

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

C07D207/327

C07D409/12

C07D207/32

A01N 43/36

C07C211/46



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 01821775.3

[45] 授权公告日 2005 年 10 月 5 日

[11] 授权公告号 CN 1221532C

[22] 申请日 2001.11.6 [21] 申请号 01821775.3

[30] 优先权

[32] 2000.11.8 [33] GB [31] 0027284.9

[32] 2000.12.12 [33] GB [31] 0030268.7

[86] 国际申请 PCT/EP2001/012830 2001.11.6

[87] 国际公布 WO2002/038542 英 2002.5.16

[85] 进入国家阶段日期 2003.7.4

[71] 专利权人 辛甄塔合股公司

地址 瑞士巴塞尔

[72] 发明人 H·瓦尔特

审查员 陈 宁

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 张元忠 徐雁漪

权利要求书 7 页 说明书 50 页

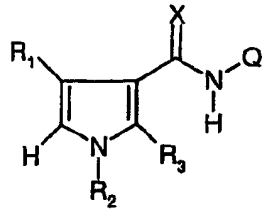
[54] 发明名称 吡咯甲酰胺和吡咯硫代甲酰胺及其在农药上的应用

[57] 摘要

本发明涉及新的杀虫的如通式(I)的吡咯甲酰胺,其中,X是氧或硫;R<sub>1</sub>是CF<sub>3</sub>、CF<sub>2</sub>H或CFH<sub>2</sub>;R<sub>2</sub>是C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>卤代烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>烷氧基C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>烷基或C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>卤代烷氧基C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>烷基;R<sub>3</sub>是氢、甲基、CF<sub>3</sub>或氟;Q是(Q1)、(Q2)、(Q3)或(Q4);R<sub>4</sub>是被甲基、乙基或CF<sub>3</sub>取代或未取代的C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>二环烷基;被甲基、乙基或CF<sub>3</sub>取代或未取代的C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>二环链烯基;被甲基、乙基或CF<sub>3</sub>取代或未取代的C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>二环链二烯基;或是一个基团(a),其中,R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>和R<sub>9</sub>各自独立地表示C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>烷基或C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>卤代烷基;或是一个基团(b),其中,R<sub>10</sub>和R<sub>11</sub>各自独立地表示氢或卤原子,n=1或2;R<sub>5</sub>和R<sub>6</sub>各自独立地表示氢或卤原子。该新化合物具有保护植物的性能,适合保护植物免受植物病原微生物的侵害。

ISSN 1008-4274

1. 一种通式 I 中的吡咯甲酰胺或吡咯硫代甲酰胺



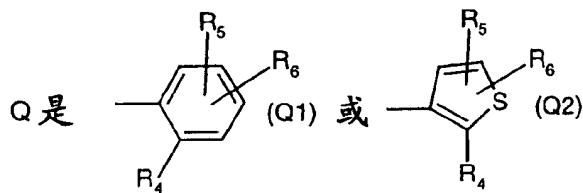
5 其中,

X 是氧或硫;

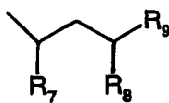
R<sub>1</sub> 是 CF<sub>3</sub>、CF<sub>2</sub>H 或 CFH<sub>2</sub>;

R<sub>2</sub> 是 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 卤代烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 烷氧基-C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 烷基或 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 卤代烷氧基-C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 烷基;

10 R<sub>3</sub> 是氢、甲基、CF<sub>3</sub> 或氟;

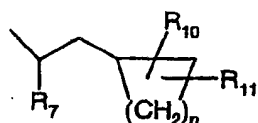


R<sub>4</sub> 是如下基团



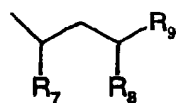
15

其中, R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub> 和 R<sub>9</sub> 各自独立地表示 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 烷基或 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 卤代烷基; 或是如下基团

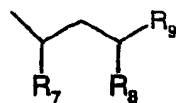


其中,  $R_{10}$  和  $R_{11}$  各自独立地表示氢或卤原子,  $n = 1$ ,  $R_7$  如上所定义; 和  $R_5$  和  $R_6$  各自独立地表示氢或卤原子。

- 5      2. 根据权利要求1所述的通式 I 化合物, 其中, X 是氧。  
        3. 根据权利要求1所述的通式 I 化合物, 其中, X 是硫。  
        4. 根据权利要求1所述的通式 I 化合物, 其中,  
 $R_1$  是  $CF_3$ ;  
 $R_2$  是  $C_1-C_3$  烷基、 $C_1-C_3$  卤代烷基或  $C_1-C_3$  烷氧基- $C_1-C_3$  烷基;  
 10       $R_3$  是氢或氟;  
        Q 是 Q1;  
         $R_4$  是如下基团



- 15      其中,  $R_7$ 、 $R_8$  和  $R_9$  各自独立地表示  $C_1-C_3$  烷基或  $C_1-C_3$  卤代烷基; 和  $R_5$  和  $R_6$  各自独立地表示氢、氯或氟。  
        5. 根据权利要求1所述的通式 I 化合物, 其中,  
 $R_1$  是  $CF_3$ ;  
 $R_2$  是  $C_1-C_3$  烷基、 $C_1-C_3$  卤代烷基或  $C_1-C_3$  烷氧基- $C_1-C_3$  烷基;  
 20       $R_3$  是氢或氟;  
        Q 是 Q2;  
         $R_4$  是如下基团



- 25      其中,  $R_7$ 、 $R_8$  和  $R_9$  各自独立地表示  $C_1-C_3$  烷基或  $C_1-C_3$  卤代烷基; 和

$R_5$  和  $R_6$  各自独立地表示氢、氯或氟。

6. 根据权利要求 2 所述的通式 I 化合物, 其中,

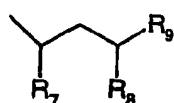
$R_1$  是  $CF_3$ ;

$R_2$  是  $C_1-C_3$  烷基或  $C_1-C_3$  烷氧基  $C_1-C_3$  烷基;

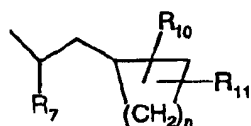
5  $R_3$  是氢或氟;

Q 是 Q1;

$R_4$  是如下基团



10 其中,  $R_7$ 、 $R_8$  和  $R_9$  各自独立地表示  $C_1-C_3$  烷基或  $C_1-C_3$  卤代烷基; 或是如下基团

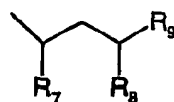


15 其中,  $R_{10}$  和  $R_{11}$  各自独立地表示氢或卤原子,  $n = 1$ ,  $R_7$  如上所定义; 和  $R_5$  和  $R_6$  各自独立地表示氢、氯或氟。

7. 根据权利要求 6 所述的通式 I 化合物, 其中,

$R_2$  是甲基或  $CH_2OCH_3$ ;

$R_4$  是如下基团



20

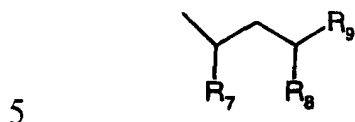
其中,  $R_7$ 、 $R_8$  和  $R_9$  各自独立地表示  $CF_3$ 、甲基或乙基; 和  $R_5$  和  $R_6$  各自独立地表示氢、氯或氟。

8. 根据权利要求 7 所述的通式 I 化合物, 其中,

$R_2$  是甲基。

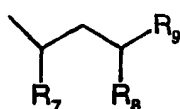
25 9. 根据权利要求 7 所述的通式 I 化合物, 其中,

$R_2$  是甲基;  
 $R_3$  是氢;  
 $R_4$  是如下基团



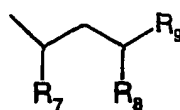
其中,  $R_7$ 、 $R_8$  和  $R_9$  各自独立地表示甲基或乙基; 和  
 $R_5$  和  $R_6$  各自独立地表示氢、氟或氯。

10. 根据权利要求 7 所述的通式 I 化合物, 其中,  
 $R_2$  是甲基;  
 $R_3$  是氟;  
 $R_4$  是如下基团



其中,  $R_7$ 、 $R_8$  和  $R_9$  各自独立地表示甲基或乙基; 和  
 $R_5$  和  $R_6$  各自独立地表示氢、氟或氯。

20. 根据权利要求 1 所述的通式 I 化合物, 其中,  
 $R_1$  是  $CF_2H$  或  $CFH_2$ ;  
 $R_2$  是  $C_1-C_3$  烷基、 $C_1-C_3$  卤代烷基或  $C_1-C_3$  烷氧基- $C_1-C_3$  烷基;  
 $R_3$  是氢或氟;  
 $Q$  是  $Q_1$ ;  
 $R_4$  是如下基团



其中,  $R_7$ 、 $R_8$  和  $R_9$  各自独立地表示  $C_1-C_3$  烷基或  $C_1-C_3$  卤代烷基; 和  
 $R_5$  和  $R_6$  各自独立地表示氢、氟或氯。

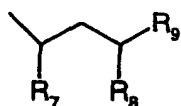
12. 根据权利要求 11 所述的通式 I 化合物, 其中,

X 是氧;

R<sub>2</sub> 是甲基或 CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>;

R<sub>4</sub> 是如下基团

5



其中, R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub> 和 R<sub>9</sub> 各自独立地表示 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 烷基或 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 卤代烷基。

13. 根据权利要求 1 所述的通式 I 化合物, 其中,

R<sub>1</sub> 是 CF<sub>2</sub>H 或 CFH<sub>2</sub>;

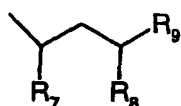
10 R<sub>2</sub> 是 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 卤代烷基或 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 烷氧基 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 烷基;

R<sub>3</sub> 是氢或氟;

Q 是 Q<sub>2</sub>;

R<sub>4</sub> 是如下基团

15



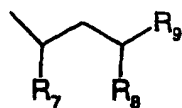
其中, R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub> 和 R<sub>9</sub> 各自独立地表示 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 烷基或 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 卤代烷基; 和 R<sub>5</sub> 和 R<sub>6</sub> 各自独立地表示氢、氯或氟。

14. 根据权利要求 13 所述的通式 I 化合物, 其中,

X 是氧;

20 R<sub>2</sub> 是甲基或 CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>;

R<sub>4</sub> 是如下基团



其中, R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub> 和 R<sub>9</sub> 各自独立地表示 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 烷基或 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 卤代烷基。

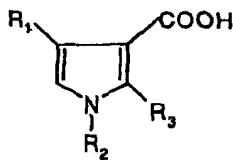
25 15. 根据权利要求 1 所述的通式 I 化合物, 该化合物选自,

1-甲基-4-三氟甲基-1H-吡咯-3-甲酸[2-(1,3-二甲基丁基)苯基]酰胺;

1-甲氧基甲基-4-三氟甲基-1H-吡咯-3-甲酸[2-(1,3-二甲基丁基)苯基]酰胺; 和

5 1-甲基-4-三氟甲基-1H-吡咯-3-硫代甲酸-[2-(1,3-二甲基丁基)苯基]酰胺。

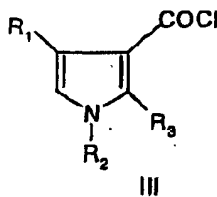
16. 通式 I 化合物的制备方法, 包括: 首先制备通式 I 中  $X=O$  的化合物, 它是将吡咯甲酸 II



10

II

转化为酰基氯化物 III



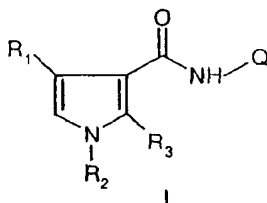
III

然后该吡咯甲酰氯化物 III 与胺 IV 反应

15



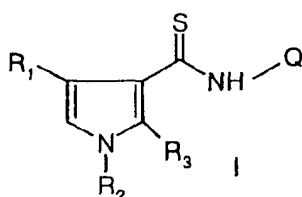
得通式 I 化合物



20

然后, 任选地将上述化合物在  $0^\circ\text{C}$  至回流温度下, 在二氧杂环己烷、四氢呋喃或甲苯中和 Lawesson-试剂或  $\text{P}_2\text{S}_5$  反应得到通式 I 中  $X=S$  的化合

物



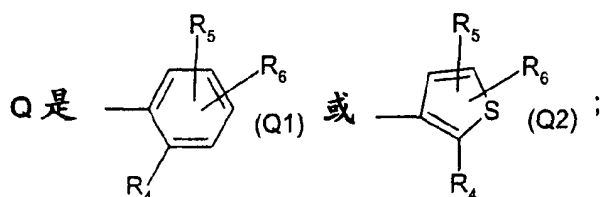
其中， $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 和 $Q$ 如权利要求1中通式I所定义。

5 17. 一种控制病原微生物和保护植物免受侵染的组合物，其中，有效成分是权利要求1中所述的化合物和适合的载体。

18. 权利要求1中通式I化合物保护植物免受植物病原微生物的侵染的应用。

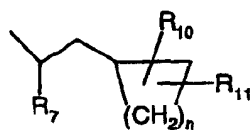
10 19. 一种控制或防止作物受植物病原微生物侵染的方法，该方法包括将权利要求1中所述的通式I化合物施用到作物，作物的各种部位或它们所在的场所。

20. 通式IV的胺中间体 $H_2N-Q$ ，其中，



$R_4$ 是如下基团

15



，其中 $R_7$ 、 $R_{10}$ 和 $R_{11}$ 如权利要求1中所定义， $n = 1$ ；

和

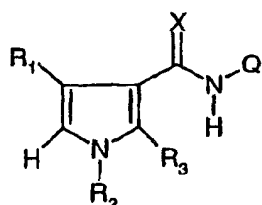
$R_5$ 和 $R_6$ 如权利要求1中所定义。

20 21. 根据权利要求20中所述的通式IV化合物，该化合物选自2-(2-环丙基-1-甲基乙基)苯胺和2-(1-环丙基甲基丙基)苯胺。

## 吡咯甲酰胺和吡咯硫代甲酰胺及其在农药上的应用

5 本发明涉及新的具有杀菌活性，特别是具有杀真菌活性的吡咯甲酰胺和吡咯硫代甲酰胺，本发明还涉及上述物质的制备，涉及包含至少一种上述新化合物作为有效成分的农药组合物以及这些组合物的制备，涉及这些有效成分或包含此有效成分的组合物在农业以及园艺方面应用，以控制或防止植物病原微生物，特别是病原真菌对植物的侵染。

10 本发明中的 3-吡咯甲酰胺和 3-吡咯硫代甲酰胺具有通式 (I) 的结构，



其中，

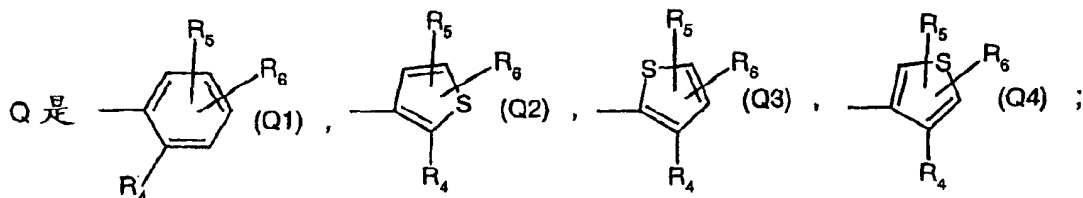
15 X 是氧或硫；

R<sub>1</sub> 是 CF<sub>3</sub>、CF<sub>2</sub>H 或 CFH<sub>2</sub>；

R<sub>2</sub> 是 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 卤代烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 烷氧基-C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 烷基或 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 卤代烷氧基 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 烷基；

