含多氟烷基吡唑环的邻甲酰氨基苯甲酰胺类化合物的合成及杀虫活性

史建俊^a 任贵华^a 吴宁捷^b 刘幸海^a
许天明^{*,b} 谭成侠^{*,a}^a 浙江工业大学化学工程学院 杭州 310014)^b 中化蓝天集团有限公司 浙江省化工研究院有限公司 杭州 310023)

摘要 以 2,3-二氯吡啶和水合肼为起始原料, 经取代、缩合、氧化、醚化、成环和开环等多步反应合成一系列结构新颖的含多氟烷基吡唑环的邻甲酰氨基苯甲酰胺类化合物, 结构经 ¹H NMR 和 HRMS 确证, 并测试了目标化合物的杀虫活性。杀虫活性结果表明, 在浓度 0.8 mg/L 下, 大部分化合物对粘虫(*Mythimna separata* Walker)具有 100%杀虫活性; 在浓度 2 mg/L 下, *N*-(4-氯-2-(异丙基氨基甲酰)-6-甲基苯基)-1-(3-氯吡啶-2-基)-3-((1-甲基-3-五氟乙基-4-三氟甲基-1*H*-吡唑-5-基)氧基)-1*H*-吡唑-5-酰胺(**8c**)和 *N*-(4-氯-2-(环丙基氨基甲酰)-6-甲基苯基)-1-(3-氯吡啶-2-基)-3-((1-甲基-3-五氟乙基-4-三氟甲基-1*H*-吡唑-5-基)氧基)-1*H*-吡唑-5-酰胺(**8d**)对斜纹夜蛾(*Prodenia litura* Fabricius)杀虫活性大于 60%; 在浓度 0.08 mg/L 下, *N*-(4-氯-2-(二甲氨基甲酰)-6-甲基苯基)-1-(3-氯吡啶-2-基)-3-((1-甲基-3-五氟乙基-4-三氟甲基-1*H*-吡唑-5-基)氧基)-1*H*-吡唑-5-酰胺(**8i**)对小菜蛾(*Plutella xylostella* Linnaeus)杀虫活性达到 82.5%。

关键词 多氟烷基吡唑; 邻甲酰氨基苯甲酰胺; 合成; 杀虫活性

Synthesis and Insecticidal Activity of Novel Anthranilic Diamides Containing Polyfluoroalkyl Pyrazole Moiety

Shi, Jianjun^a Ren, Guihua^a Wu, Ningjie^b Liu, Xinghai^a
Xu, Tianming^{*,b} Tan, Chengxia^{*,a}^a College of Chemical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014)^b Sinochem Lantian Zhejiang Research Institute of Chemical Industry Co. Ltd, Hangzhou 310023)

Abstract A series of novel anthranilic diamides containing polyfluoroalkyl pyrazole were synthesized using 2,3-dichloropyridine and hydrazine hydrate as starting materials via substitution, condensation, oxidation, etherification, cyclization and ring cleavage reaction. The title products were characterized by ¹H NMR and HRMS. The bioassay results indicated that most of title compounds exhibited 100% insecticidal activity against *Mythimna separata* Walker at 0.8 mg/L, *N*-(4-chloro-2-(isopropylcarbamoyl)-6-methylphenyl)-1-(3-chloropyridin-2-yl)-3-((1-methyl-3-(perfluoroethyl)-4-(trifluoromethyl)-1*H*-pyrazol-5-yl)oxy)-1*H*-pyrazole-5-carboxamide (**8c**) and *N*-(4-chloro-2-(cyclopropylcarbamoyl)-6-methylphenyl)-1-(3-chloropyridin-2-yl)-3-((1-methyl-3-(perfluoroethyl)-4-(trifluoromethyl)-1*H*-pyrazol-5-yl)oxy)-1*H*-pyrazole-5-carboxamide (**8d**) showed more than 60% larvicidal activity against *Prodenia litura* Fabricius at 2 mg/L, and the mortality of *N*-(4-chloro-2-(dimethylcarbamoyl)-6-methylphenyl)-1-(3-chloropyridin-2-yl)-3-((1-methyl-3-(perfluoroethyl)-4-(trifluoromethyl)-1*H*-pyrazol-5-yl)oxy)-1*H*-pyrazole-5-carboxamide (**8i**) against *Plutella xylostella* Linnaeus reached 82.5% at 0.08 mg/L.

Keywords polyfluoroalkyl pyrazole; anthranilic diamide; synthesis; insecticidal activity

化学杀虫是现代农业生产中广泛使用的控制虫害方式, 但是随着杀虫剂的频繁使用, 有害生物对杀虫剂

产生了不同程度的抗药性, 因此急需开发具有新作用机制的农药^[1,2]。鱼尼丁受体(RyR)是控制细胞内钙离子释

* Corresponding author. E-mail: tanchengxia@zjut.edu.cn

Received January 9, 2017; revised April 8, 2017; published online April 21, 2017.

Project supported by the National Key Technologies R&D Program of China during the 12th Five-Year Plan Period (No. 2011BAE06B01-20).

“十二五”国家科技支撑计划(No. 2011BAE06B01-20)资助项目。

放的通道蛋白,对细胞内钙离子浓度的稳定起着关键作用.邻甲酰氨基苯甲酰胺类化合物可以有效地作用于 RyR,引起内质网内钙离子的释放,进而干扰肌肉收缩,使害虫停止活动和取食,最终僵缩死亡^[3].近年来许多结构新颖的邻甲酰氨基苯甲酰胺化合物被报道出来^[4~7],这些化合物可以有效地控制 RyR,达到杀虫效果.其中一些化合物已经商品化,如氯虫苯甲酰胺(Chlorantraniliprole)^[8]、溴氰虫酰胺(Cyantraniliprole)^[9]等.这类化合物具有作用机理独特、无交互抗性和对环境友好等特点,是目前最具发展潜力的杀虫剂之一.

吡唑杂环因其独特的结构特征被大量应用于新农药的创制研究中,如杀虫剂唑虫酰胺(Tolfenpyrad)^[10]、氟虫腴(Fipronil)^[11]和唑螨酯(Fenpyroximate)^[12]等;除草剂吡嘧磺隆(Pyrazosulfuron-ethyl)^[13]、吡草酮(Benzofenap)^[14]和异丙吡草酯(Fluazolate isopropazal)^[15]等;杀

菌剂氟吡菌胺(Fluopicolide)^[16]和吡唑醚菌酯(Pyraclostrobin)^[17]等.最近 Bayer 公司报道的含多氟烷基吡唑类化合物 **A** 和 **B** 具有很高的杀虫活性^[18~20],其结构式如图 1 所示.同时我们也发现了吡唑类化合物具有优异的杀线虫活性^[21~25]和杀菌活性^[26].

本课题组在商品化鱼尼丁杀虫剂(氯虫酰胺和氰虫酰胺)和前期工作^[27~30]的基础上,将多氟烷基吡唑结构通过醚键引入双酰胺骨架,设计合成了一类新颖的邻甲酰氨基苯甲酰胺类化合物,并测定了其粘虫、斜纹夜蛾和小菜蛾的活性,合成路线如 Scheme 1 所示.

