

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

C07D409/04



# [12] 发明专利申请公开说明书

A01N 43/36 C07D495/04

C07D333/28 C07D333/22

C07D333/58 C07D401/04

C07D213/61 C07D213/50

[21] 申请号 02808175.7

[43] 公开日 2004年9月22日

[11] 公开号 CN 1531534A

[22] 申请日 2002.1.31 [21] 申请号 02808175.7

[30] 优先权

[32] 2001.2.13 [33] DE [31] 10106457.8

[86] 国际申请 PCT/EP2002/000992 2002.1.31

[87] 国际公布 WO2002/064588 德 2002.8.22

[85] 进入国家阶段日期 2003.10.13

[71] 申请人 拜尔农作物科学股份公司

地址 德国蒙海姆

[72] 发明人 A·普兰特 R·菲舍尔 T·赛茨

C·埃尔德伦 A·图尔伯格

O·汉森

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

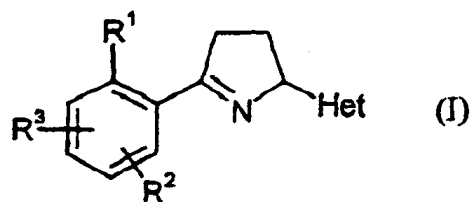
代理人 谭明胜 徐雁漪

权利要求书 27 页 说明书 97 页

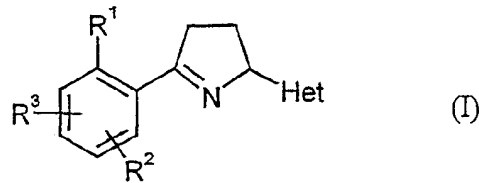
[54] 发明名称 2-杂芳基-3,4-二氢-2H-吡咯  
衍生物和其作为杀虫剂的应用

[57] 摘要

本发明涉及式(I)新的  $\Delta^1$ -吡咯啉, 其中  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  和 Het 具有在说明书中给出的定义。本发明还涉及所述化合物的多种制备方法、其用于防治害虫的用途以及新中间体和其制备的方法。



ISSN 1008-4274

1. 式 (I) 的  $\Delta^1$ -吡咯啉

其中

- 5  $R^1$  表示卤素、在各种情况下任选被取代的烷基或烷氧基或者  $-S(O)_w R^4$ ,  
 $R^2$  和  $R^3$  相互独立表示氢、卤素或者表示在各种情况下任选被取代的烷  
 基、烷氧基或者烷氧基烷基,  
 $R^4$  表示任选被取代的烷基,  
 Het 表示任选一或多、相同或不同地被  $R^5$  取代的杂芳基,
- 10  $R^5$  表示基团  $-X-Y-Z-E$ , 条件是, 当  $X$  不表示直接连接的键时,  $Y$  不表  
 示直接连接的键,  
 $X$  表示直接连接的键、氧、 $-S(O)_w-$ 、 $-NR^6-$ 、羰基、羰基氧基、氧基羰  
 基、氧基磺酰基 ( $OSO_2$ )、亚烷基、卤代亚烷基、亚烯基、卤代亚  
 烯基、亚炔基、亚烷基氧基、氧基亚烷基、氧基亚烷基氧基、 $-S(O)_w-$   
 15 亚烷基、亚环丙基或者亚环氧乙烷基,  
 $Y$  表示直接连接的键或者表示在各种情况下任选被取代的亚苯基、亚萘  
 基、亚四氢萘基或者亚杂环基,  
 $Z$  表示直接连接的键或者  $-(CH_2)_n-$ ,  
 $E$  表示氢、卤素、羟基、氰基、甲酰基、硝基、三烷基甲硅烷基、五氟  
 20 硫基、 $-S(O)_w R^7$ 、 $-OSO_2 R^7$ 、 $-NR^8 R^9$ 、 $-COR^7$ 、 $-CO_2 R^7$ 、 $-OC(O) R^7$ 、 $-$   
 $CONR^{10} R^{11}$ 、 $-N(R^{12}) COR^{13}$ 、 $-C(R^{14})=N-OR^{15}$ 、 $-SO_2 NR^{16} R^{17}$ ; 表示在各  
 种情况下任选被取代的烷基、烯基、炔基、烷氧基、烯基氧基、  
 环烷基、环烷基烷基、环烷基氧基、芳基、芳基烷基、芳基氧基、  
 芳基氧基烷基、饱和或不饱和的杂环基或者杂环基烷基,
- 25  $R^6$  表示在各种情况下任选被取代的烷基、环烷基、环烷基烷基、芳基  
 或者芳基烷基,  
 $R^7$  表示在各种情况下任选被取代的烷基、环烷基、芳基或者芳基烷基,  
 $R^8$  和  $R^9$  相互独立表示氢、 $-SO_2 R^7$ 、 $-COR^7$ 、 $-CO_2 R^7$ , 表示在各种情况下任

- 选被取代的烷基、烯基、环烷基、环烷基烷基、芳基、芳基烷基或者饱和或不饱和的杂环基或者杂环基烷基，
- $R^8$  和  $R^9$  此外一起表示在各种情况下任选被取代的亚烯基或者亚烷基，其中所述亚烷基链在各种情况下可被 -O-、-S-或者-NR<sup>18</sup>-间隔，
- 5  $R^{10}$  和  $R^{11}$  相互独立表示氢、-SO<sub>2</sub>R<sup>7</sup>，表示在各种情况下任选被取代的烷基、烯基、环烷基、环烷基烷基、芳基、芳基烷基或者饱和或不饱和的杂环基或者杂环基烷基，
- $R^{10}$  和  $R^{11}$  此外一起表示任选被取代的亚烷基，其中所述亚烷基链在各种情况下可被 -O-、-S-或者-NR<sup>18</sup>-间隔，
- 10  $R^{12}$  和  $R^{13}$  相互独立表示氢，表示在各种情况下任选被取代的烷基、环烷基、环烷基烷基、芳基或者芳基烷基，
- $R^{12}$  和  $R^{13}$  此外一起表示在各种情况下任选被取代的亚烷基或者亚烯基，
- $R^{14}$  和  $R^{15}$  相互独立表示氢，表示在各种情况下任选被取代的烷基或者烯基，
- 15  $R^{16}$  和  $R^{17}$  相互独立表示氢，表示任选被取代的烷基或者环烷基，
- $R^{16}$  和  $R^{17}$  此外一起表示任选被取代的亚烷基、烷氧基亚烷基或者烷硫基亚烷基，
- $R^{18}$  表示氢、-SO<sub>2</sub>R<sup>7</sup>、-COR<sup>7</sup> 或者-CO<sub>2</sub>R<sup>7</sup>；表示在各种情况下任选被取代的烷基、烯基、环烷基、环烷基烷基、芳基、芳基烷基或者饱和或不饱和的杂环基或者杂环基烷基，
- 20  $w$  表示 0、1 或者 2，
- $n$  表示 1、2、3 或者 4。

2. 按照权利要求 1 的式 (I) 的  $\Delta^1$ -吡咯啉，其中
- 25  $R^1$  表示卤素、烷基、卤代烷基、烷氧基、卤代烷氧基或者-S(O)<sub>w</sub>-R<sup>4</sup>，
- $R^2$  和  $R^3$  各自独立表示氢、卤素、烷基、卤代烷基、烷氧基、卤代烷氧基或者烷氧基烷基，
- $R^4$  表示烷基或者卤代烷基，
- Het 表示任选被  $R^5$  一至四、相同或不同地取代的 5-至 14-元、含有 1
- 30 至 3 个芳环的杂芳基，所述杂芳基含有一个或多个选自氮、氧和硫的杂原子，
- $R^5$  表示基团-X-Y-Z-E，条件是，当 X 不表示直接连接的键时，Y 不表

示直接连接的键，

- X 表示直接连接的键、氧、 $-S(O)_w-$ 、 $-NR^6-$ 、羰基、羰基氧基、氧基羰基、氧基磺酰基( $OSO_2$ )、亚烷基、卤代亚烷基、亚烯基、卤代亚烯基、亚炔基、亚烷基氧基、氧基亚烷基、氧基亚烷基氧基、 $-S(O)_v-$ 、  
 5 亚烷基、亚环丙基或者亚环氧乙烷基，
- Y 表示直接连接的键或者表示在各种情况下任选被选自  $W^1$  系列的基团一至四、相同或不同地取代的亚苯基、亚萘基、亚四氢萘基或者  
 5-至 10-元饱和或不饱和的亚杂环基，所述亚杂环基含有一个或多个选自氮、氧和硫的杂原子，
- 10 Z 表示直接连接的键或者 $-(CH_2)_n-$ ，
- E 表示氢、卤素、羟基、氰基、甲酰基、硝基、三烷基甲硅烷基、五氟  
 硫基、 $-S(O)_wR^7$ 、 $-OSO_2R^7$ 、 $-NR^8R^9$ 、 $-COR^7$ 、 $-CO_2R^7$ 、 $-OC(O)R^7$ 、  
 15  $-CONR^{10}R^{11}$ 、 $-N(R^{12})COR^{13}$ 、 $-C(R^{14})=N-OR^{15}$ 、 $-SO_2NR^{16}R^{17}$ ；表示在各种  
 情况下任选被卤素、氰基、烷氧基和/或 $-NR^8R^9$ 一或多、相同或  
 不同地取代的烷基、烯基、炔基、烷氧基、烯基氧基；或者表示  
 在各种情况下任选被卤素、氰基、硝基、烷基、卤代烷基、烯基、  
 卤代烯基、烷氧基、卤代烷氧基、烷硫基和/或卤代烷硫基一或多、  
 相同或不同地取代的环烷基、环烷基烷基、环烷基氧基、芳基、  
 芳基烷基、芳基氧基、芳基氧基烷基、饱和或不饱和的 5-至 10-  
 20 元杂环基或者杂环基烷基，所述每一个杂环基含有一个或多个选  
 自氮、氧和硫的杂原子，
- $W^1$  表示卤素、氰基、甲酰基、硝基、三烷基甲硅烷基、烷基、卤代烷  
 基、烷氧基、卤代烷氧基、烯基、卤代烯基、烯基氧基、卤代烯  
 基氧基、烷基羰基、烷氧基羰基、 $-S(O)_wR^7$ 、 $-C(R^{14})=N-OR^{15}$ 、  
 25  $-SO_2NR^{16}R^{17}$ 、 $-(CH_2)_pNR^{16}R^{17}$ 、 $-(CH_2)_pN(R^{16})COR^{17}$ 、  
 $-(CH_2)_pN(R^{16})SO_2R^{17}$ 、 $-OSO_2R^{16}$ 、 $-OSO_2NR^{16}R^{17}$ ，
- $R^6$  表示烷基、卤代烷基或者表示在各种情况下任选被卤素、烷基、卤  
 代烷基、烷氧基、卤代烷氧基、烷硫基和/或卤代烷硫基一或多、  
 相同或不同地取代的环烷基、环烷基烷基、芳基或者芳基烷基，
- 30  $R^7$  表示任选被卤素和/或 $-NR^8R^9$ 一或多、相同或不同地取代的烷基，表  
 示在各种情况下任选被卤素、氰基、烷基、卤代烷基、烷氧基、  
 卤代烷氧基、烷硫基、卤代烷硫基一或多、相同或不同地取代的

环烷基、芳基或者芳基烷基，

- 5  $R^8$  和  $R^9$  各自独立表示氢、 $-SO_2R^7$ 、 $-COR^7$ 、 $-CO_2R^7$ ，表示在各种情况下任选被卤素、烷基羰基、烷基羰基氧基、烷基氨基、二烷基氨基、烷氧基、卤代烷氧基、烷硫基和/或卤代烷硫基一或多、相同或不同地取代的烷基或者烯基；表示在各种情况下任选被卤素、氰基、烷基、卤代烷基、烷氧基、卤代烷氧基、烷硫基和/或卤代烷硫基一或多、相同或不同地取代的环烷基、环烷基烷基、芳基、芳基烷基或者饱和或不饱和的 5-至 10-元杂环基或者杂环基烷基，所述每一个杂环基含有一个或多个选自氮、氧和硫的杂原子，
- 10  $R^8$  和  $R^9$  此外一起表示任选被卤素、氰基、烷氧基、卤代烷氧基、烷硫基和/或卤代烷硫基一或多、相同或不同地取代的亚烯基或者表示任选被卤素、氰基、烷基、卤代烷基、烷氧基、卤代烷氧基、烷硫基和/或卤代烷硫基一或多、相同或不同地取代的亚烷基，其中所述亚烷基链在各种情况下可被  $-O-$ 、 $-S-$  或者  $-NR^{18}-$  间隔，
- 15  $R^{10}$  和  $R^{11}$  各自独立表示氢、 $-SO_2R^7$ ，表示在各种情况下任选被卤素、烷基氨基、二烷基氨基、烷氧基和/或烷硫基一或多、相同或不同地取代的烷基或者烯基；表示在各种情况下任选被卤素、氰基、烷基、卤代烷基、烷氧基、卤代烷氧基、烷硫基和/或卤代烷硫基一或多、相同或不同地取代的环烷基、环烷基烷基、芳基、芳基烷基或者饱和或不饱和的 5-至 10-元杂环基或者杂环基烷基，所述每一个杂环基含有一个或多个选自氮、氧和硫的杂原子，
- 20  $R^{10}$  和  $R^{11}$  此外一起表示任选被卤素、氰基、烷基、卤代烷基、烷氧基、卤代烷氧基、烷硫基和/或卤代烷硫基一或多、相同或不同地取代的亚烷基，其中所述亚烷基链在各种情况下可被  $-O-$ 、 $-S-$  或者  $-NR^{18}-$  间隔，
- 25  $R^{12}$  和  $R^{13}$  各自独立表示氢，表示任选被卤素、氰基、烷氧基和/或烷硫基一或多、相同或不同地取代的烷基，表示在各种情况下任选被卤素、氰基、烷基、卤代烷基、烷氧基、卤代烷氧基、烷硫基和/或卤代烷硫基一或多、相同或不同地取代的环烷基、环烷基烷基、芳基或者芳基烷基，
- 30  $R^{12}$  和  $R^{13}$  此外一起表示在各种情况下任选被卤素、烷基、卤代烷基、烷氧基、卤代烷氧基、烷硫基和/或卤代烷硫基一或多、相同或不同

地取代的亚烷基或者亚烯基,

$R^{14}$  和  $R^{15}$  各自独立表示氢, 表示烷基、卤代烷基、烯基或者卤代烯基,  
 $R^{16}$  和  $R^{17}$  各自独立表示氢、烷基、卤代烷基或者表示任选被卤素或者烷基一或多、相同或不同地取代的环烷基,

5  $R^{16}$  和  $R^{17}$  此外一起表示在各种情况下任选被卤素或者烷基一或多、相同或不同地取代的亚烷基、烷氧基亚烷基或者烷硫基亚烷基,

$R^{18}$  表示氢、 $-SO_2R^7$ 、 $-COR^7$  或者  $-CO_2R^7$ ; 表示在各种情况下任选被卤素、  
 氰基、烷基氨基、二烷基氨基、烷氧基、卤代烷氧基、烷硫基和/  
 或卤代烷硫基一或多、相同或不同地取代的烷基或者烯基; 表示  
 10 在各种情况下任选被卤素、氰基、烷基、卤代烷基、烷氧基、卤代烷氧基、烷硫基和/或卤代烷硫基一或多、相同或不同地取代的环烷基、环烷基烷基、芳基、芳基烷基、饱和或不饱和的 5-至 10-元杂环基或者杂环基烷基, 所述每一个杂环基含有一个或多个选自氮、氧和硫的杂原子,

15 w 表示 0、1 或者 2,

n 表示 1、2、3 或者 4,

p 表示 0、1 或者 2。

3. 按照权利要求 1 的式 (I) 的  $\Delta^1$ -吡咯啉, 其中

20  $R^1$  表示卤素、 $C_1-C_6$ -烷基、 $C_1-C_6$ -卤代烷基、 $C_1-C_6$ -烷氧基、 $C_1-C_6$ -卤代烷氧基或者  $-S(O)_wR^4$ ,

$R^2$  和  $R^3$  各自独立表示氢、卤素、 $C_1-C_6$ -烷基、 $C_1-C_6$ -卤代烷基、 $C_1-C_6$ -烷氧基、 $C_1-C_6$ -卤代烷氧基或者  $C_1-C_6$ -烷氧基- $C_1-C_6$ -烷基,

$R^4$  表示  $C_1-C_6$ -烷基或者  $C_1-C_6$ -卤代烷基,

25 Het 表示任选被  $R^5$  一至四、相同或不同地取代的 5-至 14-元、含有 1 至 3 个芳环的杂芳基, 所述杂芳基含有 1-4 个杂原子, 所述杂原子包括 0-4 个氮原子、0-2 个不相邻的氧原子和/或 0-2 个不相邻的硫原子 (特别是噻吩基、苯并噻吩基、咪唑基、苯并咪唑基、  
 吡啶基、噻吩并噻吩基、噻吩并咪唑基、噻吩并苯并噻吩基、噻吩并苯并咪唑基、吡啶基、嘧啶基、哒嗪基、吡嗪基、三唑基或者四唑基),  
 30

$R^5$  表示基团  $-X-Y-Z-E$ , 条件是, 当 X 不表示直接连接的键时, Y 不表示直接连接的键,

- X 表示直接连接的键、氧、 $-S(O)_w-$ 、 $-NR^6-$ 、羰基、羰基氧基、氧基羰基、氧基磺酰基 ( $OSO_2$ )、 $C_1-C_6$ -亚烷基、 $C_1-C_6$ -卤代亚烷基、 $C_2-C_6$ -亚烯基、 $C_2-C_6$ -卤代亚烯基、 $C_2-C_6$ -亚炔基、 $C_1-C_6$ -亚烷基氧基、 $C_1-C_6$ -氧基亚烷基、氧基- $C_1-C_6$ -亚烷基氧基、 $-S(O)_w-C_1-C_6$ -亚烷基、亚环丙基或者亚环氧乙烷基，
- 5 Y 表示直接连接的键或者表示在各种情况下任选被选自  $W^1$  系列的基团一至四、相同或不同地取代的 1,4-亚苯基、1,3-亚苯基、1,2-亚苯基、2,6-亚萘基、2,7-亚萘基、1,4-亚萘基、2,6-(1,2,3,4-四氢)-亚萘基、2,7-(1,2,3,4-四氢)亚萘基、1,4-(1,2,3,4-四氢)-亚萘基、5,8-(1,2,3,4-四氢)亚萘基；或者表示在各种情况下任选被选自  $W^1$  系列的基团一至四、相同或不同地取代的 5-至 6-元饱和或不饱和的亚杂环基，所述亚杂环基具有 1-3 个杂原子，所述杂原子包括 0-3 个氮原子、0-2 个不相邻的氧原子和/或 0-2 个不相邻的硫原子 (特别是亚咪唑基、亚噻吩基、亚吡咯基、亚噁唑基、亚噻唑基、亚吡啶基、亚噻啶基、亚哒嗪基或者亚吡嗪基)，
- 10 Z 表示直接连接的键或者  $-(CH_2)_n-$ ，
- E 表示氢、氟、氯、溴、羟基、氰基、甲酰基、硝基、三- $(C_1-C_6$ -烷基)甲硅烷基、五氟硫基、 $-S(O)_wR^7$ 、 $-OSO_2R^7$ 、 $-NR^8R^9$ 、 $-COR^7$ 、 $-CO_2R^7$ 、 $-OC(O)R^7$ 、 $-CONR^{10}R^{11}$ 、 $-N(R^{12})COR^{13}$ 、 $-C(R^{14})=N-OR^{15}$ 、 $-SO_2NR^{16}R^{17}$ ；表示在各种情况下任选被卤素、氰基、 $C_1-C_{10}$ -烷氧基和/或  $-NR^8R^9$  一或多、相同或不同地取代的  $C_1-C_{20}$ -烷基、 $C_2-C_{20}$ -烯基、 $C_2-C_{10}$ -炔基、 $C_1-C_{20}$ -烷氧基、 $C_2-C_{20}$ -烯基氧基；或者表示在各种情况下任选被卤素、氰基、硝基、 $C_1-C_6$ -烷基、 $C_1-C_6$ -卤代烷基、 $C_2-C_6$ -烯基、 $C_2-C_6$ -卤代烯基、 $C_1-C_6$ -烷氧基、 $C_1-C_6$ -卤代烷氧基、 $C_1-C_6$ -烷硫基、 $C_1-C_6$ -卤代烷硫基一至四、相同或不同地取代的  $C_3-C_{12}$ -环烷基、 $C_3-C_7$ -环烷基- $C_1-C_4$ -烷基、 $C_3-C_{12}$ -环烷基氧基、芳基、芳基- $C_1-C_4$ -烷基、芳基氧基、芳基氧基- $C_1-C_4$ -烷基、饱和或不饱和的 5-至 10-元杂环基或者杂环基- $C_1-C_4$ -烷基，所述每一个杂环基具有 1-4 个杂原子，所述杂原子包括 0-4 个氮原子、0-2 个不相邻的氧原子和/或 0-2 个不相邻的硫原子 (特别是四唑基、咪唑基、糠基、苯并咪唑基、四氢咪唑基、噻吩基、噻吩甲基、苯并
- 15
- 20
- 25
- 30

- 噻吩基、噻吩烷基、吡咯基、吡咯基、吡咯啉基、吡咯烷子基、  
 吡咯烷基、噁唑基、苯并噁唑基、异噁唑基、咪唑基、吡唑基、噻  
 唑基、苯并噻唑基、噻唑烷基、吡啶基、嘧啶基、哒嗪基、吡嗪  
 5 基、哌啶基、哌啶子基、吗啉基、硫代吗啉基、吗啉代、硫代吗  
 啉代、三嗪基、三唑基、喹啉基或者异喹啉基)，
- W<sup>1</sup>表示氟、氯、溴、氰基、甲酰基、硝基、三-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-烷基)甲硅烷基、  
 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-卤代烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-烷氧基、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-卤代烷氧基、  
 C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-烯基、C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-卤代烯基、C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-烯基氧基、C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-卤代烯基氧  
 10 基、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-烷基羰基、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-烷氧基羰基、-S(O)<sub>w</sub>R<sup>7</sup>、-C(R<sup>14</sup>)=N-OR<sup>15</sup>、  
 -SO<sub>2</sub>NR<sup>16</sup>R<sup>17</sup>、-(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>NR<sup>16</sup>R<sup>17</sup>、-(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>N(R<sup>16</sup>)COR<sup>17</sup>、-  
 (CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>N(R<sup>16</sup>)SO<sub>2</sub>R<sup>17</sup>、-OSO<sub>2</sub>R<sup>16</sup>、-OSO<sub>2</sub>NR<sup>16</sup>R<sup>17</sup>，
- R<sup>6</sup>表示 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-卤代烷基或者表示在各种情况下任选被卤  
 素、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-卤代烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-烷氧基、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-卤代烷氧  
 15 基、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-烷硫基和/或 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-卤代烷硫基一至四取代的 C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-环  
 烷基、C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-环烷基-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷基、芳基或者芳基-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷基，
- R<sup>7</sup>表示任选被卤素和/或-NR<sup>8</sup>R<sup>9</sup>一或多、相同或不同地取代的 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-烷  
 基，表示在各种情况下任选被卤素、氰基、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-卤  
 20 代烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-烷氧基、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-卤代烷氧基、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-烷硫基和/或  
 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-卤代烷硫基一至八、相同或不同地取代的 C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-环烷基、芳  
 基或者芳基-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷基，
- R<sup>8</sup>和 R<sup>9</sup>各自独立表示氢、-SO<sub>2</sub>R<sup>7</sup>、-COR<sup>7</sup>、-CO<sub>2</sub>R<sup>7</sup>，表示在各种情况下任  
 选被卤素、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-烷基羰基、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-烷基羰基氧基、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-烷基氮  
 25 基、二-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-烷基)氨基、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-烷氧基、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-卤代烷氧基、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-  
 烷硫基、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-卤代烷硫基一或多、相同或不同地取代的 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-  
 烷基或者 C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-烯基；表示在各种情况下任选被卤素、氰基、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-  
 烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-卤代烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-烷氧基、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-卤代烷氧基、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-  
 烷硫基、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-卤代烷硫基一至四、相同或不同地取代的 C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-  
 30 环烷基、C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-环烷基-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷基、芳基、芳基-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷基或者  
 饱和或不饱和的 5-至 10-元杂环基或者杂环基-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷基，所述  
 每一个杂环基具有 1-4 个杂原子，所述杂原子包括 0-4 个氮原  
 子、0-2 个不相邻的氧原子和/或 0-2 个不相邻的硫原子(特别是  
 四唑基、咪唑基、糠基、苯并咪唑基、四氢咪唑基、噻吩基、噻



吩甲基、苯并噻吩基、噻吩烷基、吡咯基、吲哚基、吡咯啉基、  
 吡咯烷基、噁唑基、苯并噁唑基、异噁唑基、咪唑基、吡唑基、噻  
 唑基、苯并噻唑基、噻唑烷基、吡啶基、嘧啶基、哒嗪基、吡嗪  
 基、哌啶基、吗啉基、硫代吗啉基、三嗪基、三唑基、喹啉基或  
 者异喹啉基)，

5

$R^8$  和  $R^9$  此外一起表示任选被卤素、氰基、 $C_1-C_6$ -烷氧基、 $C_1-C_6$ -卤代烷  
 氧基、 $C_1-C_6$ -烷硫基、 $C_1-C_6$ -卤代烷硫基一或多、相同或不同地取  
 代的  $C_2-C_{12}$ -亚烯基或者表示任选在亚烷基部分被卤素、氰基、  
 $C_1-C_6$ -烷基、 $C_1-C_6$ -卤代烷基、 $C_1-C_6$ -烷氧基、 $C_1-C_6$ -卤代烷氧基、  
 10  $C_1-C_6$ -烷硫基、 $C_1-C_6$ -卤代烷硫基一或多、相同或不同地取代的  
 $C_3-C_{12}$ -亚烷基，其中所述亚烷基链在各种情况下可被-O-、-S-或  
 者-NR<sup>18</sup>-间隔，

10

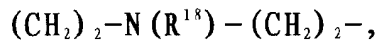
$R^{10}$  和  $R^{11}$  各自独立表示氢、-SO<sub>2</sub>R<sup>7</sup>，表示在各种情况下任选被卤素、 $C_1-C_6$ -  
 烷基氨基、二-( $C_1-C_6$ -烷基)氨基、 $C_1-C_6$ -烷氧基、 $C_1-C_6$ -卤代烷氧  
 基、 $C_1-C_6$ -烷硫基、 $C_1-C_6$ -卤代烷硫基一至十三、相同或不同地取  
 15 代的  $C_1-C_6$ -烷基或者  $C_2-C_6$ -烯基；表示在各种情况下任选被卤素、  
 氰基、 $C_1-C_6$ -烷基、 $C_1-C_6$ -卤代烷基、 $C_1-C_6$ -烷氧基、 $C_1-C_6$ -卤代烷  
 氧基、 $C_1-C_6$ -烷硫基、 $C_1-C_6$ -卤代烷硫基一至四、相同或不同地取  
 代的  $C_3-C_7$ -环烷基、 $C_3-C_7$ -环烷基- $C_1-C_4$ -烷基、芳基、芳基- $C_1-C_4$ -  
 20 烷基或者饱和或不饱和的 5-至 10-元杂环基或者杂环基- $C_1-C_4$ -烷  
 基，所述每一个杂环基具有 1-4 个杂原子，所述杂原子包括 0-4  
 个氮原子、0-2 个不相邻的氧原子和/或 0-2 个不相邻的硫原子  
 (特别是四唑基、呋喃基、糠基、苯并呋喃基、四氢呋喃基、噻吩  
 基、噻吩甲基、苯并噻吩基、噻吩烷基、吡咯基、吲哚基、吡咯  
 啉基、吡咯烷基、噁唑基、苯并噁唑基、异噁唑基、咪唑基、吡唑  
 基、噻唑基、苯并噻唑基、噻唑烷基、吡啶基、嘧啶基、哒嗪基、  
 吡嗪基、哌啶基、吗啉基、硫代吗啉基、三嗪基、三唑基、喹啉  
 基或者异喹啉基)，

20

25

$R^{10}$  和  $R^{11}$  此外一起表示在各种情况下任选在亚烷基部分被卤素、氰基、  
 30  $C_1-C_6$ -烷基、 $C_1-C_6$ -卤代烷基、 $C_1-C_6$ -烷氧基、 $C_1-C_6$ -卤代烷氧基、  
 $C_1-C_6$ -烷硫基、 $C_1-C_6$ -卤代烷硫基一至四、相同或不同地取代的  
 $C_3-C_6$ -亚烷基、-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-、-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-或者-

30



- $\text{R}^{12}$  和  $\text{R}^{13}$  各自独立表示氢, 表示任选被卤素、氰基、 $\text{C}_1\text{-C}_6$ -烷氧基、 $\text{C}_1\text{-C}_6$ -烷硫基一至十三、相同或不同地取代的  $\text{C}_1\text{-C}_6$ -烷基, 表示在各种情况下任选被卤素、氰基、 $\text{C}_1\text{-C}_6$ -烷基、 $\text{C}_1\text{-C}_6$ -卤代烷基、 $\text{C}_1\text{-C}_6$ -烷氧基、 $\text{C}_1\text{-C}_6$ -卤代烷氧基、 $\text{C}_1\text{-C}_6$ -烷硫基、 $\text{C}_1\text{-C}_6$ -卤代烷硫基一至八、相同或不同地取代的  $\text{C}_3\text{-C}_7$ -环烷基、 $\text{C}_3\text{-C}_7$ -环烷基- $\text{C}_1\text{-C}_4$ -烷基、芳基或者芳基- $\text{C}_1\text{-C}_4$ -烷基,
- $\text{R}^{12}$  和  $\text{R}^{13}$  此外一起表示在各种情况下任选被卤素、 $\text{C}_1\text{-C}_6$ -烷基、 $\text{C}_1\text{-C}_6$ -卤代烷基、 $\text{C}_1\text{-C}_6$ -烷氧基、 $\text{C}_1\text{-C}_6$ -卤代烷氧基、 $\text{C}_1\text{-C}_6$ -烷硫基、 $\text{C}_1\text{-C}_6$ -卤代烷硫基一至八、相同或者不同地取代的  $\text{C}_3\text{-C}_{10}$ -亚烷基或者  $\text{C}_3\text{-C}_{10}$ -亚烯基,
- $\text{R}^{14}$  和  $\text{R}^{15}$  各自独立表示氢, 表示  $\text{C}_1\text{-C}_6$ -烷基、 $\text{C}_1\text{-C}_6$ -卤代烷基、 $\text{C}_2\text{-C}_6$ -烯基或者  $\text{C}_2\text{-C}_6$ -卤代烯基,
- $\text{R}^{16}$  和  $\text{R}^{17}$  各自独立表示氢、 $\text{C}_1\text{-C}_6$ -烷基、 $\text{C}_1\text{-C}_6$ -卤代烷基或者表示任选被氟、氯、溴和/或  $\text{C}_1\text{-C}_6$ -烷基一至八、相同或不同地取代的  $\text{C}_3\text{-C}_7$ -环烷基,
- $\text{R}^{16}$  和  $\text{R}^{17}$  此外一起表示在各种情况下任选地被氟、氯、溴和/或  $\text{C}_1\text{-C}_6$ -烷基一至九、相同或不同地取代的  $\text{C}_3\text{-C}_6$ -亚烷基、 $\text{C}_1\text{-C}_3$ -烷氧基- $\text{C}_1\text{-C}_3$ -亚烷基或者  $\text{C}_1\text{-C}_3$ -烷硫基- $\text{C}_1\text{-C}_3$ -亚烷基,
- $\text{R}^{18}$  表示氢、 $-\text{SO}_2\text{R}^7$ 、 $-\text{COR}^7$  或者  $-\text{CO}_2\text{R}^7$ ; 表示在各种情况下任选被卤素、氰基、 $\text{C}_1\text{-C}_6$ -烷基氨基、二- $(\text{C}_1\text{-C}_6\text{-烷基})$ 氨基、 $\text{C}_1\text{-C}_6$ -烷氧基、 $\text{C}_1\text{-C}_6$ -卤代烷氧基、 $\text{C}_1\text{-C}_6$ -烷硫基、 $\text{C}_1\text{-C}_6$ -卤代烷硫基一或多、相同或不同地取代的  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -烷基或者  $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ -烯基; 表示在各种情况下任选被卤素、氰基、 $\text{C}_1\text{-C}_6$ -烷基、 $\text{C}_1\text{-C}_6$ -卤代烷基、 $\text{C}_1\text{-C}_6$ -烷氧基、 $\text{C}_1\text{-C}_6$ -卤代烷氧基、 $\text{C}_1\text{-C}_6$ -烷硫基、 $\text{C}_1\text{-C}_6$ -卤代烷硫基一至四、相同或不同地取代的  $\text{C}_3\text{-C}_{12}$ -环烷基、 $\text{C}_3\text{-C}_7$ -环烷基- $\text{C}_1\text{-C}_4$ -烷基、芳基、芳基- $\text{C}_1\text{-C}_4$ -烷基、饱和或不饱和的 5-至 10-元杂环基或者杂环基- $\text{C}_1\text{-C}_4$ -烷基, 所述每一个杂环基具有 1-4 个杂原子, 所述杂原子包括 0-4 个氮原子、0-2 个不相邻的氧原子和/或 0-2 个不相邻的硫原子(特别是四唑基、咪唑基、糠基、苯并咪唑基、四氢咪唑基、噻吩基、噻吩甲基、苯并噻吩基、噻吩烷基、吡咯基、吡咯基、吡咯啉基、吡咯烷基、噁唑基、苯并噁唑基、异噁唑基、咪唑

基、吡唑基、噻唑基、苯并噻唑基、噻唑烷基、吡啶基、嘧啶基、哒嗪基、吡嗪基、哌啶基、吗啉基、硫代吗啉基、三嗪基、三唑基、喹啉基或者异喹啉基),

w 表示 0、1 或者 2,

5 n 表示 1、2 或者 3,

p 表示 0、1 或者 2。

4. 按照权利要求 1 的式 (I) 的  $\Delta^1$ -吡咯啉, 其中

R<sup>1</sup> 表示氟、氯、溴、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷基、具有 1-9 个氟、氯和/或溴原子的 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-卤代烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷氧基、具有 1-9 个氟、氯和/或溴原子的 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-卤代烷氧基或者 -S(O)<sub>w</sub>R<sup>4</sup>,

R<sup>2</sup> 和 R<sup>3</sup> 各自独立表示氢、氟、氯、溴、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷基、具有 1-9 个氟、氯和/或溴原子的 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-卤代烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷氧基或者具有 1-9 个氟、氯和/或溴原子的 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-卤代烷氧基,

R<sup>4</sup> 表示 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷基或者表示在各种情况下被氟或者氯取代的甲基或者乙基,

Het 表示任选在各种情况下被 R<sup>j</sup> 一至三、相同或不同地取代的 2-噻吩基、3-噻吩基、2-苯并[b]噻吩基、2-咪喃基、3-咪喃基、2-苯并[b]咪喃基、2-吡啶基、2-噻吩并[3, 2-b]噻吩基、2-噻吩并[3, 2-b]咪喃基、5-噻吩并[3, 2-b]咪喃基、2-噻吩并[2, 3-f][1]苯并噻吩基、2-噻吩并[2, 3-f][1]苯并咪喃基、6-噻吩并[2, 3-f][1]苯并咪喃基、2-吡啶基、3-吡啶基、2-嘧啶基、5-嘧啶基、3-哒嗪基、4-哒嗪基、2-吡嗪基、三唑基或者四唑基,

R<sup>5</sup> 表示基团 -X-Y-Z-E, 条件是, 当 X 不表示直接连接的键时, Y 不表示直接连接的键,

25 X 表示直接连接的键、氧、-S(O)<sub>w</sub>-、-NR<sup>6</sup>-、羰基、羰基氧基、氧基羰基、氧基磺酰基(OSO<sub>2</sub>)、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-亚烷基、具有 1-8 个氟、氯和/或溴原子的 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-卤代亚烷基、C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-亚烯基、具有 1-6 个氟、氯和/或溴原子的 C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-卤代亚烯基、C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-亚炔基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-亚烷基氧基、氧基-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-亚烷基、氧基-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-亚烷基氧基或者 -S(O)<sub>w</sub>-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-亚烷基,

30 Y 表示直接连接的键或者表示在各种情况下任选被选自 W<sup>1</sup> 系列的基团一至三、相同或不同地取代的 1, 4-亚苯基、1, 3-亚苯基、1, 2-亚

5 苯基、2,6-亚萘基、2,7-亚萘基、1,4-亚萘基、2,6-(1,2,3,4-四氢)-亚萘基、2,7-(1,2,3,4-四氢)亚萘基、1,4-(1,2,3,4-四氢)-亚萘基、5,8-(1,2,3,4-四氢)亚萘基、2,4-亚呋喃基、2,4-亚噻吩基、2,4-亚吡咯基、2,5-亚噁唑基、2,5-亚噻唑基、2,5-亚吡啶基、2,6-亚吡啶基、2,5-亚嘧啶基、3,6-亚哒嗪基或者2,5-亚吡嗪基,

Z 表示直接连接的键或者 $-(CH_2)_n-$ ,

E 表示氢、氟、氯、溴、羟基、氰基、甲酰基、硝基、三甲基甲硅烷基、二甲基叔丁基甲硅烷基、 $-S(O)_wR^7$ 、 $-OSO_2R^7$ 、 $-NR^8R^9$ 、 $-COR^7$ 、 $-CO_2R^7$ 、  
 10  $-OC(O)R^7$ 、 $-CONR^{10}R^{11}$ 、 $-N(R^{12})COR^{13}$ 、 $-SO_2NR^{16}R^{17}$ ; 表示在各种情况下任选被氟、氯、溴、氰基、 $C_1-C_6$ -烷氧基和/或 $-NR^8R^9$ 一或多、相同或不同地取代的 $C_1-C_{16}$ -烷基、 $C_2-C_{16}$ -烯基、 $C_2-C_6$ -炔基、 $C_1-C_{16}$ -烷氧基、 $C_2-C_{16}$ -烯基氧基; 或者表示在各种情况下任选被氟、  
 15 氯、溴、氰基、 $C_1-C_4$ -烷基、 $C_1-C_4$ -卤代烷基、 $C_2-C_6$ -烯基、 $C_2-C_6$ -卤代烯基、 $C_1-C_4$ -烷氧基、 $C_1-C_4$ -卤代烷氧基、 $C_1-C_4$ -烷硫基、 $C_1-C_4$ -卤代烷硫基一至三、相同或者不同地取代的 $C_3-C_{10}$ -环烷基、  
 20  $C_3-C_6$ -环烷基- $C_1-C_4$ -烷基、 $C_3-C_{10}$ -环烷基氧基、苯基、苯氧基、苄基、苄基乙基、苄基氧基、四唑基、呋喃基、糠基、苯并呋喃基、四氢呋喃基、噻吩基、噻吩甲基、苯并噻吩基、噻吩烷基、吡咯基、吡啶基、吡咯啉基、吡咯烷子基、吡咯烷基、噁唑基、苯并噁唑基、异噁唑基、咪唑基、吡唑基、噻唑基、苯并噻唑基、噻唑烷  
 25 基、吡啶基、嘧啶基、哒嗪基、吡嗪基、哌啶基、哌啶子基、吗啉基、硫代吗啉基、吗啉代、硫代吗啉代、三嗪基、三唑基、喹啉基或者异喹啉基,

25  $W^1$  表示氟、氯、溴、氰基、甲酰基、三甲基甲硅烷基、二甲基叔丁基甲硅烷基、 $C_1-C_4$ -烷基、 $C_1-C_4$ -烷氧基、 $C_2-C_4$ -烯基、 $C_2-C_4$ -烯基氧基; 表示在各种情况下具有1-9个氟、氯和/或溴原子的 $C_1-C_4$ -  
 30 卤代烷基、 $C_1-C_4$ -卤代烷氧基、在各种情况下具有1-8个氟、氯和/或溴原子的 $C_2-C_4$ -卤代烯基、 $C_2-C_4$ -卤代烯基氧基; 表示 $C_1-C_4$ -烷基羰基、 $C_1-C_4$ -烷氧基羰基、 $-S(O)_wR^7$ 、 $-SO_2NR^{16}R^{17}$ 、 $-(CH_2)_pNR^{16}R^{17}$ 、 $-(CH_2)_pN(R^{16})COR^{17}$ 、 $-(CH_2)_pN(R^{16})SO_2R^{17}$ 、 $-OSO_2R^{16}$ 、 $-OSO_2NR^{16}R^{17}$ ,



$C_3-C_{10}$ -亚烷基，其中所述亚烷基链在各种情况下可被-O-、-S-或者-NR<sup>18</sup>-间隔，

R<sup>10</sup>和R<sup>11</sup>各自独立表示氢、-SO<sub>2</sub>R<sup>7</sup>，表示在各种情况下任选被氟、氯、溴、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷基氨基、二-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷基)氨基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷氧基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-卤代烷氧基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷硫基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-卤代烷硫基一至九、相同或不同地取代的C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-烷基或者C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-烯基；表示在各种情况下任选被氟、氯、溴、氰基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-卤代烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷氧基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-卤代烷氧基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷硫基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-卤代烷硫基一至三、相同或不同地取代的C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-环烷基、C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-环烷基-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷基、苯基、苄基、苯基乙基、四唑基、呋喃基、糠基、苯并呋喃基、四氢呋喃基、噻吩基、噻吩甲基、苯并噻吩基、噻吩烷基、吡咯基、吡啶基、吡咯啉基、吡咯烷基、噁唑基、苯并噁唑基、异噁唑基、咪唑基、吡唑基、噻唑基、苯并噻唑基、噻唑烷基、吡啶基、嘧啶基、哒嗪基、吡嗪基、哌啶基、吗啉基、硫代吗啉基、三嗪基、三唑基、喹啉基或者异喹啉基，

