(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 103524422 A
(43)申请公布日 2014.01.22

(21)申请号 201310473947.X

(22)申请日 2013.10.11

(71)申请人 中国农业科学院植物保护研究所
地址 100193 北京市海淀区圆明园西路2号

(72)发明人 梅向东 司伟杰 宁君 张涛 张兰祥 董梦雅

(74)专利代理机构 北京风雅颂专利代理有限公司 11403
代理人 李翔 李弘

(51)Int.Cl.
C07D 235/18(2006.01)
A01N 53/04(2006.01)
A01N 43/52(2006.01)
A01P 7/02(2006.01)
A01P 7/04(2006.01)
A01P 5/00(2006.01)
A01P 3/00(2006.01)

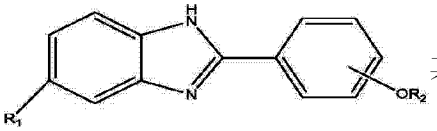
权利要求书3页 说明书19页

(54)发明名称

苯并咪唑衍生物及其制备方法和用途

(57)摘要

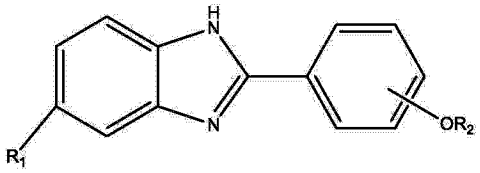
本发明公开了一种苯并咪唑衍生物及其制备方法和用途，其结构式如下：



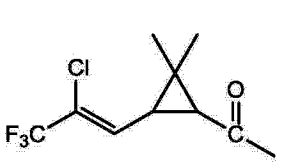
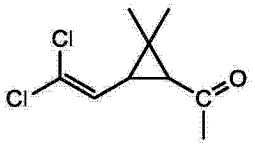
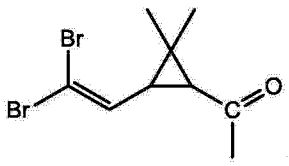
其中，R_1选自H、F、Cl、Br、CH_3、NO_3中的一种，$-OR_2$取代的位置为邻位、间位和对位中的一种。该苯并咪唑衍生物可以用于防治线虫，主要防治植物寄生线虫，如根结线虫，南方根结线虫(M.incognita)、爪哇根结线虫(M.javanica)、花生根结线虫(M.arenaria)和北方根结线虫(M.hapla)。也可以作为杀菌剂，防治多种病原菌。该苯并咪唑衍生物可以有效地控制植物害虫、害螨、线虫和病菌，可以应用在农业上防治病虫害，病原菌。

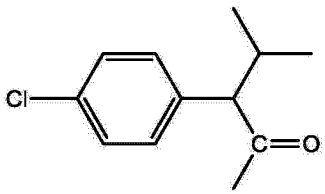
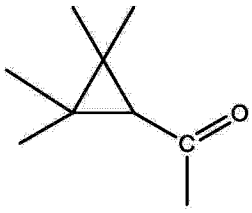
CN 103524422 A

1. 一种苯并咪唑衍生物，其特征在于，其结构式如下：



其中，R_1 选自 H、F、Cl、Br、CH_3、NO_3 中的一种，$-OR_2$ 取代的位置为邻位、间位和对位中的一种，且 R_2 选自

、、、

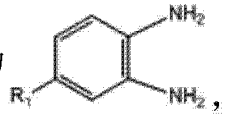
和中的一种。

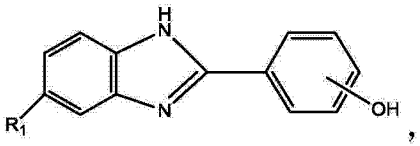
2. 根据权利要求 1 所述的苯并咪唑衍生物，其特征在于，所述苯并咪唑衍生物通过以下步骤制得：

将羟基苯甲醛和亚硫酸氢钠溶于乙醇水溶液中，室温下搅拌 0.3-0.8 小时，抽滤反应得到的混合物，得到羟基苯甲磺酸酸钠；

将所述羟基苯甲磺酸酸钠和取代邻苯二胺溶于 N,N- 二甲基甲酰胺中，回流 1-3 小时，然后将反应得到的混合物倒入冰中，抽滤，重结晶得中间体；

将所述中间体和三乙胺溶于二氯甲烷中，冰盐浴冷却至 -3 ～ -8℃，将酰氯类化合物溶于二氯甲烷配成酰氯溶液，然后将所述酰氯溶液加入到所述中间体和三乙胺的反应体系中，自然升温至 24 ～ 28℃，继续搅拌反应 1 ～ 1.2h；分离反应得到的有机层，然后依次通过水洗、干燥、浓缩和硅胶柱层析分离该有机层，即得到所述苯并咪唑衍生物；

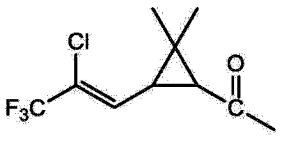
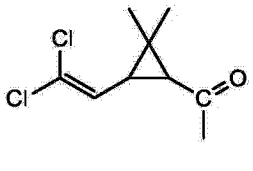
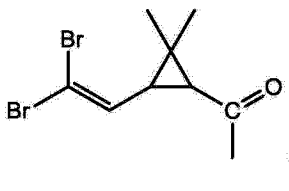
其中，所述取代邻苯二胺的结构式为，

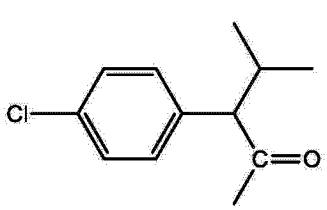
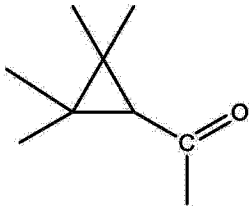
所述中间体的结构式为，

所述酰氯类化合物的结构式为 R_2-Cl，

R_1 选自 H、F、Cl、Br、CH_3、NO_3 中的一种，

R_2 选自

、、、

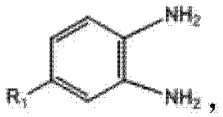

和

中的一种。

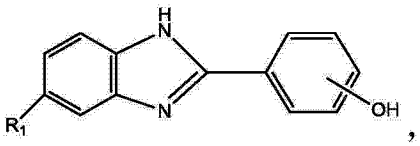
3. 一种制备权利要求 1 所述的苯并咪唑衍生物的方法，其特征在于，包括以下步骤：

将羟基苯甲醛和亚硫酸氢钠溶于乙醇水溶液中，室温下搅拌 0.3-0.8 小时，抽滤反应得到的混合物，得到羟基苯甲磺酸酸钠；

将所述羟基苯甲磺酸酸钠和取代邻苯二胺溶于 N,N- 二甲基甲酰胺中，回流 1-3 小时，然后将反应得到的混合物倒入冰中，抽滤，重结晶得中间体；

将所述中间体和三乙胺溶于二氯甲烷中，冰盐浴冷却至 -3 ～ -8℃，将酰氯类化合物溶于二氯甲烷配成酰氯溶液，然后将所述酰氯溶液加入到所述中间体和三乙胺的反应体系中，自然升温至 24 ～ 28℃，继续搅拌反应 1 ～ 1.2h；分离反应得到的有机层，然后依次通过水洗、干燥、浓缩和硅胶柱层析分离该有机层，即得到所述苯并咪唑衍生物；

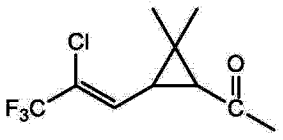
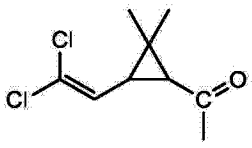
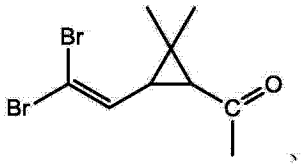
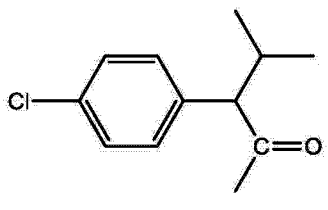
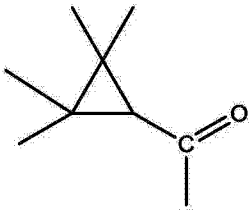
其中，所述取代邻苯二胺的结构式为 ，

所述中间体的结构式为 ，

所述酰氯类化合物的结构式为 R_2-Cl，

R_1 选自 H、F、Cl、Br、CH_3、NO_3 中的一种，

R_2 选自

、
、
、

和

中的一种。

4. 根据权利要求 3 所述的苯并咪唑衍生物的制备方法，其特征在于，所述羟基苯甲醛选自 2- 羟基苯甲醛，3- 羟基苯甲醛和 4- 羟基苯甲醛中的一种。

5. 根据权利要求 3 所述的苯并咪唑衍生物的制备方法，其特征在于，所述乙醇水溶液中乙醇和水的体积比为 1 :0.9 ～ 1.2。

6. 根据权利要求 3 所述的苯并咪唑衍生物的制备方法，其特征在于，在所述水洗有机层的步骤中，采用水洗涤有机层 2 ～ 4 次，每次洗涤所用水的体积为有机层体积的 1.3 ～ 1.8 倍。

7. 根据权利要求 6 所述的苯并咪唑衍生物的制备方法，其特征在于，采用无水硫酸镁干燥所述水洗后的有机层。

8. 根据权利要求 3 所述的苯并咪唑衍生物的制备方法，其特征在于，所述硅胶为 100 ～ 200 目，洗脱剂为石油醚和乙酸乙酯，且所述石油醚和乙酸乙酯的体积比为 4 ～ 1:1。

