



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116075226 A

(43) 申请公布日 2023.05.05

(21) 申请号 202180054253.5

A·布驰赫尔兹 B·库尔特兹

(22) 申请日 2021.09.01

(74) 专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所

(30) 优先权数据

202011037861 2020.09.02 IN

有限公司 11038

专利代理师 徐达

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.03.02

(51) Int. Cl.

A01N 43/50 (2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2021/074163 2021.09.01

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/049144 EN 2022.03.10

(71) 申请人 先正达农作物保护股份公司

地址 瑞士巴塞尔

(72) 发明人 V·斯凯瓦 S·萨斯梅尔

M·米尔巴赫 A·斯托勒

D·埃默里 A·珍格纳特

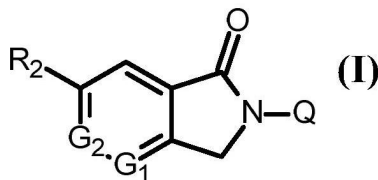
权利要求书6页 说明书134页

(54) 发明名称

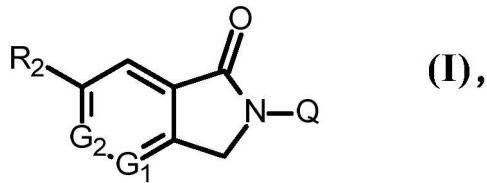
具有含硫取代基的杀有害生物活性的杂环衍生物

(57) 摘要

具有式(I)的化合物,其中G₁、G₂、X、R₂和Q是如权利要求1中所定义。此外,本发明涉及包含具有式(I)的化合物的农用化学组合物,涉及这些组合物的制备,并且涉及所述化合物或组合物在农业或园艺中用于对抗、预防或控制动物有害生物用途,所述动物有害生物包括节肢动物,特别是昆虫、软体动物、线虫或蜱螨目的代表。



1. 一种具有式 (I) 的化合物:

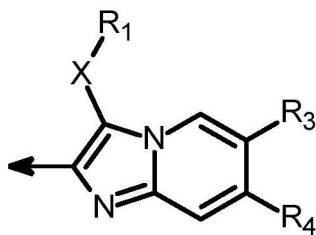


其中

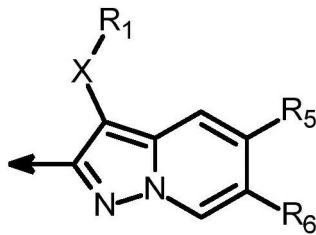
G_1 和 G_2 彼此独立地是CH或N;

R_2 是 C_3 - C_6 环烷基、被氰基单取代的 C_3 - C_6 环烷基、 C_1 - C_6 氰基烷氧基、 C_3 - C_6 环烷基磺酰基;

Q是选自由以下组成的组的基团: 式Qa和Qb



Qa



Qb

其中箭头指示与双环的氮原子的附接点;

并且其中,

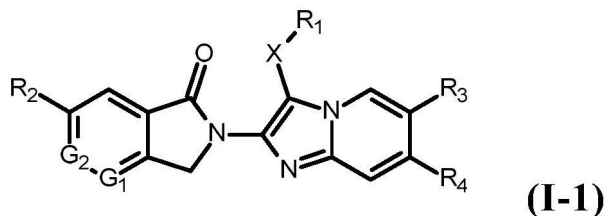
X是S、SO或 SO_2 ;

R_1 是 C_1 - C_4 烷基或 C_3 - C_6 环烷基- C_1 - C_4 烷基;

R_3 、 R_4 、 R_5 和 R_6 彼此独立地是氢、卤素、 C_1 - C_4 烷基、 C_1 - C_6 卤代烷基、 C_3 - C_6 环烷基、被氰基单取代的 C_3 - C_6 环烷基、 C_1 - C_6 氰基烷基、 C_1 - C_6 氰基烷氧基、氰基、 C_1 - C_4 烷氧基、 C_1 - C_6 卤代烷氧基、-N(R_7R_8) 或 -N(R_7)C(=O) R_8 ; 以及

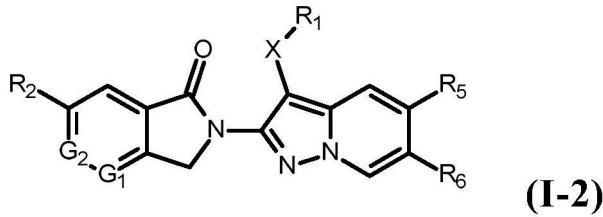
R_7 和 R_8 彼此独立地是氢、 C_1 - C_4 烷基、 C_1 - C_6 卤代烷基、或 C_3 - C_6 环烷基, 或具有式I的化合物的农用化学上可接受的盐、立体异构体、对映异构体、互变异构体或N-氧化物。

2. 根据权利要求1所述的具有式I的化合物, 所述化合物由以下表示: 具有式I-1的化合物:



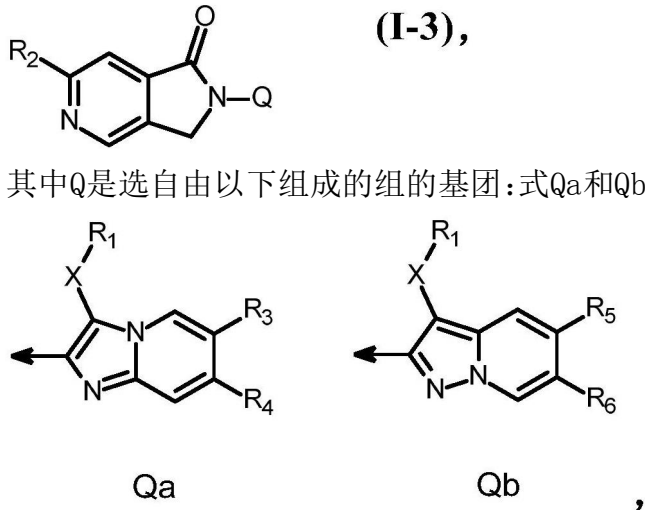
其中 R_2 、 G_1 、 G_2 、X、 R_1 、 R_3 、 R_4 、 R_7 和 R_8 是如权利要求1中在式I下定义, 或者具有式I-1的化合物的农用化学上可接受的盐、立体异构体、对映异构体、互变异构体或N-氧化物。

3. 根据权利要求1所述的具有式I的化合物, 所述化合物由以下表示: 具有式I-2的化合物:



其中 R_2 、 G_1 、 G_2 、 X 、 R_1 、 R_5 、 R_6 、 R_7 和 R_8 是如权利要求1中在式I下定义,或者具有式I-2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、互变异构体或N-氧化物。

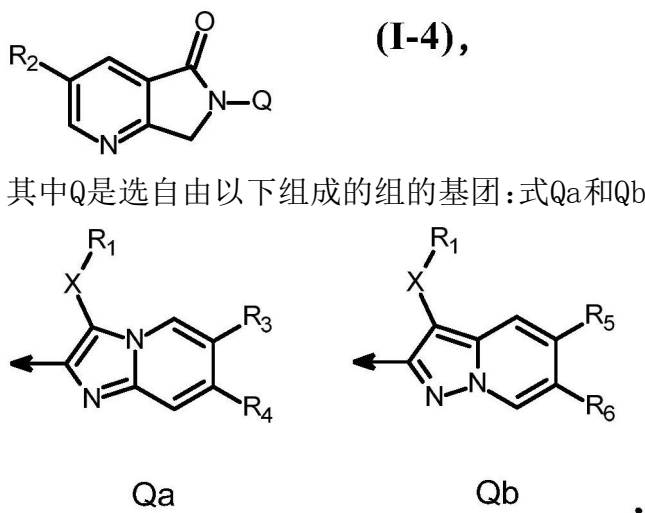
4. 根据权利要求1所述的具有式I的化合物,所述化合物由以下表示:具有式I-3的化合物:



其中箭头指示与双环的氮原子的附接点;以及

其中 R_2 、 X 、 R_1 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 和 R_8 是如权利要求1中在式I下定义,或者具有式I-3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、互变异构体或N-氧化物。

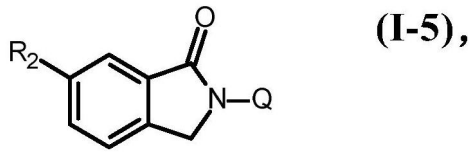
5. 根据权利要求1所述的具有式I的化合物,所述化合物由以下表示:具有式I-4的化合物:



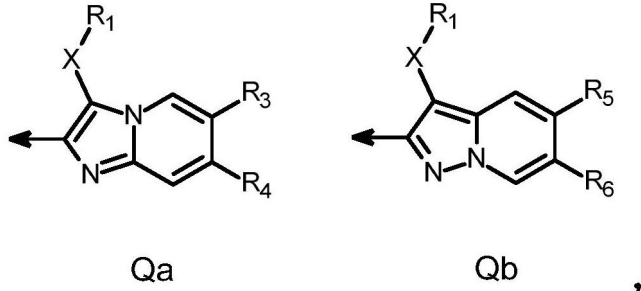
其中箭头指示与双环的氮原子的附接点;以及

其中 R_2 、 X 、 R_1 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 和 R_8 是如权利要求1中在式I下定义,或者具有式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、互变异构体或N-氧化物。

6. 根据权利要求1所述的具有式I的化合物,所述化合物由以下表示:具有式I-5的化合物:



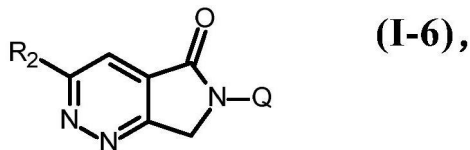
其中Q是选自由以下组成的组的基团:式Qa和Qb



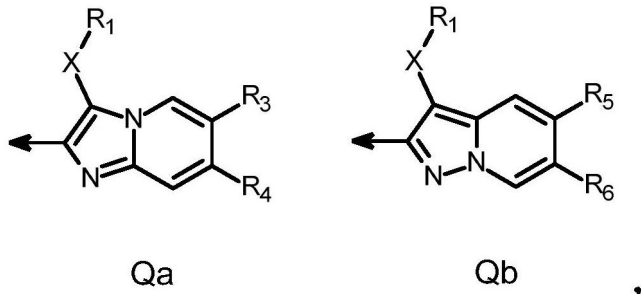
其中箭头指示与双环的氮原子的附接点;以及

其中 R_2 、 X 、 R_1 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 和 R_8 是如权利要求1中在式I下定义,或者具有式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、互变异构体或N-氧化物。

7. 根据权利要求1所述的具有式I的化合物,所述化合物由以下表示:具有式I-6的化合物:



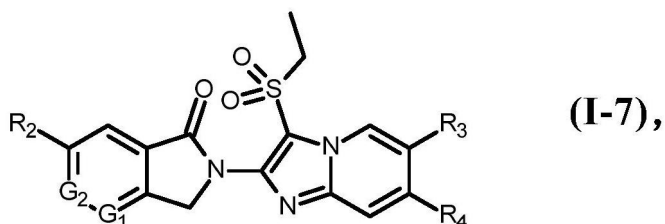
其中Q是选自由以下组成的组的基团:式Qa和Qb



其中箭头指示与双环的氮原子的附接点;以及

R_2 、 X 、 R_1 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 和 R_8 是如权利要求1中在式I下定义,或者具有式I-6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、互变异构体或N-氧化物。

8. 根据权利要求1所述的具有式I的化合物,所述化合物由以下表示:具有式I-7的化合物:



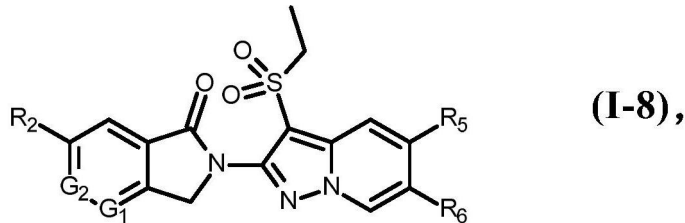
其中

R_2 是氰基环丙基、环丙基磺酰基、氰基异丙氧基或环丙基；

G_1 是N并且 G_2 是CH, 或者 G_1 是CH并且 G_2 是N, 或者 G_1 和 G_2 都是CH; 以及

R_3 或 R_4 中的一个为氢并且 R_3 或 R_4 中的另一个选自三氟甲基、二氟乙基、环丙基、氰基环丙基和氰基异丙基。

9. 根据权利要求1所述的具有式I的化合物, 所述化合物由以下表示: 具有式I-8的化合物:



其中

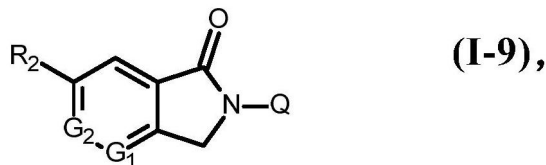
R_2 是氰基环丙基、环丙基磺酰基、氰基异丙氧基或环丙基；

G_1 是N并且 G_2 是CH, 或者 G_1 是CH并且 G_2 是N, 或者 G_1 和 G_2 都是CH; 以及

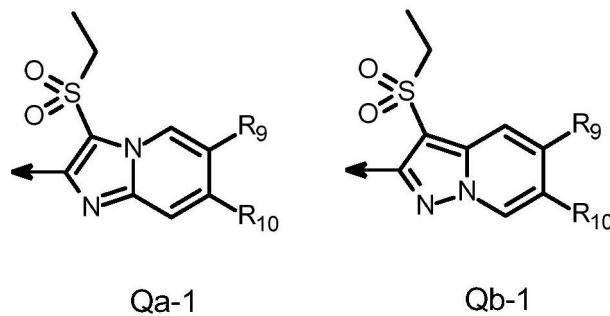
R_5 或 R_6 中的一个为氢并且 R_5 或 R_6 中的另一个选自三氟甲基、二氟乙基、环丙基、氰基环丙基和氰基异丙基。

10. 根据前述权利要求中任一项所述的化合物, 其中: R_2 是 C_3 - C_6 环烷基、被氰基单取代的 C_3 - C_6 环烷基、 C_1 - C_6 氰基烷氧基、 C_3 - C_6 环烷基磺酰基; 或者 R_2 是被氰基单取代的 C_3 - C_6 环烷基; 或者 R_2 是被氰基单取代的环丙基; 或者 R_2 是1-氰基环丙基。

11. 根据权利要求1所述的具有式I的化合物, 所述化合物由以下表示: 具有式I-9的化合物:



其中Q是选自由以下组成的组的基团: 式Qa-1和Qb-1



其中箭头指示与双环的氮原子的附接点; 以及

R_2 是1-氰基环丙基、环丙基磺酰基、 $-OC(CH_3)_2CN$ 或环丙基；

G_1 是N并且 G_2 是CH, 或者 G_1 是CH并且 G_2 是N, 或者 G_1 和 G_2 都是CH; 以及

R_9 或 R_{10} 中的一个为氢并且 R_9 或 R_{10} 中的另一个选自三氟甲基、1,1-二氟乙基、环丙基、1-氰基环丙基和1-氰基-1-甲基-乙基。

12. 根据权利要求1、2、4、5、6或7中任一项所述的化合物,其中R₃和R₄彼此独立地是氢、卤素、C₁-C₄烷基、C₁-C₆卤代烷基、C₃-C₆环烷基、被氰基单取代的C₃-C₆环烷基、C₁-C₆氰基烷基、C₁-C₆氰基烷氧基、氰基、C₁-C₄烷氧基、C₁-C₆卤代烷氧基、-N(R₇R₈)或-N(R₇)C(=O)R₈;或者R₃和R₄彼此独立地是氢、三氟甲基、1,1-二氟乙基、-OCHF₂、-OCH₂CHF₂、-OCH₂CF₃、环丙基、氰基环丙基、氰基异丙基、三氟甲氧基、-CHF₂、-OC(CH₃)₂CN、-NHC(O)CH₃或-NCH₃C(O)CH₃;或者R₃和R₄彼此独立地是氢、三氟甲基、二氟乙基、环丙基、氰基环丙基或氰基异丙基。

13. 根据权利要求1、3、4、5、6或7中任一项所述的化合物,其中R₅和R₆彼此独立地是氢、卤素、C₁-C₄烷基、C₁-C₆卤代烷基、C₃-C₆环烷基、被氰基单取代的C₃-C₆环烷基、C₁-C₆氰基烷基、C₁-C₆氰基烷氧基、氰基、C₁-C₄烷氧基、C₁-C₆卤代烷氧基、-N(R₇R₈)或-N(R₇)C(=O)R₈;或者R₅和R₆彼此独立地是氢、三氟甲基、1,1-二氟乙基、-OCHF₂、-OCH₂CHF₂、-OCH₂CF₃、环丙基、氰基环丙基、氰基异丙基、三氟甲氧基、-CHF₂、-OC(CH₃)₂CN、-NHC(O)CH₃或-NCH₃C(O)CH₃;或者R₅和R₆彼此独立地是氢、三氟甲基、二氟乙基、环丙基、氰基环丙基或氰基异丙基。

14. 根据权利要求1所述的具有式I的化合物,其选自自由以下组成的组:

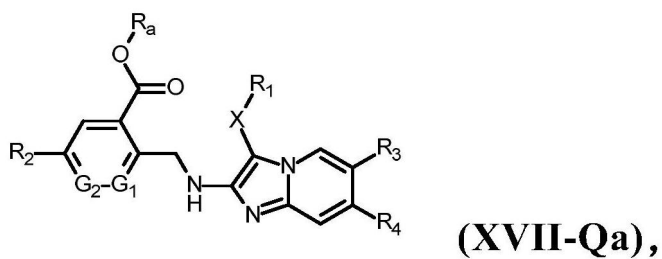
1-[2-[3-乙基磺酰基-6-(三氟甲基)咪唑并[1,2-a]吡啶-2-基]-3-氧代-异吲哚啉-5-基]环丙烷甲腈(化合物P1);1-[6-[3-乙基磺酰基-6-(三氟甲基)咪唑并[1,2-a]吡啶-2-基]-5-氧代-7H-吡咯并[3,4-b]吡啶-3-基]环丙烷甲腈(化合物P2);和1-[2-[3-乙基磺酰基-5-(三氟甲基)咪唑并[1,5-a]吡啶-2-基]-3-氧代-异吲哚啉-5-基]环丙烷甲腈(化合物P3);1-[2-[6-(1,1-二氟乙基)-3-乙基磺酰基-咪唑并[1,2-a]吡啶-2-基]-3-氧代-异吲哚啉-5-基]环丙烷甲腈(化合物P4);1-[2-(6-环丙基-3-乙基磺酰基-咪唑并[1,2-a]吡啶-2-基)-3-氧代-异吲哚啉-5-基]环丙烷甲腈(化合物P5);1-[2-[6-(1-氰基环丙基)-3-乙基磺酰基-咪唑并[1,2-a]吡啶-2-基]-3-氧代-异吲哚啉-5-基]环丙烷甲腈(化合物P6);1-[2-[6-(1-氰基-1-甲基-乙基)-3-乙基磺酰基-咪唑并[1,2-a]吡啶-2-基]-3-氧代-异吲哚啉-5-基]环丙烷甲腈(化合物P7);6-环丙基磺酰基-2-[3-乙基磺酰基-6-(三氟甲基)咪唑并[1,2-a]吡啶-2-基]异吲哚啉-1-酮(化合物P8);2-[2-[3-乙基磺酰基-6-(三氟甲基)咪唑并[1,2-a]吡啶-2-基]-3-氧代-异吲哚啉-5-基]氧基-2-甲基-丙腈(化合物P9);6-环丙基-2-[3-乙基磺酰基-6-(三氟甲基)咪唑并[1,2-a]吡啶-2-基]-3H-吡咯并[3,4-c]吡啶-1-酮(化合物P10);3-环丙基-6-[3-乙基磺酰基-6-(三氟甲基)咪唑并[1,2-a]吡啶-2-基]-7H-吡咯并[3,4-b]吡啶-5-酮(化合物P11);6-环丙基-2-[3-乙基磺酰基-6-(三氟甲基)咪唑并[1,2-a]吡啶-2-基]异吲哚啉-1-酮(化合物P12)。

15. 一种组合物,其包含杀昆虫、杀螨、杀线虫或杀软体动物有效量的如权利要求1-15中任一项所定义的具有式(I)的化合物,或其农用化学上可接受的盐、立体异构体、对映异构体、互变异构体或N-氧化物,以及任选地,助剂或稀释剂。

16. 一种对抗和控制昆虫、螨、线虫或软体动物的方法,所述方法包括向有害生物、有害生物的场地、或易受有害生物攻击的植物施用杀昆虫、杀螨、杀线虫或杀软体动物有效量的如权利要求1-15中任一项中所定义的具有式(I)的化合物,或其农用化学上可接受的盐、立体异构体、对映异构体、互变异构体或N-氧化物,或如权利要求16所定义的组合物。

17. 一种用于保护植物繁殖材料免受昆虫、螨、线虫或软体动物攻击的方法,所述方法包括用根据权利要求16所述的组合物处理所述繁殖材料或所述繁殖材料所种植的场地。

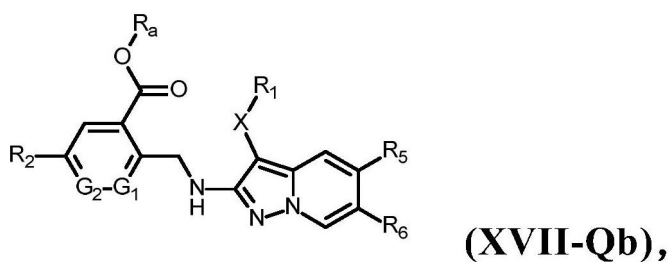
18. 一种具有式XVII-Qa的化合物



其中

R_2 、 G_1 、 G_2 、 R_3 、 R_4 、 R_1 和X是如根据权利要求1所述的式I中所定义的；以及
 R_a 是氢、 C_1 - C_6 烷基、苄基或苯基。

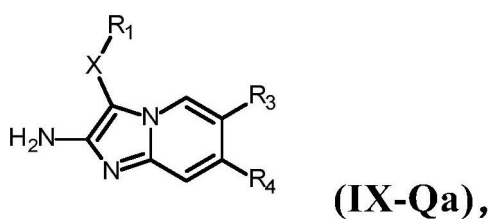
19. 一种具有式XVII-Qb的化合物



其中

R_2 、 G_1 、 G_2 、 R_5 、 R_6 、 R_1 和X是如根据权利要求1所述的式I下所定义的；以及
 R_a 是氢、 C_1 - C_6 烷基、苄基或苯基。

20. 一种具有式IX-Qa的化合物



其中

R_1 、X、 R_3 和 R_4 是如根据权利要求1所述的式I下所定义的。

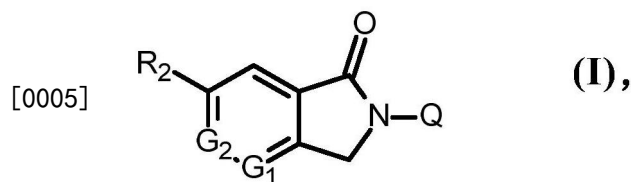
具有含硫取代基的杀有害生物活性的杂环衍生物

[0001] 本发明涉及含有硫取代基的杀有害生物活性(特别是杀昆虫活性)的杂环衍生物、其制备方法、包含那些化合物的组合物、以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] 具有含硫取代基的杂环苯并环化的二氢吡咯酮和邻苯二甲酰亚胺衍生物已描述于文献中,例如描述于J.Org.Chem.[有机化学杂志]2003,62,8240和Bull.Chem.Soc.Chim.Belg.[比利时化学学会公报]1997,106,151中。然而,没有描述这些参考文献中提及的化合物发挥杀有害生物作用。具有含硫取代基的结构上不同的杀有害生物活性杂环衍生物已经描述于例如WO 2012/012086848和WO 2013/018928、JP 2019043944 A、WO 2017155103 A1、WO 2018050825 A1、WO 2020053282 A1、WO 2019175045 A1、WO2016/129684、WO 2016/162318中。

[0003] 现在已经出人意料地发现,某些具有含硫取代基的新杀有害生物活性衍生物作为杀有害生物剂具有有利的特性。

[0004] 因此本发明提供了具有式I的化合物,

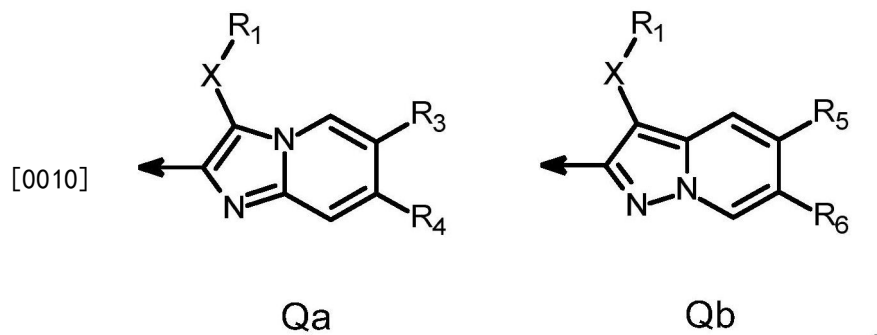


[0006] 其中

[0007] G_1 和 G_2 彼此独立地是CH或N;

[0008] R_2 是 C_3 - C_6 环烷基、被氰基单取代的 C_3 - C_6 环烷基、 C_1 - C_6 氰基烷氧基、 C_3 - C_6 环烷基磺酰基;

[0009] Q是选自由以下组成的组的基团:式Qa和Qb



[0011] 其中箭头指示与双环的氮原子的附接点;

[0012] 并且其中,

[0013] X是S、SO或SO₂;

[0014] R_1 是 C_1 - C_4 烷基或 C_3 - C_6 环烷基- C_1 - C_4 烷基;

[0015] R_3 、 R_4 、 R_5 和 R_6 彼此独立地是氢、卤素、 C_1 - C_4 烷基、 C_1 - C_6 卤代烷基、 C_3 - C_6 环烷基、被氰基单取代的 C_3 - C_6 环烷基、 C_1 - C_6 氰基烷基、 C_1 - C_6 氰基烷氧基、氰基、 C_1 - C_4 烷氧基、 C_1 - C_6 卤代烷

氧基、 $-N(R_7R_8)$ 或 $-N(R_7)C(=O)R_8$; 以及

[0016] R_7 和 R_8 彼此独立地是氢、 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_6 卤代烷基、或 C_3-C_6 环烷基。

[0017] 本发明还提供了具有式 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。

[0018] 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形成例如酸加成盐: 强无机酸(如矿物酸, 例如高氯酸、硫酸、硝酸、亚硝酸、磷酸或氢卤酸), 强有机羧酸(如未取代的或例如被卤素取代的 C_1-C_4 烷羧酸, 例如乙酸, 如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, 如羟基羧酸, 例如抗坏血酸、乳酸、苹果酸、酒石酸或柠檬酸, 或如苯甲酸), 或有机磺酸(如未取代的或例如被卤素取代的 C_1-C_4 烷磺酸或芳基磺酸, 例如甲烷磺酸或对甲苯磺酸)。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, 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(如吗啉, 哌啶, 吡咯烷, 单、二或三低级烷基胺, 例如乙胺、二乙胺、三乙胺或二甲基丙基胺, 或单、二或三羟基低级烷基胺, 例如单乙醇胺、二乙醇胺或三乙醇胺) 形成盐。

[0019] 在每种情况下, 根据本发明的具有式 (I) 的化合物是处于游离形式、处于氧化形式(如 N-氧化物) 或处于盐的形式(例如农艺学上可用的盐的形式)。

[0020] N-氧化物是叔胺的氧化形式或含氮杂芳香族化合物的氧化形式。例如, A. Albini 和 S. Pietra 于 1991 年在博卡拉顿 (Boca Raton) CRC 出版社出版的名为 “Heterocyclic N-oxides [杂环 N-氧化物]” 一书中描述了它们。

[0021] 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。

[0022] 在取代基被指示为本身被进一步取代时, 这意指它们带有一个或多个相同的或不同的取代基, 例如一至四个取代基。通常地, 同时存在不超过三个这样的任选的取代基。优选地, 同时存在不多于两个这样的取代基(即, 该基团被所指示取代基中的一个或两个取代)。在额外的取代基是较大的基团如环烷基或苯基时, 最优选的是仅存在一个这样的任选的取代基。在基团被指示为被例如烷基取代时, 这包括是其他基团的一部分的那些基团, 例如烷硫基中的烷基。

[0023] 如本文所用, 术语 “ C_1-C_n 烷基” 是指具有 1 至 n 个碳原子、经由任一碳原子附接的饱和直链或支链烃基, 例如以下基团中的任一种: 甲基、乙基、正丙基、1-甲基丁基、2-甲基丁基、3-甲基丁基、2,2-二甲基丙基、1-乙基丙基、正己基、正戊基、1,1-二甲基丙基、1,2-二甲基丙基、1-甲基戊基、2-甲基戊基、3-甲基戊基、4-甲基戊基、1,1-二甲基丁基、1,2-二甲基丁基、1,3-二甲基丁基、2,2-二甲基丁基、2,3-二甲基丁基、3,3-二甲基丁基、1-乙基丁基、2-乙基丁基、1,1,2-三甲基丙基、1,2,2-三甲基丙基、1-乙基-1-甲基丙基、或 1-乙基-2-甲基丙基。

[0024] 如本文所用, 术语 “ C_1-C_n 卤代烷基” 是指具有 1 至 n 个碳原子、经由任一碳原子附接的直链或支链饱和烷基基团(如上所提及的), 其中这些基团中的一些或全部氢原子可以被氟、氯、溴和/或碘替代, 即, 例如以下中的任一种: 氯甲基、二氯甲基、三氯甲基、氟甲基、二氟甲基、三氟甲基、氯氟甲基、二氯氟甲基、氯二氟甲基、2-氟乙基、2-氯乙基、2-溴乙基、2-碘乙基、2,2-二氟乙基、2,2,2-三氟乙基、2-氯-2-氟乙基、2-氯-2,2-二氟乙基、2,2-二氯-2-氟乙基、2,2,2-三氯乙基、五氟乙基、2-氟丙基、3-氟丙基、2,2-二氟丙基、2,3-二氟丙基、2-氯丙基、3-氯丙基、2,3-二氯丙基、2-溴丙基、3-溴丙基、3,3,3-三氟丙基、3,3,3-三氯丙

基、2,2,3,3,3-五氟丙基、七氟丙基、1-(氟甲基)-2-氟乙基、1-(氯甲基)-2-氯乙基、1-(溴甲基)-2-溴乙基、4-氟丁基、4-氯丁基、4-溴丁基或九氟丁基。相应地,术语“ C_1-C_2 -氟烷基”将是指携带1、2、3、4、或5个氟原子的 C_1-C_2 -烷基基团,例如以下中的任一种:二氟甲基、三氟甲基、1-氟乙基、2-氟乙基、2,2-二氟乙基、2,2,2-三氟乙基、1,1,2,2-四氟乙基或五氟乙基。

[0025] 如本文所用,术语“ C_1-C_n 烷氧基”是指经由氧原子附接的具有1至n个碳原子的直链或支链饱和烷基基团(如上所提及的),即,例如以下中的任一种:甲氧基、乙氧基、正丙氧基、1-甲基乙氧基、正丁氧基、1-甲基丙氧基、2-甲基丙氧基或1,1-二甲基乙氧基。

[0026] 如本文所用,术语“ C_1-C_n 卤代烷氧基”是指如上所提及的 C_1-C_n 烷氧基基团,其部分或全部被氟、氯、溴和/或碘取代,即,例如以下中的任一种:氯甲氧基、二氯甲氧基、三氯甲氧基、氟甲氧基、二氟甲氧基、三氟甲氧基、氯氟甲氧基、二氯氟甲氧基、氯二氟甲氧基、2-氟乙氧基、2-氯乙氧基、2-溴乙氧基、2-碘乙氧基、2,2-二氟乙氧基、2,2,2-三氟乙氧基、2-氯-2-氟乙氧基、2-氯-2,2-二氟乙氧基、2,2-二氯-2-氟乙氧基、2,2,2-三氯乙氧基、五氟乙氧基、2-氟丙氧基、3-氟丙氧基、2,2-二氟丙氧基、2,3-二氟丙氧基、2-氯丙氧基、3-氯丙氧基、2,3-二氯丙氧基、2-溴丙氧基、3-溴丙氧基、3,3,3-三氟丙氧基、3,3,3-三氯丙氧基、2,2,3,3,3-五氟丙氧基、七氟丙氧基、1-(氟甲基)-2-氟乙氧基、1-(氯甲基)-2-氯乙氧基、1-(溴甲基)-2-溴乙氧基、4-氟丁氧基、4-氯丁氧基、或4-溴丁氧基。

[0027] 如本文所用,术语“ C_1-C_n 氰基烷基”是指具有1至n个碳原子的直链或支链饱和烷基(如上所提及的),其被氰基取代,例如氰基亚甲基、氰基亚乙基、1,1-二甲基氰基甲基、氰基甲基、氰基乙基、氰基异丙基和1-二甲基氰基甲基。

[0028] 术语“ C_1-C_n 氰基烷氧基”是指具有1至n个碳原子、但经由氧原子附接的直链或支链饱和氰基烷基(如上所提及的)。

[0029] 如本文所用,术语“ C_3-C_6 环烷基”是指3-6元环烷基,如环丙烷、环丁烷、环丙烷、环戊烷和环己烷。

[0030] 术语“ C_3-C_6 环烷基磺酰基”是指3-6元环烷基基团(如上所提及的),但其通过磺酰基基团附接。

[0031] 如本文所用,在术语(如“ C_3-C_n 环烷基”)后的后缀“- C_1-C_n 烷基”(其中n是从1-6的整数)是指被 C_3-C_n 环烷基取代的直链或支链饱和烷基。 C_3-C_n 环烷基- C_1-C_n 烷基的实例是例如,环丙基甲基。

[0032] 本文所用术语被氰基单取代的“ C_3-C_6 环烷基”是指被氰基基团取代的3-6元环烷基基团(如上所提及)。被氰基单取代的 C_3-C_6 环烷基的实例是1-氰基环丙基。

[0033] 卤素通常是氟、氯、溴或碘。这也相应地适用于与其他含义组合的卤素,如卤代烷基。

[0034] 如下所列,提供了根据本发明的某些实施例。

[0035] 实施例1提供了如上所定义的具有式I的化合物或其农用化学上可接受的盐、立体异构体、对映异构体、互变异构体或N-氧化物。

[0036] 实施例2提供了根据实施例1所述的化合物或其农用化学上可接受的盐、立体异构体、对映异构体、互变异构体或N-氧化物,其中Q是Qa并且 R_2 、 G_1 、 G_2 、X、 R_1 、 R_3 、 R_4 、 R_7 和 R_8 的优选值如下所列。

[0037] 实施例3提供了根据实施例1所述的化合物或其农用化学上可接受的盐、立体异构体、对映异构体、互变异构体或N-氧化物,其中Q是Qb并且 R_2 、 G_1 、 G_2 、X、 R_1 、 R_5 、 R_6 、 R_7 和 R_8 的优选值如下所列。

[0038] 关于实施例1-3, R_2 、 G_1 、 G_2 、X、 R_1 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 和 R_8 的优选值在它们的任何组合中如下所列:

[0039] 优选地, R_2 是 C_3 - C_6 环烷基、被氰基单取代的 C_3 - C_6 环烷基、 C_1 - C_6 氰基烷氧基、 C_3 - C_6 环烷基磺酰基。

[0040] 更优选地, R_2 是1-氰基环丙基、环丙基磺酰基、 $-OC(CH_3)_2CN$ 或环丙基。

[0041] 甚至更优选地, R_2 是被氰基单取代的 C_3 - C_6 环烷基。

[0042] 甚至更优选地, R_2 是被氰基单取代的环丙基。

[0043] 最优选地, R_2 是1-氰基环丙基。

[0044] 优选地, G_1 是N并且 G_2 是CH,或者 G_1 是CH并且 G_2 是N。

[0045] 还优选的是当 G_1 和 G_2 两者都是N时。

[0046] 还优选的是当 G_1 和 G_2 两者都是CH时。

[0047] 更优选地, G_1 是N并且 G_2 是CH,或者 G_1 和 G_2 都是CH。

[0048] 最优选地, G_1 是CH并且 G_2 是CH。

[0049] 优选地,X是S或 SO_2 。

[0050] 最优选地,X是 SO_2 。

[0051] 优选地, R_1 是 C_1 - C_4 烷基或环丙基- C_1 - C_4 烷基。

[0052] 更优选地, R_1 是乙基或环丙基甲基。

[0053] 最优选地, R_1 是乙基。

[0054] 优选地, R_3 和 R_4 彼此独立地是氢、卤素、 C_1 - C_4 烷基、 C_1 - C_6 卤代烷基、 C_3 - C_6 环烷基、被氰基单取代的 C_3 - C_6 环烷基、 C_1 - C_6 氰基烷氧基、 C_1 - C_6 氰基烷氧基、 C_1 - C_6 氰基烷氧基、 C_1 - C_4 烷氧基、 C_1 - C_6 卤代烷氧基、 $-N(R_7R_8)$ 或 $-N(R_7)C(=O)R_8$ 。

[0055] 更优选地, R_3 和 R_4 彼此独立地是氢、三氟甲基、1,1-二氟乙基、 $-OCHF_2$ 、 $-OCH_2CHF_2$ 、 $-OCH_2CF_3$ 、环丙基、氰基环丙基、氰基异丙基、三氟甲氧基、 $-CHF_2$ 、 $-OC(CH_3)_2CN$ 、 $-NHC(O)CH_3$ 或 $-NCH_3C(O)CH_3$ 。

[0056] 甚至更优选地, R_3 和 R_4 彼此独立地是氢、三氟甲基、二氟乙基、环丙基、氰基环丙基或氰基异丙基。

[0057] 甚至更优选地, R_4 是氢并且 R_3 是氢、三氟甲基、1,1-二氟乙基、 $-OCHF_2$ 、 $-OCH_2CHF_2$ 、 $-OCH_2CF_3$ 、环丙基、氰基环丙基、氰基异丙基、三氟甲氧基、 $-CHF_2$ 、 $-OC(CH_3)_2CN$ 、 $-NHC(O)CH_3$ 或 $-NCH_3C(O)CH_3$;或者

[0058] R_3 是氢并且 R_4 是三氟甲基、1,1-二氟乙基、 $-OCHF_2$ 、 $-OCH_2CHF_2$ 、 $-OCH_2CF_3$ 、环丙基、氰基环丙基、氰基异丙基、三氟甲氧基、 $-CHF_2$ 、 $-OC(CH_3)_2CN$ 、 $-NHC(O)CH_3$ 或 $-NCH_3C(O)CH_3$ 。

[0059] 甚至更优选地, R_4 是氢并且 R_3 是氢、三氟甲基、二氟乙基、环丙基、氰基环丙基或氰基异丙基;或者

[0060] R_3 是氢并且 R_4 是氢、三氟甲基、二氟乙基、环丙基、氰基环丙基或氰基异丙基。

[0061] 最优选地, R_4 是氢并且 R_3 是氢、三氟甲基、1,1-二氟乙基、 $-OCHF_2$ 、 $-OCH_2CHF_2$ 、 $-OCH_2CF_3$ 、环丙基、1-氰基环丙基、1-氰基-1-甲基-乙基、三氟甲氧基、 $-CHF_2$ 、 $-OC(CH_3)_2CN$ 、

NHC(O)CH₃或-NCH₃C(O)CH₃;或者

[0062] R₃是氢并且R₄是三氟甲基、1,1-二氟乙基、-OCHF₂、-OCH₂CHF₂、-OCH₂CF₃、环丙基、1-氰基环丙基、1-氰基-1-甲基-乙基、三氟甲氧基、-CHF₂、-OC(CH₃)₂CN、-NHC(O)CH₃或-NCH₃C(O)CH₃。

[0063] 最优选地,R₄是氢且R₃是氢、三氟甲基、1,1-二氟乙基、环丙基、1-氰基环丙基或1-氰基-1-甲基-乙基;或者

[0064] R₃是氢并且R₄是氢、三氟甲基、1,1-二氟乙基、环丙基、1-氰基环丙基或1-氰基-1-甲基-乙基。

[0065] 优选地,R₅和R₆彼此独立地是氢、卤素、C₁-C₄烷基、C₁-C₆卤代烷基、C₃-C₆环烷基、被氰基单取代的C₃-C₆环烷基、C₁-C₆氰基烷基、C₁-C₆氰基烷氧基、氰基、C₁-C₄烷氧基、C₁-C₆卤代烷氧基、-N(R₇R₈)或-N(R₇)C(=O)R₈。

[0066] 更优选地,R₅和R₆彼此独立地是氢、三氟甲基、1,1-二氟乙基、-OCHF₂、-OCH₂CHF₂、-OCH₂CF₃、环丙基、氰基环丙基、氰基异丙基、三氟甲氧基、-CHF₂、-OC(CH₃)₂CN、-NHC(O)CH₃或-NCH₃C(O)CH₃。

[0067] 甚至更优选地,R₅和R₆彼此独立地是氢、三氟甲基、二氟乙基、环丙基、氰基环丙基或氰基异丙基。

[0068] 甚至更优选地,R₆是氢并且R₅是氢、三氟甲基、1,1-二氟乙基、-OCHF₂、-OCH₂CHF₂、-OCH₂CF₃、环丙基、氰基环丙基、氰基异丙基、三氟甲氧基、-CHF₂、-OC(CH₃)₂CN、-NHC(O)CH₃或-NCH₃C(O)CH₃;或者

[0069] R₅是氢并且R₆是三氟甲基、1,1-二氟乙基、-OCHF₂、-OCH₂CHF₂、-OCH₂CF₃、环丙基、氰基环丙基、氰基异丙基、三氟甲氧基、-CHF₂、-OC(CH₃)₂CN、-NHC(O)CH₃或-NCH₃C(O)CH₃。

[0070] 甚至更优选地,R₆是氢并且R₅是氢、三氟甲基、二氟乙基、环丙基、氰基环丙基或氰基异丙基;或者

[0071] R₅是氢并且R₆是氢、三氟甲基、二氟乙基、环丙基、氰基环丙基或氰基异丙基。

[0072] 最优选地,R₆是氢并且R₅是氢、三氟甲基、1,1-二氟乙基、-OCHF₂、-OCH₂CHF₂、-OCH₂CF₃、环丙基、1-氰基环丙基、1-氰基-1-甲基-乙基、三氟甲氧基、-CHF₂、-OC(CH₃)₂CN、-NHC(O)CH₃或-NCH₃C(O)CH₃;或者

[0073] R₅是氢并且R₆是三氟甲基、1,1-二氟乙基、-OCHF₂、-OCH₂CHF₂、-OCH₂CF₃、环丙基、1-氰基环丙基、1-氰基-1-甲基-乙基、三氟甲氧基、-CHF₂、-OC(CH₃)₂CN、-NHC(O)CH₃或-NCH₃C(O)CH₃。

[0074] 最优选地,R₆是氢且R₅是氢、三氟甲基、1,1-二氟乙基、环丙基、1-氰基环丙基或1-氰基-1-甲基-乙基;或者

[0075] R₅是氢并且R₆是氢、三氟甲基、1,1-二氟乙基、环丙基、1-氰基环丙基或1-氰基-1-甲基-乙基。

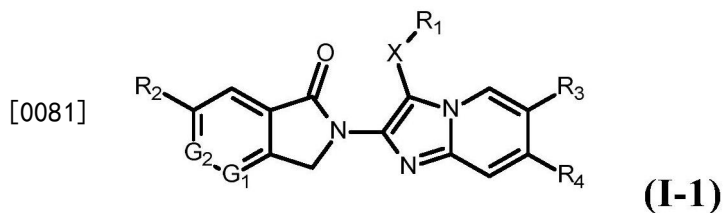
[0076] 优选地,R₇和R₈彼此独立地是氢或C₁-C₄烷基。

[0077] 更优选地,R₇和R₈彼此独立地是氢或甲基。

[0078] 最优选地,R₇是氢或甲基,且R₈是甲基。

[0079] 如下所述,提供了根据本发明的另外的实施例。

[0080] 一组优选的具有式I的化合物由具有式I-1的化合物表示



[0082] 其中, R_2 、 G_1 、 G_2 、 X 、 R_1 、 R_3 、 R_4 、 R_7 和 R_8 如以上在式I中所定义。

[0083] 在一组优选的具有式I-1的化合物中, R_1 是 C_1 - C_4 烷基或环丙基- C_1 - C_4 烷基; R_2 是 C_3 - C_6 环烷基、被氰基单取代的 C_3 - C_6 环烷基、 C_1 - C_6 氰基烷氧基、 C_3 - C_6 环烷基磺酰基; 优选地, R_2 是1-氰基环丙基、环丙基磺酰基、 $-OC(CH_3)_2CN$ 或环丙基; R_3 和 R_4 彼此独立地是氢、卤素、 C_1 - C_4 烷基、 C_1 - C_6 卤代烷基、 C_3 - C_6 环烷基、被氰基单取代的 C_3 - C_6 环烷基、 C_1 - C_6 氰基烷基、 C_1 - C_6 氰基烷氧基、氰基、 C_1 - C_4 烷氧基、 C_1 - C_6 卤代烷氧基、 $-N(R_7R_8)$ 或 $-N(R_7)C(=O)R_8$; 并且 R_7 和 R_8 彼此独立地是氢或 C_1 - C_4 烷基。

[0084] 在另一组优选的具有式I-1的化合物中, R_1 是乙基或环丙基甲基; X 是S或 SO_2 ; R_2 是被氰基单取代的 C_3 - C_6 环烷基; 优选地, R_2 是被氰基单取代的环丙基; 并且 R_3 和 R_4 彼此独立地是氢、三氟甲基、1,1-二氟乙基、 $-OCHF_2$ 、 $-OCH_2CHF_2$ 、 $-OCH_2CF_3$ 、环丙基、氰基环丙基、氰基异丙基、三氟甲氧基、 $-CHF_2$ 、 $-OC(CH_3)_2CN$ 、 $-NHC(O)CH_3$ 或 $-NCH_3C(O)CH_3$ 。

[0085] 在另一组优选的具有式I-1的化合物中, R_1 是乙基; X 是 SO_2 ; R_2 是1-氰基环丙基; 并且 R_3 和 R_4 彼此独立地是氢、三氟甲基、1,1-二氟乙基、 $-OCHF_2$ 、 $-OCH_2CHF_2$ 、 $-OCH_2CF_3$ 、环丙基、氰基环丙基、氰基异丙基、三氟甲氧基、 $-CHF_2$ 、 $-OC(CH_3)_2CN$ 、 $-NHC(O)CH_3$ 或 $-NCH_3C(O)CH_3$; 优选地, R_3 和 R_4 彼此独立地是氢、三氟甲基、二氟乙基、环丙基、氰基环丙基或氰基异丙基。

[0086] 根据此实施例的一组优选的化合物是具有式(I-1a)的化合物, 其是具有式(I-1)的化合物, 或具有式(I-1)的化合物的任何优选实施例, 其中 R_2 是1-氰基环丙基; X 是S或 SO_2 ; 优选地, X 是 SO_2 ; 并且 R_1 是乙基或环丙基甲基; 优选地, R_1 是乙基。

[0087] 根据此实施例的另一组优选的化合物是具有式(I-1b)的化合物, 其是具有式(I-1)的化合物, 或具有式(I-1)的化合物的任何优选实施例, 其中 R_4 是氢并且 R_3 是氢、三氟甲基、1,1-二氟乙基、 $-OCHF_2$ 、 $-OCH_2CHF_2$ 、 $-OCH_2CF_3$ 、环丙基、氰基环丙基、氰基异丙基、三氟甲氧基、 $-CHF_2$ 、 $-OC(CH_3)_2CN$ 、 $-NHC(O)CH_3$ 或 $-NCH_3C(O)CH_3$; 或者其中 R_3 是氢并且 R_4 是三氟甲基、1,1-二氟乙基、 $-OCHF_2$ 、 $-OCH_2CHF_2$ 、 $-OCH_2CF_3$ 、环丙基、氰基环丙基、氰基异丙基、三氟甲氧基、 $-CHF_2$ 、 $-OC(CH_3)_2CN$ 、 $-NHC(O)CH_3$ 或 $-NCH_3C(O)CH_3$; 优选地, R_4 是氢并且 R_3 是氢、三氟甲基、二氟乙基、环丙基、氰基环丙基或氰基异丙基; 或者 R_3 是氢并且 R_4 是氢、三氟甲基、二氟乙基、环丙基、氰基环丙基或氰基异丙基; 更优选地, R_4 是氢且 R_3 是氢、三氟甲基、1,1-二氟乙基、环丙基、1-氰基环丙基或1-氰基-1-甲基-乙基; 或者 R_3 是氢并且 R_4 是氢、三氟甲基、1,1-二氟乙基、环丙基、1-氰基环丙基或1-氰基-1-甲基-乙基。

[0088] 根据此实施例的另一组优选的化合物是具有式(I-1c)的化合物, 其是具有式(I-1)的化合物, 或具有式(I-1)的化合物的任何优选实施例, 其中 G_1 是N并且 G_2 是CH。

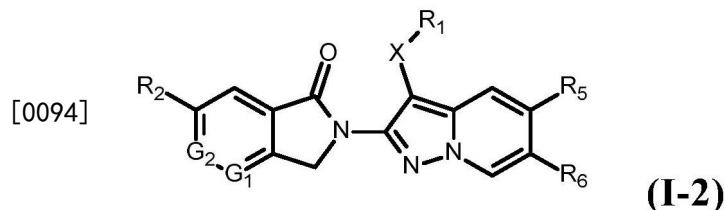
[0089] 根据此实施例的一组优选的化合物是具有式(I-1d)的化合物, 其是具有式(I-1)的化合物, 或具有式(I-1)的化合物的任何优选实施例, 其中 G_1 是CH并且 G_2 是N。

[0090] 根据此实施例的另一组优选的化合物是具有式(I-1e)的化合物, 其是具有式(I-1)的化合物, 或具有式(I-1)的化合物的任何优选实施例, 其中 G_1 和 G_2 两者都是N。

[0091] 根据此实施例的另一组优选的化合物是具有式(I-1f)的化合物,其是具有式(I-1)的化合物,或具有式(I-1)的化合物的任何优选实施例,其中 G_1 和 G_2 两者都是CH。

[0092] 本发明还提供了具有式I-1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。

[0093] 另一组优选的具有式I的化合物由具有式I-2的化合物表示



[0095] 其中 R_2 、 G_1 、 G_2 、 X 、 R_1 、 R_5 、 R_6 、 R_7 和 R_8 如以上在式I中所定义。

[0096] 在一组优选的具有式I-2的化合物中, R_1 是 C_1 - C_4 烷基或环丙基- C_1 - C_4 烷基; R_2 是 C_3 - C_6 环烷基、被氰基单取代的 C_3 - C_6 环烷基、 C_1 - C_6 氰基烷氧基、 C_3 - C_6 环烷基磺酰基;优选地, R_2 是1-氰基环丙基、环丙基磺酰基、 $-OC(CH_3)_2CN$ 或环丙基; R_5 和 R_6 彼此独立地是氢、卤素、 C_1 - C_4 烷基、 C_1 - C_6 卤代烷基、 C_3 - C_6 环烷基、被氰基单取代的 C_3 - C_6 环烷基、 C_1 - C_6 氰基烷基、 C_1 - C_6 氰基烷氧基、氰基、 C_1 - C_4 烷氧基、 C_1 - C_6 卤代烷氧基、 $-N(R_7R_8)$ 或 $-N(R_7)C(=O)R_8$;并且 R_7 和 R_8 彼此独立地是氢或 C_1 - C_4 烷基。

[0097] 在另一组优选的具有式I-2的化合物中, R_1 是乙基或环丙基甲基; X 是S或 SO_2 ; R_2 是被氰基单取代的 C_3 - C_6 环烷基;优选地, R_2 是被氰基单取代的环丙基;并且 R_5 和 R_6 彼此独立地是氢、三氟甲基、1,1-二氟乙基、 $-OCHF_2$ 、 $-OCH_2CHF_2$ 、 $-OCH_2CF_3$ 、环丙基、氰基环丙基、氰基异丙基、三氟甲氧基、 $-CHF_2$ 、 $-OC(CH_3)_2CN$ 、 $-NHC(O)CH_3$ 或 $-NCH_3C(O)CH_3$ 。

[0098] 在另一组优选的具有式I-2的化合物中, R_1 是乙基; X 是 SO_2 ; R_2 是1-氰基环丙基;并且 R_5 和 R_6 彼此独立地是氢、三氟甲基、1,1-二氟乙基、 $-OCHF_2$ 、 $-OCH_2CHF_2$ 、 $-OCH_2CF_3$ 、环丙基、氰基环丙基、氰基异丙基、三氟甲氧基、 $-CHF_2$ 、 $-OC(CH_3)_2CN$ 、 $-NHC(O)CH_3$ 或 $-NCH_3C(O)CH_3$;优选地, R_5 和 R_6 彼此独立地是氢、三氟甲基、二氟乙基、环丙基、氰基环丙基或氰基异丙基。

[0099] 根据此实施例的一组优选的化合物是具有式(I-2a)的化合物,其是具有式(I-2)的化合物,或具有式(I-2)的化合物的任何优选实施例,其中 R_2 是1-氰基环丙基; X 是S或 SO_2 ;优选地, X 是 SO_2 ;并且 R_1 是乙基或环丙基甲基;优选地, R_1 是乙基。

[0100] 根据此实施例的另一组优选的化合物是具有式(I-2b)的化合物,其是具有式(I-2)的化合物,或具有式(I-2)的化合物的任何优选实施例的化合物,其中 R_6 是氢并且 R_5 是氢、三氟甲基、1,1-二氟乙基、 $-OCHF_2$ 、 $-OCH_2CHF_2$ 、 $-OCH_2CF_3$ 、环丙基、氰基环丙基、氰基异丙基、三氟甲氧基、 $-CHF_2$ 、 $-OC(CH_3)_2CN$ 、 $-NHC(O)CH_3$ 或 $-NCH_3C(O)CH_3$;或者其中 R_5 是氢并且 R_6 是三氟甲基、1,1-二氟乙基、 $-OCHF_2$ 、 $-OCH_2CHF_2$ 、 $-OCH_2CF_3$ 、环丙基、氰基环丙基、氰基异丙基、三氟甲氧基、 $-CHF_2$ 、 $-OC(CH_3)_2CN$ 、 $-NHC(O)CH_3$ 或 $-NCH_3C(O)CH_3$;优选地, R_6 是氢并且 R_5 是氢、三氟甲基、1,1-二氟乙基、环丙基、1-氰基环丙基或1-氰基-1-甲基-乙基;或者 R_5 是氢并且 R_6 是氢、三氟甲基、1,1-二氟乙基、环丙基、1-氰基环丙基或1-氰基-1-甲基-乙基。

[0101] 根据此实施例的另一组优选的化合物是具有式(I-2c)的化合物,其是具有式(I-2)的化合物,或具有式(I-2)的化合物的任何优选实施例,其中 G_1 是N并且 G_2 是CH。

[0102] 根据此实施例的一组优选的化合物是具有式(I-2d)的化合物,其是具有式(I-2)

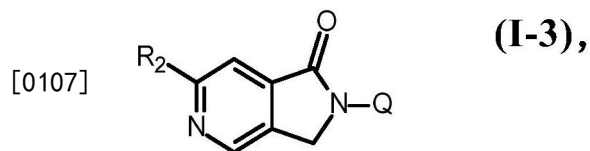
的化合物,或具有式(I-2)的化合物的任何优选实施例,其中 G_1 是CH并且 G_2 是N。

[0103] 根据此实施例的另一组优选的化合物是具有式(I-2e)的化合物,其是具有式(I-2)的化合物,或具有式(I-2)的化合物的任何优选实施例,其中 G_1 和 G_2 两者都是N。

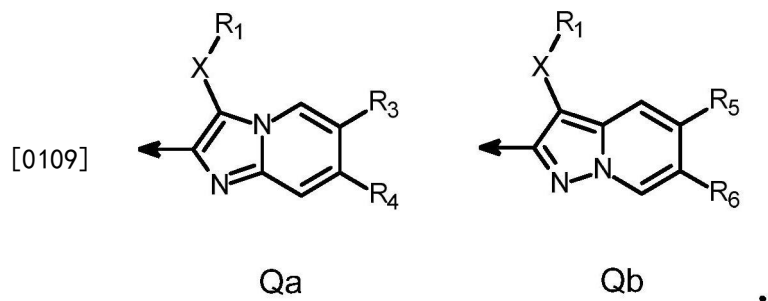
[0104] 根据此实施例的另一组优选的化合物是具有式(I-2f)的化合物,其是具有式(I-2)的化合物,或具有式(I-2)的化合物的任何优选实施例,其中 G_1 和 G_2 两者都是CH。

[0105] 本发明还提供了具有式I-2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。

[0106] 另一组优选的具有式I的化合物由以下表示:具有式I-3的化合物



[0108] 其中Q是选自由以下组成的组的基团:式Qa和Qb



[0110] 其中箭头指示与双环的氮原子的附接点;以及

[0111] R_2 、X、 R_1 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 和 R_8 如以上在式I中所定义。

[0112] 在一组优选的具有式I-3的化合物中, R_1 是 C_1 - C_4 烷基或环丙基- C_1 - C_4 烷基; R_2 是 C_3 - C_6 环烷基、被氰基单取代的 C_3 - C_6 环烷基、 C_1 - C_6 氰基烷氧基、 C_3 - C_6 环烷基磺酰基;优选地, R_2 是 C_3 - C_6 环烷基、被氰基单取代的 C_3 - C_6 环烷基、 C_1 - C_6 氰基烷氧基、 C_3 - C_6 环烷基磺酰基;并且X是S或 SO_2 。

[0113] 在另一组优选的具有式I-3的化合物中, R_1 是 C_1 - C_4 烷基; R_2 是被氰基单取代的 C_3 - C_6 环烷基,优选地 R_2 是氰基环丙基;并且X是S或 SO_2 。

[0114] 在另一组优选的具有式I-3的化合物中, R_1 是乙基或环丙基甲基; R_2 是被氰基单取代的 C_3 - C_6 环烷基;并且X是S或 SO_2 。

[0115] 在另一组优选的具有式I-3的化合物中, R_1 是乙基;X是 SO_2 ;并且 R_2 是1-氰基环丙基。

[0116] 根据此实施例的一组优选的化合物是具有式(I-3a)的化合物,其是具有式(I-3)的化合物,或具有式(I-3)的化合物的任何优选实施例,其中Q是Qa。

[0117] 在一组优选的具有式I-3a的化合物中, R_3 和 R_4 彼此独立地是氢、卤素、 C_1 - C_4 烷基、 C_1 - C_6 卤代烷基、 C_3 - C_6 环烷基、被氰基单取代的 C_3 - C_6 环烷基、 C_1 - C_6 氰基烷基、 C_1 - C_6 氰基烷氧基、氰基、 C_1 - C_4 烷氧基、 C_1 - C_6 卤代烷氧基、-N(R_7 R_8)或-N(R_7)C(=O) R_8 ;并且 R_7 和 R_8 彼此独立地是氢或 C_1 - C_4 烷基;优选地, R_3 和 R_4 彼此独立地是氢、三氟甲基、二氟乙基、环丙基、氰基环丙基或氰基异丙基。

[0118] 在另一组优选的具有式I-3a的化合物中, R_3 或 R_4 中的一个选自氢并且 R_3 或 R_4 中的

另一个选自氢、卤素、 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_6 卤代烷基、 C_3-C_6 环烷基、被氰基单取代的 C_3-C_6 环烷基、 C_1-C_6 氰基烷基、 C_1-C_6 氰基烷氧基、氰基、 C_1-C_4 烷氧基、 C_1-C_6 卤代烷氧基、 $-N(R_7R_8)$ 和 $-N(R_7)C(=O)R_8$ ；其中 R_7 和 R_8 彼此独立地是氢或 C_1-C_4 烷基；优选地， R_4 是氢并且 R_3 是氢、三氟甲基、二氟乙基、环丙基、氰基环丙基或氰基异丙基；或者 R_3 是氢并且 R_4 是氢、三氟甲基、二氟乙基、环丙基、氰基环丙基或氰基异丙基。

[0119] 在另一组优选的具有式I-3a的化合物中， R_3 或 R_4 中的一个选自氢并且 R_3 或 R_4 中的另一个选自氢、三氟甲基、1,1-二氟乙基、 $-OCHF_2$ 、 $-OCH_2CHF_2$ 、 $-OCH_2CF_3$ 、环丙基、氰基环丙基、氰基异丙基、三氟甲氧基、 $-CHF_2$ 、 $-OC(CH_3)_2CN$ 、 $-NHC(O)CH_3$ 和 $-NCH_3C(O)CH_3$ 。

[0120] 另一组优选的具有式I-3a的化合物是那些化合物，其中 R_4 是氢并且 R_3 是氢、三氟甲基、1,1-二氟乙基、 $-OCHF_2$ 、 $-OCH_2CHF_2$ 、 $-OCH_2CF_3$ 、环丙基、1-氰基环丙基、1-氰基-1-甲基-乙基、三氟甲氧基、 $-CHF_2$ 、 $-OC(CH_3)_2CN$ 、 $-NHC(O)CH_3$ 或 $-NCH_3C(O)CH_3$ ；或者

[0121] R_3 是氢并且 R_4 是三氟甲基、1,1-二氟乙基、 $-OCHF_2$ 、 $-OCH_2CHF_2$ 、 $-OCH_2CF_3$ 、环丙基、1-氰基环丙基、1-氰基-1-甲基-乙基、三氟甲氧基、 $-CHF_2$ 、 $-OC(CH_3)_2CN$ 、 $-NHC(O)CH_3$ 或 $-NCH_3C(O)CH_3$ 。

[0122] 另一组优选的具有式I-3a的化合物是以下化合物，其中 R_4 是氢并且 R_3 是氢、三氟甲基、1,1-二氟乙基、环丙基、1-氰基环丙基或1-氰基-1-甲基-乙基；或者 R_3 是氢并且 R_4 是氢、三氟甲基、1,1-二氟乙基、环丙基、1-氰基环丙基或1-氰基-1-甲基-乙基。

[0123] 根据此实施例的另一组优选的化合物是具有式(I-3b)的化合物，其是具有式(I-3)的化合物，或具有式(I-3)的化合物的任何优选实施例，其中Q是Qb。

[0124] 在一组优选的具有式I-3b的化合物中， R_5 和 R_6 彼此独立地是氢、卤素、 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_6 卤代烷基、 C_3-C_6 环烷基、被氰基单取代的 C_3-C_6 环烷基、 C_1-C_6 氰基烷基、 C_1-C_6 氰基烷氧基、氰基、 C_1-C_4 烷氧基、 C_1-C_6 卤代烷氧基、 $-N(R_7R_8)$ 或 $-N(R_7)C(=O)R_8$ ；并且 R_7 和 R_8 彼此独立地是氢或 C_1-C_4 烷基；优选地， R_5 和 R_6 彼此独立地是氢、三氟甲基、二氟乙基、环丙基、氰基环丙基或氰基异丙基。

[0125] 在另一组优选的具有式I-3b的化合物中， R_5 或 R_6 中的一个选自氢并且 R_5 或 R_6 中的另一个选自氢、卤素、 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_6 卤代烷基、 C_3-C_6 环烷基、被氰基单取代的 C_3-C_6 环烷基、 C_1-C_6 氰基烷基、 C_1-C_6 氰基烷氧基、氰基、 C_1-C_4 烷氧基、 C_1-C_6 卤代烷氧基、 $-N(R_7R_8)$ 和 $-N(R_7)C(=O)R_8$ ；其中 R_7 和 R_8 彼此独立地是氢或 C_1-C_4 烷基；优选地， R_6 是氢并且 R_5 是氢、三氟甲基、二氟乙基、环丙基、氰基环丙基或氰基异丙基；或者 R_5 是氢并且 R_6 是氢、三氟甲基、二氟乙基、环丙基、氰基环丙基或氰基异丙基。

[0126] 在另一组优选的具有式I-3b的化合物中， R_5 或 R_6 中的一个选自氢并且 R_5 或 R_6 中的另一个选自氢、三氟甲基、1,1-二氟乙基、 $-OCHF_2$ 、 $-OCH_2CHF_2$ 、 $-OCH_2CF_3$ 、环丙基、氰基环丙基、氰基异丙基、三氟甲氧基、 $-CHF_2$ 、 $-OC(CH_3)_2CN$ 、 $-NHC(O)CH_3$ 和 $-NCH_3C(O)CH_3$ 。

