



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102388058 B

(45) 授权公告日 2014. 10. 01

(21) 申请号 201080015990. 6

(22) 申请日 2010. 02. 11

(30) 优先权数据

61/151, 549 2009. 02. 11 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2011. 10. 10

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2010/023852 2010. 02. 11

(87) PCT国际申请的公布数据

W02010/093764 EN 2010. 08. 19

(73) 专利权人 陶氏益农公司

地址 美国印第安纳州

(72) 发明人 G. 克劳斯 T. 斯帕克斯

C. 麦克劳德 A. 布朗 T. 西达尔

(74) 专利代理机构 北京市嘉元知识产权代理事

务所(特殊普通合伙) 11484

代理人 张永新

(51) Int. Cl.

C07H 15/02 (2006. 01)

A01N 43/16 (2006. 01)

(56) 对比文件

WO 2008145615 A2, 2008. 12. 04, 全文.

CN 86106734 A, 1987. 04. 01, 摘要.

WO 2009102736 A1, 2009. 08. 20, 全文, 尤其是权利要求 1.

CN 1228089 A, 1999. 09. 08, 权利要求 2, 摘要.

Lian Zhou, 等. Metabolites of an orally active antimicrobial prodrug, 2, 5-bis(4-amidinophenyl) furan-bis-O-methylami-methylamidoxime, mass spectrometry. 《JOURNAL OF MASS SPECTROMETRY》. 2004, 第 39 卷 (第 4 期), 第 351-360 页.

杨桂花. 糖胺类似物的合成. 《新疆大学硕士研究生学位论文》. 2004, 第 3-12 页.

审查员 严彤

权利要求书3页 说明书43页

(54) 发明名称

杀虫组合物

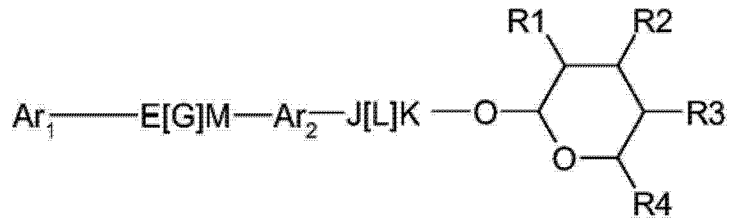
(57) 摘要

本说明书公开的发明涉及杀虫剂领域和它们在防治害虫中的用途。本发明公开了具有以下结

构的化合物。Ar<sub>1</sub>—E[G]M—Ar<sub>2</sub>—J[L]K—O—

CN 102388058 B

1. 具有下式的化合物：



其中

(a) Ar<sub>1</sub> 为取代的苯基，其中所述取代的苯基具有一个或多个取代基，所述取代基独立选自 H、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 卤代烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 卤代烷氧基；

(b) E 为 N、C 或 CR<sub>5</sub>；

(c) G 为双键或叁键；

(d) M 为 N、C 或 CR<sub>5</sub>，条件是当 E 为氮原子“N”时，M 是氮原子“N”及当 E 为碳原子“C”时，M 是碳原子“C”及当 E 是“CR<sub>5</sub>”时，M 是“CR<sub>5</sub>”；

(e) Ar<sub>2</sub> 为苯基；

(f) J 为 NR<sub>5</sub> 或 CR<sub>5</sub>；

(g) L 为单键或双键；

(h) K 为 C=O 或 N；

(i) R<sub>1</sub> 为 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷氧基；

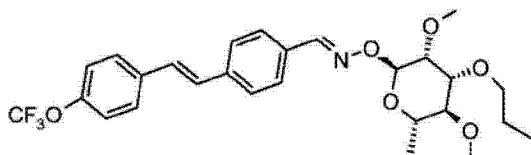
(j) R<sub>2</sub> 为 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷氧基；

(k) R<sub>3</sub> 为 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷氧基；

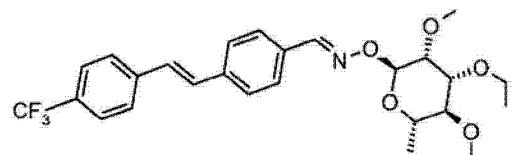
(l) R<sub>4</sub> 为 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基；

(m) R<sub>5</sub> 为 H。

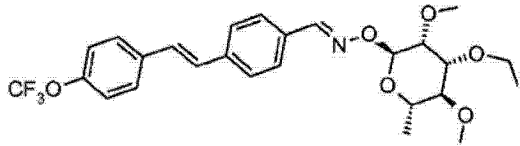
2. 权利要求 1 的化合物，其具有选自以下的结构：



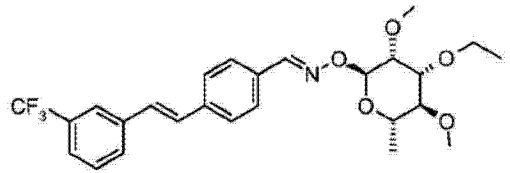
化合物 1



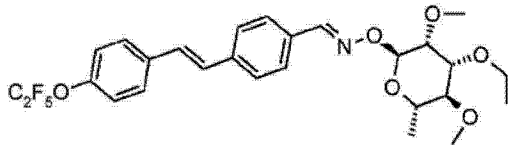
化合物 2



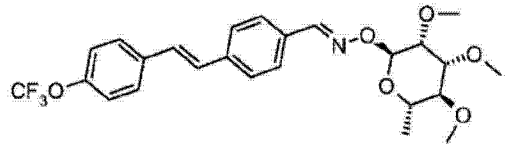
化合物 5



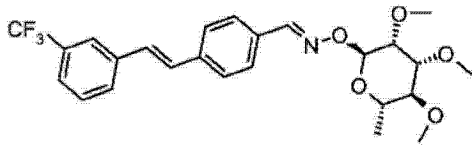
化合物 6



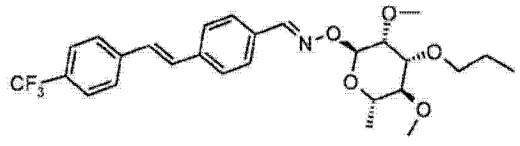
化合物 7



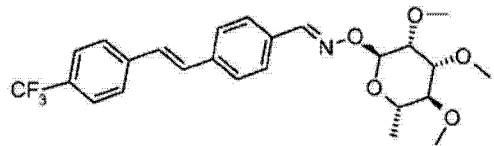
化合物 8



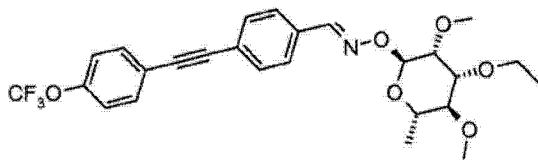
化合物 9



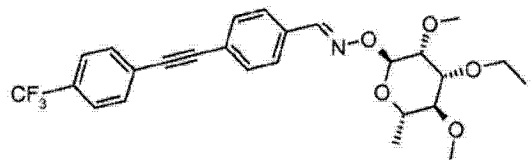
化合物 10



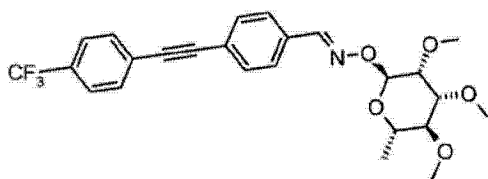
化合物 12



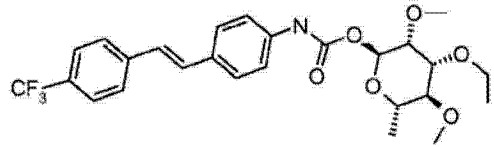
化合物 13



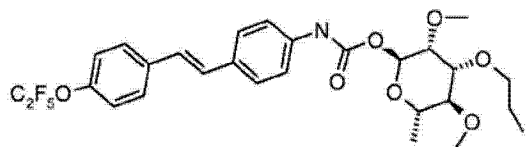
化合物 14



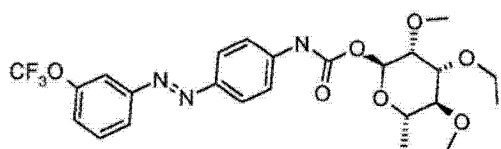
化合物 15



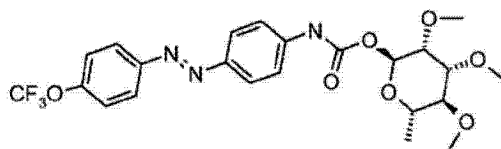
化合物 16



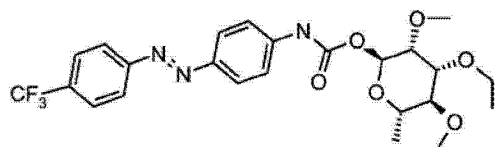
化合物 18



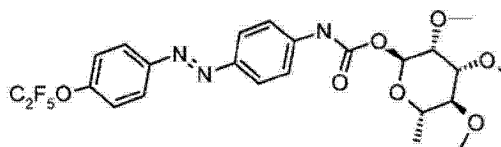
化合物 19



化合物 20



化合物 21



化合物 22

3. 一种化合物, 其为权利要求 1-2 中任一项的化合物的杀虫用酸加成盐。
4. 一种非治疗目的的防治害虫的方法, 其包括将权利要求 1-3 中任一项的化合物施用于位置以防治害虫。
5. 一种组合物, 其包含权利要求 1-3 中任一项的化合物与至少一种其它杀虫剂的混合物。
6. 将权利要求 1-3 中任一项的化合物施用于种子的方法。
7. 权利要求 1-3 中任一项的化合物在制备用于防治内寄生物或外寄生物的药物中的用途。

## 杀虫组合物

### 技术领域

[0001] 本申请要求 2009 年 2 月 11 日提交的美国临时申请 61/151,549 的优先权,将美国临时申请 61/151,549 公开的全部内容并入本申请作为参考。本说明书公开的发明涉及杀虫剂领域和它们在防治害虫中的用途。

### 背景技术

[0002] 每年在世界各地害虫导致数百万人死亡。另外,存在一万种以上导致农业损失的害虫物种。这些农业损失每年总计达到几十亿美元。白蚁导致对各种结构例如房屋的破坏。这些白蚁破坏损失每年总计达到几十亿美元。最后注意到的是,贮存食物中的多种害虫吃掉贮存食物且掺杂到贮存食物中。这些贮存食物损失每年总计达到几十亿美元,但更重要的是,这剥夺了人们所需要的食物。

[0003] 迫切需要新的杀虫剂。昆虫对目前使用的杀虫剂形成耐药。数百种昆虫物种对一种或多种杀虫剂耐药。对一些较老的杀虫剂(例如 DDT、氨基甲酸酯类和有机磷酸酯类)形成耐药是公知的。但是,对一些较新的杀虫剂也已形成耐药。因此,需要新的杀虫剂,特别是具有新的作用模式的杀虫剂。

[0004] 取代基(非穷举性列出)

[0005] 就取代基(除就卤素外)而给出的实例是非穷举性的且不能被解释为对本说明书公开的发明进行限制。

[0006] “烯基”是指由碳和氢构成的非环状不饱和(至少一个碳-碳双键)支链或非支链取代基,例如乙烯基、烯丙基、丁烯基、戊烯基、己烯基、庚烯基、辛烯基、壬烯基和癸烯基。

[0007] “烯基氧基”是指还包含碳-氧单键的烯基,例如烯丙基氧基、丁烯基氧基、戊烯基氧基、己烯基氧基、庚烯基氧基、辛烯基氧基、壬烯基氧基和癸烯基氧基。

[0008] “烷氧基”是指还包含碳-氧单键的烷基,例如甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、1-丁氧基、2-丁氧基、异丁氧基、叔丁氧基、戊氧基、2-甲基丁氧基、1,1-二甲基丙氧基、己氧基、庚氧基、辛氧基、壬氧基和癸氧基。

[0009] “烷基”是指由碳和氢构成的非环状饱和支链或非支链取代基,例如甲基、乙基、丙基、异丙基、1-丁基、2-丁基、异丁基、叔丁基、戊基、2-甲基丁基、1,1-二甲基丙基、己基、庚基、辛基、壬基和癸基。

[0010] “炔基”是指由碳和氢构成的非环状不饱和(至少一个碳-碳叁键和任意双键)支链或非支链取代基,例如乙炔基、丙炔基、丁炔基、戊炔基、己炔基、庚炔基、辛炔基、壬炔基和癸炔基。

[0011] “卤素”是指氟、氯、溴和碘。

[0012] “卤代烷氧基”是指还包含碳-氧单键的卤代烷基,例如氟甲氧基、二氟甲氧基、三氟甲氧基、2-氟乙氧基、1,1,2,2-五氟乙氧基、1,1,2,2-四氟-2-溴乙氧基和 1,1,2,2-四氟乙氧基。

[0013] “卤代烷基”是指还包含一个至最大可能数目的相同或不同卤素的烷基,例如氟甲

基、二氟甲基、三氟甲基、2-氟乙基、2,2,2-三氟乙基、氯甲基、三氯甲基和1,1,2,2-四氟乙基。

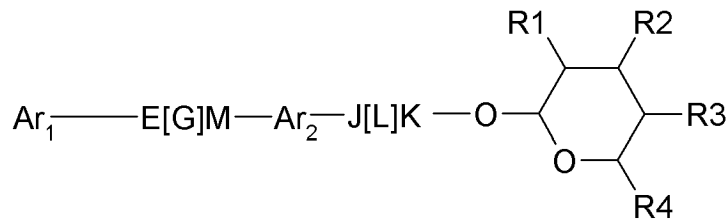
[0014] “卤代苯基氧基”是指具有一个或多个相同或不同卤素的苯基氧基。

[0015] “羟基烷基”是指具有一个或多个羟基的烷基。

### 发明内容

[0016] 本发明化合物具有下式：

[0017]



[0018] 其中

[0019] (a) Ar<sub>1</sub> 为

[0020] (1) 呋喃基、苯基、哒嗪基、吡啶基、嘧啶基或噻吩基，或

[0021] (2) 取代的呋喃基、取代的苯基、取代的哒嗪基、取代的吡啶基、取代的嘧啶基或取代的噻吩基，

[0022] 其中所述取代的呋喃基、取代的苯基、取代的哒嗪基、取代的吡啶基、取代的嘧啶基和取代的噻吩基具有一个或多个取代基，所述取代基独立选自 H、F、Cl、Br、I、CN、NO<sub>2</sub>、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> 羟基烷基、C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> 环烷基、C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> 卤代环烷基、C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> 羟基环烷基、C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> 环烷氧基、C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> 卤代环烷氧基、C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> 羟基环烷氧基、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> 炔基、S(=O)<sub>n</sub>(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基)、S(=O)<sub>n</sub>(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 卤代烷基)、OSO<sub>2</sub>(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基)、OSO<sub>2</sub>(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 卤代烷基)、C(=O)H、C(=O)NR<sub>x</sub>R<sub>y</sub>、(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基)NR<sub>x</sub>R<sub>y</sub>、C(=O)(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基)、C(=O)O(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基)、C(=O)(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 卤代烷基)、C(=O)O(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 卤代烷基)、C(=O)(C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> 环烷基)、C(=O)O(C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> 环烷基)、C(=O)(C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> 烯基)、C(=O)O(C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> 烯基)、(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基)O(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基)、(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基)S(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基)、(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 卤代烷基)O(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 卤代烷基)O、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>(羟基)卤代烷基、C(=O)(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基)C(=O)O(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基)、苯基、苯氧基、取代的苯基和取代的苯氧基(其中所述取代的苯基和取代的苯氧基具有一个或多个取代基，所述取代基独立选自 H、F、Cl、Br、I、CN、NO<sub>2</sub>、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> 羟基烷基、C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> 环烷基、C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> 卤代环烷基、C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> 羟基环烷基、C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> 环烷氧基、C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> 卤代环烷氧基、C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> 羟基环烷氧基、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> 炔基、S(=O)<sub>n</sub>(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基)、S(=O)<sub>n</sub>(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 卤代烷基)、OSO<sub>2</sub>(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基)、OSO<sub>2</sub>(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 卤代烷基)、C(=O)H、C(=O)NR<sub>x</sub>R<sub>y</sub>、(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基)NR<sub>x</sub>R<sub>y</sub>、C(=O)(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基)、C(=O)O(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基)、C(=O)(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 卤代烷基)、C(=O)O(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 卤代烷基)、C(=O)(C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> 环烷基)、C(=O)O(C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> 环烷基)、C(=O)(C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> 烯基)、C(=O)O(C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> 烯基)、(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基)O(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基)、(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基)S(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基)、C(=O)(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基)C(=O)O(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基)、苯基和苯氧基)；

[0023] (b) E 为 N、C 或 CR<sub>5</sub>；

[0024] (c) G 为双键或叁键；

[0025] (d) M 为 N、C 或 CR<sub>5</sub>(条件是当 E 为氮原子“N”时，M 是氮原子“N”及当 E 为碳原子

“C”时，M 是碳原子“C”及当 E 是“CR5”时，M 是“CR5”）；

[0026] (c)Ar<sub>2</sub> 为

[0027] (1) 呋喃基、苯基、哒嗪基、吡啶基、嘧啶基或噻吩基，或

[0028] (2) 取代的呋喃基、取代的苯基、取代的哒嗪基、取代的吡啶基、取代的嘧啶基或取代的噻吩基，

[0029] 其中所述取代的呋喃基、取代的苯基、取代的哒嗪基、取代的吡啶基、取代的嘧啶基和取代的噻吩基具有一个或多个取代基，所述取代基独立选自 H、F、Cl、Br、I、CN、NO<sub>2</sub>、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> 羟基烷基、C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> 环烷基、C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> 卤代环烷基、C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> 羟基环烷基、C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> 环烷氧基、C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> 卤代环烷氧基、C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> 羟基环烷氧基、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> 炔基、S(=O)<sub>n</sub>(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基)、S(=O)<sub>n</sub>(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 卤代烷基)、OSO<sub>2</sub>(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基)、OSO<sub>2</sub>(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 卤代烷基)、C(=O)H、C(=O)NR<sub>x</sub>R<sub>y</sub>、(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基)NR<sub>x</sub>R<sub>y</sub>、C(=O)(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基)、C(=O)O(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基)、C(=O)(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 卤代烷基)、C(=O)O(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 卤代烷基)、C(=O)(C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> 环烷基)、C(=O)O(C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> 环烷基)、C(=O)(C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> 烯基)、C(=O)O(C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> 烯基)、(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基)O(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基)、(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基)S(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基)、(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 卤代烷基)O(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 卤代烷基)O、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>(羟基)(卤代)烷基、C(=O)(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基)C(=O)O(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基)、苯基、苯氧基、取代的苯基和取代的苯氧基（其中所述取代的苯基和取代的苯氧基具有一个或多个取代基，所述取代基独立选自 H、F、Cl、Br、I、CN、NO<sub>2</sub>、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> 羟基烷基、C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> 环烷基、C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> 卤代环烷基、C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> 羟基环烷基、C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> 环烷氧基、C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> 卤代环烷氧基、C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> 羟基环烷氧基、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> 炔基、S(=O)<sub>n</sub>(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基)、S(=O)<sub>n</sub>(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 卤代烷基)、OSO<sub>2</sub>(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基)、OSO<sub>2</sub>(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 卤代烷基)、C(=O)H、C(=O)NR<sub>x</sub>R<sub>y</sub>、(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基)NR<sub>x</sub>R<sub>y</sub>、C(=O)(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基)、C(=O)O(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基)、C(=O)(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 卤代烷基)、C(=O)O(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 卤代烷基)、C(=O)(C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> 环烷基)、C(=O)O(C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> 环烷基)、C(=O)(C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> 烯基)、C(=O)O(C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> 烯基)、(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基)O(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基)、(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基)S(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基)、C(=O)(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基)C(=O)O(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基)、苯基和苯氧基)；

[0030] (d)J 为 O、N、NR<sub>5</sub>、CR<sub>5</sub> 或 C = O；

[0031] (e)L 为单键或双键；

[0032] (f)K 为 CR<sub>5</sub>、C = O、N、NR<sub>5</sub> 或 C = S；

[0033] (g)R<sub>1</sub> 为 H、OH、F、Cl、Br、I、氧代、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>3</sub>-C<sub>6</sub> 环烷氧基、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 卤代烷氧基、C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> 烯基氧基、(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基)O(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基)、(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基)O(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷氧基)、OC(=O)(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基)、OC(=O)(C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> 环烷基)、OC(=O)(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 卤代烷基)、OC(=O)(C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> 烯基)或 NR<sub>x</sub>R<sub>y</sub>；

[0034] (h)R<sub>2</sub> 为 H、F、Cl、Br、I、氧代、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>3</sub>-C<sub>6</sub> 环烷氧基、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 卤代烷氧基、C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> 烯基氧基、(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基)O(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基)、(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基)O(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷氧基)、OC(=O)(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基)、OC(=O)(C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> 环烷基)、OC(=O)(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 卤代烷基)、OC(=O)(C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> 烯基)或 NR<sub>x</sub>R<sub>y</sub>；

[0035] (i)R<sub>3</sub> 为 H、OH、F、Cl、Br、I、氧代、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>3</sub>-C<sub>6</sub> 环烷氧基、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 卤代烷氧基、C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> 烯基氧基、(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基)O(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基)、(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基)O(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷氧基)、OC(=O)(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基)、OC(=O)(C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> 环烷基)、OC(=O)(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 卤代烷基)、OC(=O)(C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> 烯基)或 NR<sub>x</sub>R<sub>y</sub>；

[0036] (j)R<sub>4</sub> 为 H、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> 烯基氧基或 (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基)O(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基)；

[0037] (k)R<sub>5</sub> (各自独立) 为 H、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 卤代烷基、C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> 环烷基或 C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> 卤代环烷基；和

[0038] (l)R<sub>x</sub> 和 R<sub>y</sub> 独立选自 H、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> 羟基烷基、C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> 环烷基、C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> 卤代环烷基、C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> 羟基环烷基、C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> 环烷氧基、C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> 卤代环烷氧基、C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> 羟基环烷氧基、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> 炔基、S(=O)<sub>n</sub>(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基)、S(=O)<sub>n</sub>(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 卤代烷基)、OSO<sub>2</sub>(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基)、OSO<sub>2</sub>(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 卤代烷基)、C(=O)H、C(=O)OH、C(=O)(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基)、C(=O)O(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基)、C(=O)(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 卤代烷基)、C(=O)O(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 卤代烷基)、C(=O)(C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> 环烷基)、C(=O)O(C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> 环烷基)、C(=O)(C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> 烯基)、C(=O)O(C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> 烯基)、(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基)O(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基)、(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基)S(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基)、C(=O)(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基)C(=O)O(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基)、苯基和苯氧基。

[0039] 在本发明另一个实施方案中：

[0040] Ar<sub>1</sub> 为取代的苯基，其中所述取代的苯基具有一个或多个取代基，所述取代基独立选自 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(=O)(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基)、(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 卤代烷基)O(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 卤代烷基)O 和 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>(羟基)卤代烷基。

[0041] 在本发明另一个实施方案中：

[0042] Ar<sub>1</sub> 为取代的苯基，其中所述取代的苯基具有一个或多个取代基，所述取代基独立选自 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> 卤代烷氧基和 (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 卤代烷基)O(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 卤代烷基)O。

[0043] 在本发明另一个实施方案中：Ar<sub>2</sub> 为苯基。

[0044] 在本发明另一个实施方案中：J 为 N、NR<sub>5</sub> 或 CR<sub>5</sub>。

[0045] 在本发明另一个实施方案中：K 为 C=O 或 N。

[0046] 在本发明另一个实施方案中：R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub> 和 R<sub>3</sub> (各自独立) 为 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷氧基。

