



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103288754 A

(43) 申请公布日 2013. 09. 11

(21) 申请号 201310073833. 6

森本雅之 吉田正德

(22) 申请日 2000. 11. 02

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

(30) 优先权数据

利商标事务所 11038

312297/1999 1999. 11. 02 JP

代理人 殷骏

094493/2000 2000. 03. 30 JP

(51) Int. Cl.

(62) 分案原申请数据

C07D 239/80 (2006. 01)

00136858. 3 2000. 11. 02

C07D 401/12 (2006. 01)

(71) 申请人 日本农药株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 上原正浩 渡边政光 木村雅行

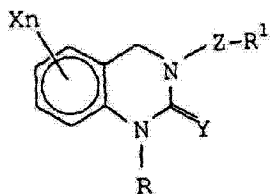
权利要求书6页 说明书47页

(54) 发明名称

取代的氨基喹唑啉酮(硫酮)衍生物或其盐, 其中间体和害虫控制剂及其使用方法

(57) 摘要

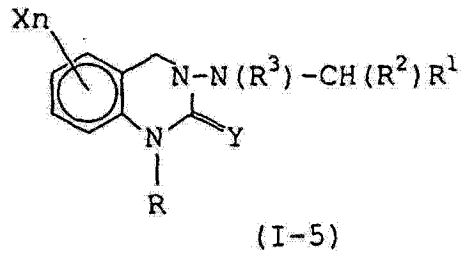
一种含有通式(I)表示的取代的氨基喹唑啉酮(硫酮)衍生物或其盐:



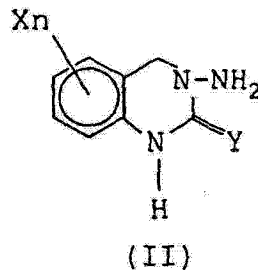
(I) [其中R是

H, OH, 甲酰基, 卤代 (C₁₋₆) 烷基, 羟基 (C₁₋₆) 烷基, (C₂₋₆) 链烯基, (取代的) 氨基 (C₁₋₆) 烷基, (取代的) 氨基羰基, (取代的) 苯基 (C₁₋₃) 烷基, (取代的) 苯基炔基 (C₁₋₃) 烷基, 1,3- 二氧戊环-2-基-(C₁₋₃) 烷基, 邻苯二甲酰亚氨基 (C₁₋₆) 烷基等; R¹是具有1到3个选自O, S和N的杂原子的5或6元杂环; Y是O或S; Z是式 -N = C(R₂)- 或 -N(R³)-CH(R²)- 的基团(其中R²和R³各为氢原子, (C₁₋₆) 烷基等); X是Br, I, OH, CN, (C₁₋₆) 烷基, (C₂₋₆) 链烯基, (取代的) 氨基羰基, (取代的) 苯氧基等; n优选0到4的整数]作为活性组分的害虫控制剂, 并且所述的取代的氨基喹唑啉酮衍生物或其盐在低剂量时对 *Trialeurodes vaporariorum* (温室粉虱) 等具有出色的杀虫效果, 而具有类似化学结构的常规化合物不具有上述杀虫作用。

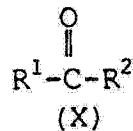
1. 通式 (I-5) 表示的化合物或其盐的制备方法：



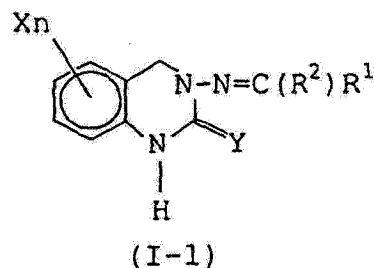
其包括将通式 (II) 表示的化合物



与通式 (X) 表示的化合物反应



以生成通式 (I-1) 表示的化合物



其中 R 是氢原子；羟基；甲酰基；(C₁₋₁₂) 烷基；卤代 (C₁₋₆) 烷基；羟基 (C₁₋₆) 烷基；(C₂₋₆) 链烯基；(C₂₋₆) 炔基；(C₁₋₆) 烷氧基；卤代 (C₁₋₆) 烷氧基；(C₁₋₆) 烷氧基 (C₁₋₃) 烷基；(C₁₋₆) 烷氧基 (C₁₋₃) 烷氧基 (C₁₋₃) 烷基；(C₁₋₆) 烷硫基；卤代 (C₁₋₆) 烷硫基；(C₁₋₆) 烷基亚磺酰基；(C₁₋₆) 烷基磺酰基；(C₁₋₆) 烷硫基 (C₁₋₃) 烷基；二 (C₁₋₆) 烷氧基 (C₁₋₃) 烷基，其中 (C₁₋₆) 烷氧基可以相同或不同；未取代的氨基 (C₁₋₆) 烷基；具有一个或两个取代基的取代氨基 (C₁₋₆) 烷基，其中取代基可以相同或不同，选自 (C₁₋₆) 烷基，卤代 (C₁₋₆) 烷基，(C₂₋₆) 链烯基和 (C₂₋₆) 炔基；氰基 (C₁₋₆) 烷基；(C₁₋₆) 烷基羰基；(C₁₋₆) 烷氧基羰基；羟基羰基 (C₁₋₃) 烷基；(C₁₋₆) 烷氧基羰基 (C₁₋₃) 烷基；未取代的氨基羰基；具有一个或两个取代基的取代氨基羰基，其中取代基可以相同或不同，选自 (C₁₋₆) 烷基，(C₂₋₆) 链烯基和 (C₂₋₆) 炔基；(C₃₋₆) 环烷基 (C₁₋₃) 烷基；未取代的苯基 (C₁₋₃) 烷基；环上具有 1-5 个取代基的取代苯基 (C₁₋₃) 烷基，其中取代基可以相同或不同，选自卤原子，硝基，氰基，(C₁₋₆) 烷基，卤代 (C₁₋₆) 烷基，(C₁₋₆) 烷氧基，卤代 (C₁₋₆) 烷氧基，(C₁₋₆) 烷硫基和卤代 (C₁₋₆) 烷硫基；未取代的苯基羰基；环上具有 1-5 个取代基的取代苯基羰基，其中取代基可以相同或不同，选自卤原子，硝基，氰基，(C₁₋₆) 烷基，卤代 (C₁₋₆) 烷基，(C₁₋₆) 烷氧基，卤代 (C₁₋₆) 烷氧基，(C₁₋₆) 烷硫基和卤代 (C₁₋₆) 烷硫基；未取代的苯硫基；环上具有 1-5 个取代基的取代苯硫基，其中取代基可以相同或不同，选自卤原子，硝基，

氰基, (C₁₋₆) 烷基, 卤代 (C₁₋₆) 烷基, (C₁₋₆) 烷氧基, 卤代 (C₁₋₆) 烷氧基, (C₁₋₆) 烷硫基和卤代 (C₁₋₆) 烷硫基; 未取代的苯基磺酰基; 环上具有 1-5 个取代基的取代苯基磺酰基, 其中取代基可以相同或不同, 选自卤原子, 硝基, 氰基, (C₁₋₆) 烷基, 卤代 (C₁₋₆) 烷基, (C₁₋₆) 烷氧基, 卤代 (C₁₋₆) 烷氧基, (C₁₋₆) 烷硫基和卤代 (C₁₋₆) 烷硫基; 未取代的苯基 (C₁₋₆) 烷基磺酰基; 环上具有 1-5 个取代基的取代苯基 (C₁₋₆) 烷基磺酰基, 其中取代基可以相同或不同, 选自卤原子, 硝基, 氰基, (C₁₋₆) 烷基, 卤代 (C₁₋₆) 烷基, (C₁₋₆) 烷氧基, 卤代 (C₁₋₆) 烷氧基, (C₁₋₆) 烷硫基和卤代 (C₁₋₆) 烷硫基; 未取代的苯氧基羰基; 环上具有 1-5 个取代基的取代苯氧基羰基, 其中取代基可以相同或不同, 选自卤原子, 硝基, 氰基, (C₁₋₆) 烷基, 卤代 (C₁₋₆) 烷基, (C₁₋₆) 烷氧基, 卤代 (C₁₋₆) 烷氧基, (C₁₋₆) 烷硫基和卤代 (C₁₋₆) 烷硫基; 未取代的苯氧基 (C₁₋₃) 烷基; 环上具有 1-5 个取代基的取代苯氧基 (C₁₋₃) 烷基, 其中取代基可以相同或不同, 选自卤原子, 硝基, 氰基, (C₁₋₆) 烷基, 卤代 (C₁₋₆) 烷基, (C₁₋₆) 烷氧基, 卤代 (C₁₋₆) 烷氧基, (C₁₋₆) 烷硫基和卤代 (C₁₋₆) 烷硫基; 未取代的苯基 (C₂₋₆) 链烯基; 环上具有 1-5 个取代基的取代苯基 (C₂₋₆) 链烯基, 其中取代基可以相同或不同, 选自卤原子, 硝基, 氰基, (C₁₋₆) 烷基, 卤代 (C₁₋₆) 烷基, (C₁₋₆) 烷氧基, 卤代 (C₁₋₆) 烷氧基, (C₁₋₆) 烷硫基, 卤代 (C₁₋₆) 烷硫基和 (C₁₋₂) 亚烷基二氧基; 未取代的苯基 (C₂₋₆) 炔基; 环上具有 1-5 个取代基的取代苯基 (C₂₋₆) 炔基, 其中取代基可以相同或不同, 选自卤原子, 硝基, 氰基, (C₁₋₆) 烷基, 卤代 (C₁₋₆) 烷基, (C₁₋₆) 烷氧基, 卤代 (C₁₋₆) 烷氧基, (C₁₋₆) 烷硫基, 卤代 (C₁₋₆) 烷硫基和 (C₁₋₂) 亚烷基二氧基; 未取代的苯基 (C₂₋₄) 炔基 (C₁₋₃) 烷基; 环上具有 1-5 个取代基的取代苯基 (C₂₋₄) 炔基 (C₁₋₃) 烷基, 其中取代基可以相同或不同, 选自卤原子, 硝基, 氰基, (C₁₋₆) 烷基, 卤代 (C₁₋₆) 烷基, (C₁₋₆) 烷氧基, 卤代 (C₁₋₆) 烷氧基, (C₁₋₆) 烷硫基, 卤代 (C₁₋₆) 烷硫基和 (C₁₋₂) 亚烷基二氧基; 1,3- 二氧戊环 -2- 基 (C₁₋₃) 烷基; 或邻苯二甲酰亚氨基 (C₁₋₆) 烷基,

R¹ 是具有 1-3 个杂原子的 5- 或 6- 元杂环, 其中杂原子可以相同或不同, 选自氧原子, 硫原子和氮原子, 所述杂环可以具有 1-5 个取代基, 其中取代基可以相同或不同, 选自卤原子, 氰基, (C₁₋₆) 烷基, 卤代 (C₁₋₆) 烷基和 (C₁₋₆) 烷氧基, 并且杂环中的氮原子可以形成 N- 氧化物基团,

R² 是氢原子, (C₁₋₆) 烷基或卤代 (C₁₋₆) 烷基

Y 是氧原子或硫原子,

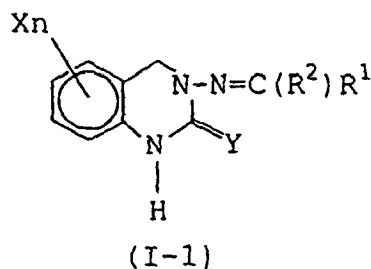
R³ 是氢原子, (C₁₋₆) 烷基, 甲酰基, (C₁₋₃) 烷基羰基或卤代 (C₁₋₃) 烷基羰基,

X 可以相同或不同, 是溴原子, 碘原子; 羟基; 氰基; (C₁₋₆) 烷基; 卤代 (C₁₋₁₀) 烷基; (C₂₋₆) 链烯基; 卤代 (C₂₋₆) 链烯基; (C₂₋₆) 炔基; (C₁₋₆) 烷氧基; 卤代 (C₁₋₆) 烷氧基; (C₁₋₆) 烷硫基; 卤代 (C₁₋₆) 烷硫基; (C₁₋₆) 烷基亚磺酰基; 卤代 (C₁₋₆) 烷基亚磺酰基; (C₁₋₆) 烷基磺酰基; 卤代 (C₁₋₆) 烷基磺酰基; 卤代 (C₁₋₆) 烷氧基卤代 (C₁₋₆) 烷氧基; 羧基; (C₁₋₆) 烷氧羰基; 未取代的氨基羰基; 具有一个或两个取代基的取代氨基羰基, 其中取代基可以相同或不同, 选自 (C₁₋₆) 烷基, (C₂₋₆) 链烯基和 (C₂₋₆) 炔基; 羧基 (C₁₋₆) 烷基; (C₁₋₆) 烷氧羰基 (C₁₋₃) 烷基; 未取代的氨基羰基 (C₁₋₃) 烷基; 具有一个或两个取代基的取代氨基羰基 (C₁₋₃) 烷基, 其中取代基可以相同或不同, 选自 (C₁₋₆) 烷基, (C₂₋₆) 链烯基和 (C₂₋₆) 炔基; 磺酸基; 未取代的氨基磺酰基; (C₁₋₆) 烷氧基磺酰基; 具有一个或两个取代基的取代氨基磺酰基, 其中取代基可以相同或不同, 选自 (C₁₋₆) 烷基, (C₂₋₆) 链烯基和 (C₂₋₆) 炔基; 未取代的苯基; 环上具有 1-5 个取代基的取代苯基, 其中取代基可以相同或不同, 选自卤原子, 硝基, 氰基, (C₁₋₆) 烷基, 卤代

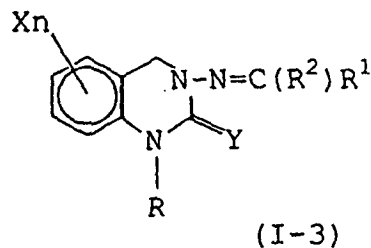
(C₁₋₆) 烷基, (C₁₋₆) 烷氧基, 卤代 (C₁₋₆) 烷氧基, (C₁₋₆) 烷硫基, 卤代 (C₁₋₆) 烷硫基, (C₁₋₆) 烷氧基磺酰基和具有一个或两个取代基的取代氨基磺酰基, 其中取代基可以相同或不同, 选自 (C₁₋₆) 烷基, (C₂₋₆) 链烯基和 (C₂₋₆) 炔基; 未取代的苯基 (C₁₋₃) 烷基; 环上具有 1—5 个取代基的取代苯基 (C₁₋₃) 烷基, 其中取代基可以相同或不同, 选自卤原子, 硝基, 氰基, (C₁₋₆) 烷基, 卤代 (C₁₋₆) 烷基, (C₁₋₆) 烷氧基, 卤代 (C₁₋₆) 烷氧基, (C₁₋₆) 烷硫基和卤代 (C₁₋₆) 烷硫基; 未取代的苯氧基; 环上具有 1-5 个取代基的取代苯氧基, 其中取代基可以相同或不同, 选自卤原子, 硝基, 氰基, (C₁₋₆) 烷基, 卤代 (C₁₋₆) 烷基, (C₁₋₆) 烷氧基, 卤代 (C₁₋₆) 烷氧基, (C₁₋₆) 烷硫基和卤代 (C₁₋₆) 烷硫基; 未取代的吡啶氧基; 环上具有 1 个或多个取代基的取代吡啶氧基, 其中取代基可以相同或不同, 选自卤原子, 硝基, 氰基, (C₁₋₆) 烷基, 卤代 (C₁₋₆) 烷基, (C₁₋₆) 烷氧基, 卤代 (C₁₋₆) 烷氧基, (C₁₋₆) 烷硫基和卤代 (C₁₋₆) 烷硫基; 以及

n 是 0 到 4 的整数。

2. 根据权利要求 1 的制备方法, 进一步包括将 R 引入通式 (I-1) 表示的化合物中

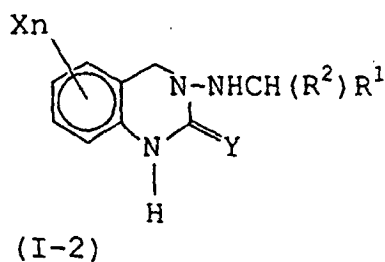


以生成通式 (I-3) 表示的化合物

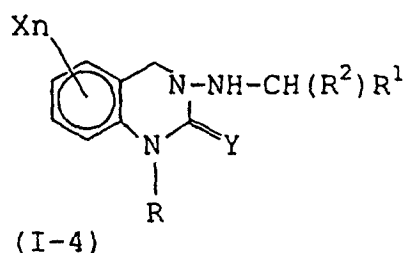


其中 R、R¹、R²、X、Y 和 n 如权利要求 1 中所定义。

3. 根据权利要求 1 的制备方法, 进一步包括还原通式 (I-1) 表示的化合物以生成通式 (I-2) 表示的化合物, 并将 R 引入通式 (I-2) 表示的化合物中



