(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国 际 局

(43) 国际公布日
2017 年 1 月 12 日 (12.01.2017)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2017/004734 A1

(51) 国际专利分类号:
C07C 251/86 (2006.01) *A01N 35/10* (2006.01)
C07C 251/76 (2006.01) *A01P 3/00* (2006.01)
C07C 251/74 (2006.01) *A01P 7/00* (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2015/000489

(22) 国际申请日: 2015 年 7 月 3 日 (03.07.2015)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(71) 申请人: **中国农业大学 (CHINA AGRICULTURAL UNIVERSITY)** [CN/CN]; 中国北京市海淀区圆明园西路 2 号, Beijing 100083 (CN)。

(72) 发明人: **覃兆海 (QIN, Zhaohai)**; 中国北京市海淀区圆明园西路 2 号, Beijing 100083 (CN)。 **贾长青 (JIA, Changqing)**; 中国北京市海淀区圆明园西路 2 号, Beijing 100083 (CN)。 **肖玉梅 (XIAO, Yumei)**; 中国北京市海淀区圆明园西路 2 号, Beijing 100083 (CN)。 **袁小勇 (YUAN, Xiaoyong)**; 中国北京市海淀区圆明园西路 2 号, Beijing 100083 (CN)。 **马永强 (MA, Yongqiang)**; 中国北京市海淀区圆明园西路 2 号, Beijing 100083 (CN)。

(74) 代理人: **北京纪凯知识产权代理有限公司 (JEEKAI & PARTNERS)**; 中国北京市丰台区广安路 9 号 5 号楼 15A 层, Beijing 100055 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明，要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

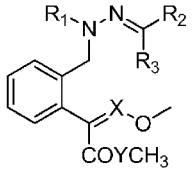
(84) 指定国 (除另有指明，要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

(54) **Title**: BENZYL HYDRAZONE COMPOUND, AND PREPARATION METHOD AND USE THEREOF

(54) **发明名称** : 苄基腙类化合物及其制备方法与应用



(I)

(57) **Abstract**: Disclosed are a compound represented by formula I, a preparation method therefor, and a use thereof. See the specification for the definition of each substituent group in formula I. The preparation method comprises the following step: performing, in the presence of a catalyst in an organic solution, a condensation reaction on a compound represented by formula IV and a compound represented by formula V to obtain the compound represented by formula I. The preparation method is simple, and the resulting compound represented by formula I is applicable to prevention of a number of plant diseases caused by pathogenic fungi, such as oomycetes, basidiomycetes, ascomycetes, and imperfect fungi, and can effectively prevent powdery mildew on wheat, maize rust, and watermelon anthracnose in particular. Using a low concentration of the compound achieves a good prevention effect. Moreover, a part of the compound represented by formula I has excellent insecticidal activity and acaricidal activity and is capable of protecting crops from a number of pests and mites. Therefore, the compound can be used as a germicide or a pesticide in agriculture or other fields.

(57) **摘要**: 本发明公开了一种式 I 所示化合物及其制备方法与应用。所述式 I 中，各取代基的定义见说明书。制备方法包括如下步骤：在催化剂存在下，将式 IV 所示化合物和式 V 所示化合物于有机溶剂中进行缩合反应，得到式 I 所示化合物，该制备方法简单，所得式 I 所示化合物可用于防治在多种植物上由卵菌、担子菌、子囊菌和半知菌类等多种病菌引起的病害，对小麦白粉病、玉米锈病、西瓜炭疽病等效果尤佳，在低浓度下即可取得很好的防治效果。同时式 I 所示化合物中的部分化合物还有很好的杀虫和杀螨活性，可用于防治多种作物上的害虫和螨。故在农业和其它领域中可用作杀菌剂或杀虫剂。

WO 2017/004734 A1

苄基腙类化合物及其制备方法与应用

技术领域

本发明属于农用杀菌剂和杀虫剂的制备及应用领域，具体涉及一种苄基腙类化合物及其制备方法与应用。

背景技术

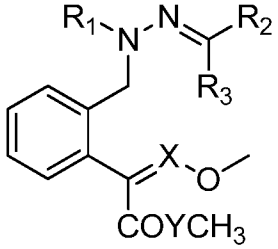
甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂是源于具有杀菌活性的天然抗生素 Strobilurin A 的一类效果卓越的农用杀菌剂，该类杀菌剂广谱、高效，对几乎所有真菌类病害都显示出很好的活性，对农业生产起到了重要的保护作用。

关于甲氧基丙烯酸酯类化合物的结构改造非常多，这些改造多在侧链上的变化，但结构仅有二芳醚类、苄醚类和苄肟醚类三种，结构类型和应用范围有限，同时，此类化合物作为杀菌剂也逐渐产生严重的抗性问题。

发明公开

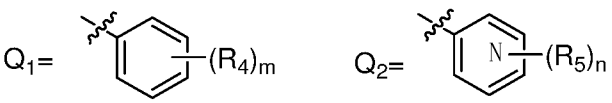
本发明的目的在于提供一种苄基腙类化合物及其制备方法。

本发明所提供的苄基腙类化合物的结构通式如式 I 所示：



式 I

所述式 I 中，X 选自 CH 或 N；Y 选自 O、S 和 NH 中的任一种；R_1 选自 C_1-C_8 的烷基、烯丙基、炔丙基、苄基、苯甲酰基、C_1-C_5 脂肪酰基、C_1-C_5 的烷氧羰基、氰基、氨基甲酰基和硫代氨基甲酰基中的任一种；R_2 选自 C_1-C_{12} 烷基、Q_1 和 Q_2 中的任一种；R_3 选自氢、C_1-C_5 的烷基、Q_1 和 Q_2 中的任一种；



其中，所述 Q_1 和 Q_2 中，R_4 和 R_5 均选自氢、C_1-C_5 的烷基、C_1-C_5 的烷氧基、C_1-C_5 的氟代烷基、C_1-C_5 的氟代烷氧基、卤素、硝基、氰基、苯氧基、吡啶氧基、甲磺酰基和三氟甲磺酰基中的至少一种，所述卤素选自氟、氯、溴和碘中的任一种；m=0-5；n=0-4。

R_4 的结合位点为剩余的 5 个结合位点中的至少一个，其中，当 m>1 时，R_4 可相同或不同；R_5 的结合位点为剩余 4 个结合位点中的至少一个，其中，当 n>1 时，R_5 可相同或不同，其中，Q_2 中，N 可位于 2、3 和 4 位中的任一处。

本发明所提供的苄基脲类化合物的结构通式如式 I 所示，优选为如下结构：所述式 I 中，X 选自 CH 或 N；Y 选自 O 或 NH；R_1 选自 C_1~C_4 的直链或支链烷氧羰基、苯甲酰基、氰基、氨基甲酰基和硫代氨基甲酰基中的任一种；R_2 选自 Q_1 或 Q_2；R_3 选自氢或 C_1-C_2 的烷基；

其中，所述 Q_1 和 Q_2 中，R_4 和 R_5 均选自 C_1-C_5 的烷基、三氟甲基、三氟甲氧基、苯氧基、卤素、硝基、氰基、吡啶氧基、甲磺酰基和三氟甲磺酰基中的至少一种；m=0-3；n=0-2。

本发明所提供的苄基脲类化合物的结构通式如式 I 所示，进一步优选为如下结构：所述式 I 中，X 选自 CH 或 N；Y 选自 O 或 NH；R_1 选自 C_1~C_4 的直链或支链烷氧羰基、氰基；R_2 选自 Q_1 或 Q_2；R_3 选自氢或甲基；

其中，所述 Q_1 和 Q_2 中，R_4 和 R_5 均选自三氟甲基、三氟甲氧基、苯氧基、氟、氯、硝基、氰基、吡啶氧基、甲磺酰基和三氟甲磺酰基中的至少一种；m=0-3，n=0-2。

本发明的所述的式 I 化合物的定义中所涉及到的术语代表如下取代基：

卤素：指氟、氯、溴、碘。

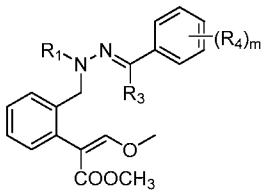
烷基：直链或支链烷基，例如：甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、叔戊基。

芳基以及芳氧基中的芳基部分包括苯基、吡啶基、呋喃基等。

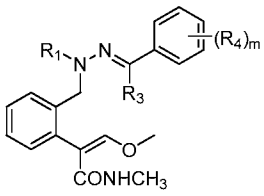
此外，本发明所述的式 I 化合物中，因碳-碳双键或碳-氮双键连接不同取代基而形成几何异构体（分别以 Z 和 E 来表示不同的构型）。本发明所

述的式 I 化合物可为 Z 型异构体，亦可为 E 型异构体，或者两者任何比例的混合物。

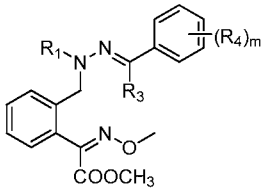
本发明的所述的式 I 化合物具体可选自如下编号的化合物：



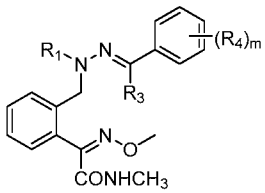
Ia



Ib



Ic



Id

编号	R_1	R_3	$(R_4)_m$
Ia-1~Id-1	CH_3	H	H
Ia-2~Id-2			2-Cl
Ia-3~Id-3			4-Cl
Ia-4~Id-4		CH_3	H
Ia-5~Id-5			2-Cl
Ia-6~Id-6			4-Cl
Ia-7~Id-7			2,4-2Cl
Ia-8~Id-8	$(CH_3)_3C$	H	H
Ia-9~Id-9			2-Cl
Ia-10~Id-10			4-Cl
Ia-11~Id-11		CH_3	H
Ia-12~Id-12			2-Cl
Ia-13~Id-13			4-Cl
Ia-14~Id-14			2,4-2Cl
Ia-15~Id-15	CH_3OCO	H	H
Ia-16~Id-16			2-Cl
Ia-17~Id-17			3-Cl
Ia-18~Id-18			4-Cl
Ia-19~Id-19			2,4-2Cl
Ia-20~Id-20			2,6-2Cl
Ia-21~Id-21			4-CN

Ia-22~Id-22			3-CN
Ia23~Id-23			2-CH_3
Ia-24~Id-24			3-CH_3
Ia-25~Id-25			4-CH_3
Ia-26~Id-26			2,4-2CH_3
Ia-27~Id-27			3,5-2CH_3
Ia-28~Id-28			2,6-2CH_3
Ia-29~Id-29			3-F
Ia-30~Id-30			4-F
Ia-31~Id-31			4-CHF_2
Ia-32~Id-32			3-CF_3
Ia-33~Id-33			4-CF_3
Ia-34~Id-34			3-OCF_3
Ia-35~Id-35			4-OCF_3
Ia-36~Id-36			4-OCH_2CHF_2
Ia-37~Id-37			2,4-2F
Ia-38~Id-38			3,5-2OCH_3
Ia-39~Id-39			3,4,5-3OCH_3
Ia-40~Id-40			3,4-$(CH_2)_2O$
Ia-41~Id-41			2-NO_2
Ia-42~Id-42			3-NO_2
Ia-43~Id-43			4-NO_2
Ia-44~Id-44			3-OPh
Ia-45~Id-45		CH_3	H
Ia-46~Id-46			2-Cl
Ia-47~Id-47			3-Cl
Ia-48~Id-48			4-Cl
Ia-49~Id-49			2,4-2Cl
Ia-50~Id-50			2,6-2Cl

