(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 102558116 A
(43)申请公布日 2012.07.11

(21)申请号 201110378327.9

(22)申请日 2005.01.22

(30)优先权数据
102004005785.0 2004.02.06 DE

(62)分案原申请数据
200580004209.4 2005.01.22

(71)申请人 拜尔农作物科学股份公司
地址 德国蒙海姆

(72)发明人 R·邓克尔 H-L·埃尔比
JN·格罗伊 B·哈特曼 P·达门
K-H·库克 U·瓦克亨多夫-诺伊曼

(74)专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限公司 11285
代理人 钟守期 唐铁军

(51)Int.Cl.
C07D 307/68(2006.01)
C07D 333/38(2006.01)
C07F 7/10(2006.01)
C07D 409/12(2006.01)
A01N 43/08(2006.01)
A01N 43/10(2006.01)
A01N 55/10(2006.01)
A01N 43/40(2006.01)
A01P 3/00(2006.01)
C07F 5/02(2006.01)

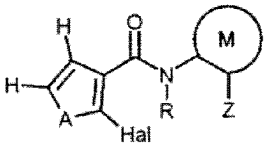
权利要求书 6 页 说明书 83 页

(54)发明名称

2-卤代呋喃基/噻吩基-3-甲酰胺

(57)摘要

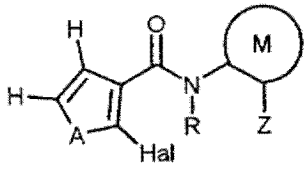
式(I)的新的2-卤代呋喃基/噻吩基-3-甲酰胺，其中A、Hal、R、M和Z如说明书所定义，多种制备这些化合物的方法及其防治不想要的微生物的用途，以及新的中间体及其制备方法。



(I)

CN 102558116 A

1. 式 (I) 的 2- 卤代呋喃基 / 噻吩基 -3- 甲酰胺



(I),

其中，

A 代表 O(氧) 或 S(硫)，

Hal 代表碘，

R 代表氢，

M 代表各自被 R^7 单取代的苯基环、噻吩环或吡啶环，

R^7 代表氢、氟或氯，

Z 代表 Z^1、Z^3 或 Z^4，其中

Z^1 代表任选被相同或不同的取代基单取代至五取代的苯基，

Z^3 代表未取代的 C_2-C_{20} 烷基，或者代表被 $-SiR^8R^9R^{10}$ 单取代或多取代的 C_1-C_{20} 烷基，

Z^4 代表 C_2-C_{20} 烯基，

R^8 和 R^9 彼此独立地代表 C_1-C_8 烷基，

R^{10} 代表 C_1-C_8 烷基，

或者

M 与 Z 一起代表任选被甲基单取代至三取代的 1H-2,3- 二氢茚 -4- 基。

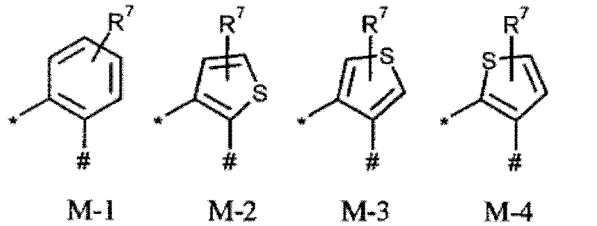
2. 权利要求 1 的式 (I) 的 2- 卤代呋喃基 / 噻吩基 -3- 甲酰胺，其中

A 代表 O(氧) 或 S(硫)，

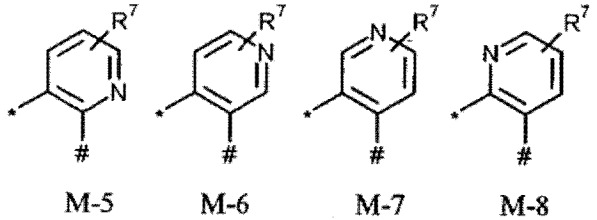
Hal 代表碘，

R 代表氢，

M 代表以下环之一，



M-1　M-2　M-3　M-4



M-5　M-6　M-7　M-8

其中标有“*”的键与酰胺相连，标有“#”的键与 Z 基相连，

R^7 代表氢、氟或氯，

Z 代表 Z^1、Z^3 或 Z^4，其中

Z^1 代表任选被相同或不同的取代基单取代至五取代的苯基，所述取代基分别选自下列 W^1，

W^1 代表卤素；

具有 1 至 8 个碳原子的、直链或带有支链的烷基；

具有 1 至 6 个碳原子并且具有 1 至 13 个相同或不同的卤素原子的、直链或带有支链的卤代烷基；

或者基团 $-C(Q^1)=N-Q^2$，其中

Q^1 代表氢，并且

Q^2 代表具有 1 至 4 个碳原子的烷氧基，

Z^3 代表未取代的 C_2-C_{20} 烷基，或者代表被 $-SiR^8R^9R^{10}$ 单取代或多取代的 C_1-C_{20} 烷基，

Z^4 代表 C_2-C_{20} 烯基，

R^8 和 R^9 彼此独立地代表 C_1-C_6 烷基，

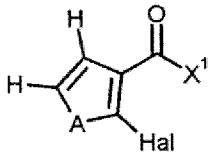
R^{10} 代表 C_1-C_6 烷基，

或者

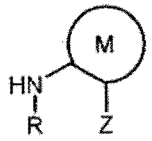
M 与 Z 一起代表 1,1,3- 三甲基 -1H-2,3- 二氢茚 -4- 基或 1,3- 二甲基 -1H-2,3- 二氢茚 -4- 基。

3. 制备权利要求 1 的式 (I) 的 2- 卤代呋喃基 / 噻吩基 -3- 甲酰胺的方法，其特征在于，

a) 如果合适在催化剂的存在下，如果合适在缩合剂的存在下，如果合适在酸结合剂的存在下，并且如果合适在稀释剂的存在下，使式 (II) 的羧酸衍生物与式 (III) 的苯胺衍生物反应，



(II)



(III)

其中，

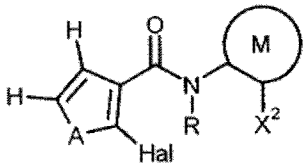
式 (II) 的 A 和 Hal 如权利要求 1 所定义，并且

X^1 代表卤素或羟基，

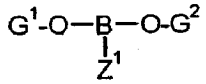
式 (III) 的 R、M 和 Z 如权利要求 1 所定义，

或者，

b) 在催化剂的存在下，如果合适在酸结合剂的存在下，并且如果合适在稀释剂的存在下，使式 (IV) 的卤代甲酰胺与式 (V) 的硼酸衍生物反应



(IV)



(V)

其中，

式 (IV) 的 A、Hal、R 和 M 如权利要求 1 所定义，

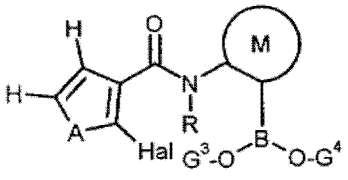
X^2 代表溴、碘或三氟甲基磺酸酯基，

式 (V) 的 Z^1 如权利要求 1 所定义，并且

G^1 和 G^2 各自代表氢，或一起代表四甲基亚乙基，

或者，

(c) 在催化剂的存在下，如果合适在酸结合剂的存在下，并且如果合适在稀释剂的存在下，使式 (VI) 的硼酸衍生物与式 (VII) 的苯基衍生物反应，



(VI)

$X^3—Z^1$　　(VII)

其中，

式 (VI) 的 A、Hal、R 和 M 如权利要求 1 所定义，

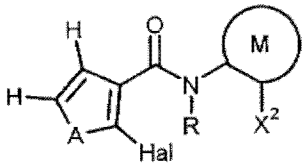
G^3 和 G^4 各自代表氢，或一起代表四甲基亚乙基，

式 (VIII) 的 Z^1 如权利要求 1 所定义，并且

X^3 代表氯、溴、碘或三氟甲基磺酸酯基，

或者，

(d) 在钯或镍催化剂的存在下，并且在 4,4,4',4',5,5,5',5' - 八甲基 -2,2' - 双 -1,3,2- 二氧硼杂环戊烷的存在下，如果合适在酸结合剂的存在下，并且如果合适在稀释剂的存在下，使式 (IV) 的卤代甲酰胺与式 (VII) 的苯基衍生物反应，



(IV)

X^3-Z^1(VII)

其中，

式 (IV) 的 A、Hal、R 和 M 如权利要求 1 所定义，

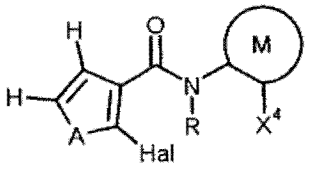
X^2 代表溴、碘或三氟甲基磺酸酯基，

式 (VIII) 的 Z^1 如权利要求 1 所定义，并且

X^3 代表氯、溴、碘或三氟甲基磺酸酯基，

或者，

(e) 如果合适在稀释剂的存在下，并且如果合适在催化剂的存在下，使式 (I-a) 的 2- 卤代呋喃基 / 噻吩基 -3- 甲酰胺氢化，



(I-a)

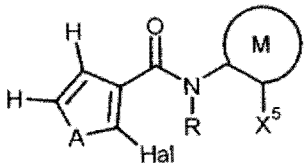
其中，

A、Hal、R 和 M 如权利要求 1 所定义，

X^4 代表各自任选被 $-SiR^8R^9R^{10}$ 单取代或多取代的 C_2-C_{20} 烯基或 C_2-C_{20} 炔基，

或者，

(f) 如果合适在稀释剂的存在下，并且如果合适在酸的存在下，使式 (VIII) 的羟烷基甲酰胺脱水，



(VIII)

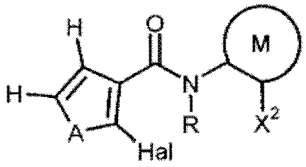
其中，

A、Hal、R 和 M 如权利要求 1 所定义，

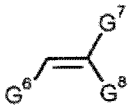
X^5 代表 C_2-C_{20} 羟烷基，

或者，

(g) 如果合适在稀释剂的存在下，如果合适在酸结合剂的存在下，并且如果合适在一种或多种催化剂的存在下，使式 (IV) 的卤代甲酰胺与式 (X) 的烯烃反应，



(IV)



(X)

其中，

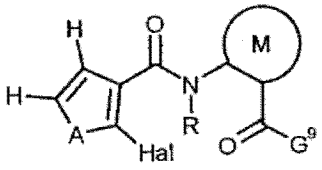
式 (IV) 的 A、Hal、R 和 M 如权利要求 1 所定义，

X^2 代表溴、碘或三氟甲基磺酸酯基，

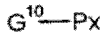
式 (X) 的 G^6、G^7 和 G^8 彼此独立地各自代表氢或烷基，其中开链分子部分（不含取代基）的碳原子总数不超过 20，

或者

(h) 如果合适在稀释剂的存在下，式 (XI) 的酮与通式 (XII) 的磷化合物反应，



(XI)



(XII)

其中，

式 (XI) 的 A、Hal、R 和 M 如权利要求 1 所定义，

G^9 代表氢或 C_1-C_{18} 烷基，

式 (XII) 的 G^{10} 代表 C_1-C_{18} 烷基，

Px 代表基团 $-P^{+}(C_6H_5)_3Cl^{-}$、$-P^{+}(C_6H_5)_3Br^{-}$、$-P^{+}(C_6H_5)_3I^{-}$、$-P(=O)(OCH_3)_3$ 或 $-P(=O)(OC_2H_5)_3$。

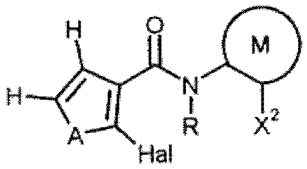
4. 用于防治不想要的微生物的组合物，其特征在于所述组合物含有至少一种权利要求 1 的式 (I) 的 2- 卤代呋喃基 / 噻吩基 -3- 甲酰胺以及填充剂和 / 或表面活性剂。

5. 权利要求 1 的式 (I) 的 2- 卤代呋喃基 / 噻吩基 -3- 甲酰胺用于防治不想要的微生物的用途。

6. 防治不想要的微生物的方法，其特征在于将权利要求 1 的式 (I) 的 2- 卤代呋喃基 / 噻吩基 -3- 甲酰胺施用于所述微生物和 / 或其生境。

7. 制备用于防治不想要的微生物的组合物的方法，其特征在于将权利要求 1 的式 (I) 的 2- 卤代呋喃基 / 噻吩基 -3- 甲酰胺与填充剂和 / 或表面活性剂混合。

8. 式 (IV) 的卤代甲酰胺



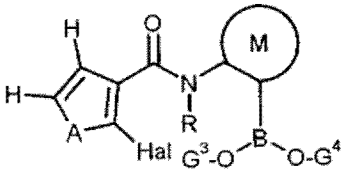
(IV)

其中，

A、Hal、R 和 M 如权利要求 1 所定义，

X^2 代表溴或碘。

9. 式 (VI) 的硼酸衍生物



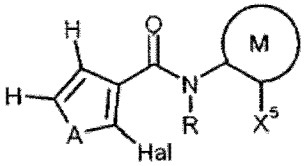
(VI)

其中，

A、Hal、R 和 M 如权利要求 1 所定义，

G^3 和 G^4 各自代表氢，或一起代表四甲基亚乙基。

10. 式 (VIII) 的羟烷基甲酰胺



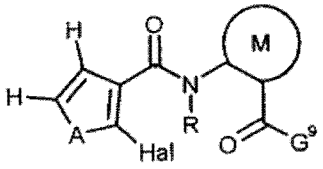
(VIII)

