

[19] 中华人民共和国专利局

[51] Int.Cl.⁴

C07C147 / 06
A01N 47 / 24



[12] 发明专利申请公开说明书

[11] CN 88 1 01280 A

CN 88 1 01280 A

[43] 公开日 1988 年 9 月 21 日

[21] 申请号 88 1 01280

[22] 申请日 88.3.11

[30] 优先权

[32] 87.3.11 [33] DE [31] P3707687.6

[71] 申请人 拜尔公司

地址 联邦德国莱沃库森

[72] 发明人 克里斯塔·费斯特 威廉·布兰德斯

史蒂芬·杜茨曼 格德·汉斯勒

卡尔-海因茨·谷克

[74] 专利代理机构 中国专利代理有限公司

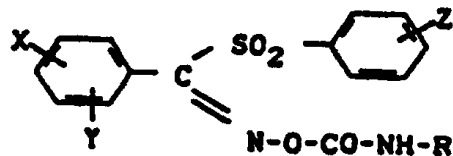
代理人 林玉贞

[54] 发明名称 苯甲醛肟氨基甲酸酯衍生物

[57] 摘要

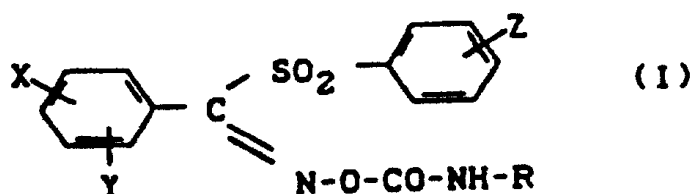
式(1)所示苯甲醛肟氨基甲酸酯衍生物的制备方法及其防治害虫的应用,以及某些新的起始化合物的制备方法,式(I)为:

式中: X, Y, Z 和 R 如说明书所定义.



881A05390 / 20-442

1. 下列式 (I) 苯甲醛肟氨基甲酸酯衍生物:



式中:

X 代表氢或卤素,

Y 代表卤素或烷基,

Z 代表氢、卤素、烷基、烷氧基或卤代烷基, 和

R 代表烷基, 卤代烷基, 氰基烷基, 以及苯基或苯基烷基, 后两者由相同或不同的取代基任意地单取代至多取代, 或者 R 代表甲苯磺酰基, 或者是由相同的或不同的取代基单取代至多取代的环烷基,

上述化合物式中 X 代表 2-氯, Y 代表 6-氯, Z 代表 4-甲基, R 代表前述取代基者除外。

2. 权利要求 1 所述式 (I) 苯甲醛肟氨基甲酸酯衍生物, 式中:

X 代表氢或卤素,

Y 代表卤素, 或含 1 至 4 个碳原子的直链或支链烷基,

Z 代表氢, 卤素, 各种含 1 至 4 个碳原子, 并且如有必要, 可含 1 至 9 个相同或不同卤素原子的直链或支链烷基, 烷氧基或卤代烷基, 和

R 代表含 1 至 6 个碳原子的直链或支链烷基, 含有 1 至 10 个碳原子和 1 至 9 个相同或不同卤素原子的直链或支链卤代烷基, 在烷基上含 1 至 8 个碳原子的氰基烷基, 苯基或在其直链或支链烷基部分含 1 至 4 个碳原子的苯基烷基, 该苯基或苯基烷基任意地各自由下列取代基单取代至五取代, 这些取代基包括: 卤素, 含有 1 至 6 个碳原子的直链或支链烷基, 含有 1 至 4 个碳原子的直链或支链烷氧基, 或各种含有 1 至 4 个

碳原子并含有1至9个相同或不同卤素原子的直链或支链卤代烷基和卤代烷氧基，各取代基可以是相同的或不同的，R还代表甲苯磺酰基，或者代表由含1至4个碳原子的直链或支链烷基任意地单取代至五取代的含5至7个碳原子的环烷基，各取代基可以是相同的或不同的。

上述化合物式中X代表2-氯，Y代表6-氯，Z代表4-甲基，R代表前述取代基者除外。

3. 权利要求1所述式(I)苯甲醛肟氨基甲酸酯衍生物，式中：

X代表氢，氟或氯，

Y代表氟，氯，甲基，乙基，正丙基或异丙基，

Z代表氢，氟，氯，含1至3个碳原子的直链或支链烷基，烷氧基，或含1至3个碳原子和1至5个相同或不同卤素原子的卤代烷基，和

R代表含1至4个碳原子的直链或支链烷基，含1至8个碳原子和1至5个相同或不同卤素原子的直链或支链卤代烷基，在烷基部分含1至6个碳原子的氰基烷基，例如：3-或5-氟基正戊基，由下列取代基任意地单取代，二取代或三取代的苯基，这些取代基包括：氟，氯，含1至3个碳原子的直链或支链烷基，含1或2个碳原子的烷氧基，含1或2个碳原子和1至5个相同或不同卤素原子的卤代烷基，和含1或2个碳原子和1至5个相同或不同卤素原子的卤代烷氧基，各取代基可以是相同的或不同的，苯甲基或苯乙基，其中每一个均由含1至3个碳原子的烷基任意地单取代。二取代或三取代，R还代表甲苯磺酰基，或者代表由含1至3个碳原子的直链或支链烷基任意地单取代，二取代或三取代的含5至7个碳原子的环烷基，各取代基可以是相同的或不同的。

上述化合物式中X代表2-氯，Y代表6-氯，Z代表4-甲基，R定义如前所述者除外。

4. 权利要求1所述式(I)苯甲醛肟氨基甲酸酯衍生物，式中：

X代表氢，氟或氯，

Y 代表氟，氯或甲基，

Z 代表氢，氟，氯，甲基，甲氧基，三氯甲基，三氟甲基，或二氯氟代甲基，和

R 代表甲基，乙基，正丙基，异丙基，正丁基，仲丁基，异丁基，叔丁基，6-氯正己基，5-氟基己戊基，由下列取代基单取代，二取代或三取代的苯基，这些取代基包括：甲基，乙基，正丙基，异丙基，甲氧基，乙氧基，三氟甲基，三氟甲氧基，氟，氯，各取代基可以是相同的或不同的，R 代表苄基，甲苯磺酰基，环己基或由甲基或乙基单取代，二取代或三取代的环己基，各取代基可以是相同的或不同的，

上述化合物式中X 代表2-氯，Y 代表6-氯，Z 代表4-甲基，R 代表前述取代基者除外。

5. 权利要求1 所述式(I) 苯甲醛肟氨基甲酸酯衍生物，式中：

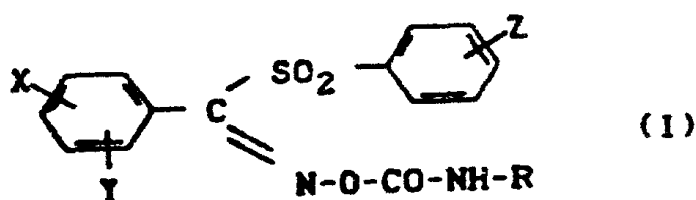
X 代表2-氯，2-氟，4-氯或氢，

Y 代表4-氯，6-氯，6-氟，或4-甲基，

Z 代表氢，4-氯，4-氟，3-三氟甲基，或4-甲氧基，和

R 代表甲基，乙基，正丙基，异丙基，正丁基，异丁基，叔丁基，6-氯正己基，5-氟基正戊基，苯基，4-三氟甲氧基苯基，2-，3-或4-甲基苯基，3-氯-4- 甲基苯基，3-甲基-4- 氯苯基，3-或4-氯苯基，3,4-或3,5-二氯苯基，3-三氟甲基苯基，4-乙氧基苯基，3-氯-4- 三氟甲基苯基或3,6-二异丙基苯基，苄基，甲苯磺酰基，环己基，3,5,5-三甲基-环己基，或4-甲基环己基。