9. 根据权利要求 1 所述的苯并咪唑衍生物的用途，其特征在于，所述苯并咪唑衍生物用于杀虫、杀螨和杀菌。

苯并咪唑衍生物及其制备方法和用途

技术领域

[0001] 本发明涉及杀虫杀螨技术领域，特别是涉及苯并咪唑衍生物及其制备方法和用途。

背景技术

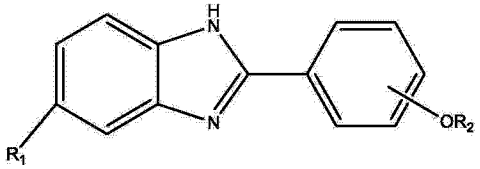
[0002] 随着经济社会的发展，人们对农业的经济效益要求越来越高，但是农业害虫害螨的危害严重影响了农产品的产量和质量，例如蚜虫能危害多种植物，并且其分泌的蜜露能引起煤污病；小菜蛾危害白菜、甘蓝等多种十字花科植物，影响蔬菜品质，因此杀灭害虫害螨显得越来越重要。

发明内容

[0003] 有鉴于此，本发明的目的在于提出一种苯并咪唑衍生物及其制备方法和用途，以有效地控制植物害虫、害螨、线虫和病菌。

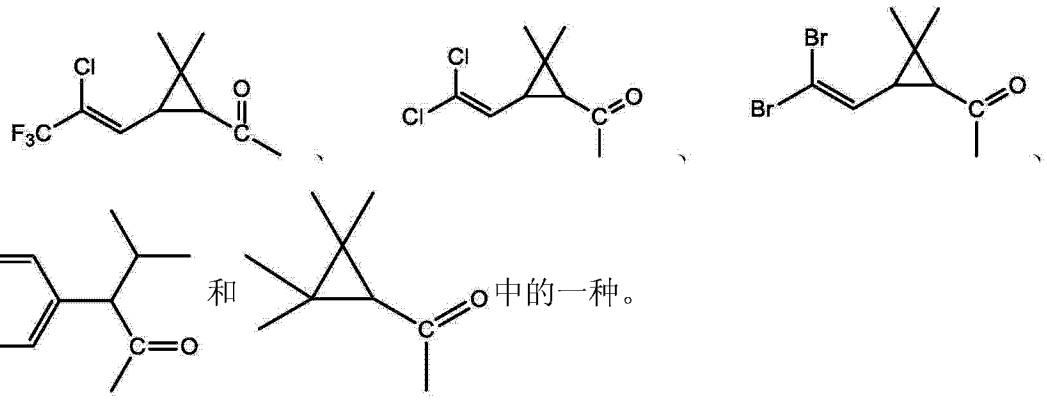
[0004] 基于上述目的，本发明提供的苯并咪唑衍生物的结构式如下：

[0005]



[0006] 其中，R_1 选自 H、F、Cl、Br、CH_3、NO_3 中的一种，$-OR_2$ 取代的位置为邻位、间位和对位中的一种，且 R_2 选自

[0007]



中的一种。

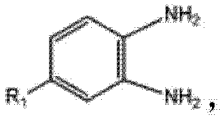
[0008] 可选地，所述苯并咪唑衍生物通过以下步骤制得：

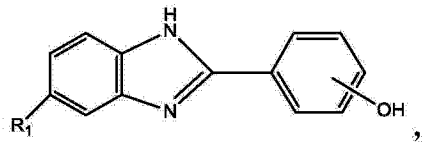
[0009] 将羟基苯甲醛和亚硫酸氢钠溶于乙醇水溶液中，室温下搅拌 0.3-0.8 小时，抽滤反应得到的混合物，得到羟基苯甲磺酸酸钠；

[0010] 将所述羟基苯甲磺酸酸钠和取代邻苯二胺溶于 N,N- 二甲基甲酰胺中，回流 1-3 小时，然后将反应得到的混合物倒入冰中，抽滤，重结晶得中间体；

[0011] 将所述中间体和三乙胺溶于二氯甲烷中，冰盐浴冷却至 -3 ～ -8℃，将酰氯类化合物溶于二氯甲烷配成酰氯溶液，然后将所述酰氯溶液加入到所述中间体和三乙胺的反应体

系中，自然升温至 24 ～ 28℃，继续搅拌反应 1 ～ 1.2h ；分离反应得到的有机层，然后依次通过水洗、干燥、浓缩和硅胶柱层析分离该有机层，即得到所述苯并咪唑衍生物 ；

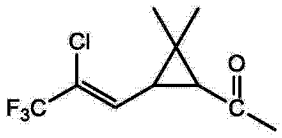
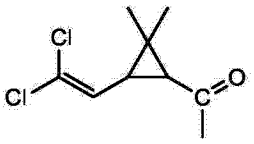
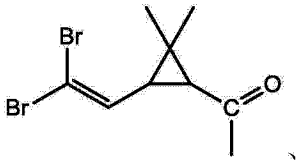
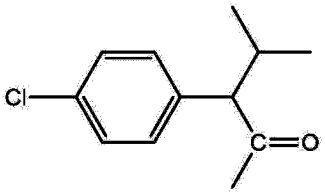
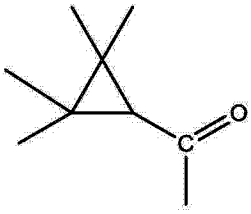
[0012] 其中，所述取代邻苯二胺的结构式为 ，

[0013] 所述中间体的结构式为 ，

[0014] 所述酰氯类化合物的结构式为 R_2-Cl，

[0015] R_1 选自 H、F、Cl、Br、CH_3、NO_3 中的一种，

[0016] R_2 选自

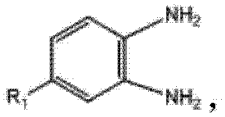
[0017] 、、、和中的一种。

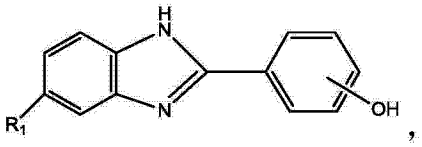
[0018] 本发明还提供制备上述苯并咪唑衍生物的方法，包括以下步骤 ：

[0019] 将羟基苯甲醛和亚硫酸氢钠溶于乙醇水溶液中，室温下搅拌 0.3-0.8 小时，抽滤反应得到的混合物，得到羟基苯甲磺酸酸钠 ；

[0020] 将所述羟基苯甲磺酸酸钠和取代邻苯二胺溶于 N,N- 二甲基甲酰胺中，回流 1-3 小时，然后将反应得到的混合物倒入冰中，抽滤，重结晶得中间体 ；

[0021] 将所述中间体和三乙胺溶于二氯甲烷中，冰盐浴冷却至 -3 ～ -8℃，将酰氯类化合物溶于二氯甲烷配成酰氯溶液，然后将所述酰氯溶液加入到所述中间体和三乙胺的反应体系中，自然升温至 24 ～ 28℃，继续搅拌反应 1 ～ 1.2h ；分离反应得到的有机层，然后依次通过水洗、干燥、浓缩和硅胶柱层析分离该有机层，即得到所述苯并咪唑衍生物 ；

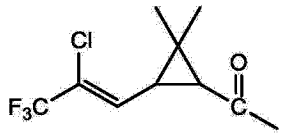
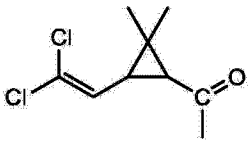
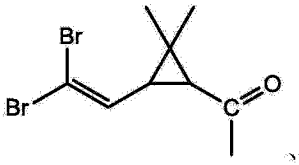
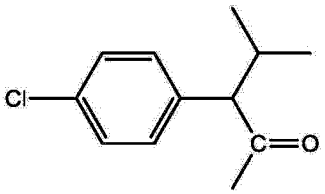
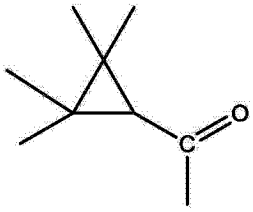
[0022] 其中，所述取代邻苯二胺的结构式为 ，

[0023] 所述中间体的结构式为 ，

[0024] 所述酰氯类化合物的结构式为 R_2-Cl，

[0025] R_1 选自 H、F、Cl、Br、CH_3、NO_3 中的一种，

[0026] R_2 选自

[0027]  、 、 、 和中的一种。

[0028] 可选地，所述羟基苯甲醛选自2-羟基苯甲醛，3-羟基苯甲醛和4-羟基苯甲醛中的一种。

[0029] 可选地，所述乙醇水溶液中乙醇和水的体积比为1:0.9～1.2。

[0030] 较佳地，在所述水洗有机层的步骤中，采用水洗涤有机层2～4次，每次洗涤所用水的体积为有机层体积的1.3～1.8倍。

[0031] 优选地，采用无水硫酸镁干燥所述水洗后的有机层。

[0032] 可选地，所述硅胶为100～200目，洗脱剂为石油醚和乙酸乙酯，且所述石油醚和乙酸乙酯的体积比为4～1:1。

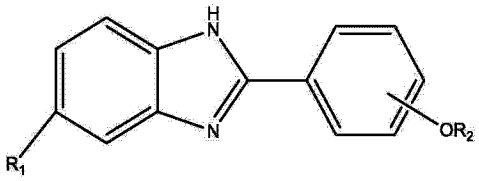
[0033] 本发明还提供上述苯并咪唑衍生物的用途，所述苯并咪唑衍生物用于杀虫、杀螨和杀菌。