[0047] 在本发明另一个实施方案中：R<sub>4</sub> 为 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基。

[0048] 在本发明另一个实施方案中：R<sub>5</sub> 为 H。

[0049] 尽管已描述了这些实施方案，但其它实施方案和所述这些实施方案与其它实施方案的组合是可能的。

[0050] 吡喃糖中间体的制备

[0051] 很多种吡喃糖 (呈不同结构形式例如 D- 和 L-) 可用于制备本发明化合物。例如，可使用以下非穷举性列出的吡喃糖：核糖 (ribose)、阿拉伯糖 (arabinose)、木糖 (xylose)、来苏糖 (lyxose)、核酮糖 (ribulose)、木酮糖 (xylulose)、阿洛糖 (allose)、阿卓糖 (altrose)、葡萄糖 (glucose)、甘露糖 (mannose)、古洛糖 (gulose)、艾杜糖 (idose)、半乳糖 (galactose)、塔罗糖 (talose)、阿洛酮糖 (psicose)、果糖 (fructose)、山梨糖 (sorbse)、塔格糖 (tagatose)、岩藻糖 (fucose)、碳霉糖 (mycarose)、异鼠李糖 (quinovose)、齐墩果糖 (oleandrose)、鼠李糖 (rhamnose) 和泊霉糖 (paratose)。在以下大多数实施例中，L- 鼠李糖用于制备吡喃糖中间体。

[0052] 通常，吡喃糖中间体可如下制备 (L- 鼠李糖用作实例)。O- 烷基化的鼠李糖衍生物由商购的 L- 鼠李糖或 L- 鼠李糖水合物如下制备：在无水二甲基亚砜 (DMSO) 中在 5°C 至

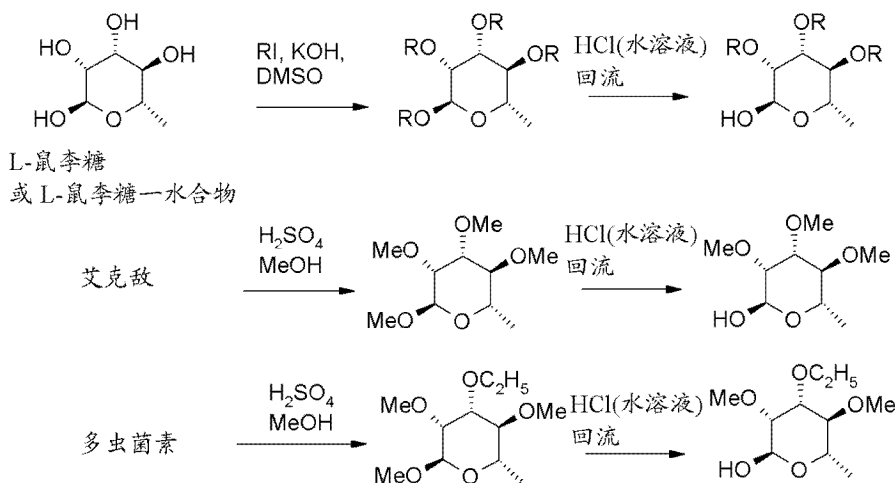


15°C 使用烷基碘和氢氧化钾 (KOH) 粉末。然后完全烷基化的产物通过用己烷萃取 DMSO 溶液来分离,接着将己烷层真空浓缩。然后该中间体烷基吡喃糖苷直接用 HCl 水溶液或其它酸的水溶液处理,这形成游离的羟基糖,所述羟基糖通常为  $\alpha$  和  $\beta$  端基异构体的混合物。

[0053] 可选择地,完全烷基化的 L-鼠李糖可如下分离:使用与就从除虫菌素 B<sub>2</sub>(avermectin B<sub>2</sub>) 中分离甲基齐墩果糖苷所述类似的条件 (Loewe, et al., J. Org. Chem. 1994, 59, 7870) 对艾克敌 (spinosad) 或其它三 (O-烷基) 鼠李糖基化的天然产物进行水解。因此,商购的艾克敌在无水甲醇 (MeOH) 中用过量的浓硫酸处理,由此对鼠李糖进行水解且转化为甲基吡喃糖苷。然后纯甲基吡喃糖苷可通过用己烷或其它烃溶剂进行充分萃取而从反应介质中回收。然后纯吡喃鼠李糖苷可通过对粗液体进行真空蒸馏来分离 (总收率为约 65-75%)。

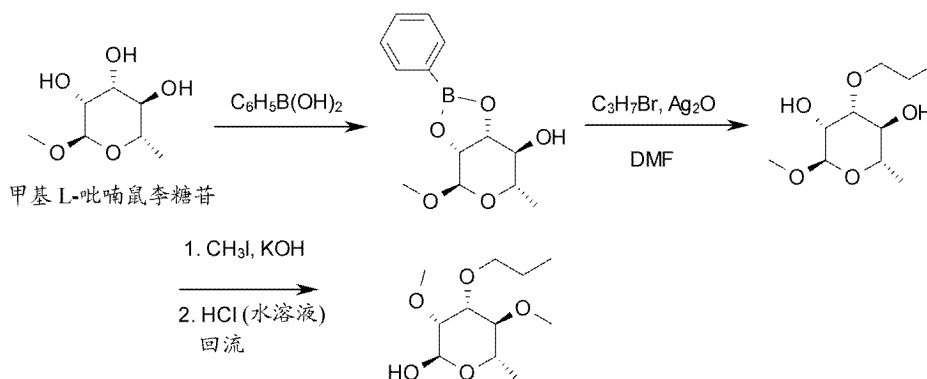
[0054] 3-O-乙基-2,4-二-O-甲基鼠李糖可按类似的方式由多虫菌素 (spinetoram) 开始来制备。类似地,其它烷基化的衍生物可由合适官能化的多杀菌素 (spinosoid) 衍生物开始来制备,所述多杀菌素衍生物使用 DeAmicis 等人的美国专利 6,001,981 (1999) 中描述的条件由具有一个或多个与鼠李糖连接的游离羟基的任意多杀霉素 (spinosyn) 因子 (例如多杀霉素 J) 来制备。

[0055]



[0056] 已描述了用较大取代基在 C3 处选择性烷基化的鼠李糖前体 (参见例如 Pozsgay, et al, Can. J. Chem, Vol. 65 (1987), p. 2764)。以下描述了避免使用锡试剂的可选路线。使 L-鼠李糖的甲基吡喃糖苷与一当量苯基硼酸在允许除去水的条件下反应,由此形成硼缩醛。该缩醛在极性非质子性溶剂例如 N,N-二甲基甲酰胺中在 0°C 至 110°C 用烷基碘和氧化银处理,由此在 C3-OH 处发生选择性烷基化,得到 3-O-烷基甲基吡喃糖苷。然后该物质可再用碘甲烷使用先前描述的条件在 2-OH 和 4-OH 处进行甲基化。然后完全烷基化的鼠李糖可如上所述来水解,得到 2,4-二-O-甲基-3-O-烷基 L-鼠李糖。

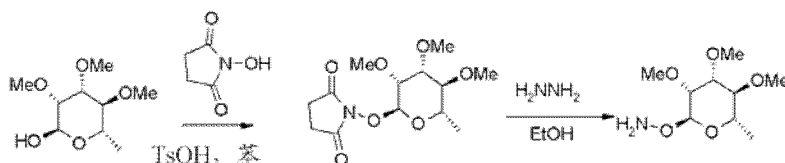
[0057]



[0058] 实施例说明了所述吡喃糖中间体的制备。

[0059] 也可制备羟基氨基吡喃糖中间体。例如，羟基氨基吡喃糖中间体可在所形成的水被共沸除去的条件下由相应的鼠李糖衍生物和 N-羟基琥珀酰亚胺 (NHS) 来制备，得到 N-琥珀酰亚胺羟基胺加合物。在一个实施方案中，这些条件包括将鼠李糖和 NHS 在甲苯或苯中混合，加入催化量的酸例如对甲苯磺酸 (TsOH) 且在配备有迪安-斯托克脱水器的装置中加热至回流。如下转化成游离的羟胺中间体：琥珀酰亚胺羟基胺加合物在醇溶剂例如 MeOH 或乙醇 (EtOH) 中用过量的水合肼或无水肼处理。然后在环境温度至回流温度使用 EtOH 或其它低级醇溶剂来使 O-鼠李糖基羟胺与醛或酮反应，得到 O-鼠李糖基肟。

[0060]



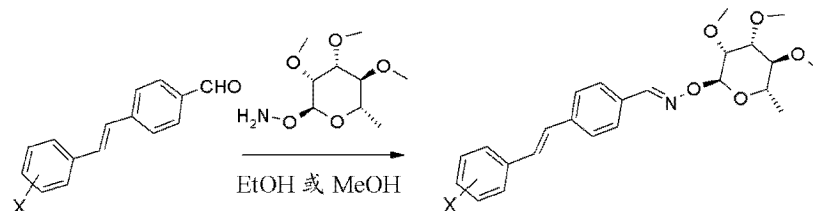
[0061] 二芳基中间体的制备

[0062] 本发明化合物如下制备：通过共价连接基 J[L]KQ (如上定义) 将上述吡喃糖与二芳基中间体  $Ar_1-E[G]M-Ar_2$  连接起来。很多种二芳基前体可用于制备本发明化合物，条件是它们在可与吡喃糖中间体连接的  $Ar_2$  上含有合适的官能团以形成共价连接基。合适的官能团包括氨基、氧代烷基、甲酰基或羧基。这些中间体可通过化学文献中先前描述的方法来制备。以下为这些方法中的几种。

[0063] 制备经肟连接的化合物

[0064] 经肟连接的化合物可由相应的芳基醛或芳基酮如下制备：在有机溶剂例如 MeOH 或 EtOH 中在  $0^\circ C$  至  $100^\circ C$  使相应的芳基醛或芳基酮与相应的 2-羟基氨基糖反应。

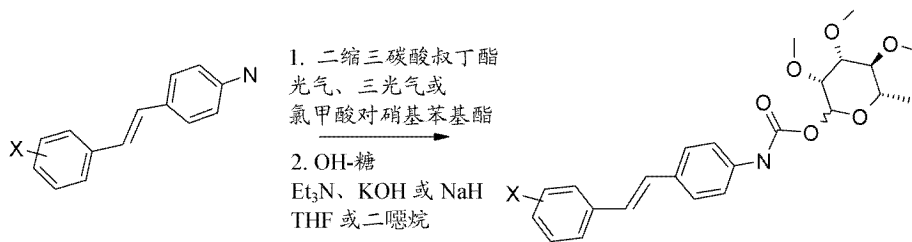
[0065]



[0066] 制备经氨基甲酸酯连接的化合物

[0067] 经氨基甲酸酯或硫代氨基甲酸酯连接的化合物可由相应的芳基胺如下制备：将芳基胺转化为异氰酸酯或异硫氰酸酯或氨基甲酸对硝基苯基酯，然后在合适的溶剂例如四氢呋喃 (THF) 中在  $0^\circ C$  至  $100^\circ C$  用合适的 ROH 和有机碱或无机碱处理。

[0068]



[0069] 在这些反应中,鼠李糖残基 C1 处的  $\alpha$  构型通常为主要产物,但也形成少量  $\beta$  端基异构体。这两种异构体可通过色谱来分离或它们可按混合物的形式来使用。

[0070] 本发明范围内的化合物可通过合成合适的中间体来制备,所述中间体含有用于与吡喃糖中间体连接的酸、醛、酮或胺官能团。

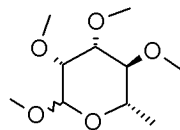
### 具体实施方式

[0071] 实施例

[0072] 这些实施例用于说明目的且不能被解释为将本说明书公开的发明仅限于所公开的实施方案。

[0073] 实施例 1:(3R,4R,5S,6S)-2,3,4,5-四甲氧基-6-甲基-四氢吡喃(化合物 E-1)的制备

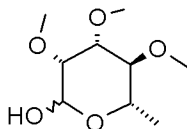
[0074]



[0075] 将 L-鼠李糖水合物(40 克(g),0.22 摩尔(mol))于无水二甲基亚砜(DMSO;450 毫升(mL))中的溶液置于 2 升(L)三颈圆底烧瓶中且机械搅拌同时一次性加入氢氧化钾粉末(KOH;75g,1.34mol)。向该溶液中加入碘甲烷(187g,1.32mol),其中加入速率使溶液温度保持低于 30°C。间歇使用干冰-丙酮浴以维持该温度。加完(约 2 小时(h))后,将溶液再搅拌 3 小时,然后将其在环境温度静置过夜。然后该透明溶液用己烷(4×500mL)萃取且合并的己烷溶液用盐水洗涤,然后干燥且蒸发溶剂,得到浅橙色溶液(44g,92%)。蒸馏,得到 40g 无色油状物。bp 150°C (0.5mmHg)。

[0076] 实施例 2:(3R,4R,5S,6S)-3,4,5-三甲氧基-6-甲基-四氢吡喃-2-醇(化合物 E-2)的制备

[0077]

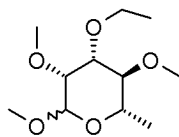


[0078] 将 E-1(35.7g,0.162mol)于 2N 盐酸(300mL)中的溶液在 98°C 加热 5 小时,然后冷却至室温且用二氯甲烷(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>;4×170mL)萃取。合并的萃取物用硫酸镁(MgSO<sub>4</sub>)干燥且用炭脱色。浓缩,得到标题化合物(24.7g,74%),其为粘性油状物。使用 Kuhgelrohr 装置将一部分粗产物(960 毫克(mg))真空蒸馏,在 145-155°C (1-2mm)收集到 890mg。

[0079] 实施例 3:(3R,4R,5S,6S)-4-乙氧基-2,3,5-三甲氧基-6-甲基-四氢吡喃(化

合物 E-3) 的制备

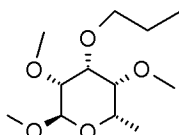
[0080]



[0081] 在 4L 锥形瓶中将硫酸 ( $H_2SO_4$ , 98% ; 300mL, 5.6mol) 缓慢加到搅拌的甲醇 (2.5 升 (L)) 溶液中。当溶液已冷却至环境温度时, 加入 3'-OEt 多杀霉素 J/L (350g, 0.47mol) (根据 DeAmicis 等人的美国专利 6,001,981 (1999) 来制备) 且将所得溶液加热回流 6 小时。将冷却的溶液转移到 4L 分液漏斗中且用己烷 (3×1L) 萃取。干燥合并的有机溶液且真空浓缩, 然后使用 Kugelrohr 来蒸馏, 得到无色油状物 (65g, 60%)。bp 165°C (10mTorr)。

[0082] 实施例 4 : (2R, 3R, 4R, 5R, 6S)-2, 3, 5-三甲氧基 -6-甲基 -4-丙氧基 -四氢吡喃 (化合物 E-5) 的制备

[0083]



[0084] 步骤 1. (2R, 3R, 4R, 5R, 6S)-2-甲氧基 -6-甲基 -4-丙氧基 -四氢吡喃 -3, 5-二醇

[0085] 按照 Oshima 等人 (Tetrahedron Lett, 1997, 38 (1997), 5001) 就制备甲基  $\alpha$ -L-吡喃岩藻糖苷的 3, 4-硼酸酯所描述的操作, 将甲基  $\alpha$ -L-吡喃鼠李糖苷转化为 2, 3-硼酸酯。将粗酯 (10.0g, 37.7 毫摩尔 (mmol)) 溶解在甲苯 (150mL) 中且用碘丙烷 (8.0g, 47mmol)、氧化银 (21.8g, 94.3mmol) 和三乙胺 (4.77g, 47.1mmol) 处理。将溶液加热至 100°C 且搅拌过夜 (16 小时)。冷却且过滤后, 将溶液浓缩成胶性油状物且通过硅胶色谱来纯化 (用乙酸乙酯 (EtOAc) - 己烷梯度洗脱), 得到 5.9g 纯产物。

[0086] 步骤 2.

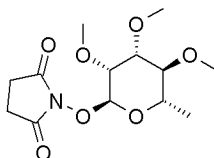
[0087] 在实施例 1 中描述的条件下, 使用 MeI 和 KOH 对来自步骤 1 的物质进行甲基化, 得到化合物 E-5。

[0088] 表 1 中列出的吡喃糖中间体通过上文中描述和实施例 1-4 中示例说明的路线来制备。

[0089] 以下描述了制备 2-O-琥珀酰亚氨基吡喃糖中间体的实施例。

[0090] 实施例 5 : 1-((2S, 3R, 4R, 5S, 6S)-3, 4, 5-三甲氧基 -6-甲基 -四氢吡喃 -2-基氧基) -吡咯烷 -2, 5-二酮 (化合物 E-23) 的制备

[0091]

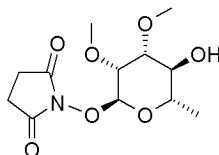


[0092] 向搅拌的 2, 3, 4-三-O-甲基 -L-鼠李糖 (6.5g, 31.5mmol) 和 N-羟基琥珀酰亚胺 (5.4g, 47mmol) 于苯 (50mL) 中的溶液中加入对甲苯磺酸 (50mg, 催化剂)。将溶液加热至回流且水 ( $H_2O$ ) 使用迪安 - 斯托克脱水器来收集。4 小时后, 将溶液冷却且将上清液甲苯层与少量不溶性胶状物分离。有机层用饱和碳酸氢钠溶液 ( $NaHCO_3$ ; 20mL) 洗涤, 然后用  $MgSO_4$

干燥且浓缩成固体。用乙醚 (Et<sub>2</sub>O)-己烷重结晶,得到标题化合物 (4.95g,52%),其为灰白色固体。

[0093] 实施例 6:1-((2S,3R,4R,5S,6S)-5-羟基-3,4-二甲氧基-6-甲基-四氢吡喃-2-基氧基)-吡咯烷-2,5-二酮(化合物 E-24)的制备

[0094]



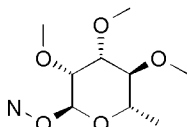
[0095] 将 (2R,3R,4R,5S,6S)-5-苄基氧基-3,4-二甲氧基-6-甲基-四氢吡喃-2-醇 (根据 Wu et al., Carbohydr. Res. 1998, 306, 493 来制备; 10.5g, 26.6mmol)、N-羟基琥珀酰亚胺 (5.0g, 50mmol) 和 TsOH(250mg, 催化剂) 于苯 (100mL) 中的溶液在使用迪安-斯托克脱水器来除去水的情况下加热回流 24 小时。将棕色溶液冷却, 过滤, 用饱和 NaHCO<sub>3</sub> 溶液洗涤且浓缩。胶性油状物通过硅胶色谱来纯化 (用 70 : 30 己烷 : 丙酮洗脱)。然后将纯 O-琥珀酰亚胺 (7.5g, 14.5mmol) 转移到 500mL 帕尔氢化装置中且使用 [Pd(OH)<sub>2</sub>/C(0.95g)]/EtOH(75mL) 来脱苄基。将溶液在压力为 19 磅 / 平方英寸 (psi) 的氢气下保持 24 小时, 然后过滤所述溶液且浓缩, 得到固体残余物, 所述固体残余物用 EtOH 重结晶, 得到白色固体 (3.25g)。

[0096] 表 2 中列出的 O-琥珀酰亚氨基吡喃糖中间体通过上文中描述和实施例 5 和 6 中示例说明的路线来制备。

[0097] 以下描述了由相应的 O-琥珀酰亚氨基吡喃糖中间体制备 2-羟基氨基吡喃糖中间体的实施例。

[0098] 实施例 7: O-((2S,3R,4R,5S,6S)-3,4,5-三甲氧基-6-甲基-四氢吡喃-2-基)-羟胺(化合物 E-30)的制备。

[0099]

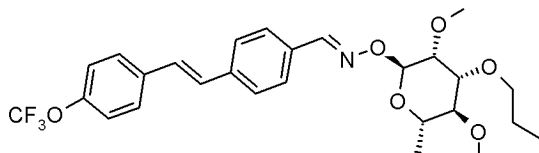


[0100] 将 2,3,4-三-O-甲基-N-琥珀酰亚氨基鼠李糖衍生物 E-23(0.50g, 1.65mmol) (根据实施例 5 来制备) 溶解在无水 EtOH(5mL) 中且用过量的水合肼 (0.4g, 8mmol) 处理。将溶液在环境温度搅拌 60 分钟 (min), 随即形成大量白色沉淀物。再加入 EtOH(5mL) 且将溶液在环境温度搅拌过夜。过滤溶液且浓缩, 然后通过色谱来纯化 (100% EtOAc), 得到 265mg (74% 收率) 羟胺, 其为结晶固体。

[0101] 表 3 中的吡喃糖中间体通过上文中描述和实施例 7 中示例说明的路线来制备。

[0102] 实施例 8: 4-[(E)-2-(4-三氟甲氧基苯基)乙烯基]苯甲醛 O-((2S,3R,4R,5S,6S)-3,5-二甲氧基-6-甲基-4-丙氧基-四氢吡喃-2-基)脞(化合物 1)的制备

[0103]



[0104] 步骤 1. 4-[(E)-2-(4-三氟甲氧基苯基)乙烯基]苯甲腈

[0105] 向用氮气吹洗的圆底烧瓶中加入磷酸钾 (617mg, 2.9mmol) / 二甲基乙酰胺 (DMA, 2mL)、4-三氟甲氧基溴苯 (500mg, 2.1mmol) 和 4-氰基乙烯基苯 (322mg, 2.5mmol), 然后加入二乙酸钡 (23mg, 5mol%)。将溶液在搅拌下加热至 140℃ 且保持 12 小时。然后将溶液冷却至室温, 倒入 H<sub>2</sub>O 中, 用 EtOAc 萃取且用盐水洗涤。合并的有机层用 MgSO<sub>4</sub> 干燥, 过滤且浓缩。粗物质通过柱色谱来纯化 (EtOAc/ 己烷, 0-75%), 得到黄色固体 (543mg, 90%), 气相色谱 / 质谱 (GC-MS) 分析表明所述固体是纯的。该物质不经进一步纯化即直接用于以下反应。

[0106] 步骤 2. 4-[(E)-2-(4-三氟甲氧基苯基)乙烯基]苯甲醛

[0107] 将氰基二苯基苯乙烯 (543mg, 1.88mmol) 溶解在无水二氯甲烷 (10mL) 中且在干冰 / 丙酮浴中冷却至 -78℃。向该溶液中滴加二异丁基氢化铝 / 己烷 (3.7mL, 3.7mmol)。将反应混合物搅拌 4 小时同时温热至室温。GC-MS 表明所需要的醛是唯一形成的。向反应混合物中加入水和甲醇, 这导致鼓泡和凝胶形成。非均质混合物用二氯甲烷稀释且用 Biotage 相分离器烧结漏斗过滤。收集有机层且浓缩, 得到黄色固体 (450mg, 81%), GC-MS 表明所述固体为纯产物。产物不经进一步纯化即直接用于以下反应。

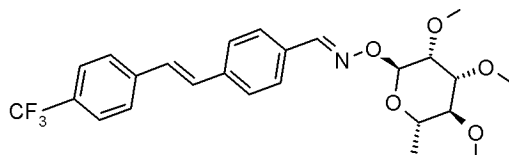
[0108] 步骤 3. 4-[(E)-2-(4-三氟甲氧基苯基)乙烯基]苯甲醛 O-((2S, 3R, 4R, 5S, 6S)-3,5-二甲氧基-6-甲基-4-丙氧基-四氢吡喃-2-基)肟