6. 制备式(I) 苯甲醛肟氨基甲酸酯衍生物的方法，



式中：

X 代表氢或卤素，

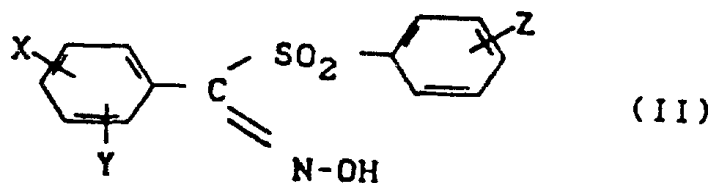
Y 代表卤素或烷基，

Z 代表氢，卤素，烷基，烷氧基或卤代烷基，和

R 代表烷基，卤代烷基，氰基烷基，还代表苯基或苯基烷基，后两者由相同或不同的取代基单取代至多取代，或者R 代表甲苯磺酰基，或由相同或不同取代基任意地单取代至多取代的环烷基。

上述化合物式中X 代表2-氯，Y 代表6-氯，Z 代表4-甲基，R 代表前述取代基，

该方法的特征在于：在适当的溶剂或稀释剂中，于 0℃至 100℃，式(II) α - 苯磺酰基苯甲醛肟与式(III) 异氰酸酯反应，式(II) 为：



式(III) 为



式中X,Y,Z 和R 定义如前。

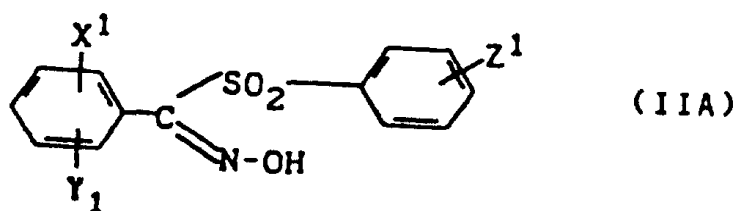
7 . 杀虫剂，其特征在于这些杀虫剂至少含有一个权利要求1 和6 所述式(I) 苯甲醛肟氨基甲酸酯衍生物。

8 . 权利要求1 和6 所述式(I) 苯甲醛肟氨基甲酸酯衍生物用于防治害虫。

9 . 防治害虫的方法，其特征在于使权利要求1 和6 所述式(I) 苯甲醛肟氨基甲酸酯衍生物作用于害虫和/ 或作用于这些害虫的滋生环境。

10 . 制备杀虫剂的方法，其特征在于将权利要求1 和6 所述式(I) 苯甲醛肟氨基甲酸酯衍生物与填料和/ 或表面活性剂混合。

11 . 式(II A)苯甲醛肟



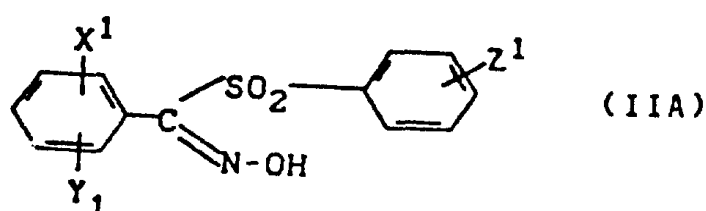
式中：

X' 代表氢，2-氟或2-氯，

Y' 代表4-氯，6-氯或6-氟，和

Z' 代表4-氟，4-氯，3-三氟甲基或4-甲氧基和Z'，如果取代基X'和Y'中至少有一个代表氟的话，Z'还代表氢或4-甲基。

1 2 . 制备式(IIA)苯甲醛肟的方法，式(IIA)为：

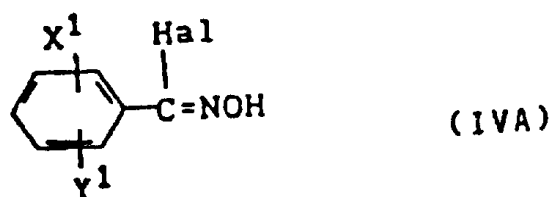


式中：

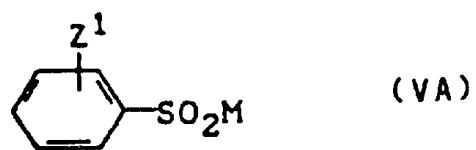
X' 代表氢，2-氟或2-氯，

Y' 代表4-氯，6-氯或6-氟，

Z' 代表4-氟，4-氯，3-三氟甲基或4-甲氧基，和如果取代基X'和Y'中至少有一个代表氟的话，Z'还代表氢或4-甲基，该方法的特征在于在适宜的溶剂中，在适宜的酸结合剂存在下，于 0℃至60℃，式(IVA) α-卤代苯甲醛肟与式(VA)苯基亚磺酸反应，式(IVA)为：



式(VA)为：



式中：

X' ， Y' 和 Z' 定义如前所述，

Hal 代表卤素和

M 代表氢或等当量的碱金属，

13 . 权利要求11和12所述式(IIA)苯甲醛肟用于防治害虫。

苯甲醛肟氨基甲酸酯衍生物

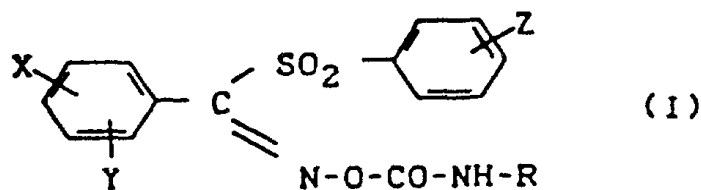
本发明涉及新的苯甲醛肟氨基甲酸酯衍生物及其制备方法和它们作为杀虫剂的应用，以及其中某些属于新的前体化合物。

已公开了大量的苯甲醛肟类化合物，如： α -苯醋酰基-2,6-二氯苯甲醛肟。更重要的是，这类化合物在用作植保剂时可用来防治小麦腥黑粉病（参见：瑞士专利423,350）。

此外，已知苯甲醛肟氨基甲酸酯类衍生物可用作杀真菌剂（参见：DE-OS（德国公开说明书）3,520,943）。

但是，在某些条件下（如：低施药量）其作用是不能令人满意。

现已发现了一类新的式（I）结构苯甲醛肟氨基甲酸酯衍生物：



式中：

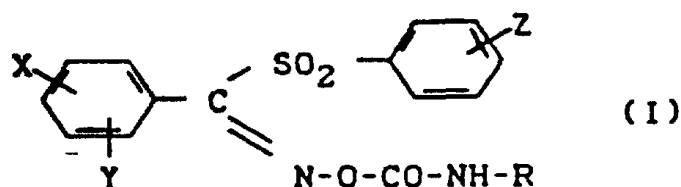
X 代表氢和卤素，

Y 代表卤素和烷基，

Z 代表氢，卤素，烷基，烷氧基，或卤代烷基，

R 代表烷基，卤代烷基，氰基烷基，以及苯基或苯基烷基，后两者任意地由相同的或不同的取代基单取代至多取代，R 或者代表甲苯磺酰基或环烷基，后者任意地由相同的或不同的取代基单取代至多取代（上述化合物中X 代表2-氯，Y 代表6-氯，Z 代表4-甲基，R 代表前述基团的化合物除外）。

此外还发现，如有必要，于 0℃ 至 100℃，在溶剂或稀释剂存在下，下列式(Ⅱ) α- 苯磺酰基苯甲醛肟和式(Ⅲ) 异氰酸酯反应，可得到式(Ⅰ) 的苯甲醛肟氨基甲酸酯衍生物：式(Ⅰ) 为：



式中：

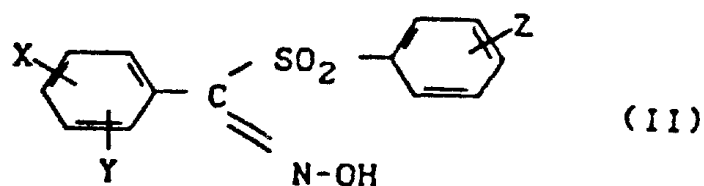
X 代表氢或卤素，

Y 代表卤素和烷基，

Z 代表氢，卤素，烷基，烷氧基或卤代烷基，

R 代表烷基，卤代烷基，氰代烷基，以及苯基或苯基烷基，后两者由相同的或不同的取代基单取代至多取代，或者R 代表甲苯磺酰基，或环烷基，后者任意地由相同的或不同的取代基进行单取代至多取代(上述化合物式中X 代表2-氯，Y 代表6-氯，Z 代表4-甲基，R 代表前述基团的化合物除外)。

