

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 95191948.2

[45]授权公告日 2000 年 5 月 3 日

C07C259/06
C07D417/04
C07D285/08 C07D213/64
C07D333/32 C07D213/53
C07D239/52 C07D309/12
C07D277/32 A01N 37/36
A01N 37/44
[11]授权公告号 CN 1051994C

[22]申请日 1995.1.16 [24]颁证日 2000.1.22

[21]申请号 95191948.2

[30]优先权

[32]1994.1.28 [33]DE [31]P4402533.5

[86]国际申请 PCT/EP95/00149 1995.1.16

[87]国际公布 WO95/20570 德 1995.8.3

[85]进入国家阶段日期 1996.9.4

[73]专利权人 拜尔公司

地址 联邦德国莱沃库森

[72]发明人 B·W·克吕格 L·阿斯曼 H·盖耶

P·格迪斯 U·海尼曼 D·库特

T·塞茨 B·加伦坎 R·泰曼

G·汉斯勒 H·W 迪尼 S·杜茨曼

[56]参考文献

EP-A-463488 1992.1.2

EP-A-579124 1994.1.19

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 卢新华 王景朝

审查员 刘桂明

权利要求书 2 页 说明书 40 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 异羟肟酸衍生物,其制备方法和作为杀菌剂之应用

[57]摘要

通式(I)异羟肟酸衍生物,在式中 A 代表氢或

一个易解离的基团, A¹ 代表氢或烷基, A_r 代表各任选取代的亚芳基或杂亚芳基, E 代表 1-链烯-1,1-双基-基团,它在 2-位含有一个 R¹基,或代表一个 2-氮杂-1-链烯-1,1-双基-基团,它在 2-位含有一个 R²基,或代表一个任选取代的亚氨基-基团(“氮杂亚甲基”, N-R³), G 代表氧、代表各任选由卤素、羟基、烷基、卤代烷基或环烷基取代的链烷双基、链烯双基、链炔双基或一个下列的基团:

-Q-CQ-, -CQ-Q-, -CH₂-Q-, -Q-CH₂-, -CQ-Q-CH₂-, -CH₂-Q-CQ-.

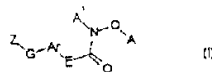
-Q-CQ-CH₂-, -Q-CQ-Q-CH₂-, -N=N-, -S(O)_n-, -CH₂-S(O)_n-, -CQ-.

-S(O)_n-CH₂-, -C(R⁴)=N-O-, -C(R⁴)=N-O-CH₂-, -N(R⁵)-, -CQ-N(R⁵)-.

-N(R⁵)-CQ-, -Q-CQ-N(R⁵)-, -N=C(R⁴)-Q-CH₂-, -CH₂-O=N-C(R⁴)-.

-N(R⁵)-CQ-Q-, -CQ-N(R⁵)-CQ-Q-,
或 -N(R⁵)-CQ-Q-CH₂-.

代表各任选取代的烷基、链烯基、链炔基、环烷基、芳基或杂环基,及其制备方法和作为杀真菌剂之应用。



-Q-CQ-, -CQ-Q-, -CH₂-Q-, -Q-CH₂-, -CQ-Q-CH₂-, -CH₂-Q-CQ-,
-Q-CQ-CH₂-, -Q-CQ-Q-CH₂-, -N=N-, -S(O)_n-, -CH₂-S(O)_n-, -CQ-,
-S(O)_n-CH₂-, -C(R⁴)=N-O-, -C(R⁴)=N-O-CH₂-, -N(R⁵)-, -CQ-N(R⁵)-,
-N(R⁵)-CQ-, -Q-CQ-N(R⁵)-, -N=C(R⁴)-Q-CH₂-, -CH₂-O=N-C(R⁴)-,
-N(R⁵)-CQ-Q-, -CQ-N(R⁵)-CQ-Q-, 或 -N(R⁵)-CQ-Q-CH₂-.

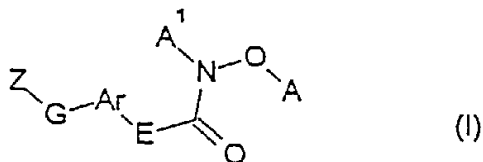
知识产权出版社出版

ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 通式 (I) 的异羟肟酸衍生物,

5



式中

A 代表氢,

10

A¹ 代表氢或甲基,

Ar 代表邻亚苯基、吡啶-2,3-双基或噻吩-2,3-双基,

E 代表下列基团之一:

15



其中

R¹ 和 R² 分别代表甲氧基,

G 代表氧、亚甲基或下列基团之一:

20

-CH₂-O-, -O-CH₂-, -S(O)ₙ-, -CH₂-S(O)ₙ-, -S(O)ₙ-CH₂-, -C(R⁴)=N-O-
-O-N=C(R⁴)-, -C(R⁴)=N-O-CH₂-, -N(R⁵)- 或 -CH₂-O-N=C(R⁴)-

其中

n 代表数字 0、1 或 2,

25

R⁴ 代表氢、甲基、乙基或氟基,

R⁵ 代表氢、甲基或乙基, 和

Z 代表各任选取代的苯基、吡啶基、嘧啶基、哒嗪基、吡嗪基、1,2,3-三嗪基、1,2,4-三嗪基或 1,3,5-三嗪基或噻二唑基, 其中取代基选自以下基团:

30

氟、氯、溴、氰基、甲基、乙基、正-或异丙基、正-、异-、仲-或叔丁基、甲氧基、乙氧基、正-或异丙氧基、甲硫基、乙硫基、正-或异丙硫基、甲基亚磺酰基、乙基亚磺酰基、甲基磺酰基或乙基

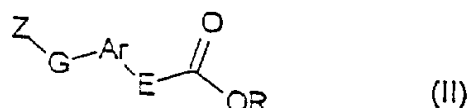
磺酰基、三氟甲基、二氟甲氧基、三氟甲氧基、二氟甲硫基、三氟甲硫基、三氟甲基亚磺酰基或三氟甲基磺酰基、甲氧基羰基、乙氧基羰基、甲胍甲基、乙胍甲基、甲胍乙基或乙胍乙基，各自被相同或不同的氟、氯、甲基或乙基任选取代一次或多次的亚甲基双氧基或亚乙基双氧基，以及各在苯环上被相同或不同的氟、氯、溴、氰基、甲基、乙基、正-或异丙基、正-、异-、仲-或叔丁基、三氟甲基、甲氧基、乙氧基、正-或异丙氧基、二氟甲氧基或三氟甲氧基任选取代一次或多次的苯基、苯氧基、苯甲基或苯甲氧基，吡啶、噻吩、苄硫基、1-丙烯基、硝基、苯氧基、苯基和被 C_1-4 烷基、卤素、 C_1-C_4 卤代烷氧基或 C_1-C_4 卤代烷基取代的苯基。

2. 害虫防治剂，其特征是它含有至少一种权利要求 1 所述的通式 (I) 化合物以及常规载体。

3. 防治害虫的方法，其特征是，人们将权利要求 1 所述的通式 (I) 化合物作用于害虫和 / 或作用于它们的生存空间。

4. 权利要求 1 所述的通式 (I) 化合物在用于防治害虫方面的应用。

5. 根据权利要求 1 所述的通式 (I) 异羟肟酸衍生物的制备方法，其特征是，人们将通式 (II) 的羧酸衍生物



在式中

Ar、E、G 和 Z 具有在权利要求 1 中所规定的含义和

R 代表氢或烷基，

与一种通式 (III) 的羟胺



在式中

A 和 A^1 具有在权利要求 1 中规定的含义，

或者与该羟胺的卤氢酸盐

必要时在酸受体的存在下和必要时在稀释剂的存在下进行反应。

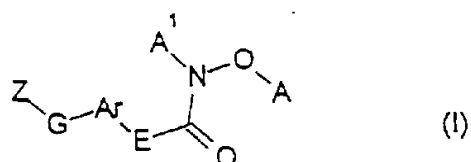
说明书

异羟肟酸衍生物，其制备方法 和作为杀菌剂之应用

5 本发明涉及新的异羟肟酸衍生物，其制备方法和作为杀菌剂之应用。

若干异羟肟酸衍生物，例如：化合物 N - 羟基 - α - 肟基 - 咪唑 - 乙烷亚氨酸已经是人们熟悉的（参见 Liebig's Ann. Chem. 1975, 1029 - 1050 - 引用在 Chem. Abstracts 88:50732c）。然而这种化合物的生物性能还一无所知。

10 现在发现了新的通式 (I) 异羟肟酸衍生物



15 式中

A 代表氢或一个易解离的基团，

A^1 代表氢或烷基，

Ar 代表各任选取代的亚芳基或杂亚芳基，

E 代表 1 - 链烯 - 1,1 - 双基 - 基团，它在 2 - 位含有一个 R^1 基，或
20 代表一个 2 - 氮杂 - 1 - 链烯 - 1,1 - 双基 - 基团，它在 2 - 位含有一个 R^2 基，或代表一个任选取代的亚氨基 - 基团（“氮杂亚甲基”， $N - R^3$ ），其中

R^1 代表氢、卤素、氰基或各任选取代的烷基、烷氧基、烷硫基、烷氨基或二烷氨基，

25 R^2 代表氢、氨基、氰基或各任选取代的烷基、烷氧基、烷氨基或二烷氨基，和

R^3 代表氢、氰基或各任选取代的烷基、链烯基、链炔基、环烷基或环烷炔基，

G 代表氧、各任选由卤素、羟基、烷基、卤代烷基或环烷基取代的链
30 烷双基、链烯双基、链炔双基或一个下列的基团：

-Q-CQ--, -CQ-Q-, -CH₂-Q-, -Q-CH₂-, -CQ-Q-CH₂-, -CH₂-Q-CQ-, -Q-CQ-CH₂-,
 -Q-CQ-Q-CH₂-, -N=N-, -S(O)_n-, -CH₂-S(O)_n-, -CQ-, -S(O)_n-CH₂-, -C(R⁴)=N-O-,
 -C(R⁴)=N-O-CH₂-, -N(R⁵)-, -CQ-N(R⁵)-, -N(R⁵)-CQ-, -Q-CQ-N(R⁵)-,
 -N=C(R⁴)-Q-CH₂-, -CH₂-O=N-C(R⁴)-, -N(R⁵)-CQ-Q-, -CQ-N(R⁵)-CQ-Q-, 或
 -N(R⁵)-CQ-Q-CH₂-,