R<sup>10</sup>和R<sup>11</sup>此外一起表示在各种情况下任选在亚烷基部分被氟、氯、氰基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-卤代烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷氧基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-卤代烷氧基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷硫基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-卤代烷硫基一至四、相同或不同地取代的C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>-亚烷基、-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-、-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-、-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-N(R<sup>18</sup>)-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-，

R<sup>12</sup>和R<sup>13</sup>各自独立表示氢，表示任选被氟、氯、溴、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷氧基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷硫基一至九、相同或不同地取代的C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-烷基，表示在各种情况下任选被氟、氯、溴、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-卤代烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷氧基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-卤代烷氧基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷硫基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-卤代烷硫基一至四、相同或不同地取代的C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-环烷基、C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-环烷基-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷基、苯基、苄基或者苯基乙基，

R<sup>12</sup>和R<sup>13</sup>此外一起表示在各种情况下任选被氟、氯、溴、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-卤代烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷氧基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-卤代烷氧基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷硫基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-卤代烷硫基一至四、相同或不同地取代的C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-亚烷基或者C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-亚烯基，

R<sup>15</sup>和R<sup>17</sup>各自独立表示氢、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-烷基、具有1-9个氟、氯和/或溴原子的C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-卤代烷基或者表示任选被氟、氯、溴和/或C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷基



不表示直接连接的键,

- X 表示直接连接的键、氧、硫、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{NR}^6-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_2-$ 、 $-\text{C}=\text{C}-$ (E 或者 Z)、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{O}(\text{CH}_2)_2-$ 、 $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-$ 、 $-\text{SCH}_2-$ 、 $-\text{S}(\text{CH}_2)_2-$ 、  
5  $-\text{CH}_2\text{S}-$ 或者 $-(\text{CH}_2)_2\text{S}-$ ,
- Y 表示直接连接的键或者表示在各种情况下任选被选自  $\text{W}^1$  系列的基团一或二、相同或不同地取代的 1,4-亚苯基、1,3-亚苯基、2,6-亚萘基、2,7-亚萘基、2,4-亚咪喃基、2,4-亚噻吩基、2,5-亚吡啶基、2,5-亚嘧啶基、3,6-亚哒嗪基或者 2,5-亚吡嗪基,
- 10 Z 表示直接连接的键、亚甲基或者亚乙基,
- E 表示氢、氟、氯、溴、羟基、氰基、甲酰基、 $-\text{S}(\text{O})_w\text{R}^7$ 、 $-\text{OSO}_2\text{R}^7$ 、 $-\text{NR}^8\text{R}^9$ 、 $-\text{COR}^7$ 、 $-\text{CO}_2\text{R}^7$ 、 $-\text{OC}(\text{O})\text{R}^7$ 、 $-\text{CONR}^{10}\text{R}^{11}$ 、 $-\text{N}(\text{R}^{12})\text{COR}^{13}$ 、 $-\text{SO}_2\text{NR}^{16}\text{R}^{17}$ ; 表示在各种情况下任选被氟、氯、溴、氰基、 $\text{C}_1-\text{C}_6-$ 烷氧基和/或 $-\text{NR}^8\text{R}^9$ 一或多、相同或不同地取代的  $\text{C}_1-\text{C}_{16}-$ 烷基、  
15  $\text{C}_2-\text{C}_{16}-$ 烯基、 $\text{C}_1-\text{C}_{16}-$ 烷氧基、 $\text{C}_2-\text{C}_{16}-$ 烯基氧基; 或者表示在各种情况下任选被氟、氯、溴、氰基、甲基、乙基、正丙基、异丙基、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CHF}_2$ 、 $-\text{CClF}_2$ 、 $-\text{CF}_2\text{CHFCl}$ 、 $-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{F}$ 、 $-\text{CF}_2\text{CCl}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}_2\text{CHFCl}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、 $-\text{CF}_2\text{CHFCl}$ 、乙烯基、烯丙基、1-丙烯基、丁烯基、 $-\text{CF}=\text{CHF}$ 、 $-\text{CF}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{CF}=\text{CCl}_2$ 、  
20  $-\text{CH}=\text{CF}_2$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}=\text{CF}_2$ 、 $-\text{CH}=\text{CFH}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CF}=\text{CF}_2$ 、 $-\text{CF}=\text{CF}_2$ 、 $-\text{CF}_2\text{CH}=\text{CF}_2$ 、甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、异丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基、三氟甲氧基、二氟甲氧基、氯二氟甲氧基、三氟乙氧基、甲硫基、乙硫基、正丙硫基、异丙硫基、正丁硫基、异丁硫基、仲丁硫基、叔丁基硫基、三氟甲硫基、二氟甲硫基、  
25 氯二氟甲硫基、三氟乙硫基一至三、相同或者不同地取代的环丙基、环戊基、环己基、环丙基氧基、环戊基氧基、环己基氧基、环丙基甲基、环戊基甲基、环己基甲基、苯基、苯氧基、苄基、苯基乙基、苄基氧基、四唑基、咪喃基、糠基、苯并咪喃基、四氢咪喃基、噻吩基、噻吩甲基、苯并噻吩基、噻吩烷基、吡咯基、  
30 吡啶基、吡咯啉基、吡咯烷子基、吡咯烷基、咪唑基、苯并咪唑基、异咪唑基、咪唑基、吡唑基、噻唑基、苯并噻唑基、噻唑烷基、吡啶基、嘧啶基、哒嗪基、吡嗪基、哌啶基、哌啶子基、吗啉基、





基、噻唑基、苯并噻唑基、噻唑烷基、吡啶基、嘧啶基、哒嗪基、吡嗪基、哌啶基、吗啉基、硫代吗啉基、三嗪基、三唑基、喹啉基或者异喹啉基，

5  $R^8$  和  $R^9$  此外一起表示任选被氟、氯、溴、 $C_1-C_4$ -烷氧基、 $C_1-C_4$ -卤代烷氧基、 $C_1-C_4$ -烷硫基、 $C_1-C_4$ -卤代烷硫基一或多、相同或不同地取代的  $C_2-C_8$ -亚烯基或者表示任选在亚烷基部分被氟、氯、氟基、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、 $C_1-C_4$ -卤代烷基、甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、异丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基、 $C_1-C_4$ -卤代烷氧基、甲硫基、乙硫基、正丙硫基、异丙硫基、正丁硫基、异丁硫基、仲丁硫基、叔丁基硫基、 $C_1-C_4$ -卤代烷硫基一或多、相同或不同地取代的  $C_3-C_8$ -亚烷基，其中所述亚烷基链在各种情况下可被-O-、-S-或者-NR<sup>18</sup>-间隔，

15  $R^{10}$  和  $R^{11}$  各自独立表示氢、-SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、己基、-CF<sub>3</sub>、-CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、-(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>、甲氧基甲基、甲氧基乙基、环丙基、环戊基、环己基，或者表示在各种情况下任选被氟、氯、溴、甲基、三氟甲基、甲氧基、三氟甲氧基一至三、相同或不同地取代的苯基或者苄基，

20  $R^{10}$  和  $R^{11}$  此外一起表示-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-、-(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-、-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-、-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-、-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-、-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-或者-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-N(R<sup>18</sup>)-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-，

25  $R^{12}$  和  $R^{13}$  各自独立表示氢、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正己基、三氟甲基、三氟乙基、环丙基、环戊基、环己基或者表示在各种情况下任选被氟、氯、溴、甲基、三氟甲基、甲氧基、三氟甲氧基一至四、相同或不同地取代的苯基或者苄基，

30  $R^{12}$  和  $R^{13}$  此外一起表示在各种情况下任选被氟、氯、溴、甲基、乙基、甲氧基、乙氧基、甲硫基、乙硫基、三氟甲基、三氟甲氧基、三氟甲硫基一至四、相同或不同地取代的-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-、-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-、-(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-、-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-，

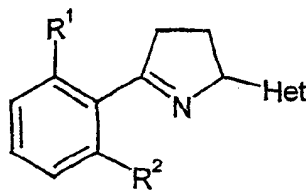
$R^{16}$  和  $R^{17}$  各自独立表示氢、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正己基、三氟甲基、三氟乙基、环丙基、

环戊基或者环己基，

$R^{16}$  和  $R^{17}$  此外一起表示  $-(CH_2)_3-$ 、 $-(CH_2)_4-$ 、 $-(CH_2)_5-$ 、 $-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$  或者  $-(CH_2)_2-S-(CH_2)_2-$ ，

$R^{18}$  表示氢、 $-SO_2R^7$ ，表示  $-COR^7$  或者  $-CO_2R^7$ ；表示任选被氟、氯、溴、  
 5 氟基、甲基氨基、乙基氨基、二- $(C_1-C_6-$ 烷基)氨基、 $C_1-C_4-$ 烷氧基、 $C_1-C_4-$ 卤代烷氧基、 $C_1-C_4-$ 烷硫基、 $C_1-C_4-$ 卤代烷硫基一或多、  
 相同或不同地取代的  $C_1-C_{16}-$ 烷基、 $C_2-C_{16}-$ 烯基；表示在各种情况  
 下任选被氟、氯、溴、氟基、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正  
 10 丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、 $C_1-C_4-$ 卤代烷基、甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、异丁氧基、仲丁氧基、叔  
 丁氧基、 $C_1-C_4-$ 卤代烷氧基、甲硫基、乙硫基、正丙硫基、异丙硫  
 基、正丁硫基、异丁硫基、仲丁硫基、叔丁基硫基、 $C_1-C_4-$ 卤代烷  
 15 硫基一至三、相同或不同地取代的  $C_3-C_8-$ 环烷基、环丙基甲基、  
 环戊基甲基、环己基甲基、环丙基乙基、环戊基乙基、环己基乙  
 基、苯基、苄基、苯基乙基、四唑基、咪唑基、糠基、苯并咪唑  
 基、四氢咪唑基、噻吩基、噻吩甲基、苯并噻吩基、噻吩烷基、  
 吡咯基、吡啶基、吡咯啉基、吡咯烷基、噁唑基、苯并噁唑基、异  
 噁唑基、咪唑基、吡唑基、噻唑基、苯并噻唑基、噻唑烷基、吡啶  
 20 基、嘧啶基、哒嗪基、吡嗪基、哌啶基、吗啉基、硫代吗啉基、  
 三嗪基、三唑基、喹啉基或者异喹啉基。

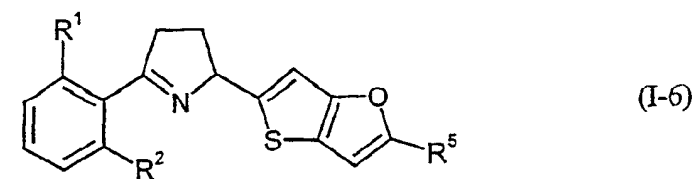
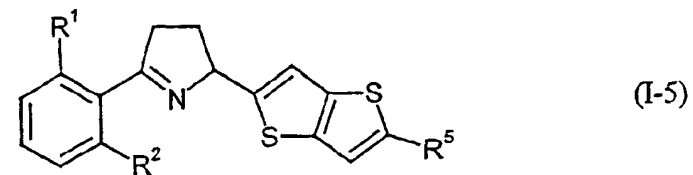
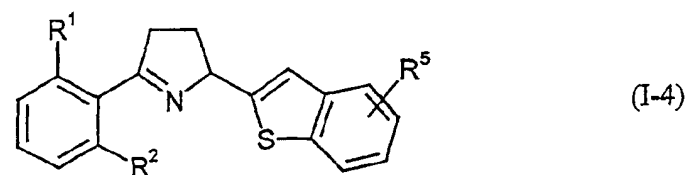
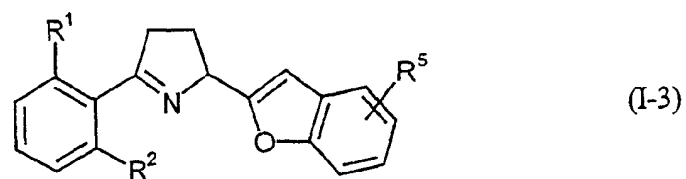
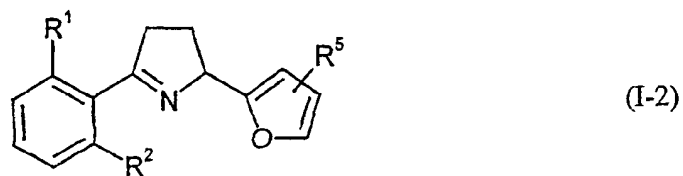
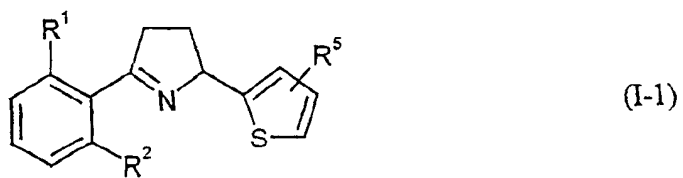
6. 下式 (I) 的  $\Delta^1$ -吡咯啉，

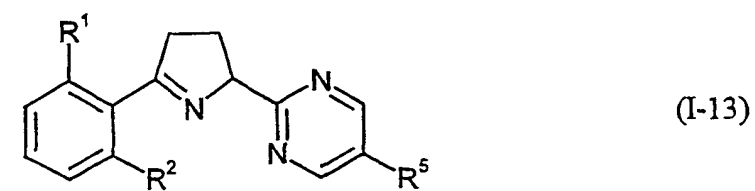
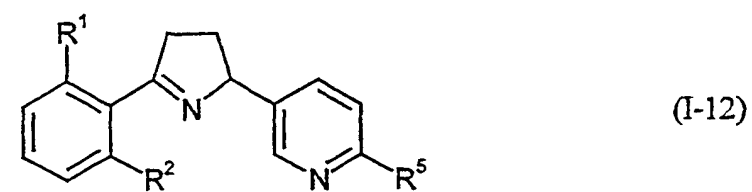
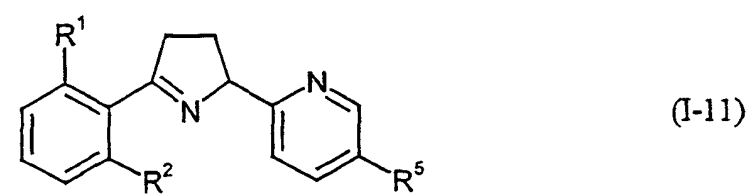
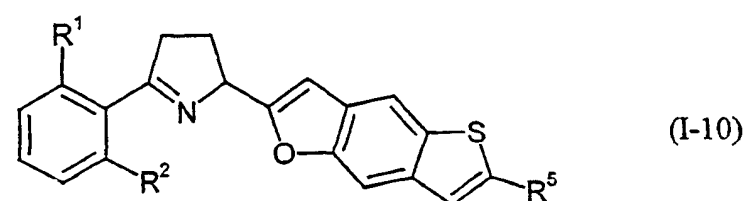
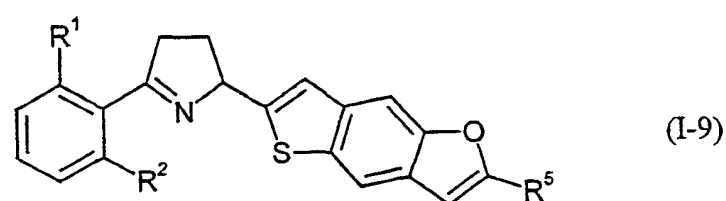
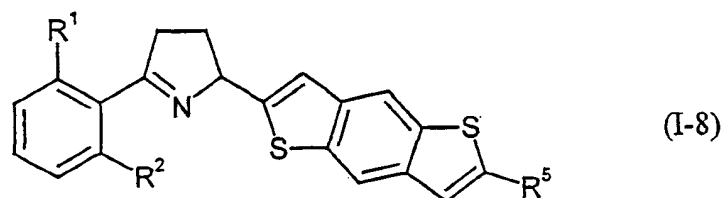
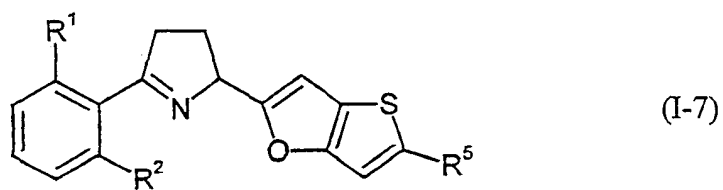


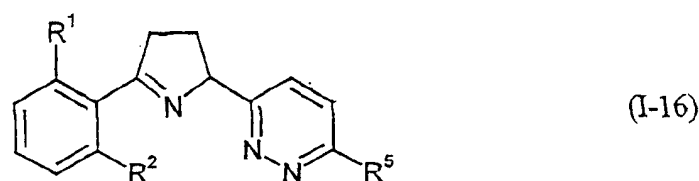
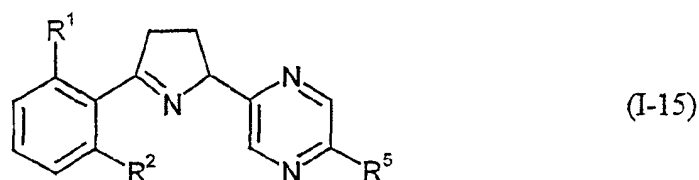
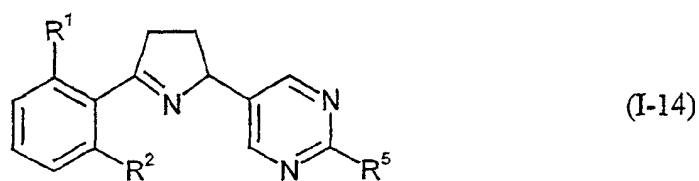
其中，

$R^1$  表示氟或者氯，  
 25  $R^2$  表示氢或者氟，和  
 Het 具有权利要求 1-5 一项或多项中给出的含义。

7. 式 (I-1) 至 (I-16) 的化合物







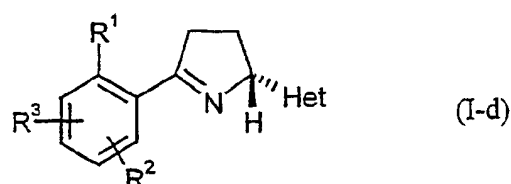
其中在各种情况下

$R^1$  表示氟或者氯，

$R^2$  表示氢或者氟，和

5  $R^5$  具有权利要求 1 - 5 一项或多项中给出的含义。

8. 具有 (R)-构型的式 (I-d) 化合物



其中， $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  和 Het 具有权利要求 1 - 5 一项或多项中给出的含义。

9. 按照权利要求 1 的式 (I) 的  $\Delta^1$ -吡咯啉，其中 Het 表示各自任选  
10 一或二、相同或不同地被  $R^5$  取代的 2-噻吩基、3-噻吩基、2-噻吩并  
[3, 2-b]-噻吩基、2-吡啶基或 3-吡啶基。

10. 按照权利要求 1 的式 (I) 的  $\Delta^1$ -吡咯啉，其中  $R^1$  表示氟或氯，  
 $R^2$  表示氢或氟和  $R^3$  表示氢。

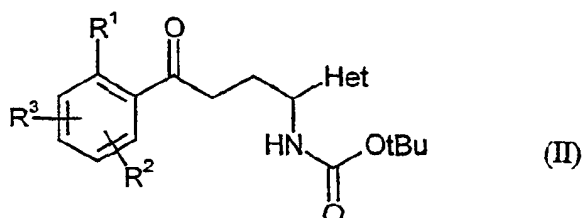
11. 按照权利要求 1 的式 (I) 的  $\Delta^1$ -吡咯啉，其中  $R^2$  表示氢或氟，  
15 并且  $R^2$  在与其连接的苯环的 6-位上。

12. 按照权利要求 1 的式 (I) 的  $\Delta^1$ -吡咯啉，其中 X 表示一条键、Y  
表示亚苯基，优选 1, 4-亚苯基。

13. 按照权利要求 9 的式 (I) 的  $\Delta^1$ -吡咯啉, 其中 X 表示一条键、Y 表示亚苯基, 优选 1,4-亚苯基。

14. 制备按照权利要求 1 的式 (I) 化合物的方法, 其特征在于

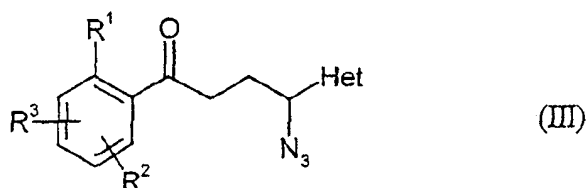
5 A) 用路易斯酸或者质子酸, 任选在稀释剂存在下处理式 (II) 的氨基酮



其中

R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup> 和 Het 具有权利要求 1 中给出的含义,  
或者

10 B) 式 (III) 的叠氮化物

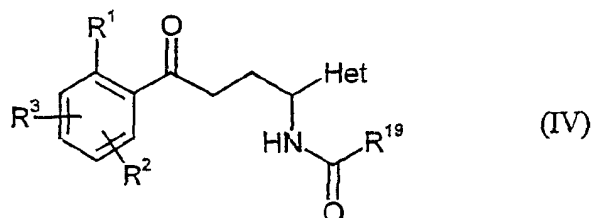


其中

R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup> 和 Het 具有权利要求 1 中给出的含义,

15 与三烷基磷或者三芳基磷或者三烷基亚磷酸酯或者还原剂在稀释剂存在下并且任选在催化剂存在下反应,  
或者

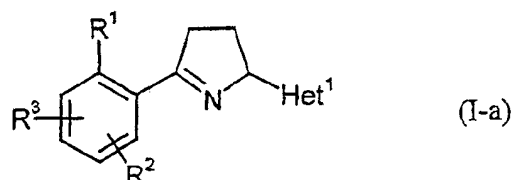
C) 式 (IV) 的酰胺



其中

20 R<sup>19</sup> 表示烷基、卤代烷基、芳基或者芳基烷基, 和

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  和  $Het$  具有权利要求 1 中给出的含义，  
与 N-脱酰化剂任选在稀释剂存在下反应，  
或者  
式 (I-a) 的  $\Delta^1$ -吡咯啉



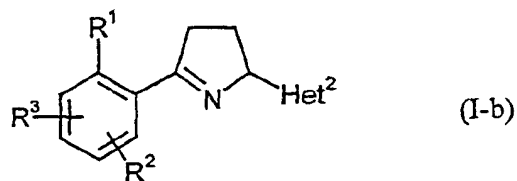
5

其中

$Het^1$  表示被  $R^{5-1}$  单取代的杂芳基，  
 $R^{5-1}$  表示基团  $-Y^1-E$ ，  
 $Y^1$  表示在各种情况下任选被取代的亚苯基或者亚杂环基，  
 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  和  $E$  具有权利要求 1 中给出的含义，  
可通过如下反应制备

10

D) 式 (I-b) 的  $\Delta^1$ -吡咯啉



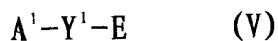
其中

$Het^2$  表示被  $R^{5-2}$  单取代的杂芳基，  
 $R^{5-2}$  表示氯、溴、碘、 $-OSO_2CF_3$  或者  $-OSO_2(CF_2)_3CF_3$ ，和  
 $R^1$ 、 $R^2$  和  $R^3$  具有权利要求 1 中给出的含义，

15

与式 (V) 的 (杂) 环在催化剂的存在下，在二硼酸酯的存在下和任选在酸  
结合剂存在下和任选在稀释剂存在下进行连续反应

20



其中

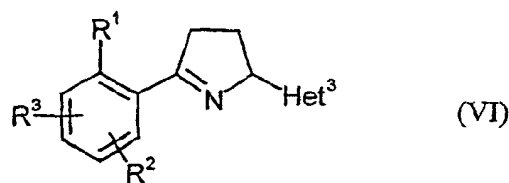
$E$  具有权利要求 1 中给出的含义，  
 $Y^1$  具有上述含义，  
 $A^1$  表示氯、溴、碘、 $-OSO_2CF_3$  或者  $-OSO_2(CF_2)_3CF_3$ ，

25

或者

E) 式 (VI) 的  $\Delta^1$ -吡咯啉





其中

Het<sup>3</sup>表示被A<sup>2</sup>单取代的杂芳基，

- 5 A<sup>2</sup>表示-B(OH)<sub>2</sub>、(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼杂环戊烷)-2-基、(5,5-二甲基-1,3,2-二氧杂硼杂环己烷)-2-基、(4,4,6-三甲基-1,3,2-二氧杂硼杂环己烷)-2-基或者1,3,2-苯并二氧杂硼杂环戊烯-2-基，和

R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>和R<sup>3</sup>具有权利要求1中给出的含义，

- 10 与式(V)的杂环在催化剂的存在下，任选在酸结合剂存在下和任选在稀释剂存在下反应



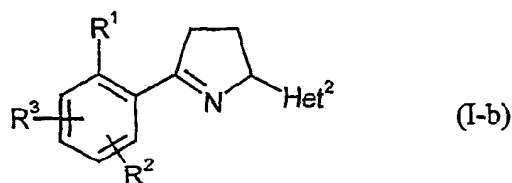
其中

E具有权利要求1中给出的含义，

- 15 Y<sup>1</sup>和A<sup>1</sup>具有上述含义，

或者

F) 式(I-b)的 $\Delta^1$ -吡咯啉



其中

- 20 R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>和R<sup>3</sup>具有权利要求1中给出的含义，

Het<sup>2</sup>具有上述含义，

与式(VII)的硼酸衍生物在催化剂的存在下，任选在酸结合剂存在下和任选在稀释剂存在下反应



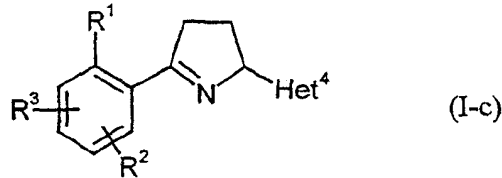
- 25 其中

E 具有权利要求 1 中给出的含义，

$Y^1$  和  $A^2$  具有上述含义，

或者

G) 式 (I-c) 的  $\Delta^1$ -吡咯啉



5

其中

$Het^4$  表示被  $R^{5-3}$  单取代的杂芳基，

$R^{5-3}$  表示溴或者碘，和

$R^1$ 、 $R^2$  和  $R^3$  具有权利要求 1 中给出的含义，

10 与式 (VIII) 的金属有机化合物在催化剂的存在下，任选在酸结合剂存在下和任选在稀释剂存在下反应



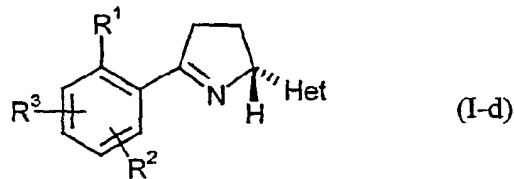
其中

E 具有权利要求 1 中给出的含义，

15  $Y^1$  具有上述含义，

M 表示  $ZnCl_2$ 、 $Sn(Me)_3$  或者  $Sn(n-Bu)_3$ 。

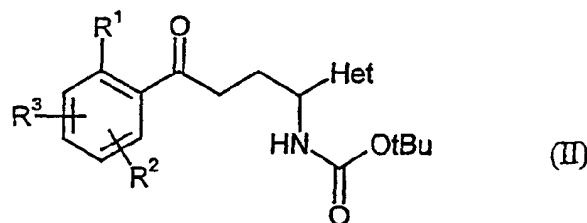
15. 式 (I-d) 的  $\Delta^1$ -吡咯啉



其中

20  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  和  $Het$  具有权利要求 1 中给出的含义。

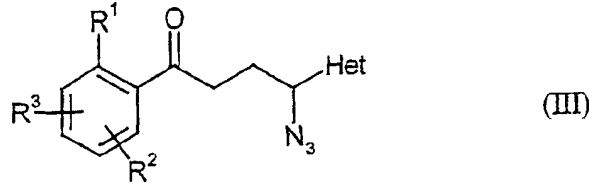
16. 式 (II) 的氨基酮



其中

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 和 Het 具有权利要求 1 中给出的含义。

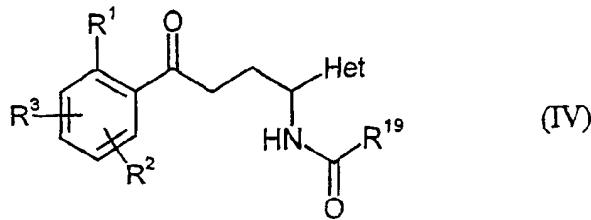
17. 式 (III) 的叠氮化物



5 其中

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 和 Het 具有权利要求 1 中给出的含义。

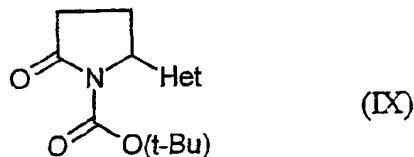
18. 式 (IV) 的酰胺



其中

10  $R^{19}$  表示烷基、卤代烷基、芳基或者芳基烷基，和  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 和 Het 具有权利要求 1 中给出的含义。

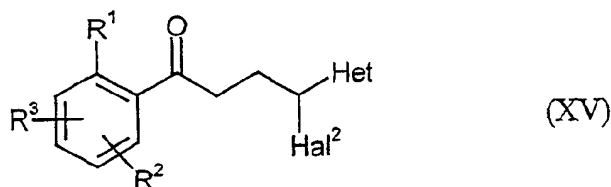
19. 式 (IX) 的内酰胺



其中

15 Het 具有权利要求 1 中给出的含义。

20. 式 (XV) 的卤化物



其中

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 和 Het 具有权利要求 1 中给出的含义，和

Ha<sup>1</sup>表示卤素。

21. 杀虫剂，其特征在于含有至少一种权利要求 1 的式(I)化合物和填充剂和/或表面活性剂。

22. 权利要求 1 的式(I)化合物用于防治有害动物的用途。

5 23. 防治害虫的方法，其特征在于将权利要求 1 的式(I)化合物作用于有害动物和/或它们的栖息地。

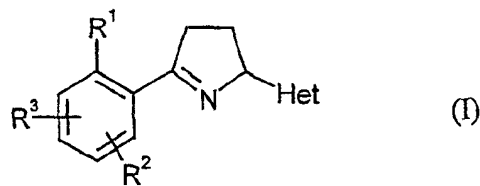
24. 杀虫组合物的制备方法，其特征在于将权利要求 1 的式(I)化合物与填充剂和/或表面活性剂混合。

## 2-杂芳基-3,4-二氢-2H-吡咯衍生物和其作为杀虫剂的应用

5 本发明涉及新的 $\Delta^1$ -吡咯啉，它们的多种制备方法以及它们作为杀虫剂的用途。

已知，许多 $\Delta^1$ -吡咯啉具有杀虫活性（参见 WO 00/21958、WO 99/59968、WO 99/59967 和 WO 98/22438）。这些化合物的活性良好，但是在有些情况下仍不能令人满意。

现已发现式(I)的 $\Delta^1$ -吡咯啉



10

其中

$R^1$  表示卤素、在各种情况下任选被取代的烷基、烷氧基或者 $-S(O)_w R^4$ ， $R^2$  和  $R^3$  相互独立表示氢、卤素或者表示在各种情况下任选被取代的烷基、烷氧基或者烷氧基烷基，

15  $R^4$  表示任选被取代的烷基，

Het 表示任选一或多、相同或不同地被  $R^5$  取代的杂芳基，

$R^5$  表示基团 $-X-Y-Z-E$ ，条件是，当  $X$  不表示直接连接的键时， $Y$  不表示直接连接的键，

20  $X$  表示直接连接的键、氧、 $-S(O)_w-$ 、 $-NR^6-$ 、羰基、羰基氧基、氧基羰基、氧基磺酰基( $OSO_2$ )、亚烷基、卤代亚烷基、亚烯基、卤代亚烯基、亚炔基、亚烷基氧基、氧基亚烷基、氧基亚烷基氧基、 $-S(O)_w-$ 亚烷基、亚环丙基或者亚环氧乙烷基，

$Y$  表示直接连接的键或者表示在各种情况下任选被取代的亚苯基、亚萘基、亚四氢萘基或者亚杂环基，

25  $Z$  表示直接连接的键或者 $-(CH_2)_n-$ ，

$E$  表示氢、卤素、羟基、氰基、甲酰基、硝基、三烷基甲硅烷基、五氟硫基、 $-S(O)_w R^7$ 、 $-OSO_2 R^7$ 、 $-NR^8 R^9$ 、 $-COR^7$ 、 $-CO_2 R^7$ 、 $-OC(O) R^7$ 、 $-CONR^{10} R^{11}$ 、 $-N(R^{12}) COR^{13}$ 、 $-C(R^{14})=N-OR^{15}$ 、 $-SO_2 NR^{16} R^{17}$ ；表示在各

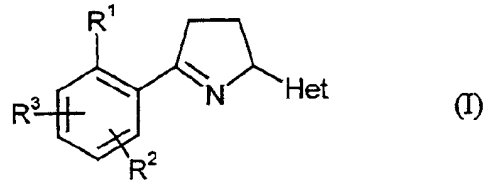
- 种情况下任选被取代的烷基、烯基、炔基、烷氧基、烯基氧基、环烷基、环烷基烷基、环烷基氧基、芳基、芳基烷基、芳基氧基、芳基氧基烷基、饱和或不饱和的杂环基或者杂环基烷基，
- 5  $R^6$  表示在各种情况下任选被取代的烷基、环烷基、环烷基烷基、芳基或者芳基烷基，
- $R^7$  表示在各种情况下任选被取代的烷基、环烷基、芳基或者芳基烷基， $R^8$  和  $R^9$  相互独立表示氢、 $-SO_2R^7$ 、 $-COR^7$ 、 $-CO_2R^7$ ，表示在各种情况下任选被取代的烷基、烯基、环烷基、环烷基烷基、芳基、芳基烷基或者饱和或不饱和的杂环基或者杂环基烷基，
- 10  $R^8$  和  $R^9$  此外一起表示在各种情况下任选被取代的亚烯基或者亚烷基，其中所述亚烷基链在各种情况下可被  $-O-$ 、 $-S-$  或者  $-NR^{18}$ -间隔， $R^{10}$  和  $R^{11}$  相互独立表示氢、 $-SO_2R^7$ ，表示在各种情况下任选被取代的烷基、烯基、环烷基、环烷基烷基、芳基、芳基烷基或者饱和或不饱和的杂环基或者杂环基烷基，
- 15  $R^{10}$  和  $R^{11}$  此外一起表示任选被取代的亚烷基，其中所述亚烷基链在各种情况下可被  $-O-$ 、 $-S-$  或者  $-NR^{18}$ -间隔， $R^{12}$  和  $R^{13}$  相互独立表示氢，表示在各种情况下任选被取代的烷基、环烷基、环烷基烷基、芳基或者芳基烷基，
- $R^{12}$  和  $R^{13}$  此外一起表示在各种情况下任选被取代的亚烷基或者亚烯基，
- 20  $R^{14}$  和  $R^{15}$  相互独立表示氢，表示在各种情况下任选被取代的烷基或者烯基，
- $R^{16}$  和  $R^{17}$  相互独立表示氢，表示任选被取代的烷基或者环烷基， $R^{16}$  和  $R^{17}$  此外一起表示任选被取代的亚烷基、烷氧基亚烷基或者烷硫基
- 25 亚烷基，
- $R^{18}$  表示氢、 $-SO_2R^7$ 、 $-COR^7$  或者  $-CO_2R^7$ ；表示在各种情况下任选被取代的烷基、烯基、环烷基、环烷基烷基、芳基、芳基烷基或者饱和或不饱和的杂环基或者杂环基烷基，
- w 表示 0、1 或者 2，
- 30 n 表示 1、2、3 或者 4。

取决于取代基的性质和数量，式(I)化合物可任选以几何和/或光学异构体、区域异构体和/或构型异构体或者以不同组成的这些异构体

混合物形式存在。这些纯的异构体和异构体混合物都是本发明要求保护的。

此外已发现，所述新的式(I)化合物可通过下述方法之一得到。

式(I)  $\Delta^1$ -吡咯啉



5

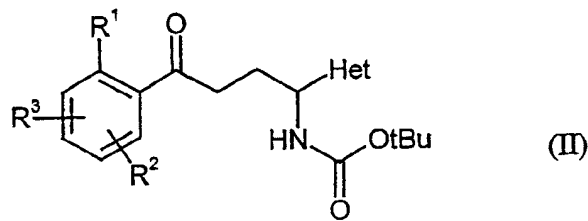
其中

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 和Het具有上述含义，

可通过如下反应制备

A) 用路易斯酸或者质子酸任选在稀释剂存在下处理式(II)的氨基

10 酮



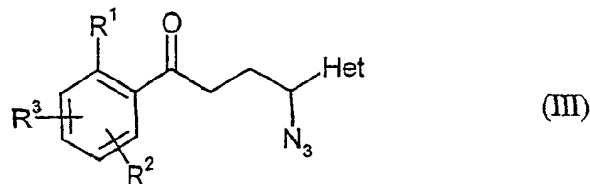
其中

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 和Het具有上述含义，

或者

15

B) 式(III)的叠氮化物



其中

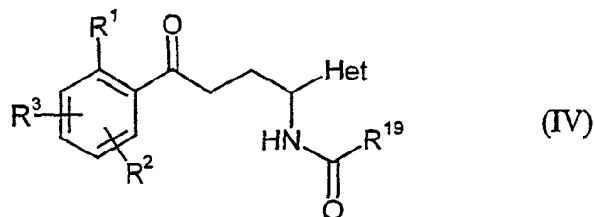
$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 和Het具有上述含义，

与三烷基磷或者三芳基磷或者三烷基亚磷酸酯或者还原剂在稀释剂存在下并且任选在催化剂存在下反应，

20

或者

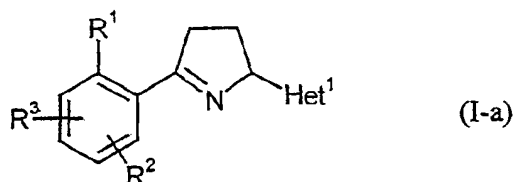
## C) 式(IV)的酰胺



其中

- 5  $R^{19}$  表示烷基、卤代烷基、芳基或者芳基烷基，和  
 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  和 Het 具有上述含义，  
 与 N-脱酰化剂任选在稀释剂存在下反应。

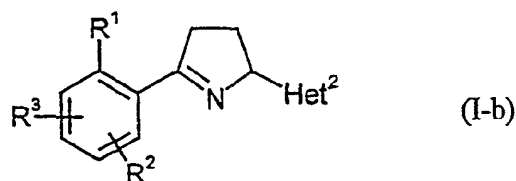
式(I-a)的 $\Delta^1$ -吡咯啉



其中

- 10 Het<sup>1</sup> 表示被  $R^{5-1}$  单取代的杂芳基，  
 $R^{5-1}$  表示基团  $-Y^1-E$ ，  
 $Y^1$  表示在各种情况下任选被取代的亚苯基或者亚杂环基，  
 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  和 E 具有上述含义，  
 可通过如下反应制备

- 15 D) 式(I-b)的 $\Delta^1$ -吡咯啉



其中

- 20 Het<sup>2</sup> 表示被  $R^{5-2}$  单取代的杂芳基，  
 $R^{5-2}$  表示氯、溴、碘、 $-OSO_2CF_3$  或者  $-OSO_2(CF_2)_3CF_3$ ，和  
 $R^1$ 、 $R^2$  和  $R^3$  具有上述含义，  
 与式(V)的(杂)环在催化剂的存在下，在二硼酸酯的存在下和任选  
 在酸结合剂存在下和任选在稀释剂存在下进行连续反应(Tandem-



Reaktion)



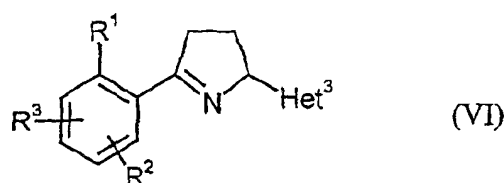
其中

Y<sup>1</sup>和E具有上述含义, 和

5 A<sup>1</sup>表示氯、溴、碘、-OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>或者-OSO<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>,

或者

E) 式(VI)的Δ<sup>1</sup>-吡咯啉



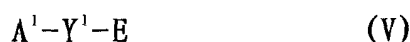
其中

10 Het<sup>3</sup>表示被A<sup>2</sup>单取代的杂芳基,

A<sup>2</sup>表示-B(OH)<sub>2</sub>、(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼杂环戊烷)-2-基、(5,5-二甲基-1,3,2-二氧杂硼杂环己烷)-2-基、(4,4,6-三甲基-1,3,2-二氧杂硼杂环己烷)-2-基或者1,3,2-苯并二氧杂硼杂环戊烯-2-基, 和

15 R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>和R<sup>3</sup>具有上述含义,

与式(V)的杂环在催化剂的存在下, 任选在酸结合剂存在下和任选在稀释剂存在下反应

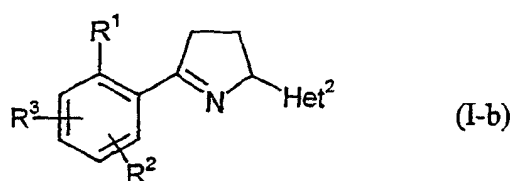


其中

20 Y<sup>1</sup>、E和A<sup>1</sup>具有上述含义,

或者

F) 式(I-b)的Δ<sup>1</sup>-吡咯啉



其中

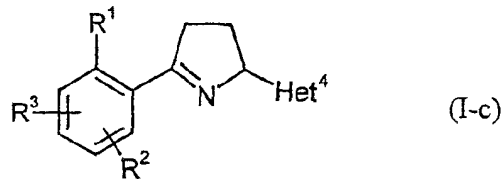
25 R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>和Het<sup>2</sup>具有上述含义,