式(Ⅱ) 为：



式(Ⅲ) 为：



式(Ⅱ) (Ⅲ) 中，X,Y,Z 和R 具有上述意义。

本发明所述式(Ⅰ) 苯甲醛肟氨基甲酸酯衍生物具有很强的生物特性，尤其是杀真菌特性。

令人惊奇的是，与已知的先有技术化合物，甚至结构上十分相似和 / 或具有相同作用的化合物相比，本发明所述化合物的活性，尤其是杀

真菌活性要比前者强得多。

按本发明方法可以制得本发明所述式(I)化合物的顺式或反式异构体, 或以不同比例组合的该顺, 反异构体的混合物。本发明涉及纯净的异构体或异构体混合物两者。

式(I)对本发明所述苯甲醛肟氨基甲酸酯衍生物作了一般规定。其中优选的式(I)化合物为:

式中:

X 代表氢或卤素,

Y 代表卤素, 或具有1-4 个碳原子的直链或支链烷基,

Z 代表氢, 卤素, 在所有情况下, Z 还代表具有1-4 个碳原子的, 如有必要, 含1-9 个相同或不同卤素原子的直链或支链烷基, 烷氧基或卤代烷基, 和

R 代表含1-6 个碳原子的直链或支链烷基, 含1-10个碳原子和1-9 个相同或不同卤原子的直链或支链卤代烷基, 在烷基部分含1-8 个碳原子的氰基烷基, 苯基或在直链或支链烷基部分含1-4 个碳原子的苯基烷基, 并且所说各个苯基或苯基烷基任意地由下列基团单取代至五取代: 卤素, 含1-6 个碳原子的直链或支链烷基, 含1-4 个碳原子的直链或支链烷氧基, 或含有1-4 个碳原子直链或支链卤代烷基或卤代烷氧基, 并且在每一种情况下, 含1-9 个相同或不同的卤素原子, 各取代基可以是相同或不同的, R 还代表甲苯磺酰基, 或含5-7 个碳原子的, 由含1-4 个碳原子的直链或支链烷基任意单取代至五取代的环烷基, 各取代基可以是相同或不同的,

上述化合物或中X 代表2-氯, Y 代表6-氯, Z 代表4-甲基, R 代表前述基团者除外。

具体的优选的式(I)化合物为:

式中:

X 代表氢，氟，或氯，

Y 代表氟，氯，甲基，乙基，正丙基或异丙基，

Z 代表氢，氟，氯，含1-3 个碳原子和1-5 个相同或不同卤素原子（如：氟和氯）的直链或支链烷基，烷氧基或卤代烷基，和

R 代表含1-4 个碳原子的直链或支链烷基，如：甲基，乙基，正丙基，异丙基，正丁基，异丁基，仲丁基，叔丁基，含 1-8个碳原子和1-5 个相同或不同卤原子（如：氟，氯，溴，碘）的直链或支链卤代烷基，如：2-氯乙基，3-氯正丙基，4-氯正丁基，4-氯正戊基，6-氯正己基，在烷基部分含1-6 个碳原子的氟基烷基，如：3-或5-氟基正戊基，任意由下列基团单取代，二取代或三取代的苯基，这些基团包括：氟，氯含1-3 个碳原子的直链或支链烷基，含1 或2 个碳原子的烷氧基，含1 或2 个碳原子和1 至5 个相同或不同卤素原子的卤代烷基，含1 或2 个碳原子和1 至5 个相同或不同卤素原子的卤代烷氧基，各取代基可以是相同或不同的，苯甲基或苯乙基，各自任意地由含1-3 个碳原子的烷基单取代，二取代或三取代，R 还代表甲苯磺酰基，或含5-7 个碳原子的环烷基，该环烷基任意地由含1-3 个碳原子的直链或支链烷基单取代，二取代或三取代，各取代基可以是相同或不同的，

上述化合物式中X 代表2-氟，Y 代表6-氟，Z 代表4-甲基，R 定义如前述者除外。

除特别指明外，卤素代表氟，氯，溴或碘，尤其是氟或氯。

更具体的优选式（I）化合物为：

式中：

X 代表氢，氟或氯，

Y 代表氟，氯或甲基，

Z 代表氢，氟，氯，甲基，甲氧基，三氯甲基，三氟甲基或二氯氟代甲基，和

R 代表甲基，乙基，正丙基，异丙基，正丁基，仲丁基，异丁基，叔丁基，6-氯正己基，5-氟基正戊基，由下列取代基单取代，二取代，或三取代的苯基；这些取代基为甲基，乙基，正丙基，异丙基，甲氧基，乙氧基，三氟甲基，三氟甲氧基，氯，氟，各取代基可以是相同或不同，R 还代表苄基，甲苯磺酰基，环己基，或由甲基或乙基单取代，二取代或三取代的环己基，各取代基可以是相同的或不同的，

上述化合物式中X 代表2-氯，Y 代表6-氯，Z 代表4-甲基，R 代表前述取代基者除外。

更具体地说，可以推荐的式(I) 化合物为式中：

X 代表2-氯，2-氟，4-氯，或氢，

Y 代表4-氯，6-氯，6-氟或4-甲基，

Z 代表氢，4-氯，4-氟，3-三氟甲基，或4-甲氧基，和

R 代表甲基，乙基，正丙基，异丙基，正丁基，异丁基，叔丁基，6-氯正己基，5-氟基正戊基，苯基，4-三氟甲氧基苯基，2-，3-或4-甲基苯基，3-氯-4- 甲基苯基，3-甲基-4- 氯苯基，3-或4-氯苯基，3,4-或3,5-二氯苯基，3-三氟甲基苯基，4-乙氧基苯基，3-氯-4- 三氟甲基苯基或3,6-二- 异丙基苯基，苄基，甲苯磺酰基，环己基，3,5,5-三甲基- 环己基，或4-甲基环己基，以及式中：

X 代表2-氟，

Y 代表6-氟，

Z 代表氢，4-氯，4-氟，或4-甲基，和

R 定义如前述。

另外的式(I) 化合物式中：

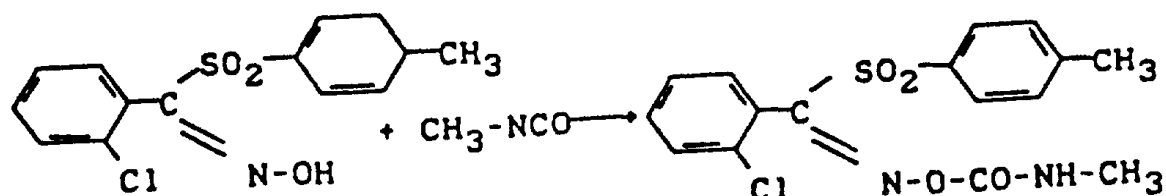
X 代表氢，

Y 代表6-氯，

Z 代表4-甲基，和

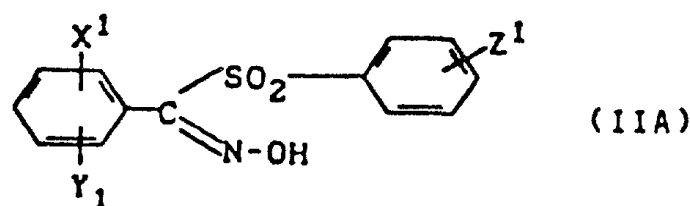
R 代表甲基，乙基，正丙基，异丙基，正丁基，异丁基，叔丁基，6-氯正己基，5-氟基正戊基，苯基，4-三氟甲氧基苯基，2-，3-或4-甲基苯基，3-氯-4-甲基苯基，3-甲基-4-氯苯基，3-或4-氯苯基，3,4-或3,5-二氯苯基，3-三氟甲基苯基，4-乙氧基苯基，3-氯-4-三氟甲基苯基，或3,6-二-异丙基苯基，苄基，甲苯磺酰基，环己基，3,5,5-三甲基环己基或4-甲基环己基。