Ia-51~Id-51			4-CN
Ia-52~Id-52			3-CN
Ia-53~Id-53			2-CH_3
Ia-54~Id-54			3-CH_3
Ia-55~Id-55			4-CH_3
Ia-56~Id-56			2,4-2CH_3
Ia-57~Id-57			3,5-2CH_3
Ia-58~Id-58			2,6-2CH_3
Ia-59~Id-59			3-F
Ia-60~Id-60			4-F
Ia-61~Id-61			4-CHF_2
Ia-62~Id-62			3-CF_3
Ia-63~Id-63			4-CF_3
Ia-64~Id-64			3-OCF_3
Ia-65~Id-65			4-OCF_3
Ia-66~Id-66			4-OCH_2CHF_2
Ia-67~Id-67			2,4-2F
Ia-68~Id-68			3,5-2OCH_3
Ia-69~Id-69			3,4,5-3OCH_3
Ia-70~Id-70			3,4-$(CH_2)_2O$
Ia-71~Id-71			2-NO_2
Ia-72~Id-72			3-NO_2
Ia-73~Id-73			4-NO_2
Ia-74~Id-74			3-OPh
Ia-75~Id-75			2-Cl-4-OPh
Ia-76~Id-76	C_2H_5OCO	H	H
Ia-77~Id-77			2-Cl
Ia-78~Id-78			3-Cl
Ia-79~Id-79			4-Cl
Ia-80~Id-80			2,4-2Cl

Ia-81~Id-81			2,6-2Cl
Ia-82~Id-82			4-CN
Ia-83~Id-83			3-CN
Ia-84~Id-84			2-CH_3
Ia-85~Id-85			3-CH_3
Ia-86~Id-86			4-CH_3
Ia-87~Id-87			2,4-2CH_3
Ia-88~Id-88			3,5-2CH_3
Ia-89~Id-89			2,6-2CH_3
Ia-90~Id-90			3-F
Ia-91~Id-91			4-F
Ia-92~Id-92			4-CHF_2
Ia-93~Id-93			3-CF_3
Ia-94~Id-94			4-CF_3
Ia-95~Id-95			3-OCF_3
Ia-96~Id-96			4-OCF_3
Ia-97~Id-97			4-OCH_2CHF_2
Ia-98~Id-98			2,4-2F
Ia-99~Id-99			3,5-2OCH_3
Ia-100~Id-100			3,4,5-3OCH_3
Ia-101~Id-101			3,4-$(CH_2)_2O$
Ia-102~Id-102			2-NO_2
Ia-103~Id-103			3-NO_2
Ia-104~Id-104			4-NO_2
Ia-105~Id-105			3-OPh
Ia-106~Id-106		CH_3	H
Ia-107~Id-107			2-Cl
Ia-108~Id-108			3-Cl
Ia-109~Id-109			4-Cl
Ia-110~Id-110			2,4-2Cl

Ia-111~Id-111			2,6-2Cl
Ia-112~Id-112			4-CN
Ia-113~Id-113			3-CN
Ia-114~Id-114			2-CH_3
Ia-115~Id-115			3-CH_3
Ia-116~Id-116			4-CH_3
Ia-117~Id-117			2,4-2CH_3
Ia-118~Id-118			3,5-2CH_3
Ia-119~Id-119			2,6-2CH_3
Ia-120~Id-120			3-F
Ia-121~Id-121			4-F
Ia-122~Id-122			4-CHF_2
Ia-123~Id-123			3-CF_3
Ia-124~Id-124			4-CF_3
Ia-125~Id-125			3-OCF_3
Ia-126~Id-126			4-OCF_3
Ia-127~Id-127			4-OCH_2CHF_2
Ia-128~Id-128			2,4-2F
Ia-129~Id-129			3,5-2OCH_3
Ia-130~Id-130			3,4,5-3OCH_3
Ia-131~Id-131			3,4-$(CH_2)_2O$
Ia-132~Id-132			2-NO_2
Ia-133~Id-133			3-NO_2
Ia-134~Id-134			4-NO_2
Ia-135~Id-135			3-OPh
Ia-136~Id-136			2-Cl-4-OPh
Ia-137~Id-137	$(CH_3)_2CHOCO$	H	H
Ia-138~Id-138			2-Cl
Ia-139~Id-139			3-Cl
Ia-140~Id-140			4-Cl

Ia-141~Id-141			2,4-2Cl
Ia-142~Id-142			2,6-2Cl
Ia-143~Id-143			4-CN
Ia-144~Id-144			3-CN
Ia-145~Id-145			2-CH_3
Ia-146~Id-146			3-CH_3
Ia-147~Id-147			4-CH_3
Ia-148~Id-148			2,4-2CH_3
Ia-149~Id-149			3,5-2CH_3
Ia-150~Id-150			2,6-2CH_3
Ia-151~Id-151			3-F
Ia-152~Id-152			4-F
Ia-153~Id-153			4-CHF_2
Ia-154~Id-154			3-CF_3
Ia-155~Id-155			4-CF_3
Ia-156~Id-156			3-OCF_3
Ia-157~Id-157			4-OCF_3
Ia-158~Id-158			4-OCH_2CHF_2
Ia-159~Id-159			2,4-2F
Ia-160~Id-160			3,5-2OCH_3
Ia-161~Id-161			3,4,5-3OCH_3
Ia-162~Id-162			3,4-$(CH_2)_2O$
Ia-163~Id-163			2-NO_2
Ia-164~Id-164			3-NO_2
Ia-165~Id-165			4-NO_2
Ia-166~Id-166			3-OPh
Ia-167~Id-167		CH_3	H
Ia-168~Id-168			2-Cl
Ia-169~Id-169			3-Cl
Ia-170~Id-170			4-Cl

Ia-171~Id-171			2,4-2Cl
Ia-172~Id-172			2,6-2Cl
Ia-173~Id-173			4-CN
Ia-174~Id-174			3-CN
Ia-175~Id-175			2-CH_3
Ia-176~Id-176			3-CH_3
Ia-177~Id-177			4-CH_3
Ia-178~Id-178			2,4-2CH_3
Ia-179~Id-179			3,5-2CH_3
Ia-180~Id-180			2,6-2CH_3
Ia-181~Id-181			3-F
Ia-182~Id-182			4-F
Ia-183~Id-183			4-CHF_2
Ia-184~Id-184			3-CF_3
Ia-185~Id-185			4-CF_3
Ia-186~Id-186			3-OCF_3
Ia-187~Id-187			4-OCF_3
Ia-188~Id-188			4-OCH_2CHF_2
Ia-189~Id-189			2,4-2F
Ia-190~Id-190			3,5-2OCH_3
Ia-191~Id-191			3,4,5-3OCH_3
Ia-192~Id-192			3,4-$(CH_2)_2O$
Ia-193~Id-193			2-NO_2
Ia-194~Id-194			3-NO_2
Ia-195~Id-195			4-NO_2
Ia-196~Id-196			3-OPh
Ia-197~Id-197			2-Cl-4-OPh
Ia-198~Id-198			3-SCH_3
Ia-199~Id-199			3-SO_2CH_3
Ia-200~Id-200			4-SO_2CF_3

Ia-201~Id-201	$(CH_3)_3COCO$	H	H
Ia-202~Id-202			2-Cl
Ia-203~Id-203			3-Cl
Ia-204~Id-204			4-Cl
Ia-205~Id-205			2,4-2Cl
Ia-206~Id-206			2,6-2Cl
Ia-207~Id-207			4-CN
Ia-208~Id-208			3-CN
Ia-209~Id-209			2-CH_3
Ia-210~Id-210			3-CH_3
Ia-211~Id-211			4-CH_3
Ia-212~Id-212			2,4-2CH_3
Ia-213~Id-213			3,5-2CH_3
Ia-214~Id-214			2,6-2CH_3
Ia-215~Id-215			3-F
Ia-216~Id-216			4-F
Ia-217~Id-217			4-CHF_2
Ia-218~Id-218			3-CF_3
Ia-219~Id-219			4-CF_3
Ia-220~Id-220			3-OCF_3
Ia-221~Id-221			4-OCF_3
Ia-222~Id-222			4-OCH_2CHF_2
Ia-223~Id-223			2,4-2F
Ia-224~Id-224			3,5-2OCH_3
Ia-225~Id-225			3,4,5-3OCH_3
Ia-226~Id-226			3,4-$(CH_2)_2O$
Ia-227~Id-227			2-NO_2
Ia-228~Id-228			3-NO_2
Ia-229~Id-229			4-NO_2
Ia-230~Id-230			3-OPh

Ia-231~Id-231			H
Ia-232~Id-232			2-Cl
Ia-233~Id-233			3-Cl
Ia-234~Id-234			4-Cl
Ia-235~Id-235			2,4-2Cl
Ia-236~Id-236			2,6-2Cl
Ia-237~Id-237			4-CN
Ia-238~Id-238			3-CN
Ia-239~Id-239			2-CH_3
Ia-240~Id-240			3-CH_3
Ia-241~Id-241			4-CH_3
Ia-242~Id-242			2,4-2CH_3
Ia-243~Id-243			3,5-2CH_3
Ia-244~Id-244			2,6-2CH_3
Ia-245~Id-245		CH_3	3-F
Ia-246~Id-246			4-F
Ia-247~Id-247			4-CHF_2
Ia-248~Id-248			3-CF_3
Ia-249~Id-249			4-CF_3
Ia-250~Id-250			3-OCF_3
Ia-251~Id-251			4-OCF_3
Ia-252~Id-252			4-OCH_2CHF_2
Ia-253~Id-253			2,4-2F
Ia-254~Id-254			3,5-2OCH_3
Ia-255~Id-255			3,4,5-3OCH_3
Ia-256~Id-256			3,4-$(CH_2)_2O$
Ia-257~Id-257			2-NO_2
Ia-258~Id-258			3-NO_2
Ia-259~Id-259			4-NO_2
Ia-260~Id-260			3-OPh

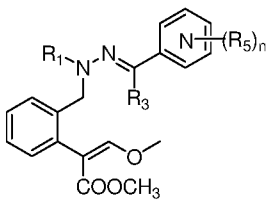
Ia-261~Id-261			2-Cl-4-OPh
Ia-262~Id-262			3-SCH_3
Ia-263~Id-263			3-SO_2CH_3
Ia-264~Id-264			4-SO_2CF_3
Ia-265~Id-265	CN	H	H
Ia-267~Id-267			2-Cl
Ia-268~Id-268			3-Cl
Ia-269~Id-269			4-Cl
Ia-270~Id-270			2,4-2Cl
Ia-271~Id-271			2,6-2Cl
Ia-272~Id-272			4-CN
Ia-273~Id-273			3-CN
Ia-274~Id-274			2-CH_3
Ia-275~Id-275			3-CH_3
Ia-276~Id-276			4-CH_3
Ia-277~Id-277			2,4-2CH_3
Ia-278~Id-278			3,5-2CH_3
Ia-279~Id-279			2,6-2CH_3
Ia-280~Id-280			3-F
Ia-281~Id-281			4-F
Ia-282~Id-282			4-CHF_2
Ia-283~Id-283			3-CF_3
Ia-284~Id-284			4-CF_3
Ia-285~Id-285			3-OCF_3
Ia-286~Id-286			4-OCF_3
Ia-287~Id-287			4-OCH_2CHF_2
Ia-288~Id-288			2,4-2F
Ia-289~Id-289			3,5-2OCH_3
Ia-290~Id-290			3,4,5-3OCH_3
Ia-291~Id-291			3,4-$(CH_2)_2O$

Ia-292~Id-292			2-NO_2
Ia-293~Id-293			3-NO_2
Ia-294~Id-294			4-NO_2
Ia-295~Id-295			3-OPh
Ia-296~Id-296			H
Ia-297~Id-297			2-Cl
Ia-298~Id-298			3-Cl
Ia-299~Id-299			4-Cl
Ia-300~Id-300			2,4-2Cl
Ia-301~Id-301			2,6-2Cl
Ia-302~Id-302			4-CN
Ia-303~Id-303			3-CN
Ia-304~Id-304			2-CH_3
Ia-306~Id-305			3-CH_3
Ia-307~Id-307			4-CH_3
Ia-308~Id-308			2,4-2CH_3
Ia-309~Id-309		CH_3	3,5-2CH_3
Ia-310~Id-310			2,6-2CH_3
Ia-311~Id-311			3-F
Ia-312~Id-312			4-F
Ia-313~Id-313			4-CHF_2
Ia-314~Id-314			3-CF_3
Ia-315~Id-315			4-CF_3
Ia-316~Id-316			3-OCF_3
Ia-317~Id-317			4-OCF_3
Ia-318~Id-318			4-OCH_2CHF_2
Ia-319~Id-319			2,4-2F
Ia-320~Id-320			3,5-2OCH_3
Ia-321~Id-321			3,4,5-3OCH_3
Ia-322~Id-322			3,4-$(CH_2)_2O$