其中，

A、Hal、R 和 M 如权利要求 1 所定义，

X^5 代表 C_2-C_{20} 羟烷基。

11. 式 (XI) 的酮，



(XI)

其中，

A、Hal、R 和 M 如权利要求 1 所定义，

G^9 代表氢或 C_1-C_{18} 烷基。

2- 卤代呋喃基 / 噻吩基 -3- 甲酰胺

[0001] 本申请是 2005 年 1 月 22 日提交的发明名称为“2- 卤代呋喃基 / 噻吩基 -3- 甲酰胺”的发明专利申请第 200580004209.4 号的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及新的 2- 卤代呋喃基 / 噻吩基 -3- 甲酰胺 (carboxamide)，及其多种制备方法和防治不想要的微生物的用途。

背景技术

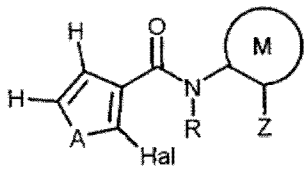
[0003] 已知多种甲酰胺具有杀真菌性能 (参见，例如，EP-A 0737682、EP-A 0591699、EP-A 0589301、EP-A 0545099、DE-A 2409011、DE-A 2006472、JP-A 2001-302605、JP-A 10-251240、JP-A 8-176112、JP-A 8-92223 以及 JP-A 53-72823)。例如，其呋喃 / 噻吩环在 2 位被甲基或三氟甲基所取代的多种呋喃基 / 噻吩基 -3- 甲酰胺是已知的。杂环的 2 位被卤素取代的甲酰胺仅有 2,5- 二氯 -N-{3’-[(甲氧基亚氨基) 甲基] 联苯基 -2- 基 } 噻吩 -3- 甲酰胺和 2,5- 二氯 -N-{4’-[(甲氧基亚氨基) 甲基] 联苯基 -2- 基 } 噻吩 -3- 甲酰胺 (参见 WO 02/08197)。这些化合物的活性良好 ；然而在某些情况下，例如在低施用率下，并不令人满意。

[0004] 除卤素取代基以外，其呋喃 / 噻吩环不再含其他取代基的 2- 卤代呋喃基 / 噻吩基 -3- 甲酰胺是新的。

发明内容

[0005] 本发明现提供新的式 (I) 的 2- 卤代呋喃基 / 噻吩基 -3- 甲酰胺

[0006]



(I),

[0007] 其中，

[0008] A 代表 O(氧) 或 S(硫)，

[0009] Hal 代表卤素

[0010] R 代表氢、C_1-C_8 烷基、C_1-C_6 烷基亚磺酰基、C_1-C_6 烷基磺酰基、C_1-C_4 烷氧基 -C_1-C_4 烷基、C_3-C_8 环烷基 ；各自具有 1 ～ 9 个氟、氯和 / 或溴原子的 C_1-C_6 卤代烷基、C_1-C_4 卤代烷硫基、C_1-C_4 卤代烷基亚磺酰基、C_1-C_4 卤代烷基磺酰基、卤代 -C_1-C_4 烷氧基 -C_1-C_4 烷基、C_3-C_8 卤代环烷基 ；甲酰基、甲酰基 -C_1-C_3 烷基、(C_1-C_3 烷基) 羰基 -C_1-C_3 烷基、(C_1-C_3 烷氧基) 羰基 -C_1-C_3 烷基 ；各自具有 1 ～ 13 个氟、氯和 / 或溴原子的卤代 -(C_1-C_3 烷基) 羰基 -C_1-C_3 烷基、卤代 -(C_1-C_3 烷氧基) 羰基 -C_1-C_3 烷基 ；

[0011] (C_1-C_8 烷基) 羰基、(C_1-C_8 烷氧基) 羰基、(C_1-C_4 烷氧基 -C_1-C_4 烷基) 羰基、(C_3-C_8 环烷基) 羰基 ；各自具有 1 ～ 9 个氟、氯和 / 或溴原子的 (C_1-C_6 卤代烷基) 羰基、(C_1-C_6 卤

代烷氧基）羰基、（卤代 $-C_1-C_4$ 烷氧基 $-C_1-C_4$ 烷基）羰基、（C_3-C_8 卤代环烷基）羰基；或者 $-C(=O)C(=O)R^1$、$-CONR^2R^3$ 或 $-CH_2NR^4R^5$，

[0012] R^1 代表氢、C_1-C_8 烷基、C_1-C_8 烷氧基、C_1-C_4 烷氧基 $-C_1-C_4$ 烷基、C_3-C_8 环烷基；各自具有 1 ～ 9 个氟、氯和 / 或溴原子的 C_1-C_6 卤代烷基、C_1-C_6 卤代烷氧基、卤代 $-C_1-C_4$ 烷氧基 $-C_1-C_4$ 烷基、C_3-C_8 卤代环烷基，

[0013] R^2 和 R^3 彼此独立地各自代表氢、C_1-C_8 烷基、C_1-C_4 烷氧基 $-C_1-C_4$ 烷基、C_3-C_8 环烷基；各自具有 1 ～ 9 个氟、氯和 / 或溴原子的 C_1-C_8 卤代烷基、卤代 $-C_1-C_4$ 烷氧基 $-C_1-C_4$ 烷基、C_3-C_8 卤代环烷基，

[0014] R^2 和 R^3 还和与它们相连的氮原子一起形成具有 5 ～ 8 个环原子的饱和杂环，所述饱和杂环任选被选自卤素和 C_1-C_4 烷基的相同或不同的取代基单取代或多取代，其中所述杂环还可再另外含有 1 或 2 个选自氧、硫和 NR^6 的不相邻的杂原子，

[0015] R^4 和 R^5 彼此独立地代表氢、C_1-C_8 烷基、C_3-C_8 环烷基；各自具有 1 ～ 9 个氟、氯和 / 或溴原子的 C_1-C_8 卤代烷基、C_3-C_8 卤代环烷基，

[0016] R^4 和 R^5 还和与它们相连的氮原子一起形成具有 5 ～ 8 个环原子的饱和杂环，所述饱和杂环任选被选自卤素和 C_1-C_4 烷基的相同或不同的取代基单取代或多取代，其中所述杂环还可再另外含有 1 或 2 个选自氧、硫和 NR^6 的不相邻的杂原子，

[0017] R^6 代表氢或 C_1-C_6 烷基，

[0018] M 代表各自被 R^7 单取代的苯基环、噻吩环、吡啶环、嘧啶环、哒嗪环或吡嗪环，或者代表被 R^{7-A} 取代的噻唑环，

[0019] R^7 代表氢、氟、氯、甲基、异丙基、甲硫基或三氟甲基，

[0020] R^{7-A} 代表氢、甲基、甲硫基或三氟甲基，

[0021] Z 代表 Z^1、Z^2、Z^3 或 Z^4，其中

[0022] Z^1 代表任选被相同或不同的取代基单取代至五取代的苯基，

[0023] Z^2 代表各自任选被相同或不同的取代基单取代或多取代的二环烷基或环烷基，

[0024] Z^3 代表未取代的 C_2-C_{20} 烷基，或者代表被选自卤素、烷硫基、烷基亚磺酰基、烷基磺酰基、烷氧基、烷基氨基、二烷基氨基、卤代烷硫基、卤代烷基亚磺酰基、卤代烷基磺酰基、卤代烷氧基、卤代烷基氨基、卤代二烷基氨基、$-SiR^8R^9R^{10}$ 和 C_3-C_6 环烷基的相同或不同的取代基单取代或多取代的 C_1-C_{20} 烷基，其中环烷基部分本身可任选被选自卤素和 C_1-C_4 烷基的相同或不同的取代基单取代或多取代，

[0025] Z^4 代表各自任选被选自卤素、烷硫基、烷基亚磺酰基、烷基磺酰基、烷氧基、烷基氨基、二烷基氨基、卤代烷硫基、卤代烷基亚磺酰基、卤代烷基磺酰基、卤代烷氧基、卤代烷基氨基、卤代二烷基氨基、$-SiR^8R^9R^{10}$ 和 C_3-C_6 环烷基的相同或不同的取代基单取代或多取代的 C_2-C_{20} 烯基或 C_2-C_{20} 炔基，其中环烷基部分本身可任选被选自卤素和 C_1-C_4 烷基的相同或不同的取代基单取代或多取代，

[0026] R^8 和 R^9 彼此独立地代表氢、C_1-C_8 烷基、C_1-C_8 烷氧基、C_1-C_4 烷氧基 $-C_1-C_4$ 烷基、C_1-C_4 烷硫基 $-C_1-C_4$ 烷基或 C_1-C_6 卤代烷基，

[0027] R^{10} 代表氢、C_1-C_8 烷基、C_1-C_8 烷氧基、C_1-C_4 烷氧基 $-C_1-C_4$ 烷基、C_1-C_4 烷硫基 $-C_1-C_4$ 烷基、C_2-C_8 烯基、C_2-C_8 炔基、C_1-C_6 卤代烷基，C_2-C_6 卤代烯基，C_2-C_6 卤代炔基，C_3-C_6 环烷基，或者代表各自任选取代的苯基或苯基烷基，

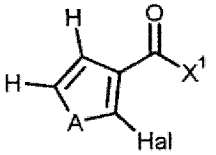
[0028] 或者

[0029] M与Z一起代表各自任选被甲基单取代至三取代的1H-2,3-二氢茚-4-基、1,3-二氢-2-苯并呋喃-4-基或1,3-二氢-2-苯并噻吩-4-基。

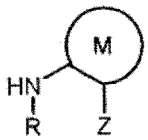
[0030] 此外，还发现可以在下述情况下制得式(I)的2-卤代呋喃基/噻吩基-3-甲酰胺：

[0031] a)如果合适在催化剂的存在下，如果合适在缩合剂的存在下，如果合适在酸结合剂的存在下，并且如果合适在稀释剂的存在下，使式(II)的羧酸衍生物与式(III)的苯胺衍生物反应，

[0032]



(II)



(III)

[0033] 其中，

[0034] 式(II)的A和Hal如上定义，并且

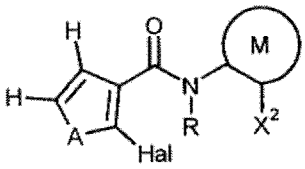
[0035] X^1代表卤素或羟基，

[0036] 式(III)的R、M和Z如上定义，

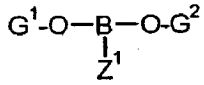
[0037] 或者，

[0038] b)在催化剂的存在下，如果合适在酸结合剂的存在下，并且如果合适在稀释剂的存在下，使式(IV)的卤代甲酰胺与式(V)的硼酸衍生物反应

[0039]



(IV)



(V)

[0040] 其中，

[0041] 式(IV)的A、Hal、R和M如上定义，

[0042] X^2代表溴、碘或三氟甲基磺酸酯基(trifluomethylsulfonate)，

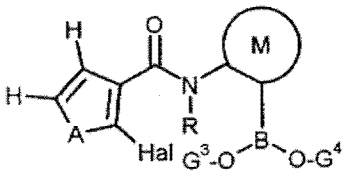
[0043] 式(V)的Z^1如上定义，并且

[0044] G^1和G^2各自代表氢，或一起代表四甲基亚乙基，

[0045] 或者，

[0046] (c)在催化剂的存在下，如果合适在酸结合剂的存在下，并且如果合适在稀释剂的存在下，使式(VI)的硼酸衍生物与式(VII)的苯基衍生物反应，

[0047]



(VI)

[0048] X^3-Z^1(VII)

[0049] 其中，

[0050] 式(VI)的A、Hal、R和M如上定义，

[0051] G^3和G^4各自代表氢，或一起代表四甲基亚乙基，

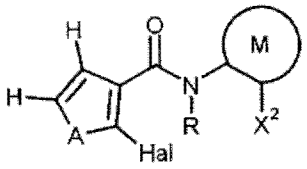
[0052] 式(VII)的Z^1如上定义，并且

[0053] X^3代表氯、溴、碘或三氟甲基磺酸酯基，

[0054] 或者，

[0055] (d)在钯或镍催化剂的存在下，并且在4,4,4',4',5,5,5',5'-八甲基-2,2'-双-1,3,2-二氧杂硼杂环戊烷(dioxaborolane)的存在下，如果合适在酸结合剂的存在下，并且如果合适在稀释剂的存在下，使式(IV)的卤代甲酰胺与式(VII)的苯基衍生物反应，

[0056]



(IV)

[0057] X^3-Z^1(VII)

[0058] 其中，

[0059] 式(IV)的A、Hal、R和M如上定义，

[0060] X^2代表溴、碘或三氟甲基磺酸酯基，

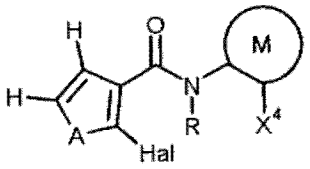
[0061] 式(VII)的Z^1如上定义，并且

[0062] X^3代表氯、溴、碘或三氟甲基磺酸酯基，

[0063] 或者，

[0064] (e)如果合适在稀释剂的存在下，并且如果合适在催化剂的存在下，使式(I-a)的2-卤代呋喃基/噻吩基-3-甲酰胺氢化，

[0065]



(I-a)

