处理而直接从具有式I-2a的化合物来制备。这样的化学过程已经描述于例如J. Am. Chem. Soc. [美国化学会志] 127 (45), 15824-15832, 2005 中。

[0481] 下面示出从具有式I-2a的化合物制备具有式I-2e1的化合物的又另一种方法(方案12)。在室温与180°C之间的温度下, 任选地在相转移催化剂PTC(例如像四丁基溴化铵或三乙基苄基氯化铵TEBAC) 存在下, 在适当的溶剂(例如像甲苯、二噁烷、四氢呋喃、乙腈、N, N-二甲基甲酰胺、N, N-二甲基乙酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮NMP或二甲亚砜DMSO) 中, 任选地在钯(例如涉及 $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ ) 或铜(例如涉及CuI) 催化下, 在碱(如碳酸钠、碳酸钾或碳酸铯, 或氢化钠、甲醇钠或乙醇钠、叔丁醇钾) 存在下, 具有式I-2a的化合物(其中X、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 和A是如上在式I下描述的, 并且其中LG是离去基团, 例如卤素或磺酸酯, 优选氯、溴、碘或三氟甲磺酸酯) 与具有式XXXIV的试剂(其中 $R_x$ 是 $C_1$ - $C_6$ 烷基) 的反应可以产生具有式I-2e3的化合物, 其中X、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 和A是如上在式I下描述的, 并且其中 $R_x$ 是 $C_1$ - $C_6$ 烷基。类似的化学过程已经描述于例如Synthesis[合成] 2010, 19期, 3332-3338中。

#### [0482] 方案12

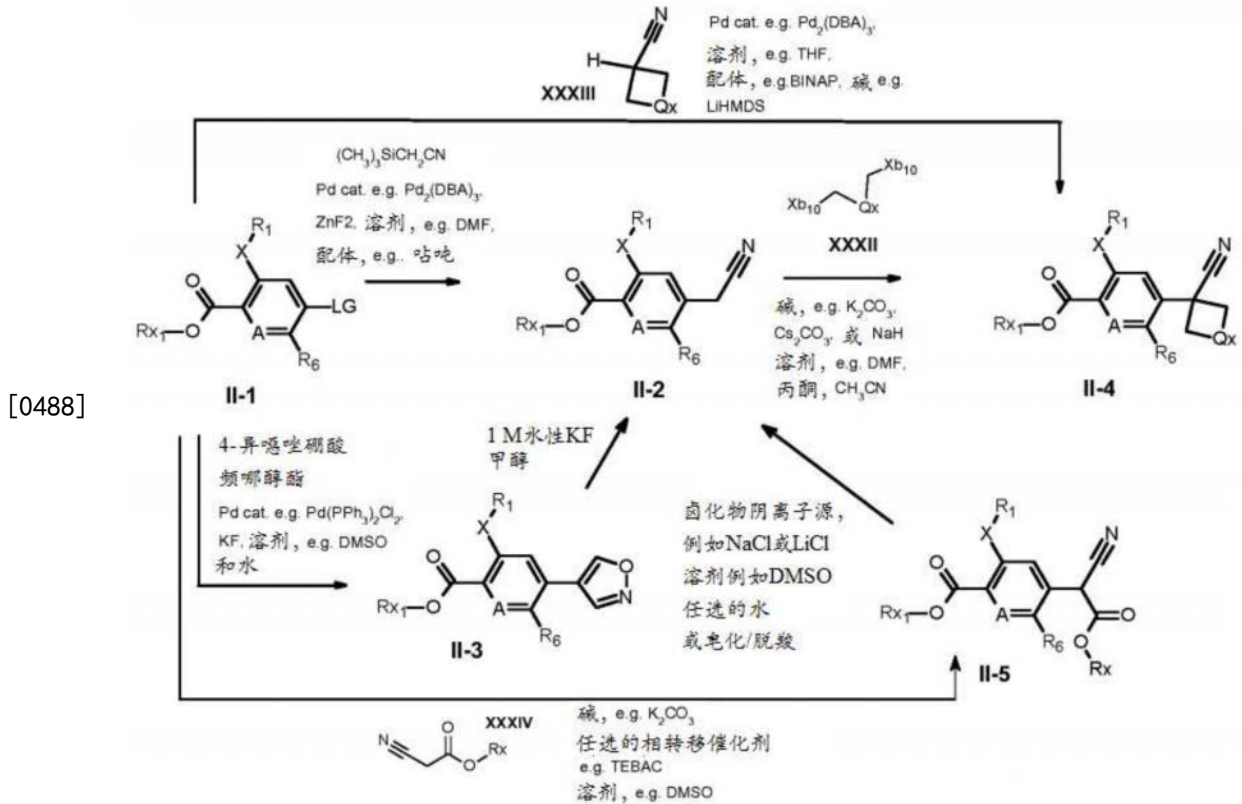


[0484] 具有式I-2e1的化合物(其中X、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 和A是如上在式I下描述的)可通过以下方式制备: 在本领域技术人员已知的条件(使用例如以下条件如: 甲醇、乙醇、四氢呋喃或二噁烷中的水性氢氧化钠、氢氧化钾或氢氧化锂, 在室温下, 或最高达回流条件; 随后在标准水性酸条件下酸化反应混合物)下, 具有式I-2e3的化合物(其中X、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 和A是如上在式I下描述的, 并且其中 $R_x$ 是 $C_1$ - $C_6$ 烷基)的皂化/脱羧。可替代地, 任选地在另外的水存在下, 在溶剂如N, N-二甲基甲酰胺、N, N-二甲基乙酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮或二甲亚砜DMSO中, 用卤化物阴离子, 优选氯化物阴离子(来源于例如氯化锂或氯化钠)处理具有式I-2e3的化合物也可以产生具有式I-2e1的化合物。此种转化(Krapcho 0-脱烷基化/脱羧)的反应温度范围优先地从20°C至反应混合物的沸点, 或者该反应可以在微波辐射下进行。类似的化学过程已经描述于例如Synthesis[合成] 2010, 19期, 3332-3338中。

[0485] 可替代地, 具有式I-2e的化合物(其中X、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 和A是如上在式I下描述的, 并且其中 $Q_x$ 是直接键或是 $(CH_2)_n$ 且n是1、2或者3)也可以如方案13和14中所示制备。

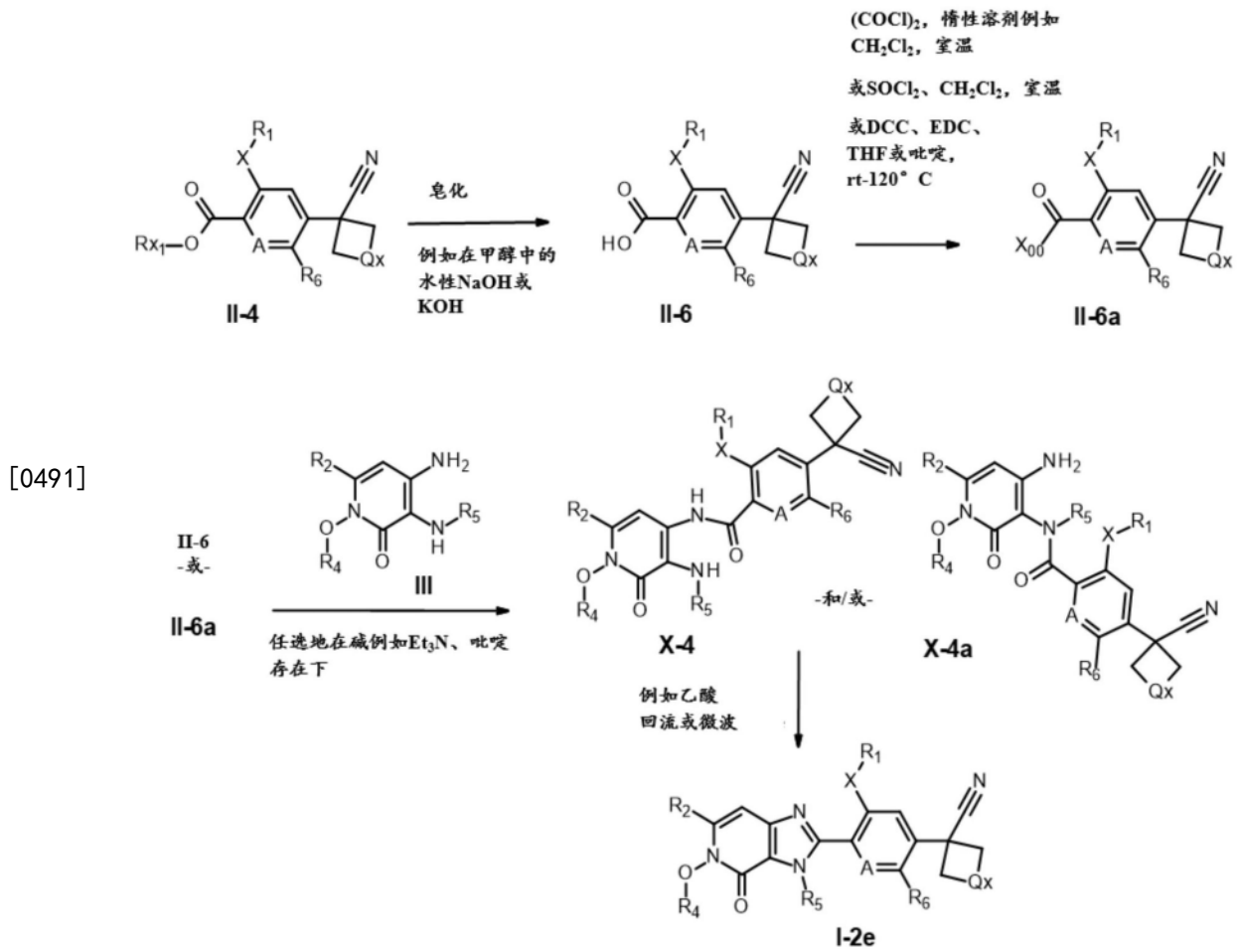
[0486] 具有式II-4的化合物(其中X、 $R_1$ 、 $R_6$ 和A是如上在式I下描述的, 并且其中 $Q_x$ 是直接键或是 $(CH_2)_n$ 且n是1、2或者3, 并且其中 $R_{x1}$ 是 $C_1$ - $C_6$ 烷基)可以由具有式II-1的化合物(其中X、 $R_1$ 、 $R_6$ 和A是如上在式I下描述的, 并且其中LG是离去基团, 例如卤素或磺酸酯, 优选氯、溴、碘或三氟甲磺酸酯, 并且其中 $R_{x1}$ 是 $C_1$ - $C_6$ 烷基)以类似于方案11和12中描述和讨论的化学过程经由中间体II-2、II-3、II-5或直接地, 并且涉及所述反应条件和具有式XXXII或XXXIII的试剂制备(方案13)。

#### [0487] 方案13



[0489] 在本领域技术人员已知的条件(使用例如以下条件如:甲醇、乙醇、四氢呋喃或二噁烷中的氢氧化钠、氢氧化钾或氢氧化锂,任选地在水存在下,在室温下,或最高达回流条件下),可以通过皂化具有式II-4的化合物(其中X、R<sub>1</sub>、R<sub>6</sub>和A是如上在式I下描述的,并且其中Q<sub>x</sub>是直接键或是(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>且n是1、2或者3,并且其中Rx<sub>1</sub>是C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷基)制备式II-6的化合物,其中X、R<sub>1</sub>、R<sub>6</sub>和A是如上在式I下描述的,并且其中Q<sub>x</sub>是直接键或是(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>且n是1、2或者3(方案14)。

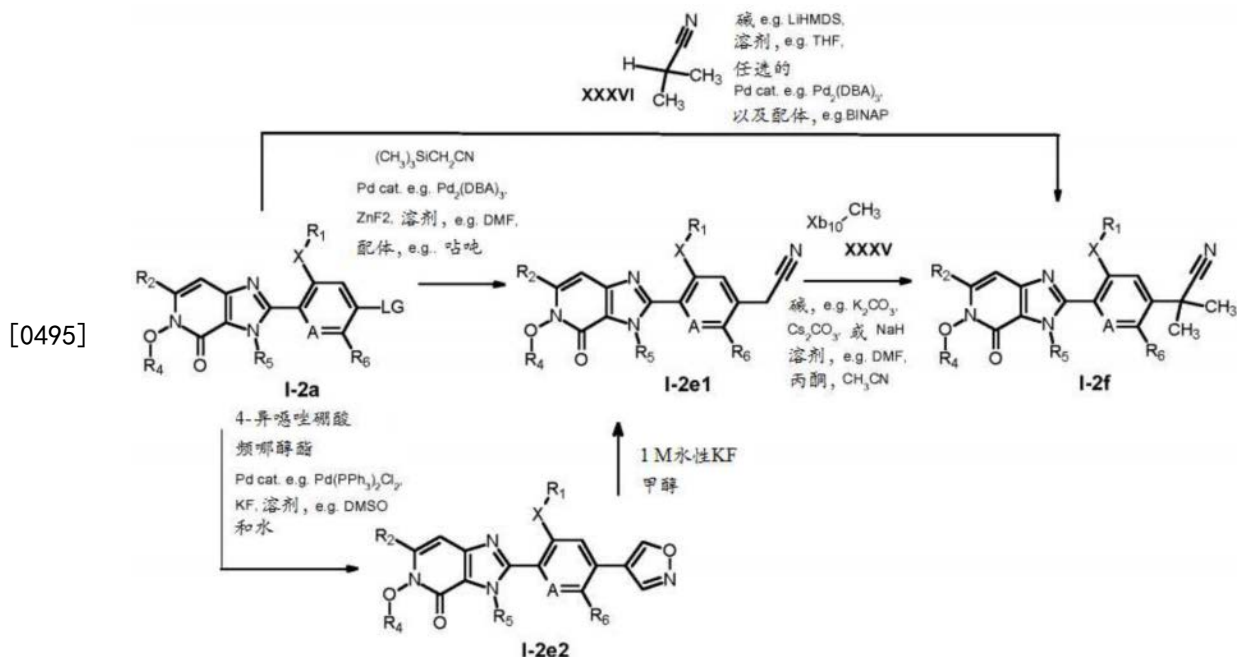
[0490] 方案14



[0492] 具有式 I-2e 的化合物 (其中 X、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_4$ 、 $\text{R}_5$ 、 $\text{R}_6$  和 A 是如上在式 I 下描述的, 并且其中  $\text{Q}_x$  是直接键或是  $(\text{CH}_2)_n$  且 n 是 1、2 或者 3) 可以通过以下方式制备 (方案 14): 在与上文 (参见方案 1 和 2; 还参见方案 6) 描述的用于从具有式 II/IIa 和 III 的化合物制备具有式 Ia 的化合物的类似条件下, 并且经由具有式 X-4 和 X-4a 的化合物, 具有式 II-6 的化合物、对应地其活化形式 II-6a (其中 X、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_6$  和 A 是如上在式 I 下描述的, 并且其中  $\text{Q}_x$  是直接键或是  $(\text{CH}_2)_n$  且 n 是 1、2 或者 3, 并且其中  $\text{X}_{00}$  是如上所述的 ( $\text{X}_{00}$  典型为氯) 和具有式 III 的化合物或其盐 (其中  $\text{R}_4$ 、 $\text{R}_5$  和  $\text{R}_2$  是如上在式 I 下描述的) 之间的反应。

[0493] 具有式 I 的化合物的子组 (其中 X、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_4$ 、 $\text{R}_5$ 、 $\text{R}_6$  和 A 是如上在式 I 下描述的, 并且其中  $\text{R}_3$  是  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$  烷基) 可以通过上述方法制备 (例如具有式 I 的化合物 (其中  $\text{R}_3$  是异丙基) 可以由具有式 I-2a 的化合物 (其中 LG 是例如溴) 根据方案 9 中进行的描述通过涉及异丙基硼酸频哪醇酯的铃木反应来制备)。对于具有式 I 的化合物的特定情况 (其中  $\text{R}_3$  是被氰基单取代的  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$  烷基, 优选被氰基单取代的异丙基) (由具有式 I-2f 的化合物表示), 这些化合物可以通过方案 15 中所示的方法制备。

[0494] 方案 15

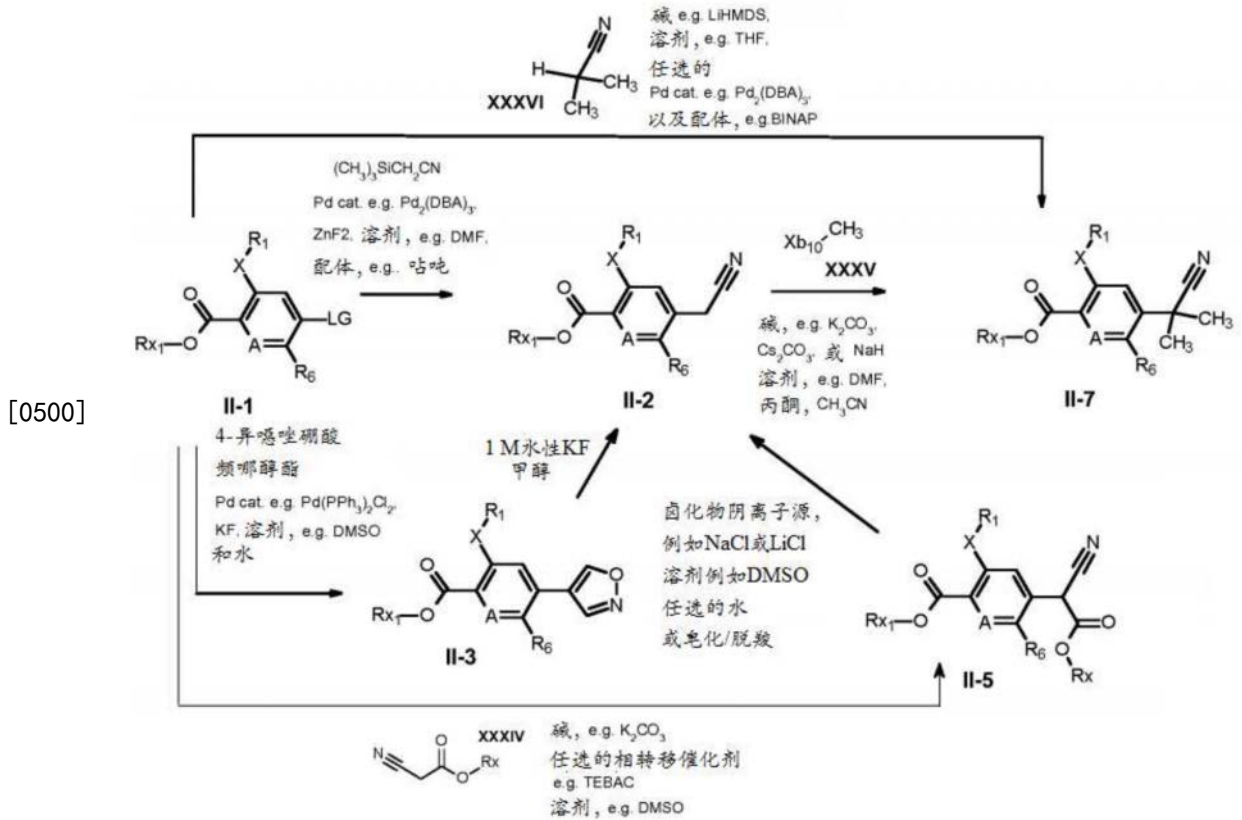


[0496] 具有式I-2f的化合物(其中X、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 和A是如上在式I下描述的)可以通过以下方式制备:在 $0^\circ\text{C}$ - $120^\circ\text{C}$ 之间的温度下,在惰性溶剂如N,N-二甲基甲酰胺DMF、丙酮或乙腈中,在碱如氢氧化钠、碳酸钠、碳酸钾 $\text{K}_2\text{CO}_3$ 或碳酸铯 $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ 存在下,具有式I-2e1的化合物(其中X、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 和A是如上在式I下描述的)与具有式XXXV的试剂(其中 $\text{Xb}_{10}$ 是离去基团,例如卤素(优选氯、溴或碘)),可替代地与二甲基硫酸酯进行反应。可替代地,具有式I-2f的化合物可以通过以下方式直接从具有式I-2a的化合物来制备:在 $-30^\circ\text{C}$ 至 $80^\circ\text{C}$ 之间的温度下,在惰性溶剂(如四氢呋喃THF、二噁烷或1,2-二甲氧基乙烷)中,任选地在催化剂(如 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ ) (具有配体如BINAP)和强碱(如六甲基二硅氮烷锂LiHMDS)存在下,用具有式XXXVI的化合物进行处理。这样的化学过程已经描述于例如美国化学会志,127(45),15824-15832;2005中。从化合物I-2a制备具有式I-2e1的化合物的选项,可能经由具有式I-2e2或I-2e3的中间体,已经在上文在方案11和12中详述。

[0497] 可替代地,具有式I-2f的化合物(其中X、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 和A是如上在式I下描述的)也可以如方案16和17中所示制备。

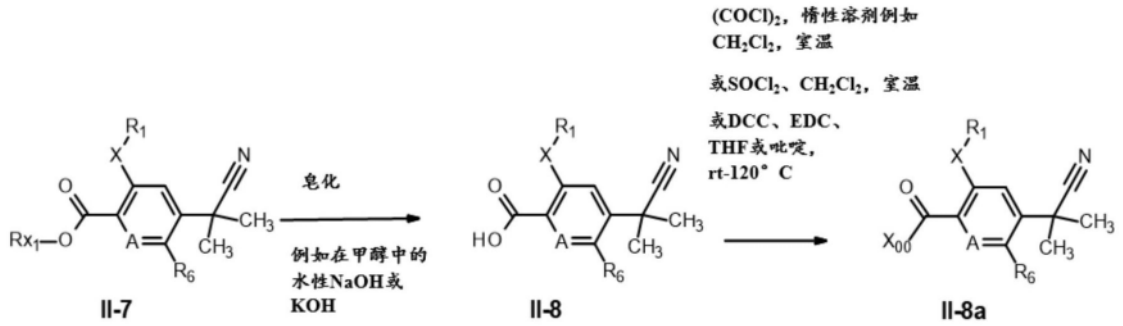
[0498] 具有式II-7的化合物(其中X、 $R_1$ 、 $R_6$ 和A是如上在式I下描述的,并且其中 $\text{R}_{x_1}$ 是 $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ 烷基)可以通过以下方式制备(方案16):在 $0^\circ\text{C}$ - $120^\circ\text{C}$ 之间的温度下,在惰性溶剂如N,N-二甲基甲酰胺DMF、丙酮或乙腈中,在碱如氢氧化钠、碳酸钠、碳酸钾 $\text{K}_2\text{CO}_3$ 或碳酸铯 $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ 存在下,具有式II-2的化合物(其中X、 $R_1$ 、 $R_6$ 和A是如上在式I下描述的,并且其中 $\text{R}_{x_1}$ 是 $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ 烷基)与具有式XXXV的试剂(其中 $\text{Xb}_{10}$ 是离去基团,例如卤素(优选氯、溴或碘)),可替代地与二甲基硫酸酯进行反应。可替代地,具有式II-7的化合物可以通过以下方式直接从具有式II-1的化合物制备:在 $-30^\circ\text{C}$ 至 $80^\circ\text{C}$ 之间的温度下,在惰性溶剂(如四氢呋喃THF、二噁烷或1,2-二甲氧基乙烷)中,任选地在催化剂(如 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ ) (具有配体如BINAP)和强碱(如六甲基二硅氮烷锂LiHMDS)存在下,用具有式XXXVI的化合物进行处理。这样的化学过程已经描述于例如美国化学会志,127(45),15824-15832;2005中。从化合物II-1制备具有式II-2的化合物的选项,可能经由具有式II-3或II-5的中间体,已经在上文在方案13中详述(还参见方案11和12中描述的条件)。

[0499] 方案16

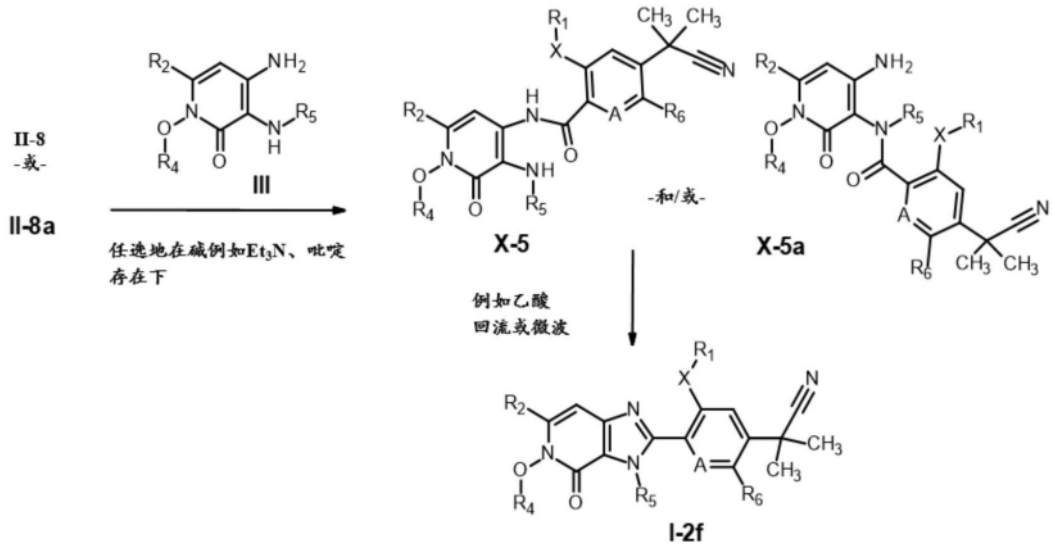


[0501] 在本领域技术人员已知的条件(使用例如以下条件如:甲醇、乙醇、四氢呋喃或二噁烷中的氢氧化钠、氢氧化钾或氢氧化锂,任选地在水存在下,在室温下,或最高达回流条件下),可以通过皂化具有式II-7的化合物(其中X、R<sub>1</sub>、R<sub>6</sub>和A是如上在式I下描述的,并且其中R<sub>x1</sub>是C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷基)制备具有式II-8的化合物,其中X、R<sub>1</sub>、R<sub>6</sub>和A是如上在式I下描述的(方案17)。

[0502] 方案17



[0503]

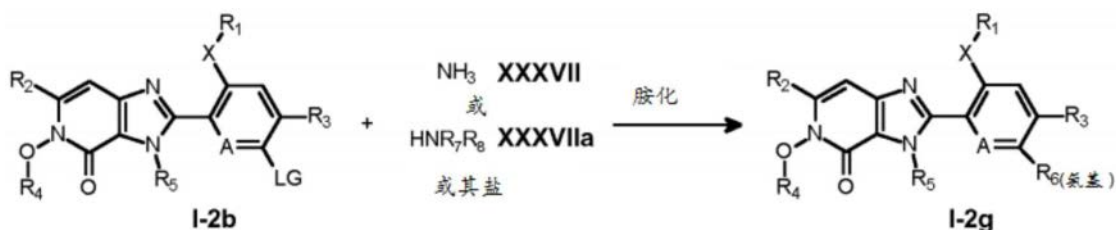


[0504] 具有式I-2f的化合物(其中X、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>和A是如上在式I下描述的)可以通过以下方式制备(方案17):在与上文(参见方案1和2;还参见方案6和14)描述的用于从具有式II/IIa和III的化合物制备具有式Ia的化合物的类似条件下,并且经由具有式X-5和X-5a的化合物,具有式II-8的化合物、对应地其活化形式II-8a(其中X、R<sub>1</sub>、R<sub>6</sub>和A是如上在式I下描述的,并且其中X<sub>00</sub>是如上所述的(X<sub>00</sub>典型为氯)和具有式III的化合物或其盐(其中R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>和R<sub>2</sub>是如上在式I下描述的)之间的反应。

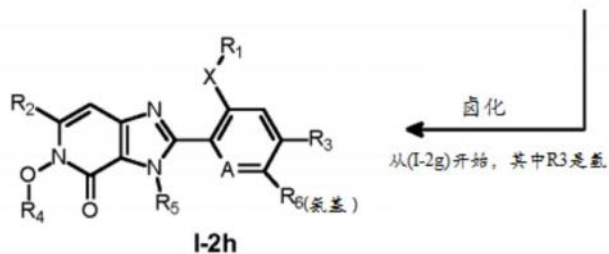
[0505] 具有式I的化合物(其中R<sub>6</sub>标记为R<sub>6(氨基)</sub>)限定了具有式I的化合物的具体子组,其中R<sub>6</sub>是NR<sub>7</sub>R<sub>8</sub>,并且其中R<sub>7</sub>和R<sub>8</sub>独立地是氢、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基或C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>环烷基,优选地氢、甲基、乙基或环丙基。具有式I-2g的化合物或其盐,其中R<sub>6</sub>是R<sub>6(氨基)</sub>,并且其中X、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>3</sub>和A是如上在式I下描述的,

[0506] 方案18:





[0507]



其中R3是卤素

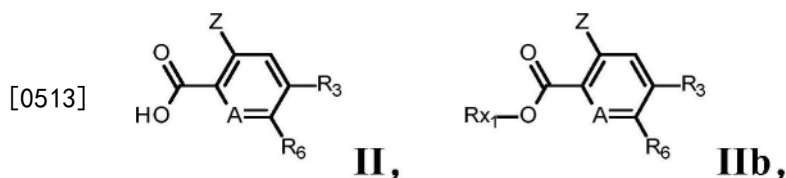
[0508] 可以通过胺化反应制备(方案18),该胺化反应涉及例如使具有式I-2b的化合物(参见方案10)(其中X、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>3</sub>和A是如上在式I下描述的,并且其中LG是离去基团,例如卤素或磺酸酯,优选氯、溴、碘或三氟甲磺酸酯)与具有式XXXVII(氨)或式XXXVIIa的氨基试剂(例如甲胺作为C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>(环)烷基胺H<sub>2</sub>NR<sub>7</sub>[R<sub>8</sub>是氢]的代表),或二甲胺作为C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>(环)烷基胺HNR<sub>7</sub>R<sub>8</sub>的代表)或其相应的盐(如氢卤化物盐,优选盐酸盐或氢溴酸盐,或任何其他等效盐)进行反应。试剂XXXVII的来源可以是氨(NH<sub>3</sub>)或氨等效物,例如像氢氧化铵NH<sub>4</sub>OH、氯化铵NH<sub>4</sub>Cl、乙酸铵NH<sub>4</sub>OAc、碳酸铵(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>以及其他NH<sub>3</sub>替代物。此转化任选地在微波辐射下并且任选地在加压容器中,在0°C-150°C之间的温度下(优选地在范围从室温至反应混合物的沸点的温度下),任选地在碱存在下,优选地在合适的溶剂(或稀释剂)(如醇、酰胺、酯、醚、腈和水,特别优选地甲醇、乙醇、2,2,2-三氟乙醇、丙醇、异丙醇、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、二噁烷、四氢呋喃、二甲氧基乙烷、乙腈、乙酸乙酯、水或其混合物)中进行。

[0509] 具有式I-2h化合物(其中R<sub>6</sub>是如上定义的R<sub>6</sub>(氨基),并且其中R<sub>3</sub>是卤素(优选氯、溴或碘),并且其中X、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>和A是如上在式I下描述的)可以通过卤化反应制备(方案18),该卤化反应涉及例如使具有式I-2g的化合物(其中R<sub>6</sub>是如上定义的R<sub>6</sub>(氨基),并且其中R<sub>3</sub>是氢,并且其中X、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>和A是如上在式I下描述的)与卤化试剂(例如N-氯代琥珀酰亚胺(NCS)、N-溴代琥珀酰亚胺(NBS)或N-碘代琥珀酰亚胺(NIS)),或者可替代地氯、溴或碘进行反应。此类卤化反应在20°C-200°C(优选地室温至100°C)之间的温度下,在惰性溶剂(如氯仿、四氯化碳、1,2-二氯乙烷、乙酸、醚、乙腈或N,N-二甲基甲酰胺)中进行。

[0510] 具有式H<sub>2</sub>NOR<sub>4</sub>的羟胺化合物(如O-甲基羟胺)或其盐(如氢卤化物盐,优选盐酸盐或氢溴酸盐,或任何其他等效盐)(其中R<sub>4</sub>是如上在式I下描述的)是已知的、可商购的或可以通过本领域技术人员已知的方法来制造。

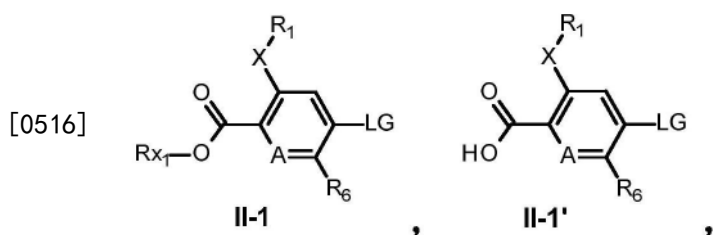
[0511] 大量的具有式XVIII、XVIIIa、XVIIIaa、XVIII'、XVIIIa'、XVIIIaa'、XXXII、XXXIII、XXXIV、XXXV、XXXVI和XXXVIIa的化合物是已知的、可商购的或可以通过本领域技术人员已知的方法来制造。

[0512] 具有式II的化合物:



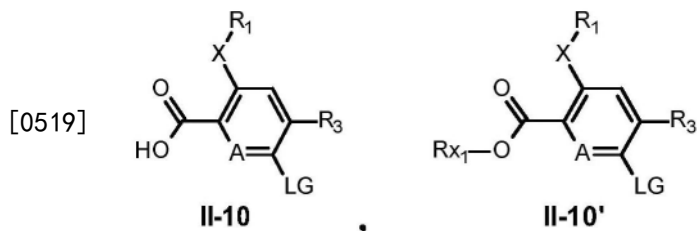
[0514] 其中Z是X-R<sub>1</sub>或离去基团,例如卤素(优选氟或氯),并且其中 X、R<sub>1</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>6</sub>和A是如上在式I下描述的,以及明显的紧密类似物如由式IIb表示的化合物II的酯衍生物(例如甲基酯或乙基酯),其中R<sub>x1</sub>是C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷基,是已知的、可商购的(例如3-乙基硫烷基-吡啶-2-甲酸)或可以在本领域技术人员已知的条件下制造。特别地,在标准条件下,在催化量的酸(例如硫酸)存在下,通过用适当的醇R<sub>x1</sub>-OH处理所述酸II,可以获得具有式II的酸化合物的C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷基酯IIb。对应地,具有式IIb的酯的标准条件下皂化(方案14)将产生具有式II的酸。

[0515] 类似的考虑适用于具有式II-1(对应地II-1')的化合物



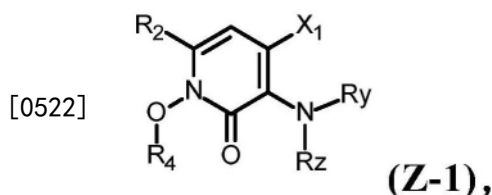
[0517] 其中X、R<sub>1</sub>、R<sub>6</sub>和A是如上在式I下描述的,并且其中R<sub>x1</sub>是C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷基,并且其中LG是离去基团,例如卤素或磺酸酯,优选氯、溴、碘或三氟甲磺酸酯。例如,从WO 2016/005263已知5-溴-3-乙基硫烷基-吡啶-2-甲酸,或从WO 2016/023954已知4-溴-2-乙基硫烷基-苯甲酸甲酯。

[0518] 类似的考虑还适用于具有式II-10(对应地II-10')的化合物



[0520] 其中X、R<sub>1</sub>、R<sub>3</sub>和A是如上在式I下描述的,并且其中R<sub>x1</sub>是C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷基,并且其中LG是离去基团,例如卤素或磺酸酯,优选氯、溴、碘或三氟甲磺酸酯。例如,从WO 2017/001314已知6-氯-3-乙基硫烷基-吡啶-2-甲酸,或从Synthesis[合成]2011,(21),3429-3434已知5-氯-2-乙基硫烷基-苯甲酸甲酯。

[0521] 具有式Z-1的化合物



[0523] 其中R<sub>2</sub>和R<sub>4</sub>是如上文在式I下所定义的;

[0524] X<sub>1</sub>是卤素或叠氮基;R<sub>y</sub>是氢或Boc(二叔丁基二碳酸酯)并且R<sub>z</sub>是C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基;是新

颖的并且特别地制备用于制备具有式I的化合物并且因此构成本发明的另一个目的。如上文在式I下描述的取代基 $R_2$ 和 $R_4$ 的优选实施例对于具有式Z-1的化合物也适用。

[0525] 对于制备根据式II和Q的定义官能化的所有另外的具有式(I)的化合物,存在大量合适的已知标准方法,例如烷基化、卤化、酰化、酰胺化、脞化、氧化和还原,适合的制备方法的选择取决于中间体中取代基的特性(反应性)。

[0526] 这些反应物可以在碱的存在下进行反应。适合的碱的实例是碱金属或碱土金属氢氧化物、碱金属或碱土金属氢化物、碱金属或碱土金属酰胺、碱金属或碱土金属醇盐、碱金属或碱土金属乙酸盐、碱金属或碱土金属碳酸盐、碱金属或碱土金属二烷基酰胺或碱金属或碱土金属烷基甲硅烷基酰胺、烷基胺、亚烷基二胺、游离的或N-烷基化的饱和或不饱和的环烷基胺、碱性杂环、氢氧化铵以及碳环胺。可以提及的实例是氢氧化钠、氢化钠、氨基钠、甲醇钠、乙酸钠、碳酸钠、叔丁醇钾、氢氧化钾、碳酸钾、氢化钾、二异丙氨基锂、双(三甲基硅烷基)酰胺钾、氢化钙、三乙胺、二异丙基乙胺、三亚乙基二胺、环己胺、N-环己基-N,N-二甲胺、N,N-二乙苯胺、吡啶、4-(N,N-二甲氨基)吡啶、奎宁环、N-甲基吗啉、苄基三甲基铵氢氧化物以及1,8-二氮杂二环 [5.4.0]十一-7-烯(DBU)。

[0527] 这些反应物可以按照原样彼此进行反应,即:不加入溶剂或稀释剂。然而,在大多数情况下,加入惰性溶剂或稀释剂或这些的混合物是有利的。如果该反应在碱的存在下进行,那么这些过量使用的碱(如三乙胺、吡啶、N-甲基吗啉或N,N-二乙苯胺)还可以充当溶剂或稀释剂。

[0528] 该反应有利地是在从约-80°C到约+140°C,优选从约-30°C到约+100°C,在许多情况下在介于环境温度与约+80°C之间的温度进行。

[0529] 具有式I的化合物能以本身已知的方法转化为另一种具有式I的化合物,这是通过以常规方式将具有式I的起始化合物的一个或多个取代基用根据本发明的另一个或其他一个或多个取代基的替代来实现的。

[0530] 取决于所选的适合各自情况的反应条件以及起始材料,有可能例如,在一个反应步骤中仅将一个取代基用根据本发明的另一个取代基替代,或者在同一个反应步骤中可以将多个取代基用多个根据本发明的其他取代基来替代。

[0531] 具有式I的这些化合物的盐能以本身已知的方式进行制备。因此,例如,具有式I的化合物的酸加成盐是通过用适合的酸或合适的离子交换试剂进行处理来获得的,并且与碱的盐是通过用适合的碱或用合适的离子交换试剂进行处理来获得的。

[0532] 具有式I的化合物的盐能以常规方式转化为游离的化合物I、酸加成盐(例如通过用合适的碱性化合物或用合适的离子交换试剂进行处理)以及碱盐(例如通过用合适的酸或用合适的离子交换试剂进行处理)。

[0533] 具有式I的化合物的盐能以本身已知的方式转化为具有式I的化合物的其他盐、酸加成盐,例如转变成为其他酸加成盐,例如通过在合适的溶剂中用酸的合适的金属盐(如钠盐、钡盐或银盐,例如用乙酸银)来处理无机酸的盐(如盐酸盐),在该合适的溶剂中所形成的无机盐(例如氯化银)是不溶的并且因此从该反应混合物中沉淀出。

[0534] 取决于程序或反应条件,具有成盐特性的这些具有式I的化合物能以游离形式或盐的形式获得。

[0535] 根据分子中存在的不对称碳原子的数目、绝对和相对构型和/或根据分子中存在

的非芳香族双键的构型,在每种情况下为游离形式或为盐形式的具有式I的化合物和适当时其互变异构体可以可能的异构体之一的形式或作为其混合物存在,例如以纯异构体的形式,如对映体和/或非对映体,或作为异构体混合物,如对映异构体混合物,例如外消旋体、非对映体混合物或外消旋体混合物存在;本发明涉及纯异构体以及所有可能的异构体混合物,并且在上文和下文中都应如此理解,即使立体化学细节未在所有情况下明确提及。