其中

n 代表数字 0、1 或 2,

Q 代表氧或硫,

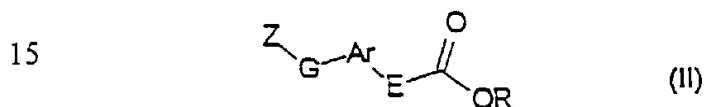
R⁴ 代表氢、氟基或各任选取代的烷基、烷氧基、烷硫基、烷氨基、

10 二烷氨基或环烷基,

R⁵ 代表氢、羟基、氟基或各任选取代的烷基、烷氧基或环烷基, 和

Z 代表各任选取代的烷基、链烯基、链炔基、环烷基、芳基或杂环基。

另外发现, 如果将通式 (II) 羧酸衍生物



式中

Ar、E、G 和 Z 具有上述含义, 和

R 代表氢或烷基,

20 与一个通式 (III) 的羟胺



式中

A 和 A¹ 具有上述含义,

25 一或者与一个卤化氢的这类羟胺一

任选的在一种酸受体存在下和任选的在一种稀释剂的存在下进行反应, 人们就可以得到通式 (I) 的新的异羟肟酸衍生物。

最后发现, 该种新的通式 (I) 异羟肟酸衍生物显示非常强的杀菌作用。

30 本发明所述的化合物可以在一定条件下作为各种可能的异构形式的混合物, 尤其是 E - 和 Z - 异构体, 在一定条件下也以互变异构体存在。不仅需要 E - 异构体, 而且需要 Z - 异构体, 也需要这些异构体的任何

的混合物，以及可能的互变异构形式。

本发明的对象首先是通式 (I) 化合物，式中

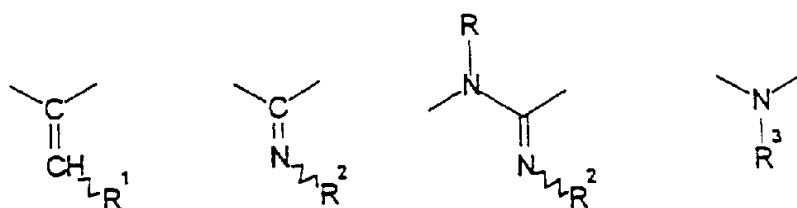
A 代表氢、任选由卤素、氰基、羟基、 $C_1 - C_4$ -烷氧基、 $C_1 - C_4$ -
-烷氧基- $C_1 - C_4$ -烷氧基、N,N-二- ($C_1 - C_4$ -烷基)-氨基、
5 N- ($C_1 - C_4$ -烷基-羰基)-氨基、N- ($C_1 - C_4$ -烷基)-N
- ($C_1 - C_4$ -烷基-羰基)-氨基、N- ($C_1 - C_4$ -烷氧基-羰基)
-氨基或 N- ($C_1 - C_4$ -烷基)-N- ($C_1 - C_4$ -烷氧基-羰基)
-氨基取代的具有 1 至 8 个碳原子的烷基，代表 $C_1 - C_4$ -烷氧基-羰
基，代表 $C_1 - C_4$ -烷氧基-羰基或二- ($C_1 - C_4$ -烷基)-氨基-羰
10 基，

A^1 代表氢或具有 1 至 6 个碳原子的烷基，

Ar 代表各任选取代的亚苯基或亚萘基或带有 5 或 6 元环的杂亚芳
基，环成员中至少一个代表氧、硫或氮和任选的一个或 2 个以上代表氮，
其中可能的取代基最好由下列的基团选取：

15 卤素、氰基、硝基、氨基、羟基、甲酰基、羧基、氨基甲酰基、硫代
氨基甲酰基，分别为直链的或支链的、分别带有 1 至 6 个碳原子的烷基、
烷氧基、烷硫基、烷基亚磺酰基或烷基磺酰基、分别为直链的或支链的、
分别带有 2 至 6 个碳原子的链烯基、链烯氧基或链炔氧基，分别为直链
的或支链的分别带有 1 至 6 个碳原子的和 1 至 13 个相同或不同的卤素原
20 子的卤代烷基、卤代烷氧基、卤代烷硫基、卤代烷基亚磺酰基或卤代烷
基磺酰基，分别为直链的或支链的分别带有 2 至 6 个碳原子和 1 至 13 个
相同或不同的卤原子的卤代链烯基或卤代链烯氧基，分别为直链或支链
的在各烷基部分分别带有 1 至 6 个碳原子的烷氨基、二烷氨基、烷基羰
基、烷基羰氧基、烷氧基羰基、烷基磺酰氧基、胍基烷基或烷胍基烷基，
25 分别双重连结在一起、分别带有 1 至 6 个碳原子的链烯基或双氧链烯基，
它们可分别由单一或多重的、相同或不同的卤素和 / 或直链或支链的带
有 1 至 4 个碳原子的烷基和 / 或直链或支链的带有 1 至 4 个碳原子和 1
至 9 个相同的或不同的卤原子的卤代烷基任选取代，

E 代表下列基团之一



5

其中

R 代表氢或带有 1 至 6 个碳原子的烷基,

10 R^1 代表氢、卤素、氰基或各任选由卤素、氰基或 $C_1 - C_4$ - 烷氧基取代的烷基、烷氧基、烷硫基、烷氨基或二烷氨基, 其中烷基分别具有 1 至 6 个碳原子,

R^2 代表氢、氨基、氰基或各任选由卤素、氰基或 $C_1 - C_4$ - 烷氧基取代的烷基、烷氧基、烷氨基或二烷氨基, 其中烷基分别具有 1 至 6 个碳原子, 和

15 R^3 代表氢、氰基或各任选由卤素、氰基或 $C_1 - C_4$ - 烷氧基取代的含最多 6 个碳原子的烷基、链烯基或链炔基, 或代表各任选由卤素、氰基、羧基、 $C_1 - C_4$ - 烷基或 $C_1 - C_4$ - 烷氧基 - 羧基等取代的环烷基或环烷基烷基, 其中在环烷基部分中有 3 至 6 个碳原子, 在烷基部分中任选有 1 至 4 个碳原子,

20 G 代表氧、各任选由卤素、羟基、 $C_1 - C_4$ - 烷基、 $C_1 - C_4$ - 卤代烷基或 $C_3 - C_6$ - 环烷基等取代的含最多 4 个碳原子的链烷双基、链烯双基或链炔双基, 或下列基团之一:

25 $-Q-CQ-$, $-CQ-Q-$, $-CH_2-Q-$, $-Q-CH_2-$, $-CQ-Q-CH_2-$, $-CH_2-Q-CQ-$, $-Q-CQ-CH_2-$,
 $-Q-CQ-Q-CH_2-$, $-N=N-$, $-S(O)_n-$, $-CH_2-S(O)_n-$, $-CQ-$, $-S(O)_n-CH_2-$, $-C(R^4)=N-O-$,
 $-C(R^4)=N-O-CH_2-$, $-N(R^5)-$, $-CQ-N(R^5)-$, $-N(R^5)-CQ-$, $-Q-CQ-N(R^5)-$,
 $-N=C(R^4)-Q-CH_2-$, $-CH_2-O-N=C(R^4)-$, $-N(R^5)-CQ-Q-$, $-CQ-N(R^5)-CQ-Q-$, 或
 $-N(R^5)-CQ-Q-CH_2-$,

其中

n 代表数字 0、1 或 2,

30 Q 代表氧或硫,

R^4 代表氢、氰基、任选由卤素、氰基或 $C_1 - C_4$ - 烷氧基等取代的烷基、烷氧基、烷硫基、烷氨基或二烷氨基, 其中在烷基中分别有 1 至 6

个碳原子，或代表各任选由卤素、氰基、羧基、 $C_1 - C_4$ -烷基或 $C_1 - C_4$ -烷氧基-羰基等取代的具有3至6个碳原子的环烷基，

R^5 代表氢、羟基、氰基或代表任选由卤素、氰基或 $C_1 - C_4$ -烷氧基等取代的具有1至6个碳原子的烷基或代表任选由卤素、氰基、羧基、 $C_1 - C_4$ -烷基或 $C_1 - C_4$ -烷氧基-羰基等取代的具有3至6个碳原子的环烷基，和

Z 代表任选由卤素、氰基、羟基、氨基、 $C_1 - C_4$ -烷氧基、 $C_1 - C_4$ -烷硫基、 $C_1 - C_4$ -烷基亚磺酰基或 $C_1 - C_4$ -烷基磺酰基(它们是各任选由卤素取代的)等取代的具有1至8个碳原子的烷基，代表各
10 选由卤素取代的分别具有最多为8个碳原子的链烯基或链炔基，代表各
任选由卤素、氰基、羧基、苯基(它是任选由卤素、氰基、 $C_1 - C_4$ -烷基、 $C_1 - C_4$ -卤代烷基、 $C_1 - C_4$ -烷氧基或 $C_1 - C_4$ -卤代烷氧基等
取代的)、 $C_1 - C_4$ -烷基或 $C_1 - C_4$ -烷氧基-羰基取代的具有3至6
个碳原子的环烷基，代表各任选的取代的苯基、萘基或代表具有3至7
15 元环的杂环基，其中杂原子至少有一个代表氧、硫、或氮和任选的一个
或2个另外的杂原子代表氮，这里可能的取代基最好由以下列举的基团
选取：

卤素、氰基、硝基、氨基、羟基、甲酰基、羧基、氨基甲酰基、硫代
氨基甲酰基、各个直链的或支链的烷基、烷氧基、烷硫基、烷基亚磺酰
20 基或烷基磺酰基，其中烷基分别带有1至6个碳原子，各个直链的或支
链的分别带有2至6个碳原子的链烯基或链烯氧基，各个直链的或支链
的卤代烷基、卤代烷氧基、卤代烷硫基、卤代烷基亚磺酰基或卤代烷基
磺酰基，其中烷基分别带有1至6个碳原子和1至13个相同或不同的卤
素原子，各个直链的或支链的卤代链烯基或卤代链烯氧基，其中链烯基
25 部分分别带有2至6个碳原子和1至13个相同的或不同的卤素原子，各
个直链的或支链的烷氨基、二烷氨基、烷基羰基、烷基羰基氧基、烷氧
基羰基、烷基磺酰基氧基、肟基烷基或烷肟基烷基，其中在单一的烷基
部分里分别有1至6个碳原子，各个双重连结在一起的分别带有1至6
个碳原子的链烯基或二氧链烯基，它们可分别由单一或多重的、相同或
30 不同的卤素和/或直链或支链的具有1至4个碳原子的烷基和/或直链
或支链的具有1至4个碳原子和1至9个相同或不同的卤素原子的卤代
烷基任选取代，带有3至6个碳原子的环烷基，分别带有3至7元环的