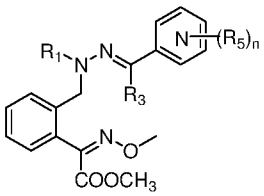
Ia-323~Id-323			2-NO_2
Ia-324~Id-324			3-NO_2
Ia-325~Id-325			4-NO_2
Ia-326~Id-326			3-OPh
Ia-327~Id-327			2-Cl-4-OPh
Ia-328~Id-328			3-SCH_3
Ia-329~Id-329			3-SO_2CH_3
Ia-330~Id-330			4-SO_2CF_3
Ia-331~Id-331	H_2NCO	H	H
Ia-332~Id-332			2-Cl
Ia-333~Id-333			3-Cl
Ia-334~Id-334			4-Cl
Ia-335~Id-335			2,4-2Cl
Ia-336~Id-336			2,6-2Cl
Ia-337~Id-337			4-CN
Ia-338~Id-338			3-CN
Ia-339~Id-339			2-CH_3
Ia-340~Id-340			3-CH_3
Ia-341~Id-341			4-CH_3
Ia-342~Id-342			2,4-2CH_3
Ia-343~Id-343			3,5-2CH_3
Ia-344~Id-344			2,6-2CH_3
Ia-345~Id-345			3-F
Ia-346~Id-346			4-F
Ia-347~Id-347			4-CHF_2
Ia-348~Id-348			3-CF_3
Ia-349~Id-349			4-CF_3
Ia-350~Id-350			3-OCF_3
Ia-351~Id-351			4-OCF_3
Ia-352~Id-352			4-OCH_2CHF_2

Ia-353~Id-353			2,4-2F
Ia-354~Id-354			3,5-2OCH_3
Ia-355~Id-355			3,4,5-3OCH_3
Ia-356~Id-356			3,4-$(CH_2)_2O$
Ia-357~Id-357			2-NO_2
Ia-358~Id-358			3-NO_2
Ia-359~Id-359			4-NO_2
Ia-360~Id-360			3-OPh
Ia-361~Id-361		CH_3	H
Ia-362~Id-362			2-Cl
Ia-363~Id-363			3-Cl
Ia-364~Id-364			4-Cl
Ia-365~Id-365			2,4-2Cl
Ia-366~Id-366			2,6-2Cl
Ia-367~Id-367			4-CN
Ia-368~Id-368			3-CN
Ia-369~Id-369			2-CH_3
Ia-370~Id-370			3-CH_3
Ia-371~Id-371			4-CH_3
Ia-372~Id-372			2,4-2CH_3
Ia-373~Id-373			3,5-2CH_3
Ia-374~Id-374			2,6-2CH_3
Ia-375~Id-375			3-F
Ia-376~Id-376			4-F
Ia-377~Id-377			4-CHF_2
Ia-378~Id-378			3-CF_3
Ia-379~Id-379			4-CF_3
Ia-380~Id-380			3-OCF_3
Ia-381~Id-381			4-OCF_3
Ia-382~Id-382			4-OCH_2CHF_2

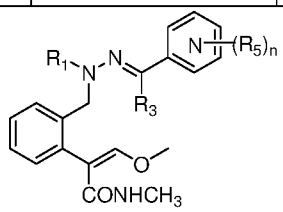
Ia-383~Id-383			2,4-2F
Ia-384~Id-384			3,5-2OCH_3
Ia-385~Id-385			3,4,5-3OCH_3
Ia-386~Id-386			3,4-$(CH_2)_2O$
Ia-387~Id-387			2-NO_2
Ia-388~Id-388			3-NO_2
Ia-389~Id-389			4-NO_2
Ia-390~Id-390			3-OPh
Ia-391~Id-391			2-Cl-4-OPh
Ia-392~Id-392			3-SCH_3
Ia-393~Id-393			3-SO_2CH_3
Ia-394~Id-394			4-SO_2CF_3
Ia-395~Id-395	H_2NCS	H	H
Ia-396~Id-396			4-Cl
Ia-397~Id-397			4-NO_2
Ia-398~Id-398			3-OPh
Ia-399~Id-399		CH_3	H
Ia-400~Id-400			4-Cl
Ia-401~Id-401			4-CH_3
Ia-402~Id-402			2,4-2Cl
Ia-403~Id-403	CH_3CO	CH_3	H
Ia-404~Id-404	$(CH_3)_3CO$	CH_3	4-Cl
Ia-405~Id-405	PhCO	CH_3	H



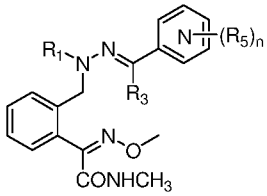
Ie



If



Ig



Ih

编号	R_1	R_3	N 的位置	$(R_5)_n$
Ie-1~Ih-1	CH_3OCO	H	2	H

Ie-2~Ih-2				4-Cl
Ie-3~Ih-3				5-Cl
Ie-4~Ih-4				3,5-2Cl
Ie-5~Ih-5				4-CH_3
Ie-6~Ih-6				6-F
Ie-7~Ih-7				4-NO_2
Ie-8~Ih-8				4-CF_3
Ie-9~Ih-9				4-OCH_3
Ie-10~Ih-10				4-OCF_3
Ie-11~Ih-11			3	H
Ie-12~Ih-12				4-Cl
Ie-13~Ih-13				2-Cl
Ie-14~Ih-14				2,5-2Cl
Ie-15~Ih-15				4-CH_3
Ie-16~Ih-16				6-F
Ie-17~Ih-17				4-NO_2
Ie-18~Ih-18				4-CF_3
Ie-19~Ih-19				4-OCH_3
Ie-20~Ih-20				4-OCF_3
Ie-21~Ih-21			4	H
Ie-22~Ih-22				3-Cl
Ie23~Ih-23				5-Cl
Ie-24~Ih-24				3,5-2Cl
Ie-25~Ih-25				3-CH_3
Ie-26~Ih-26				6-F
Ie-27~Ih-27				3-NO_2
Ie-28~Ih-28				5-CF_3
Ie-29~Ih-29				2-OCH_3
Ie-30~Ih-30				5-OCF_3
Ie-31~Ih-31		CH_3	2	H

Ie-32~Ih-32				4-Cl
Ie-33~Ih-33				5-Cl
Ie-34~Ih-34				3,5-2Cl
Ie-35~Ih-35				4-CH_3
Ie-36~Ih-36				6-F
Ie-37~Ih-37				4-NO_2
Ie-38~Ih-38				4-CF_3
Ie-39~Ih-39				4-OCH_3
Ie-40~Ih-40				4-OCF_3
Ie-41~Ih-41			3	H
Ie-42~Ih-42				4-Cl
Ie-43~Ih-43				2-Cl
Ie-44~Ih-44				2,5-2Cl
Ie-45~Ih-45				4-CH_3
Ie-46~Ih-46				6-F
Ie-47~Ih-47				4-NO_2
Ie-48~Ih-48				4-CF_3
Ie-49~Ih-49				4-OCH_3
Ie-50~Ih-50				4-OCF_3
Ie-51~Ih-51			4	H
Ie-52~Ih-52				3-Cl
Ie-53~Ih-53				5-Cl
Ie-54~Ih-54				3,5-2Cl
Ie-55~Ih-55				3-CH_3
Ie-56~Ih-56				6-F
Ie-57~Ih-57				3-NO_2
Ie-58~Ih-58				5-CF_3
Ie-59~Ih-59				2-OCH_3
Ie-60~Ih-60				5-OCF_3
Ie-61~Ih-61	C_2H_5OCO	H	2	H

Ie-62~Ih-62				4-Cl
Ie-63~Ih-63				5-Cl
Ie-64~Ih-64				3,5-2Cl
Ie-65~Ih-65				4-CH_3
Ie-66~Ih-66				6-F
Ie-67~Ih-67				4-NO_2
Ie-68~Ih-68				4-CF_3
Ie-69~Ih-69				4-OCH_3
Ie-70~Ih-70				4-OCF_3
Ie-71~Ih-71			3	H
Ie-72~Ih-72				4-Cl
Ie-73~Ih-73				2-Cl
Ie-74~Ih-74				2,5-2Cl
Ie-75~Ih-75				4-CH_3
Ie-76~Ih-76				6-F
Ie-77~Ih-77				4-NO_2
Ie-78~Ih-78				4-CF_3
Ie-79~Ih-79				4-OCH_3
Ie-80~Ih-80				4-OCF_3
Ie-81~Ih-81			4	H
Ie-82~Ih-82				3-Cl
Ie-83~Ih-83				5-Cl
Ie-84~Ih-84				3,5-2Cl
Ie-85~Ih-85				3-CH_3
Ie-86~Ih-86				6-F
Ie-87~Ih-87				3-NO_2
Ie-88~Ih-88				5-CF_3
Ie-89~Ih-89				2-OCH_3
Ie-90~Ih-90				5-OCF_3
Ie-91~Ih-91		CH_3	2	H

Ie-92~Ih-92				4-Cl
Ie-93~Ih-93				5-Cl
Ie-94~Ih-94				3,5-2Cl
Ie-95~Ih-95				4-CH_3
Ie-96~Ih-96				6-F
Ie-97~Ih-97				4-NO_2
Ie-98~Ih-98				4-CF_3
Ie-99~Ih-99				4-OCH_3
Ie-100~Ih-100				4-OCF_3
Ie-101~Ih-101			3	H
Ie-102~Ih-102				4-Cl
Ie-103~Ih-103				2-Cl
Ie-104~Ih-104				2,5-2Cl
Ie-105~Ih-105				4-CH_3
Ie-106~Ih-106				6-F
Ie-107~Ih-107				4-NO_2
Ie-108~Ih-108				4-CF_3
Ie-109~Ih-109				4-OCH_3
Ie-110~Ih-110				4-OCF_3
Ie-111~Ih-111			4	H
Ie-112~Ih-112				3-Cl
Ie-113~Ih-113				5-Cl
Ie-114~Ih-114				3,5-2Cl
Ie-115~Ih-115				3-CH_3
Ie-116~Ih-116				6-F
Ie-117~Ih-117				3-NO_2
Ie-118~Ih-118				5-CF_3
Ie-119~Ih-119				2-OCH_3
Ie-120~Ih-120				5-OCF_3
Ie-121~Ih-121	$(CH_3)_2CHOCO$	H	2	H

Ie-122~Ih-122				4-Cl
Ie-123~Ih-123				5-Cl
Ie-124~Ih-124				3,5-2Cl
Ie-125~Ih-125				4-CH_3
Ie-126~Ih-126				6-F
Ie-127~Ih-127				4-NO_2
Ie-128~Ih-128				4-CF_3
Ie-129~Ih-129				4-OCH_3
Ie-130~Ih-130				4-OCF_3
Ie-131~Ih-131			3	H
Ie-132~Ih-132				4-Cl
Ie-133~Ih-133				2-Cl
Ie-134~Ih-134				2,5-2Cl
Ie-135~Ih-135				4-CH_3
Ie-136~Ih-136				6-F
Ie-137~Ih-137				4-NO_2
Ie-138~Ih-138				4-CF_3
Ie-139~Ih-139				4-OCH_3
Ie-140~Ih-140				4-OCF_3
Ie-141~Ih-141			4	H
Ie-142~Ih-142				3-Cl
Ie-143~Ih-143				5-Cl
Ie-144~Ih-144				3,5-2Cl
Ie-145~Ih-145				3-CH_3
Ie-146~Ih-146				6-F
Ie-147~Ih-147				3-NO_2
Ie-148~Ih-148				5-CF_3
Ie-149~Ih-149				2-OCH_3
Ie-150~Ih-150				5-OCF_3
Ie-151~Ih-151		CH_3	2	H