与式(VII)的硼酸衍生物在催化剂的存在下,任选在酸结合剂存在下和任选在稀释剂存在下反应



其中

- 5  $Y^1$ 、E 和  $A^2$  具有上述含义,  
或者  
G) 式(I-c)的 $\Delta^1$ -吡咯啉



其中

- 10  $Het^4$  表示被  $R^{5-3}$  单取代的杂芳基,  
 $R^{5-3}$  表示溴或者碘, 和  
 $R^1$ 、 $R^2$  和  $R^3$  具有上述含义,

与式(VIII)的金属有机化合物在催化剂的存在下,任选在酸结合剂存在下和任选在稀释剂存在下反应

- 15  $M-Y^1-E \quad (VIII)$

其中

$Y^1$  和 E 具有上述含义, 和  
M 表示  $ZnCl$ 、 $Sn(Me)_3$  或者  $Sn(n-Bu)_3$ 。

- 20 最后已发现, 本发明的式(I)化合物具有很好的杀虫性能并且既可用于保护植物又可用于保护材料, 防治不希望的害虫, 如昆虫。

本发明的 $\Delta^1$ -吡咯啉通过式(I)进行一般定义。

$R^1$  优选表示卤素、烷基、卤代烷基、烷氧基、卤代烷氧基或者  $-S(O)_n-R^4$ 。

- 25  $R^2$  和  $R^3$  各自独立优选表示氢、卤素、烷基、卤代烷基、烷氧基、卤代烷氧基或者烷氧基烷基。

$R^4$  优选表示烷基或者卤代烷基。

Het 优选表示任选被  $R^5$  一至四、相同或不同地取代的 5-至 14-元杂芳基, 其含有 1 至 3 个芳环和一个或多个选自氮、氧和硫的杂原子。

- $R^5$  优选表示基团-X-Y-Z-E, 条件是, 当 X 不表示直接连接的键时, Y 不表示直接连接的键。
- X 优选表示直接连接的键、氧、 $-S(O)_w-$ 、 $-NR^6-$ 、羰基、羰基氧基、氧基羰基、氧基磺酰基( $OSO_2$ )、亚烷基、卤代亚烷基、亚烯基、卤代亚烯基、亚炔基、亚烷基氧基、氧基亚烷基、氧基亚烷基氧基、 $-S(O)_w-$ 亚烷基、亚环丙基或者亚环氧乙烷基。
- Y 优选表示直接连接的键或者表示在各种情况下任选被选自  $W^1$  系列的基团一至四、相同或不同地取代的亚苯基、亚萘基、亚四氢萘基或者 5-至 10-元饱和或不饱和的亚杂环基, 所述亚杂环基含有一个或多个选自氮、氧和硫的杂原子。
- Z 优选表示直接连接的键或者 $-(CH_2)_n-$ 。
- E 优选表示氢、卤素、羟基、氰基、甲酰基、硝基、三烷基甲硅烷基、五氟硫基、 $-S(O)_wR^7$ 、 $-OSO_2R^7$ 、 $-NR^8R^9$ 、 $-COR^7$ 、 $-CO_2R^7$ 、 $-OC(O)R^7$ 、 $-CONR^{10}R^{11}$ 、 $-N(R^{12})COR^{13}$ 、 $-C(R^{14})=N-OR^{15}$ 、 $-SO_2NR^{16}R^{17}$ ; 表示在各种情况下任选被卤素、氰基、烷氧基和/或 $-NR^8R^9$ 一或多、相同或不同地取代的烷基、烯基、炔基、烷氧基、烯基氧基; 或者表示在各种情况下任选被卤素、氰基、硝基、烷基、卤代烷基、烯基、卤代烯基、烷氧基、卤代烷氧基、烷硫基和/或卤代烷硫基一或多、相同或不同地取代的环烷基、环烷基烷基、环烷基氧基、芳基、芳基烷基、芳基氧基、芳基氧基烷基、饱和或不饱和的 5-至 10-元杂环基或者杂环基烷基, 所述每一个杂环基含有一个或多个选自氮、氧和硫的杂原子。
- $W^1$  优选表示卤素、氰基、甲酰基、硝基、三烷基甲硅烷基、烷基、卤代烷基、烷氧基、卤代烷氧基、烯基、卤代烯基、烯基氧基、卤代烯基氧基、烷基羰基、烷氧基羰基、 $-S(O)_wR^7$ 、 $-C(R^{14})=N-OR^{15}$ 、 $-SO_2NR^{16}R^{17}$ 、 $-(CH_2)_pNR^{16}R^{17}$ 、 $-(CH_2)_pN(R^{16})COR^{17}$ 、 $-(CH_2)_pN(R^{16})SO_2R^{17}$ 、 $-OSO_2R^{16}$ 、 $-OSO_2NR^{16}R^{17}$ 。
- $R^6$  优选表示烷基、卤代烷基或者表示在各种情况下任选被卤素、烷基、卤代烷基、烷氧基、卤代烷氧基、烷硫基和/或卤代烷硫基一或多、相同或不同地取代的环烷基、环烷基烷基、芳基或者芳基烷基。
- $R^7$  优选表示任选被卤素和/或 $-NR^8R^9$ 一或多、相同或不同地取代的烷基, 表示在各种情况下任选被卤素、氰基、烷基、卤代烷基、烷

氧基、卤代烷氧基、烷硫基、卤代烷硫基一或多、相同或不同地取代的环烷基、芳基或者芳基烷基。

5  $R^8$  和  $R^9$  各自独立优选表示氢、 $-SO_2R^7$ 、 $-COR^7$ 、 $-CO_2R^7$ ，表示在各种情况下任选被卤素、烷基羰基、烷基羰基氧基、烷基氨基、二烷基氨基、烷氧基、卤代烷氧基、烷硫基和/或卤代烷硫基一或多、相同或不同地取代的烷基或者烯基；表示在各种情况下任选被卤素、氟基、烷基、卤代烷基、烷氧基、卤代烷氧基、烷硫基和/或卤代烷硫基一或多、相同或不同地取代的环烷基、环烷基烷基、芳基、芳基烷基或者饱和或不饱和的 5-至 10-元杂环基或者杂环基烷基，所述每一个杂环基含有一个或多个选自氮、氧和硫的杂原子。

10  $R^8$  和  $R^9$  此外一起优选表示任选被卤素、氟基、烷氧基、卤代烷氧基、烷硫基和/或卤代烷硫基一或多、相同或不同地取代的亚烯基或者表示任选被卤素、氟基、烷基、卤代烷基、烷氧基、卤代烷氧基、烷硫基和/或卤代烷硫基一或多、相同或不同地取代的亚烷基，其中所述亚烷基链在各种情况下可被  $-O-$ 、 $-S-$  或者  $-NR^{18}-$  间隔。

15  $R^{10}$  和  $R^{11}$  各自独立优选表示氢、 $-SO_2R^7$ ，表示在各种情况下任选被卤素、烷基氨基、二烷基氨基、烷氧基和/或烷硫基一或多、相同或不同地取代的烷基或者烯基；表示在各种情况下任选被卤素、氟基、烷基、卤代烷基、烷氧基、卤代烷氧基、烷硫基和/或卤代烷硫基一或多、相同或不同地取代的环烷基、环烷基烷基、芳基、芳基烷基或者饱和或不饱和的 5-至 10-元杂环基或者杂环基烷基，所述每一个杂环基含有一个或多个选自氮、氧和硫的杂原子。

20  $R^{10}$  和  $R^{11}$  此外一起优选表示任选被卤素、氟基、烷基、卤代烷基、烷氧基、卤代烷氧基、烷硫基和/或卤代烷硫基一或多、相同或不同地取代的亚烷基、其中所述亚烷基链在各种情况下可被  $-O-$ 、 $-S-$  或者  $-NR^{18}-$  间隔。

25  $R^{12}$  和  $R^{13}$  各自独立优选表示氢，表示任选被卤素、氟基、烷氧基和/或烷硫基一或多、相同或不同地取代的烷基，表示在各种情况下任选被卤素、氟基、烷基、卤代烷基、烷氧基、卤代烷氧基、烷硫基和/或卤代烷硫基一或多、相同或不同地取代的环烷基、环烷基烷基、芳基或者芳基烷基。

30  $R^{12}$  和  $R^{13}$  此外一起优选表示在各种情况下任选被卤素、烷基、卤代烷

- 基、烷氧基、卤代烷氧基、烷硫基和/或卤代烷硫基一或多、相同或不同地取代的亚烷基或者亚烯基。
- $R^{14}$  和  $R^{15}$  各自独立优选表示氢, 表示烷基、卤代烷基、烯基或者卤代烯基。
- 5  $R^{16}$  和  $R^{17}$  各自独立优选表示氢、烷基、卤代烷基或者表示任选被卤素或者烷基一或多、相同或不同地取代的环烷基。
- $R^{16}$  和  $R^{17}$  此外一起优选表示在各种情况下任选被卤素或者烷基一或多、相同或不同地取代的亚烷基、烷氧基亚烷基或者烷硫基亚烷基。
- 10  $R^{18}$  优选表示氢、 $-SO_2R^7$ 、 $-COR^7$  或者 $-CO_2R^7$ ; 表示在各种情况下任选被卤素、氰基、烷基氨基、二烷基氨基、烷氧基、卤代烷氧基、烷硫基和/或卤代烷硫基一或多、相同或不同地取代的烷基或者烯基; 表示在各种情况下任选被卤素、氰基、烷基、卤代烷基、烷氧基、卤代烷氧基、烷硫基和/或卤代烷硫基一或多、相同或不同
- 15 地取代的环烷基、环烷基烷基、芳基、芳基烷基、饱和或不饱和的 5-至 10-元杂环基或者杂环基烷基, 所述每一个杂环基含有一个或多个选自氮、氧和硫的杂原子。
- w 优选表示 0、1 或者 2。
- n 优选表示 1、2、3 或者 4。
- 20 p 优选表示 0、1 或者 2。
- $R^1$  特别优选表示卤素、 $C_1-C_6$ -烷基、 $C_1-C_6$ -卤代烷基、 $C_1-C_6$ -烷氧基、 $C_1-C_6$ -卤代烷氧基或者 $-S(O)_wR^4$ 。
- $R^2$  和  $R^3$  各自独立特别优选表示氢、卤素、 $C_1-C_6$ -烷基、 $C_1-C_6$ -卤代烷基、 $C_1-C_6$ -烷氧基、 $C_1-C_6$ -卤代烷氧基或者 $C_1-C_6$ -烷氧基- $C_1-C_6$ -烷基。
- 25  $R^4$  特别优选表示  $C_1-C_6$ -烷基或者  $C_1-C_6$ -卤代烷基。
- Het 特别优选表示任选被  $R^5$  一至四、相同或不同地取代的 5-至 14-元杂芳基, 其含有 1 至 3 个芳环和 1-4 个杂原子, 所述杂原子包括 0-4 个氮原子、0-2 个不相邻的氧原子和/或 0-2 个不相邻的硫原子(特别是噻吩基、苯并噻吩基、呋喃基、苯并呋喃基、吡啶基、噻吩并噻吩基、噻吩并呋喃基、噻吩并苯并噻吩基、噻吩并苯并呋喃基、吡啶基、嘧啶基、哒嗪基、吡嗪基、三唑基或者四唑基)。
- 30  $R^5$  特别优选表示基团 $-X-Y-Z-E$ , 条件是, 当 X 不表示直接连接的键时,

Y 不表示直接连接的键。

X 特别优选表示直接连接的键、氧、 $-S(O)_w-$ 、 $-NR^6-$ 、羰基、羰基氧基、氧基羰基、氧基磺酰基( $OSO_2$ )、 $C_1-C_6$ -亚烷基、 $C_1-C_6$ -卤代亚烷基、 $C_2-C_6$ -亚烯基、 $C_2-C_6$ -卤代亚烯基、 $C_2-C_6$ -亚炔基、 $C_1-C_6$ -亚烷基氧基、 $C_1-C_6$ -氧基亚烷基、氧基- $C_1-C_6$ -亚烷基氧基、 $-S(O)_w-C_1-C_6$ -亚烷基、亚环丙基或者亚环氧乙烷基。

Y 特别优选表示直接连接的键或者表示在各种情况下任选被选自 W' 系列的基团一至四、相同或不同地取代的 1,4-亚苯基、1,3-亚苯基、1,2-亚苯基、2,6-亚萘基、2,7-亚萘基、1,4-亚萘基、2,6-(1,2,3,4-四氢)-亚萘基、2,7-(1,2,3,4-四氢)亚萘基、1,4-(1,2,3,4-四氢)-亚萘基、5,8-(1,2,3,4-四氢)亚萘基；或者表示在各种情况下任选被选自 W' 系列的基团一至四、相同或不同地取代的 5-至 6-元、饱和或不饱和的亚杂环基，所述亚杂环基具有 1-3 个杂原子，所述杂原子包括 0-3 个氮原子、0-2 个不相邻的氧原子和/或 0-2 个不相邻的硫原子(特别是亚咪唑基、亚噁吩基、亚吡咯基、亚噁唑基、亚噻唑基、亚吡啶基、亚嘧啶基、亚哒嗪基或者亚吡嗪基)。

Z 特别优选表示直接连接的键或者 $-(CH_2)_n-$ 。

E 特别优选表示氢、氟、氯、溴、羟基、氰基、甲酰基、硝基、三- $(C_1-C_6$ -烷基)甲硅烷基、五氟硫基、 $-S(O)_wR^7$ 、 $-OSO_2R^7$ 、 $-NR^8R^9$ 、 $-COR^7$ 、 $-CO_2R^7$ 、 $-OC(O)R^7$ 、 $-CONR^{10}R^{11}$ 、 $-N(R^{12})COR^{13}$ 、 $-C(R^{14})=N-OR^{15}$ 、 $-SO_2NR^{16}R^{17}$ ；表示在各种情况下任选被卤素、氰基、 $C_1-C_{10}$ -烷氧基和/或 $-NR^8R^9$ 一或多、相同或不同地取代的  $C_1-C_{20}$ -烷基、 $C_2-C_{20}$ -烯基、 $C_2-C_{10}$ -炔基、 $C_1-C_{20}$ -烷氧基、 $C_2-C_{20}$ -烯基氧基；或者表示在各种情况下任选被卤素、氰基、硝基、 $C_1-C_6$ -烷基、 $C_1-C_6$ -卤代烷基、 $C_2-C_6$ -烯基、 $C_2-C_6$ -卤代烯基、 $C_1-C_6$ -烷氧基、 $C_1-C_6$ -卤代烷氧基、 $C_1-C_6$ -烷硫基、 $C_1-C_6$ -卤代烷硫基一至四、相同或不同地取代的  $C_3-C_{12}$ -环烷基、 $C_3-C_7$ -环烷基- $C_1-C_4$ -烷基、 $C_3-C_{12}$ -环烷基氧基、芳基、芳基- $C_1-C_4$ -烷基、芳基氧基、芳基氧基- $C_1-C_4$ -烷基、饱和或不饱和的 5-至 10-元杂环基或者杂环基- $C_1-C_4$ -烷基，所述每一个杂环基具有 1-4 个杂原子，所述杂原子包括 0-4 个氮原子、0-2 个不相邻的氧原子和/或 0-2 个不相邻的硫原子(特别是四唑



- 烷基, 所述每一个杂环基具有 1-4 个杂原子, 所述杂原子包括 0-4 个氮原子、0-2 个不相邻的氧原子和/或 0-2 个不相邻的硫原子(特别是四唑基、呋喃基、糠基、苯并呋喃基、四氢呋喃基、噻吩基、噻吩甲基、苯并噻吩基、噻吩烷基、吡咯基、吡啶基、吡咯啉基、吡咯烷基、噁唑基、苯并噁唑基、异噁唑基、咪唑基、吡唑基、噻唑基、苯并噻唑基、噻唑烷基、吡啶基、嘧啶基、哒嗪基(Pyridazyl)、吡嗪基、哌啶基、吗啉基、硫代吗啉基、三嗪基、三唑基、喹啉基或者异喹啉基)。
- 5  $R^8$  和  $R^9$  此外一起特别优选表示任选被卤素、氰基、 $C_1-C_6$ -烷氧基、 $C_1-C_6$ -卤代烷氧基、 $C_1-C_6$ -烷硫基、 $C_1-C_6$ -卤代烷硫基一或多、相同或不同地取代的  $C_2-C_{12}$ -亚烯基或者表示任选在亚烷基部分被卤素、
- 10 氰基、 $C_1-C_6$ -烷基、 $C_1-C_6$ -卤代烷基、 $C_1-C_6$ -烷氧基、 $C_1-C_6$ -卤代烷氧基、 $C_1-C_6$ -烷硫基、 $C_1-C_6$ -卤代烷硫基一或多、相同或不同地取代的  $C_3-C_{12}$ -亚烷基, 其中所述亚烷基链在各种情况下可被-O-、-S-或者-NR<sup>18</sup>-间隔。
- 15  $R^{10}$  和  $R^{11}$  各自独立特别优选表示氢、 $-SO_2R^7$ , 表示在各种情况下任选被卤素、 $C_1-C_6$ -烷基氨基、二- $(C_1-C_6$ -烷基)氨基、 $C_1-C_6$ -烷氧基、 $C_1-C_6$ -卤代烷氧基、 $C_1-C_6$ -烷硫基、 $C_1-C_6$ -卤代烷硫基一至十三、相同或不同地取代的  $C_1-C_6$ -烷基或者  $C_2-C_6$ -烯基; 表示在各种情况下任选
- 20 被卤素、氰基、 $C_1-C_6$ -烷基、 $C_1-C_6$ -卤代烷基、 $C_1-C_6$ -烷氧基、 $C_1-C_6$ -卤代烷氧基、 $C_1-C_6$ -烷硫基、 $C_1-C_6$ -卤代烷硫基一至四、相同或不同地取代的  $C_3-C_7$ -环烷基、 $C_3-C_7$ -环烷基- $C_1-C_4$ -烷基、芳基、芳基- $C_1-C_4$ -烷基或者饱和或不饱和的 5-至 10-元杂环基或者杂环基- $C_1-C_4$ -烷基, 所述每一个杂环基具有 1-4 个杂原子, 所述杂原子
- 25 包括 0-4 个氮原子、0-2 个不相邻的氧原子和/或 0-2 个不相邻的硫原子(特别是四唑基、呋喃基、糠基、苯并呋喃基、四氢呋喃基、噻吩基、噻吩甲基、苯并噻吩基、噻吩烷基、吡咯基、吡啶基、吡咯啉基、吡咯烷基、噁唑基、苯并噁唑基、异噁唑基、咪唑基、吡唑基、噻唑基、苯并噻唑基、噻唑烷基、吡啶基、嘧啶基、哒嗪基、吡嗪基、哌啶基、吗啉基、硫代吗啉基、三嗪基、三唑基、喹啉基或者异喹啉基)。
- 30  $R^{10}$  和  $R^{11}$  此外一起特别优选表示在各种情况下任选在亚烷基部分被卤



- 素、氰基、 $C_1-C_6$ -烷基、 $C_1-C_6$ -卤代烷基、 $C_1-C_6$ -烷氧基、 $C_1-C_6$ -卤代烷氧基、 $C_1-C_6$ -烷硫基、 $C_1-C_6$ -卤代烷硫基一至四、相同或不同地取代的  $C_3-C_6$ -亚烷基、 $-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$ 、 $-(CH_2)_2-S-(CH_2)_2-$  或者  $-(CH_2)_2-N(R^{18})-(CH_2)_2-$ 。
- 5  $R^{12}$  和  $R^{13}$  各自独立特别优选表示氢，表示任选被卤素、氰基、 $C_1-C_6$ -烷氧基、 $C_1-C_6$ -烷硫基一至十三、相同或不同地取代的  $C_1-C_6$ -烷基，表示在各种情况下任选被卤素、氰基、 $C_1-C_6$ -烷基、 $C_1-C_6$ -卤代烷基、 $C_1-C_6$ -烷氧基、 $C_1-C_6$ -卤代烷氧基、 $C_1-C_6$ -烷硫基、 $C_1-C_6$ -卤代烷硫基一至八、相同或不同地取代的  $C_3-C_7$ -环烷基、 $C_3-C_7$ -环烷基
- 10  $-C_1-C_4$ -烷基、芳基或者芳基- $C_1-C_4$ -烷基。
- $R^{12}$  和  $R^{13}$  此外一起特别优选表示在各种情况下任选被卤素、 $C_1-C_6$ -烷基、 $C_1-C_6$ -卤代烷基、 $C_1-C_6$ -烷氧基、 $C_1-C_6$ -卤代烷氧基、 $C_1-C_6$ -烷硫基、 $C_1-C_6$ -卤代烷硫基一至八、相同或者不同地取代的  $C_3-C_{10}$ -亚烷基或者  $C_3-C_{10}$ -亚烯基。
- 15  $R^{14}$  和  $R^{15}$  各自独立特别优选表示氢，表示  $C_1-C_6$ -烷基、 $C_1-C_6$ -卤代烷基、 $C_2-C_6$ -烯基或者  $C_2-C_6$ -卤代烯基。
- $R^{16}$  和  $R^{17}$  各自独立特别优选表示氢、 $C_1-C_6$ -烷基、 $C_1-C_6$ -卤代烷基或者表示任选被氟、氯、溴和/或  $C_1-C_6$ -烷基一至八、相同或不同地取代的  $C_3-C_7$ -环烷基。
- 20  $R^{16}$  和  $R^{17}$  此外一起特别优选表示在各种情况下任选地被氟、氯、溴和/或  $C_1-C_6$ -烷基一至九、相同或不同地取代的  $C_3-C_6$ -亚烷基、 $C_1-C_3$ -烷氧基- $C_1-C_3$ -亚烷基或者  $C_1-C_3$ -烷硫基- $C_1-C_3$ -亚烷基。
- $R^{18}$  特别优选表示氢、 $-SO_2R^7$ 、 $-COR^7$  或者  $-CO_2R^7$ ；表示在各种情况下任选被卤素、氰基、 $C_1-C_6$ -烷基氨基、二- $(C_1-C_6$ -烷基)氨基、 $C_1-C_6$ -烷氧基、 $C_1-C_6$ -卤代烷氧基、 $C_1-C_6$ -烷硫基、 $C_1-C_6$ -卤代烷硫基一或多、相同或不同地取代的  $C_1-C_{20}$ -烷基或者  $C_2-C_{20}$ -烯基；表示在各种情况下任选被卤素、氰基、 $C_1-C_6$ -烷基、 $C_1-C_6$ -卤代烷基、 $C_1-C_6$ -烷氧基、 $C_1-C_6$ -卤代烷氧基、 $C_1-C_6$ -烷硫基、 $C_1-C_6$ -卤代烷硫基一至四、相同或不同地取代的  $C_3-C_{12}$ -环烷基、 $C_3-C_7$ -环烷基- $C_1-C_4$ -
- 25 烷基、芳基、芳基- $C_1-C_4$ -烷基、饱和或不饱和的 5-至 10-元杂环基或者杂环基- $C_1-C_4$ -烷基，所述每一个杂环基具有 1-4 个杂原子，所述杂原子包括 0-4 个氮原子、0-2 个不相邻的氧原子和/
- 30

- 或 0-2 个不相邻的硫原子(特别是四唑基、咪唑基、糠基、苯并咪唑基、四氢咪唑基、噻吩基、噻吩甲基、苯并噻吩基、噻吩烷基、吡咯基、吲哚基、吡咯啉基、吡咯烷基、噁唑基、苯并噁唑基、异噁唑基、咪唑基、吡唑基、噻唑基、苯并噻唑基、噻唑烷基、吡啶基、嘧啶基、哒嗪基、吡嗪基、哌啶基、吗啉基、硫代吗啉基、三嗪基、三唑基、喹啉基或者异喹啉基)。
- 5 w 特别优选表示 0、1 或者 2。  
 n 特别优选表示 1、2 或者 3。  
 p 特别优选表示 0、1 或者 2。
- 10 R<sup>1</sup> 十分特别优选表示氟、氯、溴、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷基、具有 1-9 个氟、氯和/或溴原子的 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-卤代烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷氧基、具有 1-9 个氟、氯和/或溴原子的 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-卤代烷氧基或者-S(O)<sub>w</sub>R<sup>4</sup>。
- R<sup>2</sup> 和 R<sup>3</sup> 各自独立十分特别优选表示氢、氟、氯、溴、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷基、具有 1-9 个氟、氯和/或溴原子的 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-卤代烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷氧基或者具有 1-9 个氟、氯和/或溴原子的 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-卤代烷氧基。
- 15 R<sup>4</sup> 十分特别优选表示 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷基或者表示在各种情况下被氟或者氯取代的甲基或者乙基。
- Het 十分特别优选表示任选在各种情况下被 R<sup>5</sup> 一至三、相同或不同地取代的 2-噻吩基、3-噻吩基、2-苯并[b]噻吩基、2-咪唑基、3-咪唑基、2-苯并[b]咪唑基、2-吲哚基、2-噻吩并[3,2-b]噻吩基、2-噻吩并[3,2-b]咪唑基、5-噻吩并[3,2-b]咪唑基、2-噻吩并[2,3-f][1]苯并噻吩基、2-噻吩并[2,3-f][1]苯并咪唑基、6-噻吩并[2,3-f][1]苯并咪唑基、2-吡啶基、3-吡啶基、2-嘧啶基、5-嘧啶基、3-哒嗪基、4-哒嗪基、2-吡嗪基、三唑基或者四唑基。
- 20 R<sup>5</sup> 十分特别优选表示基团-X-Y-Z-E, 条件是, 当 X 不表示直接连接的键时, Y 不表示直接连接的键。
- X 十分特别优选表示直接连接的键、氧、-S(O)<sub>w</sub>-、-NR<sup>6</sup>-、羰基、羰基氧基、氧基羰基、氧基磺酰基(OSO<sub>2</sub>)、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-亚烷基、具有 1-8 个氟、氯和/或溴原子的 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-卤代亚烷基、C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-亚烯基、具有 1-6 个氟、氯和/或溴原子的 C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-卤代亚烯基、C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-亚炔基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-亚烷基氧基、氧基-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-亚烷基、氧基-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-亚烷基氧基或者-S(O)<sub>w</sub>-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-亚烷基。
- 30

- Y 十分特别优选表示直接连接的键或者表示在各种情况下任选被选自 W<sup>1</sup>系列的基团一至三、相同或不同地取代的 1,4-亚苯基、1,3-亚苯基、1,2-亚苯基、2,6-亚萘基、2,7-亚萘基、1,4-亚萘基、2,6-(1,2,3,4-四氢)-亚萘基、2,7-(1,2,3,4-四氢)亚萘基、1,4-(1,2,3,4-四氢)-亚萘基、5,8-(1,2,3,4-四氢)亚萘基、2,4-亚咪喃基、2,4-亚噻吩基、2,4-亚吡咯基、2,5-亚噁唑基、2,5-亚噻唑基、2,5-亚吡啶基、2,6-亚吡啶基、2,5-亚嘧啶基、3,6-亚哒嗪基或者 2,5-亚吡嗪基。
- Z 十分特别优选表示直接连接的键或者  $-(CH_2)_n-$ 。
- 10 E 十分特别优选表示氢、氟、氯、溴、羟基、氰基、甲酰基、硝基、三甲基甲硅烷基、二甲基叔丁基甲硅烷基、 $-S(O)_wR^7$ 、 $-OSO_2R^7$ 、 $-NR^8R^9$ 、 $-COR^7$ 、 $-CO_2R^7$ 、 $-OC(O)R^7$ 、 $-CONR^{10}R^{11}$ 、 $-N(R^{12})COR^{13}$ 、 $-SO_2NR^{16}R^{17}$ ；表示在各种情况下任选被氟、氯、溴、氰基、 $C_1-C_6$ -烷氧基和/或  $-NR^8R^9$  一或多、相同或不同地取代的  $C_1-C_{16}$ -烷基、 $C_2-C_{16}$ -烯基、 $C_2-C_6$ -炔基、 $C_1-C_{16}$ -烷氧基、 $C_2-C_{16}$ -烯基氧基；或者表示在各种情况下任选被氟、氯、溴、氰基、 $C_1-C_4$ -烷基、 $C_1-C_4$ -卤代烷基、 $C_2-C_6$ -烯基、 $C_2-C_6$ -卤代烯基、 $C_1-C_4$ -烷氧基、 $C_1-C_4$ -卤代烷氧基、 $C_1-C_4$ -烷硫基、 $C_1-C_4$ -卤代烷硫基一至三、相同或者不同地取代的  $C_3-C_{10}$ -环烷基、 $C_3-C_6$ -环烷基- $C_1-C_4$ -烷基、 $C_3-C_{10}$ -环烷基氧基、苯基、苯氧基、苄基、苄基乙基、苄基氧基、四唑基、咪喃基、糠基、苯并咪喃基、四氢咪喃基、噻吩基、噻吩甲基、苯并噻吩基、噻吩烷基、吡咯基、吡啶基、吡咯啉基、吡咯烷子基、吡咯烷基、噁唑基、苯并噁唑基、异噁唑基、咪唑基、吡唑基、噻唑基、苯并噻唑基、噻唑烷基、吡啶基、嘧啶基、哒嗪基、吡嗪基、哌啶基、哌啶子基、吗啉基、硫代吗啉基、吗啉代、硫代吗啉代、三嗪基、三唑基、喹啉基或者异喹啉基。
- 15  $C_1-C_{16}$ -烷氧基、 $C_2-C_{16}$ -烯基氧基；或者表示在各种情况下任选被氟、氯、溴、氰基、 $C_1-C_4$ -烷基、 $C_1-C_4$ -卤代烷基、 $C_2-C_6$ -烯基、 $C_2-C_6$ -卤代烯基、 $C_1-C_4$ -烷氧基、 $C_1-C_4$ -卤代烷氧基、 $C_1-C_4$ -烷硫基、 $C_1-C_4$ -卤代烷硫基一至三、相同或者不同地取代的  $C_3-C_{10}$ -环烷基、 $C_3-C_6$ -环烷基- $C_1-C_4$ -烷基、 $C_3-C_{10}$ -环烷基氧基、苯基、苯氧基、苄基、苄基乙基、苄基氧基、四唑基、咪喃基、糠基、苯并咪喃基、四氢咪喃基、噻吩基、噻吩甲基、苯并噻吩基、噻吩烷基、吡咯基、吡啶基、吡咯啉基、吡咯烷子基、吡咯烷基、噁唑基、苯并噁唑基、异噁唑基、咪唑基、吡唑基、噻唑基、苯并噻唑基、噻唑烷基、吡啶基、嘧啶基、哒嗪基、吡嗪基、哌啶基、哌啶子基、吗啉基、硫代吗啉基、吗啉代、硫代吗啉代、三嗪基、三唑基、喹啉基或者异喹啉基。
- 20 环烷基氧基、苯基、苯氧基、苄基、苄基乙基、苄基氧基、四唑基、咪喃基、糠基、苯并咪喃基、四氢咪喃基、噻吩基、噻吩甲基、苯并噻吩基、噻吩烷基、吡咯基、吡啶基、吡咯啉基、吡咯烷子基、吡咯烷基、噁唑基、苯并噁唑基、异噁唑基、咪唑基、吡唑基、噻唑基、苯并噻唑基、噻唑烷基、吡啶基、嘧啶基、哒嗪基、吡嗪基、哌啶基、哌啶子基、吗啉基、硫代吗啉基、吗啉代、硫代吗啉代、三嗪基、三唑基、喹啉基或者异喹啉基。
- 25 基、吡嗪基、哌啶基、哌啶子基、吗啉基、硫代吗啉基、吗啉代、硫代吗啉代、三嗪基、三唑基、喹啉基或者异喹啉基。
- W<sup>1</sup> 十分特别优选表示氟、氯、溴、氰基、甲酰基、三甲基甲硅烷基、二甲基叔丁基甲硅烷基、 $C_1-C_4$ -烷基、 $C_1-C_4$ -烷氧基、 $C_2-C_4$ -烯基、 $C_2-C_4$ -烯基氧基；表示在各种情况下具有 1-9 个氟、氯和/或溴原子的  $C_1-C_4$ -卤代烷基、 $C_1-C_4$ -卤代烷氧基、在各种情况下具有 1-8 个氟、氯和/或溴原子的  $C_2-C_4$ -卤代烯基、 $C_2-C_4$ -卤代烯基氧基；表示  $C_1-C_4$ -烷基羰基、 $C_1-C_4$ -烷氧基羰基、 $-S(O)_wR^7$ 、 $-SO_2NR^{16}R^{17}$ 、
- 30 表示  $C_1-C_4$ -烷基羰基、 $C_1-C_4$ -烷氧基羰基、 $-S(O)_wR^7$ 、 $-SO_2NR^{16}R^{17}$ 、

$-(\text{CH}_2)_p\text{NR}^{16}\text{R}^{17}$ 、 $-(\text{CH}_2)_p\text{N}(\text{R}^{16})\text{COR}^{17}$ 、 $-(\text{CH}_2)_p\text{N}(\text{R}^{16})\text{SO}_2\text{R}^{17}$ 、 $-\text{OSO}_2\text{R}^{16}$ 、 $-\text{OSO}_2\text{NR}^{16}\text{R}^{17}$ 。

- 5  $\text{R}^6$  十分特别优选表示甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、三氟甲基、三氟乙基，或者表示任选被氟、氯、溴、 $\text{C}_1\text{-C}_4$ -烷基、 $\text{C}_1\text{-C}_4$ -烷氧基、 $\text{C}_1\text{-C}_4$ -烷硫基、在各种情况下具有 1-9 个氟、氯和/或溴原子的  $\text{C}_1\text{-C}_4$ -卤代烷基、 $\text{C}_1\text{-C}_4$ -卤代烷氧基和/或  $\text{C}_1\text{-C}_4$ -卤代烷硫基一至四、相同或不同地取代的环丙基、环丙基甲基、环戊基、环戊基甲基、环己基、环己基甲基、苯基、苄基或者苯基乙基。
- 10  $\text{R}^7$  十分特别优选表示任选被氟、氯、溴和/或 $-\text{NR}^8\text{R}^9$ 一或多、相同或不同地取代的  $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -烷基，表示在各种情况下任选被氟、氯、溴、氰基、 $\text{C}_1\text{-C}_4$ -烷基、 $\text{C}_1\text{-C}_4$ -烷氧基、 $\text{C}_1\text{-C}_4$ -烷硫基、在各种情况下具有 1-9 个氟、氯和/或溴原子  $\text{C}_1\text{-C}_4$ -卤代烷基、 $\text{C}_1\text{-C}_4$ -卤代烷氧基、和/或  $\text{C}_1\text{-C}_4$ -卤代烷硫基一至四、相同或不同地取代的环丙基、环戊基、环己基、苯基或者苄基。
- 15  $\text{R}^8$  和  $\text{R}^9$  各自独立十分特别优选表示氢、 $-\text{SO}_2\text{R}^7$ 、 $-\text{COR}^7$ 、 $-\text{CO}_2\text{R}^7$ ，表示在各种情况下任选被氟、氯、溴、 $\text{C}_1\text{-C}_4$ -烷基羰基、 $\text{C}_1\text{-C}_4$ -烷基羰基氧基、 $\text{C}_1\text{-C}_4$ -烷基氨基、二- $(\text{C}_1\text{-C}_4\text{-烷基})$ -氨基、 $\text{C}_1\text{-C}_4$ -烷氧基、 $\text{C}_1\text{-C}_4$ -卤代烷氧基、 $\text{C}_1\text{-C}_4$ -烷硫基、 $\text{C}_1\text{-C}_4$ -卤代烷硫基一或多、相同或不同地取代的  $\text{C}_1\text{-C}_{16}$ -烷基或者  $\text{C}_2\text{-C}_{16}$ -烯基；表示在各种情况下任选被氟、氯、溴、氰基、 $\text{C}_1\text{-C}_4$ -烷基、 $\text{C}_1\text{-C}_4$ -卤代烷基、 $\text{C}_1\text{-C}_4$ -烷氧基、 $\text{C}_1\text{-C}_4$ -卤代烷氧基、 $\text{C}_1\text{-C}_4$ -烷硫基、 $\text{C}_1\text{-C}_4$ -卤代烷硫基一至三、相同或不同地取代的  $\text{C}_3\text{-C}_{10}$ -环烷基、 $\text{C}_3\text{-C}_6$ -环烷基- $\text{C}_1\text{-C}_4$ -烷基、苯基、苄基、苯基乙基、四唑基、咪唑基、糠基、苯并咪唑基、四氢咪唑基、噻吩基、噻吩甲基、苯并噻吩基、噻吩烷基、吡咯基、吡啶基、吡咯啉基、吡咯烷基、噁唑基、苯并噁唑基、异噁唑基、咪唑基、吡唑基、噻唑基、苯并噻唑基、噻唑烷基、吡啶基、嘧啶基、哒嗪基、吡嗪基、哌啶基、吗啉基、硫代吗啉基、三嗪基、三唑基、喹啉基或者异喹啉基。
- 20  $\text{R}^8$  和  $\text{R}^9$  此外一起十分特别优选表示任选被氟、氯、溴、 $\text{C}_1\text{-C}_4$ -烷氧基、 $\text{C}_1\text{-C}_4$ -卤代烷氧基、 $\text{C}_1\text{-C}_4$ -烷硫基、 $\text{C}_1\text{-C}_4$ -卤代烷硫基一或多、相同或不同地取代的  $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ -亚烯基或者表示任选在亚烷基部分被
- 25
- 30

氟、氯、氰基、 $C_1-C_4$ -烷基、 $C_1-C_4$ -卤代烷基、 $C_1-C_4$ -烷氧基、 $C_1-C_4$ -卤代烷氧基、 $C_1-C_4$ -烷硫基、 $C_1-C_4$ -卤代烷硫基一或多、相同或不同地取代的  $C_3-C_{10}$ -亚烷基，其中所述亚烷基链在各种情况下可被-O-、-S-或者-NR<sup>18</sup>-间隔。

- 5 R<sup>10</sup> 和 R<sup>11</sup> 各自独立十分特别优选表示氢、-SO<sub>2</sub>R<sup>7</sup>，表示在各种情况下任选被氟、氯、溴、 $C_1-C_4$ -烷基氨基、二-( $C_1-C_4$ -烷基)氨基、 $C_1-C_4$ -烷氧基、 $C_1-C_4$ -卤代烷氧基、 $C_1-C_4$ -烷硫基、 $C_1-C_4$ -卤代烷硫基一至九、相同或不同地取代的  $C_1-C_6$ -烷基或者  $C_2-C_6$ -烯基；表示在各种情况下任选被氟、氯和/或溴、氰基、 $C_1-C_4$ -烷基、 $C_1-C_4$ -卤代烷基、 $C_1-C_4$ -烷氧基、 $C_1-C_4$ -卤代烷氧基、 $C_1-C_4$ -烷硫基、 $C_1-C_4$ -卤代烷硫基一至三、相同或不同地取代的  $C_3-C_6$ -环烷基、 $C_3-C_6$ -环烷基- $C_1-C_4$ -烷基、苯基、苄基、苯基乙基、四唑基、咪唑基、糠基、苯并咪唑基、四氢咪唑基、噻吩基、噻吩甲基、苯并噻吩基、噻吩烷基、吡咯基、吡啶基、吡咯啉基、吡咯烷基、噁唑基、苯并噁唑基、异噁唑基、咪唑基、吡唑基、噻唑基、苯并噻唑基、噻唑烷基、吡啶基、嘧啶基、吡嗪基、哒嗪基、哌啶基、吗啉基、硫代吗啉基、三嗪基、三唑基、喹啉基或者异喹啉基。
- 10
- 15

- R<sup>10</sup> 和 R<sup>11</sup> 此外一起十分特别优选表示在各种情况下任选在亚烷基部分被氟、氯、氰基、 $C_1-C_4$ -烷基、 $C_1-C_4$ -卤代烷基、 $C_1-C_4$ -烷氧基、 $C_1-C_4$ -卤代烷氧基、 $C_1-C_4$ -烷硫基、 $C_1-C_4$ -卤代烷硫基一至四、相同或不同地取代的  $C_4-C_6$ -亚烷基、-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-、-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-、-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-N(R<sup>18</sup>)-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-。
- 20

- R<sup>12</sup> 和 R<sup>13</sup> 各自独立十分特别优选表示氢，表示任选被氟、氯、溴、 $C_1-C_4$ -烷氧基、 $C_1-C_4$ -烷硫基一至九、相同或不同地取代的  $C_1-C_6$ -烷基，表示在各种情况下任选被氟、氯、溴、 $C_1-C_4$ -烷基、 $C_1-C_4$ -卤代烷基、 $C_1-C_4$ -烷氧基、 $C_1-C_4$ -卤代烷氧基、 $C_1-C_4$ -烷硫基、 $C_1-C_4$ -卤代烷硫基一至四、相同或不同地取代的  $C_3-C_6$ -环烷基、 $C_3-C_6$ -环烷基- $C_1-C_4$ -烷基、苯基、苄基或者苯基乙基。
- 25