R<sub>3</sub> 是氢、甲基、CF<sub>3</sub> 或氟；

20

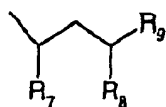


R<sub>4</sub> 是被甲基、乙基或 CF<sub>3</sub> 取代或未取代的 C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub> 二环烷基；

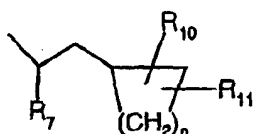
被甲基、乙基或 CF<sub>3</sub> 取代或未取代的 C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub> 二环链烯基；

被甲基、乙基或 CF<sub>3</sub> 取代或未取代的 C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub> 二环链二烯基；或是如

## 下基团



其中，R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>和R<sub>9</sub>各自独立地表示C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>烷基或C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>卤代烷基；或是  
5 如下基团



其中，R<sub>10</sub>和R<sub>11</sub>各自独立地表示氢或卤原子，n=1或2；

R<sub>5</sub>和R<sub>6</sub>各自独立地表示氢或卤原子。

10 我们惊奇的发现通式 I 化合物显示出改进的生物活性，使其更适宜于农业和园艺上的实际应用。

通式 I 的化合物中存在不对称的碳原子，这些化合物是光学上的旋光活性体，本发明涉及纯的异构体，如对映异构体和非对映异构体，还涉及所有可能的异构体的混合物，例如：非对映体的混合物、外消旋体或外消旋体的混合物。  
15

在本说明书中烷基表示甲基、乙基、正丙基和异丙基，优选地是不带支链的烷基，其它基团，如烷氧基、卤代烷基等中的烷基部分可类似的理解为上述定义，卤原子一般理解为氟、氯、溴或碘，优选地是氟、氯或溴，其它基团，如卤代烷基、卤代烷氧基等中的卤原子可类似的理解为上述定义。  
20

根据环的大小，二环烷基是二环[2.1.1]己烷、二环[2.2.1]庚烷、二环[2.2.2]辛烷、二环[3.2.1]辛烷、二环[3.2.2]壬烷、二环[4.2.2]癸烷、二环[4.3.2]十一烷、金刚烷以及类似的双环烷基。

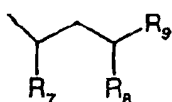
二环链烯基是二环[2.1.1]己-4-烯、二环[2.2.1]庚-2-烯、二环  
25 [2.2.2]辛-2-烯以及类似的双环链烯基。

二环链二烯基是二环[2.2.1]庚-2,5-二烯、二环[2.2.2]辛-2,5-二烯以及类似的双环链二烯基。

通式 I 中特定的一组化合物是其中 X 为氧的那组化合物，另一组特定的化合物是 X 为硫的那组化合物。

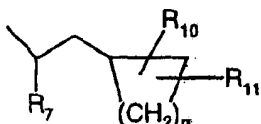
通式 I 中优选地一组化合物是下述化合物：其中，

- X 是氧；或
- 5 X 是硫；或
- R<sub>1</sub> 是 CF<sub>3</sub>；或
- R<sub>1</sub> 是 CF<sub>2</sub>H；或
- R<sub>1</sub> 是 CFH<sub>2</sub>；或
- R<sub>2</sub> 是 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 烷基；或
- 10 R<sub>2</sub> 是 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 卤代烷基；或
- R<sub>2</sub> 是 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 烷氧基-C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 烷基；或
- R<sub>2</sub> 是 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 卤代烷氧基-C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 烷基；或
- R<sub>2</sub> 是 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 烷基或 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 卤代烷基；或
- R<sub>2</sub> 是 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 卤代烷基或 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 烷氧基 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 烷基；或
- 15 R<sub>2</sub> 是甲基或 CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>；或
- R<sub>2</sub> 是甲基；或
- R<sub>3</sub> 是氢；或
- R<sub>3</sub> 是甲基；或
- R<sub>3</sub> 是 CF<sub>3</sub>；或
- 20 R<sub>3</sub> 是氟；或
- R<sub>3</sub> 是氢或氟；或
- Q 是 Q1；或
- Q 是 Q2、Q3、或 Q4；或
- Q 是 Q2；或
- 25 Q 是 Q3；或
- Q 是 Q4；或
- R<sub>4</sub> 是被甲基、乙基或 CF<sub>3</sub> 取代或未取代的 C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> 二环烷基；或
- 被甲基、乙基或 CF<sub>3</sub> 取代或未取代的 C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> 二环链烯基；或
- 被甲基、乙基或 CF<sub>3</sub> 取代或未取代的 C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> 二环链二烯基；或是如
- 30 下基团



其中，R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>和R<sub>9</sub>各自独立地表示C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>烷基或C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>卤代烷基；或是如下基团

5

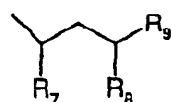


其中，R<sub>10</sub>和R<sub>11</sub>各自独立地表示氢或卤原子，n=1或2；或者

R<sub>7</sub>是被甲基、乙基或CF<sub>3</sub>取代或未取代的C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>二环烷基；

被甲基、乙基或CF<sub>3</sub>取代或未取代的C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>二环链烯基；

10 被甲基、乙基或CF<sub>3</sub>取代或未取代的C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>二环链二烯基；或是如下基团



其中，R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>和R<sub>9</sub>各自独立地表示C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>烷基或C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>卤代烷基；和

15 R<sub>5</sub>和R<sub>6</sub>各自独立地表示氢、氯、溴或氟；或

R<sub>5</sub>和R<sub>6</sub>各自独立地表示氢、氯或氟；或

R<sub>5</sub>是氢，R<sub>6</sub>是氯或氟。

更优选地一组化合物是下述化合物：其中，

a) X是氧；

20 R<sub>1</sub>是CF<sub>3</sub>；

R<sub>2</sub>是C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>烷基或C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>烷氧基C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>烷基；

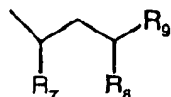
R<sub>3</sub>是氢或氟；

Q是Q1；

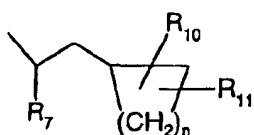
R<sub>4</sub>是被甲基、乙基或CF<sub>3</sub>取代或未取代的C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>二环烷基；或

25 被甲基、乙基或CF<sub>3</sub>取代或未取代的C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>二环链烯基；或

被甲基、乙基或  $\text{CF}_3$  取代或未取代的  $\text{C}_6\text{-C}_{10}$  二环链二烯基；或是如下基团

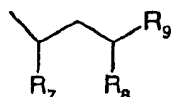


5 其中， $\text{R}_7$ 、 $\text{R}_8$  和  $\text{R}_9$  各自独立地表示  $\text{C}_1\text{-C}_3$  烷基或  $\text{C}_1\text{-C}_3$  卤代烷基；或是如下基团

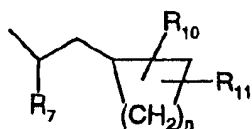


10 其中， $\text{R}_{10}$  和  $\text{R}_{11}$  各自独立地表示氢或卤原子， $n = 1$  或  $2$ ；和  
 $\text{R}_5$  和  $\text{R}_6$  各自独立地表示氢、氟、氯或溴；或  
 b)  $\text{X}$  是氧；  
 $\text{R}_1$  是  $\text{CF}_3$ ；  
 $\text{R}_2$  是  $\text{C}_1\text{-C}_3$  烷基或  $\text{C}_1\text{-C}_3$  卤代烷基；  
 $\text{R}_3$  是氢或氟；  
 15  $\text{Q}$  是  $\text{Q}_2$ 、 $\text{Q}_3$  或  $\text{Q}_4$ ；  
 $\text{R}_4$  是被甲基、乙基或  $\text{CF}_3$  取代或未取代的  $\text{C}_6\text{-C}_{10}$  二环烷基；或  
 被甲基、乙基或  $\text{CF}_3$  取代或未取代的  $\text{C}_6\text{-C}_{10}$  二环链烯基；或  
 被甲基、乙基或  $\text{CF}_3$  取代或未取代的  $\text{C}_6\text{-C}_{10}$  二环链二烯基；或是如  
 下基团

20



其中， $\text{R}_7$ 、 $\text{R}_8$  和  $\text{R}_9$  各自独立地表示  $\text{C}_1\text{-C}_3$  烷基或  $\text{C}_1\text{-C}_3$  卤代烷基；或是如下基团



其中,  $R_{10}$  和  $R_{11}$  各自独立地表示氢或卤原子,  $n = 1$  或  $2$ ; 和

$R_5$  和  $R_6$  各自独立地表示氢、氟、氯或溴; 在该组化合物中, 优选

5 地是  $Q = Q2$ ; 或

a)  $X$  是氧

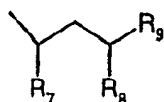
$R_1$  是  $CF_3$ ;

$R_2$  是甲基或  $CH_2OCH_3$ ;

$R_3$  是氢或氟;

10  $Q$  是  $Q1$ ;

$R_4$  是如下基团



其中,  $R_7$ 、 $R_8$  和  $R_9$  各自独立地表示  $C_1$ - $C_3$  烷基或  $C_1$ - $C_3$  卤代烷基; 和

15  $R_5$  和  $R_6$  各自独立地表示氢、氟、氯或溴; 或

c)  $X$  是氧;

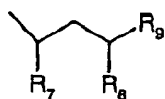
$R_1$  是  $CF_3$ ;

$R_2$  是甲基;

$R_3$  是氢或氟;

20  $Q$  是  $Q1$ ;

$R_4$  是如下基团



其中,  $R_7$ 、 $R_8$  和  $R_9$  各自独立地表示  $CF_3$ 、甲基或乙基, 优选地是甲基;

25 和

$R_5$  和  $R_6$  各自独立地表示氢、氟或氯；或

d) X 是氧

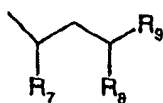
$R_1$  是  $CF_3$ ;

$R_2$  是甲基;

5  $R_3$  是氢;

Q 是 Q1;

$R_4$  是如下基团



10 其中,  $R_7$ 、 $R_8$  和  $R_9$  各自独立地表示甲基或乙基, 优选地是甲基; 和  
 $R_5$  和  $R_6$  各自独立地表示氢、氟或氯; 或

e) X 是氧;

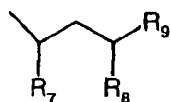
$R_1$  是  $CF_3$ ;

$R_2$  是甲基;

15  $R_3$  是氟;

Q 是 Q1;

$R_4$  是如下基团



20 其中,  $R_7$ 、 $R_8$  和  $R_9$  各自独立地表示甲基或乙基, 优选地是甲基; 和  
 $R_5$  和  $R_6$  各自独立地表示氢、氟或氯。

其它优选地的化合物是下述化合物: 其中,

f) X 是硫;

$R_1$  是  $CF_3$ ;

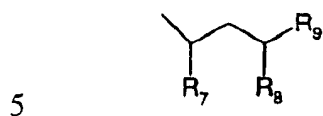
25  $R_2$  是  $C_1-C_3$  烷基或  $C_1-C_3$  卤代烷基;

$R_3$  是氢或氟;

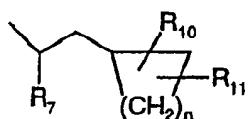
Q 是 Q1;

$R_4$  是被甲基、乙基或  $CF_3$  取代或未取代的  $C_6-C_{10}$  二环烷基; 或

被甲基、乙基或  $\text{CF}_3$  取代或未取代的  $\text{C}_6\text{-C}_{10}$  二环链烯基；或  
被甲基、乙基或  $\text{CF}_3$  取代或未取代的  $\text{C}_6\text{-C}_{10}$  二环链二烯基；或是如  
下基团



其中， $\text{R}_7$ 、 $\text{R}_8$  和  $\text{R}_9$  各自独立地表示  $\text{C}_1\text{-C}_3$  烷基或  $\text{C}_1\text{-C}_3$  卤代烷基；或是  
如下基团



10 其中， $\text{R}_{10}$  和  $\text{R}_{11}$  各自独立地表示氢或卤原子， $n = 1$  或  $2$ ；和

$\text{R}_5$  和  $\text{R}_6$  各自独立地表示氢、氟、氯或溴；或

g)  $\text{X}$  是硫；

$\text{R}_1$  是  $\text{CF}_3$ ；

$\text{R}_2$  是  $\text{C}_1\text{-C}_3$  烷基或  $\text{C}_1\text{-C}_3$  卤代烷基；

15  $\text{R}_3$  是氢或氟；

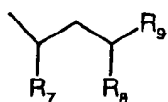
$\text{Q}$  是  $\text{Q}_2$ 、 $\text{Q}_3$  或  $\text{Q}_4$ ；

$\text{R}_4$  是被甲基、乙基或  $\text{CF}_3$  取代或未取代的  $\text{C}_6\text{-C}_{10}$  二环烷基；或

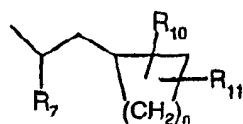
被甲基、乙基或  $\text{CF}_3$  取代或未取代的  $\text{C}_6\text{-C}_{10}$  二环链烯基；或

被甲基、乙基或  $\text{CF}_3$  取代或未取代的  $\text{C}_6\text{-C}_{10}$  二环链二烯基；或是如

20 下基团



其中， $\text{R}_7$ 、 $\text{R}_8$  和  $\text{R}_9$  各自独立地表示  $\text{C}_1\text{-C}_3$  烷基或  $\text{C}_1\text{-C}_3$  卤代烷基；或是  
如下基团



其中,  $R_{10}$  和  $R_{11}$  各自独立地表示氢或卤原子,  $n = 1$  或  $2$ ; 和  $R_5$  和  $R_6$  各自独立地表示氢、氟、氯或溴。

5 通式 I 的另一组化合物是下述化合物: 其中,

h) X 是氧或硫;

$R_1$  是  $CF_3$ ;

$R_2$  是  $C_1-C_3$  烷基、 $C_1-C_3$  卤代烷基或  $C_1-C_3$  烷氧基- $C_1-C_3$  烷基;

$R_3$  是氢或氟;

10 Q 是 Q1;

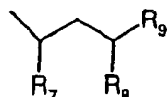
$R_4$  是被甲基、乙基或  $CF_3$  取代或未取代的  $C_6-C_{10}$  二环烷基;

被甲基、乙基或  $CF_3$  取代或未取代的  $C_6-C_{10}$  二环链烯基;

被甲基、乙基或  $CF_3$  取代或未取代的  $C_6-C_{10}$  二环链二烯基; 或是如

下基团

15



其中,  $R_7$ 、 $R_8$  和  $R_9$  各自独立地表示  $C_1-C_3$  烷基或  $C_1-C_3$  卤代烷基; 和  $R_5$  和  $R_6$  各自独立地表示氢、氯或氟; 或

i) X 是氧或硫;

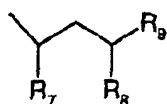
20  $R_1$  是  $CF_3$ ;