[0109] 将步骤 1 中制备的醛 (0.1g, 0.3mmol) 和化合物 E-32 (0.3mmol) 溶解在无水 EtOH (10mL) 中且将溶液在搅拌下加热至 40℃ 过夜。然后向冷却的溶液中加入水 (5mL), 这导致白色沉淀物形成。将溶液在 H<sub>2</sub>O (5mL) 和 EtOAc (3×5mL) 之间分配且合并的有机层用 MgSO<sub>4</sub> 干燥, 过滤且浓缩, 得到深黄色固体。通过正相柱色谱来纯化 (EtOAc/ 己烷梯度), 得到所需产物 (72mg, 40%), 其为浅黄色固体。mp 124-132℃。<sup>1</sup>H NMR (300MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 8.13 (s, 1H); 7.63 (d, J = 9.0Hz, 2H); 7.54 (m, 4H); 7.21 (d, J = 9.0Hz, 2H); 7.11 (d, J = 9.0Hz, 2H); 5.63 (s, 1H); 3.71 (m, 1H); 3.70-3.50 (m, 4H); 3.59 (s, 3H); 3.55 (s, 3H); 3.20 (t, J = 9.0Hz, 1H); 1.68 (m, 2H); 1.31 (d, J = 6.0Hz, 3H); 0.98 (t, J = 7.6Hz, 3H)。ESIMS m/z 524 ([M+H]<sup>+</sup>)。

[0110] 以下实施例使用实施例 8 中描述的条件来制备。

[0111] 4-[(E)-2-(4-三氟甲氧基苯基)乙烯基]苯甲醛 O-((2S, 3R, 4R, 5S, 6S)-4-乙氧基-3,5-二甲氧基-6-甲基-四氢吡喃-2-基)肟 (化合物 2)

[0112]

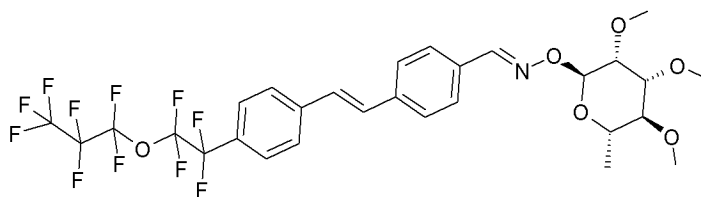


[0113] 得到肟, 其为褐色固体, 收率为 60%。mp 150-153℃。<sup>1</sup>H NMR (400MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ 8.41 (s, 1H), 7.84 (d, J = 8.1Hz, 2H), 7.75-7.67 (m, 6H), 7.46 (s, 2H), 5.49 (d, J = 2.0Hz, 1H), 3.73-3.66 (br s, 2H), 3.56-3.47 (m, 3H), 3.45 (s, 3H), 3.43 (s, 3H), 3.04 (t, J = 10.0Hz, 1H), 1.17 (m, 6H)。ESIMS m/z 494 ([M+H]<sup>+</sup>)。

[0114] 4-[(E)-2-[4-(1,1,2,2-四氟-2-七氟丙基氧基乙基)苯基]乙烯基]苯甲醛 O-((2S, 3R, 4R, 5S, 6S)-4-乙氧基-3,5-二甲氧基-6-甲基-四氢吡喃-2-基)肟 (化合物

3)

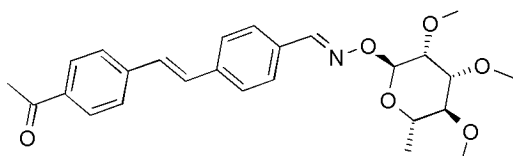
[0115]



[0116] 得到脞, 其为浅黄色油状物, 收率为 84%。<sup>1</sup>H NMR (400MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ 8.40 (s, 1H), 7.68 (m, 4H), 7.50 (m, 3H), 7.40 (d, J = 4.0Hz, 1H), 7.15 (d, J = 8.0Hz, 1H), 5.48 (s, 1H), 3.74 (m, 1H), 3.67 (m, 1H), 3.55-3.46 (m, 4H), 3.45 (s, 3H), 3.43 (s, 3H), 3.04 (t, J = 9.2Hz, 1H), 1.17 (m, 6H)。ESIMS m/z 707 ([M-H])。

[0117] 4-[(E)-2-(4-乙酰基苯基)乙烯基]苯甲醛 O-((2S, 3R, 4R, 5S, 6S)-4-乙氧基-3, 5-二甲氧基-6-甲基-四氢吡喃-2-基)脞 (化合物 4)

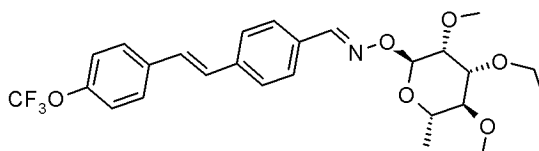
[0118]



[0119] 得到脞, 其为褐色固体, 收率为 56%。mp 164-167 °C。<sup>1</sup>H NMR (400MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ 8.41 (s, 1H), 7.97 (d, J = 8.0Hz, 2H), 7.77 (d, J = 8.0Hz, 2H), 7.72 (d, J = 8.0Hz, 2H), 7.68 (d, J = 8.3Hz, 2H), 7.45 (s, 2H), 5.48 (s, 1H), 3.86 (s, 3H), 3.74 (br s, 1H), 3.73-3.66 (m, 1H), 3.54-3.46 (m, 3H), 3.45 (s, 3H), 3.43 (s, 3H), 3.04 (t, J = 8.0Hz, 1H), 1.17 (m, 6H)。ESIMS m/z 485 ([M+H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>)。

[0120] 4-[(E)-2-(4-三氟甲氧基苯基)乙烯基]苯甲醛 O-((2S, 3R, 4R, 5S, 6S)-4-乙氧基-3, 5-二甲氧基-6-甲基-四氢吡喃-2-基)脞 (化合物 5)

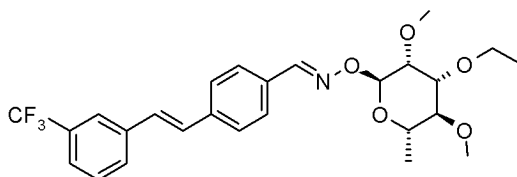
[0121]



[0122] 得到脞, 其为浅黄色固体, 收率为 24%。mp 91-101 °C。<sup>1</sup>H NMR (300MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 8.13 (s, 1H), 7.63 (d, J = 9.0Hz, 2H), 7.55-7.51 (m, 3H), 7.23-7.17 (m, 3H), 7.11 (d, J = 9.0Hz, 2H), 5.64 (d, J = 3.0Hz, 1H), 3.79-3.60 (m, 5H), 3.59 (s, 3H), 3.55 (s, 3H), 3.20 (t, J = 9.0Hz, 1H), 1.32-1.24 (m, 6H)。ESIMS m/z 532 ([M+Na]<sup>+</sup>)。

[0123] 4-[(E)-2-(3-三氟甲基苯基)乙烯基]苯甲醛 O-((2S, 3R, 4R, 5S, 6S)-4-乙氧基-3, 5-二甲氧基-6-甲基-四氢吡喃-2-基)脞 (化合物 6)

[0124]

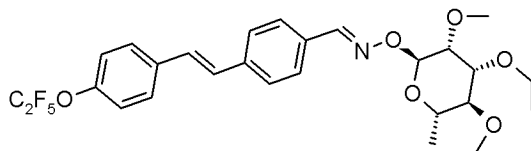


[0125] 得到脞, 其为棕色油状物, 收率为 62%。<sup>1</sup>H NMR (400MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ 8.40 (s, 1H),

7.99 (s, 1H), 7.94 (br s, 1H), 7.72-7.63 (m, 6H), 7.47 (s, 2H), 5.48 (s, 1H), 3.74 (m, 1H), 3.73-3.68 (m, 1H), 3.54-3.47 (m, 3H), 3.45 (s, 3H), 3.43 (s, 3H), 3.04 (t, J = 8.0Hz, 1H), 1.17 (m, 6H)。ESIMS m/z 494 ([M+H]<sup>+</sup>)。

[0126] 4-[(E)-2-(4-五氟乙基氧基苯基)乙烯基]苯甲醛 O-((2S, 3R, 4R, 5S, 6S)-4-乙氧基-3,5-二甲氧基-6-甲基-四氢吡喃-2-基)脞 (化合物 7)

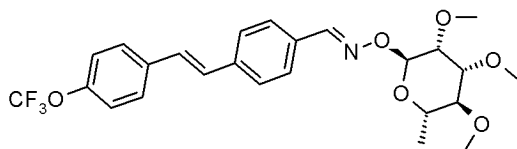
[0127]



[0128] 得到脞, 其为浅黄色玻璃状物 (7mg, 6%)。<sup>1</sup>H NMR (300MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 8.13 (s, 1H), 7.63 (d, J = 8.1Hz, 2H), 7.56-7.51 (m, 5H), 7.24 (d, J = 4.5Hz, 2H), 7.11 (d, J = 8.1Hz, 2H), 5.63 (d, J = 1.8Hz, 1H), 3.79-3.60 (m, 5H), 3.59 (s, 3H), 3.55 (s, 3H), 1.32-1.25 (m, 6H)。ESIMS m/z 582 ([M+H]<sup>+</sup>)。

[0129] 4-[(E)-2-(4-三氟甲基氧基苯基)乙烯基]苯甲醛 O-((2S, 3R, 4R, 5S, 6S)-3,4,5-三甲氧基-6-甲基-四氢吡喃-2-基)脞 (化合物 8)

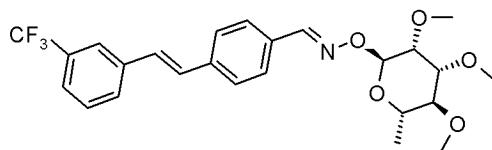
[0130]



[0131] 得到脞, 其为白色固体 (37mg, 30%)。mp 120-128 °C。<sup>1</sup>H NMR (400MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 8.40 (s, 1H), 7.75 (d, J = 8.0Hz, 2H), 7.68-7.65 (m, 4H), 7.42-7.30 (m, 4H), 5.50 (s, 1H), 3.80-3.79 (m, 1H), 3.56-3.52 (m, 1H), 3.43 (s, 3H), 3.42 (s, 3H), 3.40-3.37 (m, 1H), 3.38 (s, 3H), 3.05 (t, J = 8.0Hz, 1H), 1.17 (d, J = 4.0Hz, 3H)。ESIMS m/z 496 ([M+H]<sup>+</sup>)。

[0132] 4-[(E)-2-(3-三氟甲基苯基)乙烯基]苯甲醛 O-((2S, 3R, 4R, 5S, 6S)-3,4,5-三甲氧基-6-甲基-四氢吡喃-2-基)脞 (化合物 9)

[0133]

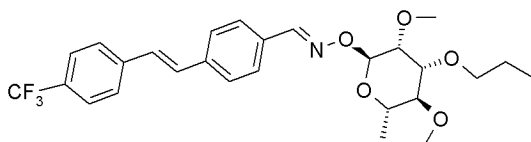


[0134] 分离到所述物质 (65mg, 50%)，其为透明玻璃状物。<sup>1</sup>H NMR (400MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ 8.40 (s, 1H), 7.98 (s, 1H), 7.72 (br s, 1H), 7.70 (dd, J = 12.0, 8.0Hz, 4H), 7.64 (br s, 2H), 7.48 (s, 2H), 5.51 (br s, 1H), 3.56-3.43 (m, 3H), 3.43 (s, 3H), 3.42 (s, 3H), 3.38 (s, 3H), 3.05 (t, J = 8.0Hz, 1H), 1.17 (d, J = 4.0Hz, 3H)。ESIMS m/z 480 ([M+H]<sup>+</sup>)。

[0135] 4-[(E)-2-(4-三氟甲基苯基)乙烯基]苯甲醛 O-((2S, 3R, 4R, 5S, 6S)-4-丙氧基-3,5-二甲氧基-6-甲基-四氢吡喃-2-基)脞 (化合物 10)

[0136]

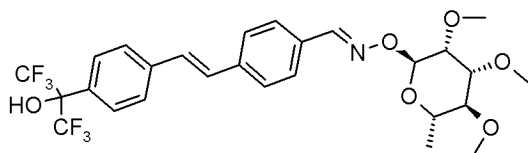




[0137] 分离到所述物质 (210mg, 77%), 其为无色固体。mp 163-166。<sup>1</sup>H NMR (300MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 8.16 (s, 1H), 7.66 (d, J = 8Hz, 2H), 7.63 (s, 4H), 7.56 (d, J = 8Hz, 2H), 7.2 (s, 2H), 5.66 (s, 1H), 3.73-3.57 (m, 10H), 3.23 (t, J = 9Hz, 1H), 1.71 (m, 2H), 1.33 (d, J = 6Hz, 2H), 1.0 (t, J = 7.5Hz, 3H)。

[0138] 4-{(E)-2-[4-(2,2,2-三氟-1-羟基-1-三氟甲基乙基)苯基]乙烯基}苯甲醛 O-((2S, 3R, 4R, 5S, 6S)-4-乙氧基-3,5-二甲氧基-6-甲基-四氢吡喃-2-基)脞 (化合物 11)

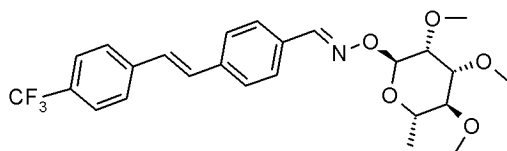
[0139]



[0140] 分离到所述物质 (250mg, 86%), 其为黄色胶状物。<sup>1</sup>H NMR (300MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 8.16 (s, 1H), 7.74 (d, J = 8Hz, 2H), 7.65-7.45 (m, 6H), 7.15 (s, 2H), 5.62 (d, J = 1.4Hz, 1H), 4.67 (s, 1H), 4.8-4.5 (m, 11H), 3.22 (t, J = 8Hz, 1H), 1.35-1.2 (m, 6H)。ESIMS m/z 614 ([M+Na]<sup>+</sup>)。

[0141] 4-[(E)-2-(4-三氟甲基苯基)乙烯基]苯甲醛 O-((2S, 3R, 4R, 5S, 6S)-3,4,5-三甲氧基-6-甲基-四氢吡喃-2-基)脞 (化合物 12)

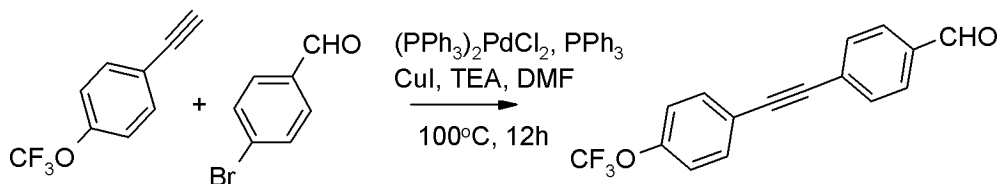
[0142]



[0143] 分离到所述物质 (95mg, 56%), 其为白色固体。mp 147-151 °C。<sup>1</sup>H NMR (400MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ 8.42 (s, 1H), 7.85 (d, J = 8.0Hz, 2H), 7.76-7.67 (m, 6H), 7.47 (s, 2H), 5.52 (d, J = 4.0Hz, 1H), 3.80 (t, J = 4.0Hz, 1H), 3.56-3.51 (m, 1H), 3.43 (s, 3H), 3.42 (s, 3H), 3.41-3.39 (m, 1H), 3.38 (s, 3H), 3.04 (t, J = 8.0Hz, 1H), 1.17 (d, J = 4.0Hz, 3H)。

[0144] 实施例 9: 对炔与溴苯进行偶联的一般操作

[0145]

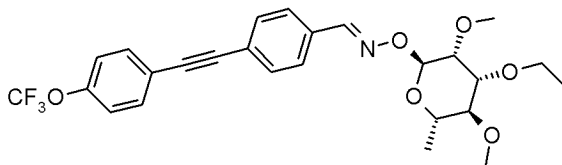


[0146] 将炔 (0.5g, 2.7mmol)、溴苯甲醛 (0.45g, 2.4mmol)、Pd 催化剂 (0.04g, 0.06mmol)、CuI (0.02g, 0.12mmol)、三苯膦 (0.03g, 0.12mmol) 和三乙胺 (3.5mL) 在 1.5mL 无水 DMF 中混合。将溶液在搅拌和氮气气氛下加热至 100 °C 且总共保持 12 小时。然后将溶液冷却至室温, 用硅藻土过滤且浓缩成棕色固体, 所述固体通过正相柱色谱来纯化 (EtOAc/ 己烷), 得

到二芳基化的乙炔 (512mg, 65%), 其不经进一步表征即直接使用。

[0147] 实施例 10: 4-(4-三氟甲氧基苯基乙炔基) 苯甲醛 O-((2S, 3R, 4R, 5S, 6S)-4-乙氧基-3,5-二甲氧基-6-甲基-四氢吡喃-2-基) 脞 (化合物 13) 的制备

[0148]

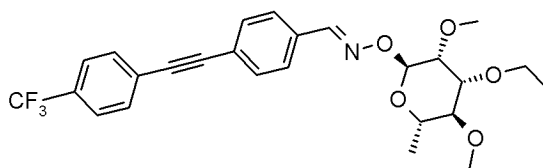


[0149] 醛 (0.12g, 0.42mmol) 在 EtOH(10mL) 中的溶液用羟胺中间体 E-31 (0.10g, 0.42mmol) 处理且将溶液在搅拌下加热至 50°C。反应完成 (通过 LCMS 分析来确定) 后, 将溶液冷却至室温, 用 H<sub>2</sub>O 稀释且用 EtOAc (3×10mL) 萃取。合并的有机层用 MgSO<sub>4</sub> 干燥, 过滤且浓缩, 得到黄色固体, 所述固体通过正相柱色谱来纯化 (EtOAc/己烷)。分离到所需产物 (120mg, 56%), 其为粘性黄色固体。mp 82-87°C。<sup>1</sup>H NMR (300MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 8.13 (s, 1H), 7.63 (d, J = 9.0Hz, 2H), 7.55 (m, 4H), 7.21 (d, J = 9.0Hz, 2H), 5.63 (s, 1H), 3.75-3.60 (m, 5H), 3.59 (s, 3H), 3.55 (s, 3H), 3.19 (t, J = 9.0Hz, 1H), 1.32-1.27 (m, 6H)。ESIMS m/z 509 ([M+H]<sup>+</sup>)。

[0150] 以下化合物使用实施例 9 和 10 中描述的条件来制备。

[0151] 4-(4-三氟甲基苯基乙炔基) 苯甲醛 O-((2S, 3R, 4R, 5S, 6S)-4-乙氧基-3,5-二甲氧基-6-甲基-四氢吡喃-2-基) 脞 (化合物 14)

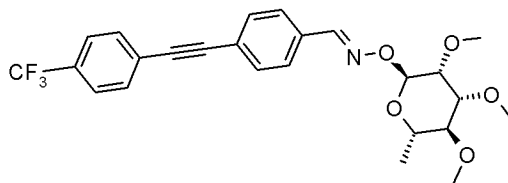
[0152]



[0153] 分离到产物 (137mg, 76%), 其为灰白色固体。mp 130-132°C。<sup>1</sup>H NMR (400MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ 8.46 (s, 1H), 7.81 (s, 4H), 7.73 (d, J = 8Hz, 2H), 7.70 (d, J = 8Hz, 2H), 5.49 (s, 1H), 3.75 (br s, 1H), 3.52 (m, 1H), 3.51-3.46 (m, 3H), 3.45 (s, 3H), 3.43 (s, 3H), 3.04 (t, J = 8.0Hz, 1H), 1.19-1.15 (m, 6H)。ESIMS m/z 492 ([M+H]<sup>+</sup>)。

[0154] 4-(4-三氟甲基苯基乙炔基) 苯甲醛 O-((3R, 4R, 5S, 6S)-3,4,5-三甲氧基-6-甲基-四氢吡喃-2-基) 脞 (化合物 15)

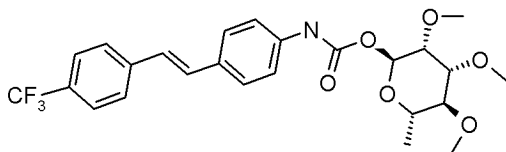
[0155]



[0156] 分离到产物 (78mg, 84%), 其为白色固体。mp 128-136°C。<sup>1</sup>H NMR (400MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 8.14 (s, 1H), 7.65-7.63 (m, 6H), 7.56 (d, J = 8.0Hz, 2H), 5.65 (s, 1H), 3.76-3.75 (m, 1H), 3.68-3.64 (m, 1H), 3.58 (s, 3H), 3.55 (s, 3H), 3.54 (s, 3H), 3.51-3.49 (m, 1H), 3.20 (t, J = 8.0Hz, 1H), 1.32 (d, J = 4.0Hz, 3H)。ESIMS m/z 500 ([M+Na]<sup>+</sup>)。

[0157] 实施例 11: {4-[(E)-2-(4-三氟甲基苯基)乙烯基]苯基} 氨基甲酸 (2S, 3R, 4R,

5S,6S)-4-乙氧基-3,5-二甲氧基-6-甲基-四氢吡喃-2-基酯(化合物 16)的制备  
[0158]

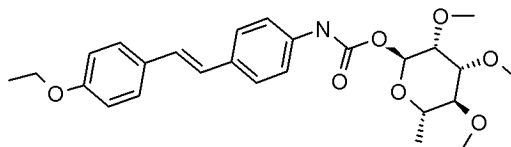


[0159] 向 4-(4-三氟甲基苯基乙烯基)苯基胺(25mg,0.095mmol)于无水 THF(4mL)中的溶液中加入氯甲酸 4-硝基苯基酯(19mg,0.095mmol)。将溶液在氮气下搅拌 1 小时,然后加入吡喃鼠李糖(化合物 E-8;20mg,0.95mmol),接着加入 KOH 粉末(25mg,0.4mmol)。将溶液在环境温度搅拌 4 小时,然后其用 Et<sub>2</sub>O(25mL)稀释,用 H<sub>2</sub>O 洗涤,用 MgSO<sub>4</sub> 干燥且浓缩。粗红色油状物通过硅胶色谱来纯化,得到化合物 16。<sup>1</sup>H NMR(300MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.61(s, 4H), 7.52(d, J = 8Hz, 2H), 7.47(d, J = 8Hz, 2H), 7.2(d, J = 15Hz, 1H), 7.05(d, J = 15Hz, 1H), 6.74(s, 1H), 6.2(d, J = 1.5Hz, 1H), 3.8-3.5(m, 11H), 3.23(t, J = 8.0Hz, 1H), 1.33-1.25(m, 6H)。ESIMS m/z 531([M+Na]<sup>+</sup>)。

[0160] 以下化合物使用实施例 11 中描述的条件来制备。

[0161] {4-[(E)-2-(4-乙氧基苯基)乙烯基]苯基}氨基甲酸(2S,3R,4R,5S,6S)-3,4,5-三甲氧基-6-甲基-四氢吡喃-2-基酯(化合物 17)

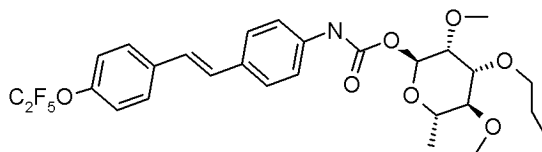
[0162]



[0163] 分离到所述物质(68mg,40%),其为黄色泡沫。<sup>1</sup>H NMR(300MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.38-7.22(m, 8H), 6.84(d, J = 8.24Hz, 2H), 6.64(s, 1H), 5.65(s, 1H), 4.06(q, J = 7.24Hz, 2H), 3.76-3.75(m, 1H), 3.68-3.64(m, 1H), 3.58(s, 3H), 3.55(s, 3H), 3.54(s, 3H), 3.51-3.49(m, 1H), 3.20(t, J = 8.0Hz, 1H), 1.38-1.28(m, 6H)。ESI m/z 485([M]<sup>+</sup>)。

