

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C07D285/08

A01N 43/82

[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 97191696.9

[45]授权公告日 2001 年 10 月 17 日

[11]授权公告号 CN 1073100C

[22]申请日 1997.1.3

[21]申请号 97191696.9

[30]优先权

[32]1996.1.15 [33]DE [31]19601139.6

[86]国际申请 PCT/EP97/00012 1997.1.3

[87]国际公布 WO97/26251 德 1997.7.24

[85]进入国家阶段日期 1998.7.14

[73]专利权人 拜尔公司

地址 联邦德国莱沃库森

[72]发明人 M·黑尔 C·埃尔德伦

U·瓦陈多尔夫-纽曼 A·图尔堡

N·门克 G·海恩斯勒尔 K·斯藤泽

审查员 周胡斌

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 关立新 温宏艳

权利要求书 4 页 说明书 36 页 附图页数 0 页

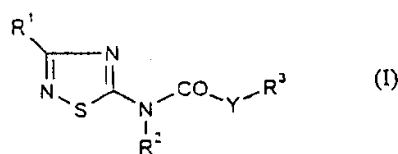
[54]发明名称 酰化的 5-氨基-1,2,4-噻二唑

[57]摘要

本发明涉及新颖的式(I)的酰化的 5-氨基-1,2,4-噻二唑、制备其的方法及其用于防治有害生物的应用

其中

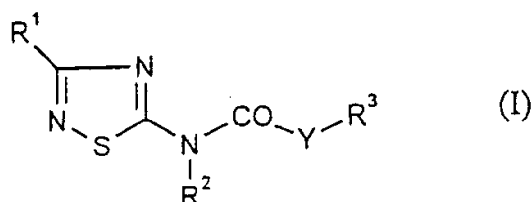
R¹、R²、R³和 Y 各具有说明书中所述的含义。



I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权 利 要 求 书

1. 式(I)化合物,



其中

R^1 代表 $\text{C}_1\text{-C}_4$ -烷基、具有 1 至 5 个相同或不同卤原子氟、氯和溴原子的 $\text{C}_1\text{-C}_4$ -卤代烷基、 $\text{C}_1\text{-C}_4$ -烷氧基- $\text{C}_1\text{-C}_4$ -烷基、 $\text{C}_1\text{-C}_4$ -烷硫基- $\text{C}_1\text{-C}_4$ -烷基、 $\text{C}_1\text{-C}_4$ -烷氧基、 $\text{C}_1\text{-C}_4$ -烷硫基、或任选被相同或不同的 $\text{C}_1\text{-C}_4$ -烷基或卤素取代基单至三取代的 $\text{C}_3\text{-C}_6$ -环烷基,

R^2 代表氢、 $\text{C}_1\text{-C}_4$ -烷基、具有 1 至 5 个相同或不同卤原子氟和氯原子的 $\text{C}_1\text{-C}_4$ -卤代烷基、 $\text{C}_1\text{-C}_4$ -烷氧基- $\text{C}_1\text{-C}_4$ -烷基、 $\text{C}_1\text{-C}_4$ -烷基羰基、 $\text{C}_1\text{-C}_4$ -烷基磺酰基、苯基羰基、苯基磺酰基或苄基, 它们各任选在苯环上被选自下列的相同或不同取代基单至三取代: 卤素、硝基、氰基、 $\text{C}_1\text{-C}_4$ -烷基、具有 1 至 5 个相同或不同卤原子氟和氯原子的 $\text{C}_1\text{-C}_2$ -卤代烷基、 $\text{C}_1\text{-C}_4$ -烷氧基、 $\text{C}_1\text{-C}_4$ -烷硫基、具有 1 至 5 个相同或不同卤原子氟和氯原子的 $\text{C}_1\text{-C}_2$ -卤代烷氧基、或具有 1 至 5 个相同或不同卤原子氟和氯原子的 $\text{C}_1\text{-C}_2$ -卤代烷硫基, 或代表任选被相同或不同的 $\text{C}_1\text{-C}_4$ -烷基或卤素取代基单至三取代的 $\text{C}_3\text{-C}_6$ -环烷基,

R^3 代表任选被选自下列的相同或不同取代基单至三取代的苯基: 卤素、硝基、氰基、 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -烷基、具有 1 至 5 个相同或不同的卤原子氟和氯原子的 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -卤代烷基、 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -烷氧基、具有 1 至 5 个相同或不同的卤原子氟和氯原子的 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -卤代烷氧基、 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -烷硫基、具有 1 至 5 个相同或不同的卤原子氟和氯原子的 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -卤代烷硫基、 $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ -链烯基、具有 1 至 5 个相同或不同的卤原子氟和氯原子的 $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ -卤代链烯基、任选由相同或不同的 $\text{C}_1\text{-C}_4$ -烷基或卤素取代基单至三取代的 $\text{C}_3\text{-C}_8$ -环烷基, 和苯基、苯氧基、苯硫基或苄基, 它们各任选被选自下列的相同或不同取代基单至三取代: 卤素、硝基、氰基、 $\text{C}_1\text{-C}_4$ -烷基、具有 1 至 5 个相同或不同卤原子氟和氯原子的 $\text{C}_1\text{-C}_4$ -卤代烷基、 $\text{C}_1\text{-C}_4$ -烷氧基、具有 1

至 5 个相同或不同卤原子氟和氯原子的 C₁-C₄-卤代烷氧基、C₁-C₄-烷硫基、具有 1 至 5 个相同或不同卤原子氟和氯原子的 C₁-C₄-卤代烷硫基、C₁-C₄-烷硫基-C₁-C₄-烷基、C₁-C₄-烷基磺酰基、具有 1 至 5 个相同或不同卤原子氟和氯原子的 C₁-C₄-卤代烷基磺酰基、和 C₁-C₄-烷氧基羰基，
 5 或代表 C₃-C₈-环烷基或 C₅-C₈-环烯基，它们各任选被选自下列的相同或不同取代基单至三取代：C₁-C₄-烷基、具有 1 至 5 个相同或不同卤原子氟和氯原子的 C₁-C₄-卤代烷基、C₁-C₄-烷氧基、具有 1 至 5 个相同或不同卤原子氟和氯原子的 C₁-C₄-卤代烷氧基、C₃-C₈-环烷基，和任选被选自下列的相同或不同取代基单至三取代的苯基：卤素、氟基、硝基、C₁-C₄-
 10 烷基、具有 1 至 5 个相同或不同卤原子氟和氯原子的 C₁-C₄-卤代烷基、C₁-C₄-烷氧基和具有 1 至 5 个相同或不同卤原子氟和氯原子的 C₁-C₄-卤代烷氧基，和

Y 代表 C₁-C₆-亚烷基、C₁-C₆-羟基亚烷基、C₁-C₄-烷氧基-C₁-C₆-亚烷基、C₁-C₄-烷基羰氧基-C₁-C₆-亚烷基、氟基-C₁-C₆-亚烷基、具有 1
 15 至 5 个相同或不同卤原子氟和氯原子的 C₁-C₆-卤代亚烷基；或 C₃-C₆-环烷基-C₁-C₄-亚烷基、C₂-C₄-亚烯基或 C₁-C₄-亚烷氧基，它们各任选被选自由氟、氯和甲基组成的相同或不同取代基单至三取代。

2. 根据权利要求 1 的式 (I) 化合物，其中

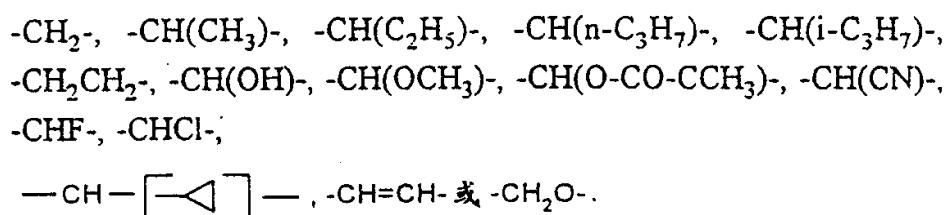
R¹ 代表甲基、乙基、正-或异丙基、正-、异-、仲-或叔丁基；CH₂F、
 20 CHF₂、CF₃、CH₂Cl、CH₂Br、CHClCH₃；甲氧基、乙氧基、甲氧基甲基、乙氧基甲基；甲硫基甲基或环丙基，

R² 代表氢、甲基、乙基、正-或异丙基；甲氧基甲基、乙氧基甲基、正丙氧基甲基、正丁氧基甲基；甲基羰基、甲基磺酰基；苯基羰基或苄基，它们任选被选自由氟、氯、甲基和三氟甲基组成的相同或不同取代基单或
 25 二取代；或环丙基，

R³ 代表任选被选自下列的相同或不同取代基单至三取代的苯基：卤素、硝基、氟基、C₁-C₁₂-烷基、具有 1 至 5 个相同或不同的卤原子氟和氯原子的 C₁-C₁₂-卤代烷基、C₁-C₄-烷氧基、具有 1 至 5 个相同或不同的卤原子氟和氯原子的 C₁-C₄-卤代烷氧基、C₁-C₄-烷硫基、具有 1 至 5 个
 30 相同或不同的卤原子氟和氯原子的 C₁-C₄-卤代烷硫基、C₂-C₄-链烯基、具有 1 至 5 个相同或不同的卤原子氟和氯原子的 C₂-C₄-卤代链烯基，和苯氧基或苯硫基，它们各任选被选自下列的相同或不同取代基单至三取

代：卤素、硝基、氰基、C₁-C₄-烷基、具有 1 至 5 个相同或不同卤原子氟和氯原子的 C₁-C₄-卤代烷基、C₁-C₄-烷氧基、具有 1 至 5 个相同或不同卤原子氟和氯原子的 C₁-C₄-卤代烷氧基、C₁-C₄-烷硫基、具有 1 至 5 个相同或不同卤原子氟和氯原子的 C₁-C₄-卤代烷硫基、C₁-C₄-烷硫基-C₁-C₄-烷基、C₁-C₄-烷基磺酰基、具有 1 至 5 个相同或不同卤原子氟和氯原子的 C₁-C₄-卤代烷基磺酰基、和 C₁-C₄-烷氧基羰基，

Y 代表下列基团之一：



10 3. 根据权利要求 1 的式(I)化合物，其中

R¹ 代表甲基、乙基、正-或异丙基、正-、异-、仲-或叔丁基；CH₂F、CHF₂、CF₃、CH₂Cl、CH₂Br、甲氧基、乙氧基或环丙基，

R² 代表氢、甲基、乙基、甲氧基甲基、乙氧基甲基、甲基羰基、苯基羰基或甲磺酰基，

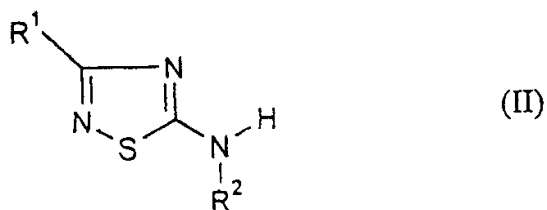
15 R³ 代表任选被选自下列的相同或不同取代基单至三取代的苯基：

20 氟、氯、溴、硝基、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、正-、异-、仲-或叔丁氧基；甲硫基、CF₃、OCF₃、OCHF₂、SCF₃、SCCl₂F、CH₂Br、CH₂Cl，和任选被选自下列的相同或不同取代基单至三取代的苯氧基：氟、氯、溴、硝基、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、正-、异-、仲-或叔丁氧基、甲硫基、甲硫基甲基、CF₃、OCF₃、OCHF₂、SCF₃、SCCl₂F、CH₂Br、CH₂Cl、甲氧基羰基、甲磺酰基和三氟甲磺酰基，和

Y 代表-CH₂-、-CH(CH₃)-、-CH₂CH₂-或-CH=CH-。

25 4. 制备根据权利要求 1 的式(I)化合物的方法，其特征在于，

在碱和稀释剂存在下，使式(II)的 5-氨基-1,2,4-噻二唑与式(III)的酰基卤反应



其中

R^1 和 R^2 各具有权利要求 1 中所述的含义,

5 Hal-CO-Y-R^3 (III)

其中

R^3 和 Y 各具有权利要求 1 中所述的含义, 且

Hal 代表卤素。

10 5. 农药组合物, 其特征在于, 它们包含至少一种根据权利要求 1 的式(I)化合物。

6. 根据权利要求 1 的式(I)化合物用于防治有害生物的应用。

7. 防治有害生物的方法, 其特征在于, 使根据权利要求 1 的式(I)化合物作用于有害生物和/或其栖生地。

8. 根据权利要求 1 的式(I)化合物制备农药组合物的应用。

说明书

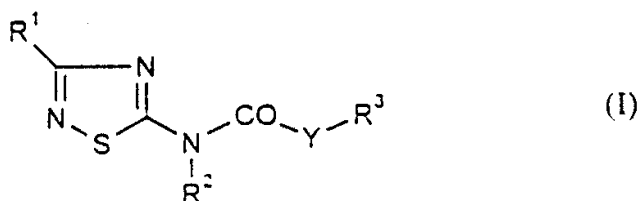
酰化的 5-氨基-1, 2, 4-噻二唑

5 本发明涉及新颖的酰化的 5-氨基-1, 2, 4-噻二唑类、其制备方法、以及防治有害动物及其作为杀真菌剂的应用。

业已知道, 某些酰化的 4-氨基-5-氨基异噻唑类具有杀虫性能(参见, 例如 EP-A-0 623 282)。

然而, 这些现有技术的化合物的效力与持效性并不总是令人满意, 特别是在低施用量和浓度下。

10 本发明提供新颖的式 (I) 的酰化的 5-氨基-1, 2, 4-噻二唑



15

其中

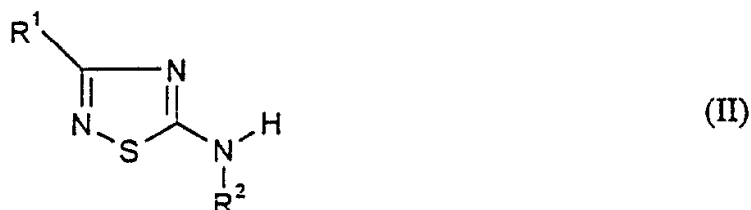
R^1 代表烷基、卤代烷基、烷氧基烷基、烷硫基烷基、烷氧基、烷硫基或任选取代的环烷基,

20 R^2 代表氢、烷基、卤代烷基、烷氧基烷基、烷基羰基、烷基磺酰基、均可任选取代的芳基羰基、芳基磺酰基或芳烷基或任选取代的环烷基,

R^3 代表任选取代的芳基、任选取代的环烷基或任选取代的环烯基, 和

Y 代表任选取代的亚烷基、亚烯基或亚烷氧基。

25 再者, 业已发现, 可如下获得式 (I) 的酰化的 5-氨基-1, 2, 4-噻二唑: 在碱和稀释剂存在下, 使式 (II) 的 5-氨基-1, 2, 4-噻二唑与式 (III) 的酰基卤反应



30

其中

R^1 和 R^2 各具有如上所述的含义,



其中

5 R^3 和 Y 各具有如上所述的含义, 且

Hal 代表卤素.