$R_2$  是  $C_1-C_3$  烷基、 $C_1-C_3$  卤代烷基或  $C_1-C_3$  烷氧基- $C_1-C_3$  烷基;

$R_3$  是氢或氟;

Q 是 Q1;

$R_4$  是如下基团



其中, R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>和R<sub>9</sub>各自独立地表示 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>烷基或 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>卤代烷基; 和  
R<sub>5</sub>和R<sub>6</sub>各自独立地表示氢、氯或氟; 或

5 j) X是氧或硫;

R<sub>1</sub>是CF<sub>3</sub>;

R<sub>2</sub>是 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>卤代烷基或 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>烷氧基 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>烷基;

R<sub>3</sub>是氢或氟;

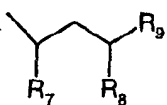
Q是 Q2、Q3或Q4;

10 R<sub>4</sub>是被甲基、乙基或CF<sub>3</sub>取代或未取代的 C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>二环烷基;

被甲基、乙基或CF<sub>3</sub>取代或未取代的 C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>二环链烯基;

被甲基、乙基或CF<sub>3</sub>取代或未取代的 C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>二环链二烯基; 或是如

下基团



15

其中, R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>和R<sub>9</sub>各自独立地表示 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>烷基或 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>卤代烷基; 和  
R<sub>5</sub>和R<sub>6</sub>各自独立地表示氢、氯或氟; 或

k) X是氧或硫;

R<sub>1</sub>是CF<sub>3</sub>;

20 R<sub>2</sub>是 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>卤代烷基或 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>烷氧基-C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>烷基;

R<sub>3</sub>是氢或氟;

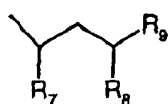
Q是 Q2;

R<sub>4</sub>是被甲基、乙基或CF<sub>3</sub>取代或未取代的 C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>二环烷基;

被甲基、乙基或CF<sub>3</sub>取代或未取代的 C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>二环链烯基;

25 被甲基、乙基或CF<sub>3</sub>取代或未取代的 C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>二环链二烯基; 或是如

下基团



其中, R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>和R<sub>9</sub>各自独立地表示 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>烷基或 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>卤代烷基; 和 R<sub>5</sub>和R<sub>6</sub>各自独立地表示氢、氯或氟; 或

5 1) X是氧或硫;

R<sub>1</sub>是 CH<sub>2</sub>F 或 CF<sub>2</sub> H;

R<sub>2</sub>是 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>卤代烷基或 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>烷氧基-C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>烷基;

R<sub>3</sub>是氢或氟;

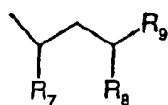
Q是 Q1;

10 R<sub>4</sub>是被甲基、乙基或 CF<sub>3</sub>取代或未取代的 C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>二环烷基;

被甲基、乙基或 CF<sub>3</sub>取代或未取代的 C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>二环链烯基;

被甲基、乙基或 CF<sub>3</sub>取代或未取代的 C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>二环链二烯基; 或是如

下基团



15

其中, R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>和R<sub>9</sub>各自独立地表示 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>烷基或 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>卤代烷基; 和 R<sub>5</sub>和R<sub>6</sub>各自独立地表示氢、氯或氟; 或

m) X是氧;

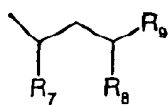
R<sub>1</sub>是 CH<sub>2</sub>F 或 CF<sub>2</sub> H;

20 R<sub>2</sub>是甲基或 CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>;

R<sub>3</sub>是氢或氟;

Q是 Q1;

R<sub>4</sub>是如下基团



25

其中,  $R_7$ 、 $R_8$  和  $R_9$  各自独立地表示  $C_1$ - $C_3$  烷基或  $C_1$ - $C_3$  卤代烷基; 和  
 $R_5$  和  $R_6$  各自独立地表示氢、氯或氟; 或

n) X 是氧或硫;

$R_1$  是  $CH_2F$  或  $CF_2H$ ;

5  $R_2$  是  $C_1$ - $C_3$  烷基、 $C_1$ - $C_3$  卤代烷基或  $C_1$ - $C_3$  烷氧基- $C_1$ - $C_3$  烷基;

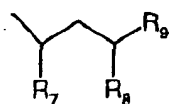
$R_3$  是氢或氟;

Q 是 Q2、Q3 或 Q4;

$R_4$  是被甲基、乙基或  $CF_3$  取代或未取代的  $C_6$ - $C_{10}$  二环烷基;

被甲基、乙基或  $CF_3$  取代或未取代的  $C_6$ - $C_{10}$  二环链烯基;

10 被甲基、乙基或  $CF_3$  取代或未取代的  $C_6$ - $C_{10}$  二环链二烯基; 或是如下基团



其中,  $R_7$ 、 $R_8$  和  $R_9$  各自独立地表示  $C_1$ - $C_3$  烷基或  $C_1$ - $C_3$  卤代烷基; 和

15  $R_5$  和  $R_6$  各自独立地表示氢、氯或氟; 或

o) X 是氧;

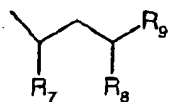
$R_1$  是  $CH_2F$  或  $CF_2H$ ;

$R_2$  是甲基或  $CH_2OCH_3$ ;

$R_3$  是氢或氟;

20 Q 是 Q2、Q3 或 Q4;

$R_4$  是如下基团



其中,  $R_7$ 、 $R_8$  和  $R_9$  各自独立地表示  $C_1$ - $C_3$  烷基或  $C_1$ - $C_3$  卤代烷基; 和

25  $R_5$  和  $R_6$  各自独立地表示氢、氯或氟。

优选地的单个化合物是:

1-甲基-4-三氟甲基-1H-吡咯-3-甲酸 [2-(1,3-二甲基丁基) 苯基]

酰胺；

1-甲氧基甲基-4-三氟甲基-1H-吡咯-3-甲酸 [2-(1,3-二甲基丁基)苯基]酰胺；

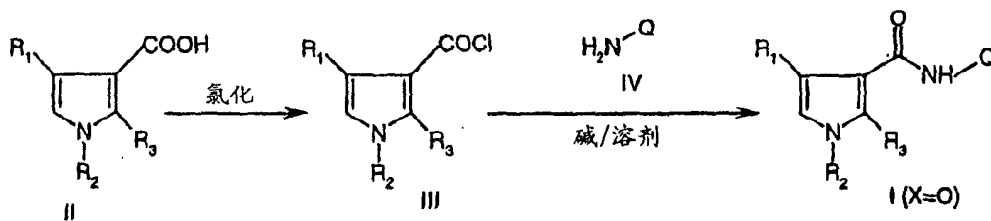
5 1-甲基-2-氟-4-三氟甲基-1H-吡咯-3-甲酸 [2-(1,3-二甲基丁基)苯基]酰胺；

1-甲氧基甲基-2-氟-4-三氟甲基-1H-吡咯-3-甲酸 [2-(1,3-二甲基丁基)苯基]酰胺；

1-甲基-4-三氟甲基-1H-吡咯-3-硫代甲酸-[2-(1,3-二甲基丁基)苯基]酰胺。

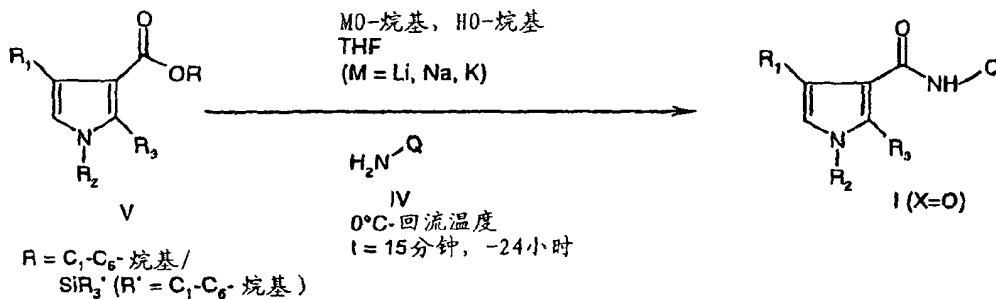
10 通式 I 中 X 是氧的化合物可以根据下面的反应方案 1A 制备，

### 方案 1A



15 通式 I 中 X 是氧的化合物也可以由对应的酯根据反应方案 1B 来获得。

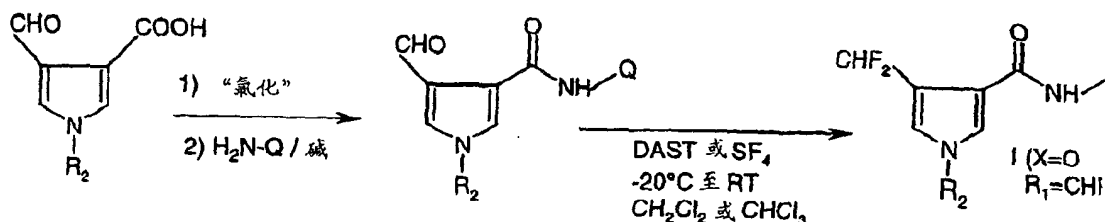
### 方案 1B



20

方案 1C 中简述了另一种合成通式 I 化合物的方法。

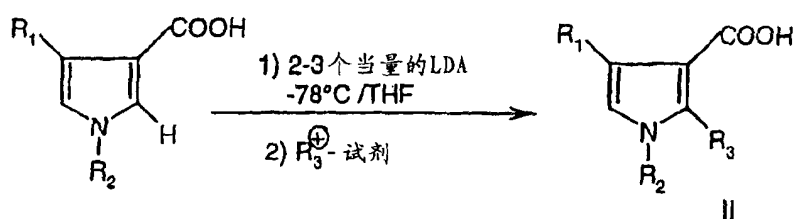
## 方案 1C



通式 II 中  $\text{R}_3$  不是氢的吡咯甲酸的合成可以根据方案 2A 来进行,

5

## 方案 2A



$\text{R}_3^+$ -试剂:  $\text{F}^+$  = N-氟-二(苯基磺酰基)胺、N-氟-N-甲基甲苯-4-磺酰胺、2-氟-3,3-二甲基-2,3-二氢-1,2-苯并异噻唑-1,1-二氧化物、1-氟-对称-4-乙基-2-甲基吡啶鎓四氟硼酸盐

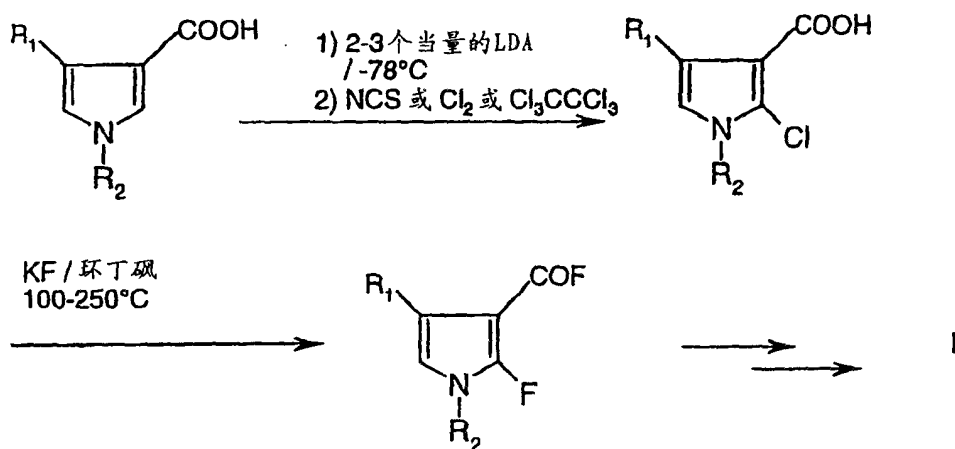
$\text{Me}^+$  = MeI、MeBr、DMS (硫酸二甲酯)

$\text{Cl}^+$  = NCS、 $\text{Cl}_2$ 、六氯己烷

LDA = 二异丙基氨基化锂

15 通式 II 中  $\text{R}_3$  是氢的吡咯甲酸的合成如 W000/09482 中所描述, 另外,  $\text{R}_3$  是氟的吡咯甲酰胺可以通过方案 2B 来获得,