1 结果与讨论

1.1 合成和谱图分析

化合物 **4** 和 5-氟-1-甲基-3-五氟乙基-4-三氟甲基-1*H*-吡唑经 Williamson 反应生成中间体 **5**^[31].此反应采

图 1 氯虫苯甲酰胺、溴氰虫酰胺和多氟烷基吡唑类化合物的结构

Figure 1 Structures of chlorantraniliprole, cyantraniliprole and polyfluoroalkyl pyrazole derivatives

8a: R¹ = H; R² = CH₃; **8b:** R¹ = H; R² = (CH₂)₂CH₃; **8c:** R¹ = H; R² = CH(CH₃)₂; **8d:** R¹ = H; R² = CH(CH₂)₂; **8e:** R¹ = H; R² = (CH₂)₃CH₃; **8f:** R¹ = H; R² = CH₂CH(CH₃)₂; **8g:** R¹ = H; R² = C(CH₃)₃; **8h:** R¹ = H; R² = (CH₂)₂CH(CH₃)₂; **8i:** R¹, R² = (CH₂)₄; **8j:** R¹, R² = (CH₂)₅; **8k:** R¹ = H; R² = 2-ClC₆H₄CH₂; **8l:** R¹ = CH₃; R² = CH₃; **8m:** R¹ = CH₂CH₃; R² = CH₂CH₃

图式 1 含多氟烷基吡唑环的邻甲酰氨基苯甲酰胺类化合物的合成路线

Scheme 1 Synthesis of the anthranilic diamides derivatives containing polyfluoroalkyl pyrazole

用 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)为溶剂, 碳酸钾为碱的条件下, 如果反应中有水会增加含氟吡唑原料的水解, 降低收率. 化合物 **5** 在氢氧化钠的四氢呋喃溶液中水解后被浓盐酸中和得到中间体吡唑羧酸 **6**^[32]. 中间体苯并噁嗪酮 **7** 通过化合物 **6** 与邻氨基苯甲酸脱水缩合得到^[33], 由于反应是通过甲基磺酰氯脱水得到的, 所以在合成的过程中必须进行无水处理, 反应中的三乙胺即作为碱, 又作为邻氨基苯甲酸的助溶剂, 增加其在乙腈中的溶解度, 提高反应收率.

在 ¹H NMR 谱中, 吡唑环上酰胺的活泼氢以单峰出现在化学位移 δ 10.07~10.37 之间. 吡唑环上三个氢都是以 dd 峰出现, 但相互之间的偶合常数不同, 分别为 8.1 (³*J*₄₋₅), 4.7 (³*J*₅₋₆) 和 1.5 (⁴*J*₄₋₆) Hz 左右. 吡唑和苯环上的甲基分别以单峰出现在 δ 3.87~3.90 和 1.98~2.20. 以化合物 **8a** 的 ¹H NMR 谱图为例, 吡唑环上酰胺 NH 化学位移在 δ 10.14, 吡唑 6-位、4-位和 5-位上的氢以 dd 峰形式分别出现在 δ 8.42, 7.84 和 7.34, 苯环两个氢分别在 δ 7.19 和 7.21 以双峰出现, 吡唑环上氢在 δ 6.84 以单峰出现, 苯环酰胺氮上的氢化学位移在 δ 6.19 以四重峰出现, 吡唑环氮位置上甲基以单峰在 δ 3.88 处出峰, 酰胺上甲基和苯环甲基分别在 δ 2.94 和 2.16 以单峰出现.

1.2 杀虫活性结果

杀虫活性测定结果见表 1, 在 20 mg/L 浓度下大部分目标化合物对粘虫具有很好的杀虫活性, 当降低浓度至 0.8 mg/L, 大部分化合物仍然具有 100% 杀虫活性, 与对照药剂氯虫苯甲酰胺活性相当.

对杀粘虫活性表现良好的化合物进行进一步生物

测试, 结果在浓度为 2 mg/L 时, 化合物 **8c** 和 **8d** 的杀虫活性为 62.5% 和 79.2%. 在 0.4 mg/L 浓度下大部分测试化合物具有较好的杀小菜蛾活性, 其中 **8a**, **8c**, **8g**, **8l** 和 **8m** 活性大于 80%, 虽然降低浓度到 0.08 mg/L 时大部分化合物基本无杀虫活性, 但是 **8l** (*R*¹=CH₃, *R*²=CH₃) 的杀小菜蛾活性仍达到 82.5%.

从杀虫活性数据可以看出, 当酰胺氮上活泼氢被甲基取代(**8l**)时杀小菜蛾活性较未取代时高(**8a**); 酰胺氮上 *R*² 为甲基、异丙基等体积较小的基团时对鳞翅目害虫表现出良好的杀虫活性, 当取代基体积较大或烷基链较长时杀虫活性显著降低.

2 结论

以 2,3-二氯吡啶和水合肼为起始原料经三步反应合成关键中间体 1-(3-氯吡啶-2-基)-3-羟基-1*H*-吡唑-5-甲酸乙酯(**4**), 其与中间体 5-氟-1-甲基-3-五氟乙基-4-三氟甲基-1*H*-吡唑通过醚化反应引入多氟烷基吡唑基团, 再经水解、成环和开环反应生成邻甲酰胺氨基苯甲酰胺类化合物. 杀虫活性测定结果表明: 部分化合物对粘虫 (*Mythimna separata* Walker)、斜纹夜蛾杀虫 (*Prodenia litura* Fabricius) 和小菜蛾 (*Plutella xylostella* Linnaeus) 有较好的杀虫活性. 其中化合物 **8a**~**8e**, **8g** 和 **8l**~**8m** 在 0.8 mg/L 浓度下对粘虫具有 100% 杀虫活性, 化合物 **8c** 和 **8d** 在 2 mg/L 浓度下对斜纹夜蛾杀虫活性大于 60%. 当时, 化合物 **8l** 在 0.08 mg/L 浓度下对小菜蛾杀虫活性达到 82.5%. 酰胺氮上取代基为甲基、异丙基等体积较小的基团时杀虫活性较好.

表 1 目标化合物 **8a**~**8m** 对粘虫、斜纹夜蛾和小菜蛾的杀虫活性(死亡率/%)^a

Table 1 Insecticidal activity of compounds **8a**~**8m** against *Mythimna separata* Walker, *Prodenia litura* Fabricius and *Plutella xylostella* Linnaeus (mortality/%)

Compd.	粘虫(<i>Mythimna separata</i> Walker)				斜纹夜蛾(<i>Prodenia litura</i> Fabricius)		小菜蛾(<i>Plutella xylostella</i> Linnaeus)	
	500 mg/L	20 mg/L	4 mg/L	0.8 mg/L	2 mg/L	0.4 mg/L	0.4 mg/L	0.08 mg/L
8a	100	100	100	100	29.2	0	82.5	0
8b	100	100	100	100	0	0	45.0	0
8c	100	100	100	100	62.5	20.8	85.0	17.5
8d	100	100	100	100	79.2	8.3	52.5	0
8e	100	100	100	100	0	0	0	0
8f	100	100	72.5	25.0	—	—	—	—
8g	100	100	100	100	41.7	0	80.0	0
8h	100	100	50.0	0	—	—	—	—
8i	100	100	0	0	—	—	—	—
8j	100	0	0	0	—	—	—	—
8k	100	100	0	0	—	—	—	—
8l	100	100	100	100	0	0	100	82.5
8m	100	100	100	100	0	0	85.0	15.0
对照药	100	100	100	100	100	100	100	100
CK	0	0	0	0	0	0	0	0

^a “—” 代表未测试, 对照药为氯虫苯甲酰胺(Chlorantraniliprole), CK 为空白.