[0066] 其中，

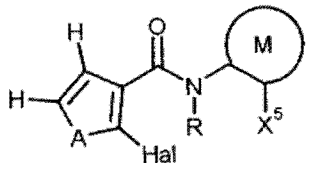
[0067] A、Hal、R和M如上定义，

[0068] X^4代表各自任选被选自卤素、烷硫基、烷基亚磺酰基、烷基磺酰基、烷氧基、烷基氨基、二烷基氨基、卤代烷硫基、卤代烷基亚磺酰 基、卤代烷基磺酰基、卤代烷氧基、卤代烷基氨基、卤代二烷基氨基、$-SiR^8R^9R^{10}$和C_3-C_6环烷基的相同或不同的取代基单取代或多取代的C_2-C_{20}烯基或C_2-C_{20}炔基，其中环烷基部分本身可任选被卤素和/或C_1-C_4烷基取代，

[0069] 或者，

[0070] (f) 如果合适在稀释剂的存在下，并且如果合适在酸的存在下，使式 (VIII) 的羟烷基甲酰胺脱水，

[0071]



(VIII)

[0072] 其中，

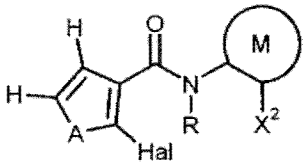
[0073] A、Hal、R 和 M 如上定义，

[0074] X^5 代表任选另外被选自卤素、烷硫基、烷基亚磺酰基、烷基磺酰基、烷氧基、烷基氨基、二烷基氨基、卤代烷硫基、卤代烷基亚磺酰基、卤代烷基磺酰基、卤代烷氧基、卤代烷基氨基、卤代二烷基氨基、$-SiR^8R^9R^{10}$ 和 C_3-C_6 环烷基的相同或不同的取代基单取代或多取代的 C_2-C_{20} 羟烷基，其中环烷基部分本身可任选被卤素和 / 或 C_1-C_4 烷基取代，

[0075] 或者，

[0076] (g) 如果合适在稀释剂的存在下，如果合适在酸结合剂的存在下，并且如果合适在一种或多种催化剂的存在下，使式 (IV) 的卤代甲酰胺与式 (IX) 的炔烃反应或与式 (X) 的烯烃反应，

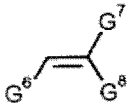
[0077]



(IV)



(IX)



(X)

[0078] 其中，

[0079] 式 (IV) 的 A、Hal、R 和 M 如上定义，

[0080] X^2 代表溴、碘或三氟甲基磺酸酯基，

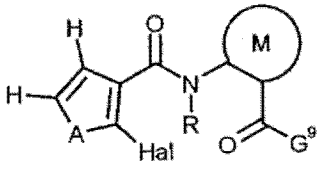
[0081] 式 (IX) 的 G^5 代表任选被选自卤素、烷硫基、烷基亚磺酰基、烷基磺酰基、烷氧基、烷基氨基、二烷基氨基、卤代烷硫基、卤代烷基亚磺酰基、卤代烷基磺酰基、卤代烷氧基、卤代烷基氨基、卤代二烷基氨基、$-SiR^8R^9R^{10}$ 和 C_3-C_6 环烷基的相同或不同的取代基单取代或多取代的 C_2-C_{18} 烷基，其中环烷基部分本身可任选被卤素和 / 或 C_1-C_4 烷基取代，

[0082] 式 (X) 的 G^6、G^7 和 G^8 彼此独立地各自代表氢，或任选被选自卤素、烷硫基、烷基亚磺酰基、烷基磺酰基、烷氧基、烷基氨基、二烷基氨基、卤代烷硫基、卤代烷基亚磺酰基、卤代烷基磺酰基、卤代烷氧基、卤代烷基氨基、卤代二烷基氨基、$-SiR^8R^9R^{10}$ 和 C_3-C_6 环烷基的相同或不同的取代基单取代或多取代的烷基，其中环烷基部分本身可任选被卤素和 / 或 C_1-C_4 烷基取代，并且开链分子部分 (不含取代基) 的碳原子总数不超过 20，

[0083] 或者

[0084] (h) 如果合适在稀释剂的存在下，式 (XI) 的酮与通式 (XII) 的磷化合物反应，

[0085]



(XI)

[0086] G^{10}-Px(XII)

[0087] 其中，

[0088] 式 (XI) 的 A、Hal、R 和 M 如上定义，

[0089] G^9 代表氢或任选被选自卤素、烷硫基、烷基亚磺酰基、烷基磺酰基、烷氧基、烷基氨基、二烷基氨基、卤代烷硫基、卤代烷基亚磺酰基、卤代烷基磺酰基、卤代烷氧基、卤代烷基氨基、卤代二烷基氨基、$-SiR^8R^9R^{10}$ 和 C_3-C_6 环烷基的相同或不同的取代基单取代或多取代的 C_1-C_{18} 烷基，其中环烷基部分本身可任选被卤素和 / 或 C_1-C_4 烷基取代，

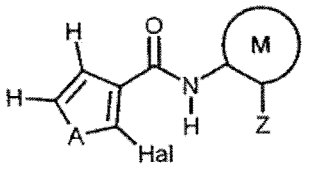
[0090] 式 (XII) 的 G^{10} 代表任选被选自卤素、烷硫基、烷基亚磺酰基、烷基磺酰基、烷氧基、烷基氨基、二烷基氨基、卤代烷硫基、卤代烷基亚磺酰基、卤代烷基磺酰基、卤代烷氧基、卤代烷基氨基、卤代二烷基氨基、$-SiR^8R^9R^{10}$ 和 C_3-C_6 环烷基的相同或不同的取代基单取代或多取代的 C_1-C_{18} 烷基，其中环烷基部分本身可任选被卤素和 / 或 C_1-C_4 烷基取代，

[0091] Px 代表基团 $-P^+(C_6H_5)_3Cl^-$、$-P^+(C_6H_5)_3Br^-$、$-P^+(C_6H_5)_3I^-$、$-P(=O)(OCH_3)_3$ 或 $-P(=O)(OC_2H_5)_3$，

[0092] 或者，

[0093] (i) 在碱的存在下并且在稀释剂的存在下，使式 (I-b) 的 2- 卤代呋喃基 / 噻吩基 -3- 甲酰胺与式 (XIII) 的卤化物反应，

[0094]



(I-b)

[0095] R^a-X^6(XIII)

[0096] 其中，

[0097] 式 (I-b) 的 A、Hal、R、M 和 Z 如上定义，

[0098] 式 (XIII) 的 R^a 代表 C_1-C_8 烷基、C_1-C_6 烷基亚磺酰基、C_1-C_6 烷基磺酰基、C_1-C_4 烷氧基 -C_1-C_4 烷基、C_3-C_8 环烷基；各自具有 1 ～ 9 个氟、氯和 / 或溴原子的 C_1-C_6 卤代烷基、C_1-C_4 卤代烷硫基、C_1-C_4 卤代烷基亚磺酰基、C_1-C_4 卤代烷基磺酰基、卤代 -C_1-C_4 烷氧基 -C_1-C_4 烷基、C_3-C_8 卤代环烷基；甲酰基、甲酰基 -C_1-C_3 烷基、(C_1-C_3 烷基) 羰基 -C_1-C_3 烷基、(C_1-C_3 烷氧基) 羰基 -C_1-C_3 烷基；各自具有 1 ～ 13 个氟、氯和 / 或溴原子的卤代 -(C_1-C_3 烷基) 羰基 -C_1-C_3 烷基、卤代 -(C_1-C_3 烷氧基) 羰基 -C_1-C_3 烷基；

[0099] (C_1-C_8 烷基) 羰基、(C_1-C_8 烷氧基) 羰基、(C_1-C_4 烷氧基 -C_1-C_4 烷基) 羰基、(C_3-C_8 环烷基) 羰基；各自具有 1 ～ 9 个氟、氯和 / 或溴原子的 (C_1-C_6 卤代烷基) 羰基、(C_1-C_6 卤代烷氧基) 羰基、(卤代 -C_1-C_4 烷氧基 -C_1-C_4 烷基) 羰基、(C_3-C_8 卤代环烷基) 羰基；或

者 -C(= O)C(= O)R^1、-CONR^{2}R^3 或 -$CH_2NR^4R^5$，

[0100] R^1、R^2、R^3、R^4 和 R^5 如上定义，

[0101] X^6 代表氯、溴或碘。

[0102] 最后，已经发现新的式 (I) 的 2- 卤代呋喃基 / 噻吩基 -3- 甲酰胺具有非常优良的杀微生物性能，可在作物保护和材料保护中用于防治不想要的微生物。

[0103] 出人意料的是，式 (I) 的 2- 卤代呋喃基 / 噻吩基 -3- 甲酰胺的杀真菌活性大大优于现有技术中具有相同作用趋向的结构最相似的活性化合物。

具体实施方式

[0104] 本发明的化合物在适当情况下可为不同的可能同分异构体的混合物，特别是立体异构体（例如，E 和 Z 型，苏型和赤型）以及旋光异构体的混合物，并且在适当情况下还可为互变异构体的混合物。要求保护的有 E 型和 Z 型异构体，苏型和赤型异构体，旋光异构体，这些异构体的所有混合物和可能的互变异构体形式。

[0105] 式 (I) 提供了本发明 2- 卤代呋喃基 / 噻吩基 -3- 甲酰胺的宽泛定义。以上及以下给出的结构式的优选基团定义如下所述。这些定义适用于式 (I) 的最终产物，并因此也适用于所有中间体。

[0106] A 优选代表 O（氧）。

[0107] A 还优选代表 S（硫）。

[0108] Hal 优选代表氟、氯、溴或碘。

[0109] Hal 特别优选代表氯、溴或碘。

[0110] Hal **极特别优选**代表碘。

[0111] R 优选代表氢、C_1-C_6 烷基、C_1-C_4 烷基亚磺酰基、C_1-C_4 烷基磺酰基、C_1-C_3 烷氧基 -C_1-C_3 烷基、C_3-C_6 环烷基；各自具有 1 ～ 9 个氟、氯和 / 或溴原子的 C_1-C_4 卤代烷基、C_1-C_4 卤代烷硫基、C_1-C_4 卤代烷基亚磺酰基、C_1-C_4 卤代烷基磺酰基、卤代 -C_1-C_3 烷氧基 -C_1-C_3 烷基、C_3-C_8 卤代环烷基；甲酰基、甲酰基 -C_1-C_3 烷基、(C_1-C_3 烷基）羰基 -C_1-C_3 烷基、(C_1-C_3 烷氧基）羰基 -C_1-C_3 烷基；各自具有 1 ～ 13 个氟、氯和 / 或溴原子的卤代 -(C_1-C_3 烷基）羰基 -C_1-C_3 烷基、卤代 -(C_1-C_3 烷氧基）羰基 -C_1-C_3 烷基；

[0112] (C_1-C_6 烷基）羰基、(C_1-C_4 烷氧基）羰基、(C_1-C_3 烷氧基 -C_1-C_3 烷基）羰基、(C_3-C_6 环烷基）羰基；各自具有 1 ～ 9 个氟、氯和 / 或溴原子的 (C_1-C_4 卤代烷基）羰基、(C_1-C_4 卤代烷氧基）羰基、（卤代 -C_1-C_3 烷氧基 -C_1-C_3 烷基）羰基、(C_3-C_6 卤代环烷基）羰基；或者 -C(= O)C(= O)R^1、-CONR^{2}R^3 或 -$CH_2NR^4R^5$。

[0113] R 特别优选代表氢、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、己基、甲基亚磺酰基、乙基亚磺酰基、正丙基亚磺酰基、异丙基亚磺酰基、正丁基亚磺酰基、异丁基亚磺酰基、仲丁基亚磺酰基、叔丁基亚磺酰基、甲基磺酰基、乙基磺酰基、正丙基磺酰基、异丙基磺酰基、正丁基磺酰基、异丁基磺酰基、仲丁基磺酰基、叔丁基磺酰基、甲氧基甲基、甲氧基乙基、乙氧基甲基、乙氧基乙基、环丙基、环戊基、环己基、三氟甲基、三氯甲基、三氟乙基、二氟甲硫基、二氟氯代甲硫基、三氟甲硫基、三氟甲基亚磺酰基、三氟甲基磺酰基、三氟甲氧基甲基；甲酰基、-CH_2-CHO、-(CH_2)$_2$-CHO、-CH_2-CO-CH_3、-CH_2-CO-CH_2CH_3、-CH_2-CO-$CH(CH_3)_2$、-(CH_2)$_2$-CO-CH_3、-(CH_2)$_2$-CO-CH_2CH_3、-(CH_2)$_2$-CO-$CH(CH_3)_2$、-CH_2-CO_2CH_3、-CH_2-CO_2

CH_2CH_3、$-CH_2-CO_2CH(CH_3)_2$、$-(CH_2)_2-CO_2CH_3$、$-(CH_2)_2-CO_2CH_2CH_3$、$-(CH_2)_2-CO_2CH(CH_3)_2$、$-CH_2-CO-CF_3$、$-CH_2-CO-CCl_3$、$-CH_2-CO-CH_2CF_3$、$-CH_2-CO-CH_2CCl_3$、$-(CH_2)_2-CO-CH_2CF_3$、$-(CH_2)_2-CO-CH_2CCl_3$、$-CH_2-CO_2CH_2CF_3$、$-CH_2-CO_2CF_2CF_3$、$-CH_2-CO_2CH_2CCl_3$、$-CH_2-CO_2CCl_2CCl_3$、$-(CH_2)_2-CO_2CH_2CF_3$、$-(CH_2)_2-CO_2CF_2CF_3$、$-(CH_2)_2-CO_2CH_2CCl_3$、$-(CH_2)_2-CO_2CCl_2CCl_3$；