[0536] 处于游离形式或处于盐形式的具有式I的化合物的非对映异构体混合物或外消旋体混合物(它们的获得可以取决于已选定的起始材料和程序)能够在这些组分的物理化学差异的基础上,例如通过分步结晶、蒸馏和/或层析法以已知的方式分离成纯的非对映异构体或外消旋体。

[0537] 能够以类似方式获得的对映异构体混合物(例如外消旋体)可以通过已知方法拆分成光学对映体,例如通过从光学活性溶剂再结晶;通过在手性吸附剂上的层析法,例如在乙酰纤维素上的高效液相层析法(HPLC);借助于合适的微生物,通过用特异性固定化酶裂解;通过形成包含化合物,例如使用手性冠醚,其中仅一个对映异构体被络合;或通过转化成非对映异构盐,例如通过使碱性最终产物外消旋体与光学活性酸(例如羧酸,例如樟脑酸、酒石酸或苹果酸或磺酸,例如樟脑磺酸)反应,并且分离能够以此方式获得的非对映异构体混合物,例如基于其不同溶解度通过分步结晶,从而给出非对映异构体,从这些非对映异构体可以通过合适的试剂(例如碱性试剂)的作用使所希望的对映异构体变成游离。

[0538] 纯的非对映异构体或对映异构体可以根据本发明来获得,不仅是通过分离合适的异构体混合物,还可以是通过普遍已知的非对映立体选择性或对映选择性合成的方法,例如通过根据本发明利用一种合适的立体化学的起始材料进行该方法。

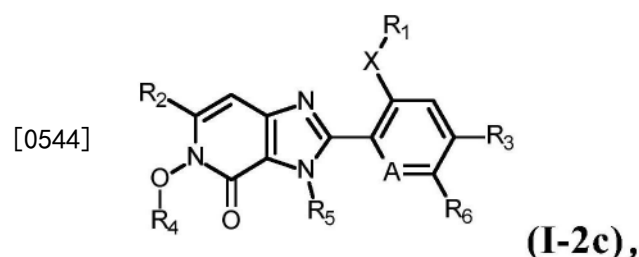
[0539] 可以通过使具有式I的化合物与适合的氧化剂(例如 $H_2O_2$ /尿素加合物)在酸酐(例如三氟乙酸酐)的存在下进行反应来制备N-氧化物。此类氧化从文献,例如从J. Med. Chem. [药物化学杂志]1989,32, 2561或W0 00/15615已知。

[0540] 如果单个组分具有不同的生物活性,有利的是在每一情况下分离或合成生物学上更有效的异构体,例如对映异构体或非对映异构体或异构体混合物,例如对映异构体混合物或非对映异构体混合物。

[0541] 如果适当的话,具有式I的化合物和适当时其互变异构体(在每种情况下处于游离形式或处于盐形式)还能以水合物的形式获得和/或包括其他溶剂,例如可以用于使以固体形式存在的化合物结晶的那些。

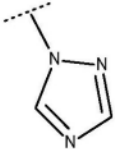
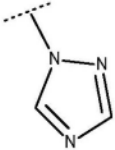
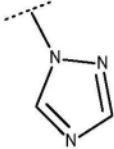
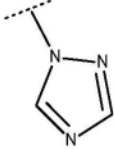
[0542] 根据下表1的这些化合物可以根据上述方法来制备。随后的这些实例旨在说明本发明并且示出具有式I的优选化合物。“Ph”表示苯基。

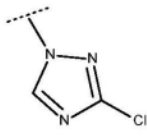
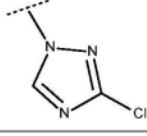
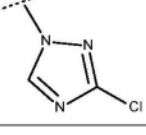
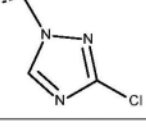
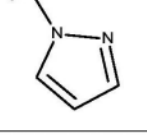
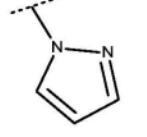
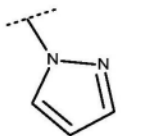
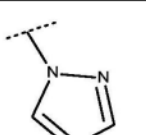
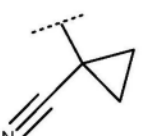
[0543] 表1:该表披露了48种具有式I-2c的化合物:

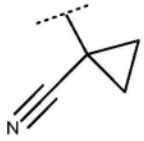
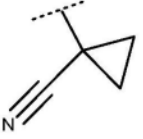
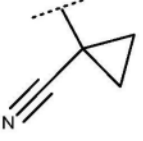
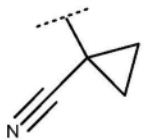
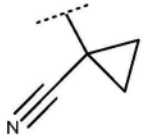


[0545] 表1:

[0546]

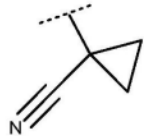

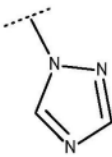
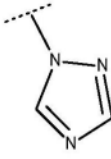
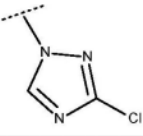
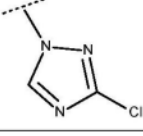
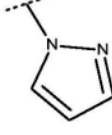
化合物编号	X	R <sub>1</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>6</sub>	A	R <sub>2</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>
1.001	S	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H	N	CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
1.002	SO <sub>2</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H	N	CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
1.003	S	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H		N	CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
1.004	SO <sub>2</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H		N	CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
1.005	S	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>		H	N	CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
1.006	SO <sub>2</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>		H	N	CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>

化合物编号	X	R <sub>1</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>6</sub>	A	R <sub>2</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>
1.007	S	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H		N	CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
1.008	SO <sub>2</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H		N	CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
1.009	S	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>		H	N	CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
1.010	SO <sub>2</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>		H	N	CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
[0547] 1.011	S	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H		N	CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
1.012	SO <sub>2</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H		N	CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
1.013	S	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>		H	N	CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
1.014	SO <sub>2</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>		H	N	CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
1.015	S	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H		N	CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>

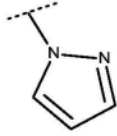
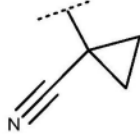
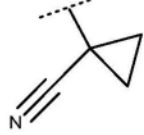
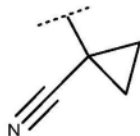
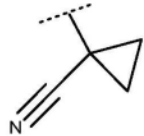
化合物编号	X	R <sub>1</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>6</sub>	A	R <sub>2</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>
1.016	SO <sub>2</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H		N	CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
1.017	S	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>		H	N	CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
1.018	SO <sub>2</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>		H	N	CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
1.019	S	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	NH <sub>2</sub>	N	CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
1.020	SO <sub>2</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	NH <sub>2</sub>	N	CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
1.021	S	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>	H	N	CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
1.022	SO <sub>2</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>	H	N	CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
1.023	S	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	Cl	NH <sub>2</sub>	N	CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
1.024	SO <sub>2</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	Cl	NH <sub>2</sub>	N	CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
1.025	S	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>	Cl	N	CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
1.026	SO <sub>2</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>	Cl	N	CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
1.027	S	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H		C	CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
1.028	SO <sub>2</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H		C	CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>

[0548]

[0549]

化合物编号	X	R <sub>1</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>6</sub>	A	R <sub>2</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>
1.029	S	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>		H	C	CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
1.03	SO <sub>2</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>		H	C	CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
1.031	S	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H	C	CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
1.032	SO <sub>2</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H	C	CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
1.033	SO	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H	N	CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
1.034	SO	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H		N	CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
1.035	SO	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>		H	N	CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
1.036	SO	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H		N	CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
1.037	SO	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>		H	N	CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
1.038	SO	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H		N	CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>



化合物编号	X	R <sub>1</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>6</sub>	A	R <sub>2</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>
1.039	SO	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>		H	N	CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
1.040	SO	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H		N	CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
1.041	SO	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>		H	N	CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
[0550] 1.042	SO	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	NH <sub>2</sub>	N	CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
1.043	SO	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>	H	N	CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
1.044	SO	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	Cl	NH <sub>2</sub>	N	CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
1.045	SO	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>	Cl	N	CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
1.046	SO	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H		C	CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
1.047	SO	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>		H	C	CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
1.048	SO	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H	C	CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>

[0551] 以及表1的化合物的N-氧化物。

[0552] 根据本发明的具有式I的化合物在有害生物控制领域中是有预防和/或治疗价值的活性成分,即使是在低的施用量下,它们具有非常有利的杀生物谱并且是温血物种、鱼以及植物良好耐受的。根据本发明的这些活性成分作用于正常敏感的以及还有抗药的动物有害生物(如昆虫或蜱螨目的代表)的所有的或个别的发育阶段。根据本发明的活性成分的杀昆虫或杀螨活性可以本身直接显示,亦即或者立即或者仅在过去一些时间之后(例如在蜕皮期间)发生对有害生物的破坏;或间接显示,例如降低产卵和/或孵化率。

[0553] 上述动物有害生物的实例是:

[0554] 来自蜱螨目,例如

[0555] 下毛瘿螨属(*Acalitus* spp.)、针刺瘿螨属(*Aculus* spp.)、窄瘿螨属(*Acaricalus*

spp.)、瘤瘿螨属(*Aceria* spp.)、粗脚粉螨(*Acarus siro*)、钝眼蜱属(*Amblyomma* spp.)、锐缘蜱属(*Argas* spp.)、牛蜱属(*Boophilus* spp.)、短须螨属(*Brevipalpus* spp.)、苔螨属(*Bryobia* spp.)、上三节瘿螨属(*Calipitrimerus* spp.)、皮螨属(*Chorioptes* spp.)、鸡皮刺螨(*Dermanyssus gallinae*)、表皮螨属(*Dermatophagoides* spp.)、始叶螨属(*Eotetranychus* spp.)、瘿螨属(*Eriophyes* spp.)、半跗线螨属(*Hemitarsonemus* spp.)、璃眼蜱属(*Hyalomma* spp.)、硬蜱属(*Ixodes* spp.)、小爪螨属(*Olygonychus* spp.)、钝缘蜱属(*Ornithodoros* spp.)、侧多食跗线螨(*Polyphagotarsonemus latus*)、全爪螨属(*Panonychus* spp.)、桔芸锈螨(*Phyllocoptruta oleivora*)、植食螨(*Phytonemus* spp.)、跗线螨属(*Polyphagotarsonemus* spp.)、痒螨属(*Psoroptes* spp.)、扇头蜱属(*Rhipicephalus* spp.)、根嗜螨属(*Rhizoglyphus* spp.)、疥螨属(*Sarcoptes* spp.)、狭跗线螨属(*Steneotarsonemus* spp.)、跗线属(*Tarsonemus* spp.)以及叶螨属(*Tetranychus* spp.)；

[0556] 来自虱目,例如

[0557] 血虱属(*Haematopinus* spp.)、长颚虱属(*Linognathus* spp.)、人虱(*Pediculus* spp.)、天庖疮属(*Pemphigus* spp.)以及木虱(*Phylloxera* spp.)；

[0558] 来自鞘翅目,例如

[0559] 缺隆叩甲属(*Agriotes* spp.)、欧洲鳃角金龟(*Amphimallon majale*)、东方异丽金龟(*Anomala orientalis*)、花象属(*Anthonomus* spp.)、蜉金龟属(*Aphodius* spp.)、玉米拟花萤(*Astylus atromaculatus*)、*Ataenius*属、甜菜隐食甲(*Atomaria linearis*)、甜菜胫跳甲(*Chaetocnema tibialis*)、萤叶甲属(*Cerotoma* spp.)、单叶叩甲属(*Conoderus* spp.)、根颈象属(*Cosmopolites* spp.)、绿金龟(*Cotinis nitida*)、象虫属(*Curculio* spp.)、圆头犀金龟属(*Cyclocephala* spp.)、圆头犀金龟属(*Dermestes* spp.)、根萤叶甲属(*Diabrotica* spp.)、阿根廷兜虫(*Diloboderus abderus*)、食植瓢虫属(*Epilachna* spp.)、*Eremnus*属、黑异爪蔗金龟(*Heteronychus arator*)、咖啡果小蠹(*Hypothenemus hampei*)、*Lagria vilosa*、马铃薯甲虫(*Leptinotarsa decemlineata*)、稻水象属(*Lissorhoptrus* spp.)、*Liogenys*属、*Maecolaspis*属、栗色绒金龟(*Maladera castanea*)、美洲叶甲亚种(*Megascelis* spp.)、油菜花露尾甲(*Melighetes aeneus*)、金龟属(*Melolontha* spp.)、*Myochrous armatus*、锯谷盗属(*Oryzaephilus* spp.)、耳喙象属(*Otiorhynchus* spp.)、鳃角金龟属(*Phyllophaga* spp.)、斑象属(*Phlyctinus* spp.)、丽金龟属(*Popillia* spp.)、油菜跳甲属(*Psylliodes* spp.)、*Rhysomatus aubtilis*、劫根蠹属(*Rhizopertha* spp.)、金龟子科(*Scarabeidae*)、米象属(*Sitophilus* spp.)、麦蛾属(*Sitotroga* spp.)、伪切根虫属(*Somaticus* spp.)、*Sphenophorus*属、大豆茎象(*Sternechus subsignatus*)、拟步行虫属(*Tenebrio* spp.)、拟谷盗属(*Tribolium* spp.)以及斑皮蠹属(*Trogoderma* spp.)；

[0560] 来自双翅目,例如

[0561] 伊蚊属(*Aedes* spp.)、疟蚊属(*Anopheles* spp.)、高粱芒蝇(*Antherigona soccata*)、橄榄果实蝇(*Bactrocea oleae*)、花园毛蚊(*Bibio hortulanus*)、迟眼蕈蚊属(*Bradysia* spp.)、红头丽蝇(*Calliphora erythrocephala*)、小条实蝇属(*Ceratitis* spp.)、金蝇属(*Chrysomya* spp.)、库蚊属(*Culex* spp.)、黄蝇属(*Cuterebra* spp.)、寡鬃实蝇属(*Dacus* spp.)、地种蝇属(*Delia* spp.)、黑腹果蝇(*Drosophilamelanogaster*)、厕蝇属(*Fannia* spp.)、胃蝇属(*Gastrophilus* spp.)、*Geomyza tripunctata*、舌蝇属

(*Glossina* spp.)、皮蝇属(*Hypoderma* spp.)、虱蝇属(*Hyppobosca* spp.)、斑潜蝇属(*Liriomyza* spp.)、绿蝇属(*Lucilia* spp.)、潜蝇属(*Melanagromyza* spp.)、家蝇属(*Musca* spp.)、狂蝇属(*Oestrus* spp.)、瘿蚊属(*Orseolia* spp.)、瑞典麦秆蝇(*Oscinella frit*)、藜泉蝇(*Pegomyia hyoscyami*)、草种蝇属(*Phorbia* spp.)、绕实蝇属(*Rhagoletis* spp.)、*Rivelia quadrifasciata*、*Scatella*属、蕈蚊属(*Sciara* spp.)、刺蝇属(*Stomoxys* spp.)、虻属(*Tabanus* spp.)、绦虫属(*Tannia* spp.)以及大蚊属(*Tipula* spp.)；

[0562] 来自半翅目,例如

[0563] 瘤缘蝽(*Acanthocoris scabrator*)、绿蝽属、苜蓿盲蝽、*Amblypeltanitida*、海虾盾缘蝽(*Bathycoelia thalassina*)、土长蝽属、臭虫属、*Clavigralla tomentosicollis*、盲蝽属(*Creontiades* spp.)、可可瘤盲蝽、*Dichelops furcatus*、棉红蝽属、*Edessa*属、美洲蝽属(*Euchistus* spp.)、六斑菜蝽(*Eurydema pulchrum*)、扁盾蝽属、茶翅蝽、具凹巨股长蝽(*Horciasnobilellus*)、稻缘蝽属、草盲蝽属、热带硕蚱属、卷心菜斑色蝽(*Murgantia histrionica*)、*Neomegalotomus* 属、烟盲蝽(*Nesidiocoris tenuis*)、绿蝽属、拟长蝽(*Nysius simulans*)、*Oebalus insularis*、皮蝽属、壁蝽属、红猎蝽属、可可盲蝽象、*Scaptocoris castanea*、黑蝽属(*Scotinophara* spp.)、*Thyanta*属、锥鼻虫属、木薯网蝽(*Vatiga illudens*)；

[0564] 无网长管蚜属、*Adalges*属、*Agalliana ensigera*、*Agonoscena targionii*、粉虱属(*Aleurodicus* spp.)、刺粉虱属(*Aleurocanthus* spp.)、甘蔗穴粉虱、软毛粉虱(*Aleurothrixus floccosus*)、甘蓝粉虱(*Aleyrodes brassicae*)、棉叶蝉(*Amarasca biguttula*)、*Amritodus atkinsoni*、肾圆盾蚧属、蚜科、蚜属、蚧属(*Aspidiotus* spp.)、茄沟无网蚜、*Bactericera cockerelli*、小粉虱属、短尾蚜属(*Brachycaudus* spp.)、甘蓝蚜、喀木虱属、双尾蚜(*Cavariella aegopodii* Scop.)、蜡蚧属、褐圆蚧、网籽草叶圆蚧、*Cicadella*属、大白叶蝉(*Cofana spectra*)、隐瘤蚜属、*Cicadulina*属、褐软蚧、玉米黄翅叶蝉、裸粉虱属、柑橘木虱、麦双尾蚜、西圆尾蚜属、小绿叶蝉属、苹果绵蚜、葡萄斑叶蝉属、蜡蚧属、赤桉木虱(*Glycaspis brimblecombei*)、菜缢管蚜、大尾蚜属(*Hyalopterus* spp.)、超瘤蚜种、檬果绿叶蝉(*Idioscopus clypealis*)、*Jacobiasca lybica*、灰飞虱属、球坚蚧、蛎盾蚧属、萝卜蚜(*Lopaphis erysimi*)、*Lyogenys maidis*、长管蚜属、*Mahanarva*属、蛾蜡蝉科(*Metcalfa pruinosa*)、麦无网蚜、*Myndus crudus*、瘤蚜属、台湾韭蚜、黑尾叶蝉属、褐飞虱属(*Nilaparvata* spp.)、梨大绿蚜、*Odonaspis ruthae*、寄生甘蔗绵蚜、杨梅缘粉虱、考氏木虱、片盾蚧属、瘿绵蚜属、玉米蜡蝉、扁角飞虱属、忽布疣蚜、根瘤蚜属、动性球菌属、白盾蚧属、粉蚧属、棉盲蝽(*Pseudatomoscelis seriatus*)、木虱属、棉蚧(*Pulvinaria aethiopica*)、笠圆盾蚧属、*Quesada gigas*、电光叶蝉(*Recilia dorsalis*)、缢管蚜属、黑盔蚧属、带叶蝉属、二叉蚜属、麦蚜属(*Sitobion* spp.)、白背飞虱、苜蓿膜翅角蝉(*Spissistilus festinus*)、条斑飞虱(*Tarophagus Proserpina*)、声蚜属、粉虱属、*Tridiscus sporoboli*、葵粉蚧属(*Trionymus* spp.)、非洲木虱、桔矢尖蚧、*Zygina flammigera*、*Zyginidia scutellaris*；

[0565] 来自膜翅目,例如

[0566] 顶切叶蚁属(*Acromyrmex*)、三节叶蜂属(*Arge* spp.)、布切叶白蚁属(*Atta* spp.)、茎叶蜂属(*Cephus* spp.)、松叶蜂属(*Diprion* spp.)、锯角叶蜂科(*Diprionidae*)、松叶蜂

(*Gilpinia polytoma*)、梨实蜂属(*Hoplocampa* spp.)、毛蚁属(*Lasius* spp.)、小黄家蚁(*Monomorium pharaonis*)、新松叶蜂属(*Neodiprion* spp.)、农蚁属(*Pogonomyrmex* spp.)、*Slenopsis invicta*、水蚁属(*Solenopsis* spp.) 以及胡蜂属(*Vespa* spp.);

[0567] 来自等翅目,例如

[0568] 家白蚁属(*Coptotermes* spp)、白蚁(*Cornitermes cumulans*)、楹白蚁属(*Incisitermes* spp)、大白蚁属(*Macrotermes* spp)、澳白蚁属(*Mastotermes* spp)、小白蚁属(*Microtermes* spp)、散白蚁属(*Reticulitermes* spp.);热带火蚁(*Solenopsis geminate*)

[0569] 来自鳞翅目(*Lepidoptera*),例如,

[0570] 长翅卷蛾属、褐带卷蛾属、透翅蛾属、地夜蛾属、棉叶虫、*Amylois* 属、黎豆夜蛾、黄卷蛾属、银蛾属(*Argyresthia* spp.)、带卷蛾属、丫纹夜蛾属、棉潜蛾、玉米楷夜蛾、粉斑螟蛾、桃蛀果蛾、禾草螟属、卷叶蛾属、越蔓桔草螟(*Chrysoteuchia topiaria*)、葡萄果蠹蛾、卷叶螟属、云卷蛾属、纹卷蛾属、鞘蛾属、磷翅目粉蝶、*Cosmophila flava*、草螟属、大菜螟、苹果异形小卷蛾、黄杨木蛾、小卷蛾属、黄杨绢野螟、杆草螟属、苏丹棉铃虫、金刚钻属、非洲茎螟、粉螟属、叶小卷蛾属(*Epinotia* spp.)、细斑灯蛾、*Etiella zinckinella*、花小卷蛾属、环针单纹蛾、黄毒蛾属、切根虫属、*Feltia jaculiferia*、小食心虫属(*Grapholita* spp.)、绿青虫蛾、实夜蛾属、菜螟、切叶野螟属(*Herpetogramma* spp.)、美国白蛾、番茄蠹蛾、*Lasmopalpus lignosellus*、旋纹潜叶蛾、潜叶细蛾属、葡萄花翅小卷蛾、*Loxostege bifidalis*、毒蛾属、潜蛾属、幕枯叶蛾属、甘蓝夜蛾、烟草天蛾、光腹夜蛾属(*Mythimna* spp.)、夜蛾属、秋尺蛾属、*Orniodes indica*、欧洲玉米螟、超小卷蛾属、褐卷蛾属、小眼夜蛾、蛀茎夜蛾、*Pectinophora gossypiella*、咖啡潜叶蛾、一星黏虫、马铃薯麦蛾、菜粉蝶、粉蝶属、小菜蛾、芽蛾属、尺叶蛾属、薄荷灰夜蛾、西方豆地香(*Richia albicosta*)、白禾螟属(*Scirpophaga* spp.)、蛀茎夜蛾属、长须卷蛾属、灰翅夜蛾属、棉大卷叶螟、兴透翅蛾属、异舟蛾属、卷叶蛾属、粉纹夜蛾、番茄斑潜蝇、以及巢蛾属;

[0571] 来自食毛目(*Mallophaga*),例如,

[0572] 畜虱属(*Damalinea* spp.)和啮毛虱属(*Trichodectes* spp.);

[0573] 来自直翅目(*Orthoptera*),例如,

[0574] 螻属(*Blatta* spp.)、小螻属(*Blattella* spp.)、蝼蛄属(*Gryllotalpa* spp.)、马德拉蜚螻(*Leucophaea maderae*)、飞蝗属(*Locusta* spp.)、北痣蟋蟀(*Neocurtilla hexadactyla*)、大螻属(*Periplaneta* spp.)、痣蟋蟀属(*Scapteriscus* spp.)、以及沙漠蝗属(*Schistocerca* spp.);

[0575] 来自啮虫目(*Psocoptera*),例如,

[0576] 虱啮属(*Liposcelis* spp.);

[0577] 来自蚤目(*Siphonaptera*),例如,

[0578] 角叶蚤属(*Ceratophyllus* spp.)、栉头蚤属(*Ctenocephalides* spp.) 以及开皇客蚤(*Xenopsylla cheopis*);

[0579] 来自缨翅目(*Thysanoptera*),例如,

[0580] *Calliothrips phaseoli*、花蓟马属(*Frankliniella* spp.)、阳蓟马属(*Heliothrips* spp)、褐带蓟马属(*Hercinothrips* spp.)、单亲蓟马属(*Parthenothrips*

spp.)、非洲桔硬蓟马 (*Scirtothrips aurantii*)、大豆蓟马 (*Sericothrips variabilis*)、带蓟马属 (*Taeniothrips* spp.)、蓟马属 (*Thrips* spp.)；

[0581] 来自缨尾目 (*Thysanura*)，例如，衣鱼 (*Lepisma saccharina*)。

[0582] 根据本发明的活性成分可用于控制、也就是遏制或破坏上述类型的有害生物，这些有害生物特别出现在植物上，尤其是在农业中、在园艺中以及在林业中的有用的植物和观赏植物上，或者在这些植物的器官上，例如果实、花、叶、茎、块茎或根，并且在一些情况下，甚至在一个随后的时间点形成的植物器官仍保持受保护以抵抗这些有害生物。

[0583] 特别地，适宜的目标作物是，谷物，如小麦、大麦、黑麦、燕麦、稻、玉米或高粱；甜菜，如糖用甜菜或饲料甜菜；水果，例如梨果、核果或无核小果，如苹果、梨、李子、桃、杏、樱桃或浆果，例如草莓、覆盆子或黑莓；豆科作物，如菜豆、小扁豆、豌豆或大豆；油料作物，如油菜、芥菜、罌粟、橄榄、向日葵、椰子、蓖麻、可可豆或落花生；瓜类作物，如南瓜、黄瓜或甜瓜；纤维植物，如棉花、亚麻、大麻或黄麻；柑橘类水果，如橙子、柠檬、葡萄柚或橘子；蔬菜，如菠菜、莴苣、芦笋、卷心菜、胡萝卜、洋葱、番茄、马铃薯或灯笼椒；樟科，如鳄梨、肉桂或樟脑；以及还有烟草、坚果、咖啡、茄子、甘蔗、茶、胡椒、葡萄藤、蛇麻草、车前草科、胶乳植物以及观赏植物。

[0584] 根据本发明的这些活性成分尤其适合于控制棉花、蔬菜、玉米、水稻以及大豆作物上的扁豆蚜、黄瓜条叶甲、烟芽夜蛾、桃蚜、小菜蛾以及海灰翅夜蛾。根据本发明的这些活性成分另外尤其适合于控制甘蓝夜蛾 (优选地在蔬菜上)、苹果蠹蛾 (优选地在苹果上)、小绿叶蝉 (优选地在蔬菜、葡萄园里)、马铃薯叶甲 (优选地在马铃薯上) 以及二化螟 (优选地在水稻上)。

[0585] 在另一个方面中，本发明还可涉及一种控制由植物寄生线虫 (内寄生的-、半内寄生的-和外寄生线虫) 对植物及其部分的损害的方法，尤其是以下植物寄生线虫，诸如根结线虫 (root knot nematodes)、北方根结线虫 (*Meloidogyne hapla*)、南方根结线虫 (*Meloidogyne incognita*)、爪哇根结线虫 (*Meloidogyne javanica*)、花生根结线虫 (*Meloidogyne arenaria*) 以及其他根结线虫物种；孢囊形成线虫 (cyst-forming nematodes)、马铃薯金线虫 (*Globodera rostochiensis*) 以及其他球孢囊线虫属 (*Globodera*) 物种；禾谷孢囊线虫 (*Heterodera avenae*)、大豆孢囊线虫 (*Heterodera glycines*)、甜菜孢囊线虫 (*Heterodera schachtii*)、红三叶异皮线虫 (*Heterodera trifolii*)、以及其他异皮线虫属 (*Heterodera*) 物种；种瘿线虫 (Seed gall nematodes)、粒线虫属 (*Anguina*) 物种；茎及叶面线虫 (Stem and foliar nematodes)、滑刃线虫属 (*Aphelenchoides*) 物种；刺毛线虫 (Sting nematodes)、长尾刺线虫 (*Belonolaimus longicaudatus*) 以及其他刺线虫属 (*Belonolaimus*) 物种；松树线虫 (Pine nematodes)、松材线虫 (*Bursaphelenchus xylophilus*) 以及其他伞滑刃属 (*Bursaphelenchus*) 物种；环形线虫 (Ring nematodes)、环线虫属 (*Criconema*) 物种、小环线虫属 (*Criconemella*) 物种、轮线虫属 (*Criconemoides*) 物种、中环线虫属 (*Mesocriconema*) 物种；茎及鳞球茎线虫 (Stem and bulb nematodes)、(腐烂茎线虫 (*Ditylenchus destructor*)、鳞球茎茎线虫 (*Ditylenchus dipsaci*) 以及其他茎线虫属 (*Ditylenchus*) 物种；维线虫 (Awl nematodes)、锥线虫属 (*Dolichodorus*) 物种；螺旋线虫 (Spiral nematodes)、多头螺旋线虫 (*Helicotylenchus multinctus*) 以及其他螺旋线虫属 (*Helicotylenchus*) 物种；鞘及

鞘形线虫 (Sheath and sheathoid nematodes)、鞘线虫属 (Hemicycliophora) 物种以及半轮线虫属 (Hemicriconemoides) 物种; 潜根线虫属 (Hirshmanniella) 物种; 支线虫 (Lance nematodes)、冠线虫属 (Hoploaimus) 物种; 假根结线虫 (false rootknot nematodes)、珍珠线虫属 (Nacobbus) 物种; 针状线虫 (Needle nematodes)、横带长针线虫 (Longidorus elongatus) 以及其他长针线虫属 (Longidorus) 物种; 大头针线虫 (Pin nematodes)、短体线虫属 (Pratylenchus) 物种; 腐线虫 (Lesion nematodes)、花斑短体线虫 (Pratylenchus neglectus)、穿刺短体线虫 (Pratylenchus penetrans)、弯曲短体线虫 (Pratylenchus curviturus)、古氏短体线虫 (Pratylenchus goodeyi) 以及其他短体线虫属物种; 柑桔穿孔线虫 (Burrowing nematodes)、香蕉穿孔线虫 (Radopholus similis) 以及其他内侵线虫属 (Radopholus) 物种; 肾状线虫 (Reniform nematodes)、罗柏氏盘旋线虫 (Rotylenchus robustus)、肾形盘旋线虫 (Rotylenchus reniformis) 以及其他盘旋线虫属 (Rotylenchus) 物种; 盾线虫属 (Scutellonema) 物种; 短粗根线虫 (Stubby root nematodes)、原始毛刺线虫 (Trichodorus primitivus) 以及其他毛刺线虫属 (Trichodorus) 物种、拟毛刺线虫属 (Paratrichodorus) 物种; 矮化线虫 (Stunt nematodes)、马齿苋矮化线虫 (Tylenchorhynchus claytoni)、顺逆矮化线虫 (Tylenchorhynchus dubius) 以及其他矮化线虫属 (Tylenchorhynchus) 物种; 柑桔线虫 (Citrus nematodes)、穿刺线虫 (Tylenchulus) 物种; 短剑线虫 (Dagger nematodes)、剑线虫属 (Xiphinema) 物种; 以及其他植物寄生线虫物种, 诸如亚粒线虫属 (Subanguina spp.)、根结线虫属 (Hypsoperine spp.)、大刺环线虫属 (Macroposthonia spp.)、矮化线虫属 (Melinius spp.)、刻点胞囊属 (Punctodera spp.)、以及五沟线虫属 (Quinisulcius spp.)。

[0586] 本发明所述的化合物还具有针对软体动物的活性。其实例包括例如福寿螺科; 蛞蝓科 (Arion) (黑蛞蝓 (*A. ater*)、环状蛞蝓 (*A. circumscriptus*)、棕阿勇蛞蝓 (*A. hortensis*)、红蛞蝓 (*A. rufus*)); 巴蜗牛科 (Bradybaenidae) (灌木巴蜗牛 (*Bradybaena fruticum*)); 葱蜗牛属 (Cepaea) (花园葱蜗牛 (*C. hortensis*)、森林葱蜗牛 (*C. Nemoralis*)); ochlodina; 野蛞蝓属 (Deroceras) (野灰蛞蝓 (*D. agrestis*)、*D. empiricorum*、光滑野蛞蝓 (*D. laeve*)、网纹野蛞蝓 (*D. reticulatum*)); 圆盘螺属 (Discus) (圆形圆盘蜗牛 (*D. rotundatus*)); Euomphalia; 土蜗属 (Galba) (截口土蜗 (*G. trunculata*)); 小蜗牛属 (Helicelia) (伊塔拉小蜗牛 (*H. itala*)、布维小蜗牛 (*H. obvia*)); 大蜗牛科 (Helicidae) *Helicigona arbustorum*; *Helicodiscus*; 大蜗牛 (*Helix*) (开口大蜗牛 (*H. aperta*)); 蛞蝓属 (*Limax*) (利迈科斯蛞蝓 (*L. cinereoniger*)、黄蛞蝓 (*L. flavus*)、边缘蛞蝓 (*L. marginatus*)、大蛞蝓 (*L. maximus*)、柔蛞蝓 (*L. tenellus*)); 椎实螺属 (*Lymnaea*); *Milax* (小蛞蝓科) (黑色小蛞蝓 (*M. gagates*)、边缘小蛞蝓 (*M. marginatus*)、硕氏小蛞蝓 (*M. sowerbyi*)); 钻螺属 (*Opeas*); 瓶螺属 (*Pomacea*) (福寿螺 (*P. canaliculata*)); 瓦娄蜗牛属 (*Vallonia*) 和 *Zanitoides*。

[0587] 术语“作物”应当理解为还包括已经通过使用重组DNA技术而被这样转化使其能够合成一种或多种选择性作用毒素的作物植物, 这些毒素是如已知例如来自于产毒素细菌, 尤其是芽孢杆菌属的那些细菌。

[0588] 可由此类转基因植物表达的毒素包括例如杀昆虫蛋白, 例如来自蜡样芽孢杆菌或日本金龟子芽孢杆菌的杀昆虫蛋白; 或者来自苏云金芽孢杆菌的杀昆虫蛋白, 诸如 $\delta$ -内毒

素,例如Cry1Ab、Cry1Ac、Cry1F、Cry1Fa2、Cry2Ab、Cry3A、Cry3Bb1或Cry9C,或者营养期杀昆虫蛋白(Vip),例如Vip1、Vip2、Vip3或Vip3A;或细菌定植线虫的杀昆虫蛋白,例如光杆杆菌属某些种(Photorhabdus spp.)或致病杆菌属某些种(Xenorhabdus spp.),如发光杆菌(Photorhabdus luminescens)、嗜线虫致病杆菌(Xenorhabdus nematophilus);由动物产生的毒素,如蝎毒素、蛛毒素、蜂毒素和其他昆虫特异性神经毒素;由真菌产生的毒素,如链霉菌毒素,植物凝集素类(lectin),如豌豆凝集素、大麦凝集素或雪花莲凝集素;凝集素类(agglutinin);蛋白酶抑制剂,如胰蛋白酶抑制剂、丝蛋白酶抑制剂、马铃薯糖蛋白、胰抑素、木瓜蛋白酶抑制剂;核糖体失活蛋白(RIP),如蓖麻毒素、玉米-RIP、相思豆毒素、丝瓜籽蛋白、皂草素或异株泻根毒蛋白;类固醇代谢酶,如3-羟基类固醇氧化酶、蜕化类固醇-UDP-糖基-转移酶、胆固醇氧化酶、蜕化素抑制剂、HMG-COA-还原酶、离子通道阻断剂如钠通道或钙通道阻断剂、保幼激素酯酶、利尿激素受体、芪合酶、联苳合酶、几丁质酶和葡聚糖酶。

[0589] 在本发明的背景下, $\delta$ -内毒素(例如Cry1Ab、Cry1Ac、Cry1F、Cry1Fa2、Cry2Ab、Cry3A、Cry3Bb1或Cry9C)或营养期杀虫蛋白(Vip)(例如Vip1、Vip2、Vip3或Vip3A)应理解为显然还包括混合型毒素、截短的毒素和经修饰的毒素。混合型毒素是通过那些蛋白的不同结构域的新组合重组产生的(参见例如,WO 02/15701)。截短的毒素,例如截短的Cry1Ab是已知的。在经修饰的毒素的情况下,天然存在的毒素的一个或多个氨基酸被置换。在这种氨基酸置换中,优选将非天然存在的蛋白酶识别序列插入毒素中,例如在Cry3A055的情况下,一种组织蛋白酶-G-识别序列被插入Cry3A毒素中(参见WO 03/018810)。

[0590] 这样的毒素或能够合成这样的毒素的转基因植物的实例披露于例如EP-A-0 374 753、WO 93/07278、WO 95/34656、EP-A-0 427 529、EP-A-451 878以及WO 03/052073中。

[0591] 用于制备这样的转基因植物的方法通常是本领域技术人员已知的并且描述在例如以上提及的公开物中。CryI型脱氧核糖核酸及其制备例如从WO 95/34656、EP-A-0 367 474、EP-A-0 401 979和WO 90/13651 中已知。

[0592] 包括在转基因植物中的毒素使得植物对有害昆虫有耐受性。这样的昆虫可以存在于任何昆虫分类群,但尤其常见于甲虫(鞘翅目)、双翅昆虫(双翅目)和蛾(鳞翅目)。

[0593] 包含一种或多种编码杀昆虫剂抗性并且表达一种或多种毒素的基因的转基因植物是已知的并且其中一些是可商购的。这样的植物的实例是:**YieldGard®**(玉米品种,表达Cry1Ab毒素);**YieldGard Rootworm®**(玉米品种,表达Cry3Bb1毒素);**YieldGard Plus®**(玉米品种,表达Cry1Ab和Cry3Bb1毒素);**Starlink®**(玉米品种,表达Cry9C毒素);**Herculex I®**(玉米品种,表达Cry1Fa2毒素和获得对除草剂草铵膦按盐耐药性的酶磷丝菌素N-乙酰基转移酶(PAT));**NuCOTN 33B®**(棉花品种,表达Cry1Ac毒素);**Bollgard I®**(棉花品种,表达Cry1Ac毒素);**Bollgard II®**(棉花品种,表达Cry1Ac和Cry2Ab毒素);**VipCot®**(棉花品种,表达Vip3A和Cry1Ab毒素);**NewLeaf®**(马铃薯品种,表达Cry3A毒素);**NatureGard®**、**Agrisure® GT Advantage**(GA21耐草甘膦性状)、**Agrisure® CB Advantage**(Bt11玉米螟(CB)性状)以及**Protecta®**。

[0594] 这样的转基因作物的另外的实例是:

[0595] 1. Bt11玉米,来自先正达种子(Syngenta Seeds SAS),霍比特路(Chemin de

l' Hobit) 27, F-31 790 圣苏维尔 (St. Sauveur), 法国, 登记号 C/FR/96/05/10。遗传修饰的玉蜀黍, 通过转基因表达截短的 Cry1Ab 毒素, 使之能抵抗欧洲玉米螟 (玉米螟和粉茎螟) 的侵袭。Bt11 玉米还转基因表达 PAT 酶以获得对除草剂草铵膦铵盐的耐受性。

[0596] 2. Bt176 玉米, 来自先正达种子子公司, 霍比特路 27, F-31 790 圣苏维尔, 法国, 登记号 C/FR/96/05/10。遗传修饰的玉蜀黍, 通过转基因表达 Cry1Ab 毒素, 使之能抵抗欧洲玉米螟 (玉米螟和粉茎螟) 的侵袭。Bt176 玉米还转基因表达酶 PAT 以获得对除草剂草铵膦铵盐的耐受性。

[0597] 3. MIR604 玉米, 来自先正达种子子公司, 霍比特路 27, F-31 790 圣苏维尔, 法国, 登记号 C/FR/96/05/10。通过转基因表达经修饰的 Cry3A 毒素使之具有昆虫抗性的玉米。此毒素是通过插入组织蛋白酶 -G- 蛋白酶识别序列而经修饰的 Cry3A055。这样的转基因玉米植物的制备描述于 WO 03/018810 中。

[0598] 4. MON 863 玉米, 来自孟山都欧洲公司 (Monsanto Europe S.A.), 270-272 特弗伦大道 (Avenue de Tervuren), B-1150 布鲁塞尔, 比利时, 登记号 C/DE/02/9。MON 863 表达 Cry3Bb1 毒素, 并且对某些鞘翅目昆虫有抗性。

[0599] 5. IPC 531 棉花, 来自孟山都欧洲公司 (Monsanto Europe S.A.), 270-272 特弗伦大道 (Avenue de Tervuren), B-1150 布鲁塞尔, 比利时, 登记号 C/ES/96/02。

[0600] 6. 1507 玉米, 来自先锋海外公司 (Pioneer Overseas Corporation), 特德斯科大道路 (Avenue Tedesco), 7B-1160 布鲁塞尔, 比利时, 登记号 C/NL/00/10。遗传修饰的玉米, 表达蛋白质 Cry1F 以获得对某些鳞翅目昆虫的抗性, 并且表达 PAT 蛋白质以获得对除草剂草丁膦铵的耐受性。