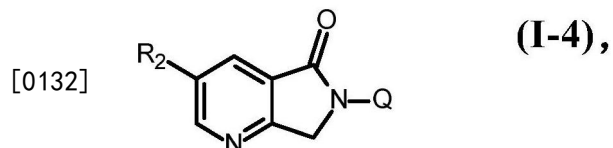
[0127] 另一组优选的具有式I-3b的化合物是那些化合物，其中 R_6 是氢并且 R_5 是氢、三氟甲基、1,1-二氟乙基、 $-OCHF_2$ 、 $-OCH_2CHF_2$ 、 $-OCH_2CF_3$ 、环丙基、1-氰基环丙基、1-氰基-1-甲基-乙基、三氟甲氧基、 $-CHF_2$ 、 $-OC(CH_3)_2CN$ 、 $-NHC(O)CH_3$ 或 $-NCH_3C(O)CH_3$ ；或者

[0128] R_5 是氢并且 R_6 是三氟甲基、1,1-二氟乙基、 $-OCHF_2$ 、 $-OCH_2CHF_2$ 、 $-OCH_2CF_3$ 、环丙基、1-氰基环丙基、1-氰基-1-甲基-乙基、三氟甲氧基、 $-CHF_2$ 、 $-OC(CH_3)_2CN$ 、 $-NHC(O)CH_3$ 或 $-NCH_3C(O)CH_3$ 。

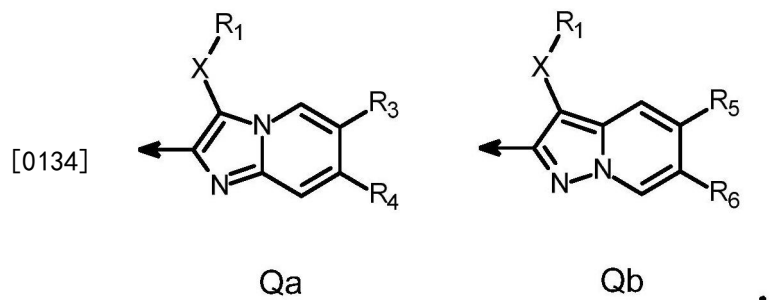
[0129] 另一组优选的具有式I-3b的化合物是以下化合物,其中 R_6 是氢并且 R_5 是氢、三氟甲基、1,1-二氟乙基、环丙基、1-氰基环丙基或1-氰基-1-甲基-乙基;或者 R_5 是氢并且 R_6 是氢、三氟甲基、1,1-二氟乙基、环丙基、1-氰基环丙基或1-氰基-1-甲基-乙基。

[0130] 本发明还提供了具有式I-3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。

[0131] 另一组优选的具有式I的化合物由以下表示:具有式I-4的化合物



[0133] 其中Q是选自由以下组成的组的基团:式Qa和Qb



[0135] 其中箭头指示与双环的氮原子的附接点;以及

[0136] R_2 、X、 R_1 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 和 R_8 如以上在式I中所定义。

[0137] 在一组优选的具有式I-4的化合物中, R_1 是 C_1 - C_4 烷基或环丙基- C_1 - C_4 烷基; R_2 是 C_3 - C_6 环烷基、被氰基单取代的 C_3 - C_6 环烷基、 C_1 - C_6 氰基烷氧基、 C_3 - C_6 环烷基磺酰基;优选地, R_2 是 C_3 - C_6 环烷基、被氰基单取代的 C_3 - C_6 环烷基、 C_1 - C_6 氰基烷氧基、 C_3 - C_6 环烷基磺酰基,并且X是S或 SO_2 。

[0138] 在另一组优选的具有式I-4的化合物中, R_1 是 C_1 - C_4 烷基; R_2 是被氰基单取代的 C_3 - C_6 环烷基,优选氰基环丙基;并且X是S或 SO_2 。

[0139] 在另一组优选的具有式I-4的化合物中, R_1 是乙基或环丙基甲基; R_2 是被氰基单取代的 C_3 - C_6 环烷基;并且X是S或 SO_2 。

[0140] 在另一组优选的具有式I-4的化合物中, R_1 是乙基;X是 SO_2 ;并且 R_2 是1-氰基环丙基。

[0141] 根据此实施例的一组优选的化合物是具有式(I-4a)的化合物,其是具有式(I-4)的化合物,或具有式(I-4)的化合物的任何优选实施例,其中Q是Qa。

[0142] 在一组优选的具有式I-4a的化合物中, R_3 和 R_4 彼此独立地是氢、卤素、 C_1 - C_4 烷基、 C_1 - C_6 卤代烷基、 C_3 - C_6 环烷基、被氰基单取代的 C_3 - C_6 环烷基、 C_1 - C_6 氰基烷基、 C_1 - C_6 氰基烷氧基、氰基、 C_1 - C_4 烷氧基、 C_1 - C_6 卤代烷氧基、-N(R_7 R_8)或-N(R_7)C(=O) R_8 ;并且 R_7 和 R_8 彼此独立地是氢或 C_1 - C_4 烷基;优选地, R_3 和 R_4 彼此独立地是氢、三氟甲基、二氟乙基、环丙基、氰基环丙基或氰基异丙基。

[0143] 在另一组优选的具有式I-4a的化合物中, R_3 或 R_4 中的一个选自氢并且 R_3 或 R_4 中的另一个选自氢、卤素、 C_1 - C_4 烷基、 C_1 - C_6 卤代烷基、 C_3 - C_6 环烷基、被氰基单取代的 C_3 - C_6 环烷基、 C_1 - C_6 氰基烷基、 C_1 - C_6 氰基烷氧基、氰基、 C_1 - C_4 烷氧基、 C_1 - C_6 卤代烷氧基、-N(R_7 R_8)和-N(R_7)C

(=O)R₈; 其中R₇和R₈彼此独立地是氢或C₁-C₄烷基; 优选地, R₄是氢并且R₃是氢、三氟甲基、二氟乙基、环丙基、氰基环丙基或氰基异丙基; 或者R₃是氢并且R₄是氢、三氟甲基、二氟乙基、环丙基、氰基环丙基或氰基异丙基。

[0144] 在另一组优选的具有式I-4a的化合物中, R₃或R₄中的一个选自氢并且R₃或R₄中的另一个选自氢、三氟甲基、1,1-二氟乙基、-OCHF₂、-OCH₂CHF₂、-OCH₂CF₃、环丙基、氰基环丙基、氰基异丙基、三氟甲氧基、-CHF₂、-OC(CH₃)₂CN、-NHC(O)CH₃和-NCH₃C(O)CH₃。

[0145] 另一组优选的具有式I-4a的化合物是那些化合物, 其中R₄是氢并且R₃是氢、三氟甲基、1,1-二氟乙基、-OCHF₂、-OCH₂CHF₂、-OCH₂CF₃、环丙基、1-氰基环丙基、1-氰基-1-甲基-乙基、三氟甲氧基、-CHF₂、-OC(CH₃)₂CN、-NHC(O)CH₃或-NCH₃C(O)CH₃; 或者

[0146] R₃是氢并且R₄是三氟甲基、1,1-二氟乙基、-OCHF₂、-OCH₂CHF₂、-OCH₂CF₃、环丙基、1-氰基环丙基、1-氰基-1-甲基-乙基、三氟甲氧基、-CHF₂、-OC(CH₃)₂CN、-NHC(O)CH₃或-NCH₃C(O)CH₃。

[0147] 另一组优选的具有式I-4a的化合物是以下化合物, 其中R₄是氢并且R₃是氢、三氟甲基、1,1-二氟乙基、环丙基、1-氰基环丙基或1-氰基-1-甲基-乙基; 或者R₃是氢并且R₄是氢、三氟甲基、1,1-二氟乙基、环丙基、1-氰基环丙基或1-氰基-1-甲基-乙基。

[0148] 一组杰出的具有式I-4a的化合物是具有式(I-4a-1)的化合物, 其中:

[0149] R₁是C₁-C₄烷基, 优选地是乙基;

[0150] R₂是被氰基单取代的C₃-C₆环烷基, 优选氰基环丙基;

[0151] X是S或SO₂, 优选SO₂; 以及

[0152] R₃或R₄中的一个选自氢且R₃或R₄中的另一个选自C₁-C₆卤代烷基, 优选三氟甲基。

[0153] 另一组杰出的具有式I-4a的化合物是具有式(I-4a-2)的化合物, 其中:

[0154] R₁是C₁-C₄烷基, 优选地是乙基;

[0155] R₂是被氰基单取代的环丙基, 优选1-氰基环丙基;

[0156] X是S或SO₂, 优选SO₂;

[0157] R₄是氢; 以及

[0158] R₃是C₁-C₆卤代烷基, 优选三氟甲基。

[0159] 根据此实施例的另一组优选的化合物是具有式(I-4b)的化合物, 其是具有式(I-4)的化合物, 或具有式(I-4)的化合物的任何优选实施例, 其中Q是Qb。

[0160] 在一组优选的具有式I-4b的化合物中, R₅和R₆彼此独立地是氢、卤素、C₁-C₄烷基、C₁-C₆卤代烷基、C₃-C₆环烷基、被氰基单取代的C₃-C₆环烷基、C₁-C₆氰基烷基、C₁-C₆氰基烷氧基、氰基、C₁-C₄烷氧基、C₁-C₆卤代烷氧基、-N(R₇R₈)或-N(R₇)C(=O)R₈; 并且R₇和R₈彼此独立地是氢或C₁-C₄烷基; 优选地, R₅和R₆彼此独立地是氢、三氟甲基、二氟乙基、环丙基、氰基环丙基或氰基异丙基。

[0161] 在另一组优选的具有式I-4b的化合物中, R₅或R₆中的一个选自氢并且R₅或R₆中的另一个选自氢、卤素、C₁-C₄烷基、C₁-C₆卤代烷基、C₃-C₆环烷基、被氰基单取代的C₃-C₆环烷基、C₁-C₆氰基烷基、C₁-C₆氰基烷氧基、氰基、C₁-C₄烷氧基、C₁-C₆卤代烷氧基、-N(R₇R₈)和-N(R₇)C(=O)R₈; 其中R₇和R₈彼此独立地是氢或C₁-C₄烷基。

[0162] 在另一组优选的具有式I-4b的化合物中, R₅或R₆中的一个选自氢并且R₅或R₆中的另一个选自氢、三氟甲基、1,1-二氟乙基、-OCHF₂、-OCH₂CHF₂、-OCH₂CF₃、环丙基、氰基环丙基、

氰基异丙基、三氟甲氧基、 $-\text{CHF}_2$ 、 $-\text{OC}(\text{CH}_3)_2\text{CN}$ 、 $-\text{NHC}(\text{O})\text{CH}_3$ 和 $-\text{NCH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ 。

[0163] 另一组优选的具有式I-4b的化合物是那些化合物,其中 R_6 是氢并且 R_5 是氢、三氟甲基、1,1-二氟乙基、 $-\text{OCHF}_2$ 、 $-\text{OCH}_2\text{CHF}_2$ 、 $-\text{OCH}_2\text{CF}_3$ 、环丙基、1-氰基环丙基、1-氰基-1-甲基-乙基、三氟甲氧基、 $-\text{CHF}_2$ 、 $-\text{OC}(\text{CH}_3)_2\text{CN}$ 、 $-\text{NHC}(\text{O})\text{CH}_3$ 或 $-\text{NCH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$;或者

[0164] R_5 是氢并且 R_6 是三氟甲基、1,1-二氟乙基、 $-\text{OCHF}_2$ 、 $-\text{OCH}_2\text{CHF}_2$ 、 $-\text{OCH}_2\text{CF}_3$ 、环丙基、1-氰基环丙基、1-氰基-1-甲基-乙基、三氟甲氧基、 $-\text{CHF}_2$ 、 $-\text{OC}(\text{CH}_3)_2\text{CN}$ 、 $-\text{NHC}(\text{O})\text{CH}_3$ 或 $-\text{NCH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$;

[0165] 优选地, R_6 是氢并且 R_5 是氢、三氟甲基、二氟乙基、环丙基、氰基环丙基或氰基异丙基;或者

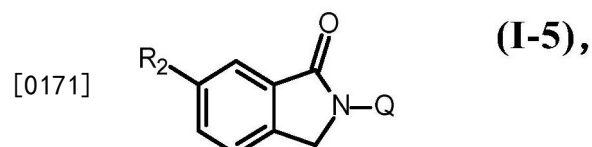
[0166] R_5 是氢并且 R_6 是氢、三氟甲基、二氟乙基、环丙基、氰基环丙基或氰基异丙基。

[0167] 另一组优选的具有式I-4b的化合物是以下化合物,其中 R_6 是氢并且 R_5 是氢、三氟甲基、1,1-二氟乙基、环丙基、1-氰基环丙基或1-氰基-1-甲基-乙基;或者

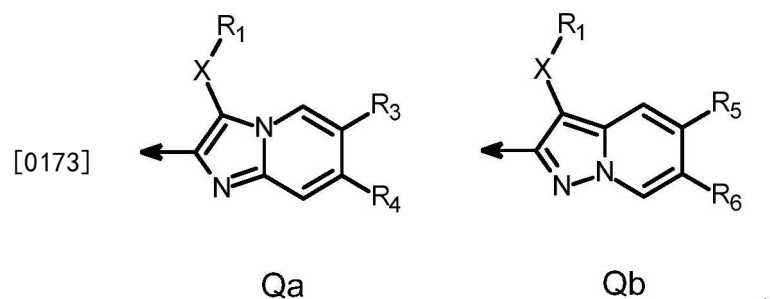
[0168] R_5 是氢并且 R_6 是氢、三氟甲基、1,1-二氟乙基、环丙基、1-氰基环丙基或1-氰基-1-甲基-乙基。

[0169] 本发明还提供了具有式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。

[0170] 另一组优选的具有式I的化合物由以下表示:具有式I-5的化合物



[0172] 其中Q是选自由以下组成的组的基团:式Qa和Qb



[0174] 其中箭头指示与双环的氮原子的附接点;以及

[0175] R_2 、X、 R_1 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 和 R_8 如以上在式I中所定义。

[0176] 在一组优选的具有式I-5的化合物中, R_1 是 C_1 - C_4 烷基或环丙基- C_1 - C_4 烷基; R_2 是 C_3 - C_6 环烷基、被氰基单取代的 C_3 - C_6 环烷基、 C_1 - C_6 氰基烷氧基、 C_3 - C_6 环烷基磺酰基; R_2 是1-氰基环丙基、环丙基磺酰基、 $-\text{OC}(\text{CH}_3)_2\text{CN}$ 或环丙基;并且X是S或 SO_2 。

[0177] 在另一组优选的具有式I-5的化合物中, R_1 是 C_1 - C_4 烷基; R_2 是被氰基单取代的 C_3 - C_6 环烷基,优选氰基环丙基;并且X是S或 SO_2 。

[0178] 在另一组优选的具有式I-5的化合物中, R_1 是乙基或环丙基甲基; R_2 是被氰基单取代的 C_3 - C_6 环烷基;并且X是S或 SO_2 。

[0179] 在另一组优选的具有式I-5的化合物中, R_1 是乙基;X是 SO_2 ;并且 R_2 是1-氰基环丙基。

[0180] 根据此实施例的一组优选的化合物是具有式(I-5a)的化合物,其是具有式(I-5)的化合物,或具有式(I-5)的化合物的任何优选实施例,其中Q是Qa。

[0181] 在一组优选的具有式I-5a的化合物中, R_3 和 R_4 彼此独立地是氢、卤素、 C_1 - C_4 烷基、 C_1 - C_6 卤代烷基、 C_3 - C_6 环烷基、被氰基单取代的 C_3 - C_6 环烷基、 C_1 - C_6 氰基烷基、 C_1 - C_6 氰基烷氧基、氰基、 C_1 - C_4 烷氧基、 C_1 - C_6 卤代烷氧基、 $-N(R_7R_8)$ 或 $-N(R_7)C(=O)R_8$;并且 R_7 和 R_8 彼此独立地是氢或 C_1 - C_4 烷基;优选地, R_3 和 R_4 彼此独立地是氢、三氟甲基、二氟乙基、环丙基、氰基环丙基或氰基异丙基。

[0182] 在另一组优选的具有式I-5a的化合物中, R_3 或 R_4 中的一个选自氢并且 R_3 或 R_4 中的另一个选自氢、卤素、 C_1 - C_4 烷基、 C_1 - C_6 卤代烷基、 C_3 - C_6 环烷基、被氰基单取代的 C_3 - C_6 环烷基、 C_1 - C_6 氰基烷基、 C_1 - C_6 氰基烷氧基、氰基、 C_1 - C_4 烷氧基、 C_1 - C_6 卤代烷氧基、 $-N(R_7R_8)$ 和 $-N(R_7)C(=O)R_8$;其中 R_7 和 R_8 彼此独立地是氢或 C_1 - C_4 烷基。

[0183] 在另一组优选的具有式I-5a的化合物中, R_3 或 R_4 中的一个选自氢并且 R_3 或 R_4 中的另一个选自氢、三氟甲基、1,1-二氟乙基、 $-OCHF_2$ 、 $-OCH_2CHF_2$ 、 $-OCH_2CF_3$ 、环丙基、氰基环丙基、氰基异丙基、三氟甲氧基、 $-CHF_2$ 、 $-OC(CH_3)_2CN$ 、 $-NHC(O)CH_3$ 和 $-NCH_3C(O)CH_3$ 。

[0184] 另一组优选的具有式I-5a的化合物是那些化合物,其中 R_4 是氢并且 R_3 是氢、三氟甲基、1,1-二氟乙基、 $-OCHF_2$ 、 $-OCH_2CHF_2$ 、 $-OCH_2CF_3$ 、环丙基、1-氰基环丙基、1-氰基-1-甲基-乙基、三氟甲氧基、 $-CHF_2$ 、 $-OC(CH_3)_2CN$ 、 $-NHC(O)CH_3$ 或 $-NCH_3C(O)CH_3$;或者

[0185] R_3 是氢并且 R_4 是三氟甲基、1,1-二氟乙基、 $-OCHF_2$ 、 $-OCH_2CHF_2$ 、 $-OCH_2CF_3$ 、环丙基、1-氰基环丙基、1-氰基-1-甲基-乙基、三氟甲氧基、 $-CHF_2$ 、 $-OC(CH_3)_2CN$ 、 $-NHC(O)CH_3$ 或 $-NCH_3C(O)CH_3$;

[0186] 优选地, R_4 是氢并且 R_3 是氢、三氟甲基、二氟乙基、环丙基、氰基环丙基或氰基异丙基;或者

[0187] R_3 是氢并且 R_4 是氢、三氟甲基、二氟乙基、环丙基、氰基环丙基或氰基异丙基。

[0188] 另一组优选的具有式I-5a的化合物是以下化合物,其中 R_4 是氢并且 R_3 是氢、三氟甲基、1,1-二氟乙基、环丙基、1-氰基环丙基或1-氰基-1-甲基-乙基;或者 R_3 是氢并且 R_4 是氢、三氟甲基、1,1-二氟乙基、环丙基、1-氰基环丙基或1-氰基-1-甲基-乙基。

[0189] 一组杰出的具有式I-5a的化合物是具有式(I-5a-1)的化合物,其中:

[0190] R_1 是 C_1 - C_4 烷基,优选地是乙基;

[0191] R_2 是被氰基单取代的 C_3 - C_6 环烷基,优选氰基环丙基;

[0192] X是S或 SO_2 ,优选 SO_2 ;以及

[0193] R_3 或 R_4 中的一个选自氢且 R_3 或 R_4 中的另一个选自 C_1 - C_6 卤代烷基,优选三氟甲基。

[0194] 另一组杰出的具有式I-5a的化合物是具有式(I-5a-2)的化合物,其中:

[0195] R_1 是 C_1 - C_4 烷基,优选地是乙基;

[0196] R_2 是被氰基单取代的环丙基,优选1-氰基环丙基;

[0197] X是S或 SO_2 ,优选 SO_2 ;

[0198] R_4 是氢;以及

[0199] R_3 是 C_1 - C_6 卤代烷基,优选三氟甲基。

[0200] 根据此实施例的另一组优选的化合物是具有式(I-5b)的化合物,其是具有式(I-5)的化合物,或具有式(I-5)的化合物的任何优选实施例,其中Q是Qb。

[0201] 在一组优选的具有式I-5b的化合物中, R_5 和 R_6 彼此独立地是氢、卤素、 C_1 - C_4 烷基、 C_1 - C_6 卤代烷基、 C_3 - C_6 环烷基、被氰基单取代的 C_3 - C_6 环烷基、 C_1 - C_6 氰基烷基、 C_1 - C_6 氰基烷氧基、氰基、 C_1 - C_4 烷氧基、 C_1 - C_6 卤代烷氧基、 $-N(R_7R_8)$ 或 $-N(R_7)C(=O)R_8$; 并且 R_7 和 R_8 彼此独立地是氢或 C_1 - C_4 烷基。

[0202] 在另一组优选的具有式I-5b的化合物中, R_5 或 R_6 中的一个选自氢并且 R_5 或 R_6 中的另一个选自氢、卤素、 C_1 - C_4 烷基、 C_1 - C_6 卤代烷基、 C_3 - C_6 环烷基、被氰基单取代的 C_3 - C_6 环烷基、 C_1 - C_6 氰基烷基、 C_1 - C_6 氰基烷氧基、氰基、 C_1 - C_4 烷氧基、 C_1 - C_6 卤代烷氧基、 $-N(R_7R_8)$ 和 $-N(R_7)C(=O)R_8$; 其中 R_7 和 R_8 彼此独立地是氢或 C_1 - C_4 烷基。

[0203] 在另一组优选的具有式I-5b的化合物中, R_5 或 R_6 中的一个选自氢并且 R_5 或 R_6 中的另一个选自氢、三氟甲基、1,1-二氟乙基、 $-OCHF_2$ 、 $-OCH_2CHF_2$ 、 $-OCH_2CF_3$ 、环丙基、氰基环丙基、氰基异丙基、三氟甲氧基、 $-CHF_2$ 、 $-OC(CH_3)_2CN$ 、 $-NHC(O)CH_3$ 和 $-NCH_3C(O)CH_3$ 。

[0204] 另一组优选的具有式I-5b的化合物是那些化合物, 其中 R_6 是氢并且 R_5 是氢、三氟甲基、1,1-二氟乙基、 $-OCHF_2$ 、 $-OCH_2CHF_2$ 、 $-OCH_2CF_3$ 、环丙基、1-氰基环丙基、1-氰基-1-甲基-乙基、三氟甲氧基、 $-CHF_2$ 、 $-OC(CH_3)_2CN$ 、 $-NHC(O)CH_3$ 或 $-NCH_3C(O)CH_3$; 或者

[0205] R_5 是氢并且 R_6 是三氟甲基、1,1-二氟乙基、 $-OCHF_2$ 、 $-OCH_2CHF_2$ 、 $-OCH_2CF_3$ 、环丙基、1-氰基环丙基、1-氰基-1-甲基-乙基、三氟甲氧基、 $-CHF_2$ 、 $-OC(CH_3)_2CN$ 、 $-NHC(O)CH_3$ 或 $-NCH_3C(O)CH_3$ 。

[0206] 一组杰出的具有式I-5b的化合物是具有式(I-5b-1)的化合物, 其中:

[0207] R_1 是 C_1 - C_4 烷基, 优选地是乙基;

[0208] R_2 是被氰基单取代的 C_3 - C_6 环烷基, 优选氰基环丙基;

[0209] X是S或 SO_2 , 优选 SO_2 ; 以及

[0210] R_5 或 R_6 中的一个选自氢且 R_5 或 R_6 中的另一个选自 C_1 - C_6 卤代烷基, 优选三氟甲基。

[0211] 另一组杰出的具有式I-5b的化合物是具有式(I-5b-2)的化合物, 其中:

[0212] R_1 是 C_1 - C_4 烷基, 优选地是乙基;

[0213] R_2 是被氰基单取代的环丙基, 优选1-氰基环丙基;

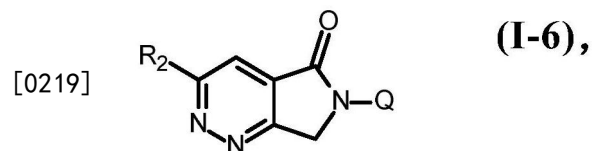
[0214] X是S或 SO_2 , 优选 SO_2 ;

[0215] R_6 是氢; 以及

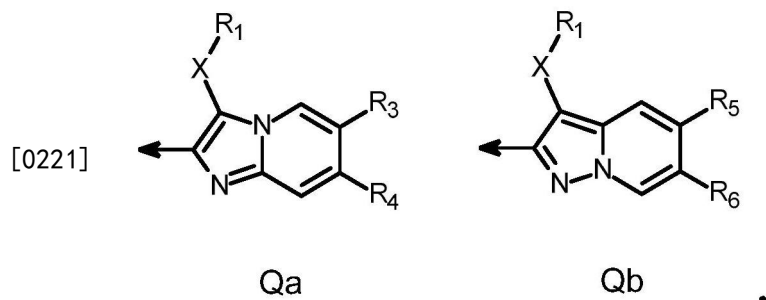
[0216] R_5 是 C_1 - C_6 卤代烷基, 优选三氟甲基。

[0217] 本发明还提供了具有式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。

[0218] 另一组优选的具有式I的化合物由以下表示: 具有式I-6的化合物



[0220] 其中Q是选自由以下组成的组的基团: 式Qa和Qb



[0222] 其中箭头指示与双环的氮原子的附接点；以及

[0223] R_2 、 X 、 R_1 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 和 R_8 如以上在式I中所定义。

[0224] 在一组优选的具有式I-6的化合物中， R_1 是 C_1 - C_4 烷基或环丙基- C_1 - C_4 烷基； R_2 是 C_3 - C_6 环烷基、被氰基单取代的 C_3 - C_6 环烷基、 C_1 - C_6 氰基烷氧基、 C_3 - C_6 环烷基磺酰基；优选 R_2 是1-氰基环丙基、环丙基磺酰基、 $-OC(CH_3)_2CN$ 或环丙基；并且 X 是S或 SO_2 。

[0225] 在另一组优选的具有式I-6的化合物中， R_1 是 C_1 - C_4 烷基； R_2 是被氰基单取代的 C_3 - C_6 环烷基，优选氰基环丙基；并且 X 是S或 SO_2 。

[0226] 在另一组优选的具有式I-6的化合物中， R_1 是乙基或环丙基甲基； R_2 是被氰基单取代的 C_3 - C_6 环烷基；并且 X 是S或 SO_2 。

[0227] 在另一组优选的具有式I-6的化合物中， R_1 是乙基； X 是 SO_2 ；并且 R_2 是1-氰基环丙基。

[0228] 根据此实施例的一组优选的化合物是具有式(I-6a)的化合物，其是具有式(I-6)的化合物，或具有式(I-6)的化合物的任何优选实施例，其中Q是Qa。

[0229] 在一组优选的具有式I-6a的化合物中， R_3 和 R_4 彼此独立地是氢、卤素、 C_1 - C_4 烷基、 C_1 - C_6 卤代烷基、 C_3 - C_6 环烷基、被氰基单取代的 C_3 - C_6 环烷基、 C_1 - C_6 氰基烷基、 C_1 - C_6 氰基烷氧基、氰基、 C_1 - C_4 烷氧基、 C_1 - C_6 卤代烷氧基、 $-N(R_7R_8)$ 或 $-N(R_7)C(=O)R_8$ ；并且 R_7 和 R_8 彼此独立地是氢或 C_1 - C_4 烷基；优选地， R_3 和 R_4 彼此独立地是氢、三氟甲基、二氟乙基、环丙基、氰基环丙基或氰基异丙基。

[0230] 在另一组优选的具有式I-6a的化合物中， R_3 或 R_4 中的一个选自氢并且 R_3 或 R_4 中的另一个选自氢、卤素、 C_1 - C_4 烷基、 C_1 - C_6 卤代烷基、 C_3 - C_6 环烷基、被氰基单取代的 C_3 - C_6 环烷基、 C_1 - C_6 氰基烷基、 C_1 - C_6 氰基烷氧基、氰基、 C_1 - C_4 烷氧基、 C_1 - C_6 卤代烷氧基、 $-N(R_7R_8)$ 和 $-N(R_7)C(=O)R_8$ ；其中 R_7 和 R_8 彼此独立地是氢或 C_1 - C_4 烷基。

[0231] 在另一组优选的具有式I-6a的化合物中， R_3 或 R_4 中的一个选自氢并且 R_3 或 R_4 中的另一个选自氢、三氟甲基、1,1-二氟乙基、 $-OCHF_2$ 、 $-OCH_2CHF_2$ 、 $-OCH_2CF_3$ 、环丙基、氰基环丙基、氰基异丙基、三氟甲氧基、 $-CHF_2$ 、 $-OC(CH_3)_2CN$ 、 $-NHC(O)CH_3$ 和 $-NCH_3C(O)CH_3$ 。

[0232] 另一组优选的具有式I-6a的化合物是那些化合物，其中 R_4 是氢并且 R_3 是氢、三氟甲基、1,1-二氟乙基、 $-OCHF_2$ 、 $-OCH_2CHF_2$ 、 $-OCH_2CF_3$ 、环丙基、1-氰基环丙基、1-氰基-1-甲基-乙基、三氟甲氧基、 $-CHF_2$ 、 $-OC(CH_3)_2CN$ 、 $-NHC(O)CH_3$ 或 $-NCH_3C(O)CH_3$ ；或者

[0233] R_3 是氢并且 R_4 是三氟甲基、1,1-二氟乙基、 $-OCHF_2$ 、 $-OCH_2CHF_2$ 、 $-OCH_2CF_3$ 、环丙基、1-氰基环丙基、1-氰基-1-甲基-乙基、三氟甲氧基、 $-CHF_2$ 、 $-OC(CH_3)_2CN$ 、 $-NHC(O)CH_3$ 或 $-NCH_3C(O)CH_3$ ；优选地， R_4 是氢并且 R_3 是氢、三氟甲基、二氟乙基、环丙基、氰基环丙基或氰基异丙基；或者

[0234] R_3 是氢并且 R_4 是氢、三氟甲基、二氟乙基、环丙基、氰基环丙基或氰基异丙基。

[0235] 另一组优选的具有式I-6a的化合物是以下化合物,其中 R_4 是氢并且 R_3 是氢、三氟甲基、1,1-二氟乙基、环丙基、1-氰基环丙基或1-氰基-1-甲基-乙基;或者

[0236] R_3 是氢并且 R_4 是氢、三氟甲基、1,1-二氟乙基、环丙基、1-氰基环丙基或1-氰基-1-甲基-乙基。

[0237]

[0238] 根据此实施例的另一组优选的化合物是具有式(I-6b)的化合物,其是具有式(I-6)的化合物,或具有式(I-6)的化合物的任何优选实施例,其中Q是Qb。

[0239] 在一组优选的具有式I-6b的化合物中, R_5 和 R_6 彼此独立地是氢、卤素、 C_1 - C_4 烷基、 C_1 - C_6 卤代烷基、 C_3 - C_6 环烷基、被氰基单取代的 C_3 - C_6 环烷基、 C_1 - C_6 氰基烷基、 C_1 - C_6 氰基烷氧基、氰基、 C_1 - C_4 烷氧基、 C_1 - C_6 卤代烷氧基、 $-N(R_7R_8)$ 或 $-N(R_7)C(=O)R_8$;并且 R_7 和 R_8 彼此独立地是氢或 C_1 - C_4 烷基;优选地, R_5 和 R_6 彼此独立地是氢、三氟甲基、二氟乙基、环丙基、氰基环丙基或氰基异丙基。

[0240] 在另一组优选的具有式I-6b的化合物中, R_5 或 R_6 中的一个选自氢并且 R_5 或 R_6 中的另一个选自氢、卤素、 C_1 - C_4 烷基、 C_1 - C_6 卤代烷基、 C_3 - C_6 环烷基、被氰基单取代的 C_3 - C_6 环烷基、 C_1 - C_6 氰基烷基、 C_1 - C_6 氰基烷氧基、氰基、 C_1 - C_4 烷氧基、 C_1 - C_6 卤代烷氧基、 $-N(R_7R_8)$ 和 $-N(R_7)C(=O)R_8$;其中 R_7 和 R_8 彼此独立地是氢或 C_1 - C_4 烷基。

[0241] 在另一组优选的具有式I-6b的化合物中, R_5 或 R_6 中的一个选自氢并且 R_5 或 R_6 中的另一个选自氢、三氟甲基、1,1-二氟乙基、 $-OCHF_2$ 、 $-OCH_2CHF_2$ 、 $-OCH_2CF_3$ 、环丙基、氰基环丙基、氰基异丙基、三氟甲氧基、 $-CHF_2$ 、 $-OC(CH_3)_2CN$ 、 $-NHC(O)CH_3$ 和 $-NCH_3C(O)CH_3$ 。

[0242] 另一组优选的具有式I-6b的化合物是那些化合物,其中 R_6 是氢并且 R_5 是氢、三氟甲基、1,1-二氟乙基、 $-OCHF_2$ 、 $-OCH_2CHF_2$ 、 $-OCH_2CF_3$ 、环丙基、1-氰基环丙基、1-氰基-1-甲基-乙基、三氟甲氧基、 $-CHF_2$ 、 $-OC(CH_3)_2CN$ 、 $-NHC(O)CH_3$ 或 $-NCH_3C(O)CH_3$;或者

[0243] R_5 是氢并且 R_6 是三氟甲基、1,1-二氟乙基、 $-OCHF_2$ 、 $-OCH_2CHF_2$ 、 $-OCH_2CF_3$ 、环丙基、1-氰基环丙基、1-氰基-1-甲基-乙基、三氟甲氧基、 $-CHF_2$ 、 $-OC(CH_3)_2CN$ 、 $-NHC(O)CH_3$ 或 $-NCH_3C(O)CH_3$;优选地, R_6 是氢并且 R_5 是氢、三氟甲基、二氟乙基、环丙基、氰基环丙基或氰基异丙基;或者

[0244] R_5 是氢并且 R_6 是氢、三氟甲基、二氟乙基、环丙基、氰基环丙基或氰基异丙基。

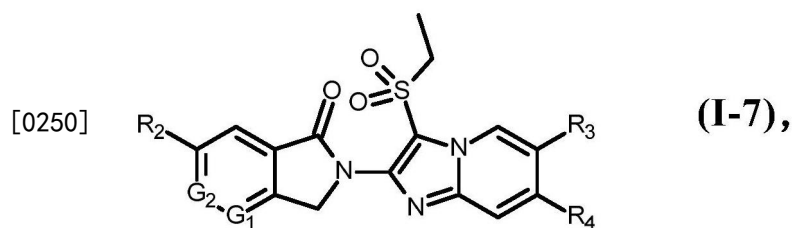
[0245] 另一组优选的具有式I-6b的化合物是以下化合物,其中 R_6 是氢并且 R_5 是氢、三氟甲基、1,1-二氟乙基、环丙基、1-氰基环丙基或1-氰基-1-甲基-乙基;或者

[0246] R_5 是氢并且 R_6 是氢、三氟甲基、1,1-二氟乙基、环丙基、1-氰基环丙基或1-氰基-1-甲基-乙基。

[0247]

[0248] 本发明还提供了具有式I-6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。

[0249] 一组杰出的具有式I的化合物由以下表示:具有式I-7的化合物



[0251] 其中

[0252] R_2 是氰基环丙基、环丙基磺酰基、氰基异丙氧基或环丙基；

[0253] G_1 是N并且 G_2 是CH,或者 G_1 是CH并且 G_2 是N,或者 G_1 和 G_2 都是CH;以及

[0254] R_3 或 R_4 中的一个为氢并且 R_3 或 R_4 中的另一个选自三氟甲基、二氟乙基、环丙基、氰基环丙基和氰基异丙基。

[0255] 根据此实施例的一组另外杰出的化合物是具有式(I-7a)的化合物,其是具有式(I-7)的化合物,其中

[0256] R_2 是1-氰基环丙基、环丙基磺酰基、 $-OC(CH_3)_2CN$ 或环丙基；

[0257] G_1 是N并且 G_2 是CH,或者 G_1 是CH并且 G_2 是N,或者 G_1 和 G_2 都是CH;以及

[0258] R_3 或 R_4 中的一个为氢并且 R_3 或 R_4 中的另一个选自三氟甲基、1,1-二氟乙基、环丙基、1-氰基环丙基和1-氰基-1-甲基-乙基。

[0259] 根据此实施例的一个另外杰出组的化合物是具有式(I-7b)的化合物,其是具有式(I-7a)的化合物,其中

[0260] R_2 是1-氰基环丙基或环丙基。

[0261] 根据此实施例的一个另外杰出组的化合物是具有式(I-7c)的化合物,其是具有式(I-7a)的化合物,其中

[0262] R_2 是1-氰基环丙基或环丙基;以及

[0263] G_1 是N且 G_2 是CH,或 G_1 和 G_2 都是CH。

[0264] 根据此实施例的一个另外杰出组的化合物是具有式(I-7d)的化合物,其是具有式(I-7a)的化合物,其中

[0265] R_2 是1-氰基环丙基或环丙基；

[0266] G_1 是N且 G_2 是CH,或 G_1 和 G_2 都是CH；

[0267] R_3 选自三氟甲基、1,1-二氟乙基、环丙基、1-氰基环丙基和1-氰基-1-甲基-乙基；以及

[0268] R_4 是氢。

[0269] 根据此实施例的一个另外杰出组的化合物是具有式(I-7e)的化合物,其是具有式(I-7a)的化合物,其中

[0270] R_2 是1-氰基环丙基或环丙基；

[0271] G_1 是N且 G_2 是CH,或 G_1 和 G_2 都是CH；

[0272] R_3 是三氟甲基;以及

[0273] R_4 是氢。

[0274] 根据此实施例的一个另外杰出组的化合物是具有式(I-7f)的化合物,其是具有式(I-7a)的化合物,其中

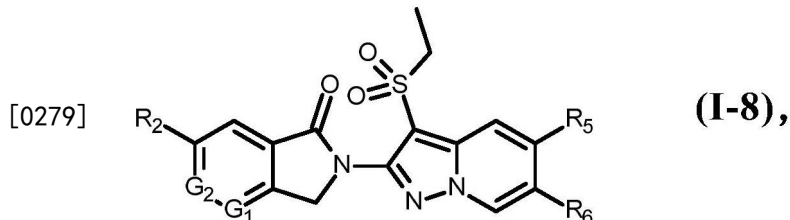
[0275] R_3 选自三氟甲基、1,1-二氟乙基、环丙基、1-氰基环丙基和1-氰基-1-甲基-乙基；

以及

[0276] R_4 是氢。

[0277] 本发明还提供了具有式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。

[0278] 另一组杰出的具有式I的化合物由以下表示：具有式I-8的化合物



[0280] 其中

[0281] R_2 是氰基环丙基、环丙基磺酰基、氰基异丙氧基或环丙基；

[0282] G_1 是N并且 G_2 是CH, 或者 G_1 是CH并且 G_2 是N, 或者 G_1 和 G_2 都是CH; 以及

[0283] R_5 或 R_6 中的一个为氢并且 R_5 或 R_6 中的另一个选自三氟甲基、二氟乙基、环丙基、氰基环丙基和氰基异丙基。

[0284] 根据此实施例的另一组杰出的化合物是具有式(I-8a)的化合物, 其是具有式(I-8)的化合物, 其中

[0285] R_2 是1-氰基环丙基、环丙基磺酰基、 $-OC(CH_3)_2CN$ 或环丙基；

[0286] G_1 是N并且 G_2 是CH, 或者 G_1 是CH并且 G_2 是N, 或者 G_1 和 G_2 都是CH; 以及

[0287] R_5 或 R_6 中的一个为氢并且 R_5 或 R_6 中的另一个选自三氟甲基、1,1-二氟乙基、环丙基、1-氰基环丙基和1-氰基-1-甲基-乙基。

[0288] 根据此实施例的一个另外杰出组的化合物是具有式(I-8b)的化合物, 其是具有式(I-8a)的化合物, 其中

[0289] R_2 是1-氰基环丙基或环丙基。

[0290] 根据此实施例的一个另外杰出组的化合物是具有式(I-8c)的化合物, 其是具有式(I-8a)的化合物, 其中

[0291] R_2 是1-氰基环丙基或环丙基; 以及

[0292] G_1 是N且 G_2 是CH, 或 G_1 和 G_2 都是CH。

[0293] 根据此实施例的一个另外杰出组的化合物是具有式(I-8d)的化合物, 其是具有式(I-8a)的化合物, 其中

[0294] R_2 是1-氰基环丙基或环丙基；

[0295] G_1 是N且 G_2 是CH, 或 G_1 和 G_2 都是CH；

[0296] R_5 选自三氟甲基、1,1-二氟乙基、环丙基、1-氰基环丙基和1-氰基-1-甲基-乙基；

以及

[0297] R_6 是氢。

[0298] 根据此实施例的一个另外杰出组的化合物是具有式(I-8e)的化合物, 其是具有式(I-8a)的化合物, 其中

[0299] R_2 是1-氰基环丙基或环丙基；

[0300] G_1 是N且 G_2 是CH, 或 G_1 和 G_2 都是CH；

[0301] R_5 是三氟甲基;以及

[0302] R_6 是氢。

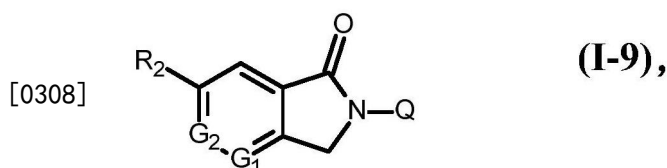
[0303] 根据此实施例的一个另外杰出组的化合物是具有式(I-8f)的化合物,其是具有式(I-8a)的化合物,其中

[0304] R_5 选自三氟甲基、1,1-二氟乙基、环丙基、1-氰基环丙基和1-氰基-1-甲基-乙基;以及

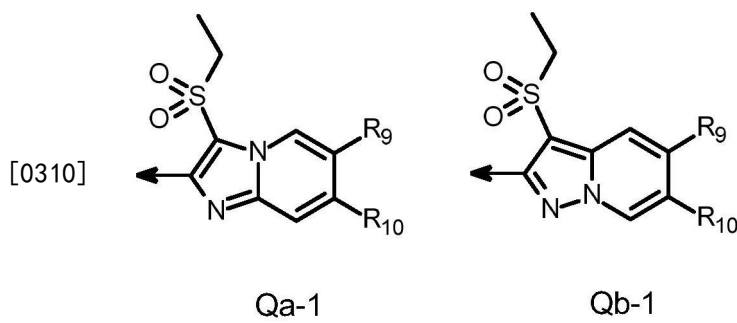
[0305] R_6 是氢。

[0306] 本发明还提供了具有式I-8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。

[0307] 另一组杰出的具有式I的化合物由以下表示:具有式I-9的化合物



[0309] 其中Q是选自由以下组成的组的基团:式Qa-1和Qb-1



[0311] 其中箭头指示与双环的氮原子的附接点;以及

[0312] R_2 是1-氰基环丙基、环丙基磺酰基、 $-OC(CH_3)_2CN$ 或环丙基;

[0313] G_1 是N并且 G_2 是CH,或者 G_1 是CH并且 G_2 是N,或者 G_1 和 G_2 都是CH;以及

[0314] R_9 或 R_{10} 中的一个为氢并且 R_9 或 R_{10} 中的另一个选自三氟甲基、1,1-二氟乙基、环丙基、1-氰基环丙基和1-氰基-1-甲基-乙基。

[0315] 根据此实施例的一组另外杰出的化合物是具有式(I-9a)的化合物,其是具有式(I-9)的化合物,其中

[0316] R_9 选自三氟甲基、1,1-二氟乙基、环丙基、1-氰基环丙基和1-氰基-1-甲基-乙基;以及

[0317] R_{10} 是氢。

[0318] 本发明还提供了具有式I-9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。

[0319] 根据本发明的化合物可以具有任何数量的益处,尤其包括对于保护植物抵抗昆虫的有利水平的生物活性或对于用作农用化学品活性成分的优越特性(例如,更高的生物活性、有利的活性谱、增加的安全性、改进的物理-化学特性、或增加的生物可降解性或环境特征曲线)。特别地,已经出人意料地发现某些具有式(I)的化合物相对于非靶标节肢动物,特别是传粉者(如蜜蜂、独居蜂和熊蜂),可以显示出有利的安全性。最特别地,相对于意大利

蜂 (*Apis mellifera*)。

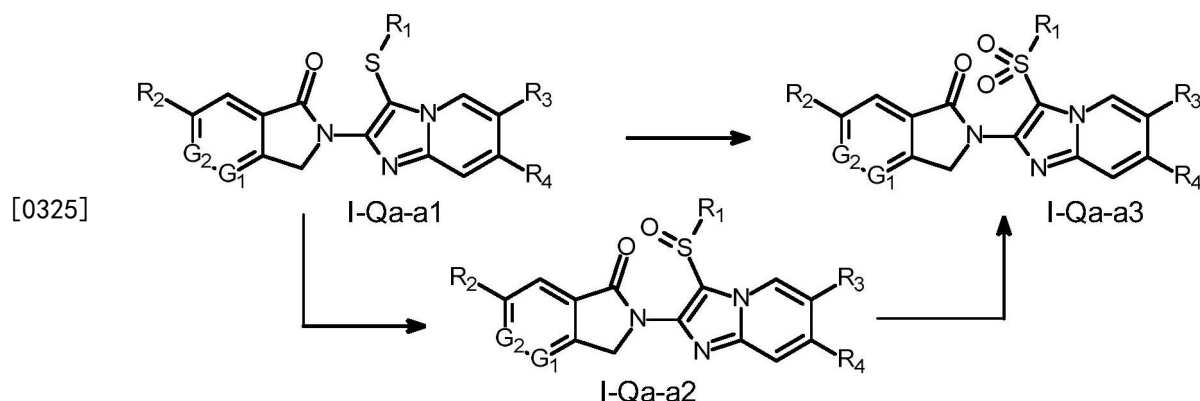
[0320] 在另一方面,本发明提供了一种组合物,其包含杀昆虫、杀螨、杀线虫或杀软体动物有效量的如在具有式(I)、(I-1)、(I-2)、(I-3)、(I-4)、(I-5)、(I-6)、(I-7)、(I,8)和(I-9)的化合物下的实施例(上文)中任一项所定义的具有式(I)的化合物、或其农用化学上可接受的盐、立体异构体、对映异构体、互变异构体或N-氧化物,以及任选地,助剂或稀释剂。

[0321] 在另一方面本发明提供了一种对抗和控制昆虫、螨、线虫或软体动物的方法,所述方法包括向有害生物、有害生物的场所、或易受有害生物攻击的植物施用杀昆虫、杀螨、杀线虫或杀软体动物有效量的如在具有式(I)、(I-1)、(I-2)、(I-3)、(I-4)、(I-5)、(I-6)、(I-7)、(I,8)和(I-9)的化合物下的实施例(上文)中任一个所定义的具有式(I)的化合物,或其农用化学上可接受的盐、立体异构体、对映异构体、互变异构体或N-氧化物,或如以上所定义的组合物。

[0322] 在又另一方面,本发明提供一种用于保护植物繁殖材料免受昆虫、螨、线虫或软体动物攻击的方法,该方法包括用如上文所定义的组合物处理该繁殖材料或该繁殖材料所种植的场地。

[0323] 根据本发明的用于制备具有式I的化合物的方法原则上通过本领域的技术人员已知的方法进行。更具体地,并且如方案A和B中所述,具有式I的化合物的子组(其中X是SO(亚砷)和/或SO₂(砷))可以借助对应的具有式I的硫化物(其中X是S)的氧化反应来获得,所述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(oxone)、高碘酸钠、次氯酸钠或次氯酸叔丁酯(除其他氧化剂之外)。氧化反应通常是在溶剂的存在下进行的。用于反应的溶剂的实例包括脂肪族卤代烃,如二氯甲烷和氯仿;醇,如甲醇和乙醇;乙酸;水;及其混合物。用于该反应的氧化剂的量相对于1摩尔的生成亚砷化合物I的硫化物化合物I通常为1摩尔至3摩尔,优选1摩尔至1.2摩尔,并且相对于1摩尔的生成砷化合物I的硫化物化合物I优选地为2摩尔至2.2摩尔的氧化剂。此类氧化反应例如披露于W0 2013/018928中。

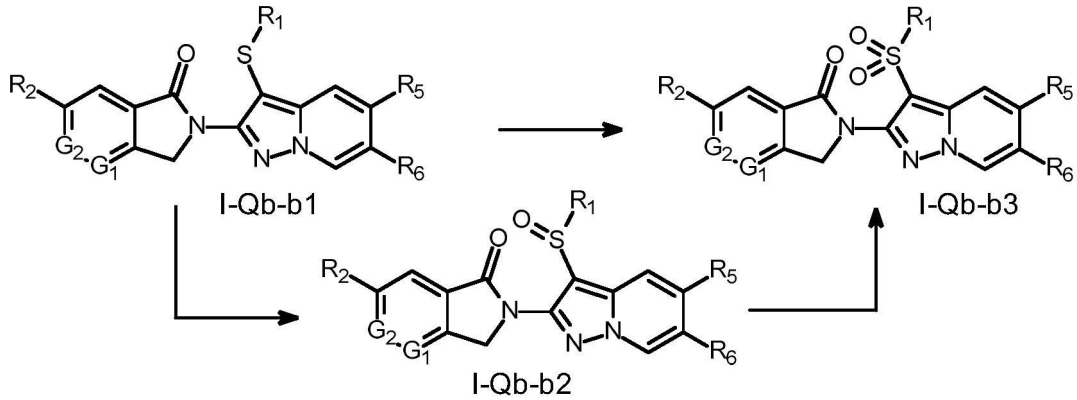
[0324] 方案A



[0326] 方案A说明了上述氧化化学以从具有式I-Qa-a1化合物(其中G₁、G₂、R₁、R₂、R₃和R₄如式I中所定义)获得具有式I-Qa-a2和I-Qa-a3的化合物。

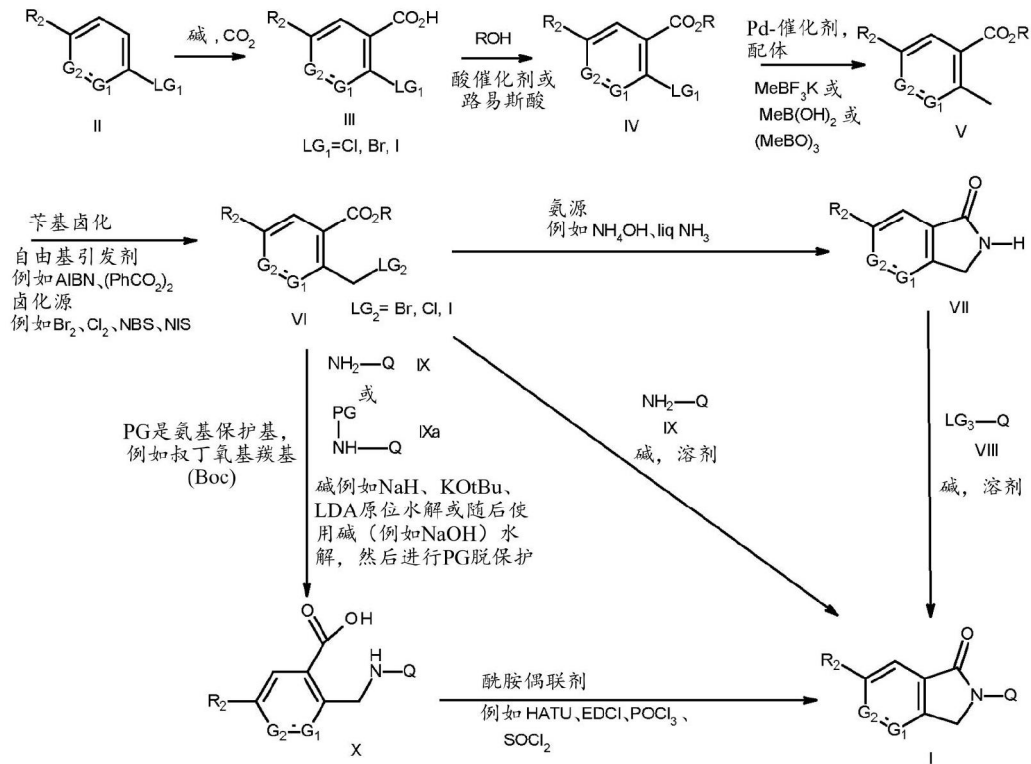
[0327] 先前在方案A中所述的由具有式I-Qa-a1的化合物得到具有式I-Qa-a2和I-Qa-a3的化合物的化学过程可以类似地应用于由具有式I-Qb-b1的化合物制备具有式I-Qb-b2和I-Qb-b3的化合物(其中G₁、G₂、R₁、R₂、R₅和R₆如在式I中所定义)(方案B)。

[0328] 方案B



[0330] 具有式I的化合物(其中R₁、G₁、G₂和Q如以上在式I中所定义)可以通过以下制备(方案1)

[0331] 方案1:



[0332]

[0333] 通过在碱(如碳酸钠、碳酸钾或碳酸铯、或氢化钠)的存在下,在适当的溶剂(例如像四氢呋喃、二噁烷、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺或乙腈)中,在0°C与150°C之间的温度下,任选地微波辐射下,使具有式VII的化合物(其中R₂、G₁和G₂为以上式I中所定义)与具有式VIII的化合物(其中Q如以上式I中所定义,并且其中LG₃是卤素(或拟卤素离去基团,如三氟甲磺酸酯))反应。

[0334] 可替代地,具有式I的化合物(其中R₂、G₁、G₂和Q如以上在式I中所定义)可以通过在碱(如碳酸钠、碳酸钾或碳酸铯、或叔丁醇钾)的存在下,在金属催化剂、或者是铜催化剂(例如碘化铜(I))的存在下,任选地在配体(例如二胺配体(例如,N,N'-二甲基乙二胺或反式-环己基二胺)或二亚苄基丙酮(dba)、或1,10-菲咯啉)的存在下,在30°C-180°C之间的温度下,任选地微波辐射下,或在钯催化剂(例如乙酸钯(II)、双(二亚苄基丙酮)钯(0)(Pd

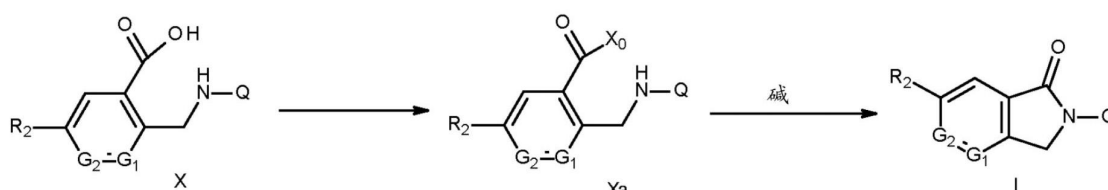
(dba)₂ 或三(二亚苄基丙酮)二钯(0) (Pd₂(dba)₃ (任选地呈氯仿加合物的形式) 或钯预催化剂(例如像叔-BuBrettPhos Pd G3[(2-二-叔丁基膦基-3,6-二甲氧基-2',4',6'-三异丙基-1,1'-联苯基)-2-(2'-氨基-1,1'-联苯基)]甲磺酸钯(II) 或BrettPhos Pd G3[(2-二-环己基膦基-3,6-二甲氧基-2',4',6'-三异丙基-1,1'-联苯基)-2-(2'-氨基-1,1'-联苯基)]甲磺酸钯(II)) 下, 并且任选地在配体(例如SPhos、t-BuBrettPhos或Xantphos) 存在下, 在60°C-120°C之间的温度下, 任选地微波辐射下使具有式VII的化合物(其中R₂、G₁和G₂如以上式I中所定义) 与具有式VIII的化合物(其中Q如以上式I中所定义的, 并且其中LG₃是卤素(或拟卤素离去基团, 如三氟甲磺酸酯), 优选溴或碘) 反应来制备。以上反应可以在溶剂(如甲苯、二甲基甲酰胺DMF、N-甲基吡咯烷NMP、二甲基亚砷DMSO、二噁烷、四氢呋喃THF) 的存在下进行并且描述于文献, 例如W0 2012031004、W0 2009042907和Synthetic Communications[合成通讯]2011, 41:67-72中。

[0335] 可替代地, 具有式I的化合物(其中R₂、G₁、G₂和Q如以上在式I下所定义) 可以通过在碱(如碳酸钠、碳酸钾或碳酸铯, 或氢氧化钠、N,N-二异丙基乙胺或KOtBu) 的存在下, 并且在溶剂(如乙醇、甲醇、二噁烷、甲苯、乙腈、DMF、DMA、DMSO、THF) 的存在下, 在0°C与150°C之间的温度下, 任选地微波辐射下, 使具有式VI的化合物(其中R₂、G₁和G₂如以上在式I中所定义并且LG₂是离去基团(例如Br、Cl或I(优选溴)) 并且R是C₁-C₆烷基、苄基或苯基) 和具有式IX的化合物(其中Q如以上在式I中所定义) 来制备(方案1)。此类反应通过亲核取代和随后的环化进行并且还报道于文献中, 例如描述于W0 2009042907中。

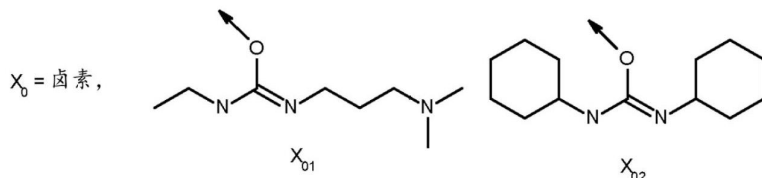
[0336] 可替代地, 具有式I的化合物(其中R₂、G₁、G₂和Q如以上在式I中所定义) 可以通过例如在磷酰氯的存在下(也可以使用其他酰胺偶联试剂, 如亚硫酸氯SOCl₂、HATU或EDCI), 任选地在碱(如三乙胺、吡啶或胡宁氏碱) 的存在下, 任选地在溶剂或稀释剂(如甲苯或二甲苯) 的存在下, 在0°C与180°C之间、优选在20°C与120°C之间的温度下, 环化具有式X的化合物(其中R₂、G₁、G₂和Q如在式I中所定义) 来制备(方案1)。

[0337] 具有式I的化合物(其中R₂、G₁、G₂和Q如以上在式I中所定义) 也可以通过以下制备(方案2)

[0338] 方案2:



[0339]



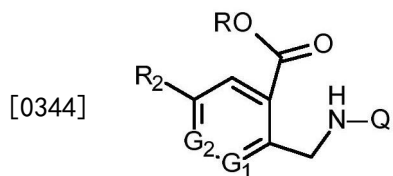
[0340] 在碱(如三乙胺、N,N-二异丙基-乙胺或吡啶) 的存在下, 任选地在催化剂(如4-二甲基氨基吡啶DMAP) 的存在下, 在惰性溶剂(如二氯甲烷、四氢呋喃、二噁烷、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、乙腈、乙酸乙酯或甲苯) 中, 在0°C与50°C之间的温度下, 环化具有式Xa的化合物(其中R₂、G₁、G₂和Q如以上在式I中所定义并且其中X₀是卤素、优选氯, 或X₀是

X_{01} 或 X_{02})。某些碱(如吡啶和三乙胺)可以成功地用作碱和溶剂。

[0341] 具有式Xa的化合物(其中 R_2 、 G_1 、 G_2 和Q如以上在式I下所定义,并且其中 X_0 是卤素、优选氯,或 X_0 是 X_{01} 或 X_{02})可以通过本领域技术人员已知的并且描述于例如Tetrahedron[四面体],2005,61(46),10827-10852中的方法,通过活化具有式X的化合物(其中 R_2 、 G_1 、 G_2 和Q如以上在式I下所定义)来制备。优选的是形成活化物质Xa(其中 R_2 、 G_1 、 G_2 和Q如以上在式I中所定义,并且其中 X_0 是卤素、优选氯)。例如,在惰性溶剂中(例如二氯甲烷 CH_2Cl_2 或四氢呋喃THF),在20°C至100°C之间的温度下(优选25°C)在催化量的N,N-二甲基甲酰胺DMF存在下,通过用例如草酰氯($COCl_2$)或亚硫酰氯 $SOCl_2$ 处理X来形成化合物Xa(其中 X_0 是卤素,优选是氯)。可替代地,在惰性溶剂中(例如吡啶或四氢呋喃THF)任选在碱例(如三乙胺)存在下,在50°C-180°C的温度下使用例如1-乙基-3-(3-二甲基氨基丙基)碳化二亚胺EDC或二环己基碳二亚胺DCC处理具有式X的化合物,将生成活化物质Xa(其中 X_0 分别是 X_{01} 或 X_{02})。

[0342] 具有式VII的化合物(其中 R_2 、 G_1 和 G_2 如以上在式I中所定义)可以通过在溶剂(如乙醇、甲醇、二噁烷、甲苯、DMF、DMA、DMSO、THF)的存在下,在0°C与150°C之间的温度下,任选地微波辐射下,使具有式VI的化合物(其中 R_2 、 G_1 和 G_2 如以上在式I中所定义,并且 LG_2 是离去基团(例如Br、Cl或I(优选溴))并且R是 C_1 - C_6 烷基、苄基或苯基)与氨或氨替代物(例如 NH_4OH)反应来制备(方案1)。

[0343] 具有式X的化合物(其中 R_2 、 G_1 、 G_2 和Q如以上在式I下定义)可以通过以下来制备(方案1):在上述条件下具有式VI的化合物(其中 R_2 、 G_1 和 G_2 如以上在式I中定义, LG_2 是离去基团例如Br、Cl或I(优选溴)且R是 C_1 - C_6 烷基、苄基或苯基基团)与具有式IX的氨基化合物(其中Q如以上在式I中定义)的亲核取代反应,随后是形成的具有式XVII的中间体酯(其中 R_2 、 G_1 、 G_2 和Q如以上在式I下定义,并且其中R是 C_1 - C_6 烷基、苄基或苯基基团)的原位水解。

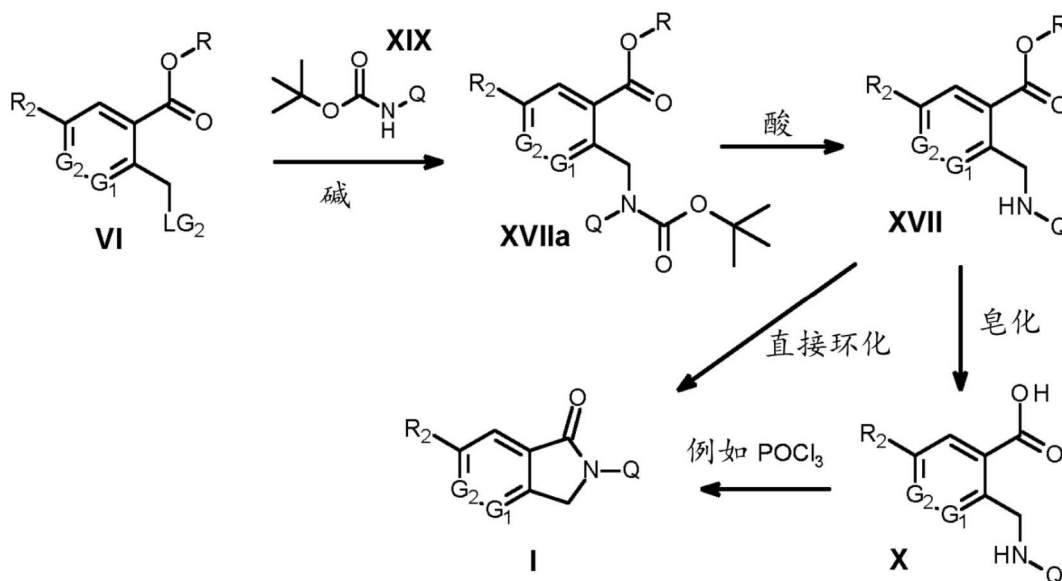


[0345] 可以分离原位生成的具有式XVII的未水解的酯化合物,并且也可以在合适的碱(例如氢氧化钠NaOH、氢氧化锂LiOH或氢氧化钡 $Ba(OH)_2$)的存在下,在溶剂(如乙醇、甲醇、二噁烷、四氢呋喃或水(或其混合物))的存在下,经由皂化反应将其转化,以形成具有式X的羧酸。可替代地,还可以使用克拉皮科-型条件(例如在N-甲基吡咯烷酮或水性二甲亚砜DMSO中氯化钠或氯化锂的存在下,任选地在微波辐射下,加热底物XVII)以将具有式XVII的化合物转化成为具有式X的化合物。具有式VI的化合物至具有式X的化合物的直接转化可以在碱(尤其如氢化钠、KOtBu、丁基锂、二异丙氨基锂)的存在下,并且在溶剂(如二噁烷、DMF、DMA、DMSO、THF)的存在下,在-30°C与150°C之间的温度下进行。

[0346] 用于制备具有式X的化合物的以上反应也可以通过以下来进行:使具有式VI的化合物与具有式IXa的化合物(其中Q如以上在式I中所定义,并且PG是氨基保护基,例如叔丁氧基羰基(BOC))在如上所述的类似条件下(对于通过使具有式VI的化合物和具有式IX的化合物反应来制备具有式X的化合物)反应,然后使氨基保护基脱保护。氨基保护基的脱保护是本领域技术人员熟知的,例如可以在酸(如盐酸或三氟乙酸)的存在下,任选地在惰性溶剂(如二氯甲烷、四氢呋喃、二噁烷或三氟甲苯)的存在下,在0°C与70°C之间的温度下除去