[0114] 甲基羰基、乙基羰基、正丙基羰基、异丙基羰基、叔丁基羰基、甲氧基羰基、乙氧基羰基、叔丁氧基羰基、环丙基羰基；三氟甲基羰基、三氟甲氧基羰基、或者 $-C(=O)C(=O)R^1$、$-CONR^2R^3$ 或 $-CH_2NR^4R^5$。

[0115] R **极特别优选**代表氢、甲基、甲氧基甲基、甲酰基、$-CH_2-CHO$、$-(CH_2)_2-CHO$、$-CH_2-CO-CH_3$、$-CH_2-CO-CH_2CH_3$、$-CH_2-CO-CH(CH_3)_2$、$-C(=O)CHO$、$-C(=O)C(=O)CH_3$、$-C(=O)C(=O)CH_2OCH_3$、$-C(=O)CO_2CH_3$、$-C(=O)CO_2CH_2CH_3$。

[0116] R^1 优选代表氢、C_1-C_6 烷基、C_1-C_4 烷氧基、C_1-C_3 烷氧基 $-C_1-C_3$ 烷基、C_3-C_6 环烷基；各自具有 1 ～ 9 个氟、氯和 / 或溴原子的 C_1-C_4 卤代烷基、C_1-C_4 卤代烷氧基、卤代 $-C_1-C_3$ 烷氧基 $-C_1-C_3$ 烷基、C_3-C_6 卤代环烷基。

[0117] R^1 特别优选代表氢、甲基、乙基、正丙基、异丙基、叔丁基、甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、叔丁氧基、甲氧基甲基、环丙基；三氟甲基、三氟甲氧基。

[0118] R^2 和 R^3 彼此独立地优选代表氢、C_1-C_6 烷基、C_1-C_3 烷氧基 $-C_1-C_3$ 烷基、C_3-C_6 环烷基；各自具有 1 ～ 9 个氟、氯和 / 或溴原子的 C_1-C_4 卤代烷基、卤代 $-C_1-C_3$ 烷氧基 $-C_1-C_3$ 烷基、C_3-C_6 卤代环烷基。

[0119] R^2 和 R^3 还和与它们相连的氮原子一起优选代表具有 5 或 6 个环原子的饱和杂环，所述饱和杂环任选被选自卤素和 C_1-C_4 烷基的相同或不同的取代基单取代至四取代，其中所述杂环还可再另外含有 1 或 2 个选自氧、硫和 NR^6 的不相邻的杂原子。

[0120] R^2 和 R^3 彼此独立地特别优选代表氢、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、甲氧基甲基、甲氧基乙基、乙氧基甲基、乙氧基乙基、环丙基、环戊基、环己基；三氟甲基、三氯甲基、三氟乙基、三氟甲氧基甲基。

[0121] R^2 和 R^3 还和与它们相连的氮原子一起特别优选形成选自吗啉、硫代吗啉和哌嗪的饱和杂环，所述杂环任选被选自氟、氯、溴和甲基的相同或不同的取代基单取代至四取代，其中所述哌嗪可在第二个氮原子上被 R^6 取代。

[0122] R^4 和 R^5 彼此独立地优选代表氢、C_1-C_6 烷基、C_3-C_6 环烷基；各自具有 1 ～ 9 个氟、氯和 / 或溴原子的 C_1-C_4 卤代烷基、C_3-C_6 卤代环烷基。

[0123] R^4 和 R^5 还和与它们相连的氮原子一起优选形成具有 5 或 6 个环原子的饱和杂环，所述饱和杂环任选被选自卤素和 C_1-C_4 烷基的相同或不同的取代基单取代或多取代，其中所述杂环还可再另外含有 1 或 2 个选自氧、硫和 NR^6 的不相邻的杂原子。

[0124] R^4 和 R^5 彼此独立地特别优选代表氢、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、甲氧基甲基、甲氧基乙基、乙氧基甲基、乙氧基乙基、环丙基、环戊基、环己基；三氟甲基、三氯甲基、三氟乙基、三氟甲氧基甲基。

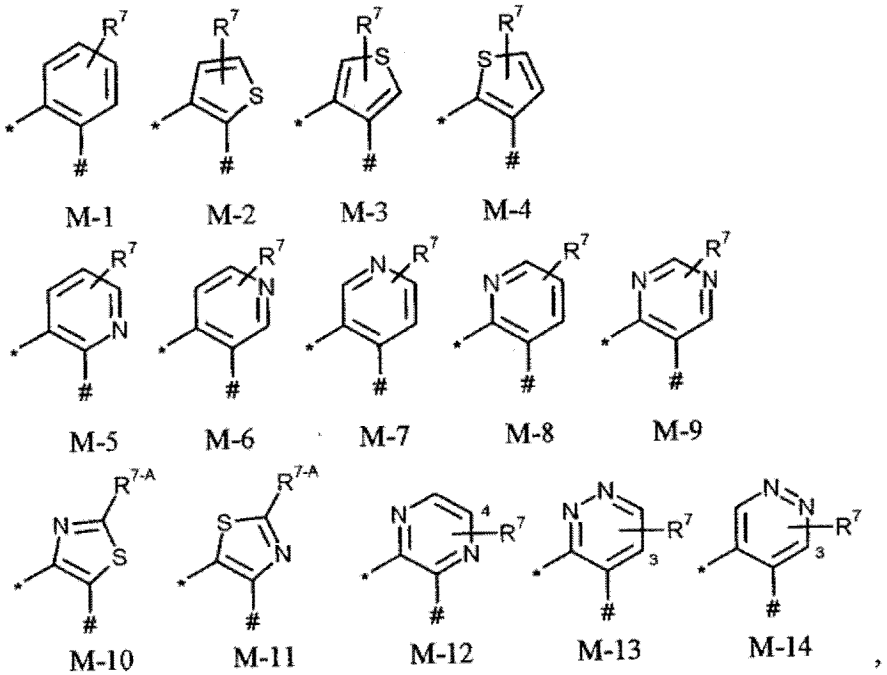
[0125] R^4 和 R^5 还和与它们相连的氮原子一起特别优选代表选自吗啉、硫代吗啉和哌嗪的饱和杂环，所述杂环任选被选自氟、氯、溴和甲基的相同或不同的取代基单取代至四取代，其中所述哌嗪可在第二个氮原子上被 R^6 取代。

[0126] R^6 优选代表氢或 C_1-C_4- 烷基，

[0127] R^6 特别优选代表氢、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基或叔丁基。

[0128] M 优选代表以下环之一，

[0129]



，

[0130] 其中标有“*”的键与酰胺相连，标有“#”的键与 Z 基相连，

[0131] M 特别优选代表选自 M-1、M-2、M-3、M-4、M-5、M-6、M-9、M-10 和 M-11 的环。

[0132] M **极特别优选**代表选自 M-1、M-2、M-5、M-6、M-9、M-10 和 M-11 的环。

[0133] M **尤其优选**代表环 M-1。

[0134] M 还 **尤其优选**代表杂环 M-2。

[0135] M 还 **尤其优选**代表杂环 M-5。

[0136] M 还 **尤其优选**代表杂环 M-6。

[0137] M 还 **尤其优选**代表杂环 M-9。

[0138] M 还 **尤其优选**代表杂环 M-10。

[0139] M 还 **尤其优选**代表杂环 M-11。

[0140] R^7 优选代表氢。

[0141] 如果 M 代表 M-1，则 R^7 还优选代表氟，其中氟特别优选位于 N- 酰苯胺基团的 4、5 或 6 位，**极特别优选**位于 4 或 6 位，**尤其优选**位 于 4 位 [参见上述式 (I)]。

[0142] 如果 M 代表 M-1，则 R^7 还优选代表氯，其中氯特别优选位于 N- 酰苯胺基团的 5 位 [参见上述式 (I)]。

[0143] 如果 M 代表 M-1，则 R^7 还优选代表甲基，其中甲基特别优选位于 N- 酰苯胺基团的 3 位 [参见上述式 (I)]。

[0144] 如果 M 代表 M-1，则 R^7 还优选代表三氟甲基，其中三氟甲基特别优选位于 N- 酰苯胺基团的 4 或 5 位 [参见上述式 (I)]。

[0145] 如果 M 代表 M-2、M-3 或 M-4，则 R^7 还优选代表氯，其中氯特别优选位于 5 位 (M-2、M-3) 或位于 3 位 (M-4)。

[0146] 如果 M 代表 M-2、M-3 或 M-4，则 R^7 还优选代表甲基，其中甲基 特别优选位于 5 位 (M-2、M-3) 或 3 位 (M-4)。

[0147] 如果 M 代表 M-5、M-6、M-7 或 M-8，则 R^7 还优选代表氟，其中氟 特别优选位于 6 位 (M-5、M-6) 或 3 位 (M-7、M-8)。

[0148] 如果 M 代表 M-5、M-6、M-7 或 M-8，则 R^7 还优选代表氯，其中氯 特别优选位于 6 位 (M-5、M-6) 或 3 位 (M-7、M-8)。

[0149] 如果 M 代表 M-5、M-6、M-7 或 M-8，则 R^7 还优选代表甲基，其中甲基特别优选位于 4 位 (M-5) 或 3 位 (M-6、M-7、M-8)。

[0150] 如果 M 代表 M-9，则 R^7 还优选代表甲基，其中甲基特别优选位于 3 位。

[0151] 如果 M 代表 M-9，则 R^7 还优选代表三氟甲基，其中三氟甲基特别优选位于 3 位。

[0152] 如果 M 代表 M-12，则 R^7 还优选代表甲基，其中甲基特别优选位于 4 位。

[0153] 如果 M 代表 M-12，则 R^7 还优选代表三氟甲基，其中三氟甲基特别优选位于 4 位。

[0154] 如果 M 代表 M-13，则 R^7 还优选代表甲基，其中甲基特别优选位于 3 位。

[0155] 如果 M 代表 M-13，则 R^7 还优选代表三氟甲基，其中三氟甲基特别优选位于 3 位。

[0156] 如果 M 代表 M-14，则 R^7 还优选代表甲基，其中甲基特别优选位于 3 位。

[0157] 如果 M 代表 M-14，则 R^7 还优选代表三氟甲基，其中三氟甲基特别优选位于 3 位。

[0158] R^{7-A} 优选代表氢。

[0159] R^{7-A} 还优选代表甲基。

[0160] R^{7-A} 还优选代表三氟甲基。

[0161] Z 优选代表 Z^1。

[0162] Z^1 优选代表任选被相同或不同的取代基单取代至五取代的苯基，所述取代基分别选自下列 W^1。

[0163] Z^1 特别优选代表单取代的苯基，取代基分别选自下列 W^1。

[0164] Z^1 还特别优选代表被相同或不同的取代基二取代的苯基，所述取代基分别选自下列 W^1。

[0165] Z^1 还特别优选代表被相同或不同的取代基三取代的苯基，所述取代基分别选自下列 W^1。

[0166] Z^1 **极特别优选**代表在 4 位被取代基单取代的苯基，所述取代基分别选自下列 W^1。

[0167] Z^1 还 **极特别优选**代表在 3、4 位被相同或不同的取代基二取代的苯基，所述取代基分别选自下列 W^1。

[0168] Z^1 还 **极特别优选**代表在 2、3 位被相同或不同的取代基二取代的苯基，所述取代基分别选自下列 W^1。

[0169] Z^1 还 **极特别优选**代表在 2、4 位被相同或不同的取代基二取代的苯基，所述取代基分别选自下列 W^1。

[0170] Z^1 还 **极特别优选**代表在 3、5 位被相同或不同的取代基二取代的苯基，所述取

代基分别选自下列 W^1。

[0171] Z^1 还 **极特别优选**代表在 2、4、6 位被相同或不同的取代基三取代的苯基，所述取代基分别选自下列 W^1。

[0172] W^1 代表卤素、氰基、硝基、氨基、羟基、甲酰基、羧基、氨基甲酰基、氨基硫羰基；

[0173] 各自具有 1 至 8 个碳原子的、分别为直链或带有支链的烷基、羟烷基、氧代烷基、烷氧基、烷氧基烷基、烷硫基烷基、二烷氧基烷基、烷硫基、烷基亚磺酰基或烷基磺酰基；

[0174] 各自具有 2 至 6 个碳原子的、分别为直链或带有支链的烯基或烯氧基；

[0175] 各自具有 1 至 6 个碳原子并且具有 1 至 13 个相同或不同的卤素原子的、分别为直链或带有支链的卤代烷基、卤代烷氧基、卤代烷硫基、卤代烷基亚磺酰基或卤代烷基磺酰基；

[0176] 各自具有 2 至 6 个碳原子并且具有 1 至 11 个相同或不同的卤素原子的、分别为直链或带有支链的卤代烯基或卤代烯氧基；

[0177] 在各自的烃链中具有 1 至 6 个碳原子的、分别为直链或带有支链的烷基氨基、二烷基氨基、烷基羰基、烷基羰基氧基、烷氧基羰基、烷基氨基羰基、二烷基氨基羰基、芳烷基氨基羰基、二烷基氨基羰基氧基，在各自的烃链中具有 2 至 6 个碳原子的烯基羰基或炔基羰基；

[0178] 各自具有 3 至 6 个碳原子的环烷基或环烷氧基；

[0179] 各自任选被选自氟、氯、氧代、甲基、三氟甲基和乙基的相同或不同的取代基单取代至四取代的、各自双键连接的具有 3 或 4 个碳原子的亚烷基、具有 2 或 3 个碳原子的氧化亚烷基 (oxyalkylene)、或者具有 1 或 2 个碳原子的二氧化亚烷基 (dioxyalkylene)；