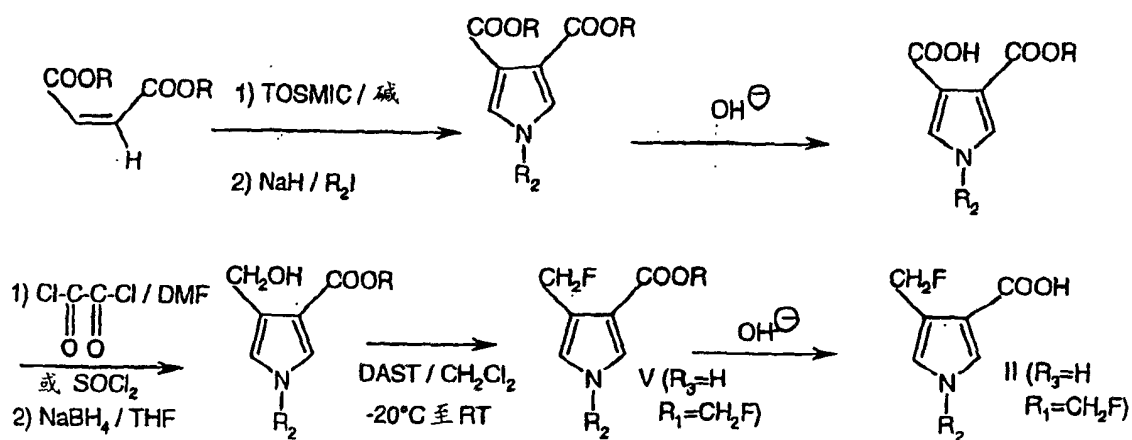
### 方案 2B



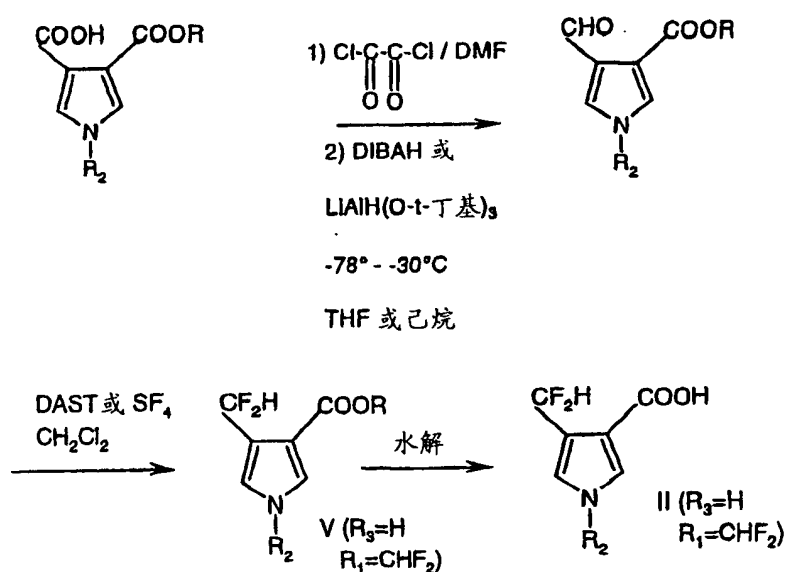
吡咯甲酸 II 的合成也可以根据方案 2C 或 2D 来进行。

5

### 方案 2C



### 方案 2D

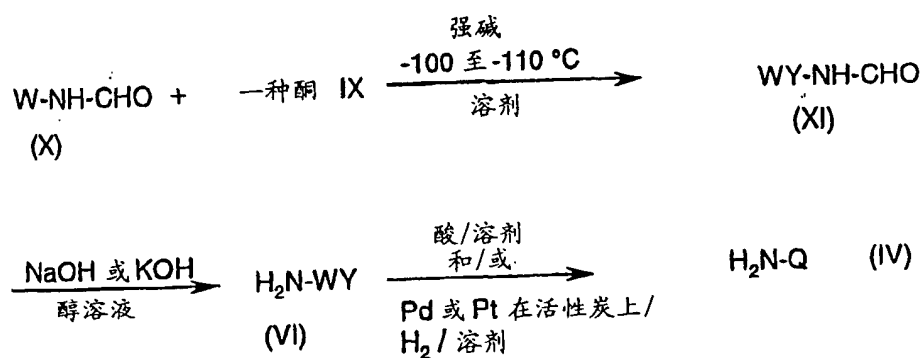


通式 VI 的胺中间体  $\text{NH}_2\text{-Q}$  可根据方案 3 所述的反应来制备。

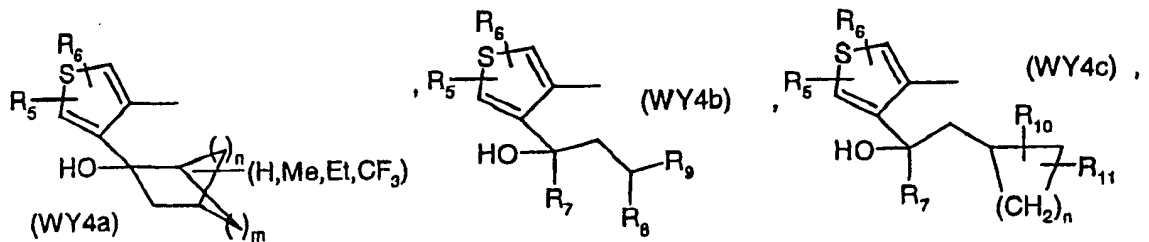
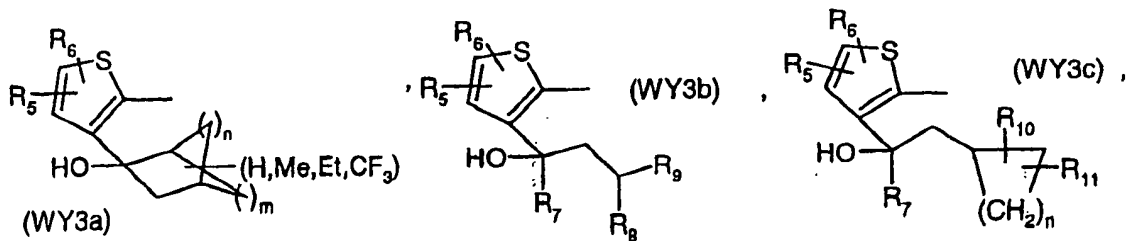
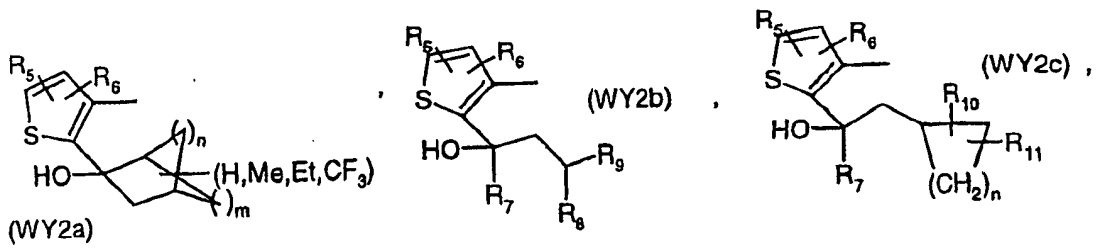
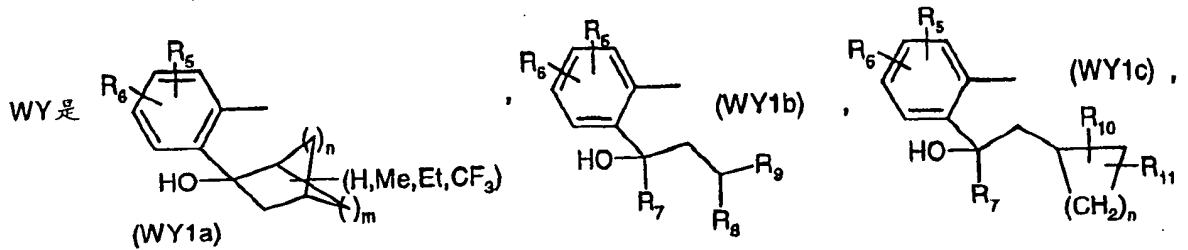
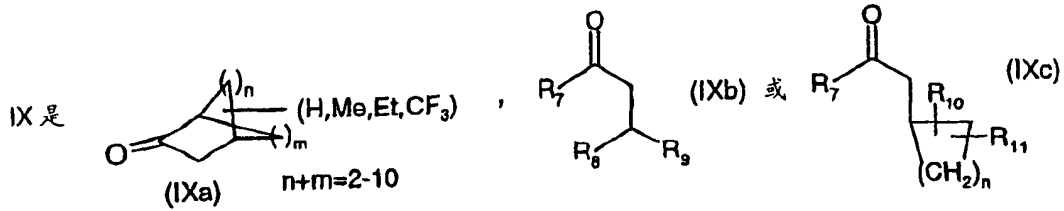
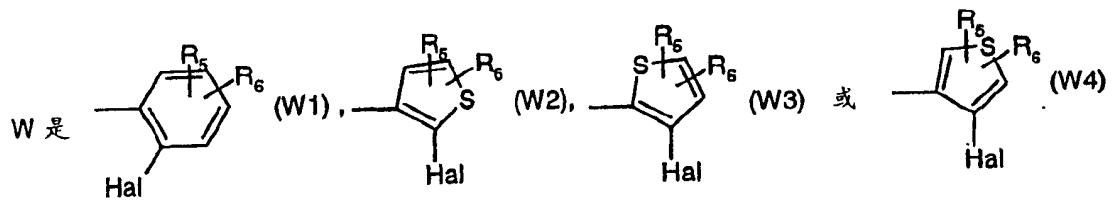
5

### 方案 3

#### 路线 a)



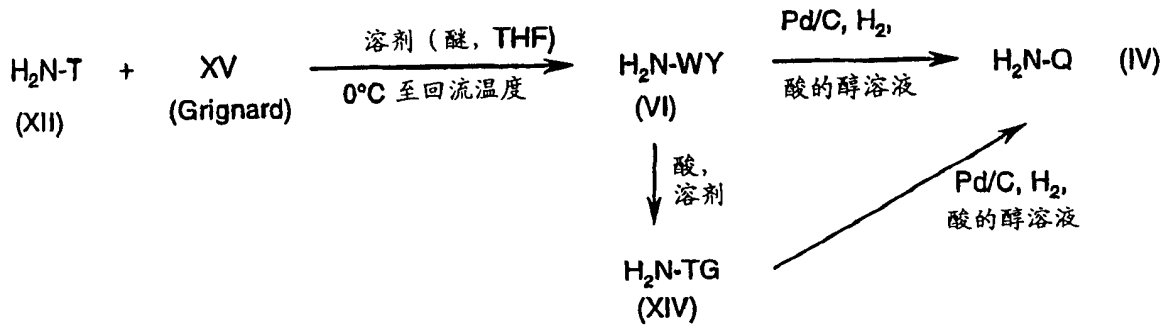
10 其中,  $\text{Q}$ 、 $\text{R}_5$ 、 $\text{R}_6$ 、 $\text{R}_7$ 、 $\text{R}_8$ 、 $\text{R}_9$ 、 $\text{R}_{10}$ 、 $\text{R}_{11}$  和  $n$  如通式 I 化合物中所述,  $\text{Hal}$  是 Br 或 I; 强碱是正-BuLi、仲-BuLi、叔-BuLi、PhLi; 和其中,



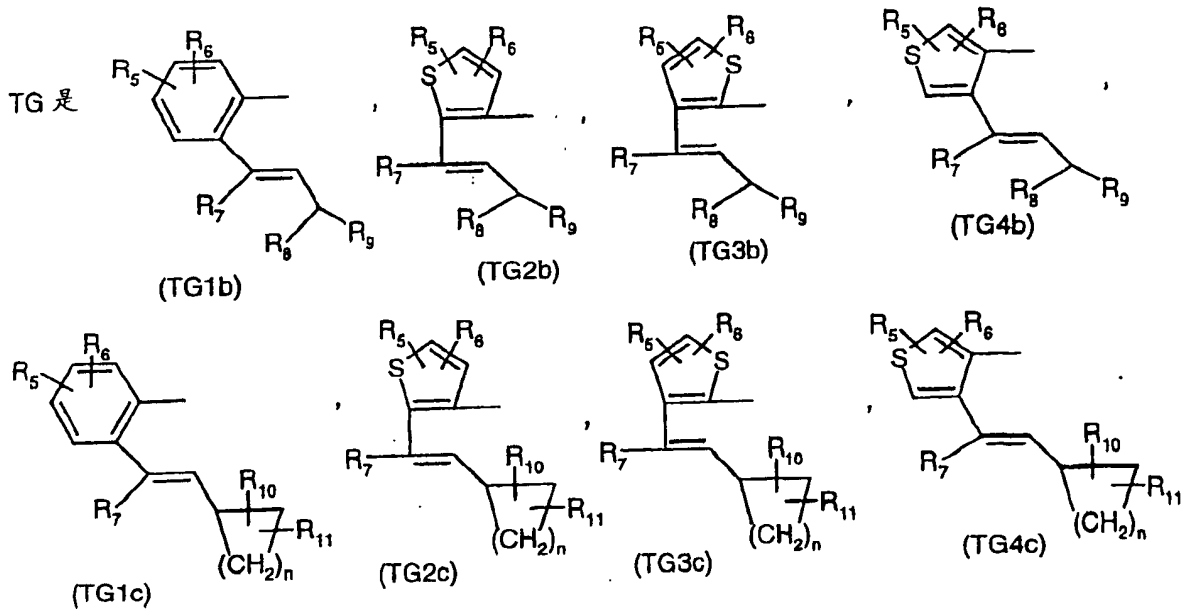
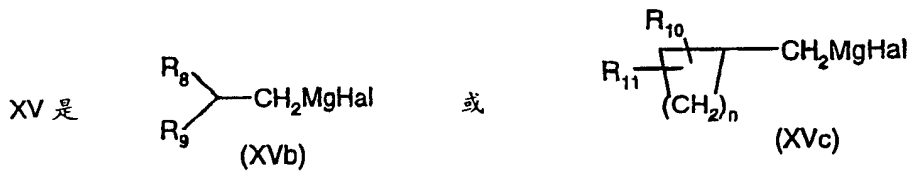
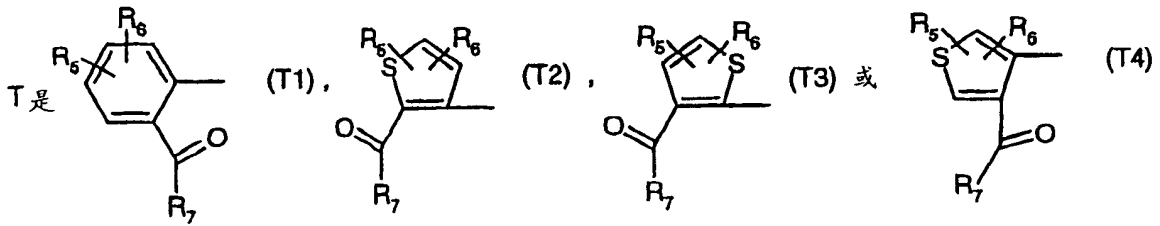
$$n+m=2-10$$

5

或  
路线 b)



其中



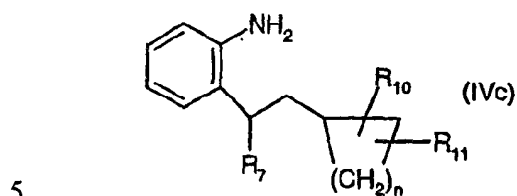
和其中，可能存在双键的异构体混合物

5 或  
路线 c)

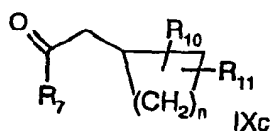


关于 2-二环[2.2.1]庚-2-基苯胺和其它的二环体系的合成可参见例如 EP-116044。

根据方案 3A, 下面的化合物也是可以制得的:



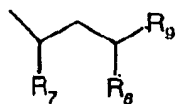
由



开始方案 3A 的一系列反应,

其中,  $R_5$  和  $R_6$  是氢, 和  $R_7$ 、 $R_{10}$ 、 $R_{11}$  和  $n$  如通式 I 中所定义。

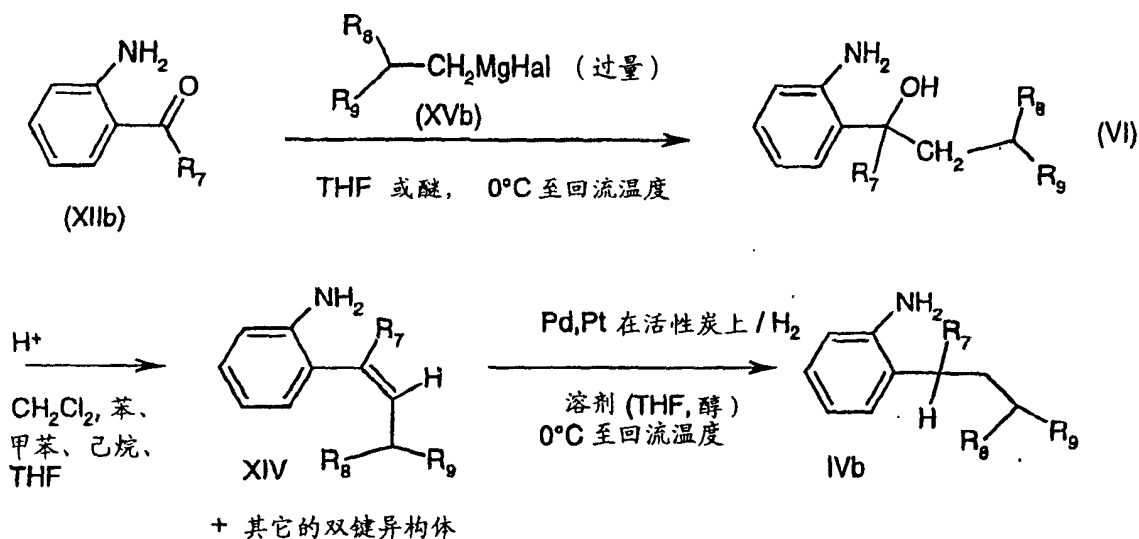
10 --胺  $H_2N-Q$ , 其中  $Q$  是  $Q_1$ , 和  $R_4$  是如下基团



