



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1930157 B

(45) 授权公告日 2010.05.05

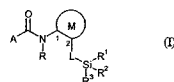
- (21) 申请号 200580008238.8 (51) Int. Cl.
 (22) 申请日 2005.03.04 C07D 417/12(2006.01)
 (30) 优先权数据 C07D 409/12(2006.01)
 102004012901.0 2004.03.17 DE C07D 403/12(2006.01)
 (85) PCT申请进入国家阶段日 C07D 401/12(2006.01)
 2006.09.14 A01N 55/00(2006.01)
- (86) PCT申请的申请数据 (56) 对比文件
 PCT/EP2005/002284 2005.03.04 WO 03/080628 A1, 2003.10.02, 全文.
 EP 0538231 A1, 1993.04.21, 全文.
- (87) PCT申请的公布数据
 W02005/095392 DE 2005.10.13 审查员 李跃然
- (73) 专利权人 拜尔农作物科学股份公司
 地址 德国蒙海姆
- (72) 发明人 R·东克尔 H-L·埃尔比
 B·哈特曼 J·N·格罗伊尔
 A·克劳森 S·赫尔曼 R·埃伯特
 P·丹门 K-H·库克
 U·瓦切恩多尔夫-诺伊曼
- (74) 专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限公司
 11285
 代理人 钟守期 唐铁军

权利要求书 4 页 说明书 43 页

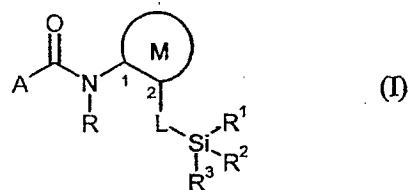
(54) 发明名称
甲硅烷基化甲酰胺

(57) 摘要

新的式 (I) 的甲硅烷基化甲酰胺、制备这些化合物的多种方法,其用于防治不想要的微生物的应用以及新的中间体及其制备,其中 M、L、R¹、R²、R³、R 和 A 的定义如说明书中所述。



1. 式 (I) 的甲硅烷基化甲酰胺,



其中

M 代表被 Y¹ 单取代的噻吩环,

Y¹ 代表氢,

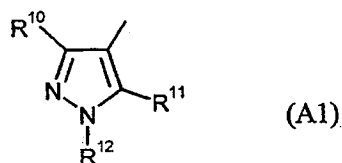
L 代表直链或带支链的 C₁-C₆- 亚烷基,

R¹ 和 R² 相互独立,代表 C₁-C₈- 烷基,

R³ 代表 C₁-C₈- 烷基,

R 代表氢,

A 代表式 (A1) 的基团



其中

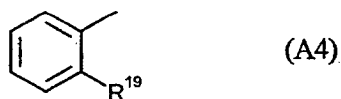
R¹⁰ 代表卤素、C₁-C₄- 烷基或具有 1 至 5 个卤素原子的 C₁-C₄- 卤代烷基,

R¹¹ 代表氢或卤素,和

R¹² 代表 C₁-C₄- 烷基,

或者

A 代表式 (A4) 的基团

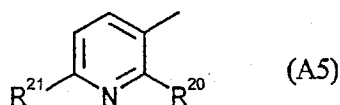


其中

R¹⁹ 代表具有 1 至 5 个卤素原子的 C₁-C₄- 卤代烷基,

或者

A 代表式 (A5) 的基团



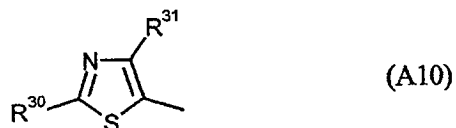
其中

R²⁰ 代表卤素,和

R²¹ 代表氢,

或者

A 代表式 (A10) 的基团



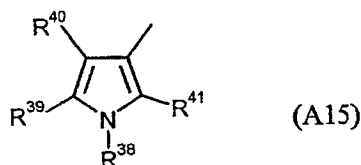
其中

R^{30} 代表 C_1-C_4 -烷基, 和

R^{31} 代表具有 1 至 5 个卤素原子的 C_1-C_4 卤代烷基,

或者

A 代表式 (A15) 的基团



其中

R^{38} 代表 C_1-C_4 烷基,

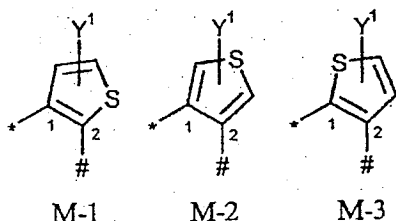
R^{39} 代表氢,

R^{40} 代表具有 1 至 5 个卤素原子的 C_1-C_4 卤代烷基,

R^{41} 代表氢。

2. 权利要求 1 的式 (I) 的甲硅烷基化甲酰胺, 其中

M 代表以下杂环之一



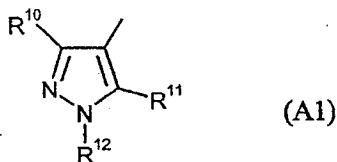
其中标有“*”的键与酰胺连接, 标有“#”的键与 L 基团连接,

Y^1 代表氢,

R^1 和 R^2 相互独立, 代表 C_1-C_6 -烷基,

R^3 代表 C_1-C_6 -烷基,

A 代表式 (A1) 的基团



其中

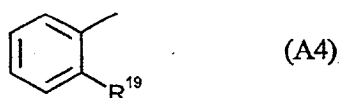
R^{10} 代表氟、氯、溴、碘、甲基、乙基、异丙基或具有 1 至 5 个氟、氯和 / 或溴原子的 C_1-C_2 -卤代烷基,

R^{11} 代表氢、氟、氯、溴或碘, 和

R^{12} 代表甲基、乙基、正丙基或异丙基,

或者

A 代表式 (A4) 的基团

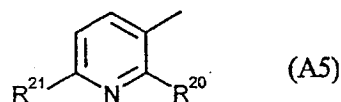


其中

R¹⁹ 代表具有 1 至 5 个氟、氯和 / 或溴原子的 C₁-C₂- 卤代烷基,

或者

A 代表式 (A5) 的基团



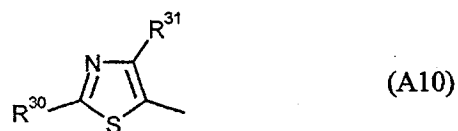
其中

R²⁰ 代表氟、氯、溴或碘,

R²¹ 代表氢,

或者

A 代表式 (A10) 的基团



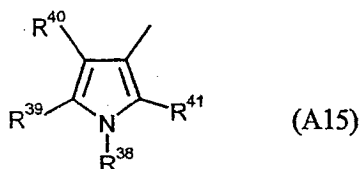
其中

R³⁰ 代表甲基或乙基,

R³¹ 代表具有 1 至 5 个氟、氯和 / 或溴原子的 C₁-C₂- 卤代烷基,

或者

A 代表式 (A15) 的基团



其中

R³⁸ 代表甲基或乙基,

R³⁹ 代表氢,

R⁴⁰ 代表具有 1 至 5 个氟、氯和 / 或溴原子的 C₁-C₂- 卤代烷基,

R⁴¹ 代表氢。

3. 制备权利要求 1 的式 (I) 的化合物的方法, 其特征在于

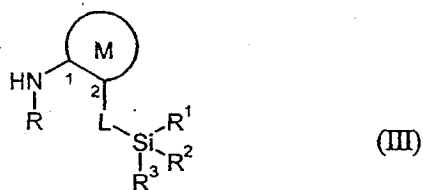
a) 如合适, 在存在催化剂时, 如合适, 在存在缩合剂时, 如合适, 在存在酸结合剂时, 以及如合适, 在存在稀释剂时,

式 (II) 的羧酸衍生物与式 (III) 的胺反应,



其中

A 的定义如权利要求 1 所述, 和
 X^1 代表卤素或羟基,



其中 M、L、 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R 的定义如权利要求 1 所述。

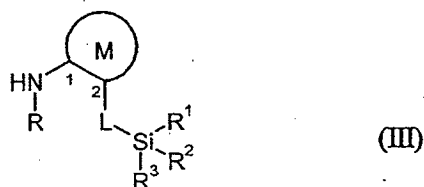
4. 用于防治植物致病真菌的组合物, 其特征在于, 所述组合物除填料和 / 或表面活性剂外, 还含有至少一种权利要求 1 的式 (I) 的甲硅烷基化甲酰胺。

5. 权利要求 1 的式 (I) 的甲硅烷基化甲酰胺用于防治植物致病真菌的应用。

6. 防治植物致病真菌的方法, 其特征在于, 将权利要求 1 的式 (I) 的甲硅烷基化甲酰胺施用于真菌和 / 或其生境。

7. 制备防治植物致病真菌的组合物的方法, 其特征在于, 将权利要求 1 的式 (I) 的甲硅烷基化甲酰胺与填料和 / 或表面活性剂混合。

8. 式 (III) 的胺



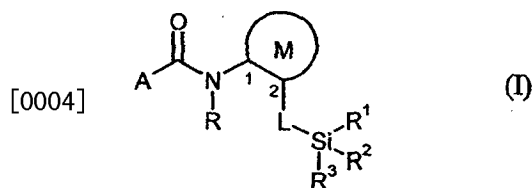
其中 M、L、 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R 的定义如权利要求 1 所述。

甲硅烷基化甲酰胺

[0001] 本发明涉及新的甲硅烷基化甲酰胺,其多种制备方法及其用于防治不想要的微生物的应用。

[0002] 已知多种甲酰胺具有杀真菌性能(参见,例如,WO 03/080628、WO 03/010149、EP-A 0 589 301、EP-A 0 545 099)。这些化合物的活性良好;但有时,例如在低施用率时,则不令人满意。以酰胺组分的形式具有一个杂环的甲硅烷基化甲酰胺迄今尚未公开。

[0003] 本发明提供式(I)的新的甲硅烷基化甲酰胺,



[0005] 其中

[0006] M代表各自被Y¹单取代的噁吩环、吡啶环、嘧啶环、哒嗪环或吡嗪环,或代表被Y²取代的噻唑环,

[0007] Y¹代表氢、氟、氯、溴、甲基、异丙基、甲硫基或三氟甲基,

[0008] Y²代表氢、氟、氯、溴、甲基、甲硫基或三氟甲基,

[0009] L代表直接键或各自任选被取代的直链或带支链的亚烷基(烷二基)、亚烯基(烯二基)或亚炔基(炔二基),

[0010] R¹和R²相互独立,代表氢、C₁-C₈-烷基、C₁-C₈-烷氧基、C₁-C₄-烷氧基-C₁-C₄-烷基、C₁-C₄-烷硫基-C₁-C₄-烷基或C₁-C₆-卤代烷基,

[0011] R³代表氢、C₁-C₈-烷基、C₁-C₈-烷氧基、C₁-C₄-烷氧基-C₁-C₄-烷基、C₁-C₄-烷硫基-C₁-C₄-烷基、C₂-C₈-烯基、C₂-C₈-炔基、C₁-C₆-卤代烷基、C₂-C₆-卤代烯基、C₂-C₆-卤代炔基、C₃-C₆-环烷基,或代表各自任选被取代的苯基或苯烷基,

[0012] R代表氢、C₁-C₈-烷基、C₁-C₆-烷基亚磺酰基、C₁-C₆-烷基磺酰基、C₁-C₄-烷氧基-C₁-C₄-烷基、C₃-C₈-环烷基,分别具有1至9个氟、氯和/或溴原子的C₁-C₆-卤代烷基、C₁-C₄-卤代烷硫基、C₁-C₄-卤代烷基亚磺酰基、C₁-C₄-卤代烷基磺酰基、卤代-C₁-C₄-烷氧基-C₁-C₄-烷基、C₃-C₈-卤代环烷基,甲酰基、甲酰基-C₁-C₃-烷基、(C₁-C₃-烷基)羰基-C₁-C₃-烷基、(C₁-C₃-烷氧基)羰基-C₁-C₃-烷基,分别具有1至13个氟、氯和/或溴原子的卤代-(C₁-C₃-烷基)羰基-C₁-C₃-烷基、卤代-(C₁-C₃-烷氧基)羰基-C₁-C₃-烷基,

[0013] (C₁-C₈-烷基)羰基、(C₁-C₈-烷氧基)羰基、(C₁-C₄-烷氧基-C₁-C₄-烷基)羰基、(C₃-C₈-环烷基)羰基,分别具有1至9个氟、氯和/或溴原子的(C₁-C₆-卤代烷基)羰基、(C₁-C₆-卤代烷氧基)羰基、(卤代-C₁-C₄-烷氧基-C₁-C₄-烷基)羰基、(C₃-C₈-卤代环烷基)羰基,或-C(=O)C(=O)R⁴、-CONR⁵R⁶或-CH₂NR⁷R⁸,

[0014] R⁴代表氢、C₁-C₈-烷基、C₁-C₈-烷氧基、C₁-C₄-烷氧基-C₁-C₄-烷基、C₃-C₈-环烷基,分别具有1至9个氟、氯和/或溴原子的C₁-C₆-卤代烷基、C₁-C₆-卤代烷氧基、卤代-C₁-C₄-烷氧基-C₁-C₄-烷基、C₃-C₈-卤代环烷基,

[0015] R⁵和R⁶相互独立,各自代表氢、C₁-C₈-烷基、C₁-C₄-烷氧基-C₁-C₄-烷基、C₃-C₈-环烷

基,分别具有 1 至 9 个氟、氯和 / 或溴原子的 C_1-C_8 - 卤代烷基、卤代 $-C_1-C_4$ - 烷氧基 $-C_1-C_4$ - 烷基、 C_3-C_8 - 卤代环烷基,

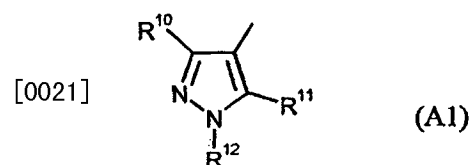
[0016] R^5 和 R^6 还和与它们相连的氮原子一起形成具有 5 至 8 个环原子的饱和杂环,所述杂环任选由选自卤素和 C_1-C_4 - 烷基的相同或不同的取代基单取代或多取代,其中,杂环还可另外含有 1 或 2 个选自氧、硫和 NR^9 的不相邻的杂原子,

[0017] R^7 和 R^8 相互独立,代表氢、 C_1-C_8 - 烷基、 C_3-C_8 - 环烷基,分别具有 1 至 9 个氟、氯和 / 或溴原子的 C_1-C_8 卤代烷基、 C_3-C_8 - 卤代环烷基,

[0018] R^7 和 R^8 还和与它们相连的氮原子一起形成具有 5 至 8 个环原子的饱和杂环,所述杂环任选由选自卤素和 C_1-C_4 - 烷基的相同或不同的取代基单取代或多取代,其中,杂环还可另外含有 1 或 2 个选自氧、硫和 NR^9 的不相邻的杂原子,

[0019] R^9 代表氢或 C_1-C_6 - 烷基,

[0020] A 代表式 (A1) 的基团



[0022] 其中

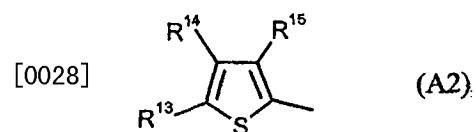
[0023] R^{10} 代表氢、羟基、甲酰基、氰基、卤素、硝基、 C_1-C_4 - 烷基、 C_1-C_4 - 烷氧基、 C_1-C_4 - 烷硫基、 C_3-C_6 - 环烷基、分别具有 1 至 5 个卤素原子的 C_1-C_4 - 卤代烷基、 C_1-C_4 - 卤代烷氧基或 C_1-C_4 - 卤代烷硫基、氨基羰基或氨基羰基 $-C_1-C_4$ - 烷基,

[0024] R^{11} 代表氢、卤素、氰基、 C_1-C_4 - 烷基、 C_1-C_4 - 烷氧基、 C_1-C_4 - 烷硫基、分别具有 1 至 5 个卤素原子的 C_1-C_4 - 卤代烷基、或 C_1-C_4 - 卤代烷硫基,和

[0025] R^{12} 代表氢、 C_1-C_4 - 烷基、羟基 $-C_1-C_4$ - 烷基、 C_2-C_6 - 烯基、 C_3-C_6 - 环烷基、 C_1-C_4 - 烷硫基 $-C_1-C_4$ - 烷基、 C_1-C_4 - 烷氧基 $-C_1-C_4$ - 烷基、分别具有 1 至 5 个卤素原子的 C_1-C_4 - 卤代烷基、 C_1-C_4 - 卤代烷硫基 $-C_1-C_4$ - 烷基、 C_1-C_4 - 卤代烷氧基 $-C_1-C_4$ - 烷基,或代表苯基,

[0026] 或者

[0027] A 代表式 (A2) 的基团



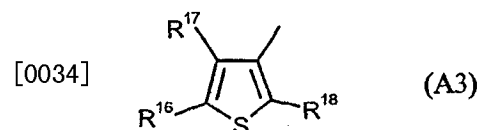
[0029] 其中

[0030] R^{13} 和 R^{14} 相互独立,代表氢、卤素、 C_1-C_4 - 烷基或具有 1 至 5 个卤素原子的 C_1-C_4 卤代烷基,和

[0031] R^{15} 代表卤素、氰基或 C_1-C_4 烷基、或分别具有 1 至 5 个卤素原子的 C_1-C_4 卤代烷基或 C_1-C_4 卤代烷氧基,

[0032] 或者

[0033] A 代表式 (A3) 的基团



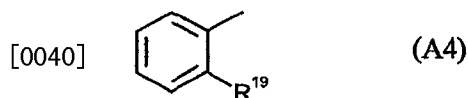
[0035] 其中

[0036] R^{16} 和 R^{17} 相互独立, 代表氢、卤素、 C_1-C_4 -烷基或具有 1 至 5 个卤素原子的 C_1-C_4 卤代烷基, 和

[0037] R^{18} 代表氢、 C_1-C_4 烷基或具有 1 至 5 个卤素原子的 C_1-C_4 卤代烷基,

[0038] 或者

[0039] A 代表式 (A4) 的基团

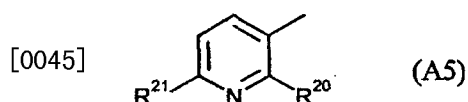


[0041] 其中

[0042] R^{19} 代表氢、卤素、羟基、氰基、 C_1-C_6 -烷基、分别具有 1 至 5 个卤素原子的 C_1-C_4 -卤代烷基、 C_1-C_4 -卤代烷氧基或 C_1-C_4 -卤代烷硫基,

[0043] 或者

[0044] A 代表式 (A5) 的基团



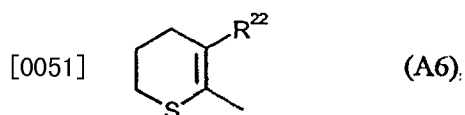
[0046] 其中

[0047] R^{20} 代表卤素、羟基、氰基、 C_1-C_4 -烷基、 C_1-C_4 -烷氧基、 C_1-C_4 -烷硫基、分别具有 1 至 5 个卤素原子的 C_1-C_4 -卤代烷基、 C_1-C_4 -卤代烷硫基或 C_1-C_4 -卤代烷氧基, 和

[0048] R^{21} 代表氢、卤素、氰基、 C_1-C_4 -烷基、 C_1-C_4 -烷氧基、 C_1-C_4 -烷硫基、分别具有 1 至 5 个卤素原子的 C_1-C_4 -卤代烷基、 C_1-C_4 -卤代烷氧基、 C_1-C_4 -烷基亚磺酰基或 C_1-C_4 -烷基磺酰基,