Ie-152~Ih-152				4-Cl
Ie-153~Ih-153				5-Cl
Ie-154~Ih-154				3,5-2Cl
Ie-155~Ih-155				4-CH_3
Ie-156~Ih-156				6-F
Ie-157~Ih-157				4-NO_2
Ie-158~Ih-158				4-CF_3
Ie-159~Ih-159				4-OCH_3
Ie-160~Ih-160				4-OCF_3
Ie-161~Ih-161			3	H
Ie-162~Ih-162				4-Cl
Ie-163~Ih-163				2-Cl
Ie-164~Ih-164				2,5-2Cl
Ie-165~Ih-165				4-CH_3
Ie-166~Ih-166				6-F
Ie-167~Ih-167				4-NO_2
Ie-168~Ih-168				4-CF_3
Ie-169~Ih-169				4-OCH_3
Ie-170~Ih-170				4-OCF_3
Ie-171~Ih-171			4	H
Ie-172~Ih-172				3-Cl
Ie-173~Ih-173				5-Cl
Ie-174~Ih-174				3,5-2Cl
Ie-175~Ih-175				3-CH_3
Ie-176~Ih-176				6-F
Ie-177~Ih-177				3-NO_2
Ie-178~Ih-178				5-CF_3
Ie-179~Ih-179				2-OCH_3
Ie-180~Ih-180				5-OCF_3
Ie-181~Ih-181	$(CH_3)_3COCO$	H	2	H

Ie-182~Ih-182				4-Cl
Ie-183~Ih-183				5-Cl
Ie-184~Ih-184				3,5-2Cl
Ie-185~Ih-185				4-CH_3
Ie-186~Ih-186				6-F
Ie-187~Ih-187				4-NO_2
Ie-188~Ih-188				4-CF_3
Ie-189~Ih-189				4-OCH_3
Ie-190~Ih-190				4-OCF_3
Ie-191~Ih-191			3	H
Ie-192~Ih-192				4-Cl
Ie-193~Ih-193				2-Cl
Ie-194~Ih-194				2,5-2Cl
Ie-195~Ih-195				4-CH_3
Ie-196~Ih-196				6-F
Ie-197~Ih-197				4-NO_2
Ie-198~Ih-198				4-CF_3
Ie-199~Ih-199				4-OCH_3
Ie-200~Ih-200				4-OCF_3
Ie-201~Ih-201			4	H
Ie-202~Ih-202				3-Cl
Ie-203~Ih-203				5-Cl
Ie-204~Ih-204				3,5-2Cl
Ie-205~Ih-205				3-CH_3
Ie-206~Ih-206				6-F
Ie-207~Ih-207				3-NO_2
Ie-208~Ih-208				5-CF_3
Ie-209~Ih-209				2-OCH_3
Ie-210~Ih-210				5-OCF_3
Ie-211~Ih-211		CH_3	2	H

Ie-212~Ih-212				4-Cl
Ie-213~Ih-213				5-Cl
Ie-214~Ih-214				3,5-2Cl
Ie-215~Ih-215				4-CH_3
Ie-216~Ih-216				6-F
Ie-217~Ih-217				4-NO_2
Ie-218~Ih-218				4-CF_3
Ie-219~Ih-219				4-OCH_3
Ie-220~Ih-220				4-OCF_3
Ie-221~Ih-221			3	H
Ie-222~Ih-222				4-Cl
Ie-223~Ih-223				2-Cl
Ie-224~Ih-224				2,5-2Cl
Ie-225~Ih-225				4-CH_3
Ie-226~Ih-226				6-F
Ie-227~Ih-227				4-NO_2
Ie-228~Ih-228				4-CF_3
Ie-229~Ih-229				4-OCH_3
Ie-230~Ih-230				4-OCF_3
Ie-231~Ih-231			4	H
Ie-232~Ih-232				3-Cl
Ie-233~Ih-233				5-Cl
Ie-234~Ih-234				3,5-2Cl
Ie-235~Ih-235				3-CH_3
Ie-236~Ih-236				6-F
Ie-237~Ih-237				3-NO_2
Ie-238~Ih-238				5-CF_3
Ie-239~Ih-239				2-OCH_3
Ie-240~Ih-240				5-OCF_3
Ie-241~Ih-241	CN	H	2	H

Ie-242~Ih-242				4-Cl
Ie-243~Ih-243				5-Cl
Ie-244~Ih-244				3,5-2Cl
Ie-245~Ih-245				4-CH_3
Ie-246~Ih-246				6-F
Ie-247~Ih-247				4-NO_2
Ie-248~Ih-248				4-CF_3
Ie-249~Ih-249				4-OCH_3
Ie-250~Ih-250				4-OCF_3
Ie-251~Ih-251			3	H
Ie-252~Ih-252				4-Cl
Ie-253~Ih-253				2-Cl
Ie-254~Ih-254				2,5-2Cl
Ie-255~Ih-255				4-CH_3
Ie-256~Ih-256				6-F
Ie-257~Ih-257				4-NO_2
Ie-258~Ih-258				4-CF_3
Ie-259~Ih-259				4-OCH_3
Ie-260~Ih-260				4-OCF_3
Ie-261~Ih-261			4	H
Ie-262~Ih-262				3-Cl
Ie-263~Ih-263				5-Cl
Ie-264~Ih-264				3,5-2Cl
Ie-265~Ih-265				3-CH_3
Ie-267~Ih-267				6-F
Ie-268~Ih-268				3-NO_2
Ie-269~Ih-269				5-CF_3
Ie-270~Ih-270				2-OCH_3
Ie-271~Ih-271				5-OCF_3
Ie-272~Ih-272		CH_3	2	H

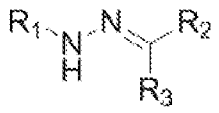
Ie-273~Ih-273				4-Cl
Ie-274~Ih-274				5-Cl
Ie-275~Ih-275				3,5-2Cl
Ie-276~Ih-276				4-CH_3
Ie-277~Ih-277				6-F
Ie-278~Ih-278				4-NO_2
Ie-279~Ih-279				4-CF_3
Ie-280~Ih-280				4-OCH_3
Ie-281~Ih-281				4-OCF_3
Ie-282~Ih-282			3	H
Ie-283~Ih-283				4-Cl
Ie-284~Ih-284				2-Cl
Ie-285~Ih-285				2,5-2Cl
Ie-286~Ih-286				4-CH_3
Ie-287~Ih-287				6-F
Ie-288~Ih-288				4-NO_2
Ie-289~Ih-289				4-CF_3
Ie-290~Ih-290				4-OCH_3
Ie-291~Ih-291				4-OCF_3
Ie-292~Ih-292			4	H
Ie-293~Ih-293				3-Cl
Ie-294~Ih-294				5-Cl
Ie-295~Ih-295				3,5-2Cl
Ie-296~Ih-296				3-CH_3
Ie-297~Ih-297				6-F
Ie-298~Ih-298				3-NO_2
Ie-299~Ih-299				5-CF_3
Ie-300~Ih-300				2-OCH_3
Ie-301~Ih-301				5-OCF_3
Ie-302~Ih-302	NH_2CO	H	2	H

Ie-303~Ih-303				4-Cl
Ie-304~Ih-304				5-Cl
Ie-306~Ih-305				3,5-2Cl
Ie-307~Ih-307				4-CH_3
Ie-308~Ih-308				6-F
Ie-309~Ih-309				4-NO_2
Ie-310~Ih-310				4-CF_3
Ie-311~Ih-311				4-OCH_3
Ie-312~Ih-312				4-OCF_3
Ie-313~Ih-313			3	H
Ie-314~Ih-314				4-Cl
Ie-315~Ih-315				2-Cl
Ie-316~Ih-316				2,5-2Cl
Ie-317~Ih-317				4-CH_3
Ie-318~Ih-318				6-F
Ie-319~Ih-319				4-NO_2
Ie-320~Ih-320				4-CF_3
Ie-321~Ih-321				4-OCH_3
Ie-322~Ih-322				4-OCF_3
Ie-323~Ih-323			4	H
Ie-324~Ih-324				3-Cl
Ie-325~Ih-325				5-Cl
Ie-326~Ih-326				3,5-2Cl
Ie-327~Ih-327				3-CH_3
Ie-328~Ih-328				6-F
Ie-329~Ih-329				3-NO_2
Ie-330~Ih-330				5-CF_3
Ie-331~Ih-331				2-OCH_3
Ie-332~Ih-332				5-OCF_3
Ie-333~Ih-333		CH_3	2	H

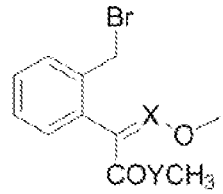
Ie-334~Ih-334				4-Cl
Ie-335~Ih-335				5-Cl
Ie-336~Ih-336				3,5-2Cl
Ie-337~Ih-337				4-CH_3
Ie-338~Ih-338				6-F
Ie-339~Ih-339				4-NO_2
Ie-340~Ih-340				4-CF_3
Ie-341~Ih-341				4-OCH_3
Ie-342~Ih-342				4-OCF_3
Ie-343~Ih-343			3	H
Ie-344~Ih-344				4-Cl
Ie-345~Ih-345				2-Cl
Ie-346~Ih-346				2,5-2Cl
Ie-347~Ih-347				4-CH_3
Ie-348~Ih-348				6-F
Ie-349~Ih-349				4-NO_2
Ie-350~Ih-350				4-CF_3
Ie-351~Ih-351				4-OCH_3
Ie-352~Ih-352				4-OCF_3
Ie-353~Ih-353			4	H
Ie-354~Ih-354				3-Cl
Ie-355~Ih-355				5-Cl
Ie-356~Ih-356				3,5-2Cl
Ie-357~Ih-357				3-CH_3
Ie-358~Ih-358				6-F
Ie-359~Ih-359				3-NO_2
Ie-360~Ih-360				5-CF_3
Ie-361~Ih-361				2-OCH_3
Ie-362~Ih-362				5-OCF_3

注：上表中与$(R_5)_n$相连的吡啶环中的 N 可位于 2、3 或 4 位。

本发明所提供的苄基脲类化合物（式 I 所示化合物）的制备方法，包括如下步骤：在催化剂存在下，将式 IV 所示化合物和式 V 所示化合物于有机溶剂中进行缩合反应，得到式 I 所示化合物。



式 IV



式 V

所述式 IV 中，R_1、R_1 和 R_3 的定义均同式 I；所述式 V 中，X 和 Y 的定义均同式 I。

上述制备方法中，所述催化剂为碱，所述碱选自氢化钠、氨基钠、氨基锂、二异丙基氨基锂、正丁基锂和苯基锂中的至少一种。

所述催化剂和式 IV 所示化合物的摩尔比为 1:（1.2~3）。

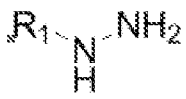
所述缩合反应的反应温度为-5~100℃，优选为 10~50℃，具体可为 25℃，反应时间为 2-12 h，具体可为 4-9 h。

所述式 IV 所示化合物和式 V 所示化合物的摩尔比为 1：（1-2），具体可为 1：（1-1.3）。

所述有机溶剂选自 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、N-甲基吡咯烷酮和乙二醇二甲醚中的至少一种。

所述缩合反应优选为按如下步骤进行：将催化剂和式 IV 所示化合物在有机溶剂中，于-10- 5℃下搅拌 0.5-2h，再向其中加入式 V 所示化合物于-5~100℃下反应 2-12 h，得到式 I 所示化合物。

上述制备方法中，式 IV 所示化合物按如下方法制备得到：将式 II 所示化合物和式 III 所示化合物于有机溶剂中进行反应，得到式 IV 所示化合物，



式 II



式 III

所述式 II 中，R_1 的定义同式 I；所述式 III 中，R_2 和 R_3 的定义均同式 I。

其中，II所示化合物和式III所示化合物的摩尔比为1：（1-2），具体可为1:1。

所述反应的反应温度为-20~50 ℃，反应时间为1-6 h。

所述有机溶剂为甲醇或乙醇。

所述式 II、式 III 和式 V 所示化合物均可通过商业途径购得，如：式 II 所示化合物具体可为烷基肼、芳基肼、酰基肼、烷氧羰基肼、氨基脲、氨基硫脲或氰基肼等

本发明的再一个目的是提供一种杀菌剂和/或杀虫剂组合物及其制备方法，该组合物包括苄基脲类化合物（式 I 所示化合物）和农业上可接受的载体，其中，该组合物中苄基脲类化合物（活性成分）的重量百分含量为0.1~99%，具体可为30~60%。