$R_5$  和  $R_6$  是氢, 和  $R_7$ 、 $R_8$  和  $R_9$  如通式 I 中所定义, 可以通过方案 3B (路线 b) 来获得,

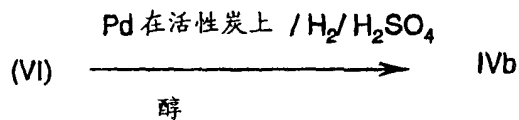
15

### 方案 3B



(其它邻位烷基取代的苯胺的合成在 EP-824099 也有描述)

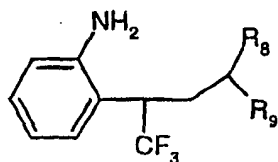
5 或一步氢化通式 VI 化合物中的 -OH。



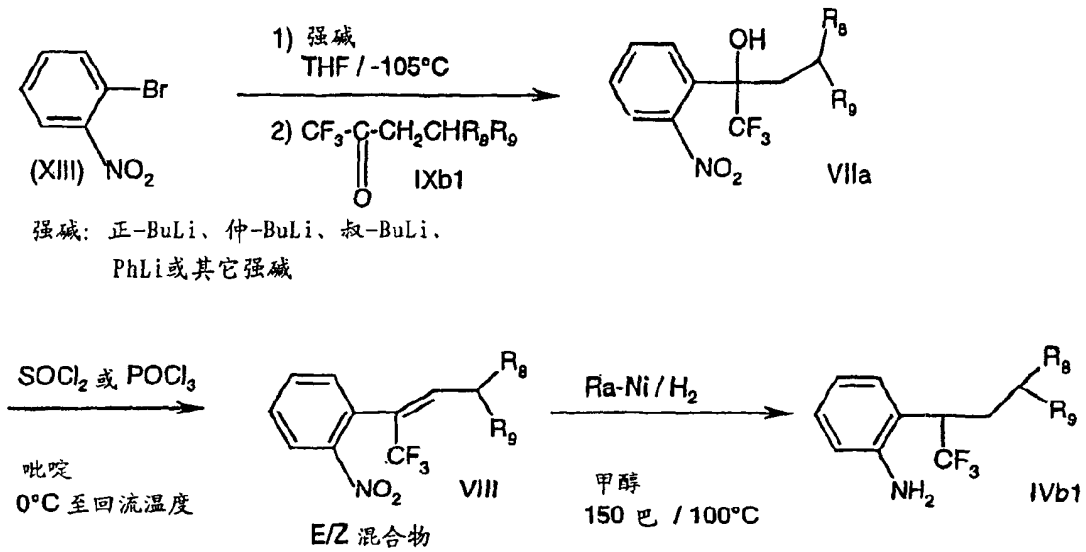
—另一种胺中间体的合成在方案 3C (路线 c) 中描述。

### 10 方案 3C

对于通式 IVb1 的化合物

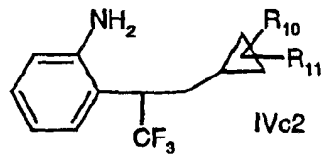


15 其中,  $R_7$  是  $\text{CF}_3$ ,  $R_5$  和  $R_6$  是氢,  $R_8$  和  $R_9$  如通式 I 中所定义,

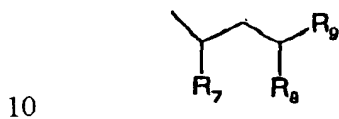


用方案 3C 中所述的反应系列, 其中,  $\text{R}_5$  和  $\text{R}_6$  是氢,  $\text{R}_7$  是  $\text{CF}_3$ ,  $n = 1$ ,  $\text{R}_{10}$  和  $\text{R}_{11}$  如通式 I 中所定义的通式 IVc2 化合物也可以获得。

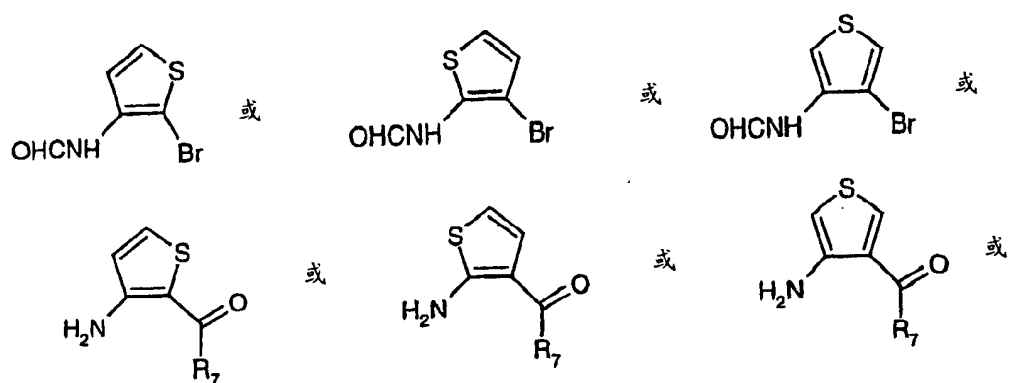
5



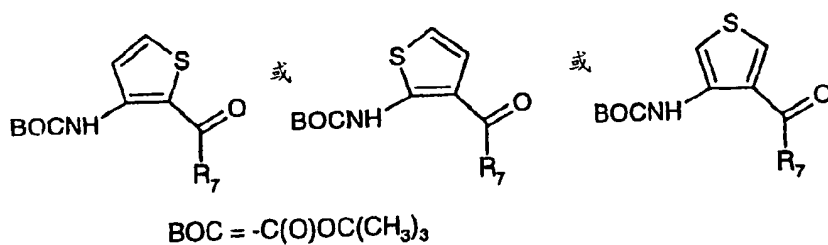
—通式 IV 的胺, 其中, Q 是 Q2、Q3 或 Q4,  $\text{R}_5$  和  $\text{R}_6$  是氢,  $\text{R}_4$  是二环烷基、二环链烯基、二环链二烯基或是如下基团,



和其中,  $\text{R}_7$ 、 $\text{R}_8$  和  $\text{R}_9$  如通式 I 中所定义, 其合成可以由下面对应的噻吩基衍生物根据方案 3A) 或 3B) 进行,

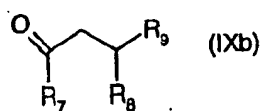


(被保护的氨基噻吩)



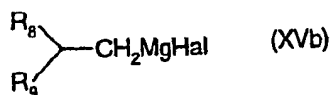
5

与酮 IXa 或 IXb



或格氏试剂 XVb 反应。

10

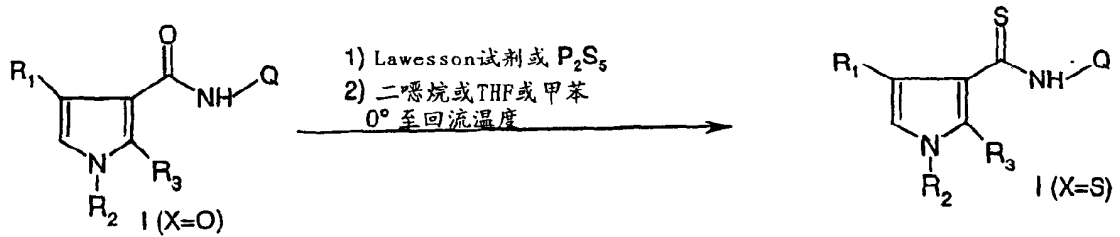


本发明也涉及通式 IX 的酮。

通式 I 中 X = S 的硫代甲酰胺可由通式 I 中 X = O 的化合物根据方案 4 获得。

15

## 方案 4



下面的通式 IV 的苯胺衍生物是新的并是本发明的一部分：

- 5      2-二环[2.2.2]辛-2-基苯胺；  
       2-二环[2.2.2]辛-2-烯-2-基苯胺；  
       2-二环[2.2.2]辛-2,5-二烯-2-基苯胺；  
       2-(2-氨基苯基)-1,1,1-三氟甲基-4-甲基戊烷-2-醇；  
       2-(2-氨基苯基)-1-环丙基丙烷-2-醇；  
 10     2-(2-氨基苯基)-1-环丙基丁烷-2-醇；  
       2-(3-甲基-1-三氟甲基丁-1-烯基)苯胺；  
       2-(3-甲基-1-三氟甲基丁基)苯胺；  
       2-(2-环丙基-1-甲基乙基)苯胺；和  
       2-(1-环丙基甲基丙基)苯胺。

- 15     为了实际应用，现在我们惊奇地发现通式 I 的新化合物在保护植物抵抗由真菌、细菌和病毒引起的病害方面具有非常有益的活性谱。

- 通式 I 的化合物可被用于农业及其相近的领域，用作控制植物害虫的活性成分，这些新化合物在低施用剂量下就有良好的活性，对植物具有较好的耐受性，并且对环境安全。它们具有非常优异的治疗性、  
 20     保护性和内吸性，被用来保护多种作物。通式 I 的化合物可用来抑制或杀死那些发生在各种有益农作物的植物体或植物体的部分器官（果实、花、叶、茎、块茎、根）上的害虫，同时也保护了后来长出的各种植物器官免受植物病原微生物的侵袭。

- 通式 I 的化合物也可以作为拌种剂来处理植物繁殖材料，特别是  
 25     种子（果实、块茎、谷粒）和植物插条（如水稻），以防止真菌的侵袭和植物病原真菌在土壤中的发生。

      通式 I 的化合物对下面各纲的植物病原真菌是有效的，例如：半知菌类（如葡萄孢属、梨孢属、长孺孢属、镰孢菌属、壳针孢属、尾

孢属和链格孢属)和担子菌纲(如丝核菌属、驼孢菌属、柄锈菌属),另外,它们对于囊菌纲(如黑星菌属和白粉菌属、叉丝单囊壳属、链核盘菌属、钩丝壳属)和卵菌纲(如疫霉属、腐霉属、单轴霉属)也是有效的,特别是对白粉病(白粉病菌)具有显著的活性,另外,通式 I 中的新化合物对植物病原细菌和病毒(如黄单孢杆菌、假单孢杆菌、梨火疫病菌以及烟草花叶病毒)也是有效的。

在本发明范围内,可以被保护的有代表性的目标作物包括如下的作物品种:谷类(小麦、大麦、黑麦、燕麦、水稻、玉米、高粱以及有关的种);甜菜(糖用甜菜和饲料甜菜);仁果、核果和浆果(苹果、梨、李、桃、杏、樱桃、草莓、悬钩子和黑刺莓);豆科植物(菜豆、扁豆、豌豆、大豆);油料作物(油菜、芥菜、罌粟、油橄榄、向日葵、椰子果、蓖麻、可可豆、花生);瓜类作物(南瓜、黄瓜、甜瓜);纤维作物(棉花、亚麻、大麻、黄麻);柑橘类的水果(橙子、柠檬、柚子、柑橘);蔬菜(菠菜、莴苣、芦笋、卷心菜、胡萝卜、洋葱、西红柿、马铃薯、红辣椒);樟科(lauraceae)(鳄梨、樟属、樟脑)或其它作物,如:烟草、坚果(nuts)、咖啡、茄子、甘蔗、茶叶、胡椒、藤、蛇麻草、香蕉和天然橡胶以及观赏植物。

通式 I 中的化合物可以直接施用,优选地与该领域中常用的助剂混合使用,为此,它们通常用公知的方法加工成乳油、包衣糊剂(coatable pastes)、直接喷施或稀释后再喷施的液剂、稀乳剂、可湿性粉剂、可溶性粉剂、粉剂、颗粒剂以及包在聚合物中的胶囊剂,这些组合物各种剂型的选用和施用的方法,如喷洒、喷雾、喷粉、散射、包膜或浇注,可以根据想要防治的目的作物和当时的环境而进行选择,这些组合物还可以包含其它的助剂,如稳定剂、消泡剂、粘度调节剂、粘合剂或增粘剂和肥料、微量元素原料或其它制剂来获得特殊的效果。

合适的载体和助剂可以是固体的或液体的,是那些在剂型加工技术中有用的物质,例如天然的或改造的矿物质、溶剂、分散剂、润湿剂、增粘剂、增稠剂、粘合剂或肥料、这些载体如 W097/33890 中所述。

通式 I 的化合物经常以组合物的形式使用,施用到作物田或要防治的植物上,同时或之后施用另一种化合物,这些化合物可以是肥料

或微量元素原料或其它影响植物生长的制剂。如果加入另外的载体、表面活性剂或该领域常用的施用促进剂，它们也可以有选择性的是除草剂和杀虫剂、杀真菌剂、杀细菌剂、杀线虫剂、杀软体动物剂或几种上述制剂的混合物。

- 5 通式 I 中的化合物与其它的杀真菌剂混用，一些情况下可以取得预想不到的协同效应。

混合的杀菌剂优选地是唑类，如：氧环唑、联苯三唑醇、丙环唑、苯醚甲环唑、烯唑醇、环丙唑醇、氧唑菌、氟唑唑、氟硅唑、粉唑醇、己唑醇、抑霉唑、亚胺唑、种菌唑、戊唑醇、四氟醚唑、腈苯唑、叶

10 菌唑、稻瘟酯 (perfurazoate)、戊菌唑、糠菌唑、啉斑脞、咪鲜胺、三唑酮、三唑醇、氟菌唑或灭菌唑；嘧啶甲醇类，如：环丙嘧啶醇、氟苯嘧啶醇或氟苯嘧啶醇；2-氨基-嘧啶类，如：乙嘧酚磺酸酯、二甲嘧酚或乙嘧酚；吗啉类，如：十二环吗啉、苯锈啉、丁苯吗啉、螺恶吗啉或十三吗啉；嘧啶胺类，如：嘧菌环胺、嘧霉胺或嘧菌胺；吡咯

15 类，如：拌种咯或咯菌腈；苯基酰胺类，如：苯霜灵、呋霜灵、甲霜灵、R-甲霜灵、呋酰胺或恶霜灵；苯并咪唑类，如：苯菌灵、多菌灵、咪菌威、麦穗宁或噻菌灵；二甲酰亚胺类，如：乙菌利、菌核利、咪唑霉 (iprodine)、甲菌利、腐霉利或乙烯菌核利；酰胺类，如：萎锈灵、甲呋酰苯胺、氟酰胺、灭锈胺、氧化萎锈灵或溴氟唑菌；胍类，

20 如：双胍辛醋酸盐、多果定或双胍辛；甲氧基丙烯酸酯类 (strobilurines)，如：腈嘧菌酯、苯氧菌酯、又氟苯酰胺、SSF-129、甲基 2-[(2-三氟甲基)-吡啶-6-基氧甲基]-3-甲氧基丙稀酸酯或 2-[ $\alpha$ [( $\alpha$ -甲基-3-三氟甲基-苯甲基)亚氨基]-氧基]-邻-甲基]-二羟乙羧-甲酯-0-甲脞 (trifloxystrobin)；二硫代氨基甲酸酯类，