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

上海精密科学仪器有限公司 X-4 型数字显微熔点仪 (温度计未校正); Bruker AVANCE III HD 600 MHz 核磁共振波谱仪 (溶剂选用 CDCl₃ 或 DMSO-*d*₆, TMS 为内标); Waters UPLC/Xevo G2-XS Q-TOF LC/MS 高分辨 ESI 质谱仪; 上海上自仪转速表仪表电机有限公司 LOOYE ZX98-1 旋转蒸发仪. 乙腈和 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF) 使用前重蒸, 其它试剂和溶剂均为分析纯或化学纯.

3.2 化合物的合成

3.2.1 1-(3-氯吡啶-2-基)-3-羟基-1*H*-吡唑-5-甲酸乙酯(4)的合成

参考文献[31]方法, 以 2,3-二氯吡啶和水合肼为起始原料合成中间体 4. m.p. 134~136 °C; ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ: 1.19 (t, *J*=7.1 Hz, 3H, CH₂CH₃), 4.20 (q, *J*=7.1 Hz, 2H, CH₂), 6.37 (s, 1H, Pyrazole-H), 7.41 (dd, *J*=8.0, 4.7 Hz, 1H, Pyridine-H), 7.90 (dd, *J*=8.0, 1.6 Hz, 1H, Pyridine-H), 8.51 (dd, *J*=4.7, 1.6 Hz, 1H, Pyridine-H), 10.08 (s, 1H, OH). 熔点和 ¹H NMR 数据与文献一致.

3.2.2 1-(3-氯吡啶-2-基)-3-((1-甲基-3-五氟乙基-4-三氟甲基-1*H*-吡唑-5-基)氧基)-1*H*-吡唑-5-甲酸乙酯(5)的合成

向干燥保护的 250 mL 三口烧瓶中加入 13.38 g (50 mmol) 化合物 4 和 14.31 g (50 mmol) 5-氟-1-甲基-3-五氟乙基-4-三氟甲基-1*H*-吡唑, 加入 60 mL 的 DMF 后磁力搅拌下至原料溶解, 再加入 10.37 g (75 mmol) 碳酸钾, 加热到 120 °C 反应 3 h 之后, TLC 检测反应完全后停止加热, 冷却到室温后将反应物倒入 300 mL 的水中, 抽滤, 滤饼用水(50 mL×3)洗涤, 烘干得 23.91 g 白色固体, 收率 89.6%. m.p. 108~109 °C; ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ: 1.22 (t, *J*=7.1 Hz, 3H, CH₂CH₃), 3.86 (s, 3H, Pyrazole-CH₃), 4.23 (q, *J*=7.1 Hz, 2H, CH₂), 6.67 (s, 1H, Pyrazole-H), 7.43 (dd, *J*=8.0, 4.7 Hz, 1H, Pyridine-H), 7.89 (dd, *J*=8.0, 1.6 Hz, 1H, Pyridine-H), 8.48 (dd, *J*=4.7, 1.6 Hz, 1H, Pyridine-H); ¹³C NMR (CDCl₃, 150 MHz) δ: 13.87, 36.10, 61.84, 97.26, 100.42 (q, *J*_{C-F}=40.7 Hz), 109.94 (tq, *J*_{C-F}=252.9, 39.5 Hz), 118.48 (qt, *J*_{C-F}=284.8 Hz, 36.0 Hz), 120.52 (q, *J*_{C-F}=268.6 Hz), 126.06, 129.75, 136.40, 136.60 (t, *J*_{C-F}=30.8 Hz), 139.09, 146.85, 147.61 (q, *J*_{C-F}=2.9 Hz), 148.73, 157.76, 159.79.

3.2.3 1-(3-氯吡啶-2-基)-3-((1-甲基-3-五氟乙基-4-三氟甲基-1*H*-吡唑-5-基)氧基)-1*H*-吡唑-5-甲酸(6)的合成

参考文献[32]方法, 向 500 mL 圆底烧瓶中加入

23.91 g (44.8 mmol) 中间体 5 和 200 mL 四氢呋喃, 溶解之后加入 15% NaOH 溶液 24 mL, 室温下搅拌反应 4 h 后, TLC 点板显示无原料之后将溶剂减压除去, 加入 150 mL 水溶解后滴加浓盐酸, 酸化至 pH 1~2, 析出大量的固体, 抽滤, 滤饼用水洗涤, 干燥得到淡黄色固体粉末 20.0 g, 收率 88.3%. m.p. 183~185 °C; ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ: 3.85 (s, 3H, Pyrazole-CH₃), 6.71 (s, 1H, Pyrazole-H), 7.44 (dd, *J*=8.1, 4.7 Hz, 1H, Pyridine-H), 7.90 (dd, *J*=8.1, 1.4 Hz, 1H, Pyridine-H), 8.46 (dd, *J*=4.7, 1.4 Hz, 1H, Pyridine-H); ¹³C NMR (DMSO-*d*₆, 150 MHz) δ: 36.54, 97.22, 99.41 (q, *J*_{C-F}=40.3 Hz), 110.22 (tq, *J*_{C-F}=250.8, 39.3 Hz), 118.57 (qt, *J*_{C-F}=285.7 Hz, 37.1 Hz), 120.95 (q, *J*_{C-F}=267.0 Hz), 127.33, 128.80, 135.24 (t, *J*_{C-F}=30.8 Hz), 138.09, 139.91, 147.68, 147.92 (q, *J*_{C-F}=2.9 Hz), 148.55, 159.26, 159.77.

3.2.4 6-氯-2-(1-(3-氯吡啶-2-基)-3-((1-甲基-3-五氟乙基-4-三氟甲基-1*H*-吡唑-5-基)氧基)-1*H*-吡唑-5-基)-8-甲基-4*H*-3,1-苯并噁嗪-4-酮(7)的合成

参考文献[33]方法, 向干燥保护的 250 mL 三口烧瓶中分别加入 2-氨基-5-氯-3-甲基苯甲酸 1.86 g (10 mmol)、三乙胺 4.05 g (40 mmol) 和乙腈 40 mL, 搅拌下加入 5.06 g (10 mmol) 中间体 6 的乙腈(20 mL)溶液, -5 °C 下缓慢滴加甲基磺酰氯 4.58 g (40 mmol), 待滴加完毕之后室温搅拌反应 3 h, TLC 跟踪显示原料反应完全, 将反应液倒入 150 mL 水中, 用 200 mL 乙酸乙酯萃取, 乙酸乙酯层用饱和食盐水(50 mL×3)洗涤, 无水硫酸镁干燥并蒸除溶剂得到土黄色固体产物 4.61 g, 收率 70.4%. m.p. 230~232 °C; ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ: 1.81 (s, 3H, ArH), 3.89 (s, 3H, Pyrazole-CH₃), 6.91 (s, 1H, Pyrazole-H), 7.48 (dd, *J*=8.1, 4.7 Hz, 1H, Pyridine-H), 7.50 (d, *J*=2.2 Hz, 1H, ArH), 7.95 (dd, *J*=8.1, 1.6 Hz, 1H, Pyridine-H), 7.99 (d, *J*=2.4 Hz, 1H, ArH), 8.52 (dd, *J*=4.7, 1.5 Hz, 1H, Pyridine-H).