[0049] 或者

[0050] A 代表式 (A6) 的基团

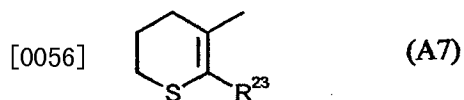


[0052] 其中

[0053] R^{22} 代表 C_1-C_4 -烷基或具有 1 至 5 个卤素原子的 C_1-C_4 -卤代烷基,

[0054] 或者

[0055] A 代表式 (A7) 的基团

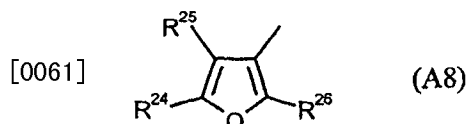


[0057] 其中

[0058] R^{23} 代表 C_1-C_4 -烷基或具有 1 至 5 个卤素原子的 C_1-C_4 -卤代烷基,

[0059] 或者

[0060] A 代表式 (A8) 的基团



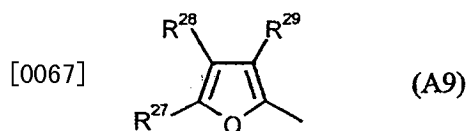
[0062] 其中

[0063] R^{24} 和 R^{25} 相互独立, 代表氢、卤素、氨基、 C_1 - C_4 -烷基或具有 1 至 5 个卤素原子的 C_1 - C_4 卤代烷基, 和

[0064] R^{26} 代表氢、 C_1 - C_4 烷基或具有 1 至 5 个卤素原子的 C_1 - C_4 卤代烷基,

[0065] 或者

[0066] A 代表式 (A9) 的基团



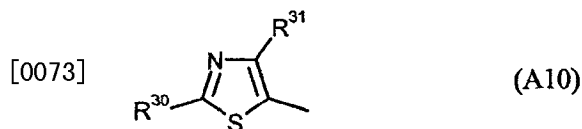
[0068] 其中

[0069] R^{27} 和 R^{28} 相互独立, 代表氢、卤素、氨基、硝基、 C_1 - C_4 -烷基或具有 1 至 5 个卤素原子的 C_1 - C_4 卤代烷基, 和

[0070] R^{29} 代表卤素、 C_1 - C_4 烷基或具有 1 至 5 个卤素原子的 C_1 - C_4 卤代烷基,

[0071] 或者

[0072] A 代表式 (A10) 的基团



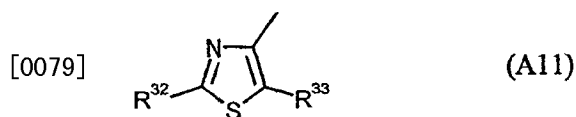
[0074] 其中

[0075] R^{30} 代表氢、卤素、氨基、 C_1 - C_4 -烷基氨基、二 (C_1 - C_4 -烷基) 氨基、氰基、 C_1 - C_4 -烷基或具有 1 至 5 个卤素原子的 C_1 - C_4 卤代烷基, 和

[0076] R^{31} 代表卤素、羟基、 C_1 - C_4 烷基、 C_1 - C_4 -烷氧基、 C_3 - C_6 -环烷基、分别具有 1 至 5 个卤素原子的 C_1 - C_4 卤代烷基或 C_1 - C_4 卤代烷氧基,

[0077] 或者

[0078] A 代表式 (A11) 的基团



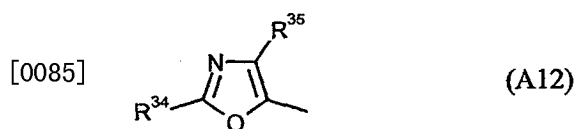
[0080] 其中

[0081] R^{32} 代表氢、卤素、氨基、 C_1 - C_4 -烷基氨基、二 (C_1 - C_4 -烷基) 氨基、氰基、 C_1 - C_4 -烷基或具有 1 至 5 个卤素原子的 C_1 - C_4 卤代烷基, 和

[0082] R^{33} 代表卤素、 C_1 - C_4 烷基或具有 1 至 5 个卤素原子的 C_1 - C_4 卤代烷基,

[0083] 或者

[0084] A 代表式 (A12) 的基团



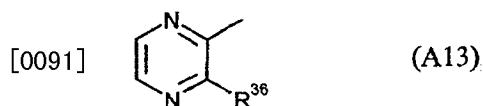
[0086] 其中

[0087] R^{34} 代表氢或 C_1 - C_4 烷基, 和

[0088] R^{35} 代表卤素、 C_1 - C_4 烷基或具有 1 至 5 个卤素原子的 C_1 - C_4 卤代烷基,

[0089] 或者

[0090] A 代表式 (A13) 的基团

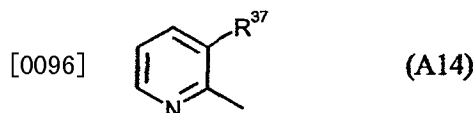


[0092] 其中

[0093] R³⁶ 代表氢、卤素、C₁-C₄ 烷基或具有 1 至 5 个卤素原子的 C₁-C₄ 卤代烷基，

[0094] 或者

[0095] A 代表式 (A14) 的基团

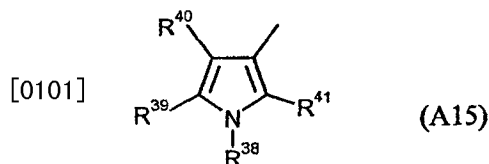


[0097] 其中

[0098] R³⁷ 代表卤素、羟基、C₁-C₄ 烷基、C₁-C₄ 烷氧基、C₁-C₄ 烷硫基、分别具有 1 至 5 个卤素原子的 C₁-C₄ 卤代烷基、C₁-C₄ 卤代烷硫基或 C₁-C₄ 卤代烷氧基，

[0099] 或者

[0100] A 代表式 (A15) 的基团



[0102] 其中

[0103] R³⁸ 代表氢、氰基、C₁-C₄ 烷基、具有 1 至 5 个卤素原子的 C₁-C₄ 卤代烷基、C₁-C₄ 烷氧基、C₁-C₄ 烷基、羟基、C₁-C₄ 烷基、C₁-C₄-烷基磺酰基、二(C₁-C₄-烷基)氨基磺酰基、C₁-C₆-烷基羰基或代表各自任选取代的苯磺酰基或苯甲酰基，

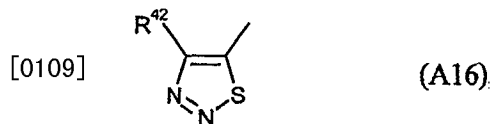
[0104] R³⁹ 代表氢、卤素、C₁-C₄ 烷基或具有 1 至 5 个卤素原子的 C₁-C₄ 卤代烷基，

[0105] R⁴⁰ 代表氢、卤素、氰基、C₁-C₄ 烷基或具有 1 至 5 个卤素原子的 C₁-C₄ 卤代烷基，

[0106] R⁴¹ 代表氢、卤素、C₁-C₄ 烷基或具有 1 至 5 个卤素原子的 C₁-C₄ 卤代烷基，

[0107] 或者

[0108] A 代表式 (A16) 的基团

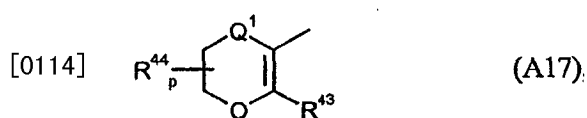


[0110] 其中

[0111] R⁴² 代表卤素、C₁-C₄ 烷基或具有 1 至 5 个卤素原子的 C₁-C₄ 卤代烷基，

[0112] 或者

[0113] A 代表式 (A17) 的基团



[0115] 其中

[0116] R^{43} 代表 C_1-C_4 烷基或具有 1 至 5 个卤素原子的 C_1-C_4 卤代烷基,

[0117] R^{44} 代表 C_1-C_4 烷基,

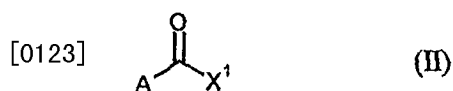
[0118] Q^1 代表 S(硫)、O(氧)、SO、SO₂ 或 CH₂,

[0119] p 代表 0、1 或 2, 其中若 p 为 2 时 R^{44} 基团相同或不同,

[0120] 如合适, 本发明的化合物可以以多种可能异构体的混合物的形式存在, 所述异构体特别指立体异构体, 例如 E 异构体和 Z 异构体、苏式和赤式异构体以及旋光异构体, 如果合适还可以是互变异构体。要求保护的有 E 异构体和 Z 异构体、苏式和赤式异构体以及旋光异构体、这些异构体的任何混合物以及可能的互变异构体。

[0121] 此外, 已发现式 (I) 的甲硅烷基化甲酰胺可通过如下方式获得:

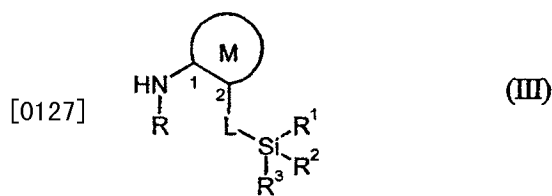
[0122] a) 如合适, 在存在催化剂时, 如合适, 在存在缩合剂时, 如合适, 在存在酸结合剂时, 以及如合适, 在存在稀释剂时, 式 (II) 的羧酸衍生物与式 (III) 的胺反应,



[0124] 其中

[0125] A 的定义如上, 和

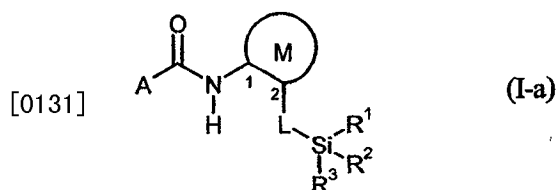
[0126] X^1 代表卤素或羟基,



[0128] 其中 M、L、 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R 的定义如上,

[0129] 或者

[0130] b) 在存在碱及存在稀释剂时, 式 (I-a) 的甲硅烷基化甲酰胺与式 (IV) 的卤化物反应,



[0132] 其中 M、L、A、 R^1 、 R^2 和 R^3 的定义如上,

[0133] R^A-X^2 (IV)

[0134] 其中

[0135] X^2 代表氯、溴或碘,

[0136] R^A 代表 C_1-C_8 -烷基、 C_1-C_6 -烷基亚磺酰基、 C_1-C_6 -烷基磺酰基、 C_1-C_4 -烷氧基- C_1-C_4 -烷基、 C_3-C_8 -环烷基, 分别具有 1 至 9 个氟、氯和 / 或溴原子的 C_1-C_6 -卤代烷基、 C_1-C_4 -卤代烷基、 C_1-C_4 -卤代烷基亚磺酰基、 C_1-C_4 -卤代烷基磺酰基、卤代- C_1-C_4 -烷氧基- C_1-C_4 -烷基、 C_3-C_8 -卤代环烷基, 甲酰基、甲酰基- C_1-C_3 -烷基、(C_1-C_3 -烷基)羰基- C_1-C_3 -烷基、(C_1-C_3 -烷氧基)羰基- C_1-C_3 -烷基, 分别具有 1 至 13 个氟、氯和 / 或溴原子的卤代-(C_1-C_3 -烷基)羰基- C_1-C_3 -烷基、卤代-(C_1-C_3 -烷氧基)羰基- C_1-C_3 -烷基,

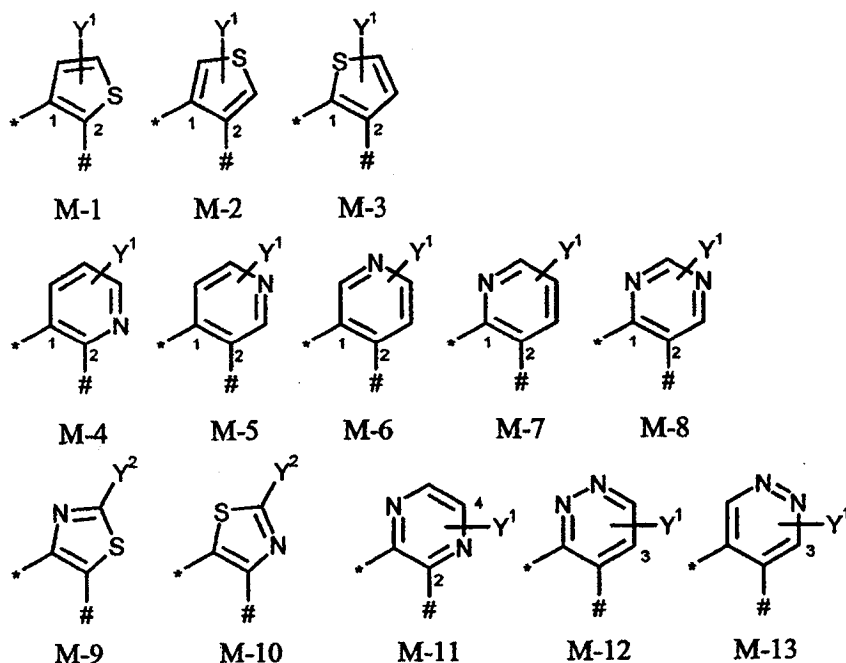
[0137] (C₁-C₈-烷基)羰基、(C₁-C₈-烷氧基)羰基、(C₁-C₄-烷氧基-C₁-C₄-烷基)羰基、(C₃-C₈-环烷基)羰基,分别具有1至9个氟、氯和/或溴原子的(C₁-C₆-卤代烷基)羰基、(C₁-C₆-卤代烷氧基)羰基、(卤代-C₁-C₄-烷氧基-C₁-C₄-烷基)羰基、(C₃-C₈-卤代环烷基)羰基,或-C(=O)C(=O)R⁴、-CONR⁵R⁶或-CH₂NR⁷R⁸,

[0138] 其中R⁴、R⁵、R⁶、R⁷和R⁸的定义如上。

[0139] 最后,已发现式(I)的新的甲硅烷基化甲酰胺具有非常好的杀微生物性能,可在作物保护和材料保护中用于防治不想要的微生物。

[0140] 式(I)提供了本发明的甲硅烷基化甲酰胺的总体定义。上文及下文所示结构式的基团的优选定义如下。这些定义适用于式(I)的最终产物及所有中间体。

[0141] M 优选代表以下杂环之一



[0143] 其中标有“*”的键与酰胺连接,标有“#”的键与L基团连接。

[0144] M 特别优选代表选自M-1、M-2、M-3、M-4、M-5、M-7、M-8、M-9和M-10的杂环。

[0145] M 极特别优选代表选自M-1、M-4、M-5、M-7、M-8、M-9和M-10的杂环。

[0146] M 尤其优选代表M-1杂环。

[0147] M 还尤其优选代表M-4杂环。

[0148] M 还尤其优选代表M-5杂环。

[0149] M 还尤其优选代表M-7杂环。

[0150] M 还尤其优选代表M-8杂环。

[0151] M 还尤其优选代表M-9杂环。

[0152] M 还尤其优选代表M-10杂环。

[0153] Y¹ 优选代表氢。

[0154] Y¹ 如果M代表M-1、M-2或M-3,则还优选代表氯,其中氯特别优选位于5-位(M-1、M-2)或3-位(M-3)。

- [0155] Y¹ 如果 M 代表 M-1、M-2 或 M-3, 则还优选代表氟, 其中氟特别优选位于 5- 位 (M-1、M-2) 或 3- 位 (M-3)。
- [0156] Y¹ 如果 M 代表 M-1、M-2 或 M-3, 则还优选代表甲基, 其中甲基特别优选位于 5- 位 (M-1、M-2) 或 3- 位 (M-3)。
- [0157] Y¹ 如果 M 代表 M-4、M-5、M-6 或 M-7, 则还优选代表氟, 其中氟特别优选位于 6- 位 (M-4、M-5) 或 3- 位 (M-6、M-7)。
- [0158] Y¹ 如果 M 代表 M-4、M-5、M-6 或 M-7, 则还优选代表氯, 其中氯特别优选位于 6- 位 (M-4、M-5) 或 3- 位 (M-6、M-7)。
- [0159] Y¹ 如果 M 代表 M-4、M-5、M-6 或 M-7, 则还优选代表甲基, 其中甲基特别优选位于 4- 位 (M-4) 或 3- 位 (M-5、M-6、M-7)。
- [0160] Y¹ 如果 M 代表 M-8, 则还优选代表甲基, 其中甲基特别优选位于 3- 位。
- [0161] Y¹ 如果 M 代表 M-8, 则还优选代表三氟甲基, 其中三氟甲基特别优选位于 3- 位。
- [0162] Y¹ 如果 M 代表 M-11, 则还优选代表甲基, 其中甲基特别优选位于 4- 位。
- [0163] Y¹ 如果 M 代表 M-11, 则还优选代表三氟甲基, 其中三氟甲基特别优选位于 4- 位。
- [0164] Y¹ 如果 M 代表 M-12, 则还优选代表甲基, 其中甲基特别优选位于 3- 位。
- [0165] Y¹ 如果 M 代表 M-12, 则还优选代表三氟甲基, 其中三氟甲基特别优选位于 3- 位。
- [0166] Y¹ 如果 M 代表 M-13, 则还优选代表甲基, 其中甲基特别优选位于 3- 位。
- [0167] Y¹ 如果 M 代表 M-13, 则还优选代表三氟甲基, 其中三氟甲基特别优选位于 3- 位。
- [0168] Y² 优选代表氢。
- [0169] Y² 优选代表氟。
- [0170] Y² 优选代表氯。
- [0171] Y² 还优选代表甲基。
- [0172] Y² 还优选代表三氟甲基。
- [0173] L 优选代表直接键, 或代表任选地被卤素取代的直链或带支链的 C₁-C₆- 亚烷基、C₂-C₆- 亚烯基或 C₂-C₆- 亚炔基。
- [0174] L 特别优选代表直接键, 或代表 -CH₂-、-(CH₂)₂-、-(CH₂)₃-、-CH(Me)-、-CH(Me)CH₂-、-CH₂CH(Me)-、-CH(Me)CH(Me)-、-C(Me)₂CH₂-、-CH(Me)-(CH₂)₂-、-CH(Me)-(CH₂)₃-、-CH=CH-、-C(Me)=CH- 或 -C≡C-。
- [0175] L 极特别优选代表 -(CH₂)₂-、-(CH₂)₃-、-CH(Me)-、-CH(Me)CH₂-、-CH(Me)-(CH₂)₂-、-CH(Me)-(CH₂)₃-、-CH=CH-、-C(Me)=CH- 或 -C≡C-。
- [0176] R¹ 和 R² 相互独立, 优选代表 C₁-C₆- 烷基、C₁-C₆- 烷氧基、C₁-C₃- 烷氧基 -C₁-C₃- 烷基或 C₁-C₃- 烷硫基 -C₁-C₃- 烷基。
- [0177] R¹ 和 R² 相互独立, 特别优选代表甲基、乙基、甲氧基、乙氧基、甲氧基甲基、乙氧基甲基、甲氧基乙基、乙氧基乙基、甲硫基甲基、乙硫基甲基、甲硫基乙基或乙硫基乙基。
- [0178] R¹ 和 R² 相互独立, 极特别优选代表甲基、甲氧基、甲氧基甲基或甲硫基甲基。
- [0179] R¹ 和 R² 分别尤其优选代表甲基。
- [0180] R³ 优选代表 C₁-C₆- 烷基、C₁-C₆- 烷氧基、C₁-C₃- 烷氧基 -C₁-C₃- 烷基、C₁-C₃- 烷硫基 -C₁-C₃- 烷基、C₃-C₆- 环烷基、苯基或苄基。

[0181] R^3 特别优选代表甲基、乙基、正或异丙基、正、仲、异或叔丁基、甲氧基、乙氧基、正或异丙氧基、正、仲、异或叔丁氧基、甲氧基甲基、乙氧基甲基、甲氧基乙基、乙氧基乙基、甲硫基甲基、乙硫基甲基、甲硫基乙基、乙硫基乙基、环丙基、苯基或苄基。