25 如：福美铁、代森锰锌、代森锰、代森联、丙森锌、福美双、代森锌或福美锌；N-卤代甲基硫代二甲酰亚胺类，如：敌菌丹、克菌丹、抑菌灵、氟菌安、灭菌丹或甲苯氟磺胺；铜化合物类，如：波尔多液、氢氧化铜、王铜、硫酸铜、氧化亚铜、代森锰铜或喹啉铜；硝基苯酚衍生物类，如敌螨普或肽菌酯；有机磷衍生物类，如：敌瘟磷、异稻瘟净、稻瘟灵、氟瘟磷、吡菌磷或甲基立枯磷；和其它多种结构的化合物，如：S-甲基噻二唑素 (acibenzolar-S-methyl)、敌菌灵、灭瘟素、灭螨锰、地茂丹、百菌清、霜脍氰、二氯萘醌、啉菌酮、氟硝

30

胺、乙霉威、烯酰吗啉、二氢蒽醌、土菌灵、恶唑酮菌、fenamidone、三苯锡、嘧菌胺、氟啶胺、磺菌胺、fenhexamid、三乙膦酸铝、恶霉灵、春雷霉素、磺菌威、戊菌隆、四氯苯酞、多抗霉素、烯丙苯噻唑、霜霉威、咯嗪酮、喹氧灵、五氯硝基苯、硫磺粉、咪唑嗪、三环唑、  
 5 噻胺灵、有效霉素、(S)-5-甲基-2-甲硫基-5-苯基-3-苯基-氨基-3,5-二氢咪唑啉-4-酮 (RPA407213)、3,5-二氯-N-(3-氯-1-乙基-1-甲基-2-氧丙基)-4-甲基苯甲酰胺 (RH-7281)、N-烯丙基-4,5-二甲基-2-三甲代甲硅烷基噻吩-3-甲酰胺 (MON65500)、4-氯-4-氨基-N,N-二甲基-5-对甲苯咪唑-1-氯磺酰胺 (IKF-916)、N-(1-氨基-10 -1,2-二甲基-丙基)-2-(2,4-二氯苯氧基)丙酰胺 (AC382042) 或 iprovalicarb (SZX722)。

一种优选地施用通式 I 化合物或至少包含一种上述化合物的农药组合物的方法是叶面施用，施用的次数和用量要根据相应病原物的侵染危害程度而定，但是，用通式 I 的化合物的液体制剂淋湿植物所在  
 15 的场所或者向土壤中施用这些化合物的固体剂型例如颗粒剂（土壤施药），这些化合物也可以经由土壤渗透到植物的根部（内吸作用），对于水稻，这样的颗粒剂可施用到大水漫灌的稻田中，通式 I 的化合物也可以用到种子（包衣）上，用液体剂型的杀菌剂浸泡种子或块茎，或用固体剂型对它们进行包衣。

20 这些制剂，也就是包括通式 I 化合物的组合物，也可以含有一种固体或液体助剂，可用该领域公知的方法来制备，典型的是将该化合物与添加剂，如溶剂、固体载体和任选的一种表面活性化合物（表面活性剂）混和和/或研磨。

25 农药制剂通常含有 0.1~99%，优选地 0.1~95% 重量的通式 I 化合物，含有 99.9~1%，优选地 99.8~5% 重量的固体或液体助剂，和 0~25%，优选地 0.1~25% 重量的表面活性剂。

较好的施用量一般每公顷 5g 到 2kg 的活性成分 (a. i.)，优选地 10g~1kg a. i./ha，更优选地 20g~600g a. i./ha。当被用作浸种剂时，一般的剂量为每公斤的种子用 10mg~1g 活性物质。

30 但是，它优选地作为浓缩物被加工成商业产品，最后的施用者通常用稀释后的制剂。

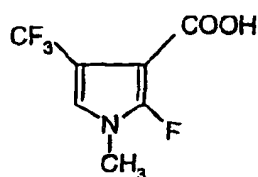
下面非限制性的实施例更详细的阐述上述的发明。温度指的是摄

氏度。下面的缩写词将会用到：

m. p. =熔点； b. p. =沸点，“NMR”表示核磁共振波谱，MS 代表质谱，“%”为重量百分比，除非相应的制剂指明用其它的单位。

### 5 实施例 1

1-氟-1-甲基-4-三氟甲基-1H-吡咯-3-甲酸

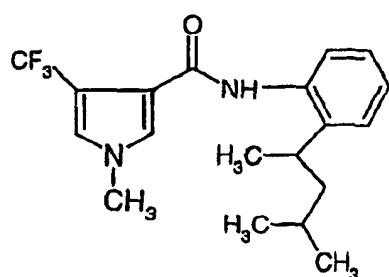


将 1.25g (11mmol) 95% 的二异丙基氨基化锂的 20ml 无水 THF 溶液逐滴的加入到 1.0g (5.2mmol) 1-甲基-4-三氟甲基-1H-吡咯-3-甲酸的 60ml THF 溶液中，在此过程中，温度保持在恒温 -75℃，然后于 -75℃ 下搅拌 3 小时，在约 30 分钟内 -75℃ 恒温下加入 1.95g (6.2mmol) N-氟-二(苯基磺酰基)胺的 20ml 无水 THF 溶液，停止冷却，反应混合物搅拌 16 小时，然后慢慢升至室温，利用水泵真空装置  
 15 除掉溶剂，残余物溶解在水中，加入 1N 盐酸 (PH ≈ 1)，再加入乙酸乙酯，有机相用另外的水萃取两次，分出有机相，硫酸钠干燥，水泵真空蒸发掉溶剂，得到粗产品。该粗产物用硅胶色谱柱 (洗脱液：己烷/乙酸乙酯 = 1:1) 进行纯化，得产物：0.65g 2-氟-1-甲基-4-三氟  
 20 甲基-1H-吡咯-3-甲酸，白色晶体；m. p. : 190-191℃。

2-氟-1-甲基-4-三氟甲基-1H-吡咯-3-甲酸可依类似的方法用 N-氟代琥珀酰亚胺作卤化剂在上述反应中获得，m. p. : 197-198℃。

### 实施例 2

1-甲基-4-三氟甲基-1H-吡咯-3-甲酸 [2-(1,3-二甲基丁基)苯基] 酰胺  
 25 胺

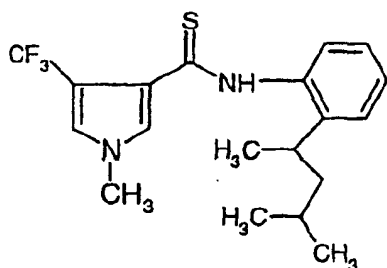


[化合物1.1]

0.5g (2.6mmol) 1-甲基-4-三氟甲基吡咯-3-甲酸和 0.37g (2.85mmol) 草酰氯的 20ml 二氯甲烷溶液, 在催化量的 DMF 存在下室温搅拌 3 小时, 然后, 该酸性氯化物溶液慢慢地加入到含 0.46g (2.6mmol) 2-(1,3-二甲基丁基) 苯胺, 0.33g (3.4mmol) 三乙胺和 15ml 二氯甲烷溶液中, 得到的混合物室温下搅拌 16 小时, 利用水泵真空装置除掉溶剂, 粗产物溶解到乙酸乙酯中。酯相用水洗涤两次, 有机相经硫酸钠干燥, 水泵真空蒸发掉溶剂, 获得的残余物用硅胶色谱柱 (洗脱液: 己烷/乙酸乙酯 = 3:1) 进行纯化, 得产物: 0.45g 1-甲基-4-三氟甲基-1H-吡咯-3-甲酸 [2-(1,3-二甲基丁基) 苯基] 酰胺, 淡褐色晶体; m. p.: 83-85℃。

### 实施例 3

15 1-甲基-4-三氟甲基-1H-吡咯-3-硫代甲酸 [2-(1,3-二甲基丁基) 苯基] 酰胺



[化合物6.1]

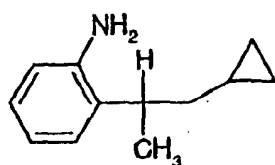
20 在用于磺化的烧瓶中加入 0.6g 1-甲基-4-三氟甲基-1H-吡咯-3-甲酸 [2-(1,3-二甲基丁基) 苯基] 酰胺, 0.45g P<sub>2</sub>S<sub>2</sub> 和 30ml 二氧杂环己烷的混合物, 70-75℃ 下加热 3 小时, 过滤, 水泵真空除掉溶剂, 残余

物溶解到乙酸乙酯中，有机相用水洗涤两次，水泵真空除掉乙酸乙酯，粗产物用硅胶色谱柱（洗脱液：乙酸乙酯/正己烷 = 1:1）进行纯化，得产物：0.53g 1-甲基-4-三氟甲基-1H-吡咯-3-硫代甲酸[2-(1,3-二甲基丁基)苯基]酰胺，淡红色树脂状 ( $^1\text{H-NMR}$ )。

5

#### 实施例 4 (胺中间体)

2-(2-环丙基-1-甲基乙基)苯胺

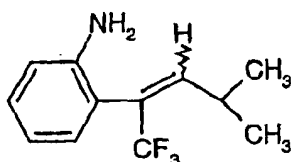


[化合物 7.6]

- 10 向 2.96g (15.5mmol) 2-(2-氨基苯基)-1-环丙基丙烷-2-醇的 70ml 甲醇溶液中加入 4.43g (43.4mmol) 浓硫酸 (96%)，得到的混合物在 30-35℃ 下通过 600mgPd/C (10%) 氢化 20 小时，经检测氢不再被吸收时，过滤掉催化剂，水泵真空除掉溶剂，剩余物溶解到乙酸乙酯/水中，水相加入碳酸钠中和，水相再用乙酸乙酯萃取两次，将有
- 15 机相合并，硫酸钠干燥，水泵真空除掉溶剂，获得粗产物，该粗产物用硅胶色谱柱(洗脱液:己烷/乙醚 = 5:1)进行纯化，得产物: 2.1g 2-(2-环丙基-1-甲基乙基)苯胺，褐色油 ( $^1\text{H-NMR}$ )。

#### 实施例 5 (胺中间体)

20 2-(3-甲基-1-三氟甲基丁-1-烯基)苯胺，E/Z-异构体混合物



[化合物 7.4]

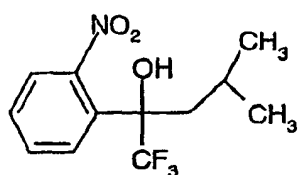
1.14g (4.4mmol) 1-(3-甲基-1-三氟甲基丁-1-烯基)-2-硝基苯的 20ml 甲醇溶液通过 10% Pd/C (230mg) 室温下氢化 20 分钟，过滤

掉催化剂，水泵真空除掉溶剂，获得的粗产品经硅胶色谱柱（洗脱液：二氯甲烷/己烷 = 2:1）进行纯化，得产物：0.6g（E型和Z型异构体之和）2-（3-甲基-1-三氟甲基丁-1-烯基）苯胺，褐色油状，经色谱柱能够获得两种异构体的纯品（ $^1\text{H-NMR}$ ）。

5

### 实施例 6

1,1,1-三氟甲基-4-甲基-2-（2-硝基苯基）-戊-2-醇

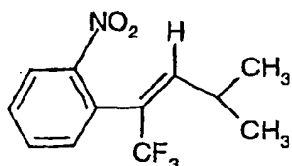


- 10 向 20.2g (0.1mol) 2-溴硝基苯的 300ml 无水四氢呋喃溶液在 30 分钟内加入 81ml 的仲 BuLi (0.105mol)，在此过程中，温度保持在  $-103$  至  $-107^\circ\text{C}$  的恒温，然后在  $-103$  至  $-107^\circ\text{C}$  下搅拌 70 分钟，再
- 15 在 20 分钟内加入 20.0g (0.13mol) 的三氟甲基异丁酮的 150ml 无水四氢呋喃溶液，此过程温度保持在  $-105^\circ\text{C}$  ( $\pm 2^\circ\text{C}$ )。在  $-105^\circ\text{C}$  下搅拌 4 小时后，将温度升至  $-20^\circ\text{C}$ ，加入 150ml 饱和氯化铵溶液，再加入 1 升乙酸乙酯。有机相用水洗涤 3 次，硫酸钠干燥有机相后，水泵真空蒸掉溶剂，获得粗产物，经硅胶色谱柱（洗脱液：己烷/乙酸乙酯 = 5:1）进行纯化，得产物：8.2g 1,1,1-三氟甲基-4-甲基-2-（2-硝基苯基）-戊-2-醇，淡褐色的粉末；m. p. :  $103-105^\circ\text{C}$ 。

20

### 实施例 7

1-（3-甲基-1-三氟甲基丁-1-烯基）-2-硝基苯（E/Z-混合物）



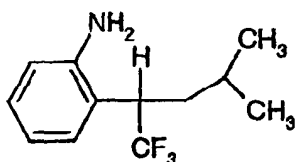
- 25 在  $0-5^\circ\text{C}$  的条件下，向 10.8g (39mmol) 1,1,1-三氟甲基-4-甲基

-2-(2-硝基苯基)-戊-2-醇的 110ml 无水吡啶溶液中慢慢加入 13.9g (117mmol) 亚硫酸氯, 所得混合物于 90-95℃ 下加热 1 小时, 然后加入到冰水中进行冷却。该溶液用乙酸乙酯仔细的萃取, 硫酸钠干燥有机相, 水泵真空蒸掉溶剂, 获得粗产物, 经硅胶色谱柱 (洗脱液: 二氯甲烷/己烷 = 1:1) 进行纯化, 得产物: 5.2g 1-(3-甲基-1-三氟甲基丁-1-烯基)-2-硝基苯, 淡褐色油状 (<sup>1</sup>H-NMR)。

### 实施例 8 (胺中间体)

#### 2-(3-甲基-1-三氟甲基丁基)苯胺

10

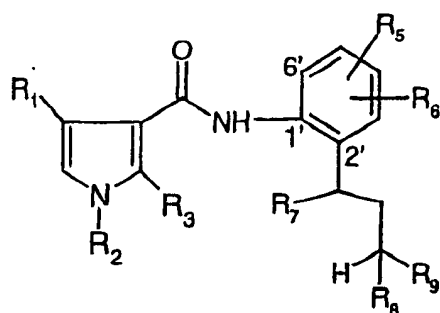


[化合物 7.5]

2.98g (12.9mmol) 1-(3-甲基-1-三氟甲基丁-1-烯基)-2-硝基苯的 30ml 甲醇溶液在 100℃, 150 巴大气压下通过阮内镍 (乙醇) 氢化 10 小时。过滤掉催化剂, 水泵真空除掉溶剂, 获得的粗产品经硅胶色谱柱 (洗脱液: 己烷/二氯甲烷 = 1:2) 进行纯化, 得产物: 1.9g 2-(3-甲基-1-三氟甲基丁基)苯胺, 褐色油状 (<sup>1</sup>H-NMR)。

15

表 1



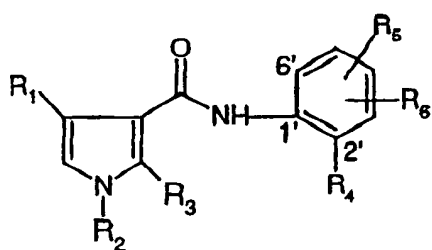
1a

(md=非对映体的混合物)