3.2.5 目标化合物 8a~8o 的合成通法

参考文献[34]方法, 50 mL 圆底烧瓶中加入 0.33 g (0.5 mmol) 中间体 7 和 20 mL THF, 搅拌溶解后加入原料胺 0.6 mmol, 在室温下搅拌反应 2 h 之后, TLC 跟踪反应显示原料反应完全, 蒸除溶剂后, 柱层析分离 [*V*(石油醚): *V*(乙酸乙酯)=2:1] 得到目标化合物 8a~8o.

N-(4-氯-2-甲基-6-(甲基氨基甲酰)苯基)-1-(3-氯吡啶-2-基)-3-((1-甲基-3-五氟乙基-4-三氟甲基-1*H*-吡唑-5-基)氧基)-1*H*-吡唑-5-酰胺(8a): 淡黄色固体, 产率 58.0%. m.p. 196~198 °C; ¹H NMR (CDCl₃, 600MHz) δ: 2.16 (s, 3H, Ph-CH₃), 2.94 (d, *J*=4.9 Hz, 3H, NHCH₃), 3.88 (s, 3H, Pyrazole-CH₃), 6.19 (q, *J*=4.5 Hz, 1H,

Ph-CONH), 6.84 (s, 1H, Pyrazole-H), 7.19 (d, $J=2.3$ Hz, 1H, ArH), 7.21 (d, $J=2.1$ Hz, 1H, ArH), 7.36 (dd, $J=8.0$, 4.7 Hz, 1H, Pyridine-H), 7.84 (dd, $J=8.0$, 1.5 Hz, 1H, Pyridine-H), 8.42 (dd, $J=4.7$, 1.5 Hz, 1H, Pyridine-H), 10.14 (s, 1H, Pyrazole-CONH); ^{13}C NMR (DMSO- d_6 , 150 MHz) δ : 22.88, 31.26, 41.48, 99.23, 100.24 (q, $J_{\text{C-F}}=40.2$ Hz), 115.00 (tq, $J_{\text{C-F}}=251.3$, 40.1 Hz), 123.46 (qt, $J_{\text{C-F}}=288.2$, 37.8 Hz), 125.75 (q, $J_{\text{C-F}}=267.1$ Hz), 130.54, 131.77, 133.29, 136.21, 136.40, 136.66, 139.90 (t, $J_{\text{C-F}}=31.2$ Hz), 141.29, 144.02, 144.50, 144.70, 152.24, 152.69 (q, $J_{\text{C-F}}=3.28$ Hz), 153.51, 161.02, 164.29, 171.39; HRMS calcd for $\text{C}_{25}\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{F}_8\text{N}_7\text{O}_3$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 686.0715, found 686.0726;

N-(4-氯-2-甲基-6-(丙基氨基甲酰)苯基)-1-(3-氯吡啶-2-基)-3-((1-甲基-3-五氟乙基-4-三氟甲基-1*H*-吡唑-5-基)氧基)-1*H*-吡唑-5-酰胺 (**8b**): 淡黄色固体, 产率 79.3%. m.p. 217~219 °C; ^1H NMR (CDCl_3 , 600 MHz) δ : 0.94 (t, $J=7.4$ Hz, 3H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.58~1.53 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.15 (s, 3H, Ph- CH_3), 3.33 (q, $J=6.7$ Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 3.89 (s, 3H, Pyrazole- CH_3), 6.19 (s, 1H, Ph-CONH), 6.88 (s, 1H, Pyrazole-H), 7.17 (s, 1H, ArH), 7.19 (s, 1H, ArH), 7.36 (dd, $J=8.0$, 4.7 Hz, 1H, Pyridine-H), 7.83 (dd, $J=8.0$, 1.5 Hz, 1H, Pyridine-H), 8.41 (dd, $J=4.7$, 1.4 Hz, 1H, Pyridine-H), 10.19 (s, 1H, Pyrazole-CONH); HRMS calcd for $\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{F}_8\text{N}_7\text{O}_3$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 714.1028, found 714.1034.

N-(4-氯-2-(异丙基氨基甲酰)-6-甲基苯基)-1-(3-氯吡啶-2-基)-3-((1-甲基-3-五氟乙基-4-三氟甲基-1*H*-吡唑-5-基)氧基)-1*H*-吡唑-5-酰胺 (**8c**): 淡黄色固体, 产率 77.4%. m.p. 183~185 °C; ^1H NMR (CDCl_3 , 600 MHz) δ : 1.22 [d, $J=6.6$ Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 2.17 (s, 3H, Ph- CH_3), 3.89 (s, 3H, Pyrazole- CH_3), 4.18 [dq, $J=8.0$, 6.5 Hz, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 5.92 (d, $J=7.8$ Hz, 1H, Ph-CONH), 6.81 (s, 1H, Pyrazole-H), 7.19 (d, $J=2.2$ Hz, 1H, ArH), 7.24 (d, $J=2.0$ Hz, 1H, ArH), 7.36 (dd, $J=8.0$, 4.7 Hz, 1H, Pyridine-H), 7.83 (dd, $J=8.0$, 1.5 Hz, 1H, Pyridine-H), 8.42 (dd, $J=4.7$, 1.5 Hz, 1H, Pyridine-H), 10.17 (s, 1H, Pyrazole-CONH); ^{13}C NMR (DMSO- d_6 , 150 MHz) δ : 22.87, 27.21, 41.47, 46.12, 99.14, 104.22 (q, $J_{\text{C-F}}=40.2$ Hz), 115.00 (tq, $J_{\text{C-F}}=250.9$, 39.9 Hz), 123.34 (qt, $J_{\text{C-F}}=286.1$, 37.6 Hz), 125.73 (q, $J_{\text{C-F}}=267.7$ Hz), 130.65, 131.78, 133.39, 136.12, 136.22, 136.37, 139.90 (t, $J_{\text{C-F}}=32.1$ Hz), 141.92, 143.90, 144.43, 144.48, 152.23, 152.75 (q, $J_{\text{C-F}}=3.1$ Hz), 153.59, 160.89, 164.28, 169.96; HRMS calcd for $\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{F}_8\text{N}_7\text{O}_3$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 714.1028, found 714.1044.