[0601] 7. NK603 × MON 810 玉米, 来自孟山都欧洲公司 (Monsanto Europe S.A.), 270-272 特弗伦大道 (Avenue de Tervuren), B-1150 布鲁塞尔, 比利时, 登记号 C/GB/02/M3/03。通过将遗传修饰的品种 NK603 和 MON 810 杂交, 由常规育种的杂交玉米品种构成。NK603 × MON 810 玉米转基因地表达由土壤杆菌属菌株 CP4 获得的蛋白质 CP4EPSPS, 使之耐除草剂 **Roundup®** (含有草甘膦), 以及由苏云金芽孢杆菌库尔斯塔克亚种获得的 Cry1Ab 毒素, 使之耐某些鳞翅目昆虫, 包括欧洲玉米螟。

[0602] 抗昆虫的植物的转基因作物还描述于 BATS (生物安全与可持续发展中心 (Zentrum für Biosicherheit und Nachhaltigkeit), BATS 中心 (Zentrum BATS), 克拉斯崔舍 (Clarastrasse) 13, 巴塞尔 (Basel) 4058, 瑞士) 报告 2003 (<http://bats.ch>) 中。

[0603] 术语“作物”应理解为还包括已经通过使用重组 DNA 技术而被这样转化使其能够合成具有选择性作用的抗病原物质的作物植物, 这些抗病原物质是例如像所谓的“病程相关蛋白” (PRP, 参见例如 EP-A-0 392 225)。这样的抗病原物质和能够合成这样的抗病原物质的转基因植物的实例例如从 EP-A-0 392 225、WO 95/33818 和 EP-A-0 353 191 是已知的。生产这样的转基因植物的方法对于本领域的普通技术人员而言通常是已知的并且描述于例如以上提及的公开物中。

[0604] 作物也可以经修饰以增加对真菌 (例如镰孢霉属、炭疽病或疫霉属)、细菌 (例如假单胞菌属) 或病毒 (例如马铃薯卷叶病毒、番茄斑萎病毒、黄瓜花叶病毒) 病原体的抗性。

[0605] 作物还包括那些对线虫 (如大豆异皮线虫) 具有增加的抗性的作物。

[0606] 具有对非生物性胁迫的耐受性的作物包括那些例如通过 NF-YB 或本领域中已知



的其他蛋白质的表达对于干旱、高盐、高温、寒冷、霜或光辐射具有增加的耐受性的作物。

[0607] 可由此类转基因植物表达的抗病原物质包括例如离子通道阻断剂,诸如钠通道和钙通道的阻断剂,例如病毒KP1、KP4或KP6毒素;芪合酶;联苯合酶;几丁质酶;葡聚糖酶;所谓“病程相关蛋白”(PRP;参见例如EP-A-0 392 225);由微生物产生的抗病原物质,例如肽抗生素或杂环抗生素(参见例如WO 95/33818)或参与植物病原体防御的蛋白质或多肽因子(所谓“植物疾病抗性基因”,如WO 03/000906 所述)。

[0608] 根据本发明的组合物的其他使用范围是保护所储存的物品和储藏环境以及保护原材料,如木材、纺织品、地板或建筑物,以及在卫生领域中,尤其是保护人类、家畜以及多产的牲畜免遭所提及类型的有害生物的危害。

[0609] 本发明还提供了用于控制有害生物(如蚊和其他的疾病媒介物;同样参见[http://www.who.int/malaria/vector\\_control/irs/en/](http://www.who.int/malaria/vector_control/irs/en/))的方法。在一个实施例中,用于控制有害生物的方法包括通过涂刷、轧制、喷雾、涂布或浸渍,向目标有害生物、它们的场所或表面或基质施用本发明的组合物。通过举例,通过本发明的方法考虑到了表面(诸如墙、天花板或地板表面)的IRS(室内滞留喷雾)施用。在另一个实施例中,考虑到了将此类组合物施用于如下基底,诸如无纺或织物材料,该材料处于网织品、被覆物、被褥、窗帘以及帐篷的形式(或可以用于在这些物品的制造中使用)。本发明的另外的目的因此是选自包含含有具有式I的化合物的组合物的无纺和织物材料的基质。

[0610] 在一个实施例中,用于控制此类有害生物的方法包括向目标有害生物、它们的场所或表面或基质施用杀有害生物有效量的本发明的组合物,以便于在该表面或基质上提供有效的滞留的杀有害生物活性。这样的施用可以通过涂刷、轧制、喷雾、涂布或浸渍本发明的杀有害生物组合物来进行。通过举例,通过本发明的方法考虑到了表面(诸如墙、天花板或地板表面)的IRS施用,以便于在该表面上提供有效的滞留的杀有害生物活性。在另一个实施例中,考虑了施用这样的组合物以用于在基底上的有害生物的残留控制,该基底是诸如处于网织品、被覆物、被褥、窗帘以及帐篷的形式(或可以用于在这些物品的制造中)的织物材料。

[0611] 有待处理的基质(包括无纺物、织物或网织品)可以由天然纤维,诸如棉花、拉菲亚树叶纤维、黄麻、亚麻、剑麻、粗麻布或羊毛,或者合成纤维,诸如聚酰胺、聚酯、聚丙烯、聚丙烯腈等等制成。聚酯是特别适合的。纺织品处理的方法是已知的,例如WO 2008/151984、WO 03/034823、US 5631072、WO 2005/64072、WO 2006/128870、EP 1724392、WO 2005113886或WO 2007/090739。

[0612] 根据本发明的组合物的其他使用范围是针对所有观赏树木连同所有种类的果树和坚果树的树木注射/树干处理领域。

[0613] 在树木注射/树干处理领域中,根据本发明的这些化合物特别适合于对抗来自上述鳞翅目和来自鞘翅目的钻木昆虫,尤其是对抗下表T1 和T2 中列出的蛀木虫:

[0614] 表T1. 具有经济重要性的外来蛀木虫的实例。

	科	种	受侵染的宿主或作物
[0615]	吉丁虫科	白蜡窄吉丁	白蜡木 (Ash)
	天牛科	光肩天牛	硬木
	小蠹科	粗穗赖草足距小蠹 ( <i>Xylosandrus crassiusculus</i> )	硬木
[0616]		削尾材小蠹	硬木
		纵坑切梢小蠹	松柏类植物

[0617] 表T2. 具有经济重要性的本地蛀木虫的实例。

	科	种	受侵染的宿主或作物
[0618]	吉丁虫科	桦铜窄吉丁 ( <i>Agrilus anxius</i> )	桦树
		磨光窄吉丁 ( <i>Agrilus politus</i> )	柳树、枫树
		<i>Agrilus sayi</i>	杨梅、香蕨木
		<i>Agrilus vittaticollis</i>	苹果树、梨树、蔓越橘、唐棣、山楂树
		苹扁头吉丁 ( <i>Chrysobothris femorata</i> )	苹果、杏、山毛榉、白蜡槭、樱桃树、栗树、红醋栗树、榆树、山楂树、朴树、山核桃、欧洲七叶树、菩提树、枫树、欧洲花楸树、橡树、美洲山核桃树、梨树、桃树、柿子树、李子树、杨树、温柏、美国紫荆、唐棣、美国梧桐、核桃树、柳树
		<i>Texania campestris</i>	椴木、山毛榉、枫树、橡树、美国梧桐、柳树、黄杨
天牛科		对山毛榉天牛 ( <i>Goes pulverulentus</i> )	山毛榉、榆树、纳托尔 (Nuttall)、柳树、黑橡树、樱皮镰状栎、黑栎、美国梧桐
		虎橡天牛 ( <i>Goes tigrinus</i> )	橡树
		黑腹尼虎天牛 ( <i>Neoclytus acuminatus</i> )	白蜡木、山核桃树、橡树、核桃树、桦树、山毛榉、枫树、美洲铁木 (Eastern hophornbeam)、山茱萸、柿子树、美国紫荆、冬青、朴树、洋槐、美国皂荚木 (Honeylocust)、黄杨、栗树、奥塞奇橙木 (Osage-orange)、黄樟、

[0619]

科	种	受侵染的宿主或作物
		(Honeylocust)、黄杨、栗树、奥塞奇橙木 (Osage-orange)、黄樟、紫丁香、短叶紫杉 (Mountain-mahogany)、梨树、櫻桃树、李子树、桃树、苹果树、榆树、菩提树、枫香
	三线无花果天牛 ( <i>Neoptychodes trilineatus</i> )	无花果树、赤杨木、桑树、柳树、网叶朴树 (Netleaf hackberry)
	灰翅筒天牛 ( <i>Oberea ocellata</i> )	漆树、苹果树、桃树、李子树、梨树、红醋栗树、黑莓
	三点筒天牛 ( <i>Oberea tripunctata</i> )	山茱萸、荚蒾属、榆树、酸模树、蓝莓、杜鹃花属、杜鹃、月桂树、杨树、柳树、桑树
	绕枝沟胫天牛 ( <i>Oncideres cingulata</i> )	山核桃树、美洲山核桃树、柿子树、榆树、酸模树、菩提树、美国皂荚木、山茱萸、桉树、橡树、朴树、枫树、果树
	对杨黄斑楔天牛 ( <i>Saperda calcarata</i> )	杨树
	<i>Strophiona nitens</i>	栗树、橡树、山核桃树、核桃树、山毛榉、枫树
小蠹科	<i>Corthylus columbianus</i>	枫树、橡树、黄杨、山毛榉、白蜡槭、美国梧桐、桦树、菩提树、栗树、榆树

[0620]

科	种	受侵染的宿主或作物
	南方松大小蠹 ( <i>Dendroctonus frontalis</i> )	松树
	美桦毛小蠹 ( <i>Dryocoetes betulae</i> )	桦树、枫香、野樱桃树、山毛榉、梨树
	黄带芳小蠹 ( <i>Monarthrum fasciatum</i> )	橡树、枫树、桦树、栗树、枫香、蓝果木、杨树、山核桃树、含羞草、苹果树、桃树、松树
	桃鳃角小蠹 ( <i>Phloeotribus liminaris</i> )	桃树、樱桃树、李子树、黑樱桃树、榆树、桑树、欧洲花楸树
	<i>Pseudopityophthorus pruinus</i>	橡树、美国山毛榉木、黑樱桃树、契卡索李子树 (Chickasaw plum)、栗树、枫树、山核桃树、角树、铁木
透翅蛾科	栋透翅蛾 ( <i>Paranthrene simulans</i> )	橡树、美洲栗树
	<i>Sannina uroceriformis</i>	柿子树
	小桃翅蛾	桃树、李子树、油桃树、樱桃树、杏树、扁桃树、黑樱桃树
	李桃翅蛾 ( <i>Synanthedon pictipes</i> )	桃树、李子树、樱桃树、山毛榉、黑樱桃树
	<i>Synanthedon rubrofascia</i>	蓝果树
	<i>Synanthedon scitula</i>	山茱萸、美洲山核桃、山核桃树、橡树、栗树、山毛榉、桦树、黑樱桃树、榆树、欧洲花楸树、荚蒾属、柳树、苹果树、枇杷树、九层皮、杨梅

[0621]

科	种	受侵染的宿主或作物
	葡萄根透翅蛾 ( <i>Vitacea polistiformis</i> )	葡萄树

[0622] 本发明也可以用于控制任何可以存在于草坪草中的昆虫有害生物,包括例如甲虫、毛虫、火蚁、地面珍珠 (ground pearl)、千足虫、潮虫、螨虫、蜈蚣、介壳虫、粉蚧、沫蝉、

南方麦小蝽以及蛴螬。本发明可以用于控制处于其生命周期的各个阶段的昆虫有害生物,包括卵、幼虫、若虫和成虫。

[0623] 具体而言,本发明可用于控制用草坪草的根部喂养的昆虫有害生物,该昆虫有害生物包括蛴螬(诸如圆头犀金龟属(*Cyclocephala* spp.) (例如标记的金龟子、*C.lurida*)、*Rhizotrogus*属(例如欧洲金龟子,欧洲切根鳃金龟(*R.majalis*))、黄榆属(*Cotinus* spp.) (例如绿六月甲虫(*Green June beetle*)、*C.nitida*)、弧丽金龟属(*Popillia* spp.) (例如日本甲虫、龟纹瓢虫(*P.japonica*))、鳃角金龟属(*Phyllophaga* spp.) (例如五月/六月甲虫)、*Ataenius*属(例如草坪草黑金龟(*Black turfgrass ataenius*)、*A.spretulus*)、绒毛金龟属(*Maladera* spp.) (例如亚洲花园甲虫(*Asiatic garden beetle*)、*M.castanea*)以及 *Tomarus* 属)、地面珍珠(硕蚘属(*Margarodes* spp.))、蝼蛄(褐黄色的、南方的、以及短翅的;痣蟋蟀属(*Scapteriscus* spp.))、非洲蝼蛄 (*Grylotalpa africana*)以及大蚊幼虫(leatherjackets)(欧洲大蚊(*European crane fly*)、大蚊属(*Tipula* spp.))。

[0624] 本发明还可以用于控制茅草住宅的草坪草的昆虫有害生物,这些昆虫有害生物包括粘虫(诸如秋夜蛾(*fall armyworm*)草地贪夜蛾 (*Spodoptera frugiperda*),和常见夜蛾一星黏虫(*Pseudaletia unipuncta*))、切根虫,象鼻虫(尖隐喙象属(*Sphenophorus* spp.)),诸如*S.venatus verstitus*和牧草长喙象(*S.parvulus*))以及草地螟(如草螟属(*Crambus* spp.)和热带草地螟,*Herpetogramma phaeopteralis*)。

[0625] 本发明还可以用于控制在地上生活并取食草坪草叶子的草坪草中的昆虫有害生物,这些昆虫有害生物包括麦小蝽(诸如南方麦小蝽,南方杆长蝽(*Blissus insularis*))、狗牙根螨(*Bermudagrass mite*) (*Eriophyes cynodoniensis*)、盖氏虎尾草粉蚧(草竹粉蚧(*Antonina graminis*))、两线沫蝉(*Prospapia bicincta*)、叶蝉、切根虫(夜蛾科)、以及麦二叉蚜。

[0626] 本发明还可以用于控制草坪草中的其他有害生物,诸如在草坪中创建蚁巢的外引红火蚁(红火蚁(*Solenopsis invicta*))。

[0627] 在卫生领域中,根据本发明的组合物是有效地对抗外寄生虫诸如硬蜱、软蜱、疥螨、秋螨、蝇(叮咬和舔舐)、寄生性蝇幼虫,虱、发虱、鸟虱和跳蚤。

[0628] 此类寄生虫的实例是:

[0629] 虱目:血虱属、长腭虱属、人虱属以及阴虱属、管虱属。

[0630] 食毛目:毛羽虱属、短角鸟虱属、鸭虱属、牛羽虱属、*Werneckiella* 属、*Lepikentron*属、畜虱属、啮毛虱属以及猫羽虱属。

[0631] 双翅目及长角亚目(*Nematocera*)和短角亚目(*Brachycera*),例如伊蚊属、疟蚊属、库蚊属、蚋属(*Simulium* spp.)、真蚋属(*Eusimulium* spp.)、白蛉属(*Phlebotomus* spp.)、罗蛉属(*Lutzomyia* spp.)、库蠓属(*Culicoides* spp.)、斑虻属(*Chrysops* spp.)、驼背虻属(*Hybomitra* spp.)、黄虻属(*Atylotus* spp.)、虻属、麻虻属(*Haematopota* spp.)、*Philipomyia*属、蜂虱蝇属(*Braula* spp.)、家蝇属、齿股蝇属(*Hydrotaea* spp.)、螫蝇属、黑角蝇属(*Haematobia* spp.)、莫蝇属(*Morellia* spp.)、厕蝇属、舌蝇属、丽蝇属(*Calliphora* spp.)、绿蝇属、金蝇属、污蝇属(*Wohlfahrtia* spp.)、麻蝇属(*Sarcophaga* spp.)、狂蝇属、皮蝇属、胃蝇属(*Gasterophilus* spp.)、虱蝇属(*Hippobosca* spp.)、羊虱蝇属(*Lipoptena* spp.)和蜉蝇属(*Melophagus* spp.)。

[0632] 蚤目 (Siphonapterida), 例如蚤属 (*Pulex* spp.)、栉头蚤属、客蚤属 (*Xenopsylla* spp.)、角叶蚤属。

[0633] 异翅目 (Heteropterida), 例如臭虫属、锥鼻虫属、红猎蝽属、锥蝽属 (*Panstrongylus* spp.)。

[0634] 蜚蠊目 (Blattarida), 例如东方蜚蠊 (*Blatta orientalis*)、美洲大蠊 (*Periplaneta americana*)、德国小蠊 (*Blattella germanica*) 以及夏柏拉蟑螂属 (*Supella* spp.)。

[0635] 蜱螨 (Acaria) 亚纲 (螨科 (Acarida)) 和后气门目 (Meta-stigmata) 和中气门目 (Meso-stigmata), 例如锐缘蜱属、钝缘蜱属 (*Ornithodoros* spp.)、耳蜱属 (*Otobius* spp.)、硬蜱属、钝眼蜱属、牛蜱属 (*Boophilus* spp.)、革蜱属 (*Dermacentor* spp.)、血蜱属 (*Haemophysalis* spp.)、璃眼蜱属、扇头蜱属、皮刺螨属 (*Dermanyssus* spp.)、刺利螨属 (*Raillietia* spp.)、肺刺螨属 (*Pneumonyssus* spp.)、胸刺螨属 (*Sternostoma* spp.) 和瓦螨属 (*Varroa* spp.)。

[0636] 轴螨目 (Actinedida) (前气门亚目 (Prostigmata)) 和粉螨目 (Acaridida) (无气门亚目 (Astigmata)), 例如蜂盾螨属 (*Acarapis* spp.)、姬螯属 (*Cheyletiella* spp.)、禽螯螨属 (*Ornithocheyletia* spp.)、肉螨属 (*Myobia* spp.)、疮螨属 (*Psorergates* spp.)、蠕形螨属 (*Demodex* spp.)、恙螨属 (*Trombicula* spp.)、牦螨属 (*Listrophorus* spp.)、粉螨属 (*Acarus* spp.)、食酪螨属 (*Tyrophagus* spp.)、嗜木螨属 (*Caloglyphus* spp.)、颈下螨属 (*Hypodectes* spp.)、翅螨属 (*Pterolichus* spp.)、痒螨属、皮螨属、耳疥螨属 (*Otodectes* spp.)、疥螨属、耳螨属 (*Notoedres* spp.)、鸟疥螨属 (*Knemidocoptes* spp.)、胞螨属 (*Cytodites* spp.) 以及鸡雏螨属 (*Laminosioptes* spp.)。

[0637] 根据本发明的组合物还适用于保护材料诸如木材、纺织品、塑料、粘合剂、胶、漆料、纸张和卡片、皮革、地板和建筑等免受昆虫侵染。

[0638] 根据本发明的组合物可以用于例如对抗以下有害生物: 甲虫, 如北美家天牛、长毛天牛、家具窃蠹、红毛窃蠹、梳角细脉窃蠹、石斛、松芽枝窃蠹、松产品窃蠹、褐粉蠹、非洲粉蠹、南方粉蠹、栎粉蠹、柔毛粉蠹、胸粉蠹、鳞毛粉蠹、材小蠹属、条木小蠹属、咖啡黑长蠹、树长蠹、棕异翅长蠹、双棘长蠹属与竹长蠹; 以及膜翅类昆虫, 如蓝黑树蜂、云杉大树蜂、泰加大树蜂与大树蜂; 以及白蚁, 诸如欧洲木白蚁、麻头堆砂白蚁、印巴结构木异白蚁、黄胸散白蚁、桑特散白蚁、散白蚁、达尔文澳白蚁、内华达古白蚁与家白蚁; 以及蛀虫, 如衣鱼。

[0639] 根据本发明的化合物可以按未经修饰的形式用作杀有害生物剂, 但它们通常以多种方式使用配制佐剂 (诸如载体、溶剂以及表面活性物质) 被配制成组合物。这些配制品可以处于不同的实体形式, 例如, 处于以下形式: 撒粉剂、凝胶、可湿性粉剂、水可分散性颗粒剂、水可分散性片剂、泡腾压缩片剂、可乳化的浓缩物、微可乳化浓缩物、水包油乳剂、可流动油、水性分散体、油性分散体、悬乳剂、胶囊悬浮液、可乳化的颗粒剂、可溶性液体、水可溶性浓缩物 (以水或水混溶性有机溶剂作为载体)、浸渍的聚合物膜或处于已知的其他形式, 例如从关于杀有害生物剂的FAO和WHO标准的发展和使用的手册 (Manual on Development and Use of FAO and WHO Specifications for Pesticides), 联合国, 第1版, 二次修订 (2010) 中已知的。此类配制品可以直接使用或者可以使用前稀释再使用。可以利用例如水、液体肥料、微量营养素、生物有机体、油或溶剂来稀释。

[0640] 可以通过例如将活性成分与配制品佐剂混合来制备这些配制品以便获得处于精细分散固体、颗粒、溶液、分散体或乳剂形式的组合物。这些活性成分还可以与其他佐剂(例如精细分散固体、矿物油、植物或动物的油、改性的植物或动物的油、有机溶剂、水、表面活性物质或它们的组合)来一起配制。

[0641] 这些活性成分还可以被包含于非常精细的微胶囊中。微胶囊在多孔载体中含有活性成分。这使活性成分能以受控的量值(例如,缓慢释放)释放到环境中。微胶囊通常具有从0.1至500微米的直径。它们包含的活性成分的量按重量计是胶囊重量的约从25%至95%。这些活性成分可以处于整体性的固体的形式、处于固体或液体分散体中的精细颗粒的形式或处于合适溶液的形式。包裹的膜可以包括例如天然的或合成的橡胶,纤维素、苯乙烯/丁二烯共聚物、聚丙烯腈、聚丙烯酸酯、聚酯、聚酰胺、聚脲、聚氨酯或化学改性的聚合物以及淀粉黄原酸酯、或本领域的普通技术人员已知的其他聚合物。可替代地,可以形成非常精细的微胶囊,其中活性成分在基础物质的固体基质中是以精细分散颗粒的形式被包含的,但这些微胶囊本身未经包裹。

[0642] 适合于制备根据本发明的这些组合物的配制佐剂本身是已知的。作为液体载体可以使用:水、甲苯、二甲苯、石油醚、植物油、丙酮、甲基乙基酮、环己酮、酸酐、乙腈、乙酰苯、乙酸戊酯、2-丁酮、碳酸丁烯酯、氯苯、环己烷、环己醇、乙酸烷基酯、二丙酮醇、1,2-二氯丙烷、二乙醇胺、对-二乙基苯、二甘醇、松香酸二乙二醇酯、二甘醇丁基醚、二甘醇乙基醚、二甘醇甲醚、N,N-二甲基甲酰胺、二甲基亚砷、1,4-二噁烷、二丙二醇、二丙二醇甲基醚、双丙二醇二苯甲酸酯、二丙二醇、烷基吡咯烷酮、乙酸乙酯、2-乙基己醇、碳酸乙烯酯、1,1,1-三氯乙烷、2-庚酮、 $\alpha$ -蒎烯、d-蒎烯、乳酸乙酯、乙二醇、乙二醇丁基醚、乙二醇甲基醚、 $\gamma$ -丁内酯、丙三醇、乙酸甘油酯、二乙酸甘油酯、三乙酸甘油酯、十六烷、己二醇、乙酸异戊基酯、乙酸异冰片基酯、异辛烷、异佛尔酮、异丙苯、肉豆蔻酸异丙酯、乳酸、月桂胺、异亚丙基丙酮、甲氧基丙醇、甲基异戊基酮、甲基异丁基酮、月桂酸甲酯、辛酸甲酯、油酸甲酯、二氯甲烷、间二甲苯、正己烷、正辛胺、十八烷酸、辛胺乙酸酯、油酸、油烯基胺、邻二甲苯、苯酚、聚乙二醇、丙酸、乳酸丙酯、碳酸亚丙酯、丙二醇、丙二醇甲基醚、对-二甲苯、甲苯、磷酸三乙酯、三乙二醇、二甲苯磺酸、石蜡、矿物油、三氯乙烯、全氯乙烯、乙酸乙酯、乙酸戊酯、乙酸丁酯、丙二醇甲基醚、二乙二醇甲基醚、甲醇、乙醇、异丙醇以及更高分子量的醇,例如戊醇、四氢呋喃醇、己醇、辛醇、乙二醇、丙二醇、甘油、N-甲基-2-吡咯烷酮等。

[0643] 适合的固体载体是例如滑石、二氧化钛、叶蜡石黏土、硅石、凹凸棒石黏土、硅藻土、石灰石、碳酸钙、膨润土、钙蒙脱土、棉籽壳、小麦粉、大豆粉、浮石、木粉、胡桃壳粉、木质素和类似的物质。

[0644] 许多表面活性物质可以有利地用在固体和液体配制品两者中,尤其是在使用前可被载体稀释的那些配制品中。表面活性物质可以是阴离子的、阳离子的、非离子的或聚合的并且它们可以用作乳化剂、湿润剂或悬浮剂或用于其他目的。典型的表面活性物质包括例如烷基硫酸酯的盐,如十二烷基硫酸二乙醇铵;烷基芳基磺酸酯的盐,如十二烷基苯磺酸钙;烷基酚/氧化烯加成产物,如乙氧基化壬基苯酚;醇/氧化烯加成产物,如乙氧基化十三烷醇;皂,如硬脂酸钠;烷基萘磺酸酯的盐,如二丁基萘磺酸钠;磺基丁二酸二烷基酯的盐,如二(2-乙基己基)磺基丁二酸钠;山梨糖醇酯,如山梨糖醇油酸酯;季铵,如氯化十二烷基三甲基铵;脂肪酸的聚乙二醇酯,如聚乙二醇硬脂酸酯;环氧乙烷和环氧丙烷的嵌段共聚

物；以及磷酸单-和二-烷酯的盐；以及还有其他物质，例如描述于：McCutcheon's Detergents and Emulsifiers Annual[麦卡琴清洁剂和乳化剂年鉴]，MC出版公司(MC Publishing Corp.)，里奇伍德，新泽西州(Ridgewood New Jersey) (1981)。

[0645] 可以用于杀有害生物配制品的其他佐剂包括结晶作用抑制剂、粘度改性剂、悬浮剂、染料、抗氧化剂、发泡剂、光吸收剂、混合助剂、消泡剂、络合剂、中和或改变pH的物质与缓冲液、腐蚀抑制剂、香料、湿润剂、吸收增强剂、微量营养素、增塑剂、助流剂、润滑剂、分散剂、增稠剂、防冻剂、杀微生物剂、以及液体与固体肥料。

[0646] 根据本发明的组合物可以包括添加剂，该添加剂包括植物或动物来源的油、矿物油、此类油的烷基酯或此类油与油衍生物的混合物。在根据本发明所述的组合物中的油添加剂的量通常是该待施用的混合物的0.01%到10%。例如，可以在喷雾混合物已经制备以后将该油添加剂以所希望的浓度加入喷雾罐中。优选的油添加剂包括矿物油或植物来源的油，例如菜籽油、橄榄油或葵花籽油；乳化的植物油；植物来源的油的烷基酯，例如甲基衍生物；或动物来源的油，如鱼油或牛脂。优选的油添加剂包括C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>脂肪酸的烷基酯，尤其是C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>脂肪酸的甲基衍生物，例如月桂酸、棕榈酸以及油酸（分别为月桂酸甲酯、棕榈酸甲酯和油酸甲酯）的甲基酯。许多油衍生物获知于Compendium of Herbicide Adjuvants[除草剂佐剂纲要]，第10版，南伊利诺伊大学，2010。

[0647] 这些本发明组合物总体上包括按重量计从0.1%至99%，尤其是按重量计从0.1%至95%的本发明的化合物以及按重量计从1%至99.9%的配制佐剂，该配制佐剂优选地包括按重量计从0至25%的表面活性物质。而商用产品可以优选地被配制为浓缩物，最终使用者将通常使用稀释配制品。

[0648] 施用比率在宽范围之内变化并且取决于土壤的性质、施用方法、作物植物、待控制的有害生物、主要气候条件、以及受施用方法、施用时间以及目标作物支配的其他因素。一般来讲，可以将化合物以从 11/ha至20001/ha，尤其是从101/ha到10001/ha的比率施用。

[0649] 优选的配制品可以具有以下组成(重量%)：

[0650] 可乳化的浓缩物：

[0651] 活性成分：1%至95%，优选60%至90%

[0652] 表面活性剂：1%至30%，优选5%至20%

[0653] 液体载体：1%至80%，优选1%至35%

[0654] 尘剂：

[0655] 活性成分：0.1%至10%，优选0.1%至5%

[0656] 固体载体：99.9%至90%，优选99.9%至99%

[0657] 悬浮液浓缩物：

[0658] 活性成分：5%至75%，优选10%至50%

[0659] 水：94%至24%，优选88%至30%

[0660] 表面活性剂：1%至40%，优选2%至30%

[0661] 可湿性粉剂：

[0662] 活性成分：0.5%至90%，优选1%至80%

[0663] 表面活性剂：0.5%至20%，优选1%至15%

[0664] 固体载体：5%至95%，优选15%至90%



[0665] 颗粒剂:

[0666] 活性成分:0.1%至30%,优选0.1%至15%

[0667] 固体载体:99.5%至70%,优选97%至85%

[0668] 以下实例进一步展示了(但不限制)本发明。

[0669] 可湿性粉剂	a)	b)	c)
活性成分	25%	50%	75%
木质素磺酸钠	5%	5%	-
月桂基硫酸钠	3%	-	5%
二异丁基萘磺酸钠	-	6%	10%
苯酚聚乙二醇醚(7-8mol的环氧乙烷)	-	2%	-
高度分散的硅胶	5%	10%	10%
高岭土	62%	27%	-

[0670] 将该组合与这些佐剂充分混合并且将混合物在适当的研磨机中充分研磨,从而获得了可以用水稀释而给出所希望的浓度的悬浮液的可湿性粉剂。

[0671] 干种子处理用的粉剂	a)	b)	c)
活性成分	25%	50%	75%
轻质矿物油	5%	5%	5%
高度分散的硅胶	5%	5%	-
高岭土	65%	40%	-
滑石	-	-	20%

[0672] 将该组合与佐剂充分混合并且将该混合物在适合的研磨机中充分研磨,从而获得可以直接用于种子处理的粉剂。

[0673] 可乳化浓缩物	
活性成分	10%
辛基酚聚乙二醇醚(4-5mol的环氧乙烷)	3%
十二烷基苯磺酸钙	3%
蓖麻油聚乙二醇醚(35mol的环氧乙烷)	4%
环己酮	30%
二甲苯混合物	50%

[0674] 在植物保护中可以使用的具有任何所要求的稀释的乳液可以通过用水稀释从这种浓缩物中获得。

[0675] 尘剂	a)	b)	c)
活性成分	5%	6%	4%
滑石	95%	-	-
高岭土	-	94%	-
矿物填料	-	-	96%

[0676] 通过将该组合与载体混合并且将混合物在适当的研磨机中研磨而获得即用型尘剂。这样的粉剂还可以用于种子的干拌种。

[0677]	挤出机颗粒	
	活性成分	15%
	木质素磺酸钠	2%
	羧甲基纤维素	1%
	高岭土	82%

[0678] 将该组合与这些佐剂混合并且研磨,并且将混合物用水湿润。将混合物挤出并且然后在空气流中干燥。

[0679]	包衣颗粒剂	
	活性成分	8%
	聚乙二醇(分子量200)	3%
	高岭土	89%

[0680] 将这种精细研磨的组合在混合器中均匀地施用于用聚乙二醇湿润的高岭土中。以此方式获得无尘的包衣的颗粒剂。

[0681]	悬浮液浓缩物	
	活性成分	40%
	丙二醇	10%
	壬基酚聚乙二醇醚(15mol的环氧乙烷)	6%
	木质素磺酸钠	10%
	羧甲基纤维素	1%
	硅酮油(处于在水中75%的乳液的形式)	1%
	水	32%

[0682] 将精细地研磨的组合与佐剂紧密地混合,得到悬浮液浓缩物,从该悬浮液浓缩液可以通过用水稀释获得任何所希望的稀释度的悬浮液。使用这样的稀释物,可以对活的植物连同植物繁殖材料进行处理并且对其针对微生物侵染通过喷洒、浇注或浸渍进行保护。

	<b>种子处理用的可流动性浓缩物</b>	
	<b>活性成分</b>	<b>40%</b>
[0683]	<b>丙二醇</b>	<b>5%</b>
	<b>共聚物丁醇 PO/EO</b>	<b>2%</b>
	<b>三苯乙烯酚, 具有 10-20 摩尔 EO</b>	<b>2%</b>

	<b>1,2-苯并异噻唑啉-3-酮(处于在水中 20%的溶液形式)</b>	<b>0.5%</b>
[0684]	<b>单偶氮-颜料钙盐</b>	<b>5%</b>
	<b>硅酮油(处于在水中 75%的乳液的形式)</b>	<b>0.2%</b>
	<b>水</b>	<b>45.3%</b>

[0685] 将精细地研磨的组合与佐剂紧密地混合,得到悬浮液浓缩物,从该悬浮液浓缩液可以通过用水稀释获得任何所希望的稀释度的悬浮液。使用这样的稀释物,可以对活的植

物连同植物繁殖材料进行处理并且对其针对微生物侵染通过喷洒、浇注或浸渍进行保护。

[0686] 缓释的胶囊悬浮液

[0687] 将28份的组合与2份的芳香族溶剂以及7份的甲苯二异氰酸酯/多亚甲基-聚苯基异氰酸酯-混合物(8:1)进行混合。将此混合物在1.2份的聚乙烯醇、0.05份的消泡剂以及51.6份的水的混合物中进行乳化直至达到所希望的粒度。向此乳液中加入在5.3份的水中的2.8份的1,6-己二胺混合物。将混合物搅拌直至聚合反应完成。将获得的胶囊悬浮液通过加入0.25份的增稠剂以及3份的分散剂进行稳定。该胶囊悬浮液配制品包含28%的活性成分。介质胶囊的直径是8-15微米。将所得配制品作为适用于此目的装置中的水性悬浮液施用到种子上。

[0688] 配制品类型包括乳液浓缩物(EC)、悬浮液浓缩物(SC)、悬乳液(SE)、胶囊悬浮液(CS)、水可分散性颗粒剂(WG)、可乳化性颗粒剂(EG)、油包水型乳液(EO)、水包油型乳液(EW)、微乳液(ME)、油分散体(OD)、油悬剂(OF)、油溶性液剂(OL)、可溶性浓缩物(SL)、超低容量悬浮液(SU)、超低容量液剂(UL)、母药(TK)、可分散性浓缩物(DC)、可湿性粉剂(WP)、可溶性颗粒剂(SG)或与农业上可接受的佐剂组合的任何技术上可行的配制品。

[0689] 制备实例:

[0690] “Mp”是指以°C计的熔点。自由基表示甲基基团。<sup>1</sup>H和<sup>19</sup>F NMR 测量值在Brucker 400MHz或300MHz分光计上记录,化学位移相对于TMS标准品以ppm给出。光谱在如指定的氘代溶剂中测量。用以下LCMS方法中的任一种来表征这些化合物。对于每种化合物获得的特征LCMS值是保留时间(“Rt”,以分钟为单位记录)和测量的分子离子(M+H)<sup>+</sup>和/或(M-H)<sup>-</sup>。

[0691] LCMS方法:

[0692] 方法A-标准:(SQD-ZDQ-ZCQ)

[0693] 在来自沃特斯公司(Waters)的质谱仪(SQD或ZQ单四极杆质谱仪)上记录光谱,该质谱仪配备有电喷射源(极性:正离子或负离子,毛细管:3.00kV,锥孔范围(Cone range):30V-60V,萃取器:2.00V,源温度:150°C,去溶剂化温度:350°C,锥孔气体流量:0L/Hr,去溶剂化气体流量:650L/Hr,质量范围:100Da至900Da)以及来自沃特斯公司的Acquity UPLC:二元泵,加热柱室以及二极管阵列检测器。溶剂脱气装置,二元泵,加热柱室以及二极管阵列检测器。柱:沃特斯公司的UPLC HSS T3,1.8μm,30x 2.1mm,温度:60°C, DAD波长范围(nm):210至500,溶剂梯度:A=水+5%MeOH +0.05%HCOOH,B=乙腈+0.05%HCOOH:梯度:梯度:0min 0%B,100%A;1.2-1.5min 100%B;流量(ml/min)0.85。

[0694] 方法B-标准长:(SQD-ZDQ-ZCQ)

[0695] 在来自沃特斯公司(Waters)的质谱仪(SQD或ZQ单四极杆质谱仪)上记录光谱,该质谱仪配备有电喷射源(极性:正离子或负离子,毛细管:3.00kV,锥孔范围(Cone range):30V-60V,萃取器:2.00V,源温度:150°C,去溶剂化温度:350°C,锥孔气体流量:0L/Hr,去溶剂化气体流量:650L/Hr,质量范围:100Da至900Da)以及来自沃特斯公司的Acquity UPLC:二元泵,加热柱室以及二极管阵列检测器。溶剂脱气装置,二元泵,加热柱室以及二极管阵列检测器。柱:沃特斯公司的UPLC HSS T3,1.8μm,30x 2.1mm,温度:60°C, DAD波长范围(nm):210至500,溶剂梯度:A=水+5%MeOH +0.05%HCOOH,B=乙腈+0.05%HCOOH:梯度:梯度:0min 0%B,100%A;2.7-3.0min 100%B;流量(ml/min)0.85。

[0696] 方法C-非极性:(SQD-ZDQ-ZCQ)

[0697] 在来自沃特斯公司 (Waters) 的质谱仪 (SQD或ZQ单四极杆质谱仪) 上记录光谱, 该质谱仪配备有电喷射源 (极性: 正离子或负离子, 毛细管: 3.00kV, 锥孔范围 (Cone range): 30V-60V, 萃取器: 2.00V, 源温度: 150°C, 去溶剂化温度: 350°C, 锥孔气体流量: 0L/Hr, 去溶剂化气体流量: 650L/Hr, 质量范围: 100Da至900Da) 以及来自沃特斯公司的Acquity UPLC: 二元泵, 加热柱室以及二极管阵列检测器。溶剂脱气装置, 二元泵, 加热柱室以及二极管阵列检测器。柱: 沃特斯公司的UPLC HSS T3, 1.8 $\mu$ m, 30x 2.1mm, 温度: 60°C, DAD波长范围 (nm): 210至500, 溶剂梯度: A=水+5%MeOH +0.05%HCOOH, B=乙腈+0.05%HCOOH: 梯度: 梯度: 0min 40%B, 60%A; 1.2-1.5min 100%B; 流量 (ml/min) 0.85。

[0698] 方法D

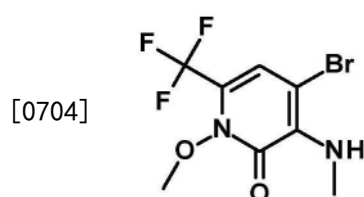
[0699] 在来自安捷伦科技公司 (Agilent Technologies) 的质谱仪 (6410 三重四极杆质谱仪) 上记录光谱, 该质谱仪配备有电喷射源 (极性: 正极性和负极性转换, 毛细管: 4.00kV, 碎裂电压: 100.00V, 气体温度: 350°C, 气体流量: 11L/min, 喷雾器气体: 45psi, 质量范围: 110-1000Da, DAD波长范围: 210-400nm)。柱: KINETEX EVO C18, 长度50mm, 直径4.6mm, 粒度2.6 $\mu$ m。柱烘箱温度40°C。溶剂梯度: A=具有0.1%甲酸的水: 乙腈 (95:5v/v)。B=具有0.1%甲酸的乙腈。梯度=0min 90%A, 10%B; 0.9min-1.8min 0%A, 100%B, 2.2min-2.5min 90%A, 10%B。流速: 1.8mL/min。