以生成通式 (I-4) 表示的化合物



其中 R、R¹、R²、X、Y 和 n 如权利要求 1 中所定义。

4. 根据权利要求 1 或 2 的制备方法, 其中

R 是氢原子; 乙酰基; (C₁₋₁₂) 烷基; 卤代 (C₁₋₆) 烷基; (C₂₋₆) 链烯基; (C₂₋₆) 炔基; (C₁₋₆) 烷氧基; 卤代 (C₁₋₆) 烷氧基; (C₁₋₆) 烷氧基 (C₁₋₃) 烷基; (C₁₋₆) 烷氧基 (C₁₋₃) 烷氧基 (C₁₋₃) 烷基; (C₁₋₆) 烷硫基; 卤代 (C₁₋₆) 烷硫基; 未取代的氨基 (C₁₋₆) 烷基; 具有一个或两个取代基的取代氨基 (C₁₋₆) 烷基, 其中取代基可以相同或不同, 选自 (C₁₋₆) 烷基, 卤代 (C₁₋₆) 烷基, (C₂₋₆) 链烯基和 (C₂₋₆) 炔基; 氰基 (C₁₋₆) 烷基; (C₁₋₆) 烷基羰基; (C₁₋₆) 烷氧基羰基; 羟基羰基 (C₁₋₃) 烷基; (C₁₋₆) 烷氧基羰基 (C₁₋₃) 烷基; (C₃₋₆) 环烷基 (C₁₋₃) 烷基; 未取代的苯基 (C₁₋₃) 烷基; 环上具有 1-5 个取代基的取代苯基 (C₁₋₃) 烷基, 其中取代基可以相同或不同, 选自卤原子, 硝基, 氰基, (C₁₋₆) 烷基, 卤代 (C₁₋₆) 烷基, (C₁₋₆) 烷氧基, 卤代 (C₁₋₆) 烷氧基, (C₁₋₆) 烷硫基和卤代 (C₁₋₆) 烷硫基; 未取代的苯基羰基; 环上具有 1-5 个取代基的取代苯基羰基, 其中取代基可以相同或不同, 选自卤原子, 硝基, 氰基, (C₁₋₆) 烷基, 卤代 (C₁₋₆) 烷基, (C₁₋₆) 烷氧基, 卤代 (C₁₋₆) 烷氧基, (C₁₋₆) 烷硫基和卤代 (C₁₋₆) 烷硫基; 未取代的苯硫基; 环上具有 1-5 个取代基的取代苯硫基, 其中取代基可以相同或不同, 选自卤原子, 硝基, 氰基, (C₁₋₆) 烷基, 卤代 (C₁₋₆) 烷基, (C₁₋₆) 烷氧基, 卤代 (C₁₋₆) 烷氧基, (C₁₋₆) 烷硫基和卤代 (C₁₋₆) 烷硫基; 未取代的苯基 (C₂₋₆) 链烯基; 环上具有 1-5 个取代基的取代苯基 (C₂₋₆) 链烯基, 其中取代基可以相同或不同, 选自卤原子, 硝基, 氰基, (C₁₋₆) 烷基, 卤代 (C₁₋₆) 烷基, (C₁₋₆) 烷氧基, 卤代 (C₁₋₆) 烷氧基, (C₁₋₆) 烷硫基, 卤代 (C₁₋₆) 烷硫基和 (C₁₋₂) 亚烷基二氧基; 未取代的苯基 (C₂₋₆) 炔基; 环上具有 1-5 个取代基的取代苯基 (C₂₋₄) 炔基 (C₁₋₃) 烷基, 其中取代基可以相同或不同, 选自卤原子, 硝基, 氰基, (C₁₋₆) 烷基, 卤代 (C₁₋₆) 烷基, (C₁₋₆) 烷氧基, 卤代 (C₁₋₆) 烷氧基, (C₁₋₆) 烷硫基, 卤代 (C₁₋₆) 烷硫基和 (C₁₋₂) 亚烷基二氧基,

R¹ 是具有 1-3 个杂原子的 5- 或 6- 元杂环, 其中杂原子可以相同或不同, 选自氧原子, 硫原子和氮原子, 所述杂环可以具有 1-5 个取代基, 其中取代基可以相同或不同, 选自卤原子, 氰基, (C₁₋₆) 烷基, 卤代 (C₁₋₆) 烷基和 (C₁₋₆) 烷氧基, 并且杂环中的氮原子可以形成 N- 氧化物基团,

R² 是氢原子, (C₁₋₆) 烷基或卤代 (C₁₋₆) 烷基

R³ 是氢原子, (C₁₋₆) 烷基, 乙酰基, (C₁₋₃) 烷基羰基或卤代 (C₁₋₃) 烷基羰基,

Y 是氧原子或硫原子,

X 可以相同或不同, 是溴原子, 碘原子; 羟基; (C₁₋₆) 烷基; (C₂₋₆) 链烯基; (C₂₋₆) 炔基; 卤代 (C₁₋₆) 烷基; (C₁₋₆) 烷氧基; 卤代 (C₁₋₆) 烷氧基; (C₁₋₆) 烷硫基; 卤代 (C₁₋₆) 烷硫基; (C₁₋₆) 烷基亚磺酰基; 卤代 (C₁₋₆) 烷基亚磺酰基; (C₁₋₆) 烷基磺酰基; 卤代 (C₁₋₆) 烷基磺酰基; 卤代 (C₁₋₆) 烷氧基卤代 (C₁₋₆) 烷氧基; 羧基; (C₁₋₆) 烷氧羰基; 未取代的氨基羰基; 具有一个或两个取代基的取代氨基羰基, 其中取代基可以相同或不同, 选自 (C₁₋₆) 烷基, (C₂₋₆) 链烯基和 (C₂₋₆) 炔基; 未取代的苯基; 环上具有 1-5 个取代基的取代苯基, 其中取代基可以相同或不同, 选自卤原子, 硝基, 氰基, (C₁₋₆) 烷基, 卤代 (C₁₋₆) 烷基, (C₁₋₆) 烷氧基, 卤代 (C₁₋₆) 烷氧基, (C₁₋₆) 烷硫基和卤代 (C₁₋₆) 烷硫基; 未取代的苯基 (C₁₋₃) 烷基; 环上具有 1-5 个取代基的取代苯基 (C₁₋₃) 烷基, 其中取代基可以相同或不同, 选自卤原子, 硝基, 氰基, (C₁₋₆) 烷基, 卤代 (C₁₋₆) 烷基, (C₁₋₆) 烷氧基, 卤代 (C₁₋₆) 烷氧基, (C₁₋₆) 烷硫基和卤代 (C₁₋₆) 烷硫基; 未取代的苯氧基; 或环上具有 1-5 个取代基的取代苯氧基, 其中取代基可以相同或不同, 选自卤原

子,硝基,氰基, (C₁₋₆) 烷基, 卤代 (C₁₋₆) 烷基, (C₁₋₆) 烷氧基, 卤代 (C₁₋₆) 烷氧基, (C₁₋₆) 烷硫基和卤代 (C₁₋₆) 烷硫基; 以及

n 是 0 到 4 的整数。

5. 根据权利要求 4 的制备方法, 其中

R 是氢原子; 甲酰基; (C₁₋₁₂) 烷基; 卤代 (C₁₋₆) 烷基; (C₂₋₆) 链烯基; (C₂₋₆) 炔基; (C₁₋₆) 烷硫基; 卤代 (C₁₋₆) 烷硫基; (C₁₋₆) 烷基羰基; (C₁₋₆) 烷氧基羰基; (C₁₋₆) 烷氧基羰基 (C₁₋₃) 烷基; 未取代的苯基羰基; 环上具有 1-5 个取代基的取代苯基羰基, 其中取代基可以相同或不同, 选自卤原子, 硝基, 氰基, (C₁₋₆) 烷基, 卤代 (C₁₋₆) 烷基, (C₁₋₆) 烷氧基, 卤代 (C₁₋₆) 烷氧基, (C₁₋₆) 烷硫基和卤代 (C₁₋₆) 烷硫基; 未取代的苯基 (C₂₋₆) 链烯基; 环上具有 1-5 个取代基的取代苯基 (C₂₋₆) 链烯基, 其中取代基可以相同或不同, 选自卤原子, 硝基, 氰基, (C₁₋₆) 烷基, 卤代 (C₁₋₆) 烷基, (C₁₋₆) 烷氧基, 卤代 (C₁₋₆) 烷氧基, (C₁₋₆) 烷硫基, 卤代 (C₁₋₆) 烷硫基和 (C₁₋₂) 亚烷基二氧基; 未取代的苯基 (C₂₋₆) 炔基; 或环上具有 1-5 个取代基的取代苯基 (C₂₋₄) 炔基 (C₁₋₃) 烷基, 其中取代基可以相同或不同, 选自卤原子, 硝基, 氰基, (C₁₋₆) 烷基, 卤代 (C₁₋₆) 烷基, (C₁₋₆) 烷氧基, 卤代 (C₁₋₆) 烷氧基, (C₁₋₆) 烷硫基, 卤代 (C₁₋₆) 烷硫基和 (C₁₋₂) 亚烷基二氧基,

R¹ 是吡啶基,

R² 是氢原子或 (C₁₋₆) 烷基,

R³ 是氢原子或 (C₁₋₆) 烷基,

Y 是氧原子或硫原子,

X 可以相同或不同, 是溴原子, 碘原子; 羟基; (C₁₋₆) 烷基; (C₂₋₆) 链烯基; (C₂₋₆) 炔基; 卤代 (C₁₋₆) 烷基; (C₁₋₆) 烷氧基; 卤代 (C₁₋₆) 烷氧基; 卤代 (C₁₋₆) 烷硫基; 卤代 (C₁₋₆) 烷基亚磺酰基; 卤代 (C₁₋₆) 烷基磺酰基; 卤代 (C₁₋₆) 烷氧基卤代 (C₁₋₆) 烷氧基; 羧基; (C₁₋₆) 烷氧羰基; 未取代的氨基羰基; 具有一个或两个取代基的取代氨基羰基, 其中取代基可以相同或不同, 选自 (C₁₋₆) 烷基, (C₂₋₆) 链烯基和 (C₂₋₆) 炔基; 未取代的苯基; 环上具有 1-5 个取代基的取代苯基, 其中取代基可以相同或不同, 选自卤原子, 硝基, 氰基, (C₁₋₆) 烷基, 卤代 (C₁₋₆) 烷基, (C₁₋₆) 烷氧基, 卤代 (C₁₋₆) 烷氧基, (C₁₋₆) 烷硫基和卤代 (C₁₋₆) 烷硫基; 未取代的苯基 (C₁₋₃) 烷基; 环上具有 1-5 个取代基的取代苯基 (C₁₋₃) 烷基, 其中取代基可以相同或不同, 选自卤原子, 硝基, 氰基, (C₁₋₆) 烷基, 卤代 (C₁₋₆) 烷基, (C₁₋₆) 烷氧基, 卤代 (C₁₋₆) 烷氧基, (C₁₋₆) 烷硫基和卤代 (C₁₋₆) 烷硫基; 未取代的苯氧基; 或环上具有 1-5 个取代基的取代苯氧基, 其中取代基可以相同或不同, 选自卤原子, 硝基, 氰基, (C₁₋₆) 烷基, 卤代 (C₁₋₆) 烷基, (C₁₋₆) 烷氧基, 卤代 (C₁₋₆) 烷氧基, (C₁₋₆) 烷硫基和卤代 (C₁₋₆) 烷硫基; 以及

n 是 0 到 4 的整数。

6. 根据权利要求 5 的制备方法, 其中 R 是 (C₁₋₆) 烷基羰基。

7. 根据权利要求 6 的制备方法, 其中

R¹ 是 3- 吡啶基;

R² 是氢基;

R³ 是氢基;

Y 是氧原子;

X 是 6-CF₃-I;

n 是 1。

8. 根据权利要求 7 的制备方法, 其中

R 是 $-\text{COCH}_3$ 或 $-\text{COC}_2\text{H}_5$ 。

9. 根据权利要求 8 的制备方法, 其中通过使用 R-Ha1, 将 R 引入通式 (I-2) 表示的化合物中以生成通式 (I-4) 表示的化合物或者将 R 引入通式 (I-1) 表示的化合物中以生成通式 (I-3) 表示的化合物,

其中 R 如权利要求 1 所定义; 且

Ha1 是卤原子。

取代的氨基喹啉酮(硫酮)衍生物或其盐,其中间体和害虫控制剂及其使用方法

[0001] 本分案申请是基于申请号为 00136858.3, 申请日为 2000 年 11 月 2 日, 发明名称为“取代的氨基喹啉酮(硫酮)衍生物或其盐, 其中间体和害虫控制剂及其使用方法”的原始中国专利申请的分案申请。

[0002] 本发明涉及取代的氨基喹啉酮(硫酮)衍生物或其盐, 其制备所用中间体和害虫控制剂及其使用方法。

[0003] 日本未审公开专利 JP-A-8-325239 公开了用作害虫控制剂的氨基喹啉酮衍生物。

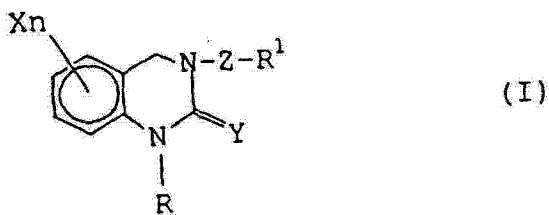
[0004] 本发明发明者认真探索新的害虫控制剂时发现, 在低剂量时, 在属于喹啉酮环的苯基上具有取代基的本发明化合物具有与上述 JP-A-8-325239 公开的实施例化合物相同的或更好的杀虫效果。特别是本发明化合物对农业和园艺业涉及的粉虱类具有令人满意的杀虫效果, 由此本发明发明者完成了本发明。

[0005] 通式 (I) 表示的取代的氨基喹啉酮(硫酮)衍生物或其盐和通式 (II) 表示的制备通式 (I) 衍生物的中间体化合物 (II) 为任何在先技术文献都未公开的新化合物。另外, 与常规害虫控制剂相比, 在低剂量时, 含有通式 (I) 表示的取代的氨基喹啉酮(硫酮)衍生物或其盐作为活性组分的害虫控制剂对各种昆虫都具有出色的杀虫效果。

[0006] 为了开发具有更宽杀虫谱的新型害虫控制剂, 本发明发明者认真研究了氨基喹啉酮(硫酮)衍生物。最后本发明发明者发现在喹啉环上具有溴原子, 碘原子, 全氟烷基, 全氟烷氧基等的新的氨基喹啉酮衍生物作为害虫控制剂具有非常出色的杀虫效果。

[0007] 本发明涉及通式 (I) 表示的取代的氨基喹啉酮(硫酮)衍生物或其盐, 含上述取代的氨基喹啉酮(硫酮)衍生物或其盐作为活性组分的害虫控制剂, 以及使用该害虫控制剂的方法:

[0008]



[0009] [其中 R 是氢原子; 羟基; 甲酰基; (C₁₋₁₂) 烷基; 卤代 (C₁₋₆) 烷基; 羟基 (C₁₋₆) 烷基; (C₂₋₆) 链烯基; (C₂₋₆) 炔基; (C₁₋₆) 烷氧基; 卤代 (C₁₋₆) 烷氧基; (C₁₋₆) 烷氧基 (C₁₋₃) 烷基; (C₁₋₆) 烷氧基 (C₁₋₃) 烷基; (C₁₋₆) 烷基; (C₁₋₆) 烷硫基; 卤代 (C₁₋₆) 烷硫基; (C₁₋₆) 烷基亚磺酰基; (C₁₋₆) 烷基磺酰基; (C₁₋₆) 烷硫基 (C₁₋₃) 烷基; 二 (C₁₋₆) 烷氧基 (C₁₋₃) 烷基, 其中 (C₁₋₆) 烷氧基可以相同或不同; 未取代的氨基 (C₁₋₆) 烷基; 具有一个或两个取代基的取代氨基 (C₁₋₆) 烷基, 其中取代基可以相同或不同, 选自 (C₁₋₆) 烷基, 卤代 (C₁₋₆) 烷基, (C₂₋₆) 链烯基和 (C₂₋₆) 炔基; 氰基 (C₁₋₆) 烷基; (C₁₋₆) 烷基羰基; (C₁₋₆) 烷氧基羰基; 羰基羰基 (C₁₋₃) 烷基; (C₁₋₆) 烷氧基羰基 (C₁₋₃) 烷基; 未取代的氨基羰基; 具有一个或两个取代基的取代氨基羰基, 其中取

代基可以相同或不同,选自(C₁₋₆)烷基,(C₂₋₆)链烯基和(C₂₋₆)炔基;(C₃₋₆)环烷基(C₁₋₃)烷基;未取代的苯基(C₁₋₃)烷基;环上具有1-5个取代基的取代苯基(C₁₋₃)烷基,其中取代基可以相同或不同,选自卤原子,硝基,氰基,(C₁₋₆)烷基,卤代(C₁₋₆)烷基,(C₁₋₆)烷氧基,卤代(C₁₋₆)烷氧基,(C₁₋₆)烷硫基和卤代(C₁₋₆)烷硫基;未取代的苯基羰基;环上具有1-5个取代基的取代苯基羰基,其中取代基可以相同或不同,选自卤原子,硝基,氰基,(C₁₋₆)烷基,卤代(C₁₋₆)烷基,(C₁₋₆)烷氧基,卤代(C₁₋₆)烷氧基,(C₁₋₆)烷硫基和卤代(C₁₋₆)烷硫基;未取代的苯硫基;环上具有1-5个取代基的取代苯硫基,其中取代基可以相同或不同,选自卤原子,硝基,氰基,(C₁₋₆)烷基,卤代(C₁₋₆)烷基,(C₁₋₆)烷氧基,卤代(C₁₋₆)烷氧基,(C₁₋₆)烷硫基和卤代(C₁₋₆)烷硫基;未取代的苯基磺酰基;环上具有1-5个取代基的取代苯基磺酰基,其中取代基可以相同或不同,选自卤原子,硝基,氰基,(C₁₋₆)烷基,卤代(C₁₋₆)烷基,(C₁₋₆)烷氧基,卤代(C₁₋₆)烷氧基,(C₁₋₆)烷硫基和卤代(C₁₋₆)烷硫基;未取代的苯基磺酰基;环上具有1-5个取代基的取代苯基磺酰基,其中取代基可以相同或不同,选自卤原子,硝基,氰基,(C₁₋₆)烷基,卤代(C₁₋₆)烷基,(C₁₋₆)烷氧基,卤代(C₁₋₆)烷氧基,(C₁₋₆)烷硫基和卤代(C₁₋₆)烷硫基;未取代的苯氧基羰基;环上具有1-5个取代基的取代苯氧基羰基,其中取代基可以相同或不同,选自卤原子,硝基,氰基,(C₁₋₆)烷基,卤代(C₁₋₆)烷基,(C₁₋₆)烷氧基,卤代(C₁₋₆)烷氧基,(C₁₋₆)烷硫基和卤代(C₁₋₆)烷硫基;未取代的苯氧基(C₁₋₃)烷基;环上具有1-5个取代基的取代苯氧基(C₁₋₃)烷基,其中取代基可以相同或不同,选自卤原子,硝基,氰基,(C₁₋₆)烷基,卤代(C₁₋₆)烷基,(C₁₋₆)烷氧基,卤代(C₁₋₆)烷氧基,(C₁₋₆)烷硫基和卤代(C₁₋₆)烷硫基;未取代的苯基(C₂₋₆)链烯基;环上具有1-5个取代基的取代苯基(C₂₋₆)链烯基,其中取代基可以相同或不同,选自卤原子,硝基,氰基,(C₁₋₆)烷基,卤代(C₁₋₆)烷基,(C₁₋₆)烷氧基,卤代(C₁₋₆)烷氧基,(C₁₋₆)烷硫基和卤代(C₁₋₆)烷硫基;未取代的苯基(C₂₋₆)炔基;环上具有1-5个取代基的取代苯基(C₂₋₆)炔基,其中取代基可以相同或不同,选自卤原子,硝基,氰基,(C₁₋₆)烷基,卤代(C₁₋₆)烷基,(C₁₋₆)烷氧基,卤代(C₁₋₆)烷氧基,(C₁₋₆)烷硫基和卤代(C₁₋₆)烷硫基;未取代的苯基(C₂₋₄)炔基(C₁₋₃)烷基;环上具有1-5个取代基的取代苯基(C₂₋₄)炔基(C₁₋₃)烷基,其中取代基可以相同或不同,选自卤原子,硝基,氰基,(C₁₋₆)烷基,卤代(C₁₋₆)烷基,(C₁₋₆)烷氧基,卤代(C₁₋₆)烷氧基,(C₁₋₆)烷硫基和卤代(C₁₋₆)烷硫基;1,3-二氧戊环-2-基(C₁₋₃)烷基;或邻苯二甲酰亚氨基(C₁₋₆)烷基,