[0034] 从上面所述可以看出，本发明了提供一种新型苯并咪唑衍生物，本发明提供的苯并咪唑衍生物可以用于控制多种农业、园林及仓贮有害的昆虫，如鳞翅目、双翅目、同翅目以及一些无脊椎昆虫，如螨类。具体地：Aphis gossypii (棉蚜)、Myzus persicae (桃蚜)、Lipaphis erysimi (菜蚜)Plutella xylostella (小菜蛾)，Nilaparvata lugens (褐飞虱)，Tetranychus cinnabarinus(朱砂叶螨)Pieris brassicae(大菜粉蝶)，Anopheles spp.(按蚊属)，Culex spp (库蚊属)。也可以用于防治线虫，主要防治植物寄生线虫，如根结线虫，南方根结线虫(M.incognita)、爪哇根结线虫(M.javanica)、花生根结线虫(M.arenaria)和北方根结线虫(M.hapla)。也可以作为杀菌剂，防治多种病原菌。该苯并咪唑衍生物可以有效地控制植物害虫、害螨、线虫和病菌，可以应用在农业上防治病虫害，病原菌。

具体实施方式

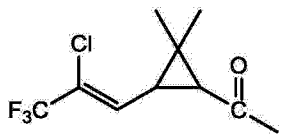
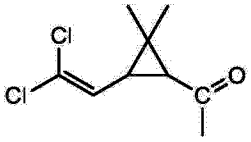
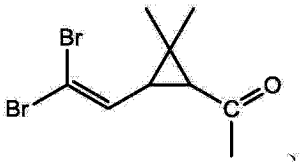
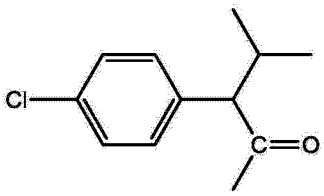
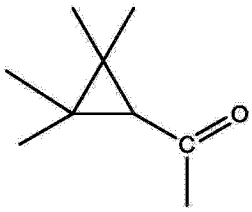
[0035] 为使本发明的目的、技术方案和优点更加清楚明白，以下结合具体实施例，对本发明进一步详细说明。

[0036] 本发明提供的苯并咪唑衍生物的结构式如下：

[0037] 

[0038] 其中，R_1 选自H、F、Cl、Br、CH_3、NO_3 中的一种，$-OR_2$ 取代的位置为邻位、间位和对位

中的一种，且 R_2 选自

[0039]  、 、 、 和  中的一种。

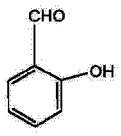
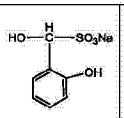
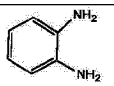
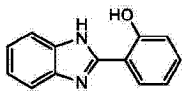
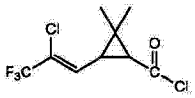
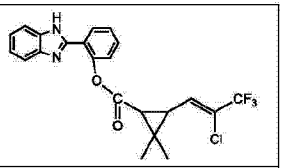
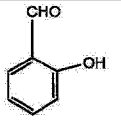
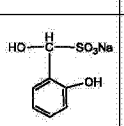
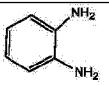
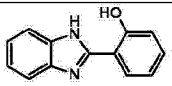
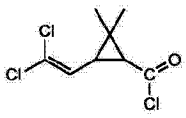
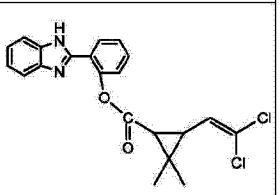
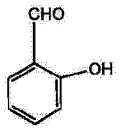
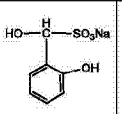
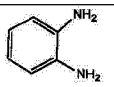
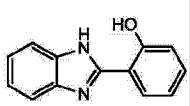
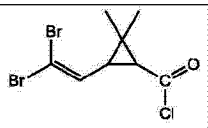
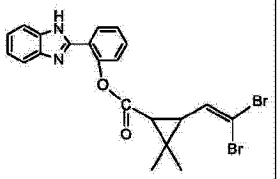
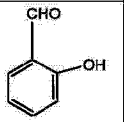
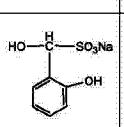
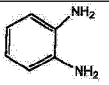
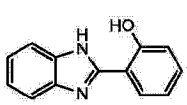
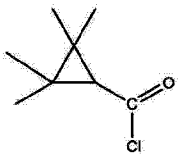
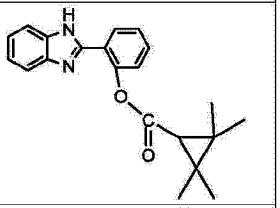
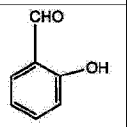
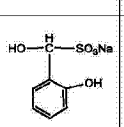
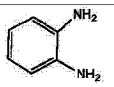
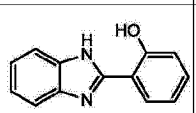
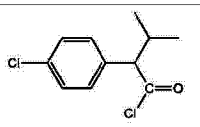
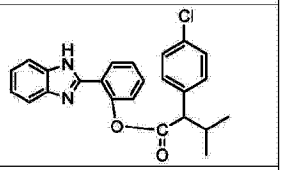
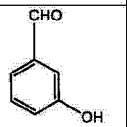
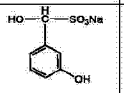
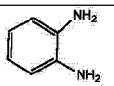
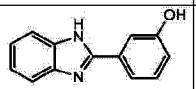
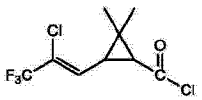
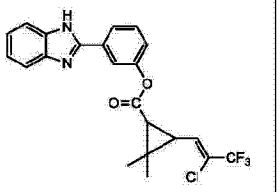
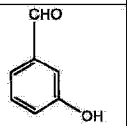
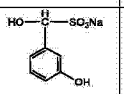
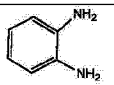
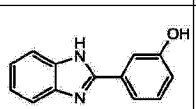
[0040] 部分化合物的具体组合方式参见表 1 ：

[0041] 表 1

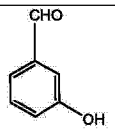
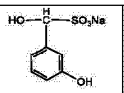
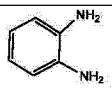
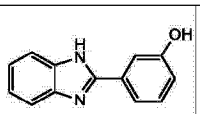
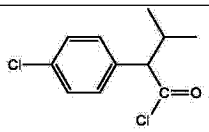
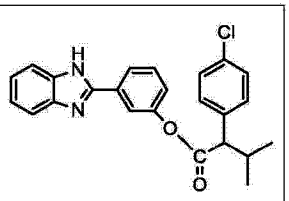
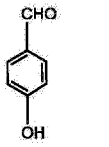
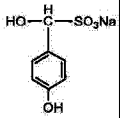
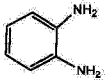
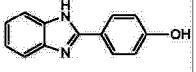
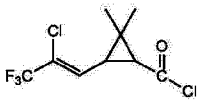
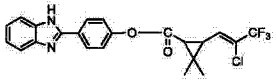
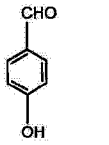
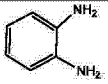
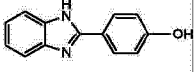
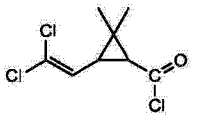
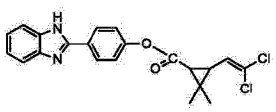
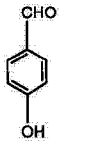
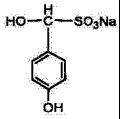
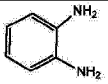
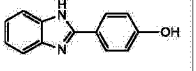
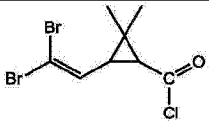
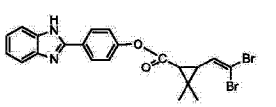
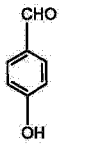
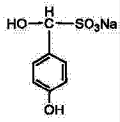
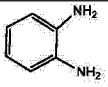
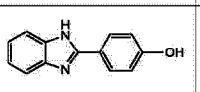
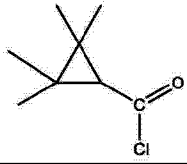
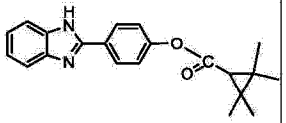
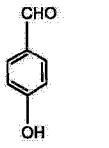
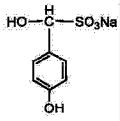
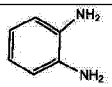
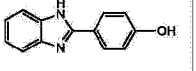
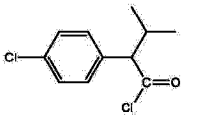
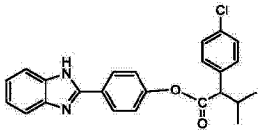
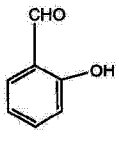
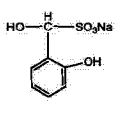
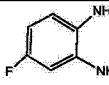
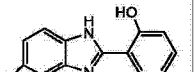
[0042]