[0700] 方法E

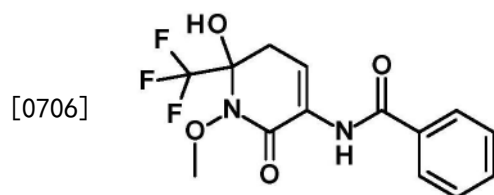
[0701] 在来自沃特斯公司的质谱仪 (Acquity SDS质谱仪) 上记录光谱, 该质谱仪配备有电喷射源 (极性: 正极性和负极性转换, 毛细管: 3.00 kV, 锥孔电压: 41.00V, 源温度: 150°C, 去溶剂化气体流量: 1000 L/Hr, 去溶剂化温度: 500°C, 锥孔气体流量: 50L/hr, 质量范围: 110Da-800Da, PDA波长范围: 210nm-400nm)。柱: Acquity UPLC HSS T3C18, 长度30mm, 直径2.1mm, 粒度1.8 $\mu$ m。柱烘箱温度 40°C。溶剂梯度: A=具有0.1%甲酸的水: 乙腈 (95:5v/v)。B=具有0.05%甲酸的乙腈。梯度=0min 90%A, 10%B; 0.2min 50%A, 50%B; 0.7min-1.3min 0%A, 100%B; 1.4min-1.6min 90%A, 10%B。流速: 0.8mL/min。

[0702] a) 中间体的合成:

[0703] 实例I1: 4-溴-1-甲氧基-3-(甲基氨基)-6-(三氟甲基)吡啶-2-酮的制备



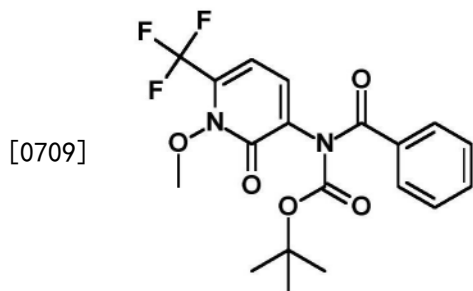
[0705] 步骤I1-A: N-[2-羟基-1-甲氧基-6-氧代-2-(三氟甲基)-3H-吡啶-5-基]苯甲酰胺的合成



[0707] 向N-[2-氧代-6-(三氟甲基)吡啶-3-基]苯甲酰胺 (28mmol, 8.0g) 在四氢呋喃 (80mL) 中的溶液中加入O-甲基羟胺 (42mmol, 2.0g) 和乙酸 (56mmol, 3.4g, 3.2mL)。将反应

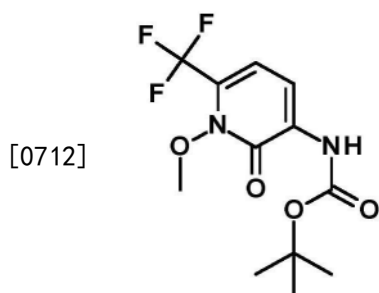
回流4-5小时。反应完成后,将混合物用水(50ml)和乙酸乙酯(100ml)稀释。分离有机相和水相,并且水层用乙酸乙酯(3×50ml)萃取。将合并的有机层经硫酸钠干燥,过滤并减压浓缩。通过combiflash(硅胶,30%乙酸乙酯-环己烷)纯化粗产物,以得到N-[2-羟基-1-甲氧基-6-氧代-2-(三氟甲基)-3H-吡啶-5-基]苯甲酰胺(18mmol,6.0g)。<sup>1</sup>H NMR(400MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 8.68(br s,1H),7.87-7.82(m,2H),7.59-7.47(m,4H),4.35(s,1H),3.95(s,3H),3.11(m,1H),2.98(m,1H)。

[0708] 步骤I1-B:N-苯甲酰基-N-[1-甲氧基-2-氧代-6-(三氟甲基)-3-吡啶基]氨基甲酸叔丁基酯的合成



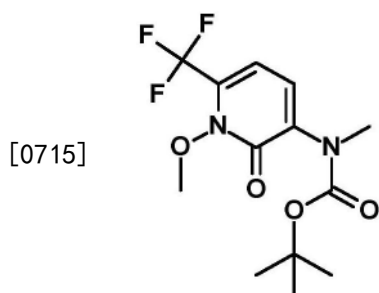
[0710] 向N-[2-羟基-1-甲氧基-6-氧代-2-(三氟甲基)-3H-吡啶-5-基]苯甲酰胺(在步骤I1-A中制得,9.1mmol,3.0g)在二氯甲烷(30mL)中的0°C冷却的溶液中加入N,N-二乙基乙胺(18mmol,1.8g,2.5mL)和N,N-二甲基吡啶-4-胺(1.8mmol,0.22g)。向该溶液中加入叔丁氧基羰基叔丁基碳酸酯(23mmol,5.0g)。将反应在环境温度下搅拌18小时。将混合物用水(20ml)稀释,并用二氯甲烷(2×30ml)萃取。将合并的有机层经硫酸钠干燥,过滤并减压浓缩。通过combiflash(硅胶,30%乙酸乙酯-环己烷)纯化粗产物,以得到N-苯甲酰基-N-[1-甲氧基-2-氧代-6-(三氟甲基)-3-吡啶基]氨基甲酸叔丁基酯(6.5 mmol,2.7g)。<sup>1</sup>H NMR(400MHz,CDCl<sub>3</sub>) δ7.87-7.75(m,2H),7.58-7.50(m,1H),7.50-7.40(m,3H),6.64(d,1H),4.16(s,3H),1.22(s,9H)。

[0711] 步骤I1-C:N-[1-甲氧基-2-氧代-6-(三氟甲基)-3-吡啶基]氨基甲酸叔丁基酯的合成



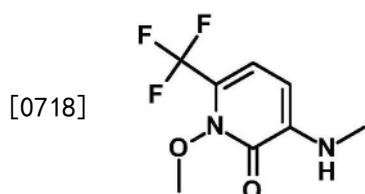
[0713] 向N-苯甲酰基-N-[1-甲氧基-2-氧代-6-(三氟甲基)-3-吡啶基]氨基甲酸叔丁基酯(1.212mmol,0.5g)在四氢呋喃(5.0mL)中的溶液中加入氢氧化锂水合物(1.819mmol,0.07631g)在水(1.0mL)中的溶液。将反应在环境温度下搅拌4小时。然后,用水(10ml)淬灭反应,并用乙酸乙酯(3×30ml)萃取。将合并的有机层经硫酸钠干燥,过滤并减压浓缩。通过combiflash(硅胶,30%乙酸乙酯-环己烷)纯化粗产物,以得到N-[1-甲氧基-2-氧代-6-(三氟甲基)-3-吡啶基]氨基甲酸叔丁基酯(1.071mmol,0.33g)。<sup>1</sup>H NMR(400MHz,CDCl<sub>3</sub>) δ 7.96(d,1H),7.76(br s,1H),6.65(d,1H),4.15(s,3H),1.52(s,9H)。

[0714] 步骤I1-D:N-[1-甲氧基-2-氧代-6-(三氟甲基)-3-吡啶基]-N-甲基-氨基甲酸叔丁基酯的合成



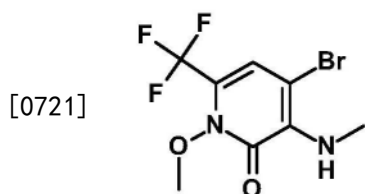
[0716] 向N-[1-甲氧基-2-氧代-6-(三氟甲基)-3-吡啶基]氨基甲酸叔丁基酯 (6.2mmol, 1.9g) 在四氢呋喃 (20mL) 中的0℃冷却的溶液中加入氢化钠 (9.2mmol, 0.37g)。将反应在相同温度下搅拌30分钟。然后向该混合物中加入碘甲烷 (18mmol, 2.6g, 1.2mL)。使反应在 1-2 小时内升温至环境温度。然后,将反应用水 (15mL) 稀释,用乙酸乙酯 (3×20mL) 萃取。将合并的有机层经硫酸钠干燥,过滤并减压浓缩。通过combiflash (硅胶,30%乙酸乙酯-环己烷) 纯化粗产物,以得到N-[1-甲氧基-2-氧代-6-(三氟甲基)-3-吡啶基]-N-甲基-氨基甲酸叔丁基酯 (5.6mmol, 1.8g)。<sup>1</sup>H NMR (400MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ7.30 (d, 1H), 6.55 (d, 1H), 4.16 (s, 3H), 3.18 (s, 3H), 1.46 (s, 9H)。

[0717] 步骤I1-E:1-甲氧基-3-(甲基氨基)-6-(三氟甲基)吡啶-2-酮的合成



[0719] 向N-[1-甲氧基-2-氧代-6-(三氟甲基)-3-吡啶基]-N-甲基-氨基甲酸叔丁基酯 (5.3mmol, 1.7g) 在二氯甲烷 (20mL) 中的溶液中加入 2,2,2-三氟乙酸 (26mmol, 3.0g, 2.0mL)。将反应在环境温度下搅拌18小时。将反应用水 (15mL) 稀释,用碳酸氢钠溶液中和,用二氯甲烷 (3×20mL) 萃取。将合并的有机层经硫酸钠干燥,过滤并减压浓缩。通过combiflash (硅胶,30%乙酸乙酯-环己烷) 纯化粗产物,以得到1-甲氧基-3-(甲基氨基)-6-(三氟甲基)吡啶-2-酮 (5.0mmol, 1.1 g)。<sup>1</sup>H NMR (400MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ6.61 (d, 1H), 6.02 (d, 1H), 4.13 (s, 3H), 2.89 (s, 3H)。

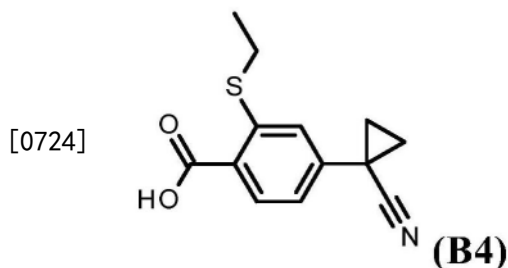
[0720] 步骤I1-F:4-溴-1-甲氧基-3-(甲基氨基)-6-(三氟甲基)吡啶-2-酮的合成



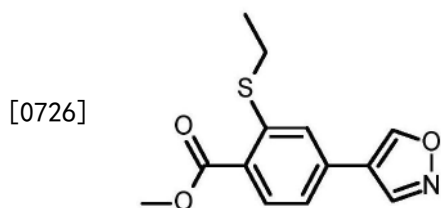
[0722] 向1-甲氧基-3-(甲基氨基)-6-(三氟甲基)吡啶-2-酮 (5.0mmol, 1.1 g) 在N,N-二甲基甲酰胺 (12mL) 中的0℃冷却的溶液中加入N-溴代琥珀酰亚胺 (7.4mmol, 1.3g)。将反应搅拌1小时。然后,将反应用水 (50mL) 稀释,用乙酸乙酯 (3×30mL) 萃取。将合并的有机层经硫酸钠干燥,过滤并减压浓缩。通过combiflash (硅胶,20%乙酸乙酯-环己烷) 纯化粗产物,

以得到4-溴-1-甲氧基-3-(甲基氨基)-6-(三氟甲基)吡啶-2-酮(0.6643mmol, 0.2g)。<sup>1</sup>H NMR (400MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ6.70 (s, 1H), 4.11 (s, 3H), 3.29 (s, 3H)。

[0723] 实例I2:4-(1-氰基环丙基)-2-乙基硫烷基-苯甲酸(B4)的制备

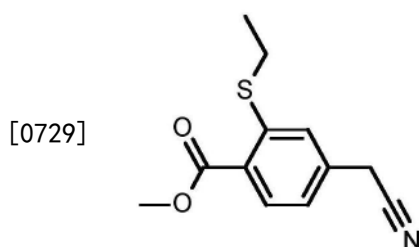


[0725] 步骤I2-A:2-乙基硫烷基-4-异噁唑-4-基-苯甲酸甲酯的合成



[0727] 向氩气下的4-溴-2-乙基硫烷基-苯甲酸甲酯(WO 2016/023954) (250mg, 0.91mmol) 在二甲亚砜(8mL)中的溶液中加入水(4mL)、4-异噁唑硼酸频哪醇酯(213mg, 1.09mmol)和氟化钾(158mg, 2.73 mmol)。将浓的反应混合物用氩气吹扫5分钟,然后加入双(三苯基膦)氯化钯(II) (6.4mg, 0.009mol)。将小瓶密封,并且将混合物在微波中在90°C下搅拌40分钟。将反应混合物倒入冰水中,过滤得到的淡黄色悬浮液并用冷水洗涤。将该固体溶解于二氯甲烷中,溶液经硫酸钠干燥并在真空下减少到干燥,以得到呈淡黄色固体的2-乙基硫烷基-4-异噁唑-4-基-苯甲酸甲酯。该物质用于下一步骤而无需进一步纯化。LCMS (方法A): 262 (M-H)<sup>-</sup>, 保留时间0.88min。

[0728] 步骤I2-B:4-(氰基甲基)-2-乙基硫烷基-苯甲酸甲酯的合成

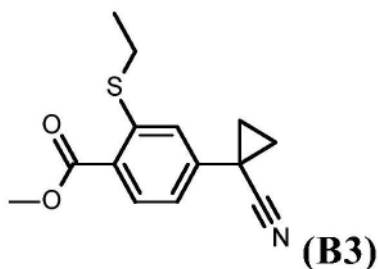


[0730] 向2-乙基硫烷基-4-异噁唑-4-基-苯甲酸甲酯(760mg, 2.89mmol) 在甲醇(15mL)中的溶液中加入在水中的1M氟化钾溶液(8.66mL, 8.66mmol)。将反应混合物在回流下搅拌3小时。冷却后,过滤悬浮液,并且将滤液真空浓缩至干燥。通过CombiFlash在硅胶上纯化残余物,以得到呈胶状物的4-(氰基-甲基)-2-乙基硫烷基-苯甲酸甲酯。LCMS (方法A): 236 (M+H)<sup>+</sup>, 保留时间0.90min。

[0731] <sup>1</sup>H NMR (400MHz, CDCl<sub>3</sub>) δppm 1.42 (t, 3H), 2.99 (q, 2H), 3.80 (s, 2H), 3.93 (s, 3H), 7.10 (dd, 1H), 7.28 (d, 1H), 7.99 (d, 1H)。

[0732] 步骤I2-C:4-(1-氰基环丙基)-2-乙基硫烷基-苯甲酸甲酯(B3)的合成

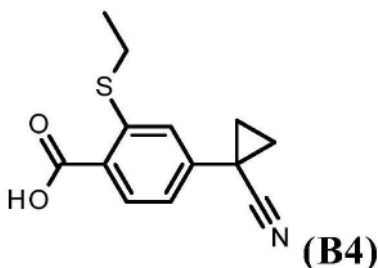
[0733]



[0734] 向4-(氰基-甲基)-2-乙基硫烷基-苯甲酸甲酯(300mg,1.275mmol)在乙腈(15mL)中的溶液中加入碳酸铯(1.24g,3.825mmol)和1,2-二溴乙烷(719mg,3.825mmol)。将反应混合物在回流下搅拌90分钟。冷却后,过滤悬浮液,并且将滤液真空浓缩至干燥。通过Combiflash在硅胶上纯化残余物,以得到呈油状物的4-(氰基-甲基)-2-乙基硫烷基-苯甲酸甲酯。LCMS(方法A):262(M+H)<sup>+</sup>,保留时间0.98min。<sup>1</sup>H NMR(400MHz,CDC1<sub>3</sub>) δppm 1.43(t,3H),1.48(m,2H),1.82(m,2H),3.01(q,2H),3.92(s,3H),6.88(dd,1H),7.35(d,1H),7.94(d,1H)。

[0735] 步骤I2-D:4-(1-氰基环丙基)-2-乙基硫烷基-苯甲酸酯(B4)的合成

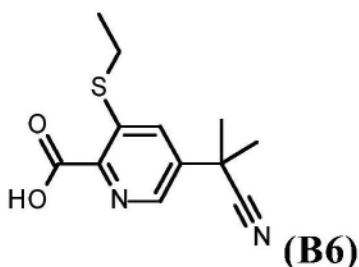
[0736]



[0737] 向0℃-5℃的4-(1-氰基环丙基)-2-乙基硫烷基-苯甲酸甲酯(198 mg,0.758mmol)在四氢呋喃(9mL)和水(3mL)的混合物中的溶液中加入氢氧化锂(1.5eq.,1.137mmol)并且将反应混合物在室温下搅拌过夜。将溶液真空浓缩,将残余物用叔丁基甲基醚(10mL)稀释,并用1M盐酸水溶液(10mL)酸化。分离有机层,水层用叔丁基甲基醚萃取,合并的有机层用水和盐水洗涤、经硫酸钠干燥、过滤并减压浓缩以得到呈固体的4-(1-氰基环丙基)-2-乙基硫烷基-苯甲酸酯。该物质用于下一步骤而无需进一步纯化。LCMS(方法A):246(M-H)<sup>-</sup>,保留时间0.83min。<sup>1</sup>H NMR(400MHz,CDC1<sub>3</sub>) δppm 1.44(t,3H),1.51(m,2H),1.85(m,2H),3.03(q,2H),6.90(dd,1H),7.41(d,1H),8.10(d,1H)。

[0738] 实例I3:5-(1-氰基-1-甲基-乙基)-3-乙基硫烷基-吡啶-2-甲酸(B6)的制备

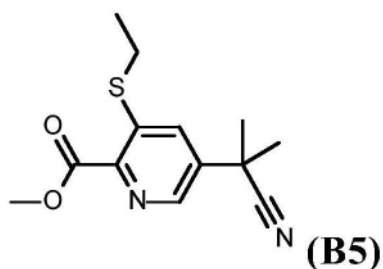
[0739]



[0740] 步骤I3-A:5-(1-氰基-1-甲基-乙基)-3-乙基硫烷基-吡啶-2-甲酸甲酯(B5)的合成



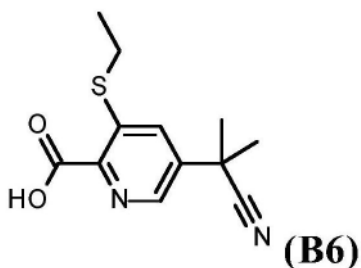
[0741]



[0742] 向5-(氰基甲基)-3-乙基硫烷基-吡啶-2-甲酸甲酯(4.0g,16.93 mmol)在乙腈(135mL)中的溶液中加入碳酸铯(16.55g,50.78mmol)和甲基碘(4.805g,33.86mmol)。将反应混合物在80℃下搅拌3小时。冷却后,将混合物用水(15mL)稀释,并且产物用乙酸乙酯(3×10 mL)萃取。将合并的有机层用盐水洗涤、经硫酸钠干燥、过滤并减压浓缩。通过 combiflash (硅胶,20%乙酸乙酯-环己烷)纯化粗产物,以得到5-(1-氰基-1-甲基-乙基)-3-乙基硫烷基-吡啶-2-甲酸甲酯(B5)(2.3g,8.70mmol)。LCMS(方法E):265(M+H)<sup>+</sup>,保留时间0.91 min。<sup>1</sup>H NMR(400MHz,CDCl<sub>3</sub>) δppm 1.44(t,3H),1.81(s,6H),3.02(q,2H),4.03(s,3H),7.87(d,1H),8.52(d,1H)。

[0743] 步骤I3-B:5-(1-氰基-1-甲基-乙基)-3-乙基硫烷基-吡啶-2-甲酸(B6)的合成

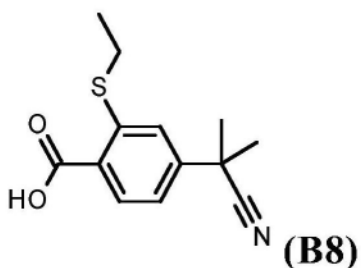
[0744]



[0745] 向5-(1-氰基-1-甲基-乙基)-3-乙基硫烷基-吡啶-2-甲酸甲酯(B5)(2.25g,8.51mmol)在四氢呋喃(15mL)中的溶液中加入氢氧化锂一水合物(714mg,17.0mmol)和水(5mL)并且将反应混合物在室温下搅拌5小时。将溶液真空浓缩,将残余物用水(20mL)稀释,并用2M盐酸水溶液(5mL)酸化。水层用乙酸乙酯(7×20mL)萃取,合并的有机层用盐水洗涤、经硫酸钠干燥、过滤并减压浓缩以得到呈固体的5-(1-氰基-1-甲基-乙基)-3-乙基硫烷基-吡啶-2-甲酸(B6)。该物质用于下一步骤而无需进一步纯化。LCMS(方法E):251(M+H)<sup>+</sup>,保留时间0.78min。<sup>1</sup>H NMR(400MHz,d<sub>6</sub>-DMSO) δppm 1.26(t,3H),1.77(s,6H),3.04(q,2H),7.84(d,1H),8.53(d,1H)。

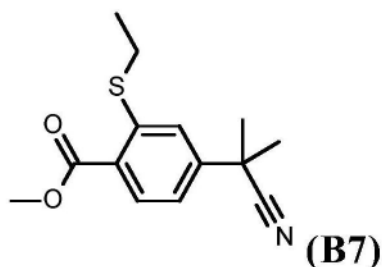
[0746] 实例I4:4-(1-氰基-1-甲基-乙基)-2-乙基硫烷基-苯甲酸(B8)的制备

[0747]



[0748] 步骤I4-A:4-(1-氰基-1-甲基-乙基)-2-乙基硫烷基-苯甲酸甲酯(B7)的合成

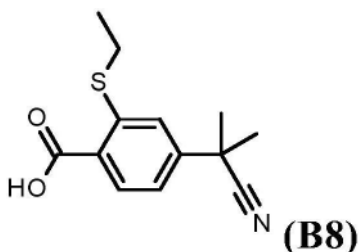
[0749]



[0750] 向0°C的4-(氰基甲基)-2-乙基硫烷基-苯甲酸甲酯(120mg,0.510 mmol)在N,N-二甲基甲酰胺(4mL)中的溶液中加入氢化钠(49mg, 1.224mmol,60%)并且将混合物搅拌30分钟。进一步加入甲基碘(76.2μL,173.7mg,1.224mmol)并且在室温下继续搅拌2小时。冷却后,将混合物用水(10mL)稀释,并且产物用乙酸乙酯(3×20 mL)萃取。将合并的有机层用盐水洗涤、经硫酸钠干燥、过滤并减压浓缩。将粗产物与甲苯共蒸发(2-3次),以得到4-(1-氰基-1-甲基-乙基)-2-乙基硫烷基-苯甲酸甲酯(B7)。<sup>1</sup>H NMR(400MHz,CDC13) δ=1.43(t,3H),1.75(s,6H),3.02(q,2H),3.93(s,3H),7.20(dd,1H),7.46(d,1H),7.99(m,1H)。

[0751] 步骤I4-B:4-(1-氰基-1-甲基-乙基)-2-乙基硫烷基-苯甲酸(B8)的合成

[0752]

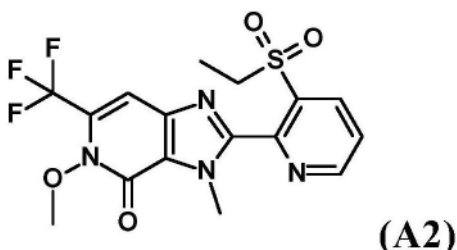


[0753] 根据工序实例I3、步骤I3-B,从4-(1-氰基-1-甲基-乙基)-2-乙基硫烷基-苯甲酸甲酯(B7)(760mg,2.77mmol)、氢氧化锂一水合物(4.15mmol)在四氢呋喃(20mL)和水(6mL)中获得。将混合物在室温下搅拌2小时,然后减压浓缩。将萃取后处理后得到的粗物质真空彻底干燥,以得到呈固体的4-(1-氰基-1-甲基-乙基)-2-乙基硫烷基-苯甲酸(B8)。该物质用于下一步骤而无需进一步纯化。LCMS(方法E):250(M+H)<sup>+</sup>,保留时间0.76min。

[0754] b) 具有式(I)的化合物的实例的合成:

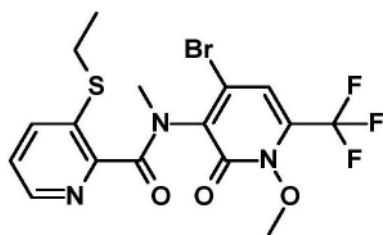
[0755] 实例P1:2-(3-乙基磺酰基-2-吡啶基)-5-甲氧基-3-甲基-6-(三氟甲基)咪唑并[4,5-c]吡啶-4-酮(化合物A2)的制备

[0756]



[0757] 步骤P1-A:N-[4-溴-1-甲氧基-2-氧代-6-(三氟甲基)-3-吡啶基]-3-乙基硫烷基-N-甲基-吡啶-2-甲酰胺的合成

[0758]

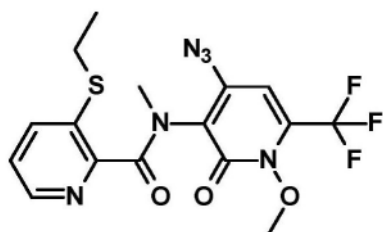


[0759] 向3-乙基硫烷基吡啶-2-甲酸(可商购,CAS 14440-97-2,2.183 mmol,0.4g)在二氯甲烷(78mmol,6.6g,5.0mL)和DMF(1滴)中的0℃冷却的溶液中加入草酰氯(3.93mmol,0.4988g,0.34mL)。将反应搅拌2-3小时,并在减压下浓缩以除去所有挥发物。向该酰基氯(acid chloride)中加入二氯甲烷(5mL)。在烧瓶中加入4-溴-1-甲氧基-3-(甲基氨基)-6-(三氟甲基)吡啶-2-酮(1.587mmol,0.4777g)、在二氯甲烷(5.0mL)中的N,N-二乙基乙胺(5.95mmol,0.6021g,0.82mL)并且冷却至0℃。然后,向该混合物中加入先前制备的3-乙基硫烷基吡啶-2-碳酰氯(1.983mmol,0.4g)在二氯甲烷(5mL)中的溶液。将反应物质在环境温度下搅拌2小时。然后将反应用水(15 ml)稀释,用二氯甲烷(3×20mL)萃取。将合并的有机层经硫酸钠干燥,过滤并减压浓缩。通过combiflash(硅胶,30%乙酸乙酯-环己烷)纯化粗产物,以得到N-[4-溴-1-甲氧基-2-氧代-6-(三氟甲基)-3-吡啶基]-3-乙基硫烷基-N-甲基-吡啶-2-甲酰胺(0.5361mmol,0.25g)。

[0760]  $^1\text{H NMR}$  (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ 7.93 (m, 1H), 7.62 (d, 1H), 7.16 (m, 1H), 6.58 (s, 1H), 4.09 (s, 3H), 3.37 (s, 3H), 2.94 (m, 2H), 1.37 (t, 3H)。

[0761] 步骤P1-B:N-[4-叠氮基-1-甲氧基-2-氧代-6-(三氟甲基)-3-吡啶基]-3-乙基硫烷基-N-甲基-吡啶-2-甲酰胺的合成

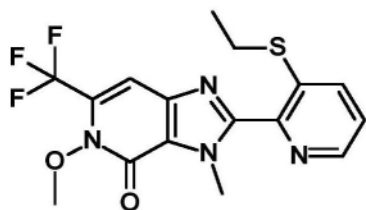
[0762]



[0763] 向N-[4-溴-1-甲氧基-2-氧代-6-(三氟甲基)-3-吡啶基]-3-乙基硫烷基-N-甲基-吡啶-2-甲酰胺(0.5361mmol,0.25g)在N,N-二甲基甲酰胺(3.0mL)中的溶液中加入叠氮化钠(1.608mmol,0.1046g)。将反应在90℃下加热3小时。然后,将混合物用水(15mL)稀释,用乙酸乙酯(3×30mL)萃取。将合并的有机层经硫酸钠干燥,过滤并减压浓缩。通过combiflash(硅胶,30%乙酸乙酯-环己烷)纯化粗产物,以得到N-[4-叠氮基-1-甲氧基-2-氧代-6-(三氟甲基)-3-吡啶基]-3-乙基硫烷基-N-甲基-吡啶-2-甲酰胺(0.2556mmol,0.11g)。 $^1\text{H NMR}$  (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ 8.03 (m, 1H), 7.63 (d, 1H), 7.16 (m, 1H), 6.14 (s, 1H), 3.98 (s, 3H), 3.35 (s, 3H), 2.96 (m, 2H), 1.37 (t, 3H)。

[0764] 步骤P1-C:2-(3-乙基硫烷基-2-吡啶基)-5-甲氧基-3-甲基-6-(三氟甲基)咪唑并[4,5-c]吡啶-4-酮(化合物A1)的合成

[0765]



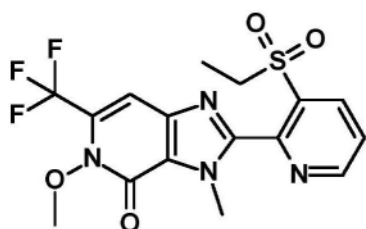
(A1)

[0766] 向装有在干燥甲苯 (2.0mL) 中的N-[4-叠氮基-1-甲氧基-2-氧代-6-(三氟甲基)-3-吡啶基]-3-乙基硫烷基-N-甲基-吡啶-2-甲酰胺 (0.233 mmol, 0.1g) 的微波小瓶中加入三苯基磷烷 (0.233mmol, 0.0612g)。将反应混合物在环境温度下搅拌2小时,然后在150℃下经受微波加热持续2小时。将反应用水 (10ml) 稀释,用乙酸乙酯 (3×20ml) 萃取。将合并的有机层经硫酸钠干燥,过滤并减压浓缩。通过combiFlash (硅胶,30%乙酸乙酯-环己烷) 纯化粗产物,以得到2-(3-乙基硫烷基-2-吡啶基)-5-甲氧基-3-甲基-6-(三氟甲基)咪唑并[4,5-c]吡啶-4-酮 (0.1041mmol, 0.04g)。

[0767]  $^1\text{H NMR}$  (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8.52 (br d, 1H), 7.78 (d, 1H), 7.40 (dd, 1H), 7.20 (s, 1H), 4.20 (m, 6H), 2.95 (q, 2H), 1.34 (t, 3H)。

[0768] 步骤P1-D:2-(3-乙基磺酰基-2-吡啶基)-5-甲氧基-3-甲基-6-(三氟甲基)咪唑并[4,5-c]吡啶-4-酮 (化合物A2) 的合成

[0769]

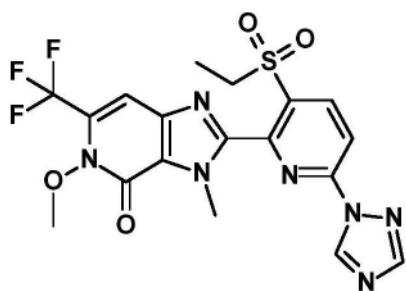


(A2)

[0770] 向2-(3-乙基硫烷基-2-吡啶基)-5-甲氧基-3-甲基-6-(三氟甲基)咪唑并[4,5-c]吡啶-4-酮 (0.0780mmol, 0.03g) 在二氯甲烷 (2.0mL) 中的溶液中加入间氯过氧苯甲酸 (0.172mmol, 0.0423g)。将反应在环境温度下搅拌18小时。将反应物质用碳酸氢钠水溶液 (20ml) 淬灭,用二氯甲烷 (3×20ml) 萃取。将合并的有机层经硫酸钠干燥,过滤并在减压下浓缩。通过combiFlash (硅胶,30%乙酸乙酯-环己烷) 纯化粗产物,以得到2-(3-乙基磺酰基-2-吡啶基)-5-甲氧基-3-甲基-6-(三氟-甲基)咪唑并[4,5-c]吡啶-4-酮 (0.0480mmol, 0.02g)。 $^1\text{H NMR}$  (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  9.00 (d, 1H), 8.52 (d, 1H), 7.73 (m, 1H), 7.09 (s, 1H), 4.21 (s, 3H), 4.08 (s, 3H), 3.74 (q, 2H), 1.35 (t, 3H)。

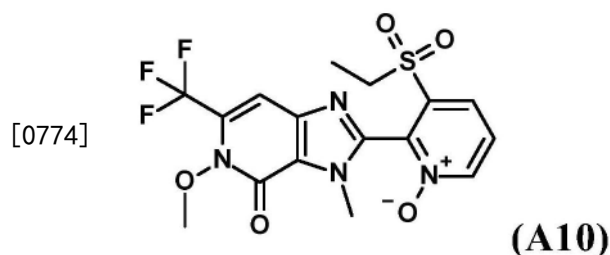
[0771] 实例P2:2-[3-乙基磺酰基-6-(1,2,4-三唑-1-基)-2-吡啶基]-5-甲氧基-3-甲基-6-(三氟甲基)咪唑并[4,5-c]吡啶-4-酮 (化合物A3) 的制备

[0772]



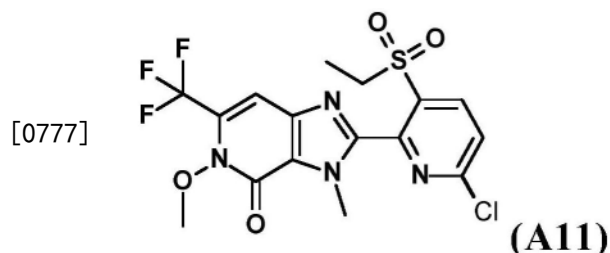
(A3)

[0773] 步骤P2-A:2-(3-乙基磺酰基-1-氧负离子基-吡啶-1-鎓-2-基)-5-甲氧基-3-甲基-6-(三氟甲基)咪唑并[4,5-c]吡啶-4-酮(化合物A10)的合成



[0775] 向2-(3-乙基磺酰基-2-吡啶基)-5-甲氧基-3-甲基-6-(三氟甲基)咪唑并[4,5-c]吡啶-4-酮(化合物A1)(600mg,1.56mmol)在二氯甲烷(30mL)中的溶液中加入间氯过氧苯甲酸(1.92g,7.80mmol),并且将混合物在回流下加热过夜。将反应混合物用碳酸氢钠水溶液(20 ml)淬灭,并且用二氯甲烷(3×20ml)萃取。将合并的有机层经硫酸钠干燥、过滤并减压浓缩。通过combiflash(硅胶,80%乙酸乙酯-环己烷)纯化粗产物,以得到呈固体的2-(3-乙基磺酰基-1-氧负离子基-吡啶-1-鎓-2-基)-5-甲氧基-3-甲基-6-(三氟甲基)咪唑并[4,5-c]吡啶-4-酮(化合物A10)(0.925mmol,400mg)。LCMS(方法D):433(M+H)<sup>+</sup>,保留时间1.29min。<sup>1</sup>H NMR(400MHz,CDCl<sub>3</sub>)δppm 1.37(t,3H),3.45(m,1H),3.72(m,1H),4.04(s,3H),4.20(s,3H),7.11(s,1H),7.68(t,1H),7.97(d,1H),8.53(d,1H)。

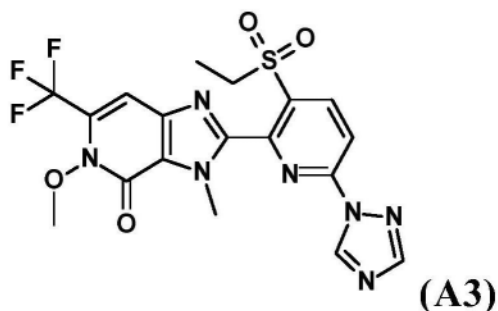
[0776] 步骤P2-B:2-(6-氯-3-乙基磺酰基-2-吡啶基)-5-甲氧基-3-甲基-6-(三氟甲基)咪唑并[4,5-c]吡啶-4-酮(化合物A11)的合成



[0778] 将2-(3-乙基磺酰基-1-氧负离子基-吡啶-1-鎓-2-基)-5-甲氧基-3-甲基-6-(三氟甲基)咪唑并[4,5-c]吡啶-4-酮(化合物A10)(800mg,1.85 mmol)在三氯化磷(8mL)中的溶液在110℃下加热45分钟。将反应混合物倒入碎冰(10g)中并用固体碳酸氢钠中和。水层用二氯甲烷(3×10ml)萃取,合并的有机层经硫酸钠干燥、过滤并减压浓缩。通过combiflash(硅胶,30%乙酸乙酯-环己烷)纯化粗产物,以得到呈固体的2-(6-氯-3-乙基磺酰基-2-吡啶基)-5-甲氧基-3-甲基-6-(三氟甲基)咪唑并[4,5-c]吡啶-4-酮(化合物A11)(1.24mmol,0.56g)。LCMS(方法D):451/453(M+H)<sup>+</sup>,保留时间1.49min。<sup>1</sup>H NMR(400 MHz,CDCl<sub>3</sub>)δppm 1.36(t,3H),3.76(q,2H),4.12(s,3H),4.20(s,3H),7.09(s,1H),7.72(d,1H),8.45(d,1H)。

[0779] 步骤P2-C:2-[3-乙基磺酰基-6-(1,2,4-三唑-1-基)-2-吡啶基]-5-甲氧基-3-甲基-6-(三氟甲基)咪唑并[4,5-c]吡啶-4-酮(化合物A3)的合成

[0780]



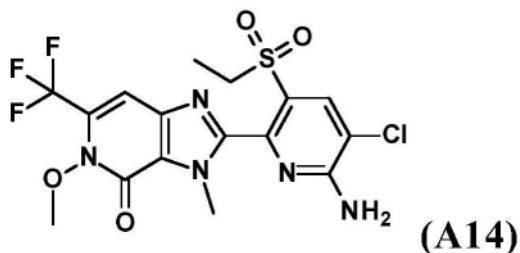
(A3)

[0781] 向2-(6-氯-3-乙基磺酰基-2-吡啶基)-5-甲氧基-3-甲基-6-(三氟甲基)咪唑并[4,5-c]吡啶-4-酮(化合物A11)(500mg,1.11mmol)在N,N-二甲基甲酰胺(20mL)中的溶液中加入碳酸钾(155.5mg,1.11mmol),接着加入1H-1,2,4-三唑(76.6mg,1.11mmol)并且将混合物在室温下搅拌3小时。将反应混合物用水(30ml)稀释,用乙酸乙酯(3×50 ml)萃取,合并的有机层经硫酸钠干燥、过滤并减压浓缩。通过 combiflash(硅胶,40%乙酸乙酯-环己烷)纯化粗产物,以得到呈固体的2-[3-乙基磺酰基-6-(1,2,4-三唑-1-基)-2-吡啶基]-5-甲氧基-3-甲基-6-(三氟甲基)咪唑并[4,5-c]吡啶-4-酮(化合物A3)(0.81mmol,390 mg), mp 227°C-229°C。LCMS(方法D):484(M+H)<sup>+</sup>,保留时间 1.42min。

[0782] <sup>1</sup>H NMR(400MHz,CDCl<sub>3</sub>) δppm 1.37(t,3H),3.73(q,2H),4.12(s,3H),4.22(s,3H),7.12(s,1H),8.20(s,1H),8.30(d,1H),8.69(d,1H),9.15(s,1H)。

[0783] 实例P3:2-(6-氨基-5-氯-3-乙基磺酰基-2-吡啶基)-5-甲氧基-3-甲基-6-(三氟甲基)咪唑并[4,5-c]吡啶-4-酮(化合物A14)的制备

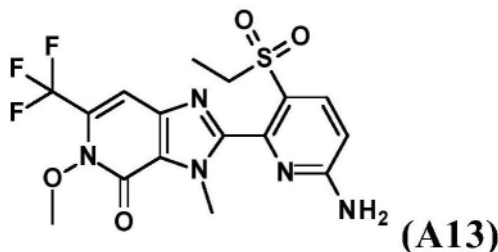
[0784]



(A14)

[0785] 步骤P3-A:2-(6-氨基-3-乙基磺酰基-2-吡啶基)-5-甲氧基-3-甲基-6-(三氟甲基)咪唑并[4,5-c]吡啶-4-酮(化合物A13)的合成

[0786]

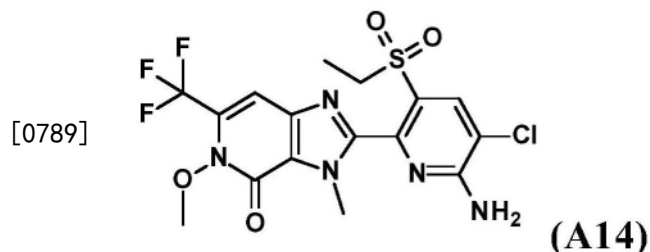


(A13)

[0787] 压力容器中装入2-(6-氯-3-乙基磺酰基-2-吡啶基)-5-甲氧基-3-甲基-6-(三氟甲基)咪唑并[4,5-c]吡啶-4-酮(化合物A11)(460mg,1.02 mmol)在四氢呋喃(7mL)中的溶液。加入30%氢氧化铵水溶液(8 mL,62.3mmol,30%),将容器密封并加热至100°C持续3小时。将反应混合物真空浓缩,将残余物用水稀释,并且将产物用二氯甲烷萃取。将合并的有机层用水和盐水洗涤、经硫酸钠干燥、过滤并减压浓缩。通过combiflash(硅胶,40%乙酸乙酯-环己烷)纯化粗产物,以得到呈固体的2-(6-氨基-3-乙基磺酰基-2-吡啶基)-5-甲氧基-