BOC保护基。此种由具有式VI和IXa的化合物形成具有式X(和I)的化合物的方法在方案2a中详述,并反映了其中IXa的基团PG是叔丁氧基羰基(BOC)的特定情况,限定了具有式XIX的化合物,其中Q如以上在式I中所定义。

[0347] 方案2a(先前提到的取代基定义仍然有效):



[0348]

[0349] 具有式VI的化合物和具有式XIX的化合物在碱(如碳酸钠、碳酸钾或碳酸铯、或氢氧化钠、或N,N-二异丙基乙胺或叔丁醇钾KOtBu)的存在下,在溶剂(如乙醇、甲醇、二噁烷、甲苯、乙腈、DMF、N,N-二甲基乙酰胺DMA、DMSO、或THF)的存在下,在0°C与150°C之间的温度下,任选地在微波辐射下反应为具有式XVIIa的化合物。

[0350] 在0°C与70°C之间的温度下,任选地在惰性溶剂(如二氯甲烷、四氢呋喃、二噁烷或三氟甲苯)的存在下,由酸(如盐酸或三氟乙酸)介导的具有式XVIIa的化合物中的叔丁氧基羰基(BOC)基团除去产生具有式XVII的化合物。在溶剂(如乙醇、甲醇、二噁烷、四氢呋喃或水(或其混合物))的存在下,在适合的碱(例如氢氧化钠NaOH、氢氧化锂LiOH或氢氧化钡Ba(OH)₂)的存在下将具有式XVII的化合物皂化形成具有式X的羧酸(可替代地,可以使用如上所述的Krapcho型条件)。例如,在磷酰氯(也可以使用其他酰胺偶联试剂,如亚硫酰氯SOCl₂、HATU或EDCI)的存在下,任选地在碱(如三乙胺、吡啶或胡宁氏碱)的存在下,任选地在溶剂或稀释剂(如甲苯或二甲苯)的存在下,在0°C与180°C之间、优选在20°C与120°C之间的温度下,实现将具有式X的化合物环化为具有式I的化合物。可替代地,可以在以下方案6中提及的条件下实现具有式XVII的化合物到具有式I的化合物的直接环化。

[0351] 具有式VI的化合物(其中R₂、G₁和G₂如以上在式I中所定义,并且LG₂是卤素离去基团(例如溴Br、氯Cl或碘I(优选溴)),并且R是C₁-C₆烷基、苄基或苯基)是已知的(参见WO 20/174094中披露的制备描述)或可以通过本领域技术人员已知的方法制备。

[0352] 例如,具有式VI的化合物(其中R₂、G₁和G₂如以上在式I中所定义,并且LG₂是离去基团(例如Br、Cl或I(优选溴)),并且R是C₁-C₆烷基、苄基或苯基)可以通过具有式V的化合物(其中R₂、G₁和G₂如以上在式I中所定义,并且R是C₁-C₆烷基、苄基或苯基)的自由基引发的苯基卤化来制备。此类反应是本领域技术人员熟知的,并且可以在亲电卤化试剂(尤其如Br₂、NBS、Cl₂、NIS)的存在下,并且在自由基引发剂(例如AIBN(偶氮二异丁腈)、过氧化苯甲酰)

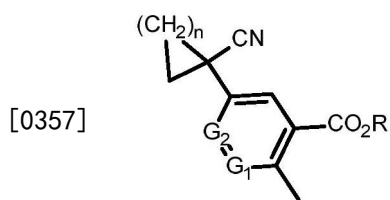
的存在下或者在光化学条件下,并且在溶剂(如甲苯、二甲苯、乙腈、己烷、二氯乙烷或四氯化碳)的存在下,在范围从20°C至反应混合物的沸点的温度下进行。此类反应以名称沃尔-齐格勒(Wohl-Ziegler)溴化已知并且报道于文献中,例如报道于Synthesis[合成]2015, 47:1280-1290和J. Am. Chem. Soc. [美国化学会志]1963, 85 (3) :354-355中。

[0353] 具有式V的化合物(其中 R_2 、 G_1 和 G_2 如以上在式I中所定义,并且R是 C_1 - C_6 烷基、苄基或苯基)可以通过铃木(Suzuki)反应制备(方案1),其涉及例如使具有式IV的化合物(其中 R_2 、 G_1 和 G_2 如以上在式I中所定义,并且 LG_1 是卤素Br、Cl、I(优选Cl),并且R是 C_1 - C_6 烷基、苄基或苯基)与三甲基环硼氧烷或甲基三氟硼酸钾以及其他甲基硼酸等价物反应。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复合物)或氯(2-二环己基膦基-2',4',6'-三异丙基-1,1'-联苯基)[2-(2'-氨基-1,1'-联苯基)]钯(II)(XPhos环钯配合物))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催化。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J. Organomet. Chem. [有机金属化学杂志]1999, 576:147-168中。

[0354] 具有式IV的化合物(其中 R_2 、 G_1 和 G_2 如以上在式I中所定义,并且 LG_1 是卤素Br、Cl、I(优选Cl),并且R是 C_1 - C_6 烷基、苄基或苯基)可以通过在酸催化剂(例如硫酸或路易斯酸(例如像Sc(OTf)₃或FeCl₃)的存在下,使具有式III的化合物(其中 R_2 、 G_1 和 G_2 如以上在式I中所定义,并且 LG_1 是卤素Br、Cl、I(优选Cl))和ROH(其中R是 C_1 - C_6 烷基、苄基或苯基)反应来制备(方案1)。此类反应是本领域技术人员熟知的并以名称费歇尔(Fischer)酯化反应已知,并报道于文献中,例如报道于J. Org. Chem. [有机化学杂志], 2006, 71:3332-3334, Chem. Commun. [化学通讯], 1997, 351-352和Synthesis[合成]2008, 3407-3410中。此种酯化反应还可以通过使具有式III的化合物与TMSCHN₂反应以形成具有式IV的化合物(其中 R_2 、 G_1 和 G_2 如以上在式I中所定义,并且 LG_1 是卤素Br、Cl、I(优选Cl),并且R是甲基)来进行并报道于Angew. Chem. Int. Ed. [应用化学国际版]2007, 46:7075中。

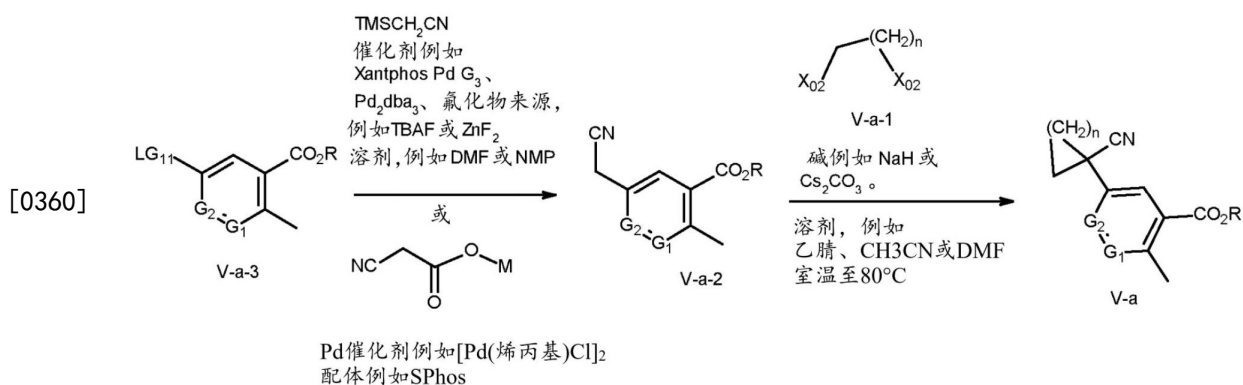
[0355] 具有式III的化合物(其中 R_2 、 G_1 和 G_2 如以上在式I中所定义,并且 LG_1 是卤素Br、Cl、I(优选Cl))可以通过具有式II的化合物(其中 R_2 、 G_1 和 G_2 如以上在式I中所定义,并且 LG_1 是卤素Br、Cl、I(优选Cl))与适合的碱进行金属化反应,并且随后与二氧化碳反应来制备(方案1)。此种金属化反应可以使用碱(尤其例如像有机锂化合物,如四甲基哌啶锂、二异丙氨基锂、sec-BuLi),在范围从-78°C至40°C的温度下,在溶剂(如THF、DMPU、二噁烷、或2-Me-THF)的存在下进行。此类反应报道于文献中,例如报道于Tetrahedron[四面体]2004, 60(51):11869-11874中。

[0356] 具有式V的化合物(其中 R_2 是被氰基单取代的 C_3 - C_6 环丙基)可由具有式V-a的化合物(其中 G_1 、 G_2 是如以上在式I中所定义且R是 C_1 - C_6 烷基、苄基或苯基)表示。



[0358] 具有式V-a的化合物(其中 G_1 、 G_2 是如以上在式I中所定义, n 是1、2、3或4, 优选是1, 并且 R 是 C_1 - C_6 烷基、苄基或苯基)可按照方案2b制备。

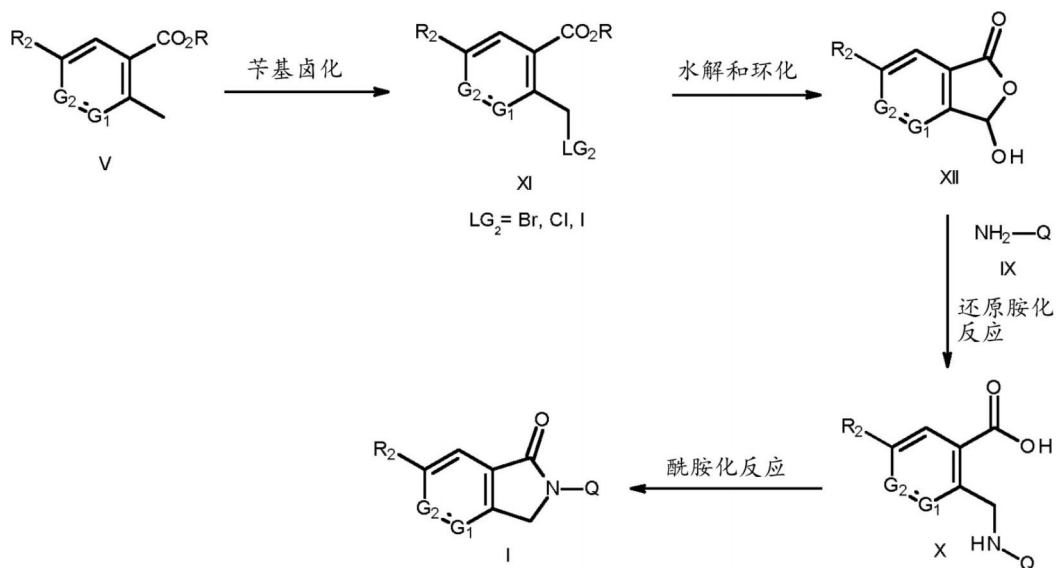
[0359] 方案2b:



[0361] 用碱(例如氢氧化钠)在惰性溶剂(例如DMF)中或用碳酸铯在非质子溶剂(例如丙酮或乙腈)中,在具有式V-a-1的化合物(其中 n 是1、2、3或4, 优选1, 如前所定义, 并且 X_{O_2} 是离去基团如卤素或三氟甲磺酸酯)存在下处理具有式V-a-2的化合物(其中 G_1 、 G_2 是如以上在式I中所定义, n 是1、2、3或4, 优选是1且 R 是 C_1 - C_6 烷基、苄基或苯基)可以得到具有式V-a的化合物(其中 G_1 、 G_2 是如以上在式I中所定义且 R 是 C_1 - C_6 烷基、苄基或苯基)。具有式V-a-2的化合物(其中 G_1 、 G_2 是如以上在式I中所定义且 R 是 C_1 - C_6 烷基、苄基或苯基)可由具有式V-a-3的化合物在金属催化剂存在下与乙腈阴离子等价物反应中制备。在这些反应中,可以使用各种各样的乙腈阴离子等价物。这类实例是三-正丁基甲锡烷基乙腈,其可以在如由Mitiga等人(Chem.Lett.[化学通讯]1984, 15 11)描述的施蒂勒反应条件下与具有化学式(II)的化合物偶联,或在钯催化剂(例如三(二亚苄基丙酮)二钯(0)、XantPhos Pd G3([4,5-双(二苯基膦基)-9,9-二甲基氧杂蒽]-2-(2'-氨基-1,1'-联苯基)]甲磺酸钯(II))和配体(例如Xantphos或P(t-Bu)₃、氟化物源(例如ZnF₂)的存在下,在偶极非质子溶剂(例如DMF)中,在80°C-120°C之间的温度下与三甲基甲硅烷基乙腈偶联。这些反应在文献中有很好的先例,例如参见Hartwig等人(J.Am.Chem.Soc.[美国化学会志]2002, 124, 9330, 和J.Am.Chem.Soc.[美国化学会志]2005, 727, 15824)(方案2b)。金属氰基乙酸盐(例如氰基乙酸钾或氰基乙酸钠)也可作为乙腈阴离子等价物,并且在钯催化剂(例如[Pd₂(dba)₃](三(二亚苄基丙酮)二钯(0))、[Pd(allyl)Cl]₂(烯丙基氯化钯(II)二聚体)等)存在下在配体(例如SPhos、Xantphos或P(i-Bu)₃或P(叔丁基)₃)等)存在下发生偶联反应。这样的反应在文献中是已知的并且描述于例如Angew.Chem.Int.Ed.[德国应用化学国际版]2011, 50, 4470-4474。

[0362] 可替代地,具有式I的化合物(其中 G_1 、 G_2 、 R_2 和 Q 是如以上在式I下所定义的)可以遵循方案3通过进行具有式X的化合物(其中 G_1 、 G_2 、 R_2 和 Q 是如以上在式I下所定义的)的酰胺化反应来制备。

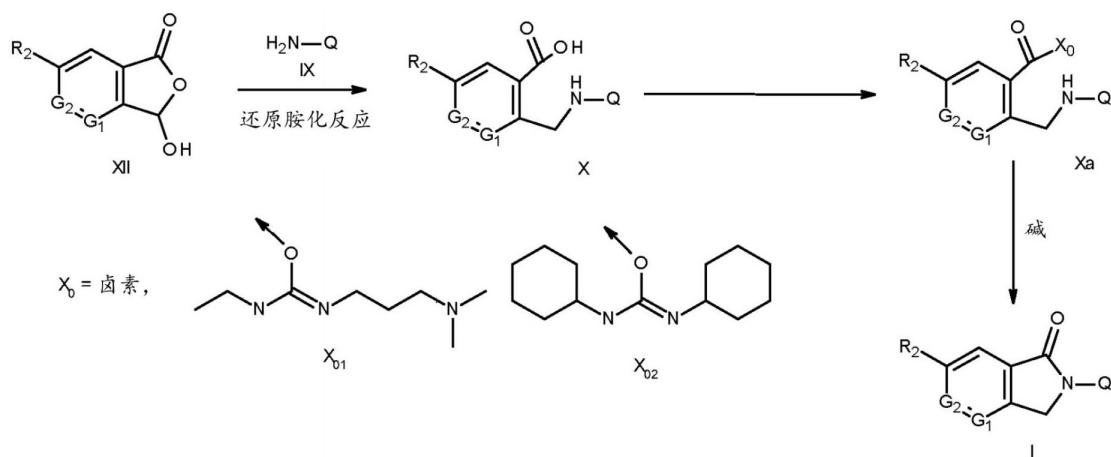
[0363] 方案3:



[0364]

[0365] 具有式X的化合物(其中G₁、G₂、R₂和Q是如以上在式I下所定义的)转化为具有式I的化合物(其中G₁、G₂、R₂和Q是如以上在式I下所定义的)的反应详细资料在方案4中说明,并且遵循已在以上方案2中描述的方法和条件。

[0366] 方案4:



[0367]

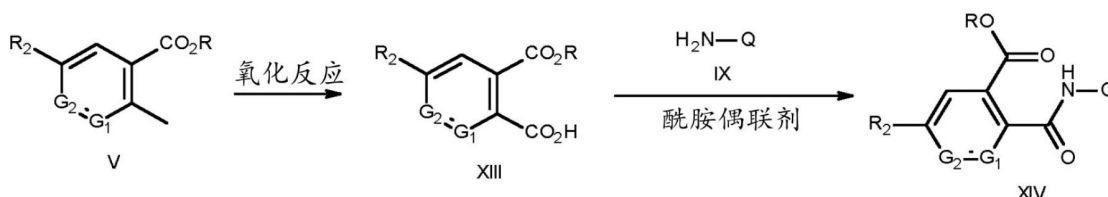
[0368] 具有式X的化合物可以通过使具有式XII的化合物(其中G₁、G₂和R₂如以上在式I中所定义)与具有式IX的化合物(其中Q如以上在式I中所定义)在还原胺化条件下反应来制备(参见方案4)。所述反应可以在还原剂(尤其例如氰基硼氢化钠或三乙酰氧基硼氢化钠)的存在下,并且任选地在酸(尤其如三氟乙酸、甲酸、乙酸)的存在下,并且在范围从0°C至反应混合物的沸点的温度下进行。所述反应可以在惰性溶剂(如乙醇、甲醇、二噁烷或四氢呋喃)的存在下进行。此类涉及由具有式XII的化合物到具有式I的化合物的两步转化的反应已经描述于文献中,例如描述于Bioorganic&Medicinal Chemistry Letters[生物有机化学与医药化学快报]2016,26:5947-5950中。

[0369] 具有式XII的化合物(其中G₁、G₂和R₂如以上在式I中所定义)可以通过水解和随后的分子内环化反应,由具有式XI的化合物(其中G₁、G₂和R₂如以上在式I中所定义,并且LG₂是氯、溴或碘(优选溴),并且R是C₁-C₆烷基、苄基或苯基)来制备。所述反应可以在碱性条件下,使用金属氢氧化物,例如使用氢氧化钠水溶液,在溶剂(如二噁烷、四氢呋喃或水)的存在

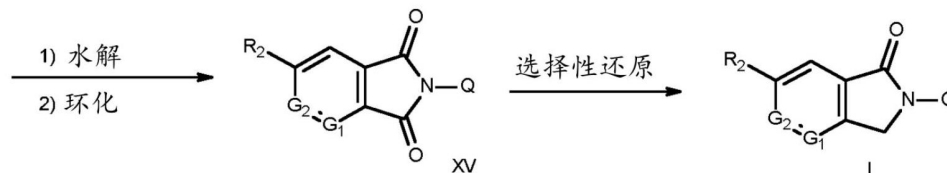
下,并且在范围从20°C至150°C的温度下进行,如在Synlett[合成快报]1992,(6),531-533中报道的,或者在酸性水溶液条件下,例如使用乙酸、盐酸或硫酸,在溶剂(如水、二噁烷、或卤化溶剂(如二氯乙烷))的存在下进行,如在Tetrahedron[四面体]2006,62:9589-9602中报道的。具有式XI的化合物(其中 G_1 、 G_2 和 R_2 如以上在式I中所定义,并且 LG_2 是氯、溴或碘(优选溴),并且 R 是 C_1 - C_6 烷基、苄基或苯基)可以通过类似于方案1所述的用于将具有式V的化合物转化为具有式VI的化合物的那些的方法和条件,由具有式V的化合物(其中 G_1 、 G_2 和 R_2 如以上在式I中所定义,并且 R 是 C_1 - C_6 烷基、苄基或苯基)来制备。

[0370] 可替代地,可以制备具有式I的化合物(其中 G_1 、 G_2 、 R_2 和 Q 是如以上在式I下所定义的)

[0371] 方案5:



[0372]



[0373] 由具有式XV的化合物(其中 G_1 、 G_2 、 R_2 和 Q 如以上在式I中所定义)通过羰基官能团的选择性还原(方案5)。该反应可以在还原剂(例如 $NaBH_4$ 、 $LiAlH_4$ 、钨碳)的存在下在氢气的存在下,或在两种还原剂(例如 $NaBH_4$, 然后是三乙基硅烷)的组合的存在下进行。此类反应已经描述于例如US 20100160303 A1中。

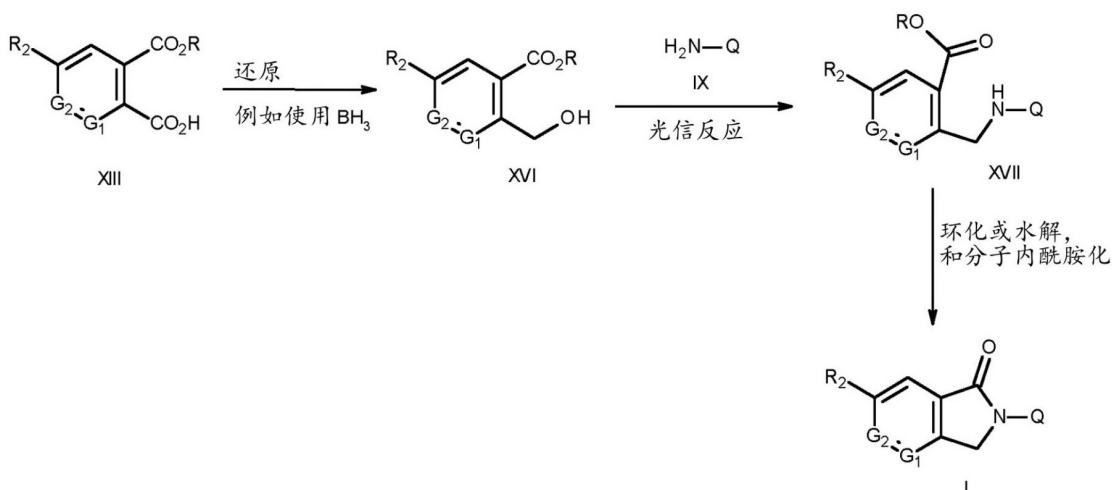
[0374] 具有式XV的化合物(其中 G_1 、 G_2 、 R_2 和 Q 是如以上在式I下所定义的)可以从具有式XIV的化合物(其中 G_1 、 G_2 、 R_2 和 Q 是如以上在式I下所定义的,并且 R 是 C_1 - C_6 烷基、苄基或苯基)通过水解反应和随后的环化反应来制备,如用于将具有式X化合物转化为具有式I的化合物的方案1中所述。

[0375] 具有式XIV的化合物((其中 G_1 、 G_2 、 R_2 和 Q 是如以上在式I下所定义的,并且 R 是 C_1 - C_6 烷基、苄基或苯基)可通过以下来制备:使具有式XIII的化合物(其中 R_2 、 G_1 、 G_2 如以上在式I中所述,并且 R 是 C_1 - C_6 烷基、苄基或苯基)与具有式IX的化合物(其中 Q 是如以上在式I中所定义的)在方案1中已描述的酰胺化反应条件下进行反应。

[0376] 具有式XIII的化合物(其中 R_2 、 G_1 和 G_2 如以上在式I中所述并且 R 是 C_1 - C_6 烷基、苄基或苯基)可以通过具有式V的化合物(其中 R_2 、 G_1 和 G_2 如以上在式I中所定义并且 R 是 C_1 - C_6 烷基、苄基或苯基)的苄基氧化来制备。所述反应可以在氧化剂(如 $KMnO_4$ 、 nBu_4MnO_4 或 $K_2S_2O_8$)的存在下在氧的存在下,或者在光化学条件下在氧的存在下,并且在范围从20°C至反应混合物的沸点的温度下进行。所述反应在惰性溶剂(如乙腈、乙酸乙酯、DMSO或二氯乙烷)的存在下进行。此类反应在文献中是已知的,例如在Synthesis[合成]2017,49:4007-4016, Synthesis[合成]2006,1757-1759和IOSR Journal of Applied Chemistry[应用化学杂志]2014,7:16-27中。

[0377] 可替代地,具有式I的化合物(其中 R_2 、 G_1 、 G_2 和 Q 如以上在式I中所定义),

[0378] 方案6:



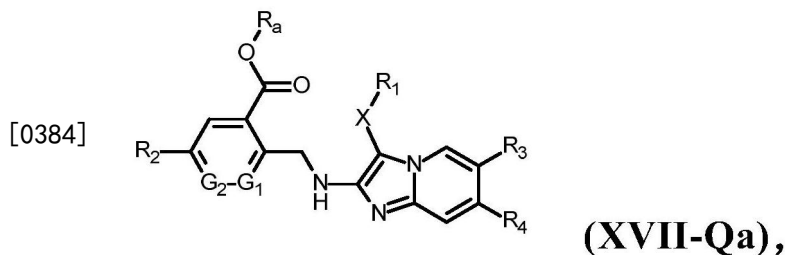
[0379]

[0380] 可以通过具有式XVII的化合物(其中 R_2 、 G_1 、 G_2 和 Q 是如以上在式I中定义,并且 R 是 C_1 - C_6 烷基、苄基或苯基)的环化反应来制备(方案6)。该反应可以在碱(尤其如叔丁醇钾、二异丙氨基锂或氢化钠)的存在下,并且在范围从 $-20^\circ C$ 至反应混合物的沸点的温度下,并且在惰性溶剂(如四氢呋喃、二噁烷、DMA、DMSO或DMF)的存在下进行。此类反应报道于例如Synlett[合成快报]2006(4):591-594中。

[0381] 具有式XVII的化合物(其中 R_2 、 G_1 、 G_2 和 Q 是如以上在式I中所定义,并且 R 是 C_1 - C_6 烷基、苄基或苯基)可通过以下来制备:使具有式XVI的化合物(其中 R_2 、 G_1 和 G_2 是如以上在式I中所定义,并且 R 是 C_1 - C_6 烷基、苄基或苯基)与具有式IX的化合物(其中 Q 是如以上在式I中所定义的)在光延反应条件下进行反应。此类反应是本领域技术人员熟知的,并且可以在膦试剂(尤其如三苯基膦、三丁基膦或聚合物负载的三苯基膦)的存在下,并且在偶氮二甲酸酯试剂(如偶氮二甲酸二乙酯或偶氮二甲酸二异丙酯)的存在下,并且在范围从 $0^\circ C$ 至 $100^\circ C$ 的温度内,在惰性溶剂(如乙腈、二氯甲烷、四氢呋喃、或甲苯)的存在下进行。此类反应报道于例如Synthesis[合成]1981(1):1-28中。

[0382] 具有式XVI的化合物(其中 R_2 、 G_1 和 G_2 如以上在式I中所定义,并且 R 是 C_1 - C_6 烷基、苄基或苯基)可以在范围从 $0^\circ C$ 至 $150^\circ C$ 的温度内,并且在惰性溶剂(如四氢呋喃或二噁烷)的存在下使具有式XIII的化合物(其中 R_2 、 G_1 和 G_2 如以上在式I中所定义,并且 R 是 C_1 - C_6 烷基、苄基或苯基)与还原剂,例如像金属氢化物像氢化铝锂、DIBAL-H,或硼烷(尤其如二硼烷、硼烷四氢呋喃)反应来制备。此类反应已经例如报道于Tetrahedron Letters[四面体快报]1982,23:2475-2478中。

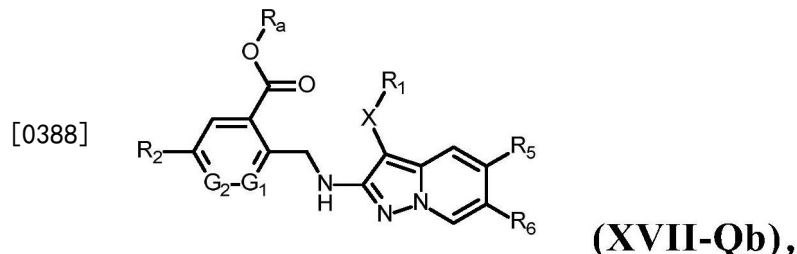
[0383] 具有式XVII-Qa的化合物



[0385] 其中

[0386] R_2 、 G_1 、 G_2 、 R_3 、 R_4 、 R_1 和X如以上在式I中所定义,并且 R_a 是氢、 C_1 - C_6 烷基、苄基或苯基)是新的,被尤其地研发用于制备根据本发明的具有式I的化合物,并因此代表了本发明的另一个目的。具有式I的化合物的取代基的优先选项和优选实施例对具有式XVII-Qa的化合物也是有效的。优选地, R_a 是氢或 C_1 - C_6 烷基;甚至更优选地, R_a 是氢、甲基或乙基;最优选地, R_a 是氢。

[0387] 具有式XVII-Qb的化合物

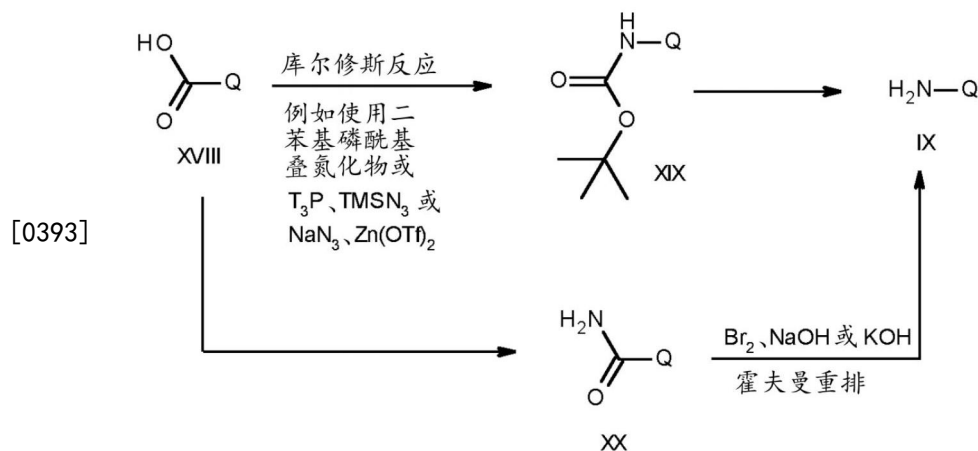


[0389] 其中

[0390] R_2 、 G_1 、 G_2 、 R_5 、 R_6 、 R_1 和X如以上在式I中所定义,并且 R_a 是氢、 C_1 - C_6 烷基、苄基或苯基,是新的,被尤其地研发用于制备根据本发明的具有式I的化合物,并因此代表了本发明的另一个目的。具有式I的化合物的取代基的优先选项和优选实施例对具有式XVII-Qb的化合物也是有效的。优选地, R_a 是氢或 C_1 - C_6 烷基;甚至更优选地, R_a 是氢、甲基或乙基;最优选地, R_a 是氢。

[0391] 具有式IX的化合物(其中Q如以上在式I中所定义)可以通过以下制备

[0392] 方案7:



[0394] 对具有式XIX的化合物(其中Q如以上在式I中所定义)进行脱保护反应(BOC基团除去)(方案7)。所述反应可以在酸(尤其如三氟乙酸、盐酸或硫酸)的存在下,在以上已经描述的条件下进行。

[0395] 具有式IX的化合物(其中Q如以上在式I中所定义)可以通过在适合的碱和叔丁醇 t-BuOH的存在下,并且在偶联剂的存在下,任选地在路易斯酸的存在下,并且在惰性溶剂的存在下,在50°C与反应混合物的沸点之间的温度下,具有式XVIII的化合物(其中Q如以上在式I中所定义)与有机叠氮化物的反应来制备。所述反应可以在偶联剂(如 T_3P)的存在下进行,或者通过用 $SOCl_2$ 或草酰氯或如方案2所述的用于将具有式X的化合物转化为具有式Xa的化合物的其他偶联剂活化羧酸来进行。有机叠氮化物的实例包括 $TMSN_3$ 、叠氮化钠或甲苯

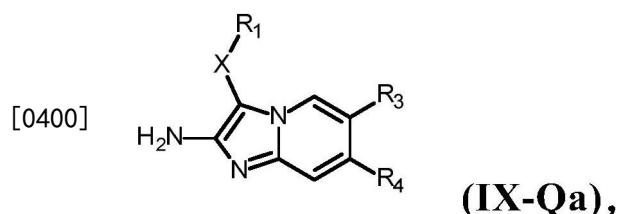
磺酰基叠氮化物,并且适合的溶剂可以是甲苯、二甲苯、THF或乙腈。适合的路易斯酸的实例可以包括尤其Zn(OTf)₂、Sc(OTf)₂或Cu(OTf)₂。

[0396] 具有式XIX的化合物还可以通过在有有机碱(尤其如三乙胺或二异丙基乙胺)的存在下,在叔丁醇t-BuOH和惰性溶剂(例如卤化溶剂(如二氯甲烷、二氯乙烷)或环醚(尤其如四氢呋喃))的存在下,在范围从50℃至反应混合物的沸点的温度下,使具有式XVIII的化合物与二苯基磷酰基叠氮化物反应来制备。此类将羧酸转化为BOC保护的胺的反应是以名称库尔修斯(Curtius)反应被本领域技术人员所熟知的,并报道于例如Org.Lett.[有机快报]2005,7:4107-4110;J.Med.Chem[药物化学杂志]2006,49(12):3614-3627;J.Am.Chem.Soc.[美国化学会志]1972,94(17):6203-6205中。

[0397] 具有式IX的化合物(其中Q如以上在式I中所定义)还可以通过霍夫曼重排(Hofmann-rearrangement)反应,由具有式XX的化合物(其中Q如以上在式I中所定义)来制备。所述反应可以在碱(例如金属氢氧化物,如氢氧化钠或氢氧化钾水溶液,或有机碱,如DBU(1,8-二氮杂二环(5.4.0)十一碳-7-烯))的存在下,并且在亲电卤化试剂(如氯、溴或N-溴代琥珀酰亚胺)的存在下,并且在范围从20℃至反应混合物的沸点的温度下进行。此类反应是以名称霍夫曼重排已知的并报道于文献中,例如报道于Chem.Ber.[化学学报]1881,14:2725中。

[0398] 具有式XX的化合物(其中Q如以上在式I中所定义)可以通过如以上方案2所述,在羧酸活化剂的存在下,具有式XVIII的化合物(其中Q如以上在式I中所定义)与氨(例如NH₄OH、NH₃、或其他氨替代物)的反应来制备。

[0399] 具有式IX-Qa的化合物

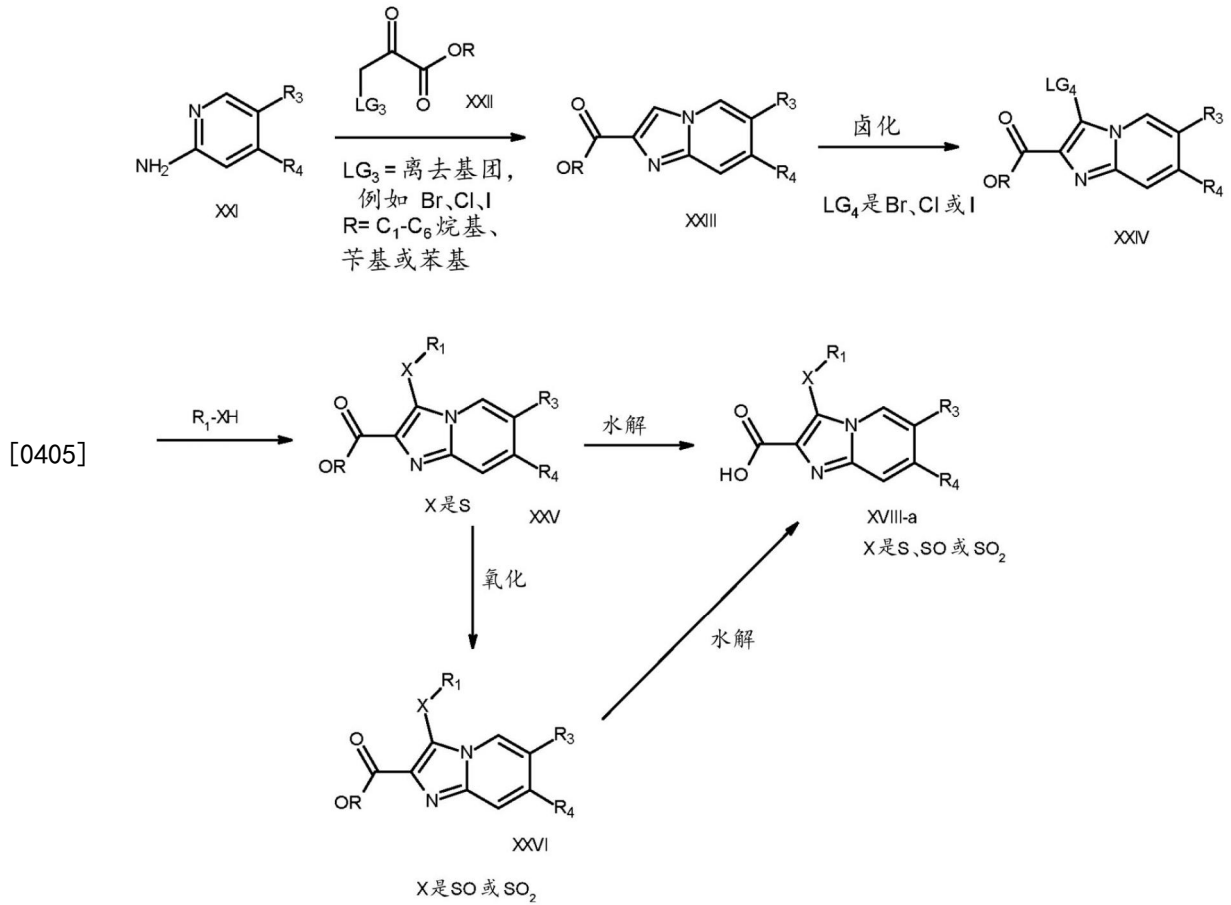


[0401] 其中

[0402] R₁、X、R₃和R₄如以上在式I中所定义,是新的,被尤其地研发用于制备根据本发明的具有式I的化合物,并因此代表了本发明的另一个目的。具有式I的化合物的取代基的优先选项和优选实施例对具有式IX-Qa的化合物也是有效的。最优选地,X是SO₂,R₁是乙基并且R₃/R₄彼此独立地是氢、三氟甲基、1,1-二氟乙基、环丙基、1-氰基环丙基或1-氰基-1-甲基-乙基;甚至更优选地,氢、三氟甲基、1,1-二氟乙基、1-氰基环丙基或1-氰基-1-甲基-乙基。

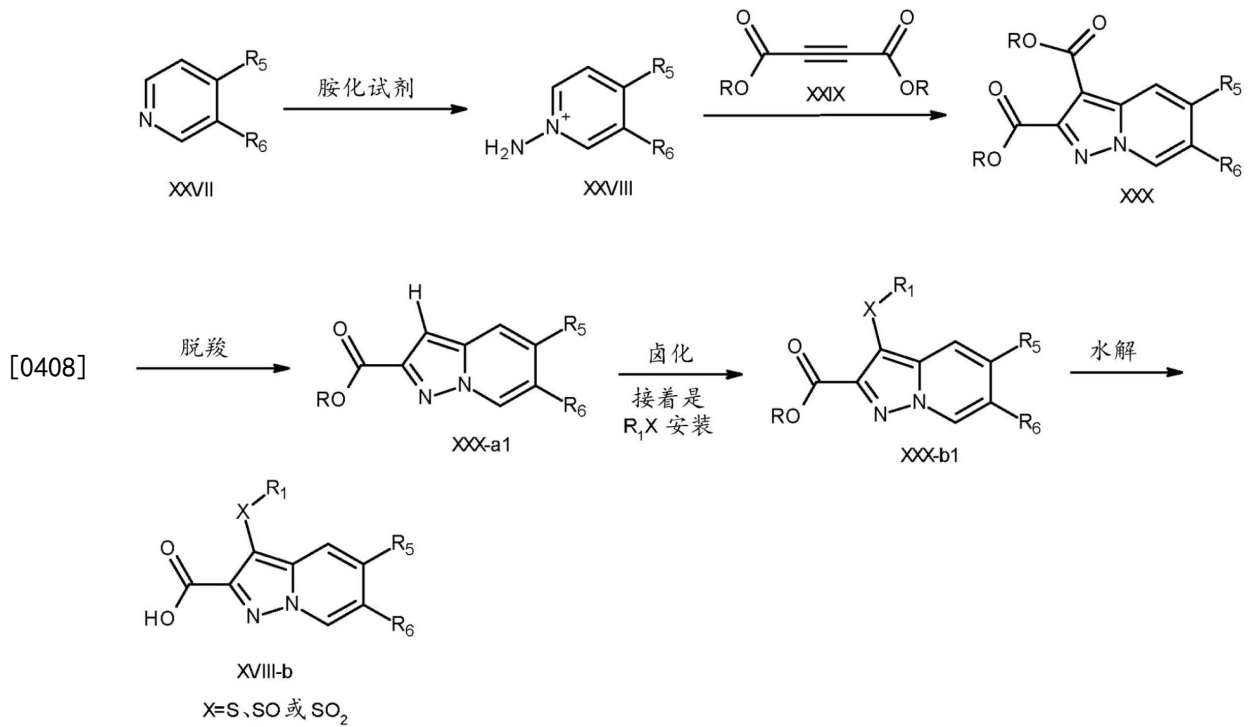
[0403] 具有式XVIII的化合物(其中Q是Qa,其中R₃、R₄、X和R₁如在式I中所定义)的亚组可以被定义为具有式XVIII-a的化合物(方案8)。此类具有式XVIII-a的化合物是文献中已知的,或者它们可以通过以下方案8使用例如WO 2017/061497、WO 2018/052136、WO 2019/201921、WO 2019/175046、WO 2019/068572中描述的类似的方法和条件来制备。

[0404] 方案8:



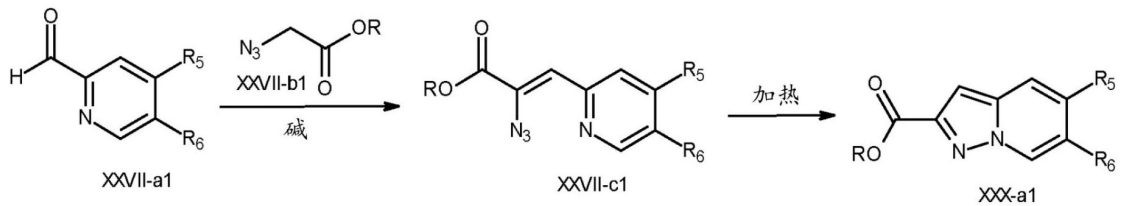
[0406] 具有式XVIII的化合物(其中Q是Qb,其中 R_5 、 R_6 、X和 R_1 是如式I中所定义)的亚组可以定义为具有式XVIII-b的化合物(方案9a)。此类具有式XVIII-b的化合物是文献中已知的,或者它们可以按照方案9a使用文献(例如WO 2019162174 A1)中描述的类似方法和条件制备。

[0407] 方案9a:

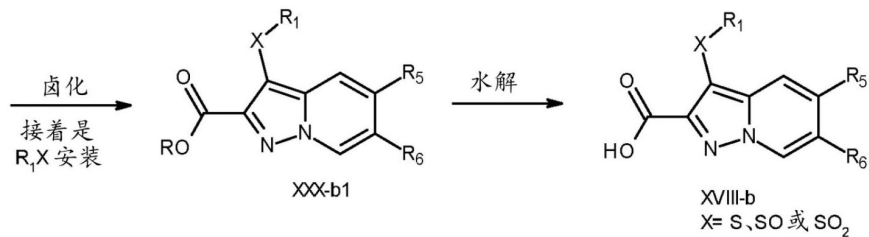


[0409] 可替代地,具有式XVIII-b的化合物(其中R₁、X、R₅和R₆如式I中所定义)可以按照方案9b使用文献(例如WO 2009095253 A1)中描述的类似方法和条件制备。

[0410] 方案9b:

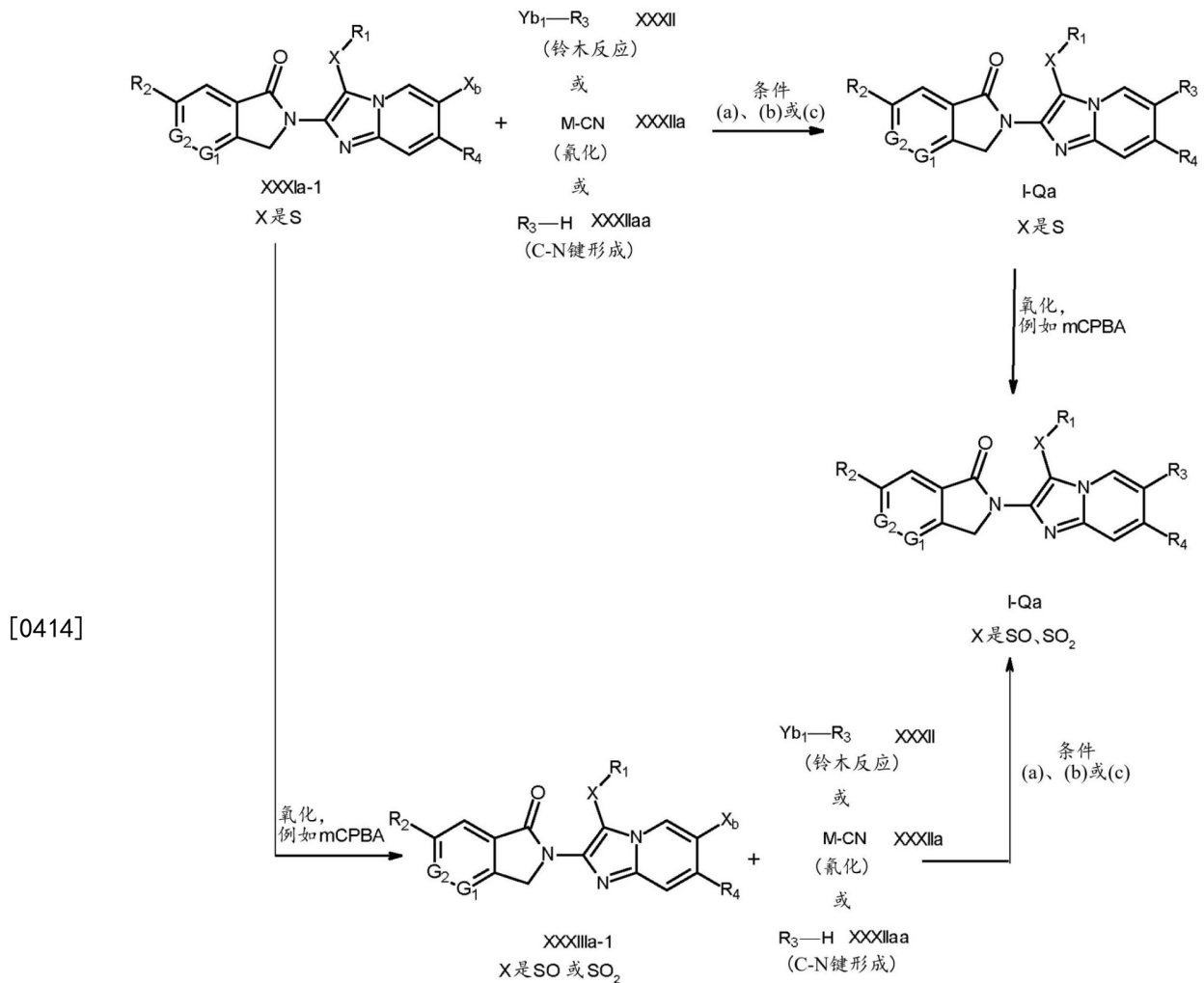


[0411]



[0412] 具有式I的化合物(其中G₁、G₂和R₂如以上在式I中所定义,并且其中Q定义为Qa,其中R₃、R₄、X和R₁如在式I中所定义)的亚组可定义为具有式I-Qa的化合物(方案10)。

[0413] 方案10:



[0414]

(a) 铃木反应: Pd催化剂 (例如Pd(PPh₃)₄或Pd(dppf)Cl₂), 碱 (例如Na₂CO₃), 溶剂 (例如1,2-二甲氧基乙烷/水), 25-180°C。

(b) 氧化: 氧化试剂 (例如NaCN、Zn(CN)₂、K₄[Fe(CN)₆]、Pd催化剂 (例如Pd(PPh₃)₄或Pd(dppf)Cl₂), 碱 (例如Na₂CO₃), 溶剂 (例如1,2-二甲氧基乙烷/水), 25-180°C。

(c) C-N键形成: 任选的碱 (例如K₂CO₃或Cs₂CO₃), 任选地存在铜或钯催化剂, 任选的添加剂 (例如N,N'-二甲基乙二胺), 任选的配体 (例如Xantphos), 溶剂 (例如二噁烷、吡啶或N,N-二甲基甲酰胺DMF), 25-180°C。

[0415] 在方案10的特定的情况中,当R₃是-N(R₇)COR₈ (其中R₇和R₈如在式I中所定义)时,则具有式I-Qa的化合物 (其中X是SO或SO₂) 可以由具有式XXXIIa-1的化合物 (其中R₁、R₂、G₁、G₂和R₄如在式I中所定义并且其中X是SO或SO₂,并且其中X_b是离去基团,像例如氯、溴或碘 (优选氯或溴),或芳基磺酸酯或烷基磺酸酯 (如三氟甲磺酸酯)) 通过与相当于HN(R₇)COR₈ (其中R₇和R₈如在式I中所定义)的试剂R₃-H(XXXIIa)反应 (C-N键形成) 来制备。此种反应是在碱 (如碳酸钾、碳酸铯、氢氧化钠) 的存在下,在惰性溶剂 (如甲苯、二甲基甲酰胺DMF、N-甲基吡咯烷NMP、二甲亚砜DMSO、二噁烷、四氢呋喃THF等) 中,任选地在催化剂 (例如乙酸钯(II)、双(二亚苄基丙酮)钯(0) (Pd(dba)₂) 或三(二亚苄基丙酮)二钯(0) (Pd₂(dba)₃),任选地以氯仿加合物的形式) 或钯预催化剂 (例如像叔-BuBrettPhos Pd G3 [(2-二-叔丁基膦基-3,6-二甲氧基-2',4',6'-三异丙基-1,1'-联苯基)-2-(2'-氨基-1,1'-联苯基)] 甲磺酸钯(II) 或 BrettPhos Pd G3 [(2-二-环己基膦基-3,6-二甲氧基-2',4',6'-三异丙基-1,1'-联苯基)-

2-(2'-氨基-1,1'-联苯基)]甲磺酸钯(II))的存在下,并且任选地在配体(例如SPhos、t-BuBrettPhos或Xantphos)的存在下,在60°C-120°C之间的温度下,任选地在微波辐射下进行。

[0416] 在方案10的特定的情况中,当 R_3 是 $-N(R_7)_2$ (其中 R_7 如在式I中所定义)时,则具有式I-Q_a的化合物(其中X是SO或SO₂)可以由具有式XXXIIIa-1的化合物(其中 R_1 、 R_2 、 G_1 、 G_2 和 R_4 如在式I中所定义并且其中X是SO或SO₂,并且其中X_b是离去基团,像例如氯、溴或碘(优选氯或溴),或芳基磺酸酯或烷基磺酸酯(如三氟甲磺酸酯)通过与试剂 R_3-H (XXXIIaa)(相当于 $HN(R_7)_2$,其中 R_7 如在式I中所定义),或其盐(如氢卤化物盐,优选盐酸盐或氢溴酸盐、或三氟乙酸盐、或任何其他等效盐)反应(C-N键形成)来制备。此种反应通常在惰性溶剂(如醇、酰胺、酯、醚、腈以及水,特别优选的是甲醇、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、甲苯、水或其混合物)中,在0°C-150°C之间的温度下,任选地在微波辐射下或使用高压釜的加压条件下,任选地在铜催化剂(如铜粉、碘化铜(I)或硫酸铜(任选地呈水合物的形式)或其混合物)的存在下,任选地在配体(例如二胺配体(例如,N,N'-二甲基乙二胺或反式-环己基二胺)或二亚苺基丙酮(dba)或1,10-菲咯啉)的存在下,并且任选地在碱(如磷酸钾)的存在下进行。

[0417] 试剂 $HN(R_7)_2$ 或 $HN(R_7)COR_8$ (其中 R_7 和 R_8 如在式I中所定义)是已知的、可商购的或者可以通过本领域技术人员已知的方法制备。

[0418] 可替代地,具有式I-Q_a的化合物(其中X是SO或SO₂)可以通过铃木反应来制备,该铃木反应涉及例如,使具有式XXXIIIa-1的化合物(其中 R_1 、 R_2 、 G_1 、 G_2 和 R_3 如式I中所定义,并且其中X是SO或SO₂,并且其中X_b是离去基团,像例如氯、溴或碘(优选氯或溴),或芳基磺酸酯或烷基磺酸酯(如三氟甲磺酸酯))与具有式(XXXII)的化合物(其中 R_3 如式I中所定义,并且其中Y_{b1}可以是硼衍生的官能团,例如像B(OH)₂或B(OR_{b1})₂,其中R_{b1}可以是C₁-C₄烷基,或两个基团OR_{b1}可以与硼原子一起形成五元环,例如像频哪醇硼酸酯)反应。该反应可以被钯基催化剂(例如四(三苺基-膦)钯(0)、(1,1'双(二苺基膦基)二茂铁)二氯-钯-二氯甲烷(1:1复合物)或氯(2-二环己基膦基-2',4',6'-三异丙基-1,1'-联苺基)[2-(2'-氨基-1,1'-联苺基)]钯(II)(XPhos环钯配合物))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催化。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J.Organomet.Chem.[有机金属化学杂志]576,1999,147-168中。

[0419] 当 R_3 是氰基时,具有式I-Q_a的化合物(其中X是SO或SO₂)可以由具有式XXXIIIa-1的化合物(其中 R_1 、 R_2 、 G_1 、 G_2 和 R_4 如以上在式I中定义,并且其中X是SO或SO₂,并且其中X_b是离去基团,例如氯、溴或碘(优选氯或溴),或芳基磺酸酯或烷基磺酸酯如三氟甲磺酸酯)通过与M-CN XXXIIa(其中M是与氰化物配位的金属)反应来制备。氰化试剂的实例尤其包括NaCN、Zn(CN)₂、亚铁氰化钾。该反应可以被钯基催化剂(例如四(三苺基-膦)钯(0)、(1,1'双(二苺基膦基)二茂铁)二氯-钯-二氯甲烷(1:1复合物)或氯(2-二环己基膦基-2',4',6'-三异丙基-1,1'-联苺基)[2-(2'-氨基-1,1'-联苺基)]钯(II)(XPhos环钯配合物))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催化。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。这样的反应是本领域技术人员所熟知的并且例如描述于Org.Lett. [有机快报]2011,13:648-651, J.Org.Chem. [有机化学杂志]2017,82:7040-7044。

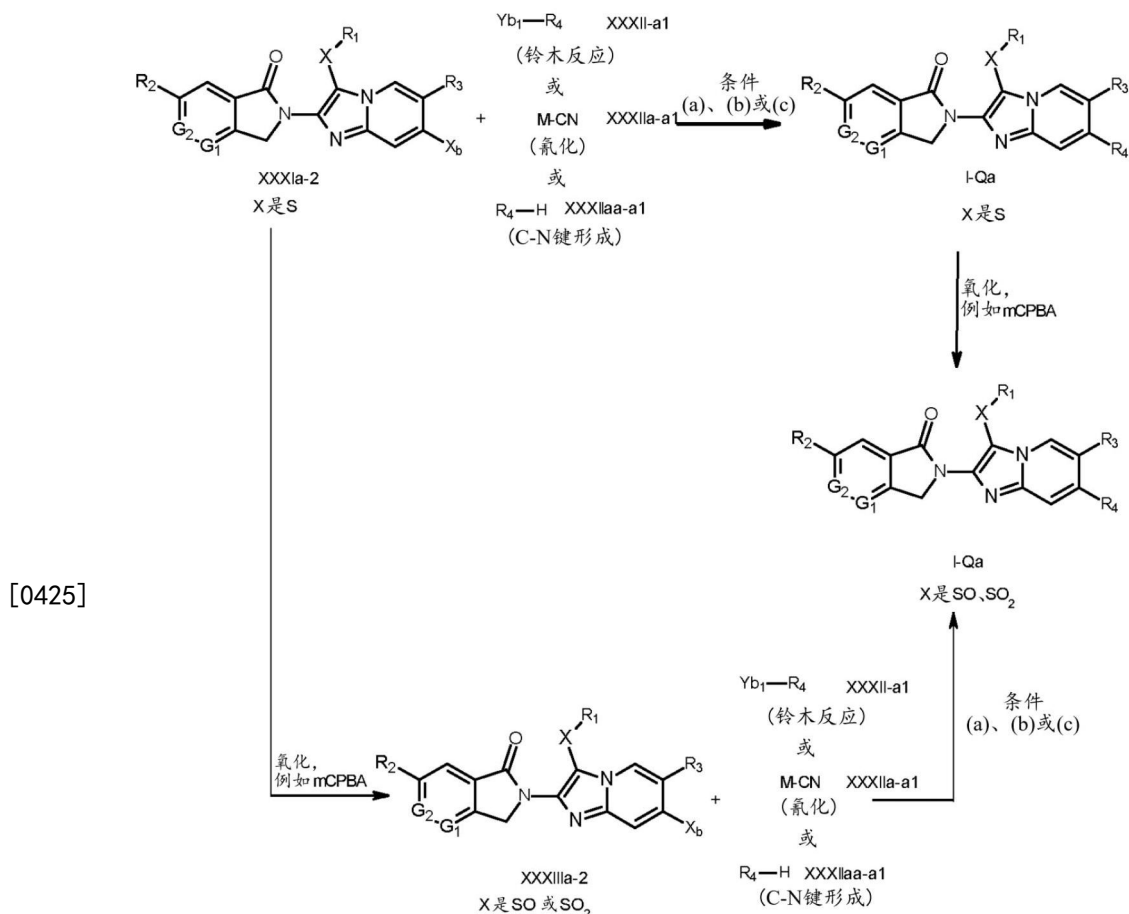
[0420] 将具有式XXXIa-1的化合物(其中 R_1 、 R_2 、 G_1 、 G_2 和 R_4 如在式I中所定义,并且其中X是S,并且其中 X_b 是离去基团,像例如氯、溴或碘(优选氯或溴),或芳基磺酸酯或烷基磺酸酯(如三氟甲磺酸酯))用适合的氧化剂氧化成具有XXXIIIa-1的化合物(其中X是S₀或S₂)可以在以上已经描述的条件下实现。

[0421] 大量的具有式(XXXII)、(XXXIIa)和(XXXIIaa)的化合物是可商购的或可以由本领域技术人员制备。

[0422] 可替代地,具有式I-Qa的化合物(其中X是S₀或S₂)可以由具有式XXXIa-1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XXXIa-1(X是S)至I-Qa(X是S)经由铃木反应、氰化反应或C-N键形成,然后通过氧化步骤以形成I-Qa(X是S₀或S₂))来制备。

[0423] 具有式I的化合物(其中 G_1 、 G_2 和 R_2 如以上在式I中所定义,并且其中Q定义为Qa,其中 R_3 、 R_4 、X和 R_1 如在式I中所定义)的亚组可定义为具有式I-Qa的化合物(方案11)。

[0424] 方案11:



(a) 铃木反应: Pd催化剂 (例如Pd(PPh₃)₄或Pd(dppf)Cl₂), 碱 (例如Na₂CO₃), 溶剂 (例如1,2-二甲氧基乙烷/水), 25-180°C。

(b) 氰化: 氰化试剂 (例如NaCN、Zn(CN)₂、K₄[Fe(CN)₆]、Pd催化剂 (例如Pd(PPh₃)₄或Pd(dppf)Cl₂), 碱 (例如Na₂CO₃), 溶剂 (例如1,2-二甲氧基乙烷/水), 25-180°C。

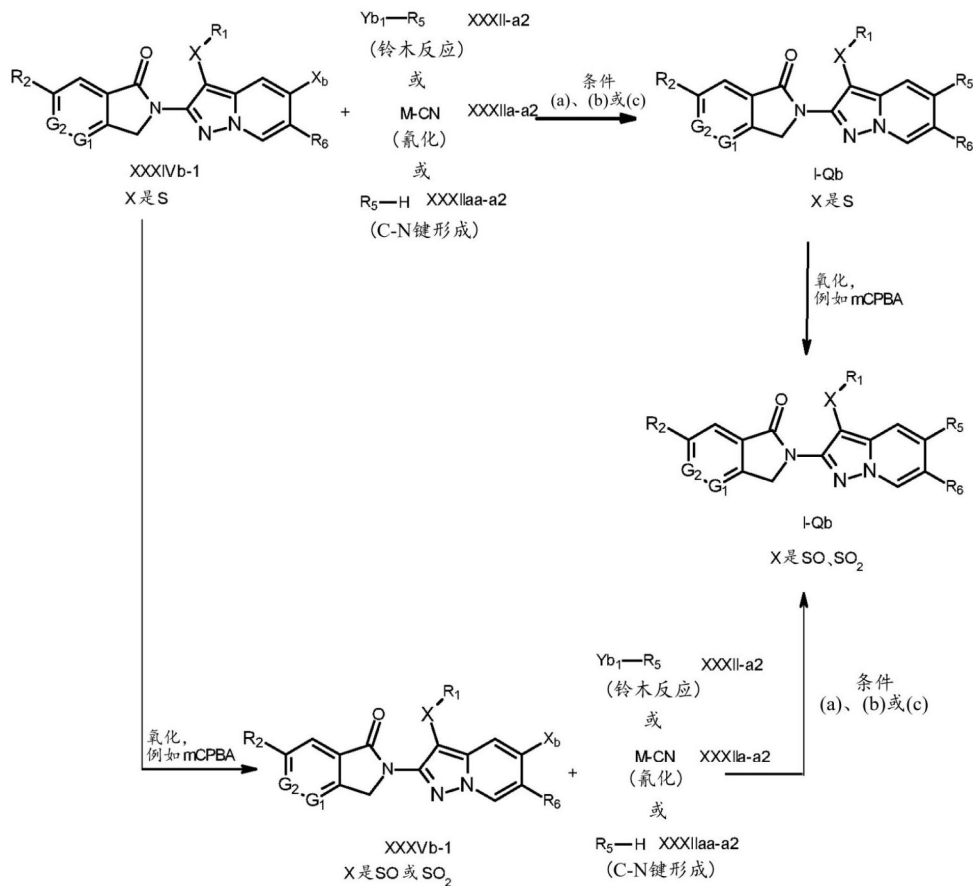
(c) C-N键形成: 任意的碱 (例如K₂CO₃或Cs₂CO₃), 任选地存在铜或钯催化剂, 任选的添加剂 (例如N,N'-二甲基乙二胺), 任选的配体 (例如Xantphos), 溶剂 (例如二噁烷、吡啶或

[0426] 先前在方案10中所述的由具有式XXXIa-1的化合物得到具有式I-Qa的化合物的化学过程可以类似地应用于由具有式XXXIa-2的化合物制备具有式I-Qa的化合物 (方案11), 其中先前提到的所有取代基定义仍然有效。

[0427] 具有式I的化合物 (其中G₁、G₂和R₂如以上在式I中所定义, 并且其中Q定义为Qb, 其中R₅、R₆、X和R₁如在式I中所定义) 的亚组可定义为具有式I-Qb的化合物 (方案12)。

[0428] 方案12:

[0429]



(a) 铃木反应: Pd催化剂 (例如Pd(PPh₃)₄或Pd(dppf)Cl₂), 碱 (例如Na₂CO₃), 溶剂 (例如1,2-二甲氧基乙烷/水), 25-180°C。