如果用 α -(4-甲基苯磺酰基)-2-氯苯甲醛肟和异氰酸甲酯作起始原料，可用下列反应式代表本发明所述方法的反应过程：



式(II)对用于实施本发明所述方法的起始原料的 α -苯磺酰基苯甲醛肟作了规定。就其制备方法而言，其中某些化合物是已知的(参见：例如，美国专利3,234,255；瑞士专利：423,350；Synthesis 1974(1)，p. 49-51，Tetrahedron 1975，31(6) pp.597-600)。

新的，并作为本发明的组成部分的是下列式(IIA)化合物：



式中：

X' 代表氢，2-氯或2-氟。

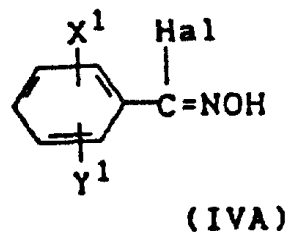
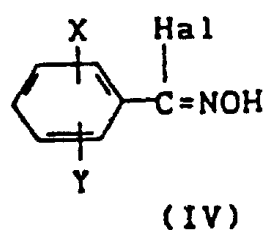
Y' 代表未4-氯，6-氯或6-氟，

Z' 代表4-氟，4-氯，3-三氟甲基或4-甲氧基和

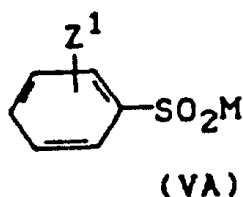
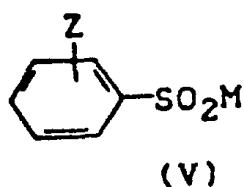
Z'：如果X'和Y'取代基中至少有一个代表氟，那么Z'还代表氢或4-

甲基。

根据需要，在溶剂存在下，并在酸结合剂存在下，于 $0^{\circ}\text{C} - 60^{\circ}\text{C}$ ，下列式 (IV) 或 (IVA) 的 α - 卤代苯甲醛肟与分别与下列式 (V) 和 (VA) 苯基亚磺酸反应，可以得到已知的和新的式 (II) 和 (IIA) 化合物，式 (IV) 或 (IVA) 为：



式 (V) 和 (VA) 为：



式中：

X, Y, Z, X', Y' 和 Z' 定义如前述，

Hal 代表卤素，最好是氯，和

M 代表氢或等当量的碱金属，

在适当的施药量下，式 (II) 和 (IIA) 化合物也呈现杀真菌作用。

在适当的溶剂或稀释剂中，即可实施用于制备式 (II) 和 (IIA) 起始化合物的方法。适当的溶剂最好是醇，如甲醇。

反应温度可以在相当大的范围内变化。一般该方法的反应温度在 $0 - 60^{\circ}\text{C}$ 之间，最好在 $15 - 30^{\circ}\text{C}$ 之间。

式 (III) 对另一用作起始原料的异氰酸酯作了一般规定，这些异氰酸酯是已知的有机化合物。

本发明所述方法可以在适当的溶剂或稀释剂中实施。按一般原理，

所有的惰性有机溶剂都是适宜的。最好采用下列溶剂，如：烷烃，任意的氯代烃，例如：苯，甲苯，二甲苯，二氯甲烷，氯仿，四氯化碳，氯代苯，二氯苯。

反应温度可以在相当宽的范围内改变。一般该方法的反应温度在 0-100℃ 之间，最好在 15-50℃ 之间。

当实施本发明所述方法时，反应物之间以近似等摩尔量反应，以惯用方式处理反应混合物，具体地讲，抽滤，洗涤，干燥沉淀出的反应物，或蒸发反应溶液，用有机溶剂（如：醚）研磨残留物。

如有必要，可以加入几滴碱（如：三乙胺）诱发反应。

本发明所述活性化合物具有很强的生物作用，因此，实际上可用来防治害虫。这些活性化合物适用于作为杀虫剂，尤其是用作杀真菌剂。

在植保中采用杀真菌剂防治根肿目菌，卵菌亚纲，壶菌科菌，接合菌亚纲，子囊菌纲，担子菌纲，半知菌纲。

在植保中采用杀菌剂防治假单孢菌 (Pseudomonaceae)，根瘤菌 (Rhizobiaceae)，肠杆菌 (Enterobacteriaceae)，棒状杆菌 (Corynebacteriaceae)，链球菌 (Streptomycetaceae)。

可以列举出（但决不限于）某些属于上述菌属的真菌性和细菌性的病原性微生物：黄杆菌类，如：Xanthomonas compestris pv. oryzae；假单孢菌类，如：Pseudomonas syringae pv. Lachrymans 欧氏植病杆菌类，如：梨火疫病欧氏杆菌 (Erwinia amylovora)；Pythium Species，例如 Pythium ultimum；疫霉菌类，如：Phytophthora infestans；假霜霉菌类，如 Pseudoperonospora humuli 或 Pseudoperonospora cubensis；单轴霉菌类，如：Plasmopara viticola；霜霉菌类，如：Peronospora pisi 或 P. brassicae；白粉菌类，如：Erysiphe graminis；球壳霉菌类，如：黄瓜白粉病球壳霉菌 (Sphaerotheca fuliginea)；足球霉菌类，如：苹果白粉病霉菌 (Podosphaera Leucotricha)；黑星菌类，如：

苹果黑星病菌 (Venturia inaequalis), 核亚菌属类, 如: Pyrenophora teres 或麦类秆锈病 (P. graminea) (conidia form: Drechslera, syn: Helminthosporium), 旋孢霉菌类, 如: 小麦根腐病旋孢霉菌 (Cochliobolus sativus) (conidia form: Drechslera, syn: Helminthosporium), 单孢锈菌类, 如: 菜豆单孢锈菌 (Vromyces appendiculatus), 双孢锈菌类, 如 Puccinia recondita, 腥黑粉菌类, 如: 小麦网腥黑穗病菌 (Tilletia caries), 黑粉菌类如大麦散黑穗病菌 (Ustilago nuda) 或燕麦散黑穗病菌 (Ustilago avenae), 薄膜霉菌类, 如: Pellicularia sasakii, Pyricularia species, 如: 稻瘟病菌 (Pyricularia oryzae) 镰刀霉菌类, 如: 黄色镰刀霉菌 (Fusarium culmorum), 葡萄孢菌类, 如: 灰绿葡萄孢菌 (Botrytis cinerea), 壳针孢霉菌类, 如: 麦类颖斑枯病壳针孢霉菌 (Septoria nodorum), 细球壳菌类, 如: 桶形细球壳菌 (Leptosphaeria nodorum), 尾孢霉菌类, 如: Cercospora canescens, 交链孢菌类, 如: 甘兰黑斑病交链孢菌 (Alternaria brassicae) 和 Pseudocercospora species, 如: Pseudocercospora herpotrichoides。

鉴于在防治植物疾病所需浓度植物对本发明活性化合物具有良好的耐药力, 因此能够用来处理植物的根上部分, 植物繁殖茎和种子以及土壤。

更具体地讲, 本发明化合物可以成功地用于防治由下列病菌, 例如: Phytophthora infestans, 黑星菌类, 欧氏植病杆菌类引起的果实和植物疾病, 防治由 Pyricularia oryzae 引起的稻病, 防治由 Puccinia 菌类引起的谷类疾病。

还值得一提的是: 在适宜的施药浓度, 本发明化合物可以防治由下列病菌, 例如, 小麦根腐旋孢霉菌 (Cochliobolus sativus), Pyrenophora teres 和桶形细球壳菌引起的禾谷类疾病, 同样还具有良好的体外

杀菌作用和杀灭有损于健康及其有损于贮存产物的害虫的作用。以适宜的浓度施药时，某些化合物还呈现良好的除草作用。

可将该活性化合物转化成惯用的剂型，如：溶液，乳液，混悬液，粉剂，泡沫剂，膏剂，颗粒剂，气溶胶，以聚合材料和以用于涂布种子的组合物形式制成的微囊剂，以及ULV 制剂。