[0164] {4-[(E)-2-(4-五氟乙基氧基苯基)乙烯基]苯基}氨基甲酸(2S,3R,4R,5S,6S)-4-丙氧基-3,5-二甲氧基-6-甲基-四氢吡喃-2-基酯(化合物 18)

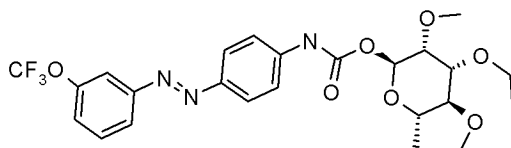
[0165]



[0166] 分离到所述物质(18mg,12%),其为胶状固体。<sup>1</sup>H NMR(300MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.5-7.45(m, 6H), 7.21(d, J = 8.4Hz, 2H), 7.05(s, 2H), 6.91(s, 1H), 5.27(br s, 1H), 3.8(m, 1H), 3.69-3.50(m, 10H), 3.23(t, J = 8Hz, 1H), 1.69(m, 2H), 1.3(d, J = 6Hz, 3H), 0.98(t, J = 7.5Hz, 3H)。ESIMS m/z 591([M+H]<sup>+</sup>)。

[0167] 实施例 12:[4-(3-三氟甲氧基苯基偶氮基)苯基]氨基甲酸(2S,3R,4R,5S,6S)-3,5-二甲氧基-4-乙氧基-6-甲基-四氢吡喃-2-基酯(化合物 19)的制备

[0168]



[0169] 步骤 1. 4-(3-三氟甲氧基苯基偶氮基)苯胺

[0170] 将 3-三氟甲氧基苯胺 (2.0g, 11mmol) 溶解在  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (20ml) 中且用 Oxone™ (11g, 18mmol) 于  $\text{H}_2\text{O}$  (20ml) 中的混合物处理且将溶液在 25℃ 搅拌 20 小时。分离有机相且水相用  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (2×20ml) 萃取, 干燥 ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) 合并的有机相且蒸发。将粗亚硝基化合物溶解在乙酸 (40mL) 中, 用对苯二胺 (2.0g, 19mmol) 处理且搅拌 60 小时。真空除去挥发物且残余物通过硅胶色谱来纯化 (0 至 20% EtOAc/ 己烷), 得到偶氮基苯胺 (900mg, 27%), 其为橙色油状物。 $^1\text{H NMR}$  (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.77-7.84 (m, 3H), 7.71 (s, 1H), 7.46-7.52 (m, 1H), 7.22-7.26 (m, 1H), 6.71-6.75 (m, 2H), 4.12 (br s, 2H)。ESIMS  $m/z$  282 ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ )。

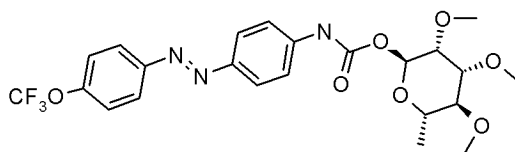
[0171] 步骤 2. 化合物 19

[0172] 将 4-(3-三氟甲氧基苯基偶氮基)苯胺 (200mg, 0.71mmol) 溶解在无水 THF (5ml) 中, 用氯甲酸 4-硝基苯基酯 (170mg, 0.82mmol) 处理且在 25℃ 搅拌 1 小时。加入 (3R, 4R, 5S, 6S)-4-乙氧基-3,5-二甲氧基-6-甲基-四氢吡喃-2-醇 (175mg, 0.78mmol) 和 95% 氢氧化钠 ( $\text{NaH}$ ; 35mg, 2.1mmol) 且将混合物搅拌 2 小时。加入  $\text{H}_2\text{O}$  (20  $\mu$ l, 1mmol) 且继续搅拌 1 小时。混合物用  $\text{H}_2\text{O}$  (10ml) 和 EtOAc (15ml) 稀释。分离的有机相用  $\text{H}_2\text{O}$  (5ml) 和盐水 (5ml) 洗涤, 干燥 ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) 且蒸发。残余物通过硅胶色谱来纯化 (0 至 30% EtOAc/ 己烷), 得到标题化合物 (220mg, 59%), 其为油状物。 $^1\text{H NMR}$  (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.87-7.97 (m, 3H), 7.77 (s, 1H), 7.54-7.57 (m, 4H), 6.94 (s, 1H), 6.22 (s, 1H), 3.56-3.78 (m, 11H), 3.24 (t,  $J = 9.2\text{Hz}$ , 1H), 1.28-1.36 (m, 6H)。ESIMS  $m/z$  528 ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ )。

[0173] 以下化合物使用实施例 12 中描述的条件来制备。

[0174] [4-(4-三氟甲氧基苯基偶氮基)苯基]氨基甲酸 (2S, 3R, 4R, 5S, 6S)-4-乙氧基-3,5-二甲氧基-6-甲基-四氢吡喃-2-基酯 (化合物 20)

[0175]



[0176] 步骤 1. 4-(4-三氟甲氧基苯基偶氮基)苯胺

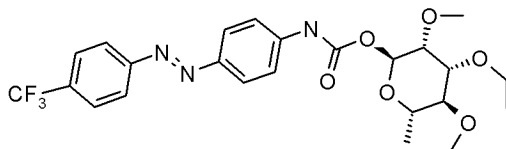
[0177]  $^1\text{H NMR}$  (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.79-7.83 (m, 4H), 7.25-7.33 (m, 2H), 6.72-6.75 (m, 2H), 4.09 (br s, 2H)。ESIMS  $m/z$  282 (M+H)。

[0178] 步骤 2. 化合物 20

[0179] mp 158-159 °C。 $^1\text{H NMR}$  (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.95-7.92 (m, 4H), 7.59-7.57 (d,  $J = 8.6\text{Hz}$ , 2H), 7.34 (d,  $J = 8.1\text{Hz}$ , 2H), 6.86 (s, 1H), 6.21 (s, 1H), 3.8-3.5 (m, 11H), 3.22 (t,  $J = 9.4\text{Hz}$ , 1H), 1.35-1.25 (m, 6H)。ESIMS  $m/z$  528 ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ )。

[0180] [4-(4-三氟甲氧基苯基偶氮基)苯基]氨基甲酸 (2S, 3R, 4R, 5S, 6S)-4-乙氧基-3,5-二甲氧基-6-甲基-四氢吡喃-2-基酯 (化合物 21)

[0181]



[0182] 步骤 1. 4-(4-三氟甲基苯基偶氮基)苯胺

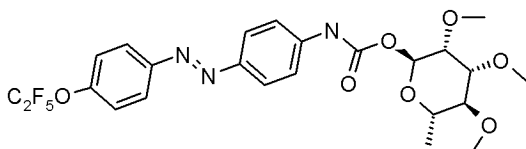
[0183]  $^1\text{H NMR}$  (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.81-7.91 (m, 4H), 7.72 (d,  $J = 8.2\text{Hz}$ , 2H), 6.71-6.75 (m, 2H), 4.12 (br s, 2H)。ESIMS  $m/z$  266 ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ )。

[0184] 步骤 2. 化合物 21

[0185] mp 186-188°C。  $^1\text{H NMR}$  (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.89-8.2 (m, 4H), 7.77 (d,  $J = 8.3\text{Hz}$ , 2H), 7.60 (d,  $J = 8.6\text{Hz}$ , 2H), 6.91 (s, 1H), 6.21 (s, 1H), 3.77-3.57 (m, 11H), 3.22 (t,  $J = 9.4\text{Hz}$ , 1H), 1.34-1.28 (m, 6H)。ESIMS  $m/z$  512 ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ )。

[0186] [4-(4-五氟乙氧基苯基偶氮基)苯基]氨基甲酸(2S,3R,4R,5S,6S)-4-乙氧基-3,5-二甲氧基-6-甲基-四氢吡喃-2-基酯(化合物 22)

[0187]



[0188] 步骤 1. 4-(4-五氟乙氧基苯基偶氮基)苯胺

[0189]  $^1\text{H NMR}$  (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.89-7.79 (m, 4H), 7.32 (d,  $J = 8.5\text{Hz}$ , 2H), 6.73-6.76 (m, 2H), 4.09 (br s, 2H)。ESIMS  $m/z$  332 ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ )。

[0190] 步骤 2. 化合物 22

[0191]  $^1\text{H NMR}$  (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.96-7.92 (m, 4H), 7.60-7.57 (m, 2H), 7.38-7.35 (m, 2H), 6.86 (s, 1H), 6.26 (s, 1H), 3.75-3.45 (m, 11H), 3.22 (t,  $J = 9.3\text{Hz}$ , 1H), 1.33-1.26 (m, 6H)。ESIMS  $m/z$  578 ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ )。

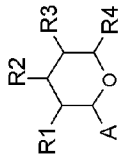
[0192] 对化合物进行测试

[0193] 使用基于 96 孔微滴定板的高通量 (HTS) 生物测定或 128 孔饮食盘测定 (128-well diet tray assay) 对甜菜夜蛾 (beet armyworm, BAW; *Spodoptera exigua*; Lepidoptera) 进行生物测定。HTS 测定基于 Lewer et al., *J. Nat. Prod.* 2006, 69, 1506 的变化形式。在 96 孔微滴定板的每个孔中将 BAW 的卵置于人工饮食 (100  $\mu\text{l}$ ) 的顶部。所述饮食用测试化合物 (12  $\mu\text{g}$  溶解在 30  $\mu\text{l}$  DMSO-丙酮-水混合物中) 预处理 (使用液体操作系统将测试化合物层叠于所述饮食的顶部), 然后干燥数小时。然后受侵袭的板用一层无菌棉絮和板盖覆盖, 然后避光保持在 29°C。记录处理后 6 天的死亡率。每块板一式六份。死亡率百分比由六份重复测试的平均值来计算。在 128 孔饮食测定中, 将三只至五只处于第二龄期 (second instar) 的 BAW 幼虫置于饮食盘的每个孔 (3mL) 中, 所述饮食盘先前已装有 1mL 人工饮食, 已向所述人工饮食中加入 (向八个孔中的每个孔中加入) 50  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  测试化合物 (溶解在 50  $\mu\text{l}$  90 : 10 丙酮-水混合物中), 然后干燥。盘用透明自粘型盖子覆盖且在 25°C 和 14 : 10 光照-黑暗的条件下保持六天。记录每个孔中幼虫的死亡率百分比; 然后对八个孔中的活性进行平均。结果示于表 4 中。在表 4 中的 BAW HTS 和 BAW 50 标题下, “A” 是指对化合物进行测试且观察到至少 50% 的死亡率, 而 “B” 是指 (1) 对化合物进行测试且观察

到小于 50% 的死亡率或 (2) 未对化合物进行测试。

[0194]

表 1



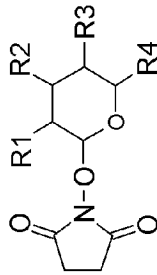
通式

#	A	R1	R2	R3	R4	糖	M.S.	bp	<sup>1</sup> H-NMR(CDCl <sub>3</sub> , δ)
E-1	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	L-鼠李糖		150 °C (0.5mmHg)	5.28(m, 1H), 3.85(m, 1H), 3.66(m, 1H), 3.60-3.50(m, 1H), 3.58(s, 3H), 3.53(s, 3H), 3.37(s, 3H), 3.16(t, 1H), 1.31(d, J=6.2Hz, 3H)
E-2	OH	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	L-鼠李糖		145-155 °C (1mmHg)	5.28(s, 1H), 3.83(m, 1H), 3.7-3.45(m, 1H), 3.16(t, J=9.2Hz, 1H), 3.0(s, 1H), 1.31(d, J=6.1Hz, 3H)
E-3	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	L-鼠李糖	202.9 (M+MeOH)	165 °C (10mmHg)	4.71(d, J=1.8Hz, 1H), 3.77-3.50(m, 1H), 3.37(s, 3H), 3.13(t, J=9.4Hz, 1H), 1.32(d, J=6.3Hz, 3H), 1.27(t, J=7.0Hz, 3H)
E-4	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	L-鼠李糖	299.1 (M+Na)	180 °C (10mmHg)	4.72(d, J=1.8Hz)和 4.30(s, 共 1H), 4.0-3.35(一系列 s, 共 10H), 3.2(m, 2H), 1.3-1.1(m, 15H)
E-5	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	L-鼠李糖		175 °C (10mmHg)	4.70(d, J=1.8Hz, 1H), 3.77-3.50(m, 1H), 3.37(s, 3H), 3.13(t, J=9.4Hz, 1H), 1.62(m, 2H), 1.32(d, J=6.3Hz, 3H), 0.98(t, J=7.5Hz, 3H)
E-6	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	O-烯丙基	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	L-鼠李糖		175 °C (10mmHg)	5.98(m, 1H), 5.32(d, 1H), 5.20(d, 1H), 4.50(s, 1H), 4.18(d, 2H), 3.62-3.30(m, 9H), 3.28(s, 3H), 3.17(t, J=6.3Hz, 1H), 1.33(d, J=6.3Hz, 3H)
E-7	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	L-鼠李糖		165 °C (5mmHg)	4.71(s, 1H), 3.62-3.50(m, 1H), 3.35(s, 3H), 3.17(t, 1H), 1.6(m, 2H), 1.4(m, 2H), 1.33(d, J=6.3Hz, 3H), 0.98(t, J=7.5Hz, 3H)
E-8	OH	OCH <sub>3</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	L-鼠李糖	202.9 (M+H <sub>2</sub> O)	165 °C (9mmHg)	5.35(m, J=3.2, 2.0Hz, 1H), 3.84-3.62(m, 5H), 3.59(s, 3H), 3.53(s, 3H), 3.16(t, J=9.5Hz, 1H), 2.75(d, J=3.4Hz, 1H), 1.33-1.26(m, 6H)
E-9	OH	OC <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	L-鼠李糖	248.2 (M+)	203 °C (5mmHg)	5.2(s)和 4.65(dd, J=1.2, 9Hz, 端基异质子信号, 共 1H, 比例为 64:36=α:β); 4.10-3.45(m, 8H), 3.36-3.20(m, 2H), 1.37-1.13(m, 12H)
E-10	OH	OCH <sub>3</sub>	OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	L-鼠李糖	220.2 (M)	185 °C (5mmHg)	5.25(dd, J=3.2, 2.0Hz)和 4.61(m, 共 1H), 3.80(m, 1H), 3.70-3.50(m, 9H), 3.36-3.05(m, 1H), 1.60(m, 2H), 1.30(m, 5H), 0.95(t, J=7.5Hz, 3H)
E-11	OH	OCH <sub>3</sub>	O-烯丙基	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	L-鼠李糖	254.9 (M+Na)	175 °C (10mmHg)	5.95(m, 1H), 5.3(m, 1H), 5.19(m, 1H), 5.21和 4.61(都是 m, α和 β端基异构体, 共 1H), 4.20(m, 2H), 3.80(m, 1H), 3.70-3.50(m, 7H), 3.40-3.10(m, 3H), 1.3(m, 3H)
E-12	OH	OCH <sub>3</sub>	OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	L-鼠李糖	248.2 (M+)	189 °C (5mmHg)	5.35(dd, J=3.2, 2.0Hz)和 4.45(m, 共 1H), 3.80(m, 1H), 3.70-3.50(m, 10H), 3.36-3.05(m, 1H), 2.75(d, J=3.4Hz, 1H), 1.60(m, 2H), 1.40(m, 2H), 1.33(d, J=6Hz, 3H), 0.95(t, J=7.5Hz, 3H)
E-13	-OH	-OCH <sub>3</sub>	-OCH <sub>3</sub>	-OCH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> O-CH <sub>3</sub>	L-甘露糖			5.32(s, 1H), 3.9(m, 1H), 3.66-3.53(一系列 s, 共 1m, 4H), 3.52(s, 3H), 3.51(s, 3H), 3.49(s, 3H), 3.40(s, 3H), 3.35(m, 1H), 3.18(d, J=3Hz, 1H)
E-14	-OH	-OCH <sub>3</sub>	-OCH <sub>3</sub>	-OCH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> O-CH <sub>3</sub>	D-葡萄糖			5.33(d, J=3.6Hz)和 4.60(d, J=4Hz, α和 β端基异构体, 共 1H), 3.9(m, 1H), 3.6-3.3(一系列 s, 共 14H), 3.28(m, 3H), 1.7(s, 1H)
E-15	-OCH <sub>3</sub>	-OCH <sub>3</sub>	-OCH <sub>3</sub>	-OCH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub>	L-木糖	207 (M+H)		4.77(d, J=3.5Hz)和 4.15(d, J=7.4Hz, 共 1H, α和 β的比例为 0.27:1), 4.00(dd, J=11.6, 5.0Hz, 1H), 4.03-2.93(一系列 s, 共 16H)
E-16	-OH	-OCH <sub>3</sub>	-OCH <sub>3</sub>	-OCH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub>	L-木糖	175 (M+H <sub>2</sub> O)		5.23(t, J=3.4Hz)和 4.60(t, J=6.3Hz, 共 1H, α和 β的比例为 1.5:1), 4.01-2.97(一系列 s, 共 15H)
E-17	-OCH <sub>3</sub>	-OCH <sub>3</sub>	-OCH <sub>3</sub>	-OCH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub>	L-来苏糖	207 (M+H)		4.69(d, J=3.0Hz, 1H, α端基异构体), 3.77(dd, J=10.8, 4.7Hz, 1H), 3.62-3.32(一系列 s, 共 16H)
E-18	-OH	-OCH <sub>3</sub>	-OCH <sub>3</sub>	-OCH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub>	L-来苏糖	175 (M+H <sub>2</sub> O)		5.18-5.11(m, 1H, α和 β端基异构体的混合物), 4.84(d, J=10.1Hz, 0.4H), 3.98-3.37(一系列 s, 共 14H), 3.11(d, J=4.2Hz, 0.6H)

[0195]

#	A	R1	R2	R3	R4	糖	M.S.	bp	<sup>1</sup> H NMR(CDCl <sub>3</sub> , δ)
E-19	-OCH <sub>3</sub>	-OCH <sub>3</sub>	-OCH <sub>3</sub>	-OCH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> O-CH <sub>3</sub>	L-葡萄糖	205 (M-CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub> )		(600MHz, CDCl <sub>3</sub> ) 4.83(d, J=4.1Hz) 4.14(d, J=7.8Hz, 共1H, αβ的比例为0.2:1), 3.66-3.36(一系列s, 共m, 18H), 3.29-3.26(m, 1H), 3.17-3.13(m, 1H), 3.01-2.94(m, 1H)
E-20	-OH	-OCH <sub>3</sub>	-OCH <sub>3</sub>	-OCH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> O-CH <sub>3</sub>	L-葡萄糖	191 (M-CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub> )	mp 63-67°C	5.33(d, J=3.7Hz) and 4.58(d, J=7.9Hz, 共1H, αβ的比例为2.5:1), 3.92-3.86(m, 0.8H), 3.65-3.58(一系列s, 共m, 18H), 2.96(dd, J=8.8, 7.8Hz, 0.2H)
E-21	-OCH <sub>3</sub>	-H <sub>2</sub>	-OCH <sub>3</sub>	-OCH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> O-CH <sub>3</sub>	2-去氧-D-葡萄糖	220(M <sup>+</sup> )		4.81(dd, J=3.6, 1.1Hz) 4.34(dd, J=9.5, 1.9Hz, 共1H, αβ的比例为0.29:1), 3.71-3.23(m, 16H), 3.18-3.05(m, 1H), 2.33-2.16(m, 1H), 1.60-1.41(m, 1H)
E-22	-OCH <sub>3</sub>	-H <sub>2</sub>	-OCH <sub>3</sub>	OH	CH <sub>3</sub>	L-赤藓果糖			4.78(d, J=3.3Hz, 1H), 3.52(m, 1H), 3.47(m, 1H), 3.45(s, 3H), 3.30(s, 3H), 3.19(m, 1H), 2.67(br s, 1H), 2.29(dd, J=4.8, 12.9Hz, 1H), 1.31(m, 1H), 1.32(d, J=6.3Hz, 3H)

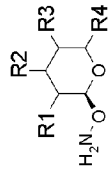
表 2



[0196]

#	R1	R2	R3	R4	糖	M.S.	mp	<sup>1</sup> H NMR(CDCl <sub>3</sub> , δ)
E-23	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	L-鼠李糖	326.1 [M Na] <sup>+</sup>	135°C	5.35(d, J=2.0Hz, 1H), 4.29(m, 1H), 3.89(dd, J=3.3, 2.1Hz, 1H), 3.55(s, 3H), 3.54(s, 3H), 3.52(s, 3H), 3.51(m, 1H), 3.18(t, J=9.3Hz, 1H), 2.74(s, 4H), 1.27(d, J=6.1Hz, 3H)
E-24	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OH	CH <sub>3</sub>	L-鼠李糖	288 [M+H]	163-166°C	5.42(s, 1H), 4.40(m, 1H), 4.0(m, 1H), 3.63(d, J=8Hz, 1H), 3.55-3.45(m, 7H), 2.78(s, 4H), 2.2(br s, 1H), 1.30(d, J=6.3Hz, 3H)
E-25	OCH <sub>3</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	L-鼠李糖			5.35(m, 1H), 4.29(m, 1H), 3.85(m, 1H), 3.78-3.50(m, 9H), 3.19(t, J=9.5Hz, 1H), 2.75(s, 4H), 1.33-1.26(m, 6H)
E-26	OCH <sub>3</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	L-鼠李糖	354 [M Na] <sup>+</sup>	69-71°C	5.35(s, 1H), 4.29(m, 1H), 3.84(m, 1H), 3.78-3.50(m, 9H), 3.19(t, J=9.5Hz, 1H), 2.75(s, 4H), 1.64(m, 2H), 1.25(d, J=6.1Hz, 3H), 0.95(t, J=7.5Hz, 3H)
E-27	OCH <sub>3</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	L-鼠李糖			5.32(d, J=1.8Hz, 1H), 4.29(m, 1H), 3.84(m, 1H), 3.6-3.45(m, 9H), 3.17(t, J=9.3Hz, 1H), 2.75(s, 4H), 1.6(m, 2H), 1.4(m, 2H), 1.26(d, J=5.7Hz, 3H), 0.93(t, J=7.5Hz, 3H)
E-28	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	D-葡萄糖			5.52(d, J=4Hz, 1H), 4.45(d, J=10Hz, 1H), 3.68-3.47(m, 12H), 3.4-3.27(一系列m, 5H), 2.72(s, 4H)
E-29	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	L-甘露糖			5.44(s, 1H), 4.29(m, 1H), 3.90(m, 1H), 3.7-3.55(m, 3H), 3.54(s, 3H), 3.53(s, 3H), 3.52(s, 3H), 3.53(m, 1H), 3.38(s, 3H), 2.73(s, 4H)

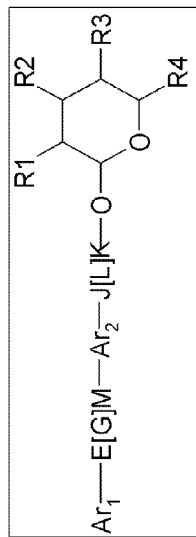
表 3



#	R1	R2	R3	R4	糖	M.S.	Mp	<sup>1</sup> H NMR(CDCl <sub>3</sub> , δ)
E-30	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	L-鼠李糖	221.7 (M+H)	55°C	5.51(s, 2H), 4.98(d, J=1.8Hz, 1H), 3.60(m, 2H), 3.55(s, 3H), 3.50(s, 3H), 3.48(s, 3H), 3.35(dd, J=9.2, 3.3Hz, 1H), 3.13(t, J=9.4Hz, 1H), 1.34(d, J=6.2Hz, 3H)
E-31	OCH <sub>3</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	L-鼠李糖	258.1 (M+Na <sup>+</sup> )	88°C	5.51(s, 2H), 4.98(d, J=1.8Hz, 1H), 3.60(m, 4H), 3.55(s, 3H), 3.48(s, 3H), 3.35(dd, J=9.2, 3.3Hz, 1H), 3.13(t, J=9.4Hz, 1H), 1.34-1.26(m, 6H)
E-32	OCH <sub>3</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	L-鼠李糖	249.1 (M+H)	49°C	5.6(s, 2H), 4.95(d, J=1.8Hz, 1H), 3.6-3.5(m, 11H), 3.13(t, J=9.3Hz, 1H), 1.65(m, 2H), 1.34(d, J=6.2Hz, 3H), 0.97(t, J=7.5Hz, 3H)