序号	原料					产物
	羟基苯甲醛	羟基苯甲磺酸酸钠	取代邻苯二胺	中间体	酰氯类化合物	

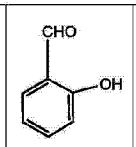
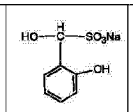
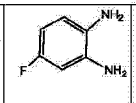
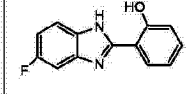
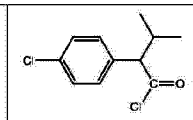
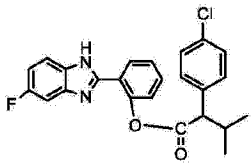
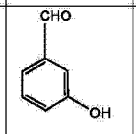
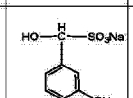
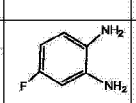
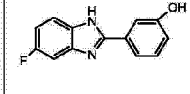
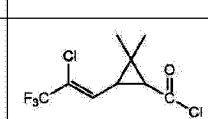
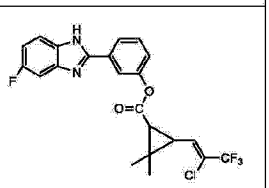
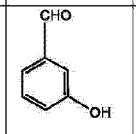
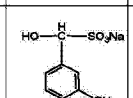
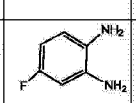
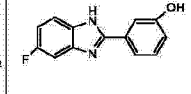
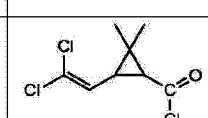
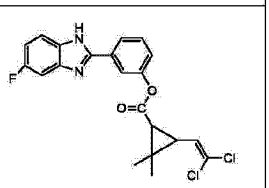
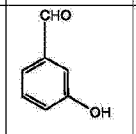
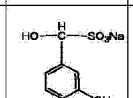
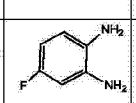
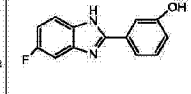
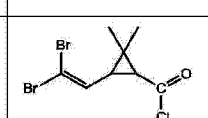
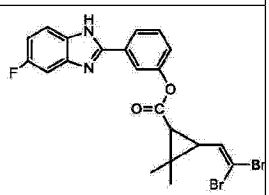
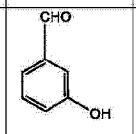
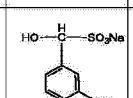
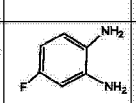
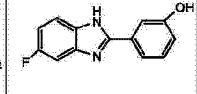
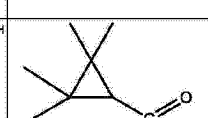
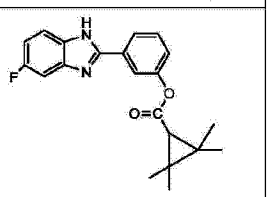
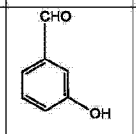
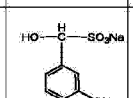
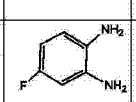
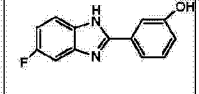
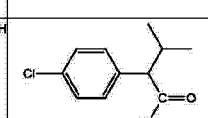
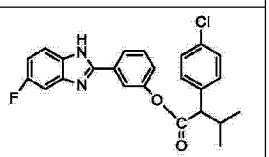
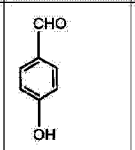
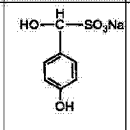
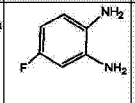
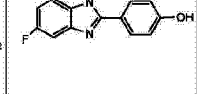
[0043]

1						
2						
3						
4						
5						
6						
7						
8						
9						

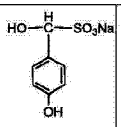
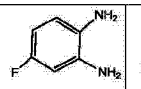
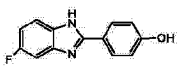
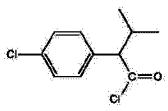
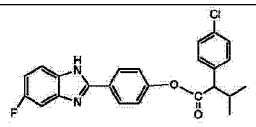
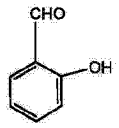
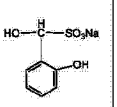
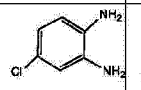
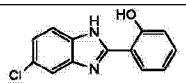
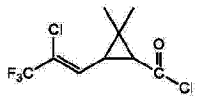
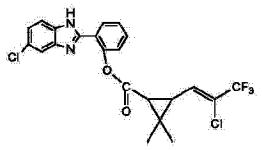
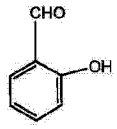
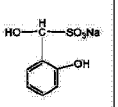
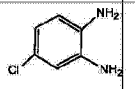
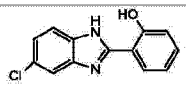
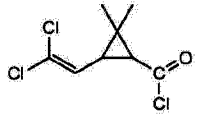
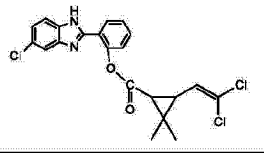
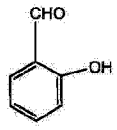
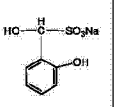
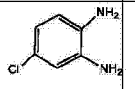
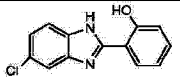
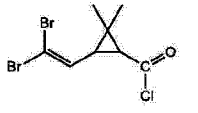
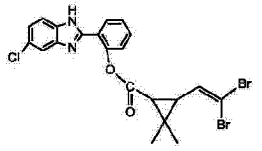
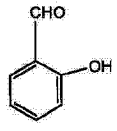
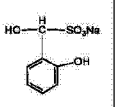
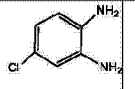
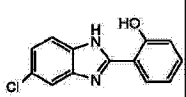
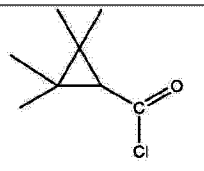
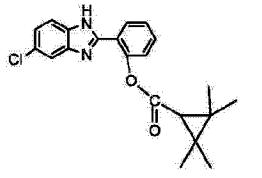
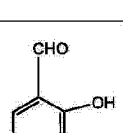
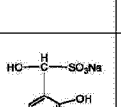
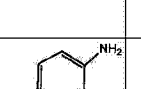
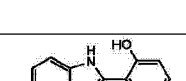
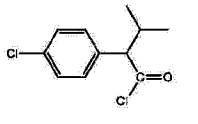
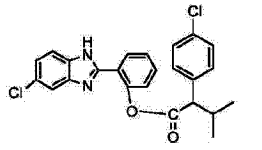
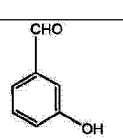
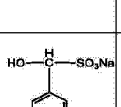
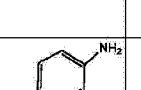
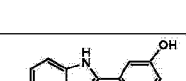
[0044]

10						
11						
12						
13						
14						
15						
16						
17						
18						
19						

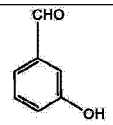
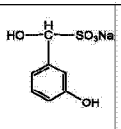
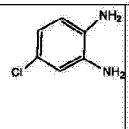
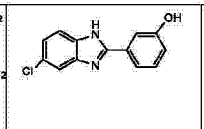
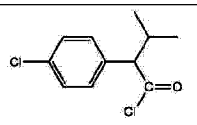
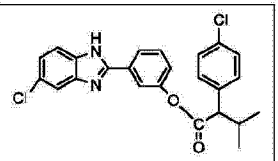
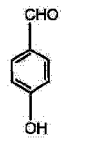
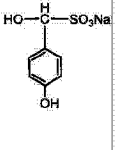
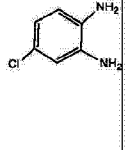
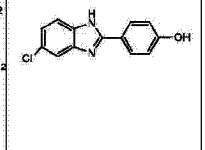
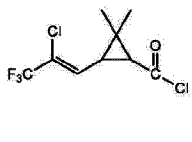
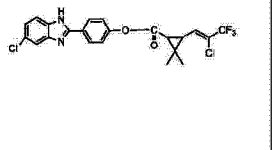
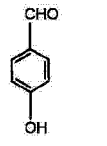
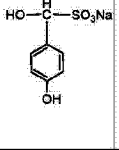
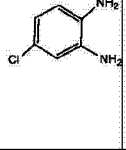
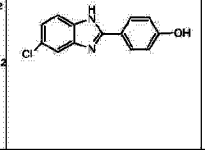
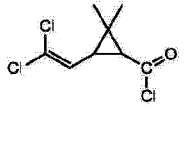
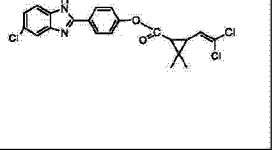
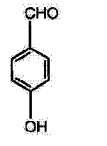
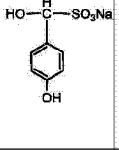
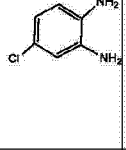
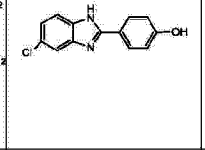
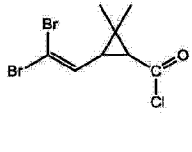
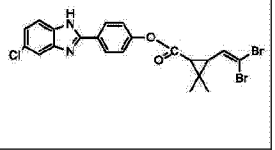
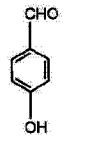
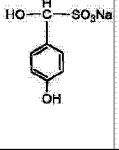
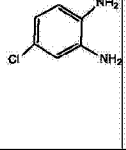
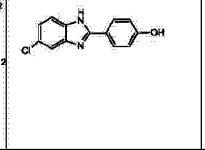
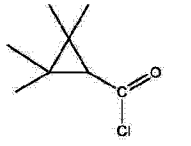
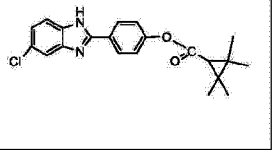
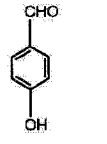
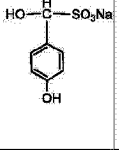
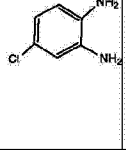
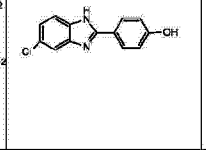
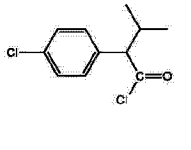
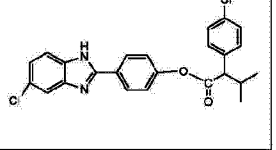
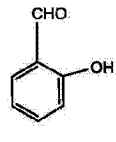
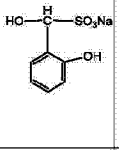
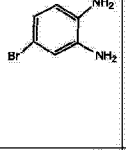
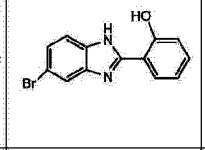
[0045]