- R<sup>12</sup> 和 R<sup>13</sup> 此外一起十分特别优选表示在各种情况下任选被氟、氯、溴、 $C_1-C_4$ -烷基、 $C_1-C_4$ -卤代烷基、 $C_1-C_4$ -烷氧基、 $C_1-C_4$ -卤代烷氧基、 $C_1-C_4$ -烷硫基、 $C_1-C_4$ -卤代烷硫基一至四、相同或不同地取代的  $C_3-C_8$ -亚烷基或者  $C_3-C_8$ -亚烯基。
- 30

- $R^{16}$  和  $R^{17}$  各自独立十分特别优选表示氢、 $C_1$ - $C_6$ -烷基、具有 1-9 个氟、氯和/或溴原子的  $C_1$ - $C_4$ -卤代烷基或者表示任选被氟、氯、溴和/或  $C_1$ - $C_4$ -烷基一至四、相同或不同地取代的  $C_3$ - $C_6$ -环烷基。
- $R^{16}$  和  $R^{17}$  此外一起十分特别优选表示  $-(CH_2)_3-$ 、 $-(CH_2)_4-$ 、 $-(CH_2)_5-$ 、  
5  $(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$  或者  $-(CH_2)_2-S-(CH_2)_2-$ 。
- $R^{18}$  十分特别优选表示氢、 $-SO_2R^7$ ，表示  $-COR^7$  或者  $-CO_2R^7$ ；表示在各种情况下任选被氟、氯、溴、氰基、甲基氨基、乙基氨基、二- $(C_1$ - $C_6$ -烷基)氨基、 $C_1$ - $C_4$ -烷氧基、 $C_1$ - $C_4$ -卤代烷氧基、 $C_1$ - $C_4$ -烷硫基、 $C_1$ - $C_4$ -卤代烷硫基一或多、相同或不同地取代的  $C_1$ - $C_{16}$ -烷基或者  
10  $C_2$ - $C_{16}$ -烯基；表示在各种情况下任选被氟、氯、溴、氰基、 $C_1$ - $C_4$ -烷基、 $C_1$ - $C_4$ -卤代烷基、 $C_1$ - $C_4$ -烷氧基、 $C_1$ - $C_4$ -卤代烷氧基、 $C_1$ - $C_4$ -烷硫基、 $C_1$ - $C_4$ -卤代烷硫基一至三、相同或不同地取代的  $C_3$ - $C_{10}$ -环烷基、 $C_3$ - $C_6$ -环烷基- $C_1$ - $C_4$ -烷基、苯基、苄基、苯基乙基、四唑基、咪唑基、糠基、苯并咪唑基、四氢咪唑基、噻吩基、噻吩甲基、  
15 苯并噻吩基、噻吩烷基、吡咯基、吡啶基、吡咯啉基、吡咯烷基、噁唑基、苯并噁唑基、异噁唑基、咪唑基、吡唑基、噻唑基、苯并噻唑基、噻唑烷基、吡啶基、嘧啶基、哒嗪基、吡嗪基、哌啶基、吗啉基、硫代吗啉基、三嗪基、三唑基、喹啉基或者异喹啉基。
- 20  $w$  十分特别优选表示 0、1 或者 2。  
 $n$  十分特别优选表示 1 或者 2。  
 $p$  十分特别优选表示 0 或者 1。  
 $R^1$  尤其十分特别优选表示氟、氯、溴、甲基、三氟甲基、甲氧基、三氟甲氧基、甲硫基或者三氟甲硫基。
- 25  $R^2$  和  $R^3$  各自独立尤其十分特别优选表示氢、氟、氯、溴、甲基、三氟甲基、甲氧基或者三氟甲氧基。
- Het 尤其十分特别优选表示在各种情况下任选被  $R^5$  一至二、相同或不同地取代的 2-噻吩基、3-噻吩基、2-苯并[b]噻吩基、2-咪唑基、3-咪唑基、2-苯并[b]咪唑基、2-噻吩并[3,2-b]噻吩基、2-噻吩并[3,2-b]咪唑基、5-噻吩并[3,2-b]咪唑基、2-噻吩并-[2,3-f][1]苯并噻吩基、2-噻吩并[2,3-f][1]苯并咪唑基、6-噻吩并[2,3-f][1]-苯并咪唑基、2-吡啶基、3-吡啶基、2-嘧啶基、5-
- 30

嘧啶基、3-哒嗪基、4-哒嗪基或者2-吡嗪基。

R<sup>5</sup> 尤其十分特别优选表示基团-X-Y-Z-E，条件是，如果X不表示直接连接的键，那么Y不表示直接连接的键。

X 尤其十分特别优选表示直接连接的键、氧、硫、-SO<sub>2</sub>-、-NR<sup>6</sup>-、-CO-、  
5 -C(O)-O-、-O-C(O)-、-CH<sub>2</sub>-、-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-、-C=C-(E或者Z)、-C≡C-、  
-CH<sub>2</sub>O-、-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O-、-OCH<sub>2</sub>-、-O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-、-O-CH<sub>2</sub>-O-、-SCH<sub>2</sub>-、-  
S(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>S-或者-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>S-。

Y 尤其十分特别优选表示直接连接的键或者表示在各种情况下任选被  
10 选自W<sup>1</sup>系列的基团一或二、相同或不同地取代的1,4-亚苯基、1,3-  
亚苯基、2,6-亚萘基、2,7-亚萘基、2,4-亚咪喃基、2,4-亚噻吩  
基、2,5-亚吡啶基、2,5-亚嘧啶基、3,6-亚哒嗪基或者2,5-亚吡  
嗪基。

Z 尤其十分特别优选表示直接连接的键、亚甲基或者亚乙基。

E 尤其十分特别优选表示氢、氟、氯、溴、羟基、氰基、甲酰基、-S(O)<sub>w</sub>R<sup>7</sup>、  
15 -OSO<sub>2</sub>R<sup>7</sup>、-NR<sup>8</sup>R<sup>9</sup>、-COR<sup>7</sup>、-CO<sub>2</sub>R<sup>7</sup>、-OC(O)R<sup>7</sup>、-CONR<sup>10</sup>R<sup>11</sup>、-  
N(R<sup>12</sup>)COR<sup>13</sup>、-SO<sub>2</sub>NR<sup>16</sup>R<sup>17</sup>；表示在各种情况下任选被氟、氯、溴、  
氰基、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-烷氧基和/或-NR<sup>8</sup>R<sup>9</sup>一或多、相同或不同地取代的  
C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>-烷基、C<sub>2</sub>-C<sub>16</sub>-烯基、C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>-烷氧基、C<sub>2</sub>-C<sub>16</sub>-烯基氧基；或者  
20 表示在各种情况下任选被氟、氯、溴、氰基、甲基、乙基、正丙  
基、异丙基、-CF<sub>3</sub>、-CHF<sub>2</sub>、-CClF<sub>2</sub>、-CF<sub>2</sub>CHFCl、-CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>F、-CF<sub>2</sub>CCl<sub>3</sub>、  
-CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、-CF<sub>2</sub>CHF<sub>2</sub>、-CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>H、-CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、-CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>H、-CF<sub>2</sub>CHF<sub>2</sub>、  
-CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>H、-CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、-CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>H、-CF<sub>2</sub>CHF<sub>2</sub>、  
25 乙氧基、丙氧基、1-丙氧基、丁氧基、-CF=CHF、-CF=CH<sub>2</sub>、-CF=CCl<sub>2</sub>、  
-CH=CF<sub>2</sub>、-CF<sub>2</sub>CF=CF<sub>2</sub>、-CH=CFH、-CH<sub>2</sub>CF=CF<sub>2</sub>、-CF=CF<sub>2</sub>、-CF<sub>2</sub>CH=CF<sub>2</sub>、  
甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、异丁氧基、  
仲丁氧基、叔丁氧基、三氟甲氧基、二氟甲氧基、氯二氟甲氧基、  
三氟乙氧基、甲硫基、乙硫基、正丙硫基、异丙硫基、正丁硫基、  
异丁硫基、仲丁硫基、叔丁基硫基、三氟甲硫基、二氟甲硫基、  
30 氯二氟甲硫基、三氟乙硫基一至三、相同或者不同地取代的环丙  
基、环戊基、环己基、环丙基氧基、环戊基氧基、环己基氧基、  
环丙基甲基、环戊基甲基、环己基甲基、苯基、苯氧基、苄基、  
苄基乙基、苄基氧基、四唑基、咪喃基、糠基、苯并咪喃基、四  
氢咪喃基、噻吩基、噻吩甲基、苯并噻吩基、噻吩烷基、吡咯基、

- 吡啶基、吡咯啉基、吡咯烷子基、吡咯烷基、噁唑基、苯并噁唑基、  
 异噁唑基、咪唑基、吡唑基、噻唑基、苯并噻唑基、噻唑烷基、吡  
 啶基、嘧啶基、哒嗪基、吡嗪基、哌啶基、哌啶子基、吗啉基、  
 5 硫代吗啉基、吗啉代、硫代吗啉代、三嗪基、三唑基、喹啉基或  
 者异喹啉基。
- W<sup>1</sup> 尤其十分特别优选表示氟、氯、溴、氰基、甲酰基、甲基、乙基、  
 正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、甲氧基、  
 乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、异丁氧基、仲丁氧基、  
 叔丁氧基、乙烯基、烯丙基、三氟甲基、三氟乙基、三氟甲氧基、  
 10 三氟乙氧基、 $-\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、 $-\text{CH}=\text{CF}_2$ 、 $-\text{CH}=\text{CCl}_2$ 、 $-\text{OCF}=\text{CF}_2$ 、 $-\text{COMe}$ 、  
 $-\text{COEt}$ 、 $-\text{CO}_2\text{Me}$ 、 $-\text{CO}_2\text{Et}$ 、 $-\text{CO}_2(\text{t-Bu})$ 、 $-\text{SMe}$ 、 $-\text{SOMe}$ 、 $-\text{SO}_2\text{Me}$ 、  
 $-\text{SCF}_3$ 、 $-\text{SOCF}_3$ 、 $-\text{SO}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{SCHF}_2$ 、 $-\text{SOCHF}_2$ 、 $-\text{SO}_2\text{CHF}_2$ 、 $-\text{SO}_2\text{NMe}_2$ 、  
 $-\text{NMe}_2$ 、 $-\text{NEt}_2$ 、 $-\text{N}(\text{n-Pr})_2$ 、 $-\text{N}(\text{Me})\text{COMe}$ 、 $-\text{N}(\text{Me})\text{COEt}$ 、  
 15  $-\text{N}(\text{Me})\text{COPr}$ 、 $-\text{N}(\text{Me})\text{CO}(\text{t-Bu})$ 、2-吡咯烷酮基、2-哌啶酮基、  
 $-\text{N}(\text{Me})\text{SO}_2\text{Me}$ 、 $-\text{N}(\text{Me})\text{SO}_2\text{Et}$ 、 $-\text{N}(\text{Me})\text{SO}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{N}(\text{Et})\text{SO}_2\text{CF}_3$ 、  
 $-\text{N}(\text{Me})\text{SO}_2(\text{CF}_2)_3\text{CF}_3$  或者  $-\text{OSO}_2\text{NMe}_2$ 。
- R<sup>6</sup> 尤其十分特别优选表示甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异  
 丁基、仲丁基、叔丁基、三氟甲基、三氟乙基、环丙基、环丙基  
 20 甲基、环戊基、环戊基甲基、环己基、环己基甲基、苯基、苄基  
 或者苯基乙基。
- R<sup>7</sup> 尤其十分特别优选表示甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异  
 丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、己基、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CHF}_2$ 、 $-\text{CCl}_3$ 、 $-\text{CCl}_2\text{F}$ 、  
 二甲基氨基甲基、二甲基氨基乙基、二乙基氨基甲基、二乙基氨  
 基乙基、环丙基、环戊基、环己基、苯基或者苄基。
- 25 R<sup>8</sup> 和 R<sup>9</sup> 各自独立尤其十分特别优选表示氢、 $-\text{SO}_2\text{R}^7$ 、 $-\text{COR}^7$ 、 $-\text{CO}_2\text{R}^7$ ，表  
 示在各种情况下任选被氟、氯、溴、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷基羰基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷基  
 羰基氧基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷基氨基、二-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷基)氨基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷氧基、  
 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-卤代烷氧基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷硫基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-卤代烷硫基一或多、相  
 同或不同地取代的 C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>-烷基、C<sub>2</sub>-C<sub>16</sub>-烯基；表示在各种情况下  
 30 任选被氟、氯、溴、氰基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-卤代烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-  
 烷氧基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-卤代烷氧基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷硫基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-卤代烷硫基一  
 至三、相同或不同地取代的 C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-环烷基、环丙基甲基、环戊基



5 甲基、环己基甲基、环丙基乙基、环戊基乙基、环己基乙基、苯基、苄基、苯基乙基、四唑基、咪唑基、糠基、苯并咪唑基、四氢咪唑基、噻吩基、噻吩甲基、苯并噻吩基、噻吩烷基、吡咯基、吡啶基、吡啶甲基、吡啶烷基、噁唑基、苯并噁唑基、异噁唑基、咪唑基、吡唑基、噻唑基、苯并噻唑基、噻唑烷基、吡啶基、嘧啶基、哒嗪基、吡嗪基、哌啶基、吗啉基、硫代吗啉基、三嗪基、三唑基、喹啉基或者异喹啉基。

10  $R^8$  和  $R^9$  此外一起尤其十分特别优选表示任选被氟、氯、溴、 $C_1-C_4$ -烷氧基、 $C_1-C_4$ -卤代烷氧基、 $C_1-C_4$ -烷硫基、 $C_1-C_4$ -卤代烷硫基一或多、相同或不同地取代的  $C_2-C_8$ -亚烯基或者表示任选在亚烷基部分被氟、氯、氟基、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、 $C_1-C_4$ -卤代烷基、甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、异丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基、 $C_1-C_4$ -卤代烷氧基、甲硫基、乙硫基、正丙硫基、异丙硫基、正丁硫基、异丁硫基、仲丁硫基、叔丁基硫基、 $C_1-C_4$ -卤代烷硫基一或多、相同或不同地取代的  $C_3-C_8$ -亚烷基，其中所述亚烷基链在各种情况下可被-O-、-S-或者-NR<sup>18</sup>-间隔。

20  $R^{10}$  和  $R^{11}$  各自独立尤其十分特别优选表示氢、-SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、己基、-CF<sub>3</sub>、-CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、-(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>、甲氧基甲基、甲氧基乙基、环丙基、环戊基、环己基，或者表示在各种情况下任选被氟、氯、溴、甲基、三氟甲基、甲氧基、三氟甲氧基一至三、相同或不同地取代的苯基或者苄基。

25  $R^{10}$  和  $R^{11}$  此外一起尤其十分特别优选表示-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-、-(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-、-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-、-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-、-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-、-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-或者-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-N(R<sup>18</sup>)-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-。

30  $R^{12}$  和  $R^{13}$  各自独立尤其十分特别优选表示氢、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正己基、三氟甲基、三氟乙基、环丙基、环戊基、环己基或者表示在各种情况下任选被氟、氯、溴、甲基、三氟甲基、甲氧基、三氟甲氧基一至四、相同或不同地取代的苯基或者苄基。

$R^{12}$  和  $R^{13}$  此外一起尤其十分特别优选表示在各种情况下任选被氟、氯、

溴、甲基、乙基、甲氧基、乙氧基、甲硫基、乙硫基、三氟甲基、三氟甲氧基、三氟甲硫基一至四、相同或不同地取代的 $-(CH_2)_3-$ 、 $-(CH_2)_4-$ 、 $-(CH_2)_5-$ 、 $-(CH_2)_6-$ 。

5  $R^{16}$  和  $R^{17}$  各自独立尤其十分特别优选表示氢、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正己基、三氟甲基、三氟乙基、环丙基、环戊基或者环己基。

$R^{16}$  和  $R^{17}$  此外一起尤其十分特别优选表示 $-(CH_2)_3-$ 、 $-(CH_2)_4-$ 、 $-(CH_2)_5-$ 、 $-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$ 或者 $-(CH_2)_2-S-(CH_2)_2-$ 。

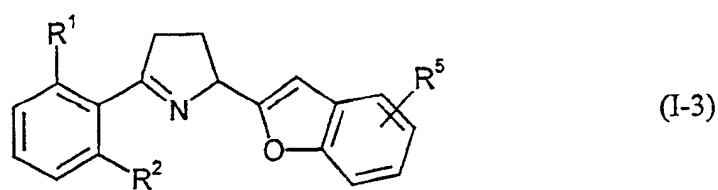
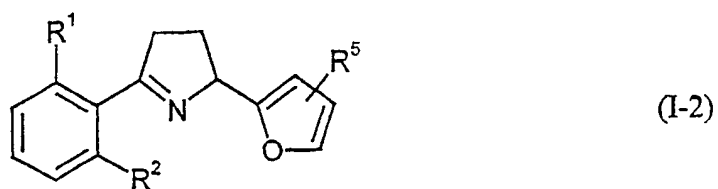
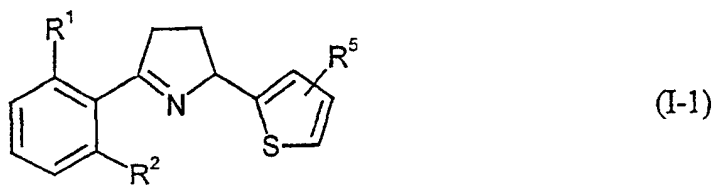
10  $R^{18}$  尤其十分特别优选表示氢、 $-SO_2R^7$ ，表示 $-COR^7$  或者 $-CO_2R^7$ ；表示任选被氟、氯、溴、氰基、甲基氨基、乙基氨基、二- $(C_1-C_6-$ 烷基)氨基、 $C_1-C_4-$ 烷氧基、 $C_1-C_4-$ 卤代烷氧基、 $C_1-C_4-$ 烷硫基、 $C_1-C_4-$ 卤代烷硫基一或多、相同或不同地取代的  $C_1-C_{16}-$ 烷基、 $C_2-C_{16}-$ 烯基；表示在各种情况下任选被氟、氯、溴、氰基、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、 $C_1-C_4-$ 卤代烷基、甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、异丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基、 $C_1-C_4-$ 卤代烷氧基、甲硫基、乙硫基、正丙硫基、异丙硫基、正丁硫基、异丁硫基、仲丁硫基、叔丁基硫基、 $C_1-C_4-$ 卤代烷硫基一至三、相同或不同地取代的  $C_3-C_8-$ 环烷基、环丙基甲基、环戊基甲基、环己基甲基、环丙基乙基、环戊基乙基、环己基乙基、苯基、苄基、苯基乙基、四唑基、咪唑基、糠基、苯并咪唑基、四氢咪唑基、噻吩基、噻吩甲基、苯并噻吩基、噻吩烷基、吡咯基、吡啶基、吡啶基、吡啶烷基、噁唑基、苯并噁唑基、异噁唑基、咪唑基、吡唑基、噻唑基、苯并噻唑基、噻唑烷基、吡啶基、嘧啶基、哒嗪基、吡嗪基、哌啶基、吗啉基、

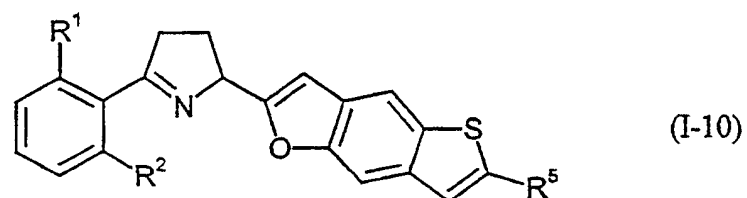
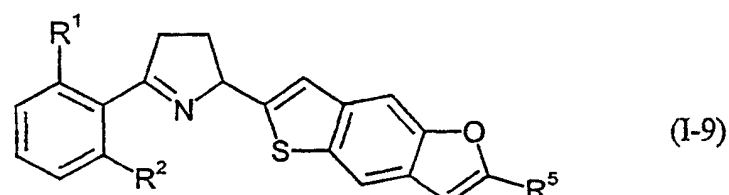
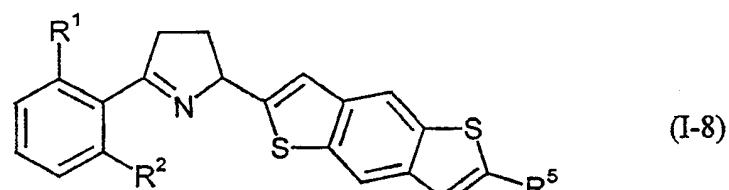
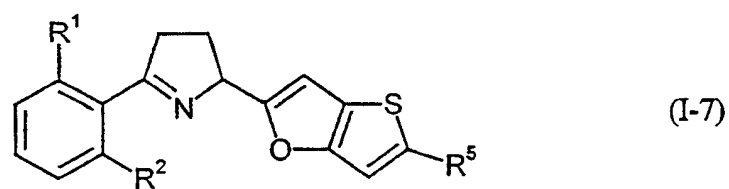
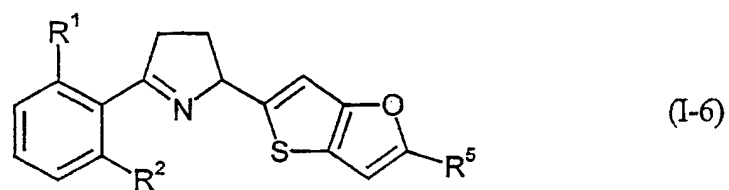
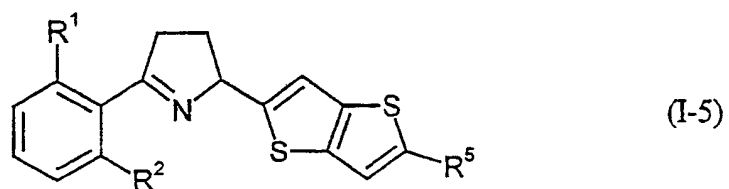
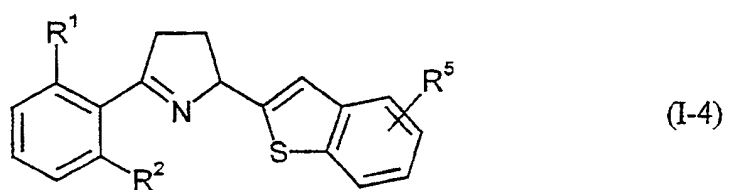
15

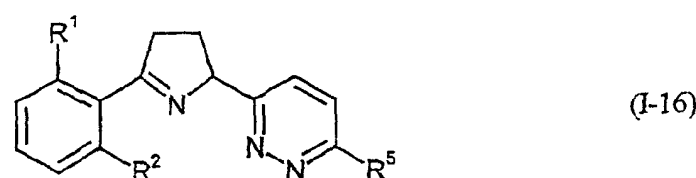
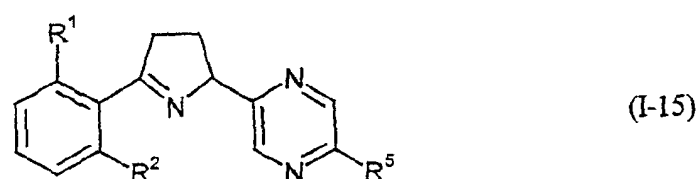
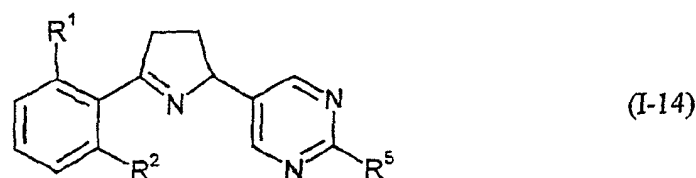
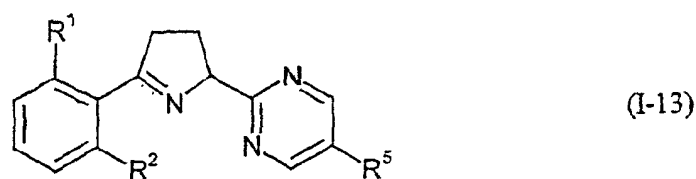
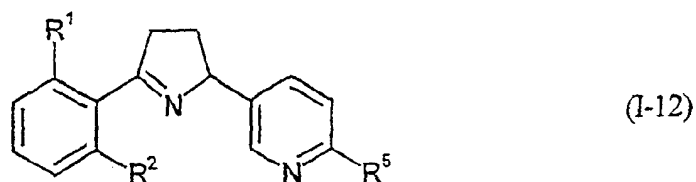
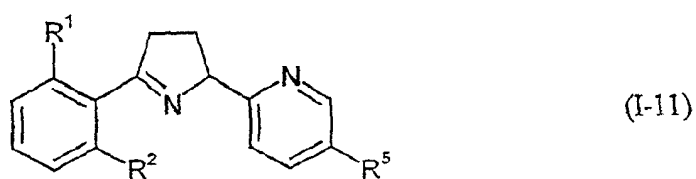
20

25 硫代吗啉基、三嗪基、三唑基、喹啉基或者异喹啉基。

此外，十分特别优选式 (I-1) - (I-16) 的化合物。







其中，在各种情况下

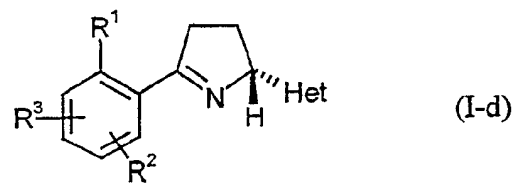
$R^1$  表示氟或者氯，

$R^2$  表示氢或者氟，和

5  $R^5$  具有上述含义。

在式 (I-1) 至 (I-16) 化合物中， $R^1$ 、 $R^2$  和  $R^5$  优选、特别优选、十分特别优选和尤其十分特别优选表示与已在上述对于这些基团作为优选、特别优选等提到的相同的含义。

此外，十分特别优选具有 (R)-构型的式 (I-d) 化合物

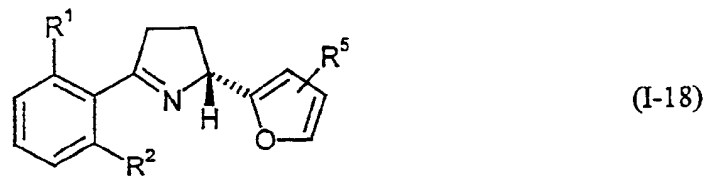
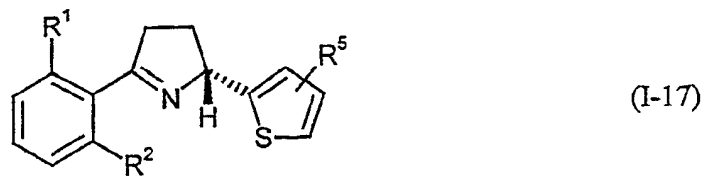


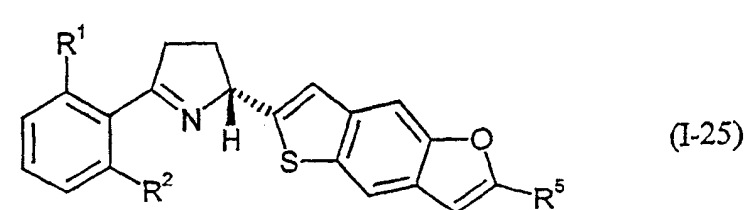
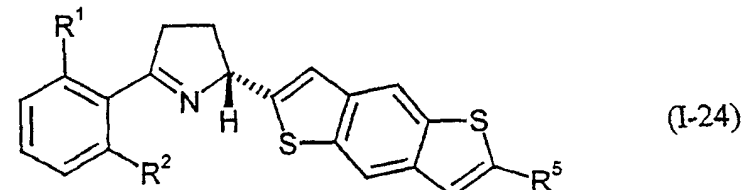
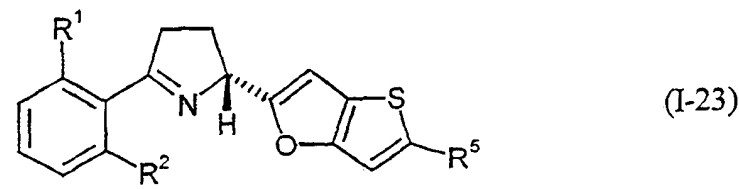
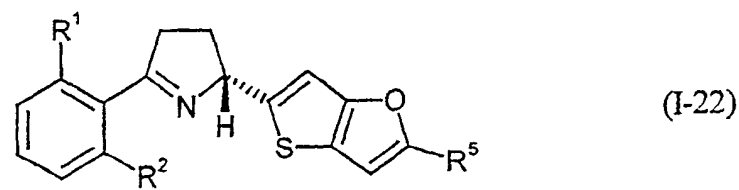
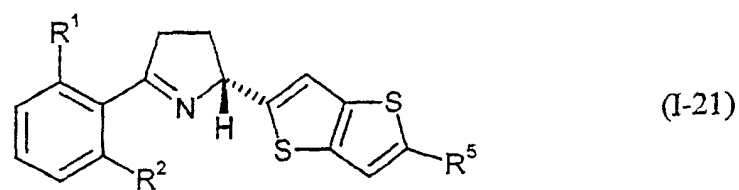
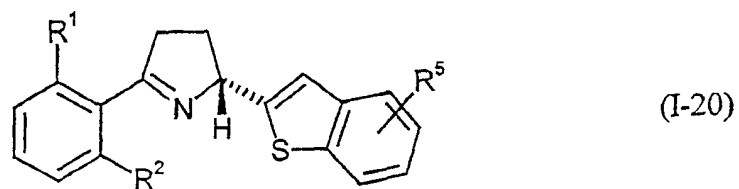
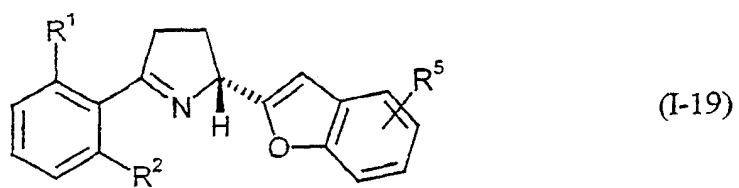
其中

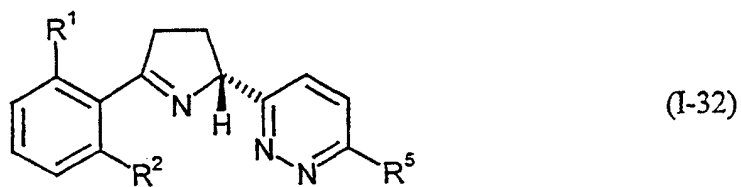
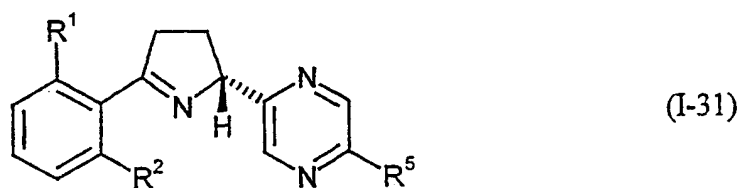
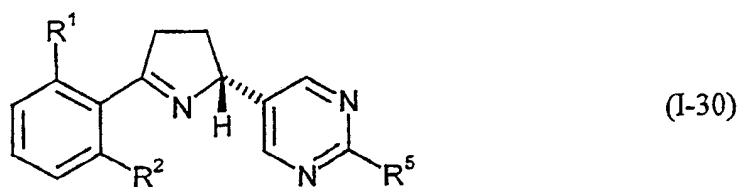
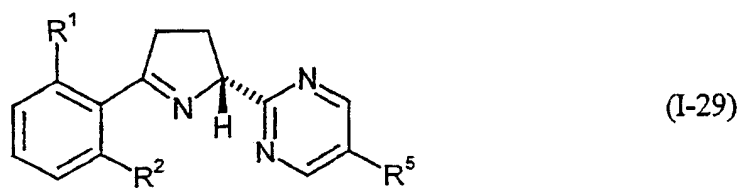
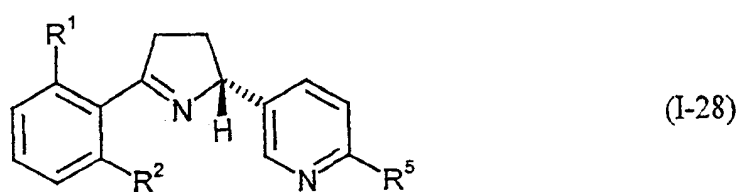
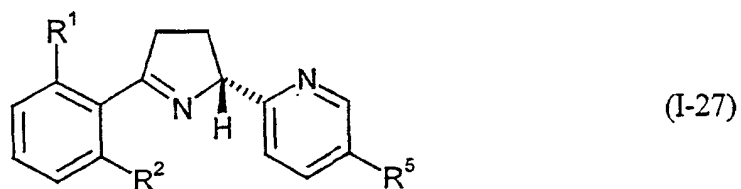
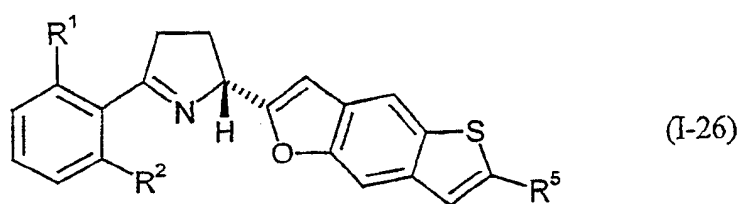
$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  和 Het 具有上述含义。

在式 (I-d) 化合物中， $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  和 Het 优选、特别优选、十分特别优选和尤其十分特别优选表示与已在上述对于这些基团作为优选、特别优选等提到的相同的含义。

此外，十分特别优选具有 (R)-构型的式 (I-17) 至 (I-32) 化合物







其中在各种情况下

$R^1$  表示氟或者氯,

$R^2$  表示氢或者氟, 和

$R^5$  具有上述含义。



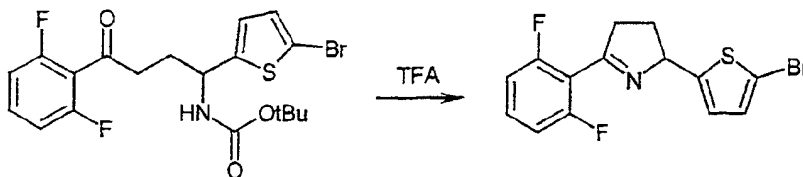
在式(I-17)至(I-32)化合物中,  $R^1$ 、 $R^2$  和  $R^5$  优选、特别优选、十分特别优选和尤其十分特别优选表示与已在上述对于这些基团作为优选、特别优选等提到的相同的含义。

式(I-d)化合物可通过拆分外消旋体的常规方法, 如通过在手性固定相上色谱分离相应的外消旋体得到。通过这种方式也可以将外消旋的终产物或者外消旋的中间体拆分成两对映体。

可能的情况下, 饱和的烃基, 如烷基, 包括与杂原子连接的烷基, 如烷氧基中的烷基, 可以是直链或支链的。

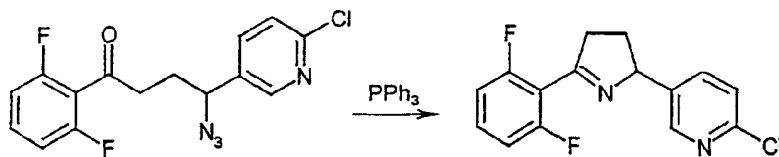
然而, 上述描述的一般或者优选的基团定义或说明, 可以按照需要相互组合, 即各种范围和优选范围之间任意组合。它们适用于终产物, 也适用于相应的前体和中间体。

如果用叔丁基-1-(5-溴-2-噻吩基)-4-(2,6-二氟苯基)-4-氧代丁基氨基甲酸酯作为原料和三氟乙酸(TFA), 那么本发明方法(A)的过程可通过下述反应路线表示。

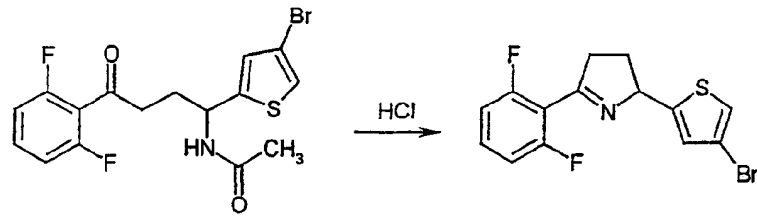


15

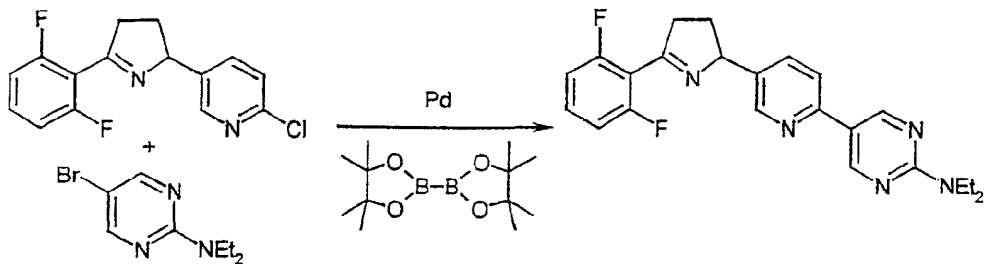
如果用 4-叠氮基-4-(6-氯-3-吡啶基)-1-(2,6-二氟苯基)-1-丁酮作为原料和三苯基膦( $PPh_3$ ), 那么本发明方法(B)的过程可通过下述反应路线表示。



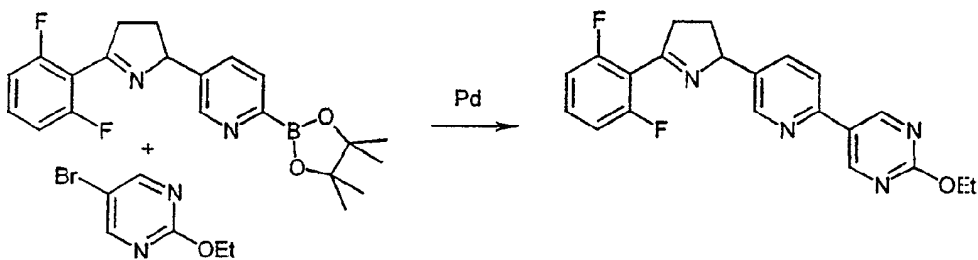
20 如果用 N-[1-(4-溴-2-噻吩基)-4-(2,6-二氟苯基)-4-氧代丁基]乙酰胺作为原料和盐酸(HCl), 那么本发明方法(C)的过程可通过下述反应路线表示。



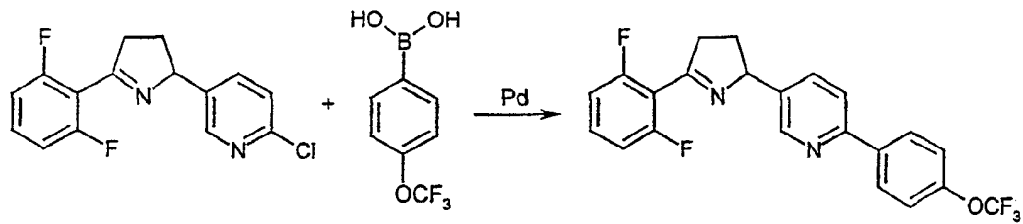
5 如果用 2-氯-5-[5-(2,6-二氟苯基)-3,4-二氢-2H-吡咯-2-基]吡啶和 N-(5-溴-2-噻唑基)-N,N-二乙基胺作为原料和 4,4,4',4',5,5,5',5'-八甲基-2,2'-二-1,3,2-二氧杂硼杂环戊烷以及钯催化剂,那么本发明方法(D)的过程可通过下述反应路线表示。



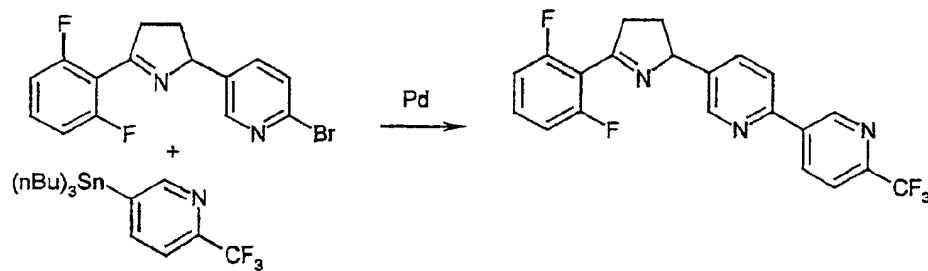
10 如果用 2-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼杂环戊烷-2-基)-5-[5-(2,6-二氟苯基)-3,4-二氢-2H-吡咯-2-基]吡啶和 5-溴-2-三氟甲氧基嘧啶作为原料以及钯催化剂,那么本发明方法(E)的过程可通过下述反应路线表示。



如果用 2-氯-5-[5-(2,6-二氟苯基)-3,4-二氢-2H-吡咯-2-基]吡啶和 4-三氟甲氧基苯基硼酸作为原料以及钯催化剂,那么本发明方法(F)的过程可通过下述反应路线表示。



如果用 2-溴-5-[5-(2,6-二氟苯基)-3,4-二氢-2H-吡咯-2-基]吡啶和 2-三氟甲基-5-(三丁基锡烷基)吡啶作为原料以及钯催化剂,那么本发明方法(G)的过程可通过下述反应路线表示。



5

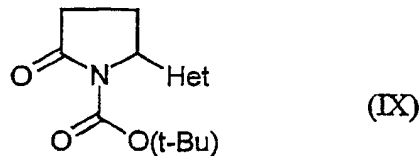
### 方法和中间体的描述

#### 方法(A)

实施本发明方法(A)作为原料需要的氨基酮通过式(II)进行一般定义。在该结构式中,  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 和Het 优选、特别优选、十分特别优选和尤其十分特别优选表示已在与本发明式(I)化合物相关的描述中对于这些基团作为优选、特别优选等提到的相同的含义。