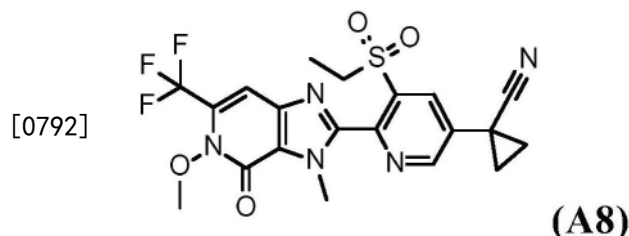
3-甲基-6-(三氟甲基)咪唑并[4,5-c]吡啶-4-酮(化合物A13) (0.60mmol, 257 mg), mp 210 °C-212 °C。LCMS (方法E): 432 (M+H)<sup>+</sup>, 保留时间0.76 min。<sup>1</sup>H NMR (400MHz, CDCl<sub>3</sub>) δppm 1.23 (t, 3H), 3.44 (q, 2H), 3.97 (s, 3H), 4.12 (s, 3H), 5.12 (br s, 2H), 6.64 (d, J=8.80Hz, 1H), 7.00 (s, 1H), 8.04 (d, J=8.80Hz, 1H)。

[0788] 步骤P3-B:2-(6-氨基-5-氯-3-乙基磺酰基-2-吡啶基)-5-甲氧基-3-甲基-6-(三氟甲基)咪唑并[4,5-c]吡啶-4-酮(化合物A14)的合成

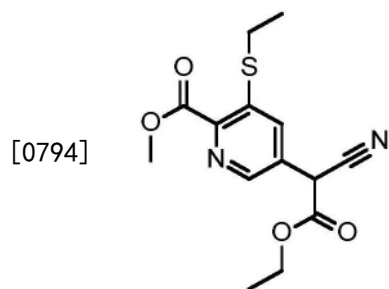


[0790] 向2-(6-氨基-3-乙基磺酰基-2-吡啶基)-5-甲氧基-3-甲基-6-(三氟甲基)咪唑并[4,5-c]吡啶-4-酮(化合物A13) (100mg, 0.232mmol) 在干燥N,N-二甲基甲酰胺(3mL) 中的溶液中加入N-氯代琥珀酰亚胺 (0.9eq., 0.209mmol) 并且将反应混合物在45°C下搅拌3小时。将反应混合物用水稀释、用乙酸乙酯萃取, 将合并的有机层用水和盐水洗涤、经硫酸钠干燥、过滤并减压浓缩。通过combiflash(硅胶, 30%乙酸乙酯-环己烷) 纯化粗产物, 以得到呈固体的2-(6-氨基-5-氯-3-乙基磺酰基-2-吡啶基)-5-甲氧基-3-甲基-6-(三氟-甲基)咪唑并[4,5-c]吡啶-4-酮(标题化合物A14) (0.118mmol, 55mg), mp 211°C-213°C。LCMS (方法E): 466/468 (M+H)<sup>+</sup>, 保留时间0.96min。<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δppm 1.25 (t, 3H), 3.50 (q, 2H), 3.97 (s, 3H), 4.11 (s, 3H), 5.53 (br s, 2H), 7.00 (s, 1H), 8.14 (s, 1H)。

[0791] 实例P4:1-[5-乙基磺酰基-6-[5-甲氧基-3-甲基-4-氧代-6-(三氟甲基)咪唑并[4,5-c]吡啶-2-基]-3-吡啶基]环丙烷甲腈(化合物A8)的制备



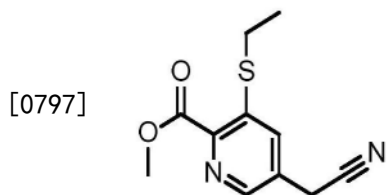
[0793] 步骤P4-A:5-(1-氰基-2-乙氧基-2-氧代-乙基)-3-乙基硫烷基-吡啶-2-甲酸甲酯的制备



[0795] 将5-溴-3-乙基硫烷基-吡啶-2-甲酸甲酯(1g, 3.62mmol) 溶解于干燥二甲亚砜(10mL) 中。将碳酸钾(1.25g, 9.05mmol) 和苄基(三乙基)氯化铵(8mg, 0.036mmol) 加入搅拌

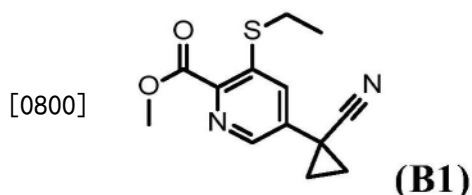
的溶液中,接着缓慢加入 2-氰基乙酸乙酯(0.614g,5.43mmol)。将所生成的混合物加热到 90℃持续3小时。将反应混合物冷却至室温、用乙酸乙酯(20mL)稀释、并用2M盐酸水溶液(5mL)和水(20mL)缓慢处理。用乙酸乙酯(2×20mL)萃取水层。将合并的有机层干燥( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )、过滤、并减压浓缩。通过硅胶色谱法(在环己烷中80%乙酸乙酯)纯化粗化合物。将所得物质在高真空下干燥持续若干小时,以得到所需的5-(1-氰基-2-乙氧基-2-氧代-乙基)-3-乙基硫烷基-吡啶-2-甲酸甲酯(705mg)。LCMS(方法E):309(M+H)<sup>+</sup>,保留时间0.93min。<sup>1</sup>H NMR(400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta_{\text{ppm}}$  1.32(t,3H),1.43(t,3H),3.00(q,2H),4.03(s,3H),4.30(q,2H),7.83(d,1H),8.49(d,1H)。

[0796] 步骤P4-B:5-(氰基甲基)-3-乙基硫烷基-吡啶-2-甲酸甲酯的制备



[0798] 将5-(1-氰基-2-乙氧基-2-氧代-乙基)-3-乙基硫烷基-吡啶-2-甲酸甲酯(0.700g,2.27mmol)溶解于二甲亚砜(10mL)中并且将溶解于最少量水(5mL)中的氯化钠(1.32g,22.70mmol)加入该溶液中。将得到的橙色反应混合物加热至120℃-130℃。5小时后,将混合物冷却至25℃、用乙酸乙酯(20mL)稀释、并依次用水(20mL)和盐水(10mL)洗涤。将合并的有机层干燥( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )、过滤、并减压浓缩。通过硅胶色谱法(环己烷中50%乙酸乙酯)纯化粗产物,以得到5-(氰基甲基)-3-乙基硫烷基-吡啶-2-甲酸甲酯(0.470g)。LCMS(方法E):237(M+H)<sup>+</sup>,保留时间0.84min。<sup>1</sup>H NMR(400MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta_{\text{ppm}}$  1.44(t,3H),3.01(q,2H),3.90(s,2H),4.04(s,3H),7.77(d,1H),8.43(d,1H)。

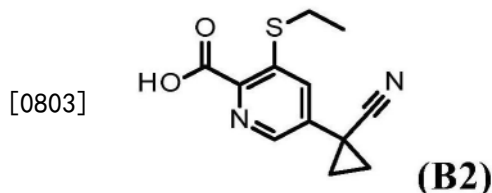
[0799] 步骤P4-C:5-(1-氰基环丙基)-3-乙基硫烷基-吡啶-2-甲酸甲酯(B1)的制备



[0801] 向5-(氰基甲基)-3-乙基硫烷基-吡啶-2-甲酸甲酯(0.470g,1.99 mmol)在乙腈(16mL)中的溶液中加入碳酸铯(1.94g,5.97mmol)和1,2-二溴乙烷(0.346mL,3.98mmol)。将棕色溶液在80℃搅拌3小时。将反应混合物冷却至室温并倒入水(15mL)中。将水层用乙酸乙酯萃取3次(各10mL)。将合并的有机层用盐水(20mL)洗涤一次并经 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 干燥、过滤并减压浓缩。通过硅胶色谱法(环己烷中60%乙酸乙酯)纯化粗产物,以得到5-(1-氰基-环丙基)-3-乙基硫烷基-吡啶-2-甲酸甲酯(0.455g,B1)。LCMS(方法E):263(M+H)<sup>+</sup>,保留时间0.87min。<sup>1</sup>H NMR(400MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta_{\text{ppm}}$  1.46(t,3H),1.63(m,2H),1.96(m,2H),3.03(q,2H),4.04(s,3H),7.87(d,1H),8.20(d,1H)。

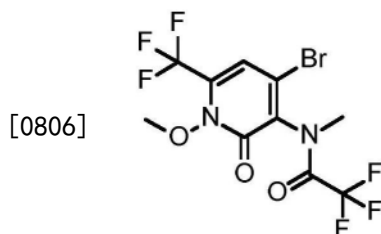
[0802] 步骤P4-D:5-(1-氰基环丙基)-3-乙基硫烷基-吡啶-2-甲酸(B2)的制备





[0804] 向5-(1-氰基环丙基)-3-乙基硫烷基-吡啶-2-甲酸甲酯(B1,450mg, 1.716mmol) 在甲醇(6mL)中的溶液中加入氢氧化锂一水合物(3.431 mmol)和水(1mL)。将反应混合物在室温下搅拌2小时,然后减压浓缩至干燥。将残余物用水(5mL)稀释,并用2N盐酸水溶液(5-10mL)酸化。水层用乙酸乙酯(3×20mL)萃取,合并的有机层经硫酸钠干燥、过滤并减压浓缩,以得到呈固体的纯的5-(1-氰基环丙基)-3-乙基硫烷基-吡啶-2-甲酸(B2)(370mg, 1.490mmol)。该物质用于下一步骤而无需进一步纯化。LCMS(方法E):249(M+H)<sup>+</sup>,保留时间0.69min。<sup>1</sup>H NMR(400MHz,d<sub>6</sub>-DMSO) δppm 1.26(t,3H),1.74(m,2H),1.86(m,2H),3.03(q,2H),7.63(d,1H),8.36(d,1H)。

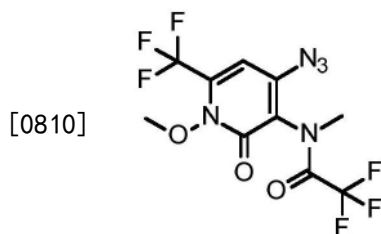
[0805] 步骤P4-E:N-[4-溴-6-(二氟甲基)-1-甲氧基-2-氧代-3-吡啶基]-2,2,2-三氟-N-甲基-乙酰胺的制备



[0807] 在室温下向4-溴-1-甲氧基-3-(甲基氨基)-6-(三氟甲基)吡啶-2-酮(实例I1,步骤I1-F)(5.0g,16.61mmol)在二氯甲烷(100mL)中的溶液中加入三氟乙酸酐(7.09mL, 49.82mmol)。将反应混合物在室温下搅拌30分钟,并且然后减压蒸发至干燥。加入水(100mL),然后加入饱和碳酸钾水溶液(50mL),并且水层用乙酸乙酯(100mL)萃取。将有机层用盐水(100mL)洗涤、经硫酸钠干燥、过滤并浓缩。将粗产物在硅胶上纯化,以得到纯的N-[4-溴-6-(二氟甲基)-1-甲氧基-2-氧代-3-吡啶基]-2,2,2-三氟-N-甲基-乙酰胺。

[0808] 该物质用于下一步骤而无需进一步纯化。LCMS(方法E):397/399(M+H)<sup>+</sup>,保留时间0.96min。<sup>1</sup>H NMR(400MHz,CDCl<sub>3</sub>) δppm 3.27(s,3H),4.16(s,3H),6.84(s,1H)。

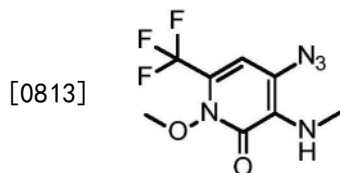
[0809] 步骤P4-F:N-[4-叠氮基-1-甲氧基-2-氧代-6-(三氟甲基)-3-吡啶基]-2,2,2-三氟-N-甲基-乙酰胺的制备



[0811] 在室温下向N-[4-溴-1-甲氧基-2-氧代-6-(三氟甲基)-3-吡啶基]-2,2,2-三氟-N-甲基-乙酰胺(11.8g,29.7mmol)在N,N-二甲基甲酰胺(110mL)中的溶液中加入叠氮化钠(2.9g,44.6mmol)。将反应混合物在室温下搅拌过夜。分别重复上述反应,然后将合并的混合物用冷水(500mL)稀释,并用乙酸乙酯(3×150mL)萃取。将合并的有机层用水(100mL)和

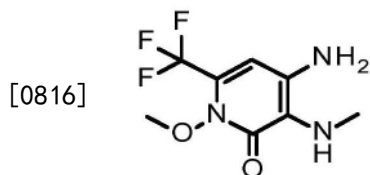
盐水洗涤、经硫酸钠干燥、过滤并在减压下在低于40℃下浓缩,以得到N-[4-叠氮基-1-甲氧基-2-氧代-6-(三氟甲基)-3-吡啶基]-2,2,2-三氟-N-甲基-乙酰胺。该物质用于下一步骤而无需进一步纯化。LCMS(方法E):360(M+H)<sup>+</sup>,保留时间0.90min。<sup>1</sup>H NMR(400MHz,CDCl<sub>3</sub>) δ ppm 3.23(s,3H),4.15(s,3H),6.40(s,1H)。

[0812] 步骤P4-G:4-叠氮基-1-甲氧基-3-(甲基氨基)-6-(三氟甲基)吡啶-2-酮的制备



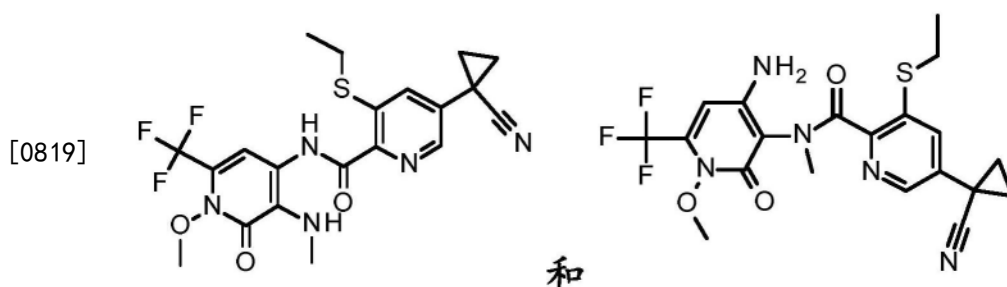
[0814] 向N-[4-叠氮基-1-甲氧基-2-氧代-6-(三氟甲基)-3-吡啶基]-2,2,2-三氟-N-甲基-乙酰胺(4.6g,13.0mmol)在甲醇(100mL)中的溶液中加入碳酸钾(4.7g,33.0mmol)。将反应混合物在室温下搅拌过夜,然后用水(150mL)稀释。水层用乙酸乙酯(2×75mL)萃取,合并的有机层用盐水(150mL)洗涤、经硫酸钠干燥、过滤并减压浓缩。将粗产物在硅胶(环己烷中40%乙酸乙酯)上纯化,以得到4-叠氮基-1-甲氧基-3-(甲基氨基)-6-(三氟甲基)吡啶-2-酮(2.2g,8.4mmol)。LCMS(方法E):264(M+H)<sup>+</sup>,保留时间0.94min。<sup>1</sup>H NMR(400 MHz,CDCl<sub>3</sub>) δ ppm 3.18(s,3H),4.11(s,3H),6.46(s,1H)。

[0815] 步骤P4-H:4-氨基-1-甲氧基-3-(甲基氨基)-6-(三氟甲基)吡啶-2-酮的制备



[0817] 向室温下的4-叠氮基-1-甲氧基-3-(甲基氨基)-6-(三氟甲基)吡啶-2-酮(1.7g,6.5mmol)在四氢呋喃(50mL)和(5mL)中加入三苯基膦(5.1g,19mmol)并且将得到的混合物在室温下搅拌2小时。加入2M盐酸水溶液(9mL,18mmol,2mol/L)并在室温下继续搅拌过夜。将反应混合物浓缩并使用饱和碳酸钾水溶液(20mL)淬灭。水层用乙酸乙酯(2×75mL)萃取,合并的有机层用盐水(100mL)洗涤、经硫酸钠干燥、过滤并减压浓缩。将残余物在硅胶(环己烷中50%-60%乙酸乙酯)上纯化,以得到4-氨基-1-甲氧基-3-(甲基氨基)-6-(三氟甲基)吡啶-2-酮。LCMS(方法E):238(M+H)<sup>+</sup>,保留时间0.18 min。<sup>1</sup>H NMR(400MHz,d<sub>6</sub>-DMSO) δ ppm 2.60(s,3H),3.98(s,3H),5.75(s,2H),6.42(s,1H)。

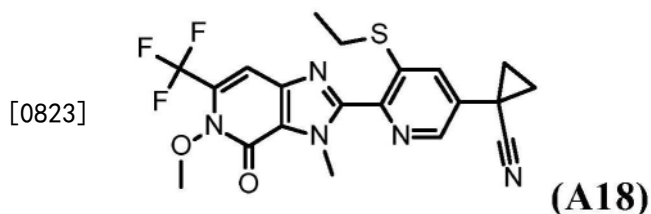
[0818] 步骤P4-I:5-(1-氰基环丙基)-3-乙基硫烷基-N-[1-甲氧基-3-(甲基氨基)-2-氧代-6-(三氟甲基)-4-吡啶基]吡啶-2-甲酰胺和N-[4-氨基-1-甲氧基-2-氧代-6-(三氟甲基)-3-吡啶基]-5-(1-氰基环丙基)-3-乙基硫烷基-N-甲基-吡啶-2-甲酰胺(异构体混合物)的制备



[0820] 向5-(1-氰基环丙基)-3-乙基硫烷基-吡啶-2-甲酸(B2)(400mg, 1.61mmol)在二氯甲烷(16mL)中的悬浮液中加入催化量的N,N-二甲基甲酰胺(2滴)并且滴加草酰氯(3.22mmol, 0.287mL)。将反应在室温下搅拌6小时并且在真空中除去溶剂,以得到5-(1-氰基环丙基)-3-乙基硫烷基-吡啶-2-碳酰氯。

[0821] 将以上5-(1-氰基环丙基)-3-乙基硫烷基-吡啶-2-碳酰氯(428mg, 1.60mmol)在干燥四氢呋喃(20mL)中的溶液缓慢加入4-氨基-1-甲氧基-3-(甲基氨基)-6-(三氟甲基)吡啶-2-酮(456.6mg, 1.92mmol)和三乙胺(0.678mL, 4.81mmol)在四氢呋喃(9.6mL)中的混合物中。将反应混合物在室温下搅拌2小时,然后用水淬灭并用二氯甲烷(100 ml)萃取。合并的有机层用水和盐水洗涤、用无水硫酸钠干燥并减压浓缩,以得到所需的5-(1-氰基环丙基)-3-乙基硫烷基-N-[1-甲氧基-3-(甲基氨基)-2-氧代-6-(三氟甲基)-4-吡啶基]吡啶-2-甲酰胺和N-[4-氨基-1-甲氧基-2-氧代-6-(三氟甲基)-3-吡啶基]-5-(1-氰基环丙基)-3-乙基硫烷基-N-甲基-吡啶-2-甲酰胺的异构体混合物(750mg, 1.60mmol)。该物质用于下一步骤而无需进一步纯化。LCMS(方法E): 468 (M+H)<sup>+</sup>, 保留时间0.86min。

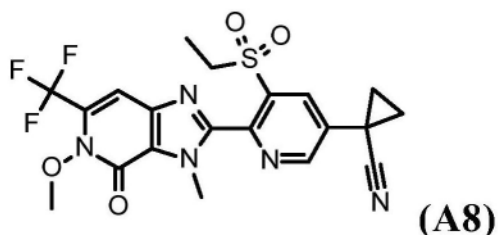
[0822] 步骤P4-J: 1-[5-乙基硫烷基-6-[5-甲氧基-3-甲基-4-氧代-6-(三氟甲基)咪唑并[4,5-c]吡啶-2-基]-3-吡啶基]环丙烷甲腈(A18)的制备



[0824] 将以上5-(1-氰基环丙基)-3-乙基硫烷基-N-[1-甲氧基-3-(甲基氨基)-2-氧代-6-(三氟甲基)-4-吡啶基]吡啶-2-甲酰胺和N-[4-氨基-1-甲氧基-2-氧代-6-(三氟甲基)-3-吡啶基]-5-(1-氰基环丙基)-3-乙基硫烷基-N-甲基-吡啶-2-甲酰胺的异构体混合物(750mg, 1.60mmol)在乙酸(4.8 mL)中的溶液加热至100℃持续48小时。冷却至室温后,蒸发反应混合物。将残余物倒入水中并用乙酸乙酯(3×100mL)萃取,将合并的有机层用盐水洗涤、经硫酸钠干燥并减压蒸发。通过硅胶色谱法(在环己烷中40%乙酸乙酯)纯化粗产物以得到呈固体的所需产物1-[5-乙基硫烷基-6-[5-甲氧基-3-甲基-4-氧代-6-(三氟甲基)咪唑并[4,5-c]吡啶-2-基]-3-吡啶基]环丙烷甲腈(350mg)。LCMS(方法E): 450 (M+H)<sup>+</sup>, 保留时间1.03min。<sup>1</sup>H NMR(400MHz, CDCl<sub>3</sub>) δppm 1.37 (t, 3H), 1.59 (m, 2H), 1.93 (m, 2H), 3.01 (q, 2H), 4.20 (s, 3H), 4.21 (s, 3H), 7.25 (s, 1H), 7.76 (d, J=2.0Hz, 1H), 8.32 (d, J=2.0Hz, 1H)。

[0825] 步骤P4-K: 1-[5-乙基磺酰基-6-[5-甲氧基-3-甲基-4-氧代-6-(三氟甲基)咪唑并[4,5-c]吡啶-2-基]-3-吡啶基]环丙烷甲腈(化合物A8)的合成

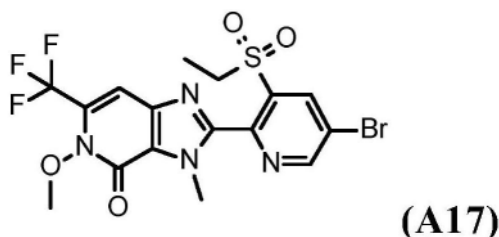
[0826]



[0827] 向0°C-5°C的1-[5-乙基硫烷基-6-[5-甲氧基-3-甲基-4-氧代-6-(三氟甲基)咪唑并[4,5-c]吡啶-2-基]-3-吡啶基]环丙烷甲腈(190mg,0.423 mmol)在二氯甲烷(15mL)中的溶液中加入间氯过氧苯甲酸(214mg, 0.930mmol,75%)并且将混合物搅拌2小时。将反应混合物用碳酸氢钠水溶液淬灭,并且用二氯甲烷(3x50mL)萃取。将合并的有机层用水和盐水洗涤,经无水硫酸钠干燥并在减压下浓缩。通过硅胶色谱法(在环己烷中50%乙酸乙酯)纯化残余物以得到所需产物1-[5-乙基磺酰基-6-[5-甲氧基-3-甲基-4-氧代-6-(三氟甲基)咪唑并[4,5-c]吡啶-2-基]-3-吡啶基]环丙烷甲腈(化合物A8)(呈固体)(121mg),mp 188°C-190°C。LCMS(方法E):482(M+H)<sup>+</sup>,保留时间0.97min。<sup>1</sup>H NMR(400MHz,CDC1<sub>3</sub>) δppm 1.37(t,3H),1.67(m,2H),2.05(m,2H),3.80(q,2H),4.08(s,3H),4.21(s,3H),7.09(s,1H),8.23(d,J=2.3 Hz,1H),9.03(d,J=2.3Hz,1H)。

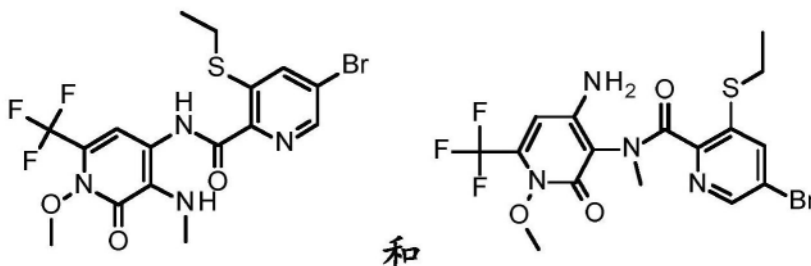
[0828] 实例P5:2-(5-溴-3-乙基磺酰基-2-吡啶基)-5-甲氧基-3-甲基-6-(三氟甲基)咪唑并[4,5-c]吡啶-4-酮(化合物A17)的制备

[0829]



[0830] 步骤P5-A:5-溴-3-乙基硫烷基-N-[1-甲氧基-3-(甲基氨基)-2-氧代-6-(三氟甲基)-4-吡啶基]吡啶-2-甲酰胺和N-[4-氨基-1-甲氧基-2-氧代-6-(三氟甲基)-3-吡啶基]-5-溴-3-乙基硫烷基-N-甲基-吡啶-2-甲酰胺(异构体混合物)的制备

[0831]

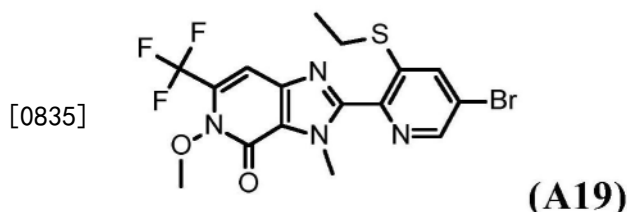


[0832] 根据工序实例P4、步骤P4-I,从5-溴-3-乙基硫烷基-吡啶-2-甲酸(WO 2016/005263)(300mg,1.145mmol)、催化量的N,N-二甲基甲酰胺(0.01mL)和草酰氯(1.373mmol,0.121mL)在二氯甲烷(15 mL)中获得5-溴-3-乙基硫烷基-吡啶-2-碳酰氯。将反应在室温下搅拌1.5小时并且在真空中除去溶剂。

[0833] 根据工序实例P4、步骤P4-I,从以上5-溴-3-乙基硫烷基-吡啶-2-碳酰氯(1.145mmol)、4-氨基-1-甲氧基-3-(甲基氨基)-6-(三氟甲基)吡啶-2-酮(407mg,1.717mmol)和二异丙基乙基胺(0.797mL,4.58 mmol)在四氢呋喃(20mL)中获得5-溴-3-乙

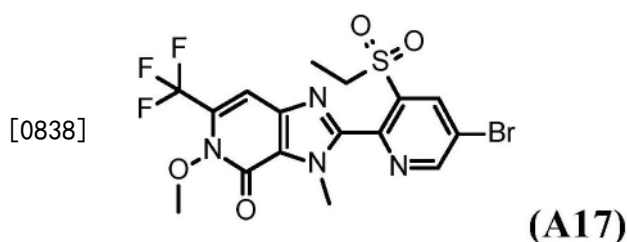
基硫烷基-N-[1-甲氧基-3-(甲基氨基)-2-氧代-6-(三氟-甲基)-4-吡啶基]吡啶-2-甲酰胺和N-[4-氨基-1-甲氧基-2-氧代-6-(三氟甲基)-3-吡啶基]-5-溴-3-乙基硫烷基-N-甲基-吡啶-2-甲酰胺的异构体混合物。将反应混合物在室温下搅拌3小时、倒入饱和碳酸钾水溶液(10mL)和水(100mL)中、并用乙酸乙酯(50mL)萃取。将有机层用盐水(20mL)洗涤、经无水硫酸钠干燥并减压浓缩。通过硅胶色谱法(环己烷中40%乙酸乙酯)纯化残余物,以得到异构体产物(392mg)。LCMS(方法E):481/483(M+H)<sup>+</sup>,保留时间0.93min。

[0834] 步骤P5-B:2-(5-溴-3-乙基硫烷基-2-吡啶基)-5-甲氧基-3-甲基-6-(三氟甲基)咪唑并[4,5-c]吡啶-4-酮(A19)的制备



[0836] 根据工序实例P4、步骤P4-J,从以上5-溴-3-乙基硫烷基-N-[1-甲氧基-3-(甲基氨基)-2-氧代-6-(三氟甲基)-4-吡啶基]吡啶-2-甲酰胺和N-[4-氨基-1-甲氧基-2-氧代-6-(三氟甲基)-3-吡啶基]-5-溴-3-乙基硫烷基-N-甲基-吡啶-2-甲酰胺的异构体混合物(300mg,0.623mmol)在乙酸(1.9mL)中获得。将反应混合物加热至100℃持续24小时。通过硅胶色谱法(环己烷中40%乙酸乙酯)纯化来自萃取后处理的残余物,以得到呈固体的2-(5-溴-3-乙基硫烷基-2-吡啶基)-5-甲氧基-3-甲基-6-(三氟甲基)咪唑并[4,5-c]吡啶-4-酮(270mg),mp 167℃-169℃。LCMS(方法E):463/465(M+H)<sup>+</sup>,保留时间1.11min。<sup>1</sup>H NMR(400MHz,CDCl<sub>3</sub>)δppm 1.37(t,3H),2.98(q,2H),4.20(s,3H),4.22(s,3H),7.25(s,1H),7.87(d,J=1.9Hz,1H),8.55(d,J=1.9Hz,1H)。

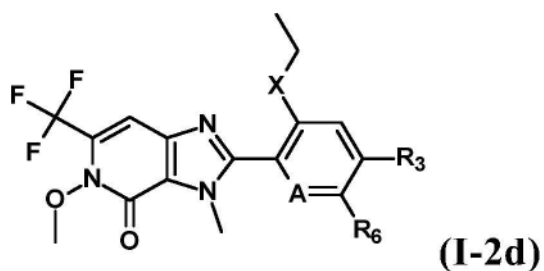
[0837] 步骤P5-C:2-(5-溴-3-乙基磺酰基-2-吡啶基)-5-甲氧基-3-甲基-6-(三氟甲基)咪唑并[4,5-c]吡啶-4-酮(化合物A17)的合成




[0839] 根据工序实例P4、步骤P4-K,从2-(5-溴-3-乙基硫烷基-2-吡啶基)-5-甲氧基-3-甲基-6-(三氟甲基)咪唑并[4,5-c]吡啶-4-酮(130mg,0.281mmol)和间氯过氧苯甲酸(142mg,0.617mmol,75%)在二氯甲烷(15mL)中获得。通过硅胶色谱法(环己烷中30%乙酸乙酯)纯化来自萃取后处理的残余物,以得到呈固体的2-(5-溴-3-乙基磺酰基-2-吡啶基)-5-甲氧基-3-甲基-6-(三氟甲基)咪唑并[4,5-c]吡啶-4-酮(化合物A17)(88mg),mp 173℃-175℃。LCMS(方法E):495/497(M+H)<sup>+</sup>,保留时间1.03min。<sup>1</sup>H NMR(400MHz,CDCl<sub>3</sub>)δppm 1.38(t,3H),3.80(q,2H),4.09(s,3H),4.20(s,3H),7.09(s,1H),8.64(d,J=2.2Hz,1H),9.04(d,J=2.2Hz,1H)。

[0840] 表A:该表披露了具有式I-2d的化合物:


[0841]





[0842]

化合物编号	X	R <sub>3</sub>	R <sub>6</sub>	A	分析数据与 IUPAC 名称
A1 (1.001)	S	H	H	N	参见制备实例 2-(3-乙基硫烷基-2-吡啶基)-5-甲氧基-3-甲基-6-(三氟甲基)咪唑并[4,5-c]吡啶-4-酮
A2 (1.002)	SO <sub>2</sub>	H	H	N	参见制备实例 2-(3-乙基磺酰基-2-吡啶基)-5-甲氧基-3-甲基-6-(三氟甲基)咪唑并[4,5-c]吡啶-4-酮
A18	S		H	N	LCMS (方法 E) : 450 (M+H) <sup>+</sup> , 保留时间 1.03 min。 1-[5-乙基硫烷基-6-[5-甲氧基-3-甲基-4-氧代-6-(三氟甲基)咪唑并[4,5-c]吡啶-2-基]-3-吡啶基]环丙烷甲腈

[0843]

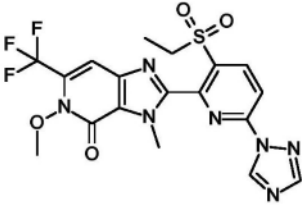
化合物编号	X	R <sub>3</sub>	R <sub>6</sub>	A	分析数据与 IUPAC 名称
A19	S	Br	H	N	LCMS (方法 E) : 463/465 (M+H) <sup>+</sup> , 保留时间 1.11 min. 2-(5-溴-3-乙基硫烷基-2-吡啶基)-5-甲氧基-3-甲基-6-(三氟甲基)咪唑并[4,5-c]吡啶-4-酮
A20	S	H	Cl	N	LCMS (方法 E) : 419/421 (M+H) <sup>+</sup> , 保留时间 1.11 min. 2-(6-氯-3-乙基硫烷基-2-吡啶基)-5-甲氧基-3-甲基-6-(三氟甲基)咪唑并[4,5-c]吡啶-4-酮
A21	S	CF <sub>3</sub>	H	N	LCMS (方法 D) : 453 (M+H) <sup>+</sup> , 保留时间 1.56 min. 2-[3-乙基硫烷基-5-(三氟甲基)-2-吡啶基]-5-甲氧基-3-甲基-6-(三氟甲基)咪唑并[4,5-c]吡啶-4-酮
A22	S	H	H	CH	LCMS (方法 E) : 384 (M+H) <sup>+</sup> , 保留时间 1.08 min. 2-(2-乙基硫烷基苯基)-5-甲氧基-3-甲基-6-(三氟甲基)咪唑并[4,5-c]吡啶-4-酮
A23	S		H	CH	LCMS (方法 A) : 449 (M+H) <sup>+</sup> , 保留时间 1.03 min. 1-[3-乙基硫烷基-4-[5-甲氧基-3-甲基-4-氧代-6-(三

[0844]

化合物编号	X	R <sub>3</sub>	R <sub>6</sub>	A	分析数据与 IUPAC 名称
					氟甲基)咪唑并[4,5-c]吡啶-2-基]苯基]环丙烷甲腈
A24	S		H	N	LCMS (方法 E): 452 (M+H) <sup>+</sup> , 保留时间 1.05 min. 2-[5-乙基硫烷基-6-[5-甲氧基-3-甲基-4-氧代-6-(三氟甲基)咪唑并[4,5-c]吡啶-2-基]-3-吡啶基]-2-甲基-丙腈
A25	S		H	CH	LCMS (方法 E): 451 (M+H) <sup>+</sup> , 保留时间 1.12 min. 2-[3-乙基硫烷基-4-[5-甲氧基-3-甲基-4-氧代-6-(三氟甲基)咪唑并[4,5-c]吡啶-2-基]苯基]-2-甲基-丙腈

[0845] 表A(续):具有式(I)、对应地具有式(I-2d)的化合物的另外的实例,其中A、X、R<sub>3</sub>和R<sub>6</sub>是如结构方式画出的

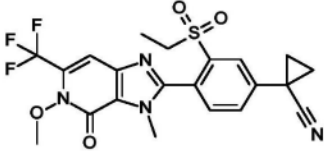
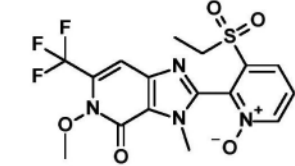
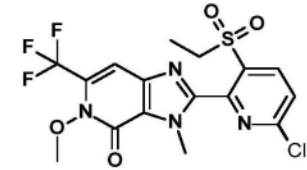
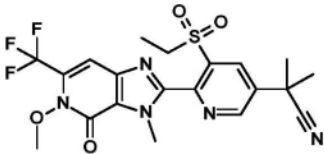
[0846]

编号	IUPAC 名称	结构	LCMS			Mp (°C)
			R <sub>t</sub> (min)	[M+H] <sup>+</sup> (测量的)	方法	
A3	2-[3-乙基磺酰基-6-(1,2,4-三唑-1-基)-2-吡啶基]-5-甲氧基-3-甲基-6-(三氟甲基)咪唑并[4,5-c]吡啶-4-酮		1.42	484	D	220 - 223



编号	IUPAC 名称	结构	LCMS			Mp (°C)
			R <sub>t</sub> (min)	[M+H] <sup>+</sup> (测量的)	方法	
A4	2-[3-乙基磺酰基-6-(三唑-1-基)-2-吡啶基]-5-甲氧基-3-甲基-6-(三氟甲基)咪唑并[4,5-c]吡啶-4-酮		0.97	484	E	166 - 168
A5	2-[3-乙基磺酰基-6-(三唑-2-基)-2-吡啶基]-5-甲氧基-3-甲基-6-(三氟甲基)咪唑并[4,5-c]吡啶-4-酮		0.96	484	E	180 - 182
A6	2-[3-乙基磺酰基-5-(三氟-甲基)-2-吡啶基]-5-甲氧基-3-甲基-6-(三氟甲基)咪唑并[4,5-c]吡啶-4-酮		1.05	485	E	158 - 160
A7	2-(2-乙基磺酰基苯基)-5-甲氧基-3-甲基-6-(三氟-甲基)咪唑并[4,5-c]吡啶-4-酮		1.36	416	D	166 - 168
A8	1-[5-乙基磺酰基-6-[5-甲氧基-3-甲基-4-氧代-6-(三氟甲基)咪唑并		0.97	482	E	188 - 190

[0847]

编号	IUPAC 名称	结构	LCMS			Mp (°C)
			R <sub>t</sub> (min)	[M+H] <sup>+</sup> (测量的)	方法	
	[4,5-c]吡啶-2-基]-3-吡啶基]环丙烷甲腈					
A9	1-[3-乙基磺酰基-4-[5-甲氧基-3-甲基-4-氧代-6-(三氟甲基)咪唑并[4,5-c]吡啶-2-基]苯基]环丙烷甲腈		0.94	481	A	212 - 214
A10	2-(3-乙基磺酰基-1-氧负离子基-吡啶-1-鎓-2-基)-5-甲氧基-3-甲基-6-(三氟甲基)咪唑并[4,5-c]吡啶-4-酮		1.29	433	D	固体
A11	2-(6-氯-3-乙基磺酰基-2-吡啶基)-5-甲氧基-3-甲基-6-(三氟甲基)咪唑并[4,5-c]吡啶-4-酮		1.49	451/453	D	195 - 197
A12	2-[5-乙基磺酰基-6-[5-甲氧基-3-甲基-4-氧代-6-(三氟甲基)咪唑并[4,5-c]吡啶-2-		1.00	484	E	191 - 193

[0848]

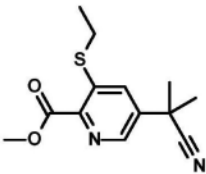
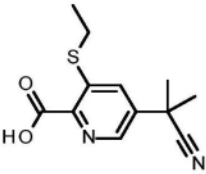
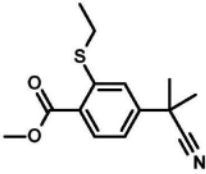
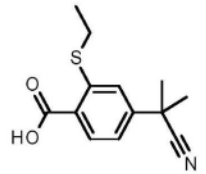
编号	IUPAC 名称	结构	LCMS			Mp (°C)
			R <sub>t</sub> (min)	[M+H] <sup>+</sup> (测量的)	方法	
	基]-3-吡啶基]- 2-甲基-丙腈					
A13	2-(6-氨基-3-乙基磺酰基-2-吡啶基)-5-甲氧基-3-甲基-6-(三氟甲基)咪唑并[4,5-c]吡啶-4-酮		0.76	432	E	210 - 212
A14	2-(6-氨基-5-氯-3-乙基磺酰基-2-吡啶基)-5-甲氧基-3-甲基-6-(三氟甲基)咪唑并[4,5-c]吡啶-4-酮		0.96	466/468	E	211 - 213
A15	2-[3-乙基磺酰基-4-[5-甲氧基-3-甲基-4-氧代-6-(三氟甲基)咪唑并[4,5-c]吡啶-2-基]苯基]-2-甲基-丙腈		1.02	483	E	164 - 166
A16	2-(6-氨基-5-溴-3-乙基磺酰基-2-吡啶基)-5-甲氧基-3-甲基-6-(三氟甲基)咪唑并[4,5-c]吡啶-4-酮		0.99	510/512	E	214 - 216

[0849]

编号	IUPAC 名称	结构	LCMS			Mp (°C)
			R <sub>t</sub> (min)	[M+H] <sup>+</sup> (测量的)	方法	
[0850] A17	2-(5-溴-3-乙基磺酰基-2-吡啶基)-5-甲氧基-3-甲基-6-(三氟甲基)咪唑并[4,5-c]吡啶-4-酮		1.03	495/497	E	173 - 175