[0010] R¹是具有1-3个杂原子的5-或6-元杂环,其中杂原子可以相同或不同,选自氧原子,硫原子和氮原子,所述杂环可以具有1-5个取代基,其中取代基可以相同或不同,选自卤原子,氰基,(C₁₋₆)烷基,卤代(C₁₋₆)烷基和(C₁₋₆)烷氧基,并且杂环中的氮原子可以形成N-氧化物基团,

[0011] Y是氧原子或硫原子,

[0012] Z是

[0013] -N=C(R²)-

[0014] (其中R²是氢原子,(C₁₋₆)烷基或卤代(C₁₋₆)烷基),或

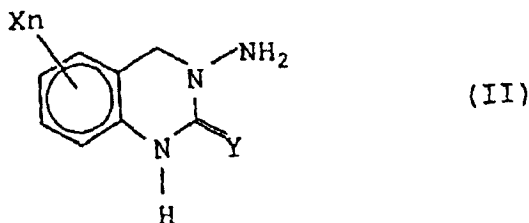
[0015] -NR³-CH(R²)-

[0016] (其中R²定义如上,并且R³是氢原子,(C₁₋₆)烷基,甲酰基,(C₁₋₃)烷基羰基或卤代(C₁₋₃)烷基羰基),

[0017] X 可以相同或不同,是溴原子,碘原子;羟基;氰基;(C₁₋₆)烷基;卤代(C₁₋₁₀)烷基;(C₂₋₆)链烯基;卤代(C₂₋₆)链烯基;(C₂₋₆)炔基;(C₁₋₆)烷氧基;卤代(C₁₋₆)烷氧基;(C₁₋₆)烷硫基;卤代(C₁₋₆)烷硫基;(C₁₋₆)烷基亚磺酰基;卤代(C₁₋₆)烷基亚磺酰基;(C₁₋₆)烷基磺酰基;卤代(C₁₋₆)烷基磺酰基;卤代(C₁₋₆)烷氧基卤代(C₁₋₆)烷氧基;羧基;(C₁₋₆)烷氧羰基;未取代的氨基羰基;具有一个或两个取代基的取代氨基羰基,其中取代基可以相同或不同,选自(C₁₋₆)烷基,(C₂₋₆)链烯基和(C₂₋₆)炔基;羧基(C₁₋₆)烷基;(C₁₋₆)烷氧羰基(C₁₋₃)烷基;未取代的氨基羰基(C₁₋₃)烷基;具有一个或两个取代基的取代氨基羰基(C₁₋₃)烷基,其中取代基可以相同或不同,选自(C₁₋₆)烷基,(C₂₋₆)链烯基和(C₂₋₆)炔基;磺酸基;未取代的氨基磺酰基;(C₁₋₆)烷氧基磺酰基;具有一个或两个取代基的取代氨基磺酰基,其中取代基可以相同或不同,选自(C₁₋₆)烷基,(C₂₋₆)链烯基和(C₂₋₆)炔基;未取代的苯基;环上具有1-5个取代基的取代苯基,其中取代基可以相同或不同,选自卤原子,硝基,氰基,(C₁₋₆)烷基,卤代(C₁₋₆)烷基,(C₁₋₆)烷氧基,卤代(C₁₋₆)烷氧基,(C₁₋₆)烷硫基,卤代(C₁₋₆)烷硫基,(C₁₋₆)烷氧基磺酰基和具有一个或两个取代基的取代氨基磺酰基,其中取代基可以相同或不同,选自(C₁₋₆)烷基,(C₂₋₆)链烯基和(C₂₋₆)炔基;未取代的苯基(C₁₋₃)烷基;环上具有1-5个取代基的取代苯基(C₁₋₃)烷基,其中取代基可以相同或不同,选自卤原子,硝基,氰基,(C₁₋₆)烷基,卤代(C₁₋₆)烷基,(C₁₋₆)烷氧基,卤代(C₁₋₆)烷氧基,(C₁₋₆)烷硫基和卤代(C₁₋₆)烷硫基;未取代的苯氧基;环上具有1-5个取代基的取代苯氧基,其中取代基可以相同或不同,选自卤原子,硝基,氰基;(C₁₋₆)烷基,卤代(C₁₋₆)烷基,(C₁₋₆)烷氧基,卤代(C₁₋₆)烷氧基,(C₁₋₆)烷硫基和卤代(C₁₋₆)烷硫基;未取代的吡啶氧基;环上具有1个或多个取代基的取代吡啶氧基,其中取代基可以相同或不同,选自卤原子,硝基,氰基,(C₁₋₆)烷基,卤代(C₁₋₆)烷基,(C₁₋₆)烷氧基,卤代(C₁₋₆)烷氧基,(C₁₋₆)烷硫基和卤代(C₁₋₆)烷硫基;以及n是0到4的整数]。

[0018] 本发明还涉及由通式(II)表示的、制备上述衍生物的中间体化合物:

[0019]



[0020] [其中,X可以相同或不同,是溴原子,碘原子;羟基;氰基;(C₁₋₆)烷基;卤代(C₁₋₁₀)烷基;(C₂₋₆)链烯基;卤代(C₂₋₆)链烯基;(C₂₋₆)炔基;(C₁₋₆)烷氧基;卤代(C₁₋₆)烷氧基;(C₁₋₆)烷硫基;卤代(C₁₋₆)烷硫基;(C₁₋₆)烷基亚磺酰基;卤代(C₁₋₆)烷基亚磺酰基;(C₁₋₆)烷基磺酰基;卤代(C₁₋₆)烷基磺酰基;卤代(C₁₋₆)烷氧基卤代(C₁₋₆)烷氧基;羧基;(C₁₋₆)烷氧羰基;未取代的氨基羰基;具有一个或两个取代基的取代氨基羰基,其中取代基可以相同或不同,选自(C₁₋₆)烷基,(C₂₋₆)链烯基和(C₂₋₆)炔基;羧基(C₁₋₆)烷基;(C₁₋₆)烷氧羰基(C₁₋₃)烷基;未取代的氨基羰基(C₁₋₃)烷基;具有一个或两个取代基的取代氨基羰基(C₁₋₃)烷基,其中取代基可以相同或不同,选自(C₁₋₆)烷基,(C₂₋₆)链烯基和(C₂₋₆)炔基;磺酸基;(C₁₋₆)烷氧基磺酰基;氮原子上具有氢原子、(C₁₋₆)烷基、(C₂₋₆)链烯基或(C₂₋₆)炔基的氨基磺酰基;未取代的苯基;环上具有1-5个取代基的取代苯基,其中取代基可以相同或不同,选自卤原子,硝基,氰基,(C₁₋₆)烷基,卤代(C₁₋₆)烷基,(C₁₋₆)烷氧基,卤代(C₁₋₆)烷氧基,

(C₁₋₆) 烷硫基和卤代 (C₁₋₆) 烷硫基 ; 未取代的苯基 (C₁₋₃) 烷基 ; 环上具有 1-5 个取代基的取代苯基 (C₁₋₃) 烷基, 其中取代基可以相同或不同, 选自卤原子, 硝基, 氰基, (C₁₋₆) 烷基, 卤代 (C₁₋₆) 烷基, (C₁₋₆) 烷氧基, 卤代 (C₁₋₆) 烷氧基, (C₁₋₆) 烷硫基和卤代 (C₁₋₆) 烷硫基 ; 未取代的苯氧基 ; 环上具有 1-5 个取代基的取代苯氧基, 其中取代基可以相同或不同, 选自卤原子, 硝基, 氰基, (C₁₋₆) 烷基, 卤代 (C₁₋₆) 烷基, (C₁₋₆) 烷氧基, 卤代 (C₁₋₆) 烷氧基, (C₁₋₆) 烷硫基和卤代 (C₁₋₆) 烷硫基 ; 未取代的吡啶氧基 ; 环上具有 1 个或多个取代基的取代吡啶氧基, 其中取代基可以相同或不同, 选自卤原子, 硝基, 氰基, (C₁₋₆) 烷基, 卤代 (C₁₋₆) 烷基, (C₁₋₆) 烷氧基, 卤代 (C₁₋₆) 烷氧基, (C₁₋₆) 烷硫基和卤代 (C₁₋₆) 烷硫基 ; n 是 0 到 4 的整数 ; 以及 Y 是氧原子或硫原子]。

[0021] 含有通式 (I) 表示的取代氨基喹啉酮 (硫酮) 衍生物或其盐作为活性组分的本发明害虫控制剂在低剂量时对温室粉虱 (*Trialeurodes vaporariorum*) 等具有出色的杀虫效果, 而化学结构相似的常规化合物对该害虫无杀虫效果。因此, 与常规化合物相比, 本发明取代氨基喹啉酮 (硫酮) 衍生物为出色的害虫控制剂。

[0022] 在本发明通式 (I) 取代氨基喹啉酮 (硫酮) 衍生物的取代基的定义中, “卤原子”指氯原子, 溴原子, 碘原子或氟原子。术语“(C₁₋₁₂)”指 1-12 个碳原子。术语“(C₁₋₁₂) 烷基”指 1-12 个碳原子的直链或支链烷基, 如甲基, 乙基, 正丙基, 异丙基, 正丁基, 异丁基, 仲丁基, 叔丁基, 正戊基, 正己基, 正庚基, 正辛基, 正壬基, 正癸基, 正十一烷基, 正十二烷基等。术语“卤代 (C₁₋₁₀) 烷基”指具有一个或多个相同或不同的卤原子作为取代基的 1-10 个碳原子的取代直链或支链烷基, 如三氟甲基, 五氟乙基, 七氟丙基等。术语“(C₂₋₆) 链烯基”指具有一个或多个双键的 2-6 个碳原子的直链或支链链烯基, 术语“卤代 (C₂₋₆) 链烯基”指具有一个或多个相同或不同的卤原子作为取代基的 2-6 个碳原子的取代直链或支链链烯基, 术语“(C₂₋₆) 炔基”指具有一个或多个叁键的 2-6 个碳原子的直链或支链炔基, 术语“卤代 (C₂₋₆) 炔基”指具有一个或多个相同或不同的卤原子作为取代基的 2-6 个碳原子的取代直链或支链炔基, 术语“具有 1 个或多个可以相同或不同且选自氧原子, 硫原子和氮原子的杂原子的 5- 或 6- 元杂环”指下列任何 5- 或 6- 元杂环, 如呋喃, 噻吩, 吡咯, 噁唑, 噻唑, 吡唑, 咪唑, 1, 2, 3- 噁二唑, 1, 2, 4- 噁二唑, 1, 2, 5- 噁二唑, 1, 3, 4- 噁二唑, 1, 2, 4- 三唑, 吡啶, 哒嗪, 嘧啶, 吡嗪, 吡咯烷, 哌啶, 吗啉, 硫代吗啉, 二硫戊环, 二噻烷, 哌嗪, 二氧戊环, 咪唑烷, 四氢呋喃等。

[0023] 通式 (I) 表示的取代氨基喹啉酮 (硫酮) 衍生物的取代基优选 :R 是氢原子, 甲酰基, (C₁₋₆) 烷基, (C₂₋₆) 链烯基, (C₂₋₆) 炔基, (C₁₋₆) 烷基羰基, (C₁₋₆) 烷氧基羰基, (C₁₋₆) 烷硫基, 卤代 (C₁₋₆) 烷硫基, 苯基羰基, 取代的苯基羰基, 取代的苯基 (C₁₋₆) 烷基, 取代的苯基 (C₂₋₆) 链烯基, 取代的苯基 (C₂₋₆) 炔基 ; R¹ 是吡啶基, 特别是 3- 吡啶基 ; Y 是氧原子或硫原子 ; Z 是下式基团

[0024] $-N(R^3)-CH(R^2)-$

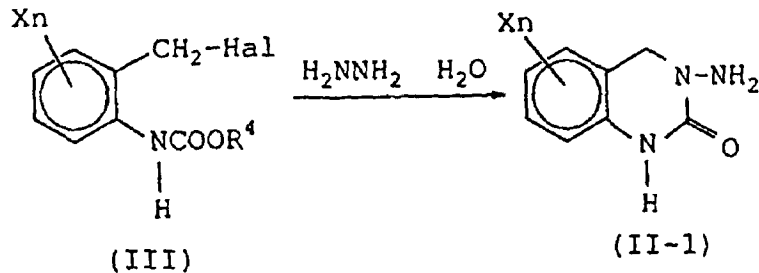
[0025] (其中 R² 和 R³ 各为氢原子或 (C₁₋₆) 烷基) ; X 是溴原子, 碘原子, 卤代 (C₁₋₆) 烷基, 卤代 (C₁₋₆) 烷氧基, 卤代 (C₁₋₆) 烷硫基, 卤代 (C₁₋₆) 烷基亚磺酰基, 卤代 (C₁₋₆) 烷基磺酰基或苯基) ; 以及 n 优选 0-2 的整数。

[0026] 通式 (I) 表示的取代氨基喹啉酮 (硫酮) 衍生物的盐可为与无机酸如盐酸, 硫酸, 硝酸等形成的盐和与碱金属原子如钠, 钾等形成的盐。

[0027] 用于制备通式 (I) 表示的取代氨基喹啉酮 (硫酮) 衍生物的中间体式 (II) 化合物可通过下列任何一种方法制备。

[0028] 制备方法 1

[0029]



[0030] 其中 X 和 n 定义如上, R^4 是 (C_{1-6}) 烷基, Hal 是卤原子。

[0031] 在惰性溶剂存在下,使上述通式 (III) 化合物与水合肼反应,可制备通式 (II-1) 化合物。

[0032] 该反应可使用任何惰性溶剂,只要其对反应进程不产生明显的抑制。溶剂的实例为醇,如甲醇,乙醇,丙醇,丁醇等,卤代烃,如二氯甲烷,氯仿,四氯化碳等;芳香烃,如苯,甲苯,二甲苯,单氯苯等;腈,如乙腈,苯腈等;溶纤剂,如甲基溶纤剂;醚,如乙醚,二甘醇二甲醚,二噁烷,四氢呋喃等;酰胺,如二甲基甲酰胺,二甲基乙酰胺,1,3-二甲基-2-咪唑烷酮,1-甲基-2-吡咯烷酮,等;二甲亚砜;四氢噻吩砜;水。这些惰性溶剂既可单独使用,也可混合使用。

[0033] 适当的反应温度选自室温到所使用的惰性溶剂的沸点,优选室温到 90°C 。

[0034] 由于反应是等摩尔反应,所以,尽管可以过量使用反应试剂中的任一种,但使用等摩尔的通式 (III) 化合物和水合肼就能满足反应。优选使用过量的水合肼。

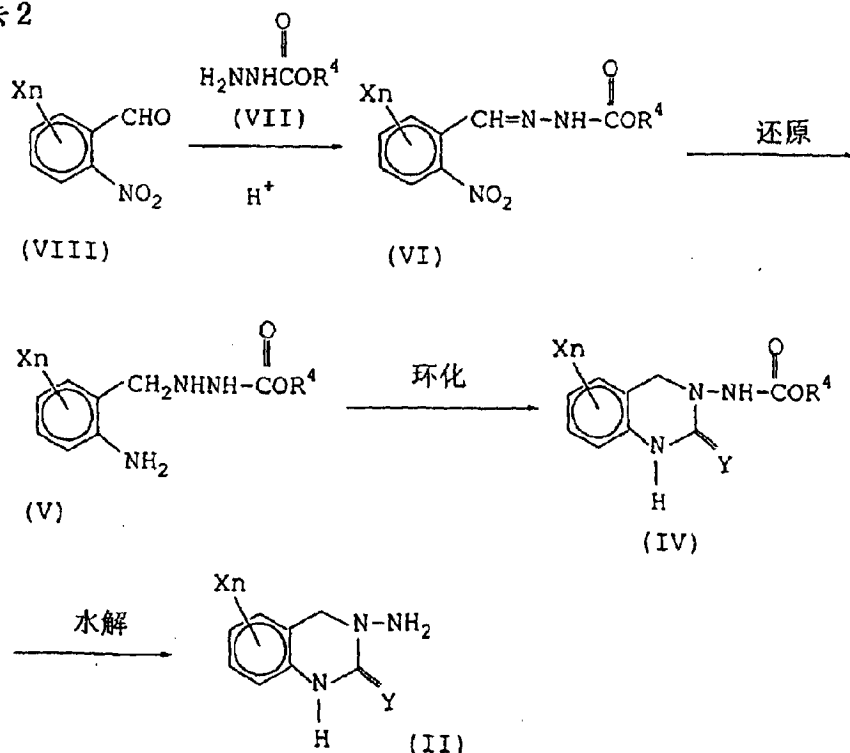
[0035] 尽管反应时间取决于反应规模,反应温度等,但反应时间的范围为几分钟到 48 小时。

[0036] 反应结束后,可通过常规方法从含所需化合物的反应混合物中将所需化合物分离,如果需要,可将所得化合物通过重结晶,柱层析等纯化,得到所需化合物。

[0037] 上述通式 (III) 化合物可按 Collect. Czech. Chem. Commn. (Vol. 55), 752 (1990) 制备。

[0038]

制备方法 2



[0039] 其中 R⁴, X, Y 和 n 定义如上。

[0040] 2-1. 通式 (VIII) → 通式 (VI)

[0041] 在惰性溶剂和催化剂的存在下,使通式 (VIII) 化合物与通式 (VII) 化合物反应可制备通式 (VI) 化合物。

[0042] 该反应可使用,例如,制备方法 1 所列举的惰性溶剂。这些惰性溶剂既可单独使用,也可混合使用。

[0043] 可使用的催化剂为无机酸(例如盐酸和硫酸),乙酸,对甲苯磺酸等。所使用的催化剂的量使得基于通式 (VIII) 化合物的重量,反应系统中催化剂的含量为 0.001wt% - 10wt%。