化合物 no.	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>5</sub>	R <sub>6</sub>	R <sub>7</sub>	R <sub>8</sub>	R <sub>9</sub>	物理参数 m.p.°C
1.1	CF <sub>3</sub>	Me	H	H	H	Me	Me	Me	83-85
1.2	CF <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> OMe	H	H	H	Me	Me	Me	75-77
1.3	CF <sub>3</sub>	Me	H	H	H	CF <sub>3</sub>	Me	Me	98-100
1.4	CF <sub>3</sub>	Me	H	H	H	Me	CF <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	
1.5	CF <sub>3</sub>	Me	H	H	H	Me	Me	Et	93-97 (md)
1.6	CF <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> OMe	H	H	H	Me	Me	Et	
1.7	CF <sub>3</sub>	Me	H	6'-F	H	Me	Me	Me	
1.8	CF <sub>3</sub>	Me	H	5'-F	H	Me	Me	Me	
1.9	CF <sub>3</sub>	Me	H	H	H	Me	Et	Et	84-86
1.10	CF <sub>3</sub>	Me	F	H	H	Me	Me	Me	
1.11	CF <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> OMe	F	H	H	Me	Me	Me	
1.12	CF <sub>3</sub>	Me	F	H	H	Me	Me	Et	树脂状; <sup>1</sup> H-NMR, MS
1.13	CF <sub>3</sub>	Me	F	H	H	CF <sub>3</sub>	Me	Me	树脂状; <sup>1</sup> H-NMR, MS
1.14	CF <sub>3</sub>	Me	F	H	H	CF <sub>3</sub>	Me	Et	
1.15	CF <sub>2</sub> H	Me	H	H	H	Me	Me	Me	
1.16	CF <sub>2</sub> H	Me	H	H	H	Me	Me	Et	
1.17	CF <sub>2</sub> H	Me	H	H	H	CF <sub>3</sub>	Me	Me	树脂状
1.18	CF <sub>2</sub> H	Me	H	H	H	Me	CF <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	
1.19	CF <sub>2</sub> H	Me	H	H	H	CF <sub>2</sub> H	Me	Me	
1.20	CF <sub>2</sub> H	CH <sub>2</sub> OMe	H	H	H	Me	Me	Me	

1.21	CF <sub>2</sub> H	CH <sub>2</sub> OMe	H	H	H	Me	Me	Et	
1.22	CF <sub>2</sub> H	Me	F	H	H	Me	Me	Me	
1.23	CF <sub>2</sub> H	Me	F	H	H	Me	Me	Et	
1.24	CFH <sub>2</sub>	Me	H	H	H	Me	Me	Me	
1.25	CFH <sub>2</sub>	Me	H	H	H	Me	Me	Et	
1.26	CFH <sub>2</sub>	Me	F	H	H	Me	Me	Me	
1.27	CFH <sub>2</sub>	Me	F	H	H	Me	Me	Et	
1.28	CF <sub>3</sub>	Me	H	H	H	Et	Me	Me	树脂状; <sup>1</sup> H-NMR, M <sup>+</sup> = 366
1.29	CF <sub>3</sub>	Me	H	H	H	Et	Me	Et	油状; M <sup>+</sup> = 380
1.30	CF <sub>3</sub>	Me	F	H	H	Et	Me	Me	
1.31	CF <sub>3</sub>	Me	F	H	H	Et	Me	Et	
1.32	CF <sub>2</sub> H	Me	H	H	H	Et	Me	Me	
1.33	CF <sub>2</sub> H	Me	H	H	H	Et	Me	Et	
1.34	CF <sub>2</sub> H	Me	F	H	H	Et	Me	Me	
1.35	CFH <sub>2</sub>	Me	H	H	H	Et	Me	Me	


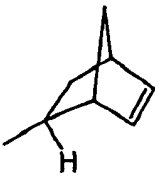
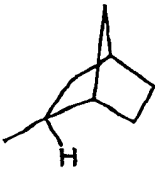
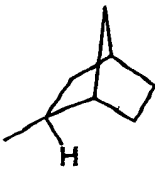
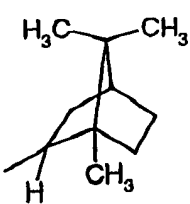
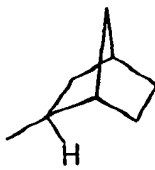
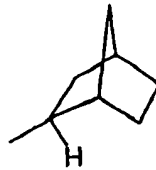
表 2

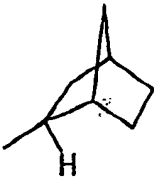
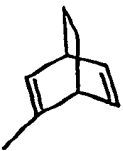

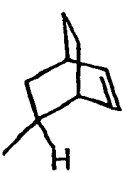
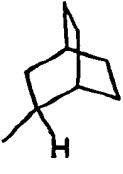
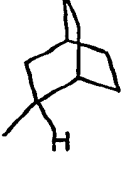
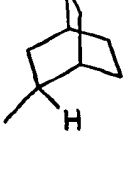


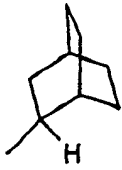
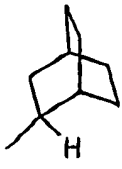
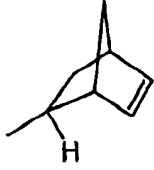
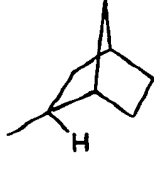
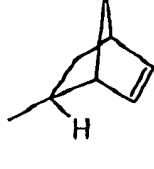
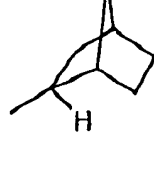
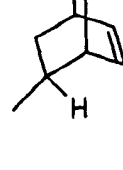
lb

化合物 no.	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	R <sub>6</sub>	物理参数 m.p.°C
2.1	CF <sub>3</sub>	Me	H		H	H	



2.2	CF <sub>3</sub>	Me	H		H	H	树脂状 ( <sup>1</sup> H-NMR, MS)
2.3	CF <sub>3</sub>	Me	H		H	H	
2.4	CF <sub>3</sub>	Me	H		H	H	136-137
2.5	CF <sub>3</sub>	Me	H		6'-F	H	
2.6	CF <sub>3</sub>	Me	H		H	H	
2.7	CF <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> OMe	H		H	H	
2.8	CF <sub>2</sub> H	Me	H		H	H	

2.9	CF <sub>2</sub> H	Me	H		H	H	
2.10	CF <sub>3</sub>	Me	H		H	H	105-107
2.11	CF <sub>3</sub>	Me	H		H	H	110-112
2.12	CF <sub>3</sub>	Me	H		H	H	
2.13	CF <sub>3</sub>	Me	H		H	H	127-129
2.14	CF <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> OMe	H		H	H	
2.15	CF <sub>3</sub>	Me	H		4'-F	H	

2.16	CF <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> OMe	H		4'-F	H
2.17	CF <sub>2</sub> H	Me	H		H	H
2.18	CF <sub>3</sub>	Me	F		H	H
2.19	CF <sub>3</sub>	Me	F		H	H
2.20	CF <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> OMe	F		H	H
2.21	CF <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> OMe	F		H	H
2.22	CF <sub>3</sub>	Me	F		H	H

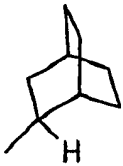
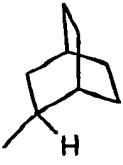
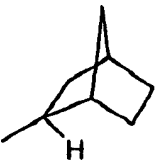
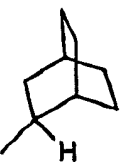
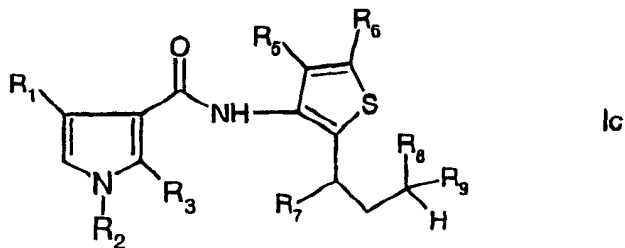
2.23	CF <sub>3</sub>	Me	F		H	H	176-178
2.24	CF <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> OMe	F		H	H	
2.25	CF <sub>3</sub>	Me	Me		H	H	
2.26	CF <sub>3</sub>	Me	Me		H	H	

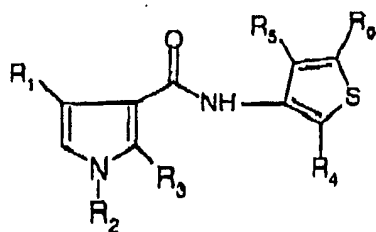
表 3



化合物 no.	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>5</sub>	R <sub>6</sub>	R <sub>7</sub>	R <sub>8</sub>	R <sub>9</sub>	物理参数 m.p.°C
3.1	CF <sub>3</sub>	Me	H	H	H	Me	Me	Me	92-93
3.2	CF <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> OMe	H	H	H	Me	Me	Me	
3.3	CF <sub>3</sub>	Me	H	H	H	CF <sub>3</sub>	Me	Me	
3.4	CF <sub>3</sub>	Me	H	H	H	Me	CF <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	
3.5	CF <sub>3</sub>	Me	H	H	H	Me	Me	Et	

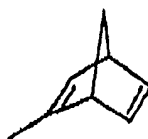
3.6	CF <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> OMe	H	H	H	Me	Me	Et	
3.7	CF <sub>3</sub>	Me	H	6'-F	H	Me	Me	Me	
3.8	CF <sub>3</sub>	Me	H	5'-F	H	Me	Me	Me	
3.9	CF <sub>3</sub>	Me	H	H	H	Me	Et	Et	
3.10	CF <sub>3</sub>	Me	F	H	H	Me	Me	Me	油状
3.11	CF <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> OMe	F	H	H	Me	Me	Me	
3.12	CF <sub>3</sub>	Me	F	H	H	Me	Me	Et	
3.13	CF <sub>3</sub>	Me	F	H	H	CF <sub>3</sub>	Me	Me	
3.14	CF <sub>3</sub>	Me	F	H	H	CF <sub>3</sub>	Me	Et	
3.15	CF <sub>2</sub> H	Me	H	H	H	Me	Me	Me	油状
3.16	CF <sub>2</sub> H	Me	H	H	H	Me	Me	Et	
3.17	CF <sub>2</sub> H	Me	H	H	H	CF <sub>3</sub>	Me	Me	
3.18	CF <sub>2</sub> H	Me	H	H	H	Me	Me	Me	
3.19	CFH <sub>2</sub>	Me	H	H	H	Me	Me	Me	
3.20	CFH <sub>2</sub>	Me	H	H	H	Me	Me	Et	
3.21	CFH <sub>2</sub>	Me	H	H	H	CF <sub>3</sub>	Me	Me	
3.22	CFH <sub>2</sub>	Me	H	H	H	Me	Me	Me	


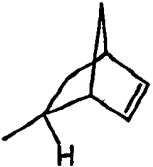
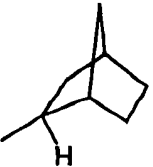
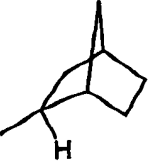
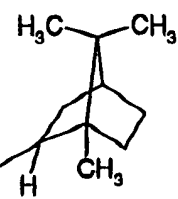
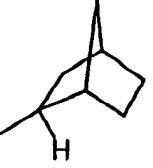
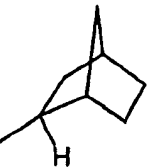
表 4

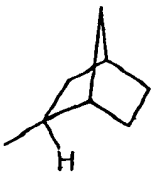
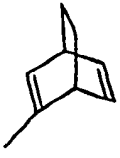
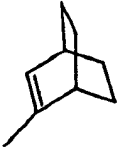
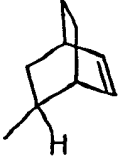
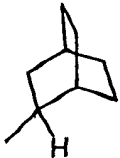
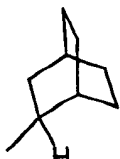
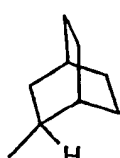


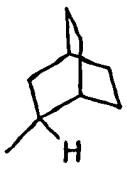
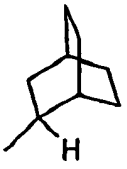
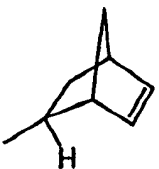
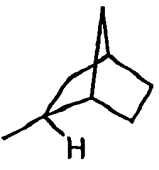
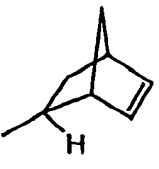
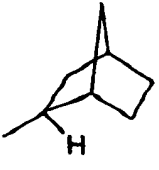
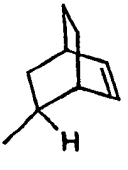
Id

化合物 no.	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	R <sub>6</sub>	物理参数 m.p.°C
4.1	CF <sub>3</sub>	Me	H		H	H	



4.2	CF <sub>3</sub>	Me	H		H	H	树脂状
4.3	CF <sub>3</sub>	Me	H		H	H	
4.4	CF <sub>3</sub>	Me	H		H	H	树脂状
4.5	CF <sub>3</sub>	Me	H		6'-F	H	
4.6	CF <sub>3</sub>	Me	H		H	H	
4.7	CF <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> OMe	H		H	H	
4.8	CF <sub>2</sub> H	Me	H		H	H	

4.9	CF <sub>2</sub> H	Me	H		H	H
4.10	CF <sub>3</sub>	Me	H		H	H
4.11	CF <sub>3</sub>	Me	H		H	H
4.12	CF <sub>3</sub>	Me	H		H	H
4.13	CF <sub>3</sub>	Me	H		H	H
4.14	CF <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> OMe	H		H	H
4.15	CF <sub>3</sub>	Me	H		4'-F	H

4.16	CF <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> OMe	H		4'-F	H
4.17	CF <sub>2</sub> H	Me	H		H	H
4.18	CF <sub>3</sub>	Me	F		H	H
4.19	CF <sub>3</sub>	Me	F		H	H
4.20	CF <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> OMe	F		H	H
4.21	CF <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> OMe	F		H	H
4.22	CF <sub>3</sub>	Me	F		H	H

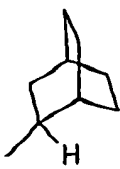
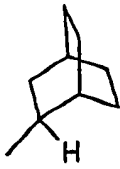
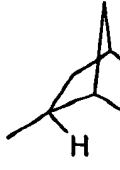
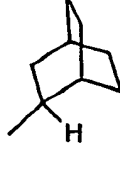
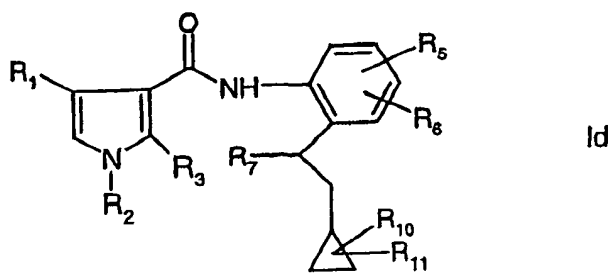
4.23	CF <sub>3</sub>	Me	F		H	H
4.24	CF <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> OMe	F		H	H
4.25	CF <sub>3</sub>	Me	Me		H	H
4.26	CF <sub>3</sub>	Me	Me		H	H