[0851] 表B: 具有式(II)、(IIb), 对应地(II-4)、(II-6)、(II-7)和(II-8)的中间体的实例

编号	IUPAC 名称	结构	LCMS			Mp (°C)
			R <sub>t</sub> (min)	[M+H] <sup>+</sup> (测量的)	方法	
[0852] B1	5-(1-氟基环丙基)-3-乙基硫烷基-吡啶-2-甲酸甲酯		0.87	263	E	-
[0852] B2	5-(1-氟基环丙基)-3-乙基硫烷基-吡啶-2-甲酸		0.69	249	E	固体
[0852] B3	4-(1-氟基环丙基)-2-乙基硫烷基-苯甲酸甲酯		0.98	262	A	-
[0852] B4	4-(1-氟基环丙基)-2-乙基硫烷基-苯甲酸		0.83	246 [M-H] <sup>-</sup>	A	固体

编号	IUPAC 名称	结构	LCMS			Mp (°C)
			R <sub>t</sub> (min)	[M+H] <sup>+</sup> (测量的)	方法	
B5	5-(1-氟基-1-甲基-乙基)-3-乙基硫烷基-吡啶-2-甲酸甲酯		0.91	265	E	-
B6	5-(1-氟基-1-甲基-乙基)-3-乙基硫烷基-吡啶-2-甲酸		0.78	251	E	固体
B7	4-(1-氟基-1-甲基-乙基)-2-乙基硫烷基-苯甲酸甲酯		<sup>1</sup> H NMR (400MHz, CDCl <sub>3</sub> ) δ = 1.43 (t, 3H), 1.75 (s, 6H), 3.02 (q, 2H), 3.93 (s, 3H), 7.20 (dd, 1H), 7.46 (d, 1H), 7.99 (m, 1H)。			
B8	4-(1-氟基-1-甲基-乙基)-2-乙基硫烷基-苯甲酸		0.76	250	E	固体

[0854] 通过加入其他具有杀昆虫、杀螨和/或杀真菌活性的成分,根据本发明的组合物的活性可以显著地加宽,并且适合于普遍情况。具有式 I 的化合物与其他具有杀昆虫、杀螨和/或杀真菌活性的成分的混合物还可以具有另外的意料之外的优点,这些优点还可以在更宽的意义上描述为协同活性。例如,植物对其更好的耐受性、降低的植物毒性、昆虫可以在它们的不同发育阶段得到控制、或者在它们的生产期间(例如,在研磨或者混合过程中,在它们的储藏或它们的使用过程中)更好的行为。

[0855] 在这里,活性成分的合适的添加物是例如下面类别的活性成分的代表物:有机磷化合物、硝基苯酚衍生物、硫脲、保幼激素、甲脎、二苯甲酮衍生物、脲类、吡咯衍生物、氨基甲酸酯、拟除虫菊酯、氯化烃、酰基脲、吡啶基亚甲基氨基衍生物、大环内酯类、新烟碱以及苏云金杆菌制剂。

[0856] 以下具有式 I 的化合物与活性成分的混合物是优选的(缩写“TX”意为“选自下组的一种化合物,该组由描述于本发明的表 1 以及 A 中的化合物组成”):

[0857] 佐剂,该佐剂选自由以下组成的物质组:石油(628)+TX,

[0858] 杀螨剂,该杀螨剂选自由以下组成的物质组:1,1-双(4-氯苯基)-2-乙氧基乙醇(IUPAC 名称)(910)+TX、2,4-二氯苯基苯磺酸酯(IUPAC/化学文摘名)(1059)+TX、2-氟-N-甲基-N-1-萘乙酰胺(IUPAC 名称)(1295)+TX、4-氯苯基苯基砒(IUPAC 名称)(981)+TX、阿维菌素(1)+TX、灭螨醌(3)+TX、乙酰虫腈[CCN]+TX、氟丙菊酯(9)+TX、涕灭威(16)+TX、涕灭威(863)+TX、α-氯氰菊酯(202)+TX、赛硫磷(870)+TX、磺胺螯酯[CCN]+TX、氨基硫代盐(872)

+TX、胺吸磷(875)+TX、胺吸磷草酸氢盐(875) +TX、双甲脒(24)+TX、杀螨特(881)+TX、三氧化二砷(882) +TX、AVI 382(化合物代码)+TX、AZ 60541(化合物代码)+TX、益棉磷(44)+TX、保棉磷(azinphos-methyl)(45)+TX、偶氮苯(IUPAC名称)(888)+TX、三唑锡(azacyclotin)(46)+TX、偶氮磷(azothoate)(889)+TX、苯菌灵(62)+TX、苯诺沙磷(benoxafos)[CCN]+TX、苯螨特(benzoximate)(71)+TX、苯甲酸苄酯(IUPAC名称)[CCN]+TX、联苯胍酯(74)+TX、氟氯菊酯(76)+TX、乐杀螨(907)+TX、溴灭菊酯+TX、溴烯杀(bromocyclene)(918) +TX、溴硫磷(920)+TX、乙基溴硫磷(921)+TX、溴螨酯(bromopropylate)(94)+TX、噻嗪酮(99)+TX、丁酮威(103) +TX、丁酮砒威(104)+TX、丁基吡啶灵(butylpyridaben)+TX、石硫合剂(calcium polysulfide)(IUPAC名称)(111)+TX、毒杀芬(camphoechlor)(941)+TX、氯灭杀威(carbanolate)(943) +TX、甲萘威(115)+TX、克百威(carbofuran)(118)+TX、卡波硫磷(947)+TX、CGA 50' 439(研究代码)(125)+TX、灭螨猛(chinomethionat)(126)+TX、杀螨醚(chlorbenside)(959) +TX、杀虫脒(964)+TX、杀虫脒盐酸盐(964)+TX、溴虫腈(130) +TX、敌螨(968)+TX、杀螨酯(chlorfenson)(970)+TX、敌螨特(chlorfensulfide)(971)+TX、氯芬磷(131)+TX、乙酯杀螨醇(chlorobenzilate)(975)+TX、伊托明(chloromebuform)(977) +TX、灭虫脒(chloromethiuron)(978)+TX、丙酯杀螨醇(chloropropylate)(983)+TX、毒死蜱(145)+TX、甲基毒死蜱(146)+TX、虫螨磷(chlorthiophos)(994)+TX、瓜菊酯(cinerin) I(696)+TX、瓜菊酯II(696)+TX、瓜叶菊素(cinerins)(696) +TX、四螨嗪(158)+TX、氯氰碘柳胺[CCN]+TX、库马磷(174) +TX、克罗米通[CCN]+TX、巴毒磷(crotoxyphos)(1010)+TX、硫杂灵(1013)+TX、果虫磷(cyanthoate)(1020)+TX、丁氟螨酯(CAS登记号:400882-07-7)+TX、三氯氟氰菊酯(196)+TX、三环锡(199)+TX、氯氰菊酯(201)+TX、DCPM(1032)+TX、DDT(219)+TX、田乐磷(demephion)(1037)+TX、田乐磷-0(1037)+TX、田乐磷-S(1037)+TX、内吸磷(demeton)(1038) +TX、甲基内吸磷(224)+TX、内吸磷-0(1038)+TX、甲基内吸磷-0(224)+TX、内吸磷-S(1038)+TX、甲基内吸磷-S(224) +TX、内吸磷-S-甲基磺隆(demeton-S-methylsulfon)(1039)+TX、杀螨隆(226)+TX、氯亚胺硫磷(dialifos)(1042)+TX、二嗪磷(227)+TX、苯氟磺胺(230)+TX、敌敌畏(236)+TX、甲氟磷(dicliphos)+TX、开乐散(242)+TX、百治磷(243)+TX、遍地克(1071)+TX、甲氟磷(dimefox)(1081)+TX、乐果(262) +TX、二甲杀螨霉素(dinacti)(653)+TX、消螨酚(dinex)(1089) +TX、消螨酚(dinex-diclexine)(1089)+TX、消螨通(dinobuton)(269)+TX、敌螨普(dinocap)(270)+TX、敌螨普-4[CCN]+TX、敌螨普-6[CCN]+TX、二硝酯(1090)+TX、硝戊酯(dinopenton)(1092)+TX、硝辛酯(dinosulfon)(1097)+TX、硝丁酯(dinoterbon)(1098)+TX、敌恶磷(1102)+TX、二苯砒(IUPAC名称)(1103) +TX、双硫仑[CCN]+TX、乙拌磷(278)+TX、DNOC(282)+TX、苯氧炔螨(dofenapyn)(1113)+TX、多拉克汀[CCN]+TX、硫丹(294)+TX、因毒磷(endothion)(1121)+TX、EPN(297)+TX、依立诺克丁[CCN]+TX、乙硫磷(309)+TX、益硫磷(ethoate-methyl)(1134)+TX、乙螨唑(etoxazole)(320)+TX、乙嘧硫磷(etrifos)(1142)+TX、抗螨唑(fenazaflor)(1147)+TX、喹螨醚(328) +TX、苯丁锡(fenbutatin oxide)(330)+TX、苯硫威(fenothiocarb)(337)+TX、甲氟菊酯(342)+TX、吡螨胺(fenpyrad)+TX、唑螨酯(fenpyroximate)(345)+TX、芬螨酯(fenson)(1157)+TX、氟硝二苯胺(fentrifanil)(1161)+TX、氟戊菊酯(349)+TX、氟虫腈(354)+TX、啞螨酯(flucacrypyrim)(360)+TX、氟佐隆(1166)+TX、氟螨噻(flubenzimine)(1167)+TX、氟螨脲(366)+TX、氟氰戊菊酯(flucythrinate)

(367)+TX、联氟螨(flunetil) (1169) +TX、氟虫脲(370)+TX、氟氯苯菊酯(flumethrin) (372)+TX、氟杀螨(fluorbenside) (1174)+TX、氟胺氰菊酯(fluvalinate) (1184) +TX、FMC 1137 (研究代码) (1185) +TX、抗螨脒(405) +TX、抗螨脒盐酸盐(405) +TX、安硫磷(formothion) (1192)+TX、胺甲威(formparanate) (1193)+TX、 $\gamma$ -HCH(430)+TX、果绿啉(glyodin) (1205)+TX、苜蓿醚(halfenprox) (424)+TX、庚烯醚(heptenophos) (432)+TX、十六碳烷基环丙烷羧酸酯(IUPAC/ 化学文摘名) (1216)+TX、噻螨酮(441)+TX、碘甲烷(IUPAC名称) (542)+TX、水胺硫磷(isocarbophos) (473)+TX、异丙基O-(甲氧基氨基硫代磷酰基)水杨酸酯(IUPAC名称) (473)+TX、伊维菌素[CCN]+TX、茉莉菊酯(jasmolin) I (696)+TX、茉莉菊酯II (696)+TX、碘硫磷(jodfenphos) (1248)+TX、林丹(430) +TX、虱螨脲(490)+TX、马拉硫磷(492)+TX、苜蓿二腈(malonoben) (1254)+TX、灭蚜磷(mecarbam) (502)+TX、地胺磷(mephosfolan) (1261)+TX、甲硫芬[CCN]+TX、虫螨畏(methacrifos) (1266) +TX、甲胺磷(527)+TX、杀扑磷(529)+TX、灭虫威(530)+TX、灭多虫(531)+TX、溴甲烷(537)+TX、速灭威(metolcarb) (550) +TX、速灭磷(556)+TX、自克威(mexacarbate) (1290)+TX、米尔螨素(557)+TX、杀螨菌素肟(milbemycin oxime) [CCN]+TX、丙胺氟磷(mipafos) (1293)+TX、久效磷(561)+TX、茂硫磷(morphothion) (1300)+TX、莫昔克丁[CCN]+TX、二溴磷(naled) (567) +TX、NC-184(化合物代码)+TX、NC-512(化合物代码) +TX、氟蚊灵(nifluridide) (1309) +TX、尼柯霉素[CCN]+TX、戊氰威(nitrilacarb) (1313)+TX、戊氰威(nitrilacarb) 1:1氯化锌络合物(1313)+TX、NNI-0101(化合物代码)+TX、NNI-0250(化合物代码)+TX、氧乐果(omethoate) (594)+TX、杀线威(602) +TX、亚异砒磷(oxydeprofos) (1324)+TX、砒拌磷(oxydisulfoton) (1325)+TX、pp'-DDT(219)+TX、对硫磷(615)+TX、氯菊酯(626)+TX、石油油料(628)+TX、芬硫磷(1330)+TX、稻丰散(631)+TX、甲拌磷(636)+TX、伏杀硫磷(637)+TX、硫环磷(phosfolan) (1338)+TX、亚胺硫磷(638)+TX、磷胺(639)+TX、辛硫磷(642)+TX、甲基嘧啶磷(652)+TX、氯化松节油(polychloroterpenes) (传统名称) (1347)+TX、杀螨霉素(polynactins) (653)+TX、丙氯诺(1350)+TX、丙溴磷(662)+TX、蜚虱威(promacyl) (1354) +TX、克螨特(671)+TX、胺丙畏(propetamphos) (673)+TX、残杀威(678)+TX、乙噻唑磷(prothidathion) (1360) +TX、发硫磷(prothoate) (1362)+TX、除虫菊酯I (696)+TX、除虫菊酯II (696)+TX、除虫菊素(pyrethrins) (696)+TX、哒螨灵(699)+TX、哒嗪硫磷(pyridaphenthion) (701)+TX、嘧啶醚(pyrimidifen) (706)+TX、嘧硫磷(1370)+TX、喹硫磷(quinalphos) (711)+TX、喹硫磷(quintiofos) (1381)+TX、R-1492(研究代码) (1382)+TX、RA-17(研究代码) (1383)+TX、鱼藤酮(722) +TX、八甲磷(schradan) (1389)+TX、硫线磷(sebufos)+TX、塞拉菌素(selamectin) [CCN]+TX、SI-0009(化合物代码)+TX、苏硫磷(sophamide) (1402)+TX、季酮螨酯(738)+TX、螺甲螨酯(739)+TX、SSI-121(研究代码) (1404)+TX、舒非仑[CCN] +TX、氟虫胺(sulfluramid) (750)+TX、治螟磷(sulfotep) (753) +TX、硫黄(754)+TX、SZI-121(研究代码) (757)+TX、氟胺氰菊酯(398)+TX、吡螨胺(763)+TX、TEPP(1417)+TX、叔丁威(terbam)+TX、司替罗磷(777)+TX、三氯杀螨砒(tetradifon) (786) +TX、杀螨霉素(tetranactin) (653)+TX、杀螨硫醚(tetrasul) (1425)+TX、久效威(thiafenox)+TX、抗虫威(thiocarboxime) (1431)+TX、久效威(thiofanox) (800)+TX、甲基乙拌磷(thiometon) (801)+TX、克杀螨(1436)+TX、苏力菌素(thuringiensin) [CCN] +TX、威菌磷(triamiphos) (1441)+TX、苯噻螨(triarathene) (1443)+TX、三唑磷(820)+TX、唑呀

威(triazuron)+TX、敌百虫(824)+TX、氯苯乙丙磷(trifenofos)(1455)+TX、甲杀螨霉素(trinactin)(653)+TX、蚜灭多(847)+TX、氟吡啶虫(vaniliprole)[CCN]和YI-5302(化合物代码)+TX,

[0859] 杀藻剂,该杀藻剂选自由以下组成的物质组:3-苯并[b]噻吩-2-基-5,6-二氢-1,4,2-噁噻嗪-4-氧化物[CCN]+TX、二辛酸铜(IUPAC名称)(170)+TX、硫酸铜(172)+TX、cybutryne[CCN]+TX、二氢萘醌(dichlone)(1052)+TX、双氯酚(232)+TX、茵多酸(295)+TX、三苯锡(fentin)(347)+TX、熟石灰[CCN]+TX、代森钠(nabam)(566)+TX、灭藻醌(quinoclamine)(714)+TX、醌苈胺(quinonamid)(1379)+TX、西玛津(730)+TX、三苯锡乙酸盐(IUPAC名称)(347)和氢氧化三苯锡(IUPAC名称)(347)+TX,

[0860] 驱蠕虫剂,该驱蠕虫剂选自由以下组成的物质组:阿维菌素(1)+TX、克芦磷酯(1011)+TX、多拉克汀[CCN]+TX、依马克丁(291)+TX、依马克丁苯甲酸酯(291)+TX、依立诺克丁[CCN]+TX、伊维菌素[CCN]+TX、米尔倍霉素[CCN]+TX、莫昔克丁[CCN]+TX、哌嗪[CCN]+TX、塞拉菌素(selamectin)[CCN]+TX、多杀菌素(737)和硫菌灵(thiophanate)(1435)+TX,

[0861] 杀鸟剂,该杀鸟剂选自由以下组成的物质组:氯醛糖(127)+TX、异狄氏剂(1122)+TX、倍硫磷(346)+TX、吡啶-4-胺(IUPAC名称)(23)和士的宁(745)+TX,

[0862] 杀细菌剂,该杀细菌剂选自由以下组成的物质组:1-羟基-1H-吡啶-2-硫酮(IUPAC名称)(1222)+TX、4-(喹啉啉-2-基氨基)苯磺酰胺(IUPAC名称)(748)+TX、8-羟基喹啉硫酸盐(446)+TX、溴硝醇(97)+TX、二辛酸铜(IUPAC名称)(170)+TX、氢氧化铜(IUPAC名称)(169)+TX、甲酚[CCN]+TX、双氯酚(232)+TX、双吡硫翁(1105)+TX、多地辛(1112)+TX、敌磺钠(fenaminosulf)(1144)+TX、甲醛(404)+TX、汞加芬[CCN]+TX、春雷霉素(483)+TX、春雷霉素盐酸盐水合物(483)+TX、二(二甲基二硫代氨基甲酸盐)镍(IUPAC名称)(1308)+TX、三氯甲基吡啶(nitrapyrin)(580)+TX、辛噻酮(octhilinone)(590)+TX、奥索利酸(606)+TX、土霉素(611)+TX、羟基喹啉硫酸钾(446)+TX、烯丙苯噻唑(probenazole)(658)+TX、链霉素(744)+TX、链霉素倍半硫酸盐(744)+TX、叶枯酞(766)+TX、和硫柳汞[CCN]+TX,

[0863] 生物试剂,该生物试剂选自由以下组成的物质组:棉褐带卷蛾颗粒体病毒(Adoxophyes orana GV)(12)+TX、放射形土壤杆菌(13)+TX、钝绥螨属(Amblyseius spp.)(19)+TX、芹菜夜蛾核多角体病毒(Anagrapha falcifera NPV)(28)+TX、Anagrus atomus(29)+TX、短距蚜小蜂(Aphelinus abdominalis)(33)+TX、棉蚜寄生蜂(Aphidius colemani)(34)+TX、食蚜瘿蚊(Aphidoletes aphidimyza)(35)+TX、苜蓿银纹夜蛾核多角体病毒(Autographa californica NPV)(38)+TX、坚硬芽孢杆菌(Bacillus firmus)(48)+TX、球形芽孢杆菌(Bacillus sphaericus Neide)(学名)(49)+TX、苏云金芽孢杆菌(Bacillus thuringiensis Berliner)(学名)(51)+TX、苏云金芽孢杆菌鲇泽亚种(Bacillus thuringiensis subsp.aizawai)(学名)(51)+TX、苏云金芽孢杆菌以色列亚种(Bacillus thuringiensis subsp.israelensis)(学名)(51)+TX、苏云金芽孢杆菌日本亚种(Bacillus thuringiensis subsp.japonensis)(学名)(51)+TX、苏云金芽孢杆菌库尔斯塔克亚种(Bacillus thuringiensis subsp.kurstaki)(学名)(51)+TX、苏云金芽孢杆菌拟步行甲亚种(Bacillus thuringiensis subsp.tenebrionis)(学名)(51)+TX、球孢白僵菌(Beauveria bassiana)(53)+TX、布氏白僵菌(Beauveria brongniartii)(54)+TX、草蜻蛉(Chrysoperla carnea)(151)+TX、孟氏隐唇瓢虫(Cryptolaemus montrouzieri)(178)+



TX、苹果蠹蛾颗粒体病毒(*Cydia pomonella* GV) (191)+TX、西伯利亚离颚茧蜂(*Dacnusa sibirica*) (212)+TX、豌豆潜叶蝇姬小蜂(*Diglyphus isaea*) (254)+TX、丽蚜小蜂(*Encarsia formosa*) (学名) (293)+TX、桨角蚜小蜂(*Eretmocerus eremicus*) (300)+TX、玉米穗夜蛾核多角体病毒(*Helicoverpa zea* NPV) (431)+TX、嗜茵异小杆线虫(*Heterorhabditis bacteriophora*) 和*H.megidis*(433)+TX、会聚长足瓢虫(*Hippodamia convergens*) (442)+TX、橘粉介壳虫寄生蜂(*Leptomastix dactylopii*) (488)+TX、盲蝽(*Macrolophus caliginosus*) (491)+TX、甘蓝夜蛾核多角体病毒(*Mamestra brassicae* NPV) (494)+TX、*Metaphycus helvolus* (522)+TX、黄绿绿僵菌(*Metarhizium anisopliae* var.*acridum*) (学名) (523)+TX、金龟子绿僵菌小孢变种(*Metarhizium anisopliae* var.*anisopliae*) (学名) (523)+TX、松黄叶蜂(*Neodiprion sertifer*) 核多角体病毒和红头松树叶蜂(*N.lecontei*) 核多角体病毒(575)+TX、小花蝽属(596)+TX、玫烟色拟青霉(*Paecilomyces fumosoroseus*) (613)+TX、智利捕植螨(*Phytoseiulus persimilis*) (644)+TX、甜菜夜蛾(*Spodoptera exigua multicapsid*) 多核衣壳核多角体病毒(学名) (741)+TX、毛蚊线虫(*Steinernema bibionis*) (742)+TX、小卷蛾斯氏线虫(*Steinernema carpocapsae*) (742)+TX、夜蛾斯氏线虫(742)+TX、*Steinernema glaseri* (742)+TX、*Steinernema riobrave* (742)+TX、*Steinernema riobravise* (742)+TX、*Steinernema scapterisci* (742)+TX、斯氏线虫属(*Steinernema* spp.) (742)+TX、赤眼蜂属(826)+TX、西方盲走螨(*Typhlodromus occidentalis*) (844)和蜡蚧轮枝菌(*Verticillium lecanii*) (848)+TX,

[0864] 土壤消毒剂,该土壤消毒剂选自由以下组成的物质组:碘甲烷(IUPAC名称)(542)和甲基溴(537)+TX,

[0865] 化学不育剂,该化学不育剂选自由以下组成的物质组:啞磷嗪(apholate)[CCN]+TX、双(氮丙啶)甲氨基磷硫化物(bisazir)[CCN]+TX、白消安[CCN]+TX、除虫脲(250)+TX、迪麦替夫(dimatif)[CCN]+TX、六甲蜜胺(hemel)[CCN]+TX、六甲磷(hempa)[CCN]+TX、甲基涕巴(metepa)[CCN]+TX、甲硫涕巴(methiotepa)[CCN]+TX、不育特(methyl apholate)[CCN]+TX、不孕啶(morzid)[CCN]+TX、氟幼脲(penfluron)[CCN]+TX、涕巴(tepa)[CCN]+TX、硫代六甲磷(thiohempa)[CCN]+TX、硫涕巴[CCN]+TX、曲他胺[CCN]和尿烷亚胺[CCN]+TX,

[0866] 昆虫信息素,该昆虫信息素选自由以下组成的物质组:(E)-癸-5-烯-1-基乙酸酯与(E)-癸-5-烯-1-醇(IUPAC名称)(222)+TX、(E)-十三碳-4-烯-1-基乙酸酯(IUPAC名称)(829)+TX、(E)-6-甲基庚-2-烯-4-醇(IUPAC名称)(541)+TX、(E,Z)-十四碳-4,10-二烯-1-基乙酸酯(IUPAC名称)(779)+TX、(Z)-十二碳-7-烯-1-基乙酸酯(IUPAC名称)(285)+TX、(Z)-十六碳-11-烯醛(IUPAC名称)(436)+TX、(Z)-十六碳-11-烯-1-基乙酸酯(IUPAC名称)(437)+TX、(Z)-十六碳-13-烯-11-炔-1-基乙酸酯(IUPAC名称)(438)+TX、(Z)-二十-13-烯-10-酮(IUPAC名称)(448)+TX、(Z)-十四碳-7-烯-1-醛(IUPAC名称)(782)+TX、(Z)-十四碳-9-烯-1-醇(IUPAC名称)(783)+TX、(Z)-十四碳-9-烯-1-基乙酸酯(IUPAC名称)(784)+TX、(7E,9Z)-十二碳-7,9-二烯-1-基乙酸酯(IUPAC名称)(283)+TX、(9Z,11E)-十四碳-9,11-二烯-1-基乙酸酯(IUPAC名称)(780)+TX、(9Z,12E)-十四碳-9,12-二烯-1-基乙酸酯(IUPAC名称)(781)+TX、14-甲基十八-1-烯(IUPAC名称)(545)+TX、4-甲基壬醛-5-醇与4-甲

基壬醛-5-酮(IUPAC名称)(544)+TX、 $\alpha$ -多纹素(multistriatin)[CCN]+TX、西部松小蠹集合信息素(brevicomins)[CCN]+TX、十二碳二烯醇(codlure)[CCN]+TX、十二碳二烯醇(codlemone)(167)+TX、诱蝇酮(cuelure)(179)+TX、环氧十九烷(disparlure)(277)+TX、十二碳-8-烯-1-基乙酸酯(IUPAC名称)(286)+TX、十二碳-9-烯-1-基乙酸酯(IUPAC名称)(287)+TX、十二碳-8-烯-10-二烯-1-基乙酸酯(IUPAC名称)(284)+TX、dominicalure[CCN]+TX、4-甲基辛酸乙酯(IUPAC名称)(317)+TX、丁香酚[CCN]+TX、南部松小蠹集合信息素(frontalin)[CCN]+TX、诱虫十六酯(gossypure)(420)+TX、诱杀烯混剂(grandlure)(421)+TX、诱杀烯混剂I(421)+TX、诱杀烯混剂II(421)+TX、诱杀烯混剂III(421)+TX、诱杀烯混剂IV(421)+TX、醋酸十六烯酯(hexalure)[CCN]+TX、齿小蠹二烯醇(ipsdienol)[CCN]+TX、小蠹烯醇(ipsenol)[CCN]+TX、金龟子性诱剂(japonilure)(481)+TX、lineatin[CCN]+TX、lilture[CCN]+TX、粉纹夜蛾性诱剂(looplure)[CCN]+TX、诱杀酯(medlure)[CCN]+TX、megatomoic acid[CCN]+TX、诱虫醚(methyl eugenol)(540)+TX、诱虫烯(muscalure)(563)+TX、十八-2,13-二烯-1-基乙酸酯(IUPAC名称)(588)+TX、十八-3,13-二烯-1-基乙酸酯(IUPAC名称)(589)+TX、贺康彼(orfralure)[CCN]+TX、oryctalure(317)+TX、非乐康(ostramone)[CCN]+TX、诱虫环(siglure)[CCN]+TX、sordidin(736)+TX、食菌甲诱醇(sulcatol)[CCN]+TX、十四-11-烯-1-基乙酸酯(IUPAC名称)(785)+TX、特诱酮(839)+TX、特诱酮A(839)+TX、特诱酮B<sub>1</sub>(839)+TX、特诱酮B<sub>2</sub>(839)+TX、特诱酮C(839)和trunc-call[CCN]+TX,

[0867] 昆虫驱避剂,该昆虫驱避剂选自由以下组成的物质组:2-(辛基硫代)乙醇(IUPAC名称)(591)+TX、避蚊酮(butopyronoxyl)(933)+TX、丁氧基(聚丙二醇)(936)+TX、己二酸二丁酯(IUPAC名称)(1046)+TX、邻苯二甲酸二丁酯(1047)+TX、丁二酸二丁酯(IUPAC名称)(1048)+TX、避蚊胺[CCN]+TX、驱蚊酯(dimethyl carbate)[CCN]+TX、乙基己二醇(1137)+TX、己脲[CCN]+TX、甲喹丁(methoquin-butyl)(1276)+TX、甲基新癸酰胺[CCN]+TX、氧羰基甲酸酯(oxamate)[CCN]和羟哌酯[CCN]+TX,

[0868] 杀昆虫剂,该杀昆虫剂选自由以下组成的物质组:1-二氯-1-硝基乙烷(IUPAC/化学文摘名称)(1058)+TX、1,1-二氯-2,2-二(4-乙基苯基)乙烷(IUPAC名称)(1056)+TX、1,2-二氯丙烷(IUPAC/化学文摘名称)(1062)+TX、带有1,3-二氯丙烯的1,2-二氯丙烷(IUPAC名称)(1063)+TX、1-溴-2-氯乙烷(IUPAC/化学文摘名称)(916)+TX、乙酸2,2,2-三氯-1-(3,4-二氯苯基)乙基酯(IUPAC名称)(1451)+TX、2,2-二氯乙基2-乙基亚磺酰基乙基甲基磷酸酯(IUPAC名称)(1066)+TX、二甲基氨基甲酸2-(1,3-二硫杂环戊烷-2-基)苯基酯(IUPAC/化学文摘名称)(1109)+TX、硫氰酸2-(2-丁氧基乙氧基)乙基酯(IUPAC/化学文摘名称)(935)+TX、甲基氨基甲酸2-(4,5-二甲基-1,3-二氧环戊烷-2-基)苯基酯(IUPAC/化学文摘名称)(1084)+TX、2-(4-氯-3,5-二甲苯基氧基)乙醇(IUPAC名称)(986)+TX、2-氯乙基二乙基磷酸酯(IUPAC名称)(984)+TX、2-咪唑啉酮(IUPAC名称)(1225)+TX、2-异戊酰基茛满-1,3-二酮(IUPAC名称)(1246)+TX、甲基氨基甲酸2-甲基(丙-2-炔基)氨基苯基酯(IUPAC名称)(1284)+TX、月桂酸2-硫氰基乙基酯(IUPAC名称)(1433)+TX、3-溴-1-氯丙-1-烯(IUPAC名称)(917)+TX、二甲基氨基甲酸3-甲基-1-苯基吡唑-5-基酯(IUPAC名称)(1283)+TX、甲基氨基甲酸4-甲基(丙-2-炔基)氨基-3,5-二甲苯基酯(IUPAC名称)(1285)+TX、二甲基氨基甲酸5,5-二甲基-3-氧代环己-1-烯基酯(IUPAC名称)(1085)+TX、阿维菌素

(1)+TX、乙酰甲胺磷(2)+TX、啉虫脒(4)+TX、家蝇磷[CCN]+TX、乙酰虫腈[CCN]+TX、氟丙菊酯(9)+TX、丙烯腈(IUPAC名称)(861)+TX、棉铃威(15)+TX、涕灭威(16)+TX、涕灭砒威(863)+TX、氯甲桥萘(864)+TX、烯丙菊酯(17)+TX、阿洛氨菌素[CCN]+TX、除害威(866)+TX、 $\alpha$ -氯氰菊酯(202)+TX、 $\alpha$ -蜕皮激素[CCN]+TX、磷化铝(640)+TX、赛硫磷(870)+TX、硫代酰胺(872)+TX、灭害威(873)+TX、胺吸磷(875)+TX、胺吸磷草酸氢盐(875)+TX、双甲脒(24)+TX、新烟碱(877)+TX、乙基杀扑磷(883)+TX、AVI 382(化合物代码)+TX、AZ 60541(化合物代码)+TX、印楝素(41)+TX、甲基吡啶磷(42)+TX、谷硫磷-乙基(44)+TX、谷硫磷-甲基(45)+TX、偶氮磷(889)+TX、苏云金芽孢杆菌 $\delta$ 内毒素类(52)+TX、六氟硅酸钡[CCN]+TX、多硫化钡(IUPAC/化学文摘名称)(892)+TX、熏菊酯[CCN]+TX、Bayer 22/190(研究代码)(893)+TX、Bayer 22408(研究代码)(894)+TX、噁虫威(58)+TX、丙硫克百威(60)+TX、杀虫磺(66)+TX、 $\beta$ -氟氯氰菊酯(194)+TX、 $\beta$ -氯氰菊酯(203)+TX、联苯菊酯(76)+TX、生物烯丙菊酯(78)+TX、生物烯丙菊酯S-环戊烯基异构体(79)+TX、戊环苜呋菊酯(bioethanomethrin)[CCN]+TX、生物氯菊酯(908)+TX、除虫菊酯(80)+TX、二(2-氯乙基)醚(IUPAC名称)(909)+TX、双三氟虫脒(83)+TX、硼砂(86)+TX、溴灭菊酯+TX、溴苯烯磷(914)+TX、溴杀烯(918)+TX、溴-DDT[CCN]+TX、溴硫磷(920)+TX、溴硫磷-乙基(921)+TX、合杀威(924)+TX、噻嗪酮(99)+TX、畜虫威(926)+TX、脱甲基丁噻啶磷(butathiofos)(927)+TX、丁酮威(103)+TX、丁酯磷(932)+TX、丁酮砒威(104)+TX、丁基吡啶灵+TX、硫线磷(109)+TX、砷酸钙[CCN]+TX、氰化钙(444)+TX、多硫化钙(IUPAC名称)(111)+TX、毒杀芬(941)+TX、氯灭杀威(943)+TX、甲萘威(115)+TX、克百威(118)+TX、二硫化碳(IUPAC/化学文摘名称)(945)+TX、四氯化碳(IUPAC名称)(946)+TX、三硫磷(947)+TX、丁硫克百威(119)+TX、杀螟丹(123)+TX、杀螟丹盐酸盐(123)+TX、西伐丁(725)+TX、冰片丹(960)+TX、氯丹(128)+TX、开蓬(963)+TX、杀虫脒(964)+TX、杀虫脒盐酸盐(964)+TX、氯氧磷(129)+TX、溴虫腈(130)+TX、毒虫畏(131)+TX、定虫隆(132)+TX、氯甲磷(136)+TX、氯仿[CCN]+TX、三氯硝基甲烷(141)+TX、氯辛硫磷(989)+TX、灭虫吡啶(990)+TX、毒死蜱(145)+TX、毒死蜱-甲基(146)+TX、虫螨磷(994)+TX、环虫酰肼(150)+TX、灰菊素I(696)+TX、灰菊素II(696)+TX、灰菊素类(696)+TX、顺式苜呋菊酯(cis-resmethrin)+TX、顺式苜呋菊酯(cismethrin)(80)+TX、功夫菊酯+TX、除线威(999)+TX、氯氰碘柳胺[CCN]+TX、噻虫胺(165)+TX、乙酰亚砷酸铜[CCN]+TX、砷酸铜[CCN]+TX、油酸铜[CCN]+TX、蝇毒磷(174)+TX、畜虫磷(1006)+TX、克罗米通[CCN]+TX、巴毒磷(1010)+TX、克芦磷酯(1011)+TX、冰晶石(177)+TX、CS 708(研究代码)(1012)+TX、苯腈磷(1019)+TX、杀螟睛(184)+TX、果虫磷(1020)+TX、环虫菊酯[CCN]+TX、乙氰菊酯(188)+TX、氟氯氰菊酯(193)+TX、三氯氟氰菊酯(196)+TX、氯氰菊酯(201)+TX、苯氰菊酯(206)+TX、环丙马秦(209)+TX、畜蟀磷[CCN]+TX、d-柠檬烯[CCN]+TX、d-四甲菊酯(788)+TX、DAEP(1031)+TX、棉隆(216)+TX、DDT(219)+TX、单甲基克百威(decarbofuran)(1034)+TX、溴氰菊酯(223)+TX、田乐磷(1037)+TX、田乐磷-0(1037)+TX、田乐磷-S(1037)+TX、内吸磷(1038)+TX、内吸磷-甲基(224)+TX、内吸磷-0(1038)+TX、内吸磷-0-甲基(224)+TX、内吸磷-S(1038)+TX、内吸磷-S-甲基(224)+TX、内吸磷-S-甲基砒(1039)+TX、丁醚脒(226)+TX、氯亚胺硫磷(1042)+TX、二胺磷(1044)+TX、二嗪磷(227)+TX、异氯磷(1050)+TX、除线磷(1051)+TX、敌敌畏(236)+TX、迪克力弗斯(dicliphos)+TX、迪克莱赛尔(dicresyl)[CCN]+TX、百治磷(243)+TX、地昔尼尔(244)+TX、狄氏刑(1070)+TX、二乙基5-甲基吡啶-3-基磷酸酯(IUPAC名称)

(1076)+TX、除虫脲(250)+TX、二羟丙茶碱(dilor)[CCN]+TX、四氟甲醚菊酯[CCN]+TX、甲氟磷(1081)+TX、地麦威(1085)+TX、乐果(262)+TX、苜菊酯(1083)+TX、甲基毒虫畏(265)+TX、敌蝇威(1086)+TX、消螨酚(1089)+TX、消螨酚(dinex-diclexine)(1089)+TX、丙硝酚(1093)+TX、戊硝酚(1094)+TX、达诺杀(1095)+TX、呋虫胺(271)+TX、苯虫醚(1099)+TX、蔬果磷(1100)+TX、二氧威(1101)+TX、敌恶磷(1102)+TX、乙拌磷(278)+TX、苯噻乙双硫磷(dithicrofos)(1108)+TX、DNOC(282)+TX、多拉克汀[CCN]+TX、DSP(1115)+TX、蜕皮激素[CCN]+TX、EI 1642(研究代码)(1118)+TX、依马克丁(291)+TX、依马克丁苯甲酸酯(291)+TX、EMPC(1120)+TX、烯炔菊酯(292)+TX、硫丹(294)+TX、因毒磷(1121)+TX、异狄氏剂(1122)+TX、EPBP(1123)+TX、EPN(297)+TX、保幼醚(1124)+TX、依立诺克丁[CCN]+TX、高氰戊菊酯(302)+TX、牛津郡丙硫磷(etaphos)[CCN]+TX、乙硫苯威(308)+TX、乙硫磷(309)+TX、乙虫腈(310)+TX、益硫磷-甲基(1134)+TX、灭线磷(312)+TX、甲酸乙酯(IUPAC名称)[CCN]+TX、乙基-DDD(1056)+TX、二溴化乙烯(316)+TX、二氯化乙烯(化学名称)(1136)+TX、环氧乙烷[CCN]+TX、醚菊酯(319)+TX、乙嘧硫磷(1142)+TX、EXD(1143)+TX、氨磺磷(323)+TX、苯线磷(326)+TX、抗螨唑(1147)+TX、皮蝇磷(1148)+TX、苯硫威(1149)+TX、芬氟司林(1150)+TX、杀螟硫磷(335)+TX、丁苯威(336)+TX、噻酰虫胺(fenoxacrim)(1153)+TX、苯氧威(340)+TX、吡氯氰菊酯(1155)+TX、甲氰菊酯(342)+TX、吡螨胺(fenpyrad)+TX、丰索磷(1158)+TX、倍硫磷(346)+TX、倍硫磷-乙基[CCN]+TX、氰戊菊酯(349)+TX、氟虫腈(354)+TX、氟啶虫酰胺(358)+TX、氟虫酰胺(CAS登记号:272451-65-7)+TX、氟氯双苯隆(flucofuron)(1168)+TX、氟环脲(366)+TX、氟氰戊菊酯(367)+TX、联氟螨(1169)+TX、噻虫胺[CCN]+TX、氟虫脲(370)+TX、三氟醚菊酯(1171)+TX、氟氯苯菊酯(372)+TX、氟胺氰菊酯(1184)+TX、FMC 1137(研究代码)(1185)+TX、地虫磷(1191)+TX、伐虫脘(405)+TX、伐虫脘盐酸盐(405)+TX、安硫磷(1192)+TX、藻螨威(formparanate)(1193)+TX、丁苯硫磷(1194)+TX、福司吡酯(1195)+TX、噻唑酮磷(408)+TX、丁硫环磷(1196)+TX、呋线威(412)+TX、抗虫菊(1200)+TX、 $\gamma$ -氯氟氰菊酯(197)+TX、 $\gamma$ -HCH(430)+TX、双胍盐(422)+TX、双胍醋酸盐(422)+TX、GY-81(研究代码)(423)+TX、苜螨醚(424)+TX、氯虫酰肼(425)+TX、HCH(430)+TX、HEOD(1070)+TX、飞布达(1211)+TX、庚烯磷(432)+TX、速杀硫磷[CCN]+TX、氟铃脲(439)+TX、HHDN(864)+TX、氟蚁腠(443)+TX、氢氰酸(444)+TX、烯虫乙酯(445)+TX、海驱威(hyquincarb)(1223)+TX、吡虫啉(458)+TX、炔咪菊酯(460)+TX、茚虫威(465)+TX、碘甲烷(IUPAC名称)(542)+TX、IPSP(1229)+TX、氯唑磷(1231)+TX、碳氯灵(1232)+TX、水胺硫磷(473)+TX、异艾氏剂(1235)+TX、异柳磷(1236)+TX、移栽灵(1237)+TX、异丙威(472)+TX、0-(甲氧基氨基硫代磷酰基)水杨酸异丙酯(IUPAC名称)(473)+TX、稻瘟灵(474)+TX、异拌磷(1244)+TX、恶唑磷(480)+TX、伊维菌素[CCN]+TX、茛菊素I(696)+TX、茛菊素II(696)+TX、碘硫磷(1248)+TX、保幼激素I[CCN]+TX、保幼激素II[CCN]+TX、保幼激素III[CCN]+TX、氯戊环(1249)+TX、烯虫炔酯(484)+TX、 $\lambda$ -氯氟氰菊酯(198)+TX、砷酸铅[CCN]+TX、雷皮菌素(CCN)+TX、对溴磷(1250)+TX、林旦(430)+TX、丙噻硫磷(lirimfos)(1251)+TX、虱螨脲(490)+TX、噻唑磷(1253)+TX、间异丙基苯基甲基氨基甲酸酯(IUPAC名称)(1014)+TX、磷化镁(IUPAC名称)(640)+TX、马拉硫磷(492)+TX、特螨腈(1254)+TX、叠氮磷(1255)+TX、灭蚜磷(502)+TX、四甲磷(1258)+TX、灭蚜硫磷(1260)+TX、地安磷(1261)+TX、氯化亚汞(513)+TX、倍硫磷亚砷(mesulfenfos)(1263)+TX、氰氟虫腠(CCN)+TX、威百亩(519)+TX、威百亩钾(519)+TX、威百亩钠(519)+TX、