[0044] 由于反应是等摩尔反应,所以,尽管可以过量使用反应试剂中的任一种,但使用等摩尔的通式 (VIII) 化合物和通式 (VII) 化合物就能满足反应。

[0045] 适当的反应温度选自室温到所使用的惰性溶剂的沸点,优选室温到 90°C。

[0046] 尽管反应时间取决于反应规模,反应温度等,但反应时间的范围为几分钟到 48 小时。

[0047] 反应结束后,可按与制备方法 1 相同的方法处理含所需化合物的反应混合物,由此得到所需化合物。

[0048] 通式 (VIII) 化合物可由市场购得,或可通过硝化取代的苯甲醛制得。另外,通式 (VIII) 化合物也可按 Journal of Chemical Society, 1927, pp. 2375-2378 所述的方法制备。

[0049] 2-2. 通式 (VI) → 通式 (V)

[0050] 在存在或不存在惰性溶剂的情况下,通过用还原剂还原通式 (VI) 化合物或通过催化还原,可制备通式 (V) 化合物。

[0051] 可使用的还原剂的例子为金属氢化物如, NaBH₃CN, LiBH₃CN 等以及还原剂如 BH₃,

等。所使用的还原剂的量可适当地在每摩尔通式 (VI) 化合物 1 摩尔 (以作为还原剂的氯化物的摩尔数计算) 到过量摩尔数的范围内选择。

[0052] 该反应可使用任何惰性溶剂, 只要其对反应进程不产生明显的抑制。溶剂的实例为醇, 如甲醇, 乙醇, 丙醇, 丁醇等; 溶纤剂, 如甲基溶纤剂等; 醚, 如乙醚, 二甘醇二甲醚, 二噁烷, 四氢呋喃等; 酯, 如乙酸乙酯等; 酰胺, 如二甲基甲酰胺, 二甲基乙酰胺, 1,3-二甲基-2-咪唑烷酮, 1-甲基-2-吡咯烷酮等; 二甲亚砜; 四氢噻吩砜; 和水。这些惰性溶剂既可单独使用, 也可混合使用。

[0053] 该反应可在 pH 范围为 1-7, 优选 4-6 的酸性或中性条件下进行。通过在反应系统中加入盐酸, 氢溴酸或类似的酸, 可适当地调节 pH 值。

[0054] 反应温度选自 0°C 到溶剂的沸点, 优选范围为室温到 70°C。

[0055] 尽管反应时间取决于反应规模, 反应温度等, 但反应时间的范围为几分钟到 48 小时。

[0056] 反应结束后, 可按与制备方法 1 相同的方法处理含所需化合物的反应混合物, 由此得到所需化合物。

[0057] 还原反应为催化还原时, 它可按例如 Shin Jikken Kagaku Koza, Vol.15-11, Maruzen Co., Ltd. 所述的方法进行。

[0058] 在这种情况下, 可用惰性溶剂的实例为醇, 如甲醇, 乙醇, 丙醇, 丁醇等; 溶纤剂, 如甲基溶纤剂等; 醚, 如乙醚, 二甘醇二甲醚, 二噁烷, 四氢呋喃等; 烃, 如己烷, 环己烷等; 脂肪酸或其酯, 如乙酸, 乙酸乙酯等; 酰胺, 如二甲基甲酰胺, 二甲基乙酰胺, 1,3-二甲基-2-咪唑烷酮, 1-甲基-2-吡咯烷酮等; 和脲, 如四甲基脲等。这些惰性溶剂既可单独使用, 也可混合使用。

[0059] 该还原反应中所使用的催化剂可为催化还原中典型的催化剂, 如钨-碳, 钨黑, 二氧化铂, 阮内镍, 等。相对于通式 (VI) 化合物, 所使用的催化剂的量适当地选自 0.1% 摩尔当量到 5% 摩尔当量, 优选 0.5% 摩尔当量到 1% 摩尔当量。

[0060] 反应时氢压的范围为大气压到 300 大气压, 优选大气压到 50 大气压。

[0061] 反应温度适当地选自室温到所使用的惰性溶剂的沸点, 优选范围为室温到 70°C。

[0062] 尽管反应时间取决于反应规模, 反应温度, 等, 但反应时间的范围为几分钟到 48 小时。

[0063] 反应结束后, 可按与使用还原剂时相同的方法处理含所需化合物的反应混合物, 由此得到所需化合物。

[0064] 2-3. 通式 (V) → 通式 (IV)

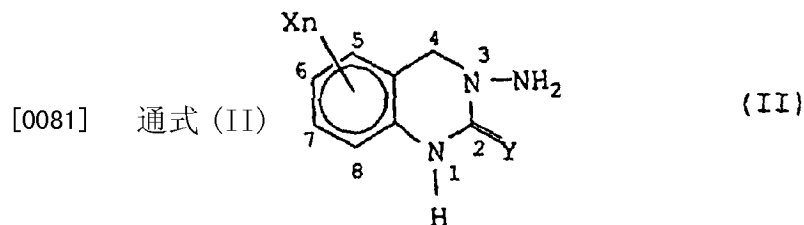
[0065] 在惰性溶剂存在下, 以及在有或无碱的存在下, 使通式 (V) 化合物与 1,1'-羰基二-1H-咪唑 (CDI), 烷氧基羰基卤化物, 光气或硫光气反应, 可制备通式 (IV) 化合物。

[0066] 该反应可使用的惰性溶剂的实例为醚, 如乙醚, 二甘醇二甲醚, 二噁烷, 四氢呋喃, 等, 以及芳香烃, 如苯, 甲苯, 二甲苯, 等。这些惰性溶剂既可单独使用, 也可混合使用。

[0067] 既可使用无机碱也可使用有机碱。无机碱的例子为碱金属和碱土金属的氢氧化物和碳酸盐 [例如氢氧化钠, 氢氧化钾, 氢氧化镁, 碳酸钠, 碳酸氢钠和碳酸钾], 有机碱的例子为三乙胺和吡啶。使用 CDI 用作反应试剂时, 该反应可在没有碱的情况下进行。

[0068] 每摩尔通式 (V) 化合物使用 2 摩尔或更多的碱。

- [0069] 反应温度适当地选自室温到所使用的惰性溶剂的沸点,优选范围为室温到100℃。
- [0070] 尽管反应时间取决于反应规模,反应温度,等,但反应时间的范围为几分钟到48小时。
- [0071] 反应结束后,可按与制备方法1相同的方法处理含所需化合物的反应混合物,由此得到所需化合物。
- [0072] 2-4. 通式(IV) → 通式(II)
- [0073] 在惰性溶剂存在下,以及在碱性条件下水解通式(IV)化合物,可制备通式(II)化合物。
- [0074] 该反应可使用的惰性溶剂的实例为醇,如甲醇,乙醇,丙醇,丁醇等;芳香烃,如苯,甲苯,二甲苯等;醚,如乙醚,二甘醇二甲醚,二噁烷,四氢呋喃等;和水。这些惰性溶剂既可单独使用,也可混合使用。
- [0075] 碱可使用碱金属和碱土金属的氢氧化物,如氢氧化钠,氢氧化钾,氢氧化镁,等。
- [0076] 根据R⁴的烷基,该反应也可在酸性条件下进行,可使用有机酸或无机酸,如三氟乙酸或盐酸。
- [0077] 反应温度适当地选自0℃到所使用的惰性溶剂的沸点。
- [0078] 尽管反应时间取决于反应规模,反应温度,等,但反应时间的范围为几分钟到48小时。
- [0079] 反应结束后,可按与制备方法1相同的方法处理含所需化合物的反应混合物,由此得到所需化合物。
- [0080] 按制备方法1和2制备的通式(II)化合物的典型例子列于表1,但它们并不用于限制本发明的范围。表1,3到4中,“Ph”表示苯基,“Pyr”表示吡啶基。



[0082] 表1

[0083]

No.	Xn	Y	物理性质
II-1	5-OH	0	晶体
II-2	6-OH	0	晶体
II-3	7-OH	0	晶体
II-4	8-OH	0	晶体
II-5	5-Br	0	
II-6	6-Br	0	晶体
II-7	7-Br	0	
II-8	8-Br	0	
II-9	5-I	0	
II-10	6-I	0	m.p.202.3-205.0 °C
II-11	7-I	0	
II-12	8-I	0	
II-13	5-CF ₃	0	
II-14	6-CF ₃	0	m.p.155-157.7 °C
II-15	7-CF ₃	0	
II-16	8-CF ₃	0	
II-17	5-C ₂ F ₅	0	
II-18	6-C ₂ F ₅	0	m.p.178.4-183.5 °C
II-19	7-C ₂ F ₅	0	
II-20	8-C ₂ F ₅	0	
II-21	5-i-C ₃ F ₇	0	
II-22	6-i-C ₃ F ₇	0	m.p.147.6-149.5 °C
II-23	7-i-C ₃ F ₇	0	
II-24	8-i-C ₃ F ₇	0	

[0084] 表1(续)

[0085]

No.	Xn	Y	物理性质
II-25	5-n-C ₆ F ₁₃	0	晶体
II-26	6-n-C ₆ F ₁₃	0	
II-27	7-n-C ₆ F ₁₃	0	
II-28	8-n-C ₆ F ₁₃	0	
II-29	5-OCF ₃	0	m.p.181.5-184.0 °C
II-30	6-OCF ₃	0	
II-31	7-OCF ₃	0	
II-32	8-OCF ₃	0	
II-33	5-OCH ₂ -Ph	0	
II-34	6-OCH ₂ -Ph	0	晶体
II-35	7-OCH ₂ -Ph	0	
II-36	8-OCH ₂ -Ph	0	
II-37	5-OCHF ₂	0	
II-38	6-OCHF ₂	0	晶体
II-39	7-OCHF ₂	0	
II-40	8-OCHF ₂	0	
II-41	5-SCF ₃	0	
II-42	6-SCF ₃	0	
II-43	7-SCF ₃	0	
II-44	8-SCF ₃	0	
II-45	5-SC ₂ F ₅	0	
II-46	6-SC ₂ F ₅	0	
II-47	7-SC ₂ F ₅	0	
II-48	8-SC ₂ F ₅	0	

[0086] 表1(续)

[0087]

No.	Xn	Y	物理性质
II-49	5-S-i-C ₃ F ₇	0	m.p. 71.2-73.5 °C
II-50	6-S-i-C ₃ F ₇	0	
II-51	7-S-i-C ₃ F ₇	0	
II-52	8-S-i-C ₃ F ₇	0	
II-53	5-SOCF ₃	0	
II-54	6-SOCF ₃	0	
II-55	7-SOCF ₃	0	
II-56	8-SOCF ₃	0	
II-57	5-SO ₂ CF ₃	0	
II-58	6-SO ₂ CF ₃	0	
II-59	7-SO ₂ CF ₃	0	
II-60	8-SO ₂ CF ₃	0	
II-61	5-SOC ₂ F ₅	0	
II-62	6-SOC ₂ F ₅	0	
II-63	7-SOC ₂ F ₅	0	
II-64	8-SOC ₂ F ₅	0	
II-65	5-SO ₂ C ₂ F ₅	0	
II-66	6-SO ₂ C ₂ F ₅	0	
II-67	7-SO ₂ C ₂ F ₅	0	
II-68	8-SO ₂ C ₂ F ₅	0	
II-69	5-SO-i-C ₃ F ₇	0	
II-70	6-SO-i-C ₃ F ₇	0	
II-71	7-SO-i-C ₃ F ₇	0	
II-72	8-SO-i-C ₃ F ₇	0	

[0088] 表 1(续)

[0089]

No.	Xn	Y	物理性质
II-73	5-SO ₂ -i-C ₃ F ₇	0	
II-74	6-SO ₂ -i-C ₃ F ₇	0	
II-75	7-SO ₂ -i-C ₃ F ₇	0	
II-76	8-SO ₂ -i-C ₃ F ₇	0	
II-77	5-COOC ₂ H ₅	0	
II-78	6-COOC ₂ H ₅	0	
II-79	7-COOC ₂ H ₅	0	
II-80	8-COOC ₂ H ₅	0	
II-81	5-COOH	0	
II-82	6-COOH	0	
II-83	7-COOH	0	
II-84	8-COOH	0	
II-85	5-Ph	0	
II-86	6-Ph	0	
II-87	7-Ph	0	
II-88	8-Ph	0	
II-89	5-(p-Cl-Ph)	0	
II-90	6-(p-Cl-Ph)	0	
II-91	7-(p-Cl-Ph)	0	
II-92	8-(p-Cl-Ph)	0	
II-93	5-O-Ph	0	
II-94	6-O-Ph	0	
II-95	7-O-Ph	0	
II-96	8-O-Ph	0	

[0090] 表1(续)

[0091]

No.	Xn	Y	物理性质
II-97	5-n-C ₄ H ₉	0	
II-98	6-n-C ₄ H ₉	0	
II-99	7-n-C ₄ H ₉	0	
II-100	8-n-C ₄ H ₉	0	
II-101	5-OCF ₂ CHF ₂	0	
II-102	6-OCF ₂ CHF ₂	0	m.p. 194.8 °C
II-103	7-OCF ₂ CHF ₂	0	
II-104	8-OCF ₂ CHF ₂	0	
II-105	6-OCF ₂ CHFOCF ₃	0	晶体
II-106	6-OCH(CF ₃) ₂	0	m.p. 238.8-241.0 °C
II-107	6-O-(m-CF ₃ -Ph)	0	m.p. 204.7-207.9 °C
II-108	6-O-(3-Cl-5-CF ₃ -2-Pyr)	0	晶体

[0092] 表 2 显示表 1 化合物 NMR 数据。

[0093] 表 2

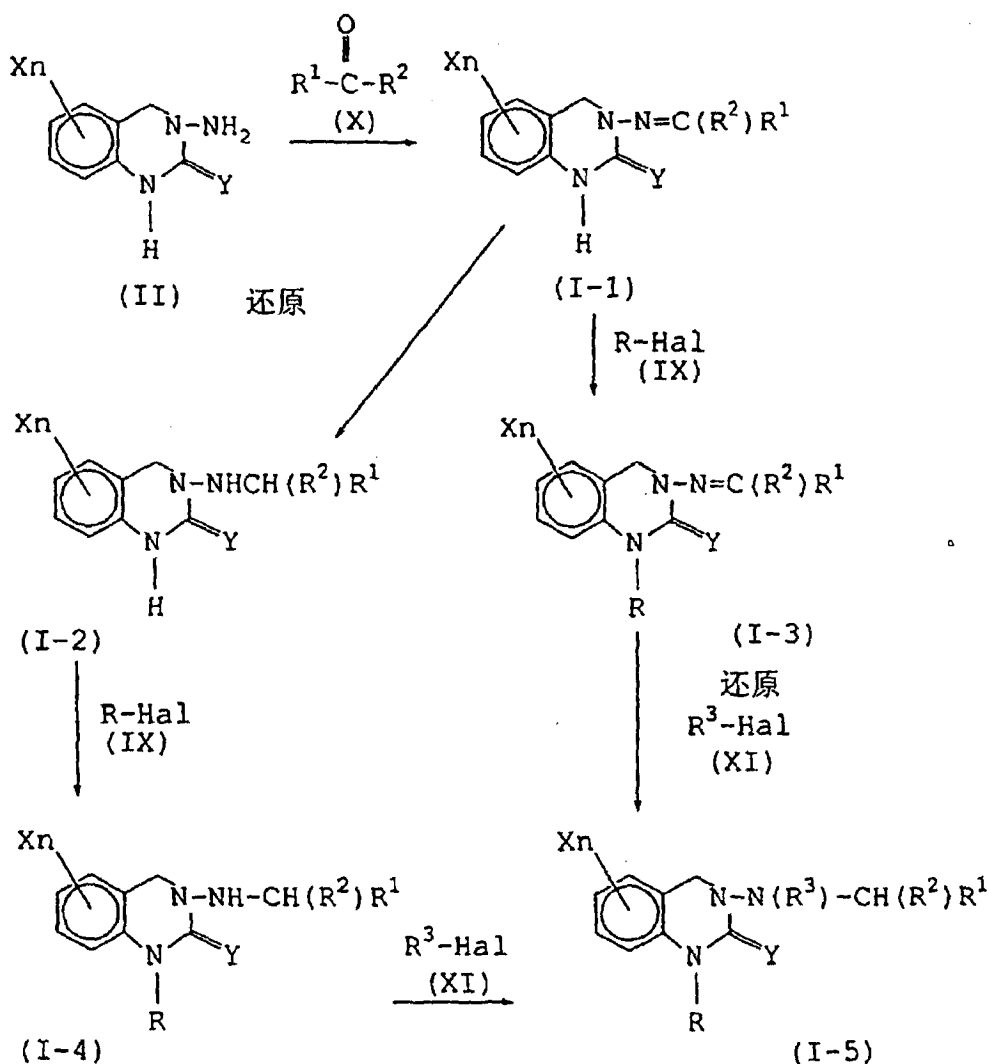
[0094]

No.	¹ H-NMR [DMSO-d ₆ /TMS, δ (ppm)]
II-1	4.36(2H,s), 4.65(2H,br), 6.20(1H,d), 6.34(1H,d), 6.89(1H,t), 9.12(1H,br), 9.62(1H,s).
II-2	4.45(2H,s), 4.65(2H,s), 6.51-6.63(3H,m), 9.00(1H,s),
II-3	9.60(1H,brs).
II-4	4.48(2H,s), 4.65(2H,s), 6.23-6.35(2H,m), 6.85(1H,d), 9.05(1H,s), 9.63(1H,s)
II-6	4.46(2H,s), 4.65(2H,s), 6.57(1H,d), 6.64- 6.74(2H,m), 7.95(1H,d), 9.60(1H,brs).
II-18	4.48(2H,s), 4.66(2H,s), 6.74(1H,m), 7.18(1H,m), 7.30(1H,m), 9.43(1H,s).
II-26	4.56(2H,s), 4.70(2H,s), 6.95(1H,d), 7.40- 7.50(2H,m), 9.83(1H,s).
II-33	4.56(2H,s), 4.70(2H,s), 6.94(1H,d), 7.43- 7.48(2H,m), 9.74(1H,s).
II-36	4.48(2H,s), 4.69(2H,s), 5.00(2H,s), 6.30(1H,d), 6.45(1H,d), 7.05(1H,t), 7.25-7.40(6H,m).
II-38	4.48(2H,s), 4.68(2H,s), 5.19(2H,s), 6.71(1H,d), 6.82(1H,t), 6.92(1H,d), 7.30-7.40(3H,m), 7.51(2H,d), 8.18(1H,s).
II-105	4.48(2H,s), 4.65(2H,s), 6.76-6.79(1H,d,J=8.7Hz), 6.95-7.00(2H,m), 6.80-7.30(1H,t,J=7.46), 9.37(1H,s).
II-108	4.88(2H,s), 4.64(2H,s), 6.79(1H,d,J=11.6Hz), 7.00(1H,s), 7.06(1H,m), 7.23(1H,t,J=4Hz), 9.43(1H,s).
	4.46(2H,s), 4.65(2H,s), 6.80(1H,d,J=11.2Hz), 7.01(2H,m), 8.48(1H,s), 8.52(1H,s), 9.38(1H,s).