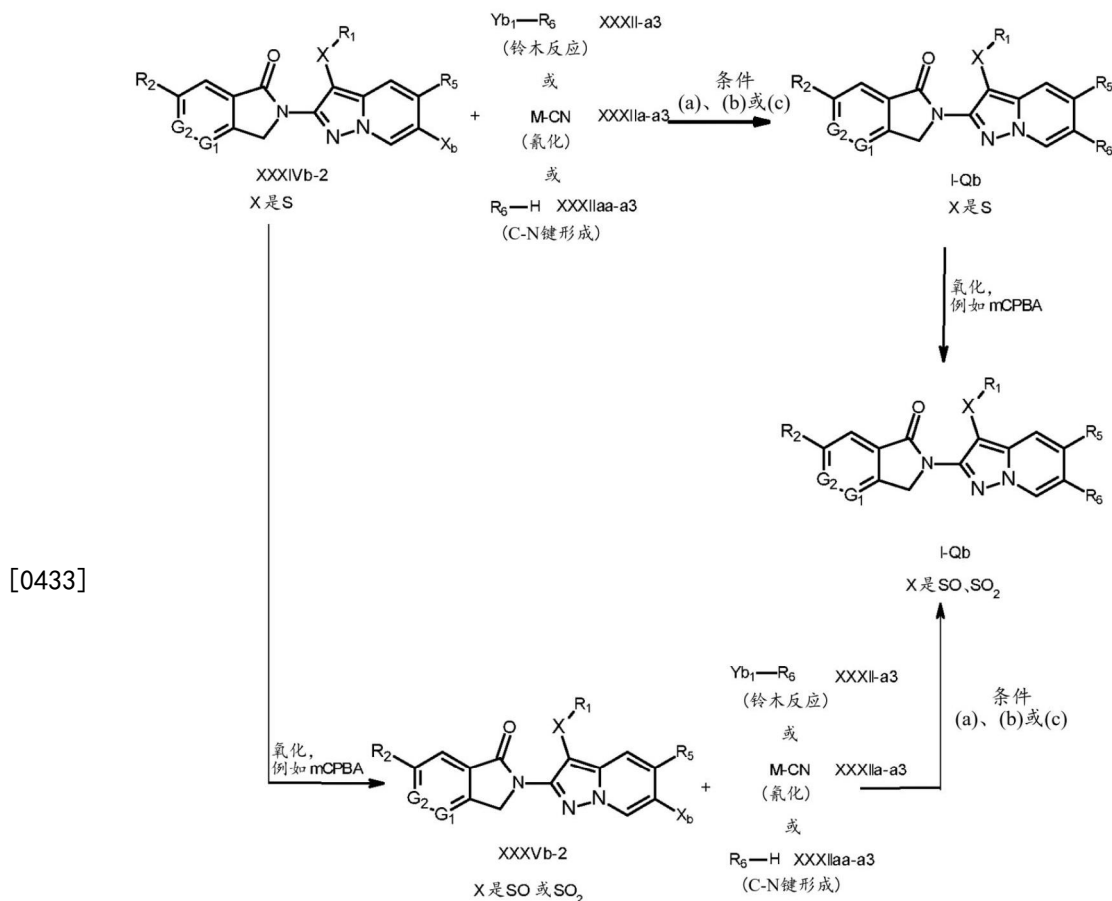
(b) 氧化: 氧化试剂 (例如NaCN、Zn(CN)₂、K₄[Fe(CN)₆]、Pd催化剂 (例如Pd(PPh₃)₄或Pd(dppf)Cl₂), 碱 (例如Na₂CO₃), 溶剂 (例如1,2-二甲氧基乙烷/水), 25-180°C。

(c) C-N键形成: 任选的碱 (例如K₂CO₃或Cs₂CO₃), 任选地存在铜或钯催化剂, 任选的添加剂 (例如N,N'-二甲基乙二胺), 任选的配体 (例如Xantphos), 溶剂 (例如二噁烷、吡啶或

[0430] 先前在方案10中所述的由具有式XXXIa-1的化合物得到具有式I-Qa的化合物的化学过程可以类似地应用于由具有式XXXIVb-1的化合物制备具有式I-Qb的化合物 (方案12), 其中先前提到的所有取代基定义仍然有效。

[0431] 具有式I的化合物 (其中G₁、G₂和R₂如以上在式I中所定义, 并且其中Q定义为Qb, 其中R₅、R₆、X和R₁如在式I中所定义) 的亚组可定义为具有式I-Qb的化合物 (方案13)。

[0432] 方案13:



(a) 铃木反应: Pd 催化剂 (例如 Pd(PPh₃)₄ 或 Pd(dppf)Cl₂), 碱 (例如 Na₂CO₃), 溶剂 (例如 1,2-二甲氧基乙烷/水), 25-180°C。

(b) 氰化: 氰化试剂 (例如 NaCN、Zn(CN)₂、K₄[Fe(CN)₆]、Pd 催化剂 (例如 Pd(PPh₃)₄ 或 Pd(dppf)Cl₂), 碱 (例如 Na₂CO₃), 溶剂 (例如 1,2-二甲氧基乙烷/水), 25-180°C。

(c) C-N 键形成: 任选的碱 (例如 K₂CO₃ 或 Cs₂CO₃), 任选地存在铜或钯催化剂, 任选的添加剂 (例如 N,N'-二甲基乙二胺), 任选的配体 (例如 Xantphos), 溶剂 (例如 二噁烷、吡啶或

[0434] 先前在方案11中所述的由具有式XXXIa-2的化合物得到具有式I-Qa的化合物的化学过程可以类似地应用于由具有式XXXIVb-2的化合物制备具有式I-Qb的化合物(方案13), 其中先前提到的所有取代基定义仍然有效。

[0435] 反应物可以在碱的存在下反应。合适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(三甲基甲硅烷基)氨基钾、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-二甲基氨基)吡啶、奎宁环、N-甲基吗啉、苄基三甲基铵氢氧化物以及1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯(DBU)。

[0436] 这些反应物可以按照原样彼此进行反应,即:不添加溶剂或稀释剂。然而,在大多数情况下,添加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。

[0437] 这些反应有利地在从约-80°C到约+140°C、优选从约-30°C到约+100°C的温度范围内,在许多情况下在环境温度与约+80°C之间的范围内进行。

[0438] 通过以常规方式用根据本发明的(另一个)其他取代基替代具有式I的起始化合物的一个或多个取代基,并通过用本领域技术人员已知的反应(如氧化、烷基化、还原、酰化和其他方法)对化合物进行后修饰,可以将具有式I的化合物以本身已知的方式转化成另一种具有式I的化合物。

[0439] 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根据本发明的其他取代基来替代。

[0440] 具有式I的化合物的盐可以以本身已知的方式来制备。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适合的离子交换剂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适合的离子交换剂试剂进行处理来获得的。

[0441] 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(例如通过用适合的碱性化合物或用适合的离子交换剂试剂进行处理)以及与碱的盐(例如通过用适合的酸或用适合的离子交换剂试剂进行处理)。

[0442] 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,例如转化成其他酸加成盐,例如通过在适合的溶剂中用酸的适合的金属盐(如钠、钡或银的盐,例如用乙酸银)来处理无机酸的盐(如盐酸盐),在该溶剂中,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来。

[0443] 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。

[0444] 取决于分子中存在的不对称碳原子的数目、绝对和相对构型和/或取决于分子中存在的非芳香族双键的构型,具有式I的化合物和适当时其互变异构体(在每种情况下呈游离形式或呈盐形式)可以以可能的异构体之一的形式或作为这些的混合物存在,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还有所有可能的异构体混合物,并且在上文和下文中在每种情况下都应如此理解,即使立体化学细节未在每种情况下明确提及。

[0445] 呈游离形式或呈盐形式的具有式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择的起始材料和程序)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/或色谱法以已知的方式分离成纯的非对映异构体或外消旋体。

[0446] 能够以类似方式获得的对映异构体混合物(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色谱法,例如在乙酰纤维素上的高效液相色谱法(HPLC);借助于适合的微生物,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体的盐,例如通过使碱性最终产物外消旋体与光学活性酸(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,从该非对映异构体可以通过适合的试剂(例如碱性试剂)的作用使所希望的对映异构体变成游离的。

[0447] 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,还可以是通过通常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用具有合适的立体化学的起始材料进行该方法。

[0448] 可以通过使具有式I的化合物与合适的氧化剂(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。此类氧化从文献中,例如从J. Med. Chem. [药物化学杂志], 32 (12), 2561-73, 1989或W0 2000/15615中是已知的。

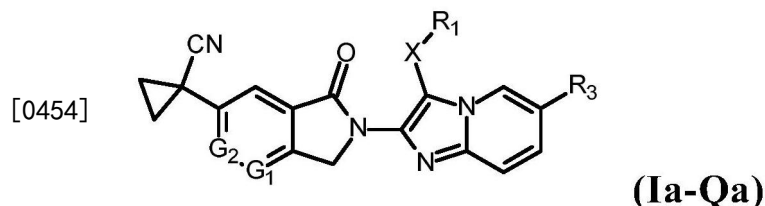
[0449] 如果单个组分具有不同的生物活性,有利的是在每种情况下分离或合成生物学上更有效的异构体,例如对映异构体或非对映异构体,或异构体混合物,例如对映异构体混合物或非对映异构体混合物。

[0450] 如果适当的话,具有式I的化合物和适当时其互变异构体(在每种情况下呈游离形式或呈盐形式)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。

[0451] 根据下表A-1至A-12、B1至B-12、C-1至C-12、D-1至D-12、E-1至E-36、F-1至F-36、G-1至G-36和K-1至K-36的具有式I的化合物可以根据上述方法制备。随后的这些实例旨在说明本发明并且显示优选的具有式I的化合物(以具有式Ia-Qa至Id-Qb的化合物的形式)。

[0452] 以下这些表展示了本发明的具体化合物。

[0453] 以下表A-1至A-12展示了本发明的具体化合物。

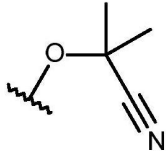

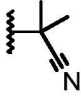



[0455] 表A-1提供了14种具有式Ia-Qa的化合物A-1.001至A-1.014,其中 G_1 是N, G_2 是N, R_1 是乙基,X是S并且 R_3 是如表Y中所定义的。

[0456] 表Y: R_3 的取代基定义

[0457]

索引	R ₃
1	H
2	CF ₂ CH ₃
3	CF ₃
4	OCHF ₂
5	-N(CH ₃)COCH ₃
6	-NHCOCH ₃
7	-OCH ₂ CHF ₂
8	-OCH ₂ CF ₃

索引	R ₃
9	
10	
11	
12	
13	OCF ₃
14	CHF ₂

[0458] 表A-2提供了14种具有式Ia-Qa的化合物A-2.001至A-2.014,其中G₁是N,G₂是N,R₁是乙基,X是S₀并且R₃是如表Y中所定义的。

[0459] 表A-3提供了14种具有式Ia-Qa的化合物A-3.001至A-3.014,其中G₁是N,G₂是N,R₁是乙基,X是S₀并且R₃是如表Y中所定义的。

[0460] 表A-4提供了14种具有式Ia-Qa的化合物A-4.001至A-4.014,其中G₁是N,G₂是CH,R₁是乙基,X是S并且R₃是如表Y中所定义的。

[0461] 表A-5提供了14种具有式Ia-Qa的化合物A-5.001至A-5.014,其中G₁是N,G₂是CH,R₁是乙基,X是S₀并且R₃是如表Y中所定义的。

[0462] 表A-6提供了14种具有式Ia-Qa的化合物A-6.001至A-6.014,其中G₁是N,G₂是CH,R₁是乙基,X是S₀并且R₃是如表Y中所定义的。

[0463] 表A-7提供了14种具有式Ia-Qa的化合物A-7.001至A-7.014,其中G₁是CH,G₂是N,R₁是乙基,X是S并且R₃是如表Y中所定义的。

[0464] 表A-8提供了14种具有式Ia-Qa的化合物A-8.001至A-8.014,其中G₁是CH,G₂是N,R₁是乙基,X是S₀并且R₃是如表Y中所定义的。

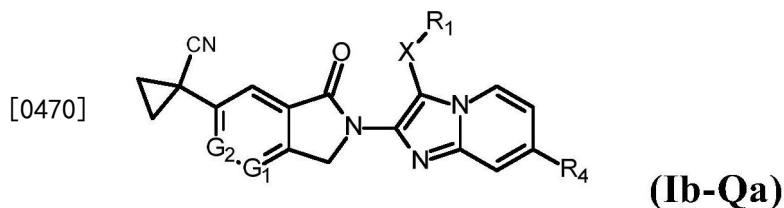
[0465] 表A-9提供了14种具有式Ia-Qa的化合物A-9.001至A-9.014,其中G₁是CH,G₂是N,R₁是乙基,X是S₀并且R₃是如表Y中所定义的。

[0466] 表A-10提供了14种具有式Ia-Qa的化合物A-10.001至A-10.014,其中G₁是CH,G₂是CH,R₁是乙基,X是S并且R₃是如表Y中所定义的。

[0467] 表A-11提供了14种具有式Ia-Qa的化合物A-11.001至A-11.014,其中G₁是CH,G₂是CH,R₁是乙基,X是S₀并且R₃是如表Y中所定义的。

[0468] 表A-12提供了14种具有式Ia-Qa的化合物A-12.001至A-12.014,其中G₁是CH,G₂是CH,R₁是乙基,X是S₀并且R₃是如表Y中所定义的。

[0469] 以下表B-1至B-12展示了本发明的另外的具体化合物。

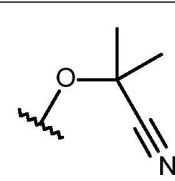





[0471] 表B-1提供了14种具有式Ib-Qa的化合物B-1.001至B-1.014,其中G₁是N,G₂是N,R₁是乙基,X是S并且R₄是如表Z中所定义的。

[0472] 表Z:R₄的取代基定义

[0473]

索引	R ₄
1	H
2	CF ₂ CH ₃
3	CF ₃
4	OCHF ₂
5	-N(CH ₃)COCH ₃
6	-NHCOCH ₃
7	-OCH ₂ CHF ₂
8	-OCH ₂ CF ₃

索引	R ₄
9	
10	
11	
12	
13	OCF ₃
14	CHF ₂

[0474] 表B-2提供了14种具有式Ib-Qa的化合物B-2.001至B-2.014,其中G₁是N,G₂是N,R₁是乙基,X是S₀并且R₄是如表Z中所定义的。

[0475] 表B-3提供了14种具有式Ib-Qa的化合物B-3.001至B-3.014,其中G₁是N,G₂是N,R₁是乙基,X是S₀₂并且R₄是如表Z中所定义的。

[0476] 表B-4提供了14种具有式Ib-Qa的化合物B-4.001至B-4.014,其中G₁是N,G₂是CH,R₁是乙基,X是S并且R₄是如表Z中所定义的。

[0477] 表B-5提供了14种具有式Ib-Qa的化合物B-5.001至B-5.014,其中G₁是N,G₂是CH,R₁是乙基,X是S₀并且R₄是如表Z中所定义的。

[0478] 表B-6提供了14种具有式Ib-Qa的化合物B-6.001至B-6.014,其中G₁是N,G₂是CH,R₁是乙基,X是S₀₂并且R₄是如表Z中所定义的。

[0479] 表B-7提供了14种具有式Ib-Qa的化合物B-7.001至B-7.014,其中G₁是CH,G₂是N,R₁是乙基,X是S并且R₄是如表Z中所定义的。

[0480] 表B-8提供了14种具有式Ib-Qa的化合物B-8.001至B-8.014,其中G₁是CH,G₂是N,R₁

是乙基, X是SO并且R₄是如表Z中所定义的。

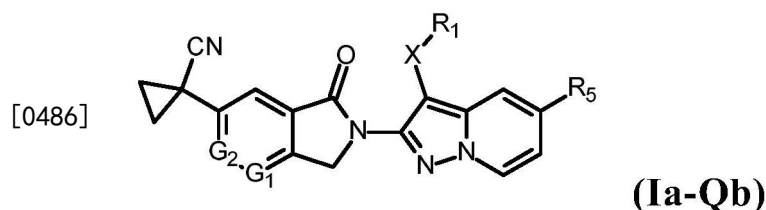
[0481] 表B-9提供了14种具有式Ib-Qa的化合物B-9.001至B-9.014, 其中G₁是CH, G₂是N, R₁是乙基, X是SO₂并且R₄是如表Z中所定义的。

[0482] 表B-10提供了14种具有式Ib-Qa的化合物B-10.001至B-10.014, 其中G₁是CH, G₂是CH, R₁是乙基, X是S并且R₄是如表Z中所定义的。

[0483] 表B-11提供了14种具有式Ib-Qa的化合物B-11.001至B-11.014, 其中G₁是CH, G₂是CH, R₁是乙基, X是SO并且R₄是如表Z中所定义的。

[0484] 表B-12提供了14种具有式Ib-Qa的化合物B-12.001至B-12.014, 其中G₁是CH, G₂是CH, R₁是乙基, X是SO₂并且R₄是如表Z中所定义的。

[0485] 以下表C-1至C-12展示了本发明的另外的具体化合物。



[0487] 表C-1提供了14种具有式Ia-Qb的化合物C-1.001至C-1.014, 其中G₁是N, G₂是N, R₁是乙基, X是S并且R₅是如表H中所定义的。

[0488] 表H: R₅的取代基定义

[0489]

索引	R ₅
1	H

索引	R ₅
2	CF ₂ CH ₃

[0490]

索引	R ₅
3	CF ₃
4	OCHF ₂
5	-N(CH ₃)COCH ₃
6	-NHCOCH ₃
7	-OCH ₂ CHF ₂
8	-OCH ₂ CF ₃
9	

索引	R ₅
10	
11	
12	
13	OCF ₃
14	CHF ₂

[0491] 表C-2提供了14种具有式Ia-Qb的化合物C-2.001至C-2.014, 其中G₁是N, G₂是N, R₁

是乙基, X是S0并且R₅是如表H中所定义的。

[0492] 表C-3提供了14种具有式Ia-Qb的化合物C-3.001至C-3.014, 其中G₁是N, G₂是N, R₁是乙基, X是SO₂并且R₅是如表H中所定义的。

[0493] 表C-4提供了14具有式Ia-Qb的化合物C-4.001至C-4.014, 其中G₁是N, G₂是CH, R₁是乙基, X是S并且R₅是如表H中所定义的。

[0494] 表C-5提供了14种具有式Ia-Qb的化合物C-5.001至C-5.014, 其中G₁是N, G₂是CH, R₁是乙基, X是SO并且R₅是如表H中所定义的。

[0495] 表C-6提供了14种具有式Ia-Qb的化合物C-6.001至C-6.014, 其中G₁是N, G₂是CH, R₁是乙基, X是SO₂并且R₅是如表H中所定义的。

[0496] 表C-7提供了14种具有式Ia-Qb的化合物C-7.001至C-7.014, 其中G₁是CH, G₂是N, R₁是乙基, X是S并且R₅是如表H中所定义的。

[0497] 表C-8提供了14种具有式Ia-Qb的化合物C-8.001至C-8.014, 其中G₁是CH, G₂是N, R₁是乙基, X是SO并且R₅是如表H中所定义的。

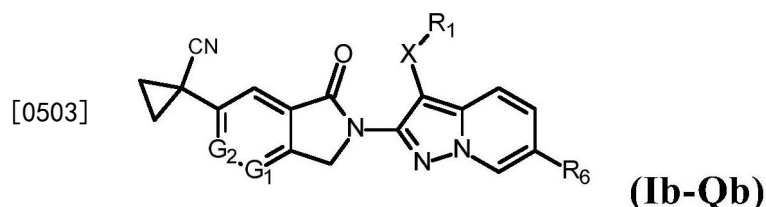
[0498] 表C-9提供了14种具有式Ia-Qb的化合物C-9.001至C-9.014, 其中G₁是CH, G₂是N, R₁是乙基, X是SO₂并且R₅是如表H中所定义的。

[0499] 表C-10提供了14种具有式Ia-Qb的化合物C-10.001至C-10.014, 其中G₁是CH, G₂是CH, R₁是乙基, X是S并且R₅是如表H中所定义的。

[0500] 表C-11提供了14种具有式Ia-Qb的化合物C-11.001至C-11.014, 其中G₁是CH, G₂是CH, R₁是乙基, X是SO并且R₅是如表H中所定义的。

[0501] 表C-12提供了14种具有式Ia-Qb的化合物C-12.001至C-12.014, 其中G₁是CH, G₂是CH, R₁是乙基, X是SO₂并且R₅是如表H中所定义的。

[0502] 下表D-1至D-12展示了本发明的另外的具体化合物。




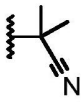

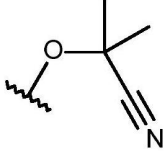
[0504] 表D-1提供了14种具有式Ib-Qb的化合物D-1.001至D-1.014, 其中G₁是N, G₂是N, R₁是乙基, X是S并且R₆是如表J中所定义的。

[0505] 表J: R₆的取代基定义

[0506]

索引	R ₆
1	H
2	CF ₂ CH ₃

索引	R ₆
3	CF ₃
4	OCHF ₂

索引	R ₆	索引	R ₆
5	-N(CH ₃)COCH ₃	10	
6	-NHCOCH ₃	11	
[0507] 7	-OCH ₂ CHF ₂	12	
8	-OCH ₂ CF ₃	13	OCF ₃
9		14	CHF ₂

[0508] 表D-2提供了14种具有式Ib-Qb的化合物D-2.001至D-2.014,其中G₁是N,G₂是N,R₁是乙基,X是S₀并且R₆是如表J中所定义的。

[0509] 表D-3提供了14种具有式Ib-Qb的化合物D-3.001至D-3.014,其中G₁是N,G₂是N,R₁是乙基,X是S₀并且R₆是如表J中所定义的。

[0510] 表D-4提供了14种具有式Ib-Qb的化合物D-4.001至D-4.014,其中G₁是N,G₂是CH,R₁是乙基,X是S并且R₆是如表J中所定义的。

[0511] 表D-5提供了14种具有式Ib-Qb的化合物D-5.001至D-5.014,其中G₁是N,G₂是CH,R₁是乙基,X是S₀并且R₆是如表J中所定义的。

[0512] 表D-6提供了14种具有式Ib-Qb的化合物D-6.001至D-6.014,其中G₁是N,G₂是CH,R₁是乙基,X是S₀并且R₆是如表J中所定义的。

[0513] 表D-7提供了14种具有式Ib-Qb的化合物D-7.001至D-7.014,其中G₁是CH,G₂是N,R₁是乙基,X是S并且R₆是如表J中所定义的。

[0514] 表D-8提供了14种具有式Ib-Qb的化合物D-8.001至D-8.014,其中G₁是CH,G₂是N,R₁是乙基,X是S₀并且R₆是如表J中所定义的。

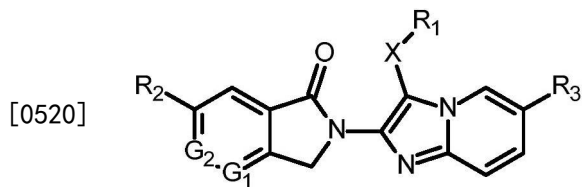
[0515] 表D-9提供了14种具有式Ib-Qb的化合物D-9.001至D-9.014,其中G₁是CH,G₂是N,R₁是乙基,X是S₀并且R₆是如表J中所定义的。

[0516] 表D-10提供了14种具有式Ib-Qb的化合物D-10.001至D-10.014,其中G₁是CH,G₂是CH,R₁是乙基,X是S并且R₆是如表J中所定义的。

[0517] 表D-11提供了14种具有式Ib-Qb的化合物D-11.001至D-11.014,其中G₁是CH,G₂是CH,R₁是乙基,X是S₀并且R₆是如表J中所定义的。

[0518] 表D-12提供了14种具有式Ib-Qb的化合物D-12.001至D-12.014,其中G₁是CH,G₂是CH,R₁是乙基,X是S₀并且R₆是如表J中所定义的。

[0519] 以下表E-1至E-36展示了本发明的另外的具体化合物。



(Ic-Qa)

[0521] 表E-1提供了14种具有式Ic-Qa的化合物E-1.001至E-1.014,其中R₂是环丙基磺酰基,G₁是N,G₂是N,R₁是乙基,X是S并且R₃是如表Y中所定义的。

[0522] 表E-2提供了14种具有式Ic-Qa的化合物E-2.001至E-2.014,其中R₂是环丙基磺酰基,G₁是N,G₂是N,R₁是乙基,X是SO并且R₃是如表Y中所定义的。

[0523] 表E-3提供了14种具有式Ic-Qa的化合物E-3.001至E-3.014,其中R₂是环丙基磺酰基,G₁是N,G₂是N,R₁是乙基,X是SO₂并且R₃是如表Y中所定义的。

[0524] 表E-4提供了14种具有式Ic-Qa的化合物E-4.001至E-4.014,其中R₂是环丙基磺酰基,G₁是N,G₂是CH,R₁是乙基,X是S并且R₃是如表Y中所定义的。

[0525] 表E-5提供了14种具有式Ic-Qa的化合物E-5.001至E-5.014,其中R₂是环丙基磺酰基,G₁是N,G₂是CH,R₁是乙基,X是SO并且R₃是如表Y中所定义的。

[0526] 表E-6提供了14种具有式Ic-Qa的化合物E-6.001至E-6.014,其中R₂是环丙基磺酰基,G₁是N,G₂是CH,R₁是乙基,X是SO₂并且R₃是如表Y中所定义的。

[0527] 表E-7提供了14种具有式Ic-Qa的化合物E-7.001至E-7.014,其中R₂是环丙基磺酰基,G₁是CH,G₂是N,R₁是乙基,X是S并且R₃是如表Y中所定义的。

[0528] 表E-8提供了14种具有式Ic-Qa的化合物E-8.001至E-8.014,其中R₂是环丙基磺酰基,G₁是CH,G₂是N,R₁是乙基,X是SO并且R₃是如表Y中所定义的。

[0529] 表E-9提供了14种具有式Ic-Qa的化合物E-9.001至E-9.014,其中R₂是环丙基磺酰基,G₁是CH,G₂是N,R₁是乙基,X是SO₂并且R₃是如表Y中所定义的。

[0530] 表E-10提供了14种具有式Ic-Qa的化合物E-10.001至E-10.014,其中R₂是环丙基磺酰基,G₁是CH,G₂是CH,R₁是乙基,X是S并且R₃是如表Y中所定义的。

[0531] 表E-11提供了14种具有式Ic-Qa的化合物E-11.001至E-11.014,其中R₂是环丙基磺酰基,G₁是CH,G₂是CH,R₁是乙基,X是SO并且R₃是如表Y中所定义的。

[0532] 表E-12提供了14种具有式Ic-Qa的化合物E-12.001至E-12.014,其中R₂是环丙基磺酰基,G₁是CH,G₂是CH,R₁是乙基,X是SO₂并且R₃是如表Y中所定义的。

[0533] 表E-13提供了14种具有式Ic-Qa的化合物E-13.001至E-13.014,其中R₂是-OC(CH₃)₂CN,G₁是N,G₂是N,R₁是乙基,X是S并且R₃是如表Y中所定义的。

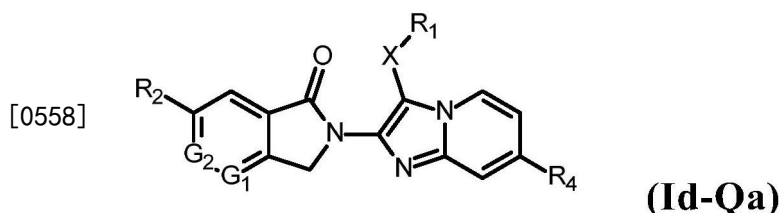
[0534] 表E-14提供了14种具有式Ic-Qa的化合物E-14.001至E-14.014,其中R₂是-OC(CH₃)₂CN,G₁是N,G₂是N,R₁是乙基,X是SO并且R₃是如表Y中所定义的。

[0535] 表E-15提供了14种具有式Ic-Qa的化合物E-15.001至E-15.014,其中R₂是-OC(CH₃)₂CN,G₁是N,G₂是N,R₁是乙基,X是SO₂并且R₃是如表Y中所定义的。

[0536] 表E-16提供了14种具有式Ic-Qa的化合物E-16.001至E-16.014,其中R₂是-OC(CH₃)₂CN,G₁是N,G₂是CH,R₁是乙基,X是S并且R₃是如表Y中所定义的。

[0537] 表E-17提供了14种具有式Ic-Qa的化合物E-17.001至E-17.014,其中R₂是-OC(CH₃)₂CN,G₁是N,G₂是CH,R₁是乙基,X是SO并且R₃是如表Y中所定义的。

- [0538] 表E-18提供了14种具有式Ic-Qa的化合物E-18.001至E-18.014,其中R₂是-OC(CH₃)₂CN,G₁是N,G₂是CH,R₁是乙基,X是SO₂并且R₃是如表Y中所定义的。
- [0539] 表E-19提供了14种具有式Ic-Qa的化合物E-19.001至E-19.014,其中R₂是-OC(CH₃)₂CN,G₁是CH,G₂是N,R₁是乙基,X是S并且R₃是如表Y中所定义的。
- [0540] 表E-20提供了14种具有式Ic-Qa的化合物E-20.001至E-20.014,其中R₂是-OC(CH₃)₂CN,G₁是CH,G₂是N,R₁是乙基,X是SO并且R₃是如表Y中所定义的。
- [0541] 表E-21提供了14种具有式Ic-Qa的化合物E-21.001至E-21.014,其中R₂是-OC(CH₃)₂CN,G₁是CH,G₂是N,R₁是乙基,X是SO₂并且R₃是如表Y中所定义的。
- [0542] 表E-22提供了14种具有式Ic-Qa的化合物E-22.001至E-22.014,其中R₂是-OC(CH₃)₂CN,G₁是CH,G₂是CH,R₁是乙基,X是S并且R₃是如表Y中所定义的。
- [0543] 表E-23提供了14种具有式Ic-Qa的化合物E-23.001至E-23.014,其中R₂是-OC(CH₃)₂CN,G₁是CH,G₂是CH,R₁是乙基,X是SO并且R₃是如表Y中所定义的。
- [0544] 表E-24提供了14种具有式Ic-Qa的化合物E-24.001至E-24.014,其中R₂是-OC(CH₃)₂CN,G₁是CH,G₂是CH,R₁是乙基,X是SO₂并且R₃是如表Y中所定义的。
- [0545] 表E-25提供了14种具有式Ic-Qa的化合物E-25.001至E-25.014,其中R₂是环丙基,G₁是N,G₂是N,R₁是乙基,X是S并且R₃是如表Y中所定义的。
- [0546] 表E-26提供了14种具有式Ic-Qa的化合物E-26.001至E-26.014,其中R₂是环丙基,G₁是N,G₂是N,R₁是乙基,X是SO并且R₃是如表Y中所定义的。
- [0547] 表E-27提供了14种具有式Ic-Qa的化合物E-27.001至E-27.014,其中R₂是环丙基,G₁是N,G₂是N,R₁是乙基,X是SO₂并且R₃是如表Y中所定义的。
- [0548] 表E-28提供了14种具有式Ic-Qa的化合物E-28.001至E-28.014,其中R₂是环丙基,G₁是N,G₂是CH,R₁是乙基,X是S并且R₃是如表Y中所定义的。
- [0549] 表E-29提供了14种具有式Ic-Qa的化合物E-29.001至E-29.014,其中R₂是环丙基,G₁是N,G₂是CH,R₁是乙基,X是SO并且R₃是如表Y中所定义的。
- [0550] 表E-30提供了14种具有式Ic-Qa的化合物E-30.001至E-30.014,其中R₂是环丙基,G₁是N,G₂是CH,R₁是乙基,X是SO₂并且R₃是如表Y中所定义的。
- [0551] 表E-31提供了14种具有式Ic-Qa的化合物E-31.001至E-31.014,其中R₂是环丙基,G₁是CH,G₂是N,R₁是乙基,X是S并且R₃是如表Y中所定义的。
- [0552] 表E-32提供了14种具有式Ic-Qa的化合物E-32.001至E-32.014,其中R₂是环丙基,G₁是CH,G₂是N,R₁是乙基,X是SO并且R₃是如表Y中所定义的。
- [0553] 表E-33提供了14种具有式Ic-Qa的化合物E-33.001至E-33.014,其中R₂是环丙基,G₁是CH,G₂是N,R₁是乙基,X是SO₂并且R₃是如表Y中所定义的。
- [0554] 表E-34提供了14种具有式Ic-Qa的化合物E-34.001至E-34.014,其中R₂是环丙基,G₁是CH,G₂是CH,R₁是乙基,X是S并且R₃是如表Y中所定义的。
- [0555] 表E-35提供了14种具有式Ic-Qa的化合物E-35.001至E-35.014,其中R₂是环丙基,G₁是CH,G₂是CH,R₁是乙基,X是SO并且R₃是如表Y中所定义的。
- [0556] 表E-36提供了14种具有式Ic-Qa的化合物E-36.001至E-36.014,其中R₂是环丙基,G₁是CH,G₂是CH,R₁是乙基,X是SO₂并且R₃是如表Y中所定义的。
- [0557] 下表F-1至F-36展示了本发明的另外的具体化合物。



[0559] 表F-1提供了14种具有式Id-Qa的化合物F-1.001至F-1.014,其中R₂是环丙基磺酰基,G₁是N,G₂是N,R₁是乙基,X是S并且R₄是如表Z中所定义的。

[0560] 表F-2提供了14种具有式Id-Qa的化合物F-2.001至F-2.014,其中R₂是环丙基磺酰基,G₁是N,G₂是N,R₁是乙基,X是SO并且R₄是如表Z中所定义的。

[0561] 表F-3提供了14种具有式Id-Qa的化合物F-3.001至F-3.014,其中R₂是环丙基磺酰基,G₁是N,G₂是N,R₁是乙基,X是SO₂并且R₄是如表Z中所定义的。

[0562] 表F-4提供了14种具有式Id-Qa的化合物F-4.001至F-4.014,其中R₂是环丙基磺酰基,G₁是N,G₂是CH,R₁是乙基,X是S并且R₄是如表Z中所定义的。

[0563] 表F-5提供了14种具有式Id-Qa的化合物F-5.001至F-5.014,其中R₂是环丙基磺酰基,G₁是N,G₂是CH,R₁是乙基,X是SO并且R₄是如表Z中所定义的。

[0564] 表F-6提供了14种具有式Id-Qa的化合物F-6.001至F-6.014,其中R₂是环丙基磺酰基,G₁是N,G₂是CH,R₁是乙基,X是SO₂并且R₄是如表Z中所定义的。

[0565] 表F-7提供了14种具有式Id-Qa的化合物F-7.001至F-7.014,其中R₂是环丙基磺酰基,G₁是CH,G₂是N,R₁是乙基,X是S并且R₄是如表Z中所定义的。

[0566] 表F-8提供了14种具有式Id-Qa的化合物F-8.001至F-8.014,其中R₂是环丙基磺酰基,G₁是CH,G₂是N,R₁是乙基,X是SO并且R₄是如表Z中所定义的。

[0567] 表F-9提供了14种具有式Id-Qa的化合物F-9.001至F-9.014,其中R₂是环丙基磺酰基,G₁是CH,G₂是N,R₁是乙基,X是SO₂并且R₄是如表Z中所定义的。

[0568] 表F-10提供了14种具有式Id-Qa的化合物F-10.001至F-10.014,其中R₂是环丙基磺酰基,G₁是CH,G₂是CH,R₁是乙基,X是S并且R₄是如表Z中所定义的。

[0569] 表F-11提供了14种具有式Id-Qa的化合物F-11.001至F-11.014,其中R₂是环丙基磺酰基,G₁是CH,G₂是CH,R₁是乙基,X是SO并且R₄是如表Z中所定义的。

[0570] 表F-12提供了14种具有式Id-Qa的化合物F-12.001至F-12.014,其中R₂是环丙基磺酰基,G₁是CH,G₂是CH,R₁是乙基,X是SO₂并且R₄是如表Z中所定义的。

[0571] 表F-13提供了14种具有式Id-Qa的化合物F-13.001至F-13.014,其中R₂是-OC(CH₃)₂CN,G₁是N,G₂是N,R₁是乙基,X是S并且R₄是如表Z中所定义的。

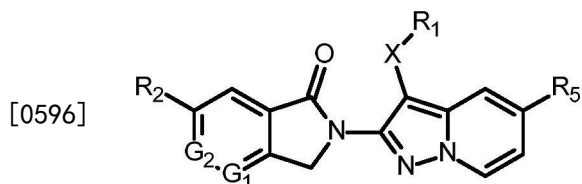
[0572] 表F-14提供了14种具有式Id-Qa的化合物F-14.001至F-14.014,其中R₂是-OC(CH₃)₂CN,G₁是N,G₂是N,R₁是乙基,X是SO并且R₄是如表Z中所定义的。

[0573] 表F-15提供了14种具有式Id-Qa的化合物F-15.001至F-15.014,其中R₂是-OC(CH₃)₂CN,G₁是N,G₂是N,R₁是乙基,X是SO₂并且R₄是如表Z中所定义的。

[0574] 表F-16提供了14种具有式Id-Qa的化合物F-16.001至F-16.014,其中R₂是-OC(CH₃)₂CN,G₁是N,G₂是CH,R₁是乙基,X是S并且R₄是如表Z中所定义的。

[0575] 表F-17提供了14种具有式Id-Qa的化合物F-17.001至F-17.014,其中R₂是-OC(CH₃)₂CN,G₁是N,G₂是CH,R₁是乙基,X是SO并且R₄是如表Z中所定义的。

- [0576] 表F-18提供了14种具有式Id-Qa的化合物F-18.001至F-18.014,其中R₂是-OC(CH₃)₂CN,G₁是N,G₂是CH,R₁是乙基,X是SO₂并且R₄是如表Z中所定义的。
- [0577] 表F-19提供了14种具有式Id-Qa的化合物F-19.001至F-19.014,其中R₂是-OC(CH₃)₂CN,G₁是CH,G₂是N,R₁是乙基,X是S并且R₄是如表Z中所定义的。
- [0578] 表F-20提供了14种具有式Id-Qa的化合物F-20.001至F-20.014,其中R₂是-OC(CH₃)₂CN,G₁是CH,G₂是N,R₁是乙基,X是SO并且R₄是如表Z中所定义的。
- [0579] 表F-21提供了14种具有式Id-Qa的化合物F-21.001至F-21.014,其中R₂是-OC(CH₃)₂CN,G₁是CH,G₂是N,R₁是乙基,X是SO₂并且R₄是如表Z中所定义的。
- [0580] 表F-22提供了14种具有式Id-Qa的化合物F-22.001至F-22.014,其中R₂是-OC(CH₃)₂CN,G₁是CH,G₂是CH,R₁是乙基,X是S并且R₄是如表Z中所定义的。
- [0581] 表F-23提供了14种具有式Id-Qa的化合物F-23.001至F-23.014,其中R₂是-OC(CH₃)₂CN,G₁是CH,G₂是CH,R₁是乙基,X是SO并且R₄是如表Z中所定义的。
- [0582] 表F-24提供了14种具有式Id-Qa的化合物F-24.001至F-24.014,其中R₂是-OC(CH₃)₂CN,G₁是CH,G₂是CH,R₁是乙基,X是SO₂并且R₄是如表Z中所定义的。
- [0583] 表F-25提供了14种具有式Id-Qa的化合物F-25.001至F-25.014,其中R₂是环丙基,G₁是N,G₂是N,R₁是乙基,X是S并且R₄是如表Z中所定义的。
- [0584] 表F-26提供了14种具有式Id-Qa的化合物F-26.001至F-26.014,其中R₂是环丙基,G₁是N,G₂是N,R₁是乙基,X是SO并且R₄是如表Z中所定义的。
- [0585] 表F-27提供了14种具有式Id-Qa的化合物F-27.001至F-27.014,其中R₂是环丙基,G₁是N,G₂是N,R₁是乙基,X是SO₂并且R₄是如表Z中所定义的。
- [0586] 表F-28提供了14种具有式Id-Qa的化合物F-28.001至F-28.014,其中R₂是环丙基,G₁是N,G₂是CH,R₁是乙基,X是S并且R₄是如表Z中所定义的。
- [0587] 表F-29提供了14种具有式Id-Qa的化合物F-29.001至F-29.014,其中R₂是环丙基,G₁是N,G₂是CH,R₁是乙基,X是SO并且R₄是如表Z中所定义的。
- [0588] 表F-30提供了14种具有式Id-Qa的化合物F-30.001至F-30.014,其中R₂是环丙基,G₁是N,G₂是CH,R₁是乙基,X是SO₂并且R₄是如表Z中所定义的。
- [0589] 表F-31提供了14种具有式Id-Qa的化合物F-31.001至F-31.014,其中R₂是环丙基,G₁是CH,G₂是N,R₁是乙基,X是S并且R₄是如表Z中所定义的。
- [0590] 表F-32提供了14种具有式Id-Qa的化合物F-32.001至F-32.014,其中R₂是环丙基,G₁是CH,G₂是N,R₁是乙基,X是SO并且R₄是如表Z中所定义的。
- [0591] 表F-33提供了14种具有式Id-Qa的化合物F-33.001至F-33.014,其中R₂是环丙基,G₁是CH,G₂是N,R₁是乙基,X是SO₂并且R₄是如表Z中所定义的。
- [0592] 表F-34提供了14种具有式Id-Qa的化合物F-34.001至F-34.014,其中R₂是环丙基,G₁是CH,G₂是CH,R₁是乙基,X是S并且R₄是如表Z中所定义的。
- [0593] 表F-35提供了14种具有式Id-Qa的化合物F-35.001至F-35.014,其中R₂是环丙基,G₁是CH,G₂是CH,R₁是乙基,X是SO并且R₄是如表Z中所定义的。
- [0594] 表F-36提供了14种具有式Id-Qa的化合物F-36.001至F-36.014,其中R₂是环丙基,G₁是CH,G₂是CH,R₁是乙基,X是SO₂并且R₄是如表Z中所定义的。
- [0595] 下表G-1至G-36展示了本发明的另外的具体化合物。



(Ic-Qb)

[0597] 表G-1提供了14种具有式Ic-Qb的化合物G-1.001至G-1.014,其中R₂是环丙基磺酰基,G₁是N,G₂是N,R₁是乙基,X是S并且R₅是如表H中所定义的。

[0598] 表G-2提供了14种具有式Ic-Qb的化合物G-2.001至G-2.014,其中R₂是环丙基磺酰基,G₁是N,G₂是N,R₁是乙基,X是SO并且R₅是如表H中所定义的。

[0599] 表G-3提供了14种具有式Ic-Qb的化合物G-3.001至G-3.014,其中R₂是环丙基磺酰基,G₁是N,G₂是N,R₁是乙基,X是SO₂并且R₅是如表H中所定义的。

[0600] 表G-4提供了14种具有式Ic-Qb的化合物G-4.001至G-4.014,其中R₂是环丙基磺酰基,G₁是N,G₂是CH,R₁是乙基,X是S并且R₅是如表H中所定义的。

[0601] 表G-5提供了14种具有式Ic-Qb的化合物G-5.001至G-5.014,其中R₂是环丙基磺酰基,G₁是N,G₂是CH,R₁是乙基,X是SO并且R₅是如表H中所定义的。

[0602] 表G-6提供了14种具有式Ic-Qb的化合物G-6.001至G-6.014,其中R₂是环丙基磺酰基,G₁是N,G₂是CH,R₁是乙基,X是SO₂并且R₅是如表H中所定义的。

[0603] 表G-7提供了14种具有式Ic-Qb的化合物G-7.001至G-7.014,其中R₂是环丙基磺酰基,G₁是CH,G₂是N,R₁是乙基,X是S并且R₅是如表H中所定义的。

[0604] 表G-8提供了14种具有式Ic-Qb的化合物G-8.001至G-8.014,其中R₂是环丙基磺酰基,G₁是CH,G₂是N,R₁是乙基,X是SO并且R₅是如表H中所定义的。

[0605] 表G-9提供了14种具有式Ic-Qb的化合物G-9.001至G-9.014,其中R₂是环丙基磺酰基,G₁是CH,G₂是N,R₁是乙基,X是SO₂并且R₅是如表H中所定义的。

[0606] 表G-10提供了14种具有式Ic-Qb的化合物G-10.001至G-10.014,其中R₂是环丙基磺酰基,G₁是CH,G₂是CH,R₁是乙基,X是S并且R₅是如表H中所定义的。

[0607] 表G-11提供了14种具有式Ic-Qb的化合物G-11.001至G-11.014,其中R₂是环丙基磺酰基,G₁是CH,G₂是CH,R₁是乙基,X是SO并且R₅是如表H中所定义的。

[0608] 表G-12提供了14种具有式Ic-Qb的化合物G-12.001至G-12.014,其中R₂是环丙基磺酰基,G₁是CH,G₂是CH,R₁是乙基,X是SO₂并且R₅是如表H中所定义的。

[0609] 表G-13提供了14种具有式Ic-Qb的化合物G-13.001至G-13.014,其中R₂是-OC(CH₃)₂CN,G₁是N,G₂是N,R₁是乙基,X是S并且R₅是如表H中所定义的。

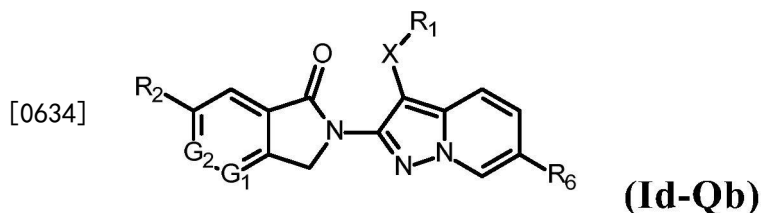
[0610] 表G-14提供了14种具有式Ic-Qb的化合物G-14.001至G-14.014,其中R₂是-OC(CH₃)₂CN,G₁是N,G₂是N,R₁是乙基,X是SO并且R₅是如表H中所定义的。

[0611] 表G-15提供了14种具有式Ic-Qb的化合物G-15.001至G-15.014,其中R₂是-OC(CH₃)₂CN,G₁是N,G₂是N,R₁是乙基,X是SO₂并且R₅是如表H中所定义的。

[0612] 表G-16提供了14种具有式Ic-Qb的化合物G-16.001至G-16.014,其中R₂是-OC(CH₃)₂CN,G₁是N,G₂是CH,R₁是乙基,X是S并且R₅是如表H中所定义的。

[0613] 表G-17提供了14种具有式Ic-Qb的化合物G-17.001至G-17.014,其中R₂是-OC(CH₃)₂CN,G₁是N,G₂是CH,R₁是乙基,X是SO并且R₅是如表H中所定义的。

- [0614] 表G-18提供了14种具有式Ic-Qb的化合物G-18.001至G-18.014,其中R₂是-OC(CH₃)₂CN,G₁是N,G₂是CH,R₁是乙基,X是SO₂并且R₅是如表H中所定义的。
- [0615] 表G-19提供了14种具有式Ic-Qb的化合物G-19.001至G-19.014,其中R₂是-OC(CH₃)₂CN,G₁是CH,G₂是N,R₁是乙基,X是S并且R₅是如表H中所定义的。
- [0616] 表G-20提供了14种具有式Ic-Qb的化合物G-20.001至G-20.014,其中R₂是-OC(CH₃)₂CN,G₁是CH,G₂是N,R₁是乙基,X是SO并且R₅是如表H中所定义的。
- [0617] 表G-21提供了14种具有式Ic-Qb的化合物G-21.001至G-21.014,其中R₂是-OC(CH₃)₂CN,G₁是CH,G₂是N,R₁是乙基,X是SO₂并且R₅是如表H中所定义的。
- [0618] 表G-22提供了14种具有式Ic-Qb的化合物G-22.001至G-22.014,其中R₂是-OC(CH₃)₂CN,G₁是CH,G₂是CH,R₁是乙基,X是S并且R₅是如表H中所定义的。
- [0619] 表G-23提供了14种具有式Ic-Qb的化合物G-23.001至G-23.014,其中R₂是-OC(CH₃)₂CN,G₁是CH,G₂是CH,R₁是乙基,X是SO并且R₅是如表H中所定义的。
- [0620] 表G-24提供了14种具有式Ic-Qb的化合物G-24.001至G-24.014,其中R₂是-OC(CH₃)₂CN,G₁是CH,G₂是CH,R₁是乙基,X是SO₂并且R₅是如表H中所定义的。
- [0621] 表G-25提供了14种具有式Ic-Qb的化合物G-25.001至G-25.014,其中R₂是环丙基,G₁是N,G₂是N,R₁是乙基,X是S并且R₅是如表H中所定义的。
- [0622] 表G-26提供了14种具有式Ic-Qb的化合物G-26.001至G-26.014,其中R₂是环丙基,G₁是N,G₂是N,R₁是乙基,X是SO并且R₅是如表H中所定义的。
- [0623] 表G-27提供了14种具有式Ic-Qb的化合物G-27.001至G-27.014,其中R₂是环丙基,G₁是N,G₂是N,R₁是乙基,X是SO₂并且R₅是如表H中所定义的。
- [0624] 表G-28提供了14种具有式Ic-Qb的化合物G-28.001至G-28.014,其中R₂是环丙基,G₁是N,G₂是CH,R₁是乙基,X是S并且R₅是如表H中所定义的。
- [0625] 表G-29提供了14种具有式Ic-Qb的化合物G-29.001至G-29.014,其中R₂是环丙基,G₁是N,G₂是CH,R₁是乙基,X是SO并且R₅是如表H中所定义的。
- [0626] 表G-30提供了14种具有式Ic-Qb的化合物G-30.001至G-30.014,其中R₂是环丙基,G₁是N,G₂是CH,R₁是乙基,X是SO₂并且R₅是如表H中所定义的。
- [0627] 表G-31提供了14种具有式Ic-Qb的化合物G-31.001至G-31.014,其中R₂是环丙基,G₁是CH,G₂是N,R₁是乙基,X是S并且R₅是如表H中所定义的。
- [0628] 表G-32提供了14种具有式Ic-Qb的化合物G-32.001至G-32.014,其中R₂是环丙基,G₁是CH,G₂是N,R₁是乙基,X是SO并且R₅是如表H中所定义的。
- [0629] 表G-33提供了14种具有式Ic-Qb的化合物G-33.001至G-33.014,其中R₂是环丙基,G₁是CH,G₂是N,R₁是乙基,X是SO₂并且R₅是如表H中所定义的。
- [0630] 表G-34提供了14种具有式Ic-Qb的化合物G-34.001至G-34.014,其中R₂是环丙基,G₁是CH,G₂是CH,R₁是乙基,X是S并且R₅是如表H中所定义的。
- [0631] 表G-35提供了14种具有式Ic-Qb的化合物G-35.001至G-35.014,其中R₂是环丙基,G₁是CH,G₂是CH,R₁是乙基,X是SO并且R₅是如表H中所定义的。
- [0632] 表G-36提供了14种具有式Ic-Qb的化合物G-36.001至G-36.014,其中R₂是环丙基,G₁是CH,G₂是CH,R₁是乙基,X是SO₂并且R₅是如表H中所定义的。
- [0633] 下表K-1至K-36展示了本发明的另外的具体化合物。



[0635] 表K-1提供了14种具有式Id-Qb的化合物K-1.001至K-1.014,其中R₂是环丙基磺酰基,G₁是N,G₂是N,R₁是乙基,X是S并且R₆是如表J中所定义的。

[0636] 表K-2提供了14种具有式Id-Qb的化合物K-2.001至K-2.014,其中R₂是环丙基磺酰基,G₁是N,G₂是N,R₁是乙基,X是SO并且R₆是如表J中所定义的。

[0637] 表K-3提供了14种具有式Id-Qb的化合物K-3.001至K-3.014,其中R₂是环丙基磺酰基,G₁是N,G₂是N,R₁是乙基,X是SO₂并且R₆是如表J中所定义的。

[0638] 表K-4提供了14种具有式Id-Qb的化合物K-4.001至K-4.014,其中R₂是环丙基磺酰基,G₁是N,G₂是CH,R₁是乙基,X是S并且R₆是如表J中所定义的。

[0639] 表K-5提供了14种具有式Id-Qb的化合物K-5.001至K-5.014,其中R₂是环丙基磺酰基,G₁是N,G₂是CH,R₁是乙基,X是SO并且R₆是如表J中所定义的。

[0640] 表K-6提供了14种具有式Id-Qb的化合物K-6.001至K-6.014,其中R₂是环丙基磺酰基,G₁是N,G₂是CH,R₁是乙基,X是SO₂并且R₆是如表J中所定义的。

[0641] 表K-7提供了14种具有式Id-Qb的化合物K-7.001至K-7.014,其中R₂是环丙基磺酰基,G₁是CH,G₂是N,R₁是乙基,X是S并且R₆是如表J中所定义的。

[0642] 表K-8提供了14种具有式Id-Qb的化合物K-8.001至K-8.014,其中R₂是环丙基磺酰基,G₁是CH,G₂是N,R₁是乙基,X是SO并且R₆是如表J中所定义的。

[0643] 表K-9提供了14种具有式Id-Qb的化合物K-9.001至K-9.014,其中R₂是环丙基磺酰基,G₁是CH,G₂是N,R₁是乙基,X是SO₂并且R₆是如表J中所定义的。

[0644] 表K-10提供了14种具有式Id-Qb的化合物K-10.001至K-10.014,其中R₂是环丙基磺酰基,G₁是CH,G₂是CH,R₁是乙基,X是S并且R₆是如表J中所定义的。

[0645] 表K-11提供了14种具有式Id-Qb的化合物K-11.001至K-11.014,其中R₂是环丙基磺酰基,G₁是CH,G₂是CH,R₁是乙基,X是SO并且R₆是如表J中所定义的。

[0646] 表K-12提供了14种具有式Id-Qb的化合物K-12.001至K-12.014,其中R₂是环丙基磺酰基,G₁是CH,G₂是CH,R₁是乙基,X是SO₂并且R₆是如表J中所定义的。

[0647] 表K-13提供了14种具有式Id-Qb的化合物K-13.001至K-13.014,其中R₂是-OC(CH₃)₂CN,G₁是N,G₂是N,R₁是乙基,X是S并且R₆是如表J中所定义的。

[0648] 表K-14提供了14种具有式Id-Qb的化合物K-14.001至K-14.014,其中R₂是-OC(CH₃)₂CN,G₁是N,G₂是N,R₁是乙基,X是SO并且R₆是如表J中所定义的。

[0649] 表K-15提供了14种具有式Id-Qb的化合物K-15.001至K-15.014,其中R₂是-OC(CH₃)₂CN,G₁是N,G₂是N,R₁是乙基,X是SO₂并且R₆是如表J中所定义的。

[0650] 表K-16提供了14种具有式Id-Qb的化合物K-16.001至K-16.014,其中R₂是-OC(CH₃)₂CN,G₁是N,G₂是CH,R₁是乙基,X是S并且R₆是如表J中所定义的。

[0651] 表K-17提供了14种具有式Id-Qb的化合物K-17.001至K-17.014,其中R₂是-OC(CH₃)₂CN,G₁是N,G₂是CH,R₁是乙基,X是SO并且R₆是如表J中所定义的。

- [0652] 表K-18提供了14种具有式Id-Qb的化合物K-18.001至K-18.014,其中R₂是-OC(CH₃)₂CN,G₁是N,G₂是CH,R₁是乙基,X是SO₂并且R₆是如表J中所定义的。
- [0653] 表K-19提供了14种具有式Id-Qb的化合物K-19.001至K-19.014,其中R₂是-OC(CH₃)₂CN,G₁是CH,G₂是N,R₁是乙基,X是S并且R₆是如表J中所定义的。
- [0654] 表K-20提供了14种具有式Id-Qb的化合物K-20.001至K-20.014,其中R₂是-OC(CH₃)₂CN,G₁是CH,G₂是N,R₁是乙基,X是SO并且R₆是如表J中所定义的。
- [0655] 表K-21提供了14种具有式Id-Qb的化合物K-21.001至K-21.014,其中R₂是-OC(CH₃)₂CN,G₁是CH,G₂是N,R₁是乙基,X是SO₂并且R₆是如表J中所定义的。
- [0656] 表K-22提供了14种具有式Id-Qb的化合物K-22.001至K-22.014,其中R₂是-OC(CH₃)₂CN,G₁是CH,G₂是CH,R₁是乙基,X是S并且R₆是如表J中所定义的。
- [0657] 表K-23提供了14种具有式Id-Qb的化合物K-23.001至K-23.014,其中R₂是-OC(CH₃)₂CN,G₁是CH,G₂是CH,R₁是乙基,X是SO并且R₆是如表J中所定义的。
- [0658] 表K-24提供了14种具有式Id-Qb的化合物K-24.001至K-24.014,其中R₂是-OC(CH₃)₂CN,G₁是CH,G₂是CH,R₁是乙基,X是SO₂并且R₆是如表J中所定义的。
- [0659] 表K-25提供了14种具有式Id-Qb的化合物K-25.001至K-25.014,其中R₂是环丙基,G₁是N,G₂是N,R₁是乙基,X是S并且R₆是如表J中所定义的。
- [0660] 表K-26提供了14种具有式Id-Qb的化合物K-26.001至K-26.014,其中R₂是环丙基,G₁是N,G₂是N,R₁是乙基,X是SO并且R₆是如表J中所定义的。
- [0661] 表K-27提供了14种具有式Id-Qb的化合物K-27.001至K-27.014,其中R₂是环丙基,G₁是N,G₂是N,R₁是乙基,X是SO₂并且R₆是如表J中所定义的。
- [0662] 表K-28提供了14种具有式Id-Qb的化合物K-28.001至K-28.014,其中R₂是环丙基,G₁是N,G₂是CH,R₁是乙基,X是S并且R₆是如表J中所定义的。
- [0663] 表K-29提供了14种具有式Id-Qb的化合物K-29.001至K-29.014,其中R₂是环丙基,G₁是N,G₂是CH,R₁是乙基,X是SO并且R₆是如表J中所定义的。
- [0664] 表K-30提供了14种具有式Id-Qb的化合物K-30.001至K-30.014,其中R₂是环丙基,G₁是N,G₂是CH,R₁是乙基,X是SO₂并且R₆是如表J中所定义的。
- [0665] 表K-31提供了14种具有式Id-Qb的化合物K-31.001至K-31.014,其中R₂是环丙基,G₁是CH,G₂是N,R₁是乙基,X是S并且R₆是如表J中所定义的。
- [0666] 表K-32提供了14种具有式Id-Qb的化合物K-32.001至K-32.014,其中R₂是环丙基,G₁是CH,G₂是N,R₁是乙基,X是SO并且R₆是如表J中所定义的。
- [0667] 表K-33提供了14种具有式Id-Qb的化合物K-33.001至K-33.014,其中R₂是环丙基,G₁是CH,G₂是N,R₁是乙基,X是SO₂并且R₆是如表J中所定义的。
- [0668] 表K-34提供了14种具有式Id-Qb的化合物K-34.001至K-34.014,其中R₂是环丙基,G₁是CH,G₂是CH,R₁是乙基,X是S并且R₆是如表J中所定义的。
- [0669] 表K-35提供了14种具有式Id-Qb的化合物K-35.001至K-35.014,其中R₂是环丙基,G₁是CH,G₂是CH,R₁是乙基,X是SO并且R₆是如表J中所定义的。
- [0670] 表K-36提供了14种具有式Id-Qb的化合物K-36.001至K-36.014,其中R₂是环丙基,G₁是CH,G₂是CH,R₁是乙基,X是SO₂并且R₆是如表J中所定义的。
- [0671] 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,即使是在低的施用比率下,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性的动物有害生物(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表现出来,即立即或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;或间接表现出来,例如降低产卵和/或孵化率,对应于至少50%至60%的破坏率(死亡率)的良好活性。

[0672] 以上提及的动物有害生物的实例是:

[0673] 来自蜱螨目,例如,

[0674] 下毛瘿螨属物种(*Acalitus* spp.)、针刺瘿螨属物种(*Aculus* spp.)、窄瘿螨属物种(*Acaricalus* spp.)、瘤瘿螨属物种(*Aceria* spp.)、粗脚粉螨(*Acarus siro*)、钝眼蜱属物种(*Amblyomma* spp.)、锐缘蜱属物种(*Argas* spp.)、牛蜱属物种(*Boophilus* spp.)、短须螨属物种(*Brevipalpus* spp.)、苔螨属物种(*Bryobia* spp.)、上三脊瘿螨属物种(*Calipitrimerus* spp.)、皮螨属物种(*Chorioptes* spp.)、鸡皮刺螨(*Dermanyssus gallinae*)、表皮螨属物种(*Dermatophagoidea* spp.)、始叶螨属物种(*Eotetranychus* spp.)、瘿螨属物种(*Eriophyes* spp.)、半跗线螨属物种(*Hemitarsonemus* spp.)、璃眼蜱属物种(*Hyalomma* spp.)、硬蜱属物种(*Ixodes* spp.)、小爪螨属物种(*Olygonychus* spp.)、钝缘蜱属物种(*Ornithodoros* spp.)、侧多食跗线螨(*Polyphagotarsonema latus*)、全爪螨属物种(*Panonychus* spp.)、桔芸锈螨(*Phyllocoptruta oleivora*)、植食螨属物种(*Phytonemus* spp.)、多食跗线螨属物种(*Polyphagotarsonemus* spp.)、痒螨属物种(*Psoroptes* spp.)、扇头蜱属物种(*Rhipicephalus* spp.)、根螨属物种(*Rhizoglyphus* spp.)、疥螨属物种(*Sarcoptes* spp.)、狭跗线螨属物种(*Steneotarsonemus* spp.)、跗线螨属物种(*Tarsonemus* spp.)以及叶螨属物种(*Tetranychus* spp.);

[0675] 来自虱目,例如,

[0676] 血虱属物种(*Haematopinus* spp.)、长颚虱属物种(*Linognathus* spp.)、人虱属物种(*Pediculus* spp.)、瘿绵蚜属物种(*Pemphigus* spp.)以及根瘤蚜属物种(*Phylloxera* spp.);

[0677] 来自鞘翅目,例如,

[0678] 叩甲属物种(*Agriotes* spp.)、欧洲鳃角金龟(*Amphimallon majale*)、东方异丽金龟(*Anomala orientalis*)、花象属物种(*Anthonomus* spp.)、蜉金龟属物种(*Aphodius* spp.)、玉米拟花萤(*Astylus atromaculatus*)、金龟属物种(*Ataenius* spp.)、甜菜隐食甲(*Atomaria linearis*)、甜菜胫跳甲(*Chaetocnema tibialis*)、萤叶甲属物种(*Cerotoma* spp.)、宽胸叩头虫属物种(*Conoderus* spp.)、根颈象属物种(*Cosmopolites* spp.)、绿花金龟(*Cotinis nitida*)、象虫属物种(*Curculio* spp.)、圆头犀金龟属物种(*Cyclocephala* spp.)、皮蠹属物种(*Dermestes* spp.)、根萤叶甲属物种(*Diabrotica* spp.)、阿根廷兜虫(*Diloboderus abderus*)、食植瓢虫属物种(*Epilachna* spp.)、*Eremnus*属物种、黑异爪蔗金龟(*Heteronychus arator*)、咖啡果小蠹(*Hypothenemus hampei*)、*Lagria vilosa*、马铃薯甲虫(*Leptinotarsa decemlineata*)、稻水象属物种(*Lissorhoptrus* spp.)、*Liogenys*属物种、*Maecolaspis*属物种、栗色绒金龟(*Maladera castanea*)、美洲叶甲属物种(*Megascelis* spp.)、油菜花露尾甲(*Melighetes aeneus*)、鳃金龟属物种(*Melolontha* spp.)、*Myochrous*

armatus、锯谷盗属物种 (*Oryzaephilus* spp.)、耳喙象属物种 (*Otiiorhynchus* spp.)、鳃角金龟属物种 (*Phyllophaga* spp.)、斑象属物种 (*Phlyctinus* spp.)、弧丽金龟属物种 (*Popillia* spp.)、蚤跳甲属物种 (*Psylliodes* spp.)、*Rhyssomatus aubtilis*、劫根蠹属物种 (*Rhizopertha* spp.)、金龟子科 (*Scarabeidae*)、米象属物种 (*Sitophilus* spp.)、麦蛾属物种 (*Sitotroga* spp.)、伪切根虫属物种 (*Somaticus* spp.)、尖隐喙象属物种、大豆茎象 (*Sternechus subsignatus*)、拟步行虫属物种 (*Tenebrio* spp.)、拟谷盗属物种 (*Tribolium* spp.) 以及斑皮蠹属物种 (*Trogoderma* spp.)；

[0679] 来自双翅目, 例如,

[0680] 伊蚊属物种 (*Aedes* spp.)、疟蚊属物种 (*Anopheles* spp.)、高粱芒蚊 (*Antherigona soccata*)、橄榄果实蝇 (*Bactrocea oleae*)、花园毛蚊 (*Bibio hortulanus*)、迟眼蕈蚊属物种 (*Bradysia* spp.)、红头丽蝇 (*Calliphora erythrocephala*)、小条实蝇属物种 (*Ceratitis* spp.)、金蝇属物种 (*Chrysomyia* spp.)、库蚊属物种 (*Culex* spp.)、黄蝇属物种 (*Cuterebra* spp.)、寡鬃实蝇属物种 (*Dacus* spp.)、地种蝇属物种 (*Delia* spp.)、黑腹果蝇 (*Drosophila melanogaster*)、厕蝇属物种 (*Fannia* spp.)、胃蝇属物种 (*Gastrophilus* spp.)、吉奥米扎三品他 (*Geomyza tripunctata*)、舌蝇属物种 (*Glossina* spp.)、皮蝇属物种 (*Hypoderma* spp.)、虱蝇属物种 (*Hyppobosca* spp.)、斑潜蝇属物种 (*Liriomyza* spp.)、绿蝇属物种 (*Lucilia* spp.)、黑潜蝇属物种 (*Melanagromyza* spp.)、家蝇属物种 (*Musca* spp.)、狂蝇属物种 (*Oestrus* spp.)、瘿蚊属物种 (*Orseolia* spp.)、瑞典麦秆蝇 (*Oscinella frit*)、藜泉蝇 (*Pegomyia hyoscyami*)、草种蝇属物种 (*Phorbia* spp.)、绕实蝇属物种 (*Rhagoletis* spp.)、瑞维拉四伐塞塔 (*Rivelia quadrifasciata*)、斯卡泰拉属物种 (*Scatella* spp.)、尖眼蕈蚊属物种 (*Sciara* spp.)、螫蝇属物种 (*Stomoxys* spp.)、虻属物种 (*Tabanus* spp.)、绦虫属物种 (*Tannia* spp.) 以及大蚊属物种 (*Tipula* spp.)；