本发明所提供的杀菌剂和/或杀虫剂组合物的制备方法，包括如下步骤：将苄基脲类化合物（式 I 所示化合物）和农业上可接受的载体混合即可制备得到。

所述苄基脲类化合物既可为本发明的单一化合物，也可为本发明几种化合物的混合物。

所述农业上可接受的载体具有如下特点：1）与活性成分配制后便于施用于待处理的位点，例如：植物、种子或土壤；2）有利于贮存、运输或操作；3）可为是固体或液体，包括通常为气体但已压缩成液体的物质。总之，在配制农业上所用杀虫、杀菌组合物中常用的载体均可使用。

所述农业上可接受的载体具体可选自固体载体和/或液体载体。

所述固体载体选自天然或合成的硅酸盐、硫酸铵、硫酸钙、氧化硅酸铝、天然或合成的树脂、多氯苯酚、淀粉、膨润土和蜡中的至少一种，其中，所述天然或合成的硅酸盐具体可选自硅镁土、滑石、硅酸铝、硅藻土、云母、蒙脱石和硅酸钙中的至少一种，所述天然或合成的树脂具体可选自苯并呋喃树脂、苯乙烯聚合物（分子量为 5-20 万）和苯乙烯共聚物（如：苯乙烯-丁二烯共聚物）中的至少一种；所述蜡具体可选自蜂蜡和/或石蜡。

所述液体载体选自水、C_1-C_4 的醇、C_3-C_8 的酮、芳烃、石油馏分和 C_6-C_{12} 的氯代烃中的至少一种，其中，所述醇具体可为乙醇和/或乙二醇，

所述酮具体可为苯乙酮、丙酮、甲乙酮和环己酮中的至少一种，所述芳烃具体可为苯、甲苯和二甲苯中的至少一种，所述石油馏分具体可为煤油和/或矿物油，所述氯代烃具体可为四氯化碳、二氯甲烷和三氯乙烷中的至少一种。

一般杀菌剂和/或杀虫剂组合物通常会被加工成浓缩物的形式，并以此用于运输，在施用之前由使用者将其稀释。

为了利于稀释，本发明所提供的杀菌剂和/或杀虫剂组合物，还可包括表面活性剂。

所述表面活性剂的添加量为农业上用杀菌剂和/或杀虫剂中可接受的量即可。

所述表面活性剂选自乳化剂、分散剂、润湿剂和渗透剂中的至少一种。

所述乳化剂具体可选自农乳 500#（烷基苯黄酸钙），农乳 600#磷酸酯（苯基酚聚氧乙基醚）、农乳 700#（烷基酚甲醛树脂聚氧乙基醚）、农乳 1600#（苯乙基酚聚氧乙基聚丙烯基醚）、聚氧化烯基烷基芳基醚和环氧乙烷-环氧丙烷嵌段共聚物中的至少一种。

所述分散剂具体可选自聚羧酸盐、木质素磺酸盐、烷基酚聚氧乙烯甲醛缩合物硫酸盐、烷基苯磺酸钙盐、苯磺酸甲醛缩合物钠盐、硫酸月桂酸钠，磺化蓖麻油钠盐、磺酸烷基芳基酯钠，烷基酚聚氧乙烯嘧、脂肪酸聚氧乙烯酯和酯聚氧乙烯嘧中的至少一种。

所述润湿剂具体可选自十二烷基硫酸钠、十二烷基苯磺酸钠、拉开粉BX、皂角粉、蚕沙和无患子粉中的至少一种。

所述渗透剂具体可选自硅氧烷聚氧乙烯醚、磺酸烷基芳酯、 醇醚琥珀酸盐和酚醚琥珀酸盐中的至少一种。

当然，本发明所述杀菌剂和/或杀虫剂组合物中，还可适当添加其他助剂。

所述其他助剂的添加量为农业上用杀菌剂和/或杀虫剂中可接受的量即可。

所述其他助剂可选自崩解剂、消泡剂、抗冻剂和增稠剂中的至少一种。

所述崩解剂选自膨润土、尿素、硫酸铵、氯化铝和葡萄糖中的至少一种。

所述消泡剂选自硅油、硅酮类化合物、C10-C20 饱和脂肪酸类化合物、C8-C10 脂肪醇类化合物中的至少一种。

所述抗冻剂选自乙二醇、丙二醇、丙三醇和聚乙二醇中的至少一种。

所述增稠剂选自黄原酸胶、聚乙烯醇和聚乙二醇中的至少一种。

本发明所制备得到的杀菌剂和/或杀虫剂组合物中，可按照本领域技术人员所公知的方法，加入相应成分，从而制备得到可湿性粉剂、粉剂、颗粒剂、浓乳剂、乳油，悬浮剂、气雾剂或烟雾剂等多种剂型。

同时，可根据不同的作物及病害施用有效量的本发明的杀菌剂和/或杀虫剂组合物，可用叶面喷雾、种子处理或土壤处理的方法实施。

在某些方面，可在本发明的杀菌剂和/或杀虫剂组合物中加入一种或多种其它杀菌剂，使其产生附加的优点和效果；亦可将式 I 所示化合物与其它杀菌剂和/或杀虫剂混用。

此外，本发明所提供的式 I 所示化合物及其组合物在制备植物杀菌剂和/或杀虫剂中的应用也属于本发明的保护范围。

本发明的式 I 所示化合物具有广谱而优异的杀菌活性，可用于防治在多种作物上由四大致病真菌纲：子囊菌、担子菌、半知菌和卵菌纲病害引起的病害。在很低的剂量下即可获得很好的防治效果。同时，该类式 I 所示化合物具有一定的内吸性并可用作叶面和土壤杀菌剂，防治多种作物上的病害。具体可防止如下病害：辣椒疫病、番茄早疫病、番茄晚疫病、水稻稻瘟病、小麦叶斑病、苹果轮纹病、水稻纹枯病、水稻稻瘟病、水稻稻曲病、水稻恶苗病、小麦白粉病、油菜菌核病、黄瓜霜霉病、黄瓜枯萎病、黄瓜灰霉病、黄瓜白粉病或苹果白粉病。

此外，本发明的部分式 I 所示化合物还具有较好的杀虫和杀螨活性，如：Ia-84、Id-397、Ih-259 等，可用于防治多种作物上害虫和螨。

本发明制备得到苄基脲类化合物的侧链为苄基脲结构，该苄基脲类化合物及含其的组合物在小剂量下即可防治植物（如：农作物：辣椒、番茄、水稻、小麦、苹果、油菜和黄瓜等）有害真菌和害虫（如：粘虫、小菜蛾、桃蚜和朱砂叶螨等），具有广谱而优异的杀菌和杀虫效果。

附图说明

图 1 为式 I 所示化合物的制备流程图。

实施发明的最佳方式

下面通过具体实施例对本发明进行说明，但本发明并不局限于此。

下述实施例中所述实验方法，如无特殊说明，均为常规方法；所述试剂和材料，如无特殊说明，均可从商业途径获得。

一、式 I 所示化合物的制备实施例如下：相应的制备流程图如图 1 所示：

实施例 1、制备化合物 Ia-4：

在 100mL 三口瓶中加入含有 0.93g (6.9mmol)1-苯亚甲基-2-甲基肼（1-benzylidene-2-methylhydrazine）的 DMF 溶液 15mL，降温至 5℃以下，加入 0.53g (12mmol) 质量分数为 70% NaH 油分散粒剂，搅拌 1h 后，加入(*E*)-2-(2-溴甲基)苯基-2-甲氧亚氨基乙酸甲酯 2.35g (8.2 mmol)，升温至室温（25℃）继续反应 8h。加水淬灭，有灰色固体析出，柱层析得白色粉末 2.2g，产率 82%，熔点 78-80℃。

^{1}H NMR(300MHz, $CDCl_3$) δ，2.93(s, 3H), 3.04(s, 3H), 3.75(s, 3H), 3.81(s, 3H), 3.85(s, 2H), 7.22-7.95(m, 9H), 8.11(s, 1H).

^{13}C NMR (75MHz, $CDCl_3$) δ 23.0, 44.2, 50.6, 59.1, 60.2, 104.6, 126.2, 126.8, 127.4, 128.2, 128.6, 128.9, 130.8, 133.0, 137.5, 158.4, 164.0, 168.5.

编号 Ia-1~Ia-14 至 Id-1~Id-14 的化合物均按实施例 1 中的方法制备得到。

其中，化合物 Ia-11：灰白色粉末，产率为 77%，熔点 77-79℃，^{1}H NMR 和 ^{13}C NMR 如下：

^{1}H NMR (300MHz, $CDCl_3$) δ 1.23(S, 9H), 2.95(s, 3H), 3.77(S, 3H), 3.80(s, 3H), 3.81(s, 2H), 7.21-7.89(m, 9H), 8.13(s, 1H).

^{13}C NMR (75MHz, $CDCl_3$) δ 17.7, 28.1, 52.5, 52.8, 60.0, 77.2, 104.6, 126.2, 126.8, 127.4, 128.4, 128.8, 128.9, 130.5, 131.1, 133.6, 137.2, 158.4, 164.0, 168.8。

化合物 Ib-11：白色粉末，熔点 102-104℃，产率为 82%，^{1}H NMR 和 ^{13}C NMR 如下：

^{1}H NMR(300MHz, $CDCl_3$) δ 1.27(s, 9H), 2.73(s, 3H), 2.95(s, 3H), 3.80(s, 3H), 3.81(s, 2H), 7.21-7.95(m, 9H), 8.01(s, 1H).

^{13}C NMR(75MHz, $CDCl_3$) δ 17.5, 26.3, 28.7, 51.4, 59.8, 77.6, 104.1, 126.1, 126.8, 127.9, 128.0, 128.8, 128.9, 130.7, 131.2, 133.4, 137.6, 158.4, 168.2, 172.5。

化合物 Ic-11：淡黄色粉末，熔点 86-88℃，产率为 73%，^{1}H NMR 和 ^{13}C NMR 如下：

^{1}H NMR(300MHz, $CDCl_3$) δ 1.28(s, 9H), 2.97(s, 3H), 3.72(s, 3H), 3.80(s, 2H), 3.96(s, 3H), 7.24-7.96(m, 9H);

^{13}C NMR(75MHz, $CDCl_3$) δ 17.3, 28.3, 52.5, 52.7, 64.3, 77.4, 123.0, 125.3, 127.1, 128.2, 128.8, 130.8, 131.0, 131.1, 131.7, 137.5, 149.7, 163.7, 168.8。

化合物 Id-11：白色粉末，熔点 108-110℃，产率为 89%，^{1}H NMR 和 ^{13}C NMR 如下：

^{1}H NMR(300MHz, $CDCl_3$) δ 1.32(s, 9H), 2.66(s, 3H), 2.98(s, 3H), 3.82(s, 2H), 3.96(s, 3H), 7.50-7.93(m, 9H);

^{13}C NMR(75MHz, $CDCl_3$) δ 17.8, 26.2, 28.6, 64.4, 77.5, 123.7, 125.0, 127.4, 128.2, 128.6, 130.8, 131.2, 131.4, 131.9, 137.1, 151.7, 164.2, 168.8。

实施例 2：制备化合物 Ic-109：

在 100ml 三口瓶中加入 2-(1-(4-氯苯基)亚乙基)肼基羧酸乙酯(0.5g, 0.0021mol)，DMF 15mL，降温至 5℃以下，加入 0.13g(0.00315mol)质量分数为 70% NaH 油分散粒剂，搅拌 1h，后加入(*E*)-2-(2-溴甲基)苯基-2-甲氧亚氨基乙酸甲酯 0.72g(0.0025mol)，升温至室温（25℃）继续反应 9h, 加水淬灭，有固体析出，柱层析得淡黄色固体 0.71g，产率 77%，熔点 123-125 ℃，^{1}H NMR 和 ^{13}C NMR 如下：

^{1}H NMR (300 MHz, DMSO) δ 7.80 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H), 7.50 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H), 7.39~7.34 (m,, 3H), 7.16~7.15 (m, 1H), 4.62 (s, 2H), 4.08 (q, *J* = 7.0 Hz, 2H), 3.93 (s, 3H), 3.66 (s, 3H), 1.99 (s, 3H), 1.17 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H).