最后, 业已发现, 新颖的式(I)的酰化的 5-氨基-1, 2, 4-噻二唑具有突出的生物性能, 且特别适合于作为杀真菌剂和防治有害动物, 特别是农业、林业、贮存产品和材料保护以及卫生方面出现的昆虫、
10 蟑螂和线虫.

式(I)提供本发明的酰化的 5-氨基-1, 2, 4-噻二唑的一般定义.

现对在上下文中给出的化学式中提到的优选取代基或基团的范围说明如下.

R^1 优选代表 C_1 - C_4 -烷基、具有 1 至 5 个相同或不同卤原子如
15 氟、氯和溴原子的 C_1 - C_4 -卤代烷基、 C_1 - C_4 -烷氧基- C_1 - C_4 -烷基、 C_1 - C_4 -烷硫基- C_1 - C_4 -烷基、 C_1 - C_4 -烷氧基、 C_1 - C_4 -烷硫基、或任选被相同或不同的 C_1 - C_4 -烷基或卤素取代基单至三取代的 C_3 - C_6 -环烷基,

R^2 优选代表氢、 C_1 - C_4 -烷基、具有 1 至 5 个相同或不同卤原子
20 如氟和氯原子的 C_1 - C_4 -卤代烷基、 C_1 - C_4 -烷氧基- C_1 - C_4 -烷基、 C_1 - C_4 -烷基羰基、 C_1 - C_4 -烷基磺酰基、苯基羰基、苯基磺酰基或苄基, 它们各任选在苯环上被选自下列的相同或不同取代基单至三取代: 卤素、硝基、氨基、 C_1 - C_4 -烷基、具有 1 至 5 个相同或不同卤原子如氟和氯原子的 C_1 - C_2 -卤代烷基、 C_1 - C_4 -烷氧基、 C_1 - C_4 -烷硫基、具有 1
25 至 5 个相同或不同卤原子如氟和氯原子的 C_1 - C_2 -卤代烷氧基、或具有 1 至 5 个相同或不同卤原子如氟和氯原子的 C_1 - C_2 -卤代烷硫基, 或代表任选被相同或不同的 C_1 - C_4 -烷基或卤素取代基单至三取代的 C_3 - C_6 -环烷基,

R^3 优选代表任选被选自下列的相同或不同取代基单至三取代
30 的苯基: 卤素、硝基、氨基、 C_1 - C_{12} -烷基、具有 1 至 5 个相同或不同的卤原子如氟和氯原子的 C_1 - C_{12} -卤代烷基、 C_1 - C_{12} -烷氧基、具有 1 至 5 个相同或不同的卤原子如氟和氯原子的 C_1 - C_{12} -卤代烷氧

基、C₁-C₁₂-烷硫基、具有 1 至 5 个相同或不同的卤原子如氟和氯原子的 C₁-C₁₂-卤代烷硫基、C₂-C₁₂-链烯基、具有 1 至 5 个相同或不同的卤原子如氟和氯原子的 C₂-C₁₂-卤代链烯基、任选由相同或不同的 C₁-C₄-烷基或卤素取代基单至三取代的 C₃-C₈-环烷基，和苯基、

5 苯氧基、苯硫基或苄基，它们各任选被选自下列的相同或不同取代基单至三取代：卤素、硝基、氰基、C₁-C₄-烷基、具有 1 至 5 个相同或不同卤原子如氟和氯原子的 C₁-C₄-卤代烷基、C₁-C₄-烷氧基、具有 1 至 5 个相同或不同卤原子如氟和氯原子的 C₁-C₄-卤代烷氧基、C₁-C₄-烷硫基、具有 1 至 5 个相同或不同卤原子如氟和氯原子的 C₁-C₄-卤代烷硫基、C₁-C₄-烷硫基-C₁-C₄-烷基、C₁-C₄-烷基磺酰基、具有 1 至 5 个相同或不同卤原子如氟和氯原子的 C₁-C₄-卤代烷基磺酰基、和 C₁-C₄-烷氧基羰基，或代表 C₃-C₈-环烷基或 C₅-C₈-环烯基，它们各任选被选自下列的相同或不同取代基单至三取代：C₁-C₄-烷基、具有 1 至 5 个相同或不同卤原子如氟和氯原子的 C₁-C₄-卤代烷基、

15 C₁-C₄-烷氧基、具有 1 至 5 个相同或不同卤原子如氟和氯原子的 C₁-C₄-卤代烷氧基、C₃-C₈-环烷基，和任选被选自下列的相同或不同取代基单至三取代的苯基：卤素、氰基、硝基、C₁-C₄-烷基、具有 1 至 5 个相同或不同卤原子如氟和氯原子的 C₁-C₄-卤代烷基、C₁-C₄-烷氧基和具有 1 至 5 个相同或不同卤原子如氟和氯原子的 C₁-C₄-卤代烷氧基，和

20

Y 优选代表 C₁-C₆-亚烷基、C₁-C₆-羟基亚烷基、C₁-C₄-烷氧基-C₁-C₆-亚烷基、C₁-C₄-烷基羰氧基-C₁-C₆-亚烷基、氰基-C₁-C₆-亚烷基、具有 1 至 5 个相同或不同卤原子如氟和氯原子的 C₁-C₄-卤代亚烷基；或 C₃-C₆-环烷基-C₁-C₄-亚烷基、C₂-C₄-亚烯基或 C₁-C₄-亚烷氧基，它们各任选被选自由氟、氯和甲基组成的相同或不同取代基单至三取代。

25

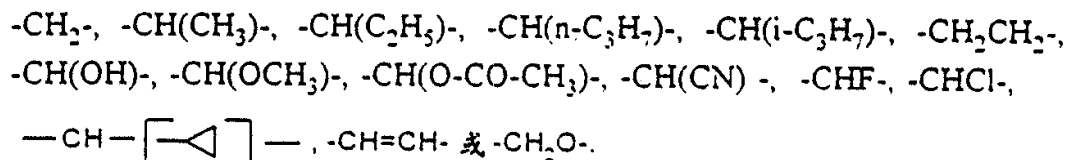
R¹ 特别优选代表甲基、乙基、正-或异丙基、正-、异-、仲-或叔丁基；CH₂F、CHF₂、CF₃、CH₂Cl、CH₂Br、CHClCH₃；甲氧基、乙氧基、甲氧基甲基、乙氧基甲基；甲硫基甲基或环丙基，

30 R² 特别优选代表氢、甲基、乙基、正-或异丙基；甲氧基甲基、乙氧基甲基、正丙氧基甲基、正丁氧基甲基；甲基羰基、甲基磺酰基；苯基羰基或苄基，它们任选被选自由氟、氯、甲基或三氟甲基组成的

相同或不同取代基单或二取代；或环丙基，

- 5 R^3 特别优选代表任选被选自下列的相同或不同取代基单至三取代的苯基：卤素、硝基、氟基、C₁-C₁₂-烷基、具有1至5个相同或不同的卤原子如氟和氯原子的C₁-C₁₂-卤代烷基、C₁-C₄-烷氧基、具有1至5个相同或不同的卤原子如氟和氯原子的C₁-C₄-卤代烷氧基、C₁-C₄-烷硫基、具有1至5个相同或不同的卤原子如氟和氯原子的C₁-C₄-卤代烷硫基、C₂-C₄-链烯基、具有1至5个相同或不同的卤原子如氟和氯原子的C₂-C₄-卤代链烯基，和苯氧基或苯硫基，它们各任选被选自下列的相同或不同取代基单至三取代：卤素、硝基、氟基、C₁-C₄-烷基、具有1至5个相同或不同卤原子如氟和氯原子的C₁-C₄-卤代烷基、C₁-C₄-烷氧基、具有1至5个相同或不同卤原子如氟和氯原子的C₁-C₄-卤代烷氧基、C₁-C₄-烷硫基、具有1至5个相同或不同卤原子如氟和氯原子的C₁-C₄-卤代烷硫基、C₁-C₄-烷硫基-C₁-C₄-烷基、C₁-C₄-烷基磺酰基、具有1至5个相同或不同卤原子如氟和氯原子的C₁-C₄-卤代烷基磺酰基，和C₁-C₄-烷氧基羰基。
- 10
- 15

Y 特别优选代表下列基团之一：



20

R^1 非常特别优选代表甲基、乙基、正-或异丙基、正-、异-、仲-或叔丁基；CH₂F、CHF₂、CF₃、CH₂Cl、CH₂Br、甲氧基、乙氧基或环丙基，

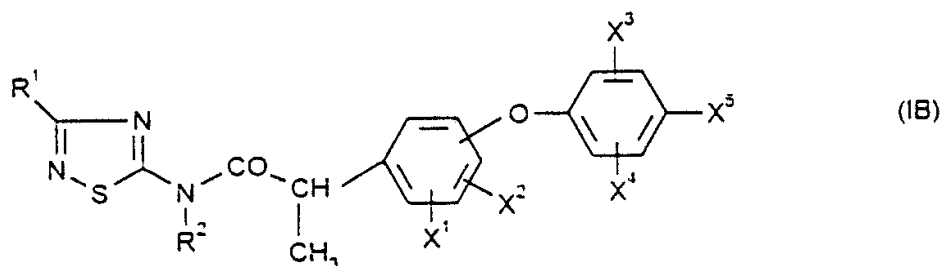
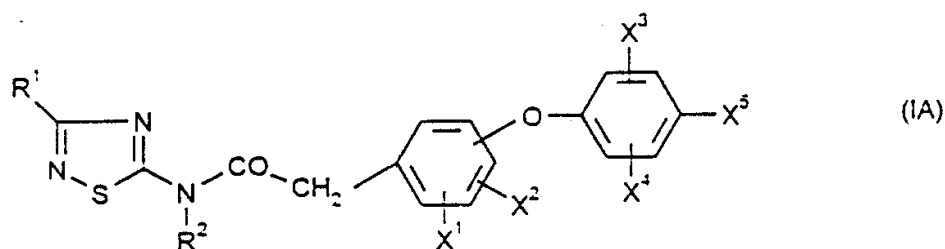
25 R^2 非常特别优选代表氢、甲基、乙基、甲氧基甲基、乙氧基甲基、甲基羰基、苯基羰基或甲磺酰基，

30 R^3 非常特别优选代表任选被选自下列的相同或不同取代基单至三取代的苯基：氟、氯、溴、硝基、氟基、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、正-、异-、仲-或叔丁氧基；甲硫基、CF₃、OCF₃、OCHF₂、SCF₃、SCCl₂F、CH₂Br、CH₂Cl，和任选被选自下列的相同或不同取代基单至三取代的苯氧基：氟、氯、溴、硝基、氟基、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、正-、异-、

仲-或叔丁氧基、甲硫基、甲硫基甲基、CF₃、OCF₃、OCHF₂、SCF₃、SCCl₂F、CH₂Br、CH₂Cl、甲氧基羰基、甲磺酰基和三氟甲磺酰基，和

Y 非常特别优选代表 -CH₂-、-CH(CH₃)₃-、-CH₂CH₂- 或 -CH=CH-。

优选的本发明化合物是式 (IA) 和 (IB) 物质：



其中

R¹ 和 R² 各具有上面提到的一般、优选、特别优选和非常特别优选的含义，且

20 X¹、X²、X³、X⁴ 和 X⁵ 各代表上文在 R³ 之下针对苯基或苯氧基列出的一般、优选、特别优选和非常特别优选的取代基，且

X¹、X²、X³ 和 X⁴ 还各可以代表氢。

另一组优选的化合物是这样的式 (IA) 或 (IB) 物质，其中苯氧基处于基团 NR²-CO-CH₂-或 NR²-CO-CH(CH₃)的对位。这些化合物中，特别优选的是那些其中 X¹、X²、X³ 和 X⁴ 取代基各代表氢的化合物。