#	R1	R2	R3	R4	糖	M.S.	Mp	<sup>1</sup> H NMR(CDCl <sub>3</sub> , δ)
E-33	OCH <sub>3</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	L-鼠李糖	264.1 (M-Na <sup>+</sup> )	40-42 °C	5.6(s, 2H, J=1.8Hz, 1H), 3.6-3.3(m, 11H), 3.13(t, J=9.3Hz, 1H), 1.62(m, 2H), 1.40(m, 2H), 1.34(d, J=6.2Hz, 3H), 0.94(t, J=7.5Hz, 3H)
E-34	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	L-鼠李糖	268 (M-AcOH)	油状物	5.5(s, 2H), 4.90(s, 1H), 3.90(m, 1H), 3.80-3.50(m, 7H), 3.4(m, 1H), 3.25(t, J=9Hz, 1H), 1.35(d, J=6.3Hz, 3H), 1.27(m, 9H)
E-35	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	L-鼠李糖	251.1 (M-H <sup>+</sup> )	58 °C	5.6(br s, 2H), 4.96(s, 1H), 3.7-3.5(m, 3H), 3.48(s, 3H), 3.42(s, 3H), 3.25(dd, J=10, 3Hz, 1H), 2.75(br s, 1H), 1.7(d, J=7Hz, 3H)
E-36	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	L-甘露糖		91 °C	5.57(s, 2H), 5.1(d, J=4Hz, 1H), 3.60(q, J=6.8Hz, 1H), 3.66(m, 1H), 3.60(s, 3H), 3.53(s, 3H), 3.51(s, 3H), 3.5-3.4(m, 2H), 1.34(d, J=6.4Hz, 3H)
E-37	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	L-岩藻糖	251.8 (M-H <sup>+</sup> )	82 °C	5.6(br s, 2H), 5.1(d, J=4Hz, 1H), 3.7(s, 3H), 3.55(s, 3H), 3.53(s, 3H), 3.41(s, 3H), 3.65-3.35(一系列m, 3H), 3.4(m, 1H), 3.2(m, 2H)
E-38	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	D-葡萄糖			

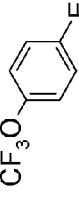
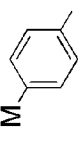
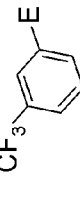
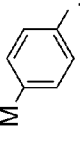
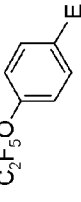
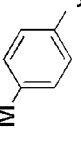
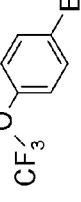
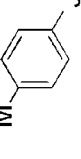
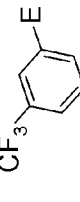
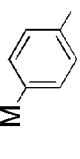
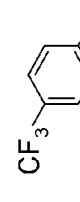
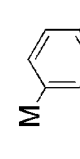
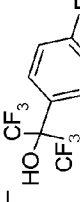
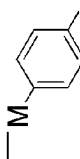
表 4



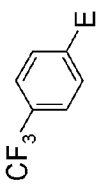
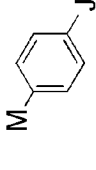
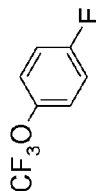
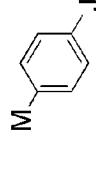
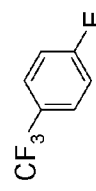
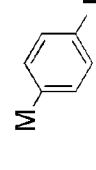
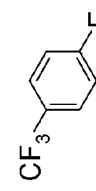
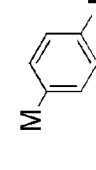
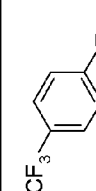
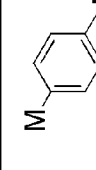
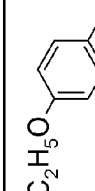
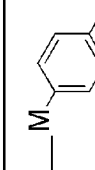
BAW	HTS	化合物	Ar1	E	G	M	Ar2	J	L	K	R1	R2	R3	R4	端基 异构体	糖
A	A	1	CF <sub>3</sub> O	CH	双键	CH	M	CH	双键	N	OCH <sub>3</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	α	L-鼠李糖
A	A	2	CF <sub>3</sub>	CH	双键	CH	M	CH	双键	N	OCH <sub>3</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	α	L-鼠李糖
B	B	3	C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> OC <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	CH	双键	CH	M	CH	双键	N	OCH <sub>3</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	α	L-鼠李糖
B	B	4		CH	双键	CH	M	CH	双键	N	OCH <sub>3</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	α	L-鼠李糖

[0197]

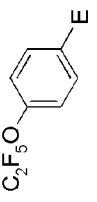
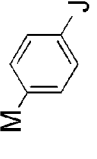
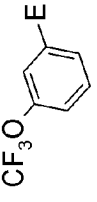
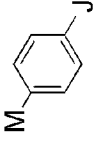
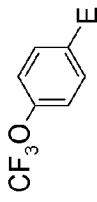
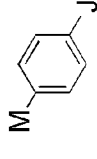
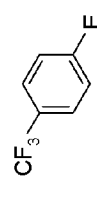
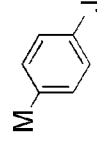
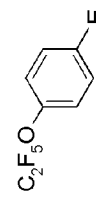
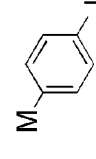


A	B	5		CH	双键	CH		CH	双键	N	OCH <sub>3</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	α	L-鼠李糖
A	A	6		CH	双键	CH		CH	双键	N	OCH <sub>3</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	α	L-鼠李糖
A	B	7		CH	双键	CH		CH	双键	N	OCH <sub>3</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	α	L-鼠李糖
A	A	8		CH	双键	CH		CH	双键	N	OCH <sub>3</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	α	L-鼠李糖
A	B	9		CH	双键	CH		CH	双键	N	OCH <sub>3</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	α	L-鼠李糖
A	A	10		CH	双键	CH		CH	双键	N	OCH <sub>3</sub>	OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	α	L-鼠李糖
B	A	11		CH	双键	CH		CH	双键	N	OCH <sub>3</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	α	L-鼠李糖

[0198]

A	A	12		CH	双键	CH		CH	双键	CH	双键	N	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	α	L-鼠李糖
A	A	13		C	叁键	C		C	叁键	CH	双键	N	OCH <sub>3</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	α	L-鼠李糖	
A	A	14		C	叁键	C		C	叁键	CH	双键	N	OCH <sub>3</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	α	L-鼠李糖	
A	A	15		C	叁键	C		C	叁键	CH	双键	N	OCH <sub>3</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	α	L-鼠李糖	
A	A	16		CH	双键	CH		CH	双键	NH	单键	CO	OCH <sub>3</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	α	L-鼠李糖	
A	B	17		CH	双键	CH		CH	双键	NH	单键	CO	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	α	L-鼠李糖		

[0199]

A	B	18		CH	双键	CH		NH	单键	CO	OCH <sub>3</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	α	L-鼠李糖
A	A	19		N	双键	N		N	单键	CO	OCH <sub>3</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	α	L-鼠李糖
A	A	20		N	双键	N		N	单键	CO	OCH <sub>3</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	α	L-鼠李糖
B	A	21		N	双键	N		N	单键	CO	OCH <sub>3</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	α	L-鼠李糖
A	A	22		N	双键	N		N	单键	CO	OCH <sub>3</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	α	L-鼠李糖

[0200] 酸和盐衍生物及溶剂化物

[0201] 本发明公开的化合物可呈杀虫用酸加成盐的形式。

[0202] 通过非限制性实例,胺官能团可与以下酸形成盐:盐酸、氢溴酸、硫酸、磷酸、乙酸、苯甲酸、枸橼酸、丙二酸、水杨酸、苹果酸、富马酸、草酸、琥珀酸、酒石酸、乳酸、葡糖酸、抗坏血酸、马来酸、天冬氨酸、苯磺酸、甲磺酸、乙磺酸、羟基甲磺酸和羟基乙磺酸。

[0203] 另外,通过非限制性实例,酸官能团可形成盐,包括由碱金属或碱土金属得到的那些盐及由氨和胺得到的那些盐。优选的阳离子的实例包括钠阳离子、钾阳离子、镁阳离子和铵根阳离子。

[0204] 盐如下制备:使游离碱形式与足够量的所需酸接触,从而得到盐。游离碱形式可如下重新得到:盐用合适的稀碱水溶液例如稀氢氧化钠(NaOH)水溶液、稀碳酸钾水溶液、稀氨水溶液和稀碳酸氢钠水溶液处理。例如,在多种情况下,将杀虫剂修饰成水更可溶形式,例如(2,4-二氯苯氧基)乙酸二甲胺盐是公知除草剂(2,4-二氯苯氧基)乙酸的水更可溶形式。

[0205] 本发明公开的化合物还可与溶剂分子形成稳定的复合物,所述复合物在将非复合的溶剂分子从化合物中除去后保持完整。这些复合物通常称为“溶剂化物”。

[0206] 立体异构体

[0207] 本发明公开的某些化合物可按一种或多种立体异构体的形式存在。各种立体异构体包括几何异构体、非对映异构体和对映异构体。因此,本发明公开的化合物包括外消旋混合物、单一的立体异构体和具有光学活性的混合物。本领域技术人员应该理解的是,一种立体异构体可能比其它立体异构体更具活性。单一的立体异构体和具有光学活性的混合物可如下得到:具有选择性的合成方法、使用经拆分的原料的常规合成方法或常规的拆分方法。

[0208] 害虫

[0209] 在另一个实施方案中,该申请公开的本发明可用于防治害虫。

[0210] 在另一个实施方案中,该申请公开的本发明可用于防治线虫门(Phylum Nematoda)的害虫。

[0211] 在另一个实施方案中,该申请公开的本发明可用于防治节肢动物门(Phylum Arthropoda)的害虫。

[0212] 在另一个实施方案中,该申请公开的本发明可用于防治有螯肢亚门(Subphylum Chelicerata)的害虫。

[0213] 在另一个实施方案中,该申请公开的本发明可用于防治蛛形纲(Class Arachnida)的害虫。

[0214] 在另一个实施方案中,该申请公开的本发明可用于防治多足亚门(Subphylum Myriapoda)的害虫。

[0215] 在另一个实施方案中,该申请公开的本发明可用于防治综合纲(Class Symphyla)的害虫。

[0216] 在另一个实施方案中,该申请公开的本发明可用于防治六足亚门(Subphylum Hexapoda)的害虫。

[0217] 在另一个实施方案中,该申请公开的本发明可用于防治昆虫纲(Class Insecta)的害虫。

[0218] 在另一个实施方案中,该申请公开的本发明可用于防治鞘翅目(Coleoptera)(甲虫(beetle))。这些害虫的非穷举性列举包括但不限于豆象属种(Acanthoscelides

spp.) (象虫 (weevil))、菜豆象 (*Acanthoscelides obtectus*) (common bean weevil)、白蜡窄吉丁 (*Agrilus planipennis*) (emerald ash borer)、叩头虫属种 (*Agriotes* spp.) (线虫 (wireworm))、光肩星天牛 (*Anoplophora glabripennis*) (亚洲天牛 (Asian longhorned beetle))、花象属种 (*Anthonomus* spp.) (象虫)、棉铃象 (*Anthonomus grandis*) (boll weevil)、蚜茧蜂属种 (*Aphidius* spp.)、梨象属种 (*Apion* spp.) (象虫)、金龟属种 (*Apogonia* spp.) (蛴螬 (grub))、黑绒金龟 (*Ataenius pretulus*) (Black Turgrass *Ataenius*)、甜菜隐食甲 (*Atomaria linearis*) (pygmy gold beetle)、守瓜属种 (*Aulacophora* spp.)、甜菜象 (*Bothynoderes punctiventris*) (甜菜根象虫 (beet root weevil))、豆象属种 (*Bruchus* spp.) (象虫)、豌豆象 (*Bruchus pisorum*) (豌豆象虫 (pea weevil))、*Cacoesia* spp.、四纹豆象 (*Callosobruchus maculatus*) (南方豇豆象虫 (southern cow pea weevil))、黄斑露尾甲 (*Carpophilus hemipterus*) (干果甲虫 (dried fruit beetle))、甜菜龟甲 (*Cassidavittata*)、天牛属种 (*Cerosterna* spp.)、*Cerotoma* spp. (金滴虫 (chrysomelid))、*Cerotoma trifurcata* (豆叶甲虫 (bean leaf beetle))、龟象属种 (*Ceutorhynchus* spp.) (象虫)、白菜籽龟象 (*Ceutorhynchus assimilis*) (cabbage seedpod weevil)、芜菁龟象 (*Ceutorhynchus napi*) (卷心菜象虫 (cabbage curculio))、跳甲属种 (*Chaetocnema* spp.) (金滴虫)、*Colaspis* spp. (土壤甲虫 (soil beetle))、*Conoderus scalaris*、*Conoderus stigmatus*、李象 (*Conotrachelus nenuphar*) (plum curculio)、*Cotinus nitidis* (Green June beetle)、石刁柏负泥虫 (*Crioceris asparagi*) (石刁柏甲虫)、锈赤扁谷盗 (*Cryptolestes ferrugineus*) (rusty grain beetle)、长角扁谷盗 (*Cryptolestes pusillus*) (flat grain beetle)、土耳其扁谷盗 (*Cryptolestes turcicus*) (Turkish grain beetle)、*Ctenicera* spp. (线虫)、象虫属种 (*Curculio* spp.) (象虫)、圆头犀金龟属种 (*Cyclocephala* spp.) (蛴螬)、密点细枝象 (*Cylindrocpturus adspersus*) (sunflower stem weevil)、芒果剪叶象 (*Deporaus marginatus*) (mango leaf-cutting weevil)、火腿皮蠹 (*Dermestes lardarius*) (larder beetle)、白腹皮蠹 (*Dermestes maculatus*) (hide beetle)、叶甲属种 (*Diabrotica* spp.) (chrysomelid)、墨西哥豆瓢虫 (*Epilachna varivestis*) (Mexican bean beetle)、蛀茎象甲 (*Faustinus cubae*)、苍白根颈象 (*Hylobius pales*) (pales weevil)、叶象属种 (*Hypera* spp.) (象虫)、紫苜蓿叶象 (*Hypera postica*) (alfalfa weevil)、*Hyperodes* spp. (*Hyperodes* weevil)、咖啡果小蠹 (*Hypothenemus hampei*) (coffee berry beetle)、齿小蠹属种 (*Ips* spp.) (engraver)、烟草甲 (*Lasioderma serricornis*) (cigarette beetle)、马铃薯甲虫 (*Leptinotarsa decemlineata*) (Colorado potato beetle)、*Liogenys fuscus*、*Liogenys suturalis*、稻水象甲 (*Lissorhoptrus oryzophilus*) (rice water weevil)、粉蠹属种 (*Lyctus* spp.) (wood beetle/粉蠹甲虫 (powder post beetle))、*Maecolaspis joliveti*、*Megascelis* spp.、玉米叩甲 (*Melanotus communis*)、*Meligethes* spp.、油菜花露尾甲 (*Meligethes aeneus*) (blossom beetle)、五月金龟子 (*Melolontha melolontha*) (common European cockchafer)、*Oberea brevis*、线性筒天牛 (*Oberea linearis*)、椰蛀犀金龟 (*Oryctes rhinoceros*) (date palm beetle)、贸易锯谷盗 (*Oryzaephilus mercator*) (merchant grain beetle)、锯谷盗 (*Oryzaephilus surinamensis*) (sawtoothed grain beetle)、鸟喙象属种 (*Otiorhynchus* spp.) (象虫)、黑角负泥虫 (*Oulema melanopus*) (cereal leaf beetle)、

水稻负泥虫 (*Oulemaoryzae*)、玫瑰短喙象属种 (*Pantomorus spp.*) (象虫)、食叶鳃金龟属种 (*Phyllophaga spp.*) (May/June beetle)、*Phyllophaga cuyabana*、黄条跳甲属种 (*Phyllotreta spp.*) (金滴虫)、苹虎象属种 (*Phynchites spp.*)、日本弧丽金龟 (*Popillia japonica*) (Japanese beetle)、大谷蠹 (*Prostephanus truncates*) (largergrain borer)、谷蠹 (*Rhizopertha dominica*) (lessergrain borer)、根鳃金龟属种 (*Rhizotrogusspp.*) (European chafer)、隐颈象属种 (*Rhynchophorus spp.*) (象虫)、小蠹属种 (*Scolytus spp.*) (wood beetle)、*Shenophorus spp.* (Billbug)、豌豆叶象 (*Sitonalineatus*) (peaLeaf weevil)、米象属种 (*Sitophilus spp.*) (grain weevil)、谷象 (*Sitophilus granaries*) (granary weevil)、米象 (*Sitophilus oryzae*) (rice weevil)、药材甲 (*Stegobium paniceum*) (drugstore beetle)、拟谷盗属种 (*Tribolium spp.*) (flourbeetle)、赤拟谷盗 (*Tribolium castaneum*) (red flour beetle)、杂拟谷盗 (*Triboliumconfusum*) (confused flour beetle)、花斑皮蠹 (*Trogoderma variable*) (warehousebeetle) 和 *Zabrus tenebioides*。

[0219] 在另一个实施方案中,该申请公开的本发明可用于防治革翅目 (*Dermaptera*) (蠃螋 (earwig))。

[0220] 在另一个实施方案中,该申请公开的本发明可用于防治脉翅目 (*Dictyoptera*) (蟑螂 (cockroach))。这些害虫的非穷举性列举包括但不限于德国小蠊 (*Blattella germanica*) (German cockroach)、东方蜚蠊 (*Blattaorientalis*) (oriental cockroach)、宾夕法尼亚木蠊 (*Parcoblatta pennsylvanica*)、美洲大蠊 (*Periplaneta americana*) (American cockroach)、澳洲大蠊 (*Periplanetaaustralasiae*) (Australian cockroach)、褐色大蠊 (*Periplaneta brunnea*) (browncockroach)、烟色大蠊 (*Periplaneta fuliginosa*) (smokybrown cockroach)、蔗绿蜚蠊 (*Pycnoscelus surinamensis*) (Surinam cockroach) 和长须蜚蠊 (*Supellalongipalpa*) (brownbanded cockroach)。

[0221] 在另一个实施方案中,该申请公开的本发明可用于防治双翅目 (*Diptera*) (true fly)。这些害虫的非穷举性列举包括但不限于伊蚊属种 (*Aedesspp.*) (蚊)、紫苜蓿潜蝇 (*Agromyza frontella*) (alfalfa blotch leafminer)、潜蝇属种 (*Agromyza spp.*) (leaf miner fly)、按实蝇属种 (*Anastrepha spp.*) (果蝇)、加勒比按实蝇 (*Anastrepha suspensa*) (Caribbean fruit fly)、疟蚊属种 (*Anopheles spp.*) (蚊)、果实蝇属种 (*Bactrocera spp.*) (果蝇)、瓜实蝇 (*Bactrocera cucurbitae*) (melon fly)、桔小实蝇 (*Bactrocera dorsalis*) (oriental fruit fly)、小条实蝇属种 (*Ceratitisspp.*) (果蝇)、地中海小条实蝇 (*Ceratitiscapitata*) (Mediterranean fruit fly)、斑虻属种 (*Chrysops spp.*) (斑虻 (deer fly))、锥蝇属种 (*Cochliomyia spp.*) (螺旋蛆 (screwworm))、瘿蚊属种 (*Contarinia spp.*) (Gall midge)、库蚊属种 (*Culex spp.*) (蚊)、叶瘿蚊属种 (*Dasineura spp.*) (gall midge)、油菜叶瘿蚊 (*Dasineurabrassicae*) (cabbage gall midge)、地种蝇属种 (*Delia spp.*)、灰地种蝇 (*Deliaplatura*) (seedcorn maggot)、果蝇属种 (*Drosophila spp.*) (醋蝇 (vinegar fly))、厕蝇属种 (*Fannia spp.*) (家蝇 (filth fly))、黄腹厕蝇 (*Fannia canicularis*) (little house fly)、灰腹厕蝇 (*Fannia scalaris*) (latrine fly)、肠胃蝇 (*Gasterophilus intestinalis*) (horsebot fly)、*Gracillia perseae*、扰血蝇 (*Haematobia irritans*) (角蝇 (horn fly))、黑蝇属种 (*Hylemyia spp.*) (root maggot)、纹皮蝇 (*Hypoderma*

lineatum) (commoncattlegrub)、斑潜蝇属种 (*Liriomyza* spp.) (leafminer fly)、甘蓝斑潜蝇 (*Liriomyzabrossica*) (serpentine leafminer)、绵羊虱蝇 (*Melophagus ovinus*) (sheep ked)、蝇属种 (*Musca* spp.) (muscid fly)、秋家蝇 (*Musca autumnalis*) (face fly)、家蝇 (*Muscadomestica*) (house fly)、羊狂蝇 (*Oestrus ovis*) (sheep bot fly)、欧洲麦秆蝇 (*Oscinella frit*) (frit fly)、甜菜泉蝇 (*Pegomya betae*) (beet leafminer)、*Phorbia* spp.、胡萝卜茎蝇 (*Psila rosae*) (carrot rust fly)、樱桃果蝇 (*Rhagoletis cerasi*) (cherry fruitfly)、苹果实蝇 (*Rhagoletis pomonella*) (apple maggot)、麦红吸浆虫 (*Sitodiplosismosellana*) (orange wheat blossom midge)、厩螫蝇 (*Stomoxys calcitrans*) (stablefly)、牛虻属种 (*Tabanus* spp.) (horse fly) 和大蚊属种 (*Tipula* spp.) (crane fly)。

[0222] 在另一个实施方案中,该申请公开的本发明可用于防治半翅目 (Hemiptera) (true bug)。这些害虫的非穷举性列举包括但不限于拟绿蝽 (*Acrosternum hilare*) (green stink bug)、美洲谷长蝽 (*Blissus leucopterus*) (chinchbug)、马铃薯俊盲蝽 (*Calocoris norvegicus*) (potato mirid)、热带臭虫 (*Cimexhemipterus*) (tropical bed bug)、臭虫 (*Cimex lectularius*) (bed bug)、*Dagbertusfasciatus*、*Dichelops furcatus*、美棉红蝽 (*Dysdercus suturellus*) (cotton stainer)、*Edessa meditabunda*、欧扁盾蝽 (*Eurygaster maura*) (cereal bug)、*Euschistus heros*、褐美洲蝽 (*Euschistus servus*) (brown stink bug)、安氏角盲蝽 (*Helopeltis antonii*)、茶角盲蝽 (*Helopeltis theivora*) (tea blight plantbug)、蝽属种 (*Lagynotomus* spp.) (蝽 (stink bug))、大稻缘蝽 (*Leptocorisa oratorius*)、异稻缘蝽 (*Leptocorisa varicornis*)、草盲蝽属种 (*Lygus* spp.) (plant bug)、豆荚草盲蝽 (*Lygus hesperus*) (western tarnished plant bug)、木槿曼粉蚧 (*Maconellicoccus hirsutus*)、*Neurocolpus Longirostris*、稻绿蝽 (*Nezara viridula*) (southern green stink bug)、植盲蝽属种 (*Phytocoris* spp.) (plant bug)、*Phytocoris californicus*、*Phytocoris relativus*、*Piezodorus guildingi*、四蚊盲蝽 (*Poecilocapsus lineatus*) (fourlined plantbug)、*Psallus vaccinicola*、*Pseudacysta perseae*、*Scaptocoris castanea* 和锥蝽属种 (*Triatoma* spp.) (bloodsucking conenose bug/kissing bug)。