按已知方法可制得这些剂型，例如，将活性化合物与填料混合，即，与液体溶剂，在加压下与液化气体和/或与固体载体混合，并可任意地加入表面活性剂，即，乳化剂，和/或分散剂，和/或发泡剂。如果采用水作为填料，还可以采用有机溶剂作为辅助溶剂。主要的适宜液体溶剂有：芳香化合物，如：二甲苯，甲苯或烷基苯，氯代芳香化合物和氯代脂肪烷烃，如：氯代苯，氯代亚乙烷，或二氯甲烷，脂肪烷烃，如环己烷或液体石蜡，例如，矿物油馏份，醇如丁醇或丙二醇以及它们的醚和酯，酮如丙酮，甲乙酮，异丁基·甲基(甲)酮或环己酮，强极性溶剂如二甲基甲酰胺和二甲基亚砷，以及水；液化的气体填料或载体意指那些在常温，常压下是气体的液体，例如：气溶胶推进剂，如：卤代烷烃和丁烷，丙烷，氮气，二氧化碳；适宜的固体载体有：例如，研碎的天然矿物质，如：高岭土，粘土，滑石粉，白垩土，石英粉，活性白土，蒙脱土，或硅藻土，研磨过的人工材料，如：精细硅土，铝土，硅酸盐；适用于颗粒剂的固体载体有：破碎并分级的天然岩石，如：方解石，大理石，浮石，海泡石，白云石，以及人工的无机和有机粗粉颗粒，有机材料的颗粒有：锯末粉，椰子壳，玉米棒，烟杆；适宜的乳化剂和/或发泡剂有：无离子乳化剂和阴离子乳化剂如聚氧乙烯-脂肪酸酯，聚氧乙烯-脂肪醇醚，例如：烷基芳基聚丙二醇醚，烷基磺酸酯，烷基硫酸酯，芳基磺酸酯以及白朮水解产物；适宜的分散剂有：木质素亚硫酸盐废液，甲基纤维素。

可用于这些制剂中的粘合剂有：羧甲基纤维素，粉末状，颗粒状或

乳胶状天然和人工聚合物，如：阿拉伯胶，聚乙烯醇，聚乙烯乙酸酯，以及天然磷脂，如：脑磷脂和卵磷脂，和人工磷脂。其他粘合剂可以是矿物油和植物油。

可以使用的着色剂有：无机颜料（如：氧化铁，氧化钛和普鲁士蓝，和有机染料，如：茜素染料，偶氮染料，酞菁金属染料，以及微量元素，如：铁盐，锰盐，硼盐，铜盐，钴盐，钼盐和锌盐。

一般制剂中含有0.1-95%最好是0.5-90%（重量）的活性化合物。

在制剂中，本发明所述活性化合物可以与其他下列已知活性化合物混合使用，如：杀真菌剂，杀虫剂，杀螨剂，除草剂，还可以与肥料和生长调节剂混合使用。

活性化合物可以原化合物或以其制剂剂型或以由这些化合物配制的应用剂型施用，如：易于施用的溶液，乳化浓缩液，乳液，泡沫剂，混悬液，可湿性粉末，膏剂，可溶性粉末，粉尘剂，颗粒剂。如惯用方法使用这些杀虫剂，例如：浇灌，喷洒，喷雾，撒布，撒粉，喷泡沫，刷布等等。此外，还可以以超小体积方法或将活性化合物制剂注入或把活性化合物本身注入土壤来施用该活性化合物。还可以用活性化合物处理植物的种子。

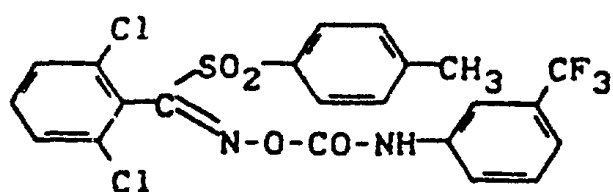
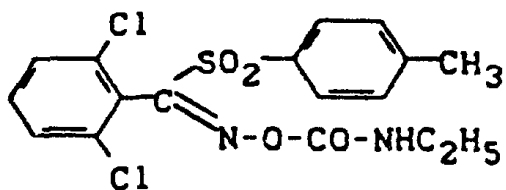
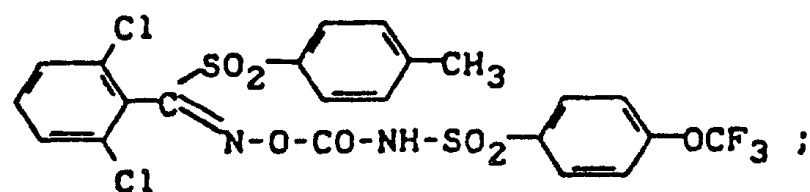
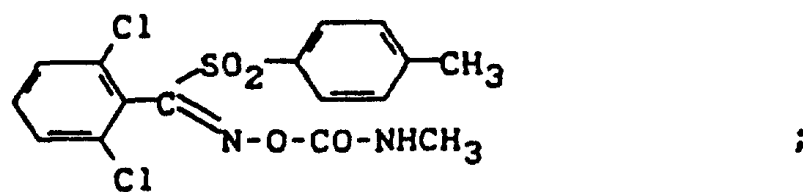
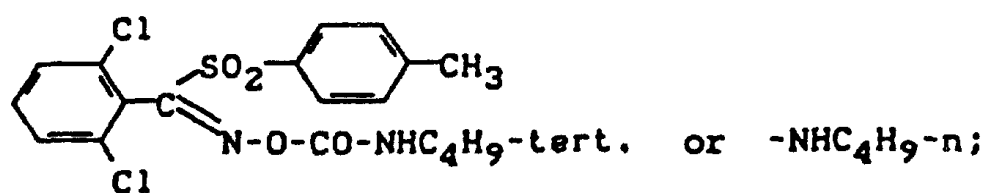
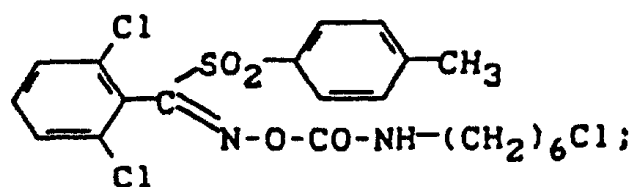
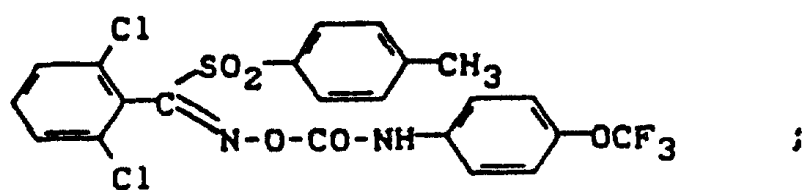
就处理植物体而言，施用剂型中活性化合物的浓度可以在一基本的范围内改变。其一般浓度为1-0.0001%（重量），最好是0.5-0.001%。

就处理种子而言，一般要求是每公斤种子用0.001-50g，最好是0.01-10g活性化合物。

就处理土壤而言，一般要求在其作用区域，活性化合物浓度为0.00001-0.1%（重量），最好是0.0001-0.02%（重量）。

应用实例

在下列应用实施例中，采用下列化合物为参照物质：



(均选自已知的DE-OS (德国公布说明书) 3,520,943)。

实施例A

稻瘟病试验 / 保护作用

溶剂: 12.5份(重量)丙酮

乳化剂: 0.3 份(重量)烷基芳基聚丙二醇醚

将1 份(重量)活性化合物与给定量的溶剂混合, 并用水和给定量的乳化剂将该浓缩液稀释到所要求的浓度, 由此制得适宜的活性化合物的制剂。

为试验其植保作用, 将该活性化合物制剂喷洒在水稻幼苗上, 直到浸湿为止。当喷洒涂布液在植物体上干燥后, 将稻瘟病菌的含水孢子混悬液接种于该植物。然后将该植物放入相对湿度为 100%, 温度为25℃的温室中。

在接种后 4天评价疾病感染情况

与先有技术化合物相比, 本发明所述化合物作用更佳, 为此, 具体的制备实施例包括: 6,14,15,16,27,20,26,28,30,31,24,19,13,11。