式(II)的氨基酮是新化合物,可通过如下制备

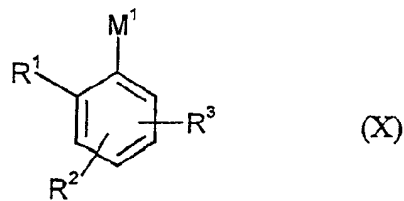
a) 式(IX)的内酰胺



15 其中

Het 具有上述含义,

与式(X)金属化的芳族化合物在 $-70^{\circ}\text{C}$ 至 $+70^{\circ}\text{C}$ 温度下、任选在稀释剂(例如四氢呋喃)存在下反应,



其中

R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>和R<sup>3</sup>具有上述含义，和

M<sup>1</sup>表示Li、MgCl、MgBr、MgI或者ZnCl。

- 5 在实施方法(a)中作为原料需要的内酰胺是通过式(IX)进行一般定义的。在该结构式中，Het 优选、特别优选、十分特别优选和尤其十分特别优选表示与已在与本发明式(I)化合物相关的描述中对于该基团作为优选、特别优选等提到的相同的含义。

式(IX)的内酰胺是新化合物，可通过如下制备

- 10 b) 式(XI)内酰胺的



其中

Het 具有上述含义，

- 15 例如与二叔丁基二碳酸酯，在碱(例如二甲基氨基吡啶)存在下和任选在稀释剂(例如二氯甲烷)存在下反应(参见 Tetrahedron Lett. 1998, 39, 2705-2706)。

- 20 在实施方法(a)作为原料需要的金属化的芳族化合物是通过式(X)进行一般定义的。在该结构式中，R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>和R<sup>3</sup>优选、特别优选、十分特别优选和尤其十分特别优选表示与已在与本发明式(I)化合物相关的描述中对于这些基团作为优选、特别优选等提到的相同的含义。M<sup>1</sup>优选表示Li、MgCl、MgBr、MgI或者ZnCl，特别优选表示Li、MgCl、MgBr或者MgI，十分特别优选表示Li、MgCl或者MgBr。

- 25 式(X)的金属化的芳族化合物是已知的和/或可按已知方法(例如锂化(Lithiierung)或者格氏反应)由相应的芳族化合物或者卤素取代的芳族化合物制备。

在实施方法(b)中作为原料需要的内酰胺是通过式(XI)进行一般

定义的。在该结构式中，Het 优选、特别优选、十分特别优选和尤其十分特别优选表示与已在与本发明式 (I) 化合物相关的描述中对于该基团作为优选、特别优选等提到的相同的含义。

式 (XI) 的内酰胺一部分是已知的。例如，它们可如下制备

5 c) 式 (XII) 的烷氧基内酰胺



其中

R<sup>20</sup> 表示烷基，

或者

10 α) 与式 (XIII) 的杂芳族化合物



其中

15 Het<sup>5</sup> 表示任选被 R<sup>5</sup> 一至四、相同或不同地取代的 5-至 14-元杂芳基，其含有 1 至 3 个芳环和一或者多个选自氧和硫的杂原子，其中 R<sup>5</sup> 具有上述含义，

在质子酸 (例如硫酸、乙酸) 或者路易斯酸 (例如氯化铝) 存在下，任选在稀释剂 (例如二氯甲烷或者乙腈) 存在下反应 (参见 Tetrahedron 1976, 32, 1571)，

或者

20 β) 与式 (XIV) 的格氏化合物



其中

Het 具有上述含义，和

Hal<sup>1</sup> 表示卤素，

25 在稀释剂 (例如四氢呋喃) 存在下反应 (参见 Org. Prep. Proced. Int. 1993, 25, 255)。

在实施方法 (c) 中作为原料需要的烷氧基内酰胺是通过式 (XII) 进行一般定义的。在该结构式中，R<sup>20</sup> 优选表示 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-烷基，特别优选表

示 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷基, 十分特别优选表示甲基或者乙基。

式 (XII) 的烷氧基内酰胺是已知的并且可例如由相应的未被取代的酰亚胺通过阴极还原或者钠 boronat 还原或者由未被取代的内酰胺通过阳极氧化制备 (参见 J. Org. Chem. 1991, 56, 1822; Synthesis 5 1980, 315)。

在实施方法 (α) 中作为原料需要的杂芳族化合物是通过式 (XIII) 进行一般定义的。在该结构式中, Het<sup>5</sup> 优选表示任选被 R<sup>5</sup> 一至四、相同或不同地取代的 5-至 14-元杂芳基, 其含有 1 至 3 个芳环和 1 或 2 个杂原子, 包括 0-2 个不相邻的氧原子和/或 0-2 个不相邻的硫原子 (特别是噻吩基、苯并噻吩基、呋喃基、苯并呋喃基、噻吩并噻吩基、噻吩并呋喃基、噻吩并苯并噻吩基或者噻吩并苯并呋喃基)。Het<sup>5</sup> 特别 10 优选表示在各种情况下任选被 R<sup>5</sup> 一至三、相同或不同地取代的 2-噻吩基、3-噻吩基、2-苯并[b]噻吩基、2-呋喃基、3-呋喃基、2-苯并[b]呋喃基、2-噻吩并[3,2-b]噻吩基、2-噻吩并[3,2-b]呋喃基、5-噻吩并[3,2-b]呋喃基、2-噻吩并[2,3-f][1]苯并噻吩基、2-噻吩并[2,3-f][1]苯并呋喃基或者 6-噻吩并[2,3-f][1]苯并呋喃基。Het<sup>5</sup> 十分特别优选表示在各种情况下任选被 R<sup>5</sup> 一或二、相同或不同地取代的 2-噻吩基、3-噻吩基、2-苯并[b]噻吩基、2-呋喃基、3-呋喃基、2-苯并[b]呋喃基、2-噻吩并[3,2-b]噻吩基、2-噻吩并[3,2-b]呋喃基、5-噻吩并[3,2-b]呋喃基、2-噻吩并[2,3-f][1]苯并噻吩基、2-噻吩并[2,3-f][1]苯并呋喃基或者 6-噻吩并[2,3-f][1]苯并呋喃基。其中, R<sup>5</sup> 优选、特别优选、十分特别优选和尤其十分特别优选表示已在与本发明式 (I) 化合物相关的描述中对于这些基团作为优选、特别 20 优选等提到的相同的含义。

25 式 (XIII) 的杂芳族化合物是已知的和/或可按已知方法制备。

在实施方法 (β) 中作为原料需要的格氏化合物是通过式 (XIV) 进行一般定义的。在该结构式中, Het 优选、特别优选、十分特别优选和尤其十分特别优选表示已在与本发明式 (I) 化合物相关的描述中对于该基团作为优选、特别优选等提到的相同的含义。Hal<sup>1</sup> 优选表示氯、溴 30 或者碘。

式 (XIV) 的格氏化合物是已知的和/或可通过已知方法制备。

在实施本发明方法 (A) 中的稀释剂在各种情况下是常规的惰性有

机溶剂。可优选应用任选卤代的脂肪族、脂环族或者芳香族烃，如石油醚、己烷、庚烷、环己烷、甲基环己烷、苯、甲苯、二甲苯或者十氢化萘；氯苯、二氯苯、二氯甲烷、氯仿、四氯化碳、二氯乙烷或者三氯乙烷；醚，如乙醚、二异丙基醚、甲基-叔丁基醚、甲基叔戊基醚、二噁烷、四氢呋喃、1,2-二甲氧基乙烷，1,2-二乙氧基乙烷或者苯甲醚；腈，如乙腈、丙腈、正-或异丁腈或者苯腈；酰胺，如N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基-N-甲酰苯胺、N-甲基吡咯烷酮或者六甲基磷酸三酰胺；酯，如乙酸甲酯或者乙酸乙酯；亚砷，如二甲基亚砷；或者砷，如环丁砷。特别优选用二氯甲烷、氯仿、甲苯、甲醇或者乙醇。

在实施本发明方法(A)中，在各种情况下，可考虑应用所有常规路易斯酸或质子酸。去除Boc的方法是公知的(参见例如T. W. Greene, P. G. M. Wuts, *Protective Groups in Organic Synthesis*, 第3版, New York, Wiley & Sons, 1999, 第520-525页)。去除Boc保护基优选应用三氟乙酸、HCl或者HBr。

实施本发明方法(A)的反应温度在各种情况下可在较大范围内变化。一般情况下反应温度为-20℃至+120℃，优选为-10℃至60℃。

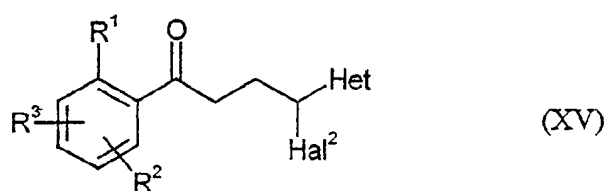
在实施本发明方法(A)中，对于1摩尔式(II)化合物一般加入100摩尔质子酸。但也可以应用其它比例的反应组分。后处理按常规方法进行。一般如下进行：将反应混合物浓缩，加入合适的溶剂，用氢氧化钠将pH调至12，有机相经水洗，硫酸钠干燥，过滤并浓缩。残余物任选按常规方法，如色谱法或重结晶，除去可能存在的杂质。

#### 方法(B)

在实施本发明方法(B)中作为原料需要的叠氮化物是通过式(III)进行一般定义的。在该结构式中，R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>和Het优选、特别优选、十分特别优选和尤其十分特别优选表示与已在与本发明式(I)化合物相关的描述中对于这些基团作为优选、特别优选等提到的相同的含义。

式(III)的叠氮化物是新化合物，可通过如下制备

d) 式(XV)的卤化物



其中

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  和 Het 具有上述含义，和  
 $Hal^2$  表示卤素，

- 5 与式 (XVI) 的叠氮化物在稀释剂 (例如水-丙酮混合物或者水-乙醇混合物) 存在下和任选在催化剂 (例如氯化甲基三辛基铵 = Aliquat 336, 参见 M. Es-Sayed, Dissertation, Universität Göttingen, 1992) 存在下反应，



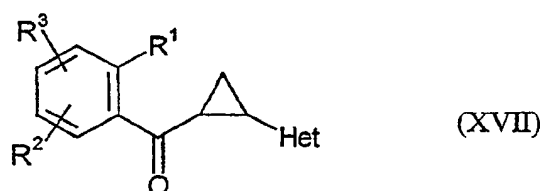
10 其中

Q 表示阳离子。

- 在实施方法 (d) 中作为原料需要的卤化物是通过式 (XV) 进行一般定义的。在该结构式中， $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  和 Het 优选、特别优选、十分特别优选和尤其十分特别优选表示与已在与本发明式 (I) 化合物相关的描述中对于这些基团作为优选、特别优选等提到的相同的含义。 $Hal^2$  优
- 15 选表示氯、溴或者碘，特别优选表示氯或者溴，十分特别优选表示氯。

式 (XV) 的卤化物是新化合物，可通过如下制备

e) 式 (XVII) 的环丙烷与质子酸 (例如 HCl) 任选在稀释剂 (例如水) 存在下反应



20

其中

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  和 Het 具有上述含义。

- 在实施方法 (d) 中作为原料需要的叠氮化物是通过式 (XVI) 进行一般定义的。在该结构式中，Q 优选表示碱金属离子、三烷基甲硅烷基、四烷基铵、四烷基[钷]或者聚合物结合的三烷基铵。Q 特别优选表示
- 25

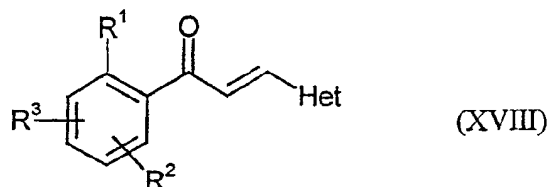


钠、锂、三甲基甲硅烷基、四乙基铵、四-正丁基铵或者四甲基[钷]，十分特别优选表示钠或者锂。

式(XVI)的叠氮化物是可商购的和/或可通过已知方法制备(参见 Houben-Weyl: Methoden Der Organischen Chemie, 第四版, 有机氮化合物 I, 第 1243-1290 页; 编者: D. Klamann)。

在实施方法(e)中作为原料需要的环丙烷是通过式(XVII)进行一般定义的。在该结构式中,  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  和 Het 优选、特别优选、十分特别优选和尤其十分特别优选表示与已在与本发明式(I)化合物相关的描述中对于这些基团作为优选、特别优选等提到的相同的含义。

式(XVII)的环丙烷一部分是已知的。例如它们可通过如下制备 f) 式(XVIII)的 $\alpha$ ,  $\beta$ -不饱和酮



其中

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  和 Het 具有上述含义,

与卤化三烷基铈(例如碘化三甲基铈)在碱(例如氢氧化钠)存在下和任选在稀释剂(例如二甲基亚砷)存在下反应(参见 Tetrahedron Asymmetry 1998, 9, 1035)。

在实施方法(f)中作为原料需要的 $\alpha$ ,  $\beta$ -不饱和酮是通过式(XVIII)进行一般定义的。在该结构式中,  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  和 Het 优选、特别优选、十分特别优选和尤其十分特别优选表示与已在与本发明式(I)化合物相关的描述中对于这些基团作为优选、特别优选等提到的相同的含义。

式(XVIII)的 $\alpha$ ,  $\beta$ -不饱和的酮是已知的, 它们例如可通过如下方法制备

g) 式(XIX)的醛

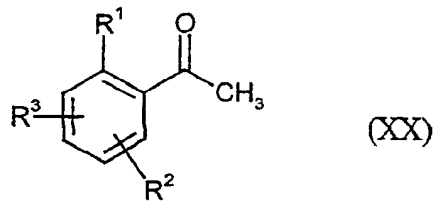


其中

Het 具有上述含义

与式(XIX)的苯乙酮在碱(例如氢氧化钠)存在下和在稀释剂(例如

甲醇)存在下反应



其中

$R^1$ 、 $R^2$  和  $R^3$  具有上述含义。

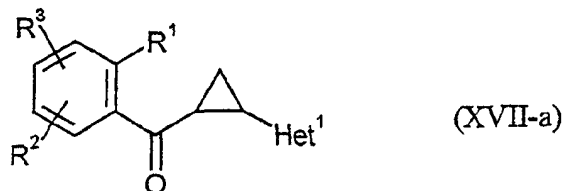
- 5 在实施方法 (g) 中作为原料需要的醛是通过式 (XIX) 进行一般定义的。在该结构式中, Het 优选、特别优选、十分特别优选和尤其十分特别优选表示与已在与本发明式 (I) 化合物相关的描述中对于该基团作为优选、特别优选等提到的相同的含义。

式 (XIX) 的醛是已知化合物和/或可通过已知方法制备。

- 10 在实施方法 (g) 中作为原料需要的苯乙酮是通过式 (XX) 进行一般定义的。在该结构式中,  $R^1$ 、 $R^2$  和  $R^3$  优选、特别优选、十分特别优选和尤其十分特别优选表示与已在与本发明式 (I) 化合物相关的描述中对于这些基团作为优选、特别优选等提到的相同的含义。

式 (XX) 的苯乙酮是已知化合物和/或可通过已知方法制备。

- 15 式 (XVII-a) 的环丙烷

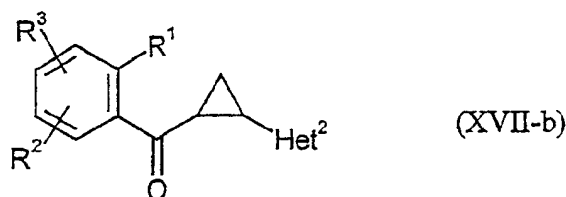


其中

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  和  $Het^1$  具有上述含义,

也可通过如下制备

- 20 h) 式 (XVII-b) 的环丙烷



其中

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  和  $Het^2$  具有上述含义，

与式 (VII) 的硼酸衍生物，在催化剂存在下，任选在酸结合剂存在下和任选在稀释剂存在下反应



其中

$Y^1$ 、 $E$  和  $A^2$  具有上述含义。

这一方法相应于本发明方法 (F)，其中式 (I-b) 的  $\Delta^1$ -吡咯啉参与反应。方法 (D) 和 (E) 的偶合反应同样可以适用于式 (XVII-a) 的环丙烷。

10 在方法 (h) 中作为原料应用的式 (XVII-b) 的环丙烷是式 (XVII) 化合物的亚组并且可类似于方法 (f) 制备。

式 (VII) 的硼酸衍生物将在下面本发明方法 (F) 中描述。

对于方法 (h) 可应用与下述方法 (F) 相同的反应条件、稀释剂、反应助剂和催化剂。

15 在实施本发明方法 (B) 中可应用所有常规用于这一目的的三烷基膦、三芳基膦和三烷基亚磷酸酯 (参见 Tetrahedron Lett. 1999, 40, 4825; Tetrahedron 1997, 53, 3693; Tetrahedron 1997, 55, 8353; J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1982, 1224; Synthesis 1996, 123)。优选应用有机磷化合物，如三苯基膦、三正丁基膦或者三甲基亚磷酸酯，特别优选三苯基膦。

20 此外，例如用  $PtO_2$  作为催化剂，可使式 (III) 的叠氮化物按照本发明方法通过催化氢化反应生成式 (I) 化合物 (参见 J. Am. Chem. Soc. 1954, 76, 1231)。

25 用于还原叠氮基化合物的其它可能性描述于文献中 (参见 Houben-Weyl: Methoden Der Organischen Chemie, 第四版, 有机氮化合物 II, 第 956-975 页; 编者: D. Klamann)。

在实施本发明方法 (B) 中合适的稀释剂是脂肪族或者芳香族烃、卤代烃或者醚。可优选应用戊烷、己烷、庚烷、苯、甲苯、四氢呋喃、乙醚、二噁烷或者乙腈，特别优选戊烷、己烷或者庚烷。

30 实施本发明方法 (B) 的反应温度可在较大范围内变化。一般情况下反应温度为  $-10^\circ\text{C}$  至  $+60^\circ\text{C}$ ，优选为  $0^\circ\text{C}$  至  $40^\circ\text{C}$ ，特别优选在室温下进行。

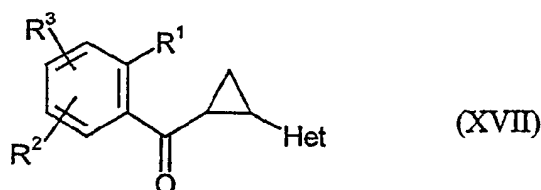
在实施本发明方法(B)中,一般对于1摩尔式(III)的叠氮化物加入1摩尔三烷基磷或者三芳基磷或者三烷基亚磷酸酯和合适的稀释剂。但也可选择其它比例的反应组分。后处理按常规方法进行,一般如此进行:在Florisil存在下浓缩反应混合物,然后用正己烷和乙酸乙酯的混合物进行色谱纯化。

### 方法(C)

在实施本发明方法(C)中作为原料需要的酰胺是通过式(IV)进行一般定义的。在该结构式中,  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  和 Het 优选、特别优选、十分特别优选和尤其十分特别优选表示与已在与本发明式(I)化合物相关的描述中对于这些基团作为优选、特别优选等提到的相同的含义。 $R^{19}$  优选表示  $C_1$ - $C_4$ -烷基、 $C_1$ - $C_4$ -卤代烷基、苯基或者芳基烷基,特别优选表示甲基、乙基、苯基或者苄基,十分特别优选表示甲基、苯基或者苄基。

式(IV)的酰胺是新化合物,可通过如下制备

i) 式(XVII)的环丙烷



其中

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  和 Het 具有上述含义,

与式(XXI)的腈在质子酸(例如硫酸)存在下,任选在稀释剂存在下反应



其中

$R^{19}$  具有上述含义。

在实施方法(i)中作为原料需要的式(XVII)的环丙烷已在与本发明方法(B)的相关描述中描述过。

在实施方法(i)中作为原料需要的腈是通过式(XXI)进行一般定义的。在该结构式中,  $R^{19}$  优选、特别优选、十分特别优选和尤其十分特别优选表示与已在与式(IV)化合物相关的描述中对于这些基团作为优

选、特别优选等提到的相同的含义。

在实施本发明方法(C)中,为了在生成式(I)的吡咯啉中使式(IV)的酰胺N-脱酰化,应用质子酸(参见J. Org. Chem. 1978, 43, 4593)、无机碱(参见J. Chem. Soc. 1964, 4142)、胼(参见J. Org. Chem. 5 1978, 43, 3711)或者用酶进行生物转化(参见Appl. Microbiol. Biotechnol. 1997, 47, 650)。酰胺脱酰化的其它方法描述于T. W. Greene, P. G. M. Wuts的Protective Groups in Organic Synthesis (第3版, New York, Wiley 1999, 第553-555页)。

作为N-脱酰化剂,优选应用质子酸或者有机酸,特别优选盐酸水溶液、氢溴酸水溶液或者三氟乙酸,十分特别优选盐酸水溶液;优选10 无机碱,特别优选氢氧化钡[Ba(OH)<sub>2</sub>]和氢氧化钠(NaOH)和优选生物转化,特别优选应用酰化酶。

在利用生物转化进行N-脱酰化中得到两种对映异构体中一种过量的式(I)化合物。

15 在实施本发明方法(C)中,作为稀释剂可包括水或者醇和它们的混合物。优选应用水、甲醇或者乙醇或者这三种稀释剂中两种或者三种的混合物。

实施本发明方法(C)的反应温度可在较大范围内变化。一般情况下反应温度为20℃至200℃,优选为60℃至140℃,特别优选80℃至120 20 ℃。如果应用酰化酶进行酶催化N-脱酰化,则一般在20℃至60℃,优选在20℃至40℃进行。

在实施本发明方法(C)中,一般地,对于1体积份的浓度为10%(w/v)的式(IV)酰胺的醇溶液,加入2体积份质子酸。但也可选择其它比例的反应组分。后处理按常规方法进行。一般如此进行:用氢氧化钠水溶液中和反应混合物,然后用乙酸乙酯萃取,干燥有机相,过滤并浓25 缩。

#### 方法D

在第一个反应步骤中,式(I-b)化合物与二硼酸酯在钯催化剂存在下,任选在酸结合剂存在下和任选在溶剂存在下偶联。不分离中间体,30 在同一反应容器中,在第二反应步骤中,在催化剂的存在下,任选在酸结合剂存在下和任选在溶剂存在下与式(V)化合物偶联(参见例如Tetrahedron Lett. 1997, 38, 3841)。

本发明方法(D)可以两种方案进行,或者先加入式(I-b)化合物或者先加入式(V)化合物。方法(D)可看作是下述方法(E)和(F)的连续(Tandem)反应。

在实施本发明方法(D)中作为原料需要的 $\Delta^1$ -吡咯啉是通过式(I-b)进行一般定义的。在该结构式中,  $R^1$ 、 $R^2$  和  $R^3$  优选、特别优选、十分特别优选和尤其十分特别优选表示与已在与本发明式(I)化合物相关的描述中对于这些基团作为优选、特别优选等提到的相同的含义。 $Het^2$  优选表示被  $R^{5-2}$  单取代的 5-至 14-元、含有 1 至 3 个芳环的杂芳基, 所述杂芳基含有一个或多个选自氮、氧和硫的杂原子。 $Het^2$  特别优选表示被  $R^{5-2}$  单取代的 5-至 14-元、含有 1 至 3 个芳环的杂芳基, 所述杂芳基具有 1-4 个杂原子, 包括 0-4 个氮原子, 0-2 个不相邻的氧原子和/或 0-2 个不相邻的硫原子(特别是噻吩基、苯并噻吩基、呋喃基、苯并呋喃基、吲哚基、噻吩并噻吩基、噻吩并呋喃基、噻吩并苯并噻吩基、噻吩并苯并呋喃基、吡啶基、嘧啶基、哒嗪基, 吡嗪基、三唑基或者四唑基)。 $Het^2$  十分特别优选表示被  $R^{5-2}$  单取代的 2-噻吩基、3-噻吩基、2-苯并[b]噻吩基、2-呋喃基、3-呋喃基、2-苯并[b]呋喃基、2-吲哚基、2-噻吩并[3, 2-b]噻吩基、2-噻吩并[3, 2-b]呋喃基、5-噻吩并[3, 2-b]呋喃基、2-噻吩并[2, 3-f][1]苯并噻吩基、2-噻吩并[2, 3-f][1]苯并呋喃基、6-噻吩并[2, 3-f][1]苯并呋喃基、2-吡啶基、3-吡啶基、2-嘧啶基、5-嘧啶基、3-哒嗪基、4-哒嗪基、2-吡嗪基、3-吡嗪基或者四唑基。 $Het^2$  尤其十分特别优选表示被  $R^{5-2}$  单取代的 2-噻吩基、3-噻吩基、2-苯并[b]噻吩基、2-呋喃基、3-呋喃基、2-苯并[b]呋喃基、2-噻吩并[3, 2-b]噻吩基、2-噻吩并[3, 2-b]呋喃基、5-噻吩并[3, 2-b]呋喃基、2-噻吩并[2, 3-f][1]苯并噻吩基、2-噻吩并[2, 3-f][1]苯并呋喃基、6-噻吩并[2, 3-f][1]苯并呋喃基、2-吡啶基、3-吡啶基、2-嘧啶基、5-嘧啶基、3-哒嗪基、4-哒嗪基或者 2-吡嗪基。 $R^{5-2}$  优选表示溴、碘、 $-OSO_2CF_3$  或者  $-OSO_2(CF_2)_3CF_3$ , 特别优选表示溴、 $-OSO_2CF_3$  或者  $-OSO_2(CF_2)_3CF_3$ , 十分特别优选表示溴或者  $-OSO_2CF_3$ 。

式(I-b)的 $\Delta^1$ -吡咯啉是本发明的主题并且可通过方法(A)、(B)或者(C)之一制备。

在实施本发明方法(D)中作为原料需要的杂环是通过式(V)进行一

般定义的。在该结构式中，E 优选、特别优选、十分特别优选和尤其十分特别优选表示与已在与本发明式 (I) 化合物相关的描述中对于这些基团作为优选、特别优选等提到的相同的含义。Y<sup>1</sup> 优选表示在各种情况下任选被选自 W<sup>1</sup> 系列的基团一至四、相同或不同地取代的亚苯基或者 5-至 10-元饱和或不饱和的亚杂环基，所述亚杂环基含有一个或多个选自氮、氧和硫的杂原子。Y<sup>1</sup> 特别优选表示在各种情况下任选被选自 W<sup>1</sup> 系列的基团一至四、相同或不同地取代的 1,4-亚苯基、1,3-亚苯基、1,2-亚苯基；或者表示在各种情况下任选被选自 W<sup>1</sup> 系列的基团一至四、相同或不同地取代的 5-至 6-元饱和或不饱和的亚杂环基，所述亚杂环基具有 1-3 个杂原子，包括 0 至 3 个氮原子，0 至 2 个不相邻的氧原子和/或 0 至 2 个不相邻的硫原子（特别是亚呋喃基、亚噻吩基、亚吡咯基、亚噁唑基、亚噻唑基、亚吡啶基、亚嘧啶基、亚哒嗪基或者亚吡嗪基）。Y<sup>1</sup> 十分特别优选表示在各种情况下任选被选自 W<sup>1</sup> 系列的基团一至三、相同或不同地取代的 1,4-亚苯基、1,3-亚苯基、1,2-亚苯基、2,4-亚呋喃基、2,4-亚噻吩基、2,4-亚吡咯基、2,5-亚噁唑基、2,5-亚噻唑基、2,5-亚吡啶基、2,6-亚吡啶基、2,5-亚嘧啶基、3,6-亚哒嗪基或者 2,5-亚吡嗪基。Y<sup>1</sup> 尤其十分特别优选表示在各种情况下任选被选自 W<sup>1</sup> 系列的基团一或二、相同或不同地取代的 1,4-亚苯基、1,3-亚苯基、2,4-亚呋喃基、2,4-亚噻吩基、2,5-亚吡啶基、2,5-亚嘧啶基、3,6-亚哒嗪基或者 2,5-亚吡嗪基。W<sup>1</sup> 优选、特别优选、十分特别优选和尤其十分特别优选表示与已在与本发明式 (I) 化合物相关的描述中对于这些基团作为优选、特别优选等提到的相同的含义。A<sup>1</sup> 优选表示溴、氯、碘或者 -OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>，特别优选表示溴、氯或者碘，十分特别优选表示溴或者氯。

25 式 (V) 的杂环是已知的或者可按已知方法制备（参见 Aust. J. Chem. 1964, 17, 794; Chem. Ber. 1992, 125, 1169; Chem. Pharm. Bull. 1995, 43, 247; Eur. J. Med. Chem. 1989, 24, 249; J. Chem. Soc. C 1971, 1889; J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1 1995, 2497; J. Med. Chem. 1991, 34, 315; J. Org. Chem. 1984, 49, 2240; J. Org. Chem. 1990, 55, 69; Org. Prep. Proced. Int. 1998, 30, 433; Synthesis 1999, 1163; Tetrahedron 1999, 40, 7975; Tetrahedron Lett. 1996, 37, 4447; Tetrahedron Lett. 2000, 41,

4335)。

在实施本发明方法(D)中,作为二硼酸酯可应用  
4,4,4',4',5,5,5',5'-八甲基-2,2'-二-1,3,2-二氧杂硼杂环戊烷、  
5,5,5',5'-四甲基-2,2'-二-1,3,2-二氧杂硼杂环己烷、  
5 4,4,4',4',6,6'-六甲基-2,2'-二-1,3,2-二氧杂硼杂环己烷或者  
2,2'-二-1,3,2-苯并二氧杂硼杂环戊烯。优选应用  
4,4,4',4',5,5,5',5'-八甲基-2,2'-二-1,3,2-二氧杂硼杂环戊烷、  
5,5,5',5'-四甲基-2,2'-二-1,3,2-二氧杂硼杂环己烷或者  
4,4,4',4',6,6'-六甲基-2,2'-二-1,3,2-二氧杂硼杂环己烷,特别优  
10 选 4,4,4',4',5,5,5',5'-八甲基-2,2'-二-1,3,2-二氧杂硼杂环戊  
烷或者 5,5,5',5'-四甲基-2,2'-二-1,3,2-二氧杂硼杂环己烷,十分  
特别优选 4,4,4',4',5,5,5',5'-八甲基-2,2'-二-1,3,2-二氧杂硼  
杂环戊烷。

在实施本发明方法(D)中,对于1摩尔式(I-b)化合物,一般加入1  
15 摩尔或者稍微过量的二硼酸酯和1摩尔或者稍微过量的式(V)化合物,  
以及3%的钨催化剂。但也可以应用其它比例的反应组分。可以先加入  
式(I-b)化合物或者式(V)化合物。后处理按常规方法进行。一般如下  
进行:用水稀释该反应混合物并用乙酸乙酯萃取。有机相经用水洗涤、  
干燥、过滤和浓缩。残余物任选按常规方法,如色谱法或重结晶,除  
20 去可能存在的杂质。

#### 方法(E)

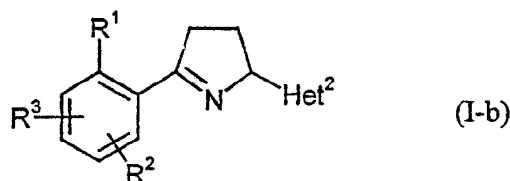
在实施本发明方法(E)中作为原料需要的 $\Delta^1$ -吡咯啉是通过式(VI)  
进行一般定义的。在该结构式中, $R^1$ 、 $R^2$ 和 $R^3$ 优选、特别优选、十分  
特别优选和尤其十分特别优选表示与已在与本发明式(I)化合物相关  
25 的描述中对于这些基团作为优选、特别优选等提到的相同的含义。 $Het^3$   
优选表示被 $A^2$ 单取代的5-至14-元、含有1至3个芳环的杂芳基,所  
述杂芳基含有一个或多个选自氮、氧和硫的杂原子。 $Het^3$ 特别优选表  
示被 $A^2$ 单取代的5-至14-元、含有1至3个芳环的杂芳基,所述杂芳  
基具有1-4个杂原子,包括0-4个氮原子、0-2个不相邻的氧原子  
30 和/或0-2个不相邻的硫原子(特别是噻吩基、苯并噻吩基、咪唑基、  
苯并咪唑基、吲哚基、噻吩并噻吩基、噻吩并咪唑基、噻吩并苯并噻  
吩基、噻吩并苯并咪唑基、吡啶基、嘧啶基、哒嗪基,吡嗪基、三唑



基或者四唑基)。Het<sup>3</sup>十分特别优选表示被A<sup>2</sup>单取代的2-噻吩基、3-噻吩基、2-苯并[b]噻吩基、2-咪喃基、3-咪喃基、2-苯并[b]咪喃基、2-吡啶基、2-噻吩并[3,2-b]噻吩基、2-噻吩并[3,2-b]咪喃基、5-噻吩并[3,2-b]咪喃基、2-噻吩并[2,3-f][1]苯并噻吩基、2-噻吩并[2,3-f][1]苯并咪喃基、6-噻吩并[2,3-f][1]苯并咪喃基、2-吡啶基、3-吡啶基、2-嘧啶基、5-嘧啶基、3-哒嗪基、4-哒嗪基、2-吡嗪基、三唑基或者四唑基。Het<sup>3</sup>尤其十分特别优选表示被A<sup>2</sup>单取代的2-噻吩基、3-噻吩基、2-苯并[b]噻吩基、2-咪喃基、3-咪喃基、2-苯并[b]咪喃基、2-噻吩并[3,2-b]噻吩基、2-噻吩并[3,2-b]咪喃基、5-噻吩并[3,2-b]咪喃基、2-噻吩并[2,3-f][1]苯并噻吩基、2-噻吩并[2,3-f][1]苯并咪喃基、6-噻吩并[2,3-f][1]苯并咪喃基、2-吡啶基、3-吡啶基、2-嘧啶基、5-嘧啶基、3-哒嗪基、4-哒嗪基或者2-吡嗪基。A<sup>2</sup>优选表示-B(OH)<sub>2</sub>、(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼杂环戊烷)-2-基、(5,5-二甲基-1,3,2-二氧杂硼杂环己烷)-2-基、(4,4,6-三甲基-1,3,2-二氧杂硼杂环己烷)-2-基或者1,3,2-苯并二氧杂硼杂环戊烯-2-基，特别优选表示-B(OH)<sub>2</sub>、(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼杂环戊烷)-2-基、(5,5-二甲基-1,3,2-二氧杂硼杂环己烷)-2-基或者(4,4,6-三甲基-1,3,2-二氧杂硼杂环己烷)-2-基，十分特别优选表示-B(OH)<sub>2</sub>、(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼杂环戊烷)-2-基、(5,5-二甲基-1,3,2-二氧杂硼杂环己烷)-2-基。

式(VI)的 $\Delta^1$ -吡咯啉可通过如下制备

k) 式(I-b)化合物



其中

25 R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>和Het<sup>2</sup>具有上述含义，

与二硼酸酯，在催化剂的存在下，任选在酸结合剂存在下和任选在稀释剂存在下反应(参见 J. Org. Chem. 1995, 60, 7508; Tetrahedron Lett. 1997, 38, 3447)。

用于实施方法(k)的合适的二硼酸酯是已在本发明方法(D)的描述

中提到的那些。

在实施本发明方法(E)中作为原料需要的式(V)杂环已描述于上述方法(D)中。

5 在实施本发明方法(E)中,对于1摩尔式(VI)化合物,一般加入1摩尔或者稍微过量的式(V)化合物。但也可以应用其它比例的反应组分。后处理按常规方法进行。一般如下进行:向反应混合物中加入乙酸乙酯并且有机相经水洗、硫酸钠干燥、过滤并浓缩。残余物任选按常规方法,如色谱法或重结晶,除去可能存在的杂质。

#### 方法(F)

10 在实施本发明方法(F)中作为原料需要的式(I-b) $\Delta^1$ -吡咯啉已描述于上述方法(D)中。

在实施本发明方法(F)中作为原料需要的硼酸衍生物是通过式(VII)进行一般定义的。在该结构式中,E优选、特别优选、十分特别优选和尤其十分特别优选表示与已在与本发明式(I)化合物相关的描述中对于该基团作为优选、特别优选等提到的相同的含义。 $Y^1$ 优选、特别优选、十分特别优选和尤其十分特别优选表示与已在与本发明式(v)化合物相关的描述中对于这些基团作为优选、特别优选等提到的相同的含义。 $A^2$ 优选、特别优选、十分特别优选和尤其十分特别优选表示与已在与式(VI)化合物相关的描述中对于这些基团作为优选、特别  
20 优选等提到的相同的含义。

式(VII)化合物是已知的或者可通过已知的方法制备(参见J. Org. Chem. 1995, 60, 7508, Tetrahedron Lett. 1997, 38, 3447)。

25 在实施本发明方法(F)中,对于1摩尔式(I-b)化合物,一般加入1摩尔或者稍微过量的式(VII)化合物。但也可以应用其它比例的反应组分。后处理按常规方法进行。一般如下进行:向反应混合物中加入乙酸乙酯,有机相经水洗涤、硫酸钠干燥、过滤并浓缩。残余物任选按常规方法,如色谱法或重结晶,除去可能存在的杂质。

#### 方法(G)

30 在实施本发明方法(G)中作为原料需要的 $\Delta^1$ -吡咯啉是通过式(I-c)进行一般定义的。在该结构式中, $R^1$ 、 $R^2$ 和 $R^3$ 优选、特别优选、十分特别优选和尤其十分特别优选表示与已在与本发明式(I)化合物相关的描述中对于这些基团作为优选、特别优选等提到的相同的含义。 $Het^4$

5 优选表示被  $R^{5-3}$  单取代的 5-至 14-元、含有 1 至 3 个芳环的杂芳基，所述杂芳基含有一个或多个选自氮、氧和硫的杂原子。Het<sup>4</sup> 特别优选表示被  $R^{5-3}$  单取代的 5-至 14-元、含有 1 至 3 个芳环的杂芳基，所述杂芳基具有 1-4 个杂原子，所述杂原子包括 0-4 个氮原子、0-2 个不相邻的氧原子和/或 0-2 个不相邻的硫原子(特别是噻吩基、苯并噻吩基、
 10 呋喃基、苯并呋喃基、吲哚基、噻吩并噻吩基、噻吩并呋喃基、噻吩并苯并噻吩基、噻吩并苯并呋喃基、吡啶基、嘧啶基、哒嗪基、吡嗪基、三唑基或者四唑基)。Het<sup>4</sup> 十分特别优选表示被  $R^{5-3}$  单取代的 2-噻吩基、3-噻吩基、2-苯并[b]噻吩基、2-吲哚基、2-呋喃基、3-呋喃基、2-苯并[b]呋喃基、2-噻吩并[3,2-b]噻吩基、2-噻吩并[3,2-b]
 15 呋喃基、5-噻吩并[3,2-b]呋喃基、2-噻吩并[2,3-f][1]苯并噻吩基、2-噻吩并[2,3-f][1]苯并呋喃基、6-噻吩并[2,3-f][1]苯并呋喃基、2-吡啶基、3-吡啶基、2-嘧啶基、5-嘧啶基、3-哒嗪基、4-哒嗪基、2-吡嗪基、三唑基或四唑基。Het<sup>4</sup> 尤其十分特别优选表示被  $R^{5-3}$  单取代的 2-噻吩基、3-噻吩基、2-苯并[b]噻吩基、2-呋喃基、3-呋喃基、
 20 2-苯并[b]呋喃基、2-噻吩并[3,2-b]噻吩基、2-噻吩并[3,2-b]呋喃基、5-噻吩并[3,2-b]呋喃基、2-噻吩并[2,3-f][1]苯并噻吩基、2-噻吩并[2,3-f][1]苯并呋喃基、6-噻吩并[2,3-f][1]苯并呋喃基、2-吡啶基、3-吡啶基、2-嘧啶基、5-嘧啶基、3-哒嗪基、4-哒嗪基或者 2-吡嗪基。 $R^{5-3}$  优选表示溴或者碘。

式(I-c)的 $\Delta^1$ -吡咯啉是本发明的主题并且可以通过方法(A)、(B)或者(C)之一制备。

25 在实施本发明方法(G)中作为原料需要的有机金属化合物是通过式(VIII)进行一般定义的。在该结构式中，E 优选、特别优选、十分特别优选和尤其十分特别优选表示与已在与本发明式(I)化合物相关的描述中对于这些基团作为优选、特别优选等提到的相同的含义。在该结构式中，Y<sup>1</sup> 优选、特别优选、十分特别优选和尤其十分特别优选表示与已在与本发明式(V)化合物相关的描述中对于这些基团作为优选、特别优选等提到的相同的含义。M 优选表示  $ZnCl$ 、 $Sn(Me)_3$  或者
 30  $Sn(n-Bu)_3$ 。

式(VIII)的有机金属化合物一部分是已知的和/或可按已知方法制备。例如，式(VIII)化合物由相应的式(V)化合物，其中 A<sup>1</sup> 表示-

OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, 就地制备(参见 Tetrahedron Lett. 1995, 36, 9085)。

在实施本发明方法(G)中,对于1摩尔式(I-c)化合物,一般加入1摩尔或者稍微过量的式(VIII)化合物。但也可以应用其它比例的反应组分。后处理按常规方法进行。一般如下进行:向反应混合物中加入乙酸乙酯,有机相经水洗、硫酸钠干燥、过滤并浓缩。残余物任选按常规方法,如色谱法或重结晶,除去可能存在的杂质。