[0223] 在另一个实施方案中,该申请公开的本发明可用于防治同翅目 (Homoptera) (蚜虫、蚧 (scale)、粉虱、叶蝉 (leafhopper))。这些害虫的非穷举性列举包括但不限于豌豆蚜 (*Acrythosiphon pisum*) (pea aphid)、球蚜属种 (*Adelges* spp.) (adelgid)、甘蓝粉虱 (*Aleurodes proletella*) (cabbage whitefly)、螺旋粉虱 (*Aleurodicus disperses*)、丝绒粉虱 (*Aleurothrixus floccosus*) (woolly whitefly)、白轮盾蚧属种 (*Aluacaspis* spp.)、*Amrasca bigutella bigutella*、沫蝉属种 (*Aphrophoras* spp.) (叶蝉)、红圆蚧 (*Aonidiella aurantii*) (California red scale)、蚜虫属种 (*Aphis* spp.) (蚜虫)、棉蚜 (*Aphisgossypii*) (cotton aphid)、苹果蚜 (*Aphis pomi*) (apple aphid)、马铃薯长须蚜 (*Aulacorthum solani*) (foxglove aphid)、粉虱属种 (*Bemisia* spp.) (粉虱)、银叶粉虱 (*Bemisia argentifolii*)、甘薯粉虱 (*Bemisia tabaci*) (sweetpotato whitefly)、麦双尾蚜 (*Brachycolus noxius*) (Russian aphid)、天门冬小管蚜 (*Brachycorynella asparagi*) (asparagus aphid)、*Brevennia rehi*、甘蓝蚜 (*Brevicoryne brassicae*) (cabbage aphid)、

蜡蚧属种 (*Ceroplastes* spp.) (蚧)、红蜡蚧 (*Ceroplastes rubens*) (red wax scale)、雪盾蚧属种 (*Chionaspis* spp.) (蚧)、圆盾蚧属种 (*Chrysomphalus* spp.) (蚧)、软蜡蚧属种 (*Coccus* spp.) (蚧)、车前圆尾蚜 (*Dysaphis plantaginea*) (rosy apple aphid)、绿小叶蝉属种 (*Empoasca* spp.) (叶蝉)、苹果棉蚜 (*Eriosoma lanigerum*) (woolly apple aphid)、吹棉蚧 (*Iceryapurchasi*) (cottony cushion scale)、芒果黄线叶蝉 (*Idioscopus nitidulus*) (mangoleafhopper)、灰飞虱 (*Laodelphax striatellus*) (smaller brown planthopper)、蚜盾蚧属种 (*Lepidosaphes* spp.)、长管蚜属种 (*Macrosiphum* spp.)、大戟长管蚜 (*Macrosiphum euphorbiae*) (potato aphid)、麦长管蚜 (*Macrosiphum granarium*) (English grain aphid)、蔷薇长管蚜 (*Macrosiphum rosae*) (rose aphid)、*Macrosteles quadrilineatus* (aster leafhopper)、*Mahanarva frimbiolata*、麦无网蚜 (*Metopolophium dirhodum*) (rosegrain aphid)、*Mictis longicornis*、桃蚜 (*Myzus persicae*) (green peach aphid)、黑尾叶蝉属种 (*Nephotettix* spp.) (叶蝉)、黑尾叶蝉 (*Nephotettix cinctipes*) (green leafhopper)、褐飞虱 (*Nilaparvata lugens*) (brown planthopper)、糠片盾蚧 (*Parlatoria pergandii*) (chaff scale)、黑片盾蚧 (*Parlatoria ziziphi*) (ebony scale)、玉米花翅飞虱 (*Peregrinus maidis*) (corn delphacid)、沫蝉属种 (*Philaenus* spp.) (spittle bug)、葡萄根瘤蚜 (*Phylloxera vitifoliae*) (grape phylloxera)、去杉球蚧 (*Physokermes piceae*) (spruce bud scale)、臀纹粉蚧属种 (*Planococcus* spp.) (粉蚧)、粉蚧属种 (*Pseudococcus* spp.) (粉蚧)、菠萝洁粉蚧 (*Pseudococcus brevipes*) (pineapple mealybug)、梨园盾蚧 (*Quadraspidiotus perniciosus*) (San Jose scale)、蚜属种 (*Rhaphalosiphum* spp.) (蚜虫)、玉米蚜 (*Rhaphalosiphum maidis*) (corn leaf aphid)、禾谷缢管蚜 (*Rhaphalosiphum padi*) (oatbird-cherry aphid)、珠蜡蚧属种 (*Saissetia* spp.) (蚧)、榄珠蜡蚧 (*Saissetia oleae*) (black scale)、麦二叉蚜 (*Schizaphis graminum*) (greenbug)、麦长管蚜 (*Sitobion avenae*) (English grain aphid)、白背飞虱 (*Sogatella furcifera*) (white-backed planthopper)、彩斑蚜属种 (*Therioaphis* spp.) (蚜虫)、*Toumeyella* spp. (蚧)、声蚜属种 (*Toxoptera* spp.) (蚜虫)、*Trialeurodes* spp. (粉虱)、温室粉虱 (*Trialeurodes vaporariorum*) (greenhouse whitefly)、结翅粉虱 (*Trialeurodes abutiloneus*) (banded wing whitefly)、尖盾蚧属种 (*Unaspis* spp.) (蚧)、矢尖蚧 (*Unaspis yanonensis*) (arrowhead scale) 和 *Zulia entreriana*。

[0224] 在另一个实施方案中,该申请公开的本发明可用于防治膜翅目 (Hymenoptera) (蚂蚁、黄蜂和蜜蜂)。这些害虫的非穷举性列举包括但不限于切叶蚁属种 (*Acromyrmex* spp.)、新疆菜叶蜂 (*Athalia rosae*)、叶蚁属种 (*Attasp.*) (leafcutting ant)、黑蚁属种 (*Camponotus* spp.) (carpenter ant)、松叶蜂属种 (*Diprion* spp.) (锯蜂)、蚁属种 (*Formica* spp.) (蚂蚁)、阿根廷蚁 (*Iridomyrmex humilis*) (Argentine ant)、厨蚁属种 (*Monomorium* spp.)、小家蚁 (*Monomorium minimum*) (little black ant)、厨蚁 (*Monomorium pharaonis*) (Pharaoh ant)、新松叶蜂属种 (*Neodiprion* spp.) (锯蜂)、收获蚁属种 (*Pogonomyrmex* spp.) (harvester ant)、马蜂属种 (*Polistes* spp.) (paper wasp)、火蚁属种 (*Solenopsis* spp.) (fire ant)、香家蚁 (*Tapinoma sessile*) (odorous house ant)、铺道蚁属种 (*Tetranorium* spp.) (pavement ant)、黄胡蜂属种 (*Vespula* spp.) (胡蜂 (yellowjacket)) 和木蜂属种 (*Xylocopa* spp.) (木蜂 (carpenter bee))。



[0225] 在另一个实施方案中,该申请公开的本发明可用于防治等翅目 (Isoptera) (白蚁)。这些害虫的非穷举性列举包括但不限于乳白蚁属种 (*Coptotermes* spp.)、曲颚白蚁 (*Coptotermes curvignathus*)、新西兰乳白蚁 (*Coptotermes frenchii*)、台湾乳白蚁 (*Coptotermes formosanus*) (Formosansubterranean termite)、角白蚁属种 (*Cornitermes* spp.) (nasute termite)、砂白蚁属种 (*Cryptotermes* spp.) (干木白蚁)、异白蚁属种 (*Heterotermes* spp.) (desertsubterranean termite)、金黄异白蚁 (*Heterotermes aureus*)、木白蚁属种 (*Kalotermes* spp.) (干木白蚁 (drywood termite))、楹白蚁属种 (*Incistitermes* spp.) (干木白蚁)、大白蚁属种 (*Macrotermes* spp.) (fungusgrowing termite)、缘木白蚁属种 (*Marginitermes* spp.) (干木白蚁)、锯白蚁属种 (*Microcerotermes* spp.) (harvester termite)、稻麦小白蚁 (*Microtermes obesi*)、原角白蚁属种 (*Procornitermes* spp.)、散白蚁属种 (*Reticulitermes* spp.) (subterranean termite)、*Reticulitermes banyulensis*、*Reticulitermes grassei*、黄肢散白蚁 (*Reticulitermes flavipes*) (eastern subterranean termite)、美小黄散白蚁 (*Reticulitermes hageni*)、西方散白蚁 (*Reticulitermes hesperus*) (western subterranean termite)、桑特散白蚁 (*Reticulitermes santonensis*)、栖北散白蚁 (*Reticulitermes speratus*)、美黑胫散白蚁 (*Reticulitermes tibialis*)、美小黑散白蚁 (*Reticulitermes virginicus*)、长鼻白蚁属种 (*Schedorhinotermes* spp.) 和古白蚁属种 (*Zootermopsis* spp.) (rotten-woodtermite)。

[0226] 在另一个实施方案中,该申请公开的本发明可用于防治鳞翅目 (Lepidoptera) (蛾和蝶)。这些害虫的非穷举性列举包括但不限于 *Achoea janata*、褐带卷蛾属种 (*Adoxophyes* spp.)、棉褐带卷蛾 (*Adoxophyes orana*)、地虎属种 (*Agrotis* spp.) (切根虫)、小地蚕 (*Agrotis ipsilon*) (black cutworm)、棉叶波纹夜蛾 (*Alabama argillacea*) (cotton leafworm)、*Amorbia cuneana*、*Amyelosistransitella* (navel orangeworm)、*Anacamptodes defectaria*、桃条麦蛾 (*Anarsialineatella*) (peach twig borer)、黄麻桥夜蛾 (*Anomis sabulifera*) (jute looper)、黎豆夜蛾 (*Anticarsia gemmatalis*) (velvetbean caterpillar)、果树卷叶蛾 (*Archips argyrospila*) (fruittree leafroller)、玫瑰卷叶蛾 (*Archips rosana*) (rose leaf roller)、卷蛾属种 (*Argyrotaenia* spp.) (tortricid moth)、桔带卷蛾 (*Argyrotaenia citrana*) (orange tortrix)、*Autographagamma*、*Bonagota cranaodes*、糝弄蝶 (*Borbocinnara*) (rice leaf folder)、*Bucculatrix thurberiella* (cotton leaf perforator)、细蛾属种 (*Caloptilia* spp.) (潜叶虫 (leafminer))、*Capua reticulana*、桃蛀果蛾 (*Carposin niponensis*) (peach fruit moth)、禾草螟属种 (*Chilo* spp.)、芒果横线尾夜蛾 (*Chlumetia transversa*) (mango shoot borer)、玫瑰色卷蛾 (*Choristoneura rosaceana*) (obliquebanded leafroller)、夜蛾属种 (*Chrysodeixis* spp.)、稻纵卷叶野螟 (*Cnaphalocerus medinalis*) (grass leafroller)、豆粉蝶属种 (*Colias* spp.)、荔枝爻纹细蛾 (*Conpomorpha cramerella*)、芳香木蠹蛾 (*Cossus cossus*) (carpenter moth)、草螟属种 (*Crambus* spp.) (Sod webworms)、李小食心虫 (*Cydia funebrana*) (plumfruit moth)、梨小食心虫 (*Cydiamolesta*) (oriental fruit moth)、*Cydia nignicana* (peamoth)、苹果小卷蛾 (*Cydia pomonella*) (codling moth)、*Darna diduct*、绢野螟属种 (*Diaphania* spp.) (stem borer)、螟属种 (*Diatraea* spp.) (stalk borer)、小蔗螟

(*Diatraea saccharalis*) (sugarcane borer)、西南玉米秆草螟 (*Diatraea grandiosella*) (southwestern corn borer)、金刚钻属种 (*Earias* spp.) (棉铃虫)、埃及金刚钻 (*Earias insulata*) (Egyptian bollworm)、翠纹金刚钻 (*Earias vitella*) (rough northern bollworm)、*Ecdytopopha aurantianum*、南美玉米苗斑螟 (*Elasmopalpus lignosellus*) (lesser cornstalk borer)、*Epiphysias postruttana* (light brown apple moth)、粉斑螟属种 (*Ephestia* spp.) (flour moth)、粉斑螟 (*Ephestia cautella*) (almond moth)、烟草粉斑螟 (*Ephestia elutella*) (tobacco moth)、地中海粉螟 (*Ephestiakuehniella*) (Mediterranean flour moth)、*Epimeces* spp.、夜小卷蛾 (*Epinotia aporema*)、香蕉弄蝶 (*Erionota thrax*) (banana skipper)、女贞细卷蛾 (*Eupoecilia ambiguella*) (grape berry moth)、*Euxoa auxiliaris* (army cutworm)、*Feltia* spp. (切根虫)、角剑夜蛾属种 (*Gortyna* spp.) (stem borers)、东方蛀果蛾 (*Grapholitamolesta*) (oriental fruit moth)、三纹螟蛾 (*Hedylepta indicata*) (bean leaf webber)、青虫属种 (*Helicoverpa* spp.) (夜蛾)、棉铃虫 (*Helicoverpa armigera*) (cotton bollworm)、谷实夜蛾 (*Helicoverpa zea*) (bollworm/corncollar worm)、实夜蛾属种 (*Heliothis* spp.) (夜蛾)、烟芽夜蛾 (*Heliothis virescens*) (tobacco budworm)、菜心野螟 (*Hellula undalis*) (cabbage webworm)、*Indarbela* spp. (root borers)、番茄蠹蛾 (*Keiferia lycopersicella*) (tomato pinworm)、茄白翅野螟 (*Leucinodes orbonalis*) (eggplant fruit borer)、旋纹潜蛾 (*Leucoptera malifoliella*)、细蛾属种 (*Lithocolletis* spp.)、葡萄小卷叶蛾 (*Lobesia botrana*) (grape fruit moth)、*Loxagrotis* spp. (夜蛾)、*Loxagrotis albicosta* (western bean cutworm)、舞毒蛾 (*Lymantria dispar*) (gypsy moth)、桃潜蛾 (*Lyonetiaclekella*) (apple leaf miner)、*Mahasena corbetti* (oil palm bagworm)、天幕毛虫属种 (*Malacosoma* spp.) (tent caterpillar)、甘蓝夜蛾 (*Mamestra brassicae*) (cabbage armyworm)、豆荚野螟 (*Maruca testulalis*) (bean pod borer)、袋蛾 (*Metisaplana*) (bagworm)、*Mythimna unipuncta* (true armyworm)、*Neoleucinodes elegantalis* (small tomato borer)、三点水螟 (*Nymphula depunctalis*) (rice case worm)、冬尺蠖 (*Operophtera brumata*) (winter moth)、玉米螟 (*Ostrinia nubilalis*) (European corn borer)、*Oxydia vesulia*、*Pandemis cerasana* (common currant tortrix)、苹褐卷蛾 (*Pandemis heparana*) (brown apple tortrix)、非洲达摩凤蝶 (*Papilio demodocus*)、红铃麦蛾 (*Pectinophora gossypiella*) (pink bollworm)、*Peridroma* spp. (切根虫)、杂色地老虎 (*Peridroma saucia*) (variegated cutworm)、咖啡潜叶蛾 (*Perileucoptera coffeella*) (white coffee leaf miner)、马铃薯块茎蛾 (*Phthorimaea operculella*) (potato tuber moth)、柑桔叶潜蛾 (*Phyllocnistis citrella*)、细蛾属种 (*Phyllonorycter* spp.) (leaf miner)、菜粉蝶 (*Pieris rapae*) (imported cabbage worm)、苜蓿绿夜蛾 (*Plathypena scabra*)、印度谷斑蛾 (*Plodia interpunctella*) (Indian meal moth)、菜蛾 (*Plutella xylostella*) (diamondback moth)、*Polychrosis viteana* (grape berry moth)、桔果巢蛾 (*Prays endocarpa*)、油橄榄巢蛾 (*Prays oleae*) (olive moth)、*Pseudaletia* spp. (夜蛾)、*Pseudaletia unipunctata* (armyworm)、大豆夜蛾 (*Pseudoplusia includens*) (soybean looper)、尺蠖 (*Rachiplusia nu*)、三化螟 (*Scirpophaga incertulas*)、蛀茎夜蛾属种 (*Sesamia* spp.) (stem borers)、稻蛀茎夜蛾 (*Sesamia inferens*) (pink rice stem borer)、粉茎螟 (*Sesamia nonagrioides*)、

铜斑褐刺蛾 (*Setora nitens*)、麦蛾 (*Sitotrogacerealella*) (Angoumois grain moth)、葡萄长须卷蛾 (*Sparganothis pilleriana*)、灰翅夜蛾属种 (*Spodoptera* spp.) (粘虫)、甜菜夜蛾 (*Spodoptera exigua*) (beetarmyworm)、草地贪夜蛾 (*Spodoptera frugiperda*) (fall armyworm)、南部灰翅夜蛾 (*Spodoptera oridania*) (southern armyworm)、兴透翅蛾属种 (*Synanthedon*spp.) (root borers)、*Thecla basilides*、*Thermisia gemmatalis*、衣蛾 (*Tineolabisselliella*) (webbing clothes moth)、粉斑夜蛾 (*Trichoplusia ni*) (cabbage looper)、番茄斑潜蝇 (*Tuta absoluta*)、巢蛾属种 (*Yponomeuta* spp.)、咖啡豹蠹蛾 (*Zeuzera coffeae*) (redbranch borer) 和梨豹蠹蛾 (*Zeuzera pyrina*) (leopard moth)。

[0227] 在另一个实施方案中,该申请公开的本发明可用于防治食毛目 (Mallophaga) (羽虱 (chewingLice))。这些害虫的非穷举性列举包括但不限于和绵羊虱 (*Bovicola ovis*) (sheep biting louse)、火鸡短角鸟虱 (*Menacanthus stramineus*) (chicken body louse) 和鸡羽虱 (*Menopon gallinae*) (common henhouse)。

[0228] 在另一个实施方案中,该申请公开的本发明可用于防治直翅目 (Orthoptera) (蚱蜢、蝗虫和蟋蟀)。这些害虫的非穷举性列举包括但不限于黑斑阿纳蠹 (*Anabrus simplex*) (Mormon cricket)、蝼蛄 (*Gryllotalpidae*) (molecricket)、东亚飞蝗 (*Locusta migratoria*)、蚱蜢属种 (*Melanoplus* spp.) (蚱蜢)、纲翅细刺蠹 (*Microcentrum retinerve*) (angularwinged katydid)、*Pterophylla*spp. (katydids)、沙漠蝗 (*Schistocerca gregaria*)、叉尾斯奎蠹 (*Scudderia furcata*) (forktailed bush katydid) 和黑角隆脊蝗 (*Valanga nigricornis*)。

[0229] 在另一个实施方案中,该申请公开的本发明可用于防治虱目 (Phthiraptera) (吸吮虱 (suckingLice))。这些害虫的非穷举性列举包括但不限于吸血虱属种 (*Haematopinus* spp.) (牛虱和猪虱)、绵羊颚虱 (*Linognathus ovillus*) (sheep louse)、头虱 (*Pediculus humanus capitis*) (human body louse)、体虱 (*Pediculus humanus humanus*) (human body lice) 和阴虱 (*Pthirus pubis*) (crablouse)。

[0230] 在另一个实施方案中,该申请公开的本发明可用于防治蚤目 (Siphonaptera) (跳蚤)。这些害虫的非穷举性列举包括但不限于犬栉头蚤 (*Ctenocephalides canis*) (dog flea)、猫栉头蚤 (*Ctenocephalides felis*) (cat flea) 和人蚤 (*Pulex irritans*) (human flea)。

[0231] 在另一个实施方案中,该申请公开的本发明可用于防治缨翅目 (Thysanoptera) (蓟马)。这些害虫的非穷举性列举包括但不限于烟褐蓟马 (*Frankliniella fusca*) (tobacco thrips)、西方花蓟马 (*Frankliniella occidentalis*) (western flower thrips)、*Frankliniella schultzei*、威廉期花蓟马 (*Frankliniella williamsi*) (corn thrips)、温室蓟马 (*Heliothrips haemorrhoidalis*) (greenhouse thrips)、*Rhipiphoro*thrips *cruentatus*、硬蓟马属种 (*Scirtothrips* spp.)、桔硬蓟马 (*Scirtothrips citri*) (citrus thrips)、茶黄蓟马 (*Scirtothrips dorsalis*) (yellow tea thrips)、*Taeniothrips rhopalantennalis* 和蓟马属种 (*Thrips* spp.)。

[0232] 在另一个实施方案中,该申请公开的本发明可用于防治缨尾目 (Thysanura) (蠹虫 (bristletail))。这些害虫的非穷举性列举包括但不限于衣鱼属种 (*Lepisma* spp.) (silverfish) 和小灶衣鱼属种 (*Thermobia* spp.) (firebrat)。

[0233] 在另一个实施方案中,该申请公开的本发明可用于防治螨目 (Acarina) (螨 (mite) 和 蜱 (tick))。这些害虫的非穷举性列举包括但不限于伍氏蜂盾螨 (*Acaropsis woodi*) (tracheal mite of honeybees)、粉螨属种 (*Acarus* spp.) (食物螨)、粗脚粉螨 (*Acarus siro*) (grain mite)、*Aceria mangiferae* (mango bud mite)、刺皮瘿螨属种 (*Aculops* spp.)、番茄刺皮瘿螨 (*Aculops lycopersici*) (tomato russet mite)、*Aculops pelekassi*、桔刺皮瘿螨 (*Aculus pelekassi*)、斯氏刺瘿螨 (*Aculusschlechtendali*) (apple rust mite)、*Amblyomma americanum* (lone star tick)、牛蜱属种 (*Boophilus* spp.) (蜱)、卵形短须螨 (*Brevipalpus obovatus*) (privet mite)、紫红短须螨 (*Brevipalpus phoenicis*) (red and black flat mite)、脂螨属种 (*Demodex* spp.) (mange mite)、革蜱属种 (*Dermacentor* spp.) (硬蜱)、美洲狗蜱 (*Demacentorvariabilis*) (american dog tick)、屋尘螨 (*Dermatophagoides pteronyssinus*) (house dust mite)、始叶螨属种 (*Eotetranychus* spp.)、鹅耳枥始叶螨 (*Eotetranychus carpini*) (yellow spider mite)、上瘿螨属种 (*Epitimerus* spp.)、瘿螨属种 (*Eriophyes* spp.)、硬蜱属种 (*Ixodes* spp.) (蜱)、全爪螨属种 (*Metatetranychus* spp.)、猫耳螨 (*Notoedres cati*)、小爪螨属种 (*Oligonychus* spp.)、咖啡小爪螨 (*Oligonychus coffeee*)、冬青小爪螨 (*Oligonychus ilicis*) (southern red mite)、全爪螨属种 (*Panonychus* spp.)、柑桔全爪螨 (*Panonychus citri*) (citrus red mite)、苹果全爪螨 (*Panonychus ulmi*) (European red mite)、桔皱叶刺瘿螨 (*Phyllocoptruta oleivora*) (citrus rust mite)、食跗线螨属种 (*Polyphagotarsonemus latus*) (broad mite)、血红扇头蜱 (*Rhipicephalus sanguineus*) (brown dog tick)、根螨属种 (*Rhizoglyphus* spp.) (bulb mite)、疥螨 (*Sarcoptes scabiei*) (itch mite)、鳄梨顶冠瘿螨 (*Tegolophus perseae florum*)、叶螨属种 (*Tetranychus* spp.)、二点叶螨 (*Tetranychus urticae*) (two spotted spider mite) 和 狄氏瓦螨 (*Varroa destructor*) (honey bee mite)。

[0234] 在另一个实施方案中,该申请公开的本发明可用于防治线虫纲 (Nematoda) (线虫)。这些害虫的非穷举性列举包括但不限于滑刃线虫属种 (*Aphelenchoides* spp.) (bud and leaf & pine wood nematode)、刺线虫属种 (*Belonolaimus* spp.) (sting nematode)、小环线虫属种 (*Criconebella* spp.) (ring nematode)、犬恶丝虫 (*Dirofilaria immitis*) (dog heart worm)、茎线虫属种 (*Ditylenchus* spp.) (stem and bulb nematode)、棘皮线虫属种 (*Heterodera* spp.) (cyst nematode)、玉米胞囊线虫 (*Heterodera zea*) (corn cyst nematode)、潜根线虫属种 (*Hirschmanniella* spp.) (root nematode)、纽带线虫属种 (*Hoplolaimus* spp.) (lance nematode)、根结线虫属种 (*Meloidogyne* spp.) (root knot nematode)、南方根结线虫 (*Meloidogyne incognita*) (root knot nematode)、旋盘尾丝虫 (*Onchocerca volvulus*) (hook-tail worm)、短体线虫属种 (*Pratylenchus* spp.) (lesion nematode)、穿孔线虫属种 (*Radopholus* spp.) (burrowing nematode) 和 香蕉肾状线虫 (*Rotylenchus reniformis*) (kidney-shaped nematode)。

[0235] 在另一个实施方案中,该申请公开的本发明可用于防治综合纲 (Symphyla) (symphylan)。这些害虫的非穷举性列举包括但不限于白松虫 (*Scutigera immaculata*)。

[0236] 更详细的信息参见“Handbook of Pest Control-The Behavior, Life History, and

Control of Household Pests” by Arnold Mallis, 9<sup>th</sup> Edition, copyright 2004 by IGE Media Inc.