[0681] 来自半翅目, 例如,

[0682] 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 (*Euschistus* spp.)、六斑菜蝽 (*Eurydema pulchrum*)、扁盾蝽属、茶翅蝽、具凹巨股长蝽 (*Horcias nobilellus*)、稻缘蝽属、草盲蝽属、热带硕蚱属、卷心菜斑色蝽 (*Murgantia histrionic*)、*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*)；

[0683] 豌豆无网长管蚜 (*Acyrtosium pisum*)、阿达格 (*Adalges*) 属物种、阿加利亚纳恩西格拉 (*Agalliana ensigera*)、塔尔吉隆脉木虱、粉虱属物种 (*Aleurodicus* spp.)、刺粉虱属物种 (*Aleurocanthus* spp.)、甘蔗穴粉虱、软毛粉虱 (*Aleurothrixus floccosus*)、甘蓝粉虱 (*Aleyrodes brassicae*)、棉叶蝉 (*Amarasca biguttula*)、檬果长突叶蝉、肾圆盾蚧属物种、蚜科、蚜属物种、圆盾蚧属物种 (*Aspidiotus* spp.)、茄沟无网蚜、马铃薯/番茄木虱 (*Bactericera cockerelli*)、小粉虱属物种、短尾蚜属物种 (*Brachycaudus* spp.)、甘蓝蚜、喀木虱属物种、双尾蚜 (*Cavariella aegopodii* Scop.)、蜡蚧属物种、黑褐圆盾蚧、橙褐圆

盾蚧、大叶蝉属物种、大白叶蝉 (*Cofana spectra*)、隐瘤蚜属物种、叶蝉属物种、褐软蚧、玉米黄翅叶蝉、裸粉虱属物种、柑橘木虱、麦双尾蚜、西圆尾蚜属物种、小绿叶蝉属物种、苹果绵蚜、葡萄斑叶蝉属物种、加斯卡迪亚 (*Gascardia*) 属物种、赤桉木虱 (*Glycaspis brimblecombei*)、菜缢管蚜 (*Hyadaphis pseudobrassicae*)、大尾蚜属物种 (*Hyalopterus spp.*)、超瘤蚜种 (*Hyperomyzus pallidus*)、檬果绿叶蝉 (*Idioscopus clypealis*)、非洲叶蝉、灰飞虱属物种、水土坚蚧、蛎盾蚧属物种、萝卜蚜 (*Lopaphis erysimi*)、莱格尼斯迈迪斯 (*Lyogenys maidis*)、长管蚜属物种、沫蝉属物种、蛾蜡蝉科 (*Metcalfa pruinosa*)、麦无网蚜、麦蜡蝉、瘤蚜属物种、新声蚜属物种 (*Neotoxoptera sp.*)、黑尾叶蝉属物种、褐飞虱属物种 (*Nilaparvata spp.*)、梨大绿蚜、奥多纳斯吉拉斯 (*Odonaspis ruthae*)、甘蔗棉蚜、杨梅缘粉虱、考氏木虱、片盾蚧属物种、瘿绵蚜属物种、玉米蜡蝉、扁角飞虱属物种、忽布疣蚜、根瘤蚜属物种 (*Phylloxera spp.*)、动性球菌属物种、桑白盾蚧属物种、粉蚧属物种、棉跳盲蝽 (*Pseudatomoscelis seriatus*)、木虱属物种、棉蚧 (*Pulvinaria aethiopica*)、齿盾蚧属物种、奎萨达吉斯 (*Quesada gigas*)、电光叶蝉 (*Recilia dorsalis*)、缢管蚜属物种、黑盔蚧属物种、带叶蝉属物种、二叉蚜属物种、麦蚜属物种 (*Sitobion spp.*)、白背飞虱、三角苜蓿跳虫 (*Spissistilus festinus*)、条斑飞虱 (*Tarophagus Proserpina*)、声蚜属物种、粉虱属物种、三迪克司博宝力 (*Tridiscus sporoboli*)、葵粉蚧属物种 (*Trionymus spp.*)、非洲木虱、矢尖蚧、火焰斑叶蝉、塞格达斯科瑞 (*Zyginidia scutellaris*)；

[0684] 来自膜翅目，例如，

[0685] 顶切叶蚁属 (*Acromyrmex*)、三节叶蜂属物种 (*Arge spp.*)、切叶蚁属物种 (*Atta spp.*)、茎叶蜂属物种 (*Cephus spp.*)、松叶蜂属物种 (*Diprion spp.*)、锯角叶蜂科 (*Diprionidae*)、松叶蜂 (*Gilpinia polytoma*)、实叶蜂属物种 (*Hoplocampa spp.*)、毛蚁属物种 (*Lasius spp.*)、小黄家蚁 (*Monomorium pharaonis*)、新松叶蜂属物种 (*Neodiprion spp.*)、农蚁属物种 (*Pogonomyrmex spp.*)、红火蚁、水蚁属物种 (*Solenopsis spp.*) 以及胡蜂属物种 (*Vespa spp.*)；

[0686] 来自等翅目，例如，

[0687] 家白蚁属物种 (*Coptotermes spp.*)、白蚁 (*Cornitermes cumulans*)、楹白蚁属物种 (*Incisitermes spp.*)、大白蚁属物种 (*Macrotermes spp.*)、澳白蚁属物种 (*Mastotermes spp.*)、小白蚁属物种 (*Microtermes spp.*)、散白蚁属物种 (*Reticulitermes spp.*)；热带火蚁 (*Solenopsis geminate*)

[0688] 来自鳞翅目 (*Lepidoptera*)，例如，

[0689] 长翅卷蛾属物种、褐带卷蛾属物种、透翅蛾属物种、地夜蛾属物种、棉叶虫、*Amylois* 属物种、黎豆夜蛾、黄卷蛾属物种、银蛾属物种 (*Argyresthia spp.*)、带卷蛾属物种、丫纹夜蛾属物种、棉潜蛾、玉米楷夜蛾、粉斑螟蛾、桃蛀果蛾、禾草螟属物种、色卷蛾属物种、越蔓桔草螟 (*Chrysoteuchia topiaria*)、葡萄果蠹蛾、卷叶螟属物种、云卷蛾属物种、纹卷蛾属物种、鞘蛾属物种、篱笆豆粉蝶 (*Colias lesbia*)、小造桥夜蛾 (*Cosmophila flava*)、草螟属物种、大菜螟、苹果异形小卷蛾、黄杨木蛾、小卷蛾属物种、黄杨绢野螟、杆草螟属物种、苏丹棉铃虫、钻夜蛾属物种、甘薯杆螟、粉斑螟属物种、叶小卷蛾属物种 (*Epinotia spp.*)、盐泽灯蛾 (*Estigmene acrea*)、*Etiella zinckinella*、花小卷蛾属物种、环针单纹卷蛾、黄毒蛾属物种、切根虫属物种、*Feltia jaculiferia*、小食心虫属物种 (*Grapholita*

spp.)、云雾广翅小卷蛾、实夜蛾属物种、菜螟、切叶野螟属物种 (*Herpetogramma* spp.)、美国白蛾、番茄蠹蛾、*Lasmopalpus lignosellus*、旋纹潜叶蛾、潜叶细蛾属物种、葡萄花翅小卷蛾、*Loxostege bifidalis*、毒蛾属物种、潜蛾属物种、幕枯叶蛾属物种 (*Malacosoma* spp.)、甘蓝夜蛾、烟草天蛾、光腹夜蛾属物种 (*Mythimna* spp.)、夜蛾属物种、秋尺蛾属物种、*Orniodes indica*、欧洲玉米螟、超小卷蛾属物种、褐卷蛾属物种、小眼夜蛾、蛀茎夜蛾、红铃麦蛾、咖啡潜叶蛾、一星黏虫、马铃薯麦蛾、菜粉蝶、粉蝶属物种、小菜蛾、小白巢蛾属物种、尺叶蛾属物种、薄荷灰夜蛾 (*Rachiplusia nu*)、西方豆地香 (*Richia albicosta*)、白禾螟属物种 (*Scirpophaga* spp.)、蛀茎夜蛾属物种、长须卷蛾属物种、灰翅夜蛾属物种、棉大卷叶螟、兴透翅蛾属物种、异舟蛾属物种、卷蛾属物种、粉纹夜蛾、番茄斑潜蝇、以及巢蛾属物种；

[0690] 来自食毛目 (*Mallophaga*)，例如，

[0691] 畜虱属物种 (*Damalinea* spp.) 和啮毛虱属物种 (*Trichodectes* spp.)；

[0692] 来自直翅目 (*Orthoptera*)，例如，

[0693] 蠊属物种 (*Blatta* spp.)、小蠊属物种 (*Blattella* spp.)、蝼蛄属物种 (*Gryllotalpa* spp.)、马德拉蜚蠊 (*Leucophaea maderae*)、飞蝗属物种 (*Locusta* spp.)、北痣蟋蟀 (*Neocurtilla hexadactyla*)、大蠊属物种 (*Periplaneta* spp.)、痣蟋蟀属物种 (*Scapteriscus* spp.)、以及沙漠蝗属物种 (*Schistocerca* spp.)；

[0694] 来自啮虫目 (*Psocoptera*)，例如，

[0695] 虱啮属物种 (*Liposcelis* spp.)；

[0696] 来自蚤目 (*Siphonaptera*)，例如，

[0697] 角叶蚤属物种 (*Ceratophyllus* spp.)、栉头蚤属物种 (*Ctenocephalides* spp.) 以及开皇客蚤 (*Xenopsylla cheopis*)；

[0698] 来自缨翅目 (*Thysanoptera*)，例如，

[0699] 柯丽初菲斯力 (*Calliothrips phaseoli*)、花蓟马属物种 (*Frankliniella* spp.)、阳蓟马属物种 (*Heliothrips* spp.)、褐带蓟马属物种 (*Hercinothrips* spp.)、单亲蓟马属物种 (*Parthenothrips* spp.)、非洲桔硬蓟马 (*Scirtothrips aurantii*)、大豆蓟马 (*Sericothrips variabilis*)、带蓟马属物种 (*Taeniothrips* spp.)、蓟马属物种 (*Thrips* spp.)；

[0700] 来自缨尾目 (*Thysanura*)，例如，衣鱼 (*Lepisma saccharina*)。

[0701] 根据本发明的活性成分可用于控制 (即遏制或破坏) 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。

[0702] 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、车前草科以及乳胶植物。

[0703] 本发明的组合物和/或方法还可以用在任何观赏植物和/或蔬菜作物(包括花、灌木、阔叶树和常绿植物)上。

[0704] 例如,本发明可以用于任何以下观赏植物物种:藿香蓟属物种、假面花属物种(Alonsoa spp.)、银莲花属物种、南非葵(*Anisodonteia capsensis*)、春黄菊属物种、金鱼草属物种、紫菀属物种、秋海棠属物种(例如丽格海棠、四季秋海棠、球根秋海棠(*B. tubereux*))、叶子花属物种、雁河菊属物种(*Brachycome* spp.)、芸苔属物种(观赏植物)、蒲包草属物种、辣椒、长春花、美人蕉属物种、矢车菊属物种、菊属物种、瓜叶菊属物种(银叶菊(*C.maritime*))、金鸡菊属物种、红景天(*Crassula coccinea*)、火红萼距花(*Cuphea ignea*)、大丽花属物种、翠雀属物种、荷包牡丹、彩虹菊属物种(*Dorotheantus* spp.)、洋桔梗、连翘属物种、倒挂金钟属物种、老鹳草属鼠麴草属(*Geranium gnaphalium*)、大丁草属物种、千日红、天芥菜属物种、向日葵属物种、木槿属物种、绣球花属物种、绣球属物种、嫣红蔓、凤仙花属物种(非洲凤仙花)、血苋属物种(*Iresines* spp.)、伽蓝菜属物种、马缨丹、三月花葵、狮耳花、百合属物种、松叶菊属物种、沟酸浆属物种、美国薄荷属物种、龙面花属物种、万寿菊属物种、石竹属物种(康乃馨)、美人蕉属物种、酢浆草属物种、雏菊属物种、天竺葵属物种(盾叶天竺葵、马蹄纹天竺葵)、堇菜属物种(三色堇)、碧冬茄属物种、草夹竹桃属物种、香茶菜属物种(*Plecthranthus* spp.)、一品红属物种、爬山虎属物种(五叶爬山虎、爬山虎)、报春花属物种、毛茛属物种、杜鹃花属物种、蔷薇属物种(玫瑰)、黄雏菊属物种、非洲堇属物种、鼠尾草属物种、紫扇花(*Scaevola aemola*)、蛾蝶花(*Schizanthus wisetonensis*)、景天属物种、茄属物种、苏非尼亚矮牵牛属物种(*Surfinia* spp.)、万寿菊属物种、烟草属物种、马鞭草属物种、百日草属物种以及其他花坛植物。

[0705] 例如,本发明可以用于任何以下蔬菜物种:葱属(大蒜、洋葱、火葱(*A.oschaninii*))、韭葱、小葱、大葱)、有喙欧芹、旱芹、芦笋、甜菜、芸苔属(甘蓝、大白菜、芜菁)、辣椒、鹰嘴豆、苦苣、菊苣属(菊苣、苦苣)、西瓜、黄瓜属(黄瓜、甜瓜)、南瓜属(西葫芦、印度南瓜)、菜蓟属(朝鲜蓟、刺苞菜蓟)、胡萝卜、茴香、金丝桃属、莴苣、番茄属(番茄、樱桃番茄)、薄荷属、罗勒、香芹、菜豆属(菜豆、荷包豆)、豌豆、萝卜、食用大黄、迷迭香属、鼠尾草属、黑婆罗门参、茄子、菠菜、新缬草属(莴苣缬草、*V.eriocarpa*)以及蚕豆。

[0706] 优选的观赏植物物种包括非洲堇(African violet)、秋海棠属、大丽花属、大丁草属、绣球属、马鞭草属、蔷薇属、伽蓝菜属、一品红属、紫菀属、矢车菊属、金鸡菊属、翠雀属、美国薄荷属、草夹竹桃属、黄雏菊属、景天属、碧冬茄属、堇菜属、凤仙花属、老鹳草属、菊属、毛茛属、倒挂金钟属、鼠尾草属、绣球花属、迷迭香、鼠尾草、圣约翰草(*St.Johnswort*)、薄荷(mint)、甜椒(sweet pepper)、番茄和黄瓜(cucumber)。

[0707] 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(*Leptinotarsa*) (优选地在马铃薯上)以及二化螟(优选地在水稻上)。

[0708] 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(*Leptinotarsa*) (优选地在马铃薯上)以及二化螟(优选地在水稻上)。

[0709] 在另一方面中,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,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;禾谷胞囊线虫(*Heterodera avenae*)、大豆胞囊线虫(*Heterodera glycines*)、甜菜胞囊线虫(*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 multicinctus*)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 curvatus*)、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,如亚粒线虫属物种(Subanguina spp.)、根结线虫属物种(Hypsoperine spp.)、大刺环线虫属物种(Macroposthonia spp.)、矮化线虫属物种(Melinus spp.)、刻点胞囊属物种(Punctodera spp.)、以及五沟线虫属物种(Quinisulcius spp.)。

[0710] 本发明的化合物还可具有对抗软体动物的活性。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));奥克洛迪纳(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));由木非来(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);黑力扣迪斯克(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);小蛞蝓科(Milax)(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.canaticulata));瓦娄蜗牛属(Vallonia)和扎尼托德斯(Zanitoides)。

[0711] 术语“作物”应当理解为还包括已经通过使用重组DNA技术而如此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。

[0712] 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,如 δ -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,例如光杆菌属物种(Photorhabdus spp.)或致病杆菌属物种(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(lectin),如豌豆凝集素、大麦凝集素或雪花莲凝集素;凝集素(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、玉蜀黍-RIP、相思豆毒素、丝瓜籽毒蛋白、皂草毒素蛋白或异株泻根毒蛋白;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。

[0713] 在本发明的背景下, δ -内毒素(例如Cry1Ab、Cry1Ac、Cry1F、Cry1Fa2、Cry2Ab、Cry3A、Cry3Bb1或Cry9C)或营养期杀昆虫蛋白(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质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,例如像在Cry3A055的情况下,组织蛋白酶-G-识别序列被插入Cry3A毒素中(参见WO 03/018810)。

[0714] 此类毒素或能够合成此类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。

[0715] 用于制备此类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。

[0716] 包含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)。

[0717] 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。此类植物的实例是:**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);**HerculexI®**(玉米品种,表达Cry1Fa2毒素和获得对除草剂草铵膦的耐受性的酶膦丝菌素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®**。

[0718] 此类转基因作物的另外的实例是:

[0719] 1. Bt11玉米,来自先正达种子子公司(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。

[0720] 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的耐受性。

[0721] 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。此类转基因玉米植物的制备描述于WO 03/018810中。

[0722] 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。

[0723] 5. IPC 531棉花,来自孟山都欧洲公司270-272特弗伦大道, B-1150布鲁塞尔,比利

时,登记号C/ES/96/02。

[0724] 6.1507玉米,来自先锋海外公司(Pioneer Overseas Corporation),特德斯科大道(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铵膦的耐受性。

[0725] 7.NK603×MON 810玉米,来自孟山都欧洲公司270-272特弗伦大道,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CP4 EPSPS,使之耐除草剂**Roundup®**(含有草甘膦),以及还表达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。

[0726] 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。

[0727] 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)。此类抗病原物质和能够合成此类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 353191是已知的。产生此类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上文提及的公开案中。

[0728] 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。

[0729] 作物还包括对线虫(如大豆异皮线虫)具有增加的抗性的那些作物。

[0730] 具有对非生物性胁迫的耐受性的作物包括例如通过NF-YB或本领域中已知的其他蛋白质的表达对干旱、高盐、高温、寒冷、霜或光辐射具有增加的耐受性的那些作物。

[0731] 可以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,如钠通道和钙通道阻断剂,例如病毒KP1、KP4或KP6毒素;芪合酶;联苄合酶;几丁质酶;葡聚糖酶;所谓的“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)或者参与植物病原体防御的蛋白质或多肽因子(所谓的“植物病害抗性基因”,如WO 03/000906中所述)。

[0732] 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存室以及保护原材料,如木材、纺织品、地板或建筑物,以及还在卫生领域中,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。

[0733] 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/)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、它们的场地或表面或基底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(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,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(或可以用于这些物品的制造中)。

[0734] 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

地或表面或基底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底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(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,考虑了施用此类组合物以用于在基底上的有害生物的残留控制,该基底是如处于网织品、被覆物、被褥、窗帘以及帐篷的形式(或可以用于这些物品的制造中)的织物材料。

[0735] 有待处理的基底(包括无纺布、织物或网织品)可以由天然纤维(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(如聚酰胺、聚酯、聚丙烯、聚丙烯腈等)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 2003/034823、US 5631072、WO 2005/64072、WO 2006/128870、EP 1724392、WO 2005113886或WO 2007/090739。

[0736] 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。

[0737] 在树木注射/树干处理领域中,根据本发明的化合物尤其适合于对抗来自如上提及的鳞翅目和来自鞘翅目的蛀木昆虫,尤其是对抗下表A和B中列出的蛀木虫:

[0738] 表A. 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
吉丁虫科	白蜡窄吉丁	白蜡木 (Ash)
天牛科	光肩天牛	硬木
[0739] 小蠹科	粗穗赖草足距小蠹 (<i>Xylosandrus crassiusculus</i>)	硬木
	削尾材小蠹	硬木
	纵坑切梢小蠹	松柏类植物

[0740] 表B. 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
[0741] 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
	赛惹窄吉丁 (<i>Agrilus sayi</i>)	杨梅、香蕨木
	维塔蒂科利斯窄吉丁 (<i>Agrilus vittaticollis</i>)	苹果树、梨树、蔓越橘、唐棣、山楂树

[0742]

科	种	受侵染的宿主或作物
天牛科	<i>革扁头吉丁 (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、山核桃树、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>野油菜得克萨那 (Texania campestris)</i>	椴木、山毛榉、枫树、橡树、美国梧桐、柳树、黄杨
	<i>对山毛榉天牛 (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
	<i>虎橡天牛 (Goes tigrinus)</i>	橡树
	<i>黑腹尼虎天牛 (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、紫丁香、短叶紫杉 (Mountain-mahogany)、梨树、樱桃树、李子树、桃树、苹果树、榆树、菩提树、枫香

[0743]

科	种	受侵染的宿主或作物
	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
	尼替斯特罗菲纳 (<i>Strophiona nitens</i>)	栗树、橡树、山核桃树、核桃树、山毛榉、枫树
小蠹科	哥伦布小蠹 (<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
	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</i>)	桃树、樱桃树、李子树、黑

科	种	受感染的宿主或作物
	<i>liminaris</i>)	樱桃树、榆树、桑树、欧洲花楸树
	鬃额小蠹 (<i>Pseudopityophthorus pruinosus</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
[0744] 透翅蛾科	栋透翅蛾 (<i>Paranthrene simulans</i>)	橡树、美洲栗树
	柿透翅蛾 (<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
	鲁布罗法克斯透翅蛾 (<i>Synanthedon rubrofascia</i>)	蓝果树
	瑞木透翅蛾 (<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
	葡萄根透翅蛾 (<i>Vitacea polistiformis</i>)	葡萄树

[0745] 本发明还可以用于控制任何可能存在于草坪草中的昆虫有害生物,其包括例如甲虫、毛虫、火蚁、地面珍珠(ground pearl)、千足虫、潮虫、螨虫、蜈蚣、介壳虫、粉蚧、蜚、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。

[0746] 特别地,本发明可用于控制用草坪草的根部喂养的昆虫有害生物,这些昆虫有害生物包括蛴螬(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*))、黄栌属(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 atenioides)、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;瘿蟋蟀属物种(Scapteriscus spp.)、非洲蝼蛄(Gryllotalpa africana))以及大蚊幼虫(leather jackets)(欧洲大蚊(European crane fly)、大蚊属物种(Tipula spp.))。

[0747] 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(如秋夜蛾(fall armyworm)草地贪夜蛾(Spodoptera frugiperda),和常见粘虫一星黏虫(Pseudaletia unipuncta)),切根虫,象鼻虫(尖隐喙象属物种(Sphenophorus spp.)),如S. venatus verstitus和牧草长喙象(S. parvulus))以及草地螟(如草螟属物种(Crambus spp.)和热带草地螟,Herpetogramma phaeopteralis)。

[0748] 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蝻(如南方麦小蝻,南方杆长蝻(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(Protoplasma bicincta)、叶蝉、切根虫(夜蛾科)、以及麦二叉蚜。

[0749] 本发明还可以用于控制草坪草中的其他有害生物,如在草坪中创建蚁巢的外引红火蚁(红火蚁(Solenopsis invicta))。

[0750] 在卫生领域中,根据本发明的组合物有效地对抗体表寄生虫如硬蜱、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。

[0751] 此类寄生虫的实例是:

[0752] 虱目:血虱属物种、长颚虱属物种(Linognathus spp.)、人虱属物种以及阴虱属物种(Phtirus spp.)、管虱属物种。

[0753] 食毛目:毛羽虱属物种、短羽虱属物种、鸭虱属物种、牛羽虱属物种、韦尼克拉(Werneckiella spp.)、莱皮肯特伦属物种(Lepikentron spp.)、畜虱属物种、啮毛虱属物种以及猫羽虱属物种(Felicola spp.)。

[0754] 双翅目及长角亚目(Nematocera)和短角亚目(Brachycera),例如伊蚊属物种(Aedes spp.)、疟蚊属物种、库蚊属物种(Culex spp.)、蚋属物种(Simulium spp.)、真蚋属物种(Eusimulium spp.)、白蛉属物种(Phlebotomus spp.)、罗蛉属物种(Lutzomyia spp.)、库蠓属物种(Culicoides spp.)、斑虻属物种(Chrysops spp.)、驼背虻属物种(Hybomitra spp.)、黄虻属物种(Atylotus spp.)、虻属物种(Tabanus spp.)、麻虻属物种(Haematopota spp.)、菲洛比米亚属物种(Philipomyia spp.)、蜂虻属物种(Braula spp.)、家蝇属物种(Musca spp.)、齿股蝇属物种(Hydrotaea spp.)、螫蝇属物种、黑角蝇属物种(Haematobia spp.)、莫蝇属物种(Morellia spp.)、厕蝇属物种(Fannia spp.)、舌蝇属物种(Glossina spp.)、丽蝇属物种(Calliphora spp.)、绿蝇属物种(Lucilia spp.)、金蝇属物种(Chrysomyia spp.)、污蝇属物种(Wohlfahrtia spp.)、麻蝇属物种(Sarcophaga spp.)、狂蝇属物种(Oestrus spp.)、皮蝇属物种(Hypoderma spp.)、胃蝇属物种(Gasterophilus spp.)、虱蝇属物种(Hippobosca spp.)、羊虱蝇属物种(Lipoptena spp.)和蜉蝇属物种(Melophagus spp.)。

[0755] 蚤目(Siphonaptera),例如蚤属物种(Pulex spp.)、栉头蚤属物种、客蚤属物种

(*Xenopsylla* spp.)、角叶蚤属物种。

[0756] 异翅目(Heteropterida),例如臭虫属物种、锥鼻虫属物种、红猎蝽属物种、锥蝽属物种(*Panstrongylus* spp.)。

[0757] 蜚蠊目(Blattarida),例如东方蜚蠊(*Blatta orientalis*)、美洲大蠊(*Periplaneta americana*)、德国小蠊(*Blattella germanica*)以及夏柏拉蟑螂属物种(*Supella* spp.)。

[0758] 蜱螨(Acaria)亚纲(螨科(Acarida))和后气门目(Meta-stigmata)和中气门目(Meso-stigmata),例如锐缘蜱属物种(*Argas* spp.)、钝缘蜱属物种(*Ornithodoros* spp.)、耳蜱属物种(*Otobius* spp.)、硬蜱属物种(*Ixodes* spp.)、钝眼蜱属物种(*Amblyomma* spp.)、牛蜱属物种(*Boophilus* spp.)、革蜱属物种(*Dermacentor* spp.)、血蜱属物种(*Haemophysalis* spp.)、璃眼蜱属物种(*Hyalomma* spp.)、扇头蜱属物种(*Rhipicephalus* spp.)、皮刺螨属物种(*Dermanyssus* spp.)、刺利螨属物种(*Raillietia* spp.)、肺刺螨属物种(*Pneumonyssus* spp.)、胸刺螨属物种(*Sternostoma* spp.)和瓦螨属物种(*Varroa* spp.)。

[0759] 轴螨目(Actinedida)(前气门亚目(Prostigmata))和粉螨目(Acaridida)(无气门亚目(Astigmata)),例如蜂盾螨属物种(*Acarapis* spp.)、姬螯螨属物种(*Cheyletiella* spp.)、禽螯螨属物种(*Ornithocheyletia* spp.)、肉螨属物种(*Myobia* spp.)、疮螨属物种(*Psorergates* spp.)、蠕形螨属物种(*Demodex* spp.)、恙螨属物种(*Trombicula* spp.)、牦螨属物种(*Listrophorus* spp.)、粉螨属物种(*Acarus* spp.)、食酪螨属物种(*Tyrophagus* spp.)、嗜木螨属物种(*Caloglyphus* spp.)、颈下螨属物种(*Hypodectes* spp.)、翅螨属物种(*Pterolichus* spp.)、痒螨属物种(*Psoroptes* spp.)、皮螨属物种(*Chorioptes* spp.)、耳痒螨属物种(*Otodectes* spp.)、疥螨属物种(*Sarcoptes* spp.)、耳螨属物种(*Notoedres* spp.)、鸟疥螨属物种(*Knemidocoptes* spp.)、胞螨属物种(*Cytodites* spp.)以及鸡雏螨属物种(*Laminosioptes* spp.)。

[0760] 根据本发明的组合物还适用于保护在如木材、纺织品、塑料、粘合剂、胶、漆料、纸张和卡片、皮革、地板和建筑等的材料情况下免受昆虫侵染。

[0761] 根据本发明的组合物可用于,例如,对抗以下有害生物:甲虫,如北美家天牛(*Hylotrupes bajulus*)、长毛天牛(*Chlorophorus pilosis*)、家具窃蠹(*Anobium punctatum*)、红毛窃蠹(*Xestobium rufovillosum*)、梳角细脉窃蠹(*Ptilinuspecticornis*)、*Dendrobium pertinex*、松芽枝窃蠹(*Ernobius mollis*)、*Priobium carpini*、褐粉蠹(*Lyctus brunneus*)、非洲粉蠹(*Lyctus africanus*)、南方粉蠹(*Lyctus planicollis*)、栎粉蠹(*Lyctus linearis*)、柔毛粉蠹(*Lyctus pubescens*)、胸粉蠹(*Trogoxylon aequale*)、鳞毛粉蠹(*Minthesrugicollis*)、材小蠹属物种(*Xyleborus spec.*)、条木小蠹属物种(*Tryptodendron spec.*)、咖啡黑长蠹(*Apate monachus*)、榭长蠹(*Bostrychus capucins*)、棕异翅长蠹(*Heterobostrychus brunneus*)、双棘长蠹属物种(*Sinoxylon spec.*)以及竹长蠹(*Dinoderus minutus*),以及还有膜翅类,如蓝黑树蜂(*Sirex juvencus*)、大树蜂(*Urocerus gigas*)、泰加大树蜂(*Urocerus gigas taignus*)和 *Urocerus augu*,以及白蚁类,如欧洲木白蚁(*Kaloterme flavicollis*)、麻头堆砂白蚁(*Cryptotermes brevis*)、印巴结构木异白蚁(*Heterotermes indicola*)、黄胸散白蚁

(*Reticulitermes flavipes*)、桑特散白蚁 (*Reticulitermes santonensis*)、欧洲散白蚁 (*Reticulitermes lucifugus*)、达尔文澳白蚁 (*Mastotermes darwiniensis*)、内华达古白蚁 (*Zootermopsis nevadensis*) 与家白蚁 (*Coptotermes formosanus*)，以及蛀虫，如衣鱼 (*Lepisma saccharina*)。

[0762] 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辅助剂(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、水包油乳液、可流动油、水性分散体、油性分散体、悬乳液、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 *Manual on Development and Use of FAO and WHO Specifications for Pesticides* [关于杀有害生物剂的FAO和WHO标准的发展和使用的手册]，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。可以用例如水、液体肥料、微量营养素、生物有机体、油或溶剂来进行稀释。

[0763] 可以通过例如将活性成分与配制辅助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、分散体或乳液形式的组合物。这些活性成分还可以与其他辅助剂(例如精细分散固体、矿物油、植物或动物来源的油、改性的植物或动物来源的油、有机溶剂、水、表面活性物质或其组合)来一起配制。

[0764] 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。这使得活性成分能够以受控的量释放(例如，缓慢释放)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适合溶液的形式。包囊的膜可以包含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。

[0765] 适合于制备根据本发明的组合物的配制辅助剂本身是已知的。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、松脂酸二乙二醇酯、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、 α -蒎烯、d-蒎烯、乳酸乙酯、乙二醇、乙二醇丁基醚、乙二醇甲基醚、 γ -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。

[0766] 合适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、经研磨的胡桃壳、木质素和类似的物质。

[0767] 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；磺基琥珀酸二烷基酯的盐，如二(2-乙基己基)磺基琥珀酸钠；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；以及磷酸单烷基酯和二烷基酯的盐；以及还有另外的物质，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)。

[0768] 可以用于杀有害生物配制品的另外的辅助剂包括结晶抑制剂、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的物质和缓冲液、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、以及液体和固体肥料。

[0769] 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。在根据本发明的组合物中的油添加剂的量通常是基于该待施用的混合物的从0.01%到10%。例如，可以在喷雾混合物已经制备之后将该油添加剂以所希望的浓度添加到喷雾罐中。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C₈-C₂₂脂肪酸的烷基酯，尤其是C₁₂-C₁₈脂肪酸的甲基衍生物，例如月桂酸、棕榈酸以及油酸的甲基酯（分别为月桂酸甲酯、棕榈酸甲酯和油酸甲酯）。许多油衍生物获知于Compendium of Herbicide Adjuvants [除草剂辅助剂纲要]，第10版，南伊利诺伊大学，2010。

[0770] 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%的配制辅助剂，该配制辅助剂优选地包括按重量计从0至25%的表面活性物质。而商业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。

[0771] 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。

[0772] 优选的配制品可以具有以下组成(重量%)：

[0773] 可乳化的浓缩物：

- [0774] 活性成分: 1%至95%,优选60%至90%
- [0775] 表面活性剂: 1%至30%,优选5%至20%
- [0776] 液体载体: 1%至80%,优选1%至35%
- [0777] 粉尘剂:
- [0778] 活性成分: 0.1%至10%,优选0.1%至5%
- [0779] 固体载体: 99.9%至90%,优选99.9%至99%
- [0780] 悬浮液浓缩物:
- [0781] 活性成分: 5%至75%,优选10%至50%
- [0782] 水: 94%至24%,优选88%至30%
- [0783] 表面活性剂: 1%至40%,优选2%至30%
- [0784] 可湿性粉剂:
- [0785] 活性成分: 0.5%至90%,优选1%至80%
- [0786] 表面活性剂: 0.5%至20%,优选1%至15%
- [0787] 固体载体: 5%至95%,优选15%至90%
- [0788] 颗粒剂:
- [0789] 活性成分: 0.1%至30%,优选0.1%至15%
- [0790] 固体载体: 99.5%至70%,优选97%至85%
- [0791] 以下实例进一步说明了(但不限制)本发明。

<u>可湿性粉剂</u>		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%
[0792]	二异丁基萘磺酸钠	-	6%	10%
苯酚聚乙二醇醚 (7-8 mol 的环氧乙烷)		-	2%	-
高度分散的硅胶		5%	10%	10%
高岭土		62%	27%	-

[0793] 将该组合与这些辅助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。

<u>干种子处理用的粉剂</u>	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%

[0795] 将该组合与辅助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。

[0796]	<u>可乳化浓缩物</u>	
	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环氧乙烷)	4%
	环己酮	30%
	二甲苯混合物	50%

[0797] 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由这种浓缩物中获得。

[0798]	<u>粉尘剂</u>	a)	b)	c)
	活性成分	5%	6%	4%
	滑石	95%	-	-
	高岭土	-	94%	-
	矿物填料	-	-	96%

[0799] 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粉尘剂。此类粉剂还可以用于种子的干拌种。

	<u>挤出机颗粒剂</u>	
[0800]	活性成分	15%
	木质素磺酸钠	2%
	羧甲基纤维素	1%

[0801]	<u>高岭土</u>	82%
--------	------------	------------

[0802] 将该组合与这些辅助剂混合并且研磨,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。

[0803]	<u>包衣颗粒剂</u>	
	活性成分	8%
	聚乙二醇 (分子量200)	3%
	高岭土	89%

[0804] 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颗粒剂。

[0805] 悬浮液浓缩物

[0806]	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%
硅油 (处于在水中75%的乳液的形式)	1%
水	32%

[0807] 将精细地研磨的组合与辅助剂紧密地混合,得到悬浮液浓缩物,从该悬浮液浓缩物可以通过用水稀释获得具有任何所希望的稀释度的悬浮液。使用此类稀释物,可以对活的植物连同植物繁殖材料进行处理并且通过喷洒、倾倒或浸渍保护其对抗微生物的侵染。

[0808] 种子处理用的可流动性浓缩物

活性成分	40%
丙二醇	5%
共聚物丁醇 PO/EO	2%
[0809] 三苯乙烯酚, 具有 10-20 摩尔 EO	2%
1,2-苯并异噻唑啉-3-酮 (处于在水中 20%的溶液形式)	0.5%
单偶氮-颜料钙盐	5%

[0810] 硅油 (处于在水中 75%的乳液的形式)	0.2%
水	45.3%

[0811] 将精细地研磨的组合与辅助剂紧密地混合,得到悬浮液浓缩物,从该悬浮液浓缩物可以通过用水稀释获得具有任何所希望的稀释度的悬浮液。使用此类稀释物,可以对活的植物连同植物繁殖材料进行处理并且通过喷洒、倾倒或浸渍保护其对抗微生物的侵染。

[0812] 缓释的胶囊悬浮液

[0813] 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。向此乳液中添加在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添加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。该介质胶囊的直径是8-15微米。将所得配制品作为在适合于此目的的装置中的水性悬浮液施用至种子上。

[0814] 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)、可乳化的颗粒剂 (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辅助剂组合的任何技术上可行的配制品。

[0815] 制备实例:

[0816] “Mp”是指以℃计的熔点。自由基表示甲基。¹H NMR测量值在Bruker 400MHz分光计上记录,化学位移相对于TMS标准品以ppm给出。光谱在如指示的氘代溶剂中测量。使用以下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”,以分钟记录)和测得的分子离子(M+H)⁺、(M-H)⁻或(M)⁺。

[0817] LCMS方法:

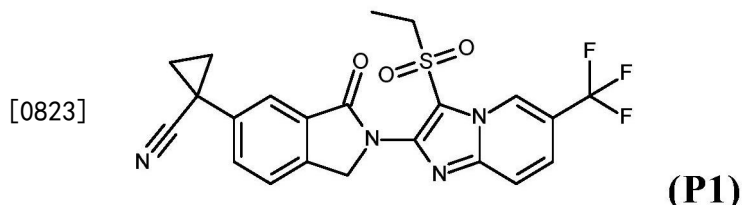
[0818] 方法1:

[0819] 在来自沃特斯公司的质谱仪(SQD单四极杆质谱仪)上记录光谱,其装备有电喷射源(极性:正离子或负离子,全扫描,毛细管电压:3.00kV,锥孔范围:41V,源温度:150℃,去溶剂化温度:500℃,锥孔气体流量:50L/Hr,去溶剂化气体流量:1000L/Hr,质量范围:110至800Da)和来自沃特斯公司的H类UPLC:四元泵,经加热的柱室以及二极管阵列检测器。柱:Acquity UPLC HSS T3 C18,1.8μm,30×2.1mm,温度:40℃,DAD波长范围(nm):200至400,溶剂梯度:A=水+5%乙腈+0.1%HCOOH,B=乙腈+0.05%HCOOH;梯度:0min 10%B;0-0.2min 10%-50%B;0.2-0.7min 50%-100%B;0.7-1.3min 100%B;1.3-1.4min 100%-10%B;1.4-1.6min 10%B;流量(mL/min)0.6。

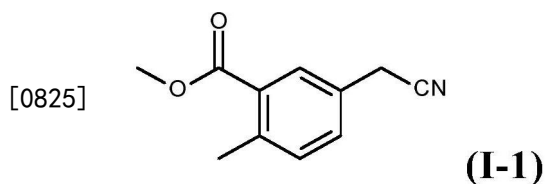
[0820] 方法2:

[0821] 在来自安捷伦科技公司(Agilent Technologies)的质谱仪(6410三重四级杆质谱仪)上记录光谱,其装备有电喷射源(极性:正离子或负离子,MS2扫描,毛细管电压:4.00kV,碎裂电压:100V,去溶剂化温度:350℃,气体流量:11L/min,喷雾器气体:45psi,质量范围:110至1000Da)和来自安捷伦公司的1200系列HPLC:四元泵,经加热的柱室以及二极管阵列检测器。柱:KINETEX EVO C18,2.6μm,50×4.6mm,温度:40℃,DAD波长范围(nm):210至400,溶剂梯度:A=水+5%乙腈+0.1%HCOOH,B=乙腈+0.1%HCOOH;梯度:0min 10%B,90%A;0.9-1.8min 100%B;1.8-2.2min 100%-10%B;2.2-2.5min 10%B;流量(mL/min)1.8。

[0822] 实例P1:1-[2-[3-乙基磺酰基-6-(三氟甲基)咪唑并[1,2-a]吡啶-2-基]-3-氧代-异吲哚啉-5-基]环丙烷甲腈(化合物P1)的制备

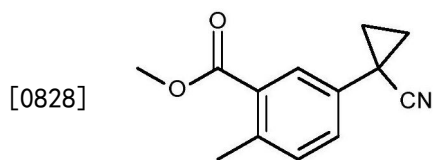


[0824] 步骤A1:甲基5-(氰基甲基)-2-甲基-苯甲酸酯(中间体I-1)的制备



[0826] 在室温下向甲基5-溴-2-甲基-苯甲酸甲酯(1.5g,6.2mmol)在均三甲苯(19mL)中的溶液中加入氰基乙酸钾(1.2g,9.3mmol)。在添加氯化烯丙基钯(II)二聚体(0.12g,0.31mmol)和SPhos(0.27g,0.62mmol)之前,将混合物用氮气吹扫5分钟。继续吹扫10分钟并将反应混合物在130℃下加热2小时。冷却至室温后,将反应混合物通过硅藻土过滤,真空浓缩滤液。将粗品通过combiflash(硅胶,在环己烷中的0-100%乙酸乙酯)纯化,然后通过combiflash EZ Prep(在水中的乙腈)纯化,得到呈白色固体的甲基5-(氰基甲基)-2-甲基-苯甲酸酯。¹H NMR(400MHz,CDCl₃) δppm:2.61(s,3H),3.77(s,2H),3.93(s,3H),7.29(d,1H),7.39(dd,1H),7.89(d,1H)。

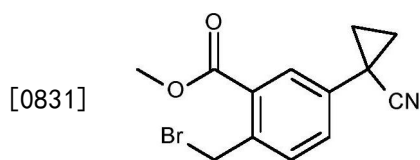
[0827] 步骤A2: 甲基5-(1-氰基环丙基)-2-甲基-苯甲酸酯(中间体I-2)的制备



(I-2)

[0829] 向甲基5-(氰基甲基)-2-甲基-苯甲酸酯(如上所述制备的中间体I-1)(0.17g, 0.85mmol)在N,N-二甲基甲酰胺(3mL)中的0℃冷却溶液中添加氢氧化钠(0.093g, 2.13mmol)。将反应混合物在0℃下搅拌30分钟。在0℃下添加1,2-二溴乙烷(0.18mL, 2.13mmol)在N,N-二甲基甲酰胺(1mL)中的溶液。将反应混合物在室温下搅拌过夜。反应混合物用饱和氯化铵水溶液淬灭,并且将混合物用乙酸乙酯萃取。将有机层用盐水洗涤,经硫酸钠干燥,过滤并真空浓缩。将粗品通过combiflash(硅胶,在环己烷中的0-40%乙酸乙酯)纯化,得到呈灰白色固体的纯甲基5-(1-氰基环丙基)-2-甲基-苯甲酸酯。LCMS(方法1):Rt=1.01min,m/z=216(M+H)⁺。

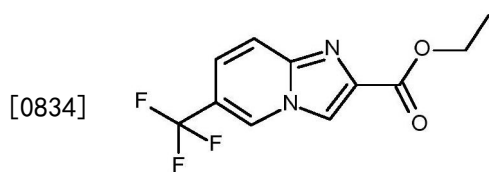
[0830] 步骤A3: 甲基2-(溴甲基)-5-(1-氰基环丙基)苯甲酸酯(中间体I-3)的制备



(I-3)

[0832] 在室温下向甲基5-(1-氰基环丙基)-2-甲基-苯甲酸酯(如上所述制备的中间体I-2)(0.10g, 0.46mmol)在三氟甲苯(3mL)中的溶液中加入N-溴代琥珀酰亚胺(0.093g, 0.50mmol)和偶氮二异丁腈(0.0080g, 0.046mmol)。将反应混合物在90℃加热2小时。将反应混合物冷却至室温,真空浓缩。将粗品通过combiflash(硅胶,在环己烷中的0-30%乙酸乙酯)纯化,得到呈胶状物质的甲基2-(溴甲基)-5-(1-氰基环丙基)苯甲酸酯。LCMS(方法2):Rt=1.47min,m/z=294/296(M+H)⁺。¹H NMR(400MHz,CDCl₃)δppm:1.46-1.51(m,2H),1.78-1.85(m,2H),3.98(s,3H),4.95(s,2H),7.48(s,2H),7.86(s,1H)。

[0833] 步骤B1: 乙基6-(三氟甲基)咪唑并[1,2-a]吡啶-2-甲酸酯(中间体I-4)的制备

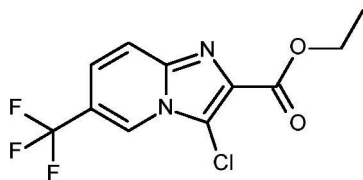


(I-4)

[0835] 在室温下的向5-(三氟甲基)吡啶-2-胺(4.0g, 25mmol)在乙醇(40mL)中的溶液中加入乙基3-溴-2-氧代-丙酸酯(3.7mL, 30mmol)和碳酸氢钠(4.1g, 49mmol)。将反应物质在85℃加热4小时。完成后,将反应物质加入冰冷水中,沉淀出固体,所得固体通过布氏漏斗过滤,得到乙基6-(三氟甲基)咪唑并[1,2-a]吡啶-2-甲酸酯。将此材料原样用于下一步骤。LCMS(方法2):Rt=1.35min,m/z=259(M+H)⁺。

[0836] 步骤B2: 乙基3-氯-6-(三氟甲基)咪唑并[1,2-a]吡啶-2-甲酸酯(中间体I-5)的制备

[0837]

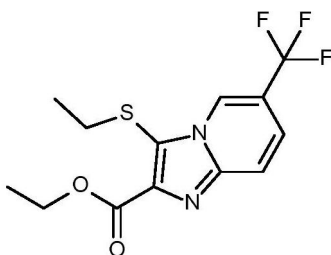


(I-5)

[0838] 在室温下向乙基6-(三氟甲基)咪唑并[1,2-a]吡啶-2-甲酸酯(如上所述制备的中间体I-4) (8.5g, 33mmol) 在N,N-二甲基甲酰胺(85mL)中的溶液中加入1-氯吡咯烷-2,5-二酮(5.3g, 40mmol)。将反应物质在40℃加热4小时。完成后,将反应物质用冰冷水淬灭,沉淀出固体并将获得的固体通过布氏漏斗过滤,真空干燥得到呈固体的乙基3-氯-6-(三氟甲基)咪唑并[1,2-a]吡啶-2-甲酸酯。LCMS(方法2): $R_t=1.45\text{min}$, $m/z=293$ (M+H)⁺。

[0839] 步骤B3:乙基3-乙基硫烷基-6-(三氟甲基)咪唑并[1,2-a]吡啶-2-甲酸酯(中间体I-6)的制备

[0840]

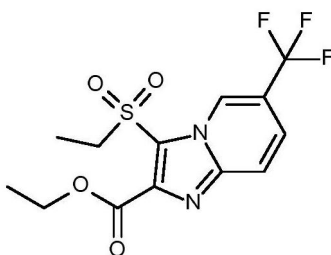


(I-6)

[0841] 在室温下向乙基3-氯-6-(三氟甲基)咪唑并[1,2-a]吡啶-2-甲酸酯(如上所述制备的中间体I-5) (6.0g, 21mmol) 在N,N-二甲基甲酰胺(60mL)中的0℃冷却溶液中添加乙硫醇钠(2.1g, 25mmol)。将反应物质在室温搅拌5小时。完成后,将反应物质加入到冰冷水中,沉淀出固体并将获得的固体通过布氏漏斗过滤,真空干燥得到乙基3-乙基硫烷基-6-(三氟甲基)咪唑并[1,2-a]吡啶-2-甲酸酯。将此材料原样用于下一步骤。LCMS(方法2): $R_t=1.49\text{min}$, $m/z=319$ (M+H)⁺。

[0842] 步骤B4:乙基3-乙基磺酰基-6-(三氟甲基)咪唑并[1,2-a]吡啶-2-甲酸酯(中间体I-7)的制备

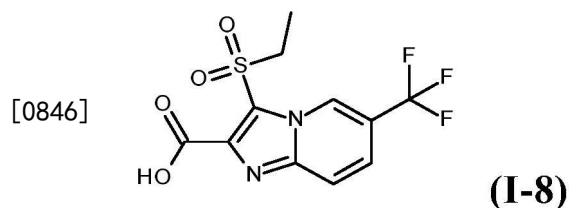
[0843]



(I-7)

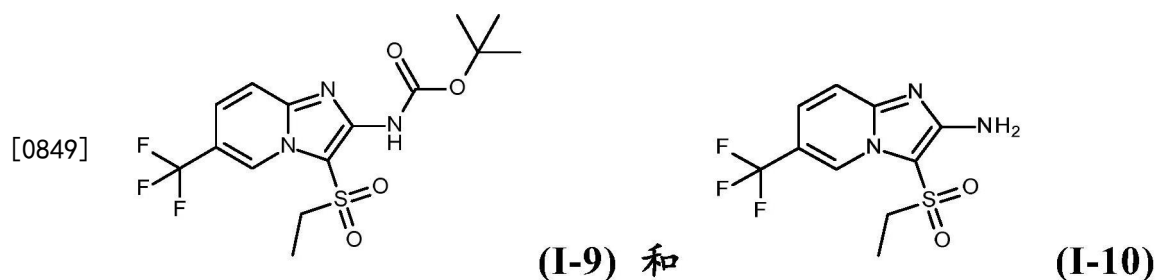
[0844] 向乙基3-乙基硫烷基-6-(三氟甲基)咪唑并[1,2-a]吡啶-2-甲酸酯(如所述制备的中间体I-6) (6.5g, 20mmol) 在乙醇(65mL)中的0℃冷却溶液中添加3-氯过氧苯酸(11g, 45mmol, 70质量%)。将反应混合物在0℃搅拌4小时。将反应物质用水(50mL)稀释并用2N氢氧化钠水溶液碱化。将水相用乙酸乙酯(2x50mL)萃取。将合并的有机层用盐水(20mL)洗涤,经硫酸钠干燥并真空浓缩。将粗品通过combiflash(硅胶,在环己烷中的30-40%乙酸乙酯)纯化,得到乙基3-乙基磺酰基-6-(三氟甲基)咪唑并[1,2-a]吡啶-2-甲酸酯。LCMS(方法2): $R_t=1.43\text{min}$, $m/z=351$ (M+H)⁺。

[0845] 步骤B5:3-乙基磺酰基-6-(三氟甲基)咪唑并[1,2-a]吡啶-2-甲酸(中间体I-8)的制备



[0847] 在0-5℃向乙基3-乙基磺酰基-6-(三氟甲基)咪唑并[1,2-a]吡啶-2-甲酸酯(如上所述制备的中间体I-7)(4.2g,12mmol)在四氢呋喃(42mL)中的溶液中添加氢氧化锂一水合物(1.00g,24mmol)在水(17mL)中的溶液。将反应混合物在室温下搅拌4小时。将反应混合物用2N盐酸水溶液酸化,沉淀出固体并将获得的固体通过布氏漏斗过滤,在真空中干燥得到3-乙基磺酰基-6-(三氟甲基)咪唑[1,2-a]吡啶-2-甲酸。将此材料原样用于下一步骤。LCMS(方法2):Rt=0.37min,m/z=323(M+H)⁺。¹H NMR(400MHz,DMSO-d₆)δppm:1.27(t,3H),3.77(q,2H),7.95(dd,1H),8.10(d,1H),9.34(s,1H)。

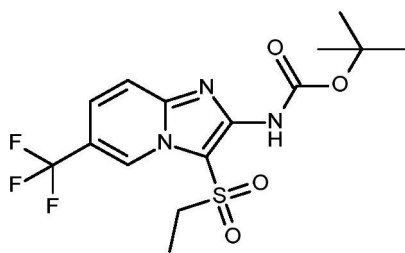
[0848] 步骤B6:叔丁基N-[3-乙基磺酰基-6-(三氟甲基)咪唑并[1,2-a]吡啶-2-基]氨基甲酸酯(中间体I-9)和3-乙基磺酰基-6-(三氟甲基)咪唑并[1,2-a]吡啶-2-胺(中间体I-10)的制备



[0850] 在室温下向3-乙基磺酰基-6-(三氟甲基)咪唑[1,2-a]吡啶-2-甲酸(如上所述制备的中间体I-8)(4.1g,13mmol)在叔丁醇(8.2mL)中的溶液中加入三乙胺(2.1g,120mmol)。将反应物质在90℃下加热10分钟,然后向经15分钟其中滴加二苯基磷酰基叠氮化物(5.7g,20mmol)。将反应混合物在90℃下搅拌40分钟。使反应物质冷却至室温,用冰冷水(100mL)随后用盐水(50mL)淬灭,用乙酸乙酯(3x100mL)萃取。将合并的有机层经硫酸钠干燥,过滤并真空浓缩。将粗品通过combiflash(硅胶,在环己烷中的乙酸乙酯的)纯化,得到纯叔丁基N-[3-乙基磺酰基-6-(三氟甲基)咪唑并[1,2-a]吡啶-2-基]氨基甲酸酯和3-乙基磺酰基-6-(三氟甲基)咪唑并[1,2-a]吡啶-2-胺。叔丁基N-[3-乙基磺酰基-6-(三氟甲基)咪唑并[1,2-a]吡啶-2-基]氨基甲酸酯(中间体I-9)的LCMS(方法2):Rt=1.49min,m/z=392(M-H)⁻。¹H NMR(400MHz,DMSO-d₆)δppm:1.21-1.34(m,3H),1.48(s,9H),3.74(d,2H),7.85-7.94(m,2H),9.05(s,1H),9.60(s,1H)。3-乙基磺酰基-6-(三氟甲基)咪唑并[1,2-a]吡啶-2-胺(中间体I-10)的LCMS(方法2):Rt=1.22min,m/z=294(M+H)⁺。¹H NMR(400MHz,DMSO-d₆)δppm:1.17(t,3H),3.42(q,2H),6.37(s,2H),7.56(d,1H),7.71(dd,1H),8.77(s,1H)。

[0851] 步骤B7:叔丁基N-[3-乙基磺酰基-6-(三氟甲基)咪唑并[1,2-a]吡啶-2-基]氨基甲酸酯(中间体I-9)的制备

[0852]

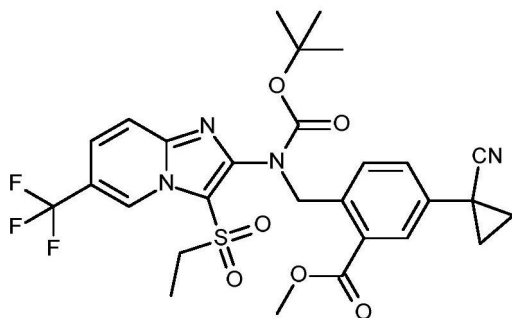


(I-9)

[0853] 向3-乙基磺酰基-6-(三氟甲基)咪唑并[1,2-a]吡啶-2-胺(如上所述制备的中间体I-10) (1g, 3.23mmol) 在N,N-二甲基甲酰胺(10mL)中的0℃冷却溶液中加入氢化钠(0.310g, 7.12mmol)。将反应混合物在0℃下搅拌30分钟。在0℃下添加叔丁氧基羰基碳酸叔丁酯(0.94mL, 3.88mmol) 在N,N-二甲基甲酰胺(3mL)中的溶液。将反应物质在室温下搅拌过夜。完成后,将反应混合物用冰水淬灭,用乙酸乙酯(3x50mL)萃取。将合并的有机层用水和盐水洗涤,经硫酸钠干燥,过滤并真空浓缩。将粗品通过combiflash(硅胶,在环己烷中的10-70%乙酸乙酯)纯化,得到呈白色固体的叔丁基N-[3-乙基磺酰基-6-(三氟甲基)咪唑并[1,2-a]吡啶-2-基]氨基甲酸酯。LCMS(方法2):Rt=1.51min,m/z=392(M-H)⁻。

[0854] 步骤C1:甲基2-[[叔丁氧基羰基-[3-乙基磺酰基-6-(三氟甲基)咪唑并[1,2-a]吡啶-2-基]氨基]甲基]-5-(1-氰基环丙基)苯甲酸酯(中间体I-11)的制备

[0855]

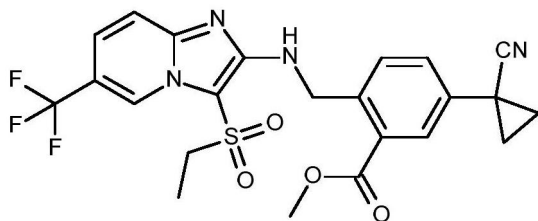


(I-11)

[0856] 在室温下向叔丁基N-[3-乙基磺酰基-6-(三氟甲基)咪唑并[1,2-a]吡啶-2-基]氨基甲酸酯(如上所述制备的中间体I-9) (0.14g, 0.35mmol) 在乙腈(5mL)中溶液中添加甲基2-(溴甲基)-5-(1-氰基环丙基)苯甲酸酯(如上所述制备的中间体I-3) (0.1g, 0.32mmol) 和碳酸铯(0.210g, 0.64mmol)。将反应混合物在50℃下搅拌6小时,然后用水淬灭,并且用乙酸乙酯(3x50mL)萃取。将合并的有机层用盐水洗涤,经硫酸钠干燥,过滤并真空浓缩。将粗产物通过combiflash(硅胶,在环己烷中的10至50%乙酸乙酯)纯化,得到呈胶状物质的纯甲基2-[[叔丁氧基羰基-[3-乙基磺酰基-6-(三氟甲基)咪唑并[1,2-a]吡啶-2-基]氨基]甲基]-5-(1-氰基环丙基)苯甲酸酯。LCMS(方法1):Rt=1.22min,m/z=607(M+H)⁺。

[0857] 步骤C2:甲基5-(1-氰基环丙基)-2-[[[3-乙基磺酰基-6-(三氟甲基)咪唑并[1,2-a]吡啶-2-基]氨基]甲基]苯甲酸酯(中间体I-12)的制备

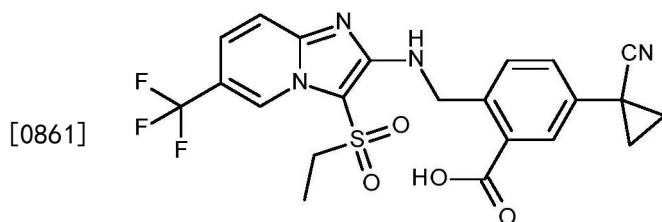
[0858]



(I-12)

[0859] 在室温下将甲基-2-[[叔丁氧基羰基-[3-乙基磺酰基-6-(三氟甲基)咪唑并[1,2-a]吡啶-2-基]氨基]甲基]-5-(1-氰基环丙基)苯甲酸酯(如上所述制备的中间体I-11)(0.26g,0.40mmol)在三氟乙酸(1mL)中的溶液搅拌2小时。完成后,将反应物质真空浓缩,用碳酸氢钠水溶液中和。将水层用乙酸乙酯(2x)萃取,将合并的有机层经硫酸钠干燥,过滤并真空浓缩得到甲基-5-(1-氰基环丙基)-2-[[[3-乙基磺酰基-6-(三氟甲基)咪唑并[1,2-a]吡啶-2-基]氨基]甲基]苯甲酸酯。将此材料原样用于下一步骤。LCMS(方法1): $R_t = 1.15\text{min}$, $m/z = 507 (M+H)^+$ 。

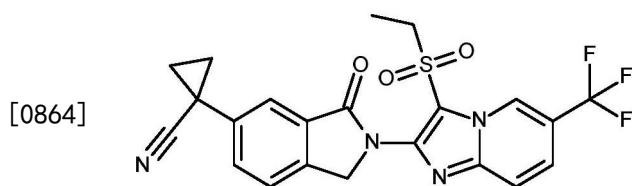
[0860] 步骤C3:5-(1-氰基环丙基)-2-[[[3-乙基磺酰基-6-(三氟甲基)咪唑并[1,2-a]吡啶-2-基]氨基]甲基]苯甲酸(中间体I-13)的制备



(I-13)

[0862] 在0-10℃,向甲基-5-(1-氰基环丙基)-2-[[[3-乙基磺酰基-6-(三氟甲基)咪唑并[1,2-a]吡啶-2-基]氨基]甲基]苯甲酸酯(如上所述制备的中间体I-12)(0.216g,0.40mmol)在四氢呋喃(3mL)中的溶液中添加氢氧化锂一水合物(0.019g,0.81mmol)在水(1mL)中的溶液,并且将反应在室温下搅拌12小时,然后真空浓缩。将反应混合物用1N盐酸水溶液酸化。将水层用乙酸乙酯萃取,将有机层用水随后用盐水洗涤,经硫酸钠干燥,过滤并真空浓缩得到5-(1-氰基环丙基)-2-[[[3-乙基磺酰基-6-(三氟甲基)咪唑并[1,2-a]吡啶-2-基]氨基]甲基]苯甲酸。将此材料原样用于下一步骤。LCMS(方法1): $R_t = 1.10\text{min}$, $m/z = 493 (M+H)^+$ 。

[0863] 步骤C4:1-[2-[3-乙基磺酰基-6-(三氟甲基)咪唑并[1,2-a]吡啶-2-基]-3-氧代-异吲哚啉-5-基]环丙烷甲腈(化合物P1)的制备

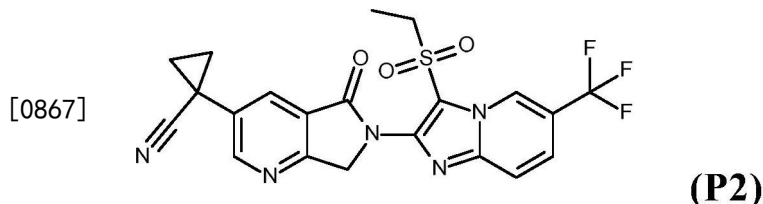


(P1)

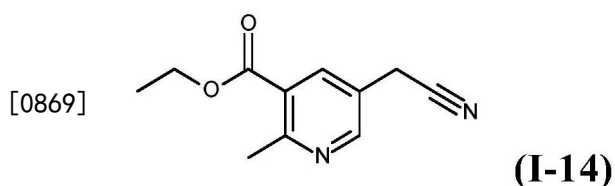
[0865] 向5-(1-氰基环丙基)-2-[[[3-乙基磺酰基-6-(三氟甲基)咪唑并[1,2-a]吡啶-2-基]氨基]甲基]苯甲酸(如上所述制备的中间体I-13)(0.24g,0.46mmol)在吡啶(1mL)中的0℃冷却溶液中滴加磷酰氯(0.17mL,1.85mmol)。使反应混合物达到室温并搅拌1小时。通过LCMS监测反应。LCMS显示部分转化,加入另外的磷酰氯(0.17mL,1.85mmol)并将反应混合物在室温下再搅拌1小时。将反应物质在冷却条件下用2N盐酸水溶液(15mL)酸化,固体沉淀,过滤并用冷水洗涤,然后用正己烷洗涤,得到粗品,将该粗品使用以下进行纯化:制备型HPLC[沃特斯制备型HPLC系统,其配备沃特斯2767样品管理器、沃特斯2998光电二极管阵列检测器、沃特斯2545二元梯度模块、沃特斯SF0系统流控管理器。柱:Chiralpack IC,5μ,20x250mm,温度:室温,检测:光电二极管阵列检测器,流动相:A=乙醇,B=正庚烷:等度条件0min 60%B,40%A;26min 60%B,40%A。流速(ml/min)=17ml/min],得到呈白色固体

的1-[2-[3-乙基磺酰基-6-(三氟甲基)咪唑并[1,2-a]吡啶-2-基]-3-氧代-异吲哚啉-5-基]环丙烷甲腈(化合物P1)。LCMS(方法1): $R_t=1.09\text{min}$, $m/z=475\text{ (M+H)}^+$ 。 $^1\text{H NMR}$ (400MHz, CDCl_3) δ ppm:1.52-1.57 (m, 5H), 1.83-1.87 (m, 2H), 3.91 (q, 2H), 5.12 (s, 2H), 7.60 (d, 1H), 7.68 (dd, 1H), 7.73 (d, 1H), 7.77-7.84 (m, 2H), 9.27 (s, 1H)。

[0866] 实例P2:1-[6-[3-乙基磺酰基-6-(三氟甲基)咪唑并[1,2-a]吡啶-2-基]-5-氧代-7H-吡咯并[3,4-b]吡啶-3-基]环丙烷甲腈(化合物P2)的制备