在实施本发明方法(D)、(E)、(F)和(G)中,在各种情况下加入钯催化剂,其本身可加入或不加其它配体。作为催化剂可优选应用 PdCl<sub>2</sub>(dppf) [dppf = 1,1'-二(二苯基膦基)二茂铁]、Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>、PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、PdCl<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>、Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> [dba = 二苄基叉基丙酮] 或者 Pd(OAc)<sub>2</sub>, 特别优选 PdCl<sub>2</sub>(dppf)、Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>、PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 或者 Pd(OAc)<sub>2</sub>, 十分特别优选 PdCl<sub>2</sub>(dppf) 或者 PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>。

作为配体可应用三芳基膦、三烷基膦或者砷。可优选应用 dppf、PPh<sub>3</sub>、P(t-Bu)<sub>3</sub>、Pcy<sub>3</sub> 或者 AsPh<sub>3</sub>, 特别优选 dppf。

在实施本发明方法(D)、(E)和(F)中,在各种情况下,作为稀释剂可应用所有常规的情性有机溶剂。可优选应用任选卤代的脂肪族、脂环族或者芳香族烃,如石油醚、己烷、庚烷、环己烷、甲基环己烷、苯、甲苯、二甲苯或者十氢化萘; 氯苯、二氯苯、二氯甲烷、氯仿、四氯化碳、二氯乙烷或者三氯乙烷; 醚,如乙醚、二异丙基醚、甲基-叔丁基醚、甲基叔戊基醚、二噁烷、四氢呋喃、1,2-二甲氧基乙烷、1,2-二乙氧基乙烷或者苯甲醚; 腈,如乙腈、丙腈、正-或异丁腈或者苯腈; 酰胺,如 N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基 N-甲酰苯胺、N-甲基吡咯烷酮或者六甲基磷酸三酰胺; 酯,如乙酸甲酯或者乙酸乙酯; 亚砷,如二甲基亚砷或者砷,如环丁砷。特别优选应用丙酮、二甲氧基乙烷、二噁烷、四氢呋喃、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、二甲基亚砷、乙醇、甲苯或者任选所述稀释剂与水的混合物。

在实施本发明方法(G)中,在各种情况下,作为稀释剂可应用所有常规的情性有机溶剂。可优选应用任选卤代的脂肪族、脂环族或者芳香族烃,如石油醚、己烷、庚烷、环己烷、甲基环己烷、苯、甲苯、二甲苯或者十氢化萘; 氯苯、二氯苯、二氯甲烷、氯仿、四氯化碳、二氯乙烷或者三氯乙烷; 醚,如乙醚、二异丙基醚、甲基-叔丁基醚、甲基叔戊基醚、二噁烷、四氢呋喃、1,2-二甲氧基乙烷、1,2-二乙氧

基乙烷或者苯甲醚。特别优选应用二噁烷、四氢呋喃或者甲苯。

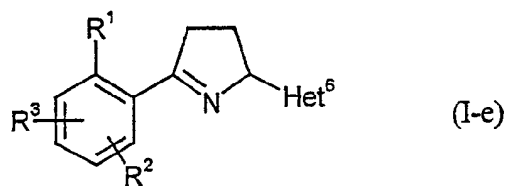
在实施本发明方法(D)、(E)、(F)和(G)中,在各种情况下,作为酸结合剂可应用所有用于这类反应的常规的无机和有机碱。可优选应用碱土-或碱金属氢氧化物,如氢氧化钠、氢氧化钙、氢氧化钾或者氢氧化铵、碱金属碳酸盐,如碳酸钠、碳酸钾、碳酸氢钾、碳酸氢钠、碱金属或碱土金属乙酸盐,如乙酸钠、乙酸钾、乙酸钙、碱金属氟化物,以及叔胺,如三甲基胺、三乙基胺、三丁基胺、N,N-二甲基苯胺、吡啶、N-甲基吡啶、N,N-二甲基氨基吡啶、二氮杂二环辛烷(DABCO)、二氮杂二环壬烯(DBN)或者二氮杂二环十一碳烯(DBU)。但是,也可以不加另外的酸结合剂,或者加入过量的胺,以使其同时也作为酸结合剂起作用。特别优选应用氢氧化钡、氢氧化钠、氢氧化钾、磷酸三钾、碳酸铯、碳酸钾、碳酸钠、乙酸钾、三乙基胺、叔丁醇钾、氟化铯或氟化钾。

实施本发明方法(D)、(E)和(F)的反应温度在各种情况下可在较大范围内变化。一般情况下反应温度为0℃至140℃,优选为20℃至120℃,特别优选60℃至100℃。

实施本发明方法(G)的反应温度在各种情况下可在较大范围内变化。一般情况下反应温度为0℃至140℃,优选为20℃至120℃。

#### 式(I-d)的手性化合物

为了制备式(I-d)的手性化合物,可对式(I-e)的 $\Delta^1$ -吡咯啉进行外消旋体拆分



其中

R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>和R<sup>3</sup>具有上述含义,  
 Het<sup>6</sup>表示被R<sup>5-4</sup>单取代的杂芳基,和  
 R<sup>5-4</sup>表示氯、溴或者碘。

但是,也可以应用其它的本发明式(I)化合物。对此,例如应用制备色谱法,优选应用高效液相(HPLC)法。对此应用手性硅胶固定相。

已证明应用三-(3,5-二甲基苯基氨基甲酸酯)-纤维素改性的硅胶特别  
 适合将式(I-e)化合物分离成两种对映体。这些分离剂可商购得到,但  
 是也可以应用其它固定相。作为流动相可应用所有常规的惰性有机溶  
 剂以及这些溶剂的混合物。可优选应用任选卤代的脂肪族、脂环族或  
 者芳香族烃,如石油醚、己烷、庚烷、环己烷;二氯甲烷、氯仿;醇,  
 如甲醇、乙醇、丙醇;腈,如乙腈;酯,如乙酸甲酯或者乙酸乙酯。  
 特别优选应用脂族烃,如己烷或者庚烷,和醇,如甲醇或者丙醇,十  
 分特别优选正庚烷和异丙醇或者它们的混合物。一般情况下在10℃至  
 60℃,优选为10℃至40℃下,特别优选在室温下进行分离。

10 式(I-e)的 $\Delta^1$ -吡咯啉是本发明的主题并且可通过方法(A)、(B)或  
 者(C)之一制备。然后,由这种方式得到的(R)-构型异构体作为原料用  
 于方法(D)、(F)或者(G)中。

所有本发明方法一般在常压下实施,但在各种情况下,也可以在  
 加压或减压下进行。

15 本发明活性化合物适于控制动物害虫,特别是在农业、林业、储  
 藏产品和材料的保护,以及卫生领域中发生的昆虫、蜘蛛类动物和线  
 虫,同时具有很好的植物耐受性以及对抗恒温动物的可接受的毒性。它  
 们可优选用作植物保护剂。它们对正常敏感和抗性种类以及对所有或  
 某些发育阶段都具有活性。上述害虫包括:

20 等足目,例如,潮虫(*Oniscus asellus*)、平甲虫、鼠妇。

倍足目,例如,具斑马陆。

唇足目,例如,食果地蜈蚣、蚰蜒属。

综合目,例如,庭园么蚰。

缨尾目,例如,台湾衣鱼。

25 弹尾目,例如,武装棘跳虫。

直翅目,例如,家蟋蟀、蝼蛄属、非洲飞蝗、黑蝗属、沙漠蝗。

蜚蠊目,例如,东方蜚蠊、美洲大蠊、马得拉蜚蠊、德国小蠊。

革翅目,例如,欧洲球螋。

等翅目,例如,散白蚁属。

30 虱目,例如,体虱、血虱属、颚虱属、嚼虱属、畜虱属。

缨翅目,例如,温室条蓟马、烟蓟马、棕榈蓟马、苜蓿蓟马。

异翅亚目,例如,扁盾蝽属、棉红蝽(*Dysdercus intermedius*)、

方背皮蝽、温带臭虫、长红猎蝽、椎猎蝽属。

同翅目,例如,甘蓝粉虱、甘薯粉虱、温室白粉虱、棉蚜、甘蓝蚜、茶蔗隐瘤蚜、豆卫矛蚜、苹果蚜、苹果绵蚜、桃大尾蚜、葡萄根瘤蚜、瘦绵蚜属、麦长管蚜、瘤蚜属、忽布疣蚜、禾谷缢管蚜、绿小叶蝉属、  
5 殃叶蝉 (*Euscelis bilobatus*)、黑尾叶蝉、欧果坚球蚧、榄珠蜡蚧、灰飞虱、褐飞虱、红肾圆盾蚧、常春藤圆盾蚧、粉蚧属、木虱属。

鳞翅目,例如,棉红铃虫、松粉蝶尺蛾、果园秋尺蛾、潜叶细蛾 (*lithocolletis blancardella*)、苹果巢蛾、小菜蛾、黄褐天幕毛虫、黄毒蛾、毒蛾属、棉潜蛾 (*Bucculatrix thurberiella*)、柑橘潜叶蛾、  
10 地夜蛾属、切夜蛾属、脏切夜蛾、埃及钻夜蛾、实夜蛾属、甘蓝夜蛾、小眼夜蛾、灰翅夜蛾属、粉纹夜蛾、苹果蠹蛾、粉蝶属、禾草螟属、玉米螟、地中海粉斑螟、蜡螟、幕谷蛾、袋谷蛾、褐织蛾、黄尾卷叶蛾、烟卷蛾 (*Capua reticulana*)、云杉色卷蛾、葡萄果蠹蛾、茶长卷蛾、栎绿卷蛾、*Cnaphalocerus* 属、水稻负泥虫。

鞘翅目,例如,家具窃蠹、谷蠹、豆象 (*Bruchidius obtectus*)、  
15 菜豆象、北美家天牛、蓝毛臀萤叶甲、马铃薯叶甲、辣根猿叶甲、条叶甲属、油菜金头跳甲、墨西哥豆瓢虫、隐食甲属、锯谷盗、花象属、米象属、葡萄黑耳喙象、香蕉根颈象、种子象、紫苜蓿叶象、皮蠹属、斑皮蠹属、圆皮蠹属、毛皮蠹属、粉蠹属、油菜花露尾甲、蛛甲属、  
20 黄蛛甲、麦蛛甲、拟谷盗属、黄粉甲、叩甲属、宽胸叩甲属、五月鳃金龟、马铃薯鳃金龟、褐新西兰肋翅鳃角金龟、稻水象。

膜翅目,例如,松叶蜂属、实叶蜂属、毛蚁属、小家蚁、胡蜂属。

双翅目,例如,伊蚊属、按蚊属、库蚊属、黄猩猩果蝇、家蝇属、  
25 厕蝇属、红头丽蝇、绿蝇属、金蝇属、疽蝇属、胃蝇属、虱蝇属、螫蝇属、狂蝇属、皮蝇属、虻属、塘螂属 (*Tannia* spp.)、花园毛蚊、瑞典麦杆蝇、草种蝇属、菠菜泉蝇、地中海实蝇、油橄榄果实蝇、沼泽大蚊、种蝇属、斑潜蝇属。

蚤目,例如,印鼠客蚤、角叶蚤属。

蛛形纲,例如,蝎 (*Scorpio maurus*)、红斑蛛、粗脚粉螨、锐缘婢  
30 属、纯缘婢属、鸡皮刺螨、兔瘦螨、柑橘皱叶刺瘦螨、牛婢属、扇头婢属、花婢属、璃眼婢属、硬婢属、瘰螨属、痒螨属、疥螨属、跗线螨属、苜蓿苔螨、全爪螨属、叶螨属、半跗线螨属、短须螨属。

植物寄生线虫包括,例如短体线虫属、相似穿孔线虫、起绒草茎线虫、半穿刺线虫、异皮属、球异皮属、根结属、滑刃线虫属、长针线虫属、剑线属、毛刺属、伞滑刃线虫属。

5 本发明的式(I)化合物特别是对毛虫、甲虫幼虫、蜘蛛螨、蚜虫和微蝇(Minierfliegen)具有突出的活性。

本发明化合物在一定的浓度或用量下还可任选用作除草剂和杀微生物剂,例如用作杀真菌剂、抗霉菌剂和杀细菌剂。如需要,还可以作为合成其它活性化合物的中间体或前体。

10 根据本发明,可以处理所有植物和植物各部分。此处植物可以理解为所有植物以及植物群落如需要和不需要的野生植物或农作物(包括自然长出的农作物)。农作物可以通过常规植物育种和优化方法或通过生物技术和重组方法或上述方法的结合获得的植物,包括转基因植物以及包括可获得或不能获得植物品种保护的植物品种,植物的各部分应理解为植物的所有地上和地下部分以及器官,如茎、叶、花和根,  
15 可提及的实例为叶片、针叶、叶柄、树干、花、子实体、果实、种子、根、块茎和根状茎。植物各部分还包括收获材料以及无性和有性繁殖材料,例如插条、块茎、根状茎、压枝和种子。

采用活性化合物进行植物和植物各部分的本发明处理方法是  
20 通过常规处理方法直接施用或将化合物作用于它们的环境、栖息地或贮藏区进行处理,例如浸渍、喷雾、熏蒸、弥雾、撒播、刷涂以及在繁殖材料特别是种子的情况下还可以进行一层或多层包衣。

25 本发明活性化合物可被转化成为常规制剂如溶液剂、乳剂、可湿性粉剂、悬浮剂、粉剂、细粉剂、糊剂、可溶性粉剂、颗粒剂、浓悬浮乳剂、用活性化合物浸渍的天然和合成材料以及聚合物包封的微胶囊剂。

这些制剂是以已知方法制备的,例如通过将活性化合物与填充剂,即液体溶剂和/或固体载体混合而生产,制剂中任选使用表面活性剂,即乳化剂和/或分散剂和/或发泡剂。

30 在使用水作为填充剂的情况下,例如,也可使用有机溶剂作为助溶剂。适合的液体溶剂主要有:芳香烃类,如二甲苯、甲苯或烷基苯;氯代芳烃类或氯代脂肪烃类,如氯苯、氯乙烯或二氯甲烷;脂肪烃类,如环己烷或链烷烃,例如矿物油馏份、矿物油和植物油;醇类,如丁醇或



乙二醇及其醚和酯类, 酮类, 如丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮或环己酮; 强极性溶剂, 如二甲基甲酰胺和二甲基亚砷, 以及水。

适合的固体载体有:

5 例如, 铵盐和天然矿物粉末, 如高岭土、粘土、滑石、白垩、石英、硅镁土、蒙脱土或硅藻土, 和合成矿物粉末, 如高分散二氧化硅、氧化铝和硅酸盐; 适合颗粒剂的固体载体有: 例如, 粉碎和分级的天然岩石, 如方解石、大理石、浮石、海泡石和白云石, 以及合成的无机和有机粉末颗粒, 以及有机材料的颗粒如锯末、坚果壳、玉米穗茎和烟草茎;

10 适合的乳化剂和/或发泡剂有: 例如非离子和阴离子乳化剂, 如聚氧乙烯脂肪酸酯、聚氧乙烯脂肪醇醚, 例如烷基芳基聚乙二醇醚、烷基磺酸盐、烷基硫酸盐、芳基磺酸盐以及蛋白水解产物;

适合的分散剂有: 例如木素亚硫酸废液和甲基纤维素。

15 在制剂中还可使用粘着剂如羧甲基纤维素和粉末、颗粒或胶乳状的天然或合成聚合物, 如阿拉伯树胶、聚乙烯醇和聚乙酸乙烯酯, 以及天然磷脂如脑磷脂和卵磷脂和合成磷脂。其它添加剂可以是矿物油和植物油。

可以使用着色剂如无机颜料, 例如氧化铁、氧化钛和普鲁士兰, 和有机染料, 如茜素染料、偶氮染料和金属酞菁染料, 和痕量营养物如铁、锰、硼、铜、钴、钼和锌的盐。

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

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

特别令人满意的混合组分的实例如下:

杀真菌剂:

Aldimorph, 氯丙膦酸、氯丙膦酸钾、Andoprim、敌菌灵、戊环唑、腈嘧菌酯,

30 苯霜灵、麦锈灵、苯菌灵、苜蓿酸、苜蓿酸-异丁酯、双丙氨酰膦、乐杀螨、联苯、双苯三唑醇、灭瘟素、糠菌素、磺嘧菌灵、粉病定, 石硫合剂、Capsimycin、敌菌丹、克菌丹、多菌灵、萎锈灵、Carvon、

灭螨锰、灭瘟唑、苯咪唑菌、地茂散、氯化苦、百菌清、乙菌利、Clozylacon、硫杂灵、清菌脲、环唑醇、环丙嘧啶、酯菌胺，

5 双乙氧咪唑威、双氯酚、苄氯三唑醇、Diclofluanid、哒菌清、氯硝胺、乙霉威、噁醚唑、甲菌定、烯酰吗啉、烯唑醇、烯唑醇-M、敌螨普、二苯胺、吡菌硫、灭菌磷、二噻农、吗菌灵、多果定、敌菌酮，

克瘟散、氧唑菌、乙环唑、乙菌定、氯唑灵，

10 噁唑酮菌、菌拿灵、异嘧菌醇、腈苯唑、呋菌胺、种衣酯、拌种咯、苯锈定、丁苯吗啉、薯瘟锡、毒菌锡、福美铁、嘧菌脲、氟定胺、氟联苯菌 (Flumetover)、氟菌安、啞唑菌酮、调嘧醇、氟硅唑，磺菌胺、氟酰胺、粉唑胺、灭菌丹、藻菌磷 (Fosetyl-Aluminium)、藻菌磷 (Fosetyl-Natrium)、四氯苯酞、麦穗宁、呋氯丙灵、呋吡唑灵、灭菌安 (Furcarbonil)、呋菌唑、呋醚唑、拌种胺、双胍盐、六氯苯、己唑醇、噁霉灵，

15 烯菌灵、酰胺唑、双胍辛 (Iminoctadin)、双胍辛对十二烷基苯磺酸盐 (Iminoctadinealbesilate)、双胍辛醋酸盐、Iodocarb、环戊唑醇、异稻瘟腈 (IBP)、异丙定、Irumamycin、富士一号、氯苯咪菌酮，

20 春雷霉素、亚胺菌、铜制品，如，氢氧化铜、环烷酸铜、氯化铜、硫酸铜、氧化铜、喹啉铜、和碱式硫酸铜混合物，

锰铜混剂、代森锰锌、代森锰、Meferimzone、嘧菌胺、丙氧灭锈胺、甲霜灵、环戊唑菌、磺菌威、甲呋菌胺、代森联、苯吡洛菌 (Metomeclam)、噻菌胺、米多霉素、腈菌唑、甲菌利，

福美镍、异丙消、氟苯嘧啶醇，

25 甲呋酰胺、噁霜灵、Oxamocarb、啞菌酮、氧化萎锈灵 (Oxycarboxim)、Oxyfenthiin，

多效唑、稻瘟酯、戊菌唑、戊菌隆、双氯苯磷、多马霉素、粉病灵、多氧霉素、Ployoxorim、噻菌灵、丙氯灵、杀菌利、百维灵、Propanosine-Natrium、丙环唑、甲基代森锌、定菌磷、啞斑脞、二  
30 甲嘧菌胺、咯啞酮、氯吡呋醚，

啞啞菌酮、五氯硝基苯 (PCNB)，

硫和硫制剂，

- 戊唑醇、叶枯酞、四氯硝基苯、调环烯、氟醚唑、涕必灵、噻菌腈、溴氟唑菌、甲基托布津、福美双、硫氰苯甲酰胺、甲基立枯磷、对甲抑菌灵、三唑酮、菌唑醇、叶锈特、唑菌嗪、杨菌胺、三环唑、克啉菌、氟菌唑、噻氧灵、戊叉唑菌，
- 5 烯效唑，  
有效霉素、烯菌酮、烯霜苄唑，  
氟菌胺、代森锌、福美锌以及  
咪草酯 G、OK-8705、OK-8801，  
 $\alpha$ -(1,1-二甲基乙基)- $\beta$ -(2-苯氧基乙基)-1H-1,2,4-三唑-1-乙
- 10 醇，  
 $\alpha$ -(2,4-二氯苯基)- $\beta$ -氟-b-丙基-1 H-1,2,4-三唑-1-乙醇，  
 $\alpha$ -(2,4-二氯苯基)- $\beta$ -甲氧基-a-甲基-1H-1,2,4-三唑-1-乙  
醇，  
 $\alpha$ -(5-甲基-1,3-二噁烷-5-基)- $\beta$ -[[4-(三氟甲基)-苯基]-亚甲
- 15 基]-1H-1,2,4-三唑-1-乙醇，  
(SRS, 6RS)-6-羟基-2,2,7,7-四甲基-5-(1H-1,2,4-三唑-1-  
基)-3-辛酮，  
(E)- $\alpha$ -(甲氧基亚氨基)-N-甲基-2-苯氧基-苯基乙酰胺，  
{2-甲基-1-[ [ [1-(4-甲基苯基)-乙基]-氨基]-羰基]-丙基}-
- 20 氨基甲酸-1-异丙基酯，  
1-(2,4-二氯苯基)-2-(1H-1,2,4-三唑-1-基)-乙酮-0-(苯基甲  
基)-肟，  
1-(2-甲基-1-萘基)-1H-吡咯-2,5-二酮，  
1-(3,5-二氯苯基)-3-(2-丙烯基)-2,5-吡咯烷二酮，
- 25 1-[(二碘甲基)-磺酰基]-4-甲基-苯，  
1-[[2-(2,4-二氯苯基)-1,3-二氧戊环-2-基]-甲基]-1H-咪唑，  
1-[[2-(4-氯苯基)-3-苯基环氧乙烷基]-甲基]-1 H-1,2,4-三  
唑，  
1-[1-[2-[(2,4-二氯苯基)-甲氧基]-苯基]-乙烯基]-1H-咪唑，
- 30 1-甲基-5-壬基-2-(苯基甲基)-3-吡咯烷醇 (pyrrolidinol)，  
2',6'-二溴-2-甲基-4'-三氟甲氧基-4'-三氟甲基-1,3-噻唑-5-  
甲酰苯胺 (carboxanilid)，

- 2, 2-二氯-N-[1-(4-氯苯基)-乙基]-1-乙基-3-甲基环丙烷甲酰胺,
- 2, 6-二氯-5-(甲基硫基)-4-嘧啶基硫氰酸酯,
- 2, 6-二氯-N-(4-三氟甲基苄基)-苯甲酰胺,
- 5 2, 6-二氯-N-[[4-(三氟甲基)-苄基]-甲基]-苯甲酰胺,
- 2-(2, 3, 3-三碘-2-丙烯基)-2H-四唑,
- 2-[(1-甲基乙基)-磺酰基]-5-(三氟甲基)-1, 3, 4-噁二唑,
- 2-[[6-去氧-4-O-(4-O-甲基-β-3-D-吡喃葡萄糖苷基)-α-D-吡喃葡萄糖基]-氨基]-4-甲氧基-1H-吡咯并[2, 3-d]嘧啶-5-腈,
- 10 2-氨基丁烷,
- 2-溴-2-(溴甲基)-戊烷二腈,
- 2-氯-N-(2, 3-二氢-1, 1, 3-三甲基-1H-茛-4-基)-3-吡啶甲酰胺
- 2-氯-N-(2, 6-二甲基苄基-N-(异硫氰酸根合甲基)-乙酰胺,
- 2-苯基苯酚(OPP),
- 15 3, 4-二氯-1-[4-(二氟甲氧基)-苄基]-1H-吡咯-2, 5-二酮,
- 3, 5-二氯-N-[氟基[(1-甲基-2-丙炔基)-氧基]-甲基]-苯甲酰胺,
- 3-(1, 1-二甲基丙基-1-氧代-1H-茛-2-腈),
- 3-[2-(4-氯苯基)-5-乙氧基-3-异噁唑烷基]-吡啶,
- 20 4-氯-2-氟基-N,N-二甲基-5-(4-甲基苄基)-1H-咪唑-1-磺酰胺,
- 4-甲基-四唑并[1, 5-a]喹唑啉-5(4H)-酮,
- 8-(1, 1-二甲基乙基)-N-乙基-N-丙基-1, 4-二氧杂螺[4.5]癸烷-2-甲胺,
- 25 8-羟基喹啉硫酸盐,
- 9H-咕吨-9-甲酸-2-[(苯基氨基)-羰基]-酰肼,
- 双-(1-甲基乙基)-3-甲基-4-[(3-甲基苯甲酰基)-氧基]-2, 5-噁吩二甲酸酯,
- 顺-1-(4-氯苯基)-2-(1H-1, 2, 4-三唑-1-基)-环庚醇,
- 30 顺-4-[3-[4-(1, 1-二甲基丙基)-苄基-2-甲基丙基]-2, 6-二甲基-吗啉盐酸盐,
- [(4-氯苯基)-偶氮]-氟基乙酸乙酯,

- 碳酸氢钾，  
 甲烷四硫醇钠盐，  
 1-(2,3-二氢-2,2-二甲基-1H-茛-1-基)-1H-咪唑-5-甲酸甲酯，  
 N-(2,6-二甲基苯基)-N-(5-异噁唑基羰基)-DL-丙氨酸甲酯，  
 5 N-(氯乙酰基)-N-(2,6-二甲基苯基)-DL-丙氨酸甲酯，  
 N-(2,3-二氯-4-羟基苯基)-1-甲基-环己烷甲酰胺，  
 N-(2,6-二甲基苯基)-2-甲氧基-N-(四氢-2-氧代-3-咪喃基)-乙酰胺，  
 N-(2,6-二甲基苯基)-2-甲氧基-N-(四氢-2-氧代-3-噻吩基)-乙酰胺，  
 10 N-(2-氯-4-硝基苯基)-4-甲基-3-硝基-苯磺酰胺，  
 N-(4-环己基苯基)-1,4,5,6-四氢-2-嘧啶胺，  
 N-(4-己基苯基)-1,4,5,6-四氢-2-嘧啶胺，  
 N-(5-氯-2-甲基苯基)-2-甲氧基-N-(2-氧代-3-噁唑烷基)-乙酰胺，  
 15 胺，  
 N-(6-甲氧基)-3-吡啶基)-环丙烷甲酰胺，  
 N-[2,2,2-三氯-1-[(氯乙酰基)-氨基]-乙基]-苯甲酰胺，  
 N-[3-氯-4,5-双(2-丙炔基氧基)-苯基]-N'-甲氧基-甲亚氨酰胺  
 (methanimidamid)，  
 20 N-甲酰基-N-羟基-DL-丙氨酸-钠盐，  
 0,0-二乙基-[2-(二丙基氨基)-2-氧代乙基]-乙基硫代氨基磷酸酯 (ethylphosphoramidothioat)  
 0-甲基-S-苯基-苯基丙基硫代氨基磷酸酯，  
 1,2,3-苯并噻二唑-7-硫代羧酸 S-甲酯，  
 25 螺[2H]-1-苯并吡喃-2,1'(3'H)-异苯并咪喃]-3'-酮，  
 杀菌剂：  
 溴硝丙二醇、双氯酚、氯定、福美镍、春雷霉素、异噻菌酮、咪喃甲酸、土霉素、噻菌灵、链霉素、叶枯酞、硫酸铜和其它铜制剂。  
 杀虫剂/杀螨剂/杀线虫剂：  
 30 阿维菌素、乙酰甲胺磷、啉虫脒、氟丙菊酯、棉铃威、涕灭威、涕灭砒威、甲体氯氰菊酯 (Alphacypermethrin)、甲体氯氰菊酯 (Alphamethrin)、双甲脒、齐墩螨素、AZ 60541、艾扎丁、甲基吡

- 噁磷、谷硫磷 A、谷硫磷 M、三唑锡，  
 波林杆菌芽孢、*Bacillus sphaericus*、柯敌克菌、苏金杆菌、  
*Baculoviruses*、*Beauveria bassiana*、*Beauveria tenella*、噁虫  
 威、丙硫克百威、杀虫磺、苯螨特、 $\beta$ -氟氯氰菊酯、联苯肼酯、联苯  
 菊酯、Bioethanomethrin、生物氯菊酯、BPMC、溴硫磷 A、合杀威、  
 5 噻嗪酮、特密硫磷、丁酮威、丁基吡啶灵 (Butylpyridaben)、  
 硫线磷、甲萘威、克百威、三硫磷、丁硫克百威、杀螟丹、  
*Chloethocarb*、氯氧磷、氟唑虫清、毒虫畏、氟啶脲、氯甲硫磷、毒  
 死蜱、毒死蜱 M、*Chlovaporthrin*、顺式灭虫菊 (Cis-Resmethrin)、  
 10 *Cispermethrin*、*Clocythrins*、除线威、四螨嗪、杀螟脲、*Cycloprene*、  
 乙氧菊酯、氟氯氰菊酯、氯氟氰菊酯、三环锡、氯氧菊酯、灭蝇胺，  
 溴氰菊酯、内吸磷 M、内吸磷 S、甲基内吸磷、丁醚脲、二嗪磷、  
 敌敌畏、氟脲杀、乐果、甲基毒虫畏、苯虫醚、乙拌磷、碘酞丁二辛、  
 苯氧炔螨、  
 15 *Eflusilanate*、*Emamectin*、右旋烯炔菊酯、硫丹、*Entomopftthora*  
*spp.*、*Eprinomecin*、高氰戊菊酯、苯虫威、乙硫磷、灭克磷、醚菊酯、  
 特苯噁唑、氧嘧啶磷，  
 克线磷、喹螨醚、杀螨锡、杀螟硫磷、苯硫威、*Fenoxacrim*、双  
 氧威、甲氧菊酯、*Fenpyrad*、*Fenpyrithrin*、唑螨酯、杀灭菊酯、锐  
 20 劲特、氟啶蜱脲、*Flubrocycythrinate*、氟螨脲、氟氰戊菊酯、氟虫脲、  
*Flutenzine*、氟胺氰菊酯、地虫磷、丁苯硫磷、噻唑酮磷、*Fubfenprox*、  
 呋线威，  
 颗粒层增殖病毒，  
 特丁苯酰肼、HCH、庚虫磷、氟铃脲、噻嗪酮、烯虫乙酯，  
 25 吡虫啉、氯唑磷、丙胺磷、异噁唑磷、齐墩螨素，  
 核多角体病毒，  
 氯氟氰菊酯、氟丙氧脲，  
 马拉硫磷、灭蚜磷、四聚乙醛、甲胺磷、*Metharhizium*  
*anisopliae*、*Metharhizium flavoviride*、杀扑磷、灭虫威、灭多虫、  
 30 甲氧苯酰肼、速灭威、噁虫酮、速灭磷、米尔螨素、久效磷，  
 二溴磷、硝胺烯啶、硝虫噻嗪、双苯氟脲，  
 氧乐果、甲胺叉威、砒吸磷，

- Paecilomyces fumosoroseus、对硫磷 A、甲基对硫磷、氯菊酯、稻丰散、甲拌磷、伏杀磷、亚胺硫磷、磷胺、辛硫磷、抗蚜威、虫螨磷 A、甲基虫螨磷、丙溴磷、猛杀威、残杀威、丙硫磷、发果、拒嗪酮、吡唑硫磷、反灭虫菊、除虫菊、哒螨酮、pyridathion、噻胺苯醚、
- 5 蚊蝇醚，  
 喹噁磷，  
 Ribavirin，  
 杀抗松、硫线磷、Selamectin、灭虫硅醚、艾克敌、治螟磷、乙丙硫磷，
- 10 氟胺氰菊酯、双苯酰肼、吡螨胺、噻丙磷(Tebupirimiphos)、氟虫隆、七氟菊酯、双硫磷、灭虫威、特丁磷、杀虫威、辛体氟氰菊酯、Thiamethoxam、蛾蝇腈、Thiatriphos、硫环杀、硫双威、久效威、敌贝特、溴氟氰菊酯、四溴菊酯、苯螨噻、唑蚜威、三唑磷、Triazuron、Trichlophenidine、敌百虫、杀虫隆、混杀威，
- 15 蚜灭多、氟吡唑虫、麦柯特尔，  
 YI 5302，  
 Zeta-cypermethrin、Zolaprofos，  
 2, 2-二甲基环丙烷甲酸(1R-顺)-[5-(苯基甲基)-3-咪喃基]-甲基-3-[(二氢-2-氧代-3(2H)咪喃亚基)-甲基]酯，
- 20 2, 2, 3, 3-四甲基环丙烷甲酸[(3-苯氧基苯基)-甲基]酯，  
 1-[(2-氯-5-噻唑基)甲基]四氢-3, 5-二甲基-N-硝基-1, 3, 5-三嗪-2(1H)-亚胺，  
 2-(2-氯-6-氟苯基)-4-[4-(1, 1-二甲基乙基)苯基]-4, 5-二氢-噁唑，
- 25 2-(乙酰基氧基)-3-十二烷基-1, 4-萘二酮，  
 2-氯-N-[[[4-(1-苯基乙氧基)-苯基]-氨基]-羰基]-苯甲酰胺，  
 2-氯-N-[[[4-(2, 2-二氯-1, 1-二氟乙氧基)-苯基]-氨基]-羰基]苯甲酰胺，  
 丙基氨基甲酸(3-甲基苯基)酯，
- 30 4-[4-(4-乙氧基苯基)-4-甲基戊基]-1-氟-2-苯氧基-苯，  
 4-氯-2-(1, 1-二甲基乙基)-5-[[2-(2, 6-二甲基-4-苯氧基苯氧基)乙基]硫基]-3(2H)-哒嗪酮，

4-氯-2-(2-氯-2-甲基丙基)-5-[(6-碘-3-吡啶基)甲氧基]-3(2H)-哒嗪酮,

4-氯-5-[(6-氯-3-吡啶基)甲氧基]-2-(3,4-二氯苯基)-3(2H)哒嗪酮,

5 苏云金杆菌菌株 EG-2348,

苯甲酸[2-苯甲酰基-1-(1,1-二甲基乙基)-酰肼],

丁酸[2,2-二甲基-3-(2,4-二氯苯基)-2-氧代-1-氧杂螺[4.5]癸-3-烯-4-基]酯,

[3-[(6-氯-3-吡啶基)甲基]-2-噻唑烷亚基]-氨基氰,

10 二氢-2-(硝基亚甲基)-2H-1,3-噻嗪-3(4H)-甲醛,

[2-[[1,6-二氢-6-氧代-1-(苯基甲基)-4-哒嗪基]氧基]乙基]-氨基甲酸乙酯,

N-(3,4,4-三氟-1-氧代-3-丁烯基)-甘氨酸,

N-(4-氯苯基)-3-[4-(二氟甲氧基)苯基]-4,5-二氢-4-苯基-1H-

15 吡唑-1-甲酰胺,

N-[(2-氯-5-噻唑基)甲基]-N'-甲基-N''-硝基-胍,

N-甲基-N'-(1-甲基-2-丙烯基)-1,2-胍二硫代甲酰胺,

N-甲基-N'-2-丙烯基-1,2-胍二硫代甲酰胺,

0,0-二乙基-[2-(二丙基氨基)-2-氧代乙基]-乙基硫代氨基磷酸

20 酯。

与其它已知活性化合物例如除草剂或肥料以及生长调节剂的混合物也是可能的。

25 当用作杀虫剂时,本发明活性化合物可以以其市售制剂和由上述制剂制备的应用形式与增效剂的混合物的形式存在。增效剂是能够增加本发明活性化合物活性的化合物,但加入的增效剂本身不是必须有活性。

由市售制剂制备的应用形式中活性化合物的含量可以在很宽的范围内变化。使用形式中活性化合物的浓度为0.0000001-95重量%、优选0.0001-1重量%。

30 以适用于应用形式的常规方法进行使用。

当用于防治卫生害虫和储藏物品中的害虫时,活性化合物具有优良的木材和粘土残留活性以及对刷有石灰的基底具有很好的碱稳定



性。

如上所提及，可按照本发明处理所有植物及其各部分。在一个优选的实施方案中，处理已有的或通过常规的生物育种方法，如杂交或原生质体融合得到的植物种类和植物品种和其各部分。在另一个优选的实施方案中，处理通过基因工程方法，任选与常规方法联合(基因修饰生物体)得到的转基因植物和植物品种及其各部分。术语“各部分”或“植物的各部分”或“植物部分”在上面已作过解释。

按照本发明，特别优选处理在各种情况下市售可得的或在使用的植物品种的植物。植物品种应理解为表示具有一定特征(“特性”)，并且已通过常规育种、通过诱变或通过重组 DNA 技术获得的植物。它们可以是品种型、生物属型或基因型。

根据植物种类或植物品种、它们的栖息地和生长条件(土壤、气候、植物生长期、营养)，按照本发明的处理方法还可导致超加和的(“协同”)作用。因此，例如，可减少用量和/或拓宽活性谱和/或提高本发明所用的物质和组合物的活性、改善植物生长、增强对高或低温的耐受性、增强对旱灾或水灾或土壤盐量的耐受性、增加花卉的性能、易于收获、加速成熟、提高收获量、提高收获产品的质量和/或提高产品的营养价值、提高产品的储存稳定性和/或可加工性，这些超出了本身所期望的效果。

属于按照本发明优选进行处理的转基因植物或植物品种(即通过基因工程得到的那些)包括通过基因材料的基因工程修饰得到的所有植物，所述基因修饰赋予这些植物特别有利的有用的性能(“特性”)。这种性能的例子是较好的植物生长、增强对高或低温的耐受性、增强对旱灾或水灾或土壤盐量的耐受性、增加花卉的性能、易于收获、加速成熟、较高的收获产量、收获产品较好的质量和/或较高的营养价值、收获产品较好的储存稳定性和/或可加工性。进一步和特别强调的所述性能的例子是提高植物对动物和微生物的害虫，如昆虫、螨、植物病菌真菌、细菌和/或病毒的抵御性，以及提高植物对某些除草活性化合物的耐受性。可提及的转基因植物的例子是重要的农作物，如谷类农作物(小麦、稻)、玉米、大豆、土豆、棉花、油菜籽油菜和水果植物(水果为苹果、梨、柑橘属水果和葡萄)，特别强调的是玉米、大豆、土豆、棉花和油菜籽油菜。特别强调的特性是通过在植物中产生

的毒素,特别是通过来自 *Thuringiensis* 杆菌的基因物质(例如通过基因 CryIA(a)、CryIA(b)、CryIA(c)、CryIIA、CryIIIA、CryIIIB2、Cry9c、Cry2Ab、Cry3Bb 和 CryIF 及它们的联合)(下文称作“Bt 植物”) 5 在植物中产生的那些增强植物对昆虫的抵御。还特别需要强调的特性是提高通过系统获得的抗性(SAR)、系统素(Systemin)、植物抗毒素、Elicitorin 和抗性基因以及相应表达的蛋白和毒素来抗真菌、细菌和毒素的植物防护作用。此外,特别强调的特性是植物对某些除草活性化合物,如咪唑啉酮类、磺酰脲类、草甘膦类或膦基麦黄酮(例如“PAT”基因)的增强的耐受性。给予所述的需要的特性的基因也可以在转基因植物中相互联合存在。可提及的“Bt 植物”的例子是以商标名 YIELD GARD<sup>®</sup>(例如玉米、棉花、大豆)、KnockOut<sup>®</sup>(例如玉米)、StarLink<sup>®</sup>(例如玉米)、Bollgard<sup>®</sup>(棉花)、Nucotn<sup>®</sup>(棉花)和 Newleaf<sup>®</sup>(土豆)出售的玉米品种、棉花品种、大豆品种和土豆品种。可提及的耐受除草剂的植物是以商标名 Roundup Ready<sup>®</sup>(耐受草甘膦,例如玉米、棉花、大豆)、Liberty Link<sup>®</sup>(耐受膦基麦黄酮,例如油菜籽油菜)、IMI<sup>®</sup>(耐受咪唑啉酮类)和 STS<sup>®</sup>(耐受磺酰脲类,例如玉米)出售的玉米品种、棉花品种、大豆品种。可提及的耐除草剂的植物(以常规方式除草剂耐受育种)包括以商标名 Clearfield<sup>®</sup>(例如玉米)出售的品种。当然,这些叙述也适用于具有所述特性或将来还要改良的基因特性的将来开发的植物或将来投放市场的植物品种。 20

所列的植物可按照本发明以特别有利的方式用本发明通式(I)的活性化合物或者本发明的活性混合物进行处理。上述优选的活性化合物或混合物范围也适用于这些植物的处理。特别强调的是用本文中特别提及的化合物或混合物处理植物。

25 本发明活性化合物不仅对植物害虫、卫生害虫和储藏物品中的害虫具有活性,而且在兽医领域,对防治动物寄生虫(外寄生虫)也有活性,例如硬蜱、软蜱、兽疥癣螨、虱状蒲螨、蝇(叮咬和吸食)、寄生性蝇幼虫、虱、毛虱、羽虱和跳蚤。这些寄生虫包括:

虱目,例如,血虱属、颚虱属、虱属、Pthirus spp.、管虱属;  
30 食毛目以及钝角亚目和细角亚目,例如,毛羽虱属、Menopon spp.、巨毛虱属、羽虱属、Werneckiella spp.、Lepikentron spp.、畜虱属、嚼虱属、猫羽虱属;

5 双翅目以及长角亚目和短角亚目,例如,伊蚊属、按蚊属、库蚊属、蚋属、真蚋属、白蛉属、Lutzomyia spp.、库蠓属、斑虻属、瘤虻属、黄虻属、虻属、麻翅虻属、Philipomyia spp.、蜂虱蝇属、家蝇属、齿股蝇属、螫蝇属、角蝇属、莫蝇属、厕蝇属、舌蝇属、丽蝇属、绿蝇属、金蝇属、Wohlfahrtia spp.、麻蝇属、狂蝇属、皮蝇属、胃蝇属、虱蝇属、Lipoptena spp.、婢蝇属;