[0095] 本发明通式 (I) 表示的氨基喹啉酮 (硫酮) 衍生物或其盐的制备方法的典型例子图解如下。

[0096] 制备方法 3

[0097]



[0098] 其中 R, R¹, R², R³, X, n, Y 和 Hal 定义如上, 但 R 和 R³ 不能为氢原子。

[0099] 3-1. 通式 (II) → 通式 (I-1)

[0100] 在惰性溶剂和催化剂的存在下, 通过使通式 (II) 化合物与通式 (X) 化合物反应, 可制备通式 (I-1) 氨基喹唑啉酮 (硫酮) 衍生物。

[0101] 在该反应中, 可按与制备方法 2-1 所述相同的方式制备目的化合物。3-2. 通式 (I-1) → 通式 (I-3)

[0102] 在有或没有惰性溶剂和碱的存在下, 通过使通式 (I-1) 氨基喹唑啉酮 (硫酮) 衍生物与通式 (IX) 化合物反应, 可制备通式 (I-3) 氨基喹唑啉酮 (硫酮) 衍生物。

[0103] 该反应使用的惰性溶剂可以为, 例如, 制备方法 1 列举的惰性溶剂。

[0104] 既可使用无机碱也可使用有机碱。除制备方法 2-3 列举的无机碱和有机碱外, 还可使用醇化物如 CH₃ONa, C₂H₅ONa, t-C₄H₉ONa, CH₃OK, C₂H₅OK, t-C₄H₉OK, 等, 和碱金属氢化物如 NaH, 等。每摩尔通式 (I-1) 氨基喹唑啉酮 (硫酮) 衍生物所使用的碱的适当量为 1 摩尔到过量摩尔数。

[0105] 反应温度可选自 0°C 到所使用的惰性溶剂的沸点, 优选范围为室温到 70°C。

[0106] 尽管反应时间取决于反应规模, 反应温度, 等, 但反应时间的范围为几分钟到 48 小时。

[0107] 反应结束后, 可按与制备方法 1 相同的方法处理含所需化合物的反应混合物, 由

此得到所需化合物。

[0108] 3-3. 通式 (I-1) → 通式 (I-2)

[0109] 在该反应中,可按与制备方法 2-2 所述相同的方式制备目的化合物。

[0110] 3-4. 通式 (I-2) → 通式 (I-4)

[0111] 在有或没有惰性溶剂和碱的存在下,通过使通式 (I-2) 氨基喹唑啉酮(硫酮)衍生物与通式 (IX) 化合物反应,可制备通式 (I-4) 氨基喹唑啉酮(硫酮)衍生物。

[0112] 在该反应中,可按与制备方法 3-2 所述相同的方式制备目的化合物。

[0113] 3-5. 通式 (I-4) → 通式 (I-5)

[0114] 在有或没有惰性溶剂和碱的存在下,通过使通式 (I-4) 氨基喹唑啉酮(硫酮)衍生物与通式 (XI) 化合物反应,可制备通式 (I-5) 氨基喹唑啉酮(硫酮)衍生物。

[0115] 在该反应中,可按与制备方法 3-2 所述相同的方式制备目的化合物。

[0116] 3-6. 通式 (I-3) → 通式 (I-5)

[0117] 在该反应中,可按与制备方法 2-2 所述相同的方式制备目的化合物。

[0118] 本发明通式 (I) 氨基喹唑啉酮(硫酮)衍生物或其盐的典型例子列于表 3 和 4,但它们并不用于限制本发明的范围。

[0119] 表 3 和表 4 中的缩写表示下列取代基:

[0120] c:脂环族烃基,

[0121] Ph:苯基,

[0122] Q₁:2-吡啶基,

[0123] Q₂:3-吡啶基,

[0124] Q₃:4-吡啶基,

[0125] Q₄:2-吡啶基-N-氧化物基,

[0126] Q₅:3-吡啶基-N-氧化物基,

[0127] Q₆:4-吡啶基-N-氧化物基,

[0128] Q₇:噻唑-5-基,

[0129] Q₈:呋喃-2-基,

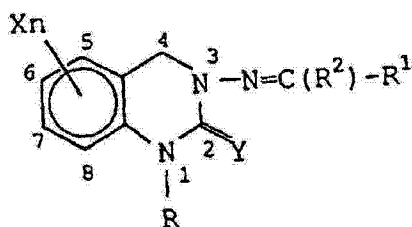
[0130] Q₉:1,3-二氧戊环-2-基,

[0131] Q₁₀:邻苯二甲酰亚胺-1-基,

[0132] Q₁₁:噻吩-2-基,

[0133] Q₁₂:5-氯-1,3-二甲基吡唑-4-基,

[0134]



[0135] 表 3(除特别指出的基团外, R¹ = Q₂, R² = H, Y = O。)

[0136]

No.	R	Xn	物理性质
1	H	5-OH	m.p. 293-295 °C
2	H	6-OH	
3	H	7-OH	
4	H	8-OH	m.p. >300°C
5	H	5-Br	
6	H	6-Br	m.p. >300°C
7	H	7-Br	
8	H	8-Br	
9	H	5-I	
10	H	6-I	m.p. >300°C
11	H	7-I	
12	H	8-I	
13	H	5-CF ₃	
14	H	6-CF ₃	m.p. 227.6-286.7 °C
15	H	7-CF ₃	
16	H	8-CF ₃	
17	H	5-C ₂ F ₅	
18	H	6-C ₂ F ₅	m.p. 298-300 °C
19	H	7-C ₂ F ₅	
20	H	8-C ₂ F ₅	
21	H	5-i-C ₃ F ₇	
22	H	6-i-C ₃ F ₇	m.p. >300°C
23	H	7-i-C ₃ F ₇	
24	H	8-i-C ₃ F ₇	

[0137] 表 3(续)

[0138]

No.	R	Xn	物理性质
25	H	5-n-C ₆ F ₁₃	m.p. > 300°C
26	H	6-n-C ₆ F ₁₃	
27	H	7-n-C ₆ F ₁₃	
28	H	8-n-C ₆ F ₁₃	
29	H	5-OCF ₃	m.p. 264.0-266.0 °C
30	H	6-OCF ₃	
31	H	7-OCF ₃	
32	H	8-OCF ₃	
33	H	5-CH ₂ -Ph	
34	H	6-CH ₂ -Ph	m.p. 260.1-264.5 °C
35	H	7-CH ₂ -Ph	
36	H	8-CH ₂ -Ph	
37	H	5-OCHF ₂	
38	H	6-OCHF ₂	
39	H	7-OCHF ₂	
40	H	8-OCHF ₂	
41	H	5-SCF ₃	
42	H	6-SCF ₃	
43	H	7-SCF ₃	
44	H	8-SCF ₃	
45	H	5-SC ₂ F ₅	
46	H	6-SC ₂ F ₅	
47	H	7-SC ₂ F ₅	
48	H	8-SC ₂ F ₅	

[0139] 表 3(续)

[0140]

No.	R	Xn	物理性质
49	H	5-S-i-C ₃ F ₇	m.p.252.4-255.0 °C
50	H	6-S-i-C ₃ F ₇	
51	H	7-S-i-C ₃ F ₇	
52	H	8-S-i-C ₃ F ₇	
53	H	5-SOCF ₃	
54	H	6-SOCF ₃	
55	H	7-SOCF ₃	
56	H	8-SOCF ₃	
57	H	5-SO ₂ CF ₃	
58	H	6-SO ₂ CF ₃	
59	H	7-SO ₂ CF ₃	
60	H	8-SO ₂ CF ₃	
61	H	5-SOC ₂ F ₅	
62	H	6-SOC ₂ F ₅	
63	H	7-SOC ₂ F ₅	
64	H	8-SOC ₂ F ₅	
65	H	5-SO ₂ C ₂ F ₅	
66	H	6-SO ₂ C ₂ F ₅	
67	H	7-SO ₂ C ₂ F ₅	
68	H	8-SO ₂ C ₂ F ₅	
69	H	5-SO-i-C ₃ F ₇	
70	H	6-SO-i-C ₃ F ₇	
71	H	7-SO-i-C ₃ F ₇	
72	H	8-SO-i-C ₃ F ₇	

[0141] 表3(续)

[0142]

No.	R	Xn	物理性质
73	H	5-SO ₂ -i-C ₃ F ₇	m.p.274-278 °C
74	H	6-SO ₂ -i-C ₃ F ₇	
75	H	7-SO ₂ -i-C ₃ F ₇	
76	H	8-SO ₂ -i-C ₃ F ₇	
77	H	5-COOC ₂ H ₅	
78	H	6-COOC ₂ H ₅	
79	H	7-COOC ₂ H ₅	
80	H	8-COOC ₂ H ₅	
81	H	5-COOH	m.p.250.9-253.8 °C
82	H	6-COOH	
83	H	7-COOH	
84	H	8-COOH	
85	H	5-Ph	
86	H	6-Ph	
87	H	7-Ph	
88	H	8-Ph	
89	H	5-(4-Cl-Ph)	m.p.276-278 °C
90	H	6-(4-Cl-Ph)	
91	H	7-(4-Cl-Ph)	
92	H	8-(4-Cl-Ph)	
93	H	5-O-Ph	
94	H	6-O-Ph	
95	H	7-O-Ph	
96	H	8-O-Ph	

[0143] 表3(续)

[0144]

No.	R	Xn	物理性质
97	H	5-n-C ₄ H ₉	
98	H	6-n-C ₄ H ₉	
99	H	7-n-C ₄ H ₉	
100	H	8-n-C ₄ H ₉	
101	CH ₃	5-I	m.p.181.4-185.3 °C
102	CH ₃	6-I	
103	CH ₃	7-I	
104	CH ₃	8-I	
105	C ₂ H ₅	5-I	m.p.191.5-194.5 °C
106	C ₂ H ₅	6-I	
107	C ₂ H ₅	7-I	
108	C ₂ H ₅	8-I	
109	n-C ₅ H ₁₁	5-I	nD 1.4126(28.5°C)
110	n-C ₅ H ₁₁	6-I	
111	n-C ₅ H ₁₁	7-I	
112	n-C ₅ H ₁₁	8-I	
113	CH ₂ C≡CH	5-I	m.p.214-217 °C
114	CH ₂ C≡CH	6-I	
115	CH ₂ C≡CH	7-I	
116	CH ₂ C≡CH	8-I	
117	CH ₂ CH=CH ₂	5-I	m.p.162-164 °C
118	CH ₂ CH=CH ₂	6-I	
119	CH ₂ CH=CH ₂	7-I	
120	CH ₂ CH=CH ₂	8-I	

[0145] 表3(续)

[0146]

No.	R	Xn	物理性质
121	CH ₂ OC ₂ H ₅	5-I	m.p.111.3-161.7 °C
122	CH ₂ OC ₂ H ₅	6-I	
123	CH ₂ OC ₂ H ₅	7-I	
124	CH ₂ OC ₂ H ₅	8-I	
125	CH ₂ (4-Cl-Ph)	5-I	m.p.146-149 °C
126	CH ₂ (4-Cl-Ph)	6-I	
127	CH ₂ (4-Cl-Ph)	7-I	
128	CH ₂ (4-Cl-Ph)	8-I	
129	COCH ₃	5-I	m.p.186-188 °C
130	COCH ₃	6-I	
131	COCH ₃	7-I	
132	COCH ₃	8-I	
133	COC ₂ H ₅	5-I	m.p.135-139 °C
134	COC ₂ H ₅	6-I	
135	COC ₂ H ₅	7-I	
136	COC ₂ H ₅	8-I	
137	SO ₂ CH ₃	5-I	m.p.174-181 °C
138	SO ₂ CH ₃	6-I	
139	SO ₂ CH ₃	7-I	
140	SO ₂ CH ₃	8-I	
141	SO ₂ Ph	5-I	m.p.199-205 °C
142	SO ₂ Ph	6-I	
143	SO ₂ Ph	7-I	
144	SO ₂ Ph	8-I	

[0147] 表3(续)

[0148]

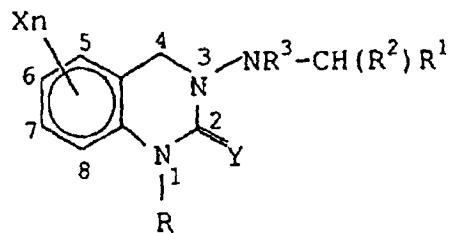
No.	R	Xn	物理性质
145	H	5-OCF ₂ CHF ₂	m.p. 251.6-263.3 °C
146	H	6-OCF ₂ CHF ₂	
147	H	7-OCF ₂ CHF ₂	
148	H	8-OCF ₂ CHF ₂	
149	CO-c-C ₃ H ₅	5-I	m.p. 172-175 °C
150	CO-c-C ₃ H ₅	6-I	
151	CO-c-C ₃ H ₅	7-I	
152	CO-c-C ₃ H ₅	8-I	
153	H	5-(4-CH ₃ O-Ph)	m.p. 242 °C
154	H	6-(4-CH ₃ O-Ph)	
155	H	7-(4-CH ₃ O-Ph)	
156	H	8-(4-CH ₃ O-Ph)	
157	H	5-(3-CH ₃ O-Ph)	m.p. 192-199 °C
158	H	6-(3-CH ₃ O-Ph)	
159	H	7-(3-CH ₃ O-Ph)	
160	H	8-(3-CH ₃ O-Ph)	
161	H	5-(3-NO ₂ -Ph)	m.p. >300°C
162	H	6-(3-NO ₂ -Ph)	
163	H	7-(3-NO ₂ -Ph)	
164	H	8-(3-NO ₂ -Ph)	
165	H	5-COOH	m.p. >300°C
166	H	6-COOH	
167	H	7-COOH	
168	H	8-COOH	

[0149] 表3(续)

[0150]

No.	R	Xn	物理性质
169	H	5-COOCH ₃	m.p. 270.5-279.6°C
170	H	6-COOCH ₃	
171	H	7-COOCH ₃	
172	H	8-COOCH ₃	
173	H	5-CON(C ₂ H ₅) ₂	m.p. 254.9-278.1°C
174	H	6-CON(C ₂ H ₅) ₂	
175	H	7-CON(C ₂ H ₅) ₂	
176	H	8-CON(C ₂ H ₅) ₂	
177	H	6-Cl-7-CF ₂ H	m.p. 295°C
178	H	6-C ₃ F ₇ -i	m.p. 227.1-227.3°C
(Q ₂ : N-甲基吡啶季铵碘化物盐)			
178.1	H	6-OCF ₂ CHFOCF ₃	m.p. 240.2-241.3°C
178.2	H	6-O-(3-Cl-5-CF ₃ -2-Pyr)	m.p. 284.7-288.5°C
178.3	H	6-O-(3-CF ₃ -Ph)	m.p. 239.1-240.9°C
178.4	H	6-O-CH(CF ₃) ₂	m.p. >300°C
178.5	H	6-F	m.p. 232.2-236.3°C
			R ¹ =Q ₁₂
178.6	COOCH ₃	6-C ₃ F ₇ -i	m.p. 160-165°C

[0151]

[0152] 表 4 (除特别指出的基团外, R² = H, Y = O 和 R³ = H。)

[0153]

No	R	R ^f	Xn	物理性质
179	H	Q ₂	5-OH	
180	H	Q ₂	6-OH	m.p.223-225 °C
181	H	Q ₂	7-OH	m.p.258-259 °C
182	H	Q ₂	8-OH	m.p.177-180 °C
183	H	Q ₂	5-Br	
184	H	Q ₂	6-Br	m.p.>300°C
185	H	Q ₂	7-Br	
186	H	Q ₂	8-Br	
187	H	Q ₂	5-I	
188	H	Q ₂	6-I	
189	H	Q ₂	7-I	
190	H	Q ₂	8-I	
191	H	Q ₂	5-CF ₃	
192	H	Q ₂	6-CF ₃	m.p.191.0-193.1 °C
193	H	Q ₂	7-CF ₃	
194	H	Q ₂	8-CF ₃	
195	H	Q ₂	5-C ₂ F ₅	
196	H	Q ₂	6-C ₂ F ₅	
197	H	Q ₂	7-C ₂ F ₅	
198	H	Q ₂	8-C ₂ F ₅	
199	H	Q ₂	5-i-C ₃ F ₇	
200	H	Q ₂	6-i-C ₃ F ₇	m.p.159.4-161.0 °C
201	H	Q ₂	7-i-C ₃ F ₇	
202	H	Q ₂	8-i-C ₃ F ₇	

[0154] 表4(续)

[0155]

No	R	R'	Xn	物理性质
203	H	Q ₂	5-n-C ₆ F ₁₃	m.p.153.9-164.7 °C
204	H	Q ₂	6-n-C ₆ F ₁₃	
205	H	Q ₂	7-n-C ₆ F ₁₃	
206	H	Q ₂	8-n-C ₆ F ₁₃	
207	H	Q ₂	5-OCF ₃	nD 1.5233(22.6°C)
208	H	Q ₂	6-OCF ₃	
209	H	Q ₂	7-OCF ₃	
210	H	Q ₂	8-OCF ₃	
211	H	Q ₂	5-CH ₂ -Ph	
212	H	Q ₂	6-CH ₂ -Ph	
213	H	Q ₂	7-CH ₂ -Ph	m.p.129.7-130.2 °C
214	H	Q ₂	8-CH ₂ -Ph	
215	H	Q ₂	5-OCHF ₂	
216	H	Q ₂	6-OCHF ₂	
217	H	Q ₂	7-OCHF ₂	
218	H	Q ₂	8-OCHF ₂	
219	H	Q ₂	5-SCF ₃	
220	H	Q ₂	6-SCF ₃	
221	H	Q ₂	7-SCF ₃	
222	H	Q ₂	8-SCF ₃	
223	H	Q ₂	5-SC ₂ F ₅	
224	H	Q ₂	6-SC ₂ F ₅	
225	H	Q ₂	7-SC ₂ F ₅	
226	H	Q ₂	8-SC ₂ F ₅	

[0156] 表4(续)

[0157]