20						
21						
22						
23						
24						
25						
26						
27						
28						
29						

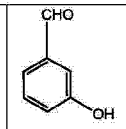
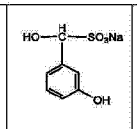
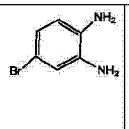
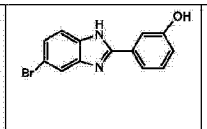
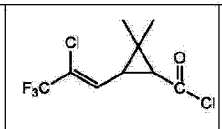
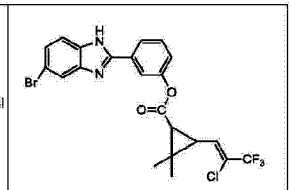
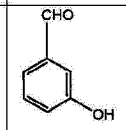
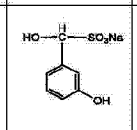
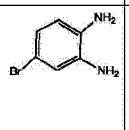
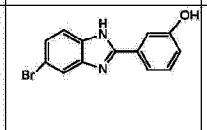
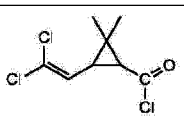
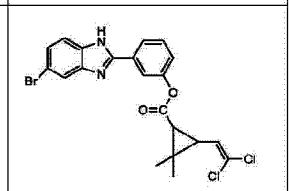
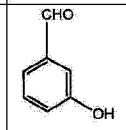
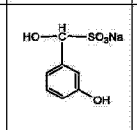
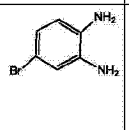
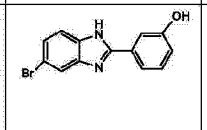
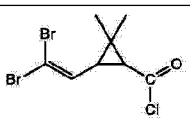
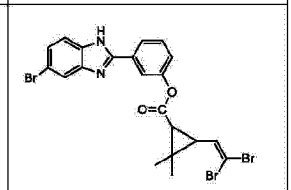
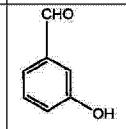
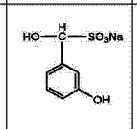
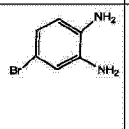
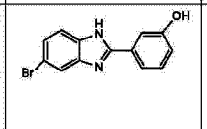
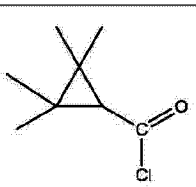
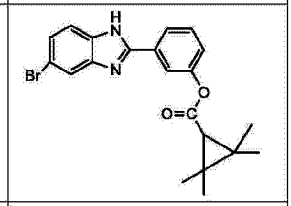
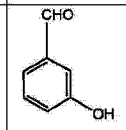
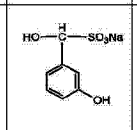
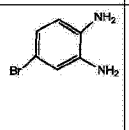
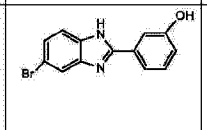
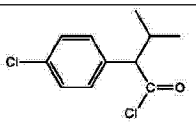
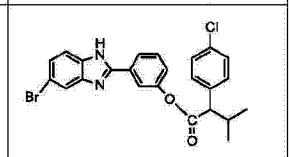
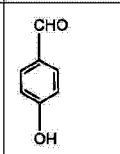
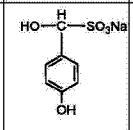
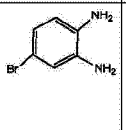
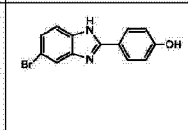
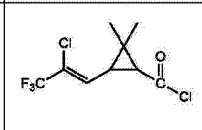
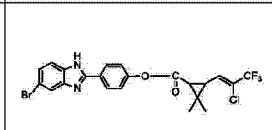
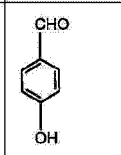
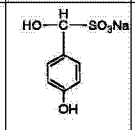
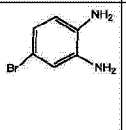
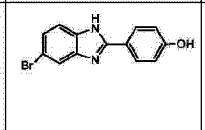
[0046]

30						
31						
32						
33						
34						
35						
36						
37						
38						
39						

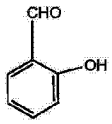
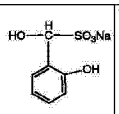
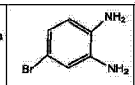
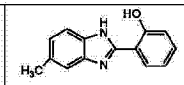
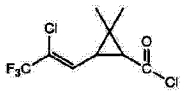
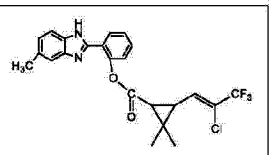
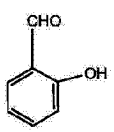
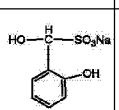
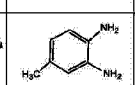
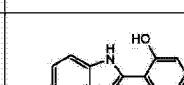
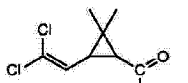
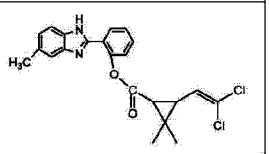
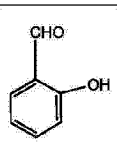
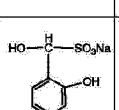
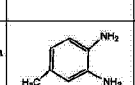
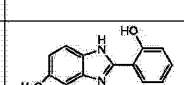
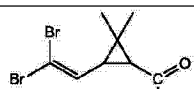
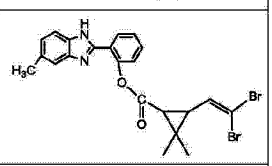
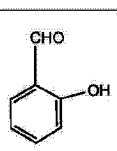
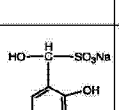
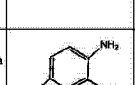
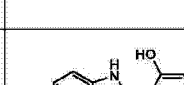
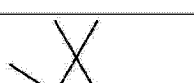
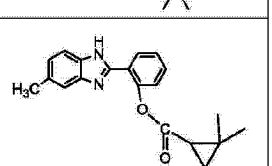
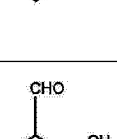
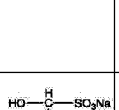
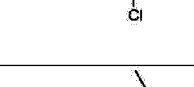
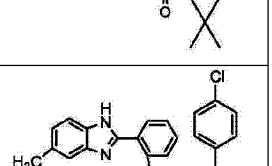
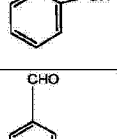
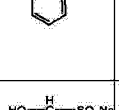
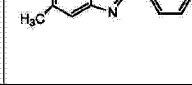
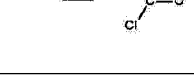
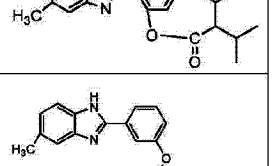
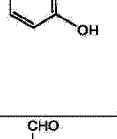
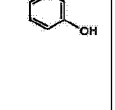
[0047]

40						
41						
42						
43						
44						
45						
46						
47						
48						
49						
50						