N-(4-氯-2-(环丙基氨基甲酰)-6-甲基苯基)-1-(3-氯吡啶-2-基)-3-((1-甲基-3-五氟乙基-4-三氟甲基-1*H*-吡唑-5-基)氧基)-1*H*-吡唑-5-酰胺 (**8d**): 淡黄色固体, 产率 70.8%. m.p. 217~219 °C; ^1H NMR (CDCl_3 , 600 MHz) δ : 0.59~0.62 (m, 2H, cyclopropane- CH_2), 0.88~0.91 (m, 2H, cyclopropane- CH_2), 2.19 (s, 3H, Ph- CH_3), 2.82~2.86 (m, 1H, cyclopropane-CH), 3.89 (s, 3H, Pyrazole- CH_3), 6.21 (d, $J=2.4$ Hz, 1H, Ph-CONH), 6.79 (s, 1H, Pyrazole-H), 7.18 (d, $J=2.3$ Hz, 1H, ArH), 7.27 ($J=2.0$ Hz, 1H, ArH), 7.36 (dd, $J=8.0$, 4.7 Hz, 1H, Pyridine-H), 7.84 (dd, $J=8.0$, 1.6 Hz, 1H, Pyridine-H), 8.42 (dd, $J=4.7$, 1.6 Hz, 1H, Pyridine-H), 10.09 (s, 1H, Pyrazole-CONH); ^{13}C NMR (DMSO- d_6 , 150 MHz) δ : 10.78, 22.85, 27.91, 41.48, 99.16, 104.26 (q, $J_{\text{C-F}}=40.2$ Hz), 115.00 (tq, $J_{\text{C-F}}=251.3$, 39.4 Hz), 123.34 (qt, $J_{\text{C-F}}=286.1$, 36.9 Hz), 125.74 (q, $J_{\text{C-F}}=268.4$ Hz), 130.63, 131.68, 133.35, 136.18, 136.31, 136.44, 139.92 (t, $J_{\text{C-F}}=31.3$ Hz), 141.42, 143.90, 144.46, 144.58, 152.21, 152.72 (q, $J_{\text{C-F}}=2.9$ Hz), 153.56, 160.93, 164.29, 172.10; HRMS calcd for $\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{F}_8\text{N}_7\text{O}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 712.0871, found 712.0883.

N-(2-丁基氨基甲酰-4-氯-6-甲基苯基)-1-(3-氯吡啶-2-基)-3-((1-甲基-3-五氟乙基-4-三氟甲基-1*H*-吡唑-5-基)氧基)-1*H*-吡唑-5-酰胺 (**8e**): 淡黄色固体, 产率 81.1%. m.p. 225~228 °C; ^1H NMR (CDCl_3 , 600 MHz) δ : 0.91 [t, $J=7.4$ Hz, 3H, $(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$], 1.32~1.36 [m, 2H, $(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_3$], 1.47~1.52 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.12 (s, 3H, Ph- CH_3), 3.33~3.36 (m, 2H, NHCH_2), 3.89 (s, 3H, Pyrazole- CH_3), 6.31 (t, $J=5.7$ Hz, 1H, Ph-CONH), 7.00 (s, 1H, Pyrazole-H), 7.11 (s, 2H, ArH), 7.34 (dd, $J=8.0$, 4.7 Hz, 1H, Pyridine-H), 7.82 (dd, $J=8.0$, 1.6 Hz, 1H, Pyridine-H), 8.39 (dd, $J=4.7$, 1.6 Hz, 1H, Pyridine-H), 10.26 (s, 1H, Pyrazole-CONH); HRMS calcd for $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{Cl}_2\text{F}_8\text{N}_7\text{O}_3$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 728.1184, found 728.1189.

N-(4-氯-2-异丁基氨基甲酰-6-甲基苯基)-1-(3-氯吡啶-2-基)-3-((1-甲基-3-五氟乙基-4-三氟甲基-1*H*-吡唑-5-基)氧基)-1*H*-吡唑-5-酰胺 (**8f**): 淡黄色固体, 产率 79.2%. m.p. 218~220 °C; ^1H NMR (CDCl_3 , 600 MHz) δ : 0.96 [d, $J=6.7$ Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 1.81~1.88 [m, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 2.19 (s, 3H, Ph- CH_3), 3.23 (t, $J=6.5$ Hz, 2H, CH_2CH), 3.88 (s, 3H, Pyrazole- CH_3), 6.15 (t, $J=5.9$ Hz, 1H, Ph-CONH), 6.77 (s, 1H, Pyrazole-H), 7.22 (d, $J=2.2$ Hz, 1H, ArH), 7.27 (s, 1H, ArH), 7.36 (dd, $J=8.0$, 4.7 Hz, 1H, Pyridine-H), 7.83 (dd, $J=8.0$, 1.5 Hz, 1H, Pyridine-H), 8.42 (dd, $J=4.7$, 1.5 Hz, 1H, Pyridine-H), 10.10 (s, 1H, Pyrazole-CONH); HRMS calcd for $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{Cl}_2\text{F}_8\text{N}_7\text{O}_3$

$[M+H]^+$ 728.1184, found 728.1194.

N-(4-氯-2-叔丁基氨基甲酰-6-甲基苯基)-1-(3-氯吡啶-2-基)-3-((1-甲基-3-五氟乙基-4-三氟甲基-1*H*-吡唑-5-基)氧基)-1*H*-吡唑-5-酰胺 (**8g**): 淡黄色固体, 产率 78.2%. m.p. 168~170 °C; ^1H NMR (CDCl_3 , 600 MHz) δ : 1.34 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 2.09 (s, 3H, Ph-CH_3), 3.90 (s, 3H, Pyrazole- CH_3), 6.03 (s, 1H, Ph-CONH), 7.05 (s, 2H, ArH, Pyrazole-H), 7.19 (s, 1H, ArH), 7.34 (dd, $J=8.0, 4.7$ Hz, 1H, Pyridine-H), 7.81 (dd, $J=8.0, 1.5$ Hz, 1H, Pyridine-H), 8.39 (dd, $J=4.7, 1.5$ Hz, 1H, Pyridine-H), 10.37 (s, 1H, Pyrazole-CONH); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 150 MHz) δ : 18.13, 28.22, 36.12, 52.47, 94.88, 100.17 (q, $J_{\text{C-F}}=40.6$ Hz), 109.95 (tq, $J_{\text{C-F}}=253.1, 39.4$ Hz), 118.35 (qt, $J_{\text{C-F}}=286.8, 36.1$ Hz), 120.56 (q, $J_{\text{C-F}}=267.8$ Hz), 124.20, 125.70, 129.50, 129.69, 131.71, 132.97, 136.55 (t, $J_{\text{C-F}}=31.1$ Hz), 136.78, 138.38, 138.83, 139.23, 146.56, 147.88 (q, $J_{\text{C-F}}=2.98$ Hz), 149.21, 157.82, 160.00, 167.73; HRMS calcd for $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{Cl}_2\text{F}_8\text{N}_7\text{O}_3$ $[M+H]^+$ 728.1184, found 728.1193.