蚤目,例如,蚤属、栉首蚤属、印鼠客蚤属、角叶蚤属;

异翅亚目,例如,臭虫属、椎猎蝽属、红腹猎蝽属、全圆蝽属;

蜚蠊目,例如,东方蜚蠊、美洲大蠊、德国小蠊、蜚蠊属;

10 蜱螨目以及后气门亚目和中气门亚目,例如,锐缘蜱属、纯缘蜱属、残喙蜱属、硬蜱属、花蜱属、牛蜱属、革蜱属、Haemophysalis spp.、璃眼蜱属、扇头蜱属、皮刺螨属、刺利螨属、肺刺螨属、胸孔螨属、瓦螨属;

15 辐螨亚目(前气门亚目)和粉螨目(无气门亚目),例如,蜂跗线螨属、姬螯螨属、禽螯厘螨属、肉螨属、疮螨属、蠕形螨属、恙螨属、牦螨属、粉螨属、食酪螨属、嗜木螨属、颈下螨属、翅螨属、瘙螨属、痒螨属、耳螨属、疥螨属、痂螨属、疙螨属、胞螨属、皮膜螨属。

20 例如,它们对蜱类,例如 Amblyomma hebrarum 的发育期,对寄生性的蝇类,例如 Lucilia cuprina,对蚤类,例如猫栉头蚤 (Ctenocephalides felis) 具有突出的活性。

25 本发明的式(I)活性化合物也适用于防治侵扰农业家畜的节肢动物,所述农业家畜如牛、绵羊、山羊、马、猪、驴、骆驼、水牛、兔、鸡、火鸡、鸭、鹅、蜜蜂,其它家养动物,例如狗、猫、笼养鸟、水族馆的鱼,还有所谓的试验动物,例如田鼠、豚鼠、大鼠和小鼠。通过防治上述节肢动物,旨在减少动物死亡和减产(肉、奶、毛、皮、蛋、蜜等)的情况,因此,通过使用本发明的式(I)活性化合物可以使畜牧业管理更经济而简便。

30 应用于兽医领域时,本发明式(I)活性化合物可通过已知方法即经肠给药,例如以片剂、胶囊剂、饮剂、灌药剂、颗粒剂、膏剂、大丸剂、喂食方法、栓剂等形式给药;非经肠给药,例如通过注射(肌肉注射、皮下注射、静脉注射、腹膜内注射等),植入法给药;经鼻给药;经皮肤给药,例如以浸泡或药浴、喷雾、泼浇、擦、洗刷、撒粉方式给药,也可

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

当用于家畜、家禽、宠物等时,可将本发明的式(I)活性化合物作为含有1-80重量%的本发明的活性化合物的制剂形式(例如粉剂、乳剂、流动剂)直接或100-10,000倍稀释后使用,或用作药浴。

另外,发现本发明活性化合物还对损坏工业材料的昆虫具有很强的杀虫活性。

作为实例并优选列出下述昆虫,但并不限于此:

鞘翅目昆虫,如

北美家天牛、绿虎天牛(*Chlorophorus pilosis*)、家具窃蠹、报死材窃蠹、类翼窃蠹、*Dendrobium pertinex*、松芽枝窃蠹、松产品窃蠹(*Priobium carpini*)、褐粉蠹、粉蠹(*Lyctus africanus*)、南方粉蠹、栎粉蠹、粉蠹(*Lyctus pubescens*)、胸粉蠹(*Trogoxylon aequale*)、鳞毛粉蠹、材小蠹属、条木小蠹属、咖啡黑长蠹、*Bostrychus capucins*、褐异翅长蠹、棘长蠹属、竹竿粉长蠹。

革翅目,例如

蓝黑树蜂、云杉大树蜂、泰加大树蜂、大树蜂(*Urocerus augur*)。

白蚁,例如

木白蚁(*Kaloterms flavicollis*)、麻头堆砂白蚁、印巴结构木异白蚁、欧美散白蚁、散白蚁(*Reticulitermes santonensis*)、散白蚁(*Reticulitermes lucifugus*)、达尔文澳白蚁、内华达古白蚁、台湾乳白蚁。

缨尾目,例如台湾衣鱼。

本发明意义上的工业材料可以理解为表示无生命材料,例如优选合成材料、粘合剂、胶、纸和板、皮革、木材、木制品和涂料。

木材以及木制品是特别需要优选保护使其免受昆虫侵袭的材料。

可用本发明组合物或含有本发明组合物的混合物保护的木材和木制品可以理解为表示,例如:

建筑用木材、木梁、铁路轨枕、桥梁组件、桥型码头、木制交通工具、箱子、货架、集装箱、电话线杆、木外罩、木窗和木门、胶合板、粗纸板、在房屋建筑或建筑细木工行业中常用的细木工或木制品。

本发明的活性化合物可直接,或以浓缩形式或常规制剂,如粉剂、

颗粒剂、溶液、悬浮剂、乳剂或糊剂方式使用。

上述制剂可以已知方法制备,例如通过将本发明活性化合物与至少一种溶剂或稀释剂、乳化剂、分散剂和/或粘合剂或固定剂、抗水剂混合,以及如需要加入催干剂和UV稳定剂以及如需要加入染料和颜料,和其它加工助剂。

用于保护木材和木制品的杀虫组合物或浓缩物中包括0.0001至95重量%,特别是0.001至60重量%浓度的本发明活性化合物。

组合物或浓缩物的使用量是根据昆虫的种类和个体密度以及介质而确定的。最佳施用量各自可在应用时通过系列试验确定。然而基于需保护的材料,通常使用0.0001至20重量%,优选0.001至10重量%的活性化合物是足够的。

适合的溶剂和/或稀释剂是有机化学溶剂或溶剂混合物和/或低挥发性的油性或油类有机化学溶剂或溶剂混合物和/或极性有机化学溶剂或溶剂混合物和/或水,如需要可加入乳化剂和/或湿润剂。

优选使用的有机化学溶剂是油性或油类溶剂,其蒸发值大于35以及闪点大于30℃,并优选大于45℃。用作上述低挥发度以及不溶于水的油性和油类溶剂物质是相应的矿物油或它们的芳族馏分,或含有矿物油的溶剂混合物,优选石油溶剂、石油和/或烷基苯。

优选使用沸程为170-220℃的矿物油、沸程为170-220℃的石油溶剂、沸程为250-350℃的锭子油、沸程为160-280℃的石油或芳烃,以及松节油等。

在一个优选实施方案中,使用沸程为180-210℃的液体脂族烃或沸程为180-220℃的芳族和脂族烃的高沸程混合物和/或锭子油和/或一氯代萘,优选 $\alpha$ -一氯代萘。

蒸发值大于35以及闪点大于30℃并优选大于45℃的低挥发度的有机油性或油类溶剂可用易或中挥发度的有机溶剂部分替换,条件是溶剂混合物的蒸发值同样大于35以及闪点大于30℃并优选大于45℃,以及该杀虫剂-杀菌剂混合物可溶或可乳化于上述溶剂混合物中。

在优选实施方案中,部分有机化学溶剂或溶剂混合物被脂族极性有机化学溶剂或溶剂混合物替代。优选使用含有羟基和/或酯基和/或醚基的脂族有机溶剂,例如乙二醇醚、酯等。

本发明使用的有机化学粘合剂是合成树脂和/或粘合干性油,它们

本身已知可用水稀释和/或可溶解或分散或乳化于上述使用的机化学溶剂中,特别是由下列物质组成的或包含下列物质的粘合剂丙烯酸树脂、乙烯基树脂,例如聚乙酸乙烯酯、聚酯类树脂、缩聚或加聚树脂、聚氨酯树脂、醇酸树脂或改性的醇酸树脂、酚醛树脂、炔类树脂,如茛  
5 /香豆酮树脂、有机硅树脂、干性植物油和/或干性油和/或基于天然和/或合成树脂的物理干性粘合剂。

用作粘合剂的合成树脂可以乳剂、分散剂或溶液形式使用。沥青或沥青状物质也可用作粘合剂,用量至多为10重量%。还可以使用已知的染料、颜料、防水剂、气味调节剂和抑制剂或防腐剂等。

10 在本发明组合物或浓缩物中优选包括作为有机化学粘合剂的至少一种醇酸树脂或改性醇酸树脂和/或干性植物油。本发明优选使用含油量大于45重量%,优选50-68重量%的醇酸树脂。

上述粘合剂可全部或部分被固定剂(混合物)或增塑剂(混合物)替代。加入这些添加剂的目的是防止活性化合物的蒸发以及结晶或沉  
15 淀。它们优选替代0.01至30%的粘合剂(以使用的粘合剂为100%计)。

增塑剂选自邻苯二甲酸酯类的化学物质,如邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二辛酯或邻苯二甲酸苄基丁基酯;磷酸酯类如磷酸三丁酯;己二酸酯,如二-(2-乙基己基)己二酸酯;硬脂酸酯,如硬脂酸丁酯或硬脂酸戊酯;油酸酯,如油酸丁酯;甘油醚或高分子量的乙二醇醚;甘  
20 油酯和对甲苯磺酸酯。

固定剂在化学上基于聚乙烯烷基醚,如聚乙烯基甲基醚或酮,如二苯甲酮和亚乙基二苯甲酮。

其它适用的溶剂或稀释剂特别是水,任选与一种或多种上述有机化学溶剂或稀释剂、乳化剂和分散剂混合使用。

25 特别有效的木材保护方法是通过大批量的浸渍方法,例如通过真空、双真空或加压方法达到。

现用制剂还可任选包含其它的杀虫剂和任选其它的一种或多种杀菌剂。

其它的共混组分优选包括在 WO 94/29 268 中提及的杀虫剂和杀  
30 菌剂。将在这些文献中提及的化合物引入本文并作为本申请的一部分。

十分特别优选的共混组分可以是杀虫剂,如毒死蜱、腈肟磷、灭

虫硅醚(Silafluofin)、甲体氯氟菊酯、氟氯氟菊酯、氯氟菊酯、溴氟菊酯、氯菊酯、吡虫啉、NI-25、氟虫脲、氟铃脲、四氟菊酯、Thiacloprid、methoxyphenoxid 和杀虫隆, 以及杀菌剂, 如 Epoxyconazole、己唑醇、戊环唑、丙环唑、戊唑醇、环唑醇、环戊唑菌、烯菌灵、抑菌灵、对甲抑菌灵、3-碘-2-丙炔基-丁基氨基甲酸酯、N-辛基-异噻唑啉-3-酮和 4,5-二氯-N-辛基-异噻唑啉-3-酮。

同样, 本发明的活性化合物可用于保护经常与海水或盐水接触的各种物品, 如船体、滤器、网、船体结构、锚和信号装置免受生物附着。

由于定居性寡毛纲目, 如龙介虫科以及甲壳类和Ledamorpha(茗荷儿)类, 如各种茗荷属和铠茗荷属, 或藤壶亚目(藤壶虫), 如藤壶属或指茗荷属的附着增加了船体的摩擦阻力并由于增加了能源消耗以及此外经常滞留于船坞, 这样明显增加了运营成本。

此外附着生物还有海藻, 例如水云属和仙菜属, 特别重要的是定居性软甲亚纲(昆甲类)的附着, 该昆甲类包括在蔓足纲(蔓足类甲壳动物)中。

令人惊奇地, 现已发现本发明的活性化合物本身或者与其它活性物质的组合具有突出的防污(抗植被)作用。

通过使用本发明的活性化合物本身或者与其它活性物质组合, 可以不使用重金属, 如, 例如硫化二(三烷基锡)、月桂酸三正丁基锡、氯化三正丁基锡、氧化亚铜、氯化三乙基锡、三正丁基(2-苯基-4-氯苯氧基)-锡、氧化三丁基锡、二硫化钼、氧化铈、聚合钛酸丁酯、苯基-(联吡啶)-三氯化铋、氟化三正丁基锡、亚乙基二硫代氨基甲酸锰、二甲基二硫代氨基甲酸锌、亚乙基双硫代氨基甲酸锌、2-吡啶硫醇-1-氧化物的锌和铜盐、双二甲基二硫代氨基甲酸亚乙基双硫代氨基甲酸锌、氧化锌、亚乙基双二硫代氨基甲酸亚铜、硫氰酸铜、环烷酸铜和卤化三丁基锡, 或显著降低上述化合物浓度。

即用防污漆还可任选包含其它活性化合物, 优选杀藻剂、杀菌剂、除草剂、杀软体动物剂或其它防污活性化合物。

下列组分优选用于本发明防污组合物的混合组分:

杀藻剂, 如

2-叔丁基氨基-4-环丙基氨基-6-甲硫基-1,3,5-三嗪、双氯酚、敌草隆、草藻灭、醋酸三苯基锡、异丙隆、噻唑隆、乙氧氟草醚、灭藻

醌和特丁净,

杀菌剂,如

苯并[b]噻吩甲酸环己基酰胺-S,S-二氧化物、抑菌灵、Fluorfolpet、3-碘-2-丙炔基丁基氨基甲酸酯、对甲抑菌灵和唑类, 5 如戊环唑、环唑醇、氧唑菌、己唑醇、环戊唑菌、丙环唑和戊唑醇;

杀软体动物剂,如

醋酸三苯基锡、四聚乙醛、灭虫威、贝螺杀、硫双威和混杀威;

或常用防污活性化合物,如

4,5-二氯-2-辛基-4-异噻唑啉-3-酮、二碘甲基paratryl砒、2- 10 (N,N-二甲基硫代氨基甲酰基硫基)-5-硝基噻唑基、2-吡啶硫醇-1-氧化物的钾、铜、钠和锌盐、吡啶三苯基硼烷、四丁基二锡氧烷、2,3,5,6-四氯-4-(甲磺酰基)-吡啶、2,4,5,6-四氯间苯二腈、二硫化四甲基秋兰姆和2,4,6-三氯苯基马来酰亚胺。

使用的防污组合物中包含浓度为0.001至50重量%,特别是0.01至 15 20重量%的本发明活性化合物。

本发明防污组合物还包括在下述文献例如 Ungerer, Chem. Ind. 1985, 37, 730-732 和 Williams, Antifouling Marine Coatings, Noyes, Park Ridge, 1973中公开的常用组分。

除了杀藻、杀菌、杀软体动物活性化合物和本发明的杀虫活性化 20 合物外,防污涂料组合物中还特别包括粘合剂。

公知的粘合剂的实例包括溶剂体系中的聚氯乙烯、溶剂体系中的氯化橡胶、溶剂体系特别是含水体系中的丙烯酸树脂、水分散体形式 25 或有机溶剂体系形式的氯乙烯/醋酸乙烯酯共聚物体系、丁二烯/苯乙烯/丙烯腈橡胶、干性油,如亚麻子油,树脂酯或与焦油或沥青、柏油以及环氧化合物、少量的氯化橡胶、氯化聚丙烯和乙烯基树脂混合形成的改性硬树脂。

涂料中还任选可包含优选不溶于海水的无机颜料、有机颜料或染料。涂料中还可包括如松香类物质,以使活性化合物可控制地释放。此外,涂料中可以包含增塑剂,影响流变性质的改良剂,以及其它常规组 30 分。还可以将本发明化合物或上述混合物加入自抛光防污体系中。

本发明的活性化合物还适于防治封闭空间,如公寓、厂房、办公室、车厢等空间中发生的有害动物,特别是昆虫、蜘蛛和螨。它们本身



或与其它活性物质和助剂组合可通过被加入用于防治上述害虫的家用杀虫剂产品中使用。它们对敏感和抗性种群以及所有发育阶段都有杀虫活性。这些有害动物包括:

- 蝎目,例如钳蝎(*Buthus occitanus*)。
- 5   蜱螨目,例如波斯锐缘蜱、翘缘锐缘蜱、苔螨属、鸡皮刺螨、家食甜螨、非洲钝缘蜱、血红扇头蜱、恙螨(*Trombicula alfreddugesi*)、*Neutrombicula autumnalis*、屋尘螨、粉尘螨。
- 蛛形目,例如鸟蛤蛛科、园蛛科。
- 盲蛛目,例如拟蝎类(*Pseudoscorpiones chelifer*)、
- 10 *Pseudoscorpiones cheiridium*、*Opiliones phalangium*。
- 等足目,例如潮虫、鼠妇。
- 倍足目,例如具斑马陆、山蚤虫属。
- 唇足目,例如地蜈蚣属。
- Zygentoma*目,例如栉衣鱼属、台湾衣鱼、*Lepismodes*
- 15 *inquilinus*。
- 蜚蠊目,例如东方蜚蠊、德国小蠊、小蠊属(*Blattella asahinai*)、马得拉蜚蠊、角腹蠊属、木蠊属、澳洲大蠊、美洲大蠊、褐斑大蠊、黑胸大蠊、长须蜚蠊。
- 跳跃亚目,例如家蟀。
- 20   革翅目,例如欧洲球螋。
- 等翅目,例如木白蚁属、散白蚁属。
- 啮虫目,例如*Lepinatus*属、粉啮虫属。
- 鞘翅目,例如圆皮蠹属、毛皮蠹属、皮蠹属、长头谷蠹、隐跗郭公虫属、蛛甲属、谷蠹、谷象、米象、玉米象、药材甲。
- 25   双翅目,例如埃及伊蚊、白纹伊蚊、*Aedes taeniorhynchus*、按蚊属、红头丽蝇、高额麻虻、致倦库蚊、尖音库蚊、*Culex tarsalis*、果蝇属、夏厕蝇、家蝇、白蛉属、麻蝇(*Sarcophaga carnaria*)、蚋属、厩螫蝇、大蚊(*Tipula paludosa*)。
- 鳞翅目,例如小蜡螟、蜡螟、印度古斑螟、谷蛾、袋谷蛾、幕谷蛾。
- 30   蚤目,例如犬栉首蚤、猫栉首蚤指名亚种、人蚤、穿皮潜蚤、印鼠客蚤。
- 膜翅目,例如广布弓背蚁、亮毛蚁、黑毛蚁、*Lasius umbratus*、

小家蚁、Paravespula属、铺道蚁。

虱目,例如头虱、体虱、阴虱。

异翅亚目,例如热带臭虫、温带臭虫、长红猎蝽、侵扰锥猎蝽。

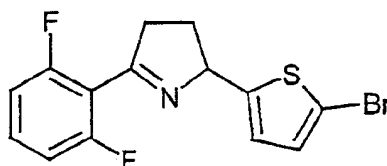
5 在家用杀虫剂领域的应用通过它们本身或者与其它合适的活性物质,如磷酸酯类、氨基甲酸酯类、拟除虫菊酯类、生长调节剂类或其它已知杀虫剂类的活性化合物联合进行。

10 它们可以如下述使用:气溶胶,非增压喷雾剂,例如泵喷雾、喷洒喷雾、烟雾发生器、浓雾、泡沫、凝胶、带有纤维素或聚合物制成的蒸发片的蒸发产品、液体蒸发器、凝胶和薄膜蒸发器、推进式蒸发器、不需能量或被动式蒸发系统、捕蛀虫纸、捕蛾袋和捕虫胶、作为颗粒剂或粉剂、在撒布饵料中或饵料位置。

本发明化合物的制备和应用通过下述实施例进行说明。

#### 制备实施例

##### 实施例 1



15

在 5°C 下先加入三氟乙酸 (5 ml), 滴加在二氯甲烷 (10 ml) 中的叔丁基-1-(5-溴-2-噻吩基)-4-(2,6-二氟苯基)-4-氧代丁基氨基甲酸酯 (II-1) (1.50 g, 3.1 mmol), 将反应混合物温至室温并在该温度下继续搅拌 3 小时。减压浓缩液相, 残余物用乙酸乙酯 (50 ml) 处理, 有机溶液用 1 N 氢氧化钠水溶液 (50 ml) 洗涤、过滤并浓缩, 得到 0.85 g (理论量的 75%) 2-(5-溴-2-噻吩基)-5-(2,6-二氟苯基)-3,4-二氢-2H-吡咯。

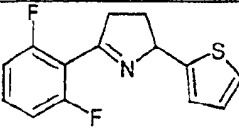
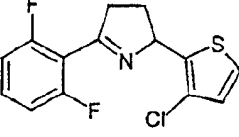
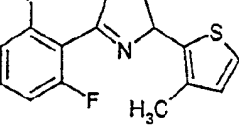
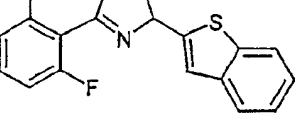
20

HPLC: Log P (pH 2.3) = 3.45 (93% 纯度)

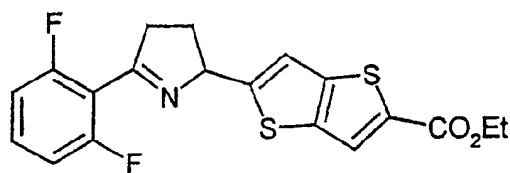
NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.05 (1H, m), 2.57 (1H, m), 3.08 (2H, m), 5.50 (1H, m), 6.76 (1H, d), 6.92 (1H, d), 6.97 (2H, m), 7.35 (1H, m) ppm.

25

类似于实施例 1 得到下述化合物

编号	化合物	Log P (pH 2.3)	<sup>1</sup> H-NMR (δ in ppm)
2		1.95	(CDCl <sub>3</sub> ) 1.90 (1H, m), 2.55 (1H, m), 3.01 (2H, m), 5.51 (1H, m), 7.02 (2H, d), 7.22 (2H, m), 7.42 (1H, m), 7.56 (1H, m)
3		3.34	(CD <sub>3</sub> CN) 1.87 (1H, m), 2.69 (1H, m), 3.08 (2H, m), 5.57 (1H, m), 6.98 (1H, d), 7.08 (2H, m), 7.34 (1H, d), 7.48 (1H, m)
4		2.34	
5		3.11	(CDCl <sub>3</sub> ) 2.00 (1H, m), 2.63 (1H, m), 3.07 (2H, m), 5.70 (1H, m), 6.94 (2H, m), 7.19-7.37 (4H, m), 7.76 (1H, d), 7.83 (1H, d)

### 实施例 6

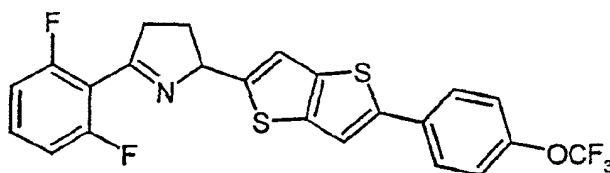


将 1.1 g (2.16 mmol) 乙基-5-[1-[(叔丁氧基羰基)氨基]-4-(2,6-二氟苯基)-4-氧代丁基]噻吩并[3,2-b]噻吩-2-甲酸酯 (II-6) 溶于 5 ml 二氯甲烷中, 并在 0℃ 下滴加到 15 ml 三氟乙酸中, 在 0℃ 下继续搅拌 30 分钟, 然后加入 100 ml 水, 用二氯甲烷萃取三次, 合并的有机相用水洗涤两次, 再用浓的氯化钠溶液洗涤一次并经硫酸钠干燥, 然后经过 3 g 硅胶柱过滤, 用环己烷/乙酸乙酯 (2:1) 洗脱并减压除去溶剂, 该橙色油状物用约 20 ml 甲基-叔丁基酮重结晶, 得到 0.26 g (理论量的 38%) 乙基-5-[5-(2,6-二氟苯基)-3,4-二氢-2H-

吡咯-2-基]噻吩并[3, 2-b]噻吩-2-甲酸酯, 为浅黄色晶体。

熔点: 107°C

### 实施例 7

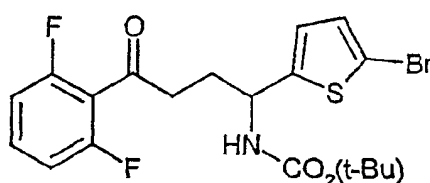


- 5 将 350 mg (0.58 mmol) 叔丁基-4-(2,6-二氟苯基)-4-氧代-1-(5-[4-(三氟甲氧基)-苯基]噻吩并[3, 2-b]噻吩-2-基]丁基氨基甲酸酯(II-7)溶于 5 ml 二氯甲烷中并在 0°C 下滴加到 15 ml 二氯甲烷和 5 ml 三氟乙酸的溶液中, 继续搅拌该反应混合物 5 分钟, 然后在搅拌下加到 100 ml 冰水中, 分出有机相, 水相用二氯甲烷萃取一次并将有机相合并。该有机相再用水洗涤一次, 经硫酸钠干燥并浓缩, 然后将粗产品用柱色谱纯化两次(1. 环己烷/乙酸乙酯 — 2. 二氯甲烷/环己烷-梯度洗脱), 得到 0.077 g (理论量的 28%) 5-(2,6-二氟苯基)-2-{5-[4-(三氟甲氧基)苯基]噻吩并[3, 2-b]噻吩-2-基}-3,4-二氢-2H-吡咯, 为黄色固体。

- 15 熔点: 135°C

式(II)的原料

### 实施例 (II-1)



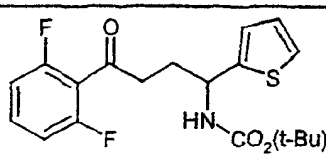
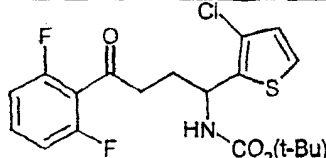
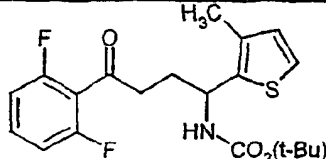
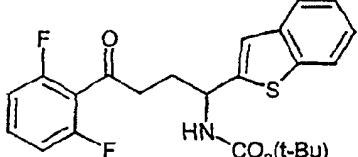
- 20 在-65°C、氩气氛下, 将 1,3-二氟苯(18.20 g, 0.16 摩尔)先加到四氢呋喃(100 ml)中, 滴加正丁基锂(100 ml, 1.6 M 于己烷中, 0.16 摩尔)并在-65°C 下搅拌反应混合物 30 分钟, 滴加叔丁基-2-(5-溴-2-噻吩基)-5-氧代-1-吡咯烷甲酸酯(IX-1) (41.50 g, 0.12 摩尔)的四氢呋喃(250 ml)溶液, 在 16 小时内将反应混合物温至室温, 在搅拌下, 将该反应混合物加入水(500 ml)中并用乙酸乙酯(2 x 400 ml)萃取,

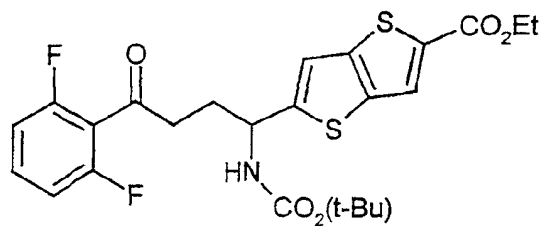
合并的有机相经硫酸钠干燥, 过滤和浓缩得到 45.80 g (理论量的 76%) 叔丁基-1-(5-溴-2-噻吩基)-4-(2,6-二氟苯基)-4-氧代丁基氨基甲酸酯。

HPLC: Log P (pH 2.3) = 4.29 (95% 纯度)

5 NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.42 (9H, s), 2.26 (2H, m), 2.99 (2H, m), 4.84 (2H, br), 6.72 (1H, d), 6.90 (1H, d), 6.96 (2H, m), 7.39 (1H, m) ppm.

类似于实施例 (II-1) 得到下述化合物:

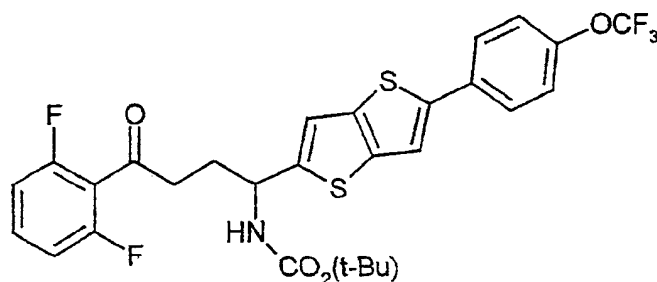
编号	化合物	Log P (pH 2.3)	<sup>1</sup> H-NMR ( $\delta$ 用 ppm 表示)
II-2		4.48	(CDCl <sub>3</sub> ) 1.42 (9H, s), 2.31 (2H, m), 2.99 (2H, m), 4.86 (1H, br), 4.98 (1H, br), 6.80-6.95 (3H, m), 7.15-7.25 (3H, m)
II-3		4.28	(CD <sub>3</sub> CN) 1.36 (9H, s), 2.15 (2H, m), 2.96 (2H, m), 4.95 (1H, m), 5.85 (1H, br), 6.90 (1H, d), 7.08 (2H, m), 7.35 (1H, d), 7.51 (1H, m)
II-4		4.27	
II-5		4.20	(CDCl <sub>3</sub> ) 1.41 (9H, s), 2.42 (2H, m), 3.07 (2H, m), 4.80 (1H, br), 5.15 (1H, br), 6.94 (2H, m), 7.39 (4H, m), 7.89 (2H, m)



在氩气氛下，将 0.35 g (3.06 mmol/1.1 当量) 1,3-二氟苯溶于 20 ml 四氢呋喃中，在 -65℃ 下滴加 1.2 ml 丁基锂溶液 (23% 于己烷中)，在 -30℃ 下搅拌反应混合物 10 分钟，然后滴加 1.10 g (2.78 mmol) 叔丁基-2-[5-(乙氧基羰基)-噻吩并[3,2-b]噻吩-2-基]-5-氧代-1-吡咯烷甲酸酯 (IX-6) 的 20 ml 四氢呋喃溶液，并在 -20℃ 继续搅拌 30 分钟。将该混合物温热至室温，30 分钟后在搅拌下加到 120 ml 冷水中并用甲基-叔丁基酮萃取。有机相分别用水和浓的氯化钠溶液洗涤一次，经硫酸钠干燥并浓缩，粗产品经 3 g-硅胶柱 (流动相为二氯甲烷) 过滤，得到 1.15 g (理论量的 81%) 5-[1-[(叔丁氧基羰基)氨基]-4-(2,6-二氟苯基)-4-氧代丁基]噻吩并[3,2-b]噻吩-2-甲酸乙酯，为棕色胶状物。

熔点: 104℃

#### 实施例 (II-7)



15

在氩气氛下，将 184 mg (1.62 mmol/1.1 当量) 1,3-二氟苯溶于 20 ml 四氢呋喃中，在 -65℃ 下滴加 0.7 ml 丁基锂溶液 (23% 于己烷中)，在 -30℃ 下搅拌反应混合物 10 分钟，然后滴加 710 mg (1.47 mmol) 叔丁基-2-氧代-5-[5-[4-(三氟甲氧基)苯基]-噻吩并[3,2-b]噻吩-2-基]-1-吡咯烷甲酸酯 (IX-7) 的 5 ml 四氢呋喃溶液，并在 -20℃ 继续搅拌 30 分钟。将该混合物温热至室温，30 分钟后在氩气氛下用 60 ml 水稀释并用甲基-叔丁基酮萃取。有机相分别用水和浓的氯化钠溶液洗

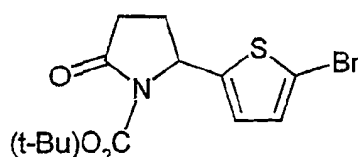
20

涤一次，经硫酸钠干燥并浓缩，粗产品经 3 g-硅胶柱(流动相为二氯甲烷)过滤，得到 0.24 g (理论量的 28%)叔丁基-4-(2,6-二氟苯基)-4-氧代-1-[5-[4-(三氟甲氧基)苯基]噻吩并[3,2-b]噻吩-2-基]丁基氨基甲酸酯，为黄色固体。

5 熔点: 128-130°C

式 (IX) 的原料

实施例 (IX-1)



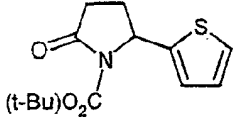
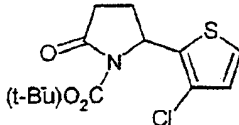
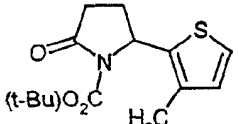
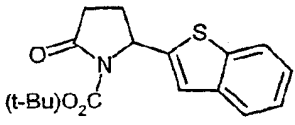
10 在 0°C 下，将 5-(5-溴-2-噻吩基)-2-吡咯烷酮 (XI-1) (3.26 g, 94 % 纯度，约 0.012 摩尔) 先加到二氯甲烷 (65 ml) 中，先后加入二叔丁基二碳酸酯 (3.00 g, 0.014 摩尔) 和 4-二甲基氨基吡啶 (92 mg, 0.75 mmol)，在室温下继续搅拌该混合物 24 小时，向其中再加入二叔丁基二碳酸酯 (0.65 g, 3.0 mmol) 和 4-二甲基氨基吡啶 (10 mg, 0.08 mmol)，继续搅拌该混合物 4 小时，有机溶液先后用 1N 盐酸、饱和的碳酸氢钠水溶液、水和氯化钠溶液洗涤，经硫酸钠干燥、过滤和浓缩，  
15 得到 4.10 g (理论量的 95%) 叔丁基-2-(5-溴-2-噻吩基)-5-氧代-1-吡咯烷甲酸酯。

HPLC: Log P (pH 2.3) = 3.03 (96% 纯度)

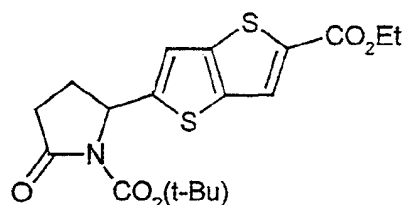
熔点: 93°C

20 NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.43 (9H, s), 2.03-2.09 (1H, m), 2.43-2.58 (2H, m), 2.75 (1H, m), 5.37 (1H, m), 6.72 (1H, d), 6.92 (1H, d) ppm.

类似于实施例 (IX-1) 得到下述化合物:

编号	化合物	Fp.	Log P	<sup>1</sup> H-NMR (δ 用ppm表示)
IX-2			2.39 (pH 2.3)	(CDCl <sub>3</sub> ) 1.39 (9H, s), 2.05-2.12 (1H, m), 2.48-2.58 (2H, m), 2.77 (1H, m) 5.47 (1H, m), 6.95 (2H, m), 7.23 (1H, m)
IX-3			2.77 (pH 7.5)	(CDCl <sub>3</sub> ) 1.36 (9H, s), 2.00 (1H, m), 2.47-2.60 (2H, m), 2.70-2.80 (1H, m) 5.55 (1H, m), 6.91 (1H, d), 7.21 (1H, d)
IX-4			2.65 (pH 2.3)	(CDCl <sub>3</sub> ) 1.36 (9H, s), 1.98 (1H, m), 2.48-2.59 (2H, m), 2.77 (1H, m) 5.55 (1H, m), 6.91 (1H, d), 7.21 (1H, d)
IX-5		171°C	3.03 (pH 2.3)	(CD <sub>3</sub> CN) 1.20 (9H, s), 1.93 (1H, m), 2.45-2.63 (3H, m), 5.60 (1H, m), 7.30 (1H, s) 7.42 (2H, m), 7.82 (1H, d), 7.95 (1H, d)

### 实施例 (IX-6)



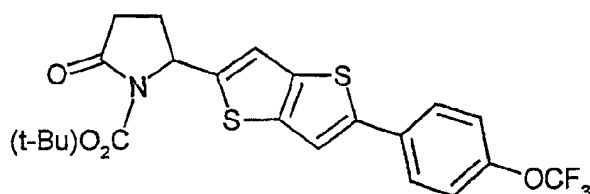
在氮气气氛下，将 2.00 g (6.77 mmol) 5-(5-氧代-2-吡咯烷基) 噻吩并[3,2-b]噻吩-2-甲酸乙酯(XI-6)溶于 40 ml 二氯甲烷中，并在 0℃下先后加入 3.00 g (13.7 mmol/2 当量) 二碳酸二叔丁基酯、0.84 g (6.9 mmol/1.02 当量) 4-二甲基氨基吡啶和 9.0 ml 三乙胺，在 0℃下继续搅拌 60 分钟，用 60 ml 二氯甲烷稀释该混合物，各用 100 ml 盐酸水溶液(0.25 N)洗涤两次，用水和浓的氯化钠溶液洗涤一次，经硫酸钠干燥并浓缩，然后将粗产品在 10 ml 甲基-叔丁基酮中约 40℃



下研制、抽滤并干燥得到 2.3 g (理论量的 86%)叔丁基-2-[5-(乙氧基羰基)噻吩并[3,2-b]噻吩-2-基]-5-氧代-1-吡咯烷甲酸酯,为浅棕色固体。

熔点: 178℃

5 实施例 (IX-7)

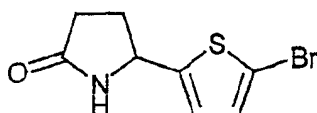


在氮气氛围下,将 6.6 g (8.94 mmol, 52%纯度) 5-[5-[4-(三氟甲氧基)苯基]噻吩并[3,2-b]噻吩-2-基]-2-吡咯烷酮 (XI-7) 溶于 120 ml 二氯甲烷中,并在 0℃下先后加入 7.5 g (34.2 mmol/2 当量)二碳酸二叔丁基酯、2.2 g (17.5 mmol/1.02 当量) 4-二甲基氨基吡啶和 23 ml 三乙胺,在 0℃下继续搅拌 2 小时,用 60 ml 二氯甲烷稀释该混合物,各用 50 ml 盐酸水溶液 (0.25 N) 洗涤两次,用水和浓的氯化钠溶液洗涤一次,经硫酸钠干燥。将所得到的溶液经硅胶过滤,用二氯甲烷洗脱,然后除去溶剂,得到 4.1 g (理论量的 95%)叔丁基-2-氧代-5-[5-[4-(三氟甲氧基)苯基]噻吩并[3,2-b]噻吩-2-基]-1-吡咯烷甲酸酯,为灰色固体。

熔点: 164℃

式 (XI) 的原料

实施例 (XI-1)



20

先加入冰醋酸 (15 ml) 和浓硫酸 (5 ml) 并冷却至 0℃,依次加入 5-乙氧基-吡咯烷-2-酮 (3.04 g, 85%纯度,约 0.02 摩尔) 和 2-溴噻吩 (13.12 g, 0.08 摩尔)。将该反应混合物缓慢温热至室温,然后在该温度下搅拌 60 小时。将混合物倒入冰水中并用乙酸乙酯萃取,有机相依次用饱和的碳酸氢钠水溶液、水和氯化钠溶液洗涤,经硫酸钠干燥,

25

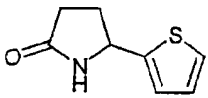
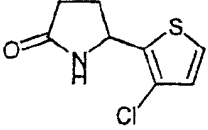
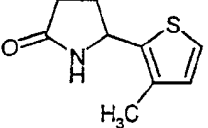
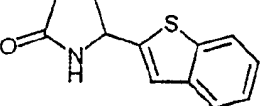
过滤和浓缩得到 3.94g (理论量的 75%) 5-(5-溴-2-噻吩基)-2-吡咯烷酮。

HPLC: Log P (pH 2.3) = 1.62 (94% 纯度)

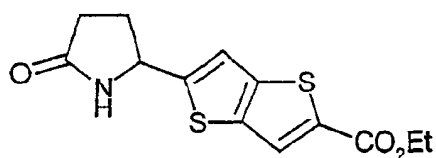
熔点: 104°C

5 NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 2.10 (1H, m), 2.34-2.66 (3H, m), 4.94 (1H, m), 6.01 (1H, br), 6.75 (1H, d), 6.91 (1H, d) ppm.