杂环基或杂环基甲基，其中在杂环里有 1 至 3 个相同或不同的杂原子—尤其氮、氧和 / 或硫—，以及各个在苯环上单一的或多重的，相同或不同的由卤素、氟基和 / 或直链或支链的具有 1 至 4 个碳原子的烷基和 / 或直链或支链的具有 1 至 4 个碳原子和 1 至 9 个相同或不同的卤原子的卤代烷基和 / 或直链或支链的具有 1 至 4 个碳原子的烷氧基和 / 或直链或支链的具有 1 至 4 个碳原子和 1 至 9 个相同或不同的卤原子的卤代烷氧基任选取代的苯基、苯氧基、苯甲基、苯甲氧基、苯乙基或苯乙氧基。

在定义中，饱和的或不饱和的烃链是如烷基、链烷双基、链烯基或链炔基，也与杂原子连结在一起，如烷氧基、烷硫基或烷氨基，分别为直链的或支链的。

卤素通常代表氟、氯、溴或碘，优选的为氟、氯或溴，尤其是氟或氯。

本发明尤其涉及通式 (I) 化合物，在式中

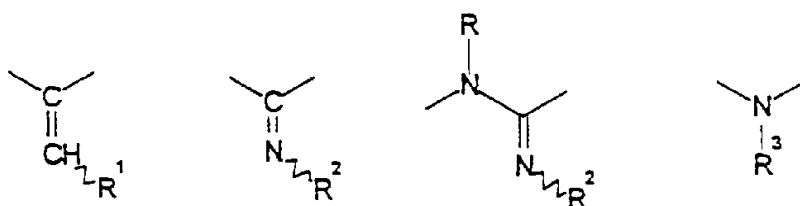
A 代表氢、代表任选由氟、氯、甲氧基、乙氧基、正-或异丙氧基、甲氧基-乙氧基、乙氧基-乙氧基、二甲氨基、二乙氧基、乙酰氨基、丙酰氨基、N-甲基-乙酰氨基、N-乙基-乙酰氨基、N-甲基-丙酰氨基、N-乙基-丙酰氨基、甲氧基羰基氨基、乙氧基羰基氨基、N-甲基-N-甲氧基羰基氨基、N-乙基-N-甲氧基羰基氨基、N-甲基-N-乙氧基羰基氨基或 N-乙基-N-乙氧基羰基氨基等取代的甲基、乙基、正-或异丙基、正-、异-、仲-或叔丁基，代表甲氧基羰基、乙氧基羰基、甲氨基羰基、乙氨基羰基、二甲氨基羰基或二乙氨基羰基，

A¹ 代表氢、甲基、乙基、正-或异丙基、正-、异-或仲丁基，

Ar 代表各任选取代的邻-、间-或对位亚苯基，代表呋喃双基、噻吩双基、吡咯双基、吡唑双基、三唑双基、噁唑双基、异噁唑双基、噻唑双基、异噻唑双基、噁二唑双基、噻二唑双基、吡啶双基（尤其吡啶-2,3-双基）、嘧啶双基、哒嗪双基、吡嗪双基、1,3,4-三嗪双基或 1,2,3-三嗪双基，其中可能的取代基尤其可以从下列列举的基团选取：

氟、氯、氟基、甲基、乙基、三氟甲基、甲氧基、乙氧基、甲硫基、甲基亚磺酰基或甲基磺酰基，

E 代表以下基团之一



5

其中

R 代表甲基、乙基、正-或异丙基、正-、异-或仲丁基,

R^1 代表氢、氟、氯、溴、氰基或代表各任选由氟、氯、氰基、甲氧基或乙氧基等取代的甲基、乙基、丙基、甲氧基、乙氧基、甲硫基、乙硫基、甲氨基、乙氨基或二甲氨基,

R^2 代表氢、氨基、氰基或代表各任选由氟、氯、氰基、甲氧基或乙氧基等取代的甲基、乙基、甲氧基、乙氧基、甲氨基、乙氨基或二甲氨基, 和

R^3 代表氢、氰基或各任选由氟、氯、甲氧基或乙氧基等取代的甲基、乙基、正-或异丙基、正-、异-或仲丁基、代表烯丙基或炔丙基或代表各任选由氟、氯、氰基、羧基、甲基、乙基、正-或异丙基、甲氧基-羧基或乙氧基-羧基等取代的环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环丙基甲基、环丁基甲基、环戊基甲基、环己基甲基,

G 代表氧、代表各任选由氟、氯、羟基、甲基、乙基、正-或异丙基、三氟甲基、环丙基、环丁基、环戊基或环己基等取代的亚甲基、二亚甲基(乙烷-1,2-双基)、亚乙基-1,2-双基、乙炔-1,2-双基或者以下基团之一:

-Q-CQ-, -CQ-Q-, -CH₂-Q-, -Q-CH₂-, -CQ-Q-CH₂-, -CH₂-Q-CQ-, -Q-CQ-CH₂-,
-Q-CQ-Q-CH₂-, -N=N-, -S(O)_n-, -CH₂-S(O)_n-, -CQ-, -S(O)_n-CH₂-, -C(R⁴)=N-O-,
-C(R⁴)=N-O-CH₂-, -N(R⁵)-, -CQ-N(R⁵)-, -N(R⁵)-CQ-, -Q-CQ-N(R⁵)-,
-N=C(R⁴)-Q-CH₂-, -CH₂-O-N=C(R⁴)-, -N(R⁵)-CQ-Q-, -CQ-N(R⁵)-CQ-Q-, 或
-N(R⁵)-CQ-Q-CH₂-,

其中

n 代表数字 0、1 或 2,

Q 代表氧或硫,

R^4 代表氢、氰基、代表任选由氟、氯、氰基、甲氧基或乙氧基等取

代的甲基、乙基、正-或异丙基、正-、异-或仲丁基、甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、甲硫基、乙硫基、丙硫基、丁硫基、甲氨基、乙氨基、丙氨基、二甲氨基或二乙氨基或代表各任选由氟、氯、氰基、羧基、甲基、乙基、正-或异丙基、甲氧基-羰基或乙氧基-羰基等取代的环丙基、环丁基、环戊基或环己基，

5 R^5 代表氢、羟基、氰基或代表各任选由氟、氯、氰基、甲氧基或乙氧基等取代的甲基、乙基、正-或异丙基、正-、异-、仲-或叔丁基或任选由氟、氯、氰基、羧基、甲基、乙基、正-或异丙基、甲氧基-羰基或乙氧基-羰基等取代的环丙基、环丁基、环戊基或环己基，和

10 Z 代表任选由氟、氯、溴、氰基、羟基、氨基、甲氧基、乙氧基、甲硫基、乙硫基、甲基亚磺酰基、乙基亚磺酰基、甲基磺酰基、乙基磺酰基（它们可以是各任选由氟和/或氯取代的）等取代的甲基、乙基、正-或异丙基、正-、异-、仲-或叔丁基，代表各任选由氟、氯或溴等取代的烯丙基、丁烯基、1-甲基-烯丙基、炔丙基或1-甲基-炔丙基，代表各任选由氟、氯、溴、氰基、羧基、苯基（它可以是任选由氟、氯、溴、氰基、甲基、乙基、正-或异丙基、正-、异-、仲-或叔丁基、三氟甲基、甲氧基、乙氧基、正-或异丙氧基、二氟甲氧基或三氟甲氧基等取代的）、甲基、乙基、正-或异丙基、甲氧基-羰基或乙氧基-羰基等取代的环丙基、环丁基、环戊基或环己基，代表各任选取代的苯基、萘基、呋喃基、噻吩基、噁唑基、异噁唑基、噻唑基、异噻唑基、噁二唑基、噻二唑基、吡啶基、嘧啶基、哒嗪基、吡嗪基、1,2,3-三嗪基、1,2,4-三嗪基、1,3,5-三嗪基、环氧乙烷基、Oxetanyl、四氢呋喃基、全氢吡喃、吡咯烷基、哌啶基或吗啉基，其中可能的取代基最好选自下列基团：

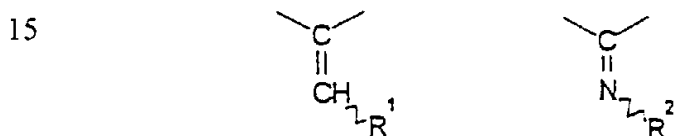
25 氟、氯、溴、氰基、硝基、氨基、羟基甲酰基、羧基、氨基甲酰基、硫代氨基甲酰基、甲基、乙基、正-或异丙基、正-、异-、仲-或叔丁基、甲氧基、乙氧基、正-或异丙氧基、甲硫基、乙硫基、正-或异丙硫基、甲基亚磺酰基、乙基亚磺酰基、甲基磺酰基或乙基磺酰基、三氟甲基、二氟甲氧基、三氟甲氧基、二氟甲硫基、三氟甲硫基、三氟甲基亚磺酰基或三氟甲基磺酰基、甲氨基、乙氨基、正-或异丙氨基、二甲氨基、二乙氨基、乙酰基、丙酰基、乙酰氧基、甲氧基羰基、乙氧基羰基、甲基磺酰氧基、乙基磺酰氧基、肟甲基、肟乙基、甲肟甲基、

30

乙肟甲基、甲肟乙基或乙肟乙基，各任选由单一或多重的，相同或不同的氟、氯、甲基、乙基、正-或异丙基、环丙基、环丁基、环戊基或环己基等取代的三亚甲基（丙烷-1,3-双基）、亚甲基双氧基或亚乙基双氧基，以及各在苯环上单一或多重的，相同或不同的由氟、氯、溴、氰基、甲基、乙基、正-或异丙基、正-、异-、仲-或叔丁基、三氟甲基、甲氧基、乙氧基、正-或异丙氧基、二氟甲氧基或三氟甲氧基等任选取代的苯基、苯氧基、苯甲基或苯甲氧基。