[0237] 混合物

[0238] 可有益地与该申请公开的本发明联用的一些杀虫剂包括但不限于以下杀虫剂：

[0239] 1,2-二氯丙烷、1,3-二氯丙烯、

[0240] 阿维菌素 (abamectin)、高灭磷 (acephate)、灭螨醌 (acequinocyl)、吡虫清 (acetamiprid)、家蝇磷 (acethion)、acetoprole、氟酯菊酯 (acrinathrin)、丙烯腈 (acrylonitrile)、棉铃威 (alanycarb)、涕灭威 (aldicarb)、虱灭威 (aldoxycarb)、艾氏剂 (aldrin)、丙烯除虫菊 (allethrin)、阿洛氨菌素 (allosamidin)、除害威 (allyxycarb)、 $\alpha$ -氯氰菊酯 (alpha cypermethrin)、 $\alpha$ -蜕皮素 (alpha ecdysone)、 $\alpha$ -硫丹 (alpha-endosulfan)、AKD-1022、赛果 (amidithion)、amidoflumet、灭害威 (aminocarb)、胺吸磷 (amiton)、虫螨脒 (amitraz)、新烟碱 (anabasine)、三氧化二砷 (arsenous oxide)、艾噻达松 (athidathion)、艾扎丁 (azadirachtin)、啞啉磷 (azamethiphos)、益棉磷 (azinphos-ethyl)、保棉磷 (azinphos-methyl)、偶氮苯 (azobenzene)、啞环锡 (azocyclotin)、偶氮磷 (azothoate)、

[0241] Bacillus thuringiensis, 六氟硅酸钡 (barium hexafluorosilicate)、熏虫菊 (barthrin)、benclotiaz、噁虫威 (bendiocarb)、丙硫克拜威 (benfuracarb)、苯菌灵 (benomyl)、苯噁磷 (benoxafos)、杀虫磺 (bensultap)、苯螨特 (benzoximate)、苯甲酸苄酯 (benzyl benzoate)、 $\beta$ -氟氯氰菊酯 (beta cyfluthrin)、 $\beta$ -氯氰菊酯 (betacypermethrin)、联苯肼酯 (bifenazate)、联苯菊酯 (bifenthrin)、乐杀螨 (binapacryl)、反式丙烯除虫菊 (bioallethrin)、bioethanomethrin、生物氯菊酯 (biopermethrin)、双二氟虫脒 (bistrifluron)、硼砂 (borax)、硼酸 (boric acid)、溴苯烯磷 (bromfeninfos)、溴 DDT、溴烯杀 (bromocyclen)、溴硫磷 (bromophos)、乙基溴硫磷 (bromophos ethyl)、溴螨酯 (bromopropylate)、合杀威 (bufencarb)、噻嗪酮 (buprofezin)、畜虫威 (butacarb)、特噻硫磷 (butathiofos)、丁叉威 (butocarboxim)、丁酯磷 (butonate)、氧丁叉威 (butoxycarboxim)、

[0242] 硫线磷 (cadusafos)、砷酸钙 (calcium arsenate)、石硫合剂 (calciumpolysulfide)、毒杀芬 (camphechlor)、氯灭杀威 (carbanolate)、甲萘威 (carbaryl)、虫螨威 (carbofuran)、二硫化碳 (carbon disulfide)、四氯化碳 (carbontetrachloride)、三硫磷 (carbophenothion)、丁硫克百威 (carbosulfan)、巴丹 (cartap)、灭螨猛 (chinomethionat)、氯虫酰胺 (chlorantraniliprole)、氯杀螨 (chlorbenside)、冰片丹 (chlorbicyclen)、氯丹 (chlordane)、开蓬 (chlordecene)、氯苯脒 (chlordimefom)、壤土氯磷 (chlorethoxyfos)、氟啉虫清 (chlorfrnapyr)、杀螨醇 (chlorfrnethol)、杀螨酯 (chlorfrnson)、敌螨丹 (chlorfrnsulphide)、毒虫畏 (chlorfrnvinphos)、(chlorfluazuron)、氯甲磷 (chlormephos)、乙酯杀螨醇 (chlorobenzilate)、3-(4-氯-2,6-二甲基苯基)-4-羟基-8-氧杂-1-氮杂螺[4,5]癸-3-烯-2-酮、3-(4'-氯-2,4-二甲基[1,1'-联苯]-3-基)-4-羟基-8-氧杂-1-氮杂螺[4,5]癸-3-烯-2-酮、4-[[ (6-氯-吡啶-3-基) 甲基 ] 甲基氨基 ] 呋喃-2(5H)-酮、4-[[ (6-氯-吡啶-3-基) 甲基 ] 环丙基氨基 ] 呋喃-2(5H)-酮、

3- 氯 -N2-[(1S)-1- 甲基 -2-( 甲基磺酰基 ) 乙基 ]-N1-[2- 甲基 -4-[1,2,2,2- 四氟 -1-( 三氟甲基 ) 乙基 ] 苯基 ]-1,2- 苯二甲酰胺、氯仿 (chloroform)、伊托明 (chloromebuform)、螟铃畏 (chloromethiuron)、氯化苦 (chloropicrin)、丙酯杀螨醇 (chloropropylate)、氯腈肟磷 (chlorphoxim)、氯吡唑磷 (chlorprazophos)、毒死蜱 (chlorpyrifos)、甲基毒死蜱 (chlorpyrifos-methyl)、氯甲硫磷 (chlorthiophos)、环虫酰胺 (chromafenozide)、瓜菊酯 I (cinerin I)、瓜菊酯 II (cinerin II)、左旋反灭虫菊酯 (cismethrin)、除线威 (cloethocarb)、四螨嗪 (clofentezine)、氯氰碘柳胺 (closantel)、噻虫胺 (clothianidin)、乙酰亚砷酸铜 (copper acetoarsenite)、砷酸铜 (copper arsenate)、环烷酸铜 (copper naphthenate)、油酸铜 (copper oleate)、coumaphos、畜虫磷 (coumithoate)、克罗米通 (crotamiton)、丁烯磷 (crotoxyphos)、cruentaren A&B、育畜磷 (crufomate)、氟铝酸钠 (cryolite)、苯腈磷 (cyanofenphos)、杀螟磷 (cyanophos)、果虫磷 (cyanthoate)、cyanthraniliprole、环戊烯菊酯 (cyclothrin)、乙氰菊酯 (cycloprothrin)、cyenopyrafen、丁氟螨酯 (cyflumetofen)、氟氯氰菊酯 (cyfluthrin)、三氟氯氰菊酯 (cyhalothrin)、三环锡 (cyhexatin)、氯氰菊酯 (cypermethrin)、苯醚氰菊酯 (cyphenothrin)、灭蝇胺 (cyromazine)、赛灭磷 (cythioate)、2- 氰基 -N- 乙基 -4- 氟 -3- 甲氧基 - 苯磺酰胺、2- 氰基 -N- 乙基 -3- 甲氧基 - 苯磺酰胺、2- 氰基 -3- 二氟甲氧基 -N- 乙基 -4- 氟 - 苯磺酰胺、2- 氰基 -3- 氟甲氧基 -N- 乙基 - 苯磺酰胺、2- 氰基 -6- 氟 -3- 甲氧基 -N,N- 二甲基 - 苯磺酰胺、2- 氰基 -N- 乙基 -6- 氟 -3- 甲氧基 -N- 甲基 - 苯磺酰胺、2- 氰基 -3- 二氟甲氧基 -N,N- 二甲基 - 苯磺酰胺、

[0243] 右旋柠檬烯 (d-limonene)、棉隆 (dazomet)、二溴氯丙烷 (DBCP)、二氯异丙醚 (DCIP)、滴滴涕 (DDT)、一甲呋喃丹 (decarbofuran)、溴氰菊酯 (deltamethrin)、田乐磷 (demephion)、田乐磷 0 (demephion-0)、田乐磷 S (demephion-S)、内吸磷 (demeton)、甲基内吸磷 (demeton-methyl)、内吸磷 0 (demeton-0)、内吸磷 -0- 甲基 (demeton-0-methyl)、内吸磷 S (demeton-S)、内吸磷 -S- 甲基 (demeton-S-methyl)、内吸磷 -S- 甲基硫 (demeton-S-methylsulphone)、杀螨硫隆 (diafenthiuron)、氯亚磷 (dialifos)、除线特 (diamidafos)、二嗪农 (diazinon)、异氯硫磷 (dicapthon)、除线磷 (dichlofenthion)、苯氟磺胺 (dichlofluanid)、敌敌畏 (dichlorvos)、开乐散 (dicofol)、N-(3- 甲基苯基) 氨基甲酸甲酯 (dicresyl)、百治磷 (dicrotophos)、环虫腈 (dicyclanil)、狄氏剂 (dieldrin)、除螨灵 (dienochlor)、diflovidazin、氟脲杀 (diflubenzuron)、3-( 二氟甲基 )-N-[2-(3,3- 二甲基丁基 ) 苯基 ]-1- 甲基 -1H- 吡唑 -4- 甲酰胺、dilor、四氟甲醚菊酯 (dimefluthrin)、甲氟磷 (dimefox)、地麦威 (dimetan)、乐果 (dimethoate)、苜菊酯 (dimethrin)、甲基毒虫畏 (dimethylvinphos)、敌蝇威 (dimetilan)、消螨酚 (dinex)、消螨通 (dinobuton)、敌螨普 (dinocap)、敌螨普 4 (dinocap-4)、敌螨普 6 (dinocap-6)、敌螨通 (dinocton)、硝戊酯 (dinopenton)、硝丙酚 (dinoprop)、戊硝酚 (dinosam)、硝辛酯 (dinosulfon)、(dinotefuran)、硝丁酯 (dinoterbon)、噁茂醚 (diofenolan)、杀抗松 (dioxabenzofos)、二氧威 (dioxacarb)、敌噁磷 (dioxathion)、二苯砜 (diphenyl sulfone)、双硫仑 (disulfiram)、乙拌磷 (disulfoton)、噻喃磷 (dithicrofos)、二硝甲酚 (DNOC)、苯氧炔螨 (dofenapyn)、多拉克汀 (doramectin)、

[0244] 促蛻皮甾酮 (ecdysterone)、甲氨基阿维菌素 (emamectin)、苯甲酸甲氨基阿维菌

素 (emamectin benzoate)、多杀威 (EMPC)、烯炔菊酯 (empenthrin)、硫丹 (endosulfan)、因毒磷 (endothion)、异狄氏剂 (endrin)、苯硫磷 (EPN)、保幼醚 (epofenonane)、爱普瑞菌素 (eprinomectin)、高氰戊菊酯 (esfenvalerate)、etaphos、苯虫威 (ethiofencarb)、乙硫磷 (ethion)、乙虫腈 (ethiprole)、益果 (ethoate methyl)、灭克磷 (ethoprophos)、乙滴滴滴 (ethyl DDD)、甲酸乙酯 (ethyl formate)、1,2-二溴乙烷 (ethylene dibromide)、1,2-二氯乙烷 (ethylene dichloride)、环氧乙烷 (ethylene oxide)、醚菊酯 (etofenprox)、特苯噁唑 (etoxazole)、乙嘧硫磷 (etrimfos)、草必散 (EXD)、

[0245] F1050、氨磺磷 (famphur)、克线磷 (fenamiphos)、抗螨唑 (fenazaflor)、喹螨醚 (fenazaquin)、杀螨锡 (fenbutatin oxide)、皮蝇磷 (fenchlorphos)、乙苯威 (fenethacarb)、五氟苯菊酯 (fenfluthrin)、杀螟硫磷 (fenitrothion)、丁苯威 (fenobucarb)、苯硫威 (fenothiocarb)、fenoxacrim、双氧威 (fenoxycarb)、吡氯氰菊酯 (fenpirithrin)、甲氰菊酯 (fenpropathrin)、啞螨酯 (fenpyroximate)、除螨酯 (fenson)、丰索磷 (fensulfothion)、倍硫磷 (fenthion)、乙基倍硫磷 (fenthion ethyl)、氟硝二苯胺 (fentrifanil)、氰戊菊酯 (fenvalerate)、锐劲特 (fipronil)、FKI-133、氟啉虫酰胺 (flonicamid)、啞螨酯 (fluacrypyrim)、氟佐隆 (fluazuron)、氟虫酰胺 (flubendiamide)、噻唑螨 (flubenzimine)、氟氯双苯隆 (flucofuron)、氟螨脲 (flucycloxaduron)、氟氰菊酯 (flucythrinate)、联氟螨 (fluenetil)、flufenerim、氟虫脲 (flufenoxuron)、氟丙苄醚 (flufenprox)、氟氯苯菊酯 (flumethrin)、氟杀螨 (fluorbenside)、氟胺氰菊酯 (fluvalinate)、地虫磷 (fonofos)、伐虫脘 (formetanate)、安果 (formothion)、胺甲威 (formparanate)、丁苯硫磷 (fosmethilan)、甲基毒死蜱 (fospirate)、噻唑酮磷 (fosthiazate)、伐线丹 (fosthietan)、伐线丹 (fosthietan)、呋线威 (furathiocarb)、糠醛菊酯 (furethrin)、糠醛 (furfural)、

[0246]  $\gamma$ -三氟氯氰菊酯 (gamma cyhalothrin)、 $\gamma$ -六六六 (gamma HCH)、

[0247] 卤醚菊酯 (halfenprox)、特丁苯酰肼 (halofenozide)、六六六 (HCH)、狄氏剂 (HEOD)、七氯 (heptachlor)、庚虫磷 (heptenophos)、速杀硫磷 (heterophos)、氟铃脲 (hexaflumuron)、噻螨酮 (hexythiazox)、艾氏剂 (HHDN)、灭蚁脞 (hydramethylnon)、氰化氢 (hydrogen cyanide)、蒙五二 (hydroprene)、啞啉威 (hyquincarb)、

[0248] 新烟碱类 (imidacloprid)、imidacloprid、咪炔菊酯 (imiprothrin)、茚虫威 (indoxacarb)、碘甲烷 (iodomethane)、丰丙磷 (IPSP)、isamidofos、氯唑磷 (isazofos)、碳氯灵 (isobenzan)、水胺硫磷 (isocarbophos)、异艾氏剂 (isodrin)、丙胺磷 (isofenphos)、异丙威 (isoprocarb)、稻瘟灵 (isoprothiolane)、叶蚜磷 (isothioate)、噁唑磷 (isoxathion)、齐墩螨素 (ivermectin)、

[0249] 茉莉菊酯 I (jasmolin I)、茉莉菊酯 II (jasmolin II)、碘硫磷 (jodfenphos)、保幼激素 I (juvenile hormone I)、保幼激素 II (juvenile hormone II)、保幼激素 III (juvenile hormone III)、JS118、

[0250] 克来范 (kelevan)、蒙七七七 (kinoprene)、

[0251]  $\lambda$ -三氟氯氰菊酯 (lambda cyhalothrin)、砷酸铅 (lead arsenate)、lepimectin、溴苯磷 (leptophos)、林丹 (lindane)、啞虫磷 (lirimfos)、氟丙氧脲 (lufenuron)、噻唑磷 (lythidathion)、

[0252] 马拉硫磷 (malathion)、苜丙二腈 (malonoben)、叠氮磷 (mazidox)、灭蚜磷 (mecarbam)、甲基灭蚜磷 (mecarphon)、灭蚜松 (menazon)、二噻磷 (mephosfolan)、氯化亚汞 (mercurous chloride)、灭芥 (mesulfen)、甲亚砷磷 (mesulfenfos)、氰氟虫腓 (metaflumizone)、威百亩 (metam)、虫螨畏 (methacrifos)、甲胺磷 (methamidophos)、杀扑磷 (methidathion)、灭虫威 (methiocarb)、丁烯胺磷 (methocrotophos)、灭多虫 (methomyl)、蒙五一五 (methoprene)、甲氧滴滴涕 (methoxychlor)、甲氧苯酰肼 (methoxyfenozide)、溴甲烷 (methyl bromide)、异硫氰酸甲酯 (methyl isothiocyanate)、三氯乙烷 (methylchloroform)、二氯甲烷 (methylene chloride)、氧卞氟菊酯 (metofluthrin)、速灭威 (metolcarb)、噁虫酮 (metoxadiazone)、速灭磷 (mevinphos)、自克威 (mexacarbate)、米尔螨素 (milbemectin)、米尔贝肟 (milbemycin oxime)、丙胺氟磷 (mipafox)、灭蚁灵 (mirex)、MNAF、久效磷 (monocrotophos)、茂果 (morphothion)、莫西克丁 (moxidectin)、

[0253] 萘肟磷 (naftalofos)、二溴磷 (naled)、萘 (naphthalene)、nereistoxin、N-乙基-2,2-二甲基丙酰胺-2-(2,6-二氯- $\alpha, \alpha, \alpha$ -三氟-对甲苯基)腓、N-乙基-2,2-二氯-1-甲基环丙烷-甲酰胺-2-(2,6-二氯- $\alpha, \alpha, \alpha$ -三氟-对甲苯基)腓、尼古丁 (nicotine)、氟蚁灵 (nifluridide)、华光霉素 (nikkomycin)、硝胺烯啶 (nitenpyram)、硝虫噻嗪 (nithiazine)、腈叉威 (nitrilacarb)、双苯氟脲 (novaluron)、多氟脲 (noviflumuron)、

[0254] 氧乐果 (omethoate)、甲氧叉威 (oxamyl)、砷吸磷 (oxydemeton methyl)、异砷磷 (oxydeprofos)、砷拌磷 (oxydisulfoton)、

[0255] 对二氯苯 (paradichlorobenzene)、对硫磷 (parathion)、甲基对硫磷 (parathionmethyl)、氟幼脲 (penfluron)、五氯酚 (pentachlorophenol)、pentmethrin、permethrin、芬硫磷 (phenkapton)、苯醚菊酯 (phenothrin)、稻丰散 (phenthoate)、甲拌磷 (phorate)、伏杀磷 (phosalone)、棉安磷 (phosfolan)、亚胺硫磷 (phosmet)、对氯硫磷 (phosnichlor)、磷胺 (phosphamidon)、磷化氢 (phosphine)、乙丙磷威 (phosphocarb)、肟硫磷 (phoxim)、甲基肟硫磷 (phoxim methyl)、胡椒基丁醚 (piperonyl butoxide)、甲胺嘧磷 (pirimethaphos)、抗蚜威 (pirimicarb)、乙基虫螨磷 (pirimiphos ethyl)、甲基虫螨磷 (pirimiphos methyl)、亚砷酸钾 (potassiumarsenite)、硫氰酸钾 (potassium thiocyanate)、pp'-DDT、炔酮菊酯 (prallethrin)、早熟素 I (precocene I)、早熟素 II (precocene II)、早熟素 III、酰胺嘧啶啉 (primidophos)、灭螨醇 (proclonol)、丙溴磷 (profenofos)、profluthrin、蜚虱威 (promacyl)、猛杀威 (promecarb)、丙虫磷 (propaphos)、克螨特 (propargite)、烯虫磷 (propetamphos)、残杀威 (propoxur)、乙噻唑磷 (prothidathion)、丙硫磷 (prothiofos)、发果 (prothoate)、protrifenbute、吡啶硫磷 (pyraclofos)、嘧啶威 (pyrafluprole)、吡菌磷 (pyrazophos)、反灭虫菊 (pyresmethrin)、除虫菊酯 I (pyrethrin I)、除虫菊酯 II (pyrethrin II)、哒螨酮 (pyridaben)、啉虫丙醚 (pyridalyl)、打杀磷 (pyridaphenthion)、pyrifluquinazon、嘧胺苯醚 (pyrimidifen)、嘧啶磷 (pyrimitate)、吡啶醇 (pyriprole)、蚊蝇醚 (pyriproxyfen)、

[0256] Qcide、苦木 (quassia)、喹噁啉 (quinalphos)、甲基喹噁啉 (quinalphos methyl)、喹塞昂 (quinothion)、quantiofos、



[0257] 碘醚柳胺 (rafoxanide)、苜呋菊酯 (resmethrin)、鱼藤酮 (rotenone)、鱼泥汀 (ryania)、

[0258] 沙巴草 (sabadilla)、八甲磷 (schradan)、赛拉菌素 (selamectin)、灭虫硅醚 (silaflofen)、亚砷酸钠 (sodium arsenite)、氟化钠 (sodium fluoride)、六氟硅酸钠 (sodium hexafluorosilicate)、硫氰酸钠 (sodium thiocyanate)、苏果 (sophamide)、多虫菌素 (spinetoram)、艾克敌 (spinosad)、螺螨酯 (spirodiclofen)、螺甲螨酯 (spiromesifen)、螺虫乙酯 (spirotetramat)、磺苯醚隆 (sulcofuron)、舒非仑 (sulfiram)、氟虫胺 (sulfluramid)、硫特普 (sulfotep)、sulfoxaflor、硫黄 (sulfur)、硫酰氟 (sulfuryl fluoride)、乙丙硫磷 (sulprofos)、