^{13}C NMR (75 MHz, DMSO) δ 169.65, 162.93, 152.44, 148.94, 135.86, 135.80, 135.61, 130.08, 129.42, 128.88, 128.71, 128.65, 127.38, 63.52, 61.89, 52.65, 52.20, 40.62, 40.34, 40.07, 39.79, 39.51, 39.23, 38.95, 16.82, 14.56.

编号 Ia-15~Ia-264 至 Id-15~Id-264、Ie-1~Ie-240 至 Ih-1~Ih-240 的化合物均按实施例 2 中的方法制备得到。

其中，化合物 Ic-228：白色粉末，熔点 126-128℃，产率为 70%，^{1}H NMR 和 ^{13}C NMR 如下：

^{1}H NMR (300 MHz, DMSO) δ 8.26 (d, *J* = 9.1 Hz, 2H), 8.01 (d, *J* = 9.1 Hz, 2H), 7.42 – 7.26 (m, 3H), 7.14 (m, 1H), 4.64 (s, 2H), 3.93 (s, 3H), 3.66 (s, 3H), 2.04 (s, 3H), 1.39 (s, 9H).

^{13}C NMR (75 MHz, DMSO) δ 168.25, 162.95, 151.06, 148.96, 148.65, 143.16, 135.95, 130.09, 129.37, 128.88, 128.72, 128.27, 127.37, 123.72, 81.12, 63.55, 52.67, 27.99, 17.35.

化合物 Ic-259：白色固体，熔点 149-151℃，产率为 79%，^{1}H NMR 和 ^{13}C NMR 如下：

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ 8.38 – 8.30 (m, 1H), 8.14~8.12 (m, 1H), 8.02~7.99 (m, 1H), 7.53~7.50 (m, 2H), 7.42 – 7.29 (m, 2H), 7.17~7.13 (m, 2H), 4.99 (s, 2H), 4.14 (s, 3H), 3.96 (s, 3H), 1.62 (s, 9H).

^{13}C NMR (75 MHz, DMSO) δ 163.07, 152.96, 148.75, 148.39, 138.12, 136.76, 133.58, 132.69, 130.62, 129.93, 129.51, 128.84, 127.47, 125.78, 123.82, 120.84, 81.92, 63.77, 52.97, 45.88, 28.02.

化合物 If-222：白色固体，熔点 162-164℃，产率为 76%，^{1}H NMR 和 ^{13}C NMR 如下：

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ 1.38(s, 9H), 2.95(s, 3H), 3.68(s, 3H), 3.93(s, 3H), 6.10(s, 2H), 7.10-7.71(m, 5H), 8.54(d, 1H), 9.04(d, 1H)；

^{13}C NMR (75 MHz, DMSO) δ 17.3, 28.5, 51.4, 52.8, 64.1, 84.4, 121.5, 124.3, 125.0, 125.2, 126.8, 130.0, 130.6, 136.9, 139.1, 149.7, 152.4, 153.4, 154.7, 163.5, 168.8.

实施例 3、制备化合物 If-283：

在 100ml 三口瓶中加入(0.5g, 2.3 mmol) 2-((6-氯吡啶-3-基)亚甲基)-1-

腈基肼，DMF 15mL，降温至 5℃以下，加入 0.12g (3.3 mmol) 质量分数为 70% NaH 油分散粒剂，搅拌 1h 后加入 0.79 g (2.8 mmol) (*E*)-2-(2-溴甲基)苯基-2-甲氧亚氨基乙酸甲酯，升温至室温（25℃）继续反应 5h。加水淬灭，有固体析出，柱层析纯化得黄色粉末 0.73g，产率 80%，熔点 170-172℃，^{1}H NMR 和 ^{13}C NMR 如下：

^{1}H NMR (300 MHz, DMSO) δ 8.69 (d, *J* = 1.9 Hz, 1H), 8.12 (dd, *J* = 8.4, 2.6 Hz, 1H), 7.60 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H), 7.50-40 (m, 3H), 7.26-7.21 (m, 1H), 4.60 (s, 2H), 3.94 (s, 3H), 3.70 (s, 3H), 2.38 (s, 3H).

^{13}C NMR (75 MHz, DMSO) δ 162.86, 162.06, 152.22, 148.84, 148.43, 137.94, 132.94, 131.80, 130.82, 130.23, 129.73, 129.20, 128.65, 124.39, 112.95, 63.72, 58.31, 52.86, 15.96.

编号 Ia-265~Ia-330 至 Id-265~Id-330、Ie-241~Ie-301 至 Ih-241~Ih-301 的化合物均按实施例 3 中的方法制备得到。

其中，化合物 Ic-296：白色固体，熔点 156-158℃，产率为 71%，^{1}H NMR 和 ^{13}C NMR 如下：

^{1}H NMR (300 MHz, DMSO) δ 7.71-7.58 (m, 2H), 7.54-7.35 (m,, 6H), 7.31 – 7.14 (m, 1H), 4.57 (s, 2H), 3.94 (s, 3H), 3.70 (s, 3H), 2.35 (s, 3H).

^{13}C NMR (75 MHz, DMSO) δ 165.61, 162.85, 148.87, 136.54, 133.09, 130.94, 130.83, 130.17, 129.68, 129.19, 128.74, 128.56, 127.03, 113.53, 63.70, 58.18, 52.82, 16.22.

化合物 Ic-315：白色固体，熔点 172-174℃，产率为 73%，^{1}H NMR 和 ^{13}C NMR 如下：

^{1}H NMR (300 MHz, DMSO) δ 7.91 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 7.80 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 7.55~7.49 (m, 3H), 7.29 ~ 7.26 (m, 1H), 4.62 (s, 2H), 3.94 (s, 3H), 3.70 (s, 3H), 2.40 (s, 3H).

^{13}C NMR (75 MHz, DMSO) δ 163.73, 162.85, 148.85, 140.46, 132.96, 130.94, 130.81, 130.52, 130.15, 129.71, 129.22, 128.62, 127.85, 126.00, 125.67, 125.62, 122.39, 112.97, 63.70, 58.38, 52.65, 16.33.

实施例 4、制备化合物 Ic-361：

在 100mL 三口瓶中加入含有 0.41g(2.3mmol)2-(1-苯基亚乙基)肼基甲

酰胺的 DMF 溶液 15mL，降温至 5℃以下，加入 0.12g (3.3 mmol) 质量分数为 70% NaH 油分散粒剂，搅拌 1h 后加入 0.79 g (2.8 mmol) (*E*)-2-(2-溴甲基)苯基-2-甲氧亚氨基乙酸甲酯，升温至室温（25℃）继续反应 4h。加水淬灭，有固体析出，柱层析纯化得白色粉末，产率 65%，熔点 184-186 ℃，^{1}H NMR 和 ^{13}C NMR 如下：

^{1}H NMR (300 MHz, DMSO) δ 2.93(s, 3H), 3.62(s, 3H), 3.95(s, 3H), 5.92(s, 2H), 7.12-7.86(m, 9H), 8.11(bs, 2H)；

^{13}C NMR (75 MHz, DMSO) δ 19.3, 51.2, 52.8, 64.4, 122.7, 125.6, 126.8, 128.0, 129.0, 130.5, 130.8, 131.1, 136.9, 137.4, 149.0, 155.2, 163.3, 170.0.

编号 Ia-331~Ia-394 至 Id-331~Id-394、Ie-302~Ie-362 至 Ih-302~IH-362 的化合物均按实施例 4 中的方法制备得到。

其中化合物 Ia-336：白色固体，产率 74%，mp 207-209 ℃，^{1}H NMR 和 ^{13}C NMR 如下：

^{1}H NMR (300 MHz, DMSO) δ 3.23 (s, 3H), 3.76 (s, 3H), 6.31 (s, 2H), 7.18-7.75 (m, 10H), 8.41 (bs, 1H)；

^{13}C NMR (75 MHz, DMSO) δ 49.5, 50.6, 59.1, 104.7, 125.6, 126.5, 127.7, 128.2, 129.1, 129.8, 130.0, 130.6, 133.5, 134.6, 143.5, 155.4, 158.2, 164.7.

化合物 Ie-331：白色固体，产率 56%，mp 241-243 ℃，^{1}H NMR 和 ^{13}C NMR 如下：

^{1}H NMR (300 MHz, DMSO) δ 3.36 (s, 3H), 3.62 (s, 3H), 3.77 (s, 3H), 6.34 (s, 2H), 7.03 (s, 1H), 7.21-7.74 (m, 9H), 8.49 (s, 1H)；

^{13}C NMR (75 MHz, DMSO) δ 49.4, 50.3, 54.1, 59.5, 104.2, 115.6, 116.2, 126.2, 126.6, 127.7, 129.9, 134.1, 134.6, 140.5, 146.9, 155.3, 157.1, 158.3, 164.5.

实施例 5、制备化合物 Ic-400：

在 100mL 三口瓶中加入含有 0.64 g(2.3 mmol) 2-(1-(4-氯苯基)亚乙基)肼基硫代甲酰胺的 DMF 15mL，降温至 5℃以下，加入 0.12g (3.3 mmol) 质量分数为 70% NaH 油分散粒剂，搅拌 1h 后加入 0.79 g (2.8 mmol) (*E*)-2-(2-溴甲基)苯基-2-甲氧亚氨基乙酸甲酯，升温至室温（25℃）继续反应 4h。加水淬灭，有白色固体析出，柱层析，得白色粉末，产率 72%，熔点

178-180℃，^{1}H NMR 和 ^{13}C NMR 如下：

^{1}H NMR (300 MHz, DMSO) δ 2.90(s, 3H), 3.58(s, 3H), 3.63(s, 3H), 5.69(s, 2H), 7.21-7.86(m, 8H), 8.01(bs, 2H)；

^{13}C NMR (75 MHz, DMSO) δ 20.3, 52.0, 56.4, 64.0, 121.4, 125.3, 126.5, 128.1, 128.8, 130.0, 130.7, 135.4, 136.8, 136.9, 149.2, 163.6, 170.1, 176.6.

编号 Ia-395~Ia-402 至 Id-395~Id-402 的化合物均按实施例 5 中的方法制备得到。

其中化合物 Ia-400：白色固体，产率 70%，mp 211-213 ℃，^{1}H NMR 和 ^{13}C NMR 如下：

^{1}H NMR (300 MHz, DMSO) δ 2.95(s, 3H), 3.53 (s, 3H), 3.72 (s, 3H), 5.60 (s, 2H), 7.12 (s, 1H), 7.20-7.94 (m, 8H), 8.41 (bs, 2H)；

^{13}C NMR (75 MHz, DMSO) δ 21.1, 50.7, 57.2, 59.6, 105.0, 126.0, 126.4, 127.3, 128.2, 128.9, 129.9, 132.5, 134.1, 135.6, 136.6, 158.4, 164.3, 170.0, 176.2.

化合物 Ic-397：白色固体，产率 64%，mp 257-259 ℃，^{1}H NMR 和 ^{13}C NMR 如下：

^{1}H NMR (300 MHz, DMSO) δ 3.64 (s, 3H), 4.00 (s, 3H), 5.85 (s, 2H), 7.23-8.62 (m, 11H).

^{13}C NMR (75 MHz, DMSO) δ 50.7, 56.6, 64.3, 121.5, 123.7, 124.0, 124.9, 126.0, 129.6, 131.1, 136.3, 139.3, 146.2, 149.7, 150.0, 163.5, 176.0.

实施例 6、制备化合物 Ic-404：

在 100ml 三口瓶中加入含有 0.58 g(2.3 mmol) N'-(1-(4-氯苯基)亚乙基)特戊酰肼的 MF 15mL，降温至 5℃以下，加入 0.12g (3.3 mmol) 质量分数为 70% NaH 油分散粒剂，搅拌 1h 后加入 0.79 g (2.8 mmol) (*E*)-2-(2-溴甲基)苯基-2-甲氧亚氨基乙酸甲酯，升温至室温（25℃）继续反应 4h。加水淬灭，有白色固体析出，柱层析，得白色粉末，产率 46%，熔点 148-150 ℃，^{1}H NMR 和 ^{13}C NMR 如下：

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ 1.24(s, 9H), 2.90(s, 3H), 3.65(s, 3H), 3.88(s, 3H), 6.04(s, 2H), 7.20-7.88(m, 8H)；

^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ 20.0, 28.6, 39.5, 50.7, 52.7, 64.3, 122.0,

125.3, 126.8, 128.2, 128.9, 130.1, 130.8, 135.6, 136.6, 136.9, 149.7, 163.7, 170.1, 183.0.