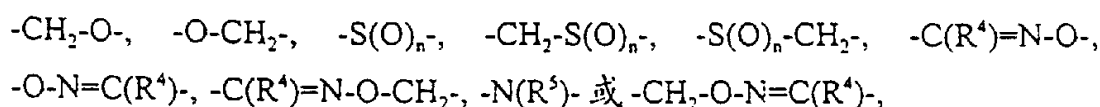
一组特别优选的本发明所述的化合物是这样一类通式（I）化合物，在式中

- 10 A 代表氢，
 A^1 代表氢或甲基，
 Ar 代表邻亚苯基、吡啶-2,3-双基或噻吩-2,3-双基，
 E 代表下列基团之一：



其中

- R^1 和 R^2 分别代表甲氧基，
 20 G 代表氧、亚甲基或下列基团之一：



其中

- 25 n 代表数字 0、1 或 2，
 R^4 代表氢、甲基或乙基，
 R^5 代表氢、甲基或乙基，和
 Z 代表各任选取代的苯基、吡啶基、嘧啶基、哒嗪基、吡嗪基、1,2,3-三嗪基、1,2,4-三嗪基或 1,3,5-三嗪基，其中可能的取代基最好选自以下基团：

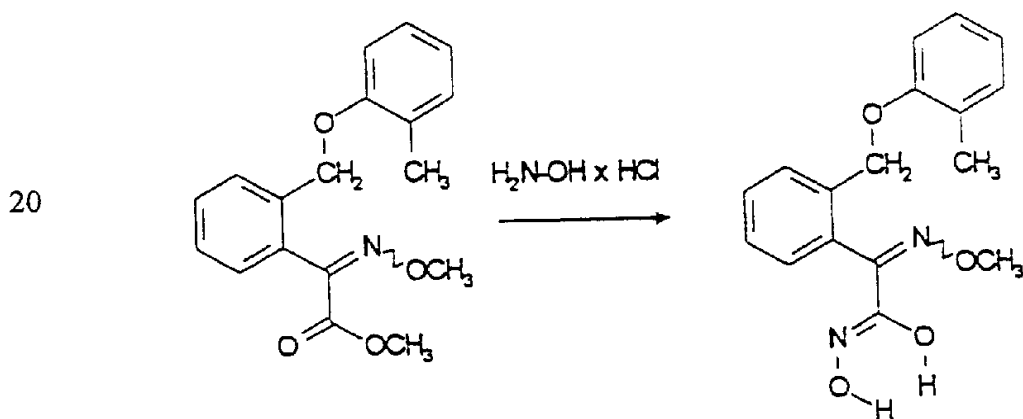
氟、氯、溴、氰基、甲基、乙基、正-或异丙基、正-、异-、仲-或叔丁基、甲氧基、乙氧基、正-或异丙氧基、甲硫基、乙硫基、正-

或异丙硫基、甲基亚磺酰基、乙基亚磺酰基、甲基磺酰基或乙基磺酰基、三氟甲基、二氟甲氧基、三氟甲氧基、二氟甲硫基、三氟甲硫基、三氟甲基亚磺酰基或三氟甲基磺酰基、甲氧基羰基、乙氧基羰基、甲胍甲基、乙胍甲基、甲胍乙基或乙胍乙基，各任选单一或多重的，相同或不同的由氟、氯、甲基或乙基等取代的亚甲基双氧基或亚乙基双氧基，以及各
 5 任选在苯环上单一或多重的，相同或不同的由氟、氯、溴、氰基、甲基、乙基、正-或异丙基、正-、异-、仲-或叔丁基、三氟甲基、甲氧基、乙氧基、正-或异丙氧基、二氟甲氧基或三氟甲氧基等取代的苯基、苯氧基、苯甲基或苯甲氧基。

10 上面举出的一般的或在优选部分规定的基团定义，不仅适合于通式 (I) 的最终产物，而且也适合于各制备过程所必需的原料及中间产物。

这些基团定义可以彼此之间，也可以在优选化合物的规定范围之内，任意的组合。

如果使用例如 α -甲胍基- α -(2-苯氧甲基-苯基)-醋酸甲酯
 15 和羟胺-盐酸盐作为原料，在本发明所述的制备方法中，反应方程式可以按下式表述：



25 为了实施本发明所述的方法作为原料所必需的羧酸衍生物是通过通式 (II) 作一般定义的。在这个通式 (II) 中，Ar、E、G 和 Z 其优选的和特别的含义，在描述通式 (I) 化合物时，作为优选的和特别优选的 Ar、E、G 和 Z 已经作了规定。R 优选的代表具有 1 至 4 个碳原子的烷基，特别优选的代表甲基或乙基。

30 通式 (II) 原材料是已知的和 / 或可以根据已知的方法进行制备 (参见 EP - A 178826, EP - A 242081, EP - A 382375, EP - A 493711)。

另一个作为原料使用的羟胺是通过通式 (III) 作一般定义的。在通式 (III) 中, A 优选的及特别优选的含义, 已经在描述通式 (I) 化合物时, 作为优选的及特别优选的对 A 作了规定。

通式 (III) 原料是已知的有机合成化学试剂。

- 5 本发明所述的方法最好在一种适宜的酸受体存在下进行。作为这类受体, 所有的普通的无机或有机碱都可以考虑。属于这类的例如有碱土金属 - 或碱金属氢化物、- 氢氧化物、- 氯化物、- 醇化物、- 乙酸盐、- 碳酸盐或碳酸氢盐, 例如: 氢化钠、氨基钠、甲醇钠、乙醇钠、叔丁醇钾、氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化铵、醋酸钠、醋酸钾、醋酸钙、醋酸铵、碳酸钠、碳酸钾、碳酸氢钾、碳酸氢钠或碳酸铵, 以及叔胺, 如三甲胺、三乙胺、三丁胺、N,N - 二甲基苯胺、N,N - 二甲基 - 苯甲胺、吡啶、N - 甲基哌啶基、N,N - 二甲基氨基吡啶、二氮杂双环辛烷 (DABCO)、二氮杂双环壬烯 (DBN) 或二氮杂双环十一烯 (DBu)。
- 10

- 作为实施本发明所述方法的稀释剂可以考虑水和有机溶剂。属于此类的尤其是脂肪族、脂环族或芳香族, 任选卤化的烃类, 例如: 汽油、苯、甲苯、二甲苯、氯代苯、二氯代苯、石油醚、己烷、环己烷、二氯甲烷、氯仿、四氯化碳; 醚: 如二乙醚、二异丙醚、二噁烷、四氢呋喃或乙二醇二甲醚或乙二醇二乙醚; 酮类: 如丙酮、丁酮或甲基 - 异丁基 - 酮; 腈类: 如乙腈、丙腈或苄腈; 酰胺类: 如 N,N - 二甲基甲酰胺、N,N - 二甲基乙酰胺、N - 甲基甲酰苯胺、N - 甲基吡咯烷酮或六甲基磷酸三胺; 酯类: 如醋酸甲酯或醋酸乙酯; 亚砷类: 如二甲基亚砷; 醇类: 如甲醇、乙醇、正 - 或异丙醇、乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、二甘醇单甲醚、二甘醇单乙醚、它们与水的混合物或者纯净水。
- 15
- 20

- 反应温度在实施本发明所述方法时可以在一个很宽的范围里变动。通常工作温度在 - 20 °C 和 + 100 °C 之间, 优选的在 0 °C 和 50 °C 之间。
- 25

为了实施本发明所述的方法, 对每一个摩尔通式 (II) 羧酸衍生物通常投入 1 至 5 摩尔, 优选的 1 至 2.5 摩尔羟胺或羟胺 - 卤氢酸盐和必要时投入 1 至 10 摩尔, 优选的 1 至 5 摩尔酸受体。

- 反应的实施, 反应产物的后处理和分离可按已知的方法进行 (参见制备实施例) 。
- 30

本发明所述的活性物质具有很强的杀灭微生物作用, 并可以投入实用杀灭不受欢迎的微生物。活性物质用作植物保护剂, 尤其适于作杀菌剂。

在植物保护中，本杀菌剂可用来杀灭根肿病菌纲、卵菌纲、弧菌纲、接合菌亚纲、子囊菌纲、担子菌纲和半知菌纲的微生物。

下述以非限定的方式列举了上述系统命名下的一些真菌病害的致病微生物：

- 5 腐霉属，例如：甘薯斑腐病；
疫病菌属，例如：马铃薯晚疫病；
假霜霉属，例如：律草假霜霉或生姜腐败病；
单轴霉属，例如：葡萄霜霉病；
霜霉菌属，例如：Peronospora pisi 或大白菜霜霉病；
- 10 白粉菌属，例如：葫芦白粉病；
球壳菌属，例如：黄瓜白粉病；
足球菌属，例如：苹果白粉病；
黑星菌属，例如：苹果黑星病；

- Pyrenophora 属，例如：大麦网斑病或大麦条纹病（分生孢子型：眼
- 15 斑点病。同物异名：大麦网斑霉）；

旋孢霉素属，例如：稻胡麻斑病（分生孢子型：眼斑点病。同物异名：大麦网斑霉）；

- 单孢锈菌属，例如：菜豆锈病；
双孢锈菌属，例如：小麦叶锈病；
- 20 腥黑粉菌属，例如：小麦网腥黑穗病；
黑粉菌属，例如：Ustilago nuda 或燕麦散黑穗病；
薄膜霉属，例如：稻纹枯病；
梨孢霉属，例如：稻瘟病；
镰刀霉属，例如：禾秆镰孢菌；
- 25 葡萄孢属，例如：灰葡萄孢；
壳针孢霉属，例如：小麦颖枯病；
细球壳菌属，例如：小麦白叶斑病；
尾孢霉属，例如：小豆褐斑病；
交链孢属，例如：甘蓝黑斑病和
- 30 葡萄假尾孢霉属，例如：Pseudocercospora herpotrichoides。

植物对消灭植物病害所需浓度的活性化合物的良好的耐受性，使得用其处理植物的地上部分、植物的繁殖原种和种子，以及植物生长的土壤

成为可能。

在本文中,使用根据本发明的活性化合物防治果树和蔬菜栽培中的病害,如疫霉属和黑星菌属的病害、或防治谷物病害,如白粉菌属的病害、以及防治水稻病害,如稻瘟病有特别高水平的效果。

- 5 在防治植物病害所需的浓度条件下,活性物质有很好的植物相容性,这一相容性允许对地面上的植物部分、植物的块茎和种子以及土壤进行处理。

- 本发明所述的活性物质用于防治水果栽培和蔬菜种植中的病害有特别好的结果,例如对 *Phytophthora*-和 *Venturia*-类别,或防治谷物病害,例如对 *Erysiphe*-类别,以及防治水稻病害,例如对 *Pyricularia Oryzae*。

活性物质可以根据它的物理和 / 或化学特性转化成常用的供药形式,如溶液、乳浊液、悬浮液、粉末、泡沫、药膏、颗粒、气溶胶、聚合物的微胶囊和种子的包裹物,以及 ULV - 冷的 - 和 ULV - 热的雾化形式。