类似于实施例 (IX-1) 得到下述化合物:

编号	化合物	Fp. (°C)	Log P (pH 2.3)	<sup>1</sup> H-NMR ( $\delta$ 用 ppm 表示)
XI-2		111	1.03	(CDCl <sub>3</sub> ) 2.14 (1H, m), 2.36-2.63 (3H, m), 5.04 (1H, m), 6.15 (1H, br), 6.98 (2H, m), 7.26 (1H, m)
XI-3		122	1.41	(CDCl <sub>3</sub> ) 2.14 (1H, m), 2.38-2.73 (3H, m), 5.16 (1H, m), 6.00 (1H, br), 6.91 (1H, d), 7.25 (1H, d)
XI-4		104	1.33	(CDCl <sub>3</sub> ) 2.12 (1H, m), 2.44-2.60 (3H, m), 5.10 (1H, m), 6.15 (1H, br), 6.81 (1H, d), 7.25 (1H, d)
XI-5		115	1.73	(CD <sub>3</sub> CN) 2.03 (1H, m), 2.33 (2H, m), 2.66 (1H, m), 5.14 (1H, m), 6.45 (1H, br), 7.42 (3H, m), 7.83 (1H, d), 7.94 (1H, d)

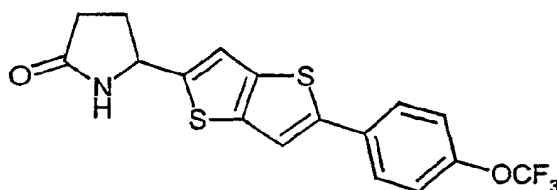
实施例 (XI-6)



先将 1.2 g (9.42 mmol) 5-乙氧基-2-吡咯烷酮加到 15 ml 乙酸和 5 ml 浓硫酸中，在低于 10℃ 的温度下加入 1.0 g (4.71 mmol) 乙基-噻吩并[3,2-b]噻吩-2-甲酸酯并在室温下继续搅拌 40 小时。在搅拌下，将该混合物倒入 150 ml 冷水中并各用 25 ml 二氯甲烷萃取三次，合并的有机相用水洗涤两次，用浓的氯化钠溶液洗涤一次，干燥并浓缩。将黄色粗产物在约 20 ml 甲基-叔丁基酮中搅拌，抽滤残余物并干燥，得到 1.0 g (理论量的 72%) 乙基-5-(5-氧代-2-吡咯烷基)噻吩并[3,2-b]噻吩-2-甲酸酯，为奶油色晶体。

10 熔点: 140℃

#### 实施例 (XI-7)

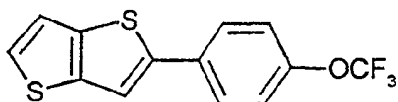


15 先将 5.3 g (40.6 mmol) 5-乙氧基-2-吡咯烷酮加到 80 ml 冰醋酸和 27 ml 浓硫酸中，在低于 10℃ 的温度下加入 6.1 g (20.3 mmol) 2-[4-(三氟甲氧基)-苯基]噻吩并[3,2-b]噻吩(XIII-1)，并在室温下继续搅拌 16 小时。在搅拌下，将该混合物倒入 300 ml 冷水中并各用 60 ml 二氯甲烷萃取三次，合并的有机相用水洗涤两次，用浓的氯化钠溶液洗涤一次，经硫酸钠干燥并浓缩。然后将粗产品在 60ml 甲基叔丁基酮中搅拌，抽滤并干燥，得到 6.8g(理论量的 87%) 5-{5-[4-(三氟甲氧基)苯基]噻吩并[3,2-b]-噻吩-2-基}-2-吡咯烷酮，为浅灰色固体。

熔点: 220℃ (分解)

#### 式(XIII)的原料

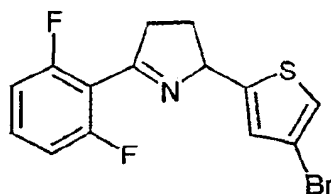
### 实施例 (XIII-1)



在氩气氛下，将 29.0 g (25.5 mmol) 2-溴噻吩并[3,2-b]噻吩溶于 150 ml 四氢呋喃中，在室温下加入 10.0 g (48.5 mmol) 4-三氟甲氧基苯基硼酸和 0.8 g (0.7 mmol) 四-(三苯基膦)-钯(0) 并加热回流 1 小时，然后再加入 2.0 g 4-三氟甲氧基苯基硼酸和 0.2 g 四-(三苯基膦)-钯(0)，并在搅拌下继续回流 16 小时。然后在该温度下滴加总量 100 ml 20% 的碳酸钠水溶液并加热回流 1 小时。用 400 ml 水稀释该反应混合物并各用 100 ml 甲基-叔丁基酮萃取三次，合并有机相，用水和浓的氯化钠溶液各洗涤一次，经硫酸钠干燥并浓缩。将粗产品加载到约 25g 硅胶上，通过闪式色谱纯化，用正己烷作为流动相，得到 6.2 g (理论量的 81%) 2-[4-(三氟甲氧基)苯基]噻吩并[3,2-b]噻吩，为白色固体。

熔点: 162 °C

### 15 实施例 8



先将 4-叠氮基-4-(4-溴-2-噻吩基)-1-(2,6-二氟苯基)-1-丁酮 (III-1) (1.63 g, 42% 纯度, 约 1.79 mmol) 加到正戊烷(100 ml) 中，在室温下分多次加入三苯基膦 (0.65 g, 2.50 mmol)，在室温下继续搅拌该混合物 16 小时，加入 Florisil (5 g) 后将混合物浓缩至干，粗产品通过硅胶色谱纯化(流动相: 环己烷/乙酸乙酯 9:1→7:3)，得到 0.15g (理论量的 37%) 2-(4-溴-2-噻吩基)-5-(2,6-二氟苯基)-3,4-二氢-2H-吡咯。

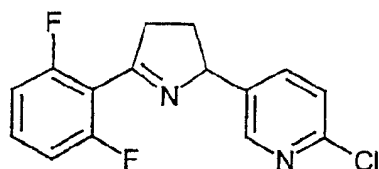
HPLC: Log P (pH 2.3) = 3.41 (100% 纯度)

25 NMR (CD<sub>3</sub>CN): δ = 1.95 (1H, m), 2.60 (1H, m), 3.05-3.08 (2H,

m), 5.47 (1H, m), 6.96 (1H, s), 7.07 (2H, m), 7.27 (1H, s), 7.44-7.47 (1H, m) ppm.

同样分离得到另一份(0.15 g, 78%纯度)。

### 实施例 9



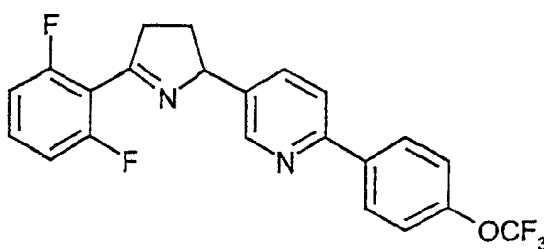
5

先将 4-叠氮基-4-(6-氯-3-吡啶基)-1-(2,6-二氟苯基)-1-丁酮 (III-2) (1.20 g, 54.4%纯度, 1.94 mmol) 加到正己烷(100 ml) 中, 在室温下分多次加入三苯基膦(0.94 g, 3.56 mmol), 在室温下继续搅拌该混合物 16 小时, 加入 Florisil (7g) 后将混合物浓缩至干, 粗产品通过硅胶色谱纯化(流动相: 环己烷/乙酸乙酯 9:1→7:3), 得到 0.47 g (理论量的 83%) 2-(6-氯-3-吡啶基)-5-(2,6-二氟苯基)-3,4-二氢-2H-吡咯。

HPLC: Log P (pH 2.3) = 1.93 (100%纯度)

NMR (CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 1.77-1.84 (1H, m), 2.60-2.66 (1H, m), 3.05-3.09 (2H, m), 5.32 (1H, m), 7.07 (2H, m), 7.38 (1H, d), 7.47 (1H, m), 7.69 (1H, dd), 8.37 (1H, d) ppm.

### 实施例 10



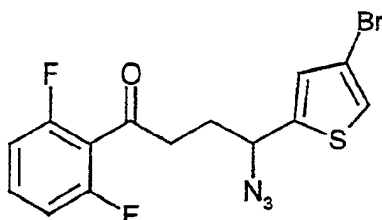
先将 4-叠氮基-1-(2,6-二氟苯基)-4-[6-[4-(三氟甲氧基)苯基]-3-吡啶基]-1-丁酮 (III-3) (0.80 g, 1.73 mmol) 加到正己烷(100 ml) 中, 加入三苯基膦(0.45 g, 1.73 mmol), 在室温下继续搅拌该混合物 16 小时, 加入 Florisil (5g) 后 浓缩该混合物, 粗产品通过硅胶色谱纯化(流动相: 己烷/乙酸乙酯 9:1→4:1), 得到 0.42 g (理论量

的 50%) 5-[5-(2,6-二氟苯基)-3,4-二氢-2H-吡咯-2-基]-2-[4-(三氟甲氧基)苯基]吡啶。

HPLC: Log P (pH 2.3) = 3.50 (86% 纯度)

式(III)的原料

5 实施例 (III-1)

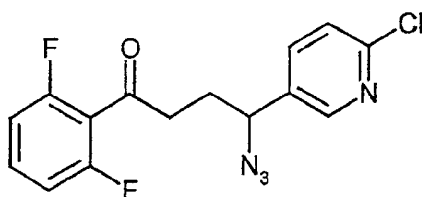


10 先将 4-(4-溴-2-噻吩基)-4-氯-1-(2,6-二氟苯基)-1-丁酮 (XV-1) (0.95 g, 84.65% 纯度, 约 2.1 mmol) 加到丙酮 (4 ml) 中, 依次加入叠氮化钠 (0.25 g, 3.75 mmol) 的水 (10 ml) 溶液和氯化甲基-三正辛基铵 (0.30 g, 0.74 mmol), 在 50℃ 继续搅拌该混合物 16 小时, 将该反应混合物与水 (30 ml) 混合, 用乙酸乙酯 (2 x 50 ml) 萃取, 合并的有机相经硫酸钠干燥, 过滤和浓缩。该粗产品不经进一步纯化应用于进一步的反应。得到 1.63 g (理论量的 85%) 4-叠氮基-4-(4-溴-2-噻吩基)-1-(2,6-二氟苯基)-1-丁酮。

15 HPLC: Log P (pH 2.3) = 3.00 (42% 纯度)

$\tilde{\nu}_{\text{叠氮}}$ : 2090  $\text{cm}^{-1}$

实施例 (III-2)



20 先将 4-(6-氯-3-吡啶基)-4-氯-1-(2,6-二氟苯基)-1-丁酮 (XV-2) (1.30 g, 57.6% 纯度, 2.27 mmol) 加到丙酮 (7.5 ml) 中, 依次加入叠氮化钠 (0.38 g, 5.90 mmol) 的水 (15 ml) 溶液和氯化甲基-三正辛基铵 (0.30 g, 0.74 mmol), 在 50℃ 继续搅拌该混合物 16 小时, 将该反应混合物与水 (30 ml) 混合, 用乙酸乙酯萃取 (2 x 50 ml)。合并的有机相经硫酸钠干燥, 过滤和浓缩。该粗产品不经进一步纯化

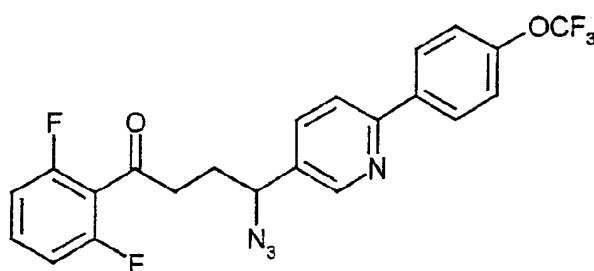
应用于进一步的反应。得到 1.20 g (理论量的 85%) 4-叠氮基-4-(6-氯-3-吡啶基)-1-(2,6-二氟苯基)-1-丁酮。

HPLC: Log P (pH 2.3) = 3.33 (54% 纯度)

$\tilde{\nu}_{\text{叠氮}}$ : 2080  $\text{cm}^{-1}$

5

### 实施例 (III-3)



先将 4-氯-1-(2,6-二氟苯基)-4-[6-[4-(三氟甲氧基)苯基]-3-吡啶基]-1-丁酮 (XV-3) (0.81 g, 1.78 mmol) 加到丙酮 (5 ml) 中, 依次加入叠氮化钠 (0.17 g, 2.67 mmol) 的水 (10 ml) 溶液和氯化甲基-三正辛基铵, 在 50°C 继续搅拌该混合物 16 小时, 将该反应混合物与水混合, 用乙酸乙酯萃取两次。合并的有机相经硫酸钠干燥, 过滤和浓缩, 得到 0.80 g (理论量的 61%) 4-叠氮基-1-(2,6-二氟苯基)-4-[6-[4-(三氟甲氧基)苯基]-3-吡啶基]-1-丁酮。

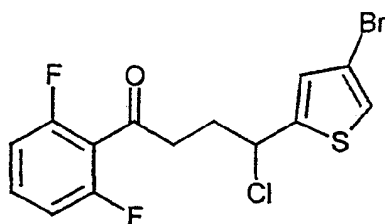
10

HPLC: Log P (pH 2.3) = 4.78 (63% 纯度)

15

### 式 (XV) 原料

#### 实施例 (XV-1)



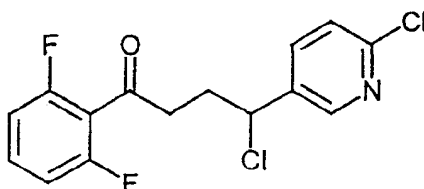
将 [2-(4-溴-2-噻吩基)环丙基] (2,6-二氟苯基) 甲酮 (XVII-1) (1.40 g, 82% 纯度,  $\approx 3.4$  mmol) 与浓盐酸 (10 ml) 在室温下搅拌 72 小时, 加入二氯甲烷并用水洗涤有机相, 经硫酸钠干燥, 过滤并浓缩。该粗产品不经进一步纯化应用于进一步的反应。得到 1.27 g (理论量的 83%) 4-(4-溴-2-噻吩基)-4-氯-1-(2,6-二氟苯基)-1-丁酮。

20

HPLC: Log P (pH 2.3) = 3.00 (85% 纯度)

NMR (CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 2.48 (2H, m), 3.08 (2H, m), 5.36 (1H, m), 7.00–7.12 (3H, m), 7.40 (1H, s), 7.47–7.57 (1H, m) ppm.

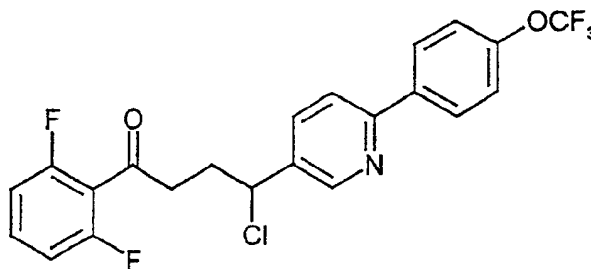
实施例 (XV-2)



- 5 将 [2-(6-氯-3-吡啶基)环丙基] (2,6-二氟苯基) 甲酮 (XVII-2) (2.20 g, 7.50 mmol) 与浓盐酸 (22 ml) 在室温下搅拌 60 小时, 在减压下浓缩该反应混合物。该粗产品不经进一步纯化应用于进一步的反应。得到 2.10 g (理论量的 49%) 4-(6-氯-3-吡啶基)-4-氯-1-(2,6-二氟苯基)-1-丁酮。

10 HPLC: Log P (pH 2.3) = 3.37 (58% 纯度)

实施例 (XV-3)



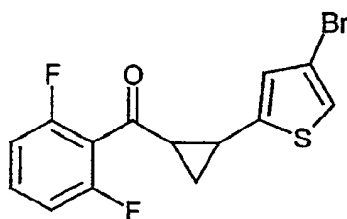
- 15 将 (2,6-二氟苯基)-(2-{6-[4-(三氟甲氧基)苯基]-3-吡啶基}环丙基) 甲酮 (XVII-3) (0.75 g, 1.79 mmol) 与浓盐酸 (8.00 ml) 在室温下搅拌 60 小时, 在减压下浓缩该反应混合物, 得到 0.81 g (理论量的 85%) 4-氯-1-(2,6-二氟苯基)-4-{6-[4-(三氟甲氧基)苯基]-3-吡啶基}-1-丁酮。

HPLC: Log P (pH 2.3) = 4.88 (86% 纯度)

式 (XVII) 的原料

- 20 实施例 (XVII-1)



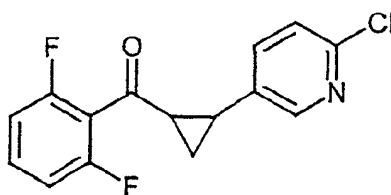


将氯化钠(0.40 g, 0.01 摩尔, 60%的石蜡油悬浮体)悬浮在 DMSO(15 ml)中, 在室温下分多次加入碘化三甲基铊(2.20 g, 0.01 摩尔), 然后在室温下继续搅拌该反应混合物 0.5 小时, 在室温下缓慢滴加 3-(4-溴-2-噻吩基)-1-(2,6-二氟苯基)-2-丙烯-1-酮(XVIII-1) (2.30 g, 7.0 mmol)的二甲基亚砷(15 ml)溶液, 在室温下继续搅拌 16 小时。将该混合物倒入冰水中并用乙酸乙酯萃取两次, 合并的有机相经硫酸钠干燥, 过滤和浓缩。该粗产品不经进一步纯化应用于进一步的反应。得到 1.86 g (理论量的 63%) [2-(4-溴-2-噻吩基)环丙基] (2,6-二氟苯基)甲酮。

HPLC: Log P (pH 2.3) = 4.14 (82.0% 纯度)

NMR (CD<sub>3</sub>CN): δ= 1.59 (1H, m), 1.87 (1H, m), 2.73 (1H, m), 2.84 (1H, m), 6.88 (1H, s), 7.08 (2H, m), 7.19 (1H, s), 7.54 (1H, m) ppm.

#### 15 实施例 (XVII-2)



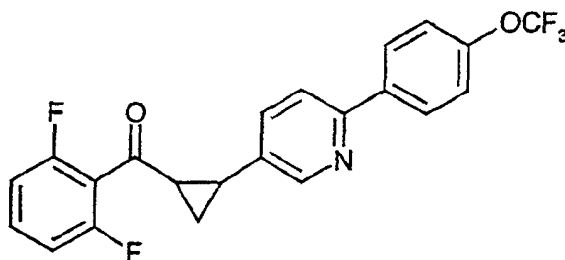
将氯化钠(3.19 g, 79.84 mmol, 60%的石蜡油悬浮体)悬浮在二甲基亚砷(100 ml)中, 在低于或者等于 32℃的温度下分多次加入碘化三甲基铊(17.57 g, 79.84 mmol), 然后在室温下继续搅拌 1.5 小时。在低于或者等于 36℃的温度下缓慢滴加 3-(6-氯-3-吡啶基)-1-(2,6-二氟苯基)-2-丙烯-1-酮(XVIII-2) (20.30 g, 72.59 mmol)的 DMSO (120 ml)溶液, 然后在室温下继续搅拌该混合物 16 小时, 将该反应混合物倒入冰水中并抽滤沉淀, 得到 22.70 g (理论量的 97%)

[2-(6-氯-3-吡啶基)环丙基](2,6-二氟苯基)甲酮。

HPLC: Log P (pH 2.3) = 2.92 (91% 纯度)

NMR (CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 1.63 (1H, m), 1.91 (1H, m), 2.73 (2H, m),  
7.07 (2H, m), 7.32 (2H, d), 7.50-7.55 (3H, m), 8.28 (1H, d)  
5 ppm.

实施例 (XVII-3)

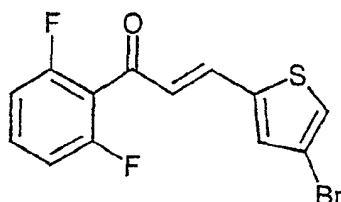


向 [2-(6-氯-3-吡啶基)环丙基](2,6-二氟苯基)甲酮 (XVII-2) (1.47g, 5.00mmol) 的 20ml 二甲氧基乙烷溶液中依次加入 4,4,5,5-四甲基-2-[4-(三氟甲氧基)苯基]-1,3,2-二氧杂硼杂戊环 (1.73 g, 6.00 mmol)、氯化二(二苯基甲基磷)钨(II) (0.11g, 0.15 mmol) 和碳酸钠溶液 (7.50ml, 2 M), 然后使该反应混合物在 80℃ 的温度下反应 16 小时。为了进行后处理, 将该反应混合物与水混合并抽滤产生的沉淀, 将沉淀加到二氯甲烷中, 加入 10 g Florisil, 然后通过硅胶色  
15 谱纯化(流动相: 己烷/乙酸乙酯 9:1, v/v), 得到 1.09 g (理论量的 51%) (2,6-二氟苯基)(2-{6-[4-(三氟甲氧基)-苯基]-3-吡啶基}环丙基)甲酮。

HPLC: Log P (pH 2.3) = 4.40 (98% 纯度)

式 (XVIII) 的原料

20 实施例 (XVIII-1)



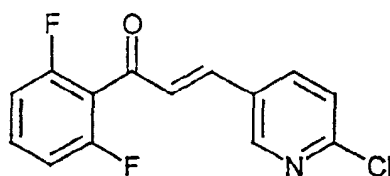
先将 2,6-二氟苯乙酮 (1.56 g, 0.01 摩尔) 和 4-溴噻吩-2-甲醛 (1.91 g, 0.01 摩尔) 加到甲醇 (70 ml) 和水 (16 ml) 中, 在室温下缓

慢滴加氢氧化钠水溶液(3 ml, 10% w/v), 然后在室温下继续搅拌 16 小时, 冷却至 0℃后抽滤沉淀并用冰冷的甲醇-水(3:1)-混合物洗涤, 得到 2.49 g (理论量的 76%) 3-(4-溴-2-噻吩基)-1-(2,6-二氟苯基)-2-丙烯-1-酮。

5 HPLC: Log P (pH 2.3) = 3.78 (100% 纯度)

NMR (CD<sub>3</sub>CN): δ= 6.89 (1H, d), 7.11 (2H, m), 7.40 (1H, s), 7.54-7.59 (3H, m), ppm.

#### 实施例 (XVIII-2)

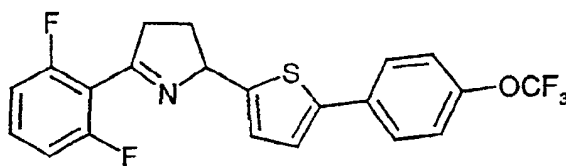


10 先将 2,6-二氟苯乙酮(15.60 g, 0.10 摩尔)和 2-氯吡啶-5-甲醛(14.20 g, 0.10 摩尔)加到甲醇(300 ml)和水(100 ml)中, 在 5-8℃温度下缓慢滴加氢氧化钠水溶液(30 ml, 10% w/v), 然后在 8℃下继续搅拌 1 小时, 抽滤沉淀, 得到 20.30 g (理论量的 73%) 3-(6-氯-3-吡啶基)-1-(2,6-二氟苯基)-2-丙烯-1-酮。

15 HPLC: Log P (pH 2.3) = 2.87 (98.54% 纯度)

NMR (CD<sub>3</sub>CN): δ= 7.09-7.20 (3H, m), 7.45-7.61 (3H, m), 8.04 (1H, dd), 8.58 (1H, d) ppm.

#### 实施例 11



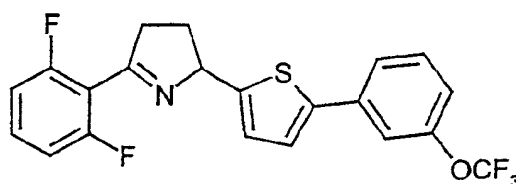
20 在氩气氛下, 先将 2-(5-溴-2-噻吩基)-(2,6-二氟苯基)-3,4-二氢-2H-吡咯(实施例 1)(0.65 g, 1.90 mmol)和 4-三氟甲氧基苯基硼酸(0.50 g, 2.4 mmol)加到丙酮(10 ml)中, 依次加入碳酸钾(0.70 g, 5.07 mmol)的水(10 ml)溶液和乙酸钯(13mg, 0.058 mmol)的丙酮(2 ml)溶液。在 60℃搅拌 4 小时后, 再加入 4-三氟甲氧基苯基硼酸(0.25

g, 1.2 mmol)、碳酸钾(0.35 g, 2.37 mmol)的水(5 ml)溶液和乙酸钡(6mg, 0.027 mmol)的丙酮(1 ml)溶液,并在60℃继续搅拌6小时。冷却至室温后过滤混合物并浓缩,用乙酸乙酯和水稀释滤液并分离各相,有机相经硫酸钠干燥、过滤和浓缩,粗产品经硅胶色谱纯化(流动相:环己烷/乙酸乙酯4:1),得到0.40 g(理论量的47%)5-(2,6-二氟苯基)-2-[5-[4-(三氟甲氧基)-苯基]-2-噻吩基]-3,4-二氢-2H-吡咯。

HPLC: Log P (pH 2.3) = 5.16 (95%纯度)

NMR (CD<sub>3</sub>CN): δ= 2.12 (1H, m), 2.62 (1H, m), 3.08 (1H, m), 3.14 (1H, m), 5.58 (1H, m), 6.97 (3H, m), 7.15 (1H, s), 7.20 (2H, d), 7.34 (1H, m), 7.58 (2H, d) ppm.

### 实施例 12

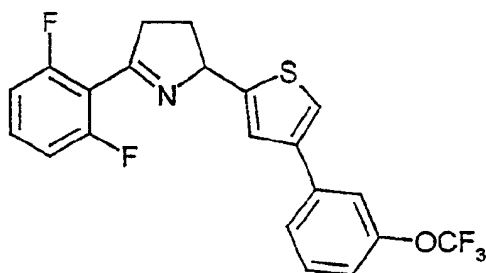


在氩气氛下,先将2-(5-溴-2-噻吩基)-(2,6-二氟苯基)-3,4-二氢-2H-吡咯(实施例1)(0.65 g, 1.90 mmol)和3-三氟甲氧基苯基硼酸(0.50 g, 2.4 mmol)加到丙酮(10 ml)中,依次加入碳酸钾(0.70 g, 5.07 mmol)的水(10 ml)溶液和乙酸钡(26mg, 0.12 mmol)的丙酮(3 ml)溶液。在60℃搅拌该混合物16小时。冷却至室温后用乙酸乙酯和水稀释该反应混合物并分离各相,有机相经硫酸钠干燥、过滤和浓缩,粗产品经硅胶色谱纯化(流动相:环己烷/乙酸乙酯9:1),得到0.45 g(理论量的53%)5-(2,6-二氟苯基)-2-[5-[3-(三氟甲氧基)-苯基]-2-噻吩基]-3,4-二氢-2H-吡咯。

HPLC: Log P (pH 2.3) = 4.84 (94%纯度)

NMR (CD<sub>3</sub>CN): δ= 2.15 (1H, m), 2.65 (1H, m), 3.13 (2H, m), 5.61 (1H, m), 6.99 (3H, m), 7.11 (1H, m), 7.22 (1H, d), 7.33 -7.49 (3H, m), 7.51 (1H, m) ppm.

### 实施例 13

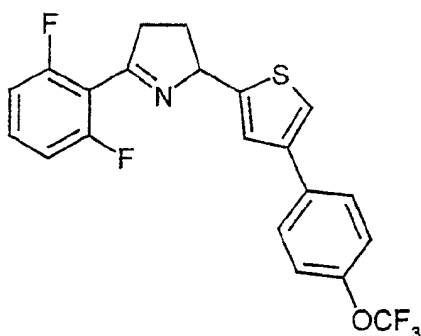


在氩气氛下，先将 2-(4-溴-2-噻吩基)-5-(2,6-二氟苯基)-3,4-二氢-2H-吡咯(实施例 8) (0.56 g, 1.70 mmol) 和 3-三氟甲氧基苯基硼酸(0.50 g, 2.4 mmol) 加到丙酮(10 ml) 中，依次加入碳酸钾(0.70 g, 5.07 mmol) 的水(10 ml) 溶液和乙酸钡(24mg, 0.11 mmol) 的丙酮(3 ml) 溶液。在 60℃ 搅拌该混合物 16 小时。冷却至室温后用乙酸乙酯和水稀释该反应混合物并分离各相，有机相经硫酸钠干燥、过滤和浓缩，粗产品经硅胶色谱纯化(流动相: 甲苯/乙酸乙酯 1:0 → 9:1)，得到 0.41 g (理论量的 53%) 5-(2,6-二氟苯基)-2-[4-[3-(三氟甲氧基)-苯基]-2-噻吩基]-3,4-二氢-2H-吡咯。

HPLC: Log P (pH 2.3) = 4.08 (93.6% 纯度)

NMR (CD<sub>3</sub>CN): δ = 2.05 (1H, m), 2.64 (1H, m), 3.07 (2H, m), 5.54 (1H, m), 7.07 (2H, m), 7.23 (1H, d), 7.39 (1H, s), 7.51 (2H, m), 7.58 (2H, m), 7.67 (1H, d) ppm.

#### 15 实施例 14



在氩气氛下，先将 2-(4-溴-2-噻吩基)-5-(2,6-二氟苯基)-3,4-二氢-2H-吡咯(实施例 8) (0.75 g, 2.30 mmol) 和 4-三氟甲氧基苯基硼酸(0.71 g, 3.45 mmol) 加到丙酮(10 ml) 中，依次加入碳酸钾(0.75 g, 5.43 mmol) 的水(10 ml) 溶液和乙酸钡(25mg, 0.11 mmol) 的丙酮(3 ml) 溶液。在 60℃ 搅拌该混合物 16 小时。冷却至室温后用

乙酸乙酯和水稀释该反应混合物并分离各相，有机相经硫酸钠干燥、过滤和浓缩，粗产品经硅胶色谱纯化（流动相：正己烷/乙酸乙酯 9:1），得到 0.15 g（理论量的 15%）5-(2,6-二氟苯基)-2-[4-[4-(三氟甲氧基)-苯基]-2-噻吩基]-3,4-二氢-2H-吡咯。

5 HPLC: Log P (pH 2.3) = 4.66 (96.3% 纯度)

NMR (CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 2.05 (1H, m), 2.65 (1H, m), 3.07 (2H, m), 5.54 (1H, m), 7.08 (2H, m), 7.33 (2H, d), 7.37 (1H, s), 7.47 (1H, m), 7.49 (1H, s), 7.73 (2H, d) ppm.

所给出的 LogP-值是按照 EEC-Directive 79/831 附件 V. A8 通过 HPLC（高效液相色谱）在反相柱（C 18）上测得的。温度：43℃。

用于测定的流动相为酸性范围，pH 2.3，含有 0.1%磷酸水溶液和乙腈；线性梯度从 10% 乙腈→90% 乙腈。

用于测定的流动相为中性范围，pH 7.5，含有 0.01M 磷酸盐缓冲水溶液和乙腈；线性梯度从 10% 乙腈→90% 乙腈。

15 用 logP-值已知的未支化的链烷-2-酮（具有 3 - 16 个碳原子）进行校正（根据保留时间测定 logP-值，通过两个连续的链烷酮的线性外推得到）。

$\lambda_{\max}$ -值是用 200 nm - 400 nm 的 UV-光谱，在色谱信号的最大值处确定。

20 应用实施例

实施例 A

Meloidogyne-试验

溶剂：30 重量份二甲基甲酰胺

乳化剂：1 重量份烷基芳基聚乙二醇醚

25 为制备合适的活性化合物制剂，将 1 重量份活性化合物与上述量的溶剂和乳化剂混合，并用水稀释浓缩物至所需浓度。

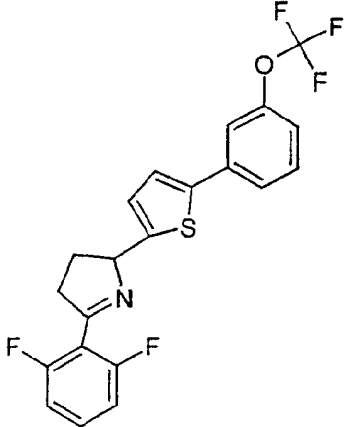
将砂子、活性化合物溶液、Meloidogyne incognita-卵-幼虫的混悬液和莴苣种子装填于容器中。莴苣种子发芽并发育成幼苗。在根部形成瘿。

30 在规定时间内根据瘿的形成确定用 % 表示的杀线虫活性。其中 100 % 表示没有发现瘿的形成；0 % 表示处理过的植物的瘿的数量与未处理的对照相当。

活性化合物和试验结果列于下表中。

表 A  
损害植物的线虫  
Meloidogyne-试验

5

活性化合物	活性化合物的浓度, ppm	14 天后的杀死率, %
	20	98

### 实施例 B

#### 瘤额蚜 (Myzus) - 试验

10 溶剂: 7 重量份二甲基甲酰胺

乳化剂: 1 重量份烷基芳基聚乙二醇醚

为制备合适的活性化合物制剂, 将 1 重量份活性化合物与上述量的溶剂和乳化剂混合, 并用含有乳化剂的水稀释浓缩物至所需浓度。

15 通过将桃蚜虫 (桃瘤额蚜) 严重侵袭的甘蓝 (*Brassica oleracea*) 叶子浸入所需浓度的活性化合物制剂中进行处理。

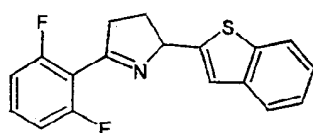
在规定时间内测定用 % 表示的杀死率。其中 100 % 表示所有蚜虫都被杀死; 0 % 表示没有蚜虫被杀死。

活性化合物和试验结果列于下表中。

20

表 B  
 损害植物的昆虫  
 瘤额蚜-试验

5      活性化合物      活性化合物的浓度, ppm      6 天后的杀死率, %



1000

95

### 实施例 C

#### Phaedon-幼虫试验

溶剂:      30 重量份二甲基甲酰胺

10      乳化剂:      1 重量份烷基芳基聚乙二醇醚

为制备适合的活性化合物制剂, 将 1 重量份活性化合物与上述量的溶剂和乳化剂混合, 并用含有乳化剂的水稀释浓缩物至所需浓度。

15      通过将甘蓝 (*Brassica oleracea*) 叶子浸入所需浓度的活性化合物制剂中进行处理并在叶子仍然潮湿时放上水萝卜 (*Meerrettich*) 辣根猿叶虫 (*Phaedon cochleariae*) 的幼虫。

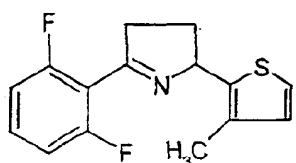
在规定时间后测定用 % 表示的杀死率。其中 100 % 表示所有甲虫幼虫都被杀死; 0 % 表示没有甲虫幼虫被杀死。

活性化合物和试验结果列于下表中。



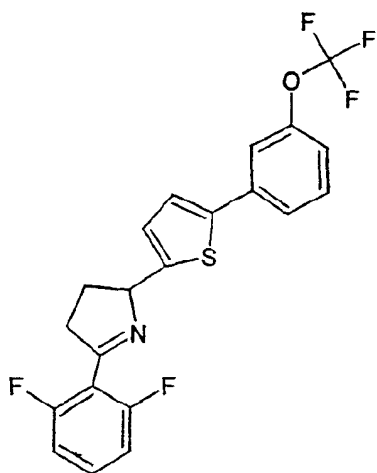
表 C  
 损害植物的昆虫  
 Phaedon-幼虫试验

5      活性化合物      活性化合物的浓度, ppm      7 天后的杀死率, %



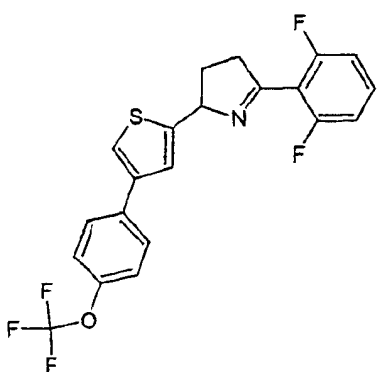
1000

100



1000

100



1000

100

#### 实施例 D

菜蛾 (*Plutella*)-试验

溶剂: 30 重量份二甲基甲酰胺

10 乳化剂: 1 重量份烷基芳基聚乙二醇醚

为制备合适的活性化合物制剂, 将 1 重量份活性化合物与上述量

的溶剂和乳化剂混合，并用含有乳化剂的水稀释浓缩物至所需浓度。

通过将甘蓝 (*Brassica oleracea*) 叶子浸入所需浓度的活性化合物制剂中进行处理并在叶子仍然潮湿时放上小菜蛾 (*Plutella xylostella*) 的毛虫。

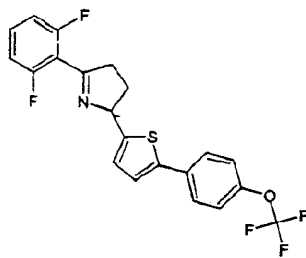
- 5 在规定时间后测定用 % 表示的杀死率。其中 100 % 表示所有毛虫幼虫都被杀死；0 % 表示没有毛虫幼虫被杀死。

活性化合物和试验结果列于下表中。

表 D  
损害植物的昆虫  
菜蛾-试验

10

活性化合物	活性化合物的浓度, ppm	6 天后的杀死率, %
	8	90



8

90

### 实施例 E

- 15 草地贪夜蛾 (*Spodoptera frugiperda*) - 试验

溶剂: 30 重量份二甲基甲酰胺

乳化剂: 1 重量份烷基芳基聚乙二醇醚

为制备合适的活性化合物制剂，将 1 重量份活性化合物与上述量的溶剂和乳化剂混合，并用含有乳化剂的水稀释浓缩物至所需浓度。

- 20 通过将甘蓝 (*Brassica oleracea*) 叶子浸入所需浓度的活性化合物制剂中进行处理并在叶子仍然潮湿时放上草地贪夜蛾的毛虫。

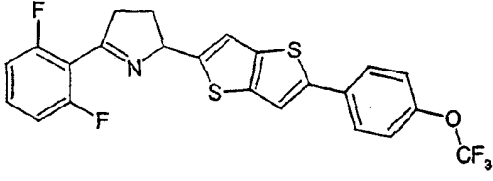
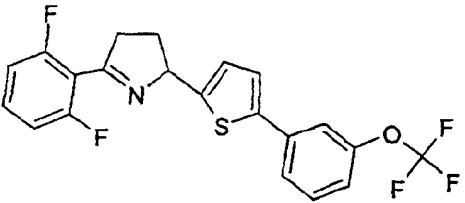
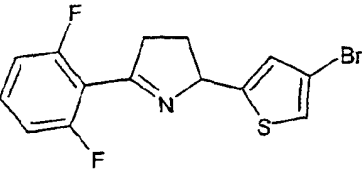
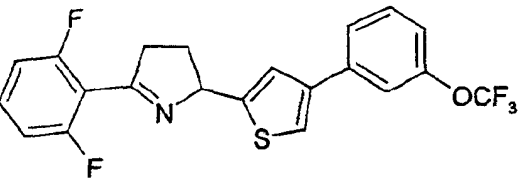
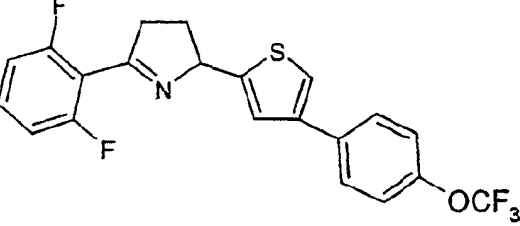
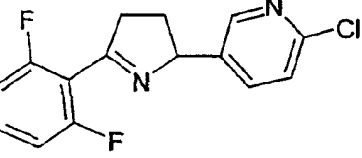
在规定时间后测定用 % 表示的杀死率。其中 100 % 表示所有毛虫幼虫都被杀死；0 % 表示没有毛虫幼虫被杀死。

活性化合物和试验结果列于下表中。

25

表 E  
 损害植物的昆虫  
 草地贪夜蛾-试验

5 活性化合物 活性化合物的浓度, ppm 7天后  
 的杀死率, %

	500	100
	1000	100
	1000	100
	1000	100
	1000	100
	500	100

实施例 F

红叶螨 (Tetranychus) - 试验 (OP-抗性/浸入处理)

溶剂: 30 重量份二甲基甲酰胺

乳化剂: 1 重量份烷基芳基聚乙二醇醚

- 5 为制备合适的活性化合物制剂, 将 1 重量份活性化合物与上述量的溶剂和乳化剂混合, 并用含有乳化剂的水稀释浓缩物至所需浓度。

将被各个发育期的棉叶螨 (Tetranychus urticae) 严重侵袭的菜豆植物 (Phaseolus vulgaris) 浸入所需浓度的活性化合物制剂中进行处理。

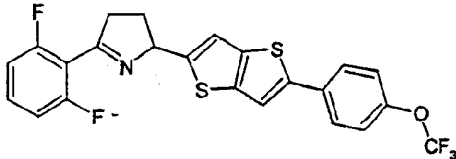
- 10 在规定时间后测定用 % 表示的效果。其中 100% 表示所有螨都被杀死; 0% 表示没有螨被杀死。

活性化合物和试验结果列于下表中。

表 F

损害植物的螨

- 15 红叶螨-试验 (OP-抗性/浸入处理)

活性化合物	活性化合物浓度, ppm	7 天后的杀死率, %
	500	80

实施例 G

- 20 黄瓜条叶甲 (Diabrotica balteata) - 试验 (土壤中的幼虫)

临界浓度试验/土壤昆虫 - 处理转基因植物

溶剂: 7 重量份二甲基甲酰胺

乳化剂: 1 重量份的烷基芳基聚乙二醇醚

- 25 为制备合适的活性化合物制剂, 将 1 重量份活性化合物与所述量的溶剂混合, 加入所述量的乳化剂, 并用水稀释该浓缩物至所需浓度。

将所述活性化合物制剂浇到土壤上。对此该制剂中活性化合物的浓度实际不起作用, 起决定作用的只是每单位体积的土壤中活性化合

物的重量，该重量用 ppm(mg/l)表示。将所述土壤装到 0.25 l 的盆中并在 20℃保存。

- 在配制完成后立即向各盆中放入 5 粒预发芽的 YIELD GUARD (Monsanto Comp., USA 的商标) 种的玉米粒。两天后向处理过的土壤中放入相应的测试昆虫。再过 7 天后通过计数露出土表的玉米苗确定活性化合物的活性程度 (1 棵植物 = 20% 活性)。

#### 实施例 H

烟芽夜蛾 (*Heliothis virescens*) 试验 (处理转基因植物)

溶剂: 7 重量份二甲基甲酰胺

- 10 乳化剂: 1 重量份的烷基芳基聚乙二醇醚

为制备合适的活性化合物制剂，将 1 重量份活性化合物与上述量的溶剂和乳化剂混合，并用水稀释浓缩物至所需浓度。

- 将各种 Rundup Ready (Monsanto Comp., USA 的商标) 的大豆嫩枝 (*Glycine max*) 通过浸入所需浓度的活性化合物制剂中进行处理，并在大豆页仍然潮湿时放上烟夜蛾 (*Tabakknospentraupe*) 烟芽夜蛾。

15 在规定时间内测定用 % 表示的杀死率。对此，100% 表示所有毛虫都被杀死；0% 表示没有毛虫被杀死。