实施例B

黑星病试验(苹果) / 保护作用

溶剂: 4.7份(重量)丙酮

乳化剂: 0.3份(重量)烷基芳基聚丙二醇醚

将 1份(重量)活性化合物与给定量的溶剂混合, 并用水和给定量的乳化剂将该浓缩液稀释到所要求的浓度, 由此制得适宜的活性化合物的制剂。

为试验其植保作用, 将该活性化合物的制剂喷洒在植物幼苗上, 直到浸湿为止。待在植物体上的喷洒涂布液干燥后, 将苹果斑病原微生物(*Venturia inaequalis*)的含水分生孢子混悬液接种在植物上, 然后在 20℃, 相对湿度为 100% 的培养室内放置 1天。

然后将该植物放入温度为20℃，相对湿度为70%的温室内。

接种后12天评价感染情况。

本发明所述化合物的作用优于已知的先有技术化合物，如制备实施例4,32,20,29,31,21,23,24的本发明化合物。

实施例C

疫霉病试验(番茄)/保护作用

溶剂: 4.7份(重量)丙酮

乳化剂: 0.3份(重量)烷基芳基聚丙二醇醚

将1份(重量)活性化合物与给定量的溶剂混合，并用水和给定量的乳化剂将该浓缩液稀释到所要求的浓度，由此，制得适宜的活性化合物的制剂。

为试验其植保作用，将该活性化合物制剂喷洒在植物幼苗上，直到浸湿为止。待植物体上的喷洒涂布液干燥后，将疫霉菌(Phytophthora infestans)含水孢子混悬液接种于该植物。

将该植物放在约20℃，相对湿度为100%的培养室中。

接种3天后评价感染情况。

在本试验中，制备实施例27,20,29,23所述的化合物，其作用明显地优于先有技术化合物。

实施例D

小麦秆锈病试验/保护作用

溶剂: 100份(重量)二甲基甲酰胺

乳化剂: 0.25份(重量)烷基芳基聚丙二醇醚

将1份(重量)活性化合物与给定量的溶剂混合，并用水和给定量的乳化剂将该浓缩液稀释到所要求的浓度，由此制得适宜的活性化合物的制剂。

为试验其保护作用，将于0.1%琼脂水溶液中的Puccinia recondita

孢子混悬液接种于植物幼苗。待植物上的孢子混悬浮干燥后，将活性化合物的制剂喷洒在植物上，直到浸湿为止。将该植物放在温度为20℃，相对湿度为100%的培育室内24小时。

为了促使锈病小脓疱生长，将该植物放入温度约为20℃，相对湿度约为80%的温室中。

实施例E

梨火疫病欧氏杆菌试验 / 细菌病害 / 苹果 / 保护作用

溶剂：49份（重量）丙酮

乳化剂：1份（重量）烷基芳基聚丙二醇醚

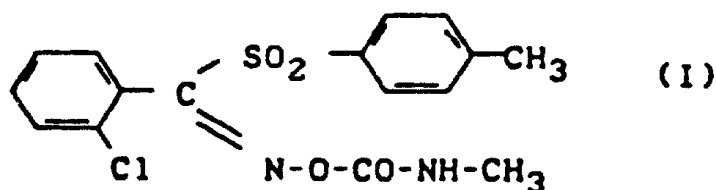
将1份（重量）活性化合物与给定量的溶剂混合，并用水和给定量的乳化剂将该浓缩液稀释到所要求的浓度，由此制得适宜的活性化合物的制剂。

为试验其植保作用，将活性化合物的制剂喷洒在幼苗上，直到浸湿为止。待植物体上的喷洒涂布液干燥后，将梨火疫病欧氏杆菌的含水混悬液通过喷洒接种在该植物上。在相对湿度为100%的条件下培育48小时。在温度为24℃，相对大气湿度为70-80%的温室中将该植物放置8天，然后评价感染情况。

在此试验中，制备实施例26,23所述化合物，其作用明显地优于现有技术化合物。

制备实施例

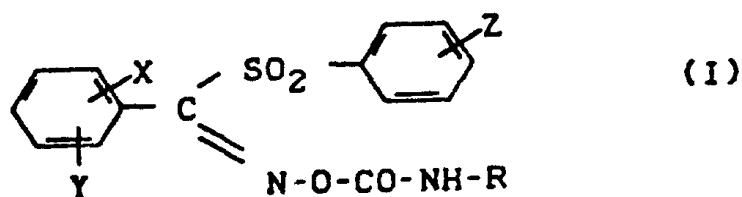
实施例1

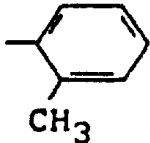
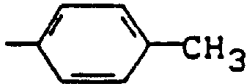
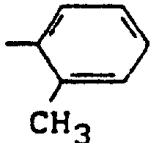
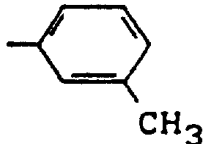
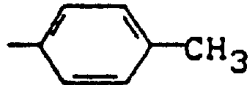
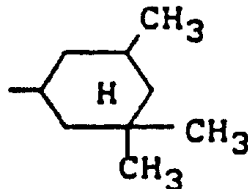


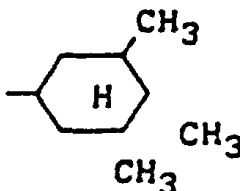
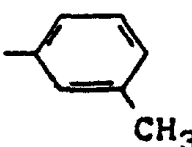
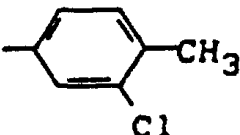
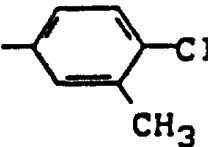
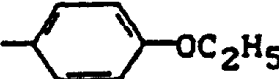
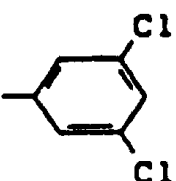
将31g (0.1mol) α-(4-甲基-苯磺酰基)-2-氯代苯甲醛肟溶解在260ml 二氯甲烷中，于室温下加入5.7g (0.1mol) 异氰酸甲酯。为了引发

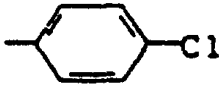
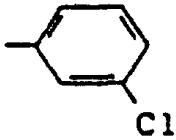
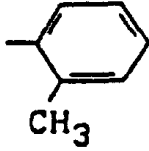
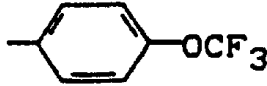
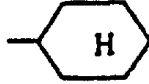
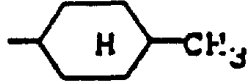
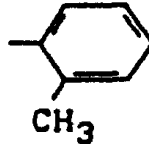
反应，加入几滴三乙胺，出现轻微的放热反应。于室温下，使该反应混合物搅拌过夜，变成澄清溶液。将该溶液减压蒸发，剩下无形残留物，用醚研磨该残留物，抽滤，得到19.8g(理论量的54%)标题化合物，m.p.166-169 °C。

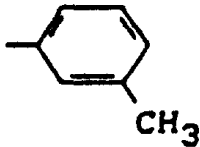
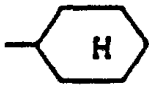
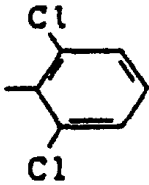
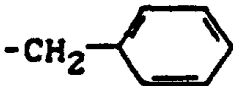
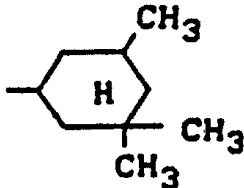
按类似实施例1 的方法制得了下列式(I) 化合物：

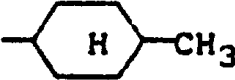
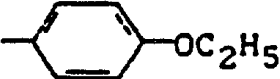
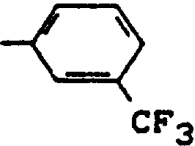
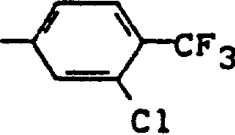
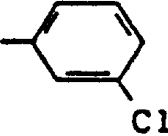
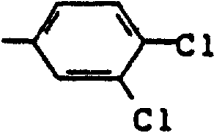
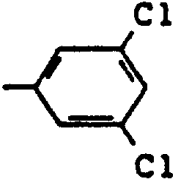
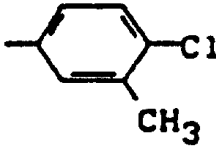