[0259]  $\tau$ -氟胺氰菊酯 (tau fluvalinate)、噻螨威 (tazimcarb)、滴滴滴 (TDE)、双苯酰肼 (tebufenozide)、吡螨胺 (tebufenpyrad)、噻丙磷 (tebupirimfos)、伏虫隆 (teflubenzuron)、七氟菊酯 (tefluthrin)、双硫磷 (temephos)、特普 (TEPP)、环戊烯丙菊酯 (terallethrin)、特丁磷 (terbufos)、四氯乙烷 (tetrachloroethane)、杀虫畏 (tetrachlorvinphos)、胺菊酯 (tetramethrin)、三氯杀螨砜 (tetradifon)、tetramethylfluthrin、杀螨霉素 (tetranactin)、杀螨好 (tetrasul)、 $\theta$ -氯氰菊酯 (thetacypermethrin)、噻虫啉 (thiacloprid)、噻虫嗪 (thiamethoxam)、噻氯磷 (thicrofos)、抗虫威 (thiocarboxime)、硫环杀 (thiocyclam)、硫双灭多威 (thiodicarb)、特氨叉 (thiofanox)、甲基乙拌磷 (thiometon)、硫磷嗪 (thionazin)、克杀螨 (thioquinox)、杀虫双 (thiosultap)、敌贝特 (thuringiensin)、啉虫酰胺 (tolfenpyrad)、四溴菊酯 (tralomethrin)、四氟菊酯 (transfluthrin)、反氯菊酯 (transpermethrin)、苯螨噻 (triarathene)、醚苯磺隆 (triazamate)、三唑磷 (triazophos)、敌百虫 (trichlorfon)、异皮蝇磷 (trichlormetaphos-3)、壤虫磷 (trichloronat)、氯苯乙丙磷 (trifenofos)、杀虫隆 (triflumuron)、混杀威 (trimethacarb)、硫烯酸酯 (triprene)、

[0260] 蚜灭多 (vamidothion)、氟吡啉虫 (vaniliprole)、verticilide、

[0261] 二甲威 (XMC)、灭杀威 (xylylcarb)、

[0262]  $\zeta$ -氯氰菊酯 (zeta cypermethrin) 和 zolaprofos。

[0263] 另外,可使用上述杀虫剂的任何组合。

[0264] 出于经济和协同作用的原因,该申请公开的本发明也可与除草剂和杀真菌剂一起使用。

[0265] 出于经济和协同作用的原因,该申请公开的本发明可与抗菌剂 (antimicrobial)、杀菌剂 (bactericide)、落叶剂 (defoliant)、安全剂 (safrner)、增效剂 (synergist)、杀藻剂 (algaecide)、引诱剂 (attractant)、干燥剂 (desiccant)、信息素 (pheromone)、防护剂 (repellant)、动物浸泡剂 (animal dip)、杀鸟剂 (avicide)、消毒剂 (disinfectants)、化学信息素 (semiochemical) 和杀软体动物剂 (molluscicide) (这些类别未必是互相排斥的) 一起使用。

[0266] 另外,以下公知的化合物可与本发明一起使用:luensulfone、fufenozide、吡蚜酮 (pymetrozine)、IKA-2002、IKI-2002、ZJ0967、IPP-10、JT-L001、N-乙基-2,2-二氯-1-甲基环丙烷甲酰胺-2-(2,6-二氯- $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha$ -三氟-对甲苯基) 胺。

[0267] 更多的信息参见该申请提交日期前的“Compendium of Pesticide

CommonNames” (<http://www.alanwood.net/pesticides/index.html>)。还参见“The PesticideManual” 14<sup>th</sup> Edition, edited by C D S Tomlin, copyright 2006 by British CropProduction Council。

[0268] 协同性混合物

[0269] 该申请公开的本发明可与其它化合物（例如在标题“混合物”下提及的那些化合物）一起使用以形成协同性混合物，其中所述混合物中各种化合物的作用模式是相同、类似或不同的。

[0270] 作用模式的实例包括但不限于：乙酰胆碱酯酶抑制剂；钠通道调节剂；壳多糖生物合成抑制剂 (chitin biosynthesis inhibitor)；GABA 门控氯化物通道拮抗剂 (GABA-gated chloride channel antagonist)；GABA 和谷氨酸门控氯化物通道激动剂 (GABA and glutamate-gated chloride channel agonist)；乙酰胆碱受体激动剂；MET I 抑制剂；由 Mg 刺激的 ATP 酶抑制剂 (Mg-stimulated ATPase inhibitor)；烟碱性乙酰胆碱受体；中肠膜破裂剂 (midgut membrane disrupter)；和氧化磷酸化中断剂 (oxidative phosphorylation disrupter)。

[0271] 另外，已知以下化合物为增效剂且可与该申请公开的本发明一起使用：胡椒基丁醚 (piperonyl butoxide)、增效醛 (piprotal)、增效酯 (propyl isome)、增效菊 (sesamex)、芝麻啉 (sesamolin) 和亚砞 (sulfoxide)。

[0272] 制剂

[0273] 杀虫剂几乎不适于以其纯形式来施用。通常需要加入其它物质，从而使杀虫剂可按所需要的浓度和合适的形式来使用，由此易于施用、处理、运输、贮存和使杀虫剂活性最大化。因此，将杀虫剂配制成例如诱饵 (bait)、浓缩乳剂、粉剂 (dust)、可乳化浓缩物 (emulsifiable concentrate)、熏蒸剂 (fumigant)、凝胶、颗粒、微囊形式 (microencapsulation)、种子处理形式 (seed treatment)、混悬浓缩物、混悬乳剂 (suspoemulsion)、片剂、水溶性液体、水可分散颗粒或干燥可流动物 (dry flowable)、可润湿粉末 (wetable powder) 和超低体积溶液 (ultra low volume solution)。

[0274] 关于制剂类型的进一步信息参见“Catalogue of Pesticide Formulation Types and International Coding System” Technical Monograph n° 2, 5<sup>th</sup> Edition by CropLife International (2002)。

[0275] 杀虫剂最通常以由所述杀虫剂的浓缩制剂制备的含水混悬剂或乳剂的形式来施用。这样的水溶性制剂、水可混悬的制剂或可乳化的制剂为固体（通常称为可润湿粉末或水可分散颗粒）或液体（通常称为可乳化浓缩物或含水混悬剂）。可润湿粉末（其可被压制以形成水可分散颗粒）包含杀虫剂、载体和表面活性剂的充分混合物 (intimate mixture)。杀虫剂的浓度通常为约 10wt%（重量百分比）至约 90wt%。载体通常选自硅镁土 (attapulgitic clay)、蒙脱土 (montmorillonite clay)、硅藻土 (diatomaceous earth) 或精制硅酸盐 (purified silicate)。有效的表面活性剂（占可润湿粉末的约 0.5% 至约 10%）选自磺酸化的木质素、缩合的萘磺酸盐、萘磺酸盐、烷基苯磺酸盐、烷基硫酸盐和非离子型表面活性剂（例如烷基酚的氧化乙烯加成物）。

[0276] 杀虫剂的可乳化浓缩物包含溶解在载体（所述载体为水可混合的溶剂或水不可混合的有机溶剂和乳化剂的混合物）中的合适浓度的杀虫剂（例如每升液体约 50 至约 500

克)。有用的有机溶剂包括芳族溶剂（特别是二甲苯）和石油馏分（特别是石油中的高沸点萘部分和烯烃部分例如重芳族石脑油）。也可使用其它有机溶剂例如萘类溶剂（包括松香衍生物）、脂族酮（例如环己酮）和复杂的醇（例如 2-乙氧基乙醇）。适于可乳化浓缩物的乳化剂选自常见的阴离子型表面活性剂和非离子型表面活性剂。

[0277] 含水混悬剂包括水不溶性杀虫剂分散在含水载体中的混悬剂，其浓度为约 5wt% 至约 50wt%。混悬剂如下制备：对杀虫剂进行微细研磨且将其剧烈混合到载体中，所述载体包含水和表面活性剂。也可加入无机盐和合成胶或天然胶等成分以增加含水载体的密度和粘度。通常最有效的是，通过在装置例如砂磨机 (sand mill)、球磨机 (ball mill) 或活塞式匀化器 (piston-type homogenizer) 中制备含水混合物且对其进行匀化来同时研磨和混合杀虫剂。

[0278] 杀虫剂也可按颗粒组合物的形式来施用，所述颗粒组合物特别可用于施用到土壤中。颗粒组合物通常含有分散在载体中的约 0.5wt% 至约 10wt% 的杀虫剂，所述载体包括粘土 (clay) 或类似的物质。上述组合物通常如下制备：将杀虫剂溶解在合适的溶剂中且将其施用到颗粒载体上，所述颗粒载体已被预先制成合适的粒度（范围为约 0.5 至 3mm）。上述组合物也可如下制备：将载体和化合物制成面团状或糊状，然后压碎且干燥，从而得到所需颗粒粒度。

[0279] 含有杀虫剂的粉剂如下制备：对呈粉末形式的杀虫剂与合适的粉尘状农用载体（例如高岭粘土、研碎的火山石等）进行充分混合。粉剂可合适地含有约 1% 至约 10% 杀虫剂。它们可用于拌种 (seed dressing) 或通过粉尘鼓风机而用于叶面施用 (foliage application)。

[0280] 同样可行的是，施用呈溶液形式的杀虫剂（在广泛用于农业化学的合适有机溶剂（通常为石油 (petroleum oil) 例如喷雾油）中）。

[0281] 杀虫剂也可按气溶胶组合物的形式来施用。在这样的组合物中，将杀虫剂溶解或分散在载体中，所述载体为可产生压力的推进剂混合物。将气溶胶组合物包装在容器中，通过雾化阀将所述混合物从所述容器中分散出来。

[0282] 当将杀虫剂与食物或引诱剂混合或与食物和引诱剂混合时，得到杀虫剂诱饵。当害虫吃掉诱饵时，它们也摄入了杀虫剂。诱饵可呈颗粒、凝胶、可流动的粉末、液体或固体的形式。它们用于害虫藏身处。

[0283] 熏蒸剂是这样的杀虫剂，其具有相对高的蒸汽压，因此可按气体形式存在，所述气体的浓度足以杀死土壤或密封空间中的害虫。熏蒸剂的毒性与其浓度和暴露时间成比例。它们的特征在于具有良好的扩散能力且通过渗透到害虫的呼吸系统中或通过害虫的表皮被吸收来发挥作用。施用熏蒸剂以在气密房间或气密建筑物中或在专门的腔室中对防气片 (gas proof sheet) 下的贮存产品害虫 (stored product pest) 进行防治。

[0284] 杀虫剂可如下微囊化：将杀虫剂粒子或小滴混悬在各种类型的塑料聚合物 (plastic polymer) 中。通过改变聚合物的化学性质或通过改变处理中的因素，可形成具有各种大小、各种溶解度、各种壁厚度和各种渗透度的微囊。这些因素控制其中活性成分的释放速率，而释放速率又影响产品的残留性能、作用速率和气味。

[0285] 油溶液浓缩物如下制备：将杀虫剂溶解在将使杀虫剂保持为溶液形式的溶剂中。杀虫剂的油溶液由于溶剂本身具有杀虫作用和体被 (integument) 蜡质覆盖物 (waxy

covering) 的溶解增加了杀虫剂的摄取速率而通常提供比其它制剂快的击倒及杀死害虫作用。油溶液的其它优点包括较好的贮存稳定性、较好的裂缝渗透性和较好的油腻表面粘附性。

[0286] 另一个实施方案为水包油型乳剂,其中所述乳剂包含油性小球 (oilyglobule),所述油性小球各自提供有层状液晶包衣 (lamellar liquid crystalcoating) 且分散在水相中,其中每个油性小球包含至少一种具有农业活性的化合物且各自包衣有单层的层或几层的层,所述层包含 (1) 至少一种非离子型亲脂性表面活性剂、(2) 至少一种非离子型亲水性表面活性剂和 (3) 至少一种离子型表面活性剂,其中所述小球具有小于 800 纳米的平均粒径。关于该实施方案的进一步信息参见美国专利公开文本 20070027034(公开日期为 2007 年 2 月 1 日且专利申请号为 11/495, 228)。为了易于使用,该实施方案将被称为“OIWE”。

[0287] 进一步的信息参见“*Insect Pest Management*”2<sup>nd</sup> Edition by D. Dent, copyright CAB International(2000)。另外,更详细的信息参见“*Handbook of PestControl-The Behavior, LifeHistory, and Control of Household Pests*”by ArnoldMallis,9<sup>th</sup> Edition, copyright 2004by GIE Media Inc。

[0288] 其它制剂组分

[0289] 通常,当该申请公开的本发明在制剂中使用,所述制剂也可含有其它组分。这些组分包括但不限于(这是非穷举性且非互相排斥性的列举)润湿剂、展布剂 (spreader)、粘着剂、渗透剂、缓冲剂、隔离剂 (sequestering agent)、防飘移剂 (drift reduction agent)、相容剂 (compatibility agent)、消泡剂、清洁剂和乳化剂。以下描述了几种组分。

[0290] 润湿剂是这样的物质,当将其加到液体中时,所述物质通过降低液体和液体在其上展布的表面之间的界面张力来增加液体的展布或渗透能力。润湿剂在农用化学制剂中发挥两种主要功能:在处理和制造期间增加粉末在水中的润湿速率以制备用于可溶性液体的浓缩物或混悬浓缩物;和在将产品与水在喷雾罐中混合期间减少可润湿粉末的润湿时间且改善水向水可分散颗粒中的渗透。用于可润湿粉末、混悬浓缩物和水可分散颗粒制剂中的润湿剂的实例为月桂基硫酸钠、二辛基磺基琥珀酸钠 (sodium dioctyl sulphosuccinate)、烷基酚乙氧基化物和脂肪醇乙氧基化物。

[0291] 分散剂是这样的物质,所述物质吸附到粒子的表面上且有助于保持粒子的分散状态及防止粒子重新聚集。将分散剂加到农用化学制剂中以有助于制造期间的分散和混悬且有助于确保粒子在喷雾罐中重新分散到水中。它们广泛用于可润湿粉末、混悬浓缩物和水可分散颗粒中。用作分散剂表面活性剂具有牢固吸附到粒子表面上的能力且提供对抗粒子重新聚集的荷电屏障或立体屏障。最常用的表面活性剂为阴离子型表面活性剂、非离子型表面活性剂或这两种类型的混合物。对于可润湿粉末制剂,最常见的分散剂为木质素磺酸钠 (sodium lignosulphonate)。对于混悬浓缩物,非常好的吸附和稳定作用使用聚电解质 (polyelectrolyte) 例如萘磺酸钠甲醛缩合物 (sodium naphthalenesulphonate formaldehyde condensate) 来得到。也使用三苯乙烯基苯酚乙氧基化物磷酸酯 (tristyrylphenol ethoxylate phosphate ester)。有时将非离子型表面活性剂(例如烷基芳基氧化乙烯缩合物 (alkylarylethylene oxide condensate) 和 E0-P0 嵌段共聚物) 与阴离子型表面活性剂组合起来作为用于混悬浓缩物的分散剂。近年来,已开发出分子量非常高的聚合物表面活性剂的新颖类型作为分散剂。这些分散剂具有非常长的疏水性“骨架”和

形成“梳”状表面活性剂的“齿”的很多个氧化乙烯链。这些高分子量聚合物可为混悬浓缩物提供非常好的长期稳定性,这是因为疏水性骨架具有固定到粒子表面上的多个锚点。用于农用化学制剂的分散剂的实例为木质素磺酸钠、萘磺酸钠甲醛缩合物、三苯乙烯基苯酚乙氧基化物磷酸酯、脂肪醇乙氧基化物、烷基乙氧基化物、EO-PO 嵌段共聚物和接枝共聚物。

[0292] 乳化剂是使一种液相的小滴于另一种液相中的混悬剂稳定的物质。在没有乳化剂的情况下,两种液体会分离成两个不可混合的液相。最常用的乳化剂共混物含有具有 12 个或更多个氧化乙烯单元的烷基酚或脂肪醇及十二烷基苯磺酸的油溶性钙盐。范围为 8 至 18 的亲水亲油平衡 (“HLB”) 值通常将提供良好的稳定乳剂。乳剂稳定性有时可通过加入少量 EO-PO 嵌段共聚物表面活性剂来改善。

[0293] 增溶剂是在水中当浓度超过临界胶束浓度时将形成胶束的表面活性剂。然后胶束能够在胶束的疏水部分内溶解或增溶水不溶性物质。通常用于增溶的表面活性剂的类型为非离子型表面活性剂:去水山梨糖醇单油酸酯 (sorbitan monooleate)、去水山梨糖醇单油酸酯乙氧基化物 (sorbitan monooleateethoxylate) 和油酸甲酯 (methyl oleate ester)。

[0294] 表面活性剂有时单独使用或有时与其它添加剂 (例如作为喷雾罐混合物辅料的矿物油或植物油) 一起使用以改善杀虫剂对靶标的生物性能。用于生物增强 (bioenhancement) 的表面活性剂的类型通常取决于杀虫剂的性质和作用模式。然而,它们通常是非离子型的,例如烷基乙氧基化物、线性脂肪醇乙氧基化物或脂族胺乙氧基化物。

[0295] 农用制剂中的载体或稀释剂是加到杀虫剂中以得到具有所需强度的产品的物质。载体通常为具有高吸收能力 (absorptive capacity) 的物质,而稀释剂通常为具有低吸收能力的物质。载体和稀释剂用在粉剂制剂、可润湿粉末制剂、颗粒制剂和水可分散颗粒制剂中。

[0296] 有机溶剂主要用在可乳化浓缩物制剂和 ULV 制剂中及以较小的程度用在颗粒制剂中。有时使用溶剂的混合物。第一主要组的溶剂为脂族石蜡基油 (paraffinic oil) 例如煤油或精炼石蜡。第二主要组及最常见的溶剂包括芳族溶剂例如二甲苯和分子量较高的馏分即 C<sub>9</sub> 和 C<sub>10</sub> 芳族溶剂。氯代烃可用作共溶剂以当将制剂乳化到水中时防止杀虫剂的结晶。有时醇类用作共溶剂以增加溶剂能力 (solvent power)。

[0297] 增稠剂或胶凝剂主要用在混悬浓缩物制剂、乳剂制剂和混悬乳剂制剂中以改变液体的流变学或流动性且防止经分散的颗粒或小滴发生分离或沉降。增稠剂、胶凝剂和抗沉降剂通常分为两类即水不溶性粒子和水溶性聚合物。混悬浓缩物制剂可使用粘土和硅石来制备。这些类型的物质的实例包括但不限于蒙脱石例如膨润土;硅酸镁铝;和活性白土 (attapulgate)。水溶性多糖已用作增稠-胶凝剂多年。最常用的多糖的类型为种子或海藻的天然提取物或为纤维素的合成衍生物。这些类型的物质的实例包括但不限于瓜尔胶、豆角胶 (locust bean gum)、角叉菜胶 (carrageenan)、藻酸盐、甲基纤维素、羧甲基纤维素钠 (SCMC) 或羟乙基纤维素 (HEC)。其它类型的抗沉降剂基于改性淀粉、聚丙烯酸酯、聚乙烯醇和聚氧化乙烯。另一种良好的抗沉降剂为黄原胶。

[0298] 微生物引起制剂产品的酸败 (spoilage)。因此,防腐剂用于消除或减小微生物的作用。这些物质的实例包括但不限于丙酸及其钠盐、山梨酸及其钠盐或钾盐、苯甲酸及其钾盐、对羟基苯甲酸钠盐、对羟基苯甲酸甲酯和 1,2- 苯并异噻唑啉 -3- 酮 (BIT)。

[0299] 降低界面张力的表面活性剂的存在通常导致水基制剂当生产和通过喷雾罐来施

用时在混合操作期间起泡。为了减小起泡倾向,通常在生产阶段或在装入瓶中前加入消泡剂。通常有两种类型的消泡剂即硅氧烷类和非硅氧烷类。硅氧烷类通常为聚二甲基硅氧烷的水性乳剂,而非硅氧烷类消泡剂为水不溶性油(例如辛醇和壬醇)或硅石(silica)。在这两种情况下,消泡剂的功能都是从空气-水界面中置换表面活性剂。

[0300] 进一步的信息参见“Chemistry and Technology of Agrochemical Formulations” edited by D. A. Knowles, copyright 1998 by Kluwer Academic Publishers。还参见“Insecticides in Agriculture and Environment-Retrospects and Prospects” by A. S. Perry, I. Yamamoto, I. Ishaaya, and R. Perry, copyright 1998 by Springer-Verlag。

[0301] 施用

[0302] 待施用到存在害虫的位置的杀虫剂的实际量不是关键的且可容易地由本领域技术人员来确定。通常,预期浓度为每公顷约 0.01 克的杀虫剂至浓度为每公顷约 5000 克的杀虫剂可提供良好的防治。

[0303] 杀虫剂被施用到的位置可以是害虫占据的任何位置,例如蔬菜作物、水果树和坚果树、葡萄藤、观赏植物、家畜、建筑物的内表面或外表面及建筑物周围的土壤。

[0304] 通常,就诱饵而言,将诱饵置于例如白蚁可与诱饵发生接触的场所。也可将诱饵施用到例如蚂蚁、白蚁、蟑螂和苍蝇可与诱饵发生接触的建筑物表面(水平表面、垂直表面或倾斜表面)。

[0305] 由于一些害虫的卵具有抵抗杀虫剂的独特能力,因此可能需要反复施用以防治新出现的幼虫。

[0306] 杀虫剂在植物中的系统移动可用于通过将杀虫剂施用到植物的不同部位而对植物的另一个部位进行害虫防治。例如,对食叶昆虫的防治可通过滴注灌溉施用或沟槽施用或通过种植前对种子进行处理来实现。对种子的处理可用于所有类型的种子,包括将生长成遗传转化为表达特定属性的植物的那些种子。代表性的实例包括表达对无脊椎害虫(例如苏芸金杆菌(*Bacillus thuringiensis*))具有毒性的蛋白质和/或双链 RNA、Bt Cry 毒素、Bt Vip 毒素、RNAi 或其它杀虫毒素的那些种子或植物、表达除草剂抵抗性的那些种子(例如“Roundup Ready”种子)或具有“叠加”外源基因的那些种子,所述“叠加”外源基因表达杀虫毒素、除草剂抵抗性、营养提高特性或任何其它有益特性。另外,用该申请公开的本发明进行的所述种子处理还可增强植物较好耐受应激生长条件的能力。这导致较健康较旺盛的植物,由此可在收获时得到较高的产量。

[0307] 应该容易理解的是,本发明可用于经遗传转化以表达特定属性例如苏芸金杆菌、RNAi 或其它杀虫毒素的那些植物或表达除草剂抵抗性的那些植物或具有“叠加”外源基因的那些植物,所述“叠加”外源基因表达杀虫毒素、除草剂抵抗性、营养提高特性或任何其它有益特性。

[0308] 该申请公开的本发明适于在兽医方面或在动物饲养领域(为了避免疑问,所述方面和领域包括宠物例如猫、狗和鸟)防治内寄生物(endoparasite)和外寄生物(ectoparasite)。本发明化合物在此以已知的方式来施用,诸如以例如片剂、胶囊剂、饮用剂或颗粒剂的形式来口服给药、以例如浸蘸、喷雾、倾倒、点样和撒粉的形式来进行皮肤施用及以例如注射剂的形式来进行胃肠外给药。

[0309] 该申请公开的本发明也可有利地用于家畜饲养（例如牛、羊、猪、鸡和鹅）。将合适的制剂与饮用水或饲料一起口服给药于动物。合适的剂量和制剂取决于物种。

[0310] 在杀虫剂可被商业使用或商业销售前，杀虫剂经历各种政府当局（当地、地区、州、国家和国际）的漫长评价过程。对大量数据的要求由管理当局来规定且必须通过得到数据来满足及由产品登记人或由代表产品登记人的其他人来提交。然后这些政府当局对所述数据进行评价且若作出对安全性的确定，则将产品登记许可提供给潜在的使用者或销售者。然后在产品登记被授予和认可的地方，所述使用者或销售者可使用或销售所述杀虫剂。

[0311] 该申请中的标题仅是出于方便目的，而决不是用于解释该申请中的任何部分。