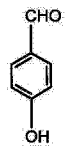
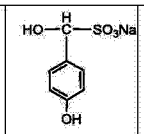
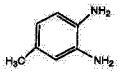
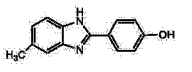
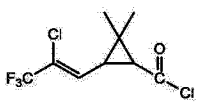
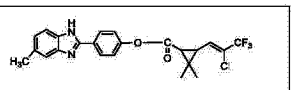
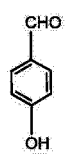
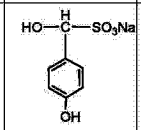
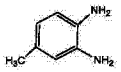
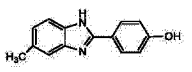
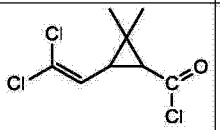
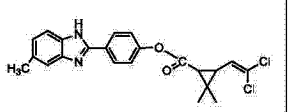
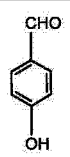
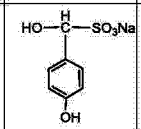
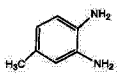
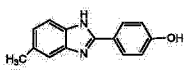
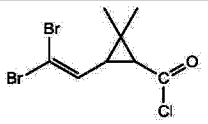
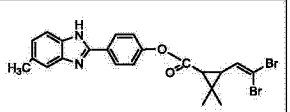
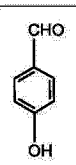
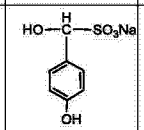
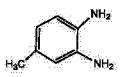
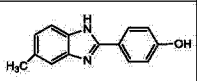
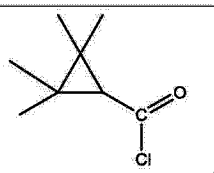
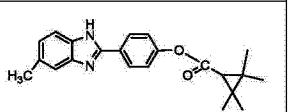
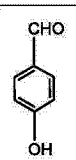
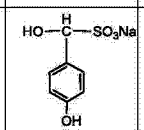
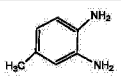
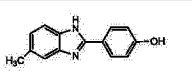
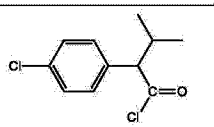
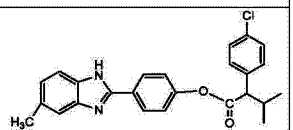
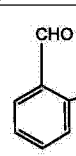
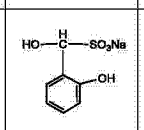
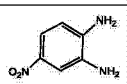
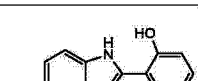
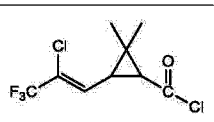
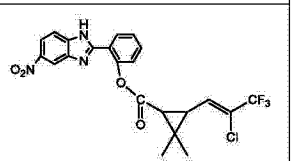
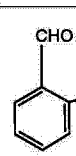
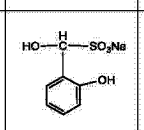
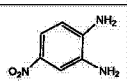
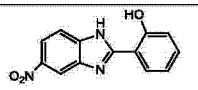
[0048]

51						
52						
53						
54						
55						
56						
57						
58						
59						
60						

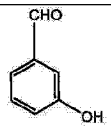
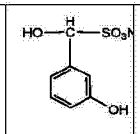
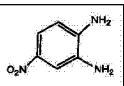
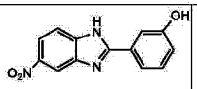
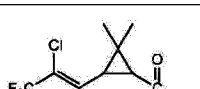
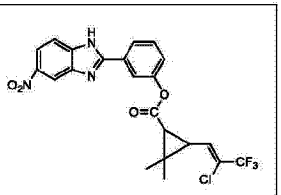
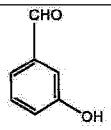
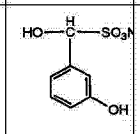
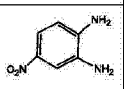
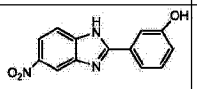
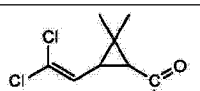
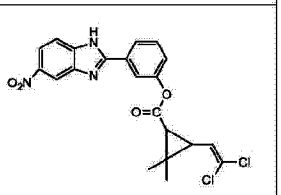
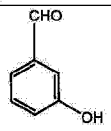
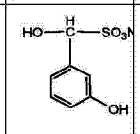
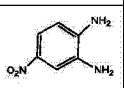
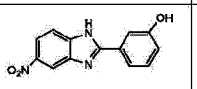
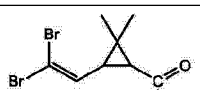
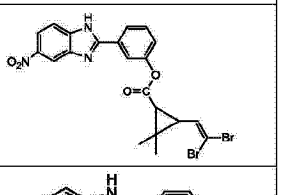
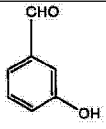
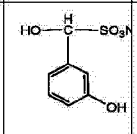
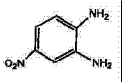
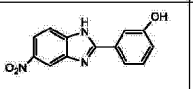
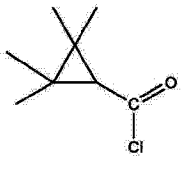
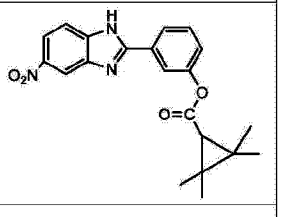
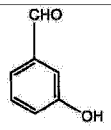
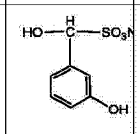
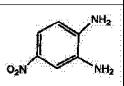
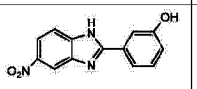
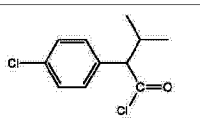
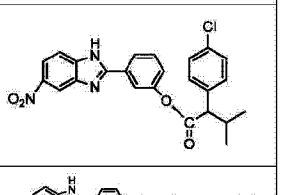
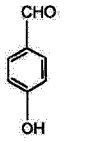
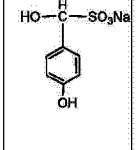
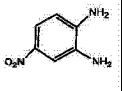
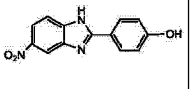
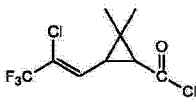
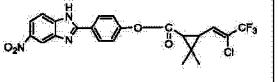
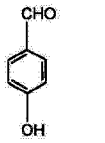
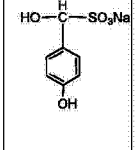
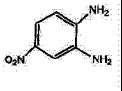
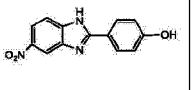
[0049]

61						
62						
63						
64						
65						
66						
67						
68						
69						
70						

[0050]

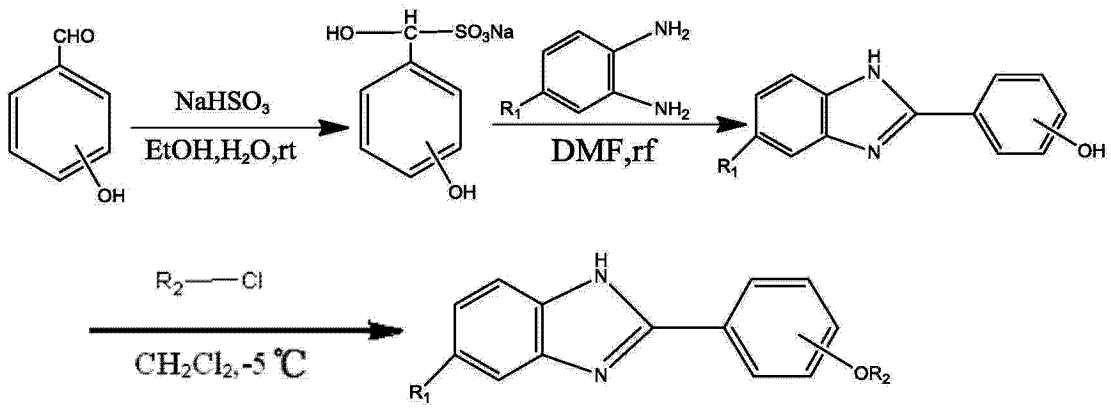
71						
72						
73						
74						
75						
76						
77						
78						
79						
80						

[0051]

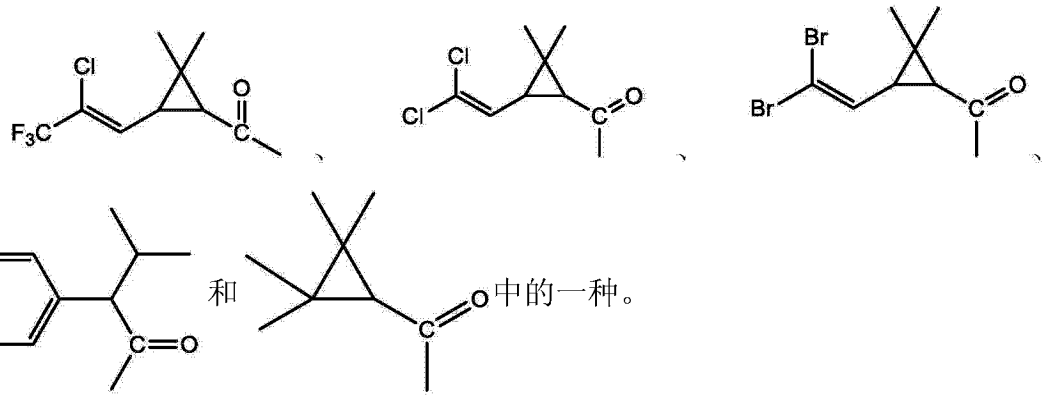
81						
82						
83						
84						
85						
86						
87						
88						
89						
90						

[0052] 本发明还提供所述苯并咪唑衍生物的制备方法,其合成路线如下：

[0053]



[0054] 其中，R_1 选自 H、F、Cl、Br、CH_3、NO_3 中的一种，$-OR_2$ 取代的位置为邻位、间位和对位中的一种，且 R_2 选自

[0055] 

和

中的一种。

[0056] 其中，rt 即 room temperature 室温，rf 即 reflux 回流，ice-salt baths 冰盐浴。

[0057] 实施例 1（化合物 14 的制备方法）

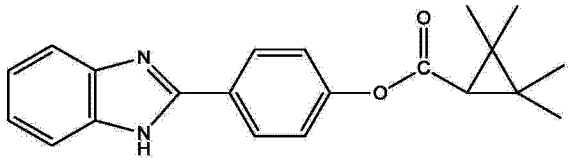
[0058] 将 0.04mol（4.88g）对羟基苯甲醛和 0.04mol（4.16g）的亚硫酸氢钠溶于 40ml 乙醇水溶液中（乙醇和水的体积比为 1:1），室温下搅拌 0.5h。抽滤反应得到的混合物，得 7.7g 对羟基苯甲磺酸酸钠，收率为 86%。