N-(4-氯-2-异戊基氨基甲酰-6-甲基苯基)-1-(3-氯吡啶-2-基)-3-((1-甲基-3-五氟乙基-4-三氟甲基-1*H*-吡唑-5-基)氧基)-1*H*-吡唑-5-酰胺 (**8h**): 淡黄色固体, 产率 70.4%. m.p. 241~242 °C; ^1H NMR (CDCl_3 , 600 MHz) δ : 0.95 [d, $J=6.6$ Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 1.47 [q, $J=7.1$ Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 1.62~1.69 [m, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 2.19 (s, 3H, Ph-CH_3), 3.40~3.43 [m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 3.88 (s, 3H, Pyrazole- CH_3), 6.04 (t, $J=5.6$ Hz, 1H, Ph-CONH), 6.77 (s, 1H, Pyrazole-H), 7.22 (d, $J=2.2$ Hz, 1H, ArH), 7.27 (s, 1H, ArH), 7.36 (dd, $J=8.0, 4.7$ Hz, 1H, Pyridine-H), 7.84 (dd, $J=8.0, 1.5$ Hz, 1H, Pyridine-H), 8.42 (dd, $J=4.7, 1.5$ Hz, 1H, Pyridine-H), 10.12 (s, 1H, Pyrazole-CONH); ^{13}C NMR ($\text{DMSO}-d_6$, 150 MHz) δ : 22.88, 27.45, 30.26, 41.47, 42.47, 42.98, 99.16, 104.26 (q, $J_{\text{C-F}}=41.1$ Hz), 115.00 (tq, $J_{\text{C-F}}=250.2, 40.0$ Hz), 123.46 (qt, $J_{\text{C-F}}=286.4, 38.4$ Hz), 125.73 (q, $J_{\text{C-F}}=267.6$ Hz), 130.48, 131.76, 133.30, 136.18, 136.28, 136.49, 139.89 (t, $J_{\text{C-F}}=29.7$ Hz), 141.85, 144.10, 144.45, 144.58, 152.23, 152.70 (q, $J_{\text{C-F}}=2.9$ Hz), 153.56, 161.02, 164.26, 170.74; HRMS calcd for $\text{C}_{29}\text{H}_{26}\text{Cl}_2\text{F}_8\text{N}_7\text{O}_3$ $[M+H]^+$ 742.1341, found 742.1359.

N-(4-氯-2-(吡咯-1-氨基甲酰)-6-甲基苯基)-1-(3-氯吡啶-2-基)-3-((1-甲基-3-五氟乙基-4-三氟甲基-1*H*-吡唑-5-基)氧基)-1*H*-吡唑-5-酰胺 (**8i**): 淡黄色固体, 产率 64.3%. m.p. 177~180 °C; ^1H NMR (CDCl_3 , 600 MHz) δ : 1.64~1.68 (m, 2H, Pyrrolidine- CH_2), 1.87~1.92 (m, 2H,

Pyrrolidine- CH_2), 2.03 (s, 3H, Ph-CH_3), 3.21 (t, $J=6.7$ Hz, 2H, Pyrrolidine- CH_2), 3.52 (t, $J=7.1$ Hz, 2H, Pyrrolidine- CH_2), 3.87 (s, 3H, Pyrazole- CH_3), 7.00 (d, $J=2.4$ Hz, 1H, ArH), 7.02 (d, $J=2.3$ Hz, 1H, ArH), 7.10 (s, 1H, Pyrazole-H), 7.35 (dd, $J=8.0, 4.7$ Hz, 1H, Pyridine-H), 7.81 (dd, $J=8.0, 1.6$ Hz, 1H, Pyridine-H), 8.41 (dd, $J=4.7, 1.6$ Hz, 1H, Pyridine-H), 10.25 (s, 1H, Pyrazole-CONH); HRMS calcd for $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{F}_8\text{N}_7\text{O}_3$ $[M+H]^+$ 726.1028, found 726.1042.

N-(4-氯-2-(哌啶-1-氨基甲酰)-6-甲基苯基)-1-(3-氯吡啶-2-基)-3-((1-甲基-3-五氟乙基-4-三氟甲基-1*H*-吡唑-5-基)氧基)-1*H*-吡唑-5-酰胺 (**8j**): 淡黄色固体, 产率 75.5%. m.p. 174~176 °C; ^1H NMR (CDCl_3 , 600 MHz) δ : 1.29~1.31 (m, 2H, Piperidine- CH_2), 1.59~1.64 (m, 4H, Piperidine- CH_2), 2.00 (s, 3H, Ph-CH_3), 3.07 (s, 2H, NCH_2), 3.66 (s, 2H, NCH_2), 3.90 (s, 3H, Pyrazole- CH_3), 6.92 (d, $J=2.2$ Hz, 1H, ArH), 7.02 (d, $J=2.0$ Hz, 1H, ArH), 7.08 (s, 1H, Pyrazole-H), 7.34 (dd, $J=8.0, 4.7$ Hz, 1H, Pyridine-H), 7.81 (dd, $J=8.0, 1.5$ Hz, 1H, Pyridine-H), 8.40 (dd, $J=4.7, 1.5$ Hz, 1H, Pyridine-H), 10.18 (s, 1H, Pyrazole-CONH); HRMS calcd for $\text{C}_{29}\text{H}_{24}\text{Cl}_2\text{F}_8\text{N}_7\text{O}_3$ $[M+H]^+$ 740.1184, found 740.1187.

N-(4-氯-2-(2-氯苄基氨基甲酰)-6-甲基苯基)-1-(3-氯吡啶-2-基)-3-((1-甲基-3-五氟乙基-4-三氟甲基-1*H*-吡唑-5-基)氧基)-1*H*-吡唑-5-酰胺 (**8k**): 淡黄色固体, 产率 61.3%. m.p. 209~211 °C; ^1H NMR (CDCl_3 , 600 MHz) δ : 2.14 (s, 3H, Ph-CH_3), 3.88 (s, 3H, Pyrazole- CH_3), 4.64 (d, $J=6.0$ Hz, 2H, NHCH_2), 6.66 (t, $J=6.0$ Hz, 1H, Ph-CONH), 6.78 (s, 1H, Pyrazole-H), 7.19 (d, $J=2.2$ Hz, 1H, ArH), 7.21 (d, $J=2.1$ Hz, 1H, ArH), 7.23~7.27 (m, 2H, ArH), 7.34 (dd, $J=8.0, 4.7$ Hz, 1H, Pyridine-H), 7.37 (dd, $J=7.2, 2.0$ Hz, 1H, ArH), 7.39 (dd, $J=7.7, 1.5$ Hz, 1H, ArH), 7.81 (dd, $J=8.0, 1.5$ Hz, 1H, Pyridine-H), 8.39 (dd, $J=4.7, 1.5$ Hz, 1H, Pyridine-H), 10.07 (s, 1H, Pyrazole-CONH); ^{13}C NMR ($\text{DMSO}-d_6$, 150 MHz) δ : 22.85, 41.49, 45.73, 99.21, 104.26 (q, $J_{\text{C-F}}=40.8$ Hz), 115.01 (tq, $J_{\text{C-F}}=250.9, 38.4$ Hz), 123.34 (qt, $J_{\text{C-F}}=289.2, 38.3$ Hz), 125.73 (q, $J_{\text{C-F}}=266.7$ Hz), 130.69, 131.79, 132.25, 133.33, 133.63, 133.70, 134.19, 136.37, 136.54, 136.61, 137.01, 139.87 (t, $J_{\text{C-F}}=32.6$ Hz), 140.99, 141.49, 144.25, 144.49, 144.59, 152.27, 152.65 (q, $J_{\text{C-F}}=2.98$ Hz), 153.59, 161.19, 164.22, 171.27; HRMS calcd for $\text{C}_{31}\text{H}_{21}\text{Cl}_3\text{F}_8\text{N}_7\text{O}_3$ $[M+H]^+$ 796.0638, found 796.0657.