上面提到的基团的一般和优选的定义或说明适合于终产物及相应的前体和中间体。这些定义可以按需要相互组合，即，在各自优选范围内的组合也是可能的。

对于本发明的目的而言，优选的是那些其中存在上面提到的优选含义组合的式 (I) 化合物。

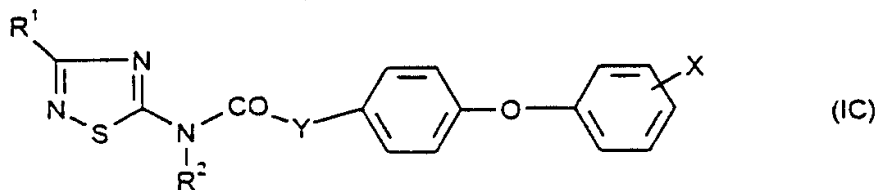
对于本发明的目的而言，特别优选的是那些其中存在上面提到的特别优选含义组合的式 (I) 化合物。

对于本发明的目的而言, 非常特别优选的是那些其中存在上面提到的非常特别优选含义组合的式(I)化合物。

在上下文提到的基团的定义中, 烃基如烷基或链烯基各可以是一甚至在与杂原子组合时如烷氧基或烷硫基—其可能情况下的直链或支链。

除了制备实施例外, 式(IC)化合物的具体实例包括:

表 A



R ¹	R ²	Y	X
C ₂ H ₅	H	CH ₂	4-CN
C ₂ H ₅	H	CH ₂	4-NO ₂
C ₂ H ₅	H	CH ₂	4-Cl
C ₂ H ₅	H	CH ₂	4-OCF ₃
C ₂ H ₅	H	CH ₂	4-CF ₃
C ₂ H ₅	H	CH ₂	4-SCF ₃
C ₂ H ₅	H	CH ₂	4-SCH ₃
C ₂ H ₅	H	CH ₂	4-SO ₂ CH ₃
C ₂ H ₅	H	CH ₂	4-SO ₂ CF ₃
C ₂ H ₅	H	CH ₂	4-CO ₂ CH ₃
C ₂ H ₅	H	CHCH ₃	4-CN
C ₂ H ₅	H	CHCH ₃	4-NO ₂
C ₂ H ₅	H	CHCH ₃	4-Cl
C ₂ H ₅	H	CHCH ₃	4-OCF ₃
C ₂ H ₅	H	CHCH ₃	4-CF ₃
C ₂ H ₅	H	CHCH ₃	4-SCF ₃
C ₂ H ₅	H	CHCH ₃	4-SCH ₃
C ₂ H ₅	H	CHCH ₃	4-SO ₂ CH ₃
C ₂ H ₅	H	CHCH ₃	4-SO ₂ CF ₃
C ₂ H ₅	H	CHCH ₃	4-CO ₂ CH ₃

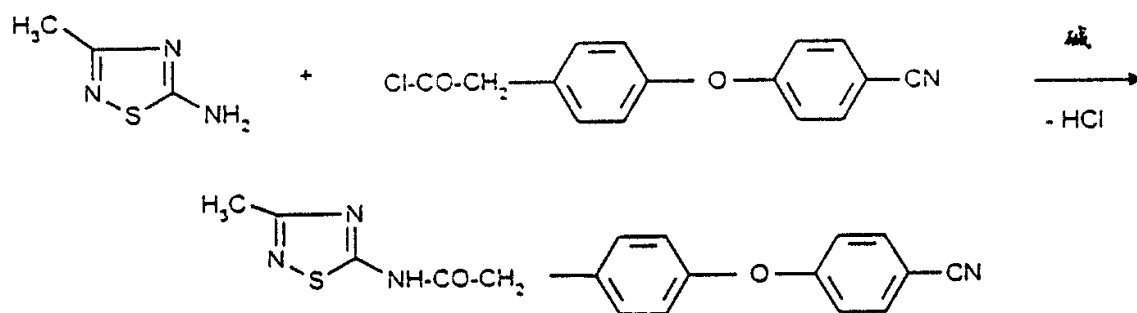
5

C ₂ H ₅	H	CH ₂ CH ₂	4-CN
C ₂ H ₅	H	CHCH	4-CN
C ₂ H ₅	H	CH ₂ O	4-CN
C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₂	4-CN
C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₂	4-NO ₂
C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₂	4-OCF ₃
C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₂	4-Cl
C ₂ H ₅	COCH ₃	CH ₂	4-CN

10

如果, 例如, 使用 5-氨基-3-甲基-1, 2, 4-噻二唑和 [4-(4-氰基) 苯氧基] 苯基乙酰氯作为制备式 (I) 化合物的起始原料, 则本发明方法的反应途径可以用下列示意式来代表:

15



20

在本发明方法中用作起始原料的式 (II) 的 5-氨基-1, 2, 4-噻二唑是已知的 (参见, 例如 EP-A-0 455 356; Gazz. Chim. Ital. [意大利化学公报] 1977, 107, 第 1 页或 Chem. Ber. [化学报告] 195, 87, 第 57 页) 和/或可以用已知的方法制备 (参见, 例如上面提供的文献的参考文献)。

25

在本发明方法中也用作起始原料的式 (III) 的酰基卤是有机化学上通常已知的化合物。在式 (III) 中, Hal 优选代表氯或溴。

制备式 (I) 化合物的本发明方法是在稀释剂存在下进行的。适合的稀释剂是所有的常规稀释剂。

30

优选的稀释剂是任选卤代的脂族或芳族烃、醚类或腈类, 例如, 环己烷、甲苯、氯苯、氯仿、二氯甲烷、二氯乙烷、二噁烷、四氢呋喃、乙醚或乙腈。

制备式(I)化合物的本发明方法是在碱存在下进行的。

适合的碱是所有的常规质子受体。优选的碱是碱金属氢氧化物或碱土金属氢氧化物、碱金属碳酸盐或碱土金属碳酸盐、碱金属碳酸氢盐或碱土金属碳酸氢盐或含氮碱。实例包括氢氧化钠、氢氧化钙、碳酸钾、碳酸氢钠、三乙胺、二苄基胺、二异丙胺、吡啶、喹啉、二氮杂二环辛烷(DABCO)、二氮杂二环壬烯(DBN)和二氮杂二环十一碳烯(DBU)。

本发明方法的反应温度可以在相对宽的范围内变化。通常，此方法是在-40℃至+200℃的温度，优选在0℃至100℃下进行的。

10 在进行本发明方法时，每摩尔的式(II)的5-氨基-1,2,4-噻二唑一般采用1至2摩尔，优选1至1.5摩尔的式(III)的酰基卤。

在一些情况下，有利地是采用氢卤化物，特别是氢氯化物形式的式(II)的5-氨基-1,2,4-噻二唑类。

终产物的处理与分离是用常规方式进行的。

15 本发明活性化合物适合防治出现在农业、森林、贮藏产品和材料保护以及卫生方面的动物害虫，特别是昆虫、螨类和线虫。它们优选采用作物保护剂。这些活性化合物具有良好的植物耐受性且对温血动物低毒。它们对正常敏感的和有抗性的种类和对所有或某些生长发育阶段有活性。上述害虫包括：

20 等足目，例如，潮虫(*Oniscus asellus*)、鼠妇(*Armadillidium vulgare*)和斑鼠妇(*Porcellio scaber*)。

倍足目，例如，具斑马陆(*Blaniulus guttulatus*)。

唇足目，例如，食果地蜈蚣(*Geophilus carpophagus*)和蚰蜒(*Scutigera spec*)。

25 综合目，例如，洁么蚰(*Scutigera immaculata*)。

缨尾目，例如，西洋衣鱼(*Lepisma saccharina*)。

弹尾目，例如，棘跳虫(*Onychiurus armatus*)。

直翅目，例如，东方蜚蠊(*Blatta orientalis*)、美洲大蠊(*Periplaneta americana*)、马德拉蜚蠊(*Leucophaea maderae*)、德国小蠊(*Blattella germanica*)、家蟋蟀(*Acheta domesticus*)、蝼蛄属(*Gryllotalpa spp.*)、热带飞蝗(*Locusta migratoria migratorioids*)、殊种蚱蜢(*Melanoplus*

30

differentialis)和沙漠蝗(*Schistocerca gregaria*).

革翅目, 例如, 欧洲球蝻(*Forficula auricularia*).

等翅目, 例如, 犀白蚁属(*Reticulitermes* spp.).

虱目, 例如, 体虱(*Pediculus humanus corporis*)、血虱属
5 (*Haematopinus* spp.)和顎虱属(*Linognathus* spp.).

食毛目, 例如, 啮毛虱属(*Trichodectes* spp.)和畜属虱
(*Damalinea* spp.).

缨翅目, 例如, 温室条蓟马(*Hercinothrips femoralis*)和棉蓟
马(*Thrips tabaci*).

10 半翅目, 例如, 扁盾蝽属(*Eurygaster* spp.)、中棉红蝽
(*Dysdercus intermedius*)、甜菜拟网蝽(*Piesma quadrata*)、温
带臭蝽(*Cimex lectularius*)、长红猎蝽(*Rhodnius prolixus*)和
锥蝽属(*Triatoma* spp.).

同翅目, 例如, 甘蓝粉虱(*Aleurodes brassicae*)、甘薯粉虱
15 (*Bemisia tabaci*)、温室粉虱(*Trialeurodes vaporariorum*)、棉
蚜(*Aphis gossypii*)、甘蓝蚜(*Brevicoryne brassicae*)、茶蔗隐
瘤蚜(*Cryptomyzus ribis*)、甜菜蚜(*Aphis fabae*)、苹果蚜(*Aphis*
pomi)、苹果绵蚜(*Eriosoma lanigerum*)、桃大尾蚜(*Hyalopterus*
arundinis)、美核桃根瘤蚜(*Phylloxera vastatrix*)、瘿绵蚜属
20 (*Pemphigus* spp.)、麦长管蚜(*Macrosiphum avenae*)、瘤额蚜属
(*Myzus* spp.)、忽布疣蚜(*Phorodon humili*)、禾谷缢管蚜
(*Rhopalosiphum padi*)、微叶蝉属(*Empoasca* spp.)、钝鼻叶蝉
(*Euscelis bilobatus*)、黑尾叶蝉(*Nephotettix cincticeps*)、
水土坚蚧(*Lecanium corni*)、油橄榄黑蝽蚧(*Saissetia oleae*)、灰
25 稻虱(*Laodelphax striatellus*)、稻褐飞虱(*Nilaparvata*
lugens)、红肾圆盾蚧(*Aonidiella aurantii*)、夹竹桃园蚧
(*Aspidiotus hederae*)、粉蚧属(*Pseudococcus* spp.)和木虱属
(*Psylla* spp.).

鳞翅目, 例如, 棉红铃虫(*Pectinophora gossypiella*)、松天
30 蛾(*Bupalus piniarius*)、冬尺蛾(*Cheimatobia brumata*)、苹细
蛾(*Lithocolletis blancardella*)、苹果巢蛾(*Hyponomeuta*
padella)、小菜蛾(*Plutella maculipennis*)、天幕毛虫

(*Malacosoma neustris*)、黄毒蛾(*Euproctis chrysorrhoea*)、毒蛾属(*Lymantria* spp.)、棉潜蛾(*Bucculatrix thurberiella*)、桔潜叶蛾(*Phyllocnistis citrella*)、地老虎属(*Agrotis* spp.)、切根虫属(*Euxoa* spp.)、夜蛾属(*Feltia* spp.)、棉斑实蛾(*Earias insulana*)、棉铃虫属(*Heliothis* spp.)、甜菜夜蛾(*Spodoptera exigua*)、甘蓝夜蛾(*Mamestra brassicae*)、小眼夜蛾(*Panolis flammea*)、斜纹夜蛾(*Spodoptera litura*)、灰翅夜蛾属(*Spodoptera* spp.)、粉纹夜蛾(*Trichoplusia ni*)、苹囊蛾(*Carpocapsa pomonella*)、粉蝶属(*Pieris* spp.)、禾草螟属(*Chilo* spp.)、玉米螟(*Pyrausta nubilalis*)、地中海粉斑螟(*Ephestia kuehniella*)、大蜡螟(*Galleria mellonella*)、幕衣蛾(*Tineola bisselliella*)、袋衣蛾(*Tinea pellionella*)、褐织蛾(*Hofmannophila pseudospretella*)、亚麻黄卷蛾(*Cacoecia podana*)、*Capua reticulana*、枞色卷蛾(*Choristoneura fumiferana*)、葡萄果蠹蛾(*Clysia ambiguella*)、茶长卷蛾(*Homona magnanima*)和栎绿卷蛾(*Tortrix viridana*)。