- 15 这些供药形式可以用已知的方法进行制备,例如:通过活性物质与增充剂相混合,增充剂就是液体的溶剂、在压力下液化的气体和 / 或固体的载体材料,必要时使用表面活性剂,也就是乳化剂和 / 或分散剂和 / 或泡沫生成剂。在使用水作为增充剂时,可以用有机溶剂作为助溶剂。作为液体的溶剂一般可以考虑用芳香族化合物,如二甲苯、甲苯、烷基萘、氯代芳香化合物或氯代脂肪烃类,如氯苯、氯乙烯或二氯甲烷,脂肪烃类,如环己烷或石蜡,例如:石油馏份,醇类,如丁醇或甘醇以及它们的醚和酯,酮类,如丙酮、甲乙酮、甲基异丁基酮或环己酮,强极性的溶剂,如二甲基甲酰胺或二甲基亚砷,以及水,液化气体增充剂或载体是这样一种液体,它在常温常压下是气体,例如:气溶胶的膨胀气体,如卤代烃类以及丁烷、丙烷、氮气和二氧化碳;作为固体载体可以考虑用:例如天然的岩石粉,如陶土、矾土、滑石粉、白垩、石英粉、一种美国活性白土 (*Attapulgit*)、高岭石或硅藻土 (*Diatomeenerde*) 和人工合成的岩石粉,如高度分散的硅酸、氧化铝和硅酸盐;作为固体的颗粒载体材料可以考虑用:例如粉碎和分级的天然岩石,如方解石、大理石、浮石、海泡石、白云石以及由无机和有机粉末人工合成的颗粒,以及由有机材料合成的颗粒,如锯末、椰子壳、玉米芯轴和烟草梗;作为乳化剂和 / 或泡沫发生剂可以考虑用,例如非离子型和阴离子型乳化
- 20
- 25
- 30

剂，如聚氧乙烯-脂肪酸酯、聚氧乙烯-脂肪醇醚，例如烷芳基聚甘醇醚、烷基磺酸盐、烷基硫酸盐、芳基磺酸盐以及蛋白水解产物；作为分散剂可以考虑用，例如木素亚硫酸盐废碱液和甲基纤维素。

在剂型中作为胶粘剂可以使用羧甲基纤维素、天然的和合成的，粉末状的、粒状的或胶乳状的聚合物，如阿拉伯胶、聚乙烯醇、聚醋酸乙烯酯，以及天然的磷脂，如脑磷脂和卵磷脂以及合成的磷脂。其它的添加物可以是矿物油和植物油。

着色剂可以用无机的颜料，例如氧化铁、氧化钛、亚铁氰兰和有机的染料，如茜素-、偶氮-和金属酞氰染料和痕量养料，如铁、锰、硼、铜、钴、钼和锌等盐类。

制剂通常含有活性物质在 0.1 和 95 % 重量之间，优选的在 0.5 和 90 % 之间。

本发明所述的活性物质可以单独使用，或者以它的供药形式与已知的杀真菌剂、杀细菌剂、杀螨剂、杀线虫剂或杀昆虫剂混合使用，以便扩大有效范围或防止抗药性的发展。在多数情况下出现协同效应。

用于混合的药剂可以考虑以下的例子：

杀真菌剂：

2-氨基丁烷、2-苯胺基-4-甲基-6-环丙基-嘧啶；2',6'-二溴-2-甲基-4'-三氟甲氧基-4'-三氟甲基-1,3-噻唑-5-甲苯胺；2,6-二氯-N-(4-三氟甲基苄基)苯甲酰胺；(E)-甲氧亚氨基-N-甲基-2-(2-苯氧苄基)乙酰胺；8-羟基喹啉硫酸盐；甲基-(E)-2-{2-[6-(2-氟基苯氧基)-嘧啶-4-基氧]-苄基}-3-甲氧丙烯酸酯；甲基-(E)-甲氧亚氨基[α -(对甲苯氧基)-对甲苯基]乙酸酯；2-苯基苯酚(OPP)，艾敌吗啉，Ampropylfos，敌菌灵，戊环唑，苯霜灵，麦锈灵，苯菌灵，Binapacryl，联苯酚，双苯三唑醇，灭瘟素，乙嘧酚磺酸酯，糠菌唑，粉病定，

多硫化钙，敌菌丹，克菌丹，多菌灵，萎锈灵，灭螨猛，地茂散，氯化苦，百菌清，乙菌利，硫杂灵，霜脲氰，环唑醇，酯菌氨，

双氯酚，苄氯三唑醇，苯氯磺胺，达菌清，氯硝胺，乙霉威，恶醚唑，甲菌定，烯酰吗啉，烯唑醇，低螨普，二苯胺，Dipyrithion，灭菌磷，二嗪农，多果定，敌菌酮，

- 克瘟散, Epoxyconazole, 乙菌克, 氟唑灵,
- 异噻菌醇, Fenbuconazole, 呋菌胺, 种衣醇, 拌种咯, 苯锈啉, 丁苯吗啉, 薯瘟锡, 毒菌锡, 福美铁, 噻菌胺, Fludioxonil, 氟菌安, Fluquinconazole, 氟硅唑, 磺菌胺, 氟酰胺, 粉唑醇, 灭菌丹,
- 5 乙磷铝, 四氯苯酞, 麦穗宁, 呋氮丙灵, 拌种胺,
- 双胍盐,
- 氟苯噻啉醇, 己唑醇, 土消菌,
- 烯菌灵, 酰胺唑, 双胍辛醋酸盐, Iprobenfos, (IBP), 异丙定, 富士一号,
- 10 春雷霉素, 铜制备物: 氢氧化铜, 环烷酸铜, 氯化铜, 硫酸铜, 氧化铜, 8 - 羟基喹啉铜和波尔多混合物,
- 锰铜混剂, 代森锰锌, 代森锰, 噻菌胺, 灭锈胺, 瑞毒霉, Metconazol, 磺菌威, 甲呋菌胺, 代森联, 噻菌胺, 氟菌唑,
- 福美镍, 异丙消, 环菌灵,
- 15 甲呋酰胺, 恶霜灵, Oxamocarb, 氧化萎锈灵,
- 稻瘟酯, 戊菌唑, 戊醇隆, Phosdiphen, 多马霉素, 粉病灵, 多氧霉素, 噻菌灵, 并氟灵, 杀菌利, 百维灵, 丙环唑, 甲基代森锌, 定菌磷, 啉斑脘, Pyrimethanil, 毛醌素,
- 五氯硝基苯 (PCNB),
- 20 硫和硫制备物,
- 戊唑醇, 白叶减, 四氯硝基苯, 氟醚唑, 涕必灵, 噻菌腈, 甲基托布津, 福美双, 甲基立枯磷, 对甲抑菌灵, 唑菌酮, 唑菌醇, 唑菌嗪, 杨菌胺, 三环唑, 克啉菌, 氟菌唑, 噻氮灵, Triticonazol,
- 有效霉素, 烯菌酮,
- 25 代森锌, 福美锌.
- 杀细菌剂
- 溴硝丙二醇, 双氯酚, 氟定, 福美镍, 春雷霉素, Octhilinone, 呋喃甲酸, 氧化萎锈灵, 噻菌灵, 链霉素, 白叶减, 硫酸铜和其它铜制剂.
- 杀虫剂 / 杀螨剂 / 杀线虫剂:
- 30 齐墩螨素 (abamectin), AC 303 630, 乙酰甲胺磷, 氟硝菊酯, 棉铃威, 涕灭威, 甲体氟菊酯, 虫螨腈, 齐墩螨素 (avermectin), AZ60541, azadirachtin, 谷硫磷, 乙基谷硫磷, 唑环锡,

苏云菌杆菌, 恶虫威, 丙硫克百威, 杀虫磺, 氟氯氟菊酯, 氟氯菊酯, 丁苯威, 溴硫磷, 全杀威, 噻嗪酮, 丁叉威, 达螨酮,

硫线磷, 西维因, 呋喃丹, 三硫磷, 丁硫克百威, 杀螟丹, CGA 157419, CGA 184699, chloethocarb, chlorethoxyfos, chloretoxyfos, 5 毒虫威, 定虫隆, 氯甲磷, 毒死蜱, 甲基毒死蜱, 顺-苄呋菊酯, clocythrín, 四螨嗪, 杀螟腈, 乙氧菊酯, β -氟氯氟菊酯, 三氟氯氟菊酯, 三环锡, 氟氯菊酯, 灭蝇胺,

溴氟菊酯, 甲基内吸磷, 甲基内吸磷S 赶式异构体, 内吸磷, 杀螨隆, 二嗪农, 除线磷, 敌敌畏, Dicliphos, 百治磷, 乙硫磷, 氟脲杀, 乐果, 10 甲基毒虫畏, 敌杀磷, 乙拌磷,

克瘟散, Emamectin, 高氟戊菊酯, 苯虫威, 乙硫磷, 醚菊酯 (ethofenprox), ethoprophos, etofenprox, 氯嘧啶磷,

克酰磷, 啮螨醚, 杀螨锡, 杀螟松, fenobucarb, 苯硫威, 双氧威, 分扑菊酯, fenpyrad, 啮螨酯, 倍硫磷, 氟戊菊酯,

15 fipronil, 氟啶胺, 氟螨脲, 氟氟戊菊酯, 氟虫脲, flufenprox, 氟胺氟菊酯, 地虫磷, 安果, 噻唑硫磷, fubfenprox, 呋线威,

六六六, 庚虫磷, 氟铃脲, 噻螨酮,

咪蚜胺, iprobenfos, 异唑磷, 丙胺磷, 异丙威, 异噁唑磷, 齐墩螨素 (ivemectin), α -三氟氯氟菊酯, lufenuron,

20 马拉硫磷, 灭蚜磷, mervinphos, 甲丙硫磷, 多聚甲醛, 虫螨畏, 甲胺磷, 杀扑磷, 灭虫威, 灭多威, metolcarb, milbemectin, 久效磷, moxidectin,

二溴磷, NC 184, NI 25, nitenpyram,

氧化乐果, 甲叉丙威, 砒吸磷, oxydeprofos,

25 对硫磷, 甲基对硫磷, 氟菊酯, 稻丰散, 甲拌磷, 伏杀磷, 亚胺硫磷, 磷胺, 辛硫磷, 抗蚜威, 虫螨磷, 乙基虫螨磷, 溴丙磷, 猛杀威, 丙虫磷, 残杀威, 丙硫磷, 发果, pymetrozin, 吡唑硫磷, 哒嗪硫磷, 反灭菊酯, 除虫菊, 哒嗪酮, pyrimidifen, 蚊蝇醚, 啮硫磷,