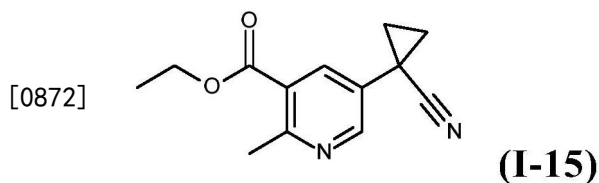


[0868] 步骤1:乙基5-(氰基甲基)-2-甲基-吡啶-3-甲酸酯(中间体I-14)的制备



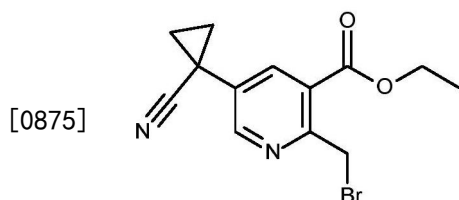
[0870] 向乙基5-溴-2-甲基烟酸酯(0.5g, 1.94mmol)在N-甲基-2-吡咯烷酮(3mL)中的溶液中加入(三甲基甲硅烷基)乙腈(0.411mL, 2.91mmol)并且将反应物质用氮气脱气5分钟。将氟化锌(0.243g, 2.33mmol)和Xantphos PD G3(0.058g, 0.058mmol)加入反应物质并再用氩气脱气5分钟并在130℃下加热3小时。将反应物质用水稀释并且用乙酸乙酯萃取。将有机层用水(2x)然后盐水(1x)洗涤,经硫酸钠干燥,过滤并真空浓缩。将粗品通过combiflash(硅胶,在环己烷中的0至100%乙酸乙酯)随后通过combiflash EZ Prep(在乙腈中的水)纯化,得到呈白色固体的乙基5-(氰基甲基)-2-甲基-吡啶-3-甲酸酯。LCMS(方法1): $R_t=0.90\text{min}$, $m/z=205\text{ (M+H)}^+$ 。

[0871] 步骤2:乙基5-(1-氰基环丙基)-2-甲基-吡啶-3-甲酸酯的制备(中间体I-15)



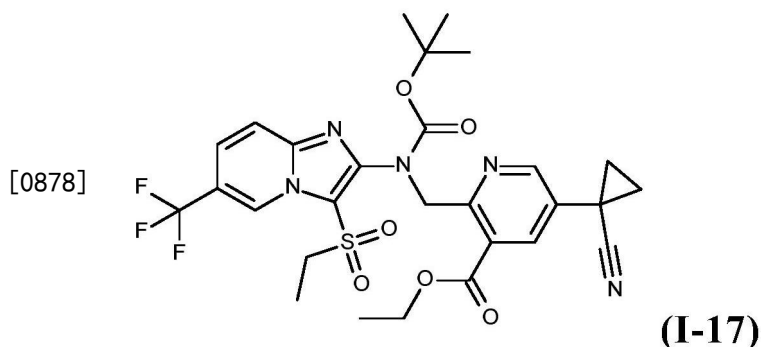
[0873] 在0-5℃下向乙基5-(氰基甲基)-2-甲基-吡啶-3-甲酸酯(如上所述制备的中间体I-14)(0.39g, 1.81mmol)在N-甲基-2-吡咯烷酮(5mL)中的溶液中加入氢化钠(0.197g, 4.53mmol)。将反应混合物在0℃下搅拌15分钟,然后在0-5℃下滴加1,2-二溴乙烷(0.40mL, 4.53mmol)。将反应混合物在室温搅拌1小时。将反应物质在冷却条件下用饱和氯化铵水溶液淬灭,并将混合物用乙酸乙酯萃取。将有机层用盐水洗涤,经硫酸钠干燥,过滤并真空浓缩。将粗品通过combiflash(硅胶,在环己烷中的0-40%乙酸乙酯)纯化,得到乙基5-(1-氰基环丙基)-2-甲基-吡啶-3-甲酸酯。LCMS(方法2): $R_t=1.32\text{min}$, $m/z=231\text{ (M+H)}^+$ 。

[0874] 步骤3:乙基2-(溴甲基)-5-(1-氰基环丙基)吡啶-3-甲酸酯(中间体I-16)的制备



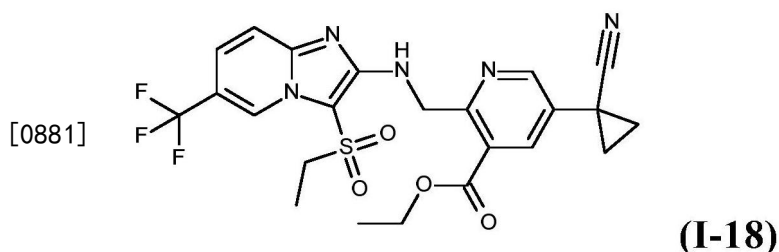
[0876] 在室温下向乙基5-(1-氰基环丙基)-2-甲基-吡啶-3-甲酸酯(如上所述制备的中间体I-15)(0.26g,1.07mmol)在三氟甲苯(3mL)中的溶液中加入N-溴代琥珀酰亚胺(0.21g,1.18mmol)和偶氮二异丁腈(0.018g,0.10mmol)。将反应混合物在90℃加热2小时。冷却至室温后,将反应物质真空浓缩。将粗品通过combiflash(硅胶,在环己烷中的0-30%乙酸乙酯)纯化,得到呈无色胶状物质的乙基2-(溴甲基)-5-(1-氰基环丙基)吡啶-3-甲酸酯。LCMS(方法2): $R_t=1.45\text{min}$, $m/z=309/311(M+H)^+$ 。

[0877] 步骤4:乙基2-[[叔丁氧基羰基-[3-乙基磺酰基-6-(三氟甲基)咪唑并[1,2-a]吡啶-2-基]氨基]甲基]-5-(1-氰基环丙基)吡啶-3-甲酸酯(中间体I-17)的制备



[0879] 向叔丁基N-[3-乙基磺酰基-6-(三氟甲基)咪唑并[1,2-a]吡啶-2-基]氨基甲酸酯(如上所述制备的中间体I-9)(0.22g,0.54mmol)在乙腈(5mL)中溶液中添加乙基2-(溴甲基)-5-(1-氰基环丙基)吡啶-3-甲酸酯(如上所述制备的中间体I-16)(0.17g,0.52mmol)和碳酸铯(0.34g,1.04mmol)并且将反应物质在室温下搅拌1小时,然后在50℃下加热6小时,然后用水淬灭并用乙酸乙酯(3x50mL)萃取。将合并的有机层用盐水洗涤,经硫酸钠干燥,过滤并真空浓缩。将粗产物通过combiflash(硅胶,在环己烷中的10至50%乙酸乙酯)纯化,得到呈胶状物质的纯乙基2-[[叔丁氧基羰基-[3-乙基磺酰基-6-(三氟甲基)咪唑并[1,2-a]吡啶-2-基]氨基]甲基]-5-(1-氰基环丙基)吡啶-3-甲酸酯。LCMS(方法1): $R_t=1.20\text{min}$, $m/z=620(M-H)^-$ 。

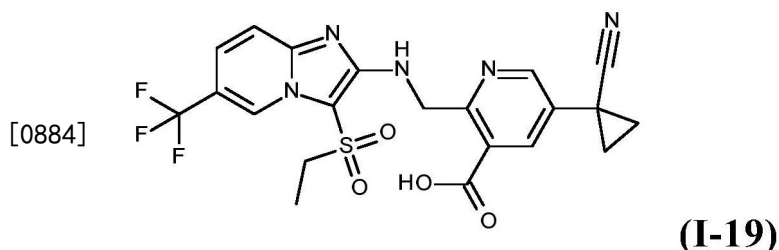
[0880] 步骤5:乙基5-(1-氰基环丙基)-2-[[[3-乙基磺酰基-6-(三氟甲基)咪唑并[1,2-a]吡啶-2-基]氨基]甲基]吡啶-3-甲酸酯(中间体I-18)的制备



[0882] 在室温下将乙基2-[[叔丁氧基羰基-[3-乙基磺酰基-6-(三氟甲基)咪唑并[1,2-a]吡啶-2-基]氨基]甲基]-5-(1-氰基环丙基)吡啶-3-甲酸酯(如上所述制备的中间体I-

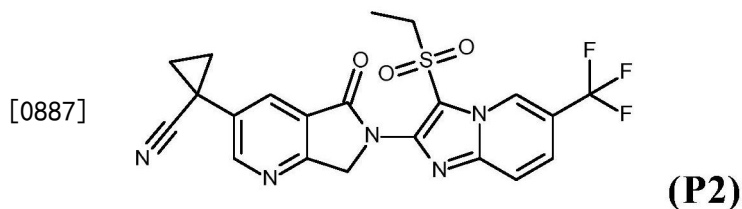
17) (0.32g, 0.49mmol) 在三氟乙酸 (1mL) 中的溶液搅拌2小时。完成后, 将反应物质真空浓缩, 用碳酸氢钠水溶液中中和。将水层用乙酸乙酯 (2x) 萃取, 将合并的有机层经硫酸钠干燥, 过滤并真空浓缩得到乙基5-(1-氰基环丙基)-2-[[[3-乙基磺酰基-6-(三氟甲基)咪唑并[1,2-a]吡啶-2-基]氨基]甲基]吡啶-3-甲酸酯。将此材料原样用于下一步骤。LCMS (方法1): Rt=1.15min, m/z=522 (M+H)⁺。

[0883] 步骤6: 5-(1-氰基环丙基)-2-[[[3-乙基磺酰基-6-(三氟甲基)咪唑并[1,2-a]吡啶-2-基]氨基]甲基]吡啶-3-甲酸 (中间体I-19) 的制备



[0885] 在0-10℃向乙基5-(1-氰基环丙基)-2-[[[3-乙基磺酰基-6-(三氟甲基)咪唑并[1,2-a]吡啶-2-基]氨基]甲基]吡啶-3-甲酸酯 (如上所述制备的中间体I-18) (0.27g, 0.49mmol) 在四氢呋喃 (3mL) 中的溶液中添加氢氧化锂一水合物 (0.036g, 1.47mmol) 在水 (1mL) 中的溶液, 并且将反应在室温下搅拌12小时, 然后真空浓缩。将反应混合物用1N盐酸水溶液酸化。将水层用乙酸乙酯萃取, 将有机层用水 (2x) 随后用盐水洗涤, 经硫酸钠干燥, 过滤并真空浓缩得到5-(1-氰基环丙基)-2-[[[3-乙基磺酰基-6-(三氟甲基)咪唑并[1,2-a]吡啶-2-基]氨基]甲基]吡啶-3-甲酸。将此材料原样用于下一步骤。LCMS (方法1): Rt=1.05min, m/z=494 (M+H)⁺。

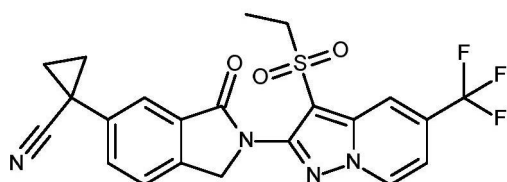
[0886] 步骤7: 1-[6-[3-乙基磺酰基-6-(三氟甲基)咪唑并[1,2-a]吡啶-2-基]-5-氧代-7H-吡咯并[3,4-b]吡啶-3-基]环丙烷甲腈 (化合物P2) 的制备



[0888] 向5-(1-氰基环丙基)-2-[[[3-乙基磺酰基-6-(三氟甲基)咪唑并[1,2-a]吡啶-2-基]氨基]甲基]吡啶-3-甲酸 (0.142g, 0.2734mmol) 在吡啶 (1mL) 中的0℃冷却溶液中滴加磷酰氯 (0.08467g, 0.5467mmol, 0.05147mL)。使反应混合物达到室温并搅拌1小时。将反应物质用2N盐酸 (15mL) 酸化, 用乙酸乙酯 (2x20mL) 萃取。将合并的有机层经硫酸钠干燥, 过滤并真空浓缩。将粗品通过combiflash (硅胶, 在环己烷中的50%乙酸乙酯) 纯化, 得到呈白色固体的1-[6-[3-乙基磺酰基-6-(三氟甲基)咪唑并[1,2-a]吡啶-2-基]-5-氧代-7H-吡咯并[3,4-b]吡啶-3-基]环丙烷甲腈。LCMS (方法1): Rt=1.05min, m/z=476 (M+H)⁺。¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δppm: 1.54-1.61 (m, 5H), 1.92-1.96 (m, 2H), 3.87 (q, 2H), 5.19 (s, 2H), 7.70 (dd, 1H), 7.85 (d, 1H), 8.05 (d, 1H), 8.95 (d, 1H), 9.26 (s, 1H)。

[0889] 实例P3: 1-[2-[3-乙基磺酰基-5-(三氟甲基)咪唑并[1,5-a]吡啶-2-基]-3-氧代-异吲哚啉-5-基]环丙烷甲腈 (化合物P3) 的制备

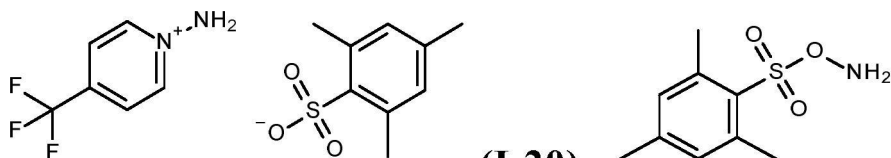
[0890]



(P3)

[0891] 步骤1:4-(三氟甲基)吡啶-1-鎓-1-胺;2,4,6-三甲基苯磺酰胺(中间体I-20)的制备

[0892]



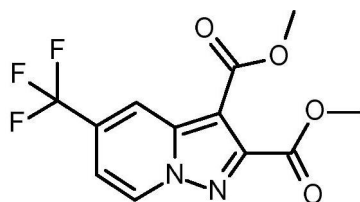
(I-20)

(I-20a)

[0893] 向乙基N-(三甲苯基磺酰基)氧基亚氨逐乙酸酯(5.00g,17.5mmol)在1,4-二噁烷(20mL)中的0℃冷却溶液中滴加高氯酸(15.1mL,175.2mmol)。将反应混合物在0℃下搅拌15分钟。将冰冷水(100mL)加入到反应物质中并用三氟甲基苯(3x40mL)萃取。在室温下将合并的有机层经硫酸钠干燥,过滤,并将氨基2,4,6-三甲基苯磺酰胺(I-20a)在三氟甲基苯(120mL)中的新制备溶液滴加至4-(三氟甲基)吡啶(3.00g,21mmol)在三氟甲基苯(10mL)中的溶液。将反应混合物在室温搅拌24小时。将白色固体沉淀出,过滤,将获得的固体用甲基叔丁基醚(2x100mL)洗涤,在真空中干燥得到呈白色固体的4-(三氟甲基)吡啶-1-鎓-1-胺;2,4,6-三甲基苯磺酰胺。将此材料原样直接用于下一步骤。LCMS(方法2):Rt=0.29min,m/z=163(M)⁺。

[0894] 步骤2:二甲基5-(三氟甲基)吡唑并[1,5-a]吡啶-2,3-二甲酸酯(中间体I-21)的制备

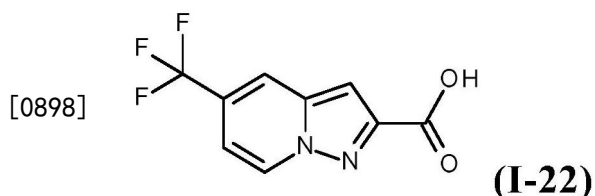
[0895]



(I-21)

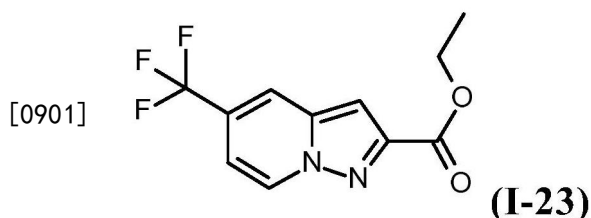
[0896] 在-10℃下向4-(三氟甲基)吡啶-1-鎓-1-胺;2,4,6-三甲基苯磺酰胺(如上所述制备的中间体I-20)(20.00g,55.19mmol)在四氢呋喃(400mL)中的溶液中添加二甲基丁-2-炔二酸酯(11.76g,82.78mmol)在四氢呋喃(10mL)中的溶液。在-10℃下经30分钟的时间将1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一-7-烯(16.83mL,110.4mmol)在四氢呋喃(20mL)中的溶液滴加到反应物质中。将反应物质在室温下搅拌16小时,然后真空浓缩。向残余物中加入乙酸乙酯(300ml),并且将混合物用水(2x400mL)洗涤,然后用盐水(400mL)洗涤,经硫酸钠干燥,过滤并真空浓缩。将粗品通过combiflash(硅胶,在环己烷中的5%乙酸乙酯)纯化,得到呈白色固体的二甲基5-(三氟甲基)吡唑并[1,5-a]吡啶-2,3-二甲酸酯。LCMS(方法2):Rt=1.43min,m/z=303(M+H)⁺。¹H NMR(400MHz,CDCl₃)δppm:3.97(s,3H),4.05(s,3H),7.22(dd,1H),8.50(s,1H),8.64(d,1H)。

[0897] 步骤3:5-(三氟甲基)吡唑并[1,5-a]吡啶-2-甲酸(中间体I-22)的制备



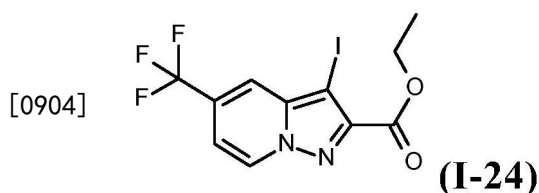
[0899] 在室温下向二甲基5-(三氟甲基)吡唑并[1,5-a]吡啶-2,3-二甲酸酯(如上所述制备的中间体I-21) (13.00g, 43.0mmol) 在1,4-二噁烷(52mL)中的溶液中加入50%硫酸水溶液(120mL, 860.33mmol)。将反应混合物在110℃下加热20小时。将反应混合物用冰冷水(100mL)淬灭,并且用乙酸乙酯(3x100mL)萃取。将合并的有机层用盐水(50mL)洗涤,经硫酸钠干燥,过滤并真空浓缩得到呈白色固体的5-(三氟甲基)吡唑并[1,5-a]吡啶-2-甲酸。将此材料原样用于下一步骤。LCMS(方法2):Rt=1.25min,m/z=231(M+H)⁺。¹H NMR(400MHz, DMSO-d₆) δppm:7.31-7.32(m,2H),8.32-8.38(m,1H),8.97(d,1H)。

[0900] 步骤4:乙基5-(三氟甲基)吡唑并[1,5-a]吡啶-2-甲酸酯(中间体I-23)的制备



[0902] 在室温下向5-(三氟甲基)吡唑并[1,5-a]吡啶-2-甲酸(如上所述制备的中间体I-22) (8.00g, 34.7mmol) 二甲亚砜(40mL)中的溶液中加入碳酸钾(9.60g, 69.5mmol)。在室温下将碘乙烷(5.59mL, 69.5mmol)滴加到反应物质中。将反应混合物在室温和氮气氛围下搅拌12小时。将反应物质用冰水(200mL)稀释并用乙酸乙酯(2x300mL)萃取。将合并的有机层用盐水(100mL)洗涤,经硫酸钠干燥,过滤并真空浓缩得到呈白色固体的乙基5-(三氟甲基)吡唑并[1,5-a]吡啶-2-甲酸酯。将此材料原样用于下一步骤。LCMS(方法2):Rt=1.46min,m/z=259(M+H)⁺。¹H NMR(400MHz, CDCl₃) δppm:1.46(t,3H),4.50(q,2H),7.06(dd,1H),7.28(s,1H),7.95(s,1H),8.51-8.71(m,1H)。

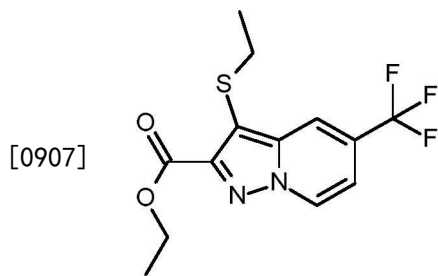
[0903] 步骤5:乙基3-碘-5-(三氟甲基)吡唑并[1,5-a]吡啶-2-甲酸酯(中间体I-24)的制备



[0905] 在室温下向乙基5-(三氟甲基)吡唑并[1,5-a]吡啶-2-甲酸酯(如上所述制备的中间体I-23) (7.50g, 29.0mmol) 在乙腈(75mL)中的溶液中分批加入1-碘吡咯烷-2,5-二酮(9.8g, 43.5mmol)。将反应混合物在60℃下搅拌18小时。将反应混合物冷却至室温,用水(200mL)稀释,并将混合物用乙酸乙酯(3x500mL)萃取。将合并的有机层用饱和硫代硫酸钠水溶液(100mL)洗涤,经硫酸钠干燥,过滤并真空浓缩。将粗化合物通过combiflash(硅胶,在环己烷中的20%乙酸乙酯)纯化,得到呈白色固体的纯乙基3-碘-5-(三氟甲基)吡唑并[1,5-a]吡啶-2-甲酸酯。LCMS(方法2):Rt=1.58min,m/z=385(M+H)⁺。¹H NMR(400MHz,

CDCl_3) δ_{ppm} : 1.50 (t, 3H), 4.54 (q, 2H), 7.12 (dd, 1H), 7.92-7.95 (m, 1H), 8.63 (d, 1H)。

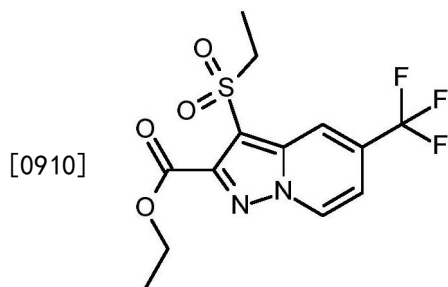
[0906] 步骤6:乙基3-乙基硫烷基-5-(三氟甲基)吡唑并[1,5-a]吡啶-2-甲酸酯(中间体 I-25)的制备



(I-25)

[0908] 在室温下乙基3-碘-5-(三氟甲基)吡唑并[1,5-a]吡啶-2-甲酸酯(如上所述制备的中间体 I-24) (7.00g, 18.22mmol) 在无水的 1,4-二噁烷 (140mL) 中的溶液中添加乙硫醇 (3.4mL, 45.56mmol)、N-乙基-N-异丙基-丙-2-胺 (6.14g, 47.38mmol)、三(二亚苄基丙酮)二钯(0) (1.20g, 1.27mmol) 和 (5-二苄基磷烷基-9,9-二甲基-氧杂蒽-4-基)-二苄基-磷烷 (0.84g, 1.45mmol)。将反应混合物在氮气气氛下于 110°C 搅拌一小时。完成后,将反应物质用水 (200mL) 稀释并用乙酸乙酯 (3x200mL) 萃取。将合并的有机层经硫酸钠干燥、过滤并真空浓缩,以得到呈固体的乙基3-乙基硫烷基-5-(三氟甲基)吡唑并[1,5-a]吡啶-2-甲酸酯。将此材料原样用于下一步骤。LCMS (方法2): $R_t=1.60\text{min}$, $m/z=319$ (M+H)⁺。¹H NMR (400MHz, CDCl_3) δ_{ppm} : 1.11 (t, 3H), 1.41 (t, 3H), 2.85 (q, 2H), 4.47 (q, 2H), 7.03 (dd, 1H), 8.01-8.13 (m, 1H), 8.53 (d, 1H)。

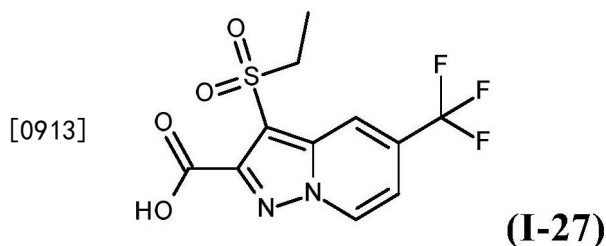
[0909] 步骤7:乙基3-乙基磺酰基-5-(三氟甲基)吡唑并[1,5-a]吡啶-2-甲酸酯(中间体 I-26)的制备



(I-26)

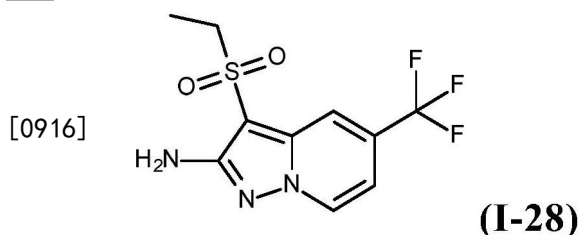
[0911] 在室温在氮气气氛下向乙基3-乙基硫烷基-5-(三氟甲基)吡唑并[1,5-a]吡啶-2-甲酸酯(如上所述制备的中间体 I-25) (6.00g, 18.85mmol) 在三氟甲基苯 (120mL) 中的溶液中加入 3-氯过氧苯甲酸 (10.22g, 41.47mmol, 70质量%)。将反应物质在室温搅拌 12 小时。将反应混合物用水 (200mL) 稀释并用乙酸乙酯 (3x200mL) 萃取。将合并的有机层用饱和碳酸氢钠水溶液 (3x200mL) 洗涤,接着用盐水 (200mL) 洗涤,经硫酸钠干燥并真空浓缩得到呈白色固体的乙基3-乙基磺酰基-5-(三氟甲基)吡唑并[1,5-a]吡啶-2-甲酸酯。将此材料原样用于下一步骤。LCMS (方法2): $R_t=1.43\text{min}$, $m/z=351$ (M+H)⁺。¹H NMR (400MHz, CDCl_3) δ_{ppm} : 1.37 (t, 3H), 1.49 (t, 3H), 3.68 (q, 2H), 4.56 (q, 2H), 7.30 (dd, 1H), 8.52-8.77 (m, 2H),

[0912] 步骤8:3-乙基磺酰基-5-(三氟甲基)吡唑并[1,5-a]吡啶-2-甲酸(中间体 I-27)的制备



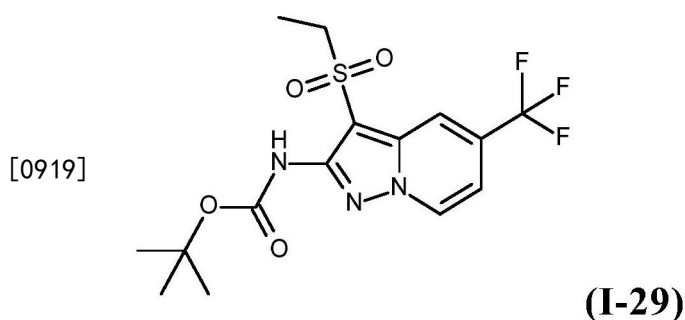
[0914] 在室温下向乙基3-乙基磺酰基-5-(三氟甲基)吡唑并[1,5-a]吡啶-2-甲酸酯(如上所述制备的中间体I-26) (6.50g, 18.56mmol) 在四氢呋喃(130mL)中的溶液中添加氢氧化钾一水合物(1.16g, 27.83mmol) 在水(32mL)中的溶液。将反应物质在室温下搅拌4小时,然后真空浓缩。向残余物中加入水(500mL),用乙酸乙酯(100mL)洗涤。将水层用2N盐酸水溶液酸化。沉淀出白色固体,并且将获得的固体过滤并真空干燥,得到3-乙基磺酰基-5-(三氟甲基)吡唑并[1,5-a]吡啶-2-甲酸。将此材料原样用于下一步骤。LCMS(方法2):Rt=1.23min, m/z=323 (M+H)⁺。¹H NMR (400MHz, DMSO-d₆) δppm: 1.19 (t, 3H), 3.62 (q, 2H), 7.62 (dd, 1H), 8.29-8.48 (m, 1H), 9.20 (d, 1H)。

[0915] 步骤9:3-乙基磺酰基-5-(三氟甲基)吡唑并[1,5-a]吡啶-2-胺的制备(中间体I-28)



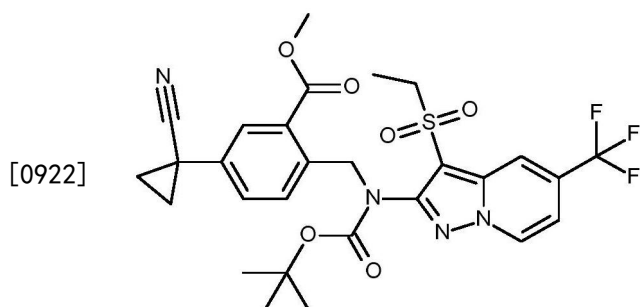
[0917] 在室温下向3-乙基磺酰基-5-(三氟甲基)吡唑并[1,5-a]吡啶-2-甲酸(如上所述制备的中间体I-27) (1.00g, 3.1mmol) 在叔丁醇(10mL)中的溶液中加入三乙胺(0.70mL, 4.96mmol)。将反应物质加热至90℃并且经10分钟滴加二苯基磷酰基叠氮化物(1.12mL, 4.96mmol)。将反应混合物在90℃下搅拌一小时。使反应物质冷却至室温。将反应物质用冰冷水(200mL)淬灭,用乙酸乙酯(3x200mL)萃取。将合并的有机层经硫酸钠干燥,过滤并真空浓缩。将粗品通过combiflash(硅胶,在环己烷中的30%乙酸乙酯)纯化,得到呈白色固体的3-乙基磺酰基-5-(三氟甲基)吡唑并[1,5-a]吡啶-2-胺。LCMS(方法2):Rt=1.24min, m/z=294 (M+H)⁺。¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δppm: 1.36 (t, 3H), 3.21 (q, 2H), 5.05 (br s, 2H), 7.03 (dd, 1H), 7.89-8.06 (m, 1H), 8.36 (d, 1H)。

[0918] 步骤10:叔丁基N-[3-乙基磺酰基-5-(三氟甲基)吡唑并[1,5-a]吡啶-2-基]氨基甲酸酯(中间体I-29)的制备



[0920] 在氮气氛下向3-乙基磺酰基-5-(三氟甲基)吡唑并[1,5-a]吡啶-2-胺(如上所述制备的中间体I-28) (0.33g, 1.12mmol) 在N,N-二甲基甲酰胺(3mL)中的0℃冷却溶液中分批加入氢化钠(0.10g, 2.58mmol)。将反应混合物在0℃下搅拌一小时。在0℃下将叔丁氧基羰基碳酸叔丁酯(0.29g, 1.35mmol)在N,N-二甲基甲酰胺(2mL)中的溶液滴加到反应物质中。将反应混合物在室温和氮气氛下搅拌12小时。将反应物质用冰水(20mL)随后饱和氯化铵溶液(20mL)淬灭,并且将混合物用乙酸乙酯(3x100mL)萃取。将合并的有机层用水(100mL)和盐水(100mL)洗涤,经硫酸钠干燥,过滤并真空浓缩。将粗品通过combiflash(硅胶,在环己烷中的20%乙酸乙酯)纯化,得到呈白色固体的叔丁基N-[3-乙基磺酰基-5-(三氟甲基)吡唑并[1,5-a]吡啶-2-基]氨基甲酸酯。LCMS(方法2):Rt=1.52min,m/z=392(M-H)⁻。¹H NMR(400MHz,CDCl₃) δppm:1.35(t,3H),1.57(s,9H),3.24(q,2H),7.15(dd,1H),8.01-8.20(m,1H),8.29(s,1H),8.69(d,1H)。

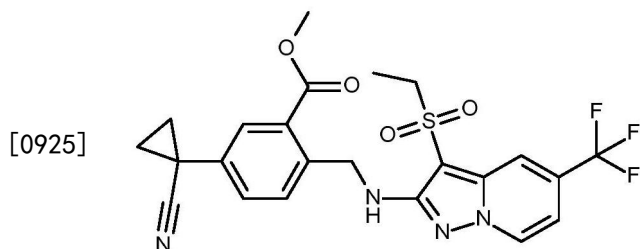
[0921] 步骤11:甲基2-[[叔丁氧基羰基-[3-乙基磺酰基-5-(三氟甲基)吡唑并[1,5-a]吡啶-2-基]氨基]甲基]-5-(1-氰基环丙基)苯甲酸酯(中间体I-30)的制备



(I-30)

[0923] 在室温下向叔丁基N-[3-乙基磺酰基-5-(三氟甲基)吡唑并[1,5-a]吡啶-2-基]氨基甲酸酯(如上所述制备的中间体I-29) (0.23g, 0.58mmol) 在乙腈(4.6mL)中溶液中添加甲基2-(溴甲基)-5-(1-氰基环丙基)苯甲酸酯(如上所述制备的中间体I-3) (0.32g, 0.87mmol) 和碳酸铯(0.28g, 0.87mmol)。将反应物质在氮气氛下在50℃下搅拌2小时。完成后,将反应物质用冰冷水(100mL)淬灭,用乙酸乙酯(3x100mL)萃取。将合并的有机层经硫酸钠干燥、过滤并真空浓缩,以得到呈胶状物质的甲基2-[[叔丁氧基羰基-[3-乙基磺酰基-5-(三氟甲基)吡唑并[1,5-a]吡啶-2-基]氨基]甲基]-5-(1-氰基环丙基)苯甲酸酯。将此材料原样用于下一步骤。LCMS(方法1):Rt=1.21min,m/z=507[(M+H)⁺-100]。

[0924] 步骤12:甲基5-(1-氰基环丙基)-2-[[[3-乙基磺酰基-5-(三氟甲基)吡唑并[1,5-a]吡啶-2-基]氨基]甲基]苯甲酸酯(中间体I-31)的制备

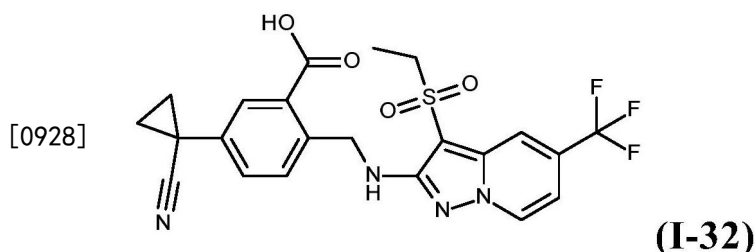


(I-31)

[0926] 向甲基2-[[叔丁氧基羰基-[3-乙基磺酰基-5-(三氟甲基)吡唑并[1,5-a]吡啶-2-基]氨基]甲基]-5-(1-氰基环丙基)苯甲酸酯(如上所述制备的中间体I-30) (0.50g, 0.824mmol) 在三氟甲基苯(4mL)中的0℃冷却溶液中滴加三氟乙酸(0.99mL, 12.36mmol),然

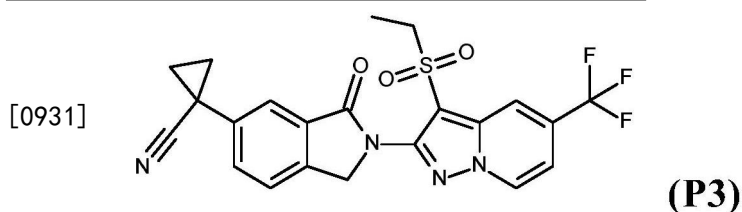
后在室温下搅拌6小时。将反应物质真空浓缩,用水稀释(30mL),并用碳酸氢钠水溶液中中和。将水层用乙酸乙酯(3x100mL)萃取。将合并的有机层用盐水(50mL)洗涤,经硫酸钠干燥,过滤并真空浓缩。将粗品通过combiflash(在环己烷中的30%乙酸乙酯)纯化,得到甲基5-(1-氰基环丙基)-2-[[[3-乙基磺酰基-5-(三氟甲基)吡唑并[1,5-a]吡啶-2-基]氨基]甲基]苯甲酸酯。LCMS(方法1): $R_t=1.15\text{min}$, $m/z=507\text{ (M+H)}^+$ 。

[0927] 步骤13:5-(1-氰基环丙基)-2-[[[3-乙基磺酰基-5-(三氟甲基)吡唑并[1,5-a]吡啶-2-基]氨基]甲基]苯甲酸(中间体I-32)的制备



[0929] 向甲基5-(1-氰基环丙基)-2-[[[3-乙基磺酰基-5-(三氟甲基)吡唑并[1,5-a]吡啶-2-基]氨基]甲基]苯甲酸酯(如上所述制备的中间体I-31)(0.29g,0.57mmol)在四氢呋喃(4.35mL)中的溶液中加入氢氧化锂一水合物(0.048g,1.145mmol)在水(1.1mL)中的溶液,然后在室温下搅拌2小时。反应未完成,将另外的氢氧化锂一水合物(0.048g,1.145mmol)添加到反应物质中并在室温下再搅拌16小时。完成后,将反应混合物用水(20mL)淬灭,用2N盐酸水溶液(10mL)酸化,用乙酸乙酯(3x50mL)萃取。将合并的有机层用盐水(50mL)洗涤,经硫酸钠干燥,过滤并真空浓缩得到呈胶状物质的5-(1-氰基环丙基)-2-[[[3-乙基磺酰基-5-(三氟甲基)吡唑并[1,5-a]吡啶-2-基]氨基]甲基]苯甲酸。将此材料原样用于下一步骤。LCMS(方法1): $R_t=1.09\text{min}$, $m/z=491\text{ (M-H)}^-$ 。

[0930] 步骤14:1-[2-[3-乙基磺酰基-5-(三氟甲基)吡唑并[1,5-a]吡啶-2-基]-3-氧代-异吲哚啉-5-基]环丙烷甲腈(化合物P3)的制备

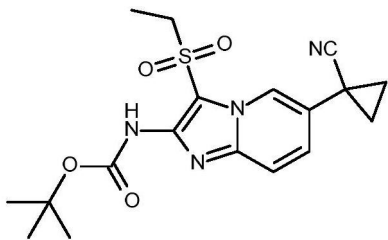


[0932] 在氮气氛下向5-(1-氰基环丙基)-2-[[[3-乙基磺酰基-5-(三氟甲基)吡唑并[1,5-a]吡啶-2-基]氨基]甲基]苯甲酸(0.26g,0.52mmol)在吡啶(1.3mL)中的0℃冷却溶液中滴加磷酰氯(0.099mL,1.05mmol)。将反应混合物在0至10℃下搅拌20分钟。将反应物质用冰冷水(80mL)淬灭并用乙酸乙酯(3x100mL)萃取。将合并的有机层用盐水(100mL)洗涤,经无水硫酸钠干燥,过滤,并真空浓缩。将粗品通过combiflash(硅胶,在环己烷中的0至40%乙酸乙酯)纯化,得到呈白色固体的1-[2-[3-乙基磺酰基-5-(三氟甲基)吡唑并[1,5-a]吡啶-2-基]-3-氧代-异吲哚啉-5-基]环丙烷甲腈(化合物P3)。LCMS(方法1): $R_t=1.09\text{min}$, $m/z=475\text{ (M+H)}^+$ 。 $^1\text{H NMR}$ (400MHz, CDCl_3) δ_{ppm} :1.44(t,3H),1.49-1.55(m,2H),1.81-1.87(m,2H),3.52-3.74(m,2H),5.04(s,2H),7.23-7.27(m,1H),7.52-7.60(m,1H),7.72(d,1H),7.78(dd,1H),8.39-8.45(m,1H),8.60(d,1H)。

[0933] 实例I-40:叔丁基N-[6-(1-氰基环丙基)-3-乙基磺酰基-咪唑并[1,2-a]吡啶-2-

基]氨基甲酸酯(中间体I-40)的制备

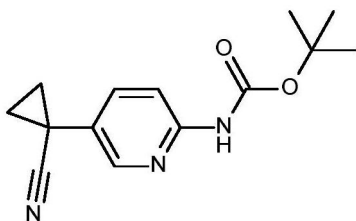
[0934]



(I-40)

[0935] 步骤1:叔丁基N-[5-(1-氰基环丙基)-2-吡啶基]氨基甲酸酯(中间体I-52)的制备

[0936]

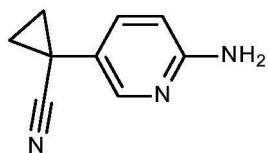


(I-52)

[0937] 向1-(6-氯-3-吡啶基)环丙烷甲腈(11.0g,61.58mmol)在1,4-二噁烷(264mL)中的溶液中加入氨基甲酸叔丁酯(10.82g,92.375mmol)和碳酸铯(30.1g,92.375mmol),并将反应物质用氮气脱气15分钟。将XPhos(8.98g,18.47mmol)和乙酸钡(2.07g,9.2375mmol)添加到反应物质中并在110℃下加热5小时。将反应物质用冷水稀释,通过硅藻土床过滤,并且将硅藻土床用乙酸乙酯(2x100mL)洗涤。将有机层经硫酸钠干燥并真空浓缩。将粗品通过combiflash(硅胶,在环己烷中的40%乙酸乙酯)纯化,得到呈黄色固体的叔丁基N-[5-(1-氰基环丙基)-2-吡啶基]氨基甲酸酯。LCMS(方法1):Rt=1.00min,m/z=204[M+H]⁺。

[0938] 步骤2:1-(6-氨基-3-吡啶基)环丙烷甲腈(中间体I-53)的制备

[0939]

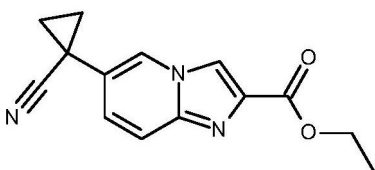


(I-53)

[0940] 在0-5℃向叔丁基N-[5-(1-氰基环丙基)-2-吡啶基]氨基甲酸酯(如上所述制备的中间体I-52)(13.5g,52.1mmol)在三氟甲苯(135mL)中的溶液中滴加2,2,2-三氟乙酸(23.9mL,312mmol)。将反应物质在室温下搅拌过夜。反应未完成,将更多2,2,2-三氟乙酸(12mL)添加到反应物质中并再搅拌4小时。将反应物质真空浓缩。将粗品用水稀释,然后用饱和碳酸氢钠水溶液稀释,并且将产物用乙酸乙酯萃取。将有机层经硫酸钠干燥并真空浓缩。将粗品通过combiflash(硅胶,在环己烷中的乙酸乙酯)纯化,得到呈黄色固体的1-(6-氨基-3-吡啶基)环丙烷甲腈。LCMS(方法1):Rt=0.17min,m/z=160(M+H)⁺。

[0941] 步骤3:乙基6-(1-氰基环丙基)咪唑并[1,2-a]吡啶-2-甲酸酯的制备(中间体I-54)

[0942]

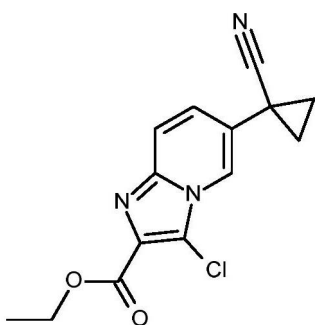


(I-54)

[0943] 向1-(6-氨基-3-吡啶基)环丙烷甲腈(如上所述制备的中间体I-53)(14.2g, 89.2mmol)在乙醇(142mL)中的溶液中添加乙基3-溴-2-氧代-丙酸酯(20.9g, 107mmol)和碳酸氢钠(15.0g, 178mmol)。将反应物质在85℃下加热7小时。完成后,将反应物质用冷水(100mL)稀释。将沉淀的固体通过布氏漏斗过滤并真空干燥得到呈黄色固体的乙基6-(1-氰基环丙基)咪唑并[1,2-a]吡啶-2-甲酸酯。将此材料原样用于下一步骤。LCMS(方法1):Rt=0.73min,m/z=256(M+H)⁺。

[0944] 步骤4:乙基3-氯-6-(1-氰基环丙基)咪唑并[1,2-a]吡啶-2-甲酸酯(中间体I-55)的制备

[0945]

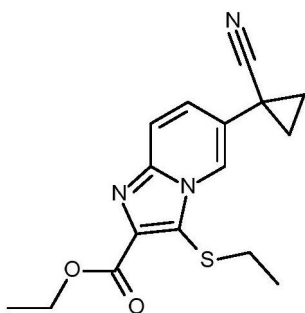


(I-55)

[0946] 在室温下向乙基6-(1-氰基环丙基)咪唑并[1,2-a]吡啶-2-甲酸酯(如上所述制备的中间体I-54)(18.0g, 70.51mmol)在乙腈(360mL)中的溶液中分批加入1-氯吡咯烷-2,5-二酮(11.30g, 84.61mmol)并将反应物质在50℃下加热22小时。完成后,反应混合物用冰冷水淬灭,并且将产物用乙酸乙酯萃取。将合并的有机层用水洗涤,然后用盐水洗涤,经硫酸钠干燥,过滤并真空浓缩得到呈白色固体的乙基3-氯-6-(1-氰基环丙基)咪唑[1,2-a]吡啶-2-甲酸酯。将此材料原样用于下一步骤。LCMS(方法1):Rt=0.89min,m/z=290/292(M+H)⁺。

[0947] 步骤5:乙基6-(1-氰基环丙基)-3-乙基硫烷基-咪唑并[1,2-a]吡啶-2-甲酸酯(中间体I-56)的制备

[0948]

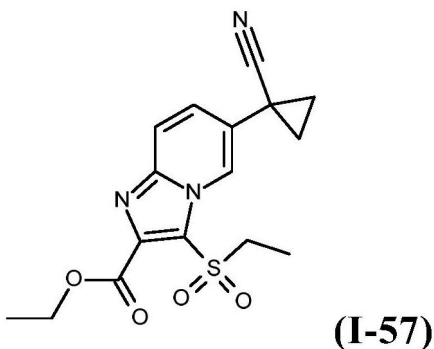


(I-56)

[0949] 在室温下向乙基3-氯-6-(1-氰基环丙基)咪唑并[1,2-a]吡啶-2-甲酸酯(如上所述制备的中间体I-55)(9.0g, 31.07mmol)在二甲亚砜(90mL)中的溶液中加入乙硫醇钠(5.22g, 62.13mmol)。将反应物质在室温搅拌2小时。反应未完成,添加更多乙硫醇钠(5.22g, 62.13mmol)并继续搅拌另外2小时。完成后,将反应物质用冰冷水淬灭。将沉淀的固体通过布氏漏斗过滤并真空干燥得到呈灰白色固体的乙基6-(1-氰基环丙基)-3-乙基硫烷基-咪唑并[1,2-a]吡啶-2-甲酸酯。将此材料原样用于下一步骤。LCMS(方法1):Rt=1.03min,m/z=316(M+H)⁺。

[0950] 步骤6:乙基6-(1-氰基环丙基)-3-乙基磺酰基-咪唑并[1,2-a]吡啶-2-甲酸酯(中间体I-57)的制备

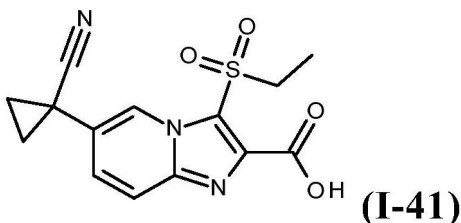
[0951]



[0952] 向乙基6-(1-氰基环丙基)-3-乙基磺烷基-咪唑并[1,2-a]吡啶-2-甲酸酯(如上所述制备的中间体I-56) (6.4g, 20mmol) 在二氯甲烷 (60mL) 中的0°C冷却溶液中加入3-氯过氧苯酸 (11.0g, 45mmol, 70质量%) 并将反应物质在室温下搅拌2小时。将反应物质用饱和碳酸氢钠水溶液碱化并分离有机层。将水相用乙酸乙酯 (2x200mL) 萃取。将合并的有机层用盐水 (80mL) 洗涤, 经硫酸钠干燥并真空浓缩。将粗品通过combiflash (硅胶, 在环己烷中的60%乙酸乙酯) 纯化, 得到呈灰白色固体的乙基6-(1-氰基环丙基)-3-乙基磺酰基-咪唑并[1,2-a]吡啶-2-甲酸酯。LCMS (方法1) :Rt=0.89min, m/z=348 (M+H)⁺。

[0953] 步骤7:6-(1-氰基环丙基)-3-乙基磺酰基-咪唑并[1,2-a]吡啶-2-甲酸(中间体I-41)的制备

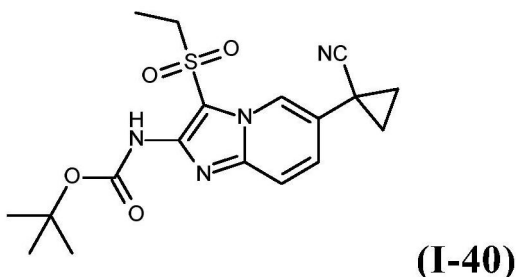
[0954]



[0955] 向乙基6-(1-氰基环丙基)-3-乙基磺酰基-咪唑并[1,2-a]吡啶-2-甲酸酯(如上所述制备的中间体I-57) (0.96g, 2.76mmol) 在四氢呋喃 (14.4mL) 中的溶液中添加氢氧化锂一水合物 (0.3479g, 8.290mmol) 在水 (3.84mL) 中的溶液。将反应在室温搅拌3小时。将反应混合物真空浓缩, 将残余物用水稀释 (50mL) 并用2N盐酸水溶液酸化。将沉淀的固体通过布氏漏斗过滤并真空干燥得到6-(1-氰基环丙基)-3-乙基磺酰基-咪唑并[1,2-a]吡啶-2-甲酸。将此材料原样用于下一步骤。LCMS (方法1) :Rt=0.69min, m/z=320 (M+H)⁺。

[0956] 步骤8:叔丁基N-[6-(1-氰基环丙基)-3-乙基磺酰基-咪唑并[1,2-a]吡啶-2-基]氨基甲酸酯(中间体I-40)的制备

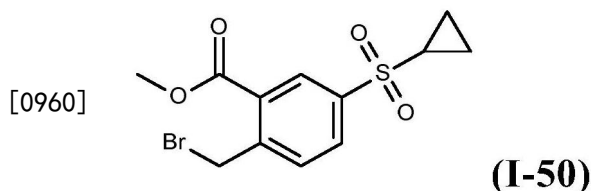
[0957]



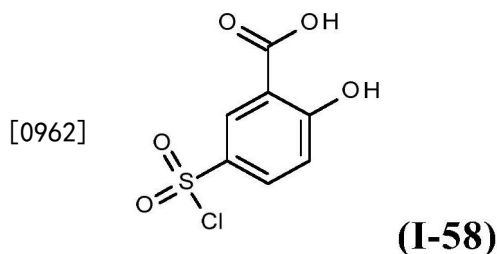
[0958] 向6-(1-氰基环丙基)-3-乙基磺酰基-咪唑并[1,2-a]吡啶-2-甲酸(如上所述制备

的中间体I-41) (0.68g, 2.023mmol) 在叔丁醇 (13.6mL) 中的溶液中添加三乙胺 (0.456mL, 3.237mmol) 并将反应物质在90℃下加热10分钟。然后经15分钟向其中滴加二苯基磷酰基叠氮化物 (0.7118mL, 3.237mmol), 并将反应物质在90℃下搅拌40分钟。用水 (30mL)、然后盐水 (20mL) 淬灭反应物, 并且将产物用乙酸乙酯 (3x70mL) 萃取。将合并的有机层经硫酸钠干燥, 过滤并真空浓缩。将粗品通过combiflash (硅胶, 在环己烷中的60%乙酸乙酯) 纯化, 得到呈白色固体的叔丁基N-[6-(1-氰基环丙基)-3-乙基磺酰基-咪唑并[1,2-a]吡啶-2-基]氨基甲酸酯。LCMS (方法2): Rt=1.35min, m/z=391 (M+H)⁺。

[0959] 实例I-50: 甲基2-(溴甲基)-5-环丙基磺酰基-苯甲酸酯的制备 (中间体I-50)

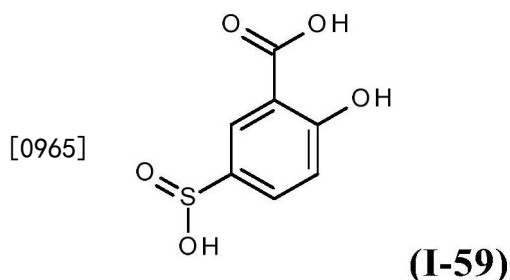


[0961] 步骤1: 5-氯磺酰基-2-羟基-苯甲酸 (中间体I-58) 的制备

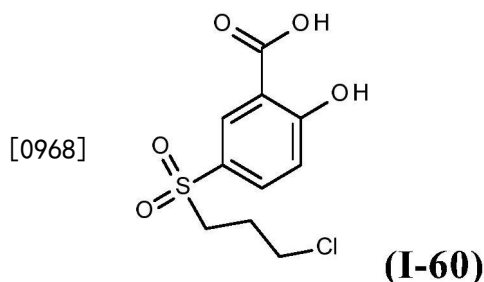


[0963] 在0℃下将氯磺酸 (49.2mL, 724.01mmol) 滴加到2-羟基苯甲酸 (20.0g, 144.80mmol) 中, 并将反应混合物在室温下搅拌1小时, 然后在50℃下搅拌1小时, 然后在70℃下再搅拌1小时。在搅拌下将反应混合物滴加到冰并继续再搅拌30分钟。将沉淀的白色固体用冰冷水 (3x) 洗涤, 通过布氏漏斗过滤并在真空下于45℃干燥16小时, 得到呈白色固体的5-氯磺酰基-2-羟基-苯甲酸。将此材料原样用于下一步骤。¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δppm: 7.25 (d, 1H), 8.17 (dd, 1H), 8.66 (d, 1H), 11.25 (s, 1H)。

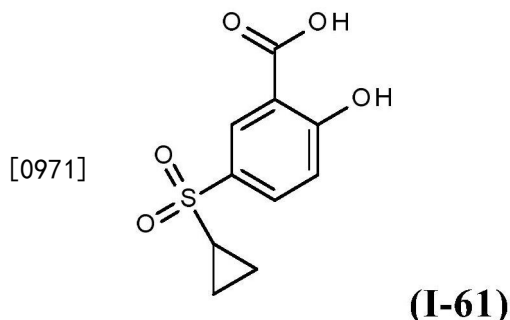
[0964] 步骤2: 2-羟基-5-亚磺基-苯甲酸 (中间体I-59) 的制备



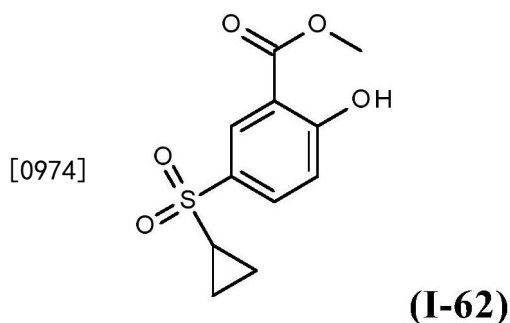
[0966] 在室温下经30分钟向5-氯磺酰基-2-羟基-苯甲酸 (如上所述制备的中间体I-58) (1.0g, 4.22mmol) 在1,4-二噁烷 (8.4mL) 中的溶液滴加亚硫酸钠 (4.08g, 31.69mmol) 在水 (20mL) 中的溶液, 并继续搅拌30分钟。向反应混合物中滴加氢氧化钠水溶液 (5M) 直至pH 14, 并将反应混合物在室温下搅拌2小时。完成后, 将反应混合物冷却至0℃并用浓硫酸酸化。将反应物质用乙酸乙酯稀释并分离各层。将水层用乙酸乙酯 (3x25mL) 萃取。将合并的有机层经硫酸钠干燥, 过滤并真空浓缩, 以得到2-羟基-5-亚磺基-苯甲酸。将此材料原样用于下一步骤。LCMS (方法1): Rt=0.16min, m/z=203 (M+H)⁺。

[0967] 步骤3:5-(3-氯丙基磺酰基)-2-羟基-苯甲酸(中间体I-60)的制备

[0969] 向2-羟基-5-亚磺基-苯甲酸(如上所述制备的中间体I-59) (9.0g, 44.51mmol) 在乙腈(111.2mL)中的溶液中添加三乙胺(9.35mL, 66.77mmol), 然后添加1-氯-3-碘丙烷(5.79mL, 53.418mmol), 并将反应物质回流1小时。完成后, 然后将反应混合物冷却至室温并真空浓缩。将残余物溶于乙酸乙酯, 用3N盐酸水溶液酸化并分离各层。将水层用乙酸乙酯(2x25mL)萃取, 将合并的有机层经硫酸钠干燥, 过滤并真空浓缩得到5-(3-氯丙基磺酰基)-2-羟基-苯甲酸。将此材料原样用于下一步骤。LCMS(方法1): $R_t=0.82\text{min}$, $m/z=279$ ($M+H$)⁺。

[0970] 步骤4:5-环丙基磺酰基-2-羟基-苯甲酸(中间体I-61)的制备

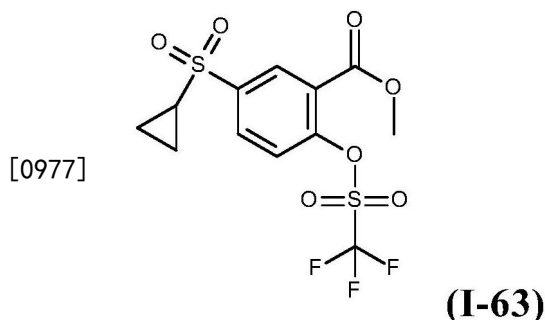
[0972] 在-78℃下在氮气气氛下经30分钟向5-(3-氯丙基磺酰基)-2-羟基-苯甲酸(如上所述制备的中间体I-60) (0.100g, 0.323mmol) 在四氢呋喃(1.13mL)中的溶液中滴加双(三甲基甲硅烷基)酰胺钾(1.3mL, 1.29mmol)。使反应混合物升温至室温并在室温下搅拌30分钟。将反应混合物用四氢呋喃和乙酸乙酯(1:1)的混合物稀释并用1N盐酸水溶液洗涤, 随后用饱和氯化钠水溶液洗涤。将有机层经硫酸钠干燥, 过滤并真空浓缩得到5-环丙基磺酰基-2-羟基-苯甲酸。将此材料原样用于下一步骤。LCMS(方法1): $R_t=0.82\text{min}$, $m/z=243$ ($M+H$)⁺。

[0973] 步骤5:甲基5-环丙基磺酰基-2-羟基-苯甲酸酯(中间体I-62)的制备

[0975] 在室温下在氮气气氛下向5-环丙基磺酰基-2-羟基-苯甲酸(如上所述制备的中间体I-62) (0.270g, 1.11mmol) 在乙酸乙酯(3.34mL)中的溶液中添加几滴DMF, 然后添加草酰氯

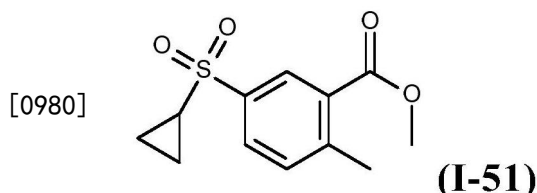
(0.117mL, 1.34mmol)。将反应物质在室温下搅拌90分钟,然后冷却至0℃。然后向该反应混合物中添加甲醇(0.715g, 22.3mmol)、,然后添加吡啶(0.90mL, 11.1mmol),并在室温下继续搅拌1小时。将反应混合物用1N盐酸水溶液洗涤,经硫酸钠干燥,过滤并真空浓缩。将粗品通过combiflash(硅胶,在环己烷中的乙酸乙酯)纯化,得到甲基5-环丙基磺酰基-2-羟基-苯甲酸酯。LCMS(方法1):Rt=1.02min,m/z=257(M+H)⁺。

[0976] 步骤6:甲基5-环丙基磺酰基-2-(三氟甲基磺酰基氧基)苯甲酸酯(中间体I-63)的制备



[0978] 在室温下在氮气氛下向甲基5-环丙基磺酰基-2-羟基-苯甲酸酯(如上所述制备的中间体I-62)(1.5g, 5.6mmol)在乙腈(23mL)中的溶液中添加1,1,1-三氟-N-苯基-N-(三氟甲基磺酰基)甲烷磺酰胺(2.4g, 6.7mmol)。搅拌5分钟后,将N,N-二异丙基乙胺(1.5g, 11mmol, 2.0, 1.9mL)滴加到反应物质中并在25℃下搅拌2小时。将反应混合物真空浓缩,用水稀释并用乙酸乙酯(3x)萃取。将合并的有机层用水(2x)洗涤,然后用盐水洗涤,经硫酸钠干燥,过滤并真空浓缩。将粗品通过combiflash(硅胶,在环己烷中的乙酸乙酯)纯化,得到呈无色胶状物质的甲基5-环丙基磺酰基-2-(三氟甲基磺酰基氧基)苯甲酸酯。LCMS(方法1):Rt=1.09min,m/z=389(M+H)⁺。

[0979] 步骤7:甲基5-环丙基磺酰基-2-甲基-苯甲酸酯(中间体I-51)的制备



[0981] 向甲基5-环丙基磺酰基-2-(三氟甲基磺酰基氧基)苯甲酸酯(如上所述制备的中间体I-63)(1.65g, 4.04mmol)在甲苯(16.5mL)中的溶液中添加甲基硼酸(1.07g, 16.1mmol),然后添加碳酸钾(1.67g, 12.1mmol)在水(3mL)中的溶液并且将反应混合物用氮气脱气10分钟。将1,1'-双(二苯基膦基)二茂铁-二氯化钡(II)二氯甲烷络合物(0.170g, 0.20mmol)添加到反应物质中并在110℃加热2小时。将反应混合物冷却至室温,用水稀释并将产物用乙酸乙酯萃取。将合并的有机层用盐水洗涤,经硫酸钠干燥,过滤并真空浓缩。将粗品通过combiflash(硅胶,在环己烷中的0至30%乙酸乙酯)纯化,然后与戊烷一起研磨,得到甲基5-环丙基磺酰基-2-甲基-苯甲酸酯。LCMS(方法1):Rt=1.10min,m/z=255(M+H)⁺。¹H NMR(400MHz, CDCl₃) δppm: 1.03-1.10(m, 2H), 1.35-1.43(m, 2H), 2.46-2.53(m, 1H), 3.96(s, 3H), 7.47(d, 1H), 7.92(dd, 1H), 8.46(d, 1H)。

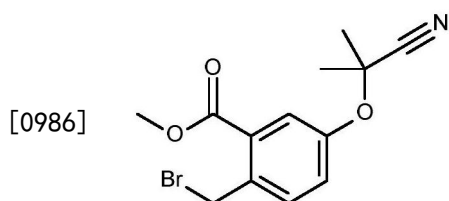
[0982] 步骤8:甲基2-(溴甲基)-5-环丙基磺酰基-苯甲酸酯(中间体I-50)的制备



(I-50)

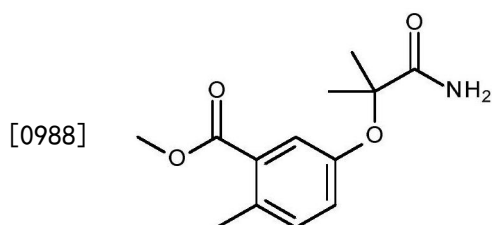
[0984] 在室温下向甲基5-环丙基磺酰基-2-甲基-苯甲酸酯(如上所述制备的中间体I-51) (0.61g, 2.27mmol) 在三氟甲苯 (3mL) 中的溶液中加入N-溴代琥珀酰亚胺 (0.45g, 2.50mmol) 和偶氮二异丁腈 (0.039g, 0.22mmol)。将反应混合物在90℃加热3小时。将反应混合物冷却至室温, 真空浓缩。将粗品通过combiflash (硅胶, 在环己烷中的0至30%乙酸乙酯) 纯化, 得到呈无色胶状物质的甲基2-(溴甲基)-5-环丙基磺酰基-苯甲酸酯。¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δ_{ppm}: 1.06-1.15 (m, 2H), 1.37-1.44 (m, 2H), 2.47-2.54 (m, 1H), 4.01 (s, 3H), 5.02 (s, 2H), 7.71 (d, 1H), 8.02 (dd, 1H), 8.51 (d, 1H)。

[0985] 实例I-46: 甲基2-(溴甲基)-5-(1-氰基-1-甲基-乙氧基)苯甲酸酯(中间体I-46)的制备



(I-46)

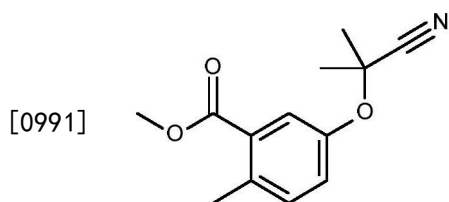
[0987] 步骤1: 甲基5-(2-氨基-1,1-二甲基-2-氧代-乙氧基)-2-甲基-苯甲酸酯的制备(中间体I-64)



(I-64)

[0989] 在室温下向甲基5-羟基-2-甲基苯甲酸酯 (CAS73505-48-3) (1.0g, 5.71mmol) 在N-甲基-2-吡咯烷酮 (6mL) 中的溶液中加入碳酸铯 (2.94g, 8.57mmol) 和2-溴-2-甲基丙酰胺 (1.49g, 8.57mmol)。将反应物质在室温搅拌5小时。将反应混合物用冰冷水 (50mL) 稀释并搅拌30分钟。将沉淀的固体过滤, 用环己烷洗涤并真空干燥得到甲基5-(2-氨基-1,1-二甲基-2-氧代-乙氧基)-2-甲基-苯甲酸酯。LCMS (方法2): Rt=1.32min, m/z=252 (M+H)⁺。