[0182] R^3 极特别优选代表甲基、乙基、正或异丙基、异或叔丁基、甲氧基、异丙氧基、异或叔丁氧基、甲氧基甲基、甲硫基甲基或苯基。

[0183] R^3 尤其优选代表甲基、乙基、正或异丙基、异或叔丁基、甲氧基、异丙氧基、异或叔丁氧基。

[0184] R^3 最优选代表甲基。

[0185] R 优选代表氢、 C_1-C_6 -烷基、 C_1-C_4 -烷基亚磺酰基、 C_1-C_4 -烷基磺酰基、 C_1-C_3 -烷氧基- C_1-C_3 -烷基、 C_3-C_6 -环烷基, 分别具有 1 至 9 个氟、氯和 / 或溴原子的 C_1-C_4 -卤代烷基、 C_1-C_4 -卤代烷基硫基、 C_1-C_4 -卤代烷基亚磺酰基、 C_1-C_4 -卤代烷基磺酰基、卤代- C_1-C_3 -烷氧基- C_1-C_3 -烷基、 C_3-C_8 -卤代环烷基, 甲酰基、甲酰基- C_1-C_3 -烷基、(C_1-C_3 -烷基)羰基- C_1-C_3 -烷基、(C_1-C_3 -烷氧基)羰基- C_1-C_3 -烷基, 分别具有 1 至 13 个氟、氯和 / 或溴原子的卤代-(C_1-C_3 -烷基)羰基- C_1-C_3 -烷基、卤代-(C_1-C_3 -烷氧基)羰基- C_1-C_3 -烷基、(C_1-C_6 -烷基)羰基、(C_1-C_4 -烷氧基)羰基、(C_1-C_3 -烷氧基- C_1-C_3 -烷基)羰基、(C_3-C_6 -环烷基)羰基, 分别具有 1 至 9 个氟、氯和 / 或溴原子的(C_1-C_4 -卤代烷基)羰基、(C_1-C_4 -卤代烷氧基)羰基、(卤代- C_1-C_3 -烷氧基- C_1-C_3 -烷基)羰基、(C_3-C_6 -卤代环烷基)羰基, 或 $-C(=O)C(=O)R^4$ 、 $-CONR^5R^6$ 或 $-CH_2NR^7R^8$ 。

[0186] R 特别优选代表氢、甲基、乙基、正或异丙基、正、异、仲或叔丁基、戊基或己基、甲基亚磺酰基、乙基亚磺酰基、正或异丙基亚磺酰基、正、异、仲或叔丁基亚磺酰基、甲基磺酰基、乙基磺酰基、正或异丙基磺酰基、正、异、仲或叔丁基磺酰基、甲氧基甲基、甲氧基乙基、乙氧基甲基、乙氧基乙基、环丙基、环戊基、环己基、三氟甲基、三氯甲基、三氟乙基、二氟甲硫基、二氟氯甲硫基、三氟甲硫基、三氟甲基亚磺酰基、三氟甲基磺酰基、三氟甲氧基甲基、甲酰基、 $-\text{CH}_2-\text{CHO}$ 、 $-(\text{CH}_2)_2-\text{CHO}$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 、 $-(\text{CH}_2)_2-\text{CO}-\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_2-\text{CO}-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_2-\text{CO}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 、 $-(\text{CH}_2)_2-\text{CO}_2\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_2-\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_2-\text{CO}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CCl}_3$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_2\text{CCl}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_2-\text{CO}-\text{CH}_2\text{CF}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_2-\text{CO}-\text{CH}_2\text{CCl}_3$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{CH}_2-\text{O}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CCl}_3$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{CCl}_2\text{CCl}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_2-\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_2-\text{CO}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_2-\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CCl}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_2-\text{CO}_2\text{CCl}_2\text{CCl}_3$; 甲基羰基、乙基羰基、正丙基羰基、异丙基羰基、叔丁基羰基、甲氧基羰基、乙氧基羰基、叔丁氧基羰基、环丙基羰基, 三氟甲基羰基、三氟甲氧基羰基、或 $-C(=O)C(=O)R^4$ 、 $-CONR^5R^6$ 或 $-CH_2NR^7R^8$ 。

[0187] R 极特别优选代表氢、甲基、甲氧基甲基、甲酰基、 $-\text{CH}_2-\text{CHO}$ 、 $-(\text{CH}_2)_2-\text{CHO}$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 、 $-C(=O)CHO$ 、 $-C(=O)C(=O)CH_3$ 、 $-C(=O)C(=O)CH_2OCH_3$ 、 $-C(=O)CO_2CH_3$ 、 $-C(=O)CO_2CH_2CH_3$ 。

[0188] R^4 优选代表氢、 C_1-C_6 -烷基、 C_1-C_4 -烷氧基、 C_1-C_3 -烷氧基- C_1-C_3 -烷基、 C_3-C_6 -环烷基, 分别具有 1 至 9 个氟、氯和 / 或溴原子的 C_1-C_4 -卤代烷基、 C_1-C_4 -卤代烷氧基、卤代- C_1-C_3 -烷氧基- C_1-C_3 -烷基、 C_3-C_6 -卤代环烷基。

[0189] R^4 特别优选代表氢、甲基、乙基、正或异丙基、叔丁基、甲氧基、乙氧基、正或异丙氧

基、叔丁氧基、甲氧基甲基、环丙基,三氟甲基、三氟甲氧基。

[0190] R^5 和 R^6 相互独立, 优选代表氢、 C_1-C_6 -烷基、 C_1-C_3 -烷氧基- C_1-C_3 -烷基、 C_3-C_6 -环烷基, 分别具有 1 至 9 个氟、氯和 / 或溴原子的 C_1-C_4 -卤代烷基、卤代- C_1-C_3 -烷氧基- C_1-C_3 -烷基、 C_3-C_6 -卤代环烷基。

[0191] R^5 和 R^6 还和与它们相连的氮原子一起优选形成具有 5 或 6 个环原子的饱和杂环, 所述杂环任选由选自卤素和 C_1-C_4 -烷基的相同或不同的取代基单取代至四取代, 其中, 杂环还可另外含有 1 或 2 个选自氧、硫和 NR^9 的不相邻的杂原子。

[0192] R^5 和 R^6 相互独立, 特别优选代表氢、甲基、乙基、正或异丙基、正、异、仲或叔丁基、甲氧基甲基、甲氧基乙基、乙氧基甲基、乙氧基乙基、环丙基、环戊基、环己基, 三氟甲基、三氯甲基、三氟乙基、三氟甲氧基甲基。

[0193] R^5 和 R^6 还和与它们相连的氮原子一起特别优选代表选自吗啉、硫代吗啉(thiomorpholine) 和哌嗪的饱和杂环, 所述杂环任选由选自氟、氯、溴和甲基的相同或不同的取代基单取代至四取代, 其中, 哌嗪可在第二个氮原子上被 R^9 取代。

[0194] R^7 和 R^8 相互独立, 优选代表氢、 C_1-C_6 -烷基、 C_3-C_6 -环烷基, 分别具有 1 至 9 个氟、氯和 / 或溴原子的 C_1-C_4 -卤代烷基、 C_3-C_6 -卤代环烷基。

[0195] R^7 和 R^8 还和与它们相连的氮原子一起优选代表具有 5 或 6 个环原子的饱和杂环, 所述杂环任选由选自卤素和 C_1-C_4 -烷基的相同或不同的取代基单取代至四取代, 其中, 杂环还可另外含有 1 或 2 个选自氧、硫和 NR^9 的不相邻的杂原子。

[0196] R^7 和 R^8 相互独立, 特别优选代表氢、甲基、乙基、正或异丙基、正、异、仲或叔丁基、甲氧基甲基、甲氧基乙基、乙氧基甲基、乙氧基乙基、环丙基、环戊基、环己基, 三氟甲基、三氯甲基、三氟乙基、三氟甲氧基甲基。

[0197] R^7 和 R^8 还特别优选和与它们相连的氮原子一起代表选自吗啉、硫代吗啉和哌嗪的饱和杂环, 所述杂环任选由选自氟、氯、溴和甲基的相同或不同的取代基单取代至四取代, 其中, 哌嗪可在第二个氮原子上被 R^9 取代。

[0198] R^9 优选代表氢或 C_1-C_4 -烷基。

[0199] R^9 特别优选代表氢、甲基、乙基、正或异丙基、正、异、仲或叔丁基。

[0200] A 优选代表上述 A1、A2、A3、A4、A5、A8、A9、A10、A11、A12、A13、A14、A15 或 A17 基团中的一种。

[0201] A 特别优选代表上述 A1、A2、A4、A5、A8、A10、A11、A12、A13、A14、A15 或 A17 基团中的一种。

[0202] A 极特别优选代表 A1 基团。

[0203] A 还极特别优选代表 A2 基团。

[0204] A 还极特别优选代表 A4 基团。

[0205] A 还极特别优选代表 A5 基团。

[0206] A 还极特别优选代表 A8 基团。

[0207] A 还极特别优选代表 A10 基团。

[0208] A 还极特别优选代表 A11 基团。

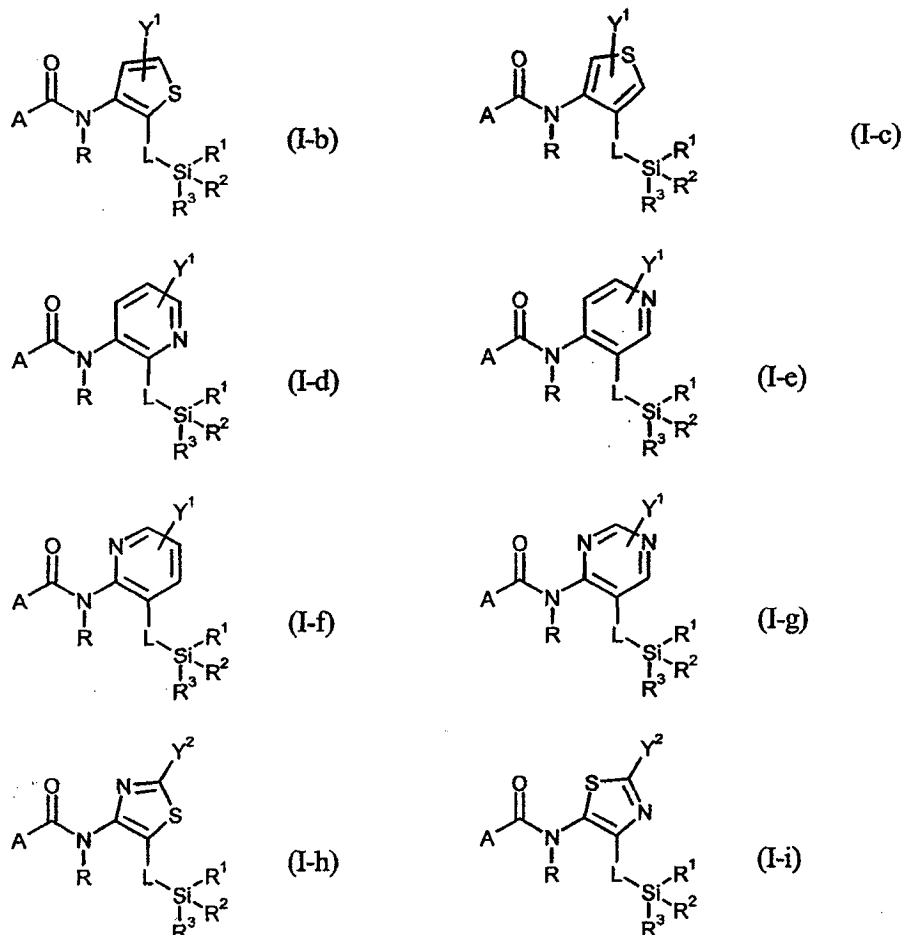
- [0209] A 还极特别优选代表 A12 基团。
- [0210] A 还极特别优选代表 A13 基团。
- [0211] A 还极特别优选代表 A14 基团。
- [0212] A 还极特别优选代表 A15 基团。
- [0213] A 还极特别优选代表 A17 基团。
- [0214] R¹⁰ 优选代表氢、羟基、甲酰基、氰基、氟、氯、溴、碘、甲基、乙基、异丙基、甲氧基、乙氧基、甲硫基、乙硫基、环丙基、分别具有 1 至 5 个氟、氯和 / 或溴原子的 C₁-C₂- 卤代烷基、C₁-C₂- 卤代烷氧基、三氟甲硫基、二氟甲硫基、氨基羰基、氨基羰基甲基或氨基羰基乙基。
- [0215] R¹⁰ 特别优选代表氢、羟基、甲酰基、氟、氯、溴、碘、甲基、乙基、异丙基、甲氧基、乙氧基、一氟甲基、一氟乙基、二氟甲基、三氟甲基、二氟氯甲基、三氟甲基、二氯甲基、五氟乙基、环丙基、甲氧基、乙氧基、三氟甲氧基、二氟甲氧基、三氯甲氧基、甲硫基、乙硫基、三氟甲硫基或二氟甲硫基。
- [0216] R¹⁰ 极特别优选代表氢、羟基、甲酰基、氟、氯、溴、碘、甲基、乙基、异丙基、甲氧基、环丙基、一氟甲基、一氟乙基、二氟甲基、二氯甲基、三氟甲基、二氟氯甲基、三氯甲基、-CHFCH₃ 或二氟甲氧基。
- [0217] R¹⁰ 尤其优选代表氢、羟基、甲酰基、氯、甲基、乙基、甲氧基、环丙基、一氟甲基、二氟甲基、二氯甲基、三氟甲基、-CHFCH₃ 或二氟甲氧基。
- [0218] R¹¹ 优选代表氢、氟、氯、溴、碘、甲基、乙基、甲氧基、乙氧基、甲硫基、乙硫基、具有 1 至 5 个氟、氯和 / 或溴原子的 C₁-C₂- 卤代烷基。
- [0219] R¹¹ 特别优选代表氢、氟、氯、溴、碘、甲基或 -CHFCH₃。
- [0220] R¹¹ 极特别优选代表氢、氟、氯或甲基。
- [0221] R¹² 优选代表氢、甲基、乙基、正丙基、异丙基、具有 1 至 5 个氟、氯和 / 或溴原子的 C₁-C₂- 卤代烷基、羟甲基、羟乙基、环丙基、环戊基、环己基或苯基。
- [0222] R¹² 特别优选代表氢、甲基、乙基、异丙基、三氟甲基、二氟甲基、羟甲基、羟乙基或苯基。
- [0223] R¹² 极特别优选代表氢、甲基、三氟甲基或苯基。
- [0224] R¹² 尤其优选代表甲基。
- [0225] R¹³ 和 R¹⁴ 相互独立, 优选代表氢、氟、氯、溴、甲基、乙基或具有 1 至 5 个氟、氯和 / 或溴原子的 C₁-C₂- 卤代烷基。
- [0226] R¹³ 和 R¹⁴ 相互独立, 特别优选代表氢、氟、氯、溴、甲基、乙基、二氟甲基、三氟甲基、二氟氯甲基或三氯甲基。
- [0227] R¹³ 和 R¹⁴ 相互独立, 极特别优选代表氢、氟、氯、溴、甲基、乙基、二氟甲基、三氟甲基或三氯甲基。
- [0228] R¹³ 和 R¹⁴ 各自 尤其优选代表氢。
- [0229] R¹⁵ 优选代表氟、氯、溴、碘、氰基、甲基、乙基、分别具有 1 至 5 个氟、氯和 / 或溴原子的 C₁-C₂- 卤代烷基或 C₁-C₂- 卤代烷氧基。

- [0230] R¹⁵ 特别优选代表氟、氯、溴、碘、氰基、甲基、三氟甲基、三氟甲氧基、二氟甲氧基、二氟氯甲氧基或三氯甲氧基。
- [0231] R¹⁵ 极特别优选代表氟、氯、溴、碘、甲基、三氟甲基或三氟甲氧基。
- [0232] R¹⁵ 尤其优选代表氯、溴、碘、三氟甲基或甲基。
- [0233] R¹⁶ 和 R¹⁷ 相互独立, 优选代表氢、氟、氯、溴、甲基、乙基或具有 1 至 5 个氟、氯和 / 或溴原子的 C₁-C₂- 卤代烷基。
- [0234] R¹⁶ 和 R¹⁷ 相互独立, 特别优选代表氢、氟、氯、溴、甲基、乙基、二氟甲基、三氟甲基、二氟氯甲基或三氯甲基。
- [0235] R¹⁶ 和 R¹⁷ 相互独立, 极特别优选代表氢、氟、氯、溴或甲基。
- [0236] R¹⁶ 和 R¹⁷ 各自 尤其优选代表氢。
- [0237] R¹⁸ 优选代表氢、甲基、乙基或具有 1 至 5 个氟、氯和 / 或溴原子的 C₁-C₂- 卤代烷基。
- [0238] R¹⁸ 特别优选代表氢、甲基或三氟甲基。
- [0239] R¹⁸ 极特别优选代表甲基。
- [0240] R¹⁹ 优选代表氢、氟、氯、溴、碘、羟基、氰基、C₁-C₄- 烷基、分别具有 1 至 5 个氟、氯和 / 或溴原子的 C₁-C₂- 卤代烷基、C₁-C₂- 卤代烷氧基或 C₁-C₂- 卤代烷硫基。
- [0241] R¹⁹ 特别优选代表氢、氟、氯、溴、碘、羟基、氰基、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、二氟甲基、三氟甲基、二氟氯甲基、三氯甲基、三氟甲氧基、二氟甲氧基、二氟氯甲氧基、三氯甲氧基、三氟甲硫基、二氟甲硫基、二氟氯甲硫基或三氯甲硫基。
- [0242] R¹⁹ 极特别优选代表氢、氟、氯、溴、碘、甲基、二氟甲基、三氟甲基或三氯甲基。
- [0243] R¹⁹ 尤其优选代表溴、碘、甲基、二氟甲基或三氟甲基。
- [0244] R²⁰ 优选代表氟、氯、溴、碘、羟基、氰基、C₁-C₄- 烷基、甲氧基、乙氧基、甲硫基、乙硫基、二氟甲硫基、三氟甲硫基、分别具有 1 至 5 个氟、氯和 / 或溴原子的 C₁-C₂- 卤代烷基或 C₁-C₂- 卤代烷氧基。
- [0245] R²⁰ 特别优选代表氟、氯、溴、碘、羟基、氰基、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、三氟甲基、二氟甲基、二氟氯甲基、三氯甲基、甲氧基、乙氧基、甲硫基、乙硫基、二氟甲硫基、三氟甲硫基、三氟甲氧基、二氟甲氧基、二氟氯甲氧基或三氯甲氧基。
- [0246] R²⁰ 极特别优选代表氟、氯、溴、碘、甲基、三氟甲基、二氟甲基或三氯甲基。
- [0247] R²¹ 优选代表氢、氟、氯、溴、碘、氰基、C₁-C₄- 烷基、甲氧基、乙氧基、甲硫基、乙硫基、分别具有 1 至 5 个氟、氯和 / 或溴原子的 C₁-C₂- 卤代烷基或 C₁-C₂- 卤代烷氧基、C₁-C₂- 烷基亚磺酰基或 C₁-C₂- 烷基磺酰基。
- [0248] R²¹ 特别优选代表氢、氟、氯、溴、碘、氰基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、三氟甲基、二氟甲基、二氟氯甲基、三氯甲基、甲氧基、乙氧基、甲硫基、乙硫基、三氟甲氧基、二氟甲氧基、二氟氯甲氧基、三氯甲氧基、甲基亚磺酰基或甲基磺酰基。
- [0249] R²¹ 极特别优选代表氢、氟、氯、溴、碘、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、三氟甲基、二氟甲基、三氯甲基、甲基亚磺酰基或甲基磺酰基。