[0180] 或者基团 $-C(Q^1)=N-Q^2$，其中

[0181] Q^1 代表氢、羟基或具有 1 至 4 个碳原子的烷基，具有 1 至 4 个碳原子并且具有 1 至 9 个氟、氯和 / 或溴原子的卤代烷基，或者具有 1 至 6 个碳原子的环烷基，并且

[0182] Q^2 代表羟基、氨基、甲基氨基、苯基、苄基，或者代表各自任选被氰基、羟基、烷氧基、烷硫基、烷基氨基、二烷基氨基或苯基取代的具有 1 至 4 个碳原子的烷基或烷氧基，或者代表各自具有 2 至 4 个碳原子的烯氧基或炔氧基，

[0183] 以及苯基、苯氧基、苯硫基、苯甲酰基、苯甲酰基亚乙烯基、肉桂酰基、杂环基或者各自的烷基链分别具有 1 至 3 个碳原子的苯基烷基、苯基烷氧基、苯基烷硫基或杂环烷基，上述各基团的环部分任选被卤素和 / 或直链或带有支链的、具有 1 至 4 个碳原子的烷基或烷氧基单取代至三取代。

[0184] W^1 优选代表氟、氯、溴、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、三氟甲基、三氟乙基、二氟甲氧基、三氟甲氧基、二氟氯代甲氧基、三氟乙氧基、各自双键连接的二氟亚甲二氧基 (difluoromethylenedioxy) 或四氟亚乙二氧基 (tetrafluoroethylenedioxy)，

[0185] 或者基团 $-C(Q^1)=N-Q^2$，其中

[0186] Q^1 代表氢、甲基、乙基或三氟甲基，并且

[0187] Q^2 代表羟基、甲氧基、乙氧基、丙氧基或异丙氧基。

[0188] Z 还优选代表 Z^2。

[0189] Z^2 优选代表各自任选被选自卤素和 C_1-C_4 烷基的相同或不同的取代基单取代至四

取代的、各自具有 3 至 10 个碳原子的环烷基或二环烷基。

[0190] Z^2 特别优选代表各自任选被选自氯和甲基的相同或不同的取代基单取代至四取代的环丙基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基、环壬基、二环 [2.2.1] 庚基或二环 [2.2.2] 辛基。

[0191] Z^2 **极特别优选**代表被氯和甲基取代的环丙基。

[0192] Z 还优选代表 Z^3。

[0193] Z^3 优选代表未取代的 C_2-C_{20} 烷基，或者代表被选自氟、氯、溴、碘、C_1-C_6 烷硫基、C_1-C_6 烷基亚磺酰基、C_1-C_6 烷基磺酰基、C_1-C_6 烷氧基、C_1-C_6 烷基氨基、二 (C_1-C_6 烷基) 氨基、C_1-C_6 卤代烷硫基、C_1-C_6 卤代烷基亚磺酰基、C_1-C_6 卤代烷基磺酰基、C_1-C_6 卤代烷氧基、C_1-C_6 卤代烷基氨基、卤代 - 二 (C_1-C_6 烷基) 氨基、$-SiR^8R^9R^{10}$ 和 C_3-C_6 环烷基的相同或不同的取代基单取代或多取代的 C_1-C_{20} 烷基，其中环烷基部分本身可任选被选自氟、氯、溴、碘、C_1-C_4 烷基和 C_1-C_4 卤代烷基的相同或不同的取代基单取代至四取代。

[0194] Z^3 特别优选代表未取代的 C_2-C_{20} 烷基。

[0195] Z^3 还特别优选代表被氟、氯、溴、碘、C_1-C_6 烷硫基、C_1-C_4 烷基亚磺酰基、C_1-C_4 烷基磺酰基、C_1-C_4 烷氧基、C_1-C_4 烷基氨基、二 (C_1-C_4 烷基) 氨基、各自具有 1 ～ 9 个氟、氯和 / 或溴原子的 C_1-C_4 卤代烷硫基、C_1-C_4 卤代烷基亚磺酰基、C_1-C_4 卤代烷基磺酰基、C_1-C_4 卤代烷氧基、C_1-C_4 卤代烷基氨基、卤代 - 二 (C_1-C_4 烷基) 氨基、$-SiR^8R^9R^{10}$、环丙基、二氯环丙基、环丁基、环戊基或环己基所取代的 C_1-C_{20} 烷基；

[0196] **极特别优选**代表被氟、氯、甲硫基、乙硫基、正丙硫基、异丙硫基、正丁硫基、异丁硫基、仲丁硫基、叔丁硫基、戊硫基、己硫基、甲基磺酰基、乙基磺酰基、正丙基磺酰基、异丙基磺酰基、正丁基磺酰基、异丁基磺酰基、仲丁基磺酰基、叔丁基磺酰基、甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、异丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基、甲基氨基、乙基氨基、正丙基氨基、异丙基氨基、正丁基氨基、异丁基氨基、仲丁基氨基、叔丁基氨基、二甲基氨基、二异丙基氨基、三氟甲硫基、三氟甲氧基、$-SiR^8R^9R^{10}$、环丙基、二氯环丙基、环丁基、环戊基或环己基所取代的 C_1-C_{20} 烷基。

[0197] Z 还优选代表 Z^4。

[0198] Z^4 优选代表各自任选被选自氟、氯、溴、碘、C_1-C_6 烷硫基、C_1-C_6 烷基亚磺酰基、C_1-C_6 烷基磺酰基、C_1-C_6 烷氧基、C_1-C_6 烷基氨基、二 (C_1-C_6 烷基) 氨基、C_1-C_6 卤代烷硫基、C_1-C_6 卤代烷基亚磺酰基、C_1-C_6 卤代烷基磺酰基、C_1-C_6 卤代烷氧基、C_1-C_6 卤代烷基氨基、卤代 - 二 (C_1-C_6 烷基) 氨基、$-SiR^8R^9R^{10}$ 和 C_3-C_6 环烷基的相同或不同的取代基单取代或多取代的 C_2-C_{20} 烯基或 C_2-C_{20} 炔基，其中环烷基部分本身可任选被选自氟、氯、溴、碘、C_1-C_4 烷基和 C_1-C_4 卤代烷基的相同或不同的取代基单取代至四取代。

[0199] Z^4 特别优选代表各自任选被氟、氯、溴、碘、C_1-C_6 烷硫基、C_1-C_4 烷基亚磺酰基、C_1-C_4 烷基磺酰基、C_1-C_4 烷氧基、C_1-C_4 烷基氨基、二 (C_1-C_4 烷基) 氨基、各自具有 1 ～ 9 个氟、氯和 / 或溴原子的 C_1-C_4 卤代烷硫基、C_1-C_4 卤代烷基亚磺酰基、C_1-C_4 卤代烷基磺酰基、C_1-C_4 卤代烷氧基、C_1-C_4 卤代烷基氨基、卤代 - 二 (C_1-C_4 烷基) 氨基、$-SiR^8R^9R^{10}$、环丙基、二氯环丙基、环丁基、环戊基或环己基所取代的 C_2-C_{20} 烯基或 C_2-C_{20} 炔基。

[0200] Z^4 **极特别优选**代表 C_2-C_{20} 烯基或 C_2-C_{20} 炔基。

[0201] R^8 和 R^9 彼此独立地优选代表 C_1-C_6 烷基、C_1-C_6 烷氧基、C_1-C_3 烷氧基 -C_1-C_3 烷基或 C_1-C_3 烷硫基 -C_1-C_3 烷基。

[0202] R^8 和 R^9 彼此独立地特别优选代表甲基、乙基、甲氧基、乙氧基、甲氧基甲基、乙氧基甲基、甲氧基乙基、乙氧基乙基、甲硫基甲基、乙硫基甲基、甲硫基乙基或乙硫基乙基。

[0203] R^8 和 R^9 彼此独立地 **极特别优选** 代表甲基、甲氧基、甲氧基甲基或甲硫基甲基。

[0204] R^8 和 R^9 **尤其优选** 各自代表甲基。

[0205] R^{10} 优选代表 C_1-C_6 烷基、C_1-C_6 烷氧基、C_1-C_3 烷氧基 -C_1-C_3 烷基、C_1-C_3 烷硫基 -C_1-C_3 烷基、C_3-C_6 环烷基，苯基或苄基。

[0206] R^{10} 特别优选代表甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、仲丁氧基、异丁氧基、叔丁氧基、甲氧基甲基、乙氧基甲基、甲氧基乙基、乙氧基乙基、甲硫基甲基、乙硫基甲基、甲硫基乙基、乙硫基乙基、环丙基、苯基或苄基。

[0207] R^{10} **极特别优选** 代表甲基、乙基、正丙基、异丙基、异丁基、叔丁基、甲氧基、异丙氧基、异丁氧基、叔丁氧基、甲氧基甲基、甲硫基甲基或苯基。

[0208] R^{10} **尤其优选** 代表甲基、乙基、正丙基、异丙基、异丁基、叔丁基、甲氧基、异丙氧基、异丁氧基或叔丁氧基。

[0209] R^{10} 最优选代表甲基。

[0210] M 与 Z 还优选一起代表 1,1,3- 三甲基 -1H-2,3- 二氢茚 -4- 基、1,3- 二甲基 -1H-2,3- 二氢茚 -4- 基、1,1,3- 三甲基 -1,3- 二氢 -2- 苯并呋喃 -4- 基、1,3- 二甲基 -1,3- 二氢 -2- 苯并呋喃 -4- 基、1,1,3- 三甲基 -1,3- 二氢 -2- 苯并噻吩 -4- 基或 1,3- 二甲基 -1,3- 二氢 -2- 苯并噻吩 -4- 基。

[0211] M 与 Z 还特别优选一起代表 1,1,3- 三甲基 -1H-2,3- 二氢茚 -4- 基。

[0212] 优选这样的式 (I) 化合物，其中全部基团分别具有上述优选的含义。

[0213] 特别优选这样的式 (I) 化合物，其中全部基团分别具有上述特别优选的含义。

[0214] 在一个优选实施方案中，所述式 (I) 化合物的各基团具有下述定义：

[0215] A 代表 O(氧) 或 S(硫)，

[0216] Hal 代表碘，

[0217] R 代表氢，

[0218] M 代表各自被 R^7 单取代的苯基环、噻吩环或吡啶环，

[0219] R^7 代表氢、氟或氯，

[0220] Z 代表 Z^1、Z^3 或 Z^4，其中

[0221] Z^1 代表任选被相同或不同的取代基单取代至五取代的苯基，

[0222] Z^3 代表未取代的 C_2-C_{20} 烷基，或者代表被 -$SiR^8R^9R^{10}$ 单取代或多取代的 C_1-C_{20} 烷基，

[0223] Z^4 代表 C_2-C_{20} 烯基，

[0224] R^8 和 R^9 彼此独立地代表 C_1-C_8 烷基，

[0225] R^{10} 代表 C_1-C_8 烷基，

[0226] 或者

[0227] M 与 Z 一起代表任选被甲基单取代至三取代的 1H-2,3- 二氢茚 -4- 基。

[0228] 在一个特别优选的实施方案中，所述式 (I) 化合物的各基团具有下述定义：

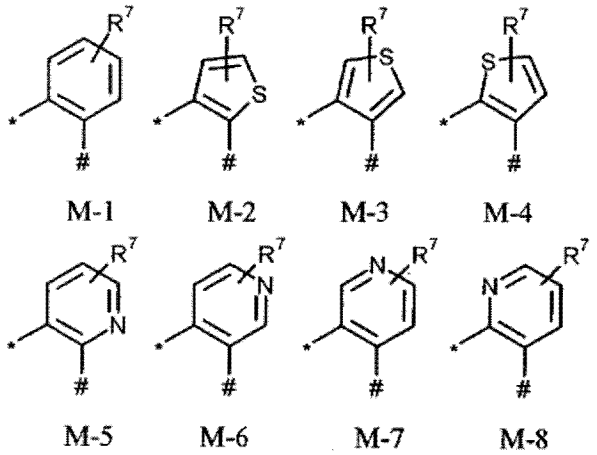
[0229] A 代表 O（氧）或 S（硫），

[0230] Hal 代表碘，

[0231] R 代表氢，

[0232] M 代表以下环之一，

[0233]



[0234] 其中标有“*”的键与酰胺相连，标有“#”的键与 Z 基相连，

[0235] R^7 代表氢、氟或氯，

[0236] Z 代表 Z^1、Z^3 或 Z^4，其中

[0237] Z^1 代表任选被相同或不同的取代基单取代至五取代的苯基，所述 取代基分别选自下列 W^1，

[0238] W^1 代表卤素；

[0239] 具有 1 至 8 个碳原子的、直链或带有支链的烷基；

[0240] 具有 1 至 6 个碳原子并且具有 1 至 13 个相同或不同的卤素原子的、直链或带有支链的卤代烷基；

[0241] 或者基团 $-C(Q^1)=N-Q^2$，其中

[0242] Q^1 代表氢，并且

[0243] Q^2 代表具有 1 至 4 个碳原子的烷氧基，

[0244] Z^3 代表未取代的 C_2-C_{20} 烷基，或者代表被 $-SiR^8R^9R^{10}$ 单取代或多取代的 C_1-C_{20} 烷基，

[0245] Z^4 代表 C_2-C_{20} 烯基，

[0246] R^8 和 R^9 彼此独立地代表 C_1-C_6 烷基，

[0247] R^{10} 代表 C_1-C_6 烷基，

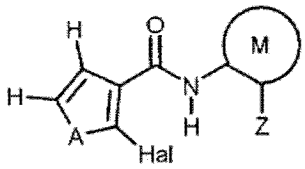
[0248] 或者

[0249] M 与 Z 一起代表 1,1,3- 三甲基 -1H-2,3- 二氢茚 -4- 基或 1,3- 二甲基 -1H-2,3- 二氢茚 -4- 基。

[0250] 优选的、并且应分别理解为是上述式 (I) 化合物的下一级分组 (subgroup) 的是下列各组的新的甲酰胺。

[0251] 第 1 组：式 (I-b) 的 2- 卤代呋喃基 / 噻吩基 -3- 甲酰胺

[0252]