鞘翅目，例如，具斑窃蠹(*Anobium punctatum*)、谷蠹(*Rhizopertha dominica*)、被甲豆象(*Bruchidius obtectus*)、大豆象(*Acanthoscelides obtectus*)、家天牛(*Hylotrupes bajulus*)、赤杨紫跳甲(*Agelasrtica alni*)、马铃薯甲虫(*Leptinotarsa decemlineata*)、辣根猿叶甲(*Phaedon cochleariae*)、条叶甲属(*Diabrotica* spp.)、油菜蓝跳甲(*Psylliodes chrysocephala*)、墨西哥豆甲(*Epilachna varivestis*)、隐翅甲属(*Atomaria* spp.)、锯谷盗(*Oryzaephilus surinamensis*)、花象甲属(*Anthonomus* spp.)、米象属(*Sitophilus* spp.)、葡萄黑耳喙象(*Otiorrhynchus sulcatus*)、香蕉根象甲(*Cosmopolites sordidus*)、甘蓝荚象甲(*Ceuthorrhynchus assimilis*)、苜蓿叶象虫(*Hypera postica*)、皮蠹属(*Dermestes* spp.)、斑皮蠹属(*Trogoderma* spp.)、圆皮蠹属(*Anthrenus* spp.)、毛蠹属(*Attagenus* spp.)、粉蠹属(*Lyctus* spp.)、油菜花露尾甲(*Meligethes aeneus*)、蛛甲属(*Ptinus* spp.)、金黄蛛甲(*Niptus hololeucus*)、裸蛛甲(*Gibbium psylloides*)、拟谷盗

属(*Tribolium* spp.)、黄粉虫(*Tenebrio molitor*)、叩头虫属(*Agriotes* spp.)、宽胸叩头虫属(*Conoderus* spp.)、西方五月鳃角金龟(*Melolontha melolontha*)、马铃薯鳃角金龟(*Amphimallon sostitialis*)和褐新西兰肋翅鳃角金龟(*Costelytra zealandica*)。

膜翅目，例如，锯角叶蜂属(*Diprion* spp.)、叶蜂属(*Hoplocampa* spp.)、田蚁属(*Lasius* spp.)、小家蚁(*Monomorium pharaonis*)和胡蜂(*Vespa* spp.)。

双翅目，例如，伊蚊属(*Aedes* spp.)、按蚊属(*Anopheles* spp.)、库蚊属(*Culex* spp.)、黄猩猩果蝇(*Drosophila melanogaster*)、蝇属(*Musca* spp.)、厕蝇属(*Fannia* spp.)、红头丽蝇(*Callophora erythrocephala*)、绿蝇属(*Lucilia* spp.)、金蝇属(*Chrysomya* spp.)、疽蝇属(*Cuterebra* spp.)、胃蝇属(*Gastrophilus* spp.)、虱蝇属(*Hyppobosca* spp.)、螫蝇属(*Stomoxys* spp.)、狂蝇属(*Oestrus* spp.)、皮蝇属(*Hypoderma* spp.)、虻属(*Tabanus* spp.)、塘螂属(*Tannia* spp.)、花园毛蚊(*Bibio hortulanus*)、瑞典麦杆蝇(*Oscinella frit*)、草种蝇属(*Phorbia* spp.)、菠菜潜叶花蝇(*Pegomyia hyoscyami*)、地中海实蝇(*Ceratitis capitata*)、油橄榄实蝇(*Dacus oleae*)和沼泽大蚊(*Tipula paludosa*)。

蚤目，例如，印鼠客蚤(*Xenopsylla cheopis*)、毛列蚤属(*Ceratophyllus* spp.)和猫栉头蚤(*Ctenocephalides felis*)。

蛛形目，例如，蝎(*Scorpio maurus*)和毒寇蛛(*Latrodectus mactans*)。

25 蜱螨目，例如，粗脚粉螨(*Acarus siro*)、隐喙蜱属(*Argas* spp.)、钝喙蜱属(*Ornithodoros* spp.)、鸡皮刺螨(*Dermanyssus gallinae*)、茶蔗瘰螨(*Eriophyes ribis*)、柑桔锈螨(*Phyllocoptiruta oleivora*)、牛蜱属(*Boophilus* spp.)、扇头蜱属(*Rhipicephalus* spp.)、花蜱属(*Amblyomma* spp.)、玻眼蜱属(*Hyalomma* spp.)、硬蜱属(*Ixodes* spp.)、瘰螨属(*Psoroptes* spp.)、皮螨属(*Chorioptes* spp.)、疥螨属(*Sarcoptes* spp.)、跗线螨属(*Tarsonemus* spp.)、苜蓿苔螨(*Bryobia praetiosa*)、

全爪螨属(*Panonychus* spp.)和叶螨属(*Tetranychus* spp.).

植物寄生线虫包括例如垫刃线虫(*Pratylenchus* spp.)、毕肖穿孔线虫(*Radopholus similis*)、*Ditylenchus dipsaci*、*Tylenchulus semipenetrans*、异皮线虫(*Heterodera* spp.)、囊线虫(*Globodera* spp.)、根结线虫(*Meloidogyne* spp.)、滑刃线虫(*Aphelenchoides* spp.)、*Longidorus* spp.、剑线虫(*Xiphinema* spp.)和鬃根线虫(*Trichodorus* spp.).

本发明式(I)化合物的突出之处在于其强的杀虫和杀螨活性。

它们可以用来特别成功地防治植食性昆虫,例如对辣根猿叶甲(*Phaedon cochleariae*)幼虫,小菜蛾(*Plutella maculipennis*)幼虫,黑尾叶蝉(*Nephotettix cincticeps*),桃蚜(*Myzus persicae*)和草地贪夜蛾(*Spodoptera frugiperda*)幼虫,或防治植食性的蜉蝣,例如对二点叶螨(*Tetranychus urticae*).

本发明的活性化合物具有强的杀微生物活性,且可以在作物保护中和在材料保护中采用来防治有害微生物如真菌和细菌。

杀真菌剂采用在作物保护中,用于防治根肿菌纲、卵菌纲、壶菌纲、接合菌纲、子囊菌纲、担子菌纲和半知菌类。

杀细菌剂采用在作物保护中,用于防治如假单胞菌科、根瘤菌科、肠杆菌科、棒状杆菌科和链霉菌科。

上面列出的某些引起真菌病害和细菌病害的病原体以属名给出,可以提到的非限定性实例有:

黄单胞菌属,如田野黄单胞菌稻变种(*Xanthomonas campestris* pv. *oryzae*);

假单胞菌属,如黄瓜细菌性角斑病菌(*Pseudomonas syringae* pv. *lachrymans*);

欧文氏菌属,如解淀粉欧文氏菌(*Erwinia amylovora*);

腐霉属,如终极腐霉(*Pythium ultimum*);

疫霉属,如蔓延疫霉(*Phytophthora infestans*);

假霜霉属,如葎草假霜霉(*Pseudoperonospora humuli*)或古巴假霜霉(*P. cubensis*);

单轴霉属,如葡萄生单轴霉(*Plasmopara viticola*);

盘梗霉属,如莴苣盘梗霉(*Bremia lactucae*)

霜霉属, 如豌豆霜霉 (*Peronospora pisi*) 或芸苔霜霉 (*P. brassicae*);

白粉菌属, 如禾白粉菌 (*Erysiphe graminis*);

单丝壳属, 如苍耳单丝壳菌 (*Sphaerotheca fuliginea*);

5 柄球菌属, 如苹果白粉病柄球菌 (*Podosphaera leucotricha*);

黑星菌属, 如苹果黑星菌 (*Venturia inaequalis*);

核腔菌属, 如圆核腔菌 (*Pyrenophora teres*) 或麦类核腔菌 (*P. graminea*) (分生孢子形式: *Drechslera*, 异名: 长蠕孢属 (*Helminthosporium*));

10 旋孢腔菌属, 如禾旋孢腔菌 (*Cochliobolus sativus*) (分生孢子形式: *Drechslera*, 异名: 长蠕孢属 (*Helminthosporium*));

单孢锈属, 如菜豆单孢锈菌 (*Uromyces appendiculatus*);

柄锈属, 如隐匿柄锈菌 (*Puccinia recondita*);

核盘菌属, 例如油菜核盘菌 (*Sclerotinia sclerotiorum*);

15 腥黑粉菌属, 如小麦网腥黑粉菌 (*Tilletia caries*);

黑粉菌属, 如裸黑粉菌 (*Ustilago nuda*) 或燕麦散黑粉菌 (*U. avenae*);

薄膜革菌属, 如佐佐木氏薄膜革菌 (*Pellicularia sasakii*);

梨孢菌属, 如稻梨孢菌 (*Pyricularia oryzae*);

20 镰孢属, 如大刀镰孢 (*Fusarium culmorum*);

葡萄孢属, 如灰色葡萄孢 (*Botrytis cinerea*);

壳针孢属, 如颖枯壳针孢 (*Septoria nodorum*);

小球腔菌属, 如颖枯病小球腔菌 (*Leptosphaeria nodorum*);

尾孢属, 如变灰尾孢菌 (*Cercospora canescens*);

25 链格孢属, 如甘蓝黑斑病链格孢菌 (*Alternaria brassicae*),

和

假小尾孢菌属, 如柔毛假小尾孢菌 (*Pseudocercospora herpotrichoides*).

30 在防治植物病害所需浓度下本发明化合物能被植物很好地耐受这一事实, 使得活性化合物可以处理植物的地上部分、无性繁殖原种和种子以及土壤。

本发明活性化合物可以特别成功地用于防治果树和蔬菜生长和

葡萄栽培中的病害，例如对单轴霉菌属的种类。它们也可特别成功地用于防治禾谷类病害，例如，对旋孢腔菌属、小球腔菌属和白粉菌属的种类，或用于防治稻病害，例如，对引起稻瘟病的病原菌 (*Pyricularia oryzae*)。此外，本发明化合物可以用来增加作物的产量。

在保护材料时，本发明物质可以用来保护工业材料，使之免受有害微生物的侵害和破坏。

在本文中，工业材料的意思是已制备出的用于工业中的无生命材料。例如，可以用本发明的活性化合物保护而不受微生物改变或破坏的工业材料可以是粘合剂、上浆剂、纸和纸板、织物、皮革、木材、涂料和塑料制品、润滑冷却剂和可以受有害微生物的侵害和破坏的其它材料。在意欲保护的材料这一方面，还可以提到生产性工厂的一部分，例如冷却水循环，它可以受到微生物繁殖的不利影响。在本发明中，可以提到的工业材料优选是粘合剂、上浆剂、纸和纸板、皮革、木材、涂料、润滑冷却剂和导热液体。

可以影响工业材料，使之变质或改变的微生物是例如细菌、真菌、酵母、藻类和形成粘液的微生物。优选的是，本发明活性化合物作用于真菌，特别是霉菌，和对形成粘液的微生物和藻类。

可以以例举的方式提到的下列属的微生物：

- 链格孢属，如纤细链格孢 (*Alternaria tenuis*),
- 曲霉属，如黑色曲霉 (*Aspergillus niger*),
- 毛壳霉属，如球毛壳霉 (*Chaetomium globosum*),
- 粉孢菌属，如单纯粉孢菌 (*Coniophora puetana*),
- 香菇属，如虎皮香菇 (*Lentinus tigrinus*),
- 青霉属，如灰绿青霉 (*Penicillium glaucum*),
- 多孔菌属，变色多孔菌 (*Polyporus versicolor*),
- 短柄霉属，如出芽短柄霉 (*Aureobasidium pullulans*),
- Sclerophoma*, 如 *S. pityophila*,
- 木霉属，如绿色木霉 (*Trichoderma viride*),
- 埃希氏杆菌属，如大肠杆菌 (*Escherichia coli*),
- 假单胞菌属，如铜绿假单胞菌 (*Pseudomonas aeruginosa*),
- 葡萄球菌属，如金黄色葡萄球菌 (*Staphylococcus aureus*).