[0059] 将 0.01mol（2.26g）对羟基苯甲磺酸钠和 0.01mol（1.08g）邻苯二胺溶于 30ml 的 N,N- 二甲基甲酰胺中，回流 2h；然后将反应得到的混合物倒入冰中，抽滤，重结晶得 1.14g2-(2- 羟基苯)-1 氢 - 苯并咪唑，收率为 54%。

[0060] 核磁数据：^{1}HNMR，300MHz，内标 TMS，溶剂 $CDCl_3$，d：7.93(d,2H)，7.57(br,1H)，7.55(m,2H)，7.21(m,2H)，6.93(d,2H)，5.35(br,1H)。

[0061] 将 4mmol（0.84g）2-(2- 羟基苯)-1 氢 - 苯并咪唑和 4mmol（0.42g）的三乙胺溶于 8ml 二氯甲烷中，冰盐浴冷却至 -5℃。将 4mmol（0.64g）甲氰菊酰氯溶于 8ml 二氯甲烷配成 0.05mol/l 的甲氰菊酰氯溶液，将其缓慢加入 2-(2- 羟基苯)-1 氢 - 苯并咪唑和三乙胺的反应体系中，自然升温至 26℃，继续搅拌反应 1h。分离反应得到的有机层，用 1.5 倍体积的水洗涤有机层 3 次，然后用无水硫酸镁干燥水洗后的有机层，再过滤、浓缩该有机层，最后用硅胶柱层析分离（100-200 目硅胶，洗脱剂为石油醚：乙酸乙酯 =4:1-1:1），得到产物 1.1g，收率 82%。所得产物的结构式为：

[0062]



[0063] 核磁数据：^{1}HNMR，300MHz，内标 TMS，溶剂 $CDCl_3$，d：7.92(d,2H)，7.59(br,1H)，7.53(m,2H)，7.21(m,2H)，6.93(d,2H)，1.07(d,13H)。

[0064] 实施例 2（化合物 15 的制备方法）

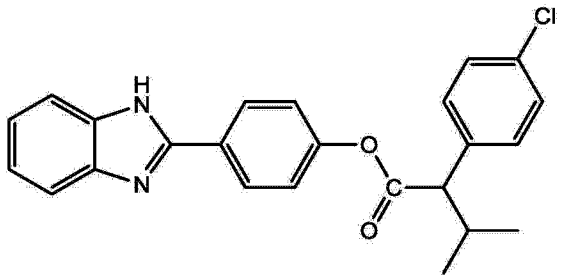
[0065] 将 0.04mol（4.88g）对羟基苯甲醛和 0.04mol（4.16g）的亚硫酸氢钠溶于 50ml 乙醇水溶液中（乙醇和水的体积比为 1:1.2），室温下搅拌 0.6h。抽滤反应得到的混合物，得 7.7g 对羟基苯甲磺酸酸钠，收率为 86%。

[0066] 将 0.01mol（2.26g）对羟基苯甲磺酸钠和 0.01mol（1.08g）邻苯二胺溶于 35ml 的 N,N- 二甲基甲酰胺中，回流 1.5h；然后将反应得到的混合物倒入冰中，抽滤，重结晶得 1.14g2-(2- 羟基苯)-1 氢 - 苯并咪唑，收率为 54%。

[0067] 核磁数据：^{1}HNMR，300MHz，内标 TMS，溶剂 $CDCl_3$，d：7.93(d,2H)，7.57(br,1H)，7.55(m,2H)，7.21(m,2H)，6.93(d,2H)，5.35(br,1H)。

[0068] 将 4mmol（0.84g）2-(2- 羟基苯)-1 氢 - 苯并咪唑和 4mmol（0.42g）的三乙胺溶于 7ml 二氯甲烷中，冰盐浴冷却至 -7℃。4mmol（0.92g）的 3- 甲基 -2-（4- 氯苯基）丁酰氯溶于 8ml 二氯甲烷配成 0.05mol/1 的 3- 甲基 -2-（4- 氯苯基）丁酰氯溶液，将其缓慢加入 2-(2- 羟基苯)-1 氢 - 苯并咪唑和三乙胺的反应体系中，自然升温至 28℃，继续搅拌反应 1.2h。分离反应得到的有机层，用 1.8 倍体积的水洗涤有机层 2 次，然后用无水硫酸镁干燥水洗后的有机层，再过滤、浓缩该有机层，最后用硅胶柱层析分离（100-200 目硅胶，洗脱剂为石油醚：乙酸乙酯 =4:1-1:1），得到产物 1.2g，收率 74%。所得产物的结构式为：

[0069]



[0070] 核磁数据：1HNMR，300MHz，内标 TMS，溶剂 CDC13，d：7.96(d,2H)，7.57(br,2H)，7.35(m,4H)，7.24(m,3H)，7.05(d,2H)，3.37(s,1H)，2.44（m,1H)，1.17(t,3H)，0.75(m,3H)。

[0071] 实施例 3（化合物 30 的制备方法）

[0072] 将 0.04mol（4.88g）对羟基苯甲醛和 0.04mol（4.16g）的亚硫酸氢钠溶于 45ml 乙醇水溶液中（乙醇和水的体积比为 1:0.9），室温下搅拌 0.3h。抽滤反应得到的混合物，得 7.7g 对羟基苯甲磺酸酸钠，收率为 86%。

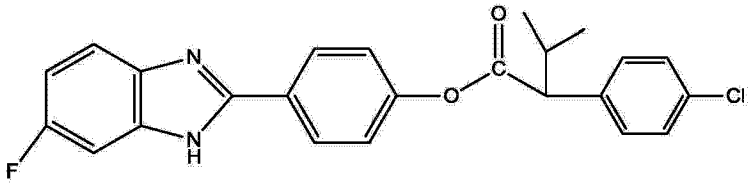
[0073] 将 0.01mol（2.26g）对羟基苯甲磺酸钠和 0.01mol（1.26g）4- 氟邻苯二胺溶于 30ml 的 N,N- 二甲基甲酰胺中，回流 3h；然后将反应得到的混合物倒入冰中，抽滤，重结晶得 1.14g2-(2- 羟基苯)-1 氢 -（4- 氟）苯并咪唑，收率为 50%。

[0074] 核磁数据：^{1}HNMR，300MHz，内标 TMS，溶剂 $CDCl_3$，d：7.93(d,2H)，7.57(br,1H)，

7.55(m,2H),7.21(m,2H),6.939(d,2H),5.35(br,1H)。

[0075] 将 4mmol（0.91g)2-(2- 羟基苯)-1 氢 - （4- 氟)苯并咪唑和 4mmol（0.42g)的三乙胺溶于 10ml 二氯甲烷中，冰盐浴冷却至 -8℃。将 4mmol（0.92g）的 3- 甲基 -2-（4- 氯苯基）丁酰氯溶于 8ml 二氯甲烷配成 0.05mol/l 的 3- 甲基 -2-（4- 氯苯基）丁酰氯溶液，将其缓慢加入 2-(2- 羟基苯)-1 氢 -（4- 氟）苯并咪唑和三乙胺的反应体系中，自然升温至 28℃，继续搅拌反应 1.1h。分离反应得到的有机层，用 1.3 倍体积的水洗涤有机层 4 次，然后用无水硫酸镁干燥水洗后的有机层，再过滤、浓缩该有机层，最后用硅胶柱层析分离（100-200 目硅胶，洗脱剂为石油醚 :乙酸乙酯 =4:1-1:1)，得到产物 1.2g，收率 74%。所得产物的结构式为 :

[0076]



[0077] 核磁数据 :^{1}HNMR,300MHz，内标 TMS，溶剂 $CDCl_3$，d :7.98(d,2H),7.57(br,2H),7.35(m,4H),7.24(m,3H),7.05(d,2H),3.37(s,1H),2.44(m,1H),1.17(t,3H),0.75(m,3H)。

[0078] 实施例 4（化合物 74 的制备方法）

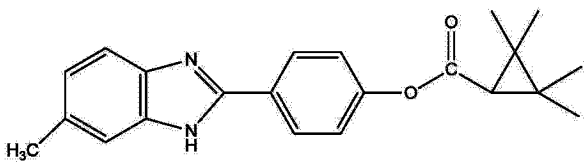
[0079] 将 0.04mol（4.88g）对羟基苯甲醛和 0.04mol（4.16g）的亚硫酸氢钠溶于 38ml 乙醇水溶液中（乙醇和水的体积比为 1:1.1)，室温下搅拌 0.8h。抽滤反应得到的混合物，得 7.7g 对羟基苯甲磺酸酸钠，收率为 86%。

[0080] 将 0.01mol（2.26g)对羟基苯甲磺酸钠和 0.01mol（1.22g)4- 甲基邻苯二胺溶于 30ml 的 N,N- 二甲基甲酰胺中，回流 1h ;然后将反应得到的混合物倒入冰中，抽滤，重结晶得 1.1g2-(2- 羟基苯)-1 氢 -（4- 甲基）苯并咪唑，收率为 51%。

[0081] 核磁数据 ^{1}HNMR,300MHz，内标 TMS，溶剂 $CDCl_3$，d :7.93(d,2H),7.57(br,1H),7.55(m,2H),7.21(m,2H),6.93(d,2H),5.35(br,1H),2.34(s,3H)。