- [0250] R²¹ 尤其优选代表氢。
- [0251] R²² 优选代表甲基、乙基、具有 1 至 5 个氟、氯和 / 或溴原子的 C₁-C₂- 卤代烷基。
- [0252] R²² 特别优选代表甲基、乙基、三氟甲基、二氟甲基、二氟氯甲基或三氯甲基。
- [0253] R²² 极特别优选代表甲基、三氟甲基、二氟甲基或三氯甲基。
- [0254] R²³ 优选代表甲基、乙基或具有 1 至 5 个氟、氯和 / 或溴原子的 C₁-C₂- 卤代烷基。
- [0255] R²³ 特别优选代表甲基、乙基、三氟甲基、二氟甲基、二氟氯甲基或三氯甲基。
- [0256] R²³ 极特别优选代表甲基、三氟甲基、二氟甲基或三氯甲基。
- [0257] R²⁴ 和 R²⁵ 相互独立, 优选代表氢、氟、氯、溴、氨基、甲基、乙基或具有 1 至 5 个氟、氯和 / 或溴原子的 C₁-C₂- 卤代烷基。
- [0258] R²⁴ 和 R²⁵ 相互独立, 特别优选代表氢、氟、氯、溴、甲基、乙基、三氟甲基、二氟甲基、二氟氯甲基或三氯甲基。
- [0259] R²⁴ 和 R²⁵ 相互独立, 极特别优选代表氢、氟、氯、溴或甲基。R²⁴ 和 R²⁵ 各自 尤其优选代表氢。
- [0260] R²⁶ 优选代表氢、氟、氯、溴、碘、甲基、乙基或具有 1 至 5 个氟、氯和 / 或溴原子的 C₁-C₂- 卤代烷基。
- [0261] R²⁶ 特别优选代表氢、氟、氯、溴、碘、甲基、乙基、三氟甲基、二氟甲基、二氟氯甲基或三氯甲基。
- [0262] R²⁶ 极特别优选代表氢、氟、氯、溴、甲基或三氟甲基。
- [0263] R²⁶ 尤其优选代表甲基或三氟甲基。
- [0264] R²⁷ 和 R²⁸ 相互独立, 优选代表氢、氟、氯、溴、氨基、硝基、甲基、乙基或具有 1 至 5 个氟、氯和 / 或溴原子的 C₁-C₂- 卤代烷基。
- [0265] R²⁷ 和 R²⁸ 相互独立, 特别优选代表氢、氟、氯、溴、硝基、甲基、乙基、三氟甲基、二氟甲基、二氟氯甲基或三氯甲基。
- [0266] R²⁷ 和 R²⁸ 相互独立, 极特别优选代表氢、氟、氯、溴、甲基、三氟甲基、二氟甲基或三氯甲基。
- [0267] R²⁷ 和 R²⁸ 各自 尤其优选代表氢。
- [0268] R²⁹ 优选代表氟、氯、溴、甲基、乙基或具有 1 至 5 个氟、氯和 / 或溴原子的 C₁-C₂- 卤代烷基。
- [0269] R²⁹ 特别优选代表氟、氯、溴、甲基、乙基、三氟甲基、二氟甲基、二氟氯甲基或三氯甲基。
- [0270] R²⁹ 极特别优选代表氟、氯、溴、甲基、三氟甲基、二氟甲基、或三氯甲基。
- [0271] R²⁹ 尤其优选代表甲基。
- [0272] R³⁰ 优选代表氢、氟、氯、溴、氨基、C₁-C₄- 烷基氨基、二 (C₁-C₄- 烷基) 氨基、氰基、甲基、乙基或具有 1 至 5 个氟、氯和 / 或溴原子的 C₁-C₂- 卤代烷基。
- [0273] R³⁰ 特别优选代表氢、氟、氯、溴、氨基、甲氨基、二甲氨基、氰基、甲基、乙基、三氟甲基、二氟甲基、二氟氯甲基或三氯甲基。

- [0274] R³⁰ **极特别优选**代表氢、氟、氯、溴、氨基、甲氨基、二甲氨基、甲基、三氟甲基、二氟甲基或三氯甲基。
- [0275] R³⁰ **尤其优选**代表氨基、甲氨基、二甲氨基、甲基或三氟甲基。
- [0276] R³¹ **优选**代表氟、氯、溴、羟基、甲基、乙基、甲氧基、乙氧基、环丙基、具有1至5个氟、氯和/或溴原子的C₁-C₂-卤代烷基或C₁-C₂-卤代烷氧基。
- [0277] R³¹ **特别优选**代表氟、氯、溴、羟基、甲基、乙基、甲氧基、乙氧基、环丙基、三氟甲基、二氟甲基、二氟氯甲基或三氯甲基。
- [0278] R³¹ **极特别优选**代表氟、氯、溴、羟基、甲基、甲氧基、环丙基、三氟甲基、二氟甲基或三氯甲基。
- [0279] R³² **优选**代表氢、氟、氯、溴、氨基、C₁-C₄-烷基氨基、二(C₁-C₄-烷基)氨基、氰基、甲基、乙基或具有1至5个氟、氯和/或溴原子的C₁-C₂-卤代烷基。
- [0280] R³² **特别优选**代表氢、氟、氯、溴、氨基、甲氨基、二甲氨基、氰基、甲基、乙基、三氟甲基、二氟甲基、二氟氯甲基或三氯甲基。
- [0281] R³² **极特别优选**代表氢、氟、氯、溴、氨基、甲氨基、二甲氨基、甲基、三氟甲基、二氟甲基或三氯甲基。
- [0282] R³² **尤其优选**代表氨基、甲氨基、二甲氨基、甲基或三氟甲基。
- [0283] R³³ **优选**代表氟、氯、溴、甲基、乙基或具有1至5个氟、氯和/或溴原子的C₁-C₂-卤代烷基。
- [0284] R³³ **特别优选**代表氟、氯、溴、甲基、乙基、三氟甲基、二氟甲基、二氟氯甲基或三氯甲基。
- [0285] R³³ **极特别优选**代表氟、氯、溴、甲基、三氟甲基、二氟甲基或三氯甲基。
- [0286] R³³ **尤其优选**代表甲基、三氟甲基或二氟甲基。
- [0287] R³⁴ **优选**代表氢、甲基或乙基。
- [0288] R³⁴ **特别优选**代表甲基。
- [0289] R³⁵ **优选**代表氟、氯、溴、甲基、乙基、三氟甲基或二氟甲基。
- [0290] R³⁵ **特别优选**代表氟、氯、甲基、三氟甲基或二氟甲基。
- [0291] R³⁶ **优选**代表氢、氟、氯、溴、甲基、乙基或具有1至5个氟、氯和/或溴原子的C₁-C₂-卤代烷基。
- [0292] R³⁶ **特别优选**代表氢、氟、氯、溴、甲基或三氟甲基。
- [0293] R³⁷ **优选**代表氟、氯、溴、碘、羟基、C₁-C₄烷基、甲氧基、乙氧基、甲硫基、乙硫基、二氟甲硫基、三氟甲硫基、分别具有1至5个氟、氯和/或溴原子的C₁-C₂-卤代烷基或C₁-C₂-卤代烷氧基。
- [0294] R³⁷ **特别优选**代表氟、氯、溴、碘、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、三氟甲基、二氟甲基、二氟氯甲基、三氯甲基。
- [0295] R³⁷ **极特别优选**代表氟、氯、溴、碘、甲基、三氟甲基、二氟甲基或三氯甲基。
- [0296] R³⁸ **优选**代表氢、甲基、乙基、具有1至5个氟、氯和/或溴原子的C₁-C₂卤代烷基、C₁-C₂烷氧基-C₁-C₂烷基、羟甲基、羟乙基、甲基磺酰基、二甲氨基磺酰基。

- [0297] R³⁸ 特别优选代表氢、甲基、乙基、三氟甲基、甲氧基甲基、乙氧基甲基、羟甲基或羟乙基。
- [0298] R³⁸ 极特别优选代表甲基或甲氧基甲基。
- [0299] R³⁹ 优选代表氢、氟、氯、溴、甲基、乙基或具有 1 至 5 个氟、氯和 / 或溴原子的 C₁-C₂- 卤代烷基。
- [0300] R³⁹ 特别优选代表氢、氟、氯、溴、甲基、乙基、三氟甲基、二氟甲基或三氯甲基。
- [0301] R³⁹ 极特别优选代表氢或甲基。
- [0302] R⁴⁰ 优选代表氢、氟、氯、溴、碘、氰基、甲基、乙基、异丙基或具有 1 至 5 个氟、氯和 / 或溴原子的 C₁-C₂- 卤代烷基。
- [0303] R⁴⁰ 特别优选代表氢、氟、氯、溴、碘、氰基、甲基、乙基、异丙基、三氟甲基、二氟甲基、二氟氯甲基或三氯甲基。
- [0304] R⁴⁰ 极特别优选代表氢、碘、甲基或三氟甲基。
- [0305] R⁴¹ 优选代表氢、氟、氯、溴、甲基、乙基或具有 1 至 5 个氟、氯和 / 或溴原子的 C₁-C₂- 卤代烷基。
- [0306] R⁴¹ 特别优选代表氢、氟、氯、溴、碘、甲基或三氟甲基。
- [0307] R⁴¹ 极特别优选代表氢或三氟甲基。
- [0308] R⁴² 优选代表氟、氯、溴、碘、甲基、乙基、正丙基、异丙基、三氟甲基或二氟甲基。
- [0309] R⁴² 特别优选代表氟、氯、溴、碘、甲基、乙基或三氟甲基。
- [0310] R⁴³ 优选代表甲基、乙基或具有 1 至 5 个氟、氯和 / 或溴原子的 C₁-C₂- 卤代烷基。
- [0311] R⁴³ 特别优选代表甲基、乙基、三氟甲基、二氟甲基、二氟氯甲基或三氯甲基。
- [0312] R⁴⁴ 优选代表甲基或乙基。
- [0313] R⁴⁴ 特别优选代表甲基。
- [0314] Q¹ 优选代表 S(硫)、SO₂ 或 CH₂。
- [0315] Q¹ 特别优选代表 S(硫) 或 CH₂。
- [0316] Q¹ 极特别优选代表 S(硫)。
- [0317] p 优选代表 0 或 1。
- [0318] p 特别优选代表 0。
- [0319] 强调其中 R¹ 为氢的式 (I) 化合物。
- [0320] 强调其中 R¹ 为甲酰基的式 (I) 化合物。
- [0321] 还强调其中 R⁴ 为 -C(=O)C(=O)R⁵, 其中 R⁵ 如上定义的式 (I) 化合物。
- [0322] 强调其中 A 为 A1 的式 (I) 化合物。
- [0323] 强调其中 M 为 M-1 的式 (I) 化合物。
- [0324] 还强调以下化合物



[0325]

[0326] 其中 Y^1 、 Y^2 、L、 R^1 、 R^2 、 R^3 、R 和 A 具有的通常、优选、特别优选、极特别优选等的定义分别如上。

[0327] 饱和或不饱和的烃基，例如烷基或烯基，可分别为直链的或带支链的，在尽可能的情况下，还包括与杂原子结合的基团，例如烷氧基。

[0328] 任选被取代的基团可以是被单取代的或被多取代的，其中在多取代的情况下，取代基可以相同或不同。

[0329] 被卤素取代的基团，例如卤代烷基，是被单卤代的或被多卤代的。在多卤代的情况下，卤素原子可以相同或不同。在此，卤素是指氟、氯、溴及碘，尤其是指氟、氯和溴。

[0330] 上述总体或优选的基团定义或说明可根据需要在各自范围内及优选范围内结合。所述定义适用于最终产物，并相应地适用于前体化合物和中间产物。

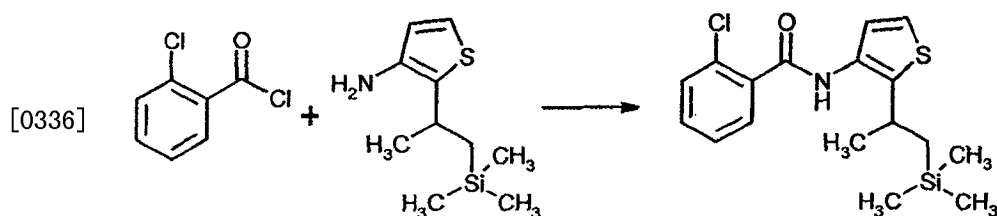
[0331] 所述定义可根据需要相互结合。而且，个别定义可能不适用。

[0332] 分别各自带有所述优选、特别优选和极特别优选的取代基的式 (I) 化合物为优选、特别优选和极特别优选的。

[0333] 方法及中间产物的说明

[0334] 方法 (a)

[0335] 采用 2-氯苯甲酰氯和 {2-[1-甲基-2-(三甲基甲硅烷基)乙基]-3-噻吩基} 胺为原料，本发明的方法 (a) 可由下式表示。



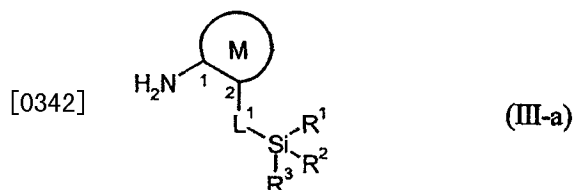
[0337] 式 (II) 提供了用于实施本发明的方法 (a) 而需作为原料的羧酸衍生物的总体定义。在该式 (II) 中, A 分别优选、特别优选和极特别优选具有结构式 (I) 化合物的有关说明中已分别提及的优选的、特别优选的以及极特别优选的 A 的定义。X¹ 优选代表氯、溴或羟基。

[0338] 式 (II) 的羧酸衍生物是已知的, 并且 / 或者可由已知方法获得 (参见 WO 93/11117、EP-A 0 545 099、EP-A 0 589 301 以及 EP-A 0 589 313)。

[0339] 式 (III) 提供了用于实施本发明的方法 (a) 而另外需要的作为原料的胺的总体定义。在该式 (III) 中, M、L、R¹、R² 及 R³ 分别优选、特别优选以及极特别优选具有本发明结构式 (I) 化合物的有关说明中已分别提及的优选的、特别优选的以及极特别优选的这些基团的定义。

[0340] 式 (III) 的胺是新的。

[0341] 式 (III-a) 的胺通过以下反应获得:



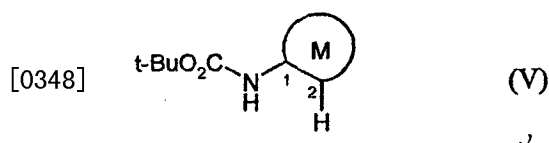
[0343] 其中

[0344] L¹ 代表亚烷基 (烷二基),

[0345] M、R¹、R² 和 R³ 定义如上,

[0346] 例如,

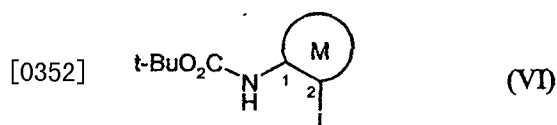
[0347] (c) 如合适, 在存在稀释剂 (例如四氢呋喃) 时, 并且如合适, 在存在有机金属化合物 (例如正丁基锂) 时, 在第一步中将式 (V) 的被护胺与碘化剂 (例如碘) 反应,



[0349] 其中

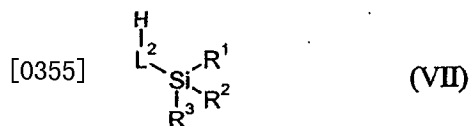
[0350] M 和 R 定义如上,

[0351] 在存在碱 (例如三乙胺) 时, 在存在催化剂 [例如二 (三苯膦基) 氯化钯] 时, 以及, 如合适, 在存在另外的反应助剂 (例如一碘化铜) 时, 在第二步中将合成得到的式 (VI) 碘化物与式 (VII) 的化合物反应,



[0353] 其中

[0354] M 和 R 定义如上，

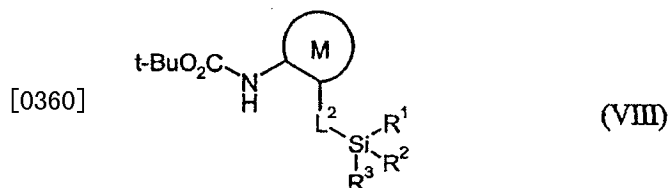


[0356] 其中

[0357] L² 代表亚烯基（烯二基）或亚炔基（炔二基），

[0358] R¹、R² 和 R³ 定义如上，

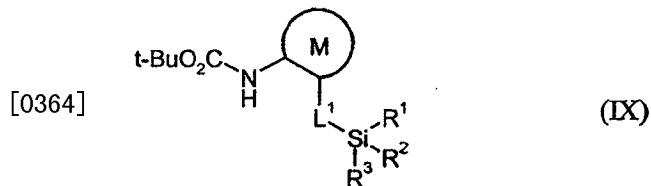
[0359] 在存在催化剂（例如钯）时，且如合适，在存在稀释剂（例如甲醇）时，在第三步中使合成得到的式 (VIII) 的被护胺发生氢化反应，



[0361] 其中

[0362] M、L²、R¹、R² 和 R³ 定义如上，

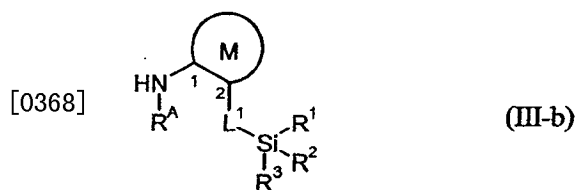
[0363] 在存在酸（例如三氟乙酸）时，且如合适，在存在稀释剂时，在第四步使合成得到的式 (IX) 的被护胺发生反应（也参见制备实施例），



[0365] 其中

[0366] M、L¹、R¹、R² 和 R³ 定义如上。

[0367] 式 (III-b) 的胺可根据方法 (b) 通过式 (III-a) 的胺与式 (IV) 的卤化物反应获得，



[0369] 其中

[0370] M、L¹、R¹、R²、R³ 和 R^A 定义如上，

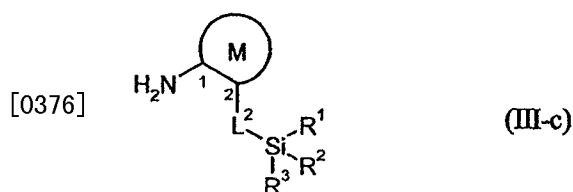
[0371] R^A-X² (IV)

[0372] 其中

[0373] X² 和 R^A 定义如上。

[0374] 式 (III-b) 的胺也可通过首先使式 (IX) 的胺与式 (IV) 的卤化物反应，然后除去保护基获得 [根据方法 (c) 的第四步]。

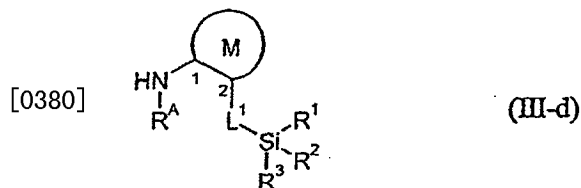
[0375] 式 (III-c) 的胺可通过脱保护式 (VIII) 的被护胺获得 [根据方法 (c) 的第四步]，



[0377] 其中

[0378] M、L²、R¹、R² 和 R³ 定义如上。

[0379] 式 (III-d) 的胺可通过类似于方法 (b) 的方法使式 (III-c) 的胺与式 (IV) 的卤化物反应获得, 或通过使式 (VIII) 的被保护胺与式 (IV) 的卤化物反应, 随后除去保护基获得 [根据方法 (c) 的第四步]。