根据其具体的物理和 / 或化学特性不同, 活性化合物可以转化成常规剂型, 如溶液、乳剂、悬浮剂、粉剂、泡沫剂、膏剂、颗粒剂、气雾剂、聚合物中的细微胶囊和用于种子的包衣组合物、以及 ULV 冷和热雾剂。

5 这些制剂可以用已知的方式生产, 例如, 将活性化合物与填充剂, 即液体溶剂、压力下液化的气体和 / 或与固体载体混合, 并任选使用表面活性剂, 即乳化剂和 / 或分散剂和 / 或起泡剂。在用水作填充剂的情况下, 也可以用比如有机溶剂作助溶剂。作为液体溶剂, 适合的主要有: 芳族化合物类, 如二甲苯, 甲苯或烷基萘, 氯代芳族化合物或氯代脂肪烃, 如氯代苯类、二氯乙烷类或二氯甲烷, 脂族烃, 10 如环己烷或石蜡, 例如石油馏份, 醇类, 如丁醇或乙二醇以及其醚和酯, 酮类, 如丙酮、甲乙酮、甲基异丁基酮或环己酮, 强极性溶剂, 如二甲基甲酰胺或二甲基亚砷, 以及水。液化气体填充剂或载体应理解为在环境温度和常压下是气体的液体, 例如气雾抛射剂如卤代烃, 15 或是丁烷、丙烷、氮气和二氧化碳。适合的固体载体是: 例如磨碎的天然矿物质如高岭土、粘土、滑石、白垩、石英、硅镁土、蒙脱石或硅藻土, 和磨碎的合成矿物质, 如高分散二氧化硅、矾土和硅酸盐。用于颗粒剂的固体载体适合的有: 例如压碎并分级的天然矿物质如方解石、大理石、浮石、海泡石和白云石, 以及有机和无机粉的合成颗粒, 和如下有机物的颗粒: 锯木屑、椰壳、玉米穗轴和烟茎; 适合的 20 乳化剂和 / 或起泡剂是: 例如非离子和阴离子乳化剂, 如聚氧乙烯脂肪酸酯、聚氧乙烯脂肪醇醚, 例如, 烷基芳基聚乙二醇醚, 烷基磺酸盐, 烷基硫酸盐, 芳基磺酸盐以及白蛋白水解产物; 适合的分散剂是: 例如, 木素亚硫酸废液和甲基纤维素。

25 制剂中可以使用粘合剂如粉状、颗粒或乳胶形式的羧甲基纤维素和天然和合成聚合物, 如阿拉伯胶、聚乙烯醇和聚乙酸乙烯酯, 以及天然磷脂, 如脑磷脂和卵磷脂, 和合成磷脂。其它的粘合剂可以是矿物油和植物油。

30 也可能使用着色剂, 如无机颜料, 例如氧化铁、氧化钛和普鲁士蓝, 和有机染料, 如茜素染料、偶氮染料和金属酞菁染料, 和微量营养素如铁、锰、硼、铜、钴、钼和锌盐。

制剂中通常含有按重量计 0.1 至 95% 的活性化合物, 优选 0.5

至 90%。

本发明活性化合物可以以其原样或以其制剂使用，也可以与杀真菌剂、杀细菌剂、杀螨剂、杀线虫剂或杀虫剂混合使用，由此拓宽作用谱或防止抗性产生。在许多情况下，获得增效作用，即混合物的活性超过单个组分的活性。

混合物中的共组分的实例是下列化合物：

杀真菌剂：

aldimorph、氯丙磷酸、氯丙磷酸钾盐、andoprim、敌菌灵、戊环唑、azoxystrobin、苯霜灵、碘萎灵、苯菌灵、benzamacril、benzamacril-isobutyl、双苯氯酰磷、乐杀螨、联苯、双苯三唑醇、灭瘟素、糠菌唑、磺酸丁嘧啶、丁赛特、石硫合剂、capsimycin、敌菌丹、克菌丹、多菌灵、萎锈灵、carvon、灭螨猛、灭瘟唑、chlorfenazole、地茂散、氯化苦、百菌清、乙菌利、chlozylacon、代森盐、霜脍氯、环唑醇、cyprodinil、酯菌胺、debacarb、双氯酚、苄氯三唑醇、抑菌灵、哒菌清、氯硝胺、乙霉威、恶醚唑、甲嘧啶醇、烯酰吗啉、烯唑醇、烯唑醇-M、二硝巴豆酸酯、二苯胺、吡菌硫、灭菌磷、二嗪农、十二环吗啉、多果定、联氯恶唑酮、克瘟散、环氧唑(epoxyconazole)、乙环唑、乙嘧酚、土菌灵、famoxadon、氯苯嘧啶醇、苯氯唑、呋菌胺、种衣酯、拌种咯、苯锈啶、丁苯吗啉、乙酸三苯基锡、三苯羟基锡、福美铁、嘧菌脒、氟啶胺、flumetover、氯氯菌核利、氟喹唑(fluquinconazole)、调啶醇、氟哇唑、磺菌胺、氯酰胺、粉唑醇、灭菌丹、乙磷铝、乙磷钠、四氯苯酞、麦穗宁、呋霜灵、furametqyr、二甲呋酰苯胺、呋菌唑、呋醚唑、拌种胺、双胍辛、六氯苯、己唑醇、甲羟异恶唑、抑霉唑、酰胺唑、双胍辛、双胍辛 albesilate、双胍辛醋酸盐、iodocarb、ipconazole、异稻瘟净、异菌脲、irumamycin、稻瘟灵、isovaledione、春日霉素、kresoxim-methyl、铜制剂(如氢氧化铜、环烷酸铜、碱式氯化铜、硫酸铜、氧化铜、喹啉酮和波尔多混合物)、代森锰铜、代森锰锌、代森锰、meferimzone、嘧菌胺、灭锈胺、甲霜灵、metconazole、磺菌威、呋菌胺、代森联、氯苯咯菌胺、噻菌胺、米多霉素、腈菌唑、甲菌利、福美镍、异丙消、氯苯嘧啶醇、甲呋酰胺、恶酰胺、oxamocarb、噻菌酮、氧化萎锈灵、oxyfenthiin、多效唑、稻瘟酯、

- 戊菌唑、戊菌隆、稻病磷、匹马菌素、吡啶宁、多氧霉素、polgoxorim、烯丙异噻唑、咪鲜安、二甲菌核利、霜霉威、propanosine-sodium、丙环唑、甲基代森锌、定菌磷、啉斑肟、pyrimethanil、咯嗪酮、氯吡啶醚、quinconazole、五氯硝基苯、硫磺和硫制剂、戊唑醇、酞枯酸、四氯硝基苯、调环烯、氟醚唑、噻菌灵、噻菌腈、噻氟菌胺 (thifluzamide)、甲基托布津、福美双、tioxyimid、甲基立枯灵、对甲抑菌灵、三唑酮、三唑醇、十三吗唑、氟菌唑、噻菌灵、三环唑、环吗啉、氟菌唑、噻菌灵、triticonazole、烯效唑、稻纹散、乙烯菌核利、烯霜苄唑、zaliramide、代森锌、福美锌, 以及
- 10 Digger G、OK-8705、OK-8801、 α -(1,1-二甲基乙基)- β -(2-苯氧基乙基)-1H-1,2,4-三唑-1-乙醇、 α -(2,4-二氯苯基)- β -氟- β -丙基-1H-1,2,4-三唑-1-乙醇、 α -(2,4-二氯苯基)- β -甲氧基- α -甲基-1H-1,2,4-三唑-1-乙醇、 α -(5-甲基-1,3-二噁烷-5-基)- β -[[4-三氟甲基]-苯基]-亚甲基]-1H-1,2,4-三唑-1-乙醇、
- 15 (5RS,6RS)-6-羟基-2,2,7,7-四甲基-5-(1H-1,2,4-三唑-1-基)-3-辛酮、(E)- α -(甲氧基亚氨基)-N-甲基-2-苯氧基-苯基乙酰胺、{2-甲基-1-[[[1-(4-甲基苯基)-乙基]-氨基]-羰基]-丙基}-氨基甲酸异丙酯、1-(2,4-二氯苯基)-2(1H-1,2,4-三唑-1-基)乙酮-0-(苯基甲基)-肟、1-(2-甲基-1-萘烯基)-1H-吡咯-2,5-二酮、1-(3,5-二氯苯基)-3-(2-丙烯基)-2,5-吡咯烷二酮、1-[(二碘甲基)-磺酰基]-4-甲基苯、1-[[2-(2,4-二氯苯基)-1,3-二氧戊环-2-基]-甲基]-1H-咪唑、1-[[2-(4-氯苯基)-3-苯基环氧乙烷基]-甲基]-1H-1,2,4-三唑、1-[1-[2-[(2,4-二氯苯基)-甲氧基]-苯基]-乙烯基]-1H-咪唑、1-甲基-5-壬基-2-(苯基甲基)-3-吡咯烷醇、2',6'-二溴-2-甲基-4'-
- 20 三氟甲氧基-4'-三氟甲基-1,3-噻唑-5-羧酰苯胺、2,2-二氯-N-[1-(4-氯苯基)-乙基]-1-乙基-3-甲基-环丙烷羧酰胺、2,6-二氯-5-(甲硫基)-4-嘧啶基-硫氨酸酯、2,6-二氯-N-(4-三氟甲基苄基)-苯甲酰胺、2,6-二氯-N-[[4-三氟甲基]-苯基]-甲基]-苯甲酰胺、2-(2,3,3-三碘-2-丙烯基)-2H-四唑、2-[(1-甲基乙基)磺酰基]-5-三氟甲
- 25 基)-1,3,4-噻二唑、2-[[[(6-脱氧-4-O-(4-O-甲基- β -D-吡喃葡萄糖基)- α -D-吡喃葡萄糖基]-氨基]-4-甲氧基-1H-吡咯并[2,3-d]嘧啶-5-腈、2-氨基丁烷、2-溴-2-(溴甲基)-戊二腈、2-氯-N-(2,3-二氯
- 30

- 1, 1, 3-三甲基-1H-茚-4-基)-3-吡啶羧酰胺、2-氯-N-(2, 6-二甲基苯基)-N-(异硫氧基甲基)-乙酰胺、2-苯基苯酚(OPP)、3, 4-二氯-1-[4-(二氯甲氧基)-苯基]-1H-吡咯-2, 5-二酮、3, 5-二氯-N-[氧基-[(1-甲基-2-丙炔基)-氧基]-甲基]-苯甲酰胺、3-(1, 1-二甲基丙基-1-氧代-1H-茚-2-腈、3-[2-(4-氯苯基)-5-乙氧基-3-异噁唑啉基]-吡啶、4-氯-2-氧基-N, N-二甲基-5-(4-甲基苯基)-1H-咪唑-1-磺酰胺、4-甲基-四唑并[1, 5-a]喹啉-5(4H)-酮、8-(1, 1-二甲基乙基)-N-乙基-N-丙基-1, 4-二噁螺[4.5]癸-2-甲胺、8-羟基喹啉硫酸盐、9H-咕吨-2-[(苯基氨基)-羰基]-9-羧酰肼、双-(1-甲基乙基)-3-甲基-4-[(3-甲基苯甲酰基)氧基]-2, 5-噻吩二羧酸酯、顺-1-(4-氯苯基)-2-(1H-1, 2, 4-三唑-1-基)-环庚醇、顺-4-[3-[4-(1, 1-二甲基丙基)-苯基-2-甲基丙基]-2, 6-二甲基-吗啉盐酸盐、[(4-氯苯基)-氮杂]-氧基乙酸乙酯、碳酸氢钾、甲四硫醇钠盐、1-(2, 3-二氢-2, 2-二甲基-1H-茚-1-基)-1H-咪唑-5-羧酸甲酯、N-(2, 6-二甲基苯基)-N-(5-异噁唑基羰基)-DL-丙氨酸甲酯、N-(氯乙酰基)-N-(2, 6-二甲基苯基)-DL-丙氨酸甲酯、N-(2, 3-二氯-4-羟基苯基)-1-甲基环己烷羧酰胺、N-(2, 6-二甲基苯基)-2-甲氧基-N-(四氢-2-氧代-3-呋喃基)-乙酰胺、N-(2, 6-二甲基苯基)-2-甲氧基-N-(四氢-2-氧代-3-噻吩基)-乙酰胺、N-(2-氯-4-硝基苯基)-4-甲基-3-硝基苯磺酰胺、N-(4-环己基苯基)-1, 4, 5, 6-四氢-2-嘧啶胺、N-(4-己基苯基)-1, 4, 5, 6-四氢-2-嘧啶胺、N-(5-氯-2-甲基苯基)-2-甲氧基-N-(2-氧代-3-噁唑烷基)-乙酰胺、N-(6-甲氧基)-3-吡啶基]-环丙烷羧酰胺、N-[2, 2, 2-三氯-1-[(氯乙酰基)-氨基]-乙基]-苯甲酰胺、N-[3-氯-4, 5-双(2-丙炔氧基)-苯基]-N'-甲氧基-甲亚氨酰胺、N-甲酰基-N-羟基-DL-丙氨酸-单钠盐、[2-(二丙基氨基)-2-氧代乙基]-乙基氨基硫代磷酸 0, 0-二乙酯、苯基丙基氨基硫代磷酸 0-甲基 S-苯基酯、1, 2, 3-苯并噻二唑-7-硫代碳酸 S-甲酯、螺[2H]-1-苯基并吡喃-2, 1'(3'H)-异苯并呋喃)-3'-酮,

杀细菌剂:

- 30 拌棉酚、防霉酚、氯定、福美镍、春日霉素、异噻菌酮、呋喃羧酸、土霉素、烯丙异噻唑、链霉素、酞枯酸、硫酸铜和其它铜制剂。

杀虫剂 / 杀螨剂 / 杀线虫剂:

齐墩螨素、乙酰甲胺磷、氟酯菊酯、棉铃威、涕灭威、甲体氟菊
 菊酯、双甲脒、阿维菌素(avermectin)、AZ 60541、苦楝素、乙基
 谷硫磷、谷硫磷、三唑锡、苏芸金杆菌、4-溴-2-(4-氯苯基)-1-(乙
 氧基甲基)-5-三氟甲基-1H-吡咯-3-腈、苯恶威、丙硫克百威、杀虫
 5 磷、乙体氟氟菊酯、联苯菊酯、丁苯威、溴醚菊酯(brofenprox)、
 溴硫磷、混戊威、噻嗪酮、丁酮威、丁基吡啶酮、硫线磷、西维因、
 克百威、三硫磷、丁硫克百威、巴丹、除线威、chlorethoxyfos、
 chlorfenapyr、毒虫畏、定虫隆、氯甲硫磷、N-[(6-氯-3-吡啶基)-
 甲基]-N'-氟基-N-甲基-乙基亚氨基酰胺、毒死蜱、甲基毒死蜱、顺式
 10 苄呋菊酯、三氟氟菊酯、四螨嗪、杀螟腈、乙氟菊酯、氟氟菊酯、
 氟氟菊酯、三环锡、氟菊酯、灭蝇胺、溴氟菊酯、甲基内吸磷、
 内吸磷、异吸磷II、杀螨隆、地亚农、氯线磷、敌敌畏、dicliphos、
 百治磷、乙硫磷、伏虫脲、乐果、甲基毒虫畏、二恶硫磷、乙拌磷、
 克瘟散、emamectin、高氟戊菊酯、除蚜威、乙硫磷、醚菊酯、丙线
 15 磷、乙密硫磷、克线磷、啮螨醚、螨完锡、杀螟硫磷、仲丁威、苯硫
 威、双氧威、甲氟菊酯、fenpyrad、啮螨酯、倍硫磷、氟戊菊酯、锐
 劲特(fipronil)、氟啶胺、氟螨脲、氟氟戊菊酯、氟虫脲、氟醚菊酯
 (flufenprox)、氟胺氟菊酯、地虫硫磷、安果、噻唑硫磷、溴醚菊酯
 (fubfenprox)、呋线威、六六六、庚烯磷、氟铃脲、噻螨酮、咪蚜胺、
 20 异稻瘟净、氯唑磷、异丙胺磷、异丙威、恶唑磷、伊维菌素、λ-三
 氟氟菊酯、lufenuron、马拉硫磷、灭蚜硫磷、速灭磷、倍硫磷亚
 砷、蜗牛敌、虫螨畏、甲胺磷、甲噻硫磷、甲硫威、灭多威、速灭威、
 米尔倍菌素、久效磷、moxidectin、二溴磷、NC 184、nitenpyram、
 氧乐果、草膦威、砒吸硫磷、异砒磷、对硫磷、甲基对硫磷、氟菊酯、
 25 稻丰散、甲拌磷、伏杀硫磷、亚胺硫磷、磷胺、辛硫磷、抗蚜威、甲
 基噻啶硫磷、噻啶硫磷、丙溴磷、甲丙威、丙虫威、残杀威、低毒硫
 磷、发果、pymetrozin、吡唑硫磷、苯吡嗪硫磷、反灭菊酯、除虫菊
 酯、啮螨酮、pyrimidifen、蚊蝇醚、啮硫磷、水杨硫磷、硫线磷、
 施乐宝(silafluofen)、治螟磷、甲丙硫磷、米满(tebufenozide)、
 30 吡螨胺(tebufenpyrad)、特丁噻啶硫磷、伏虫隆、七氟菊酯、双硫磷、
 叔丁威、特丁甲拌磷、杀虫畏、thiafenox、硫双灭多威、己酮膦威、
 甲基乙拌磷、啮线磷、苏芸金菌素、四溴菊酯、苯赛螨、三唑磷、

triazuron、敌百虫、杀虫隆、trimethacarb、完灭硫磷、二甲威、二甲苯威、zetamethrin.

也可以与其它已知活性化合物如除草剂，或化肥和生长促进物质混合。

- 5 此外，本发明活性化合物可以以其商业上可行的制剂和以由这些制剂制备的使用形式存在。这些制剂可以是与增效剂的混合物。增效剂是可以增加活性化合物活性，而所添加的增效剂本身无需是活性的化合物。

- 10 活性化合物可以以其原样或以其商业化制剂形式或由之制备的使用形式来使用，如直接可用溶液、悬浮液、可湿性粉剂、膏剂、可溶粉剂、粉剂和颗粒剂。它们用常规的方式使用，例如通过湿润、喷洒、雾化、撒施、起泡沫、涂刷等。也可以用超低容量方法或通过将活性化合物制剂或活性化合物本身注入土壤来施用。也可以处理植物的种子。

- 15 在处理植物各部分时，使用形式中的活性化合物浓度可以在相当宽的范围内变化。它们通常是在按重量计 1 至 0.0001%，优选在按重量计 0.5 至 0.001% 间。

在处理种子时，通常每公斤种子需要 0.001 至 50 克，优选 0.01 至 10 克的活性化合物量。

- 20 在处理土壤时，通常在作用位点需要按重量计 0.00001 至 0.1%，优选按重量计 0.0001 至 0.02% 的活性化合物浓度。

用来保护工业材料的组合物通常包含 1 至 95%，优选 10 至 75% 的活性化合物。

- 25 本发明活性化合物的使用浓度取决于意欲防治的微生物的种类和发生情况，以及取决于意欲保护的材料的组分。最佳施用量可以用试验系列来确定。通常，使用浓度在相对于意欲保护的 material 为按重量计 0.001 至 5%，优选按重量计 0.05 至 1.0% 的范围内。

化合物以适合于使用形式的常规方式被采用。

- 30 当防治卫生和贮藏产品方面的害虫时，活性化合物的突出之处在于其在木材和陶土上的显著残留作用和对石灰处理过的底物上的碱的良好的稳定性。

本发明活性化合物不仅对植物、卫生和贮藏产品害虫有活性，而

且在兽医方面,对动物寄生虫(体外寄生虫)如硬蜱、隐喙蜱科、疥螨、恙螨科、(叮咬和吸吮)蝇、寄生蝇幼虫、虱、头虱、鸟虱和蚤有活性。这些寄生虫包括:

虱目,例如,血虱属(*Haematopinus* spp.)、顎虱属
5 (*Linognathus* spp.)、虱属(*Pediculus* spp.)、阴虱属(*Phthirus* spp.)、盲虱属(*Solenoptes* spp.)。

食毛目及 amblycerina 和细角亚目(*Ischnocerina*),例如,毛鸟虱属(*Trimenopon* spp.)、短角鸟虱属(*Menopon* spp.)、豆虱属(*Trinoton* spp.)、牛羽虱属(*Bovicola* spp.)、*Werneckiella*
10 spp.、*Lepikentron* spp.、畜虱属(*Damalinae* spp.)、啮毛虱属(*Trichodectes* spp.)和猫虱属(*Felicola* spp.)。

双翅目及长角亚目和短角亚目,例如,伊蚊属(*Aedes* spp.)、按蚊属(*Anopheles* spp.)、库蚊属(*Culex* spp.)、蚋属(*Simulium* spp.)、真蚋属(*Eusimulium* spp.)、白蛉属(*Phlebotomus* spp.)、
15 卢蚊属(*Lutzomyia* spp.)、库蠅属(*Culicoides* spp.)、斑虻属(*Chrysops* spp.)、瘤虻属(*Hybomitra* spp.)、黄虻属(*Atylotus* spp.)、虻属(*Tabanus* spp.)、麻虻属(*Haematopota* spp.)、*Philipomyia* spp.、*Braula* spp.、蝇属(*Musca* spp.)、齿股蝇(*Hydrotaea* spp.)、螫蝇属(*Stomoxys* spp.)、血蝇属(*Haematobia*
20 spp.)、*Morellia* spp.、厕蝇属(*Fannia* spp.)、舌蝇属(*Glossina* spp.)、丽蝇属(*Calliphora* spp.)、绿蝇属(*Lucilia* spp.)、金蝇属(*Chrysomyia* spp.)、肉蝇属(*Wohlfahrtia* spp.)、麻蝇属(*Sarcophaga* spp.)、狂蝇属(*Oestrus* spp.)、皮蝇属(*Hypoderma* spp.)、胃蝇属(*Gastrophilus* spp.)、虱蝇属(*Hippobosca*
25 spp.)、婢蝇属(*lipoptena* spp.)和羊虱蝇属(*Melophagus* spp.)。

蚤目,例如,蚤属(*Pulex* spp.)、栉头蚤属(*Ctenocephalides* spp.)、鼠客蚤属(*Xenopsylla* spp.)和毛列蚤属(*Ceratophyllus* spp.)。

30 半翅目,例如,臭虫属(*Cimex* spp.)、锥蝱属(*Triatoma* spp.)、红腹猎蝱属(*Rhodnius* spp.)和全圆蝱属(*Panstrongylus* spp.)。

蜚蠊目，例如，东方蜚蠊(*Blatta orientalis*)、美洲大蠊(*Periplaneta americana*)、德国小蠊(*Blattella germanica*)和棕带蠊属(*Suppella* spp.)。

5 螨亚纲及后气亚目(*Metastigmata*)和中气亚目(*mesostigmata*)，例如，隐喙螨属(*Argas* spp.)、钝喙螨属(*Ornithodoros* spp.)、残喙螨属(*Otobius* spp.)、硬螨属(*Ixodes* spp.)、花螨属(*Amblyomma* spp.)、牛螨属(*Boophilus* spp.)、革螨属(*Dermacentor* spp.)、血螨属(*Haemaphysalis* spp.)、眼玻璃螨属(*Hyalomma* spp.)、扇头螨属(*Rhipicephalus* spp.)、刺皮螨属(*Dermanyssus* spp.)、刺利螨属(*Raillietia* spp.)、肺刺螨属(*Pneumonyssus* spp.)、胸口螨属(*Sternostoma* spp.)和瓦螨属(*Varroa* spp.)。

Actinedida(前气孔亚目)和粉螨目(无气孔亚目)，例如，蜂盾螨属(*Acarapis* spp.)、姬螯螨属(*Cheyletiella* spp.)、禽螯螨属(*Ornithocheyletia* spp.)、肉螨属(*Myobia* spp.)、疮螨属(*Psorergates* spp.)、蠕形属(*Demodex* spp.)、恙螨属(*Trombicula* spp.)、牦螨属(*Listrophorus* spp.)、粉螨属(*Acarus* spp.)、食酪螨属(*Tyrophagus* spp.)、嗜木螨属(*Caloglyphus* spp.)、颈下螨属(*Hypodectes* spp.)、翅螨属(*Pterolichus* spp.)、瘙螨属(*Psoroptes* spp.)、痒螨属(*Chorioptes* spp.)、耳癬螨属(*Otodectes* spp.)、疥螨属(*Sarcoptes* spp.)、痂螨属(*Notoedres* spp.)、疣螨属(*Knemidocoptes* spp.)、胞螨属(*Cytodites* spp.)和皮膜螨属(*Laminosioptes* spp.)。

25 本发明式(I)活性化合物也适合防治侵害如下动物的节肢动物：牲畜例如牛、绵羊、山羊、马、猪、猴、骆驼、水牛、兔、鸡、火鸡、鸭、鹅、蜜蜂，其它家养动物，如狗、猫、笼养鸟、水箱中的鱼，和所谓的实验动物，例如仓鼠、豚鼠、大鼠和小鼠。防治这些节肢动物时，意图是减少死亡和产量(如肉、毛、皮、蛋、蜜等)降低的情况。
30 这样，采用本发明活性化合物使更经济有效的动物饲养成为可能。

本发明活性化合物可以使用在兽医方面，使用是以已知的方式，通过外部施用，例如以片剂、胶囊、药水、兽用顿服剂、颗粒剂、膏

剂、大丸剂、混入食物、栓剂的方式，通过非肠道施药，例如注射（肌内、皮下、静脉内、腹腔内等）、植入，经鼻施用，经皮施用，例如通过沐浴或浸蘸、喷雾、浇泼、点涂、洗刷、喷粉的方式，以及借助含有活性化合物的成形物件，如颈环、耳标、尾牌、腿箍、笼头、标记设备等。

当用于畜禽、家养动物等时，式(I)的活性化合物可以以制剂的形式（例如粉剂、乳剂、悬浮剂）的使用，所述的制剂中含有按重量计1至80%的活性化合物，该制剂可以直接施用或稀释100至10 000倍后施用，或者它们可以以化学浴的形式使用。

再有，现已发现，本发明式(I)化合物对破坏工业材料的昆虫具有强的杀虫作用。

可以列举且是优选的昆虫是下列，但不限于这些昆虫：

甲虫如

北美家天牛(*Hylotrupes bajulus*)、长毛天牛(*Chlorophorus pilosis*)、具斑窃蠹(*Anobium punctatum*)、报死窃蠹(*Xestobium rufovillosum*)、梳角细脉窃蠹(*Ptilinus pecticornis*)、*Dendrobium pertinex*、松窃蠹(*Ernobium mollis*)、*Priobium carpini*、褐粉蠹(*Lyctus brunneus*)、非洲粉蠹(*Lyctus africanus*)、南方粉蠹(*Lyctus planicollis*)、桴粉蠹(*Lyctus linesis*)、柔毛粉蠹(*Lyctus pubescens*)、*Trogoxylon aequale*、鳞毛粉蠹(*Minthes rugicollis*)、材小蠹(*Xyleborus spec.*)、*Tryptodendron spec.*、咖啡黑长蠹(*Apate monachus*)、榭长蠹(*Bostyrchus capucins*)、暗褐长蠹(*Heterobostrychus brunneus*)、长蠹属(*Sinoxylon spec.*)和竹长蠹(*Dinoderus minutus*)。