编号 Ia-403~Ia-405 至 Id-403~Id-405 的化合物均按实施例 6 中的方法制备得到。

其中化合物 Ic-403：白色固体，产率 78%，mp 195-197 ℃，^{1}H NMR 和 ^{13}C NMR 如下：

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ 2.16(s, 3H), 2.91 (s, 3H), 3.66 (s, 3H), 3.92 (s, 3H), 6.14 (s, 2H), 7.21-7.954 (m, 9H).

^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ 20.0, 24.6, 49.4, 52.8, 64.5, 120.9, 125.2, 126.5, 128.0, 128.4, 130.0, 130.7, 130.9, 136.3, 136.9, 149.1, 163.0, 168.2, 170.3.

化合物 Id-403：白色固体，产率 68%，mp 207-209 ℃，^{1}H NMR 和 ^{13}C NMR 如下：

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ 2.14 (s, 3H), 2.77 (s, 3H), 3.00 (s, 3H), 3.92 (s, 3H), 6.19 (s, 2H), 7.28-8.06 (m, 10H).

^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ 20.2, 24.9, 26.0, 49.8, 63.8, 120.6, 125.0, 126.1, 128.2, 128.7, 130.5, 131.1, 132.8, 136.3, 137.2, 151.4, 163.6, 168.7, 170.3.

二、包含式 I 所示化合物的组合物的实施例如下：（以下各组分均以重量百分含量计，活性组分折百后计量加入）

实施例 7、制备含有 50%式 I 所示化合物的可湿性粉剂：

可湿性粉剂的组成：式 I 所示化合物 50%、分散剂聚羧酸盐 5%、润湿剂十二烷基硫酸钠 3%、固体载体或崩解剂膨润土 42%；将各组分按所述比例混合得到混合物，对其进行气流粉碎，即可制得 50%可湿性粉剂。

实施例 8、制备含有 30%式 I 所示化合物的乳油：

乳油的组成：式 I 所示化合物 30%、乳化剂聚氧化烯基烷基芳基醚 12%、渗透剂磺酸烷基芳酯 10%、液体载体环己酮 48%；将各组分按所述比例混合得到 30%化合物的透明溶液。

实施例 9、制备含有 60%式 I 化合物的水分散粒剂：

水分散粒剂的组成：式 I 所示化合物 70%、分散剂烷基苯磺酸钙盐

3%、分散剂木质素磺酸盐 3%、润湿剂十二烷基硫酸钠 4%、固体载体或填料淀粉 20%；将各组分按所述比例混合制得 70%式 I 化合物的水分散粒剂。

三、生物活性测定：

实施例 10、杀菌活性测定：

用本发明式 I 化合物对植物的各种菌病害进行试验，试验方法如下：采用活体盆栽测定方法：将待测的式 I 化合物原药（即纯的式 I 化合物）用少量 N,N-二甲基甲酰胺溶解，用水稀释至所需刻度，涉及实验组和对照组：实验组为喷雾施药到植物试材上，24h 后进行病害接种；对照组未喷雾施药到植物试材上，24h 后进行病害接种；将两组植物试材均放置于恒温恒湿（25±2℃，相对湿度 60%）培养箱中，使感染继续，待对照组充分发病后（通常为一周），进行评估调查，部分测试结果如下：

当喷雾施药剂量为 500ppm 时，Ia-1~Id-1 至 Ia-405~Id-405 中的大部分化合物对辣椒疫病和小麦白粉病的防效为 100%，当喷雾施药剂量为 50ppm 时，Ia-1~Id-1 至 Ia-405~Id-405 的化合物防效为 70-100%。

当喷雾施药剂量为 100ppm 时，化合物 Ia-66、Ia-87、Ib-75、Ic-124、Ic-299、Id-238、If182、Ig217、Ih-261、Ij-53 等对辣椒疫病和小麦白粉病的防效均为 100%，防效的计算公式如下：

防效=(1-药剂处理后病情指数/空白对照病情指数)×100%

选取 Ic-299 与现有产品嘧菌酯分别作其杀菌活性试验，试验结果如下表 1 所示：

表 1、杀菌活性对比试验结果

化合物	抑制率（%）(100mg/L，活体喷雾)						
	棉花立枯	辣椒疫霉	番茄晚疫	苹果轮纹	西瓜炭疽	瓜果腐霉	黄瓜灰霉
嘧菌酯	46.2	37.0	62.2	62.5	51.1	49.3	51.1
Ic-299	64.2	44.7	55.1	82.1	47.2	58.3	75.0

当喷雾施药剂量为 50ppm 时，化合物 Ia-87、Ic-124、Ih-261 对番茄早疫病、水稻稻瘟病、小麦叶斑病、苹果轮纹病、水稻纹枯病、水稻稻瘟病、水稻稻曲病、水稻恶苗病、油菜菌核病、黄瓜霜霉病、黄瓜灰霉病和黄瓜白粉病的防效均超过 80%。

实施例 11、杀虫杀螨活性测定：

对昆虫和螨类进行了杀虫活性测定，测定的方法如下：将式 I 化合物用少量 N,N-二甲基甲酰胺溶解，用水稀释至所需刻度；

以粘虫、小菜蛾、桃蚜和朱砂叶螨为供试材料，用 airbrush 喷雾法进行杀虫活性测定，airbrush 喷雾处理的压力为 10psi，喷液量为 0.5ml。处理后 2-3 日后，调查供试材料的死亡率，部分测试结果如下：

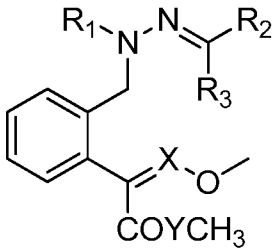
当 airbrush 喷雾法的施药剂量为 500 ppm 时，化合物 Ic-315、Ih246、Id-374 对粘虫、小菜蛾、桃蚜、朱砂叶螨死亡率均超过 60%。

工业应用

本发明提供的式 I 所示化合物具有广谱而优异的杀菌活性，可用于防治在多种作物上由四大致病真菌纲：子囊菌、担子菌、半知菌和卵菌纲病害引起的病害。在低剂量下即可获得很好的防治效果，在植物杀菌剂和/或杀虫剂中有广泛的应用。

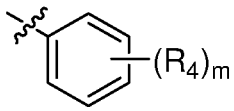
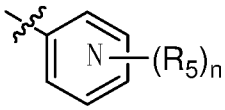
权利要求

1、式 I 所示化合物：



式 I

所述式 I 中，X 选自 CH 或 N；Y 选自 O、S 和 NH 中的任一种；R_1 选自 C_1-C_8 的烷基、烯丙基、炔丙基、苄基、苯甲酰基、C_1~C_5 的脂肪酰基、C_1~C_5 的烷氧羰基、氰基、氨基甲酰基和硫代氨基甲酰基中的任一种；R_2 选自 C_1-C_{12} 烷基、Q_1 和 Q_2 中的任一种；R_3 选自氢、C_1-C_5 的烷基、Q_1 和 Q_2 中的任一种；

Q_1=  Q_2= 

其中，所述 Q_1 和 Q_2 中，R_4 和 R_5 均选自氢、C_1-C_5 的烷基、C_1-C_5 的烷氧基、C_1-C_5 的氟代烷基、C_1-C_5 的氟代烷氧基、卤素、硝基、氰基、苯氧基、吡啶氧基、甲磺酰基和三氟甲磺酰基中的至少一种，所述卤素选自氟、氯、溴和碘中的任一种；m=0-5；n=0-4；

R_4 的结合位点为剩余的 5 个结合位点中的至少一个，其中，当 m>1 时，R_4 相同或不同；R_5 的结合位点为剩余 4 个结合位点中的至少一个，其中，当 n>1 时，R_5 相同或不同，其中，Q_2 中，N 位于 2、3 和 4 位中的任一处。

2、根据权利要求 1 所述的式 I 所示化合物，其特征在于：所述式 I 中，Y 选自 O 或 NH；R_1 选自 C_1~C_4 的直链或支链烷氧羰基、苯甲酰基、氰基、氨基甲酰基和硫代氨基甲酰基中的任一种；R_2 选自 Q_1 或 Q_2；R_3 选自氢或 C_1-C_2 的烷基；

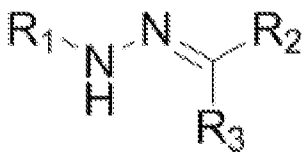
其中，所述 Q_1 和 Q_2 中，R_4 和 R_5 均选自 C_1-C_5 的烷基、三氟甲基、三氟甲氧基、苯氧基、卤素、硝基、氰基、吡啶氧基、甲磺酰基和三氟甲磺酰基中的至少一种；m=0-3，n=0-2。

3、根据权利要求 2 所述的式 I 所示化合物，其特征在于：所述式 I

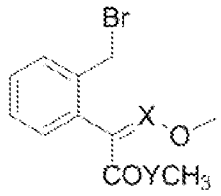
中，R_1选自C_1~C_4的直链或支链烷氧羰基、或者氰基；R_3选自氢或甲基；

其中，所述Q_1和Q_2中，R_4和R_5均选自三氟甲基、三氟甲氧基、苯氧基、氟、氯、硝基、氰基、吡啶氧基、甲磺酰基和三氟甲磺酰基中的至少一种。

4、权利要求 1-3 中任一项所述的式 I 所示化合物的制备方法，包括如下步骤：在催化剂存在下，将式 IV 所示化合物和式 V 所示化合物于有机溶剂中进行缩合反应，得到式 I 所示化合物；



式 IV



式 V

所述式 IV 中，R_1、R_1和R_3的定义均同式 I；所述式 V 中，X 和 Y 的定义均同式 I。

5、根据权利要求 4 所述的式 I 所示化合物的制备方法，其特征在于：所述催化剂为碱，所述碱选自氢化钠、氨基钠、氨基锂、二异丙基氨基锂、正丁基锂和苯基锂中的至少一种；

所述催化剂和式 IV 所示化合物的摩尔比为 1:（1.2~3）；

所述缩合反应的反应温度为-5~100℃，反应时间为 2-12 h；

所述式 IV 所示化合物和式 V 所示化合物的摩尔比为 1：（1-2）；

所述有机溶剂选自 N,N-二甲基甲酰胺、N-甲基吡咯烷酮和乙二醇二甲醚中的至少一种。

6、根据权利要求 4 或 5 所述的式 I 所示化合物的制备方法，其特征在于：所述缩合反应按如下步骤进行：将催化剂和式 IV 所示化合物在有机溶剂中，于-10- 5℃下搅拌 0.5-2h，再向其中加入式 V 所示化合物于-5~100℃下反应 2-12 h，得到式 I 所示化合物；

式 IV 所示化合物按如下方法制备得到：将式 II 所示化合物和式 III 所示化合物于有机溶剂中进行反应，得到式 IV 所示化合物；





式 II 式 III

所述式 II 中，R_1 的定义同式 I；所述式 III 中，R_2 和 R_3 的定义均同式 I；

其中，II 所示化合物和式 III 所示化合物的摩尔比为 1：（1-2）；

所述反应的反应温度为-20~50℃，反应时间为 1-6 h；

所述有机溶剂为甲醇或乙醇。

7、一种组合物，包括权利要求 1-3 中任一项所述的式 I 所示化合物和农业上可接受的载体，其中，该组合物中式 I 所示化合物的重量百分含量为 0.1~99%。

8、根据权利要求 7 所述的组合物，其特征在于：所述农业上可接受的载体选自固体载体和/或液体载体；

所述固体载体选自天然或合成的硅酸盐、硫酸铵、硫酸钙、氧化硅酸铝、天然或合成的树脂、多氯苯酚、淀粉、膨润土和蜡中的至少一种，其中，所述天然或合成的硅酸盐选自硅镁土、滑石、硅酸铝、硅藻土、云母、蒙脱石和硅酸钙中的至少一种，所述天然或合成的树脂选自苯并呋喃树脂、苯乙烯聚合物和苯乙烯共聚物中的至少一种；所述蜡选自蜂蜡和/或石蜡；