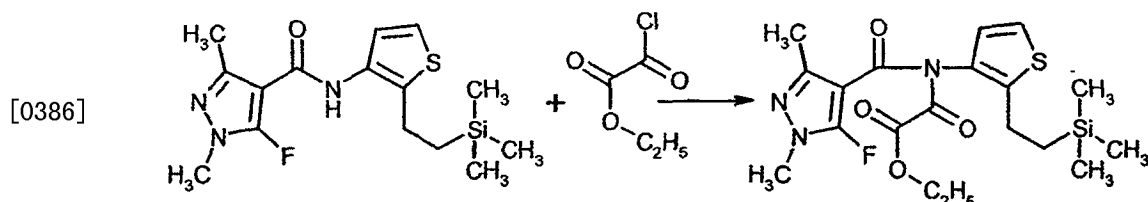
[0381] 其中, M、L¹、R¹、R²、R³ 和 R^A 定义如上。

[0382] 式 (III) 的胺还可通过类似于 W003/080628 中描述的方法获得。

[0383] 在式 (III-a)、(III-b)、(III-c)、(III-d)、(VII)、(VIII) 和 (IX) 中, L¹ 和 L² 各自分别优选、特别优选和极特别优选所述的对应的优选的、特别优选的以及极特别优选的 L 的定义。

[0384] 方法 (b)

[0385] 采用 5-氟-1,3-二甲基-N-{2-[2-(三甲基甲硅烷基)乙基]-3-噻吩基}-1H-吡唑基-4-甲酰胺和氯(氧代)乙酸乙酯为原料, 本发明的方法 (b) 的过程可由下式表示:



[0387] 式 (I-a) 提供了用于实施本发明的方法 (b) 而需作为原料的甲硅烷基化甲酰胺的总体定义。在该式 (I-a) 中, M、L、A、R¹、R² 和 R³ 分别优选、特别优选以及极特别优选具有本发明的式 (I) 化合物的有关说明中已分别提及的优选的、特别优选的以及极特别优选的这些基团的定义。

[0388] 式 (I-a) 的甲硅烷基化甲酰胺同样为本发明的化合物, 也形成本申请的主题部分。所述化合物通过本发明的方法 (a) 获得 (其中 R = 氢)。

[0389] 式 (IV) 还提供了用于实施本发明的方法 (b) 而需作为原料的卤化物的总体定义。

[0390] R^A 优选代表 C₁-C₆-烷基、C₁-C₄-烷基亚磺酰基、C₁-C₄-烷基磺酰基、C₁-C₃-烷氧基-C₁-C₃-烷基、C₃-C₆-环烷基, 分别具有 1 至 9 个氟、氯和 / 或溴原子的 C₁-C₄-卤代烷基、C₁-C₄-卤代烷硫基、C₁-C₄-卤代烷基亚磺酰基、C₁-C₄-卤代烷基磺酰基、卤代-C₁-C₃-烷氧基-C₁-C₃-烷基、C₃-C₈-卤代环烷基, 甲酰基、甲酰基-C₁-C₃-烷基、(C₁-C₃-烷基)羰基-C₁-C₃-烷基、(C₁-C₃-烷氧基)羰基-C₁-C₃-烷基, 分别具有 1 至 13 个氟、氯和 / 或溴原子的卤代-(C₁-C₃-烷基)羰基-C₁-C₃-烷基、卤代-(C₁-C₃-烷氧基)羰基-C₁-C₃-烷基,

化磷、三氯化磷、五氯化磷、氯氧化磷或亚硫酸氯；酸酐形成剂，例如氯甲酸乙酯、氯甲酸甲酯、氯甲酸异丙酯、氯甲酸异丁酯或甲磺酰氯；碳化二亚胺，例如 N, N' - 二环己基碳化二亚胺 (DCC)，或其他常规缩合剂，例如五氧化二磷、多磷酸、N, N' - 羰基碳化二亚胺、2- 乙氧基 -N- 乙氧基羰基 -1,2- 二氢喹啉 (EEDQ)、三苯膦 / 四氯化碳或六氟磷酸溴三吡咯烷磷鎓 (bromotripyrrolidinophosphonium hexafluorophosphate)。

[0401] 如合适，本发明的方法 (a) 在存在催化剂时实施。可提及的实例有 4- 二甲基氨基哌啶、1- 羟基苯基三唑或二甲基甲酰胺。

[0402] 当实施本发明的方法 (a) 时，反应温度可在较宽范围内变化。通常，该方法在 0°C 至 150°C 的温度下进行，优选在 0°C 至 80°C 的温度下进行。

[0403] 实施本发明的方法 (a) 以制备式 (I) 化合物时，通常，每摩尔式 (II) 羧酸衍生物使用 0.2 至 5 摩尔，优选 0.5 至 2 摩尔的式 (III) 的胺衍生物。

[0404] 适于实施本发明方法 (b) 的稀释剂为所有惰性有机溶剂。所述有机溶剂优选包括：脂族烃、脂环烃或芳香烃，例如石油醚、己烷、庚烷、环己烷、甲基环己烷、苯、甲苯、二甲苯或萘烷；卤代烃，例如氯苯、二氯苯、二氯甲烷、氯仿、四氯化碳、二氯乙烷或三氯乙烷；醚，例如二乙醚、二异丙醚、甲基叔丁基醚、甲基叔戊基醚、二噁烷、四氢呋喃、1,2- 二甲氧基乙烷、1,2- 二乙氧基乙烷或苯甲醚；或酰胺，例如 N, N- 二甲基甲酰胺、N, N- 二甲基乙酰胺、N- 甲基碳酰苯胺、N- 甲基吡咯烷酮或六甲基磷酰三胺。

[0405] 本发明的方法 (b) 可在碱存在时实施。合适的碱为所有常规的无机或有机碱。所述碱优选包括碱土金属或碱金属的氢化物、氢氧化物、氨化物、醇盐、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、乙酸钠、乙酸钾、乙酸钙、乙酸铵、碳酸钠、碳酸钾、碳酸氢钾、碳酸氢钠或碳酸铯，以及叔胺，例如三甲胺、三乙胺、三丁胺、N, N- 二甲基苯胺、N, N- 二甲基苄胺、吡啶、N- 甲基哌啶、N- 甲基吗啉、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) 或二氮杂双环十一碳烯 (DBU)。

[0406] 当实施本发明的方法 (b) 时，反应温度可在较宽范围内变化。通常，该方法在 0°C 至 150°C 的温度下进行，优选在 20°C 至 110°C 的温度下进行。

[0407] 实施本发明的方法 (b) 以制备式 (I) 的化合物时，通常，每摩尔式 (I-a) 的异戊基苯甲酰胺使用 0.2 至 5 摩尔，优选 0.5 至 2 摩尔的式 (IV) 的卤化物。

[0408] 除非指明，否则所有本发明的方法都在大气压下实施。然而，还可在升高或降低的压力下实施，通常在 0.1bar 与 10bar 之间。

[0409] 本发明的物质具有有效的杀微生物活性，可在作物保护和材料保护中用于防治不想要的微生物，例如真菌和细菌。

[0410] 杀真菌剂在农作物保护中用于防治根肿菌 (Plasmodiophoromycete)、卵菌 (Oomycete)、壶菌 (Chytridiomycete)、接合菌 (Zygomycete)、子囊菌 (Ascomycete)、担子菌 (Basidiomycete) 及半知菌 (Deuteromycete)。

[0411] 杀细菌剂可在农作物保护中用于防治假单孢菌 (Pseudomonadaceae)、根瘤菌 (Rhizobiaceae)、Enterobacteriaceae、Corynebacteriaceae 以及链霉菌 (Streptomyetaceae)。

[0412] 以示例而非限制的方式列举一些归入以上所列菌类的引起真菌及细菌病害的病

原体：

- [0413] 黄单胞 (*Xanthomonas*) 菌种, 例如野油菜黄单胞菌水稻致病变种 (*Xanthomonas campestris* pv. *oryzae*) ;
- [0414] 假单胞 (*Pseudomonas*) 菌种, 例如丁香假单胞菌黄瓜致病变种 (*Pseudomonas syringae* pv. *lachrymans*) ;
- [0415] 欧文氏 (*Erwinia*) 菌种, 例如解淀粉欧文氏菌 (*Erwinia amylovora*) ;
- [0416] 腐霉 (*Pythium*) 菌种, 例如终极腐霉 (*Pythium ultimum*) ;
- [0417] 疫霉 (*Phytophthora*) 菌种, 例如致病疫霉 (*Phytophthora infestans*) ;
- [0418] 假霜霉 (*Pseudoperonospora*) 菌种, 例如草假霜霉 (*Pseudoperonospora humuli*) 或古巴假霜霉 (*Pseudoperonospora cubensis*) ;
- [0419] 轴霜霉 (*Plasmopara*) 菌种, 例如葡萄生轴霜霉 (*Plasmopara viticola*) ;
- [0420] 盘霜霉 (*Bremia*) 菌种, 例如莴苣盘霜霉 (*Bremia lactucae*) ;
- [0421] 霜霉 (*Peronospora*) 菌种, 例如豌豆霜霉 (*Peronospora pisi*) 或十字花科霜霉 (*P. brassicae*) ;
- [0422] 白粉菌 (*Erysiphe*) 菌种, 例如禾谷白粉菌 (*Erysiphe graminis*) ;
- [0423] 单囊壳属 (*Sphaerotheca*) 菌种, 例如凤仙花单囊壳 (*Sphaerotheca fuliginea*) ;
- [0424] 叉丝单囊壳属 (*Podosphaera*) 菌种, 例如白叉丝单囊壳 (*Podosphaera leucotricha*) ;
- [0425] 黑星菌属 (*Venturia*) 菌种, 例如苹果黑星病菌 (*Venturia inaequalis*) ;
- [0426] 核腔菌属 (*Pyrenophora*) 菌种, 例如圆核腔菌 (*Pyrenophora teres*) 或麦类核腔菌 (*P. graminea*) (分生孢子形式: *Drechslera*, syn: *Helminthosporium*) ;
- [0427] 旋孢腔菌属 (*Cochliobolus*) 菌种, 例如禾旋孢腔菌 (*Cochliobolus sativus*) (分生孢子形式: *Drechslera*, syn: *Helminthosporium*) ;
- [0428] 单胞锈菌属 (*Uromyces*) 菌种, 例如疣顶单胞锈菌 (*Uromyces appendiculatus*) ;
- [0429] 柄锈菌 (*Puccinia*) 菌种, 例如隐匿柄锈菌 (*Puccinia recondita*) ;
- [0430] 核盘菌属 (*Sclerotinia*) 菌种, 例如核盘菌 (*Sclerotinia sclerotiorum*) ;
- [0431] 腥黑粉菌属 (*Tilletia*) 菌种, 例如小麦网腥黑粉菌 (*Tilletiacaries*) ;
- [0432] 黑粉菌 (*Ustilago*) 菌种, 例如裸黑粉菌 (*Ustilago nuda*) 或燕麦黑粉菌 (*Ustilago avenae*) ;
- [0433] 薄膜革菌属 (*Pellicularia*) 菌种, 例如佐佐木薄膜革菌 (*Pellicularia sasakii*) ;
- [0434] 梨孢 (*Pyricularia*) 菌种, 例如稻梨孢 (*Pyricularia oryzae*) ;
- [0435] 镰孢属 (*Fusarium*) 菌种, 例如黄色镰孢 (*Fusarium culmorum*) ;
- [0436] 葡萄孢属 (*Botrytis*) 菌种, 例如灰葡萄孢 (*Botrytis cinerea*) ;
- [0437] 壳针孢属 (*Septoria*) 菌种, 例如颖枯壳针孢 (*Septoria nodorum*) ;
- [0438] 小球腔菌属 (*Leptosphaeria*) 菌种, 例如 *Leptosphaeria nodorum* ;
- [0439] 尾孢属 (*Cercospora*) 菌种, 例如变灰尾孢 (*Cercospora canescens*) ;
- [0440] 链格孢属 (*Alternaria*) 菌种, 例如芸薹链格孢 (*Alternaria brassicae*) ;和
- [0441] 假小尾孢属 (*Pseudocercospora*) 菌种, 例如小麦基腐病菌

(*Pseudocercospora herpotrichoides*)。

[0442] *Rhizoctonia* 菌种,例如立枯丝核菌 (*Rhizoctonia solani*)。

[0443] 本发明的活性化合物还在植物中显示出强烈的强化作用。因此,它们适于调动植物内部的防御机制以抵抗不想要的微生物的侵袭。

[0444] 在本发明中,植物强化(抗性诱发)化合物应被理解为这样的物质,它们可以刺激植物的防御系统,从而,当经处理的植物之后被不想要的微生物接种时,所述植物表现出对上述微生物显著的抵抗性。

[0445] 在本发明中,不想要的微生物应被理解为植物致病真菌、细菌以及病毒。因此,本发明的化合物可用于在处理后的某段时间内保护植物抵抗所述病原体的侵袭。所获得的保护作用的时间通常为自以活性化合物处理植物起 1 至 10 天,优选 1 至 7 天。

[0446] 该活性化合物在防治植物病害所需浓度下具有的良好植物耐受性,这就使得可对植物的地上部分、离体繁殖株(propagation stock)、种子以及土壤进行处理。

[0447] 本发明的活性化合物用于防治谷类病害时具有特别好的效果,例如防治柄锈菌属种(*Puccinia*),以及葡萄栽培和水果、蔬菜栽培中出现的病害,例如防治葡萄孢属种(*Botrytis*)、黑星菌属种(*Venturia*)或链格孢属种(*Alternaria*)。

[0448] 本发明的活性化合物还适于提高农作物的产量。此外,它们还表现出低毒性以及良好的植物耐受性。

[0449] 如合适,本发明的活性化合物还可以在某些浓度和施用率下用作除草剂,以调节植物生长,并防治动物害虫。如合适,它们还可用作合成其它活性化合物的中间体或前体。

[0450] 所有的植物及植物部位(part)均可依据本发明来处理。这里植物的含义应理解为所有的植物及植物种群,例如需要的及不需要的野生植物或农作物植物(包括自然存在的农作物植物)。农作物植物可以是通过常规植物育种及优选法或通过生物技术及基因工程或通过所述方法的结合而获得的植物,包括转基因植物,也包括受或不受植物种苗权保护的植物品种。植物部位的含义应理解为植物所有的地上和地下部位以及植物器官,例如芽、叶、花及根,可提及的实例为叶、针叶(needle)、茎、干、花、子实体、果实、种子、根、块茎及根茎。植物部位还包括采收物和无性及有性繁殖物,例如,苗、块茎、根茎、插条及种子。

[0451] 本发明的使用活性化合物对植物及植物部位进行的处理,依据常规处理方法直接进行或使活性化合物作用于其环境、生境或贮存区域,所述常规处理方法包括例如浸液、喷雾、蒸发、弥雾(atomizing)、撒播、涂抹(brushing-on),在繁殖物、特别是种子的情况下,也可涂布一层或多层。

[0452] 在材料的保护中,本发明的化合物可用于保护工业材料免受不想要的微生物的侵染及破坏。

[0453] 本发明中的工业材料的含义应理解为已制成准备用于工业的非活体材料。例如,拟由本发明的活性化合物保护以免受微生物改变或破坏的工业材料可为粘合剂、胶料、纸张及板材、织物、皮革、木材、漆及塑料制品、冷却润滑剂(cooling lubricant)及其它可受微生物侵染或破坏的材料。可被微生物繁殖损害的生产工厂部件,例如冷却水回路,亦可在可保护材料的范围内。在本发明范围内可提及的工业材料优选为粘合剂、胶料、纸张及板材、皮革、木材、漆、冷却润滑剂及传热液体,特别优选木材。

[0454] 可提及的可使工业材料发生劣化或改变的微生物为,例如细菌、真菌、酵母菌、藻

类及粘液生物 (slime organism)。本发明的活性化合物优选作用于真菌,特别是霉菌、木材褪色真菌及木腐真菌(担子菌),以及粘液生物及藻类。

[0455] 可提及以下各属的微生物作为实例:

[0456] 链格孢属 (*Alternaria*), 例如链格孢 (*Alternaria tenuis*),

[0457] 曲霉属 (*Aspergillus*), 例如黑曲霉 (*Aspergillus niger*),

[0458] 毛壳菌 (*Chaetomium*), 例如球毛壳菌 (*Chaetomium globosum*),

[0459] 粉孢革菌属 (*Coniophora*), 例如 *Coniophora puetana*,

[0460] 香菇属 (*Lentinus*), 例如虎皮香菇菌 (*Lentinus tigrinus*),

[0461] 青霉属 (*Penicillium*), 例如灰绿青霉 (*Penicillium glaucum*),

[0462] 多孔菌 (*Polyporus*), 例如杂色多孔菌 (*Polyporus versicolor*),

[0463] 短梗霉属 (*Aureobasidium*), 例如出芽短梗霉 (*Aureobasidium pullulans*),

[0464] 核茎点属 (*Sclerophoma*), 例如 *Sclerophoma pityophila*,

[0465] 木霉属 (*Trichoderma*), 例如绿色木霉 (*Trichoderma viride*),

[0466] 埃希氏菌属 (*Escherichia*), 例如大肠埃希氏菌 (*Escherichia coli*),

[0467] 假单胞菌属 (*Pseudomonas*), 例如铜绿假单胞菌 (*Pseudomonas aeruginosa*),

[0468] 及葡萄球菌属 (*Staphylococcus*), 例如金黄色葡萄球菌 (*Staphylococcus aureus*)。

[0469] 依据其具体的物理和 / 或化学特性, 该活性化合物可转化为常规制剂, 例如溶液、乳剂、悬浮剂、粉剂、泡沫、膏剂、颗粒剂、气雾剂、聚合物与种子包衣 (coating) 组合物中的微胶囊剂以及 ULV 冷却与加温弥雾 (fogging) 制剂。

[0470] 所述制剂以已知方式制备, 例如将活性化合物与填料 (extender) 混合, 即与液体溶剂、加压液化气和 / 或固体载体混合, 同时可任选使用表面活性剂, 即乳化剂和 / 或分散剂和 / 或发泡剂。如果使用的填料为水, 还可使用例如有机溶剂作为辅助溶剂。适合的液体溶剂主要有: 芳香族化合物, 例如二甲苯、甲苯或烷基萘; 氯化芳香族化合物或氯化脂族烃, 例如氯苯、氯乙烯或二氯甲烷; 脂族烃, 例如环己烷或石蜡 (如石油馏分); 醇, 例如丁醇或乙二醇及其醚及酯; 酮, 例如丙酮、甲乙酮、甲基异丁基酮或环己酮; 强极性溶剂, 例如二甲基甲酰胺或二甲基亚砷; 或水。液化气填料或载体的含义应理解为在标准温度及大气压下为气态的液体, 例如气溶胶喷雾剂, 例如卤代烃, 或丁烷、丙烷、氮气及二氧化碳。适合的固体载体为: 例如粉碎的天然矿物, 例如高岭土、粘土、滑石粉、白垩、石英、凹凸棒石、蒙脱石或硅藻土; 以及粉碎的合成矿物, 例如高分散二氧化硅、氧化铝及硅酸盐。适用于颗粒剂的固体载体为: 例如粉碎并分级的天然岩石, 例如方解石、大理石、浮石、海泡石及白云石; 或合成的无机及有机粉颗粒, 以及有机物颗粒, 例如锯木屑、椰壳、玉米穗轴及烟草茎。适合的乳化剂和 / 或发泡剂为: 例如非离子及阴离子乳化剂, 例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、或蛋白质水解产物。适合的分散剂为: 例如木素亚硫酸盐废液及甲基纤维素。