[0990] 步骤2: 甲基5-(1-氰基-1-甲基-乙氧基)-2-甲基-苯甲酸酯(中间体I-45)的制备

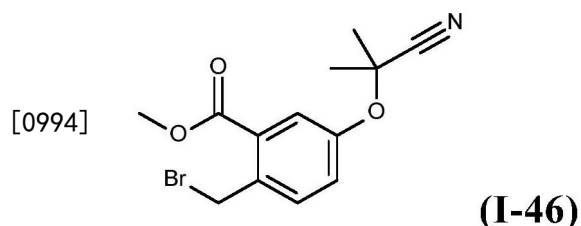


(I-45)

[0992] 向甲基5-(2-氨基-1,1-二甲基-2-氧代-乙氧基)-2-甲基-苯甲酸酯(如上所述制备的中间体I-64) (0.34g, 1.353mmol) 在乙腈 (3.4mL) 中的0℃冷却溶液中添加三乙胺

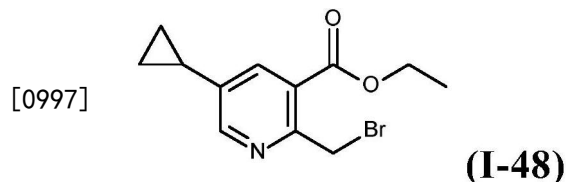
(0.794mL, 5.412mmol), 然后滴加三氟乙酸酐 (0.792mL, 5.412mmol)。将反应混合物在室温搅拌2小时。将反应混合物用饱和碳酸氢钠溶液碱化, 并且将产物用乙酸乙酯 (2x50mL) 萃取。将合并的有机层用盐水 (50mL) 洗涤, 经硫酸钠干燥, 过滤并真空浓缩。将粗品通过 combiflash (硅胶, 在环己烷中的10%至50%乙酸乙酯) 纯化, 得到甲基5-(1-氰基-1-甲基-乙氧基)-2-甲基-苯甲酸酯。¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δppm: 1.72 (s, 6H), 2.58 (s, 3H), 3.90 (s, 3H), 7.21-7.28 (m, 2H), 7.70 (d, 1H)。

[0993] 步骤3: 甲基2-(溴甲基)-5-(1-氰基-1-甲基-乙氧基)苯甲酸酯的制备 (中间体I-46)

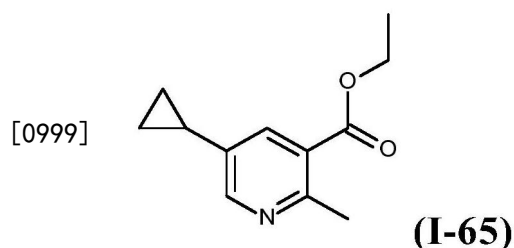


[0995] 在室温下向甲基5-(1-氰基-1-甲基-乙氧基)-2-甲基-苯甲酸酯 (如上所述制备的中间体I-45) (0.3g, 1.286mmol) 在三氟甲苯 (3mL) 中的溶液中加入N-溴代琥珀酰亚胺 (0.259g, 1.414mmol) 和偶氮二异丁腈 (0.022g, 0.1286mmol)。将反应混合物在90℃加热2小时。将反应混合物冷却至室温并且在真空中浓缩。将粗品通过 combiflash (硅胶, 在环己烷中的0至30%乙酸乙酯) 纯化, 得到呈无色胶状物质的甲基2-(溴甲基)-5-(1-氰基-1-甲基-乙氧基)苯甲酸酯。¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δppm: 1.77 (s, 6H), 3.97 (s, 3H), 4.96 (s, 2H), 7.38 (dd, 1H), 7.48 (d, 1H), 7.76 (d, 1H)。

[0996] 实例I-48: 乙基2-(溴甲基)-5-环丙基-吡啶-3-甲酸酯的制备 (中间体I-48)



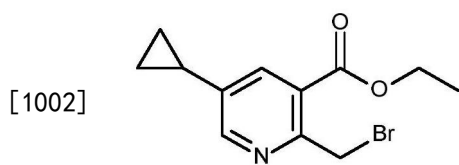
[0998] 步骤1: 乙基5-环丙基-2-甲基-吡啶-3-甲酸酯 (中间体I-65) 的制备



[1000] 向乙基5-溴-2-甲基-吡啶-3-甲酸酯 (CAS 129477-21-0) (1.0g, 4.097mmol) 在甲苯 (20mL) 中的溶液中添加环丙基硼酸 (0.740g, 8.194mmol), 然后添加碳酸钾 (1.69g, 12.29mmol), 并且将反应物质用氮气脱气10分钟。将1,1'-双(二苯基膦基)二茂铁-二氯化钪(II)二氯甲烷络合物 (0.172g, 0.204mmol) 添加到反应物质中并在90℃加热12小时。使反应混合物冷却至室温, 用水稀释并将产物用乙酸乙酯 (3x) 萃取。将合并的有机层用盐水洗涤, 经硫酸钠干燥, 过滤并真空浓缩。将粗品通过 combiflash (硅胶, 在环己烷中的0至10%乙酸乙酯) 纯化, 得到乙基5-环丙基-2-甲基-吡啶-3-甲酸酯。LCMS (方法1): Rt=0.75min,

$m/z = 206 (M+H)^+$ 。

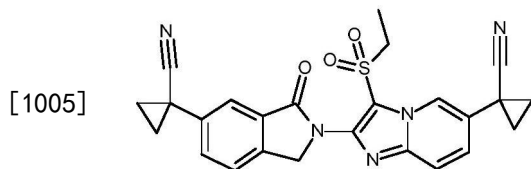
[1001] 步骤2:乙基2-(溴甲基)-5-环丙基-吡啶-3-甲酸酯(中间体I-48)的制备



(I-48)

[1003] 在室温下向乙基5-环丙基-2-甲基-吡啶-3-甲酸酯(如上所述制备的中间体I-65)(0.24g, 1.11mmol)在三氟甲苯(5mL)中的溶液中加入N-溴代琥珀酰亚胺(0.203g, 1.11mmol)和偶氮二异丁腈(0.019g, 0.111mmol)。将反应混合物在80°C加热6小时。将反应混合物冷却至室温,用水淬灭,并用三氟甲苯稀释。将有机层分离,用盐水洗涤,用硫酸钠干燥,过滤并真空浓缩。将粗品通过combiflash(硅胶,在环己烷中的0至20%乙酸乙酯)纯化,得到乙基2-(溴甲基)-5-环丙基-吡啶-3-甲酸酯。LCMS(方法2): $R_t = 1.54\text{min}$, $m/z = 284/286 (M+H)^+$ 。

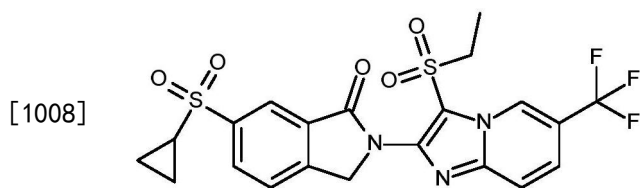
[1004] 实例P6:1-[2-[6-(1-氰基环丙基)-3-乙基磺酰基-咪唑并[1,2-a]吡啶-2-基]-3-氧代-异吲哚啉-5-基]环丙烷甲腈(化合物P6)的制备



(P6)

[1006] 使用中间体I-40和中间体I-3作为起始材料,类似于上述化合物P1制备化合物P6。LCMS(方法1): $R_t = 1.04\text{min}$, $m/z = 472 (M+H)^+$ 。 $^1\text{H NMR}$ (400MHz, CDCl_3) δ_{ppm} : 1.47-1.59 (m, 7H), 1.82-1.88 (m, 4H), 3.87 (q, 2H), 5.09 (s, 2H), 7.50 (dd, 1H), 7.58 (d, 1H), 7.72 (d, 1H), 7.71 (s, 1H), 7.78 (dd, 1H), 8.92 (dd, 1H)。

[1007] 实例P8:6-环丙基磺酰基-2-[3-乙基磺酰基-6-(三氟甲基)咪唑并[1,2-a]吡啶-2-基]异吲哚啉-1-酮(化合物P8)的制备

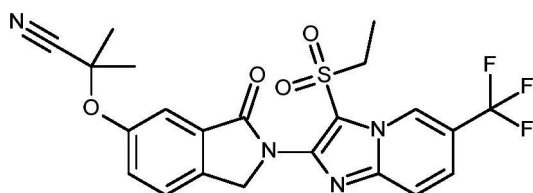


(P8)

[1009] 使用中间体I-9和中间体I-50作为起始材料,类似于上述化合物P1制备化合物P8。LCMS(方法1): $R_t = 1.06\text{min}$, $m/z = 514 (M+H)^+$ 。 $^1\text{H NMR}$ (400MHz, CDCl_3) δ_{ppm} : 1.11-1.13 (m, 2H), 1.40-1.48 (m, 2H), 1.54-1.59 (m, 3H), 2.50-2.58 (m, 1H), 3.91 (q, 2H), 5.22 (s, 2H), 7.69 (dd, 1H), 7.79 (d, 1H), 7.84 (d, 1H), 8.22 (dd, 1H), 8.50 (d, 1H), 9.27 (s, 1H)。

[1010] 实例P9:2-[2-[3-乙基磺酰基-6-(三氟甲基)咪唑并[1,2-a]吡啶-2-基]-3-氧代-异吲哚啉-5-基]氧基-2-甲基-丙腈(化合物P9)的制备

[1011]

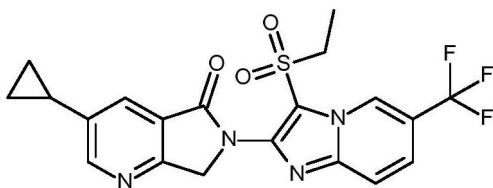


(P9)

[1012] 使用中间体I-9和中间体I-46作为起始材料,类似于上述化合物P1制备化合物P9。LCMS(方法2): $R_t=1.54\text{min}$, $m/z=493\text{ (M+H)}^+$ 。 $^1\text{H NMR}$ (400MHz, CDCl_3) δ_{ppm} : 1.53-1.60 (m, 3H), 1.80 (s, 6H), 3.93 (q, 2H), 5.11 (s, 2H), 7.55 (d, 1H), 7.56-7.59 (m, 1H), 7.67 (dd, 1H), 7.70 (d, 1H), 7.82 (d, 1H), 9.28 (s, 1H)。

[1013] 实例P11:3-环丙基-6-[3-乙基磺酰基-6-(三氟甲基)咪唑并[1,2-a]吡啶-2-基]-7H-吡咯并[3,4-b]吡啶-5-酮(化合物P11)的制备

[1014]



(P11)

[1015] 使用中间体I-9和中间体I-48作为起始材料,类似于上述化合物P1制备化合物P11。LCMS(方法1): $R_t=1.02\text{min}$, $m/z=451\text{ (M+H)}^+$ 。 $^1\text{H NMR}$ (400MHz, CDCl_3) δ_{ppm} : 0.81-0.87 (m, 2H), 1.11-1.20 (m, 2H), 1.52-1.58 (m, 3H), 2.03-2.10 (m, 1H), 3.89 (q, 2H), 5.14 (s, 2H), 7.68 (dd, 1H), 7.79 (d, 1H), 7.84 (d, 1H), 8.72 (d, 1H), 9.26 (s, 1H)。

[1016] 表P:具有式(I)的化合物的实例

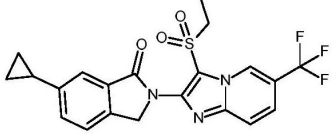
编号	IUPAC 名称	结构	LCMS			Mp (°C)
			R_t (min)	$[\text{M+H}]^+$ (测量的)	方法	
[1017] P1	1-[2-[3-乙基磺酰基-6-(三氟甲基)咪唑并[1,2-a]吡啶-2-基]-3-氧代-异吲哚啉-5-基]环丙烷甲腈		1.09	475	1	220 - 223

编号	IUPAC 名称	结构	LCMS			Mp (°C)
			R _t (min)	[M+H] ⁺ (测量的)	方法	
P2	1-[6-[3-乙基磺酰基-6-(三氟甲基)咪唑并[1,2-a]吡啶-2-基]-5-氧代-7H-吡咯并[3,4-b]吡啶-3-基]环丙烷甲腈		1.05	476	1	186 - 190
P3	1-[2-[3-乙基磺酰基-5-(三氟甲基)吡唑并[1,5-a]吡啶-2-基]-3-氧代-异吲哚啉-5-基]环丙烷甲腈		1.09	475	1	212-214
P4	1-[2-[6-(1,1-二氟乙基)-3-乙基磺酰基-咪唑并[1,2-a]吡啶-2-基]-3-氧代-异吲哚啉-5-基]环丙烷甲腈		1.07	471	1	213 - 215
P5	1-[2-(6-环丙基-3-乙基磺酰基-咪唑并[1,2-a]吡啶-2-基)-3-氧代-异吲哚啉-5-基]环丙烷甲腈		1.09	447	1	211 - 212
P6	1-[2-[6-(1-氰基环丙基)-3-乙基磺酰基-咪唑并[1,2-a]吡啶-2-基]-3-氧代-异吲哚啉-5-基]环丙烷甲腈		1.04	472	1	198 - 201

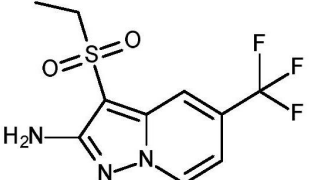
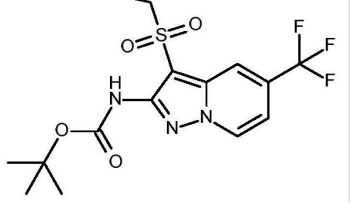
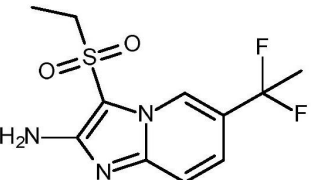
[1018]

编号	IUPAC 名称	结构	LCMS			Mp (°C)
			R _t (min)	[M+H] ⁺ (测量的)	方法	
P7	1-[2-[6-(1-氰基-1-甲基-乙基)-3-乙基磺酰基-咪唑并[1,2-a]吡啶-2-基]-3-氧代-异吲哚啉-5-基]环丙烷甲腈		1.07	474	1	163 - 166
P8	6-环丙基磺酰基-2-[3-乙基磺酰基-6-(三氟甲基)咪唑并[1,2-a]吡啶-2-基]异吲哚啉-1-酮		1.06	514	1	237 - 240
P9	2-[2-[3-乙基磺酰基-6-(三氟甲基)咪唑并[1,2-a]吡啶-2-基]-3-氧代-异吲哚啉-5-基]氧基-2-甲基-丙腈		1.54	493	2	181 - 183
P10	6-环丙基-2-[3-乙基磺酰基-6-(三氟甲基)咪唑并[1,2-a]吡啶-2-基]-3H-吡咯并[3,4-c]吡啶-1-酮		1.02	451	1	269 - 272
P11	3-环丙基-6-[3-乙基磺酰基-6-(三氟甲基)咪唑并[1,2-a]吡啶-2-基]-7H-吡咯并[3,4-b]吡啶-5-酮		1.02	451	1	210 - 212

[1019]

编号	IUPAC 名称	结构	LCMS			Mp (°C)
			R _t (min)	[M+H] ⁺ (测量的)	方法	
[1020] P12	6-环丙基-2-[3-乙基磺酰基-6-(三氟甲基)咪唑并[1,2-a]吡啶-2-基]异吲哚啉-1-酮		1.58	450	2	178 - 185

[1021] 表I:中间体的实例

编号	IUPAC 名称	结构	¹ H NMR, LCMS, GCMS			Mp (°C)
			R _t (min)	[M] ⁺ 或 [M+H] ⁺ (测量的)	方法	
[1022] I-28	3-乙基磺酰基-5-(三氟甲基)吡唑并[1,5-a]吡啶-2-胺		1.24	294	2	
I-29	叔丁基 N-[3-乙基磺酰基-5-(三氟甲基)吡唑并[1,5-a]吡啶-2-基]氨基甲酸酯		1.52	392 (M-H) ⁻	2	
I-33	6-(1,1-二氟乙基)-3-乙基磺酰基-咪唑并[1,2-a]吡啶-2-胺		0.96	290	1	

编号	IUPAC 名称	结构	¹ H NMR, LCMS, GCMS			Mp (°C)
			R _t (min)	[M] ⁺ 或 [M+H] ⁺ (测量的)	方法	
I-34	叔丁基 N-[6-(1,1-二氟乙基)-3-乙基磺酰基-咪唑并[1,2-a]吡啶-2-基]氨基甲酸酯		1.09	334 [(M+H)-56] ⁺	1	
I-35	6-(1,1-二氟乙基)-3-乙基磺酰基-咪唑并[1,2-a]吡啶-2-甲酸		0.92	319	1	
I-37	叔丁基 N-(6-环丙基-3-乙基磺酰基-咪唑并[1,2-a]吡啶-2-基)氨基甲酸酯		1.40	366	1	
I-38	6-环丙基-3-乙基磺酰基-咪唑并[1,2-a]吡啶-2-甲酸		0.93	295	1	
I-39	1-(2-氨基-3-乙基磺酰基-咪唑并[1,2-a]吡啶-6-基)环丙烷甲腈		0.66	291	1	

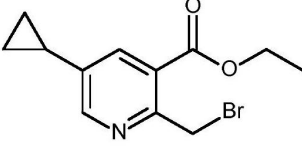
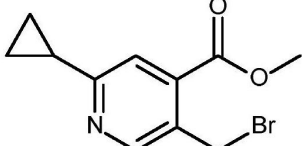
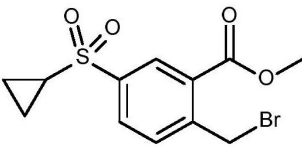
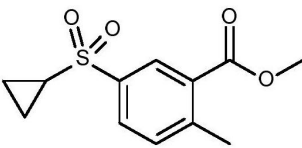
[1023]

编号	IUPAC 名称	结构	¹ H NMR, LCMS, GCMS			Mp (°C)
			R _t (min)	[M] ⁺ 或 [M+H] ⁺ (测量的)	方法	
I-40	叔丁基 N-[6-(1-氟基环丙基)-3-乙基磺酰基-咪唑并[1,2-a]吡啶-2-基]氨基甲酸酯		1.35	391	2	
I-41	6-(1-氟基环丙基)-3-乙基磺酰基-咪唑并[1,2-a]吡啶-2-甲酸		0.69	320	1	
I-42	2-(2-氨基-3-乙基磺酰基-咪唑并[1,2-a]吡啶-6-基)-2-甲基-丙腈		0.92	293	1	
I-43	叔丁基 N-[6-(1-氟基-1-甲基-乙基)-3-乙基磺酰基-咪唑并[1,2-a]吡啶-2-基]氨基甲酸酯		1.04	393	1	
I-44	6-(1-氟基-1-甲基-乙基)-3-乙基磺酰基-咪唑并[1,2-a]吡啶		0.89	322	1	

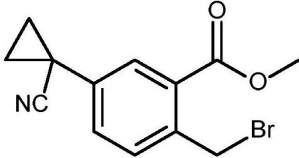
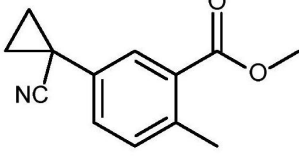
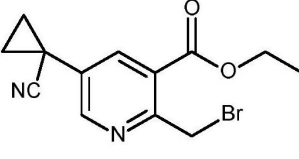
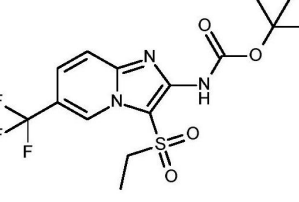
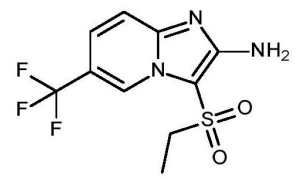
[1024]

编号	IUPAC 名称	结构	¹ H NMR, LCMS, GCMS			Mp (°C)
			R _t (min)	[M] ⁺ 或 [M+H] ⁺ (测量的)	方法	
	-2-甲酸					
I-45	甲基 5-(1-氰基-1-甲基-乙氧基)-2-甲基-苯甲酸酯			¹ H NMR (400 MHz, CDCl ₃) δ ppm: 1.72 (s, 6 H), 2.58 (s, 3 H), 3.90 (s, 3 H), 7.21 - 7.28 (m, 2 H), 7.70 (d, 1 H)。		
I-46	甲基 2-(溴甲基)-5-(1-氰基-1-甲基-乙氧基)苯甲酸酯			¹ H NMR (400 MHz, CDCl ₃) δ ppm: 1.77 (s, 6 H), 3.97 (s, 3 H), 4.96 (s, 2 H), 7.38 (dd, 1 H), 7.48 (d, 1 H), 7.76 (d, 1 H)。		
I-47	甲基 2-(溴甲基)-5-环丙基-苯甲酸酯			¹ H NMR (400 MHz, CDCl ₃) δ ppm: 0.67 - 0.77 (m, 2 H), 0.91 - 1.07 (m, 2 H), 1.87 - 1.96 (m, 1 H), 3.96 (s, 3 H), 4.95 (s, 2H), 7.17 - 7.23 (m, 1		

[1025]

编号	IUPAC 名称	结构	¹ H NMR, LCMS, GCMS			Mp (°C)
			R _t (min)	[M] ⁺ 或 [M+H] ⁺ (测量的)	方法	
			H), 7.32 - 7.38 (m, 1 H), 7.68 (d, 1 H)。			
I-48	乙基 2-(溴甲基)-5-环丙基-吡啶-3-甲酸酯		1.54	284/286	2	
I-49	甲基 5-(溴甲基)-2-环丙基-吡啶-4-甲酸酯		1.02	270/272	1	
I-50	甲基 2-(溴甲基)-5-环丙基磺酰基-苯甲酸酯		¹ H NMR (400 MHz, CDCl ₃) δ ppm: 1.06 - 1.15 (m, 2 H), 1.37 - 1.44 (m, 2 H), 2.47 - 2.54 (m, 1 H), 4.01 (s, 3 H), 5.02 (s, 2 H), 7.71 (d, 1 H), 8.02 (dd, 2.01 Hz, 1 H), 8.51 (d, 1 H)。			
I-51	甲基 5-环丙基磺酰基-2-甲基-苯甲酸酯		1.10	255	1	

[1026]

编号	IUPAC 名称	结构	¹ H NMR, LCMS, GCMS			Mp (°C)
			R _t (min)	[M] ⁺ 或 [M+H] ⁺ (测量的)	方法	
I-3	甲基 2-(溴甲基)-5-(1-氰基环丙基)苯甲酸酯			¹ H NMR (400 MHz, CDCl ₃) δ ppm: 1.46 - 1.51 (m, 2 H), 1.78 - 1.85 (m, 2 H), 3.98 (s, 3 H), 4.95 (s, 2 H), 7.48 (s, 2 H), 7.86 (s, 1 H)。		
I-2	甲基 5-(1-氰基环丙基)-2-甲基-苯甲酸酯		1.01	216	1	
I-16	乙基 2-(溴甲基)-5-(1-氰基环丙基)吡啶-3-甲酸酯		1.45	309/310	2	
I-9	叔丁基 N-[3-乙基磺酰基-6-(三氟甲基)咪唑并[1,2-a]吡啶-2-基]氨基甲酸酯		1.51	392 (M-H) ⁻	2	
I-10	3-乙基磺酰基-6-(三氟甲基)咪唑并[1,2-a]吡啶-2-胺		1.22	294	2	

[1028] 通过添加其他杀昆虫、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出人意料的优点,这些优点还可以在更宽的意义上描述为协同活性。例如,植物的更好的耐受性、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,在研磨或者混合期间,在它们的储存期间或它们的使用期间)的更好的行为。

[1029] 在这里,适当添加的活性成分是例如以下类别的活性成分的代表:有机磷化合物、硝基苯酚衍生物、硫脲、保幼激素、甲脒、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、新烟碱以及苏芸金芽孢杆菌制剂。

[1030] 具有式I的化合物与活性成分的以下混合物是优选的(缩写“TX”意指“选自下组的一种化合物,该组由描述于本发明的表A-1至A-12、B1至B-12、C-1至C-12、D-1至D-12、E-1至E-36、F-1至F-36、G-1至G-36、K-1至K-36和表P中的化合物组成”):

[1031] 辅助剂,其选自由以下组成的物质组:石油(别名)(628)+TX;

[1032] 昆虫控制活性物质,其选自阿维菌素+TX、灭螨醌+TX、啉虫脒+TX、乙酰虫脒+TX、氟丙菊酯+TX、Acynonapyr+TX、双丙环虫酯+TX、阿福拉纳+TX、棉铃威+TX、丙烯除虫菊酯+TX、 α -氯氰菊酯+TX、甲体氯氰菊酯+TX、磺胺螨酯+TX、灭害威+TX、三唑锡+TX、杀虫磺+TX、苯螨特+TX、Benzpyrimoxan+TX、 β -氟氯氰菊酯+TX、 β -氯氰菊酯+TX、联苯肼酯+TX、联苯菊酯+TX、乐杀螨+TX、生物烯丙菊酯+TX、S-生物烯丙菊酯+TX、生物苄呋菊酯+TX、双三氟虫脒+TX、溴虫氟苯双酰胺(Broflanilide)+TX、溴氰菊酯+TX、溴硫磷-乙基+TX、噻嗪酮+TX、丁酮威+TX、硫线磷+TX、西维因+TX、丁硫克百威+TX、巴丹+TX,CAS号:1632218-00-8+TX、CAS号:1808115-49-2+TX、CAS号:2032403-97-5+TX、CAS号:2044701-44-0+TX、CAS号:2128706-05-6+TX、CAS号:2095470-94-1+TX、CAS号:2377084-09-6+TX、CAS号:1445683-71-5+TX、CAS号:2408220-94-8+TX、CAS号:2408220-91-5+TX、CAS号:1365070-72-9+TX、CAS号:2171099-09-3+TX、CAS号:2396747-83-2+TX、CAS号:2133042-31-4+TX、CAS号:2133042-44-9+TX、CAS号:1445684-82-1+TX、CAS号:1445684-82-1+TX、CAS号:1922957-45-6+TX、CAS号:1922957-46-7+TX、CAS号:1922957-47-8+TX、CAS号:1922957-48-9+TX、CAS号:2415706-16-8+TX、CAS号:1594624-87-9+TX、CAS号:1594637-65-6+TX、CAS号:1594626-19-3+TX、CAS号:1990457-52-7+TX、CAS号:1990457-55-0+TX、CAS号:1990457-57-2+TX、CAS号:1990457-77-6+TX、CAS号:1990457-66-3+TX、CAS号:1990457-85-6+TX、CAS号:2220132-55-6+TX、CAS号:1255091-74-7+TX、氯虫苯甲酰胺+TX、氯丹+TX、溴虫脒+TX、氯炔丙菊酯+TX、环虫酰肼+TX、克仑吡林+TX、除线威(cloethocarb)+TX、噻虫胺+TX、2-氯苯基N-甲基氨基甲酸酯(CPMC)+TX、苯腈磷+TX、溴氰虫酰胺+TX、环溴虫酰胺+TX、环丁氟仑(cyclobutrifluram)+TX、拟除虫菊酯+TX、环氧虫啉+TX、腈吡螨酯+TX、乙唑螨腈(cyetyprafen)+TX、丁氟螨酯+TX、氟氯氰菊酯+TX、氯氟氰虫酰胺(cyhalodiamide)+TX、三氟氯氰菊酯+TX、氯氰菊酯+TX、苯氰菊酯+TX、环丙氟虫胺(cyproflinilide)+TX、灭蝇胺+TX、溴氰菊酯+TX、杀螨隆+TX、氯亚胺硫磷+TX、二溴磷(dibrom)+TX、二氯噻吡嘧啉(dicloromezotiaz)+TX、氟螨嗪+TX、除虫脲+TX、噻虫啉酰胺(dimpropridaz)+TX、二活菌素+TX、敌螨普+TX、呋虫胺+TX、蔬果磷+TX、埃玛菌素(或埃玛菌素苯甲酸盐)+TX、右旋烯炔菊酯+TX、 ϵ -莫氟菊酯(epsilon-momfluorothrin)+TX、 ϵ -甲氧苄氟菊酯+TX、高氰戊菊酯+TX、乙硫磷+TX、乙虫脒+TX、醚菊酯+TX、乙螨唑+TX、伐灭磷+TX、啉螨醚+TX、五氟苯菊酯+TX、丰迷唑迪缇亚兹(fenmezoditiaz)+TX、杀螟硫磷+TX、仲丁威+TX、苯硫威+TX、苯氧威+TX、甲氰菊酯+TX、啉螨酯(fenpyroximate)+TX、丰索磷+TX、倍硫磷+TX、叶塞灵+TX、氰戊菊酯+TX、氟虫脒+TX、氟麦托醌(flometoquin)+TX、氟啉虫酰胺+TX、啉螨酯+TX、三氟咪啉酰胺(fluzaindolizine)+TX、啉蝼脲+TX、氟虫双酰胺+TX、氟螨嗪+TX、氟氯虫双酰胺(fluchlordiniliprole)+TX、氟西特纳特(flucitrinate)+TX、氟螨脲+TX、氟

氰戊菊酯+TX、氟噻虫砒+TX、啉虫胺+TX、三氟醚菊酯+TX、丁烯氟虫腈+TX、氟己芬 (fluhexafon)+TX、氟氯苯菊酯+TX、氟吡菌酰胺+TX、氟苯硫奥芬诺克斯 (flupentiofenox)+TX、氟吡呋喃酮+TX、氟吡明 (flupyrimin)+TX、氟雷拉纳 (fluralaner)+TX、氟胺氰菊酯+TX、氟艾米特米德 (fluxametamide)+TX、噻唑膦+TX、 γ -三氟氯氰菊酯+TX、GossyplureTM+TX、戊吡虫胍+TX、氯虫酰胺+TX、苜蓿醚+TX、七氟甲醚菊酯 (heptafluthrin)+TX、噻螨酮+TX、氟蚁腠+TX、咪唑环磷 (imicyafos)+TX、吡虫啉+TX、炔咪菊酯+TX、吡达扎吡罗萨米特 (indazapyroxamet)+TX、茛虫威+TX、碘甲烷+TX、异菌脲+TX、异噁唑虫酰胺 (isocycloseram)+TX、异拌磷+TX、伊维菌素+TX、 κ -联苯菊酯+TX、 κ -七氟菊酯+TX、 λ -三氟氯氰菊酯+TX、雷皮菌素+TX、洛替拉纳 (lotilaner)+TX、氯芬奴隆+TX、氰氟虫胍+TX、四聚乙醛+TX、威百亩+TX、灭多虫+TX、甲氧虫酰胺+TX、甲氧苄氟菊酯+TX、速灭威+TX、自克威+TX、灭螨菌素+TX、莫氟菊酯 (momfluorothrin)+TX、灭绦灵+TX、尼克氟普罗 (nicofluprole)+TX；烯啶虫胺+TX、硝虫噻嗪+TX、氧乐果+TX、杀线威+TX、Oxazosulfonyl+TX、对硫磷-乙基+TX、苄氯菊酯+TX、苯醚菊酯+TX、磷虫威+TX、胡椒基丁醚+TX、抗蚜威+TX、啉啶磷-乙基+TX、啉啶磷-甲基+TX、多角体病毒+TX、炔丙菊酯+TX、丙溴磷+TX、丙氟菊酯+TX、克螨特+TX、胺丙畏+TX、残杀威+TX、丙硫磷+TX、丙苯炔菊酯 (Protrifenbute)+TX、吡氟丁酰胺 (Pyflubumide)+TX、吡蚜酮+TX、吡啶硫磷+TX、啉啶虫胺 (Pyrafluprole)+TX、啉啶灵+TX、啉虫丙醚+TX、氟虫吡啶 (Pyrifluquinazon)+TX、啉啶醚+TX、啉啶胺+TX、吡啶虫啉+TX、蚊蝇醚+TX、苄呋菊脂+TX、Sarolaner+TX、司拉克丁 (Selamectin)+TX、氟硅菊酯+TX、乙基多杀菌素+TX、多杀菌素+TX、螺螨酯+TX、螺甲螨酯+TX、Spiropidion+TX、螺虫乙酯+TX、砒虫啉+TX、虫酰胺+TX、吡啶胺+TX、丁基啉啶磷 (Tebupirimiphos)+TX、七氟菊酯+TX、双硫磷+TX、四氯虫酰胺+TX、四氯杀螨砒 (Tetradiphon)+TX、胺菊酯+TX、四氟醚菊酯+TX、杀螨素+TX、氟氰虫酰胺+TX、 θ -氯氰菊酯+TX、噻虫啉+TX、噻虫嗪+TX、杀虫环+TX、硫双威+TX、久效威+TX、甲基乙拌磷+TX、杀虫单+TX、Tioxazafen+TX、啉虫酰胺+TX、毒杀芬+TX、四溴菊酯+TX、四氟苯菊酯+TX、啉啶威+TX、三唑磷+TX、敌百虫+TX、毒壤磷+TX、敌百虫+TX、三氟苯啉啶 (Triflumezopyrim)+TX、Tyclopyrazoflor+TX、 ζ -氯氰菊酯+TX、海藻提取物和衍生自糖酰的发酵产物+TX、海藻提取物和衍生自糖酰的发酵产物 (包含脲+TX、氨基酸+TX、钾和钼以及EDTA螯合锰)+TX、海藻提取物和发酵的植物产物+TX、海藻提取物和发酵的植物产物 (包含植物激素+TX、维生素+TX、EDTA螯合铜+TX、锌+TX、以及铁+TX)、印楝素+TX、芽孢杆菌属鮎泽 (*Bacillus aizawai*)+TX、蚀几丁质芽孢杆菌 (*Bacillus chitinosporus*) AQ746 (NRRL登记号B-21618)+TX、坚强芽孢杆菌+TX、芽孢杆菌属库尔斯塔克 (*Bacillus kurstaki*)+TX、蕈状芽孢杆菌AQ726 (NRRL登记号B-21664)+TX、短小芽孢杆菌 (NRRL登记号B-30087)+TX、短小芽孢杆菌AQ717 (NRRL登记号B-21662)+TX、芽孢杆菌属物种AQ178 (ATCC登记号53522)+TX、芽孢杆菌属物种AQ175 (ATCC登记号55608)+TX、芽孢杆菌属物种AQ177 (ATCC登记号55609)+TX、未指明的枯草芽孢杆菌+TX、枯草芽孢杆菌AQ153 (ATCC登记号55614)+TX、枯草芽孢杆菌AQ30002 (NRRL登记号B-50421)+TX、枯草芽孢杆菌AQ30004 (NRRL登记号B-50455)+TX、枯草芽孢杆菌AQ713 (NRRL登记号B-21661)+TX、枯草芽孢杆菌AQ743 (NRRL登记号B-21665)+TX、苏云金芽孢杆菌AQ52 (NRRL登记号B-21619)+TX、苏云金芽孢杆菌BD#32 (NRRL登记号B-21530)+TX、苏云金芽孢杆菌库尔斯塔克亚种 (subspec. *kurstaki*) BMP 123+TX、球孢白僵菌+TX、D-柠檬烯+TX、颗粒体病毒+TX、康壮素 (Harpin)+TX、棉铃虫核型多角体病毒+TX、谷实夜蛾核型多角体病毒+TX、

烟芽夜蛾核型多角体病毒+TX、澳洲棉铃虫核型多角体病毒+TX、绿僵菌属物种+TX、*Muscodor albus* 620 (NRRL登记号30547)+TX、*Muscodor roseus* A3-5 (NRRL登记号30548)+TX、基于印楝树的产品+TX、玫烟色拟青霉+TX、淡紫色拟青霉+TX、拟斯扎瓦巴氏杆菌+TX、穿刺巴氏杆菌+TX、分枝巴氏杆菌+TX、索雷巴氏杆菌 (*Pasteuria thornei*)+TX、巴氏杆菌+TX、对-伞花炔+TX、小菜蛾颗粒体病毒+TX、小菜蛾核型多角体病毒+TX、多角体病毒+TX、除虫菊+TX、QRD 420 (类萜共混物)+TX、QRD 452 (类萜共混物)+TX、QRD 460 (类萜共混物)+TX、皂树+TX、球状红球菌AQ719 (NRRL登记号B-21663)+TX、草地贪夜蛾核型多角体病毒+TX、鲜黄链霉菌 (NRRL登记号30232)+TX、链霉菌属物种 (NRRL登记号B-30145)+TX、类萜共混物+TX、以及轮枝孢属物种；

[1033] 杀藻剂,其选自由以下组成的物质组:百杀辛 (bethoxazin) [CCN]+TX、二辛酸铜 (IUPAC名称) (170)+TX、硫酸铜 (172)+TX、2-叔丁氨基-4-环丙氨基-6-甲硫基-s-三嗪 (cybutryne) [CCN]+TX、二氯萘醌 (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、醌萘胺 (quinonamid) (1379)+TX、西玛津 (730)+TX、三苯基乙酸锡 (IUPAC名称) (347) 和三苯基氢氧化锡 (IUPAC名称) (347)+TX；

[1034] 驱蠕虫剂,其选自由以下组成的物质组:阿维菌素 (1)+TX、克芦磷酯 (1011)+TX、环丁氟仑+TX、多拉克汀 (别名) [CCN]+TX、埃玛菌素 (291)+TX、埃玛菌素苯甲酸酯 (291)+TX、依立诺克丁 (别名) [CCN]+TX、伊维菌素 (别名) [CCN]+TX、米尔贝肟 (milbemycin oxime) (别名) [CCN]+TX、莫昔克丁 (别名) [CCN]+TX、哌嗪 [CCN]+TX、司拉克丁 (别名) [CCN]+TX、多杀菌素 (737) 和托布津 (thiophanate) (1435)+TX；

[1035] 杀鸟剂,其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；

[1036] 杀细菌剂,其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-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 (别名) [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) 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、噻菌灵 (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 (别名) [CCN]+TX；

[1037] 生物试剂,其选自由以下组成的物质组:棉褐带卷蛾GV (别名) (12)+TX、放射形土壤杆菌 (别名) (13)+TX、钝绥螨属物种 (*Amblyseius* spp.) (别名) (19)+TX、芹菜夜蛾NPV (别名) (28)+TX、原樱翅小蜂 (*Anagrus atomus*) (别名) (29)+TX、短距蚜小蜂 (*Aphelinus abdominalis*) (别名) (33)+TX、棉蚜寄生蜂 (*Aphidius colemani*) (别名) (34)+TX、食蚜瘿蚊 (*Aphidoletes aphidimyza*) (别名) (35)+TX、苜蓿银纹夜蛾NPV (别名) (38)+TX、坚强芽孢杆菌 (*Bacillus firmus*) (别名) (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*) (别名) (53)+TX、布氏白僵菌 (*Beauveria brongniartii*) (别名) (54)+TX、普通草蛉 (*Chrysoperla carnea*) (别名) (151)+TX、孟氏隐唇瓢虫 (*Cryptolaemus montrouzieri*) (别名) (178)+TX、苹果蠹蛾GV (别名) (191)+TX、西伯利亚离颚茧蜂 (*Dacnusa sibirica*) (别名) (212)+TX、豌豆潜叶蝇姬小蜂 (*Diglyphus isaea*) (别名) (254)+TX、丽蚜小蜂 (*Encarsia formosa*) (学名) (293)+TX、桨角蚜小蜂 (*Eretmocerus eremicus*) (别名) (300)+TX、谷实夜蛾NPV (别名) (431)+TX、嗜菌异小杆线虫 (*Heterorhabditis bacteriophora*) 和大异小杆线虫 (*H. megidis*) (别名) (433)+TX、斑长足瓢虫 (*Hippodamia convergens*) (别名) (442)+TX、橘粉介壳虫寄生蜂 (*Leptomastix dactylopii*) (别名) (488)+TX、盲蝽 (*Macrolophus caliginosus*) (别名) (491)+TX、甘蓝夜蛾NPV (别名) (494)+TX、黄阔柄跳小蜂 (*Metaphycus helvolus*) (别名) (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、欧洲新松叶蜂 (*Neodiprion sertifer*) NPV 和红头新松叶蜂 (*N. lecontei*) NPV (别名) (575)+TX、小花蝽属物种 (别名) (596)+TX、玫烟色拟青霉 (*Paecilomyces fumosoroseus*) (别名) (613)+TX、智利小植绥螨 (*Phytoseiulus persimilis*) (别名) (644)+TX、甜菜夜蛾核多角体病毒 (*Spodoptera exigua multicapsid nuclear polyhedrosis virus*) (学名) (741)+TX、毛蚊线虫 (*Steinernema bibionis*) (别名) (742)+TX、小卷蛾斯氏线虫 (*Steinernema carpocapsae*) (别名) (742)+TX、夜蛾斯氏线虫 (别名) (742)+TX、格氏线虫 (*Steinernema glaseri*) (别名) (742)+TX、锐比斯氏线虫 (*Steinernema riobrave*) (别名) (742)+TX、莱奥博瑞斯氏线虫 (*Steinernema riobravis*) (别名) (742)+TX、螻蛄斯氏线虫 (*Steinernema scapterisci*) (别名) (742)+TX、斯氏线虫属物种 (*Steinernema* spp.) (别名) (742)+TX、赤眼蜂属物种 (别名) (826)+TX、西方盲走螨 (*Typhlodromus occidentalis*) (别名) (844) 和蜡蚧轮枝菌 (*Verticillium lecanii*) (别名) (848)+TX;

[1038] 土壤消毒剂,其选自由以下组成的物质组:碘甲烷 (IUPAC名称) (542) 和溴甲烷 (537)+TX;

[1039] 化学不育剂,其选自由以下组成的物质组:啉磷嗪 (apholate) [CCN]+TX、双(氮丙啶)甲氨基磷硫化物 (bisazir) (别名) [CCN]+TX、白消安 (别名) [CCN]+TX、除虫脲 (250)+TX、迪麦替夫 (dimatif) (别名) [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、甲基啉磷嗪 (methyl apholate) [CCN]+TX、不孕啉 (morzid) [CCN]+TX、氟幼脲 (penfluron) (别名) [CCN]+TX、涕巴 (tepa) [CCN]+TX、硫代六甲磷 (thiohempa) (别名) [CCN]+TX、硫涕巴 (别名) [CCN]+TX、曲他胺 (别名) [CCN] 和尿烷亚胺 (别名) [CCN]+TX;

[1040] 昆虫信息素,其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-甲基十八碳-1-烯(IUPAC名称) (545)+TX、4-甲基壬-5-醇与4-甲基壬-5-酮(IUPAC名称) (544)+TX、 α -多纹素(alpha-multistriatin) (别名) [CCN]+TX、西部松小蠹集合信息素(brevicomine) (别名) [CCN]+TX、十二碳二烯醇(codlure) (别名) [CCN]+TX、可得蒙(codlemone) (别名) (167)+TX、诱蝇酮(cuelure) (别名) (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+TX、10-二烯-1-基乙酸酯(IUPAC名称) (284)+TX、dominicalure (别名) [CCN]+TX、4-甲基辛酸乙酯(IUPAC名称) (317)+TX、丁香酚(别名) [CCN]+TX、南部松小蠹集合信息素(frontalin) (别名) [CCN]+TX、诱虫十六酯(gossypure) (别名) (420)+TX、诱杀烯混剂(grandlure) (421)+TX、诱杀烯混剂I (别名) (421)+TX、诱杀烯混剂II (别名) (421)+TX、诱杀烯混剂III (别名) (421)+TX、诱杀烯混剂IV (别名) (421)+TX、己诱剂(hexalure) [CCN]+TX、齿小蠹二烯醇(ipsdienol) (别名) [CCN]+TX、小蠹烯醇(ipsenol) (别名) [CCN]+TX、金龟子性诱剂(japonilure) (别名) (481)+TX、三甲基二氧三环壬烷(lineatin) (别名) [CCN]+TX、litlure (别名) [CCN]+TX、粉纹夜蛾性诱剂(looplure) (别名) [CCN]+TX、诱杀酯(medlure) [CCN]+TX、megatomoic acid (别名) [CCN]+TX、诱虫醚(methyl eugenol) (别名) (540)+TX、诱虫烯(muscalure) (563)+TX、十八碳-2,13-二烯-1-基乙酸酯(IUPAC名称) (588)+TX、十八碳-3,13-二烯-1-基乙酸酯(IUPAC名称) (589)+TX、贺康彼(orfralure) (别名) [CCN]+TX、椰蛀犀金龟聚集信息素(oryctalure) (别名) (317)+TX、非乐康(ostramone) (别名) [CCN]+TX、诱虫环(siglure) [CCN]+TX、sordidin (别名) (736)+TX、食菌甲诱醇(sulcatol) (别名) [CCN]+TX、十四碳-11-烯-1-基乙酸酯(IUPAC名称) (785)+TX、地中海实蝇引诱剂(839)+TX、地中海实蝇引诱剂A (别名) (839)+TX、地中海实蝇引诱剂B₁ (别名) (839)+TX、地中海实蝇引诱剂B₂ (别名) (839)+TX、地中海实蝇引诱剂C (别名) (839)和trunc-call (别名) [CCN]+TX;

[1041] 昆虫驱避剂,其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、驱蚊灵(dimethyl carbate) [CCN]+TX、邻苯二甲酸二甲酯[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、草氨酸盐(oxamate) [CCN]和派卡瑞丁[CCN]+TX;

[1042] 杀软体动物剂,其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(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(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、蜗螺杀(trifenmorph)(1454)+TX、混杀威(trimethacarb)(840)+TX、三苯基乙酸锡(IUPAC名称)(347)和三苯基氢氧化锡(IUPAC名称)(347)+TX、吡唑虫啉(pyriprole)[394730-71-3]+TX;

[1043] 杀线虫剂,其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/化学文摘名称)(1045)+TX、1,2-二氯丙烷(IUPAC/化学文摘名称)(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/化学文摘名称)(1065)+TX、3-(4-氯苯基)-5-甲基罗丹宁(IUPAC名称)(980)+TX、5-甲基-6-硫代-1,3,5-噻二嗪-3-基乙酸(IUPAC名称)(1286)+TX、6-异戊烯基氨基嘌呤(别名)(210)+TX、阿维菌素(1)+TX、乙酰虫脒[CCN]+TX、棉铃威(15)+TX、涕灭威(aldicarb)(16)+TX、涕灭砒威(863)+TX、AZ 60541(化合物代码)+TX、苯氯噻(benclothiaz)[CCN]+TX、苯菌灵(62)+TX、丁基吡螨灵(别名)+TX、克线丹(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(999)+TX、环丁氟仑+TX、细胞分裂素(别名)(210)+TX、棉隆(216)+TX、DBCP(1045)+TX、DCIP(218)+TX、除线特(diamidafos)(1044)+TX、除线磷(1051)+TX、二克磷(dicliphos)(别名)+TX、乐果(262)+TX、多拉克汀(别名)[CCN]+TX、埃玛菌素(291)+TX、埃玛菌素苯甲酸酯(291)+TX、依立诺克丁(别名)[CCN]+TX、灭线磷(312)+TX、二溴乙烷(316)+TX、苯线磷(326)+TX、吡螨胺(fenpyrad)(别名)+TX、丰索磷(1158)+TX、噻唑磷(408)+TX、丁硫环磷(1196)+TX、糠醛(别名)[CCN]+TX、GY-81(研究代码)(423)+TX、速杀硫磷[CCN]+TX、碘甲烷(IUPAC名称)(542)+TX、异酰胺磷(isamidofos)(1230)+TX、氯唑磷(1231)+TX、伊维菌素(别名)[CCN]+TX、激动素(别名)(210)+TX、甲基减蚜磷(1258)+TX、威百亩(519)+TX、威百亩钾盐(别名)(519)+TX、威百亩钠盐(519)+TX、溴甲烷(537)+TX、异硫氰酸甲酯(543)+TX、米尔贝肟(别名)[CCN]+TX、莫昔克丁(别名)[CCN]+TX、疣孢漆斑菌(*Myrothecium verrucaria*)组合物(别名)(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[CCN]+TX、克线丹(别名)+TX、司拉克丁(别名)[CCN]+TX、多杀菌素(737)+TX、叔丁威(别名)+TX、特丁磷(773)+TX、四氯噻吩(IUPAC/化学文摘名称)(1422)+TX、噻吩诺(thiafenox)(别名)+TX、虫线磷(1434)+TX、三唑磷(820)+TX、唑蚜威(triazuron)(别名)+TX、二甲苯酚[CCN]+TX、YI-5302(化合物代码)和玉米素(别名)(210)+TX、氟噻虫砒(fluensulfone)[318290-98-1]+TX、氟吡菌酰胺+TX;

[1044] 硝化抑制剂,其选自由以下组成的物质组:乙基黄原酸钾[CCN]以及氯啉(nitrapyrin)(580)+TX;

[1045] 植物活化剂,其选自由以下组成的物质组:阿拉酸式苯(acibenzolar)(6)+TX、阿拉酸式苯-S-甲基(6)+TX、噻菌灵(probenazole)(658)和大虎杖(*Reynoutria sachalinensis*)提取物(别名)(720)+TX;

[1046] 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、 α -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、双鼠脲(912)+TX、溴鼠隆(89)+TX、溴敌隆(包括 α -溴敌隆)+TX、溴鼠胺(92)+TX、氰化钙(444)+TX、氯醛糖(127)+TX、氯鼠酮(140)+TX、胆钙化醇(别名)(850)+TX、氯灭鼠灵(1004)+TX、克灭鼠(1005)

+TX、杀鼠萘(175)+TX、杀鼠啉(1009)+TX、鼠得克(246)+TX、噻鼠灵(249)+TX、敌鼠(273)+TX、钙化醇(301)+TX、氟鼠灵(357)+TX、氟乙酰胺(379)+TX、氟鼠啉(1183)+TX、氟鼠啉盐酸盐(1183)+TX、 γ -HCH(430)+TX、HCH(430)+TX、氰化氢(444)+TX、碘甲烷(IUPAC名称)(542)+TX、林丹(430)+TX、磷化镁(IUPAC名称)(640)+TX、溴甲烷(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;

[1047] 增效剂,其选自由以下组成的物质组:2-(2-丁氧基乙氧基)乙基胡椒酸酯(IUPAC名称)(934)+TX、5-(1,3-苯并间二氧杂环戊烯-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(别名)(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;

[1048] 动物驱避剂,其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、双胍辛盐(guazatine)(422)+TX、双胍辛乙酸盐(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;

[1049] 杀病毒剂,其选自由以下组成的物质组:衣马宁(别名)[CCN]和利巴韦林(别名)[CCN]+TX;

[1050] 创伤保护剂,其选自由以下组成的物质组:氧化汞(512)+TX、辛噻酮(octhilinone)(590)和甲基托布津(802)+TX;

[1051] 生物活性物质,该生物活性物质选自1,1-双(4-氯-苯基)-2-乙氧基乙醇+TX、2,4-二氯苯基苯磺酸酯+TX、2-氟-N-甲基-N-1-萘乙酰胺+TX、4-氯苯基苯基砷+TX、乙酰虫脲+TX、涕灭砷威+TX、赛果+TX、果满磷+TX、胺吸磷+TX、草酸氢胺吸磷+TX、双甲脒+TX、杀螨特+TX、三氧化二砷+TX、偶氮苯+TX、偶氮磷+TX、苯菌灵+TX、苯诺沙磷(benoxa-fos)+TX、苯甲酸苄酯+TX、联苯吡菌胺+TX、溴灭菊酯+TX、溴烯杀+TX、溴硫磷+TX、溴螨酯+TX、噻嗪酮+TX、丁酮威+TX、丁酮砷威+TX、丁基哒螨灵+TX、多硫化钙+TX、八氯苄烯+TX、氯灭杀威+TX、三硫磷+TX、螨婢胺+TX、灭螨猛+TX、杀螨醚+TX、杀虫脒+TX、杀虫脒盐酸盐+TX、杀螨醇+TX、杀螨酯+TX、敌螨特+TX、乙酯杀螨醇+TX、灭螨脒(chloromebuform)+TX、灭虫脒+TX、丙酯杀螨醇+TX、虫螨磷+TX、瓜菊酯I+TX、瓜菊酯II+TX、瓜菊酯+TX、克罗散泰+TX、蝇毒磷+TX、克罗米通+TX、巴毒磷+TX、硫杂灵+TX、果虫磷+TX、DCPM+TX、DDT+TX、田乐磷+TX、田乐磷-0+TX、田乐磷-S+TX、内吸磷-甲基+TX、内吸磷-0+TX、内吸磷-0-甲基+TX、内吸磷-S+TX、内吸磷-S-甲基+TX、磺吸磷(demeton-S-methylsulfon)+TX、抑菌灵+TX、敌敌畏+TX、二克磷+TX、除螨灵+TX、甲氟磷+TX、消螨酚(dinex)+TX、消螨酚(dinex-diclexine)+TX、敌螨普-4+TX、敌螨普-6+TX、邻敌螨消+TX、硝戊酯+TX、硝辛酯杀螨剂+TX、硝丁酯+TX、敌杀磷+TX、磺基二苯+TX、戒酒硫+TX、DNOC+TX、苯氧炔螨(dofenapyn)+TX、多拉克汀+TX、因毒磷+TX、依立诺克丁+TX、益硫磷+TX、乙噻硫磷+TX、抗螨唑+TX、苯丁锡+TX、苯硫威+TX、fenpyrad+TX、唑螨酯+TX、胺苯吡菌胺+TX、除螨酯+TX、氟硝二苯胺(fentrifanil)+TX、氟螨噻+TX、氟螨脒+TX、联氟螨+TX、氟杀螨

+TX、FMC 1137+TX、伐虫脒+TX、伐虫脒盐酸盐+TX、胺甲威(formparanate)+TX、 γ -HCH+TX、果绿定+TX、苜蓿醚+TX、十六烷基环丙烷羧酸酯+TX、水胺硫磷+TX、茉莉菊酯I+TX、茉莉菊酯II+TX、碘硫磷+TX、林丹+TX、丙螨氰+TX、灭蚜磷+TX、二噻磷+TX、甲硫芬+TX、虫螨畏+TX、溴甲烷+TX、速灭威+TX、自克威+TX、米尔贝肟+TX、丙胺氟+TX、久效磷+TX、茂果+TX、莫昔克丁+TX、二溴磷(naled)+TX、4-氯-2-(2-氯-2-甲基-丙基)-5-[(6-碘-3-吡啶基) 甲氧基] 吡嗪-3-酮+TX、氟蚁灵+TX、尼可霉素+TX、戊氰威+TX、戊氰威1:1氯化锌络合物+TX、氧乐果+TX、亚异砒磷+TX、砒拌磷+TX、pp'-DDT+TX、对硫磷+TX、苜蓿菊酯+TX、芬硫磷+TX、伏杀磷+TX、硫环磷+TX、磷胺+TX、氯化松节油(polychloroterpenes)+TX、杀螨素(polynactins)+TX、丙氯诺+TX、蜚虱威+TX、残杀威+TX、乙噻唑磷+TX、发硫磷+TX、除虫菊酯I+TX、除虫菊酯II+TX、除虫菊酯+TX、吡嗪硫磷+TX、噻硫磷+TX、喹硫磷(quinalphos)+TX、喹硫磷(quintiofos)+TX、R-1492+TX、甘氨硫磷+TX、鱼藤酮+TX、八甲磷+TX、克线丹+TX、司拉克丁+TX、苏硫磷+TX、SSI-121+TX、舒非仑+TX、氟虫胺+TX、硫特普+TX、硫+TX、氟螨啉+TX、 τ -氟胺氰菊酯+TX、TEPP+TX、叔丁威+TX、四氯杀螨砒+TX、杀螨好+TX、thiafenox+TX、抗虫威+TX、久效威+TX、甲基乙拌磷+TX、克杀螨+TX、苏力菌素+TX、威菌磷+TX、苯螨噻+TX、三唑磷+TX、啞呀威+TX、三氯丙氧磷+TX、三活菌素+TX、蚜灭多+TX、甲烯氟虫腈(vaniliprole)+TX、百杀辛+TX、二辛酸铜+TX、硫酸铜+TX、cybutryne+TX、二氯萘醌+TX、双氯酚+TX、茵多酸+TX、三苯锡+TX、熟石灰+TX、代森钠+TX、灭藻醌+TX、醌苜蓿+TX、西玛津+TX、三苯基乙酸锡+TX、三苯基氢氧化锡+TX、育畜磷+TX、哌嗪+TX、托布津+TX、氯醛糖+TX、倍硫磷+TX、吡啶-4-胺+TX、士的宁+TX、1-羟基-1H-吡啶-2-硫酮+TX、4-(喹啉啉-2-基氨基) 苯磺酰胺+TX、8-羟基喹啉硫酸盐+TX、溴硝醇+TX、氢氧化铜+TX、甲酚+TX、双吡硫翁+TX、多地辛+TX、敌磺钠+TX、甲醛+TX、汞加芬+TX、春雷霉素+TX、春雷霉素盐酸盐水合物+TX、二(二甲基二硫代氨基甲酸) 镍+TX、三氯甲基吡啶+TX、辛噻酮+TX、奥索利酸+TX、土霉素+TX、羟基喹啉硫酸钾+TX、噻菌灵+TX、链霉素+TX、链霉素倍半硫酸盐+TX、叶枯酞+TX、硫柳汞+TX、棉褐带卷蛾GV+TX、放射形土壤杆菌+TX、钝绥螨属物种+TX、芹菜夜蛾NPV+TX、原樱翅缨小蜂+TX、短距蚜小蜂+TX、棉蚜寄生蜂+TX、食蚜瘿蚊+TX、苜蓿银纹夜蛾NPV+TX、球形芽孢杆菌+TX、布氏白僵菌+TX、普通草蛉+TX、孟氏隐唇瓢虫+TX、苹果蠹蛾GV+TX、西伯利亚离颚茧蜂+TX、豌豆潜叶蝇姬小蜂+TX、丽蚜小蜂+TX、桨角蚜小蜂+TX、嗜菌异小杆线虫和大异小杆线虫+TX、斑长足瓢虫+TX、橘粉介壳虫寄生蜂+TX、盲蝽+TX、甘蓝夜蛾NPV+TX、黄阔柄跳小蜂+TX、黄绿绿僵菌+TX、金龟子绿僵菌小孢变种+TX、欧洲新松叶蜂NPV和红头新松叶蜂NPV+TX、小花蝽属物种+TX、玫烟色拟青霉+TX、智利小植绥螨+TX、毛蚊线虫+TX、小卷蛾斯氏线虫+TX、夜蛾斯氏线虫+TX、格氏线虫+TX、锐比斯氏线虫+TX、Steinernema riobravis+TX、蜈蚣斯氏线虫+TX、斯氏线虫属物种+TX、赤眼蜂属物种+TX、西方盲走螨+TX、蜡蚧轮枝菌+TX、啞磷啉+TX、双(氮丙啶) 甲氨基膦硫化物+TX、白消安+TX、迪麦替夫+TX、六甲蜜胺+TX、六甲磷+TX、甲基涕巴+TX、甲硫涕巴+TX、甲基啞磷啉+TX、不孕啞+TX、氟幼脲+TX、涕巴+TX、硫代六甲磷+TX、硫涕巴+TX、曲他胺+TX、尿烷亚胺+TX、(E)-癸-5-烯-1-基乙酸酯与(E)-癸-5-烯-1-醇+TX、(E)-十三碳-4-烯-1-基乙酸酯+TX、(E)-6-甲基庚-2-烯-4-醇+TX、(E,Z)-十四碳-4,10-二烯-1-基乙酸酯+TX、(Z)-十二碳-7-烯-1-基乙酸酯+TX、(Z)-十六碳-11-烯醛+TX、(Z)-十六碳-11-烯-1-基乙酸酯+TX、(Z)-十六碳-13-烯-11-炔-1-基乙酸酯+TX、(Z)-二十-13-烯-10-酮+TX、(Z)-十四碳-7-烯-1-醛+TX、(Z)-十四碳-9-烯-1-醇+TX、(Z)-十四碳-9-烯-1-基乙酸酯+TX、(7E,9Z)-十二碳-7,9-二烯-1-基乙

酸酯+TX、(9Z,11E)-十四碳-9,11-二烯-1-基乙酸酯+TX、(9Z,12E)-十四碳-9,12-二烯-1-基乙酸酯+TX、14-甲基十八碳-1-烯+TX、4-甲基壬-5-醇与4-甲基壬-5-酮+TX、 α -多纹素+TX、西部松小蠹集合信息素+TX、十二碳二烯醇+TX、可得蒙+TX、诱蝇酮+TX、环氧十九烷+TX、十二碳-8-烯-1-基乙酸酯+TX、十二碳-9-烯-1-基乙酸酯+TX、十二碳-8+TX、10-二烯-1-基乙酸酯+TX、dominicalure+TX、4-甲基辛酸乙酯+TX、丁香酚+TX、南部松小蠹集合信息素+TX、诱杀烯混剂+TX、诱杀烯混剂I+TX、诱杀烯混剂II+TX、诱杀烯混剂III+TX、诱杀烯混剂IV+TX、己诱剂+TX、齿小蠹二烯醇+TX、小蠹烯醇+TX、金龟子性诱剂+TX、三甲基二氧三环壬烷+TX、litlure+TX、粉纹夜蛾性诱剂+TX、诱杀酯+TX、megatomoic acid+TX、诱虫醚+TX、诱虫烯+TX、十八碳-2,13-二烯-1-基乙酸酯+TX、十八碳-3,13-二烯-1-基乙酸酯+TX、贺康彼+TX、椰蛀犀金龟聚集信息素+TX、非乐康+TX、诱虫环+TX、sordidin+TX、食菌甲诱醇+TX、十四碳-11-烯-1-基乙酸酯+TX、地中海实蝇引诱剂+TX、地中海实蝇引诱剂A+TX、地中海实蝇引诱剂B1+TX、地中海实蝇引诱剂B2+TX、地中海实蝇引诱剂C+TX、trunc-call+TX、2-(辛基硫代)-乙醇+TX、避蚊酮+TX、丁氧基(聚丙二醇)+TX、己二酸二丁酯+TX、邻苯二甲酸二丁酯+TX、丁二酸二丁酯+TX、避蚊胺+TX、驱蚊灵+TX、邻苯二甲酸二甲酯+TX、乙基己二醇+TX、己脲+TX、甲喹丁+TX、甲基新癸酰胺+TX、草氨酸盐+TX、派卡瑞丁+TX、1-二氯-1-硝基乙烷+TX、1,1-二氯-2,2-二(4-乙基苯基)-乙烷+TX、1,2-二氯丙烷与1,3-二氯丙烯+TX、1-溴-2-氯乙烷+TX、2,2,2-三氯-1-(3,4-二氯-苯基)乙基乙酸酯+TX、2,2-二氯乙烯基2-乙基亚磺酰基乙基甲基磷酸酯+TX、2-(1,3-二硫戊环-2-基)苯基二甲基氨基甲酸酯+TX、2-(2-丁氧基乙氧基)乙基硫氰酸酯+TX、2-(4,5-二甲基-1,3-二氧戊环-2-基)苯基甲基氨基甲酸酯+TX、2-(4-氯-3,5-二甲苯基氧基)乙醇+TX、2-氯乙烯基二乙基磷酸酯+TX、2-咪唑啉酮+TX、2-异戊酰茛满-1,3-二酮+TX、2-甲基(丙-2-炔基)氨基苯基甲基氨基甲酸酯+TX、2-氰硫基乙基月桂酸酯+TX、3-溴-1-氯丙-1-烯+TX、3-甲基-1-苯基吡唑-5-基二甲基-氨基甲酸酯+TX、4-甲基(丙-2-炔基)氨基-3,5-二甲苯基甲基氨基甲酸酯+TX、5,5-二甲基-3-氧代环己-1-烯基二甲基氨基甲酸酯+TX、阿赛硫磷+TX、丙烯腈+TX、艾氏剂+TX、阿洛氨基菌素+TX、除害威+TX、 α -蛻化素+TX、磷化铝+TX、灭害威+TX、新烟碱+TX、乙基杀扑磷(athidathion)+TX、甲基吡啶磷+TX、苏云金芽孢杆菌 δ -内毒素+TX、六氟硅酸钡+TX、多硫化钡+TX、熏菊酯+TX、拜耳22/190+TX、拜耳22408+TX、 β -氟氯氰菊酯+TX、 β -氯氰菊酯+TX、戊环苄呋菊酯(bioethanomethrin)+TX、生物氯菊酯+TX、双(2-氯乙基)醚+TX、硼砂+TX、溴苯烯磷+TX、溴-DDT+TX、合杀威+TX、畜虫威+TX、特噤硫磷(butathiofos)+TX、丁酯磷+TX、砷酸钙+TX、氰化钙+TX、二硫化碳+TX、四氯化碳+TX、巴丹盐酸盐+TX、瑟瓦定(cevadine)+TX、冰片丹+TX、氯丹+TX、十氯酮+TX、氯仿+TX、氯化苦+TX、氯腈肟磷+TX、氯吡唑磷(chlorprazophos)+TX、顺式苄呋菊酯(cis-resmethrin)+TX、顺式苄呋菊酯(cismethrin)+TX、氰菊酯(clocythrins)(别名)+TX、乙酰亚砷酸铜+TX、砷酸铜+TX、油酸铜+TX、畜虫磷(coumithoate)+TX、冰晶石+TX、CS 708+TX、苯腈磷+TX、杀螟腈+TX、环虫菊+TX、赛灭磷+TX、d-胺菊酯+TX、DAEP+TX、棉隆+TX、脱甲基克百威(decarbofuran)+TX、除线特+TX、异氯磷+TX、除线磷+TX、dicresyl+TX、环虫腈+TX、狄氏剂+TX、二乙基5-甲基吡唑-3-基磷酸醋+TX、喘定(dior)+TX、四氟甲醚菊酯+TX、地麦威+TX、苄菊酯+TX、甲基毒虫畏+TX、敌蝇威+TX、丙硝酚+TX、戊硝酚+TX、地乐酚+TX、苯虫醚+TX、蔬果磷+TX、噻喃磷+TX、DSP+TX、脱皮甾酮+TX、EI 1642+TX、EMPC+TX、EPBP+TX、etaphos+TX、乙硫苯威+TX、甲酸乙酯+TX、二溴乙烷+TX、二氯乙烷+TX、环氧乙烷+TX、EXD+TX、皮蝇磷+TX、乙苯