虫螨畏(1266)+TX、甲胺磷(527)+TX、甲烷磺酰氟(IUPAC/化学文摘名称)(1268)+TX、杀扑磷(529)+TX、灭虫威(530)+TX、杀虫乙烯磷(1273)+TX、灭多威(531)+TX、烯虫酯(532)+TX、甲嗪丁(1276)+TX、甲醚菊酯(533)+TX、甲氧滴滴涕(534)+TX、甲氧苯酰(535)+TX、溴甲烷(537)+TX、异硫氰酸甲酯(543)+TX、甲基氯仿[CCN]+TX、二氯甲烷[CCN]+TX、甲氧苄氟菊酯[CCN]+TX、速灭威(550)+TX、恶虫酮(1288)+TX、速灭磷(556)+TX、兹克威(1290)+TX、密灭汀(557)+TX、米尔倍霉素[CCN]+TX、丙胺氟磷(1293)+TX、灭蚁灵(1294)+TX、久效磷(561)+TX、茂硫磷(1300)+TX、莫昔克丁[CCN]+TX、萘酞磷[CCN]+TX、二溴磷(567)+TX、萘(IUPAC/化学文摘名称)(1303)+TX、NC-170(研究代码)(1306)+TX、NC-184(化合物代码)+TX、烟碱(578)+TX、硫酸烟碱(578)+TX、氟蚁灵(1309)+TX、烯啶虫胺(579)+TX、硝乙脲噻唑(nithiazine)(1311)+TX、戊氰威(1313)+TX、戊氰威1:1氯化锌络合物(1313)+TX、NNI-0101(化合物代码)+TX、NNI-0250(化合物代码)+TX、降烟碱(传统名称)(1319)+TX、双苯氟脲(585)+TX、多氟脲(586)+TX、0-5-二氯-4-碘苯基0-乙基乙基硫代膦酸酯(IUPAC名称)(1057)+TX、0,0-二乙基0-4-甲基-2-氧代-2H-色烯-7-基硫代膦酸酯(IUPAC名称)(1074)+TX、0,0-二乙基0-6-甲基-2-丙基嘧啶-4-基硫代膦酸酯(IUPAC名称)(1075)+TX、0,0,0',0'-四丙基二硫代焦磷酸酯(IUPAC名称)(1424)+TX、油酸(IUPAC名称)(593)+TX、氧化乐果(594)+TX、杀线威(602)+TX、砒吸磷-甲基(609)+TX、异亚砒磷(1324)+TX、砒拌磷(1325)+TX、pp'-DDT(219)+TX、对-二氯苯[CCN]+TX、对硫磷(615)+TX、对硫磷-甲基(616)+TX、氟幼脲[CCN]+TX、五氯苯酚(623)+TX、月桂酸五氯苯基酯(IUPAC名称)(623)+TX、氯菊酯(626)+TX、石油油料(628)+TX、PH 60-38(研究代码)(1328)+TX、芬硫磷(1330)+TX、苯醚菊酯(630)+TX、稻丰散(631)+TX、甲拌磷(636)+TX、伏杀硫磷(637)+TX、硫环磷(1338)+TX、亚胺硫磷(638)+TX、对氯硫磷(1339)+TX、磷胺(639)+TX、磷化氢(IUPAC名称)(640)+TX、辛硫磷(642)+TX、辛硫磷-甲基(1340)+TX、甲胺嘧磷(pirimetaphos)(1344)+TX、抗蚜威(651)+TX、乙基嘧啶磷(1345)+TX、甲基嘧啶磷(652)+TX、聚氯二环戊二烯异构体类(IUPAC名称)(1346)+TX、聚氯萘类(传统名称)(1347)+TX、亚砷酸钾[CCN]+TX、硫氰酸钾[CCN]+TX、丙炔菊酯(655)+TX、早熟素I[CCN]+TX、早熟素II[CCN]+TX、早熟素III[CCN]+TX、乙酰嘧啶磷(primidophos)(1349)+TX、丙溴磷(662)+TX、丙氟菊酯[CCN]+TX、蜚虱威(1354)+TX、猛杀威(1355)+TX、丙虫磷(1356)+TX、胺丙畏(673)+TX、残杀威(678)+TX、乙噻唑磷(1360)+TX、丙硫磷(686)+TX、发硫磷(1362)+TX、丙苯炔菊酯(protrifenbute)[CCN]+TX、吡蚜酮(688)+TX、吡啶硫磷(689)+TX、定菌磷(693)+TX、苜呋菊酯(pyresmethrin)(1367)+TX、除虫菊酯I(696)+TX、除虫菊酯II(696)+TX、除虫菊酯类(696)+TX、哒螨灵(699)+TX、啶虫丙醚(700)+TX、哒嗪硫磷(701)+TX、啶螨醚(706)+TX、啶硫磷(1370)+TX、吡丙醚(708)+TX、苦木提取物(quassia)[CCN]+TX、喹硫磷(quinalphos)(711)+TX、喹硫磷-甲基(1376)+TX、畜宁磷(1380)+TX、喹硫磷(quintiofos)(1381)+TX、R-1492(研究代码)(1382)+TX、雷复尼特[CCN]+TX、苜呋菊酯(719)+TX、鱼藤酮(722)+TX、RU 15525(研究代码)(723)+TX、RU 25475(研究代码)(1386)+TX、尼亚那(ryania)(1387)+TX、利阿诺定(传统名称)(1387)+TX、沙巴藜芦(725)+TX、八甲磷(1389)+TX、硫线磷+TX、塞拉菌素[CCN]+TX、SI-0009(化合物代码)+TX、SI-0205(化合物代码)+TX、SI-0404(化合物代码)+TX、SI-0405(化合物代码)+TX、氟硅菊酯(728)+TX、SN 72129(研究代码)(1397)+TX、亚砷酸钠[CCN]+TX、氰化钠(444)+TX、氟化钠(IUPAC/化学文摘名称)(1399)+TX、六氟硅酸钠(1400)+TX、五氯酚钠(623)+TX、硒

酸钠(IUPAC名称)(1401)+TX、硫氰酸钠[CCN]+TX、苏硫磷(1402)+TX、多杀菌素(737)+TX、螺甲螨酯(739)+TX、螺虫乙酯(CCN)+TX、萨尔科福隆(sulcofuron)(746)+TX、萨尔科福隆钠(sulcofuron-sodium)(746)+TX、氟虫胺(750)+TX、治螟磷(753)+TX、磺酰氟(756)+TX、硫丙磷(1408)+TX、焦油(758)+TX、 $\tau$ -氟胺氰菊酯(398)+TX、噻螨威(1412)+TX、TDE(1414)+TX、虫酰肼(762)+TX、吡螨胺(763)+TX、丁基嘧啶磷(764)+TX、氟苯脲(768)+TX、七氟菊酯(769)+TX、双硫磷(770)+TX、TEPP(1417)+TX、环戊烯丙菊酯(1418)+TX、叔丁威(terbam)+TX、特丁硫磷(773)+TX、四氯化碳[CCN]+TX、杀虫畏(777)+TX、四甲菊酯(787)+TX、 $\theta$ 氯氰菊酯(204)+TX、噻虫啉(791)+TX、塞芬诺克斯(thiafenox)+TX、噻虫嗪(792)+TX、苯噻硫磷(thicrofos)(1428)+TX、克虫威(1431)+TX、杀虫环(798)+TX、杀虫环草酸氢盐(798)+TX、硫双威(799)+TX、久效威(800)+TX、甲基乙拌磷(801)+TX、虫线磷(1434)+TX、杀虫单(thiosultap)(803)+TX、杀虫双(thiosultap-sodium)(803)+TX、苏云金素[CCN]+TX、唑虫酰胺(809)+TX、四溴菊酯(812)+TX、四氟苯菊酯(813)+TX、反式苄氯菊酯(transpermethrin)(1440)+TX、威菌磷(1441)+TX、啞蚜威(818)+TX、三唑磷(820)+TX、啞呀威+TX、敌百虫(824)+TX、三氯偏磷酸-3(trichlormetaphos-3)[CCN]+TX、毒壤磷(1452)+TX、三氯丙氧磷(1455)+TX、杀铃脲(835)+TX、混杀威(840)+TX、烯虫硫酯(1459)+TX、蚜灭磷(847)+TX、甲烯氟虫腈(vaniliprole)[CCN]+TX、藜芦定(725)+TX、藜芦碱(725)+TX、XMC(853)+TX、灭杀威(854)+TX、YI-5302(化合物代码)+TX、 $\zeta$ -氯氰菊酯(205)+TX、泽塔米林(zetamethrin)+TX、磷化锌(640)+TX、丙硫恶唑磷(zolaprofos)(1469)以及 ZXI 8901(研究代码)(858)+TX、氰虫酰胺[736994-63-19]+TX、氯虫酰胺[500008-45-7]+TX、啞螨氰(cyenopyrafen)[560121-52-0]+TX、丁氟螨酯[400882-07-7]+TX、氟虫吡啶(pyrifluquinazon)[337458-27-2]+TX、乙基多杀菌素(spinetoram)[187166-40-1+187166-15-0]+TX、螺虫乙酯[203313-25-1]+TX、砒虫啉(sulfoxafloz)[946578-00-3]+TX、丁虫腈(flufiprole)[704886-18-0]+TX、氯氟醚菊酯[915288-13-0]+TX、四氟醚菊酯(tetramethylfluthrin)[84937-88-2]+TX、三氟苯嘧啶(triflumezopyrim)(披露于WO 2012/092115 中)+TX,

[0869] 杀软体动物剂,该杀软体动物剂选自由以下组成的物质组:二(三丁基锡)氧化物(IUPAC名称)(913)+TX、溴乙酰胺[CCN]+TX、砷酸钙[CCN]+TX、除线威(cloethocarb)(999)+TX、乙酰亚砷酸铜[CCN]+TX、硫酸铜(172)+TX、三苯锡(347)+TX、磷酸铁(IUPAC名称)(352)+TX、四聚乙醛(518)+TX、灭虫威(530)+TX、氯硝柳胺(576)+TX、氯硝柳胺乙醇胺盐(576)+TX、五氯酚(623)+TX、五氯苯氧化钠(623)+TX、噻螨威(tazimcarb)(1412)+TX、硫双威(799)+TX、三丁基氧化锡(913)+TX、杀螺吗啉(trifenmorph)(1454)+TX、混杀威(trimethacarb)(840)+TX、乙酸三苯基锡(IUPAC名称)(347)和三苯基氢氧化锡(IUPAC名称)(347)+TX、皮瑞普(pyriprole)[394730-71-3]+TX,

[0870] 杀线虫剂,该杀线虫剂选自由以下组成的物质组:AKD-3088(化合物代码)+TX、1,2-二溴-3-氯丙烷(IUPAC/化学文摘名)(1045)+TX、1,2-二氯丙烷(IUPAC/化学文摘名)(1062)+TX、1,2-二氯丙烷与1,3-二氯丙烯(IUPAC名称)(1063)+TX、1,3-二氯丙烯(233)+TX、3,4-二氯四氢噻吩1,1-二氧化物(IUPAC/化学文摘名)(1065)+TX、3-(4-氯苯基)-5-甲基绕丹宁(IUPAC名称)(980)+TX、5-甲基-6-硫代-1,3,5-噻二嗪烷-3-基乙酸(IUPAC名称)(1286)+TX、6-异戊烯基氨基嘌呤(210)+TX、阿维菌素(1)+TX、乙酰虫腈[CCN]+TX、棉铃威

(15)+TX、涕灭威 (aldicarb) (16)+TX、涕灭砒威 (aldoxycarb) (863)+TX、AZ 60541 (化合物代码)+TX、benclothiaz [CCN]+TX、苯茵灵 (62)+TX、丁基吡啶酮 (butylpyridaben)+TX、硫线磷 (cadusafos) (109)+TX、克百威 (carbofuran) (118)+TX、二硫化碳 (945)+TX、丁硫克百威 (119)+TX、氯化苦 (141)+TX、毒死蜱 (145)+TX、除线威 (cloethocarb) (999)+TX、细胞分裂素 (cytokinins) (210)+TX、棉隆 (216)+TX、DBCP (1045)+TX、DCIP (218)+TX、除线特 (diamidafos) (1044)+TX、除线磷 (dichlofenthion) (1051)+TX、二克磷 (dicliphos)+TX、乐果 (262)+TX、依马克丁 [CCN]+TX、苯甲酸依马克丁 (291)+TX、依立诺克丁 (291)+TX、[CCN]+TX、灭线磷 (312)+TX、二溴乙烷 (316)+TX、苯线磷 (fenamiphos) (326)+TX、吡螨胺+TX、丰索磷 (fenpyrad) (1158)+TX、噻唑磷 (fosthiazate) (408)+TX、丁硫环磷 (fosthietan) (1196)+TX、糠醛 [CCN]+TX、GY-81 (研究代码) (423)+TX、速杀硫磷 (heterophos) [CCN]+TX、碘甲烷 (IUPAC 名称) (542)+TX、isamidofos (1230)+TX、氯唑磷 (isazofos) (1231)+TX、激动素 (kinetin) [CCN]+TX、糠氨基嘌呤 (mecarphon) (210)+TX、甲基灭蚜磷 (mecarphon) (1258)+TX、威百亩 (519)+TX、威百亩钾盐 (519)+TX、威百亩钠盐 (519)+TX、甲基溴 (537)+TX、异硫氰酸甲酯 (543)+TX、杀螨菌素肟 (milbemycin oxime) [CCN]+TX、莫昔克丁 (别名) [CCN]+TX、疣孢漆斑菌 (*Myrothecium verrucaria*) 组分 (565)+TX、NC-184 (化合物代码)+TX、杀线威 (602)+TX、甲拌磷 (636)+TX、磷胺 (639)+TX、磷虫威 (phosphocarb) [CCN]+TX、硫线磷 (sebufos)+TX、塞拉菌素 (selamectin) [CCN]+TX、多杀菌素 (737)+TX、叔丁威 (terbam)+TX、特丁磷 (terbufos) (773)+TX、四氯噻吩 (IUPAC/化学文摘名) (1422)+TX、thiaf enox+TX、虫线磷 (thionazin) (1434)+TX、三唑磷 (triazophos) (820)+TX、triazuron+TX、二甲苯酚 [CCN]+TX、YI-5302 (化合物代码) 和玉米素 (210)+TX、fluensulfone [318290-98-1]+TX,

[0871] 硝化作用抑制剂, 该硝化作用抑制剂选自由以下组成的物质组: 乙基黄原酸钾 [CCN] 以及氯啶 (nitrapyrin) (580)+TX,

[0872] 植物激活剂, 该植物激活剂选自由以下组成的物质组: 噻二唑素 (acibenzolar) (6)+TX、噻二唑素-S-甲基 (6)+TX、烯丙苯噻唑 (probenazole) (658) 和大虎杖 (*Reynoutria sachalinensis*) 提取物 (720)+TX,

[0873] 杀鼠剂, 该杀鼠剂选自由以下组成的物质组: 2-异戊酰茛满-1,3-二酮 (IUPAC 名称) (1246)+TX、4-(喹啉啉-2-基氨基) 苯磺酰胺 (IUPAC 名称) (748)+TX、 $\alpha$ -氯代醇 [CCN]+TX、磷化铝 (640)+TX、安妥 (880)+TX、三氧化二砷 (882)+TX、碳酸钡 (891)+TX、双鼠腺 (912)+TX、溴鼠隆 (89)+TX、溴敌隆 (91)+TX、溴鼠胺 (92)+TX、氰化钙 (444)+TX、氮醛糖 (127)+TX、氯鼠酮 (140)+TX、维生素D3 (850)+TX、氯灭鼠灵 (1004)+TX、克灭鼠 (1005)+TX、杀鼠萘 (175)+TX、杀鼠啞啶 (1009)+TX、鼠得克 (246)+TX、噻鼠灵 (249)+TX、敌鼠钠 (273)+TX、维生素D2 (301)+TX、氟鼠灵 (357)+TX、氟乙酰胺 (379)+TX、鼠朴定 (1183)+TX、盐酸鼠朴定 (1183)+TX、 $\gamma$ -HCH (430)+TX、HCH (430)+TX、氢氰酸 (444)+TX、碘甲烷 (IUPAC 名称) (542)+TX、林旦 (430)+TX、磷化镁 (IUPAC 名称) (640)+TX、甲基溴 (537)+TX、鼠特灵 (1318)+TX、毒鼠磷 (1336)+TX、磷化氢 (IUPAC 名称) (640)+TX、磷 [CCN]+TX、杀鼠酮 (1341)+TX、亚砷酸钾 [CCN]+TX、灭鼠优 (1371)+TX、海葱糖苷 (1390)+TX、亚砷酸钠 [CCN]+TX、氰化钠 (444)+TX、氟乙酸钠 (735)+TX、士的宁 (745)+TX、硫酸铊 [CCN]+TX、杀鼠灵 (851) 以及磷化锌 (640)+TX,

[0874] 增效剂, 该增效剂选自由以下组成的物质组: 2-(2-丁氧基乙氧基) 乙基胡椒基酯 (IUPAC 名称) (934)+TX、5-(1,3-苯并二氧杂环戊烯-5-基)-3-己基环己-2-烯酮 (IUPAC 名

称) (903)+TX、具有橙花叔醇的法呢醇(324)+TX、MB-599(研究代码)(498)+TX、MGK 264(研究代码)(296)+TX、增效醚(piperonyl butoxide)(649)+TX、增效醛(piprotal)(1343)+TX、增效酯(propyl isomer)(1358)+TX、S421(研究代码)(724)+TX、增效散(sesamex)(1393)+TX、芝麻林素(sesasmolin)(1394)和亚砷(1406)+TX,

[0875] 动物驱避剂,该动物驱避剂选自由以下组成的物质组:葱醌(32)+TX、氯醛糖(127)+TX、环烷酸铜[CCN]+TX、王铜(171)+TX、二嗪磷(227)+TX、二环戊二烯(化学名称)(1069)+TX、双胍盐(guazatine)(422)+TX、双胍醋酸盐(422)+TX、灭虫威(530)+TX、吡啶-4-胺(IUPAC名称)(23)+TX、塞仑(804)+TX、混杀威(trimethacarb)(840)+TX、环烷酸锌[CCN]和福美锌(856)+TX,

[0876] 杀病毒剂,该杀病毒剂选自由以下组成的物质组:衣马宁[CCN]和利巴韦林[CCN]+TX,

[0877] 创伤保护剂,该创伤保护剂选自由以下组成的物质组:氧化汞(512)+TX、辛噻酮(octhilinone)(590)和甲基硫菌灵(802)+TX,

[0878] 以及生物活性化合物,这些化合物选自由以下组成的物质组:阿扎康唑[60207-31-0]+TX、联苯三唑醇[70585-36-3]+TX、糠菌唑[116255-48-2]+TX、环唑醇[94361-06-5]+TX、苯醚甲环唑[119446-68-3]+TX、烯唑醇[83657-24-3]+TX、氟环唑[106325-08-0]+TX、腈苯唑[114369-43-6]+TX、氟唑唑[136426-54-5]+TX、氟硅唑[85509-19-9]+TX、粉唑醇[76674-21-0]+TX、己唑醇[79983-71-4]+TX、抑霉唑[35554-44-0]+TX、亚胺唑[86598-92-7]+TX、种菌唑[125225-28-7]+TX、叶菌唑[125116-23-6]+TX、腈菌唑[88671-89-0]+TX、稻瘟酯[101903-30-4]+TX、戊菌唑[66246-88-6]+TX、丙硫菌唑[178928-70-6]+TX、啉斑肟(pyrifenoxy)[88283-41-4]+TX、丙氯灵[67747-09-5]+TX、丙环唑[60207-90-1]+TX、硅氟唑(simeconazole)[149508-90-7]+TX、戊唑醇[107534-96-3]+TX、氟醚唑[112281-77-3]+TX、三唑酮[43121-43-3]+TX、三唑酮[55219-65-3]+TX、氟菌唑[99387-89-0]+TX、灭菌唑[131983-72-7]+TX、三环苯嘧啶醇[12771-68-5]+TX、氯苯嘧啶醇[60168-88-9]+TX、氟氯苯嘧啶醇[63284-71-9]+TX、乙嘧酚磺酸酯(bupirimate)[41483-43-6]+TX、甲菌定(dimethirimol)[5221-53-4]+TX、乙菌定(ethirimol)[23947-60-6]+TX、十二环吗啉[1593-77-7]+TX、苯锈啶(fenpropidine)[67306-00-7]+TX、丁苯吗啉[67564-91-4]+TX、螺环菌胺[118134-30-8]+TX、十三吗啉[81412-43-3]+TX、嘧菌环胺[121552-61-2]+TX、嘧菌胺[110235-47-7]+TX、嘧霉胺(pyrimethanil)[53112-28-0]+TX、拌种咯[74738-17-3]+TX、咯菌腈(fludioxonil)[131341-86-1]+TX、苯霜灵(benalexyl)[71626-11-4]+TX、呋霜灵(furalaxyl)[57646-30-7]+TX、甲霜灵[57837-19-1]+TX、R甲霜灵[70630-17-0]+TX、呋酰胺[58810-48-3]+TX、恶霜灵(Oxadixyl)[77732-09-3]+TX、苯菌灵[17804-35-2]+TX、多菌灵[10605-21-7]+TX、咪菌威(debacarb)[62732-91-6]+TX、麦穗宁[3878-19-1]+TX、噻苯达唑[148-79-8]+TX、乙菌利(chlozolinate)[84332-86-5]+TX、菌核利(dichlozoline)[24201-58-9]+TX、异菌脲(Iprodione)[36734-19-7]+TX、myclozoline[54864-61-8]+TX、腐霉利(procymidone)[32809-16-8]+TX、乙烯菌核利(vinclozoline)[50471-44-8]+TX、啉酰菌胺(boscalid)[188425-85-6]+TX、萎锈灵[5234-68-4]+TX、甲呋酰苯胺[24691-80-3]+TX、氟酰胺(Flutolanil)[66332-96-5]+TX、灭锈胺[55814-41-0]+TX、氧化萎锈灵[5259-88-1]+TX、吡噻菌胺(penthiopyrad)[183675-82-3]+TX、噻呋菌胺[130000-40-7]



+TX、双胍盐[108173-90-6]+TX、多果定(dodine)[2439-10-3][112-65-2](游离键)+TX、双胍辛胺(iminoctadine)[13516-27-3]+TX、噻菌酯[131860-33-8]+TX、醚菌胺[149961-52-4]+TX、烯肟菌酯{Proc.BCPC,Int.Congr.,Glasgow.2003,1,93}+TX、氟噻菌酯[361377-29-9]+TX、甲基醚菌酯[143390-89-0]+TX、苯氧菌胺[133408-50-1]+TX、肟菌酯[141517-21-7]+TX、肟醚菌胺[248593-16-0]+TX、啉氧菌酯[117428-22-5]+TX、唑菌胺酯[175013-18-0]+TX、福美铁[14484-64-1]+TX、代森锰锌[8018-01-7]+TX、代森锰[12427-38-2]+TX、代森联[9006-42-2]+TX、甲代森锌(propineb)[12071-83-9]+TX、塞仑[137-26-8]+TX、代森锌[12122-67-7]+TX、福美锌[137-30-4]+TX、敌菌丹(captafol)[2425-06-1]+TX、克菌丹[133-06-2]+TX、苯氟磺胺[1085-98-9]+TX、唑啉草(fluoroimide)[41205-21-4]+TX、灭菌丹[133-07-3]+TX、甲苯氟磺胺[731-27-1]+TX、波尔多(bordeaux)混合物[8011-63-0]+TX、氢氧化铜(copperhydroxid)[20427-59-2]+TX、氯化铜(copperoxychlorid)[1332-40-7]+TX、硫酸铜(coppersulfat)[7758-98-7]+TX、氧化铜(copperoxid)[1317-39-1]+TX、代森锰铜(mancopper)[53988-93-5]+TX、喹啉铜(oxine-copper)[10380-28-6]+TX、敌螨普(dinocap)[131-72-6]+TX、酞菌酯(nitrothal-isopropyl)[10552-74-6]+TX、克瘟散[17109-49-8]+TX、异稻瘟净(iprobenphos)[26087-47-8]+TX、稻瘟灵(isoprothiolane)[50512-35-1]+TX、氯瘟磷(phosdiphen)[36519-00-3]+TX、克菌磷(pyrazophos)[13457-18-6]+TX、甲基托氯磷(tolclofos-methyl)[57018-04-9]+TX、苯并噻二唑(acibenzolar-S-methyl)[135158-54-2]+TX、敌菌灵[101-05-3]+TX、苯噻菌胺[413615-35-7]+TX、灭瘟素(blasticidin)-S[2079-00-7]+TX、灭螨猛(chinomethionat)[2439-01-2]+TX、地茂散(chloroneb)[2675-77-6]+TX、百菌清[1897-45-6]+TX、环氟菌胺[180409-60-3]+TX、霜脍氰[57966-95-7]+TX、二氯萘醌(dichlone)[117-80-6]+TX、双氯氰菌胺(diclocymet)[139920-32-4]+TX、啞菌酮(diclomezine)[62865-36-5]+TX、氯硝胺(dicloran)[99-30-9]+TX、乙霉威(diethofencarb)[87130-20-9]+TX、烯酰吗啉[110488-70-5]+TX、SYP-LI90(Flumorph)[211867-47-9]+TX、二噻农(dithianon)[3347-22-6]+TX、噻唑菌胺(ethaboxam)[162650-77-3]+TX、土菌灵(etridiazole)[2593-15-9]+TX、恶唑菌酮[131807-57-3]+TX、咪唑菌酮(fenamidone)[161326-34-7]+TX、稻瘟酰胺(Fenoxanil)[115852-48-7]+TX、三苯锡(fentin)[668-34-8]+TX、噻菌脲(ferimzone)[89269-64-7]+TX、氟啉胺(fluzinam)[79622-59-6]+TX、氟吡菌胺(flupicolide)[239110-15-7]+TX、磺菌胺(flusulfamide)[106917-52-6]+TX、环酰菌胺[126833-17-8]+TX、福赛得(fosetyl-aluminium)[39148-24-8]+TX、恶霉灵(hymexazol)[10004-44-1]+TX、丙森锌[140923-17-7]+TX、IKF916(赛座灭(Cyazofamid))[120116-88-3]+TX、春雷霉素(kasugamycin)[6980-18-3]+TX、磺菌威(methasulfocarb)[66952-49-6]+TX、苯菌酮[220899-03-6]+TX、戊菌隆(pencycuron)[66063-05-6]+TX、苯酞[27355-22-2]+TX、多氧霉素(polyoxins)[11113-80-7]+TX、噻菌灵(probenazole)[27605-76-1]+TX、百维威(propamocarb)[25606-41-1]+TX、碘喹唑酮(proquinazid)[189278-12-4]+TX、乐喹酮(pyroquilon)[57369-32-1]+TX、喹氧灵[124495-18-7]+TX、五氯硝苯[82-68-8]+TX、硫[7704-34-9]+TX、噻酰菌胺[223580-51-6]+TX、咪唑啉(triazoxide)[72459-58-6]+TX、三环唑[41814-78-2]+TX、噻氮灵[26644-46-2]+TX、有效霉素[37248-47-8]+TX、苯酰菌胺(zoxamide)(RH7281)[156052-68-5]+TX、双炔酰菌胺(mandipropamid)[374726-62-2]+

TX、吡蚜酮 (isopyrazam) [881685-58-1]+TX、塞德因 (sedaxane) [874967-67-6]+TX、3-二氟甲基-1-甲基-1H-吡唑-4-甲酸 (9-二氯亚甲基-1,2,3,4-四氢-1,4-桥亚甲基-萘-5-基)-酰胺 (披露于WO 2007/048556中)+TX、3-二氟甲基-1-甲基-1H-吡唑-4-甲酸 (3',4',5'-三氟-联苯基-2-基)-酰胺 (披露于WO 2006/087343中)+TX、[(3S,4R,4aR,6S,6aS,12R,12aS,12bS)-3-[(环丙基羰基)氧基]-1,3,4,4a,5,6,6a,12,12a,12b-十氢-6,12-二羟基-4,6a,12b-三甲基-11-氧代-9-(3-吡啶基)-2H,11H萘并[2,1-b]吡喃并[3,4-e]吡喃-4-基]甲基-环丙甲酸酯[915972-17-7]+TX以及1,3,5-三甲基-N-(2-甲基-1-氧丙基)-N-[3-(2-甲基丙基)-4-[2,2,2-三氟-1-甲氧基-1-(三氟甲基)乙基]苯基]-1H-吡唑-4-甲酰胺[926914-55-8]+TX, lancotrione[1486617-21-3]+TX; 氯氟吡啶酯[943832-81-3]+TX; ipfentrifluconazole[1417782-08-1]+TX; mefentrifluconazole[1417782-03-6]+TX; quinofumelin[861647-84-9]+TX; 右旋反式氯丙炔菊酯[399572-87-3]+TX; 氯氟氰虫酰胺[1262605-53-7]+TX; 三氟咪啶酰胺[1254304-22-7]+TX; fluxametamide[928783-29-3]+TX; ε-甲氧苄氟菊酯[240494-71-7]+TX; ε-momfluorothrin[1065124-65-3]+TX; 氟啉菌酰羟胺 (pydiflumetofen) [1228284-64-7]+TX; κ-联苯菊酯[439680-76-9]+TX; broflanalide[1207727-04-5]+TX; dicloromezotiaz[1263629-39-5]+TX; dipymetitron[16114-35-5]+TX; pyraziflumid[942515-63-1]+TX; κ-七氟菊酯[391634-71-2]+TX; fempicoxamid[517875-34-2]+TX; fluindapyr[1383809-87-7]+TX; alpha-bromadiolone[28772-56-7]+TX; flupyrimin[1689566-03-7]+TX; benzpyrimoxan[1449021-97-9]+TX; acynonapyr[1332838-17-1]+TX; inpyrfluxam[1352994-67-2]+TX, isoflucypram[1255734-28-1]+TX; rescalure[64309-03-1]+TX; aminopyrifin[1531626-08-0]+TX; tyclopyrazoflor[1477919-27-9]+TX; 和spiropidion[1229023-00-0]+TX; 以及 [0879] 微生物剂, 包括: 鲁氏不动杆菌+TX、支顶孢属突起菌+TX+TX、支顶孢属头孢+TX+TX、支顶孢属柿 (*Acremonium diospyri*) +TX、支顶孢属倒棍棒状的+TX、苹卷蛾颗粒体病毒属 (*AdoxGV*) (**Capex®**) +TX、放射形土壤杆菌菌株K84 (**Galltrol-A®**) +TX、交链格孢菌+TX、链格孢决明子+TX、链格孢属性 (*Alternaria destruens*) (**Smolder®**) +TX、白粉寄生孢 (**AQ10®**) +TX、黄曲霉 AF36 (**AF36®**) +TX、黄曲霉 NRRL 21882 (**Aflaguard®**) +TX、曲霉属+TX、出芽短梗霉菌+TX、固氮螺菌属+TX、(**MicroAZ®**) +TX、TAZO **B®**) +TX、固氮菌属+TX、固氮菌属 *chroococcum* (**Azotomeal®**) +TX、固氮菌属 囊肿 (*Bionatural Blooming Blossoms®*) +TX、解淀粉芽孢杆菌+TX、蜡样芽孢杆菌+TX、芽孢杆菌属菌株 (*Bacillus chitinosporus* strain) CM-1+TX、芽孢杆菌属菌株 (*Bacillus chitinosporus* strain AQ746+TX、地衣芽孢杆菌菌株HB-2 (*Biostart™ Rhizoboost®*) +TX、地衣芽孢杆菌菌株3086 (**EcoGuard®**) +TX、Green**Relief®**) +TX、B环状芽孢杆菌+TX、坚硬芽孢杆菌 (**BioSafe®**、**BioNem-WP®**、**VOTiVO®**) +TX、坚硬芽孢杆菌菌株I-1582+TX、巨大芽孢杆菌+TX、巨大芽孢杆菌+TX、巨大芽孢杆菌+TX、蕈状芽孢杆菌菌株 AQ726+TX、乳头状瘤芽孢杆菌 (*Milky Spore Powder®*) +TX、短小芽孢杆菌属+TX、短小芽孢杆菌菌株GB34 (*YieldShield®*) +TX、短小芽孢杆菌菌株AQ717+TX、短小芽孢杆菌菌

株QST 2808 (**Sonata®**+TX、**Ballad Plus®**) +TX、球形芽孢杆菌 (*Bacillus spahericus*) (**VectoLex®**) +TX、芽孢杆菌+TX、芽孢杆菌菌株AQ175 +TX、芽孢杆菌菌株AQ177+TX、芽孢杆菌菌株AQ178+TX、枯草芽孢杆菌属菌株QST 713 (**CEASE®**+TX、**Serenade®**+TX、**Rhapsody®**) +TX、枯草芽孢杆菌属菌株QST 714(**JAZZ®**) +TX、枯草芽孢杆菌属菌株AQ153+TX、枯草芽孢杆菌属菌株AQ743+TX、枯草芽孢杆菌属菌株QST3002+TX、枯草芽孢杆菌属菌株QST3004 +TX、枯草芽孢杆菌属变种解淀粉芽孢杆菌菌株FZB24 (**Taegro®**+ TX、**Rhizopro®**) +TX、苏云金芽孢杆菌Cry 2Ae+TX、苏云金芽孢杆菌Cry1Ab+TX、苏云金芽孢杆菌鳧泽亚种 (*Bacillus thuringiensis aizawai*) GC 91 (**Agree®**) +TX、苏云金芽孢杆菌以色列亚种 (*Bacillus thuringiensis israelensis*) (**BMP123®** +TX、**Aquabac®** +TX、**VectoBac®**) +TX、苏云金芽孢杆菌库尔斯塔克亚种 (*Bacillus thuringiensis kurstaki*) (**Javelin®**+TX、**Deliver®**+TX、**CryMax®** +TX、**Bonide®**+TX、**Scutella WP®**+TX、**Turilav WP ®**+TX、**Astuto®**+TX、**Dipel WP®**+TX、**Biobit®**+TX、**Foray®**) +TX、苏云金芽孢杆菌库尔斯塔克亚种BMP 123 (**Baritone®**) +TX、苏云金芽孢杆菌库尔斯塔克亚种HD-1 (Bioprotec-CAF/**3P®**) +TX、苏云金芽孢杆菌菌株BD#32+TX、苏云金芽孢杆菌菌株AQ52+TX、苏云金芽孢杆菌鳧泽变种 (**XenTari®** +TX、**DiPel®**) +TX、细菌属 (**GROWMEND®**+TX、**GROWSWEET®**+TX、**Shootup®**) +TX、密执安棍状杆菌 (*Clavipacter michiganensis*) 的噬菌体 (**AgriPhage®**) +TX、**Bakflor®** +TX、球孢白僵菌 (**Beaugenic®**+TX、**Brocaril WP®**) +TX、球孢白僵菌GHA (**Mycotrol ES®**+TX、**Mycotrol O®**+TX、**BotaniGuard®**) +TX、布氏白僵菌 (**Engerlingspilz®**+TX、**Schweizer Beauveria®**+TX、**Melocont®**) +TX、白僵菌属+TX、灰葡萄孢霉 +TX、大豆慢生型根瘤菌 (**TerraMax®**) +TX、短短小芽孢杆菌+TX、苏云金芽孢杆菌拟步行甲亚种 (*Bacillus thuringiensis tenebrionis*) (**Novodor®**) +TX、BtBooster+TX、洋葱伯克霍尔德菌 (**Deny®**+ TX、**Intercept®** +TX、**Blue Circle®**) +TX、伯克霍尔德菌 (*Burkholderia gladii*) +TX、唐菖蒲伯克霍尔德菌+TX、伯克霍尔德菌属+TX、加拿大蓟真菌 (CBH Canadian **Bioherbicide®**) +TX、奶酪假丝酵母+TX、无名假丝酵母+TX、*Candida fructus*+TX、光滑念珠菌+TX、吉利蒙念珠菌 (*Candida guilliermondii*) +TX、口津假丝酵母+TX、橄榄假丝酵母菌株O+TX、近平滑假丝酵母+ TX、菌膜假丝酵母+TX、铁红假丝酵母+TX、拉考夫假丝酵母 (*Candida reukaufii*) +TX、齐藤假丝酵母 (*Candida saitoana*) (**Bio-Coat®**+TX、**Biocure®**) +TX、清酒假丝酵母+TX、假丝酵母属+ TX、纤细假丝酵母+TX、戴氏西地西菌 (*Cedecea dravisae*) +TX、产黄纤维单胞菌+TX、螺卷毛壳 (**Nova-Cide®**) +

TX、球毛壳菌 (**Nova-Cide®**)+TX、铁杉紫色杆菌 (*Chromobacterium subtsugae*) 菌株 PRAA4-1T (**Grandevo®**)+TX、枝状枝孢菌+TX、尖孢枝孢+ TX、*Cladosporium chlorocephalum*+TX、枝孢属+TX、极细枝孢霉 +TX、粉红粘帚霉 (**EndoFine®**)+TX、尖孢炭疽菌 (*Colletotrichum acutatum*)+TX、盾壳霉 (*Cotans* **WG®**)+TX、盾壳霉属+TX、浅白隐球酵母 (**YIELDPLUS®**)+TX、土生隐球菌+TX、*Cryptococcus infirmo-miniatus*+TX、罗伦隐球酵母+TX、苹果异形小卷蛾颗粒体病毒 (**Cryptex®**)+TX、坎平贪铜菌 (*Cupriavidus campinensis*)+ TX、苹果蠹蛾颗粒体病毒 (**CYD-X®**)+TX、苹果蠹蛾颗粒体病毒 (**Madex®**+TX、**Madex Plus®**+TX、**Madex Max/ Carpovirusine®**) +TX、*Cylindrobasidium laeve* (**Stumpout®**)+TX、*Drechslera hawaiiensis*+TX、阴沟肠杆菌+TX、肠杆菌科+TX、毒力虫霉 (**Vektor®**)+TX、黑附球菌 (*Epicoccum nigrum*)+TX、黑附球菌 (*Epicoccum purpurascens*)+TX、附球菌属+TX、花状线黑粉菌 (*Filobasidium floriforme*)+TX、锐顶镰孢菌+TX、厚垣镰孢霉+ TX、尖镰孢 (**Fusaclean®/BiofoxC®**)+TX、层生镰孢+TX、镰孢属+TX、溶磷白地霉 (*Galactomyces geotrichum*)+TX、链孢粘帚霉 (**Primastop®**+TX、**Prestop®**)+TX、粉红粘帚霉+TX、粘帚霉属 (**SoilGard®**)+TX、绿色粘帚霉 (**Soilgard®**)+TX、颗粒体病毒属 (**Granupom®**)+TX、嗜盐盐芽孢杆菌 (*Halobacillus halophilus*) +TX、沿岸盐芽孢杆菌 (*Halobacillus litoralis*)+TX、特氏盐芽孢杆菌 (*Halobacillus trueperi*)+TX、盐单胞菌属+TX、冰下盐单胞菌 (*Halomonas subglaciescola*)+TX、盐弧菌变型 (*Halovibrio variabilis*) +TX、葡萄汁有孢汉逊酵母+TX、棉铃虫核型多角体病毒 (**Helicovex®**)+TX、玉米穗虫核型多角体病毒 (**Gemstar®**)+TX、异黄酮- 芒柄花黄素 (**Myconate®**)+TX、柠檬克勒克酵母+TX、克勒克酵母属+TX、大链壶菌 (*Lagenidium giganteum*) (**Laginex®**) +TX、长孢蜡蚧菌 (*Lecanicillium longisporum*) (**Vertiblast®**)+TX、蜡蚧轮枝菌 (*Lecanicillium muscarium*) (**Vertikil®**)+TX、舞毒蛾核多角体病毒 (**Disparvirus®**)+TX、嗜盐海球菌+TX、格氏梅拉菌 (*Meira geulakonigii*)+TX、绿僵菌 (**Met52®**)+TX、绿僵菌 (*Destruxin* **WP®**)+TX、*Metschnikowia fruticola* (**Shemer®**)+TX、美极梅奇酵母 (*Metschnikowia pulcherrima*)+TX、*Microdochium dimerum* (**Antibot®**)+TX、蓝色小单孢菌 (*Micromonospora coerulea*)+TX、*Microsphaeropsis ochracea*+TX、*Muscodor albus* 620 (**Muscudor®**) +TX、*Muscodor roseus* 菌株A3-5+TX、菌根属 (*Mycorrhizae* spp.) (**AMYkor®**+TX、**Root Maximizer®**)+TX、疣孢漆斑菌菌株AARC- 0255 (**DiTera®**)+TX、*BROS PLUS®*+TX、*Ophiostoma piliferum* 菌株D97 (**Sylvanex®**)+TX、粉质拟青霉