[0471] 制剂中可使用粘合剂, 例如羧甲基纤维素, 以及粉末、颗粒或胶乳形式的天然及合成聚合物, 例如阿拉伯树胶、聚乙烯醇及聚乙酸乙烯酯, 或天然磷脂, 例如脑磷脂及卵磷脂, 以及合成磷脂。其它添加剂可为矿物油及植物油。

[0472] 可使用着色剂, 例如无机颜料, 例如氧化铁、氧化钛及普鲁士蓝, 以及有机染料, 例

如茜素染料、偶氮染料及金属酞菁染料,以及微量营养物,例如铁盐、锰盐、硼盐、铜盐、钴盐、钼盐及锌盐。

[0473] 制剂一般包括 0.1 至 95 重量百分比的活性化合物,优选 0.5 至 90 重量%。

[0474] 本发明的活性化合物可以其本身或其制剂的形式使用,还可以与已知的杀真菌剂、杀细菌剂、杀螨剂、杀线虫剂或杀昆虫剂混合使用,以拓宽例如其活性谱或防止抗性的产生。在很多情况下,获得了协同效应,即混合物的活性大于单独组分的活性。

[0475] 合适的混合组分有例如以下化合物:

[0476] 杀真菌剂:

[0477] 2-苯基苯酚、8-羟基喹啉硫酸盐、活化酯(acibenzolar)-S-甲基、aldimorph、amidoflumet、氨基丙膦酸(ampropylfos)、氨基丙膦酸钾、andoprim、敌菌灵(anilazine)、氧环唑(azaconazole)、嘧菌酯(azoxystrobin)、苯霜灵(benalaxyl)、苯霜灵-M(benalaxyl-M)、麦锈灵(benodanil)、苯菌灵(benomyl)、异丙基-benthiavalicarb、苄烯酸(benzamacril)、异丁基苄烯酸、双丙氨酰膦(bilanafos)、乐杀螨(binapacryl)、联苯、联苯三唑醇(bitertanol)、灭瘟素(blasticidin-S)、糠菌唑(bromuconazole)、乙嘧酚磺酸酯(bupirimate)、丁硫啉(buthiobate)、丁胺、多硫化钙、卡巴西霉素(capsimycin)、敌菌丹(captafol)、克菌丹(captan)、多菌灵(carbendazim)、萎锈灵(carboxin)、环丙酰菌胺(carpropamid)、香芹酮(carvone)、灭螨猛(chinomethionat)、灭瘟唑(chlobenthiazole)、苯咪唑菌(chlorfenazole)、地茂散(chloroneb)、百菌清(chlorothalonil)、乙菌利(chlozolate)、clozylacon、氰霜唑(cyazofamid)、环氟菌胺(cyflufenamid)、霜脲氰(cymoxanil)、环丙唑醇(cyproconazole)、嘧菌环胺(cyprodinil)、酯菌胺(cyprofuram)、咪草酸(Dagger)G、咪菌威(debacarb)、抑菌灵(dichlofluanid)、二氯萘醌(dichlone)、双氯酚(dichlorophen)、双氯氰菌胺(diclocymet)、哒菌酮(diclomezine)、氯硝胺(dicloran)、乙霉威(diethofencarb)、苯醚甲环唑(difenoconazole)、氟嘧菌胺(diflumetorim)、二甲嘧啉(dimethirimol)、烯酰吗啉(dimethomorph)、dimoxystrobin、烯唑醇(diniconazole)、烯唑醇-M(diniconazole-M)、敌螨普(dinocap)、二苯胺(diphenylamine)、吡菌硫(dipyrrithione)、灭菌磷(ditalimfos)、二氰蒽醌(dithianon)、多果定(dodine)、肟菌酮(drazoxolon)、敌瘟磷(edifenphos)、氟环唑(epoxiconazole)、噻唑菌胺(ethaboxam)、乙嘧酚(ethirimol)、氯唑灵(etridiazole)、恶唑菌酮(famoxadone)、咪唑菌酮(fenamidone)、咪菌腈(fenapanil)、氯苯嘧啉醇(fenarimol)、腈苯唑(fenbuconazole)、甲呋酰胺(fenfuram)、环酰菌胺(fenhexamid)、种衣酯(fenitropan)、氟菌胺(fenoxanil)、拌种咯(fenpiclonil)、苯锈啉(fenpropidin)、丁苯吗啉(fenpropimorph)、福美铁(ferbam)、氟啉胺(fluzinam)、噻唑螨(flubenzimine)、咯菌腈(fludioxonil)、氟酰菌胺(flumetover)、氟吗啉(flumorph)、氟氯菌核利(fluoromide)、氟嘧菌酯(fluxastrobin)、氟喹唑(flquinconazole)、呋嘧醇(flurprimidol)、氟硅唑(flusilazole)、磺菌胺(flusulphamide)、氟酰胺(flutolanil)、粉唑醇(flutriafol)、灭菌丹(folpet)、三乙磷酸铝(fosetyl-Al)、三乙磷酸钠(fosetyl-sodium)、麦穗宁(fuberidazole)、呋霜灵(furalaxyl)、呋吡菌胺(furametpyr)、灭菌胺(furcarbanil)、拌种胺(furmecyclox)、双胍盐(guazatine)、六氯苯(hexachlorobenzene)、己唑醇

(hexaconazole)、恶霉灵 (hymexazole)、抑霉唑 (imazalil)、亚胺唑 (imibenconazole)、双胍辛胺乙酸盐 (iminocadine triacetate)、克热净 (烷苯磺酸盐) (iminocadine tris(albesil))、iodocarb、种菌唑 (ipconazole)、异稻瘟净 (iprobenfos)、异菌脲 (iprodione)、异丙菌胺 (iprovalicarb)、人间霉素 (irumamycin)、稻瘟灵 (isoprothiolane)、氯苯咪菌酮 (isovalledione)、春雷霉素 (kasugamycin)、醚菌酯 (kresoxim-methyl)、代森锰锌 (mancozeb)、代森锰 (maneb)、meferimzone、噁菌胺 (mepanipyrim)、灭锈胺 (mepronil)、甲霜灵 (metalaxyl)、高效甲霜灵 (metalaxyl-M)、叶菌唑 (metconazole)、磺菌威 (methasulphocarb)、呋菌胺 (methfuroxam)、代森联 (metiram)、苯氧菌胺 (metominostrobin)、噻菌胺 (metsulphovax)、米多霉素 (mildiomycin)、腈菌唑 (myclobutanil)、甲菌利 (myclozolin)、多马霉素 (natamycin)、nicobifen、酞菌酯 (nitrothal-isopropyl)、noviflumuron、氟苯嘧啶醇 (nuarimol)、呋酰胺 (ofurace)、orysastrobin、恶霜灵 (oxadixyl)、啞菌酮 (oxolinic acid)、恶咪唑 (oxpoconazole)、氧化萎锈灵 (oxycarboxin)、oxyfenthiin、多效唑 (paclobutrazole)、稻瘟酯 (pefurazoate)、戊菌唑 (penconazole)、戊菌隆 (pencycuron)、氯瘟磷 (phosdiphen)、四氯苯酞 (phthalide)、啞氧菌酯 (picoxystrobin)、病花灵 (piperalin)、多抗霉素 (polyoxins)、polyoxorim、烯丙苯噻唑 (probenazole)、咪鲜胺 (prochloraz)、腐霉利 (procymidone)、霜霉威 (propamocarb)、propanosine-sodium、丙环唑 (propiconazole)、丙森锌 (propineb)、proquinazid、prothioconazole、吡唑醚菌酯 (pyraclostrobin)、吡菌磷 (pyrazophos)、啞斑肟 (pyrifenoxy)、噁霉胺 (pyrimethanil)、咯啞酮 (pyroquilon)、氯吡呋醚 (pyroxyfur)、pyrrolenitrine、啞啞菌酮 (quinconazole)、苯氧啞啞 (quinoxifen)、五氯硝基苯 (quintozene)、硅氟唑 (simeconazole)、螺环菌胺 (spiroxamine)、硫、戊唑醇 (tebuconazole)、叶枯酞 (tecloftalam)、四氯硝基苯 (tecnazene)、四环唑 (tetcyclacis)、四氟醚唑 (tetraconazole)、噻菌灵 (thiabendazole)、噻菌腈 (thicyofen)、噻氟菌胺 (thifluzamide)、甲基硫菌灵 (thiophanate-methyl)、福美双 (thiram)、硫氰苯甲酰胺 (tioxyimid)、甲基立枯磷 (tolclofos-methyl)、甲苯氟磺胺 (tolylfluanid)、三唑酮 (triadimefon)、三唑醇 (triadimenol)、叶锈特 (triazbutil)、咪唑啞 (triazoxide)、tricyclamide、三环唑 (tricyclazole)、十三吗啞 (tridemorph)、肟菌酯 (trifloxystrobin)、氟菌唑 (triflumizole)、啞胺灵 (triforine)、灭菌唑 (triticonazole)、烯效唑 (uniconazole)、有效霉素 (validamycin A)、乙烯菌核利 (vinclozolin)、代森锌 (zineb)、福美锌 (ziram)、苯酞菌胺 (zoxamide)、(2S)-N-[2-[4-[[3-(4-氯苯基)-2-丙炔基]氧]-3-甲氧基苯基]乙基]-3-甲基-2-[(甲基磺酰基)氨基]丁酰胺、1-(1-萘基)-1H-吡咯-2,5-二酮、2,3,5,6-四氯-4-(甲基磺酰基)吡啞、2-氨基-4-甲基-N-苯基-5-噻唑甲酰胺、2-氯-N-(2,3-二氢-1,1,3-三甲基-1H-茛-4-基)-3-吡啞甲酰胺、3,4,5-三氯-2,6-吡啞二腈、actinovate、顺-1-(4-氯苯基)-2-(1H-1,2,4-三唑-1-基)环庚醇、1-(2,3-二氢-2,2-二甲基-1H-茛-1-基)-1H-咪唑-5-羧酸甲酯、碳酸氢钾、N-(6-甲氧基-3-吡啞基)环丙烷甲酰胺、N-丁基-8-(1,1-二甲基乙基)-1-氧杂螺[4.5]癸烷-3-胺、四硫代碳酸钠；以及铜盐及其制剂，例如波尔多液、氢氧化铜、环烷酸铜、氯化铜 (copper oxychloride)、硫酸铜、硫杂灵 (cufraneb)、一氧化铜、代森锰铜 (mancopper)、啞啞铜 (oxine-copper)。

[0478] 杀细菌剂：

[0479] 溴硝醇 (bronopol)、双氯酚、三氯甲基吡啶 (nitrapyrin)、二甲基二氨荒酸镍 (nickel dimethyldithiocarbamate)、春雷霉素、辛噻酮 (octhilinone)、呋喃甲酸 (furancarboxylic acid)、土霉素 (oxytetracyclin)、烯丙苯噻唑 (probenazole)、链霉素 (streptomycin)、叶枯酞、硫酸铜和其他铜制剂。

[0480] 杀昆虫剂 / 杀螨剂 / 杀线虫剂：

[0481] 1. 乙酰胆碱酯酶 (AChE) 抑制剂

[0482] 1.1 氨基甲酸酯类 (例如棉铃威 (alanycarb)、涕灭威 (aldicarb)、涕灭砒威 (aldoxycarb)、除害威 (allyxycarb)、灭害威 (aminocarb)、甲基吡恶磷 (azamethiphos)、恶虫威 (bendiocarb)、丙硫克百威 (benfuracarb)、合杀威 (bufencarb)、畜虫威 (butacarb)、丁酮威 (butocarboxim)、丁酮砒威 (butoxycarboxim)、甲萘威 (carbaryl)、克百威 (carbofuran)、丁硫克百威 (carbosulphan)、chloethocarb、蝇毒磷 (coumaphos)、苯腈磷 (cyanofenphos)、杀螟腈 (cyanophos)、敌蝇威 (dimetilan)、乙硫苯威 (ethiofencarb)、仲丁威 (fenobucarb)、苯硫威 (fenothiocarb)、伐虫脒 (formetanate)、呋线威 (furathiocarb)、异丙威 (isoprocarb)、威百亩 (metam-sodium)、甲硫威 (methiocarb)、灭多威 (methomyl)、速灭威 (metolcarb)、杀线威 (oxamyl)、抗蚜威 (pirimicarb)、猛杀威 (promecarb)、残杀威 (propoxur)、硫双威 (thiodicarb)、久效威 (thiofanox)、啞蚜威 (triazamate)、混杀威 (trimethacarb)、灭除威 (XMC) 和灭杀威 (xylylcarb))

[0483] 1.2 有机磷酸酯类 (例如乙酰甲胺磷 (acephate)、甲基吡恶磷 (azamethiphos)、谷硫磷 (-M、-A) (azinphos (-methyl, -ethyl))、乙基溴硫磷 (bromophos-ethyl)、溴苯烯磷 (-甲基) (bromfenvinfos (-methyl))、特噻硫磷 (butathiofos)、硫线磷 (cadusafos)、三硫磷 (carbophenothion)、氯氧磷 (chlorethoxyfos)、毒虫畏 (chlorfenvinfos)、氯甲硫磷 (chlormephos)、毒死蜱 (-甲基 / -乙基) (chlorpyrifos (-methyl / -ethyl))、蝇毒磷 (coumaphos)、苯腈磷 (cyanofenphos)、杀螟腈 (cyanophos)、毒虫畏 (chlorfenvinfos)、甲基内吸磷 (demeton-s-methyl)、砒吸磷 (demeton-s-methylsulphon)、氯亚胺硫磷 (dialifos)、二嗪磷 (diazinon)、除线磷 (dichlofenthion)、敌敌畏 (dichlorvos) / DDVP、百治磷 (dicrotophos)、乐果 (dimethoate)、甲基毒虫畏 (dimethylvinphos)、蔬果磷 (dioxabenzofos)、乙拌磷 (disulphoton)、苯硫磷 (EPN)、乙硫磷 (ethion)、灭线磷 (ethoprophos)、乙噻硫磷 (etrimfos)、伐灭磷 (famphur)、苯线磷 (fenamiphos)、杀螟硫磷 (fenitrothion)、丰索磷 (fensulphothion)、倍硫磷 (fenthion)、吡氟硫磷 (flupyrzofos)、地虫硫磷 (fonofos)、安硫磷 (formothion)、丁苯硫磷 (fosmethilan)、噻唑磷 (fosthiazate)、庚烯磷 (heptenophos)、碘硫磷 (iodofenphos)、异稻瘟净 (iprobenfos)、氯唑磷 (isazofos)、异柳磷 (isofenphos)、邻-水杨酸异丙酯 (isopropylsalicylate)、恶唑磷 (isoxathion)、马拉硫磷 (malathion)、灭蚜磷 (mecarbam)、虫螨畏 (methacrifos)、甲胺磷 (methamidophos)、杀扑磷 (methidathion)、速灭磷 (mevinphos)、久效磷 (monocrotophos)、二溴磷 (naled)、氧乐果 (omethoate)、亚砒磷 (oxydemeton-methyl)、对硫磷 (-甲基 / -乙基) (parathion (-methyl / -ethyl))、稻丰散 (phenthoate)、甲拌磷 (phorate)、伏杀硫磷 (phosalone)、亚胺硫磷 (phosmet)、

磷胺 (phosphamidon)、乙丙磷威 (phosphocarb)、辛硫磷 (phoxim)、嘧啶磷 (- 甲基 /- 乙基) (pirimiphos(-methyl/-ethyl))、丙溴磷 (profenofos)、丙虫磷 (propaphos)、胺丙畏 (propetamphos)、丙硫磷 (prothiofos)、发硫磷 (prothoate)、吡唑硫磷 (pyraclofos)、哒嗪硫磷 (pyridaphenthion)、pyridathion、啉硫磷 (quinalphos)、硫线磷 (sebufos)、治螟磷 (sulfotep)、硫丙磷 (sul profos)、丁基嘧啶磷 (tebupirimfos)、双硫磷 (temephos)、特丁硫磷 (terbufos)、杀虫畏 (tetrachlorvinphos)、甲基乙拌磷 (thiometon)、三唑磷 (triazophos)、trichlorfon、蚜灭磷 (vamidothion))

[0484] 2. 钠通道调节剂 / 取决于电位的钠通道阻断剂

[0485] 2.1 拟除虫菊酯类 (例如氟丙菊酯 (acrinathrin)、烯丙菊酯 (d- 顺 - 反、d- 顺) (allethrin(d-cis-trans, d-trans))、高效氟氯氰菊酯 (beta-cyfluthrin)、联苯菊酯 (bifenthrin)、生物烯丙菊酯 (bioallethrin)、生物烯丙菊酯 -S- 环戊基异构体 (bioallethrin-s-cyclopentyl-isomer)、bioethanomethrin、生物氯菊酯 (biopermethrin)、生物苄呋菊酯 (bioresmethrin)、二氯炔戊菊酯 (chlovaporthrin)、顺 - 氯氰菊酯 (cis-cypermethrin)、顺 - 苄呋菊酯 (cis-resmethrin)、顺 - 氯菊酯 (cis-permethrin)、功夫菊酯 (clopythrin)、乙氰菊酯 (cycloprothrin)、氟氯氰菊酯 (cyfluthrin)、氯氟氰菊酯 (cyhalothrin)、氯氰菊酯 (甲体、乙体、辛体、己体) (cypermethrin(alpha-, beta-, theta-, zeta-))、苯醚氰菊酯 (cyphenothrin)、滴滴涕 (DDT)、溴氰菊酯 (deltamethrin)、右旋烯炔菊酯 (1R- 异构体) (empenthrin(1R-isomer))、S- 氰戊菊酯 (esfenvalerate)、醚菊酯 (etofenprox)、五氟苯菊酯 (fenfluthrin)、甲氰菊酯 (fenpropathrin)、吡氯氰菊酯 (fenpyrithrin)、氰戊菊酯 (fenvalerate)、溴氟菊酯 (flubrocycythrinate)、氟氰戊菊酯 (flucythrinate)、三氟醚菊酯 (flufenprox)、氟氯苯菊酯 (flumethrin)、氟胺氰菊酯 (fluvalinate)、fubfenprox、gamma-cyhalothrin、咪炔菊酯 (imiprothrin)、噻噁菊酯 (kadethrin)、高效氯氟氰菊酯 (lambda-cyhalothrin)、metofluthrin、氯菊酯 (顺 -、反 -) (permethrin(cis-, trans-))、苯醚菊酯 (1R- 顺式异构体) (phenothrin(1R-trans isomer))、右旋炔丙菊酯 (prallethrin)、profluthrin、protrifenbute、反灭虫菊 (pyresmethrin)、苄呋菊酯 (resmethrin)、噻噁菊酯 (RU 15525)、氟硅菊酯 (silafluofen)、氟胺氰菊酯 (tau-fluvalinate)、七氟菊酯 (tefluthrin)、环戊烯丙菊酯 (terallethrin)、胺菊酯 (1R- 异构体) (tetramethrin(1R-isomer))、四溴菊酯 (tralomethrin)、四氟苯菊酯 (transfluthrin)、溴氟菊酯 (ZXI 8901)、除虫菊素 (pyrethrins, pyrethrum))

[0486] 2.2 噁二嗪 (oxadiazine) 类 (例如茚虫威 (indoxacarb))

[0487] 3. 乙酰胆碱受体兴奋剂 / 拮抗剂

[0488] 3.1 氯代烟碱基 (chloronicotiny) / 新类烟碱类 (neonicotinoid) (例如啉虫脒 (acetamiprid)、噻虫胺 (clothianidin)、呋虫胺 (dinotefuran)、吡虫啉 (imidacloprid)、烯啉虫胺 (nitenpyram)、硝虫噻嗪 (nithiazine)、噻虫啉 (thiacloprid)、噻虫嗪 (thiamethoxam))