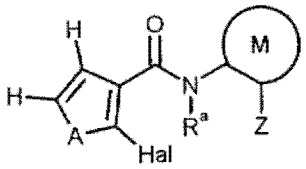


[0253] 其中，

[0254] A、Hal、R、M 和 Z 定义如上。

[0255] 第 2 组：式 (I-c) 的 2- 卤代呋喃基 / 噻吩基 -3- 甲酰胺

[0256]



(I-c)

[0257] 其中，

[0258] A、Hal、R^a、M 和 Z 定义如上。

[0259] R^a 优选代表 C_1-C_6 烷基、C_1-C_4 烷基亚磺酰基、C_1-C_4 烷基磺酰基、C_1-C_3 烷氧基 -C_1-C_3 烷基、C_3-C_6 环烷基；各自具有 1 ～ 9 个氟、氯和 / 或溴原子的 C_1-C_4 卤代烷基、C_1-C_4 卤代烷硫基、C_1-C_4 卤代烷基亚磺酰基、C_1-C_4 卤代烷基磺酰基、卤代 -C_1-C_3 烷氧基 -C_1-C_3 烷基、C_3-C_8 卤代环烷基；甲酰基、甲酰基 -C_1-C_3 烷基、(C_1-C_3 烷基) 羰基 -C_1-C_3 烷基、(C_1-C_3 烷氧基) 羰基 -C_1-C_3 烷基；各自具有 1 ～ 13 个氟、氯和 / 或溴原子的卤代 -(C_1-C_3 烷基) 羰基 -C_1-C_3 烷基、卤代 -(C_1-C_3 烷氧基) 羰基 -C_1-C_3 烷基；

[0260] (C_1-C_6 烷基) 羰基、(C_1-C_4 烷氧基) 羰基、(C_1-C_3 烷氧基 -C_1-C_3 烷基) 羰基、(C_3-C_6 环烷基) 羰基；各自具有 1 ～ 9 个氟、氯和 / 或溴原子的 (C_1-C_4 卤代烷基) 羰基、(C_1-C_4 卤代烷氧基) 羰基、(卤代 -C_1-C_3 烷氧基 -C_1-C_3 烷基) 羰基、(C_3-C_6 卤代环烷基) 羰基；或者 -C(= O)C(= O)R^1、-CONR^{2}R^3 或 -CH_2NR^{4}R^5。

[0261] R^a 特别优选代表甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、己基、甲基亚磺酰基、乙基亚磺酰基、正丙基亚磺酰基、异丙基亚磺酰基、正丁基亚磺酰基、异丁基亚磺酰基、仲丁基亚磺酰基、叔丁基亚磺酰基、甲基磺酰基、乙基磺酰基、正丙基磺酰基、异丙基磺酰基、正丁基磺酰基、异丁基磺酰基、仲丁基磺酰基、叔丁基磺酰基、甲氧基甲基、甲氧基乙基、乙氧基甲基、乙氧基乙基、环丙基、环戊基、环己基、三氟甲基、三氯甲基、三氟乙基、二氟甲硫基、二氟氯代甲硫基、三氟甲硫基、三氟甲基亚磺酰基、三氟甲基磺酰基、三氟甲氧基甲基；甲酰基、-CH_2-CHO、-(CH_2)$_2$-CHO、-CH_2-CO-CH_3、-CH_2-CO-CH_2CH_3、-CH_2-CO-$CH(CH_3)_2$、-(CH_2)$_2$-CO-CH_3、-(CH_2)$_2$-CO-CH_2CH_3、-(CH_2)$_2$-CO-$CH(CH_3)_2$、-CH_2-CO_2CH_3、-CH_2-$CO_2CH_2CH_3$、-CH_2-$CO_2CH(CH_3)_2$、-(CH_2)$_2$-CO_2CH_3、-(CH_2)$_2$-$CO_2CH_2CH_3$、-(CH_2)$_2$-$CO_2CH(CH_3)_2$、-CH_2-CO-CF_3、-CH_2-CO-CCl_3、-CH_2-CO-CH_2CF_3、-CH_2-CO-CH_2CCl_3、-(CH_2)$_2$-CO-CH_2CF_3、-(CH_2)$_2$-CO-CH_2CCl_3、-CH_2-$CO_2CH_2CF_3$、-CH_2-$CO_2CF_2CF_3$、-CH_2-$CO_2CH_2CCl_3$、-CH_2-$CO_2CCl_2CCl_3$、-(CH_2)$_2$-$CO_2CH_2CF_3$、-(CH_2)$_2$-$CO_2CF_2CF_3$、-(CH_2)$_2$-$CO_2CH_2CCl_3$、-(CH_2)$_2$-$CO_2CCl_2CCl_3$；

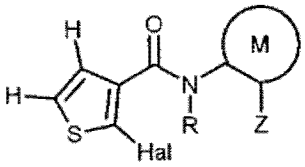
[0262] 甲基羰基、乙基羰基、正丙基羰基、异丙基羰基、叔丁基羰基、甲氧基羰基、乙氧基羰基、叔丁氧基羰基、环丙基羰基；三氟甲基羰 基、三氟甲氧基羰基、或者 -C(= O)C(= O)R^1、-CONR^{2}R^3 或 -CH_2NR^{4}R^5。

[0263] R^a **极特别优选**代表甲基、甲氧基甲基、甲酰基、-CH_2-CHO、-(CH_2)$_2$-CHO、-CH_2-C

O-CH_3、-CH_2-CO-CH_2CH_3、-CH_2-CO-$CH(CH_3)_2$、-C(=O)CHO、-C(=O)C(=O)CH_3、-C(=O)C(=O)CH_2OCH_3、-C(=O)CO_2CH_3、-C(=O)$CO_2CH_2CH_3$。

[0264] 第 3 组 :式 (I-d) 的 2- 卤代呋喃基 / 噻吩基 -3- 甲酰胺

[0265]



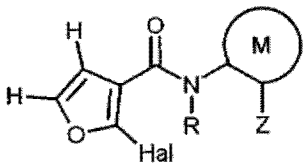
(I-d)

[0266] 其中,

[0267] Hal、R、M 和 Z 定义如上。

[0268] 第 4 组 :式 (I-e) 的 2- 卤代呋喃基 / 噻吩基 -3- 甲酰胺

[0269]



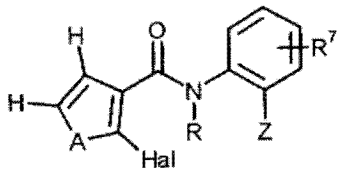
(I-e)

[0270] 其中,

[0271] Hal、R、M 和 Z 定义如上。

[0272] 第 5 组 :式 (I-f) 的 2- 卤代呋喃基 / 噻吩基 -3- 甲酰胺

[0273]



(I-f)

[0274] 其中,

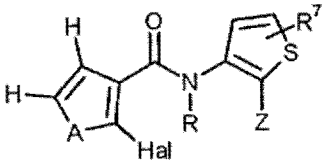
[0275] A、Hal、R、R^7 和 Z 定义如上。

[0276] 优选其中 A 代表 S(硫) 的式 (I-f) 化合物。

[0277] 还优选其中 A 代表 O(氧) 的式 (I-f) 化合物。

[0278] 第 6 组 :式 (I-g) 的 2- 卤代呋喃基 / 噻吩基 -3- 甲酰胺

[0279]



(I-g)

[0280] 其中,

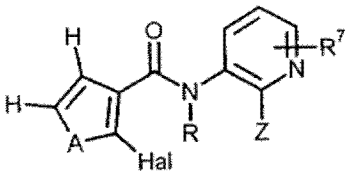
[0281] A、Hal、R、R^7 和 Z 定义如上。

[0282] 优选其中 A 代表 S(硫) 的式 (I-g) 化合物。

[0283] 还优选其中 A 代表 O(氧) 的式 (I-g) 化合物。

[0284] 第 7 组 :式 (I-h) 的 2- 卤代呋喃基 / 噻吩基 -3- 甲酰胺

[0285]



(I-h)

[0286] 其中，

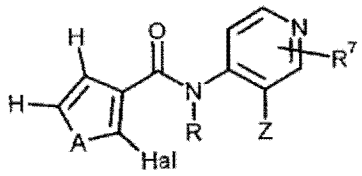
[0287] A、Hal、R、R^7 和 Z 定义如上。

[0288] 优选其中 A 代表 S（硫）的式（I-h）化合物。

[0289] 还优选其中 A 代表 O（氧）的式（I-h）化合物。

[0290] 第 8 组：式（I-i）的 2- 卤代呋喃基 / 噻吩基 -3- 甲酰胺

[0291]



(I-i)

[0292] 其中，

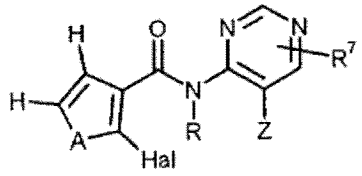
[0293] A、Hal、R、R^7 和 Z 定义如上。

[0294] 优选其中 A 代表 S（硫）的式（I-i）化合物。

[0295] 还优选其中 A 代表 O（氧）的式（I-i）化合物。

[0296] 第 9 组：式（I-j）的 2- 卤代呋喃基 / 噻吩基 -3- 甲酰胺

[0297]



(I-j)

[0298] 其中，

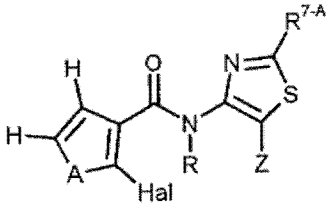
[0299] A、Hal、R、R^7 和 Z 定义如上。

[0300] 优选其中 A 代表 S（硫）的式（I-j）化合物。

[0301] 还优选其中 A 代表 O（氧）的式（I-j）化合物。

[0302] 第 10 组：式（I-k）的 2- 卤代呋喃基 / 噻吩基 -3- 甲酰胺

[0303]



(I-k)

[0304] 其中，

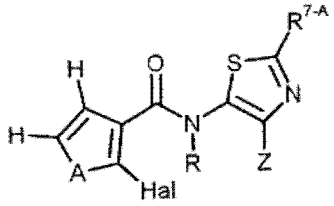
[0305] A、Hal、R、R^7 和 Z 定义如上。

[0306] 优选其中 A 代表 S（硫）的式（I-k）化合物。

[0307] 还优选其中 A 代表 O（氧）的式（I-k）化合物。

[0308] 第 11 组：式（I-l）的 2- 卤代呋喃基 / 噻吩基 -3- 甲酰胺

[0309]



(I-l)

[0310] 其中，

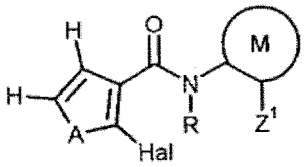
[0311] A、Hal、R、R^7 和 Z 定义如上。

[0312] 优选其中 A 代表 S（硫）的式 (I-1) 化合物。

[0313] 还优选其中 A 代表 O（氧）的式 (I-1) 化合物。

[0314] 第 12 组：式 (I-m) 的 2- 卤代呋喃基 / 噻吩基 -3- 甲酰胺

[0315]



(I-m)

[0316] 其中，

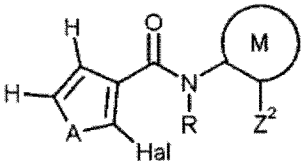
[0317] A、Hal、R、M 和 Z^1 定义如上。

[0318] 优选其中 A 代表 S（硫）的式 (I-m) 化合物。

[0319] 还优选其中 A 代表 O（氧）的式 (I-m) 化合物。

[0320] 第 13 组：式 (I-n) 的 2- 卤代呋喃基 / 噻吩基 -3- 甲酰胺

[0321]



(I-n)

[0322] 其中，

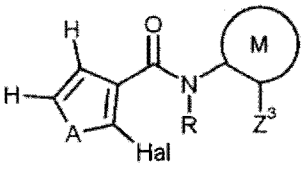
[0323] A、Hal、R、M 和 Z^2 定义如上。

[0324] 优选其中 A 代表 S（硫）的式 (I-n) 化合物。

[0325] 还优选其中 A 代表 O（氧）的式 (I-n) 化合物。

[0326] 第 14 组：式 (I-o) 的 2- 卤代呋喃基 / 噻吩基 -3- 甲酰胺

[0327]



(I-o)

[0328] 其中，

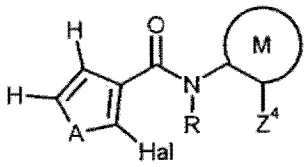
[0329] A、Hal、R、M 和 Z^3 定义如上。

[0330] 优选其中 A 代表 S（硫）的式 (I-o) 化合物。

[0331] 还优选其中 A 代表 O（氧）的式 (I-o) 化合物。

[0332] 第 15 组：式 (I-p) 的 2- 卤代呋喃基 / 噻吩基 -3- 甲酰胺

[0333]



(I-p)