N-(4-氯-2-(二甲基氨基甲酰)-6-甲基苯基)-1-(3-氯吡啶-2-基)-3-((1-甲基-3-五氟乙基-4-三氟甲基-1*H*-吡唑-

5-基)氧基)-1*H*-吡唑-5-酰胺(**8l**): 黄色固体, 产率 83.5%. m.p. 190~192 °C; ¹H NMR (CDCl₃, 600 MHz) δ: 1.99 (s, 3H, Ph-CH₃), 2.71 [s, 3H, N(CH₃)₂], 3.04 [s, 3H, N(CH₃)₂], 3.89 (s, 3H, Pyrazole-CH₃), 6.92 (d, *J*=2.3 Hz, 1H, ArH), 7.00 (d, *J*=2.0 Hz, 1H, ArH), 7.12 (s, 1H, Pyrazole-H), 7.35 (dd, *J*=8.0, 4.7 Hz, 1H, Pyridine-H), 7.81 (dd, *J*=8.0, 1.5 Hz, 1H, Pyridine-H), 8.41 (dd, *J*=4.7, 1.6 Hz, 1H, Pyridine-H), 10.32 (s, 1H, Pyrazole-CONH); ¹³C NMR (CDCl₃, 150 MHz) δ: 18.14, 34.96, 36.22, 39.29, 94.68, 100.33 (q, *J*_{C-F}=40.9 Hz), 109.98 (tq, *J*_{C-F}=251.3, 39.9 Hz), 118.49 (qt, *J*_{C-F}=286.3, 36.7 Hz), 120.62 (q, *J*_{C-F}=268.1 Hz), 123.49, 125.66, 129.57, 130.00, 131.22, 132.61, 135.69, 136.56 (t, *J*_{C-F}=31.3 Hz), 138.71, 138.75, 139.37, 146.62, 147.81 (q, *J*_{C-F}=2.79 Hz), 149.41, 156.71, 159.90, 168.70; HRMS calcd for C₂₆H₂₀Cl₂F₈N₇O₃ [M+H]⁺ 700.0871, found 700.0879.

N-(4-氯-2-(二乙基氨基甲酰)-6-甲基苯基)-1-(3-氯吡啶-2-基)-3-((1-甲基-3-五氟乙基-4-三氟甲基-1*H*-吡唑-5-基)氧基)-1*H*-吡唑-5-酰胺(**8m**): 黄色固体, 产率 82.3%. m.p. 186~188 °C; ¹H NMR (CDCl₃, 600 MHz) δ: 0.94 (t, *J*=7.1 Hz, 3H, CH₂CH₃), 1.18 (t, *J*=7.1 Hz, 3H, CH₂CH₃), 1.98 (s, 3H, Ph-CH₃), 2.97~3.05 (m, 2H, NCH₂), 3.30~3.63 (m, 2H, NCH₂), 3.90 (s, 3H, Pyrazole-CH₃), 6.93 (d, *J*=2.4 Hz, 1H, ArH), 7.03 (d, *J*=2.5 Hz, 1H, ArH), 7.10 (s, 1H, Pyrazole-H), 7.34 (dd, *J*=8.0, 4.7 Hz, 1H, Pyridine-H), 7.81 (dd, *J*=8.0, 1.6 Hz, 1H, Pyridine-H), 8.39 (dd, *J*=4.7, 1.6 Hz, 1H, Pyridine-H), 10.31 (s, 1H, Pyrazole-CONH); ¹³C NMR (CDCl₃, 150 MHz) δ: 12.34, 13.64, 18.20, 36.18, 39.44, 43.43, 94.75, 100.25 (q, *J*_{C-F}=40.3 Hz), 110.10, 118.42 (q, *J*_{C-F}=285.3 Hz), 120.61 (q, *J*_{C-F}=269.4 Hz), 122.97, 125.70, 129.56, 129.63, 131.06, 132.83, 136.22, 136.56, 138.52, 138.80, 139.73, 146.54, 147.90, 149.38, 156.46, 159.90, 168.01; HRMS calcd for C₂₈H₂₄Cl₂F₈N₇O₃ [M+H]⁺ 728.1184, found 728.1193.

3.3 杀虫活性测试

杀虫活性测试采用浸叶法^[35], 所用昆虫分别为粘虫(*Mythimna separata* Walker)、斜纹夜蛾(*Prodenia litura* Fabricius)和小菜蛾(*Plutella xylostella* Linnaeus)。测试化合物用 DMF 溶解后加入乳化剂 Tween-80, 再用适量蒸馏水稀释到所需浓度后备用。选用蒸馏水为空白对照, 氯虫苯甲酰胺为对照药剂。

粘虫: 从玉米叶上剪下直径 2 cm 叶片, 将其浸入到药液中 10 s, 拿出后自然阴干, 放入垫有吸水纸的培养皿中, 每皿中接粘虫 3 龄幼虫 10 头, 每个浓度重复 4 次,

置于 24~27 °C 观察室内培养, 72 h 后调查结果。以毛笔触动虫体, 无反应视为死虫。

斜纹夜蛾: 将直径 1 cm 的甘蓝叶片在不同浓度的药液中浸渍 10 s, 自然阴干。放入带有圆孔(直径 2 cm)的六空塑料盒中, 每孔 3 片, 同时每孔接入一头 3 龄斜纹夜蛾幼虫。每个浓度重复 4 次, 72 h 检查结果。

小菜蛾: 将直径 2 cm 的甘蓝叶片在不同浓度的药液中浸渍 15 s, 自然阴干。每个培养皿(直径 9 cm)中放入 10 片叶片, 接 10 头 2 龄中期幼虫。每个浓度重复 4 次, 72 h 后检查结果。

致谢 感谢浙江省化工研究院有限公司生测安评中心袁静、胡伟群、郁季平、胡冬松等同事的辛勤劳动。

辅助材料(Supporting Information) 目标化合物 **8a~8m** 的 ¹H NMR 和 HRMS 谱图。这些材料可以免费从本刊网站(<http://sioc-journal.cn/>)上下载。