RH 5992,

30 杀抗松, 克线丹, silafluofen, 治螟磷, 乙丙硫磷,

tebufenozide, tebufenpyrad, teburimimphos, 伏虫隆, 七氟菊酯, 双硫磷, 叔丁威, 特丁磷, 杀虫威, thiafenox, 硫双灭多威, 特氨叉威,

甲基乙拌磷，治线磷，苏云菌杆菌，四溴菊酯， triarathen ，三唑磷， trizuron ，敌百虫， triflumuron ，三叉威，

蚜灭多，二甲威， xylylcarb ， YI5301/5302 ， zetamethrin 。

与其它已知的活性物质，如除莠剂或与肥料和生长调节剂相混合也是可能的。

活性物质可以单独使用，也可以制剂形式或由此配制的使用形式被使用，如已备好的可供使用的溶液、悬浮液、喷粉、药膏、溶解的粉末、细粉剂和颗粒。

应用采取常用的方式，例如：通过浇、喷射、喷洒、撒落、使之雾化、使之成泡沫、涂抹等等。另外可以按超小体积方法将活性物质生产出来或将活性物质制剂或活性物质本身注入土壤中。也可以处理植物的种子。

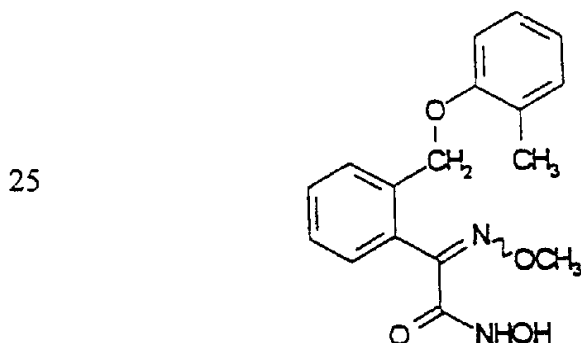
在处理植物部分时，活性物质的浓度在使用形式中可以在一个很宽的范围里变动。通常在 1 和 0.0001 % 重量之间，优选的在 0.5 和 0.001 % 重量之间。

在处理种子时，通常每一公斤种子用 0.001 至 50 g 活性物质，优选的为 0.01 至 10 g 。

在处理土壤时，在有效地点的活性物质浓度要求由 0.00001 至 0.1 % 重量，优选由 0.0001 至 0.02 % 重量。

20 制备实施例

实施例 1



将 2.67 g (38.4 mmol) 盐酸胍事先置于 40 ml 甲醇中，并在 10 °C 将 6.0 g (19.2 mmol) α - 甲肟基 - α - [2 - (2 - 甲基 - 苯氧基 - 甲基) - 苯基] - 醋酸甲酯分成几份加入其中。然后在冰浴冷却下将 13.8 g 一种 30 % 的甲醇钠溶液 (76.8 mmol NaOCH₃) 在 15 分钟之内滴加到混合物

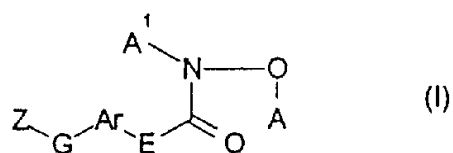
中，随后撤掉冰浴，让反应混合物在 0 °C 至 20 °C 搅拌 3 小时。

为了后处理，将沉积物搅入稀盐酸中（由 6 ml 浓盐酸和 100 g 冰水组成），然后用醋酸乙酯提取，有机相用硫酸钠干燥并过滤。将溶剂从滤液中用真空水泵仔细的蒸掉。

- 5 得到 5.3 g (81 % 理论值) α - 甲肟基 - α - [2 - (2 - 甲基 - 苯氧甲基) - 苯基] - 乙酰异羟肟酸（根据“液体色谱法”，纯度为 92 %），其熔点为 65 °C。

$^1\text{H-NMR}$ (D_6 - 二甲基亚砜, δ): 2.20, 3.88, 3.95, 6.8 - 7.55, 9.2 ppm。

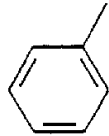
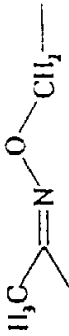
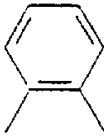
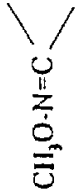
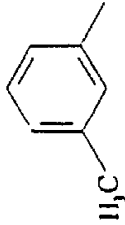
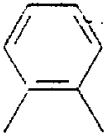
- 10 类似实施例 1 以及本发明所述的制备方法一般的描述相应地可以制备出下面表 1 中列出的通式 (I) 化合物。



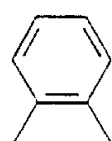
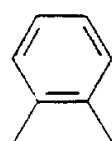
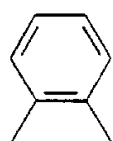
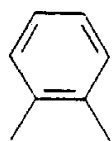
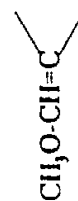
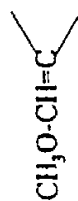
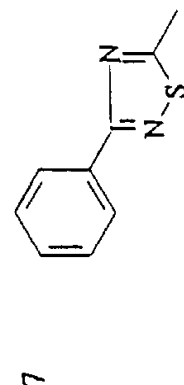
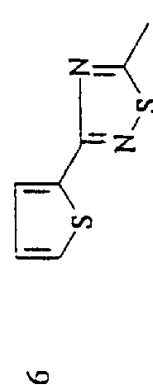
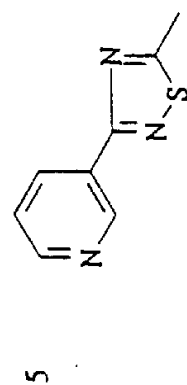
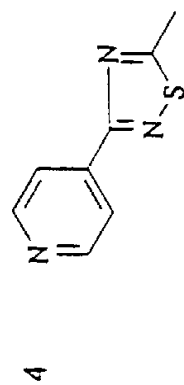
15

$^1\text{H-NMR}$ - 谱图的记录是在 CDCl_3 中或在 D_6 - 二甲基亚砜中用四甲基硅烷作为内标。通常以 δ - 值表述化学位移。

表 1: 通式 (I) 化合物的实施例

实施例 序号	Z	G	Ar	E	A	A'	物理数据
2					II	II	(油)
3					II	II	(油)

实施例 序号 Z G Ar E A A' 物理数据



O

O

O

O

H

H

H

H

A

H

H

H

H

A'

H

H

H

H

实施例
序号

Z

G

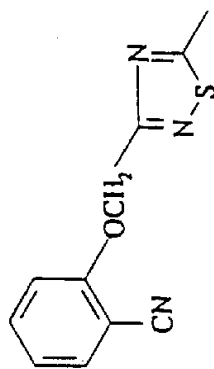
Ar

E

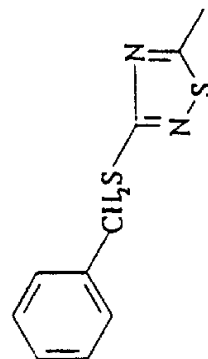
A

A'

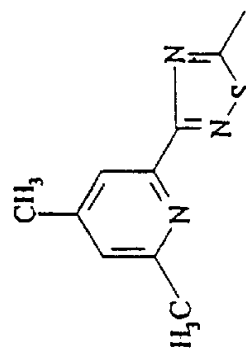
物理数据



8



9



10



物理数据

Δ Δ'

E

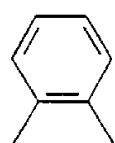
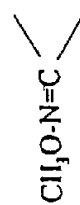
Ar

G

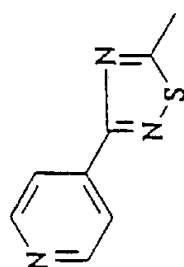
Z

实施例
序号

H H

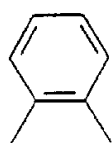


O

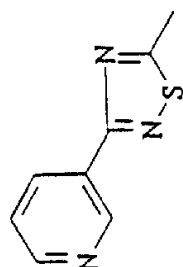


11

H H

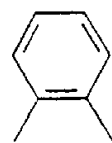
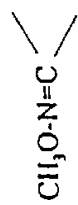


O

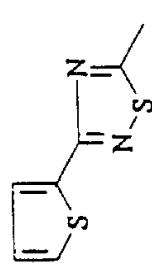


12

H H

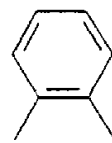
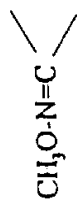


O

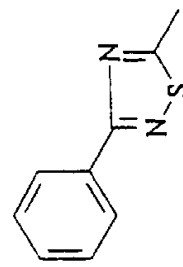


13

H H

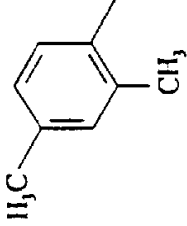
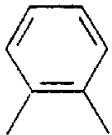
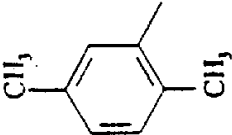
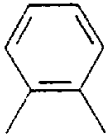
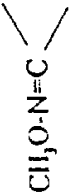
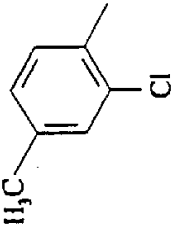
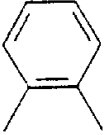
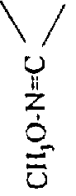
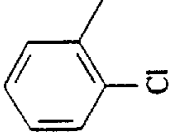
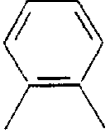


O



14

实施例 序号	Z	G	Ar	E	A	A'	物理数据
15		O		CH ₃ O-N=C	H	H	
16		SO ₂ CH ₂		CH ₃ O-N=C	H	H	
17		-OCH ₂ -		CH ₃ O-N=C	H	H	
18		-OCH ₂ -		CH ₃ O-N=C	H	H	¹ H NMR (DMSO, δ): 3.84; 3.87; 5.01; 5.05; 7.03-7.54; 9.2; 11.2 ppm

实施例 序号	Z	G	Ar	E	A	A'	物理数据
19		-OCH ₃ -			H	H	¹ H NMR (DMSO, δ): 2.16; 2.18; 3.86; 3.88; 4.85; 4.91; 6.62 - 7.54; 8.94; 9.2; 11.2 ppm
20		-OCH ₃ -			H	H	¹ H NMR (DMSO, δ): 1.99-2.23; 3.87-3.92; 4.87; 4.93; 6.47-7.54; 9.08; 11.2 ppm
21		-OCH ₃ -			H	H	
22		-OCH ₃ -			H	H	