No	R	R'	Xn	物理性质
227	H	Q ₂	5-S-i-C ₃ F ₇	m.p. 50.3-53.1 °C
228	H	Q ₂	6-S-i-C ₃ F ₇	
229	H	Q ₂	7-S-i-C ₃ F ₇	
230	H	Q ₂	8-S-i-C ₃ F ₇	
231	H	Q ₂	5-SOCF ₃	
232	H	Q ₂	6-SOCF ₃	
233	H	Q ₂	7-SOCF ₃	
234	H	Q ₂	8-SOCF ₃	
235	H	Q ₂	5-SO ₂ CF ₃	
236	H	Q ₂	6-SO ₂ CF ₃	
237	H	Q ₂	7-SO ₂ CF ₃	
238	H	Q ₂	8-SO ₂ CF ₃	
239	H	Q ₂	5-SOC ₂ F ₅	
240	H	Q ₂	6-SOC ₂ F ₅	
241	H	Q ₂	7-SOC ₂ F ₅	
242	H	Q ₂	8-SOC ₂ F ₅	
243	H	Q ₂	5-SO ₂ C ₂ F ₅	
244	H	Q ₂	6-SO ₂ C ₂ F ₅	
245	H	Q ₂	7-SO ₂ C ₂ F ₅	
246	H	Q ₂	8-SO ₂ C ₂ F ₅	
247	H	Q ₂	5-SO-i-C ₃ F ₇	
248	H	Q ₂	6-SO-i-C ₃ F ₇	
249	H	Q ₂	7-SO-i-C ₃ F ₇	
250	H	Q ₂	8-SO-i-C ₃ F ₇	

[0158] 表4(续)

[0159]

No	R	R ¹	Xn	物理性质
251	H	Q ₂	5-SO ₂ -i-C ₃ F ₇	
252	H	Q ₂	6-SO ₂ -i-C ₃ F ₇	
253	H	Q ₂	7-SO ₂ -i-C ₃ F ₇	
254	H	Q ₂	8-SO ₂ -i-C ₃ F ₇	
255	H	Q ₂	5-COOC ₂ H ₅	
256	H	Q ₂	6-COOC ₂ H ₅	
257	H	Q ₂	7-COOC ₂ H ₅	
258	H	Q ₂	8-COOC ₂ H ₅	
259	H	Q ₂	5-COOH	
260	H	Q ₂	6-COOH	
261	H	Q ₂	7-COOH	
262	H	Q ₂	8-COOH	
263	H	Q ₂	5-Ph	
264	H	Q ₂	6-Ph	
265	H	Q ₂	7-Ph	
266	H	Q ₂	8-Ph	
267	H	Q ₂	5-(4-Cl-Ph)	
268	H	Q ₂	6-(4-Cl-Ph)	
269	H	Q ₂	7-(4-Cl-Ph)	
270	H	Q ₂	8-(4-Cl-Ph)	
271	H	Q ₂	5-O-Ph	
272	H	Q ₂	6-O-Ph	
273	H	Q ₂	7-O-Ph	
274	H	Q ₂	8-O-Ph	

[0160] 表4(续)

[0161]

No	R	R'	Xn	物理性质
275	H	Q ₂	5-n-C ₄ H ₉	
276	H	Q ₂	6-n-C ₄ H ₉	
277	H	Q ₂	7-n-C ₄ H ₉	
278	H	Q ₂	8-n-C ₄ H ₉	
279	H	Q ₂	5-OCF ₂ CHF ₂	
280	H	Q ₂	6-OCF ₂ CHF ₂	m.p.168.7-173.9 °C
281	H	Q ₂	7-OCF ₂ CHF ₂	
282	H	Q ₂	8-OCF ₂ CHF ₂	
283	H	Q ₅	5-CF(CF ₃) ₂	
284	H	Q ₅	6-CF(CF ₃) ₂	m.p.239.7-243.5°C
285	H	Q ₅	7-CF(CF ₃) ₂	
286	H	Q ₅	8-CF(CF ₃) ₂	
287	H	Q ₂	6-CF(CF ₃) ₂	m.p.209.9-213.4°C (R ¹ =COCF ₃)
288	CH ₃	Q ₂	5-OCF ₃	
289	CH ₃	Q ₂	6-OCF ₃	nD 1.5467(23.6°C)
290	CH ₃	Q ₂	7-OCF ₃	
291	CH ₃	Q ₂	8-OCF ₃	
292	C ₂ H ₅	Q ₂	5-OCF ₃	
293	C ₂ H ₅	Q ₂	6-OCF ₃	nD 1.5360(24.3°C)
294	C ₂ H ₅	Q ₂	7-OCF ₃	
295	C ₂ H ₅	Q ₂	8-OCF ₃	
296	COCH ₃	Q ₂	5-OCF ₃	
297	COCH ₃	Q ₂	6-OCF ₃	nD 1.5478(24.1°C)

[0162] 表4(续)

[0163]

No	R	R ¹	Xn	物理性质	
298	COCH ₃	Q ₂	7-OCF ₃	nD 1.5174 (25.9°C)	
299	COCH ₃	Q ₂	8-OCF ₃		
300	COC ₂ H ₅	Q ₂	5-OCF ₃		
301	COC ₂ H ₅	Q ₂	6-OCF ₃		
302	COC ₂ H ₅	Q ₂	7-OCF ₃		
303	COC ₂ H ₅	Q ₂	8-OCF ₃		
304	CH ₂ CH=CH ₂	Q ₂	5-OCF ₃		m.p. 92.5°C
305	CH ₂ CH=CH ₂	Q ₂	6-OCF ₃		
306	CH ₂ CH=CH ₂	Q ₂	7-OCF ₃		
307	CH ₂ CH=CH ₂	Q ₂	8-OCF ₃		
308	CH ₂ C≡CH	Q ₂	5-OCF ₃	nD 1.5325 (24.2°C)	
309	CH ₂ C≡CH	Q ₂	6-OCF ₃		
310	CH ₂ C≡CH	Q ₂	7-OCF ₃		
311	CH ₂ C≡CH	Q ₂	8-OCF ₃		
312	CH(CH ₃) ₂	Q ₂	5-OCF ₃	nD 1.5370 (24.8°C)	
313	CH(CH ₃) ₂	Q ₂	6-OCF ₃		
324	CH(CH ₃) ₂	Q ₂	7-OCF ₃		
315	CH(CH ₃) ₂	Q ₂	8-OCF ₃		
316	H	Q ₂	6-OCF ₃	nD 1.5380 (26.0°C) (R ³ =COC ₂ H ₅)	
317	CH ₂ C≡CH	Q ₂	5-Br	nD 1.5760 (26.2°C)	
318	CH ₂ C≡CH	Q ₂	6-Br		
319	CH ₂ C≡CH	Q ₂	7-Br		
320	CH ₂ C≡CH	Q ₂	8-Br		

[0164] 表4(续)

[0165]

No	R	R ¹	Xn	物理性质
321	CH ₂ SCH ₃	Q ₂	5-Br	
322	CH ₂ SCH ₃	Q ₂	6-Br	nD 1.6030 (27.0°C)
323	CH ₂ SCH ₃	Q ₂	7-Br	
324	CH ₂ SCH ₃	Q ₂	8-Br	
325	C ₂ H ₅	Q ₂	5-Br	
326	C ₂ H ₅	Q ₂	6-Br	nD 1.5974 (26.9°C)
327	C ₂ H ₅	Q ₂	7-Br	
328	C ₂ H ₅	Q ₂	8-Br	
329	i-C ₃ H ₇	Q ₂	5-Br	
330	i-C ₃ H ₇	Q ₂	6-Br	nD 1.4680 (28.0°C)
331	i-C ₃ H ₇	Q ₂	7-Br	
332	i-C ₃ H ₇	Q ₂	8-Br	
333	COCH ₃	Q ₂	5-Br	
334	COCH ₃	Q ₂	6-Br	nD 1.5930 (27.2°C)
335	COCH ₃	Q ₂	7-Br	
336	COCH ₃	Q ₂	8-Br	
337	COC ₂ H ₅	Q ₂	5-Br	
338	COC ₂ H ₅	Q ₂	6-Br	nD 1.5861 (26.8°C)
339	COC ₂ H ₅	Q ₂	7-Br	
340	COC ₂ H ₅	Q ₂	8-Br	
341	CH ₂ -(4-Cl-Ph)	Q ₂	5-Br	
342	CH ₂ -(4-Cl-Ph)	Q ₂	6-Br	nD 1.5885 (27.3°C)
343	CH ₂ -(4-Cl-Ph)	Q ₂	7-Br	
344	CH ₂ -(4-Cl-Ph)	Q ₂	8-Br	

[0166] 表4(续)

[0167]

No	R	R ^j	Xn	物理性质	
345	CO-Ph	Q ₂	5-Br	m.p. > 300°C	
346	CO-Ph	Q ₂	6-Br		
347	CO-Ph	Q ₂	7-Br		
348	CO-Ph	Q ₂	8-Br		
349	CH ₃	Q ₂	5-OCHF ₂	nD 1.5613 (27.9°C)	
350	CH ₃	Q ₂	6-OCHF ₂		
351	CH ₃	Q ₂	7-OCHF ₂		
352	CH ₃	Q ₂	8-OCHF ₂		
353	C ₂ H ₅	Q ₂	5-OCHF ₂		
354	C ₂ H ₅	Q ₂	6-OCHF ₂		nD 1.5354 (26.4°C)
355	C ₂ H ₅	Q ₂	7-OCHF ₂		
356	C ₂ H ₅	Q ₂	8-OCHF ₂		
357	n-C ₈ H ₁₇	Q ₂	5-OCHF ₂		
358	n-C ₈ H ₁₇	Q ₂	6-OCHF ₂	nD 1.5590 (25.8°C)	
359	n-C ₈ H ₁₇	Q ₂	7-OCHF ₂		
360	n-C ₈ H ₁₇	Q ₂	8-OCHF		
361	CH ₂ -(2-NO ₂ -Ph)	Q ₂	5-OCHF ₂		
362	CH ₂ -(2-NO ₂ -Ph)	Q ₂	6-OCHF ₂	nD 1.5917 (27.9°C)	
363	CH ₂ -(2-NO ₂ -Ph)	Q ₂	7-OCHF ₂		
364	CH ₂ -(2-NO ₂ -Ph)	Q ₂	8-OCHF ₂		
365	i-C ₄ H ₉	Q ₂	5-OCHF ₂		
366	i-C ₄ H ₉	Q ₂	6-OCHF ₂	nD 1.5557 (26.4°C)	
367	i-C ₄ H ₉	Q ₂	7-OCHF ₂		
368	i-C ₄ H ₉	Q ₂	8-OCHF ₂		

[0168] 表4(续)

[0169]

No	R	R'	Xn	物理性质
369	CH ₂ -(4-CH ₃ O-Ph)	Q ₂	5-OCHF ₂	nD 1.5668 (26.5°C)
370	CH ₂ -(4-CH ₃ O-Ph)	Q ₂	6-OCHF ₂	
371	CH ₂ -(4-CH ₃ O-Ph)	Q ₂	7-OCHF ₂	
372	CH ₂ -(4-CH ₃ O-Ph)	Q ₂	8-OCHF ₂	
373	COCH ₃	Q ₂	5-OCHF ₂	nD 1.5503 (26.1°C)
374	COCH ₃	Q ₂	6-OCHF ₂	
375	COCH ₃	Q ₂	7-OCHF ₂	
376	COCH ₃	Q ₂	8-OCHF ₂	
377	COC ₂ H ₅	Q ₂	5-OCHF ₂	nD 1.5470 (26.2°C)
378	COC ₂ H ₅	Q ₂	6-OCHF ₂	
379	COC ₂ H ₅	Q ₂	7-OCHF ₂	
380	COC ₂ H ₅	Q ₂	8-OCHF ₂	
381	CO-i-C ₃ H ₇	Q ₂	5-OCHF ₂	nD 1.5196 (28.3°C)
382	CO-i-C ₃ H ₇	Q ₂	6-OCHF ₂	
383	CO-i-C ₃ H ₇	Q ₂	7-OCHF ₂	
384	CO-i-C ₃ H ₇	Q ₂	8-OCHF ₂	
385	CO-Q ₁₁	Q ₂	5-OCHF ₂	m.p. 148-155 °C
386	CO-Q ₁₁	Q ₂	6-OCHF ₂	
387	CO-Q ₁₁	Q ₂	7-OCHF ₂	
388	CO-Q ₁₁	Q ₂	8-OCHF ₂	
389	CH ₃	Q ₂	5-OCF ₂ CHF ₂	nD 1.5320 (26.2°C)
390	CH ₃	Q ₂	6-OCF ₂ CHF ₂	
391	CH ₃	Q ₂	7-OCF ₂ CHF ₂	
392	CH ₃	Q ₂	8-OCF ₂ CHF ₂	

[0170] 表4(续)

[0171]

No	R	R ^f	Xn	物理性质
393	C ₂ H ₅	Q ₂	5-OCF ₂ CHF ₂	nD 1.5239 (26.7°C)
394	C ₂ H ₅	Q ₂	6-OCF ₂ CHF ₂	
395	C ₂ H ₅	Q ₂	7-OCF ₂ CHF ₂	
396	C ₂ H ₅	Q ₂	8-OCF ₂ CHF ₂	
397	SO ₂ C ₂ H ₅	Q ₂	5-OCF ₂ CHF ₂	nD 1.5309 (26.0°C)
398	SO ₂ C ₂ H ₅	Q ₂	6-OCF ₂ CHF ₂	
399	SO ₂ C ₂ H ₅	Q ₂	7-OCF ₂ CHF ₂	
400	SO ₂ C ₂ H ₅	Q ₂	8-OCF ₂ CHF ₂	
401	CH ₂ OCH ₂ -Ph	Q ₂	5-OCF ₂ CHF ₂	nD 1.5486 (26.2°C)
402	CH ₂ OCH ₂ -Ph	Q ₂	6-OCF ₂ CHF ₂	
403	CH ₂ OCH ₂ -Ph	Q ₂	7-OCF ₂ CHF ₂	
404	CH ₂ OCH ₂ -Ph	Q ₂	8-OCF ₂ CHF ₂	
405	COOC ₄ H ₉ -t	Q ₂	5-OCF ₂ CHF ₂	nD 1.5103 (26.2°C)
406	COOC ₄ H ₉ -t	Q ₂	6-OCF ₂ CHF ₂	
407	COOC ₄ H ₉ -t	Q ₂	7-OCF ₂ CHF ₂	
408	COOC ₄ H ₉ -t	Q ₂	8-OCF ₂ CHF ₂	
409	COCH ₃	Q ₂	5-OCF ₂ CHF ₂	nD 1.5262 (25.8°C)
410	COCH ₃	Q ₂	6-OCF ₂ CHF ₂	
411	COCH ₃	Q ₂	7-OCF ₂ CHF ₂	
412	COCH ₃	Q ₂	8-OCF ₂ CHF ₂	
413	COC ₂ H ₅	Q ₂	5-OCF ₂ CHF ₂	nD 1.5266 (25.9°C)
414	COC ₂ H ₅	Q ₂	6-OCF ₂ CHF ₂	
415	COC ₂ H ₅	Q ₂	7-OCF ₂ CHF ₂	
416	COC ₂ H ₅	Q ₂	8-OCF ₂ CHF ₂	

[0172] 表4(续)

[0173]

No	R	R'	Xn	物理性质
417	CH ₂ OCH ₃	Q ₂	5-OCF ₂ CHF ₂	nD 1.5311 (23.9°C)
418	CH ₂ OCH ₃	Q ₂	6-OCF ₂ CHF ₂	
419	CH ₂ OCH ₃	Q ₂	7-OCF ₂ CHF ₂	
420	CH ₂ OCH ₃	Q ₂	8-OCF ₂ CHF ₂	
421	CH ₂ -Q ₂	Q ₂	5-OCF ₂ CHF ₂	nD 1.5560 (26.8°C)
422	CH ₂ -Q ₂	Q ₂	6-OCF ₂ CHF ₂	
423	CH ₂ -Q ₂	Q ₂	7-OCF ₂ CHF ₂	
424	CH ₂ -Q ₂	Q ₂	8-OCF ₂ CHF ₂	
425	SO ₂ CH ₃	Q ₂	5-C ₃ F ₇ -i	m.p. 154-156 °C
426	SO ₂ CH ₃	Q ₂	6-C ₃ F ₇ -i	
427	SO ₂ CH ₃	Q ₂	7-C ₃ F ₇ -i	
428	SO ₂ CH ₃	Q ₂	8-C ₃ F ₇ -i	
429	SO ₂ C ₂ H ₅	Q ₂	5-C ₃ F ₇ -i	m.p. 45-50 °C
430	SO ₂ C ₂ H ₅	Q ₂	6-C ₃ F ₇ -i	
431	SO ₂ C ₂ H ₅	Q ₂	7-C ₃ F ₇ -i	
432	SO ₂ C ₂ H ₅	Q ₂	8-C ₃ F ₇ -i	
433	SO ₂ (4-CH ₃ -Ph)	Q ₂	5-C ₃ F ₇ -i	m.p. 65-75 °C
434	SO ₂ (4-CH ₃ -Ph)	Q ₂	6-C ₃ F ₇ -i	
435	SO ₂ (4-CH ₃ -Ph)	Q ₂	7-C ₃ F ₇ -i	
436	SO ₂ (4-CH ₃ -Ph)	Q ₂	8-C ₃ F ₇ -i	m.p. 186-212 °C
437	H	Q ₂	6-C ₃ F ₇ -i	
				(盐酸盐)
438	H	Q ₂	6-C ₃ F ₇ -i	m.p. 168-208.8 °C
				(硫酸盐)

[0174] 表 4(续)

[0175]

No	R	R ^f	Xn	物理性质
439	CO-Ph	Q ₂	5-C ₃ F ₇ -i	
440	CO-Ph	Q ₂	6-C ₃ F ₇ -i	m.p.161-165 °C
441	CO-Ph	Q ₂	7-C ₃ F ₇ -i	
442	CO-Ph	Q ₂	8-C ₃ F ₇ -i	
443	COC ₃ H ₇ -i	Q ₂	5-C ₃ F ₇ -i	
444	COC ₃ H ₇ -i	Q ₂	6-C ₃ F ₇ -i	nD 1.5051(22.1°C)
445	COC ₃ H ₇ -i	Q ₂	7-C ₃ F ₇ -i	
446	COC ₃ H ₇ -i	Q ₂	8-C ₃ F ₇ -i	
447	COCH ₃	Q ₂	5-C ₃ F ₇ -i	
448	COCH ₃	Q ₂	6-C ₃ F ₇ -i	m.p.132-134 °C
449	COCH ₃	Q ₂	7-C ₃ F ₇ -i	
450	COCH ₃	Q ₂	8-C ₃ F ₇ -i	
451	COC ₂ H ₅	Q ₂	5-C ₃ F ₇ -i	
452	COC ₂ H ₅	Q ₂	6-C ₃ F ₇ -i	m.p.108 °C
453	COC ₂ H ₅	Q ₂	7-C ₃ F ₇ -i	
454	COC ₂ H ₅	Q ₂	8-C ₃ F ₇ -i	
455	COC ₃ H ₇ -n	Q ₂	5-C ₃ F ₇ -i	
456	COC ₃ H ₇ -n	Q ₂	6-C ₃ F ₇ -i	nD 1.510(22.2 °C)
457	COC ₃ H ₇ -n	Q ₂	7-C ₃ F ₇ -i	
458	COC ₃ H ₇ -n	Q ₂	8-C ₃ F ₇ -i	
459	CH ₃	Q ₂	5-C ₃ F ₇ -i	
460	CH ₃	Q ₂	6-C ₃ F ₇ -i	m.p.67-75 °C
461	CH ₃	Q ₂	7-C ₃ F ₇ -i	
462	CH ₃	Q ₂	8-C ₃ F ₇ -i	