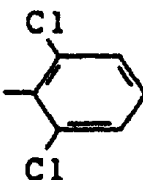
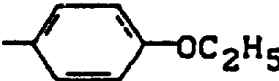
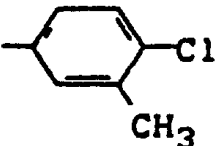
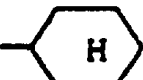
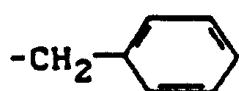
实施例	X	Y	Z	R	物理常数
	2-位	6-位	4-位		(m.p. °C)
2	Cl	Cl	H		188 (分解)
3	Cl	Cl	H		189 (分解)
4	Cl	Cl	H		194 (分解)
5	Cl	Cl	F	-C ₂ H ₅	182
6	Cl	Cl	Cl	-(CH ₂) ₆ Cl	118
7	Cl	Cl	Cl		181
8	Cl	Cl	Cl		161
9	Cl	Cl	Cl		191
10	F	F	H		140
11	F	F	H	-C ₂ H ₅	143
12	F	F	Cl	-C ₂ H ₅	146

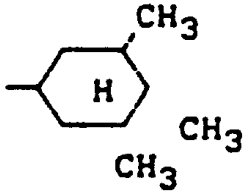
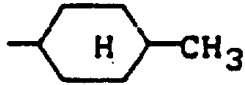
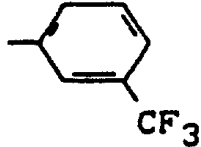
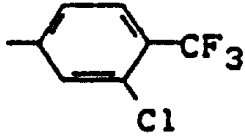
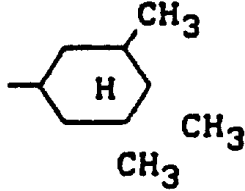
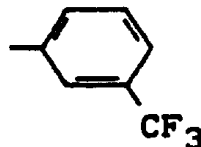
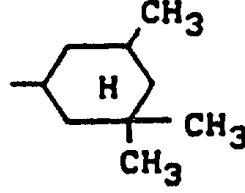
实施例	X 2-位	Y 6-位	Z 4-位	R	物理常数 (m.p. °C)
13	F	F	Cl		156
14	Cl	Cl	H	-C ₂ H ₅	184
15	Cl	Cl	H		177 (分解)
16	Cl	Cl	H		188
17	Cl	Cl	H		189
18	Cl	F	CH ₃		146
19	F	F	CH ₃	-C ₂ H ₅	153
20	H	Cl	CH ₃	-(CH ₂) ₆ -Cl	83
21	H	Cl	-CH ₃		182
22	H	Cl	-CH ₃		182

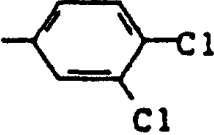
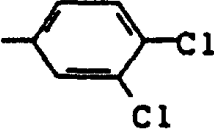
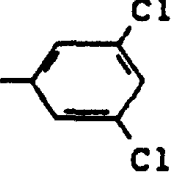
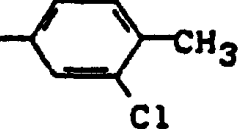
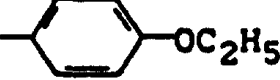
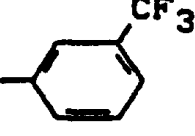
实施例	X 2-位	Y 6-位	Z 4-位	R	物理常数 (m.p. °C)
23	H	Cl	-CH ₃	-C ₄ H ₉ -n	124
24	H	Cl	-CH ₃	-C ₄ H ₉ -i	140
25	H	Cl	-CH ₃		183
26	H	Cl	-CH ₃	-(CH ₂) ₅ -CN	83
27	H	Cl	-CH ₃	-C ₂ H ₅	146
28	H	Cl	-CH ₃		163
29	H	Cl	-CH ₃		141
30	H	Cl	-CH ₃		152
31	H	Cl	-CH ₃		161
32	H	Cl	-CH ₃		174 (分解)
33	Cl	Cl	Cl	-C ₃ H ₇ -i	160
34	H	Cl	-CH ₃		134

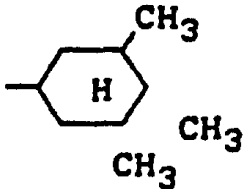
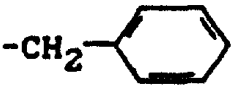
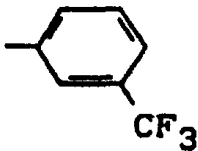
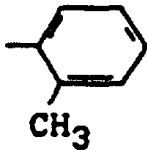
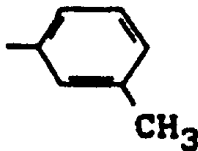
实施例	X 2-位	Y 6-位	Z 4-位	R	物理常数 (m.p. °C)
35	H	Cl	-CH ₃		163
36	Cl	Cl	H		192
37	Cl	Cl	H		195
38	Cl	Cl	H	-CH ₃	175
39	Cl	Cl	H	-C ₃ H ₇ -n	168
40	Cl	Cl	H	-C ₃ H ₇ -i	170 (分解)
41	Cl	Cl	H	-C ₄ H ₉ -n	158
42	Cl	Cl	H	-C ₄ H ₉ -i	166
43	Cl	Cl	H	-(CH ₂) ₅ -CN	132
44	Cl	Cl	H	-C ₄ H ₉ -t	162 (分解)
45	Cl	Cl	H	-(CH ₂) ₆ -Cl	121
46	Cl	Cl	H		183
47	Cl	Cl	H		174

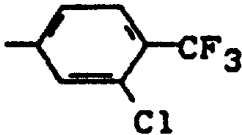
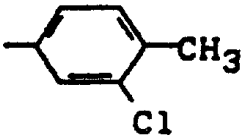
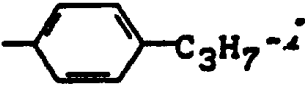
实施例	X 2-位	Y 6-位	Z 4-位	R	物理常数 (m.p. °C)
48	Cl	Cl	H		159
49	Cl	Cl	H		148
50	Cl	Cl	H		176 (分解)
51	Cl	Cl	H		172
52	Cl	Cl	H		177 (分解)
53	Cl	Cl	H		187
54	Cl	Cl	H		183
55	Cl	Cl	H		196
56	Cl	F	CH ₃		

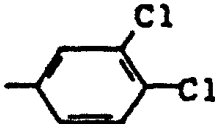
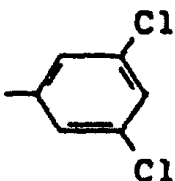
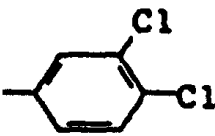
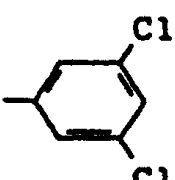
实施例	X 2-位	Y 6-位	Z 4-位	R	物理常数 (m.p. °C)
57	Cl	Cl	Cl		175
58	Cl	Cl	Cl		164
59	Cl	Cl	Cl		188 (分解)
60	Cl	Cl	Cl		175
61	Cl	Cl	Cl		159 (分解)
62	Cl	Cl	Cl	-CH ₃	185
63	Cl	Cl	Cl	-C ₂ H ₅	158
64	Cl	Cl	Cl	-C ₃ H ₇ -n	172
65	Cl	Cl	Cl	-C ₄ H ₉ -n	153
66	Cl	Cl	Cl	-C ₄ H ₉ -i	174
67	Cl	Cl	Cl	-C ₄ H ₉ -t	168 (分解)
68	Cl	Cl	Cl	-(CH ₂) ₅ -CN	151 (分解)
69	Cl	Cl	Cl		180