威+TX、杀螟硫磷+TX、氧嘧酰胺 (fenoxacrim)+TX、吡氯氰菊酯+TX、丰索磷+TX、乙基倍硫磷+TX、氟氯双苯隆 (flucofuron)+TX、丁苯硫磷+TX、磷砒酯+TX、丁环硫磷+TX、呋线威+TX、抗虫菊+TX、双胍辛盐+TX、双胍辛乙酸盐+TX、四硫代碳酸钠+TX、苜蓿醚+TX、HCH+TX、HEOD+TX、七氯+TX、速杀硫磷+TX、HHDN+TX、氰化氢+TX、啉啉威+TX、IPSP+TX、氯唑磷+TX、碳氯灵+TX、异艾氏剂+TX、异柳磷+TX、移栽灵+TX、稻瘟灵+TX、恶唑磷+TX、保幼激素I+TX、保幼激素II+TX、保幼激素III+TX、氯戊环+TX、烯虫炔酯+TX、砷酸铅+TX、溴苯磷+TX、啉虫磷+TX、噻唑磷+TX、间异丙苯基甲基氨基甲酸酯+TX、磷化镁+TX、叠氮磷+TX、甲基减蚜磷+TX、灭蚜硫磷+TX、氯化亚汞+TX、甲亚砷磷+TX、威百亩+TX、威百亩钾盐+TX、威百亩钠盐+TX、甲基磺酰氟+TX、丁烯胺磷+TX、甲氧普林+TX、甲醚菊酯+TX、甲氧滴滴涕+TX、异硫氰酸甲酯+TX、甲基氯仿+TX、二氯甲烷+TX、恶虫酮+TX、灭蚁灵+TX、奈肽磷+TX、萘+TX、NC-170+TX、烟碱+TX、硫酸烟碱+TX、硝虫噻嗪+TX、原烟碱+TX、0-5-二氯-4-碘代苯基0-乙基乙基硫代膦酸酯+TX、0,0-二乙基0-4-甲基-2-氧代-2H-苯并吡喃-7-基硫代膦酸酯+TX、0,0-二乙基0-6-甲基-2-丙基嘧啶-4-基硫代膦酸酯+TX、0,0,0',0'-四丙基二硫代焦磷酸酯+TX、油酸+TX、对-二氯苯+TX、甲基对硫磷+TX、五氯苯酚+TX、月桂酸五氯苯酯+TX、PH 60-38+TX、芬硫磷+TX、对氯硫磷+TX、磷化氢+TX、甲基辛硫磷+TX、甲胺嘧磷+TX、多氯二环戊二烯异构体+TX、亚砷酸钾+TX、硫氰酸钾+TX、早熟素I+TX、早熟素II+TX、早熟素III+TX、酰胺嘧啶磷+TX、丙氟菊酯+TX、猛杀威+TX、丙硫磷+TX、吡菌磷+TX、反灭虫菊+TX、苦木提取物 (quassia)+TX、啉硫磷-甲基+TX、畜宁磷+TX、碘柳胺+TX、苜蓿菊脂+TX、鱼藤酮+TX、噻恩菊酯+TX、鱼尼汀+TX、利阿诺定+TX、沙巴藜芦 (sabadilla)+TX、八甲磷+TX、克线丹+TX、SI-0009+TX、噻丙腈+TX、亚砷酸钠+TX、氰化钠+TX、氟化钠+TX、六氟硅酸钠+TX、五氯苯酚钠+TX、硒酸钠+TX、硫氰酸钠+TX、磺苯醚隆 (sulcofuron)+TX、磺苯醚隆钠盐 (sulcofuron-sodium)+TX、硫酰氟+TX、硫丙磷+TX、焦油+TX、噻螨威+TX、TDE+TX、丁基嘧啶磷+TX、双硫磷+TX、环戊烯丙菊酯+TX、四氯乙烷+TX、噻氯磷+TX、杀虫环+TX、杀虫环草酸盐+TX、虫线磷+TX、杀虫单+TX、杀虫单钠+TX、四溴菊酯+TX、反氯菊酯+TX、啉蚜威+TX、异皮蝇磷-3 (trichlormetaphos-3)+TX、毒壤磷+TX、混杀威+TX、三氟甲氧威 (tolprocarb)+TX、氯啉菌酯+TX、烯虫硫酯+TX、藜芦定+TX、藜芦碱+TX、XMC+TX、zetamethrin+TX、磷化锌+TX、啉虫磷+TX、氯氟醚菊酯+TX、四氟醚菊酯+TX、双(三丁基锡)氧化物+TX、溴乙酰胺+TX、磷酸铁+TX、氯硝柳胺-乙醇胺+TX、三丁基氧化锡+TX、吡吗啉+TX、蜗螺杀+TX、1,2-二溴-3-氯丙烷+TX、1,3-二氯丙烯+TX、3,4-二氯四氢噻吩1,1-二氧化物+TX、3-(4-氯苯基)-5-甲基罗丹宁+TX、5-甲基-6-硫代-1,3,5-噻二嗪-3-基乙酸+TX、6-异戊烯基氨基嘌呤+TX、anisiflupurin+TX、苯氯噻+TX、细胞分裂素+TX、DCIP+TX、糠醛+TX、异酰胺磷+TX、激动素+TX、疣孢漆斑菌组合物+TX、四氯噻吩+TX、二甲苯酚+TX、玉米素+TX、乙基黄原酸钾+TX、阿拉酸式苯+TX、阿拉酸式苯-S-甲基+TX、大虎杖提取物+TX、 α -氯代醇+TX、安妥+TX、碳酸钡+TX、双鼠脲+TX、溴鼠隆+TX、溴敌隆+TX、溴鼠胺+TX、氯鼠酮+TX、胆钙化醇+TX、氯杀鼠灵+TX、克灭鼠+TX、杀鼠萘+TX、杀鼠啉+TX、鼠得克+TX、噻鼠灵+TX、敌鼠+TX、钙化醇+TX、氟鼠灵+TX、氟乙酰胺+TX、氟鼠啉+TX、氟鼠啉盐酸盐+TX、鼠特灵+TX、毒鼠磷+TX、磷+TX、杀鼠酮+TX、灭鼠优+TX、海葱糖苷+TX、氟乙酸钠+TX、硫酸铊+TX、杀鼠灵+TX、2-(2-丁氧基乙氧基)乙基胡椒酸酯+TX、5-(1,3-苯并二氧杂环戊烯-5-基)-3-己基环己-2-烯酮+TX、具有橙花叔醇的法呢醇+TX、增效炔醚+TX、MGK 264+TX、胡椒基丁醚+TX、增效醛+TX、丙基异构体+TX、S421+TX、增效散+TX、芝麻林素+TX、亚砷+TX、葱醌+TX、环烷酸铜+TX、王铜+TX、二

环戊二烯+TX、塞仑+TX、环烷酸锌+TX、福美锌+TX、衣马宁+TX、利巴韦林+TX、氯吡啶酰胺+TX、氧化汞+TX、甲基托布津+TX、阿扎康唑+TX、联苯三唑醇+TX、糠菌唑+TX、环唑醇+TX、苯醚甲环唑+TX、烯唑醇+TX、氟环唑+TX、腈苯唑+TX、氟唑唑+TX、氟硅唑+TX、粉唑醇+TX、呋吡菌胺+TX、己唑醇+TX、抑霉唑+TX、亚胺唑+TX、种菌唑+TX、叶菌唑+TX、腈菌唑+TX、多效唑+TX、稻瘟酯+TX、戊菌唑+TX、丙硫菌唑+TX、啶斑肟 (pyrifenoxy) +TX、咪鲜胺+TX、丙环唑+TX、啶菌唑+TX、硅氟唑 (simeconazole) +TX、戊唑醇+TX、氟醚唑+TX、三唑酮+TX、三唑醇+TX、氟菌唑+TX、灭菌唑+TX、啞啞醇+TX、氯苯啞啞醇+TX、氟苯啞啞醇+TX、乙啞啞磺酸酯 (bupirimate) +TX、甲菌定 (dimethirimol) +TX、乙菌定 (ethirimol) +TX、十二环吗啉+TX、苯锈啞 (fenpropidin) +TX、丁苯吗啉+TX、螺环菌胺+TX、十三吗啉+TX、啞菌环胺+TX、啞菌胺+TX、啞霉胺 (pyrimethanil) +TX、拌种咯+TX、咯菌腈+TX、苯霜灵 (benalaxyl) +TX、呋霜灵 (furalaxyl) +TX、甲霜灵+TX、R-甲霜灵+TX、呋酰胺+TX、恶霜灵 (oxadixyl) +TX、多菌灵+TX、咪菌威 (debacarb) +TX、麦穗宁+TX、噻苯达唑+TX、乙菌利 (chlozolinate) +TX、菌核利 (dichlozoline) +TX、甲菌利 (myclozoline) +TX、腐霉利 (procymidone) +TX、乙烯菌核利 (vinclozoline) +TX、啞啞菌胺 (boscalid) +TX、萎锈灵+TX、甲呋酰胺+TX、氟酰胺 (flutolanil) +TX、灭锈胺+TX、氧化萎锈灵+TX、吡啞菌胺 (penthioopyrad) +TX、噻呋酰胺+TX、多果定+TX、双胍辛胺+TX、啞菌酯+TX、醚菌胺+TX、烯肟菌酯 (enestroburin) +TX、烯肟菌胺+TX、氟菌啞啞酯+TX、氟啞菌酯+TX、醚菌酯+TX、苯氧菌胺+TX、肟菌酯+TX、肟啞菌胺+TX、啞氧菌酯+TX、啞菌胺酯+TX、啞胺菌酯+TX、啞菌酯+TX、福美铁+TX、代森锰锌+TX、代森锰+TX、代森联+TX、甲基代森锌+TX、代森锌+TX、敌菌丹+TX、克菌丹+TX、啞呋草+TX、灭菌丹+TX、对甲啞菌灵+TX、波尔多混合剂+TX、氧化铜+TX、代森锰铜+TX、啞啞铜+TX、啞菌酯+TX、克瘟散+TX、异稻瘟净+TX、氯瘟磷+TX、甲基立枯磷+TX、敌菌灵+TX、苯噻菌胺+TX、灭瘟素 (blasticidin) +TX、地茂散 (chloroneb) +TX、百菌清+TX、环氟菌胺+TX、霜脞氰+TX、cyclobutrifluram+TX、双氯氰菌胺 (diclocymet) +TX、啞菌酮 (diclomezine) +TX、氯硝胺 (dicloran) +TX、乙霉威 (diethofencarb) +TX、烯啞吗啉+TX、氟吗啉+TX、二噻农 (dithianon) +TX、噻啞菌胺 (ethaboxam) +TX、土菌灵 (etridiazole) +TX、恶啞菌酮+TX、咪啞菌酮 (fenamidone) +TX、稻瘟啞啞 (fenoxanil) +TX、啞菌啞 (ferimzone) +TX、氟啞啞 (fluazinam) +TX、flumetylsulfonimide+TX、氟吡啞菌胺 (fluopicolide) +TX、fluoxytioconazole+TX、磺菌胺 (flusulfamide) +TX、氟啞菌啞啞啞+TX、环啞菌胺+TX、三乙膦酸铝 (fosetyl-aluminium) +TX、恶霉灵 (hymexazol) +TX、丙森锌+TX、赛座灭 (cyazofamid) +TX、磺菌威 (methasulfocarb) +TX、苯菌酮+TX、戊菌隆 (pencycuron) +TX、苯啞+TX、多氧霉素 (polyoxins) +TX、霜霉威 (propamocarb) +TX、吡啞苯威+TX、啞啞啞啞 (proquinazid) +TX、咯啞啞 (pyroquilon) +TX、苯啞菌酮 (pyriofenone) +TX、啞氧灵+TX、五氯硝基苯+TX、噻啞啞啞啞+TX、咪啞啞 (triazoxide) +TX、三环唑+TX、啞氨灵+TX、有效霉素+TX、啞菌胺+TX、苯啞菌胺 (zoxamide) +TX、双快啞啞啞 (mandipropamid) +TX、flubeneteram+TX、吡啞啞菌胺 (isopyrazam) +TX、氟啞环菌胺 (sedaxane) +TX、苯并烯氟菌唑+TX、氟啞菌啞啞啞+TX、3-二氟甲基-1-甲基-1H-吡啞-4-甲酸 (3', 4', 5'-三氟-联苯-2-基)-啞啞+TX、isoflucypram+TX、异噻菌胺+TX、dipymetitron+TX、6-乙基-5,7-二氧代-吡咯并[4,5][1,4]二硫杂[1,2-c]异噻啞-3-甲腈+TX、2-(二氟甲基)-N-[3-乙基-1,1-二甲基-茛满-4-基]吡啞-3-甲啞啞+TX、4-(2,6-二氟苯基)-6-甲基-5-苯基-啞啞-3-甲腈+TX、(R)-3-(二氟甲基)-1-甲基-N-

[1,1,3-三甲基茛满-4-基]吡唑-4-甲酰胺+TX、4-(2-溴-4-氟-苯基)-N-(2-氯-6-氟-苯基)-2,5-二甲基-吡唑-3-胺+TX、4-(2-溴-4-氟苯基)-N-(2-氯-6-氟苯基)-1,3-二甲基-1H-吡唑-5-胺+TX、fluidapyr+TX、甲香菌酯(jiaxiangjunzhi)+TX、lvbenmixianan+TX、dichlobentiazox+TX、曼德斯宾(mandestrobin)+TX、3-(4,4-二氟-3,4-二氢-3,3-二甲基异喹啉-1-基)喹诺酮+TX、2-[2-氟-6-[(8-氟-2-甲基-3-喹啉基)氧基]苯基]丙-2-醇+TX、噻哌菌灵(oxathiapiprolin)+TX、N-[6-[[[(1-甲基四唑-5-基)-苯基-亚甲基]氨基]氧基甲基]-2-吡啶基]氨基甲酸叔丁酯+TX、pyraziflumid+TX、inpyrfluxam+TX、trolprocarb+TX、氯氟醚菌唑+TX、ipfentrifluconazole+TX、2-(二氟甲基)-N-[(3R)-3-乙基-1,1-二甲基-茛满-4-基]吡啶-3-甲酰胺+TX、N'-(2,5-二甲基-4-苯氧基-苯基)-N-乙基-N-甲基-甲脒+TX、N'-[4-(4,5-二氯噻唑-2-基)氧基-2,5-二甲基-苯基]-N-乙基-N-甲基-甲脒+TX、[2-[3-[2-[1-[2-[3,5-双(二氟甲基)吡唑-1-基]乙酰基]-4-哌啶基]噻唑-4-基]-4,5-二氢异噁唑-5-基]-3-氯-苯基]甲磺酸盐+TX、N-[6-[[Z)-[(1-甲基四唑-5-基)-苯基-亚甲基]氨基]氧基甲基]-2-吡啶基]氨基甲酸丁-3-炔酯+TX、N-[5-[4-(2,4-二甲基苯基)三唑-2-基]-2-甲基-苯基]甲基]氨基甲酸甲酯+TX、3-氯-6-甲基-5-苯基-4-(2,4,6-三氟苯基)哒嗪+TX、pyridachlometyl+TX、3-(二氟甲基)-1-甲基-N-[1,1,3-三甲基茛满-4-基]吡唑-4-甲酰胺+TX、1-[2-[[1-(4-氯苯基)吡唑-3-基]氧基甲基]-3-甲基-苯基]-4-甲基-四唑-5-酮+TX、1-甲基-4-[3-甲基-2-[2-甲基-4-(3,4,5-三甲基吡唑-1-基)苯氧基]甲基]苯基]四唑-5-酮+TX、aminopyrifen+TX、唑啉菌胺+TX、吡啉磺菌胺+TX、氟唑菌苯胺+TX、(Z,2E)-5-[1-(4-氯苯基)吡唑-3-基]氧基-2-甲氧基亚氨基-N,3-二甲基-戊-3-烯胺+TX、florylpicoxamid+TX、苯吡克咪德(fenpicoxamid)+TX、metarylpicoxamid+TX、异丁乙氧喹啉+TX、ipflufenquin+TX、quinofumelin+TX、异丙噻菌胺+TX、N-[2-[2,4-二氯-苯氧基]苯基]-3-(二氟甲基)-1-甲基-吡唑-4-甲酰胺+TX、N-[2-[2-氯-4-(三氟甲基)苯氧基]苯基]-3-(二氟甲基)-1-甲基-吡唑-4-甲酰胺+TX、苯噻菌酯+TX、氰烯菌酯+TX、5-氨基-1,3,4-噻二唑-2-硫醇锌盐(2:1)+TX、氟吡菌酰胺+TX、flufenoxadiazam+TX、氟噻唑菌腈+TX、氟醚菌酰胺+TX、pyrapropoyne+TX、哌碳唑(picarbutrazox)+TX、2-(二氟甲基)-N-(3-乙基-1,1-二甲基-茛满-4-基)吡啶-3-甲酰胺+TX、2-(二氟甲基)-N-((3R)-1,1,3-三甲基茛满-4-基)吡啶-3-甲酰胺+TX、4-[[6-[2-(2,4-二氟苯基)-1,1-二氟-2-羟基-3-(1,2,4-三唑-1-基)丙基]-3-吡啶基]氧基]苯甲腈+TX、metyltetraprole+TX、2-(二氟甲基)-N-((3R)-1,1,3-三甲基茛满-4-基)吡啶-3-甲酰胺+TX、 α -(1,1-二甲基乙基)- α -[4'-(三氟甲氧基)[1,1'-二苯基]-4-基]-5-噻啉甲醇+TX、fluoxapiprolin+TX、烯肟菌酯(enoxastrobin)+TX、4-[[6-[2-(2,4-二氟苯基)-1,1-二氟-2-羟基-3-(1,2,4-三唑-1-基)丙基]-3-吡啶基]氧基]苯甲腈+TX、4-[[6-[2-(2,4-二氟苯基)-1,1-二氟-2-羟基-3-(5-硫烷基-1,2,4-三唑-1-基)丙基]-3-吡啶基]氧基]苯甲腈+TX、4-[[6-[2-(2,4-二氟苯基)-1,1-二氟-2-羟基-3-(5-硫代-4H-1,2,4-三唑-1-基)丙基]-3-吡啶基]氧基]苯甲腈+TX、抗倒酯+TX、丁香菌酯+TX、中生菌素+TX、噻菌铜+TX、噻唑锌+TX、amectotractin+TX、异菌脲+TX、辛菌胺+TX;N'-[5-溴-2-甲基-6-[(1S)-1-甲基-2-丙氧基-乙氧基]-3-吡啶基]-N-乙基-N-甲基-甲脒+TX、N'-[5-溴-2-甲基-6-[(1R)-1-甲基-2-丙氧基-乙氧基]-3-吡啶基]-N-乙基-N-甲基-甲脒+TX、N'-[5-溴-2-甲基-6-(1-甲基-2-丙氧基-乙氧基)-3-吡啶基]-N-乙基-N-甲基-甲脒+TX、N'-[5-氯-2-甲基-6-(1-甲基-2-丙氧基-乙氧基)-3-吡啶基]-N-乙基-N-甲基-甲脒+

TX、N'-[5-溴-2-甲基-6-(1-甲基-2-丙氧基-乙氧基)-3-吡啶基]-N-异丙基-N-甲基-甲脒+TX(这些化合物可以由W02015/155075中描述的方法制备);N'-[5-溴-2-甲基-6-(2-丙氧基丙氧基)-3-吡啶基]-N-乙基-N-甲基-甲脒+TX(此种化合物可以由IPCOM000249876D中描述的方法制备);N-异丙基-N'-[5-甲氧基-2-甲基-4-(2,2,2-三氟-1-羟基-1-苯基-乙基)苯基]-N-甲基-甲脒+TX、N'-[4-(1-环丙基-2,2,2-三氟-1-羟基-乙基)-5-甲氧基-2-甲基-苯基]-N-异丙基-N-甲基-甲脒+TX(这些化合物可以由W02018/228896中描述的方法制备);N-乙基-N'-[5-甲氧基-2-甲基-4-[(2-三氟甲基)氧杂环丁-2-基]苯基]-N-甲基-甲脒+TX、N-乙基-N'-[5-甲氧基-2-甲基-4-[(2-三氟甲基)四氢呋喃-2-基]苯基]-N-甲基-甲脒+TX(这些化合物可以由W0 2019/110427中描述的方法制备);N-[(1R)-1-苄基-3-氯-1-甲基-丁-3-烯基]-8-氟-喹啉-3-甲酰胺+TX、N-[(1S)-1-苄基-3-氯-1-甲基-丁-3-烯基]-8-氟-喹啉-3-甲酰胺+TX、N-[(1R)-1-苄基-3,3,3-三氟-1-甲基-丙基]-8-氟-喹啉-3-甲酰胺+TX、N-[(1S)-1-苄基-3,3,3-三氟-1-甲基-丙基]-8-氟-喹啉-3-甲酰胺+TX、N-[(1R)-1-苄基-1,3-二甲基-丁基]-7,8-二氟-喹啉-3-甲酰胺+TX、N-[(1S)-1-苄基-1,3-二甲基-丁基]-7,8-二氟-喹啉-3-甲酰胺+TX、8-氟-N-[(1R)-1-[(3-氟苯基)甲基]-1,3-二甲基-丁基]喹啉-3-甲酰胺+TX、8-氟-N-[(1S)-1-[(3-氟苯基)甲基]-1,3-二甲基-丁基]喹啉-3-甲酰胺+TX、N-[(1R)-1-苄基-1,3-二甲基-丁基]-8-氟-喹啉-3-甲酰胺+TX、N-[(1S)-1-苄基-1,3-二甲基-丁基]-8-氟-喹啉-3-甲酰胺+TX、N-((1R)-1-苄基-3-氯-1-甲基-丁-3-烯基)-8-氟-喹啉-3-甲酰胺+TX、N-((1S)-1-苄基-3-氯-1-甲基-丁-3-烯基)-8-氟-喹啉-3-甲酰胺+TX(这些化合物可以由W0 2017/153380中描述的方法制备);1-(6,7-二甲基吡唑并[1,5-a]吡啶-3-基)-4,4,5-三氟-3,3-二甲基-异喹啉+TX、1-(6,7-二甲基吡唑并[1,5-a]吡啶-3-基)-4,4,6-三氟-3,3-二甲基-异喹啉+TX、4,4-二氟-3,3-二甲基-1-(6-甲基吡唑并[1,5-a]吡啶-3-基)异喹啉+TX、4,4-二氟-3,3-二甲基-1-(7-甲基吡唑并[1,5-a]吡啶-3-基)异喹啉+TX、1-(6-氯-7-甲基-吡唑并[1,5-a]吡啶-3-基)-4,4-二氟-3,3-二甲基-异喹啉+TX(这些化合物可以由W02017/025510中描述的方法制备);1-(4,5-二甲基苯并咪唑-1-基)-4,4,5-三氟-3,3-二甲基-异喹啉+TX、1-(4,5-二甲基苯并咪唑-1-基)-4,4-二氟-3,3-二甲基-异喹啉+TX、6-氯-4,4-二氟-3,3-二甲基-1-(4-甲基苯并咪唑-1-基)异喹啉+TX、4,4-二氟-1-(5-氟-4-甲基-苯并咪唑-1-基)-3,3-二甲基-异喹啉+TX、3-(4,4-二氟-3,3-二甲基-1-异喹啉基)-7,8-二氢-6H-环戊二烯并[e]苯并咪唑+TX(这些化合物可以由W0 2016/156085中描述的方法制备);N-甲氧基-N-[[4-[5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑-3-基]苯基]甲基]环丙烷甲酰胺+TX、N,2-二甲氧基-N-[[4-[5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑-3-基]苯基]甲基]丙酰胺+TX、N-乙基-2-甲基-N-[[4-[5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑-3-基]苯基]甲基]丙酰胺+TX、1-甲氧基-3-甲基-1-[[4-[5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑-3-基]苯基]甲基]脒+TX、1,3-二甲氧基-1-[[4-[5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑-3-基]苯基]甲基]脒+TX、3-乙基-1-甲氧基-1-[[4-[5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑-3-基]苯基]甲基]脒+TX、N-[[4-[5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑-3-基]苯基]甲基]丙酰胺+TX、4,4-二甲基-2-[[4-[5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑-3-基]苯基]甲基]异噁唑烷-3-酮+TX、5,5-二甲基-2-[[4-[5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑-3-基]苯基]甲基]异噁唑烷-3-酮+TX、1-[[4-[5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑-3-基]苯基]甲基]吡唑-4-甲酸乙酯+TX、N,N-二甲基-1-[[4-[5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑-3-基]苯基]甲基]-1,2,4-三唑-3-胺+TX。此段落中的化合物可以由W0 2017/055473、W0 2017/

055469、WO 2017/093348和WO 2017/118689中描述的方法制备；2-[6-(4-氯苯氧基)-2-(三氟甲基)-3-吡啶基]-1-(1,2,4-三唑-1-基)丙-2-醇+TX(此化合物可以由WO2017/029179中描述的方法制备)；2-[6-(4-溴苯氧基)-2-(三氟甲基)-3-吡啶基]-1-(1,2,4-三唑-1-基)丙-2-醇+TX(此化合物可以由WO2017/029179中描述的方法制备)；3-[2-(1-氯环丙基)-3-(2-氟苯基)-2-羟基-丙基]咪唑-4-甲腈+TX(此化合物可以由WO 2016/156290中描述的方法制备)；3-[2-(1-氯环丙基)-3-(3-氯-2-氟-苯基)-2-羟基-丙基]咪唑-4-甲腈+TX(此化合物可以由WO 2016/156290中描述的方法制备)；2-氨基-6-甲基-吡啶-3-甲酸(4-苯氧基苯基)甲酯+TX(此化合物可以由WO 2014/006945中描述的方法制备)；2,6-二甲基-1H,5H-[1,4]二噻英并[2,3-c:5,6-c']联吡咯-1,3,5,7(2H,6H)-四酮+TX(此化合物可以由WO 2011/138281中描述的方法制备)；N-甲基-4-[5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑-3-基]硫代苯甲酰胺+TX；N-甲基-4-[5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑-3-基]苯甲酰胺+TX；(Z,2E)-5-[1-(2,4-二氯苯基)吡啶-3-基]氧基-2-甲氧基亚氨基-N,3-二甲基-戊-3-烯酰胺+TX(此化合物可以由WO 2018/153707中描述的方法制备)；N'-(2-氯-5-甲基-4-苯氧基-苯基)-N-乙基-N-甲基-甲脒+TX；N'-[2-氯-4-(2-氟苯氧基)-5-甲基-苯基]-N-乙基-N-甲基-甲脒+TX(此化合物可以由WO 2016/202742中描述的方法制备)；2-(二氟甲基)-N-[(3S)-3-乙基-1,1-二甲基-茛满-4-基]吡啶-3-甲酰胺+TX(此化合物可以由WO2014/095675中描述的方法制备)；(5-甲基-2-吡啶基)-[4-[5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑-3-基]苯基]甲酮+TX、(3-甲基异噁唑-5-基)-[4-[5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑-3-基]苯基]甲酮+TX(这些化合物可以由WO2017/220485中描述的方法制备)；2-氧代-N-丙基-2-[4-[5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑-3-基]苯基]乙酰胺+TX(此化合物可以由WO2018/065414中描述的方法制备)；1-[[5-[5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑-3-基]-2-噻吩基]甲基]吡啶-4-甲酸乙酯+TX(此化合物可以由WO2018/158365中描述的方法制备)；2,2-二氟-N-甲基-2-[4-[5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑-3-基]苯基]乙酰胺+TX、N-[(E)-甲氧基亚氨基甲基]-4-[5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑-3-基]苯甲酰胺+TX、N-[(Z)-甲氧基亚氨基甲基]-4-[5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑-3-基]苯甲酰胺+TX、N-[N-甲氧基-C-甲基-碳酰亚胺基]-4-[5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑-3-基]苯甲酰胺+TX(这些化合物可以由WO 2018/202428中描述的方法制备)；

[1052] 微生物,其包括:鲁氏不动杆菌(*Acinetobacter lwoffii*)+TX、支顶孢属突起菌(*Acremonium alternatum*)+TX+TX、支顶孢属头孢(*Acremonium cephalosporium*)+TX+TX、支顶孢属柿(*Acremonium diospyri*)+TX、支顶孢属倒棍棒状的(*Acremonium obclavatum*)+TX、棉褐带卷蛾颗粒体病毒(*Adoxophyes orana granulovirus*)(AdoxGV) (**Capex®**)+TX、放射形土壤杆菌(*Agrobacterium radiobacter*)菌株K84(**Galltrol-A®**)+TX、交链格孢菌(*Alternaria alternate*)+TX、链格孢决明子(*Alternaria cassia*)+TX、链格孢属性(*Alternaria destruens*)(**Smolder®**)+TX、白粉寄生孢(*Ampelomyces quisqualis*)(**AQ10®**)+TX、黄曲霉(*Aspergillus flavus*)AF36(**AF36®**)+TX、黄曲霉NRRL 21882(**Aflaguard®**)+TX、曲霉属物种+TX、出芽短梗霉菌(*Aureobasidium pullulans*)+TX、固氮螺菌属(*Azospirillum*)+TX、(**MicroAZ®**+TX、**TAZO B®**)+TX、固氮菌属(*Azotobacter*)+TX、固氮菌属chroocuccum(**Azotomeal®**)+TX、固氮菌属囊肿

(Bionatural Blooming **Blossoms**®)+TX、解淀粉芽孢杆菌 (*Bacillus amyloliquefaciens*)+TX、蜡样芽孢杆菌 (*Bacillus cereus*)+TX、蚀几丁质芽孢杆菌 (*Bacillus chitinosporus*) 菌株CM-1+TX、芽孢杆菌属菌株AQ746+TX、地衣芽孢杆菌 (*Bacillus licheniformis*) 菌株HB-2 (Biostart™**Rhizoboost**®)+TX、地衣芽孢杆菌菌株3086 (**EcoGuard**®+TX、**Green Releaf**®)+TX、环状芽孢杆菌 (*Bacillus circulans*)+TX、坚硬芽孢杆菌 (*Bacillus firmus*) (**BioSafe**®+TX、**BioNem-WP**®+TX、**VOTiVO**®)+TX、坚硬芽孢杆菌菌株I-1582+TX、死海芽孢杆菌 (*Bacillus macerans*) +TX、巨大芽孢杆菌 (*Bacillus marismortui*) +TX、巨大芽孢杆菌 (*Bacillus megaterium*) +TX、蕈状芽孢杆菌 (*Bacillus mycoides*) 菌株AQ726+TX、乳头状瘤芽孢杆菌 (*Bacillus papillae*) (Milky Spore **Powder**®)+TX、短小芽孢杆菌属物种 (*Bacillus pumilus* spp.)+TX、短小芽孢杆菌菌株GB34 (Yield **Shield**®)+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、芽孢杆菌属物种 (*Bacillus* spp.)+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 (*Bacillus thuringiensis*) Cry 2Ae+TX、苏云金芽孢杆菌Cry1Ab+TX、苏云金芽孢杆菌鲎泽亚种 (*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 (*Bacillus thuringiensis kurstaki*) 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 (*Bacillus thuringiensis* strain) BD#32+TX、苏云金芽孢杆菌菌株AQ52+TX、苏云金芽孢杆菌鲎泽变种 (*Bacillus thuringiensis* var.aizawai) (**XenTari**®+TX、**DiPel**®)+TX、细菌属物种 (**GROWMEND**®+TX、**GROWSWEET**®+TX、**Shootup**®)+TX、密执安棍状杆菌的噬菌体 (bacteriophage of *Clavipacter michiganensis*) (**AgriPhage**®)+TX、**Bakflor**®+TX、球孢白僵菌 (*Beauveria bassiana*) (**Beaugenic**®+TX、**Brocaril WP**®)+TX、球孢白僵菌GHA (Mycotrol **ES**®+TX、**Mycotrol O**®+TX、**BotaniGuard**®)+TX、布氏白僵菌 (*Beauveria brongniartii*) (

Engerlingspilz®+TX、Schweizer **Beauveria®**+TX、**Melocont®**+TX、白僵菌属物种 (*Beauveria* spp.)+TX、灰葡萄孢霉 (*Botrytis cineria*) +TX、大豆慢生型根瘤菌 (*Bradyrhizobium japonicum*) (**TerraMax®**) +TX、短短小芽孢杆菌 (*Brevibacillus brevis*) +TX、苏云金芽孢杆菌拟步行甲 (*Bacillus thuringiensis tenebrionis*) (**Novodor®**) +TX、BtBooster+TX、洋葱伯克霍尔德菌 (*Burkholderia cepacia*) (**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 (*Burkholderia gladioli*) +TX、伯克霍尔德菌属物种 (*Burkholderia* spp.) +TX、加拿大蓟真菌 (Canadian thistle fungus) (CBH Canadian **Bioherbicide®**) +TX、乳酪假丝酵母 (*Candida butyri*) +TX、无名假丝酵母 (*Candida famata*) +TX、*Candida fructus*+TX、光滑念珠菌 (*Candida glabrata*) +TX、吉利蒙念珠菌 (*Candida guilliermondii*) +TX、口津假丝酵母 (*Candida melibiosica*) +TX、橄榄假丝酵母 (*Candida oleophila*) 菌株0+TX、近平滑假丝酵母 (*Candida parapsilosis*) +TX、菌膜假丝酵母 (*Candida pelliculosa*) +TX、铁红假丝酵母 (*Candida pulcherrima*) +TX、瑞氏假丝酵母 (*Candida reukaufii*) +TX、齐藤假丝酵母 (*Candida saitoana*) (Bio-**Coat®**+TX、**Biocure®**) +TX、清酒假丝酵母 (*Candida sake*) +TX、假丝酵母属物种 (*Candida* spp.) +TX、纤细假丝酵母 (*Candida tenuis*) +TX、戴氏西地西菌 (*Cedecea dravisae*) +TX、产黄纤维单胞菌 (*Cellulomonas flavigena*) +TX、螺卷毛壳 (*Chaetomium cochliodes*) (Nova-**Cide®**) +TX、球毛壳菌 (*Chaetomium globosum*) (Nova-**Cide®**) +TX、铁杉紫色杆菌 (*Chromobacterium subtsugae*) 菌株PRAA4-1T (**Grandevo®**) +TX、枝状枝孢菌 (*Cladosporium cladosporioides*) +TX、尖孢枝孢 (*Cladosporium oxysporum*) +TX、绿头枝孢 (*Cladosporium chlorocephalum*) +TX、枝孢属物种 (*Cladosporium* spp.) +TX、极细枝孢霉 (*Cladosporium tenuissimum*) +TX、粉红粘帚霉 (*Clonostachys rosea*) (**EndoFine®**) +TX、尖孢炭疽菌 (*Colletotrichum acutatum*) +TX、盾壳霉 (*Coniothyrium minitans*) (Cotans **WG®**) +TX、盾壳霉属物种 (*Coniothyrium* spp.) +TX、浅白隐球酵母 (*Cryptococcus albidus*) (**YIELDPLUS®**) +TX、土生隐球菌 (*Cryptococcus humicola*) +TX、隐球酵母属 *infirmitus*-*miniatus*+TX、罗伦隐球酵母 (*Cryptococcus laurentii*) +TX、苹果异形小卷蛾颗粒体病毒 (*Cryptophlebia leucotreta* granulovirus) (**Cryptex®**) +TX、*Cupriavidus campinensis*+TX、苹果蠹蛾颗粒体病毒 (*Cydia pomonella* granulovirus) (CYD-**X®**) +TX、苹果蠹蛾颗粒体病毒 (**Madex®**+TX、**Madex Plus®**+TX、**Madex Max/Carповirusine®**) +TX、*Cylindrobasidium laeve* (**Stumpout®**) +TX、枝双孢霉属 (*Cylindrocladium*) +TX、汉逊德巴利酵母 (*Debaryomyces hansenii*) +TX、*Drechslera hawaiiensis*+TX、阴沟肠杆菌 (*Enterobacter cloacae*) +TX、肠杆菌科 (*Enterobacteriaceae*) +TX、毒力虫霉 (*Entomophthora virulenta*) (**Vektor®**) +TX、附球菌 (*Epicoccum nigrum*) +TX、黑附球菌 (*Epicoccum purpurascens*) +TX、附球孢属物种 +TX、*Filobasidium floriforme*+TX、锐顶镰孢菌+TX、厚孢镰刀菌+TX、尖孢镰刀菌(

Fusaclean® / **Biofox C®**) +TX、层出镰刀菌+TX、镰刀菌属物种+TX、白地霉 (*Galactomyces geotrichum*) +TX、链孢粘帚霉 (*Gliocladium catenulatum*) (**Primastop®**+TX、**Prestop®**) +TX、粉红粘帚霉 (*Gliocladium roseum*) +TX、粘帚霉属物种 (**SoilGard®**) +TX、绿粘帚霉 (**Soilgard®**) +TX、颗粒体病毒 (**Granupom®**) +TX、嗜盐盐芽孢杆菌 (*Halobacillus halophilus*) +TX、岸喜盐芽孢杆菌 (*Halobacillus litoralis*) +TX、特氏盐芽孢杆菌 (*Halobacillus trueperi*) +TX、盐单胞菌属物种+TX、冰下盐单胞菌 (*Halomonas subglaciescola*) +TX、多变盐弧菌 (*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、谷实夜蛾核型多角体病毒 (**Gemstar®**) +TX、异黄酮- 苜蓿花黄素 (**Myconate®**) +TX、柠檬克勒克酵母+TX、克勒克酵母属物种+TX、大链壶菌 (*Lagenidium giganteum*) (**Laginex®**) +TX、长孢蜡蚧菌 (*Lecanicillium longisporum*) (**Vertiblast®**) +TX、蝇蚧疥霉 (*Lecanicillium muscarium*) (**Vertikil®**) +TX、舞毒蛾核型多角体病毒 (**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、天蓝色小单孢菌 (*Micromonospora coerulea*) +TX、*Microsphaeropsis ochracea* +TX、恶臭白色真菌 (*Muscodor albus*) 620 (**Muscudor®**) +TX、*Muscodor roseus* 菌株A3-5+TX、菌根属物种 (*Mycorrhizae spp.*) (**AMykor®**+TX、**Root Maximizer®**) +TX、疣孢漆斑菌菌株AARC-0255 (**DiTera®**) +TX、BR0S **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 lilacinus*) (**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、泛菌属物种+TX、巴斯德氏芽菌属物种 (**Econem®**) +TX、拟斯扎瓦巴氏杆菌 (*Pasteuria nishizawae*) +TX、黄灰青霉+TX、拜赖青霉 (*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、青霉菌属物种+TX、纯绿色青霉+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、季也蒙毕赤酵母 (*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 aureofasciens*) (**Spot-Less Biofungicide®**) +TX、洋

[1053] 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、假单胞菌属物种+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-A22 UL (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、拉恩菌属物种 (*Rhanelia* spp.)+TX、根瘤菌 (*Rhizobia*) (**Dormal®**+TX、**Vault®**)+TX、丝核菌 (*Rhizoctonia*)+TX、球状红球菌 (*Rhodococcus globerulus*) 菌株AQ719+TX、双倒卵形红冬孢酵母菌 (*Rhodospiridium diobovatum*)+TX、圆红冬孢酵母菌 (*Rhodospiridium toruloides*)+TX、红酵母属物种 (*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、柱顶孢霉属物种 (*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、沙雷氏菌属物种 (*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、铁艾酵母属物种 (*Tilletiopsis* spp.)+TX、棘孢木霉 (*Trichoderma asperellum*) (T34 **Biocontrol®**)+TX、盖姆斯木霉 (*Trichoderma gamsii*) (**Tenet®**)+TX、深绿木霉 (*Trichoderma atroviride*) (**Plantmate®**)+TX、钩状木霉 (*Trichoderma hamatum*) TH 382+TX、哈茨木霉 (*Trichoderma harzianum* rifai) (**Mycostar®**) [1054] +TX、哈茨木霉 (*Trichoderma harzianum*) T-22 (Triatum-**P®**)+TX、PlantShield **HC®**+TX、**RootShield®**+TX、Triatum-**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、木霉属物种 (*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、毛孢子菌属物种 (*Trichosporon* spp.) +TX、单端孢属物种 (*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、各种细菌和补充微量营养素 (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、死海枝芽孢杆菌 (*Virgibacillus marismortui*) +TX、野油菜黄单胞菌 pv. *Poae* (**Camperico**®)+TX、伯氏致病杆菌+TX、嗜线虫致病杆菌；

[1055] 植物提取物,其包括:松树油(**Retenol**®)+TX、印楝素 (Plasma Neem**Oil**®)+TX、**AzaGuard**®+TX、**MeemAzal**®+TX、Molt-**X**®+TX、植物 IGR (**Neemazad**®+TX、**Neemix**®)+TX、芥花油 (Lilly Miller **Vegol**®)+TX、土荆芥 (*Chenopodium ambrosioides* near *ambrosioides*) (**Requiem**®)+TX、菊花提取物 (**Crisant**®)+TX、印楝油提取物 (**Trilogy**®)+TX、唇形科 (Labiatae) 精油 (**Botania**®)+TX、丁香-迷迭香-胡椒薄荷和百里香油提取物 (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 (*Nepeta cataria*) (猫薄荷油)+TX、荆芥 (*Nepeta catarina*) +TX、烟碱+TX、牛至油 (**MossBuster**®)+TX、胡麻科 (Pedaliaceae) 油 (**Nematon**®)+TX、除虫菊+TX、皂皮树 (*Quillaja saponaria*) (**NemaQ**®)+TX、大虎杖 (*Reynoutria sachalinensis*) (**Regalia**®+TX、**Sakalia**®)+TX、鱼藤酮 (Eco**Roten**®)+TX、芸香科 (Rutaceae) 植物提取物 (**Soleo**®)+TX、大豆油 (Ortho**ecosense**®)+TX、茶树油 (Timorex**Gold**®)+TX、百里香油+TX、**AGNIQUE**® MMF+TX、**BugOil**®+TX、迷迭香-芝麻-胡椒薄荷-百里香和肉桂提取物混合物 (EF**300**®)+TX、丁香-迷迭香和胡椒薄荷提取物混合物 (EF**400**®)+TX、丁香-胡椒薄荷-大蒜油和薄荷混合物 (Soil**Shot**®)+TX、高岭土 (**Screen**®)+TX、褐藻的贮存葡聚糖

[1056] (**Laminarin**®) ;

[1057] 信息素,其包括:黑头萤火虫信息素 (3M Sprayable Blackheaded Fireworm **Pheromone**®)+TX、苹果蠹蛾信息素 (Paramount dispenser- (CM) /Isomate C-**Plus**®)+TX、葡萄小卷叶蛾信息素 (3MMEC-GBM Sprayable **Pheromone**®)+TX、卷叶虫信息素

(3M MEC-LR Sprayable **Pheromone**®)+TX、家蝇信息素 (Muscamone) (Snip7Fly **Bait**®)+TX、Starbar Premium Fly **Bait**®)+TX、梨小食心虫信息素 (3M oriental fruit moth sprayable **pheromone**®)+TX、桃透翅蛾 (Peachtree Borer) 信息素 (Isomate-**P**®)+TX、番茄蛴虫 (Tomato Pinworm) 信息素 (3M Sprayable **pheromone**®)+TX、衣透斯特粉末 (Entostat powder) (来自棕榈树的提取物) (Exosex **CM**®)+TX、(E+TX, Z+TX, Z) -3+TX, 8+TX, 11十四碳三烯乙酸酯+TX、(Z+TX, Z+TX, E) -7+TX, 11+TX, 13-十六三烯醛+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 (Lavandulyl senecioate)；

[1058] 宏生物剂 (Macrobial), 其包括: 短距蚜小蜂 (Aphelinus abdominalis)+TX、阿尔蚜茧蜂 (Aphidius ervi) (Aphelinus-**System**®)+TX、Acerophagus papaya+TX、二星瓢虫 (Adalia bipunctata) (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 (Ageniaspis fuscicollis)+TX、安德森钝绥螨 (Amblyseius andersoni) (**Anderline**®)+TX、Andersoni-**System**®)+TX、加州钝绥螨 (Amblyseius californicus) (**Amblyline**®+TX、**Spical**®)+TX、黄瓜钝绥螨 (Amblyseius cucumeris) (**Thripex**®)+TX、Bugline **cucumeris**®)+TX、伪钝绥螨 (Amblyseius fallacis) (**Fallacis**®)+TX、斯氏钝绥螨 (Amblyseius swirskii) (Bugline **swirskii**®)+TX、Swirskii-**Mite**®)+TX、奥氏钝绥螨 (Amblyseius womersleyi) (Womer **Mite**®)+TX、粉虱细蜂 (Amitus hesperidum)+TX、原樱翅缨小蜂 (Anagrus atomus)+TX、暗腹长索跳小蜂 (Anagyrus fusciventris)+TX、卡玛长索跳小蜂 (Anagyrus kamali)+TX、Anagyrus loeckii+TX、粉蚧长索跳小蜂 (Anagyrus pseudococci) (**Citripar**®)+TX、红蜡蚧扁角跳小蜂 (Anicetus benefices)+TX、金小蜂 (Anisopteromalus calandrae)+TX、林地花螭 (Anthocoris nemoralis) (Anthocoris-**System**®)+TX、短距蚜小蜂 (**Apheline**®+TX、**Aphiline**®)+TX、短翅蚜小蜂 (Aphelinus asychis)+TX、棉蚜寄生蜂 (Aphidius colemani) (**Ahipar**®)+TX、阿尔蚜茧蜂 (Aphidius ervi) (**Ervipar**®)+TX、烟蚜茧蜂 (Aphidius gifuensis)+TX、桃赤蚜蚜茧蜂 (Aphidius matricariae) (Ahipar-**M**®)+TX、食蚜瘿蚊 (Aphidoletes aphidimyza) (**Aphidend**®)+TX、食蚜瘿蚊 (**Aphidoline**®)+TX、岭南黄蚜小蜂 (Aphytis lingnanensis)+TX、印巴黄蚜小蜂 (Aphytis melinus)+TX、哈氏长尾啮小蜂 (Aprostocetus hagenowii)+TX、蚁形隐翅甲 (Atheta coriaria) (**Staphyline**®)+TX、熊蜂属物种 (Bombus spp.)+TX、欧洲熊蜂 (Bombus terrestris) (Natupol **Beehive**®)+TX、欧洲熊蜂 (**Beeline**®+TX、**Tripol**®)+TX、Cephalonomia stephanoderis+TX、黑背唇瓢虫 (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、四带瑟姬小蜂(*Cirrospilus quadristriatus*)+TX、白星橘啮小蜂(*Citrostichus phyllocnistoides*)+TX、*Closterocerus chamaeleon*+TX、*Closterocerus* spp.+TX、*Coccidoxenoides perminutus* (**Planopar®**)+TX、泊蚜小蜂(*Coccophagus cowperi*)+TX、赖食蚧蚜小蜂(*Coccophagus lycimnia*)+TX、螟黄足盘绒茧蜂(*Cotesia flavipes*)+TX、菜蛾绒茧蜂(*Cotesia plutellae*)+TX、孟氏隐唇瓢虫(*Cryptolaemus montrouzieri*) (**Cryptobug®**+TX、**Cryptoline®**)+TX、日本方头甲(*Cybocephalus nipponicus*)+TX、西伯利亚离颚茧蜂(*Dacnusa sibirica*)+TX、西伯利亚离颚茧蜂(*Dacnusa sibirica*) (**Minusa®**)+TX、豌豆潜叶蝇姬小蜂(*Diglyphus isaea*) (**Diminex®**)+TX、小黑瓢虫(*Delphastus catalinae*) (**Delphastus®**)+TX、*Delphastus pusillus*+TX、*Diachasmimorpha krausii*+TX、长尾潜蝇茧蜂(*Diachasmimorpha longicaudata*)+TX、*Diaparsis jucunda*+TX、阿里食虱跳小蜂(*Diaphorencyrtus aligarhensis*)+TX、豌豆潜叶蝇姬小蜂(*Diglyphus isaea*)+TX、豌豆潜叶蝇姬小蜂(*Diglyphus isaea*) (**Miglyphus®**)+TX、**Digline®**)+TX、西伯利亚离颚茧蜂(*Dacnusa sibirica*) (**DacDigline®**+TX、**Minex®**)+TX、歧脉跳小蜂属物种(*Diversinervus* spp.)+TX、盾蚧长缨蚜小蜂(*Encarsia citrina*)+TX、丽蚜小蜂(*Encarsia formosa*) (*Encarsia* **max®**+TX、**Encarline®**+TX、**En-Strip®**)+TX、浆角蚜小蜂(*Eretmocerus eremicus*) (**Enermix®**)+TX、哥德恩蚜小蜂(*Encarsia guadeloupeae*)+TX、海地恩蚜小蜂(*Encarsia haitiensis*)+TX、细扁食蚜蝇(*Episyrphus balteatus*) (**Syrphidend®**)+TX、*Eretmocerus siphonini*+TX、加州浆角蚜小蜂(*Eretmocerus californicus*)+TX、浆角蚜小蜂(*Eretmocerus eremicus*) (**Ercal®**)+TX、*Eretline e®*)+TX、浆角蚜小蜂(**Bemimix®**)+TX、海氏浆角蚜小蜂(*Eretmocerus hayati*)+TX、蒙氏浆角蚜小蜂(*Eretmocerus mundus*) (**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(*Feltiella acarisuga*) (**Feltiline®**)+TX、阿里山潜蝇茧蜂(*Fopius arisanus*)+TX、*Fopius ceratitivorus*+TX、芒柄花黄素(*Formononetin*) (*Wirless* **Beehome®**)+TX、细腰凶蓟马(*Franklinothrips vespiformis*) (**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(*Habrobracon hebetor*)+TX、异色瓢虫(*Harmonia axyridis*) (**HarmoBeetle®**)+TX、异小杆线虫属(*Heterorhabditis* spp.) (*Lawn* **Patrol®**)+TX、嗜菌异小杆线虫(*Heterorhabditis bacteriophora*) (*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、*BioNemH®*)+TX、*Exhibitlinehm®*)+

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 (*Lbalia leucospoides*) +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 (*Lucilia caesar*) (**Natufly**®)+TX、茶足柄瘤蚜茧蜂 (*Lysiphlebus testaceipes*) +TX、暗黑长脊盲蝽 (*Macrolophus caliginosus*) (*Mirical-N*®)+TX、*Macrolinec*®)+TX、**Mirical**®)+TX、*Mesoseiulus longipes*+TX、黄色阔柄跳小蜂 (*Metaphycus flavus*) +TX、*Metaphycus lounsburyi*+TX、角纹脉褐蛉 (*Micromus angulatus*) (**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 (*Neoseiulus californicus*) +TX、瓜钝绥螨 (*Neoseiulus cucumeris*) (**THRYPEX**®)+TX、虚伪新小绥螨 (*Neoseiulus fallacis*) +TX、*Nesideocoris tenuis* (**NesidioBug**®)+TX、**Nesibug**®)+TX、古铜黑蝇 (*Ophyra aenescens*) (**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 l*®)+TX、大型小花蝽 (*Orius majusculus*) (*Orilinem*®)+TX、小黑花椿象 (*Orius strigicollis*) (*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 (*Phytoseiulus persimilis*) (**Spidex**®)+TX、*Phytoline p*®)+TX、斑腹刺益蝽 (*Podisus maculiventris*) (**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 (*Psyllaephus pilosus*) +TX、同色短背茧蜂 (*Psytalia concolor*) (complex) +TX、跨姬小蜂属 (*Quadrastichus* spp.) +TX、*Rhyzobius lophanthae*+TX、澳洲瓢虫 (*Rodolia cardinalis*) +TX、*Rumina decollate*+TX、*Semielacher petiolatus*+TX、麦长管蚜 (*Sitobion avenae*) (**Ervibank**®)+TX、小卷蛾斯氏线虫 (*Steinernema carpocapsae*) (*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*) (**NematacS®**)+TX、斯氏线虫属 (*Steinernema* spp.)+TX、Steinernematid属 (**Guardian Nematodes®**)+TX、深点食螨瓢虫 (*Stethorus punctillum*) (**Stethorus®**)+TX、亮腹釉小蜂 (*Tamarixia radiata*)+TX、*Tetrastichus setifer*+TX、*Thripobius semiluteus*+TX、中华长尾小蜂 (*Torymus sinensis*)+TX、甘蓝夜蛾赤眼蜂 (*Trichogramma brassicae*) (**Tricholineb®**)+TX、甘蓝夜蛾赤眼蜂 (*Trichogramma brassicae*) (**Tricho-Strip®**)+TX、广赤眼蜂 (*Trichogramma evanescens*)+TX、微小赤眼蜂 (*Trichogramma minutum*)+TX、玉米螟赤眼蜂 (*Trichogramma ostriniae*)+TX、宽脉赤眼蜂 (*Trichogramma platneri*)+TX、短管赤眼蜂 (*Trichogramma pretiosum*)+TX、螟黑点瘤姬蜂 (*Xanthopimpla stemmator*)；

[1059] 其他生物制剂,其包括: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 (**Cueva®**)+TX、 δ 捕捉物 (Delta trap) (**Traplined®**)+TX、解淀粉欧文氏菌 (*Harpin*) (**ProAct®**+TX、Ni-HIBIT Gold **CST®**)+TX、磷酸高铁 (**Ferramol®**)+TX、漏斗捕捉物 (Funnel trap) (**Trapliney®**)+TX、**Gallex®**+TX、Grower's **Secret®**+TX、高油菜素内酯 (Homo-brassonolide)+TX、磷酸铁 (Lilly Miller Worry Free Ferramol Slug&Snail **Bait®**)+TX、MCP冰雹捕捉物 (hail trap) (**Traplinef®**)+TX、寄生性昆虫南美食甲茧蜂 (*Microctonus hyperodae*)+TX、*Mycoleptodiscus terrestris* (**Des-X®**)+TX、**BioGain®**+TX、**Aminomite®**+TX、**Zenox®**+TX、信息素罗网 (**Thriplineams®**)+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 GrasshopperControl®*)+TX、粘捕捉物 (**TraplineYF®**)+TX、**RebellAmarillo®**)+TX以及捕捉物 (**Takitrapline y+b®**)+TX;以及

[1060] 安全剂,如解草啉+TX、解草酯(包括解草酯-甲基)+TX、环丙磺酰胺+TX、二氯丙烯胺+TX、解草啞(包括解草啞-乙基)+TX、解草啞+TX、氟草肟+TX、解草噁啞+TX、双苯噁啞酸(包括双苯噁啞酸-乙基)+TX、吡啞解草酯(mefenpyr)(包括吡啞解草酯-二乙基)+TX、麦卡米芬(metcamifen)+TX和解草腈+TX。

[1061] 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。在活性成分包括在“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 Council[英国农作物保护委员会]]中的情况下,它们在其中以上文对于特定化合物的圆括号中所给出的条目编号来描述;例如,化合物“阿巴美丁”以条目编号(1)来描述。在“[CCN]”在上文添加到特定化合物的情况下,所述的化合物包括在“Compendium of Pesticide Common Names[杀有害生物剂通用名纲要]”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”描述于互联网地址<http://>

www.alanwood.net/pesticides/acetoprole.html中。

[1062] 大多数的上述活性成分通过上文中所谓的“通用名”来提及,在个别情形中使用相关的“ISO通用名”或另一“通用名”。若名称不是“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;在这种情况下,使用IUPAC名称、IUPAC/化学文摘名、“化学名称”、“惯用名”、“化合物名称”或“开发代码”,或者若既不使用那些名称之一也不使用“通用名”,则使用“别名”。“CAS登记号”意指化学文摘登记号。

[1063] 选自表A-1至A-12、B1至B-12、C-1至C-12、D-1至D-12、E-1至E-36、F-1至F-36、G-1至G-36、K-1至K-36和表P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含选自表A-1至A-12、B1至B-12、C-1至C-12、D-1至D-12、E-1至E-36、F-1至F-36、G-1至G-36、K-1至K-36和表P的化合物和如上所述的活性成分,这些化合物和这些活性成分优选地处于从100:1至1:6000,尤其是从50:1至1:50的混合比,更尤其是处于从20:1至1:20的比率,甚至更尤其是从10:1至1:10,非常尤其是从5:1和1:5的比率,特别优选的从2:1至1:2的比率,并且同样优选的是从4:1至2:1的比率,尤其是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。那些混合比是按重量计的。

[1064] 如上所述的混合物可以被用于控制有害生物的方法中,该方法包括将包含如上所述的混合物的组合物施用于有害生物或其环境中,而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除外。

[1065] 包含选自表A-1至A-12、B1至B-12、C-1至C-12、D-1至D-12、E-1至E-36、F-1至F-36、G-1至G-36、K-1至K-36和表P的具有式I的化合物和一种或多种如上所述的活性成分的混合物可以例如如下施用:以单一的“掺水即用”的形式,以组合式喷雾混合物(该混合物由单一活性成分组分的单独配制品构成,例如“桶混剂”),以及当以顺序方式(即,一个在另一个适度短的时间段之后,如几小时或几天)施用组合使用这些单一活性成分。施用选自表A-1至A-12、B1至B-12、C-1至C-12、D-1至D-12、E-1至E-36、F-1至F-36、G-1至G-36、K-1至K-36和表P的具有式I的化合物和如上文所述的活性成分的顺序对于实施本发明并不是至关重要的。

[1066] 根据本发明的组合物还可以包含其他固体或液体助剂,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。

[1067] 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以及化合物I用于制备这些组合物的用途也是本发明的主题。

[1068] 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的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。每公顷的施用比率总体上是每公顷1至2000g活性成分、特别是10至1000g/ha、优选地是10至600g/ha。

[1069] 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(叶面施用),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,其通过用液体组合物将这些植物的场地浸透或者通过将呈固体形式的活性成分引入植物的场地中(例如引入土壤中,例如以颗粒剂的形式(土施))。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。

[1070] 本发明的化合物及其组合物还适合于植物繁殖材料(例如种子,如果实、块茎或籽粒,或者苗圃植物)的保护,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,可以通过将籽粒浸渍入液体组合物中或通过施用固体组合物层将该化合物施用至种子籽粒(包衣)。还可能在将该繁殖材料种植在施用场地时施用这些组合物,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如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,并且通常在每100kg种子1克至200克之间、优选在每100kg种子5克至150克之间,如在每100kg种子10克至100克之间。

[1071] 术语种子包括所有种类的种子以及植物繁殖体,包括但并不限于真正的种子、种子块、吸盘、谷粒、鳞球茎、果实、块茎、谷物、根茎、插条、切割枝条等并且在优选实施例中意指真正的种子。

[1072] 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所述种子材料中,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,所述活性成分在所述种子的表面。当(再)种植所述种子产品时,它可以吸收活性成分。在实施例中,本发明使得可获得其上粘附有具有式(I)的化合物的植物繁殖材料。此外,由此使得可获得包含用具有式(I)的化合物处理过的植物繁殖材料的组合物。

[1073] 种子处理包括本领域中已知的所有合适的种子处理技术,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进行具有式(I)的化合物的种子处理施用,如在种子播种之前或播种/种植过程中对种子喷雾或撒粉。

[1074] 生物学实例:

[1075] 接下来的实例用来说明本发明。本发明的某些化合物与已知的化合物的区别可以在于在低施用比率下更大的功效,这可以由本领域技术人员使用在实例中概述的实验程序,使用更低的施用比率(如果必要的话)例如,50ppm、24ppm、12.5ppm、6ppm、3ppm、1.5ppm、0.8ppm或0.2ppm来证实。

[1076] 实例B1:对抗二化螟(*Chilo suppressalis*)(水稻二化螟(*Striped rice stemborer*))的活性

[1077] 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期幼虫对板进行侵染(6-8只/孔)。侵染之后6天,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。当这些类别(死亡率、拒食效果、和生长抑制)中的至少一个高于未处理的样品时,实现测试样品对二化螟的控制。

[1078] 以下化合物在200ppm施用比率下产生至少80%的控制:P1、P2、P3、P4、P5、P6、P7、P8、P9、P10、P11、P12。

[1079] 实例B2:对抗黄瓜条叶甲(玉米根虫)的活性

[1080] 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10'000ppm 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期幼虫对板进行侵染(6至10只/孔)。侵染之后4天,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。

[1081] 以下化合物在200ppm施用比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:P1、P2、P3、P4、P5、P6、P7、P8、P9、P10、P12。

[1082] 实例B3:对抗英雄美洲蝽(Euschistus heros)(新热带褐臭蝽)的活性

[1083] 将24孔微量滴定板中的琼脂上的大豆叶片用从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,用N2期若虫对叶片进行侵染。侵染之后5天,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。

[1084] 以下化合物在200ppm施用比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:P1、P2。

[1085] 实例B4:对抗西花蓟马(西方花蓟马)摄食/接触活性

[1086] 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。干燥之后,用混合年龄的花蓟马种群对叶圆片进行侵染。侵染之后7天,针对死亡率对这些样品进行评估。

[1087] 以下化合物在200ppm施用比率下产生至少80%的死亡率:P1、P2、P6。

[1088] 实例B5:对抗桃蚜(绿色桃蚜虫)摄食/接触活性

[1089] 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10'000ppm DMSO储备溶液制备的水性测试溶液进行喷雾。干燥之后,用混合年龄的蚜虫种群对叶圆片进行侵染。侵染之后6天,针对死亡率对这些样品进行评估。

[1090] 以下化合物在200ppm施用比率下产生至少80%的死亡率:P1、P2、P4、P6、P8、P9。

[1091] 实例B6:对抗小菜蛾(Plutella xylostella)(小菜蛾(Diamond back moth))的活性

[1092] 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,将菜蛾属卵吸移穿过塑料模板到凝胶印迹纸上并且用其封闭板。侵染之后8天,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。

[1093] 以下化合物在200ppm施用比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:P1、P2、P3、P4、P5、P6、P7、P8、P9、P10、P11、P12。

[1094] 实例B7:对抗海灰翅夜蛾(埃及棉叶虫)的活性

[1095] 将棉花叶圆片置于24孔微量滴定板中的琼脂上并用从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。侵染之后3天,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。当这些类别(死亡率、拒食效果、和生长抑制)中的至少一个高于未处理的样品时,实现测试样品对海灰翅夜蛾的控制。

[1096] 以下化合物在200ppm施用比率下产生至少80%的控制:P1、P2、P3、P4、P5、P6、P7、

P8、P9、P10、P11、P12。

[1097] 实例B8:对抗烟粉虱(棉粉虱)的活性

[1098] 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。

[1099] 以下化合物在200ppm施用比率下产生至少80%的死亡率:P3、P4、P6、P9。

[1100] 实例B9:对抗苹果蠹蛾(Carpocapsa (Cydia) pomonella) (苹果小卷蛾 (Codling moth)),杀幼虫剂,摄食/接触

[1101] 在施用室中用稀释的测试溶液对涂覆有石蜡的饲料立方体(diet cube)进行喷雾。在干燥之后,将处理过的立方体(10个复制品)用1只L1期幼虫进行侵染。将样品在26°C-27°C下孵育并且在侵染之后14天,针对死亡率和生长抑制进行检查。

[1102] 以下化合物在12.5ppm施用比率下产生至少80%的死亡率:P1、P2、P4、P6、P8。