[0176] 表4(续)

[0177]

No	R	R ¹	Xn	物理性质
463	C ₂ H ₅	Q ₂	5-C ₃ F ₇ -i	m.p. 98-102.4°C
464	C ₂ H ₅	Q ₂	6-C ₃ F ₇ -i	
465	C ₂ H ₅	Q ₂	7-C ₃ F ₇ -i	
466	C ₂ H ₅	Q ₂	8-C ₃ F ₇ -i	
467	COC ₂ H ₅	Q ₂	5-F	nD 1.5660 (22.8°C)
468	COC ₂ H ₅	Q ₂	6-F	
469	COC ₂ H ₅	Q ₂	7-F	
470	COC ₂ H ₅	Q ₂	8-F	
471	H	Q ₂	5-COOC ₂ H ₅	m.p. 168.7-171.9 °C
472	H	Q ₂	6-COOC ₂ H ₅	
473	H	Q ₂	7-COOC ₂ H ₅	
474	H	Q ₂	8-COOC ₂ H ₅	
475	COC ₂ H ₅	Q ₂	5-CF ₃	nD 1.5400 (21.1°C)
476	COC ₂ H ₅	Q ₂	6-CF ₃	
477	COC ₂ H ₅	Q ₂	7-CF ₃	
478	COC ₂ H ₅	Q ₂	8-CF ₃	
479	H	Q ₂	5-C ₂ F ₅	m.p. 139-146 °C
480	H	Q ₂	6-C ₂ F ₅	
481	H	Q ₂	7-C ₂ F ₅	
482	H	Q ₂	8-C ₂ F ₅	
483	H	Q ₂	6-Cl-7-OCHF ₂	m.p. 198-201 °C
484	CH ₂ C≡CH	Q ₂	6-C ₃ F ₇ -i	m.p. 96.1-101.3°C
485	CH ₂ OCH ₃	Q ₂	6-C ₃ F ₇ -i	nD 1.5163 (23.3°C)
486	CH ₂ SCH ₃	Q ₂	6-C ₃ F ₇ -i	nD 1.5211 (23.3°C)

[0178] 表 4(续)

[0179]

No	R	R'	Xn	物理性质
487	CH ₂ CN	Q ₂	6-C ₃ F ₇ -i	m.p.109-113.1 °C
488	CH ₂ (3-Cl-Ph)	Q ₂	6-C ₃ F ₇ -i	nD 1.5329(20.6°C)
489	COCH ₂ Br	Q ₂	6-C ₃ F ₇ -i	nD 1.4910(23.5°C)
490	COCH ₂ OCH ₃	Q ₂	6-C ₃ F ₇ -i	nD 1.5106(21.6°C)
491	CO(3-Cl-Ph)	Q ₂	6-C ₃ F ₇ -i	m.p.54-58 °C
492	COOC ₂ H ₅	Q ₂	6-C ₃ F ₇ -i	m.p.140-148.3 °C
493	COOC ₄ H ₉ -t	Q ₂	6-C ₃ F ₇ -i	nD 1.5598(23.4°C)
494	COOCH ₃	Q ₂	6-C ₃ F ₇ -i	m.p.130-135 °C
495	H	Q ₂	6-OCH(CF ₃) ₂	m.p.137.5-139.9 °C
496	COC ₂ H ₅	Q ₂	6-OCH(CF ₃) ₂	nD 1.4932(23.4°C)
497	H	Q ₂	6-CF ₂ CHFOCF ₂	m.p.119.8-119.9 °C
498	COCH ₃	Q ₂	6-CF ₂ CHFOCF ₂	nD 1.4977(21.3°C)
499	COC ₂ H ₅	Q ₂	6-CF ₂ CHFOCF ₂	nD 1.5000(24.4°C)
500	H	Q ₂	6-O-(3-CF ₃ -Ph)	m.p.113.8-116.0 °C
501	H	Q ₂	6-O-(3-Cl-5-CF ₃ -2-Pyr)	m.p.75-81 °C

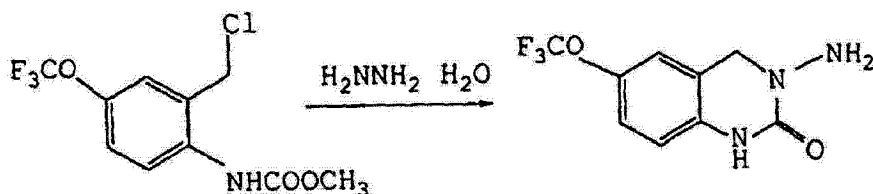
实施例

[0180] 本发明的典型实施例如下所述,但这些实施例并不用于限制本发明的范围。

[0181] 实施例 1

[0182] 制备 3-氨基-3,4-二氢-6-三氟甲氧基-2-(1H)-喹唑啉酮 (化合物 No. II-30)

[0183]



[0184] 将 2.84 克 (0.01 摩尔) 2-氯甲基-4-三氟甲氧基苯基氨基甲酸甲酯溶于 20 毫升

甲醇,然后在该溶液中加入 5 克 (0.1 摩尔) 水合肼,加热回流 3 小时,使反应完成。

[0185] 反应完成后,通过减压蒸馏除去含目的化合物的反应混合物中的残留水合肼和溶剂,得到粗产物。将所得粗产物用 95% 甲醇重结晶,得到 2.22 克目的化合物。

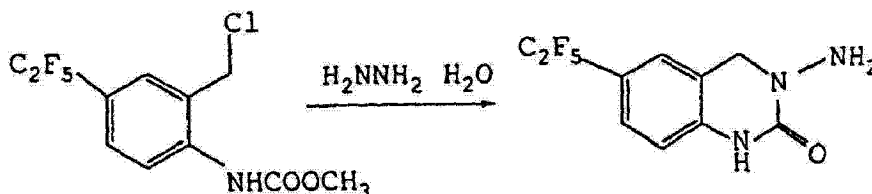
[0186] 物理性质 :m. p. 181.5-184°C .

[0187] 产率 :90% .

[0188] 实施例 2

[0189] 制备 3-氨基 -3,4-二氢 -6-五氟乙基 -2-(1H)-喹唑啉酮 (化合物 No. II-18)

[0190]



[0191] 将 3.18 克 (0.01 摩尔) 2-氯甲基 -4-五氟乙基苯基氨基甲酸甲酯溶于 20 毫升甲醇,然后在该溶液中加入 5 克 (0.1 摩尔) 水合肼,加热回流 3 小时,使反应完成。

[0192] 反应完成后,通过减压蒸馏除去含目的化合物的反应混合物中的残留水合肼和溶剂,得到粗产物。将所得粗产物用 95% 甲醇重结晶,得到 2.53 克目的化合物。

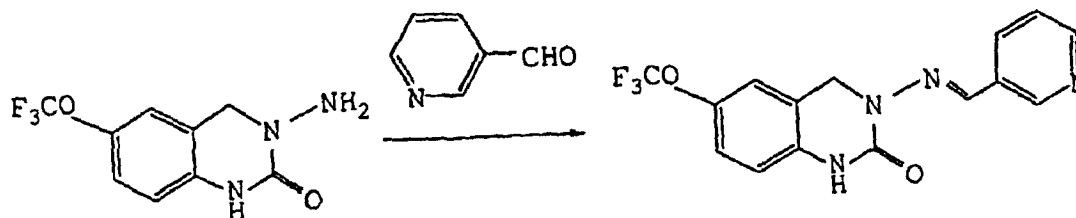
[0193] 物理性质 :m. p. 178.4-183.5°C .

[0194] 产率 :90% .

[0195] 实施例 3

[0196] 制备 3-(3-吡啶基亚甲基氨基)-3,4-二氢 -6-三氟甲氧基 -2-(1H)-喹唑啉酮 (化合物 No. 30)

[0197]



[0198] 将 0.62 克 (2.5 毫摩尔) 3-氨基 -3,4-二氢 -6-三氟甲氧基 -2-(1H)-喹唑啉酮, 0.27 克 (2.5 毫摩尔) 烟碱醛和 1 滴硫酸加入 10 毫升甲醇,加热回流 3 小时,使反应完成。

[0199] 反应完成后,过滤收集反应系统中沉淀出的结晶,干燥,得到 0.76 克目的化合物。

[0200] 物理性质 :m. p. 264.5-266.0°C .

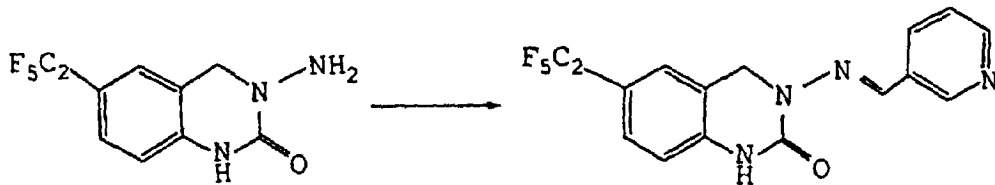
[0201] 产率 :93% .

[0202] 实施例 4

[0203] 制备 3-[1-(3-吡啶基亚甲基 -氨基)-3,4-二氢 -6-五氟乙基 -2-(1H)-喹

[0204] 唑啉酮 (化合物 No. 18)

[0205]



[0206] 将 0.74 克 (2.5 毫摩尔) 3-氨基-3,4-二氢-6-五氟乙基-2(1H)-喹唑啉酮, 0.27 克 (2.5 毫摩尔) 烟碱醛和 1 滴硫酸加入 10 毫升甲醇, 加热回流 3 小时, 使反应完成。

[0207] 反应完成后, 过滤收集反应系统中沉淀出的结晶, 干燥, 得到 0.78 克目的化合物。

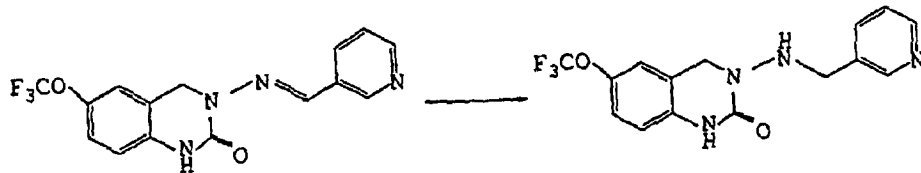
[0208] 物理性质: m. p. 298.0-300.0°C .

[0209] 产率: 84% .

[0210] 实施例 5

[0211] 制备 3-(3-吡啶基甲基氨基)-3,4-二氢-6-三氟甲氧基-2-(1H)-喹唑啉酮 (化合物 No. 208)

[0212]



[0213] 将 3.36 克 (2.5 毫摩尔) 3-(3-吡啶基亚甲基氨基)-3,4-二氢-6-三氟甲氧基-2-(1H)-喹唑啉酮和 0.2 克 5% 钨-碳加入 30 毫升乙酸, 然后在 3 到 4 公斤/米² 下氢化。

[0214] 在吸收了理论量氢气后, 通过过滤除去反应混合物中的催化剂, 并减压蒸馏除去溶剂。加入 20% 氢氧化钠水溶液中和残留物, 用氯仿 (20 毫升 × 3) 萃取目的化合物。将萃取液用水和氯化钠饱和水溶液洗涤, 用无水硫酸镁干燥, 并减压蒸馏除去溶剂。将所得粗产物通过硅胶柱层析 (乙酸乙酯-甲醇 = 10 : 1) 纯化, 得到 2.5 克目的化合物。

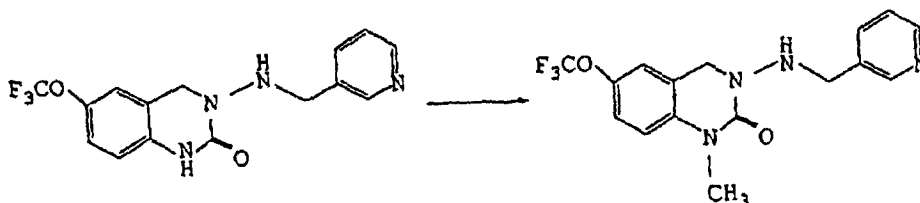
[0215] 物理性质: n_D1.5233 (22.6°C) .

[0216] 产率: 74% .

[0217] 实施例 6

[0218] 制备 1-甲基-3-(3-吡啶基甲基氨基)-3,4-二氢-6-三氟甲氧基-2-(1H)-喹唑啉酮 (化合物 No. 289)

[0219]



[0220] 将 0.68 克 (2.0 毫摩尔) 3-(3-吡啶基甲基氨基)-3,4-二氢-6-三氟甲氧基-2-(1H)-喹唑啉酮溶于 10 毫升二甲基甲酰胺中。在该溶液中加入 0.09 克氢化钠 (62.4%), 并使该反应在室温下进行 30 分钟, 然后加入 0.34 克碘甲烷, 并反应 4 小时。

[0221] 反应完成后, 将反应混合物倒入冰水中, 用乙酸乙酯 (20 毫升 × 3) 萃取目的化合物。将萃取液用水和氯化钠饱和水溶液洗涤, 用无水硫酸镁干燥, 并减压蒸馏除去溶剂。将

所得粗产物通过硅胶柱层析（乙酸乙酯 - 甲醇 = 10 : 1）纯化，得到 2.5 克目的化合物。

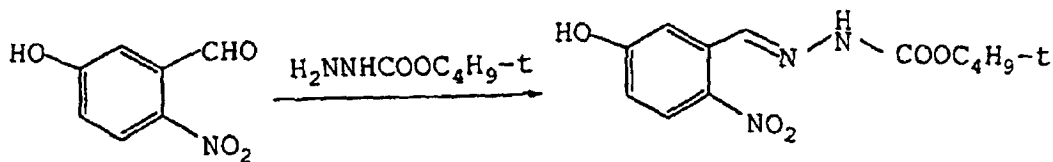
[0222] 物理性质 : n_D1.5467 (23°C) .

[0223] 产率 : 50% .

[0224] 实施例 7

[0225] 7-1. 制备 2-(5-羟基-2-硝基苯基亚甲基)胍基甲酸叔丁酯

[0226]



[0227] 将 3.34 克 (0.02 摩尔) 5-羟基-2-硝基苯甲醛, 2.64 克 (0.02 摩尔) 胍基甲酸叔丁酯和 1 滴硫酸加入 20 毫升甲醇, 加热回流 3 小时, 使反应完成。

[0228] 反应完成后, 将反应混合物冷却至室温, 过滤收集沉淀出的结晶, 得到 5.06 克目的化合物。

[0229] ¹H-NMR [CDCl₃/TMS, δ (ppm)]

[0230] 1.57 (9H, s), 6.84 (1H, d, d), 7.66 (1H, d),

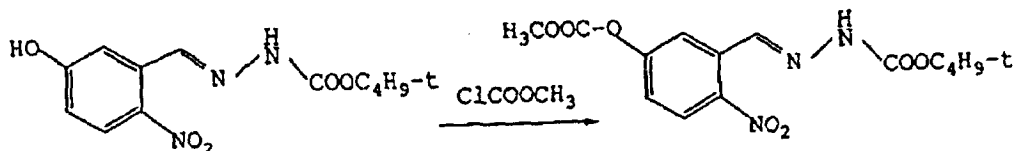
[0231] 7.94 (1H, d), 8.42 (1H, br. s), 8.46 (1H, s),

[0232] 10.5 (1H, br. s).

[0233] 产率 : 90% .

[0234] 7-2. 制备 2-(5-甲氧羰基氧基-2-硝基苯基亚甲基)胍基甲酸叔丁酯

[0235]



[0236] 将 4.22 克 (0.015 摩尔) 实施例 7-1 得到的 2-(5-羟基-2-硝基苯基亚甲基)胍基甲酸叔丁酯和 1.67 克 (0.0165 摩尔) 三乙胺溶于 15 毫升四氢呋喃, 然后冷却至 0°C。放置 15 分钟后, 在该溶液中滴加溶于 5 毫升四氢呋喃的 1.56 克 (0.0165 摩尔) 氯甲酸甲酯, 使该反应在室温下进行 3 小时。反应完成后, 将反应混合物到入 20 毫升水中, 用乙酸乙酯 (20 毫升 × 3) 萃取目的化合物。将萃取液用水和氯化钠饱和水溶液洗涤, 用无水硫酸镁干燥, 并减压蒸馏除去溶剂。将所得粗产物用己烷 - 乙醚重结晶纯化, 得到 4.6 克目的化合物。

[0237] ¹H-NMR [(CDCl₃/TMS, δ (ppm)]

[0238] 1.54 (9H, s), 3.93 (3H, s), 7.33 (1H, d, d),

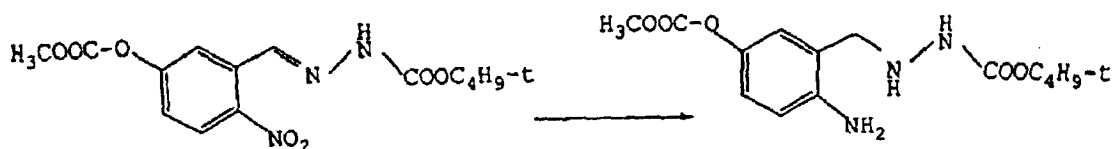
[0239] 8.06 (1H, d), 8.14 (1H, d), 8.21 (1H, br. s),

[0240] 8.45 (1H, s).

[0241] 产率 : 90% .