所述液体载体选自水、C_1-C_4 的醇、C_3-C_8 的酮、芳烃、石油馏分和 C_6-C_{12} 的氯代烃中的至少一种，其中，所述醇为乙醇和/或乙二醇；所述酮为苯乙酮、丙酮、甲乙酮和环己酮中的至少一种；所述芳烃为苯、甲苯和二甲苯中的至少一种；所述石油馏分为煤油和/或矿物油；所述氯代烃为四氯化碳、二氯甲烷和三氯乙烷中的至少一种。

9、根据权利要求 7 或 8 所述的组合物，其特征在于：所述组合物中，还包括表面活性剂；

所述表面活性剂选自乳化剂、分散剂、润湿剂和渗透剂中的至少一种；

所述乳化剂选自烷基苯黄酸钙，苯基酚聚氧乙基醚、烷基酚甲醛树脂聚氧乙基醚、苯乙基酚聚氧乙基聚丙烯基醚、聚氧化烯基烷基芳基醚和环氧乙烷-环氧丙烷嵌段共聚物中的至少一种；

所述分散剂选自聚羧酸盐、木质素磺酸盐、烷基酚聚氧乙烯甲醛缩合

物硫酸盐、烷基苯磺酸钙盐、苯磺酸甲醛缩合物钠盐、硫酸月桂酸钠，磺化蓖麻油钠盐、磺酸烷基芳基酯钠，烷基酚聚氧乙烯嘧、脂肪酸聚氧乙烯酯和酯聚氧乙烯嘧中的至少一种；

所述润湿剂选自十二烷基硫酸钠、十二烷基苯磺酸钠、拉开粉 BX、皂角粉、蚕沙和无患子粉中的至少一种；

所述组合物中，还包括其他助剂；

所述其他助剂选自崩解剂、消泡剂、抗冻剂和增稠剂中的至少一种；

所述崩解剂选自膨润土、尿素、硫酸铵、氯化铝和葡萄糖中的至少一种；

所述消泡剂选自硅油、硅酮类化合物、C10- C20 饱和脂肪酸类化合物、C8- C10 脂肪醇类化合物中的至少一种；

所述抗冻剂选自乙二醇、丙二醇、丙三醇和聚乙二醇中的至少一种；

所述的增稠剂选自黄原酸胶、聚乙烯醇和聚乙二醇中的至少一种。

10、权利要求 1-3 中任一项所述的式 I 所示化合物和/或权利要求 7-9 中任一项所述的组合物在制备植物杀菌剂和/或杀虫剂中的应用。

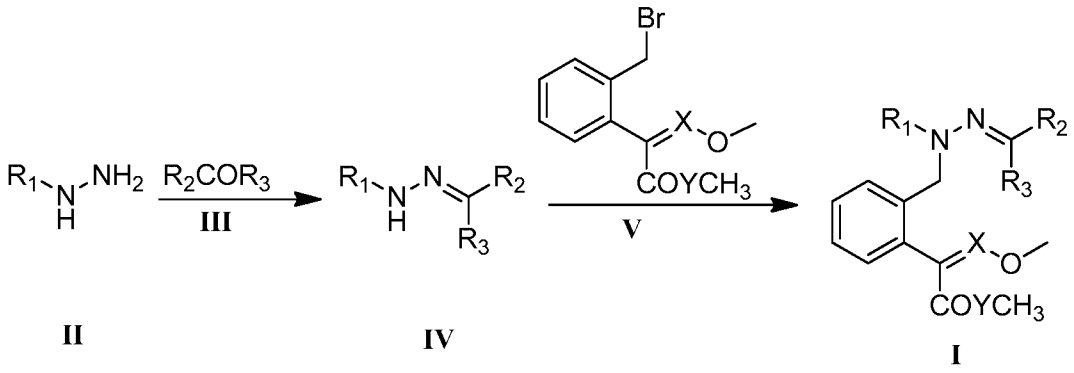

R1
N
H
NH2
R2COR3
III
II
R1
N
H
N
R2
R3
IV
Br
X
O
COYCH3
V
R1
N
N
R2
R3
X
O
COYCH3
I

图 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2015/000489

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C 251/86 (2006.01) i; C07C 251/76 (2006.01) i; C07C 251/74 (2006.01) i; A01N 35/10 (2006.01) i; A01P 3/00 (2006.01) i; A01P 7/00 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC: C07C, A01N, A01P

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNABS, CNKI, VEN, DWPI, SIPOABS, Registry, Caplus, ISI web of knowledge: methoxy, the structure of formula I, Benzylhydrazone, hydrazone, strobilurin, acrylic ester, acrylamide, pesticide, insecticide, fungicide

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 1099747 A (NIHON NOHYAKU CO., LTD.), 08 March 1995 (08.03.1995), description, pages 8 and 44-47, table 1, and embodiments 1 and 2	1-4, 7-10
Y	CN 1099747 A (NIHON NOHYAKU CO., LTD.), 08 March 1995 (08.03.1995), description, pages 8 and 44-47, table 1, and embodiments 1 and 2	5-6
Y	CN 102015654 A (BASF SE), 13 April 2011 (13.04.2011), description, pages 10 and 11	5-6
A	CN 104557620 A (CHINA AGRICULTURAL UNIVERSITY), 29 April 2015 (29.04.2015), the whole document	1-10
A	CN 104557619 A (CHINA AGRICULTURAL UNIVERSITY), 29 April 2015 (29.04.2015), the whole document	1-10
A	WO 2013181579 A2 (EISAI R & D MAN CO., LTD.), 05 December 2013 (05.12.2013), the whole document	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
06 September 2015 (06.09.2015)	**19 January 2016 (19.01.2016)**
Name and mailing address of the ISA/CN: State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No.: (86-10) 62019451	Authorized officer **TIAN, Ruizeng** Telephone No.: (86-10), **010-62084379**

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 2009)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2015/000489

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 1099747 A	08 March 1995	AU 5948294 A	17 November 1994
		EP 0622355 A3	22 March 1995
		EP 0622355 A2	02 November 1994
		CA 2121457 A1	31 October 1994
		AU 660874 B2	06 July 1995
CN 102015654 A	13 April 2011	CA 2725446 A1	12 November 2009
		US 8598222 B2	03 December 2013
		JP 5587293 B2	10 September 2014
		WO 2009135808 A2	12 November 2009
		BR PI0911767 A2	28 July 2015
		AU 2009243550 A1	12 November 2009
		WO 2009135808 A3	21 January 2010
		EA 019312 B1	28 February 2014
		JP 2011519889 A	14 July 2011
		EP 2288597 A2	02 March 2011
		KR 20110011652 A	08 February 2011
		CN 102015654 B	12 March 2014
		IL 208541 A	28 May 2014
		ES 2525807 T3	30 December 2014
		IL 208541 D0	30 December 2010
		AR 071673 A1	07 July 2010
		US 2011172436 A1	14 July 2011
		DK 2288597 T3	26 January 2015
		EA 201001736 A1	30 June 2011
		MX 2010011433 A	12 November 2010
		EP 2288597 B1	29 October 2014
		AU 2009243550 B2	26 June 2014
CN 104557620 A	29 April 2015	None	
CN 104557619 A	29 April 2015	None	
WO 2013181579 A2	05 December 2013	CA 2874445 A1	05 December 2013
		US 2013324547 A1	05 December 2013
		PE 02202015 A1	14 February 2015
		WO 2013181579 A3	27 March 2014
		AR 091236 A1	21 January 2015
		PH 12014502660 A1	21 January 2015
		KR 20150016366 A	11 February 2015
		TW 201402575 A	16 January 2014
		CN 104507939 A	08 April 2015
		IL 235986 A	01 February 2015
		EP 2855476 A2	08 April 2015
		AU 2013267204 A1	29 January 2015

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2015/000489

A. 主题的分类

C07C 251/86(2006.01)i; C07C 251/76(2006.01)i; C07C 251/74(2006.01)i; A01N 35/10(2006.01)i; A01P 3/00(2006.01)i; A01P 7/00(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

C07C, A01N, A01P

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称，和使用的检索词（如使用）)

CNABS、CNKI、VEN、DWPI、SIPOABS、Registry、Caplus、ISI web of knowledge：苄基腙、腙、甲氧基、丙烯酸酯、丙烯酰胺、农药、杀虫剂、杀菌剂、式Ⅰ结构； Benzylhydrazone, hydrazone, strobilurin, acrylic ester, acrylamide, pesticide, insecticide, fungicide

C. 相关文件

类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
X	CN 1099747 A (日本农药株式会社) 1995年 3月 8日 (1995-03-08) 说明书第8、44-47页，表1，实施例1-2	1-4，7-10
Y	CN 1099747 A (日本农药株式会社) 1995年 3月 8日 (1995-03-08) 说明书第8、44-47页，表1，实施例1-2	5-6
Y	CN 102015654 A (巴斯夫欧洲公司) 2011年 4月 13日 (2011-04-13) 说明书第10-11页	5-6
A	CN 104557620 A (中国农业大学) 2015年 4月 29日 (2015-04-29) 全文	1-10
A	CN 104557619 A (中国农业大学) 2015年 4月 29日 (2015-04-29) 全文	1-10
A	WO 2013181579 A2 (EISAI R&D MAN CO LTD) 2013年 12月 5日 (2013-12-05) 全文	1-10

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。

☑ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型：

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件，或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件（如具体说明的）

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布，与申请不相抵触，但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件，单独考虑该文件，认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件，当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时，要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期	国际检索报告邮寄日期
2015年 9月 6日	2016年 1月 19日
ISA/CN的名称和邮寄地址 中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451	受权官员 田瑞增 电话号码 (86-10)010-62084379

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2015/000489

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	1099747	A	1995年 3月 8日	AU	5948294	A	1994年 11月 17日
				EP	0622355	A3	1995年 3月 22日
				EP	0622355	A2	1994年 11月 2日
				CA	2121457	A1	1994年 10月 31日
				AU	660874	B2	1995年 7月 6日
CN	102015654	A	2011年 4月 13日	CA	2725446	A1	2009年 11月 12日
				US	8598222	B2	2013年 12月 3日
				JP	5587293	B2	2014年 9月 10日
				WO	2009135808	A2	2009年 11月 12日
				BR	PI0911767	A2	2015年 7月 28日
				AU	2009243550	A1	2009年 11月 12日
				WO	2009135808	A3	2010年 1月 21日
				EA	019312	B1	2014年 2月 28日
				JP	2011519889	A	2011年 7月 14日
				EP	2288597	A2	2011年 3月 2日
				KR	20110011652	A	2011年 2月 8日
				CN	102015654	B	2014年 3月 12日
				IL	208541	A	2014年 5月 28日
				ES	2525807	T3	2014年 12月 30日
				IL	208541	D0	2010年 12月 30日
				AR	071673	A1	2010年 7月 7日
				US	2011172436	A1	2011年 7月 14日
				DK	2288597	T3	2015年 1月 26日
				EA	201001736	A1	2011年 6月 30日
				MX	2010011433	A	2010年 11月 12日
				EP	2288597	B1	2014年 10月 29日
				AU	2009243550	B2	2014年 6月 26日
CN	104557620	A	2015年 4月 29日		无		
CN	104557619	A	2015年 4月 29日		无		
WO	2013181579	A2	2013年 12月 5日	CA	2874445	A1	2013年 12月 5日
				US	2013324547	A1	2013年 12月 5日
				PE	02202015	A1	2015年 2月 14日
				WO	2013181579	A3	2014年 3月 27日
				AR	091236	A1	2015年 1月 21日
				PH	12014502660	A1	2015年 1月 21日
				KR	20150016366	A	2015年 2月 11日
				TW	201402575	A	2014年 1月 16日
				CN	104507939	A	2015年 4月 8日
				IL	235986	A	2015年 2月 1日
				EP	2855476	A2	2015年 4月 8日
				AU	2013267204	A1	2015年 1月 29日