革翅目，如

小钢青树蜂(*Sirex juvencus*)、大树蜂(*Urocerus gigas*)、*U. gigas taignus*、*U. augur*。

白蚁，如

木白蚁(*Kaloterms flavicollis*)、麻头堆砂白蚁(*Cryptoterms brevis*)、灰点异白蚁(*Heteroterms indicola*)、黄胸散白蚁(*Reticulitermes flavipes*)、

Reticulitermes santonecsis、避光散白蚁(Reticulitermes lucifugus)、达尔文澳白蚁(Mastotermes darwiniensis)、湿木白蚁(Zootermopsis nevadensis)和家白蚁(Coptotermes formosanus)。

5 衣鱼

如西洋衣鱼(Lepisma saccharina)。

在本文中，工业材料应理解为无生命的材料如优选的是合成材料、胶、上浆剂、纸和纸板、皮革、木材和木制品、和漆。

10 木材和木制品是非常特别优选的受保护而使之不被昆虫侵害的材料。

可以用本发明组合物或含有该组合物的混合物保护的木材和木制品应理解为有下列含意，例如，建筑木料、木梁、铁道枕木、桥梁组件、船用跳板、木制车辆、板箱、模板、包装箱、电线杆、木质矿道顶木、木制的门窗、胶合板、碎料板、木工的制品、或通常用在建筑或细木工中的木制品。

本发明活性化合物可以以其原样、以其浓缩物或通常的常规制剂使用。所述的常规制剂是例如粉剂、颗粒剂、溶液、悬浮剂、乳剂或膏剂。

20 上述制剂可以以本身已知的方式制备，例如通过将活性化合物与至少一种溶剂或稀释剂、乳化剂、分散剂和/或粘合剂或固定剂、疏水剂、如果需要的脱水剂和UV稳定剂和如果需要的着色剂和染料和其它加工辅助剂。

用于保护木材和木制品的杀虫组合物或浓缩物包含浓度为按重量计0.0001至95%，特别是按重量计0.001至60%的活性化合物。

25 所采用的药剂或浓缩物的量取决于昆虫的种类和密度，以及介质。所用最佳量可以在每种情况下由一系列试验来确定。然而，一般而言，以所要保护的材料为基准，采用按重量计0.0001至20%，优选按重量计0.001至10%的活性化合物已足矣。

30 所用的溶剂和/或稀释剂是有机化学溶剂或溶剂混合物和/或油性或油样溶剂或低挥发性和极性有机化学溶剂或混合溶剂的溶剂混合物和/或水，且如果需要是乳化剂和/或润湿剂。

所用的有机化学溶剂优选是油性或油样溶剂，所述的溶剂具有大

于 35 的挥发度和高于 30℃ 的闪点, 优选高于 45℃。用作这种油性或油样溶剂的物质是低挥发性的, 且不溶于水, 这类物质适合的有矿物油或其芳族馏份或含有矿物油的溶剂混合物, 优选是石油溶剂、石油和/或烷基苯。

- 5 使用沸程为 170 到 220℃ 的矿物油、沸程为 170 到 220℃ 的石油溶剂、沸程为 250 到 350℃ 的锭子油、沸程为 160 到 280℃ 的石油或芳族化合物是有利的。

- 10 在优选的实施方案中, 所用的物质是沸程为 180 至 210℃ 的液体脂族烃或芳族和沸程为 180 至 220℃ 的脂族烃的高沸点混合物和/或锭子油和/或单氯萘, 优选 α -单氯萘。

- 15 挥发度高于 35 且闪点高于 30℃, 优选高于 45℃ 的低挥发性有机油性或油样溶剂, 可以部分地由高或中挥发性的有机化学溶剂代替, 其前提条件是, 溶剂混合物也具有高于 35 的挥发度且闪点高于 30℃, 优选高于 45℃, 且杀虫剂/杀真菌剂混合物在此溶剂混合物中是可溶的或可乳化的。

在优选的实施方案中, 部分有机化学溶剂或溶剂混合物被脂族极性有机化学溶剂或溶剂混合物代替。优选采用的物质是含有羟基和/或酯和/或醚基团的脂族有机化学溶剂, 如例如乙二醇醚、酯类等。

- 20 在本发明范围内使用的有机化学粘合剂是本身已知的合成树脂和/或粘合干性油, 它们可以用水稀释和/或在所采用的有机化学溶剂中是可溶的、可分散的或可乳化的, 特别是那些由如下组成, 或包含如下成分的粘合剂: 丙烯酸树酯、乙烯基树脂, 例如聚乙酸乙烯酯、聚酯树酯、缩聚或加聚树脂、聚氨酯树脂、醇酸树脂或改性的醇酸树脂、酚醛树脂、炔类树脂如茛-香豆酮树脂、聚硅氧烷树脂、干性植
25 物油和/或干性油和/或以天然和/或合成树脂为基础的物理干性粘合剂。

- 30 用作粘合剂合成树脂可以以乳液、分散液或溶液的形式使用。沥青或沥青状物质也可以用作粘合剂的物质, 其量至多为按重量计 10%。此外, 可以采用特别是着色剂、染料、疏水剂、遮味剂和抑制剂或抗腐蚀剂。

根据本发明, 组合物或浓缩物优选含有至少一种醇酸树脂或改性醇酸树脂和/或干性植物油作为粘合剂。根据本发明所优选采用的物

质是油含量超过按重量计 45%，优选 50 至 68% 的醇酸树脂。

所有的或部分上述粘合剂可以由固定剂(混合物)或增塑剂(混合物)代替。这些添加剂是旨在防止活性化合物挥发和结晶或沉淀。它们优选代替 0.01 至 30% 的粘合剂(以所用的粘合剂的 100% 为基准)。

增塑剂来自属于下列化学分类的物质：邻苯二甲酸酯类，如邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二辛酯或邻苯二甲酸苄基丁基酯，磷酸酯类，如磷酸三丁酯，己二酸酯类，如二(2-乙基己基)己二酸酯，硬脂酸酯，如硬脂酸丁酯或硬脂酸戊酯，油酸酯类，如油酸丁酯，甘油醚类或高分子量乙二醇醚类、甘油酯类和对甲苯磺酸酯类。

固定剂化学上基于聚乙烯基烷基醚类如聚乙烯基甲基醚，或酮类如二苯甲酮或亚乙基二苯甲酮。

特别适合的溶剂或稀释剂也可以是水，如果需要是水与一或多种上述有机化学溶剂或稀释剂、乳化剂和分散剂的混合物。

特别有效的木材保护通过工业规模的浸渍工艺，例如真空、双真空或压力工艺的方式获得。

如果需要，直接可用的组合物可以包含其它杀虫剂和(如果需要)也可以有一或多种杀真菌剂。

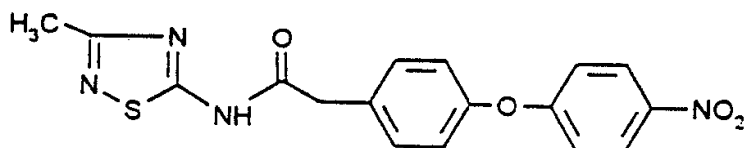
可能混合于其中的另外的组分优选是 WO 94/29 268 中提到的杀虫剂和杀真菌剂。在上述文献中提到的化合物特别引入本发明申请作为参考。

可以非常特别优选地混合于其中的组分是杀虫剂如毒死蜱、辛硫磷、施乐宝(silafluofen)、甲体氯氟菊酯、氯氟氯菊酯、氯氟菊酯、溴氯菊酯、氯菊酯、咪呀胺、NI-25、氯虫脲、氯铃脲和杀虫隆，以及杀真菌剂如环氧唑(epoxyconazole)、己唑醇、戊环醇、丙环唑、戊唑醇、环唑醇、metconazole、抑霉唑、苯氯磺胺、甲苯氯磺胺、3-碘代-2-丙炔基丁基氨基甲酸酯、N-辛基-异噻唑啉-3-酮和 4,5-二氯-N-辛基异噻唑啉-3-酮。

本发明活性化合物的制备和应用可以参见下列实施例。

制备实施例

实施例 1



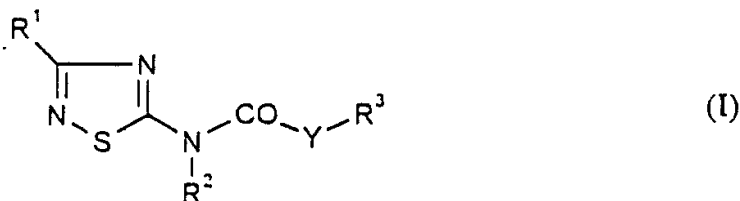
5

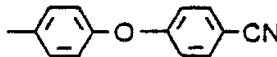
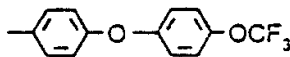
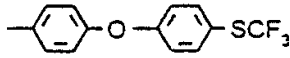
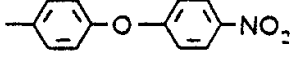
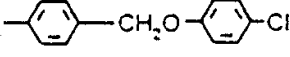
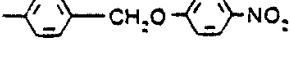
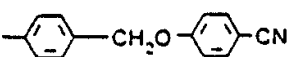
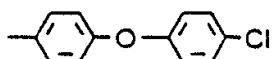
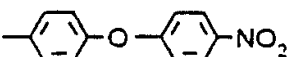
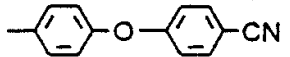
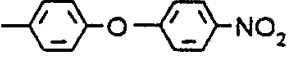
将 6.10 克 (0.0209 摩尔) 的 [4-(4-硝基)苯氧基]-苯基乙酰氯在 20 毫升乙腈中的溶液滴加入 2.00 克 (0.0174 摩尔) 5-氨基-3-甲基-1,2,4-噻二唑和 1.50 克 (0.0209 摩尔) 吡啶在 80 毫升乙腈中的溶液中。此混合物在 25℃ 下搅拌 18 小时，之后蒸发至干。反应混合物用水/乙酸乙酯萃取，并将有机相用浓度 10% 的氢氧化钠水溶液反复洗涤。

干燥和浓缩后，获得 3.2 克 (理论值的 44%) 3-甲基-5-[4-(4-硝基)苯氧基]苯基乙酰基氨基-1,2,4-噻二唑，熔点 168-170℃。

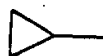
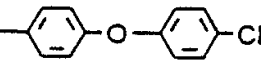
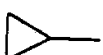
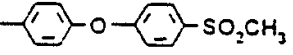
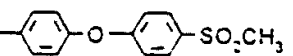
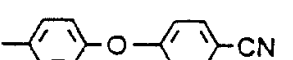
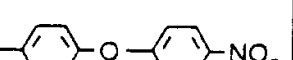
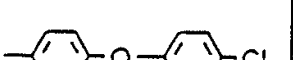
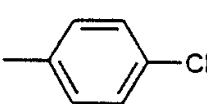
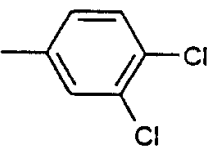
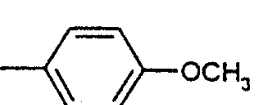
使用类似的方法或按照一般的制备程序，获得下列式 (I) 化合物：

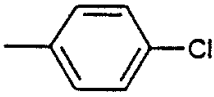
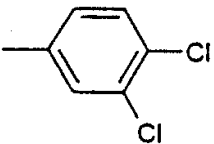
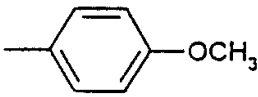
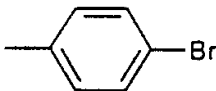
表 1



实施例序号	R ¹	R ²	Y	R ³	物理数据 ¹ H-NMR (于 D ₆ -DMSO 中 参照 TMS 的δ值)	
5						
2	CH ₃	H	CH ₂		m.p. 126-28°C	
3	CH ₃	H	CH ₂		m.p. 80-81°C	
10	4	CH ₃	H	CH ₂		2.41, 3.48, 7.06, 7.39, 7.72
5	CH ₃	H	CH=CH		2.47, 6.56, 6.92, 7.22, 7.79, 8.27	
6	CH ₃	H	CH ₂		2.44, 3.78, 5.09, 6.98, 7.22, 7.46	
15	7	CH ₃	H	CH ₂		2.44, 3.79, 5.27, 6.98, 7.24, 7.72, 8.24
8	CH ₃	H	CH ₂		2.44, 3.79, 5.21, 6.97, 7.24, 7.85	
9	CH ₃	H	CH ₂		2.45, 3.87, 7.01, 7.25, 7.41	
20	10	CH ₃	H	CH ₂ -CH ₂		2.44, 2.50, 2.99, 7.07, 7.35, 8.23
11		H	CH ₂		0.93, 2.16, 3.87, 7.07, 7.40, 7.82	
25	12		H	CH ₂		0.93, 2.16, 3.77, 7.10, 7.35, 8.23