[0334] 其中，

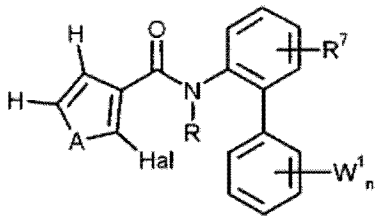
[0335] A、Hal、R、M 和 Z^4 定义如上。

[0336] 优选其中 A 代表 S（硫）的式 (I-p) 化合物。

[0337] 还优选其中 A 代表 O（氧）的式 (I-p) 化合物。

[0338] 第 16 组：式 (I-q) 的 2- 卤代呋喃基 / 噻吩基 -3- 甲酰胺

[0339]



(I-q)

[0340] 其中，

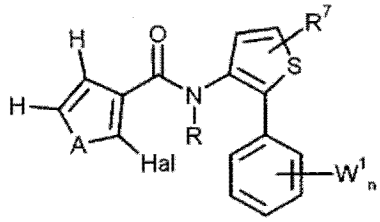
[0341] A、Hal、R、R^7 和 W^1 定义如上，并且 n 代表 0、1、2、3、4 或 5，其中如果 n 代表 2、3、4 或 5 时，取代基 W^1 可为相同或不同。

[0342] 优选其中 A 代表 S（硫）的式 (I-q) 化合物。

[0343] 还优选其中 A 代表 O（氧）的式 (I-q) 化合物。

[0344] 第 17 组：式 (I-r) 的 2- 卤代呋喃基 / 噻吩基 -3- 甲酰胺

[0345]



(I-r)

[0346] 其中，

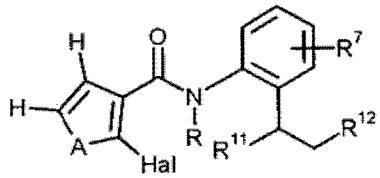
[0347] A、Hal、R、R^7 和 W^1 定义如上，并且 n 代表 0、1、2、3、4 或 5，其中如果 n 代表 2、3、4 或 5 时，取代基 W^1 可为相同或不同。

[0348] 优选其中 A 代表 S（硫）的式 (I-r) 化合物。

[0349] 还优选其中 A 代表 O（氧）的式 (I-r) 化合物。

[0350] 第 18 组：式 (I-s) 的 2- 卤代呋喃基 / 噻吩基 -3- 甲酰胺

[0351]



(I-s)

[0352] 其中，

[0353] A、Hal、R 和 R^7 定义如上，

[0354] R^{11} 代表氢或甲基，

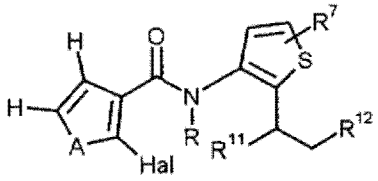
[0355] R^{12} 代表 $-SiR^8R^9R^{10}$，其中 R^8、R^9 和 R^{10} 定义如上；或者代表 $-CR^{13}R^{14}R^{15}$，其中 R^{13} 代表氟、氯、溴、碘、C_1-C_4 烷硫基、C_1-C_4 烷基亚磺酰基、C_1-C_4 烷基磺酰基、C_1-C_4 烷氧基、C_1-C_4 烷基氨基、二（C_1-C_4 烷基）氨基、C_1-C_4 卤代烷基、C_1-C_4 卤代烷硫基、C_1-C_4 卤代烷基亚磺酰基、C_1-C_4 卤代烷基磺酰基、C_1-C_4 卤代烷氧基、C_1-C_4 卤代烷基氨基或卤代－二（C_1-C_4 烷基）氨基，并且 R^{14} 和 R^{15} 彼此独立地代表氢、氟、氯、溴、碘、C_1-C_4 烷硫基、C_1-C_4 烷基亚磺酰基、C_1-C_4 烷基磺酰基、C_1-C_4 烷氧基、C_1-C_4 烷基氨基、二（C_1-C_4 烷基）氨基、C_1-C_4 卤代烷硫基、C_1-C_4 卤代烷基亚磺酰基、C_1-C_4 卤代烷基磺酰基、C_1-C_4 卤代烷氧基、C_1-C_4 卤代烷基氨 基或卤代－二（C_1-C_4 烷基）氨基。

[0356] 优选其中 A 代表 S（硫）的式（I-s）化合物。

[0357] 还优选其中 A 代表 O（氧）的式（I-s）化合物。

[0358] 第 19 组：式（I-t）的 2- 卤代呋喃基 / 噻吩基 -3- 甲酰胺

[0359]



(I-t)

[0360] 其中，

[0361] A、Hal、R 和 R^7 定义如上，

[0362] R^{11} 代表氢或甲基，

[0363] R^{12} 代表 $-SiR^8R^9R^{10}$，其中 R^8、R^9 和 R^{10} 定义如上；或者代表 $-CR^{13}R^{14}R^{15}$，其中 R^{13} 代表氟、氯、溴、碘、C_1-C_4 烷硫基、C_1-C_4 烷基亚磺酰基、C_1-C_4 烷基磺酰基、C_1-C_4 烷氧基、C_1-C_4 烷基氨基、二（C_1-C_4 烷基）氨基、C_1-C_4 卤代烷基、C_1-C_4 卤代烷硫基、C_1-C_4 卤代烷基亚磺酰基、C_1-C_4 卤代烷基磺酰基、C_1-C_4 卤代烷氧基、C_1-C_4 卤代烷基氨基或卤代－二（C_1-C_4 烷基）氨基，并且 R^{14} 和 R^{15} 彼此独立地代表氢、氟、氯、溴、碘、C_1-C_4 烷硫基、C_1-C_4 烷基亚磺酰基、C_1-C_4 烷基磺酰基、C_1-C_4 烷氧基、C_1-C_4 烷基氨基、二（C_1-C_4 烷基）氨基、C_1-C_4 卤代烷硫基、C_1-C_4 卤代烷基亚磺酰基、C_1-C_4 卤代烷基磺酰基、C_1-C_4 卤代烷氧基、C_1-C_4 卤代烷基氨基或卤代－二（C_1-C_4 烷基）氨基。

[0364] 优选其中 A 代表 S（硫）的式（I-t）化合物。

[0365] 还优选其中 A 代表 O（氧）的式（I-t）化合物。

[0366] 最优选其中 R 代表氢的式（I）化合物（以及第 1 至 19 组的化合物）。

[0367] 最优选其中 R 代表甲酰基的式（I）化合物（以及第 1 至 19 组的化合物）。

[0368] 还最优选其中 R 代表 $-C(=O)C(=O)R^1$（其中 R^1 定义如上）的式（I）化合物（以及第 1 至 19 组的化合物）。

[0369] 饱和或不饱和烃链，例如烷基或烯基，甚至是与杂原子的组合， 例如烷氧基，均可以各自为直链的或带有支链的。

[0370] C_1-C_{20} 烷基定义是本说明书所定义烷基的最宽泛的范围。具体而言，该定义包括甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基以及以下基团各自的所有异构体：戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷

基、十六烷基、十七烷基、十八烷基、十九烷基和二十烷基。优选的范围是C_2-C_{12}烷基，例如乙基和直链或带有支链的丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基和十二烷基，特别是直链或带有支链的C_3-C_{10}烷基，例如丙基、1- 甲基乙基、丁基、1- 甲基丙基、2- 甲基丙基、1,1- 二甲基乙基、正戊基、1- 甲基丁基、2- 甲基丁基、3- 甲基丁基、1,2- 二甲基丙基、1,1- 二甲基丙基、2,2- 二甲基丙基、1- 乙基丙基、正己基、1- 甲基戊基、2- 甲基戊基、3- 甲基戊基、4- 甲基戊基、1,2- 二甲基丁基、1,3- 二甲基丁基、2,3- 二甲基丁基、1,1- 二甲基丁基、2,2- 二甲基丁基、3,3- 二甲基丁基、1,1,2- 三甲基丙基、1,2,2- 三甲基丙基、1- 乙基丁基、2- 乙基丁基、1- 乙基 -3- 甲基丙基、正庚基、1- 甲基己基、1- 乙基戊基、2- 乙基戊基、1- 丙基丁基、辛基、1- 甲基庚基、2- 甲基庚基、1- 乙基己基、2- 乙基己基、1- 丙基戊基、2- 丙基戊基、壬基、1- 甲基辛基、2- 甲基辛基、1- 乙基庚基、2- 乙基庚基、1- 丙基己基、2- 丙基己基、癸基、1- 甲基壬基、2- 甲基壬基、1- 乙基辛基、2- 乙基辛基、1- 丙基庚基和 2- 丙基庚基，特别是丙基、1- 甲基乙基、丁基、1- 甲基丁基、2- 甲基丁基、3- 甲基丁基、1,1- 二甲基乙基、1,2- 二甲基丁基、1,3- 二甲基丁基、戊基、1- 甲基丁基、1- 乙基丙基、己基、3- 甲基戊基、庚基、1- 甲基己基、1- 乙基 -3- 甲基丁基、1- 甲基庚基、1,2- 二甲基己基、1,3- 二甲基辛基、4- 甲基辛基、1,2,2,3- 四甲基丁基、1,3,3- 三甲基丁基、1,2,3- 三甲基丁基、1,3- 二甲基戊基、1,3- 二甲基己基、5- 甲基 -3- 己基、2- 甲基 -4- 庚基、2,6- 二甲基 -4- 庚基以及 1- 甲基 -2- 环丙基乙基。

[0371] 卤代烷基代表，例如，氯甲基、二氯甲基、三氯甲基、氟甲基、二氟甲基、三氟甲基、氯氟甲基、二氯氟甲基、氯二氟甲基、1- 氟乙基、2- 氟乙基、2,2- 二氟乙基，2,2,2- 三氟乙基、2- 氯 -2- 氟 - 乙基、 2- 氯 -2,2- 二氟乙基、2,2- 二氯 -2- 氟乙基、2,2,2- 三氯乙基、五氟乙基、3- 氯 -1- 甲基丁基、2- 氯 -1- 甲基丁基、1- 氯丁基、3,3- 二氯 -1- 甲基丁基、3- 氯 -1- 甲基丁基、1- 甲基 -3- 三氟甲基丁基、3- 甲基 -1- 三氟甲基丁基。

[0372] 取代基 $-SiR^8R^9R^{10}$ 优选代表以下基团：$SiMe_3$、$SiMe_2Et$、$SiMe_2CHMe_2$、$SiMe_2CH_2CHMe_2$、$SiMe_2CH_2CMe_3$、$SiMe_2OCHMe_2$、$SiMe_2OCH_2CHMe_2$、$SiMe_2OMe$、$SiMe_2CMe_3$、$SiMe_2CH_2CH_2Me$。

[0373] C_2-C_{20} 烯基定义是本说明书所定义烯基的最宽泛的范围。具体而言，该定义包括乙烯基、正丙烯基、异丙烯基、正丁烯基、异丁烯基、仲丁烯基、叔丁烯基以及以下基团各自的所有异构体：戊烯基、己烯基、庚烯基、辛烯基、壬烯基、癸烯基、十一碳烯基、十二碳烯基、十三碳烯基、十四碳烯基、十五碳烯基、十六碳烯基、十七碳烯基、十八碳烯基、十九碳烯基和二十碳烯基、1- 甲基 -1- 丙烯基、1- 乙基 -1- 丁烯基、2,4- 二甲基 -1- 戊烯基、2,4- 二甲基 -2- 戊烯基。

[0374] C_2-C_{20} 炔基定义是本说明书所定义炔基的最宽泛的范围。具体而言，该定义包括乙炔基、正丙炔基、异丙炔基、正丁炔基、异丁炔基、仲丁炔基、叔丁炔基以及以下基团各自的所有异构体：戊炔基、己炔基、庚炔基、辛炔基、壬炔基、癸炔基、十一碳炔基、十二碳炔基、十三碳炔基、十四碳炔基、十五碳炔基、十六碳炔基、十七碳炔基、十八碳炔基、十九碳炔基和二十碳炔基。

[0375] 任选被取代的基团可为单取代的或多取代的，当为多取代时，取代基可以相同或不同。例如，二烷基氨基定义还包括被烷基不对称取代的氨基，例如，甲基乙基氨基。

[0376] 卤代基团，例如，卤代烷基，可为单卤代或多卤代的。当为多卤代时，卤素原子可以相同或不同。在本说明书中，卤素代表氟、氯、溴和碘，特别是氟、氯和溴。

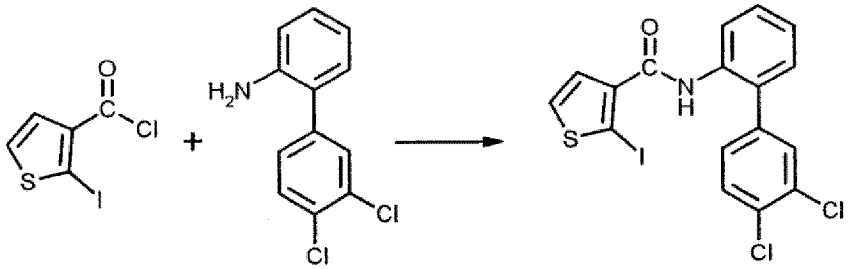
[0377] 上述宽泛的或优选的基团定义或说明可按需在各范围和优选范围之间相互组合。所述定义适用于最终产物，并相应地也适用于前体和中间体。具体而言，在第 1 至 18 组中提出的化合物可与宽泛的以及优选的、特别优选的等含义相组合，并且在本说明书中，优选范围间的任何组合也都是可能的。例如，式 (I-d) 中 Hal 和 Z 基可具有 宽泛的含义，而 R 具有优选含义并且 M 具有特别优选的含义。

[0378] 对方法和中间体的说明

[0379] 方法 (a)