实施例
序号

Z

G

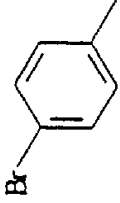
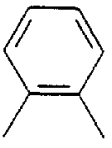
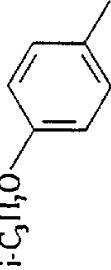
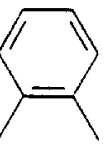
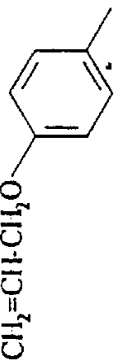
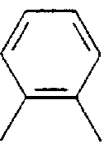
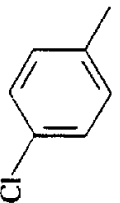
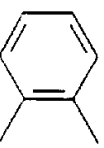
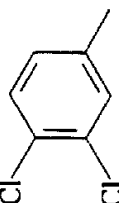
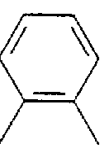
Ar

E

A

A'

物理数据

23		-OCH ₂ -		CH ₃ O-N=C		H	H
24		-OCH ₂ -		CH ₃ O-N=C		H	H
25		-OCH ₂ -		CH ₃ O-N=C		H	H
26		-OCH ₂ -		CH ₃ O-N=C		H	H
27		-OCH ₂ -		CH ₃ O-N=C		H	H

物理数据

Δ Δ'

E

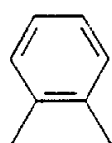
Ar

G

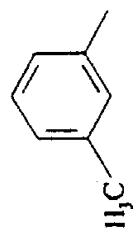
Z

实施例
序号

H H

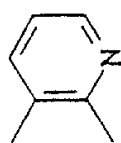
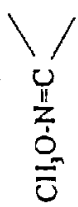


O

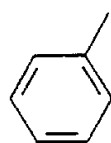


28

H H

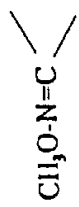


O

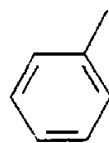


29

H H



O



30

物理数据

A'

A

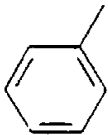
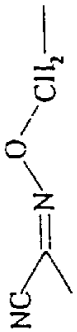
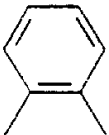
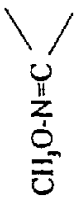
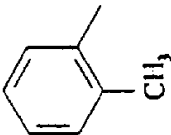
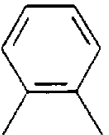
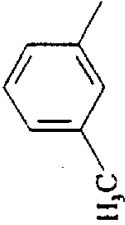
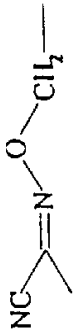
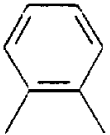
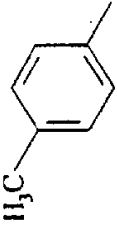
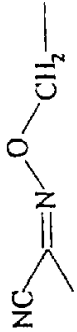
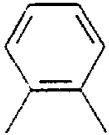
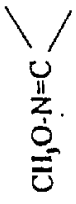
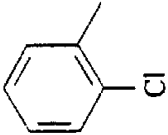
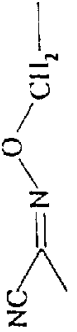
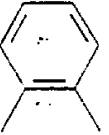
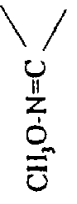
E

Ar

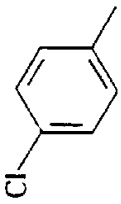
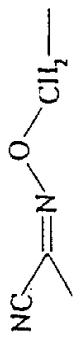
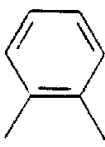
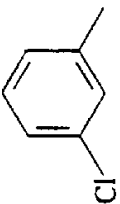
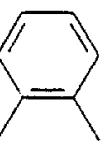
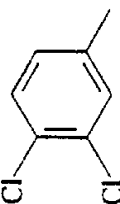
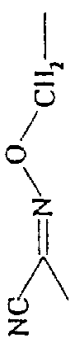
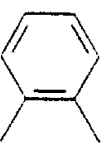
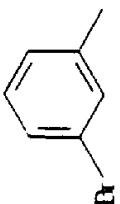
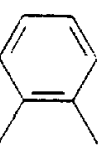
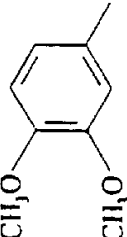
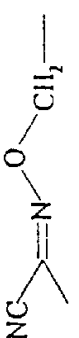
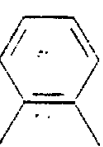
G

Z

实施例
序号

31					H	H
32					H	H
33					H	H
34					H	H
35					H	H

实施例
序号

36				$\text{CH}_3\text{O}-\text{N}=\text{C}$ 	H	H
37				$\text{CH}_3\text{O}-\text{N}=\text{C}$ 	H	H
38				$\text{CH}_3\text{O}-\text{N}=\text{C}$ 	H	H
39				$\text{CH}_3\text{O}-\text{N}=\text{C}$ 	H	H
40				$\text{CH}_3\text{O}-\text{N}=\text{C}$ 	H	H

物理数据

A A'

E

Ar

G

Z

实施例

序号

41				$\text{CH}_3\text{O}-\text{N}=\text{C}$ 	H	H
42				$\text{CH}_3\text{O}-\text{N}=\text{C}$ 	H	H
43				$\text{CH}_3\text{O}-\text{N}=\text{C}$ 	H	H
44				$\text{CH}_3\text{O}-\text{N}=\text{C}$ 	H	H
45				$\text{CH}_3\text{O}-\text{N}=\text{C}$ 	H	H

A A'

E

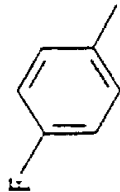
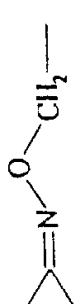
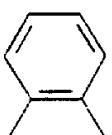
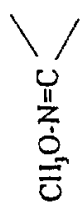
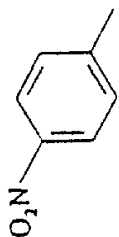
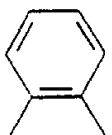
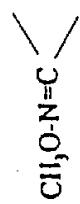
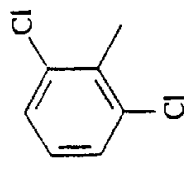
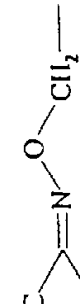
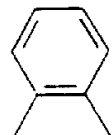
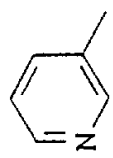
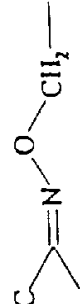
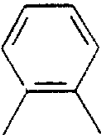
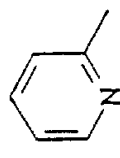
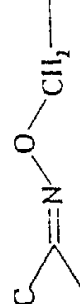
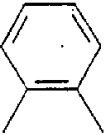
Ar

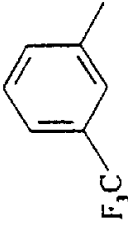
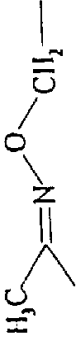
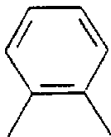
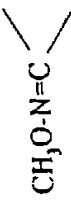
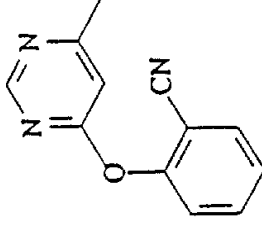
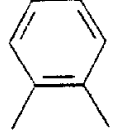
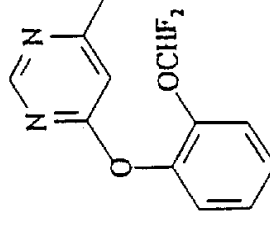
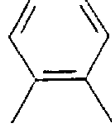
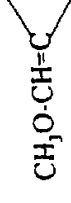
G

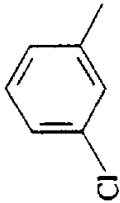
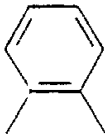
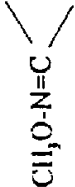
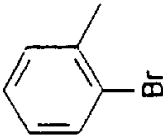
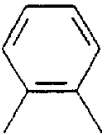
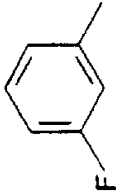
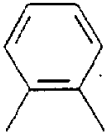
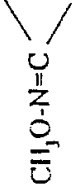
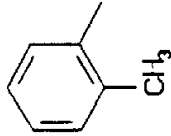
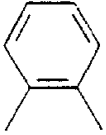
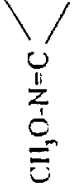
Z

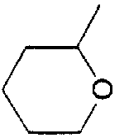
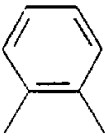
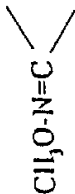
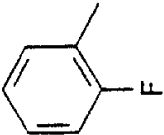
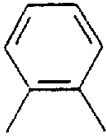
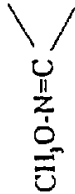
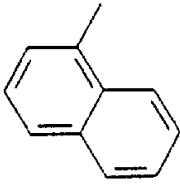
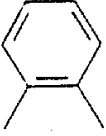
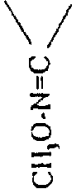
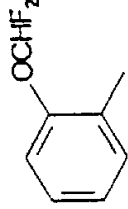
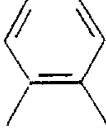
实施例

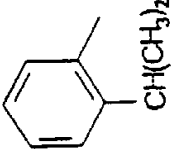
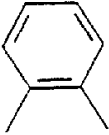
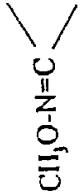
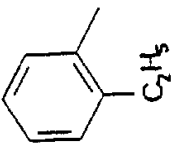
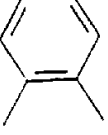
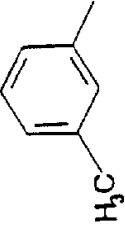
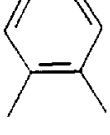
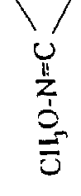
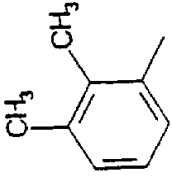
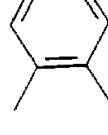
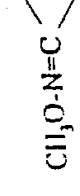
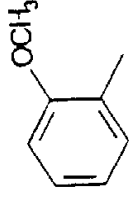
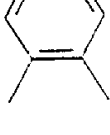
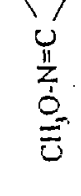
序号