[0242] 7-3. 制备 2-(2-氨基-5-甲氧羰基氧基苯基亚甲基)胍基甲酸叔丁酯

[0243]



[0244] 将 4.4 克 (0.013 摩尔) 实施例 7-2 得到的 2-(5-甲氧羰基氧基-2-硝基苯基亚甲基)胍基甲酸叔丁酯和 0.4 克 5% 钨-碳加入 50 毫升甲醇,然后在 3 到 4 公斤/米²下催化还原。

[0245] 在吸收了理论量氢气后,通过过滤除去反应混合物中的催化剂,并减压蒸馏除去溶剂,得到 4 克目的化合物。

[0246] ¹H-NMR[(CDCl₃/TMS, δ (ppm)]

[0247] 1.46(9H, s), 3.87(3H, s), 3.96(2H, d),

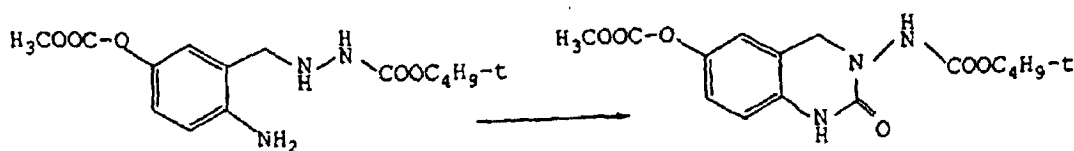
[0248] 4.6-5.0(3H, br. s.), 6.05(1H, br. s.),

[0249] 6.6-6.7(1H, m), 6.8-7.0(2H, m).

[0250] 产率:定量。

[0251] 7-4. 制备 3-叔丁氧羰基氨基-6-甲氧羰基氧基-3,4-二氢-2(1H)-喹唑啉酮

[0252]



[0253] 将 3.1 克 (0.01 摩尔) 实施例 7-3 得到的 2-(2-氨基-5-甲氧羰基氧基苯基亚甲基)胍基甲酸叔丁酯和 2.6 克 (0.01 摩尔) 1,1'-羰基-二(1H-咪唑)溶于 20 毫升四氢呋喃,然后使该反应在室温下进行 3 小时。

[0254] 反应完成后,将反应混合物到入 20 毫升水中,用乙酸乙酯(20 毫升×3)萃取目的化合物。将萃取液用水和氯化钠饱和水溶液洗涤,用无水硫酸镁干燥,并减压蒸馏除去溶剂。将所得粗产物用己烷-乙酸乙酯重结晶纯化,得到 2.1 克目的化合物。

[0255] ¹H-NMR[DMSO-d₆/TMS, δ (ppm)]

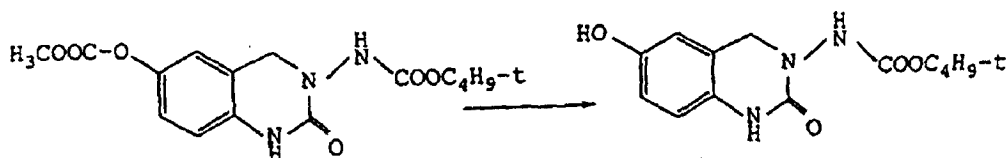
[0256] 1.42(9H, s), 3.80(3H, s), 4.81(2H, s),

[0257] 6.5-6.7(3H, m), 9.01(1H, s), 9.15(1H, br. s).

[0258] 产率:60%.

[0259] 7-5. 制备 3-叔丁氧羰基氨基-6-羟基-3,4-二氢-2(1H)-喹唑啉酮

[0260]



[0261] 将 2.1 克 (0.0062 摩尔) 实施例 7-4 得到的 3-叔丁氧羰基氨基-6-甲氧羰基氧基-3,4-二氢-2(1H)-喹唑啉酮和 0.64 克 (0.0063 摩尔) 碳酸钠溶于 20 毫升 50% 甲醇,然后使该反应在加热回流下进行 3 小时。

[0262] 反应完成后,减压蒸馏除去甲醇。将所得残留物加入 10 毫升水中,并过滤收集,然

后用 95% 甲醇重结晶纯化, 得到 1.3 克目的化合物。

[0263] $^1\text{H-NMR}$ [DMSO- d_6 /TMS, δ (ppm)]

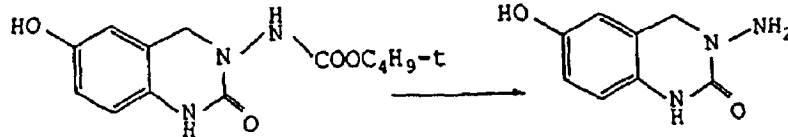
[0264] 1.42 (9H, s), 4.81 (2H, s), 6.5-6.7 (3H, s),

[0265] 9.01 (1H, s), 9.10 (1H, s), 9.15 (1H, br. s).

[0266] 产率: 75%.

[0267] 7-6. 制备 3-氨基-6-羟基-3,4-二氢-2(1H)-喹唑啉酮 (化合物 No. II-2)

[0268]



[0269] 将 1.3 克 (0.0046 摩尔) 实施例 7-5 得到的 3-叔丁氧羰基氨基-6-羟基-3,4-二氢-2(1H)-喹唑啉酮加入 20 毫升三氟乙酸, 然后使该反应在室温下进行 3 小时。

[0270] 反应完成后, 将 10 毫升甲醇加入反应混合物, 减压蒸馏除去溶剂。将所得残留物用甲醇重结晶, 得到 0.74 克目的化合物。

[0271] $^1\text{H-NMR}$ [DMSO- d_6 /TMS, δ (ppm)]

[0272] 4.95 (2H, s), 4.65 (2H, s), 6.51-6.63 (3H, m), 9.00 (1H, s), 9.60 (1H, br. s).

[0273] 产率: 90%.

[0274] 含本发明通式 (I) 取代的氨基喹唑啉酮 (硫酮) 衍生物或其盐作为有效成分的害虫控制剂适用于控制各种昆虫类害虫如农业昆虫害虫, 森林昆虫害虫, 园艺昆虫害虫, 谷物储存昆虫害虫, 环境卫生昆虫害虫, 线虫, 等。它们对例如如下害虫也具有杀虫作用, 半翅目, 包括 *Empoasca onukii* (绿茶叶蝉), *Nephotettix cincticeps* (黑尾叶蝉), *Nilaparvata lugens* (稻褐飞虱), *Sogatella furcifera* (白背稻虱), *Diaphorina citri* (橘木虱), *Dialeurodes citri* (橘黄粉虱), *Bemisia tabaci* (甘薯粉虱), *Trialeurodes vaporariorum* (白粉虱), *Brevicoryne brassicae* (甘蓝蚜), *Aphis gossypii* (棉蚜), *Rhopalosiphum padi* (禾谷缢管蚜), *Myzus persicae* (桃蚜), *Ceroplastes ceriferus* (角蜡蚧), *Pulvinaria aurantii* (黄绿絮蚧), *Pseudaonidia duplex* (蛇眼蚧), *Comstockaspis perniciosus* (梨圆盾蚧), *Unaspis yanonensis* (矢尖蚧), *Trigonotylus colestialium*, 等, 垫刃目, 包括 *Pratylenchus coffeae* (咖啡游离根线虫), *Globodera rostochiensis* (马铃薯胞囊线虫), *Meloidogyne* sp. (根瘤线虫), *Tylenchulus semipenetrans* (柑橘线虫), *Aphelenchus avenae* (燕麦真滑刃线虫), *Aphelenchoides ritzemabosi* (菊叶滑刃线虫), 等, 直翅目, 包括 *Stenchaetothrips bififormis*, 等。

[0275] 试验动物的名称的依据为日本应用动物学和昆虫学协会 1987 年出版的“List of Agricultural and Forest Injurious Animals and Insects”。

[0276] 含本发明通式 (I) 取代的氨基喹唑啉酮 (硫酮) 衍生物或其盐作为有效成分的害虫控制剂对上文列举的昆虫类害虫, 环境卫生害虫, 和 / 或线虫具有明显的抑制作用, 这些害虫对稻田, 果树, 蔬菜和其他作物, 以及花卉和装饰植物有害。因此, 通过在稻田水, 水稻, 果树, 蔬菜, 其他作物, 花卉和装饰植物的种子, 植物的根, 茎和叶, 泥土, 等, 或出现或可能出现对人和牲畜有害的上述环境卫生昆虫害虫的房屋内部或房屋周围的沟渠使用本发明

害虫控制剂,可取得令人满意的杀虫效果。施药季节为昆虫害虫,环境卫生害虫和线虫可能出现,出现之前或确认出现的季节。然而,本发明并不局限于这些实施方案。

[0277] 本发明通式(I)取代的氨基喹唑啉酮(硫酮)衍生物或其盐用作害虫控制剂时,应当按农药常规制剂方式将其制备成便于使用的形式。

[0278] 也就是说,本发明通式(I)取代的氨基喹唑啉酮(硫酮)衍生物或其盐和任意存在的辅助剂与比例合适的适当惰性载体一起混合,通过溶解,分散,悬浮,混合,浸透,吸附或粘合,制备成适当的制剂形式,如悬浮剂,乳油,可溶解浓缩剂,可湿性粉剂,颗粒剂,粉剂或片剂。

[0279] 本发明所用的惰性载体既可为固体,也可为液体。固体载体的例子为豆粉,谷粉,木粉,树皮粉,锯末,粉状烟草梗,粉状核桃壳,米糠,粉状纤维素,植物萃取残留物,粉状合成聚合物或树脂,粘土(例如,高岭土,膨润土,和酸性粘土),滑石(例如滑石和叶蜡石),硅石粉或硅石片(硅藻土,硅沙,云母和白碳,即合成的高分散的硅酸,也称为细粉状水合硅石或水合硅酸,某些市售品所含的主要成分为硅酸钙),活性炭,硫粉,粉状浮石,焙烧硅藻土,碎砖,浮尘,砂子,粉状碳酸钙,粉状磷酸钙和其他无机或矿物粉末,化肥(例如硫酸铵,磷酸铵,硝酸铵,尿素和氯化铵),以及堆肥。这些载体既可单独使用,也可混合使用。

[0280] 液体载体是那些本身具有溶解性或尽管不具有溶解性却可借助辅助剂分散活性成分的液体。下面是一些液体载体的典型例子,它们既可单独使用也可混合使用。水;醇类如甲醇,乙醇,异丙醇,丁醇和乙二醇;酮类如丙酮,甲乙酮,甲基异丁酮,二异丁基酮和环己酮;醚类如乙醚,二噁烷,溶纤剂,二丙基醚和四氢呋喃;脂族烃如煤油和矿物油;芳族烃如苯,甲苯,二甲苯,溶剂石脑油和烷基萘;卤代烃如二氯乙烷,氯仿和四氯化碳;酯类如乙酸乙酯,邻苯二甲酸二异丙基酯,邻苯二甲酸二丁酯和邻苯二甲酸二辛基酯;酰胺类如二甲基甲酰胺,二乙基甲酰胺和二甲基乙酰胺;腈类如乙腈;以及二甲亚砜。

[0281] 下面是辅助剂的典型例子。辅助剂的使用取决于用途,有时需单独使用,有时需合并使用,有时则不需要使用。

[0282] 为了乳化,分散,溶解和/或润湿活性组分,可使用表面活性剂。表面活性剂的例子为聚氧乙烯烷基醚,聚氧乙烯烷基芳基醚,聚氧乙烯高级脂肪酸酯,聚氧乙烯树脂酸酯,聚氧乙烯脱水山梨醇单月桂酸酯,聚氧乙烯脱水山梨醇单油酸酯,烷基芳基磺酸酯,萘磺酸缩合物,木素磺酸酯和高级醇硫酸酯。

[0283] 另外,为了稳定活性组分分散体,使其增粘和/或结合,可使用辅助剂,如酪蛋白,明胶,淀粉,甲基纤维素,羧甲基纤维素,阿拉伯胶,聚乙烯醇,松节油,糠油,膨润土和木素磺酸盐。

[0284] 为了提高固体产物的流动性,可使用辅助剂,如石蜡,硬脂酸盐和磷酸烷基酯。

[0285] 辅助剂如萘磺酸缩合物和磷酸酯缩聚物也可用作可分散产物的胶溶剂。

[0286] 辅助剂如硅油可用作消泡剂。

[0287] 活性组分的浓度可根据需要变化。在粉剂或颗粒剂中,合适的浓度为0.01到50%(重量)。在乳油或可流动润湿粉剂中,合适的浓度也为0.01到50%(重量)。

[0288] 含本发明通式(I)取代的氨基喹唑啉酮(硫酮)衍生物或其盐作为有效成分的害虫控制剂可以下列方式控制各种昆虫害虫。即,以控制昆虫害虫有效浓度,将该制剂,或将该制剂在水或其他稀释剂中适当稀释或悬浮后,施用于昆虫害虫,或不希望出现或生长昆

虫害虫的场所。

[0289] 含本发明通式 (I) 取代的氨基喹啉酮 (硫酮) 衍生物或其盐作为有效成分的害虫控制剂的剂量取决于各种因素, 如目的, 被控制的昆虫的种类, 植物的生长状况, 昆虫害虫出现的趋势, 气候, 环境状况, 剂型, 施药方法, 施药场所和施药时间。根据目的的不同, 合适的剂量范围为每 10 公顷 0.1 克到 5 公斤 (以活性组分计)。

[0290] 为了扩大可控制昆虫害虫的范围, 延长施药周期或减少施药剂量, 含本发明通式 (I) 取代的氨基喹啉酮 (硫酮) 衍生物或其盐作为有效成分的害虫控制剂可与其他害虫控制剂或杀真菌剂混合使用。

[0291] 下文将描述本发明典型的制剂实施例和试验实施例, 但不能用其限制本发明的范围。

[0292] 在制剂实施例中, 份数均以重量计。

[0293] 制剂实施例 1

[0294] 表 3 和 4 所列各化合物 50 份

[0295] 二甲苯 40 份

[0296] 聚氧乙烯壬基苯基醚和烷基苯磺酸钙的混合物 10 份

[0297] 通过均匀混合上述组分使其溶解得到乳油。

[0298] 制剂实施例 2

[0299] 表 3 和 4 所列各化合物 3 份

[0300] 粘土粉 82 份

[0301] 硅藻土粉 15 份

[0302] 通过将上述组分均匀混合并研磨, 得到粉剂。

[0303] 制剂实施例 3

[0304] 表 3 和 4 所列各化合物 5 份

[0305] 膨润土和粘土的混合粉末 90 份

[0306] 木素磺酸钙 5 份

[0307] 通过将上述组分均匀混合, 用适量水将所得混合物捏合, 制粒及干燥, 得到颗粒剂。

[0308] 制剂实施例 4

[0309] 表 3 和 4 所列各化合物 20 份

[0310] 高岭土和合成高分散硅酸的混合物 75 份

[0311] 聚氧乙烯壬基苯基醚和烷基苯磺酸钙的混合物 5 份

[0312] 通过将上述组分均匀混合并研磨, 得到可湿性粉末。

[0313] 试验实施例 1

[0314] 对 *Myzus persicae* (桃蚜) 的防治效果

[0315] 将小白菜种植在直径 8 厘米以及高 8 厘米的各个塑料盆中, 将桃蚜传播在小白菜上, 然后计数各盆中的寄生虫。

[0316] 将表 3 和 4 列举的各种本发明通式 (I) 取代的氨基喹啉酮 (硫酮) 衍生物或其盐分散在水中, 并用水稀释, 得到 500ppm 的液体制剂。在盆中的小白菜的茎和叶上喷洒上述液体制剂并在空气中干燥, 然后将其置于温室中。喷药六天后, 记录寄生在各小白菜上的

桃蚜数,按下列方程式计算防治效果,然后按下文所述的标准判断杀虫效果。

$$[0317] \quad \text{防治效果} = 100 - \{(T \times Ca) / (Ta \times C)\} \times 100$$

[0318] Ta :处理组喷药前寄生虫数,

[0319] T :处理组喷药后寄生虫数,

[0320] Ca :未处理组喷药前寄生虫数,

[0321] C :未处理组喷药后寄生虫数。

[0322] 判断标准 :

[0323]

效果	防治百分数(%)
A	100
B	99-90
C	89-80
D	79-50

[0324] 试验实施例 2

[0325] 对 *Nilaparvata lugens* (稻褐飞虱) 的杀虫效果

[0326] 将表 3 和 4 列举的各种本发明通式 (I) 取代的氨基喹啉酮 (硫酮) 衍生物或其盐分散在水中,并用水稀释,得到 500ppm 的液体制剂。将水稻秧苗 (品种 :Nihonbare) 在药剂中浸泡 30 秒并在空气中干燥,然后将各秧苗置于玻璃试管中,并在各试管中接种 10 只三龄稻褐飞虱若虫,将试管用棉花塞塞住。接种八天后,记录活虫和死虫数量。按下列方程式计算死亡率,然后按下文所述的标准判断控制效果。

$$[0327] \quad \text{校正的幼虫死亡率} (\%) = 100 - \{(Ca/C - Ta/T) / Ca/C\} \times 100$$

[0328] Ta :处理组活若虫数,

[0329] T :处理组接种若虫数,

[0330] Ca :未处理组活若虫数,

[0331] C :未处理组接种若虫数,

[0332] 判断标准 :与试验实施例 1 相同。

[0333] 试验实施例 3

[0334] 对 *Trialeurodes vaporariorum* (温室粉虱) 的杀虫效果

[0335] 将表 3 和 4 列举的每种本发明通式 (I) 取代的氨基喹啉酮 (硫酮) 衍生物或其盐分散在水中,并用水稀释,得到 100ppm 的液体制剂。使用喷雾器将试验药剂喷洒在番茄叶表面,该番茄叶置于转台上的含水 20ml 小瓶中。空气干燥后将用试验药剂处理过的番茄叶放在玻璃筒中,接种 20 只温室粉虱成虫。然后,将该番茄叶置于温室中,记录白粉虱成虫的数量。按与试验实施例 2 相似的方法计算成虫的死亡率,按与试验实施例 1 相同的方法判断各试验化合物的杀虫效果。

[0336] 从试验实施例 1,2 和 3 得到的结果如下 :试验实施例 1 中,编号为 6,18,22,26,30,184,200,204 和 208 的化合物对 *Myzus persicae* (桃蚜) 显示为 A 级的出色杀虫效果 ;试验实施例 2 中,编号为 6,18,22,26,30,184,200,204 和 208 的化合物对 *Nilaparvata lugens* (稻褐飞虱) 显示为 A 级的出色杀虫效果 ;以及试验实施例 3 中,编号为 6,10,14,18,

22, 26, 30, 38, 78, 86, 90, 184, 200, 204 和 208 的化合物对 *Trialeurodes vaporariorum* (温室粉虱) 显示为 D 级或更高级的出色杀虫效果;特别是,编号为 6, 18, 22, 26, 30, 184, 200, 204 和 208 的化合物显示出 A 级的出色杀虫效果。