(*Paecilomyces farinosus*) +TX、玫烟色拟青霉 (**PFR-97®**+TX、**PreFeRal®**) +TX、淡紫拟青霉 (*Paecilomyces linacinus*) (**Biostat WP®**) +TX、淡紫拟青霉菌株 251 (**MeloCon WG®**) +TX、多粘类芽孢杆菌+TX、成团泛菌 (**BlightBan C9-1®**) +TX、泛菌属+TX、巴斯德氏芽菌属 (**Econem®**) +TX、*Pasteuria nishizawae*+TX、黄灰青霉+TX、*Penicillium billai* (**Jumpstart®**+TX、**TagTeam®**) +TX、短密青霉+TX、常现青霉 +TX、灰黄青霉+TX、产紫青霉+TX、青霉菌属+TX、纯绿色肯霉+TX、大伏革菌 (*Phlebiopsis gigantea*) (**Rotstop®**) +TX、解磷细菌 (**Phosphomeal®**) +TX、隐地疫霉+TX、棕榈疫霉 (**Devine®**) +TX、异常毕赤酵母+TX、*Pichia guillemontii*+TX、膜醭毕赤氏酵母+TX、指甲毕赤酵母+TX、树干毕赤酵母+TX、铜绿假单胞菌+TX、致金色假单胞菌 (*Pseudomonas aureofaciens*) (**Spot-Less Biofungicide®**) +TX、洋葱假单胞菌+TX、绿针假单胞菌 (**AtEze®**) +TX、皱褶假单胞菌 (*Pseudomonas corrugate*) +TX、荧光假单胞菌菌株A506 (**BlightBan A506®**) +TX、恶臭假单胞菌+TX、*Pseudomonas reactans*+TX、假单胞菌属+TX、丁香假单胞菌 (**Bio-Save®**) +TX、绿黄假单胞菌+TX、荧光假单胞菌 (**Zequanox®**) +TX、*Pseudozyma flocculosa*菌株PF-A22UL (**Sporodex L®**) +TX、纵沟柄锈菌 (*Puccinia canaliculata*) +TX、*Puccinia thlaspeos* (**Wood Warrior®**) +TX、侧雄腐霉菌 (*Pythium paroecandrum*) +TX、寡雄腐霉 (**Polygandron®** +TX、**Polyversum®**) +TX、缠器腐霉+TX、水生拉恩菌 (*Rhanelia aquatilis*) +TX、拉恩菌属 (*Rhanelia* spp.) +TX、根瘤菌 (*Rhizobia*) (**Dormal®**+TX、**Vault®**) +TX、丝核菌属 (*Rhizoctonia*) +TX、球状红球菌 (*Rhodococcus globerulus*) 菌株AQ719+TX、双倒卵形红冬孢酵母菌 (*Rhodosporidium diobovatum*) +TX、圆红冬孢酵母菌 (*Rhodosporidium toruloides*) +TX、红酵母属 (*Rhodotorula* spp.) +TX、粘红酵母 (*Rhodotorula glutinis*) +TX、禾本红酵母 (*Rhodotorula graminis*) +TX、胶红酵母 (*Rhodotorula mucilagnosa*) +TX、深红酵母 (*Rhodotorula rubra*) +TX、酿酒酵母 (*Saccharomyces cerevisiae*) +TX、玫瑰色盐水球菌 (*Salinococcus roseus*) +TX、小核盘菌 (*Sclerotinia minor*) +TX、小核盘菌 (**SARRITOR®**) +TX、柱顶孢霉属 (*Scytalidium* spp.) +TX、*Scytalidium uredinicola*+TX、甜菜夜蛾核型多角体病毒 (*Spodoptera exigua* nuclear polyhedrosis virus) (**Spod-X®**+TX、**Spexit®**) +TX、粘质沙雷氏菌 (*Serratia marcescens*) +TX、普城沙雷菌 (*Serratia plymuthica*) +TX、沙雷氏菌属 (*Serratia* spp.) +TX、粪生粪壳菌 (*Sordaria fimicola*) +TX、海灰翅夜蛾核型多角体病毒 (*Spodoptera littoralis* nucleopolyhedrovirus) (**Littovir®**) +TX、红掷孢酵母 (*Sporobolomyces roseus*) +TX、嗜麦芽寡养单胞菌 (*Stenotrophomonas maltophilia*) +TX、不吸水链霉菌 (*Streptomyces ahygroscopicus*) +TX、白丘链霉菌 (*Streptomyces albaduncus*) +TX、脱叶链霉菌 (*Streptomyces exfoliates*) +TX、鲜黄链霉菌 (*Streptomyces galbus*) +TX、灰平链霉菌

(*Streptomyces griseoplanus*) +TX、灰绿链霉菌(*Streptomyces griseoviridis*) (**Mycostop®**) +TX、利迪链霉菌(*Streptomyces lydicus*) (**Actinovate®**) +TX、利迪链霉菌 WYEC-108 (**ActinoGrow®**) +TX、紫色链霉菌(*Streptomyces violaceus*) +TX、小铁艾酵母(*Tilletiopsis minor*) +TX、铁艾酵母属(*Tilletiopsis* spp.) +TX、棘孢木霉(*Trichoderma asperellum*) (T34 **Biocontrol®**) +TX、盖姆斯木霉(*Trichoderma gamsii*) +TX、深绿木霉(*Trichoderma atroviride*) (**Plantmate®**) +TX、钩状木霉(*Trichoderma hamatum*) TH 382 +TX、里法哈茨木霉(*Trichoderma harzianum rifai*) (**Mycostar®**) +TX、哈茨木霉(*Trichoderma harzianum*) T-22 (**Trianum-P®**) +TX、PlantShield **HC®** +TX、**RootShield®** +TX、**Trianum-G®**) +TX、哈茨木霉(*Trichoderma harzianum*) T-39 (**Trichodex®**) +TX、非钩木霉(*Trichoderma inhamatum*) +TX、康宁木霉(*Trichoderma koningii*) +TX、木霉属(*Trichoderma* spp.) LC 52 (**Sentinel®**) +TX、木素木霉(*Trichoderma lignorum*) +TX、长柄木霉(*Trichoderma longibrachiatum*) +TX、多孢木霉(*Trichoderma polysporum*) (Binab**T®**) +TX、紫杉木霉(*Trichoderma taxi*) +TX、绿色木霉(*Trichoderma virens*) +TX、绿色木霉(原来称为绿色粘帚霉(*Gliocladium virens*) GL-21) (**SoilGuard®**) +TX、绿色木霉(*Trichoderma viride*) +TX、绿色木霉菌株 ICC 080 (**Remedier®**) +TX、茁芽丝孢酵母(*Trichosporon pullulans*) +TX、毛孢子菌属(*Trichosporon* spp.) +TX、单端孢属(*Trichothecium* spp.) +TX、粉红单端孢(*Trichothecium roseum*) +TX、*Typhula phacorrhiza* 菌株 94670 +TX、*Typhula phacorrhiza* 菌株 94671 +TX、黑细基格孢(*Ulocladium atrum*) +TX、奥德曼细基格孢(*Ulocladium oudemansii*) (**Botry-Zen®**) +TX、玉蜀黍黑粉菌(*Ustilago maydis*) +TX、各种细菌和补充营养素(Natural **II®**) +TX、各种真菌(Millennium **Microbes®**) +TX、厚垣轮枝孢菌(*Verticillium chlamydosporium*) +TX、蜡蚧轮枝菌(*Verticillium lecanii*) (**Mycotal®** +TX、**Vertalec®**) +TX、Vip3Aa20 (**VIPTera®**) +TX、*Virgibacillus marismortui* +TX、野油菜黄单胞菌(*Xanthomonas campestris* pv. *Poae*) (**Camperico®**) +TX、伯氏致病杆菌 +TX、嗜线虫致病杆菌; 以及

[0880] 植物提取物, 包括: 松树油(**Retenol®**) +TX、印楝素(Plasma Neem **Oil®**) +TX、**AzaGuard®** +TX、**MeemAzal®** +TX、**Molt-X®** +TX、植物学 IGR (**Neemazad®**、**Neemix®**) +TX、菜籽油(Lilly Miller **Vegol®**) +TX、土荆芥 *near ambrosioides* (**Requiem®**) +TX、菊花提取物(**Crisant®**) +TX、印楝油提取物(**Trilogy®**) +TX、唇形科精油(**Botania®**) +TX、丁香迷迭香薄荷油和百里香精油提取物(**Garden insect killer®**) +TX、甜菜碱(**Greenstim®**) +TX、大蒜 +TX、柠檬草油

(**GreenMatch®**)+TX、印楝油+TX、猫薄荷(猫薄荷油)+TX、*Nepeta catarina*+TX、烟碱+TX、牛至油(**MossBuster®**)+TX、胡麻科油(**Nematon®**)+TX、除虫菊+TX、皂皮树(**NemaQ®**)+TX、大虎杖(**Regalia®**+TX、**Sakalia®**)+TX、鱼藤酮(**EcoRoten®**)+TX、芸香料植物提取物(**Soleo®**)+TX、大豆油(**Orthoecosense®**)+TX、茶树油(**Timorex Gold®**)+TX、百里香精油+TX、**AGNIQUE®**MMF+TX、**BugOil®**+TX、迷迭香芝麻胡椒薄荷百里香与肉桂提取物的混合物(**EF300®**)+TX、丁香迷迭香和胡椒薄荷提取物的混合物(**EF400®**)+TX、丁香胡椒薄荷大蒜油与薄荷的混合物(**SoilShot®**)+TX、高岭土(**Screen®**)+TX、褐藻存储glucan(**Laminarin®**)+TX;以及

[0881] 信息素,包括:黑头萤火虫信息素(3M喷洒型黑头萤火虫**信息素®**)+TX、苹果蠹蛾信息素(派拉蒙分配器(Paramount dispenser)-(CM)/Isomate**C-Plus®**)+TX、葡萄卷叶蛾信息素(3M MEC-GBM 喷洒型**信息素®**)+TX、卷叶虫信息素(3M MEC-LR喷洒型**信息素®**)+TX、家蝇信息素(Snip7Fly**Bait®**+TX、Starbar Premium Fly**Bait®**)+TX、梨小食心虫信息素(3M梨小食心虫喷洒型**信息素®**)+TX、桃树钻心虫信息素(**Isomate-P®**)+TX、番茄蛴虫信息素(3M喷洒型**信息素®**)+TX、Entostat粉(来自棕榈树的提取物)(**ExosexCM®**)+TX、十四烷三烯基乙酸酯+TX、13-十六碳三烯醛+TX、(E+TX,Z)-7+TX、9-十二碳二烯-1-基乙酸酯+TX、2-甲基-1-丁醇+TX、乙酸钙+TX、**Scenturion®**+TX、**Biolure®**+TX、**Check-Mate®**+TX、薰衣草千里酸酯;以及

[0882] 宏生物剂(Microbial),包括:短距蚜小蜂+TX、阿尔蚜茧蜂(*Aphidius ervi*)(**Aphelinus-System®**)+TX、*Acerophagus papaya*+TX、二星瓢虫(**Adalia-System®**)+TX、二星瓢虫(**Adaline®**)+TX、二星瓢虫(**Aphidalia®**)+TX、串茧跳小蜂(*Ageniaspis citricola*)+TX、巢蛾多胚跳小蜂+TX、安氏钝绥螨(*Amblyseius andersoni*)(**Anderline®**+TX、**Andersoni-System®**)+TX、加州钝绥螨(*Amblyseius californicus*)(**Amblyline®**+TX、**Spical®**)+TX、胡瓜钝绥螨(**Thripex®**+TX、**Bugline cucumeris®**)+TX、伪钝绥螨(**Fallacis®**)+TX、斯氏钝绥螨(**Bugline swirskii®**)+TX、*Swirskii-Mite®*)+TX、奥氏钝绥螨(**WomerMite®**)+TX、粉虱细蜂(*Amitus hesperidum*)+TX、原缨翅缨小蜂(*Anagrus atomus*)+TX、暗腹长索跳小蜂(*Anagrus fusciventris*)+TX、卡玛长索跳小蜂(*Anagrus kamali*)+TX、*Anagrus loeckii*+TX、粉蚧长索跳小蜂(*Anagrus pseudococci*)(**Citripar®**)+TX、红蜡蚧扁角跳小蜂(*Anicetus benefices*)+TX、金小蜂(*Anisopteromalus calandrae*)+TX、林地花蝽(*Anthocoris nemoralis*)(**Anthocoris-System®**)+TX、短距蚜小蜂(**Apheline®**+TX、**Aphiline®**)+TX、短翅蚜小蜂(*Aphelinus asychis*)+TX、科列马·阿布拉小蜂

(*Aphidius colemani*) (**Aphipar®**)+TX、阿尔蚜茧蜂(**Ervipar®**)+TX、烟蚜茧蜂+TX、桃赤蚜蚜茧蜂(**Aphipar-M®**)+TX、食蚜瘿蚊(**Aphidend®**) +TX、食蚜瘿蚊(**Aphidoline®**) +TX、岭南蚜小蜂+TX、印巴黄金蚜小蜂+TX、蠟卵长尾啮小蜂(*Aprostocetus hagenowii*)+TX、隐翅虫(*Atheta coriaria*) (**Staphyline®**)+TX、熊蜂属+TX、欧洲熊蜂(*Natupol***Beehive®**)+TX、欧洲熊蜂(**Beeline®**+TX、**Tripol®**) +TX、*Cephalonomia stephanoderis*+TX、黑背红瓢虫(*Chilocorus nigritus*)+TX、普通草蛉(*Chrysoperla carnea*) (**Chrysoline®**) +TX、普通草蛉(**Chrysopa®**)+TX、红通草蛉(*Chrysoperla rufilabris*) +TX、*Cirrospilus ingenuus*+TX、*Cirrospilus quadristriatus*+TX、白星橘啮小蜂(*Citrostichus phyllocnistoides*)+TX、*Closterocerus chamaeleon*+TX、*Closterocerus*属+TX、*Coccidoxenoides perminutus* (**Planopar®**)+TX、*Coccophagus cowperi*+TX、赖食蚧蚜小蜂(*Coccophagus lycimnia*)+TX、螟黄足盘绒茧蜂+TX、菜蛾盘绒茧蜂+TX、孟氏隐唇瓢虫 (**Cryptobug®** +TX、**Cryptoline®**) +TX、日本方头甲+TX、西伯利亚离颚茧蜂+TX、西伯利亚离颚茧蜂(**Minusa®**) +TX、豌豆潜蝇姬小蜂 (**Diminex®**) +TX、小黑瓢虫(*Delphastus catalinae*) (**Delphastus®**)+TX、*Delphastus pusillus* +TX、*Diachasmimorpha krausii*+TX、长尾潜蝇茧蜂+TX、*Diaparsis jucunda*+TX、阿里食虱跳小蜂(*Diaphorencyrtus aligarhensis*) + TX、豌豆潜叶蝇姬小蜂+TX、豌豆潜叶蝇姬小蜂(**Miglyphus®** +TX、**Digline®**) +TX、西伯利亚离颚茧蜂 (**DacDigline®** +TX、**Minex®**) +TX、歧脉跳小蜂属+TX、盾蚧长缨蚜小蜂+TX、丽蚜小蜂 (*Encarsia max®*)+TX、**Encarline®**+TX、**En-Strip®**) +TX、浆角蚜小蜂(*Eretmocerus eremicus*) (**Enermix®**) +TX、哥德恩蚜小蜂 (*Encarsia guadeloupae*)+TX、海地恩蚜小蜂(*Encarsia haitiensis*) +TX、细扁食蚜蝇(**Syrphidend®**) +TX、*Eretmoceris siphonini*+ TX、浆角蚜小蜂(*Eretmocerus californicus*)+TX、浆角蚜小蜂 (*Eretmocerus eremicus*) (**Ercal®** +TX、**Eretline e®**) +TX、浆角蚜小蜂(*Eretmocerus eremicus*) (**Bemimix®**) +TX、海氏浆角蚜小蜂+TX、蒙氏浆角蚜小蜂 (**Bemipar®**+TX、**Eretline m®**) +TX、*Eretmocerus siphonini*+TX、四斑光缘瓢虫(*Exochomus quadripustulatus*) +TX、食螨瘿蚊(*Feltiella acarisuga*) (**Spidend®**) +TX、食螨瘿蚊(**Feltiline®**) +TX、阿里山潜蝇茧蜂+TX、*Fopius ceratitivorus*+TX、芒柄花黄素 (*Wirless***Beehome®**) +TX、细腰凶蓟马(**Vespop®**) +TX、西方静走螨(*Galendromus occidentalis*) + TX、莱氏棱角肿腿蜂(*Goniozus legneri*) +TX、麦蛾柔茧蜂+TX、异色瓢虫 (**HarmoBeetle®**) +TX、异



小杆线虫属 (Lawn **Patrol**®) +TX、嗜菌异小杆线虫 (NemaShield **HB**® +TX、**Nemaseek**® +TX、**Terranem-Nam**® +TX、**Terranem**® +TX、**Larvanem**® +TX、B- **Green**® +TX、**NemAttack**® +TX、**Nematop**®) +TX、大异小杆线虫 (Heterorhabditis megidis) (Nemasys **H**® +TX、BioNem **H**® +TX、Exhibitline **hm**® +TX、**Larvanem-M**®) +TX、集栖瓢虫 (Hippodamia convergens) +TX、尖狭下盾螨 (Hypoaspis aculeifer) (Aculeifer- **System**® +TX、**Entomite-A**®) +TX、兵下盾螨 (Hypoaspis miles) (Hypoline **m**® +TX、**Entomite-M**®) +TX、黑色枝跗瘿蜂 +TX、Lecanoideus floccissimus +TX、Lemophagus errabundus +TX、三色丽突跳小蜂 (Leptomastidea abnormis) +TX、Leptomastix dactylopii (**Leptopar**®) +TX、长角跳小蜂 (Leptomastix epona) +TX、Lindorus lophanthae +TX、Lipolexis oregmae +TX、叉叶绿蝇 (**Natufly**®) +TX、茶足柄瘤蚜茧蜂 +TX、暗黑长脊盲蝽 (Macrolophus caliginosus) (**Mirical-N**® +TX、Macroline **c**® +TX、**Mirical**®) +TX、Mesoseiulus longipes +TX、黄色阔柄跳小蜂 (Metaphycus flavus) +TX、Metaphycus lounsburyi +TX、角纹脉褐蛉 (**Milacewing**®) +TX、黄色花翅跳小蜂 (Microterys flavus) +TX、Muscidifurax raptorellus 和 Spalangia cameroni (**Biopar**®) +TX、Neodryinus typhlocybae +TX、加州新小绥螨 +TX、胡瓜钝绥螨 (**THRYPEX**®) +TX、虚伪新小绥螨 (Neoseiulus fallacis) +TX、Nesideocoris tenuis (**NesidioBug**® +TX、**Nesibug**®) +TX、古铜黑蝇 (**Biofly**®) +TX、狡小花蝽 (Orius insidiosus) (**Thripor-I**® +TX、Oriline **i**®) +TX、无毛小花蝽 (Orius laevigatus) (**Thripor-L**® +TX、Oriline **I**®) +TX、大型小花蝽 (Orius majusculus) (Oriline **m**®) +TX、小黑花椿象 (**Thripor-S**®) +TX、Pauesia juniperorum +TX、酸酱瓢虫腹柄姬小蜂 (Pediobius foveolatus) +TX、Phasmarhabditis hermaphrodita (**Nemaslug**®) +TX、Phymastichus coffea +TX、Phytoseiulus macropilus +TX、智利小植绥螨 (**Spidex**® +TX、Phytoline **p**®) +TX、斑腹刺益蝽 (**Podisus**®) +TX、Pseudacteon curvatus +TX、Pseudacteon obtusus +TX、Pseudacteon tricuspis +TX、Pseudaphycus maculipennis +TX、Pseudleptomastix mexicana +TX、具毛嗜木虱跳小蜂 (Psyllaephagus pilosus) +TX、同色短背茧蜂 (Psytalia concolor) (complex) +TX、胯姬小蜂属 +TX、Rhyzobius lophanthae +TX、澳洲瓢虫 +TX、Rumina decollate +TX、Semielacher petiolatus +TX、麦长管蚜 (**Ervibank**®) +TX、小卷蛾斯氏线虫 (Nematac **C**® +TX、**Millenium**® +TX、BioNem **C**® +TX、**NemAttack**® +TX、**Nemastar**® +TX、**Capsanem**®) +TX、夜蛾斯氏线虫 (**NemaShield**® +TX、Nemasys **F**® +TX、BioNem **F**® +TX、**Steinernema-System**® +TX、**NemAttack**® +

TX、**Nemaplus®** +TX、Exhibitline **sf®**+TX、**Scia-rid®** +TX、**Entonem®**)+TX、锯蜂线虫 (*Steinernema kraussei*) (**Nemasys L®**+TX、**BioNem L®** +TX、Exhibitline **srb®**) +TX、里奥布拉夫线虫 (*Steinernema riobrave*) (**BioVector®**+TX、**BioVektor®**) +TX、蝼蛄斯氏线虫 (*Steinernema scapterisci*) (**Nematac S®**) +TX、斯氏线虫属+TX、Steinernematid属 (**Guardian Nematodes®**) +TX、深点食螨瓢虫 (**Stethorus®**) +TX、亮腹釉小蜂+TX、*Tetrastichus setifer*+TX、*Thripobius semiluteus*+TX、中华长尾小蜂 (*Torymus sinensis*) +TX、甘蓝夜蛾赤眼蜂 (*Tricholine b®*) +TX、甘蓝夜蛾赤眼蜂 (**Tricho-Strip®**) +TX、广赤眼蜂+TX、微小赤眼蜂+TX、玉米螟赤眼蜂 +TX、宽脉赤眼蜂 (*Trichogramma platneri*) +TX、短管赤眼蜂+ TX、螟黑点瘤姬蜂；以及

[0883] 其他生物剂，包括：脱落酸+TX、**bioSea®** +TX、银叶菌 (*Chondrostereum purpureum*) (**Chontrol Paste®**) +TX、盘长孢状刺盘孢 (**Collego®**) +TX、辛酸铜盐 (**Cueva®**) +TX、 $\delta$ 陷阱 (Delta trap) (**Trapline d®**) +TX、解淀粉欧文氏菌 (*Harpin*) (**ProAct®** +TX、Ni-HIBIT Gold **CST®**) +TX、磷酸高铁 (**Ferramol®**) +TX、漏斗陷阱 (**Trapline y®**) +TX、**Gallex®** +TX、Grower's **Secret®** + TX、高油菜素内酯+TX、磷酸铁 (*Lilly Miller Worry Free Ferramol Slug&Snail Bait®*) +TX、MCP冰雹陷阱 (**Trapline f®**) +TX、*Microctonus hyperodae*+TX、*Mycoleptodiscus terrestris* (**Des-X®**) +TX、**BioGain®**+TX、**Aminomite®**+TX、**Zenox®**+TX、信息素陷阱 (**Thripline ams®**) +TX、碳酸氢钾 (**MilStop®**) +TX、脂肪酸的钾盐 (**Sanova®**) +TX、硅酸钾溶液 (**Sil-Matrix®**) +TX、碘化钾+ 硫氰酸钾 (**Enzicur®**) +TX、**SuffOil-X®**+TX、蜘蛛毒 +TX、蝗虫微孢子虫 (*Semaspore Organic Grasshopper Control®*) +TX、粘着陷阱 (**Trapline YF®** +TX、**Rebell Amarillo®**) +TX以及陷阱 (**Takitrapline y+b®**) +TX。

[0884] 在活性成分之后的括号中的参考，例如[3878-19-1]是指化学文摘登记号。上文描述的混合配伍物是已知的。当活性成分包括在“The Pesticide Manual[杀有害生物剂手册]”The Pesticide Manual-A World Compendium[杀有害生物剂手册-全球概览]；第13版；编辑：C.D.S.TomLin；The British Crop Protection Coimcil[英国农作物保护委员会]中，它们在其中以上文的特定化合物的圆括号中所给出的编号来描述；例如化合物“阿维菌素”以编号(1)来描述。其中“[CCN]”是对于上文的特定化合物来加上的，所述的化合物包括在“Compendium of Pesticide Common Names[农药通用名概要]”中，其可以在互联网 [A.Wood；Compendium of Pesticide Common Names，**Copyright** ©1995-2004]上获得；例如，化合物“乙酰虫脒”描述于国际互联网地址<http://www.alanwood.net/pesticides/acetoprole.html>。

[0885] 多数活性成分通过上文中所谓的“通用名”来表示，在不同的情形中使用相应的“ISO通用名”或其它“通用名”。若其名称不是“通用名”，则所使用的名称种类以特定化合物

的圆括号中所给出的名称来代替；在该情形下，使用IUPAC名称、IUPAC/化学文摘名、“化学名称”、“传统名称”、“化合物名”或“研究代码”。“CAS 登记号”意指化学文摘登记号。

[0886] 选自表1以及A的具有式I的化合物与上述活性成分的活性成分混合物包括选自表1以及A的化合物和上述活性成分，优选地是处于从100:1至1:6000的混合比率，尤其是从50:1至1:50，更尤其是处于从20:1至1:20的比率，甚至更尤其从10:1至1:10，非常尤其是从5:1和1:5，尤其优选的是从2:1至1:2的比率给出的，并且从4:1至2:1的比率同样是优选的，特别是处于1:1，或5:1，或5:2，或5:3，或5:4，或4:1，或4:2，或4:3，或3:1，或3:2，或2:1，或1:5，或2:5，或3:5，或4:5，或1:4，或2:4，或3:4，或1:3，或2:3，或1:2，或1:600，或1:300，或1:150，或1:35，或2:35，或4:35，或1:75，或2:75，或4:75，或1:6000，或1:3000，或1:1500，或1:350，或2:350，或4:350，或1:750，或2:750，或4:750的比率。那些混合比率是按重量计的。

[0887] 如上所述的混合物可以被用于控制有害生物的方法中，该方法包括将含如上文所述的混合物的组合物施用于有害生物或其环境中，通过手术或疗法用于处理人或动物体的方法以及在人或动物体上实施的诊断方法除外。

[0888] 包含选自表1以及A的具有式I的化合物以及一种或多种如上所述的活性成分的混合物可以例如以一种单一的“掺水即用”的形式施用，以组合的喷洒混合物（该混合物由这些单一活性成分的单独配制品构成）（例如一种“桶混制剂”）施用，并且当以一种顺序的方式（即，一个在另一个适度短的时期之后，例如几小时或几天）施用组合使用这些单独活性成分来施用。施用选自表1以及A的具有式I的化合物和如上所述的活性成分的顺序对于实施本发明而言并不是至关重要的。

[0889] 根据本发明的组合物还可以包含其他固体或液体助剂，例如稳定剂，例如未环氧化的或环氧化的植物油（例如环氧化的椰子油、菜籽油或大豆油），消泡剂（例如硅酮油），防腐剂，粘度调节剂，粘合剂和/或增粘剂，肥料或其他用于获得特定效果的活性成分，例如杀细菌剂、杀真菌剂、杀线虫剂、植物活化剂、杀软体动物剂或除草剂。

[0890] 根据本发明的组合物是以本身已知的方式，在不存在助剂的情况下，例如通过研磨、筛选和/或压缩固体活性成分；和在至少一种助剂的存在下，例如通过紧密混合活性成分与一种或多种助剂和/或将活性成分与一种或多种助剂一起研磨来制备。用于制备组合物的这些方法和用于制备这些组合物的化合物I的用途也是本发明的主题。

[0891] 这些组合物的施用方法，即控制上述类型的有害生物的方法，如喷雾、雾化、撒粉、刷涂、包衣、撒播或浇灌-它们被选择以适于普遍情况的预期目的-以及这些组合物用于控制上述类型的有害生物用途是本发明的其他主题。典型的浓度比是在0.1与1000ppm之间，优选在0.1与500ppm之间的活性成分。每公顷的施用量总体上是每公顷1g到2000g活性成分，尤其是10g/ha到1000g/ha，优选地是10 g/ha到600g/ha。

[0892] 在作物保护领域中，优选的施用方法是施用至这些植物的叶（叶施药），可能的是选择施用的频率和比率以符合所讨论的有害生物的侵染风险。可替代地，该活性成分可以通过根系统（内吸作用）到达植物，这是通过用一种液体组合物将这些植物的所在地浸透或者通过将固体形式的活性成分引入植物的所在地（例如引入土壤，例如以颗粒（土施）的形式）来实现的。在水稻作物的情况下，这样的颗粒剂可以被计量地加入淹水的稻田中。

[0893] 本发明的这些化合物及其组合物还适合于植物繁殖材料的保护（例如种子，像果

实、块茎或籽粒,或者苗圃植物),以对抗上述类型的有害生物。可以用该化合物在种植前对该繁殖材料进行处理,例如可以在播种前对种子进行处理。可替代地,该化合物可以施用至种子籽粒(包衣),这是通过将籽粒浸渍入液体组合物中或通过包衣固体组合物层实现的。还可能在繁殖材料被种植在施用处时施用这些组合物,例如在条播期间将这些组合物施入种子犁沟。这些用于植物繁殖材料的处理方法和因此处理的植物繁殖材料是本发明另外的主题。典型的处理比率将取决于有待控制的植物以及有害生物/真菌,通常在每100kg种子1克至200克之间,优选在每100kg种子5克至150克之间,诸如在每100kg种子10克至100克之间。

[0894] 术语种子包括所有种类种子以及植物繁殖体,包括但不限于真正的种子、种子块、吸盘、谷粒、鳞球茎、果实、块茎、谷物、根茎、插条、切割枝条以及类似物并且在优选实施例中是指真正的种子。

[0895] 本发明还包括用具有式I的化合物包衣或处理的种子或含有具有式I的化合物的种子。尽管成分的较多或较少的部分可以渗透到该种子材料中,这取决于施用的方法,术语“包衣或处理和/或含有”通常表示在施用的时候,在大多数情况下,该活性成分在该种子的表面。当所述种子产品被(再)种植时,它可以吸收活性成分。在实施例中,本发明使得其上粘附有具有式(I)的化合物的植物繁殖材料可得。此外,由此可得包括用具有式(I)的化合物处理过的植物繁殖材料的组合物。

[0896] 种子处理包括本领域中已知的所有适合的种子处理技术,如拌种、种子包衣、种子撒粉、浸种以及种子造粒。可以通过任何已知的方法实现具有式(I)的化合物的种子处理施用,如在种子播种之前或播种/种植过程中喷雾或通过撒粉。

[0897] 生物学实例:

[0898] 实例B1:对抗黄瓜条叶甲(玉米根虫)的活性:

[0899] 将24孔微量滴定板中的置于琼脂层上的玉米芽通过喷雾用从10<sup>7</sup> 000 ppm DMSO储备溶液制备的水性测试溶液进行处理。在干燥之后,用L2期幼虫对各板进行侵染(6至10只/孔)。侵染4天之后,相比于未处理样品,针对死亡率和生长抑制对这些样品进行评估。

[0900] 以下化合物在200ppm施用率下给出了两个类别(死亡率或生长抑制)中至少一个的至少80%的效果:A1、A2、A3、A4、A5、A6、A7、A8、A9、A12、A13、A14、A15、A16、A17、A19、A21、A22、A23、A24和A25。

[0901] 实例B2:对抗大豆褐椿(Euschistus heros)(新热带褐臭椿)的活性:将24孔微量滴定板中的琼脂上的大豆叶片用从10<sup>7</sup> 000ppm DMSO储备溶液制备的水性测试溶液进行喷雾。在干燥之后,用N2期若虫对叶片进行侵染。侵染5天之后,相比于未处理样品,针对死亡率和生长抑制对这些样品进行评估。

[0902] 以下化合物在200ppm施用率下给出了两个类别(死亡率或生长抑制)中至少一个的至少80%的效果:A2、A3、A4、A5、A6、A7、A8、A9、A12、A13、A14、A15、A16、A17、A19、A21、A22、A23、A24和A25。

[0903] 实例B3:对抗桃蚜(绿色桃蚜虫)的活性:摄食/接触活性

[0904] 将向日葵叶圆片置于24孔微量滴定板中的琼脂上并且用从10<sup>7</sup> 000 ppm DMSO储备溶液制备的水性测试溶液进行喷雾。在干燥之后,将这些叶圆片用混合年龄的蚜虫群体进行侵染。侵染6天之后,针对死亡率对这些样品进行评估。

[0905] 以下化合物在200ppm施用率下得到至少80%的死亡率:A1、A2、A3、A4、A5、A6、A7、A8、A9、A12、A13、A14、A15、A16、A17、A19、A21和A22。

[0906] 实例B4:对抗桃蚜(绿色桃蚜虫)的活性:系统活性

[0907] 将受到混合年龄的蚜虫群体侵染的豌豆幼苗的根部直接放在从10'000 ppm DMSO储备溶液中制备的水性测试溶液中。将幼苗放置在测试溶液中6天之后,针对死亡率对这些样品进行评估。

[0908] 以下化合物在24ppm测试速率下得到至少80%的死亡率:A2、A3、A4、A5、A6、A7、A8、A9、A12、A13、A14、A15、A17和A22。

[0909] 实例B5:对抗小菜蛾(Plutella xylostella)(小菜蛾(Diamond back moth))的活性:

[0910] 将具有人工饲料的24孔微量滴定板用从10'000ppm DMSO储备溶液制备的水性测试溶液通过移液进行处理。在干燥之后,用L2期幼虫对各板进行侵染(10至15只/孔)。侵染5天之后,相比于未处理样品,针对死亡率和生长抑制对这些样品进行评估。

[0911] 以下化合物在200ppm施用率下给出了两个类别(死亡率或生长抑制)中至少一个的至少80%的效果:A1、A2、A3、A4、A5、A6、A7、A8、A9、A12、A13、A14、A15、A16、A17、A19、A21、A22、A23 和A24。

[0912] 实例B6:对抗海灰翅夜蛾(埃及棉叶虫)活性:

[0913] 将棉花叶圆片置于24孔微量滴定板中的琼脂上并且用从10'000ppm DMSO储备溶液制备的水性测试溶液进行喷雾。在干燥之后,将叶圆片用五只L1期幼虫进行侵染。侵染3天之后,相比于未处理样品,针对死亡率、拒食效果以及生长抑制对这些样品进行评估。当类别(死亡率、拒食效果、以及生长抑制)中至少一个高于未处理样品时,测试样品对海灰翅夜蛾给出了控制。

[0914] 以下化合物在200ppm施用率下得到至少80%的控制:A1、A2、A3、A4、A5、A6、A7、A8、A9、A12、A13、A14、A16、A17、A19、A21、A22和A23。

[0915] 实例B7:对抗海灰翅夜蛾(埃及棉叶虫)活性:

[0916] 将测试化合物用移液管从10'000ppm DMSO储备溶液施用到24孔板中并且与琼脂进行混合。将莴苣种子置于琼脂上并且用另一块也包含琼脂的平板封闭该多孔板。7天之后,根吸收了化合物并且莴苣生长进入了盖平板。然后,将这些莴苣叶切到盖平板中。将夜蛾属卵吸移穿过潮湿凝胶印记纸上的塑料模板及其所封闭的盖平板。侵染6天之后,相比于未处理样品,针对死亡率、拒食效果以及生长抑制对这些样品进行评估。

[0917] 以下化合物在12.5ppm测试比率下给出了三个类别(死亡率、拒食效果或生长抑制)中至少一个的至少80%的效果:A2。

[0918] 实例B8:对抗烟粉虱(棉粉虱)活性:

[0919] 将棉花叶圆片置于24孔微量滴定板中的琼脂上并且用从10'000ppm DMSO储备溶液制备的水性测试溶液进行喷雾。在干燥之后,将叶圆片用成年粉虱进行侵染。孵育6天之后,针对死亡率对这些样品进行检查。

[0920] 以下化合物在200ppm施用率下得到至少80%的死亡率:A3、A4、A8、A9、A12、A13、A14、A15和A17。

[0921] 实例B9:对抗二斑叶螨(二点叶螨)的活性:

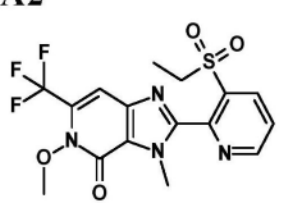
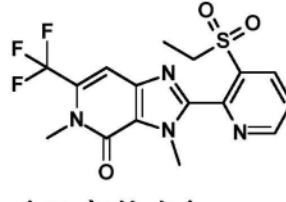
[0922] 将24孔微量滴定板中的琼脂上的豆叶圆片用从10' 000ppm DMSO储备溶液制备的水性测试溶液进行喷雾。在干燥之后,将叶圆片用混合年龄的螨种群进行侵染。侵染8天之后,针对混合种群(流动平台)的死亡率对这些样品进行评估。

[0923] 以下化合物在200ppm施用率下得到至少80%的死亡率:A3和A8,以及A9。

[0924] 实例B10:根据本发明的化合物A2与来自现有技术的最接近的化合物的杀昆虫活性的比较:

[0925] 根据制备实例的化合物A2和来自WO 2016/7023954的化合物 A17针对海灰翅夜蛾(上述测试实例B6)、小菜蛾(实例B5)、黄瓜条叶甲(实例B1)、桃蚜(摄食/接触,实例B3)和桃蚜(系统,实例B4)的杀有害生物活性总结在表B10中:

[0926] 表B10:

化合物	浓度 (ppm)	昆虫	死亡率 (%)
[0927]  (本发明)	12.5	海灰翅夜蛾	80
	12.5	小菜蛾	80
	50	黄瓜条叶甲	100
	50	桃蚜(摄食/接触)	100
	1.5	桃蚜(系统)	80
[0928] A17, 从 WO 2016/023954 已知  (现有技术)	12.5	海灰翅夜蛾	0
	12.5	小菜蛾	0
	50	黄瓜条叶甲	0
	50	桃蚜(摄食/接触)	50
	1.5	桃蚜(系统)	0

[0929] 表B10示出相比于来自现有技术的化合物,根据本发明的化合物 A2在测试的施用率下展示出对海灰翅夜蛾、小菜蛾、黄瓜条叶甲和桃蚜(摄食/接触和系统活性)的显著更好的杀昆虫作用。基于这些化合物的结构相似性,没有预期到这种增强的效果。

[0930] 实例B11:对抗西花蓟马(西方花蓟马)的活性:

[0931] 将向日葵叶圆片置于24孔微量滴定板中的琼脂上并且用从 10' 000DMSO储备溶液制备的水性测试溶液进行喷雾。在干燥之后,将叶圆片用混合年龄的花蓟马种群进行侵染。侵染7天之后,针对死亡率对这些样品进行评估。

[0932] 以下化合物在200ppm施用率下得到至少80%的死亡率:A12。