46						H	H
47						H	H
48						H	H
49						H	H
50						H	H

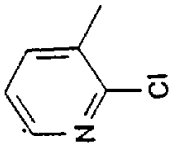
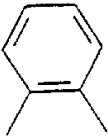
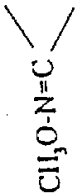
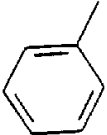
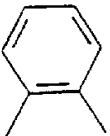
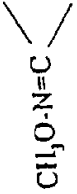
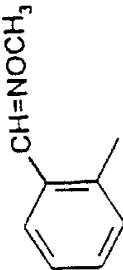
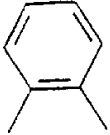
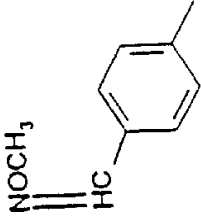
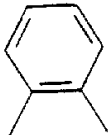
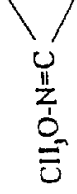
实施例 序号	Z	G	Ar	E	A	A'	物理数据
51					H	H	¹ H NMR (DMSO, δ): 2.256 (3H); 3.861 (3H); 5.104 (2H); 7.172/7.196 (1H); 7.234-7.502 (3H); 7.622/7.648/7.674 (1H); 7.760/7.786 (1H); 7.927-7.957 (2H); 9.146/9.151 (1H), 11.166/11.497 (1H) ppm
52					H	H	
53					H	H	

实施例 序号	Z	G	Ar	E	A	A'	物理数据
54		-OCH ₂ -		 CH ₃ O-N=C	H	H	¹ H NMR (DMSO, δ): 3.86; 5.0; 6.92-7.33; 9.2 ppm
55		-OCH ₂ -		 CH ₃ O-N=C	H	H	¹ H NMR (CDCl ₃ , δ): 3.93; 5.03; 6.80-7.62 ppm
56		-OCH ₂ -		 CH ₃ O-N=C	H	H	¹ H NMR (DMSO, δ): 3.88; 4.93; 6.74-6.79; 7.19-7.52 ppm
57		-OCH ₂ -		 CH ₃ O-N=C	H	H	¹ H NMR (DMSO, δ): 2.2; 3.87; 4.98; 6.81- 7.56; 9.2; 11.2 ppm

实施例 序号	Z	G	Ar	E	A	A'	物理数据
58		-O-		 CH ₃ O-N=C	H	H	¹ H NMR (CDCl ₃ , δ): 3.9 (s, 3H); 5.4 (m, 1H)
59		-OCH ₂ -		 CH ₃ O-N=C	H	H	¹ H NMR (DMSO, δ): 3.9; 5.0; 6.8-7.6; 9.2 ppm
60		-OCH ₂ -		 CH ₃ O-N=C	H	H	¹ H NMR (CDCl ₃ , δ): 3.9; 5.1-5.18; 6.93-8.25; 9.2 ppm
61		-OCH ₂ -		 CH ₃ O-N=C	H	H	¹ H NMR (DMSO, δ): 3.88; 3.91; 4.95; 5.0; 6.85-7.56; 9.25; 11.3 ppm

实施例 序号	Z	G	Ar	E	A	A'	物理数据
62		-OCH ₂ -			H	H	¹ H NMR (DMSO, δ): 1.1; 3.3; 3.9; 4.9; 6.8-7.5; 9.2 ppm
63		-OCH ₂ -			H	H	¹ H NMR (DMSO, δ): 1.1; 2.6; 3.9; 4.9; 6.7-7.5; 9.2 ppm
64		-OCH ₂ -			H	H	¹ H NMR (DMSO, δ): 2.2; 3.9; 4.9; 6.7-7.5; 9.2 ppm
65		-OCH ₂ -			H	H	¹ H NMR (DMSO, δ): 2.04-2.21; 3.86; 3.89; 4.86; 4.92; 6.74-7.52; 9.2; 11.2 ppm
66		-OCH ₂ -			H	H	¹ H NMR (DMSO, δ): 3.75-3.91; 4.86; 4.94; 6.8-7.53; 9.2; 11.2 ppm

实施例 序号	Z	G	Ar	E	A	A'	物理数据
67					H	H	(油)
68		O			H	H	(油)
69		-OCH ₂ -			H	H	¹ H NMR (DMSO, δ): 1.06-1.19; 2.23; 2.51- 2.62; 3.90; 4.93; 6.66- 7.54; 9.20; 11.20 ppm
70		-OCH ₂ -			H	H	¹ H NMR (DMSO, δ): 3.88-3.91; 2.20; 3.21- 3.43; 4.90-5.02; 5.77- 5.92; 6.54-7.52; 9.17; 11.25 ppm.

实施例 序号	Z	G	Ar	E	A	A'	物理数据
71		-OCH ₂ -			H	H	¹ H NMR (DMSO, δ): 3.87; 5.04; 5.09; 7.21- 7.99; 9.23; 11.25 ppm.
72		-OCH ₂ -			H	H	¹ H NMR (DMSO, δ): 3.91; 4.92; 6.85-7.52; 8.8 ppm.
73		-OCH ₂ -			H	H	¹ H NMR (DMSO, δ): 3.91; 3.96; 4.97; 6.84- 8.40 ppm.
74		-OCH ₂ -			H	H	¹ H NMR (DMSO, δ): 3.84-3.90; 4.94; 4.99; 6.93-7.53; 8.14; 9.21; 11.20 ppm.

实施例 序号	Z	G	Ar	E	A	A'	物理数据
75		-OCH ₂ -			H	CH ₃	¹ H NMR (DMSO, δ): 3.47; 3.97; 4.98; 6.82-7.57 ppm
76					CH ₂ C ₆ H ₅	H	¹ H NMR (DMSO, δ): 2.21; 3.91; 4.95; 5.13; 7.18-7.86; 9.03 ppm.
77		-OCH ₂ -				CH ₂	¹ H NMR (DMSO, δ): 2.22; 3.95; 4.95; 6.78-7.55; 9.11 ppm.

应用实施例

实施例 A

Pyricularia - 试验 (水稻) / 防护的

溶剂: 12.5 重量份丙酮

5 乳化剂: 0.3 重量份烷芳基聚甘醇醚

为了制备一种合乎目的的活性物质制剂, 人们将 1 重量份的活性物质与规定量的溶剂相混合, 并且用水和规定量的乳化剂稀释该浓缩液达到所需的浓度。

10 为了检验防护效果, 人们用活性物质制剂喷水稻幼苗, 直到湿淋淋的。当喷的涂层变干以后, 给植物用一种 Pyricularia Oryzao 的孢子悬浮水溶液进行接种。随后将植物放入一个相对湿度为 100 % 的 25 °C 的温室中。

接种 4 天后评价疾病的侵袭情况。

15 在该试验中, 例如根据制备实施例 1 的化合物, 在活性物质浓度为 0.025 % 时有效率为 100 %。

实施例 B

Pyricularia - 试验 (水稻) / 系统的

溶剂: 12.5 重量份丙酮

乳化剂: 0.3 重量份烷芳基聚甘醇醚

20 为了制备一种合乎目的的活性物质制剂, 人们将 1 重量份的活性物质与规定量的溶剂相混合, 并且用水和规定量的乳化剂把浓缩物冲稀到所需的浓度。

25 为了检验系统性能, 将 40 ml 活性物质制剂浇入单位面积土壤中, 在该土壤中插栽水稻幼苗。处理完七天过后, 将水稻用一种 Pyricularia Oryzao 孢子水悬浮液进行接种。随后让植物在一个相对湿度为 100 % 的 25 °C 的温室中呆到评价完毕。

接种 4 天后评价病害侵袭情况。

在这个试验中, 例如根据制备实施例 1 的化合物, 在使用量为每 100 cm² 用 100 mg 时, 有效率为 67 %。

30 实施例 C

疫霉属 (phytophthora) - 试验 (番茄) / 防护的

溶剂: 12.5 重量份丙酮

乳化剂: 0.3 重量份烷芳基聚甘醇醚

为了制备一种合乎目的的活性物质制剂, 人们将 1 重量份的活性物质与规定量的溶剂和乳化剂相混合, 并且用水将浓缩物冲稀到所需的浓度。

- 5 为了检验防护效果, 人们用活性物质喷洒植物幼苗, 直到湿淋淋的。当喷洒涂层变干以后, 将植物用一种蔓延疫霉孢子水悬浮液进行接种。

植物被放到一个相对湿度为 100 % 的大约 20 °C 的温室内。

接种 3 天后进行评价。

- 10 在这个试验中, 例如根据制备实施例 1 的化合物, 在活性物质浓度为 0.025 % 时, 有效率为 67 %。

实施例 D

白粉菌属 (*Erysiphe*) - 试验 (大麦) / 防护

溶剂: 12.5 重量份 N - 甲基 - 吡咯烷酮

乳化剂: 0.3 重量份烷芳基聚甘醇醚

- 15 为了制备一种合乎目的的活性物质制剂, 人们将 1 重量份的活性物质与规定量的溶剂和乳化剂相混合, 并且用水将浓缩物冲稀到所需的浓度。

为了检验防护效果, 人们用活性物质制剂喷洒植物幼苗, 使之淋湿。当喷洒涂层变干以后, 用禾白粉菌 f. sp. hordei 孢子给植物授粉。

- 20 将植物放在一个相对湿度为大约 80 % 的, 温度为大约 20 °C 的温室内。

接种 7 天后进行评价。

在这个试验中, 例如根据制备实施例 1 的化合物, 在活性物质浓度为 0.025 % 时, 有效率为 89 %。

25 实施例 E

黑星菌属 (*Venturia*) - 试验 (苹果) / 防护的

溶剂: 12.5 重量份丙酮

乳化剂: 0.3 重量份烷芳基聚甘醇醚

- 30 为了制备一种合乎目的的活性物质制剂, 人们将 1 重量份的活性物质与规定量的溶剂和乳化剂相混合, 并且用水冲稀该浓缩物达到所需浓度。

为了检验防护效果, 人们用活性物质制剂喷植物幼苗, 直到湿淋淋

的。当喷洒涂层变干之后，用一种苹果黑星病苹果黑星菌（*Venturia inaequalis*）的分生孢子悬浮水溶液接种植物，然后在 20 °C 和 100 % 相对湿度下在恒温箱中放置 1 天。

接种后 12 天进行评价。

- 5 在这个试验中，例如根据制备实施例 1 的化合物，在活性物质浓度为 0.025 % 时，有效率为 100 %。