References

- [1] Oerke, E. C. *J. Agric. Sci.* **2006**, *144*, 31.
- [2] Wang, B. L.; Zhu, H. W.; Ma, Y.; Xiong, L. X.; Li, Y. Q.; Zhao, Y.; Zhang, J. F.; Chen, Y. W.; Zhou, S.; Li, Z. M. *J. Agric. Food Chem.* **2013**, *61*, 5483.
- [3] Cordova, D.; Benner, E. A.; Sacher, M. D.; Rauh, J. J.; Sopha, J. S.; Lahm, G. P.; Selby, T. P.; Stevenson, T. M.; Flexner, L.; Gutteridge, S.; Rhoades, D. F.; Wu, L.; Smith, R. M.; Tao, Y. *Pestic. Biochem. Physiol.* **2006**, *84*, 196.
- [4] Clark, D. A.; Lahm, G. P.; Smith, B. K.; Barry, J. D.; Clagg, D. G. *Bioorg. Med. Chem.* **2008**, *16*, 3163.
- [5] Wu, J.; Song, B. A.; Hu, D. Y.; Yue, M.; Yang, S. *Pest Manage. Sci.* **2012**, *68*, 801.
- [6] Zhang, J. F.; Xu, J. Y.; Wang, B. L.; Li, Y. X.; Xiong, L. X.; Li, Y. Q.; Ma, Y.; Li, Z. M. *J. Agric. Food Chem.* **2012**, *60*, 7565.
- [7] Chen, K.; Liu, Q.; Ni, P. J.; Zhu, H. J.; Lia, Y. F.; Wang, Q. *Pest Manage. Sci.* **2015**, *71*, 1503.
- [8] Lahm, G. P.; Stevenson, T. M.; Selby, T. P.; Freudenberger, J. H.; Cordova, D.; Flexner, L.; Bellin, C. A.; Dubas, C. M.; Smith, B. K.; Hughes, K. A.; Hollingshaus, J. G.; Clark, C. E.; Benner, E. A. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2007**, *17*, 6274.
- [9] Hughes, K. A.; Lahm, G. P.; Selby, T. P.; Stevenson, T. M. *WO 2004067528*, **2004** [*Chem. Abstr.* **2004**, *141*, 190786].
- [10] Joseph, S. V.; Grettenberger, I.; Godfrey, L. *Crop Prot.* **2016**, *87*, 68.
- [11] Weller, P.; Boner, M.; Foerstel, H.; Becker, H.; Peikert, B.; Dreher, W. *J. Agric. Food Chem.* **2011**, *59*, 4365.
- [12] Motoba, K.; Nishizawa, H.; Suzuki, T.; Hamaguchi, H.; Uchida, M.; Funayama, S. *Pestic. Biochem. Physiol.* **2000**, *67*, 73.
- [13] Monicka, J. C.; James, C. J. *Mol. Struct.* **2014**, *1075*, 335.
- [14] Quayle, W. C.; Oliver, D. P.; Zma, S.; Fattore, A. J. *J. Agric. Food Chem.* **2007**, *55*, 5199.
- [15] Chupp, J. P.; Hamper, B. C.; Wettach, R. H. *WO 9602515*, **1996** [*Chem. Abstr.* **1996**, *125*, 10808].
- [16] Wang, W. Q.; Zhang, P.; Meng, R. J.; Zhao, J. J.; Huang, Q. L.; Han, X. Y.; Ma, Z. Q.; Zhang, X. F. *Crop Prot.* **2014**, *57*, 48.
- [17] Fulcher, J. M.; Wayment, D. G.; White Jr., P. M.; Webber III, C. L.

- J. Agric. Food Chem.* **2014**, *62*, 2141.
- [18] Maue, M.; Decor, A.; Bretschneider, T.; Hahn, J. J.; Hallenbach, W.; Fischer, R.; Schwarz, H. G.; Gorgens, U.; Ilg, K.; Raming, K.; Kobberling, J.; Hubsch, W.; Turberg, A. *WO 2015193218*, **2015** [*Chem. Abstr.* **2015**, *164*, 127051].
- [19] Thielert, W.; Maue, M.; Pitta, L.; Weckwert, H. *WO 2015132168*, **2015** [*Chem. Abstr.* **2015**, *163*, 408360].
- [20] Maue, M.; Harschneck, T.; Fisher, R.; Bretschneider, T.; Haha, J. J.; Decor, A.; Hallenbach, W.; Schwarz, H. G.; Kobberling, J.; Hubbsch, W. *WO 2016020441*, **2016** [*Chem. Abstr.* **2016**, *164*, 290366].
- [21] Liu, X. H.; Zhao, W.; Shen, Z. H.; Xing, J. H.; Yuan, J.; Yang, G.; Xu, T. M.; Peng, W. L. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2016**, *26*, 3626.
- [22] Zhao, W.; Xing, J. H.; Xu, T. M.; Peng, W. L.; Liu, X. H. *Front. Chem. Sci. Eng.* **2017**, *11*, 291.
- [23] Zhao, W.; Shen, Z. H.; Xu, T. M.; Peng, W. L.; Liu, X. H. *Lett. Drug Des. Discovery* **2017**, *14*, 323.
- [24] Liu, X. H.; Zhao, W.; Shen, Z. H.; Xing, J. H.; Xu, T. M.; Peng, W. L. *Eur. J. Med. Chem.* **2017**, *125*, 881.
- [25] Zhao, W.; Shen, Z. H.; Xu, T. M.; Peng, W. L.; Liu, X. H. *J. Heterocycl. Chem.* **2017**, *54*, 1751.
- [26] Zhai, Z. W.; Wang, Q.; Shen, Z. H.; Tan, C. X.; Weng, J. Q.; Liu, X. H. *Chin. J. Org. Chem.* **2017**, *37*, 232 (in Chinese).
(翟志文, 汪乔, 沈钟华, 谭成侠, 翁建全, 刘幸海, 有机化学, **2017**, *37*, 232.)
- [27] Tan, C. X.; Shi, Y. X.; Liu, X. H.; Li, B. J.; Zhao, W. G. *Lett. Drug Des. Discovery* **2012**, *9*, 431.
- [28] Gong, Y. Y.; Huang, W.; Liu, X. H.; Weng, J. Q.; Tan, C. X. *Chin. J. Org. Chem.* **2013**, *33*, 2396 (in Chinese).
(贡云芸, 黄伟, 刘幸海, 翁建全, 谭成侠, 有机化学, **2013**, *33*, 2396.)
- [29] Ni, Y.; Xu, T. M.; Zhong, L. K.; Kong, X. Y.; Shi, J. J.; Liu, X. H.; Kong, X. L.; Ji, W. J.; Tan, C. X. *Chin. J. Org. Chem.* **2015**, *35*, 2218 (in Chinese).
(倪芸, 许天明, 钟良坤, 孔晓燕, 史建俊, 刘幸海, 孔小林, 姬文娟, 谭成侠, 有机化学, **2015**, *35*, 2218.)
- [30] Tan, C. X.; Schrader, K. K.; Mizuno, C. S.; Rimando, A. M. *J. Agric. Food Chem.* **2011**, *59*, 5977.
- [31] Zhao, Y.; Xiong, L. X.; Xu, L. P.; Wang, H. X.; Xu, H.; Li, H. B.; Tong, J.; Li, Z. M. *Res. Chem. Intermed.* **2013**, *39*, 3071.
- [32] Zhao, Y.; Xu, L. P.; Tong, J.; Li, Y. Q.; Xiong, L. X.; Li, F.; Peng, L. N.; Li, Z. M. *Mol. Diversity* **2012**, *16*, 711.
- [33] Wu, J.; Xie, D. D.; Shan, W. L.; Zhao, Y. H.; Zhang, W.; Song, B. A.; Yang, S.; Ma, J. *Chem. Pap.* **2015**, *69*, 993.
- [34] Berger, R., A.; Flexner, J. L. *WO 2003024222*, **2003** [*Chem. Abstr.* **2003**, *138*, 267201].
- [35] Zhou, S.; Zhang, X. L.; Wei, W.; Liu, J. B.; Xiong, L. X.; Yang, N.; Li, Z. M. *Chin. J. Org. Chem.* **2014**, *34*, 1424 (in Chinese).
(周莎, 张秀兰, 魏巍, 刘敬波, 熊丽霞, 杨娜, 李正名, 有机化学, **2014**, *34*, 1424.)

(Zhao, C.)