[0489] 3.2 烟碱 (nicotine)、杀虫磺 (bensultap)、杀螟丹 (cartap)

[0490] 4. 乙酰胆碱受体调节剂

[0491] 4.1 spinosyn 类 (例如多杀菌素 (spinosad))

- [0492] 5. GABA 控制氯离子通道拮抗剂
- [0493] 5.1 环二烯有机氯类 (例如毒杀芬 (camphechlor)、氯丹 (chlordane)、硫丹 (endosulphan)、林丹 (gamma-HCH)、六六六 (HCH)、七氯 (heptachlor)、林丹 (lindane)、甲氧滴滴涕 (methoxychlor))
- [0494] 5.2 fiprol 类 (例如 acetoprole、ethiprole、氟虫腈 (fipronil)、氟吡啶虫 (vaniliprole))
- [0495] 6. 氯离子通道活化剂
- [0496] 6.1 mectin 类 (例如齐墩螨素 (abamectin)、阿维菌素 (avermectin)、埃玛菌素 (emamectin)、甲氨基阿维菌素苯甲酸盐 (emamectin-benzoate)、伊维菌素 (ivermectin)、弥拜菌素 (milbemectin)、米尔倍霉素 (milbemycin))
- [0497] 7. 保幼激素类似物
- [0498] (例如苯虫醚 (diofenolan)、保幼醚 (epofenonane)、苯氧威 (fenoxycarb)、烯虫乙酯 (hydroprene)、烯虫炔酯 (kinoprene)、烯虫酯 (methoprene)、吡丙醚 (pyriproxifen)、烯虫硫酯 (triprene))
- [0499] 8. 蜕皮激素激动剂 / 拮抗剂 (disruptor)
- [0500] 8.1 二酰基肼 (例如环虫酰肼 (chromafenozide)、氯虫酰肼 (halofenozide)、甲氧虫酰肼 (methoxyfenozide)、虫酰肼 (tebufenozide))
- [0501] 9. 几丁质生物合成抑制剂
- [0502] 9.1 苯甲酰脲类 (例如双三氟虫脲 (bistrifluron)、氟啶脲 (chlorfluazuron)、除虫脲 (diflubenzuron)、啶啉脲 (fluazuron)、氟环脲 (flucyclozuron)、氟虫脲 (flufenoxuron)、氟铃脲 (hexaflumuron)、虱螨脲 (lufenuron)、氟酰脲 (novaluron)、noviflumuron、氟幼脲 (penfluron)、氟苯脲 (teflubenzuron)、杀铃脲 (triflumuron))
- [0503] 9.2 噻嗪酮 (buprofezin)
- [0504] 9.3 灭蝇胺 (cyromazine)
- [0505] 10. 氧化磷酸化抑制剂, ATP 拮抗剂
- [0506] 10.1 丁醚脲 (diafenthiuron)
- [0507] 10.2 有机锡类 (例如三唑锡 (azocyclotin)、三环锡 (cyhexatin)、苯丁锡 (fenbutatin oxide))
- [0508] 11. 通过中断质子梯度的氧化磷酸化的解偶联剂
- [0509] 11.1 吡咯类 (例如虫螨腈 (chlorfenapyr))
- [0510] 11.2 二硝基苯酚类 (例如乐杀螨 (binapacryl)、消螨通 (dinobuton)、敌螨普 (dinocap)、DNOC)
- [0511] 12. I 位点电子传递抑制剂
- [0512] 12.1 METI 类 (例如啞螨醚 (fenazaquin)、啞螨酯 (fenpyroximate)、啞螨醚 (pyrimidifen)、啞螨灵 (pyridaben)、吡啶胺 (tebufenpyrad)、啞虫酰胺 (tolfenpyrad))
- [0513] 12.2 伏蚁脘 (hydramethylnone))
- [0514] 12.3 三氯杀螨醇 (dicofol)
- [0515] 13. II 位点电子传递抑制剂
- [0516] 13.1 鱼藤酮 (rotenone)

- [0517] 14. III 位点电子传递抑制剂
- [0518] 14.1 灭螨醌 (acequinocyl)、嘧螨酯 (fluacrypyrim)
- [0519] 15. 昆虫肠膜的微生物拮抗剂
- [0520] 苏云金杆菌株 (*Bacillus thuringiensis* strain)
- [0521] 16. 脂及合成抑制剂
- [0522] 16.1 特窗酸类 (例如螺螨酯 (spirodiclofen)、spiromesifen)
- [0523] 16.2 特特拉姆酸类 [例如 3-(2,5-二甲基苯基)-8-甲氧基-2-氧代-1-氮杂螺 [4.5] 癸-3-烯-4-基乙基碳酸酯 (别名: 碳酸 3-(2,5-二甲基苯基)-8-甲氧基-2-氧代-1-氮杂螺 [4.5] 癸-3-烯-4-基乙酯, CAS 注册号: 382608-10-8) 和碳酸顺-3-(2,5-二甲基苯基)-8-甲氧基-2-氧代-1-氮杂螺 [4.5] 癸-3-烯-4-基乙酯 (CAS 注册号: 203313-25-1)]
- [0524] 17. 酰胺类
- [0525] (例如 flonicamid)
- [0526] 18. 章鱼胺能激动剂
- [0527] (例如双甲脒 (amitraz))
- [0528] 19. 镁刺激 ATP 酶 (magnesium-stimulated ATPase) 的抑制剂 (例如炔螨特 (propargite))
- [0529] 20. 邻苯二酰胺类
- [0530] (例如 N²-[1,1-二甲基-2-(甲磺酰基)乙基]-3-碘-N¹-[2-甲基-4-[1,2,2,2-四氟-1-(三氟甲基)乙基]苯基]-1,2-苯二甲酰胺 (CAS 注册号: 272451-65-7)、flubendiamide)
- [0531] 21. 沙蚕毒素类似物
- [0532] (例如杀虫环草酸盐 (thiocyclam hydrogen oxalate)、杀虫双 (thiosultap-sodium))
- [0533] 22. 生物有机体、激素或信息素
- [0534] (例如印楝素 (azadirachtin)、芽孢杆菌种 (*Bacillus* spec.)、白僵菌种 (*Beauveria* spec.)、十二碳二烯醇 (Codlemone)、绿僵菌种 (*Metarrhizium* spec.)、拟青霉种 (*Paecilomyces* spec.)、敌贝特 (Thuringiensin)、轮枝菌种 (*Verticillium* spec.)
- [0535] 23. 作用机理未知或不明确的活性物质
- [0536] 23.1 熏蒸剂 (例如磷化铝、溴代甲烷、硫酰氟)
- [0537] 23.2 选择性拒食剂 (例如冰晶石 (cryolite)、flonicamid、吡蚜酮 (pymetrozine))
- [0538] 23.3 螨虫生长抑制剂 (例如四螨嗪 (clofentezine)、乙螨唑 (etoxazole)、噻螨酮 (hexythiazox))
- [0539] 23.4 amidoflumet、benclotiaz、苯螨特 (benzoximate)、联苯肼酯 (bifenazate)、溴螨酯 (bromopropylate)、噻嗪酮 (buprofezin)、灭螨猛 (chinomethionat)、杀虫脒 (chlordimeform)、乙酯杀螨醇 (chlorobenzilate)、氯化苦 (chloropicrin)、clothiazoben、cycloprene、cyflumetofen、环虫腈 (dicyclanil)、fenoxacrim、氟硝二苯胺 (fentrifanil)、噻唑螨 (flubenzimine)、flufenerim、氟螨嗪 (flutenzin)、诱虫十六酯

(gossyplure)、伏蚁脞 (hydramethylnone)、japonilure、恶虫酮 (metoxadiazone)、石油、胡椒基丁醚、油酸钾、pyrafluprole、pyridalyl、pyriprole、氟虫胺 (sulfluramid)、三氯杀螨砜 (tetradifon)、杀螨硫醚 (tetrasul)、苯螨噻 (triarathene)、增效炔醚 (verbutin), [0540] 还有化合物 3- 甲基苯基丙基氨基甲酸酯 (速灭威 Z(tsumacideZ))、化合物 3-(5- 氯 -3- 吡啶基) -8-(2,2,2- 三氟乙基) -8- 氮杂双环 [3.2.1] 辛烷 -3- 腈 (CAS 注册号 185982-80-3) 及相应的 3- 内型异构体 (CAS 注册号 185984-60-5) (参见 WO 96/37494、WO 98/25923), 以及含有杀虫有效的植物提取物、线虫、真菌或病毒的制剂。

[0541] 可与其它已知的活性物质、例如除草剂混合, 或与肥料及生长调节剂、安全剂或信息化合物混合。

[0542] 此外, 本发明的式 (I) 化合物还具有非常好的抗真菌活性。此类化合物具有非常宽的抗真菌活性谱, 特别是针对皮肤癣菌 (dermatophyte) 和酵母菌、霉菌和双相真菌 (diphasic fungi) (例如针对念珠菌属 (*Candida*) 菌种、例如白色念珠菌 (*Candida albicans*)、光滑念珠菌 (*Candida glabrata*)), 以及絮状表面癣菌 (*Epidermophyton floccosum*), 曲霉 (*Aspergillus*) 菌种、例如黑曲霉 (*Aspergillus niger*) 和烟曲霉 (*Aspergillus fumigatus*), 毛癣菌属 (*Trichophyton*) 菌种, 例如须癣毛癣菌 (*Trichophyton mentagrophytes*), 小孢霉属 (*Microsporon*) 菌种例如犬小孢霉 (*Microsporon canis*) 和 *Microspora audouinii*。所列真菌仅为说明目的, 而并非限制可涵盖的真菌谱。

[0543] 该活性化合物可以其本身、其制剂形式或由其制备的使用形式使用, 例如即用的溶液剂、悬浮剂、可湿性粉剂、膏剂、可溶性粉剂、粉末剂和颗粒剂。施用以常规方式进行, 例如浇灌、喷雾、雾化、撒播 (broadcasting)、喷粉、发泡、抛撒等。还可通过超低容量法 (ultra-low volume method) 施用活性化合物, 或者将活性化合物制剂或活性化合物本身注射至土壤内。还可处理植物种子。

[0544] 本发明的活性化合物用作杀真菌剂时, 施用率可依据施用类型在较宽的范围内变化。对于植物部位的处理, 活性化合物施用率一般为 0.1 至 10000g/ha, 优选 10 至 1000g/ha。对于拌种, 活性化合物施用率一般为 0.001 至 50g 每公斤种子, 优选 0.01 至 10g 每公斤种子。对于土壤处理, 活性化合物施用率一般为 0.1 至 10000g/ha, 优选 1 至 5000g/ha。

[0545] 如上所述, 可依据本发明处理所有的植物和其部位。在一个优选实施方案中, 处理了野生植物种和植物栽培种, 或由常规生物育种方法 - 例如杂交或原生质体融合 - 获得的植物种和植物栽培种, 以及所述植物种和栽培种的部位。在另一优选实施方案中, 处理了由基因工程、如果合适还可与常规方法相结合而获得的转基因植物和植物栽培种 (遗传修饰的生物 (genetically modified organism)) 及其部位。术语“部位”或“植物的部位”或“植物部位”解释如上。

[0546] 特别优选依据本发明进行处理的植物为各自市售或使用的植物栽培种。植物栽培种的含义理解为由常规育种、诱变或重组 DNA 技术育种的具有新特性 (“特征”) 的植物。它们可以是栽培种、品种 (variety)、生物型 (biotype) 和基因型形式。

[0547] 依据植物种或植物栽培种、其种植地点和生长条件 (土壤、气候、植物生长期、营养), 本发明的处理也可产生超加和性 (superadditive) (“协同”) 效应。由此, 例如, 对于可按本发明使用的物质和组合物, 可降低其施用率和 / 或加宽其活性谱和 / 或提高其活性,

以及改善植物生长、提高高温或低温耐受性、提高干旱或水或土壤含盐量耐受性、提高开花品质、使采收更简易、加速成熟、提高产量、改善采收产品的质量和 / 或提高其营养价值、改善采收产品的贮存稳定性和 / 或其加工性能,这些可超过实际预期的效果。

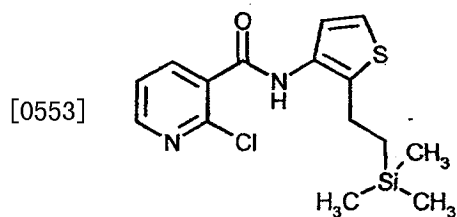
[0548] 优选的本发明处理的转基因植物或植物栽培种(即通过遗传工程获得)包括在基因修饰中接受了遗传物质的所有植物,所述遗传物质将特别有利的有用特性(“特征”)赋予所述植物。所述特性的实例有改善植物生长、提高高温或低温耐受性、提高干旱或水或土壤含盐量耐受性、提高开花品质、使采收更简易、加速成熟、提高产量、改善采收产品的质量和 / 或提高其营养价值、改善采收产品的贮存稳定性和 / 或其加工性能。需进一步和特别强调的所述特性的实例为改善植物对动物和微生物害虫的抵抗力,例如对昆虫、螨虫、植物致病真菌、细菌和 / 或病毒的抵抗力,以及提高植物对某些除草活性化合物的耐受性。可提及的转基因植物的实例为重要的作物植物,例如谷物(小麦、稻)、玉米、大豆、马铃薯、棉花、烟草、油菜和果树(苹果、梨、柑橘类水果以及葡萄),特别强调的为玉米、大豆、马铃薯、棉花、烟草和油菜。特别强调的特性为通过在植物体内形成毒素,特别是由苏云金杆菌的遗传物质(例如基因 Cry I A(a)、Cry I A(b)、Cry I A(c)、Cry II A、Cry III A、Cry III B2、Cry9c、Cry2Ab、Cry 3Bb 和 Cry I F 及其结合)在植物体内形成的毒素,来提高植物对昆虫、蛛形纲动物、线虫和蜗牛(slugs and snails)的抵抗力(以下简称为“Bt 植物”)。特别强调的特性为通过系统获得性抗性(SAR)、系统素、植物抗毒素、引发物和抗性基因以及相应的表达蛋白质和毒素来提高植物对真菌、细菌和病毒的抵抗力。进一步特别强调的特性为提高植物对某些除草活性化合物的耐受性,例如咪唑啉酮类、磺酰脲类、草甘膦(glyphosate)或 phosphinotricin(例如“PAT”基因)。赋予所需要特性的基因也可各自在转基因植物体内相互结合。可被提及的“Bt 植物”的实例有市售的商标名称为 YIELD GARD®(例如玉米、棉花、大豆)、KnockOut®(例如玉米)、StarLink®(例如玉米)、Bollgard®(棉花)、Nucotn®(棉花)和NewLeaf®(马铃薯)的玉米品种、棉花品种、大豆品种和马铃薯品种。可提及的具有除草剂耐受性的植物的实例有市售的商标名称为 Roundup Ready®(具有草甘膦耐受性,例如玉米、棉花、大豆)、Liberty Link®(具有 phosphinotricin 耐受性,例如油菜)、IMI®(具有咪唑啉酮耐受性)和STS®(具有磺酰脲耐受性,例如玉米)的玉米品种、棉花品种和大豆品种。可提及的具有除草剂抗性的植物(以常规的除草剂耐受性方式育种的植物)还包括名称为Clearfield®的市售品种(例如玉米)。当然,以上叙述也适用于具有所述的或待开发的基因特性的植物栽培种,所述植物栽培种将在未来进行开发和 / 或上市。

[0549] 特别有利地,所列出的植物可依据本发明用本发明的通式(I)化合物或活性化合物混合物进行处理。上述活性化合物或混合物的优选范围也适用于所述植物的处理。特别强调的为用本发明特别提及的化合物或混合物对植物进行处理。

[0550] 本发明活性化合物的制备方法和应用由以下实施例阐述。

[0551] 制备实施例

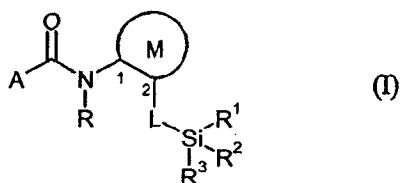
[0552] 实施例 1



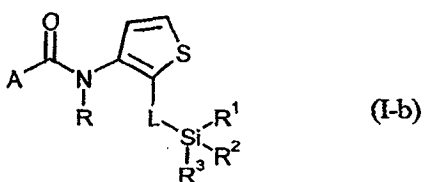
[0554] 将 183mg(1.3mmol) 碳酸钾 和 443mg(2.1mmol) 2-氯烟酰氯 加入到含 240mg(1.2mmol) 2-[2-(三甲基甲硅烷基)乙基]噻吩基-3-胺的 15ml 乙腈溶液中。室温下 16 小时后将反应混合物倒入水中,用乙酸乙酯萃取,用硫酸钠干燥萃取液并减压浓缩。柱色谱法(梯度环己烷/乙酸乙酯)得到 100mg(理论值的 24%) 的 2-氯-N-[2-[2-(三甲基甲硅烷基)乙基]-3-噻吩基]烟酰胺 [$\log P(\text{pH}2.3) = 3.65$]。

[0555] 列于下表 1 的式 (I) 化合物也类似实施例 1 并依据本发明中总体说明的制备方法而得到。

[0556] 表 1



[0557]

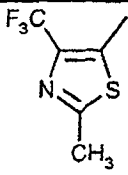
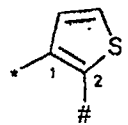
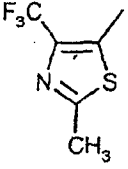
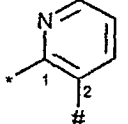
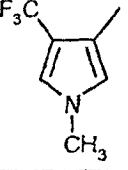
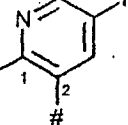
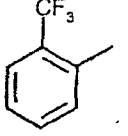
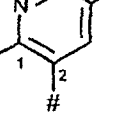


[0558]

实施例 编号	A	M ^{a)}	R	L-Si(R ¹ R ² R ³)	logP (pH 2.3)
2			H	$-(\text{CH}_2)_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	3.85
3			H	$-(\text{CH}_2)_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	4.01

实施例 编号	A	M ^{a)}	R	L-Si(R ¹ R ² R ³)	logP (pH 2.3)
4			H	-(CH ₂) ₂ -Si(CH ₃) ₃	4.38
5			H	-(CH ₂) ₂ -Si(CH ₃) ₃	4.13
6			H	-(CH ₂) ₂ -Si(CH ₃) ₃	3.66
7			H	-(CH ₂) ₂ -Si(CH ₃) ₃	3.69
8			H	-(CH ₂) ₂ -Si(CH ₃) ₃	3.72
9			H	-(CH ₂) ₂ -Si(CH ₃) ₃	3.17
10			H	-(CH ₂) ₂ -Si(CH ₃) ₃	3.28
11			H	-(CH ₂) ₂ -Si(CH ₃) ₃	3.78
12			H	-(CH ₂) ₂ -Si(CH ₃) ₃	3.78
13			H	-(CH ₂) ₂ -Si(CH ₃) ₃	2.32

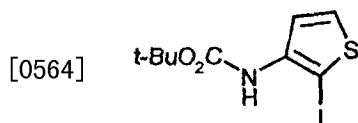
[0559]

实施例 编号	A	M ⁹⁾	R	L-Si(R ¹ R ² R ³)	logP (pH 2.3)
14			H	-(CH ₂) ₂ -Si(CH ₃) ₃	4.29
15			H	-(CH ₂) ₂ -Si(CH ₃) ₃	3.68
16			H	-(CH ₂) ₂ -Si(CH ₃) ₃	3.28
17			H	-(CH ₂) ₂ -Si(CH ₃) ₃	3.78

[0561] (a) 标有“*”的键与酰胺连接,标有“#”的键与 Z 基相连。

[0562] 式原料的制备

[0563] 实施例 (VI-1)

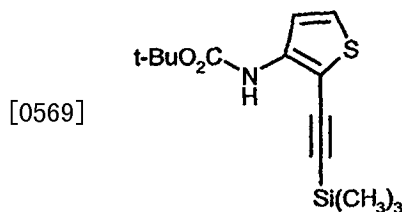


[0565] 在 -78℃、氩气气氛中,将 7.8ml n-BuLi (1.6M 于己烷中,0.013mol) 逐滴加入到含有 5.0g (0.025mol) 叔丁基-N-(3-噻吩基)氨基甲酸酯的 50ml THF 溶液中。在 -78℃ 下 30 分钟后,将反应溶液加温至 -10℃,并加入含 7.6g (0.030mol) 碘的 20ml THF 溶液中。在 -10℃ 下一小时后,将反应混合物加温至室温,倒入水中并用乙酸乙酯萃取,萃取液用硫酸钠干燥,并减压浓缩。柱色谱法 (环己烷/乙酸乙酯 10 : 1) 得到 4.8g (理论值的 59%) 的 (2-碘代噻吩基-3-基)叔丁氧基氨基甲酸酯。

[0566] ¹H-NMR (CD₃CN) : δ = 1.48 (s, 9H), 6.87 (broad s, 1H), 7.22 (d, 1H), 7.55 (d, 1H) ppm.