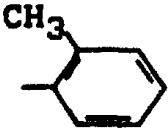
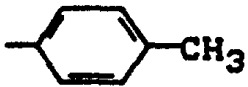
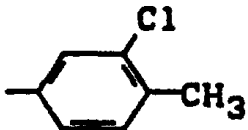
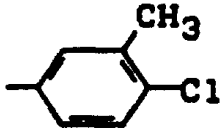
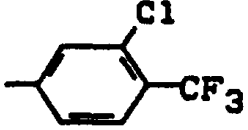
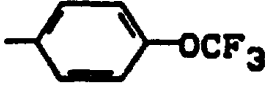
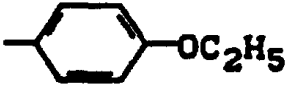
实施例	X 2-位	Y 6-位	Z 4-位	R	物理常数 (m.p. °C)
70	Cl	Cl	Cl		175
71	Cl	Cl	Cl		170
72	Cl	Cl	Cl		181
73	Cl	Cl	Cl		164
74	Cl	Cl	F		178
75	H	Cl	-CH ₃	-C ₃ H ₇ -n	121
76	Cl	Cl	-OCH ₃		187
77	F	F	-CH ₃		147
78	H	Cl	-CH ₃	-CH ₂ - 	153

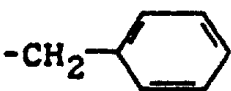
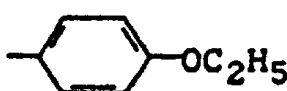
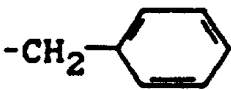
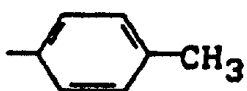
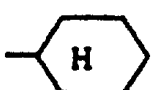
实施例	X 2-位	Y 6-位	Z 4-位	R	物理常数 (m.p. °C)
79	Cl	Cl	Cl		179
80	H	Cl	CH ₃		181
81	Cl	Cl	Cl		190
82	F	F	-CH ₃		142
83	H	Cl	-CH ₃		181
84	H	Cl	-CH ₃		159
85	H	Cl	-CH ₃		165
86	Cl	Cl	H	Tosyl	125
87	H	Cl	-CH ₃	Tosyl	65
88	Cl	F	-CH ₃	C ₂ H ₅	168
89	Cl	F	-CH ₃		179(分解)

实施例	X 2-位	Y 6-位	Z 4-位	R	物理常数 (m.p. °C)
90	Cl	F	-CH ₃		154
91	Cl	F	-CH ₃		205
92	Cl	F	-CH ₃		176
93	Cl	F	-CH ₃	-CH ₃	149
94	Cl	F	-CH ₃	-C ₃ H ₇ -n	157
95	Cl	F	-CH ₃	-C ₃ H ₇ -i	178
96	Cl	F	-CH ₃		169
97	Cl	F	-CH ₃		180

实施例	X 2-位	Y 6-位	Z 4-位	R	物理常数 (m.p. °C)
98	Cl	F	-CH ₃		
99	Cl	F	-CH ₃		198
100	F	F	-CH ₃	-CH ₃	146
101	F	F	-CH ₃	-C ₃ H ₇ -n	132
102	Cl	Cl	Cl		161
103	H	Cl	H	-CH ₃	98
104	H	Cl	H	-C ₂ H ₅	104
105	H	Cl	H	-C ₃ H ₇ -n	83
106	H	Cl	H	-C ₃ H ₇ -i	125
107	H	Cl	H	-C ₄ H ₉ -i	130
108	H	Cl	H	-C ₄ H ₉ -sec.	105
109	H	Cl	Cl	-CH ₃	125
110	H	Cl	Cl	-C ₃ H ₇ -n	75
110	H	Cl	Cl	-C ₄ H ₉ -sec.	104
112	H	Cl	Cl	-C ₄ H ₉ -n	109

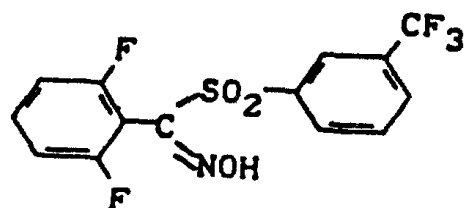
实施例	X	Y	Z	R	物理常数 (m.p. °C)
	2-位	6-位	4-位		
113	H	Cl	Cl		174
114	H	Cl	Cl		178
115	H	Cl	H	-C ₄ H ₉ -n	102
116	H	Cl	H		117
117	Cl	F	Cl	-CH ₃	131
118	Cl	F	Cl	-CH ₅	130
119	Cl	F	Cl	-C ₃ H ₇ -n	114
120	Cl	F	Cl	-C ₃ H ₇ -i	162
121	Cl	F	Cl	-C ₄ H ₉ -n	117
122	Cl	F	Cl	-C ₄ H ₉ -sec.	148
123	H	Cl	H		105
124	H	Cl	H		161
125	H	Cl	H		165

实施例	X 2-位	Y 6-位	Z 4-位	R	物理常数 (m.p. °C)
126	H	Cl	H		141
127	H	Cl	H		168
128	Cl	F	Cl	-C ₄ H ₉ -i	138
129	Cl	F	Cl	-(CH ₂) ₆ Cl	67
130	Cl	F	Cl	-(CH ₂) ₅ -CN	121
131	H	Cl	Cl		157 (分解)
132	H	Cl	Cl		174
133	H	Cl	Cl		162
134	H	Cl	Cl		81
135	H	Cl	Cl		128

实施例	X	Y	Z	R	物理常数
	2-位	5-位	4-位		(m.p. °C)
136	H	Cl	Cl		128
137	H	Cl	H		134
138	H	Cl	H		141
139	H	Cl	H		154
140	H	Cl	Cl		134

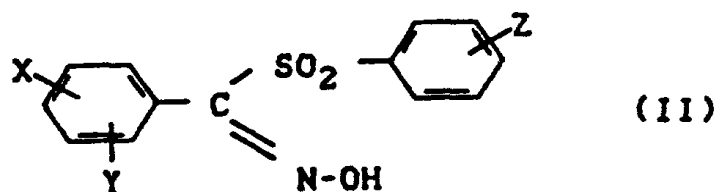
制备式(Ⅱ)或式(ⅡA)化合物的实施例

实施例1A



将19.2g (0.1mol) α -氯-2,6-二氟苯甲醛肟溶解在200ml 甲醇中, 于室温下加入23.2g (0.1mol) 3-三氟甲基苯亚磺酸钠盐。将该反应混合物于室温下放置约15小时, 继之倒入1 升冰-水中并搅拌洗涤, 抽滤出固体产物, 洗涤, 干燥, 将该反应产物在甲苯中重结晶, 得到24g (理论量的62.5%) α -3-三氟甲基苯磺酰基-2,6-二氟苯甲醛肟, m.p. 127°C。

用类似的方法可制得下列式(Ⅱ)化合物。



实施例	X	Y	Z	物理常数 (m.p.°C)
2 A	4-Cl	6-Cl	4-CH ₃	143
3 A	2-Cl	6-F	4-Cl	158
4 A	2-Cl	6-F	4-CH ₃	170
5 A	2-Cl	6-F	H	143
6 A	2-Cl	6-F	4-OCH ₃	145
7 A	6-H	2-Cl	4-CH ₃	147
8 A	2-Cl	6-Cl	4-H	148
9 A	2-Cl	6-Cl	4-F	154
10 A	2-Cl	6-Cl	4-Cl	111
11 A	2-F	6-F	4-H	149
12 A	2-F	6-F	4-Cl	171
13 A	2-F	6-F	4-CH ₃	166
14 A	2-Cl	6-Cl	4-OCH ₃	163
15 A	2-F	6-F	4-OCH ₃	145
16 A	6-H	2-Cl	4-OCH ₃	141
17 A	2-Cl	6-Cl	3-CF ₃	148
18 A	2-F	6-F	4-F	148
19 A	H	4-Cl	4-CH ₃	145
20 A	H	2-Cl	H	141
21 A	H	2-Cl	4-Cl	150
22 A	2-Cl	6-F	4-Cl	158