[0082] 将 4mmol（0.89g)2-(2- 羟基苯)-1 氢 -（4- 甲基)苯并咪唑和 4mmol（0.42g)的三乙胺溶于 10ml 二氯甲烷中，冰盐浴冷却至 -3℃。将 4mmol（0.64g)甲氰菊酰氯溶于 8ml 二氯甲烷配成 0.05mol/l 的甲氰菊酰氯溶液，将其缓慢加入 2-(2- 羟基苯)-1 氢 -（4- 甲基)苯并咪唑和三乙胺的反应体系中，自然升温至 24℃，继续搅拌反应 1.1h。分离反应得到的有机层，用 1.5 倍体积的水洗涤有机层 3 次，然后用无水硫酸镁干燥水洗后的有机层，再过滤、浓缩该有机层，最后用硅胶柱层析分离（100-200 目硅胶，洗脱剂为石油醚 :乙酸乙酯 =4:1-1:1)，得到产物 1.1g，收率 71%。所得产物的结构式为 :

[0083]



[0084] 核磁数据 :^{1}HNMR,300MHz，内标 TMS，溶剂 $CDCl_3$，d :7.92(d,2H),7.59(br,1H),7.53(m,2H),7.21(m,2H),6.93(d,2H),2.34(s,3H),1.07(d,13H)。

[0085] 本发明提供的苯并咪唑衍生物可以用于控制多种农业、园林及仓贮有害的昆虫，如鳞翅目、双翅目、同翅目以及一些无脊椎昆虫，如螨类。具体地：Aphis gossypii（棉蚜）、Myzus persicae（桃蚜）、Lipaphis erysimi（菜蚜）Plutella xylostella（小菜蛾），Nilaparvata lugens（褐飞虱），Tetranychus cinnabarinus（朱砂叶螨）Pieris brassicae（大菜粉蝶），Anopheles spp.（按蚊属），Culex spp（库蚊属）。

[0086] 本发明提供的苯并咪唑衍生物可以用于防治线虫，主要防治植物寄生线虫，如根结线虫，南方根结线虫（M.incognita）、爪哇根结线虫（M.javanica）、花生根结线虫（M.arenaria）和北方根结线虫（M.hapla）。

[0087] 本发明提供的苯并咪唑衍生物也可以作为杀菌剂，防治多种病原菌。

[0088] 将本发明提供的苯并咪唑衍生物制成多种形式的组合物，如粉剂、可湿性粉剂、粒剂、乳油、悬浮剂等，应用与土壤、植物、种子。为了能够有效地防治有害昆虫、害螨、线虫等，将所述苯并咪唑衍生物制成相应的组合物时，组合物中含有 15%-90% 质量分数的所述苯并咪唑衍生物。

[0089] 采用本发明提供的苯并咪唑衍生物对几种昆虫和螨类进行生物活性的测定，测定方法为：苯并咪唑衍生物用二甲基亚砜溶解后，采用含 0.1% 吐温 100 的水溶液将苯并咪唑衍生物溶液稀释至所需浓度。

[0090] 以 Myxus persicae（桃蚜），Plutella xylostella（小菜蛾），Nilaparvata lugens（褐飞虱），Tetranychus cinnabarinus（朱砂叶螨）为靶标，采用 airbrush 喷雾法和浸液法进行杀虫活性鉴定，airbrush 喷雾法喷雾压力为 10psi（约合 0.7kg/cm^2），喷液量为 0.5ml，处理后 48-72h 调查靶标的死亡率。

[0091] 具体操作过程如下：

[0092] （1）对蚜虫的控制（喷雾法）：将 20mg 苯并咪唑衍生物溶于 2ml 二甲基亚砜形成 10mg/ml 的原液，然后用含 0.1% 吐温 100 的水溶液将原液稀释至一定浓度。使用手持喷雾器来施用试验溶液，喷洒至含有适当蚜虫（约 30-50 头蚜虫 / 叶）的叶片上，直至试验溶液流出叶片两侧。每种化合物每个浓度重复 3 次。空白对照仅用含 0.1% 吐温 100 的水溶液处理。在 23℃和相对湿度 40% 的条件下将叶片保持 2-3 天，记录每片叶子上蚜虫的总数和死亡数，计算死亡率。

[0093] （2）对小菜蛾的控制（浸液法）：将 20mg 苯并咪唑衍生物溶于 2ml 二甲基亚砜形成 10mg/ml 的原液，然后用含 0.1% 吐温 100 的水溶液将原液稀释至一定浓度。将圆白菜叶片剪成直径 7cm 左右的圆片，在一定浓度的试验溶液中浸泡 5-10s，取出晾干，每片叶片上放置 10-20 头小菜蛾，保鲜膜封口，每个浓度的药品重复 3 次。温度 24℃，湿度 70%，饲养 24-48h，记录每个培养皿的总虫数和死亡虫数。

[0094] （3）对褐飞虱的控制（喷雾法和系统试验）：将秧苗浸入在两部分玻璃圆筒底部的水中，底部使用金属网筛支起秧苗，然后使用透明胶带连接玻璃圆筒的两部分，每个处理用三个圆筒。将 20mg 苯并咪唑衍生物溶于 2ml 二甲基亚砜中配成 10mg/ml 的原液，用含 0.1% 吐温 100 的水溶液将原液稀释到不同浓度。将 0.5ml 的试验溶液和溶剂对照以及空白对照喷雾在玻璃圆筒中。系统试验，将原液加入试验秧苗的水中配成不同浓度。在叶面喷雾和系统试验中，施药 3h 后将褐飞虱 3 龄若虫引入圆筒中。处理的试验单元（圆筒）置于温度 28℃，湿度 70% 的生长室中，2 天和 6 天进行观察记录。

[0095] (4)对朱砂叶螨的控制(药膜法):将苯并咪唑衍生物用丙酮稀释成不同浓度的药液,每个浓度 3 个重复,从稀释好的药液中吸取 1.2ml 加入 1.5ml 离心管中,轻轻转动离心管,使药剂在管内壁形成均匀的药膜,倒掉多余的药液,放到通风处待丙酮完全挥发,对照单独用丙酮处理,方法相同。每个药膜管中放置 30 头健康一致的成螨,室内正常饲养条件下 24h,检查死亡率。死亡标准:用毛笔轻触虫体,只有 1 足动或者完全不动即为死亡。对照死亡率小于 10% 为有效测定。

[0096] (5)对按蚊幼虫的控制:将苯并咪唑衍生物用含有 0.1% 吐温的脱氯自来水稀释成不同浓度的药液,将按蚊幼虫在脱氯的自来水中驯化后,分别挑大小一致、活动迅速的 3 龄幼虫 40 头,置于不同浓度的药液中,每个浓度重复 3 次,以未投药的自来水作为空白对照,计算处理 2h 后幼虫的死亡率。

[0097] 测试结果如下:

[0098] 表 2

[0099]

化合物	浓度	供试昆虫死亡率(%)				
		桃蚜	小菜蛾	褐飞虱	朱砂叶螨	按蚊
16	500mg/kg	100	90	95	100	100
	100mg/kg	70	35	64	88	90
	50mg/kg	40	30	58	77	75
17	500mg/kg	98	87	96	98	96

[0100]

	100mg/kg	67	38	68	85	78
	50mg/kg	51	34	55	76	70
18	500mg/kg	95	85	95	96	93
	100mg/kg	70	36	66	87	80
	50mg/kg	49	30	59	73	70
19	500mg/kg	94	89	90	94	94
	100mg/kg	67	33	64	84	77
	50mg/kg	46	28	58	72	65
20	500mg/kg	97	83	92	97	91
	100mg/kg	64	37	63	84	69
	50mg/kg	57	29	55	69	57

[0101] 需要说明的是,可以将本发明提供的苯并咪唑衍生物以组合物的形式使用,用于杀虫、杀螨,所述组合物包含苯并咪唑衍生物和植物学上可接受的载体。可以以喷雾、局部处理、种子包覆、微胶囊、系统吸收、诱饵等多种形式应用所述组合物,以达到控制昆虫的目的。所述组合物可以是浓缩的固体或液体配方(分散在水中即可使用)或者颗粒配方。所述苯并咪唑衍生物的分散体多数是由苯并咪唑衍生物的浓缩配方制成的水悬浮剂或乳液。这些水可溶性、水悬浮性和可乳化性配方是通常被称作可湿性粉剂或可湿性粒剂。它们是活

性化合物(即苯并咪唑衍生物)、惰性载体和表面活性剂的均匀混合物,活性化合物的浓度通常是质量分数的10%-90%。载体通常是蒙脱石粘土、硅藻土、硅酸盐以及凸凹棒粘土,占可湿性粉(粒)剂的0.5%-10%。表面活性剂可以是萘磺酸盐、烷基萘磺酸盐、烷基硫酸酯以及非离子型表面活性剂等。

[0102] 也可以将所述苯并咪唑衍生物溶于合适的有机溶剂中,以溶液形式再分散使用。杀虫杀螨剂通常以活性成分在液体载体中使用,根据活性成分的浓度来确定使用率,载体通常是水。通常活性成分浓度是10mg/kg-5000mg/kg浓度可良好控制,对于多数化合物10mg/kg-500mg/kg就足够。使用化合物的地点可以是昆虫或螨类聚集的任何地点,如蔬菜作物、水果、观赏植物、建筑物的表面、土壤等。本发明的化合物可以与一种或者多种杀虫剂、杀菌剂和除草剂一起施用,也可以相继施用。

[0103] 由此可见,本发明提供的苯并咪唑衍生物可以有效地控制植物害虫、害螨、线虫和病菌,可以应用在农业上防治病虫害,病原菌。

[0104] 所属领域的普通技术人员应当理解:以上所述仅为本发明的具体实施例而已,并不用于限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内,所做的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。