[0567] 式原料的制备

[0568] 实施例 (VIII-1)



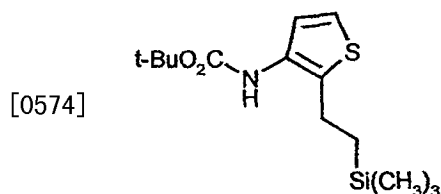
[0570] 在保护气 (氩气) 中,将 4.8g (0.015mol) 的 (2-碘代噻吩-3-基)叔丁氧基氨基甲酸酯 (VI-1) 溶于 50ml 三乙胺中,并加入 622mg (0.89mmol) 氯化二 (三苯膦) 钯 (II)、169mg (0.89mmol) 的碘化铜 (I) 和 2.2g (0.022mmol) 的三甲基甲硅烷基乙炔。将反应混合

物在室温下搅拌 14h, 然后加至水中, 用乙酸乙酯萃取, 萃取液用硫酸钠干燥并在减压下浓缩。柱色谱 (环己烷 / 乙酸乙酯 10 : 1) 得到 3.7g (理论值的 84%) 叔丁基 {2-[(三甲基硅烷基) 乙炔基]-3-噻吩基} 氨基甲酸酯。

[0571] $^1\text{H-NMR}(\text{CD}_3\text{CN}) : \delta = 0.06 (\text{s}, 9\text{H}), 1.31 (\text{s}, 9\text{H}), 7.08 (\text{broad s}, 1\text{H}), 7.10 (\text{d}, 1\text{H}), 7.30 (\text{d}, 1\text{H}) \text{ ppm.}$

[0572] 式原料的制备

[0573] 实施例 (IX-1)

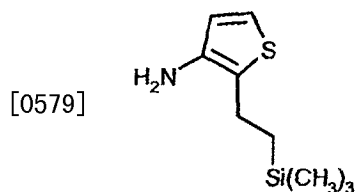


[0575] 在高压釜中、氢气压 8bar 下, 将含 2.9g (9.8mmol) {2-[(三甲基硅烷基) 乙炔基]-3-噻吩基} 叔丁基氨基甲酸酯 (VIII-1) 的 50ml 甲醇和 800mg 钯 (5% 在碳载体上) 的反应混合物氢化 10 小时, 在另加入 800mg 钯 (5% 在碳载体上) 后, 再氢化 10 小时 (氢气压 8bar 下)。将该反应混合物通过硅胶过滤并在减压下浓缩, 得到 2.8g (理论值的 95%) 的 [2-(2-三甲基硅烷基乙基) 噻吩基-3-基]-叔丁氧基氨基甲酸酯。

[0576] $^1\text{H-NMR}(\text{CD}_3\text{CN}) : \delta = 0.04 (\text{s}, 9\text{H}), 0.85-0.90 (\text{m}, 2\text{H}), 2.64-2.70 (\text{m}, 2\text{H}), 1.49 (\text{s}, 9\text{H}), 6.89 (\text{broad s}, 1\text{H}), 7.02-7.06 (\text{m}, 2\text{H}) \text{ ppm.}$

[0577] 式原料的制备

[0578] 实施例 (III-1)



[0580] 将 5ml 三氟乙酸加入到由 2.9g (9.3mmol) 的 [2-(2-三甲基硅烷基乙基) 噻吩基-3-基]-叔丁氧基氨基甲酸酯 (IX-1) 溶于 50ml 二氯甲烷组成的溶液中。反应溶液在室温下搅拌三小时, 然后在减压下浓缩。柱色谱法 (梯度环己烷 / 乙酸乙酯 4 : 1 至 1 : 1) 得到 1.2g (理论值的 65%) 的 2-(2-三甲基硅烷基乙基) 噻吩基-3-基胺 [$\log P(\text{pH} 2.3) = 1.78$]。

[0581] 给出的 $\log P$ 值是依据 EEC 手册 79/831 附件 V. A8 (EEC-Directive 79/831 Annex V. A8), 在反相柱 (C18) 上通过 HPLC (高效液相色谱法) 确定的。温度: 43°C。用于酸性范围 (pH 2.3) 内确定的流动相: 0.1% 的含水磷酸、乙腈; 线性梯度从 10% 的乙腈至 90% 的乙腈。采用 $\log P$ 值已知的无支链的烷基-2-酮 (带有 3 至 16 个碳原子) 进行校正 (用保留时间通过两种连续烷酮之间的线性内插法来确定 $\log P$ 值)。 λ 最大值 (λ_{max} value) 在采用 200nm 至 400nm 的 UV 光谱的色谱信号最大值中确定。

[0582] 应用实施例

[0583] 实施例 A

[0584] 叉丝单囊壳属 (Podospaera) 试验 (苹果) / 保护性

[0585] 溶剂: 24.5 重量份的丙酮

[0586] 24.5 重量份的二甲基乙酰胺

[0587] 乳化剂:1 重量份的烷基芳基聚乙二醇醚

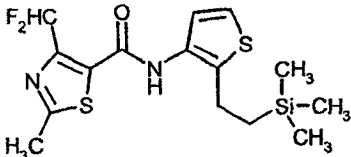
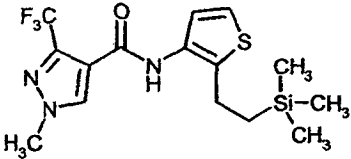
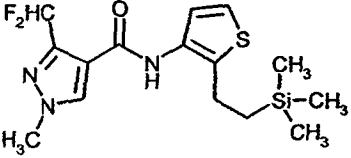
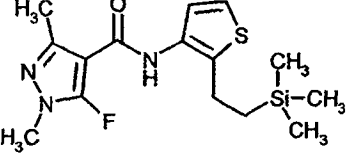
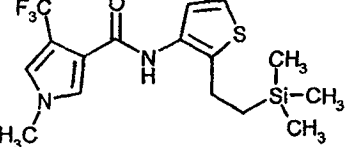
[0588] 为了制备合适的活性化合物制剂,将 1 重量份的活性化合物与所述用量的溶剂及乳化剂混合,并将浓液以水稀释至所需浓度。

[0589] 为了测试保护活性,以所述施用率将活性化合物制剂喷洒至幼小植株上。喷洒层变干后,将植株用苹果霉病原体白叉丝单囊壳 (*Podosphaera leucotricha*) 的孢子水悬浮液接种。然后将植物放入约 23°C、相对大气湿度约 70% 的温室中。

[0590] 接种后 10 天进行评估。药效分级标准为:0% 表示与对照相同,而 100% 表示未观察到侵染。

[0591] 表 A

[0592] 叉丝单囊壳属(苹果)/保护性

本发明的活性化合物	活性化合物的施用率 (g/ha)	药效 (%)
	100	100
	100	100
[0593] 	100	100
	100	100
	100	99

[0594] 实施例 B

[0595] 单囊壳属 (*Sphaerotheca*) 试验 (黄瓜)/保护性

[0596] 溶剂:24.5 重量份丙酮

[0597] 24.5 重量份二甲基乙酰胺

[0598] 乳化剂:1 重量份烷基芳基聚乙二醇醚

[0599] 为了制备合适的活性化合物制剂,将 1 重量份的活性化合物与所述用量的溶剂及乳化剂混合,并将浓液以水稀释至所需浓度。

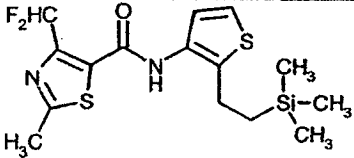
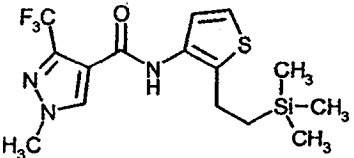
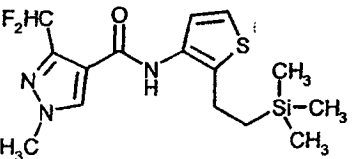
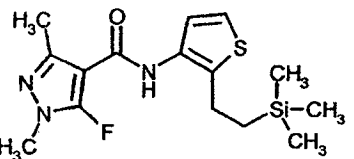
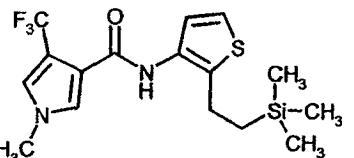
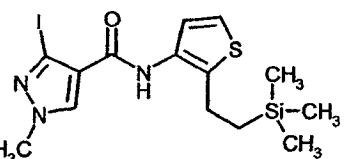
[0600] 为了测试保护活性,以所述施用率将活性化合物制剂喷洒至幼小植株上。喷洒层变干后,将植株用凤仙花单囊壳 (*Sphaerotheca fuliginea*) 的孢子水悬浮液接种。然后将植物放入约 23°C、相对大气湿度约 70% 的温室中。

[0601] 接种后 7 天进行评估。药效分级标准为:0% 表示与对照相同,100% 表示未观察到侵染。

[0602] 表 B

[0603] 单囊壳属试验(黄瓜)/保护性

[0604]

本发明的活性化合物	活性化合物的施用率 (g/ha)	药效 (%)
	100	100
	100	100
	100	100
	100	100
	100	100
	100	98

[0605] 实施例 C

[0606] 黑星菌属 (*Venturia*) 试验(苹果)/保护性

[0607] 溶剂 :24.5 重量份丙酮

[0608] 24.5 重量份二甲基乙酰胺

[0609] 乳化剂 :1 重量份烷基芳基聚乙二醇醚

[0610] 为了制备合适的活性化合物制剂,将 1 重量份的活性化合物与所述用量的溶剂及乳化剂混合,并将浓液以水稀释至所需浓度。

[0611] 为了测试保护活性,以所述施用率将活性化合物制剂喷洒至幼小植株上。喷洒层变干后,将植株用苹果疮痂病病原体苹果黑星病菌 (*Venturia inaequalis*) 的含水分生孢子悬浮液接种。然后在约 20°C、大气相对湿度约 100% 的培养室继续放置一天。

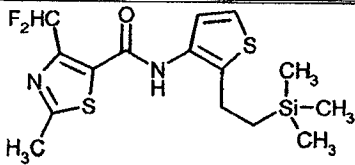
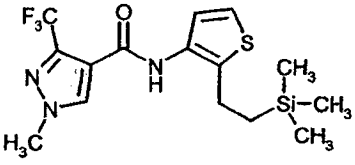
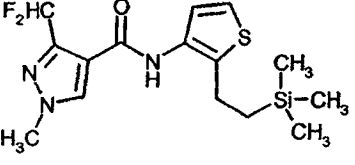
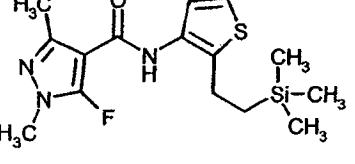
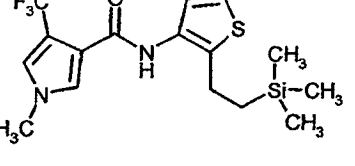
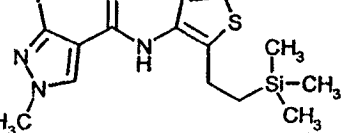
[0612] 然后将该植株放置到约 21°C、相对大气湿度约 90% 的温室中。

[0613] 接种后 10 天进行评估。药效分级标准为 :0% 表示与对照相同,而 100% 表示未观察到侵染。

[0614] 表 C

[0615] 黑星菌属试验 (苹果)/ 保护性

[0616]

本发明的活性化合物	活性化合物的施用率 (g/ha)	药效 (%)
	100	100
	100	100
	100	100
	100	100
	100	99
	100	100

[0617] 实施例 D

[0618] 葡萄孢 (Botrytis) 试验 (菜豆) / 保护性

[0619] 溶剂 : 24.5 重量份丙酮

[0620] 24.5 重量份二甲基乙酰胺

[0621] 乳化剂 : 1 重量份烷基芳基聚乙二醇醚

[0622] 为了制备合适的活性化合物制剂, 将 1 重量份的活性化合物与所述用量的溶剂及乳化剂混合, 并将浓液以水稀释至所需浓度。

[0623] 为了测试保护活性, 以所述施用率将活性化合物制剂喷洒至幼小植株上。喷洒层变干后, 将 2 小片带有培养的灰葡萄孢 (Botrytis cinera) 的琼脂放在每片叶子上。将接种后的植株放入约 20°C、100% 大气湿度的暗室中。

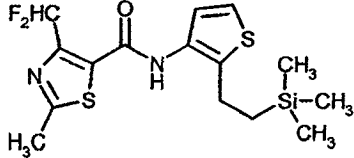
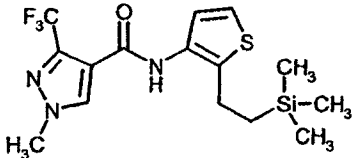
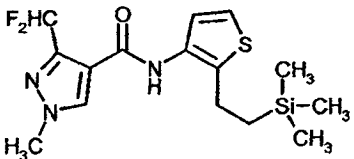
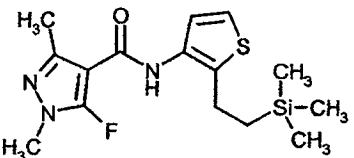
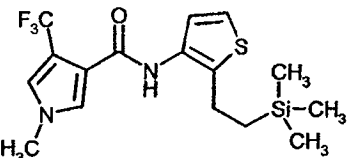
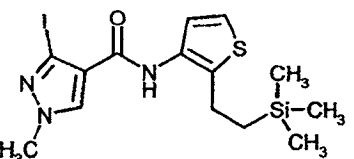
[0624] 接种 2 天后评估叶子上侵染斑的大小。药效分级标准为 : 0% 表示与对照相同,

100%表示未观察到侵染。

[0625] 表 D

[0626] 葡萄孢试验 (菜豆) / 保护性

[0627]

本发明的活性化合物	活性化合物的施用率 (g/ha)	药效 (%)
	500	100
	500	100
	500	100
	500	100
	500	100
	500	100

[0628] 实施例 E

[0629] 柄锈菌 (Puccinia) 试验 (小麦) / 保护性

[0630] 溶剂: 50 重量份的 N, N-二甲基乙酰胺

[0631] 乳化剂: 1 重量份的烷基芳基聚乙二醇醚

[0632] 为了制备合适的活性化合物制剂, 将 1 重量份的活性化合物与所述用量的溶剂及乳化剂混合, 并将浓液以水稀释至所需浓度。

[0633] 为了测试保护活性, 以所述施用率将活性化合物制剂喷洒至幼小植株上。喷洒层

变干后,将隐匿柄锈菌 (*Puccinia recondita*) 的分生孢子悬浮液喷洒该植株。将该植株在 20℃、100% 相对大气湿度的培养室继续放置 48 小时。

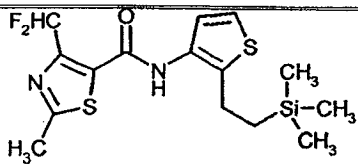
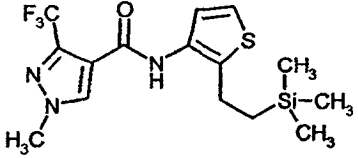
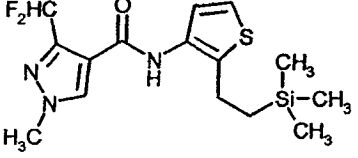
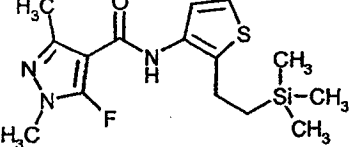
[0634] 然后将该植株放置到温度约 20℃、80% 相对大气湿度的温室中,以促进锈孢的发育。

[0635] 接种后 10 天进行评估。药效分级标准为 :0% 表示与对照相同,而 100% 表示未观察到侵染。

[0636] 表 E

[0637] 柄锈菌试验 (小麦) / 保护性

[0638]

本发明的活性化合物	活性化合物的施用率 (g/ha)	药效 (%)
	500	100
	500	100
	500	100
	500	100

[0639] 实施例 F

[0640] 活体试验确定微生物的 ED₅₀

[0641] 将待测活性化合物的甲醇溶液与乳化剂 PS16 混合后,用移液管吸移入微孔板的孔中。溶剂蒸发后,将 200 μl 马铃薯葡萄糖培养基加入至每孔中。该培养基中已提前加入了合适浓度的待测真菌的孢子或菌丝体。使活性化合物的最终浓度为 0.05、0.5、5 和 50ppm。乳化剂的最终浓度为 300ppm。

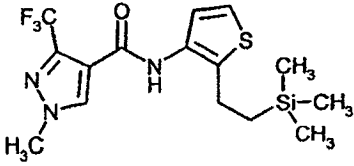
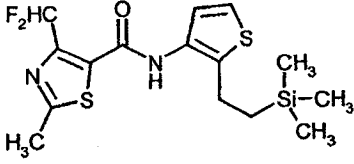
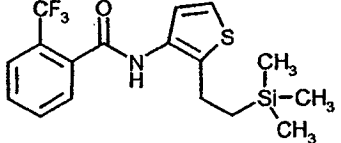
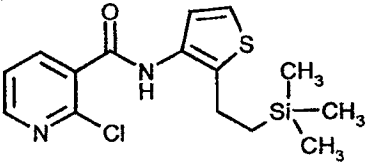
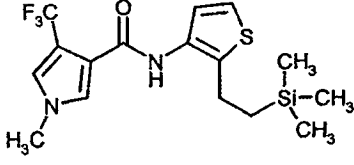
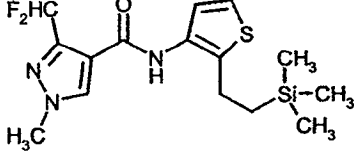
[0642] 然后将该板放在震荡器上于 20℃ 温度下培养 3-5 天,直到在未处理的对照中可观察到足够的生长。

[0643] 以 620nm 波长进行光学测量评估。与未处理对照相比,抑制 50% 的真菌生长的活性化合物的量,即 ED₅₀,由不同浓度测得的数据计算。

[0644] 表 F

[0645] 活体试验确定微生物的 ED₅₀

[0646]

本发明的活性化合物	微生物	ED ₅₀ 值
	Alternaria mali	< 0.05
	Alternaria mali	< 0.05
	Alternaria mali	< 0.05
	Alternaria mali	< 0.05
	Alternaria mali	< 0.05
	Alternaria mali	< 0.05