表 5

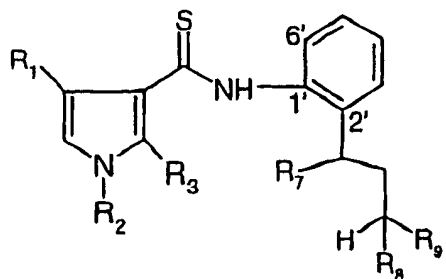


化合物 no.	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>5</sub>	R <sub>6</sub>	R <sub>7</sub>	R <sub>10</sub>	R <sub>11</sub>	物理参数 m.p.°C
5.1	CF <sub>3</sub>	Me	H	H	H	Me	H	H	109-110
5.2	CF <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> OMe	H	H	H	Me	H	H	
5.3	CF <sub>3</sub>	Me	H	H	H	CF <sub>3</sub>	H	H	
5.4	CF <sub>3</sub>	Me	H	H	H	Me	Cl	Cl	
5.5	CF <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> OMe	H	H	H	CF <sub>3</sub>	H	H	

5.6	CF <sub>3</sub>	Me	F	H	H	Me	H	H
5.7	CF <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> OMe	F	H	H	Me	H	H
5.8	CF <sub>3</sub>	Me	F	H	H	CF <sub>3</sub>	H	H
5.9	CF <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> OMe	F	H	H	Me	H	H
5.10	CF <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> OMe	F	H	H	CF <sub>3</sub>	H	H
5.11	CF <sub>3</sub>	Me	F	H	H	Me	Cl	Cl
5.12	CF <sub>2</sub> H	Me	H	H	H	Me	H	H
5.13	CF <sub>2</sub> H	Me	H	H	H	CF <sub>3</sub>	H	H
5.14	CF <sub>2</sub> H	CH <sub>2</sub> OMe	H	H	H	Me	H	H
5.15	CF <sub>2</sub> H	CH <sub>2</sub> OMe	H	H	H	CF <sub>3</sub>	H	H
5.16	CF <sub>2</sub> H	Me	F	H	H	Me	H	H
5.17	CF <sub>2</sub> H	Me	F	H	H	CF <sub>3</sub>	H	H
5.18	CF <sub>2</sub> H	CH <sub>2</sub> OMe	F	H	H	Me	H	H
5.19	CF <sub>2</sub> H	CH <sub>2</sub> OMe	F	H	H	CF <sub>3</sub>	H	H
5.20	CF <sub>2</sub> H	Me	H	H	H	Me	Cl	Cl
5.21	CF <sub>2</sub> H	CH <sub>2</sub> OMe	H	H	H	Me	Cl	Cl
5.22	CFH <sub>2</sub>	Me	H	H	H	Me	H	H
5.23	CFH <sub>2</sub>	Me	H	H	H	Et	H	H
5.24	CF <sub>2</sub> H	Me	F	H	H	Me	H	H
5.25	CF <sub>3</sub>	Me	H	H	H	Et	H	H
5.26	CF <sub>3</sub>	Me	F	H	H	Et	H	H
5.27	CF <sub>2</sub> H	Me	H	H	H	Et	H	H
5.28	CF <sub>2</sub> H	Me	F	H	H	Et	H	H

59-61

表 6

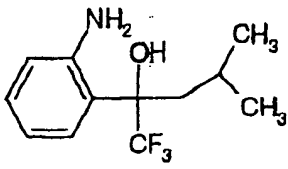
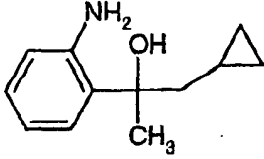
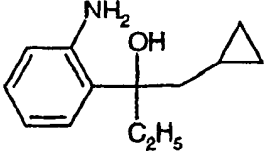
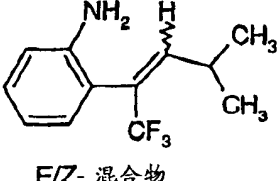
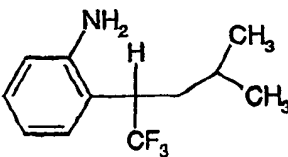
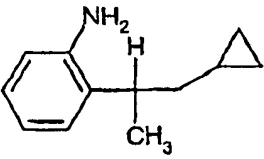
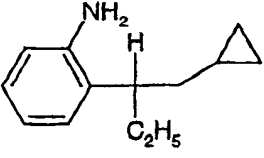


le

(md=非对映异构体的混合物)

化合物 no.	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>7</sub>	R <sub>8</sub>	R <sub>9</sub>	物理参数 m.p.°C
6.1	CF <sub>3</sub>	Me	H	Me	Me	Me	树脂状; <sup>1</sup> H-NMR; M <sup>+</sup> =368
6.2	CF <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> OMe	H	Me	Me	Me	
6.3	CF <sub>3</sub>	Me	H	CF <sub>3</sub>	Me	Me	
6.4	CF <sub>3</sub>	Me	H	Me	CF <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	
6.5	CF <sub>3</sub>	Me	H	Me	Me	Et	md; 树脂状; <sup>1</sup> H-NMR; M <sup>+</sup> =382
6.6	CF <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> OMe	H	Me	Me	Et	
6.7	CF <sub>3</sub>	Me	H	Me	Et	Et	
6.8	CF <sub>3</sub>	Me	F	Me	Me	Me	树脂状; M <sup>+</sup> = 386
6.9	CF <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> OMe	F	Me	Me	Me	
6.10	CF <sub>3</sub>	Me	F	Me	Me	Et	
6.11	CF <sub>3</sub>	Me	F	CF <sub>3</sub>	Me	Me	
6.12	CF <sub>3</sub>	Me	F	CF <sub>3</sub>	Me	Et	
6.13	CF <sub>2</sub> H	Me	H	Me	Me	Me	
6.14	CF <sub>2</sub> H	Me	H	Me	Me	Et	
6.15	CF <sub>2</sub> H	Me	H	CF <sub>3</sub>	Me	Me	
6.16	CF <sub>2</sub> H	Me	H	Me	Me	Me	

表 7: 胺中间体

化合物No.		物理参数 (m.p.°C 或 NMR)
7.1		84-86
7.2		油状; <sup>1</sup> H-NMR
7.3		油状; <sup>1</sup> H-NMR
7.4 7.4.1: E-异构体 7.4.2: Z-异构体 E/Z-混合物		油状; <sup>1</sup> H-NMR
7.5		油状; <sup>1</sup> H-NMR
7.6		油状; <sup>1</sup> H-NMR
7.7		油状; <sup>1</sup> H-NMR

<sup>1</sup>H-NMR 表

化合物 No.	<sup>1</sup> H-NMR-数据 (ppm/峰裂数/质子数; 溶剂 CCl <sub>3</sub> )
6.1	0.82/2xd/6H; 1.19/d/3H; 1.35-1.60/m/1H; 3.70/s/3H; 6.99/d/1H; 7.2-7.4/m/4H; 7.61/d/1H; 8.70/s(宽峰)/1H
6.5	0.75-0.88/m/12H; 1.0-1.65/m/6H; 1.18/d/3H; 1.20/d/3H; 3.0/m/2H; 3.70/s/6H; 7.0/d/2H; 7.2-7.4/m/8H; 7.61/d/2H; 8.7/s/2H
7.2	0.1/m/2H; 0.45/m/2H; 0.65/m/1H; 1.69/s/3H; 1.80/m/1H; 2.0/m/1H; 3.7/s(宽峰)/3H(OH+NH <sub>2</sub> ); 6.60-6.70/m/2H; 6.98-7.11/m/2H
7.3	0.01/m/2H; 0.35/m/2H; 0.55/m/2H; 0.75/t/3H; 1.51/m/1H; 1.8-2.05/m/3H; 3.72/s(宽峰)/3H(OH+NH <sub>2</sub> ); 6.47-6.59/m/2H; 6.91/m/2H
7.4.1 (E-异构体)	1.09/d/6H; 3.02/m/1H; 3.60/s(宽峰)/2H(NH <sub>2</sub> ); 5.81/d/1H; 6.72/m/2H; 6.99/dxd/1H; 7.15/txd/1H
7.4.2 (Z-异构体)	0.91/d/3H; 1.03/d/3H; 2.25/m/1H; 3.58/s(宽峰)/2H; 6.36/dxd/1H; 6.78/m/2H; 6.99/dxd/1H; 7.18/txd/1H
7.5	0.83/d/3H; 0.87/d/3H; 1.40/m/1H; 1.69/m/1H; 1.99/m/1H; 3.6/m/3H(NH <sub>2</sub> +H- 苄基); 6.75/dxd/1H; 6.85/t/1H; 7.09-7.2/m/2H
7.6	0.05/m/2H; 0.4/m/2H; 0.69/m/1H; 1.29/d/3H; 1.35/m/1H; 1.60/m/1H; 2.88/m/1H; 3.65/s(宽峰)/2H(NH <sub>2</sub> ); 6.68/d/1H; 6.85/t/1H; 7.0/txd/1H; 7.1/dxd/1H
7.7	0.01/m/2H; 0.38/m/2H; 0.60/m/1H; 0.82/t/3H; 1.32/m/1H; 1.52-1.80/m/3H; 2.68/m/1H; 3.65/s(宽峰)/2H(NH <sub>2</sub> ); 6.69/d/1H; 6.78/t/1H; 7.0/txd/1H; 7.08/dxd/1H
1.28	0.78-0.85/t+d/9H; 1.35-1.69/m/5H; 2.85/m/1H; 3.70/s/3H; 7.0/d/1H; 7.20/m/3H; 7.37/d/1H; 7.58/s(宽峰)/1H; 7.7/m/1H

通式 I 化合物的制剂实施例

- 5 制备通式 I 化合物的各种剂型, 例如乳油、液剂、颗粒剂、粉剂和可湿性粉剂的工作程序在 W097/33890 中描述。

生物实施例: 杀真菌效果

- 10 实施例 B-1: 对隐匿柄锈菌(Puccinia recondita)/小麦的效果(小麦

### 叶锈病)

生长一周的小麦植株 cv. Arina 在喷雾室中用加工好的用于测试的化合物 (0.02% 的活性成分) 进行处理, 处理后一天在供试的小麦植株上通过喷施孢子悬浮液 ( $1 \times 10^5$  个夏孢子/ml) 接种, 在 20℃, 95% 的相对湿度条件下经过 2 天的孵育期, 再在 20℃, 60% 相对湿度的温室条件下孵育 8 天, 接种 10 天后测算发病率。

在该实验中, 表 1-6 中的化合物表现出了良好的活性 (<20% 受到侵染)。

### 10 实施例 B-2: 对白叉丝单囊壳菌 (*Podosphaera leucotricha*)/苹果的效果 (苹果白粉病)

生长五周的苹果苗 cv. McIntosh 在喷雾室中用加工好的用于测试的化合物 (0.002% 的活性成分) 进行处理, 处理后一天在供试的植株上通过抖动被苹果白粉病菌侵染的植物接种, 在 22℃、60% 相对湿度, 14/10h (白昼/黑暗) 的光照条件下, 经过 12 天的孵育期后测算发病率。

在该实验中, 表 1-6 中的化合物显示出了良好的活性。

### 20 实施例 B-3: 对苹果黑星菌 (*Venturia inaequalis*)/苹果的效果 (苹果疮痂病)

生长四周的苹果苗 cv. McIntosh 在喷雾室中用加工好的用于测试的化合物 (0.02% 的活性成分) 进行处理, 处理后一天在供试的植株上喷施孢子悬浮液 ( $4 \times 10^5$  个分生孢子/ml), 21℃、95% 相对湿度的条件下孵育 4 天, 再在 21℃、60% 相对湿度的温室条件下孵育 4 天, 然后再在 21℃、95% 相对湿度的条件下经过 4 天的孵育期后测算发病率。

在该实验中, 表 1-6 中的化合物显示出良好的活性。

### 30 实施例 B-4: 对禾谷白粉菌 (*Erysiphe graminis*)/大麦的效果 (大麦白粉病)

生长一周的大麦植株 cv. Express 在喷雾室中用加工好的用于测试的化合物 (0.02% 的活性成分) 进行处理, 处理后一天在供试的植

株上通过抖动被侵染植物上的白粉病菌来接种，在 20℃/18℃ (白天/黑夜)，相对湿度 60% 的温室条件下，经过 6 天的孵育期后测算发病率。

在该实验中，表 1-6 中的化合物显示出良好的活性。

5

实施例 B-5: 对灰葡萄孢菌 (*Botrytis cinerea*) / 苹果的效果 (苹果灰霉病)

在苹果 cv. Golden Delicious 的果实上钻 3 个孔，每孔滴入 30  $\mu$ l 加工好的用于测试的化合物 (0.002% 的活性成分)，2 小时后用  
10 吸管吸 50  $\mu$ l 灰葡萄孢菌的孢子悬浮液 ( $4 \times 10^5$  个分生孢子/ml) 滴到处理部位，在 22℃ 的生长室中经过 7 天的孵育期，测算发病率

在该实验中，表 1-6 中的化合物显示出良好的活性。

15

实施例 B-6: 对灰葡萄孢菌 (*Botrytis cinerea*) / 葡萄的效果 (葡萄灰霉病)

生长五周的葡萄苗 cv. Gutedel 在喷雾室中用加工好的用于测试的化合物 (0.002% 的活性成分) 进行处理，处理后 2 天在供试植株上  
20 喷施孢子悬浮液 ( $1 \times 10^6$  个分生孢子/ml)，在 21℃、95% 相对湿度的温室条件下，经过 4 天的孵育期，测算发病率。

在该实验中，表 1-6 中的化合物显示出良好的活性。

实施例 B-7: 对灰葡萄孢菌 (*Botrytis cinerea*) / 番茄的效果 (番茄灰霉病)

生长四周的番茄植株 cv. Roter Gnom 在喷雾室中用加工好的用于  
25 测试的化合物 (0.002% 的活性成分) 进行处理，处理后 2 天在供试番茄植株上喷施孢子悬浮液 ( $1 \times 10^5$  个分生孢子/ml)，在 20℃、95% 相对湿度的生长室中，经过 4 天的孵育期后测算发病率。

在该实验中，表 1-6 中的化合物显示出良好的活性。

实施例 B-8: 对圆核腔菌 (*Pyrenophora teres*) / 大麦的效果 (大麦网斑病)

生长一周的大麦植株 cv. Express 在喷雾室中用加工好的用于测

试的化合物（0.02%的活性成分）进行处理，处理后2天向供试的植株上喷施孢子悬浮液（ $3 \times 10^4$ 个分生孢子/ml）来接种，20℃，95%相对湿度的条件下孵育2天，再在20℃，60%相对湿度的温室条件下，经过2天的孵育期，接种后4天测算发病率。

5 在该实验中，表1-6中的化合物显示出良好的活性。

#### 实施例 B-9: 对颖枯壳针孢菌(Septoria nodorum) 的效果/小麦(小麦颖枯病)

10 生长一周的小麦植株 cv. Arina 在喷雾室中用加工好的用于测试的化合物（0.02%的活性成分）进行处理，一天后在供试的小麦植株上喷施孢子悬浮液（ $5 \times 10^5$ 个分生孢子/ml）进行接种，在20℃，95%相对湿度的条件下经过1天的孵育期后，再在20℃，60%的相对湿度的温室条件下孵育10天，接种11天后测算发病率。

在该实验中，表1-6中的化合物显示出良好的活性。