30

实施例序号	R ¹	R ²	Y	R ³	物理数据 ¹ H-NMR (于 D ₆ -DMSO 中 参照 TMS 的δ值)
5		H	CH ₂		0.90, 2.12, 3.79, 7.00, 7.33, 7.40
	CH ₃	H	CH ₂		2.43, 3.19, 3.88, 7.17, 7.41, 7.92
		H	CH ₂		0.93, 2.13, 3.18, 2.87, 7.13, 7.42, 7.91
10	C ₂ H ₅	H	CH ₂		1.28, 2.80, 3.19, 7.12, 7.41, 7.89
	C ₂ H ₅	H	CH ₂		1.25, 2.79, 3.87, 7.07, 7.41, 7.83
	C ₂ H ₅	H	CH ₂		1.26, 2.51, 3.84, 7.11, 7.45, 8.26
15	C ₂ H ₅	H	CH ₂		1.25, 2.50, 3.85, 7.00, 7.41
	ClCH ₂	H	CH ₂		3.90, 4.78, 7.11, 7.44, 7.85
	ClCH ₂	H	CH ₂		3.90, 4.77, 7.10, 7.45, 7.86
20		H	CH ₂		
		H	CH ₂		
		H	CH ₂		m.p. 152°C
25					
30					

实施例序号	R ¹	R ²	Y	R ³	物理数据 ¹ H-NMR (于 D ₆ - DMSO 中 参照 TMS 的δ值)
5	CH ₃	H	CH ₂		m.p. 1523°C
10	CH ₃	H	CH ₂		m.p. 194°C
15	CH ₃	H	CH ₂		
		H	CH ₂		m.p. 172°C

应用实施例

实施例 A

辣根猿叶甲幼虫试验

20 溶剂: 7 份重量的二甲基甲酰胺

乳化剂: 1 份重量的烷芳基聚乙二醇醚

制备活性化合物的合适制剂时, 将1份重量的活性化合物与所述量的溶剂和乳化剂混合, 并将该乳油用水稀释至所需浓度。

25 将甘蓝 (*Brassica oleracea*) 叶片通过浸入所需浓度的活性化合物制剂中来处理, 当叶片仍湿润时, 放入辣根猿叶甲 (*Phaedon cochleariae*) 幼虫, 任其取食。

经过一定的时间后, 确定杀死%。100%是指所有的幼虫均被杀死; 0%是指没有幼虫被杀死。

30 在此试验中, 在示范的0.1%活性化合物浓度下, 例如7天后, 制备实施例化合物1、2和3显示出100%的死亡率。

实施例B

小菜蛾幼虫试验

溶剂: 7 份重量的二甲基甲酰胺

乳化剂: 1 份重量的烷芳基聚乙二醇醚

- 5 制备活性化合物的合适制剂时, 将1份重量的活性化合物与所述量的溶剂和乳化剂混合, 并将该乳油用水稀释至所需浓度。

将甘蓝(*Brassica oleracea*)叶片通过浸入所需浓度的活性化合物制剂中来处理, 当叶片仍湿润时, 放入小菜蛾(*Plutella maculipennis*)幼虫, 任其取食。

- 10 经过一定的时间后, 确定杀死%。100%是指所有的幼虫均被杀死; 0%是指没有幼虫被杀死。

在此试验中, 在示范的0.1%活性化合物浓度下, 例如7天后, 制备实施例化合物1、2和3显示出100%的死亡率。

实施例C

- 15 草地贪夜蛾试验

溶剂: 7 份重量的二甲基甲酰胺

乳化剂: 1 份重量的烷芳基聚乙二醇醚

制备活性化合物的合适制剂时, 将1份重量的活性化合物与所述量的溶剂和乳化剂混合, 并将该乳油用水稀释至所需浓度。

- 20 将甘蓝(*Brassica oleracea*)叶片通过浸入所需浓度的活性化合物制剂中来处理, 当叶片仍湿润时, 放入草地贪夜蛾(*Spodoptera frugiperda*)幼虫, 任其取食。

经过一定的时间后, 确定杀死%。100%是指所有的幼虫均被杀死; 0%是指没有幼虫被杀死。

- 25 在此试验中, 例如, 在示范的0.1%活性化合物浓度下, 7天后, 例如, 制备实施例化合物1、2和3显示出100%的死亡率。

实施例D

黑尾叶蝉试验

溶剂: 7 份重量的二甲基甲酰胺

乳化剂: 1 份重量的烷芳基聚乙二醇醚

5 制备活性化合物的合适制剂时, 将1份重量的活性化合物与所述量的溶剂和乳化剂混合, 并将该乳油用水稀释至所需浓度。

将稻秧(*Oryza sativa*)通过浸入所需浓度的活性化合物制剂中来处理, 当叶片仍润湿时, 放上黑尾叶蝉。

经过了所需的时间后, 确定杀死%。100%是指所有的黑尾叶蝉均被杀死; 0%是指没有黑尾叶蝉被杀死。

10 在此试验中, 在示范的0.1%活性化合物浓度下, 例如6天后, 制备实施例化合物1、2和显示出100%的死亡率。

实施例E

桃蚜试验

溶剂: 7 份重量的二甲基甲酰胺

15 乳化剂: 1 份重量的烷芳基聚乙二醇醚

制备活性化合物的合适制剂时, 将1份重量的活性化合物与所述量的溶剂和乳化剂混合, 并将该乳油用水稀释至所需浓度。

将滋生桃蚜(*Myzus persicae*)的甘蓝叶(*Brassica oleracea*)浸入所需浓度的活性化合物制剂中, 然后放入塑料盘内。

20 经过一定的时间后, 确定杀死%。100%是指所有的蚜虫均被杀死; 0%是指没有蚜虫被杀死。

在此试验中, 在示范的0.1%活性化合物浓度下, 例如6天后, 制备实施例化合物1、2和3显示出至少90%的死亡率。

实施例F

25 二点叶螨试验(OP抗性/浸蘸处理)

溶剂: 3 份重量的二甲基甲酰胺

乳化剂: 1 份重量的烷芳基聚乙二醇醚

制备活性化合物的合适制剂时，将1份重量的活性化合物与所述量的溶剂和乳化剂混合，并将该乳油用含有乳化剂的水稀释至所需浓度。

将严重滋生各种发育期二点叶螨(*Tetranychus urticae*)的菜豆植株(*Phaseolus vulgaris*)，用所需浓度的活性化合物制剂浸蘸。

- 5 经过一定的时间后，确定杀死%。100%是指所有的叶螨均被杀死；0%是指没有叶螨被杀死。

在此试验中，在示范的0.1%活性化合物浓度下，例如13天后，制备实施例化合物3显示出100%的死亡率。

实施例 G

- 10 微小牛蜱(SP-抗性 Parkurst 品系)抗性试验

试虫：自己吸足血的雌成虫

溶剂：二甲基亚砷

将 20mg 活性物质溶于 1 毫升二甲基亚砷中，并用相同的溶剂稀释，制成低浓度液。

- 15 试验重复 5 次。将 1 微升溶液注射入腹部，并将试虫转移到培养皿中，保持在培养室中。由抑制产卵来确定活性。100%是指没有蜱产卵。

在此试验中，在示范的 20 微克/虫的活性化合物浓度下，例如制备实施例化合物 2 显示出 100%的作用活性。

- 20 实施例 H

蝇幼虫的发育抑制作用试验

试虫：铜绿蝇(OP-抗性)所有的幼虫期

[蛹和成虫(不与活性物质接触)]

溶剂：35 份重量的乙二醇单甲基醚

- 25 乳化剂：35 份重量的壬基苯酚聚乙二醇醚

生产适合的制剂时，将 3 份重量的活性化合物与 7 份重量的上述溶剂/乳化剂混合物混合，且所得的浓乳油用水稀释至所需浓度。

- 30 对于每一浓度液，将 30 至 50 只幼虫转移到置于玻璃试管中的马肉(1cm³)上，并向此马肉用吸管移 500 微升试验稀释液。将玻璃试管放入底部盖有一层海沙的塑料烧杯中，并保持在恒温箱(26℃ ± 1.5℃，70%相对湿度 ± 10%)。24 和 48 小时后检查活性(杀幼虫作用)。

在幼虫出现后(大约 72 小时), 将试管移出, 且在烧杯上盖上带孔的塑料盖。在 1.5 倍于发育期(对照蝇羽化)后, 计数羽化的蝇和蛹/茧数。

活性的标准是幼虫处理后 48 小时死亡(杀幼虫效果)或抑制由蛹羽化出成虫或抑制化蛹的效果。物质的体外活性标准是抑制蝇的发育或将在成虫期前发育停止的效果。100%杀幼虫活性是指所有幼虫在 48 小时后被杀死。100%发育抑制活性是指没有羽化出成蝇。

在此试验中, 在示范的 1000ppm 活性化合物浓度下, 例如, 制备实施例化合物 2 和 3 显示出 100%的作用活性。

10 实施例 I

稻瘟病保护性防治试验

溶剂: 2.5 份重量的丙酮

乳化剂: 0.06 份重量的烷芳基聚乙二醇醚

15 制备活性化合物的合适制剂时, 将 1 份重量的活性化合物与所述量的溶剂和乳化剂混合, 并将该浓乳油用水和所述量的乳化剂稀释至所需浓度。

20 测试保护性活性时, 将幼株用活性化合物制剂喷撒, 直到露水般湿润。喷液层变干 1 天后, 将植株用稻梨孢(*Pyricularia oryzae*)的孢子水悬浮液接种。之后放置于在 100%相对空气湿度和 25℃下的温室中。

接种 4 天后评价感病情况。

25 在此试验中, 与未处理对照相比较, 在示范的 750 克/公顷的活性化合物施用量和在一天作用期后, 例如制备实施例化合物 3、4、22 和 23, 和在 4 天作用期后, 例如制备实施例化合物 1、2、3 和 26, 显示出至少 70%的作用活性。

实施例 J:

葡萄霜霉病保护性防治试验

溶剂: 47 份重量的丙酮

乳化剂: 3 份重量的烷芳基聚乙二醇醚

30 制备活性化合物的合适制剂时, 将 1 份重量的活性化合物与所述量的溶剂和乳化剂混合, 并将该浓乳油用水稀释至所需浓度。

测试保护性活性时, 将幼株用活性化合物制剂喷雾直到露水般湿

润。喷液层变干后，将植株用真菌葡萄生单轴霉菌 (*Plasmopara viticola*) 的分生孢子悬浮液接种。将植物放置于大约 20℃ 和 100% 相对湿度的保湿室中 1 天。之后将植物放置于 21℃ 和大约 90% 空气湿度下 5 天。之后，将植物保湿，并置于保湿室中 1 天。

5 接种 6 天后进行评价。

作用活性 0% 是指处理植物上的侵染率相当于未处理对照组；100% 作用活性指处理植物未受侵染。

在试验中，在示范的 100 克/公顷的活性化合物施用量下，制备实施例 2 显示 100% 的作用活性。

10 实施例 K

黄瓜白粉病保护性防治试验

溶剂： 47 份重量的丙酮

乳化剂： 3 份重量的烷芳基聚乙二醇醚

15 制备活性化合物的合适制剂时，将 1 份重量的活性化合物与所述量的溶剂和乳化剂混合，并将该浓乳油用水稀释至所需浓度。

测试保护性活性时，将幼株用活性化合物制剂喷雾直到露水般湿润。喷液层变干后，将植株用苍耳单丝壳菌 (*Sphaerotheca fuliginea*) 的孢子水悬浮液接种。之后，将植物放置于约 23℃ 和约 75% 相对湿度的温室中。

20 接种 10 天后进行评价。

作用活性 0% 是指处理植物上的侵染率相当于未处理对照组；100% 作用活性指处理植物未受侵染。

在此试验中，在示范的 100 克/公顷的活性化合物施用量下，例如，制备实施例化合物 2 显示出 98% 的作用活性。

25 实施例 L

葡萄白粉病保护性防治试验

溶剂： 47 份重量的丙酮

乳化剂： 3 份重量的烷芳基聚乙二醇醚

30 制备活性化合物的合适制剂时，将 1 份重量的活性化合物与所述量的溶剂和乳化剂混合，并将该浓乳油用水稀释至所需浓度。

测试保护性活性时，将幼株用活性化合物制剂喷雾直到露水般湿润。喷液层变干后，将植株用葡萄白粉病钩丝壳霉 (*Uncinula necator*)

的孢子水悬浮液接种。

然后，将植物放置于约 23℃ 和约 70% 相对湿度的温室中。

接种 14 天后进行评价。

作用活性 0% 是指处理植物上的侵染率相当于未处理对照组；100%

5 作用活性指处理植物未受侵染。

在此试验中，在示范的 100 克/公顷的活性化合物施用量下，显示出 100% 的作用活性。

实施例 M

苹果黑星病保护性防治试验

10 溶剂： 47 份重量的丙酮

乳化剂： 3 份重量的烷芳基聚乙二醇醚

制备活性化合物的合适制剂时，将 1 份重量的活性化合物与所述量的溶剂和乳化剂混合，并将该浓乳油用水稀释至所需浓度。

15 测试保护性活性时，将幼株用活性化合物制剂喷雾，直到露水般湿润。喷液层变干后，将植株用苹果黑星病病原菌 (*Venturia inaequalis*) 的分生孢子水悬浮液接种，之后仍留在 20℃ 和 100% 相对湿度的培养箱中 1 天。

之后将植物放置于约 21℃ 和约 90% 相对湿度的温室中。

接种 12 天后评价此试验。

20 作用活性 0% 是指处理植物上的侵染率相当于未处理对照组；100% 作用活性指处理植物未受侵染。

在此试验中，在示范的 100 克/公顷的活性化合物施用量下，制备实施例 2 化合物显示出 94% 的作用活性。