[0380] 采用 2- 碘代噻吩 -3- 甲酰氯和 3',4' - 二氯 -1,1' - 联苯 -2- 胺作为原料，本发明方法 (a) 可通过下述路线予以说明：

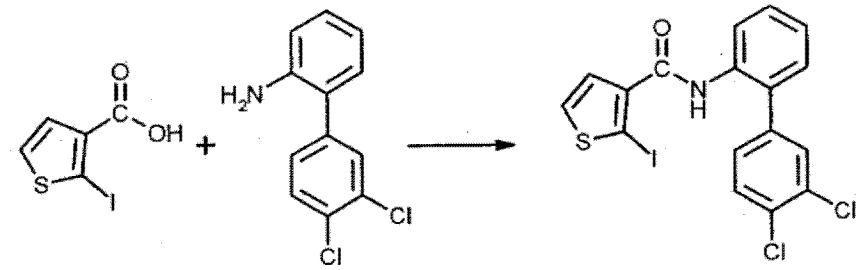
[0381]



[0382] 式 (II) 给出了实施本发明方法 (a) 所需的原料羧酸衍生物的宽泛的定义。在该式 (II) 中，A 和 Hal 分别优选、特别优选和极特别优选具有就本发明式 (I) 化合物进行描述时，所提出的这些基团的优选、特别优选和极特别优选的含义。X^1 优选代表氯或羟基。

[0383] 在偶联剂，例如二环己基碳二亚胺的存在下，采用 2- 碘代噻吩 -3- 羧酸和 3',4' - 二氯 -1,1' - 联苯 -2- 胺作为原料，或，例如使用 PyBrop(溴代三吡咯烷鏻六氟磷酸盐 (bromotripyrrolidinophosphoniumhexafluorophosphate)) 或草酰氯原位 (in situ) 生成酰卤，本发明方法 (a) 可通过下述路线予以说明：

[0384]



[0385] 式 (II) 的羧酸衍生物是已知的，并且 / 或者可通过已知方法制备 (Heterocycles 1993,36,1867)。

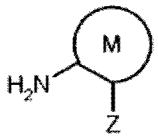
[0386] 式 (III) 提供了实施本发明方法 (a) 所需原料苯胺衍生物的宽泛的定义。在该式 (III) 中，R、M 和 Z 分别优选、特别优选和极特别优选具有就本发明式 (I) 化合物进行描述时，所提出的这些基团的优选、特别优选和极特别优选的含义。

[0387] 大多数式 (III) 的原料是已知的，并且 / 或者可通过已知方法制备 (参见，例如，Bull.Korean Chem.Soc. **2000**, 21,165-166 ;Chem.Pharm.Bull. **1992**, 40,240-244 ; Heterocycles **1989**, 29,1013-1016 ;J.Med.Chem. **1996**, 39,892-903 ;Synthesis **1995**, 713-16 ;Synth.Commun. **1994**, 24,267-272 ;Synthesis **1994**, 142-144 ;DE-A

2727416 ;EP-A 0824099 ;EP-A 0737682, WO 93/11117, WO 03/080628 ;EP-A 0545099, EP-A 0589301, EP-A 0589313 和 WO 02/38542)。

[0388] 还可以先制备式 (III-a) 的苯胺衍生物

[0389]



(III-a)

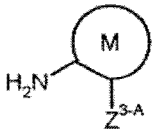
[0390] 其中 M 和 Z 定义如上。然后,如果合适,在碱的存在下并且在稀释剂的存在下,使其与式 (XIII) 的卤化物反应 [相应地,适用本发明方法 (i) 的反应条件。]

[0391] R^a-X^6 (XIII)

[0392] 其中, R^a 和 X^6 定义如上。

[0393] 式 (III-b) 的苯胺衍生物依据,例如,如下路线 1 制得,

[0394]



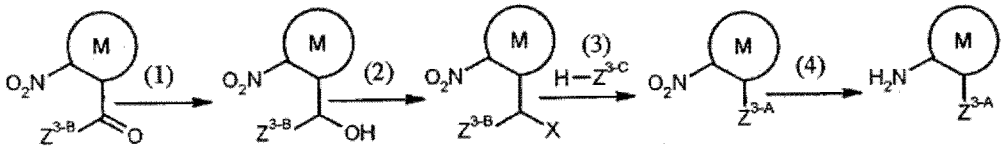
(III-b)

[0395] 其中,

[0396] M 定义如上,并且

[0397] Z^{3-A} 代表被烷硫基、烷基亚磺酰基、烷基磺酰基、烷氧基、烷基氨基、二烷基氨基、卤代烷硫基、卤代烷基亚磺酰基、卤代烷基磺酰基、卤代烷氧基、卤代烷基氨基、卤代二烷基氨基单取代的 C_1-C_{20} 烷基,

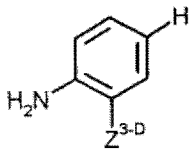
[0398]



[0399] 在该路线 1 中, Z^{3-A} 定义如上。 Z^{3-B} 代表未取代的 C_2-C_{20} 烷基, Z^{3-C} 代表烷硫基、烷基亚磺酰基、烷基磺酰基、烷氧基、烷基氨基、二烷基氨基、卤代烷硫基、卤代烷基亚磺酰基、卤代烷基磺酰基、卤代烷氧基、卤代烷基氨基或卤代二烷基氨基。X 代表氯、溴或碘。 Z^3 的优 选范围相应地也适用于这里详细记载的含义。

[0400] 式 (III-c) 的苯胺衍生物依据,例如,如下路线 2 制得

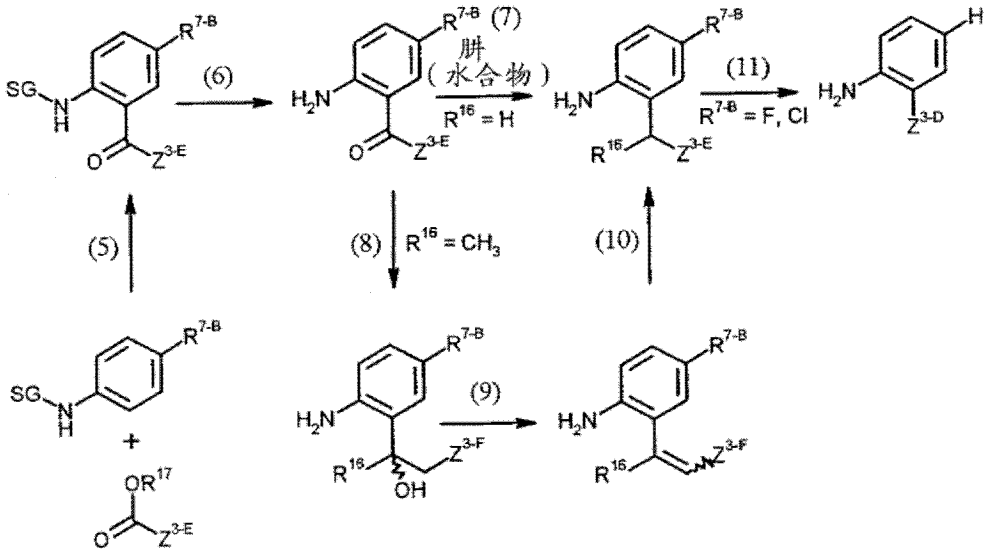
[0401]



(III-c)

[0402] 其中, Z^{3-D} 代表单卤代或多卤代的 C_1-C_{20} 烷基,

[0403]



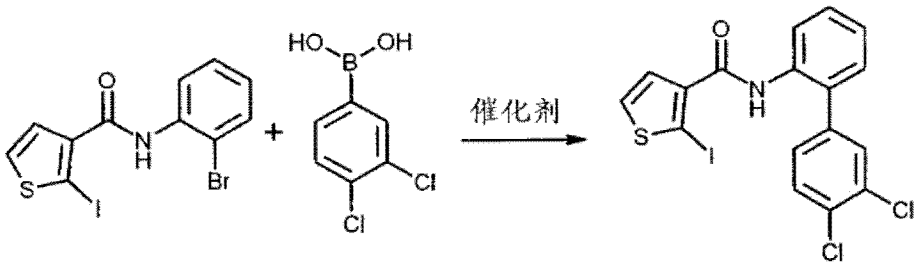
[0404] 在该路线 2 中，Z^{3-D} 定义如上。Z^{3-E} 代表单卤代或多卤代的 C_1-C_{19} 烷基。Z^{3-F} 代表单卤代或多卤代的 C_1-C_{17} 烷基。R^{7-B} 代表氟、氯、甲基、异丙基、甲硫基或三氟甲基。R^{16} 代表氢或甲基。SG 代表保护基团，优选 Piv（叔丁基羰基）、Boc（叔丁氧基羰基）、Cbz（苄氧基羰基）、三氟乙酰基、Fmoc(9- 芴基甲氧基羰基）或 Troc(2,2,2- 三氯乙氧基羰基）。R^{17} 代表 C_1-C_4 烷基，优选甲基或乙基。

[0405] Z^3 和 R^7 的优选范围相应地也适用于这里详细记载的含义。

[0406] 方法 (b)

[0407] 采用原料 N-(2- 溴代苯基）-2- 碘代噻吩 -3- 甲酰胺和 3,4- 二氯苯基硼酸、和催化剂，本发明方法 (b) 可通过下述路线予以说明：

[0408]

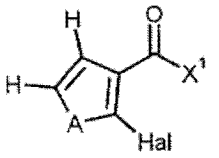


[0409] 式 (IV) 给出了实施本发明方法 (b) 所需的原料卤代甲酰胺的宽泛的定义。在该式 (IV) 中，A、Hal、R 和 M 分别优选、特别优选和极特别优选具有就本发明式 (I) 化合物进行描述时，所提出的这些基团的优选、特别优选和极特别优选的含义。X^2 代表溴或碘。

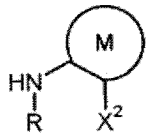
[0410] 式 (IV) 的卤代甲酰胺迄今为止尚未公开。作为新的化学化合物，它们也构成本申请主题的一部分。所述卤代甲酰胺可在以下情形中制得：

[0411] (j) 如果合适在催化剂的存在下，如果合适在缩合剂的存在下，如果合适在酸结合剂的存在下，并且如果合适在稀释剂的存在下，使式 (II) 的羧酸衍生物与式 (XIV) 的卤代苯胺反应，

[0412]



(II)



(XIV)

[0413] 其中，

[0414] 式 (II) 的 A、Hal 和 X^1 定义如上，

[0415] 式 (XIV) 的 R、M 和 X^2 定义如上。

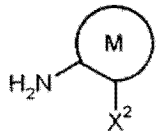
[0416] 实施本发明方法 (j) 所需的原料式 (II) 羧酸衍生物已在本发明方法 (a) 部分描述。

[0417] 式 (XIV) 给出了实施本发明方法 (j) 所需的另一种原料卤代苯胺的宽泛的定义。在该式 (XIV) 中，R、M 和 X^2 分别优选、特别优选和极特别优选具有就本发明式 (I) 化合物或式 (III) 前体进行描述时，所提出的这些基团的优选、特别优选和极特别优选的含义。

[0418] 式 (XIV) 的卤代苯胺是市售的用于合成的化学品，或者可通过已知方法制得。

[0419] 还可以先制备式 (XIV-a) 的卤代苯胺

[0420]



(XIV-a)

[0421] 其中 M 和 X^2 定义如上。然后，如果合适，在碱的存在下并且在稀释剂的存在下，使其与式 (XIII) 的卤化物反应 [相应地，适用本发明方法 (i) 的反应条件。]

[0422] R^a-X^6 (XIII)

[0423] 其中，R^a 和 X^6 定义如上。

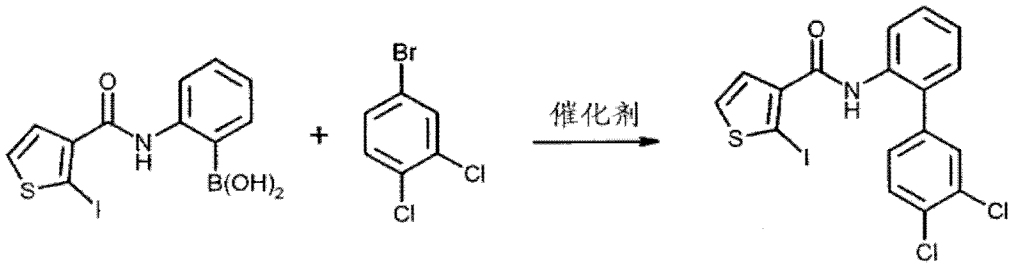
[0424] 式 (V) 给出了实施本发明方法 (b) 所需的另一种原料硼酸衍生物的宽泛的定义。在该式 (V) 中，Z^1 分别优选、特别优选和极特别优选具有就本发明式 (I) 化合物进行描述时，所提出的 Z^1 的优选、特别优选和极特别优选的含义。G^1 和 G^2 各自代表氢，或者一起代表四甲基亚乙基。

[0425] 式 (V) 的硼酸衍生物是已知的，并且 / 或者可通过已知的方法制备 (参见，例如，WO 01/90084 和 US 5,633,218)。

[0426] 方法 (c)

[0427] 采用原料 (2-{[(2- 碘代 -3- 噻吩基) 羰基] 氨基 } 苯基) 硼酸和 4- 溴 -1,2- 二氯苯、和催化剂，本发明方法 (c) 可通过下述路线予以说明 :

[0428]

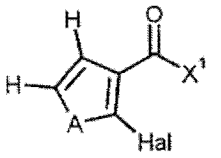


[0429] 式 (VI) 给出了实施本发明方法 (c) 所需的原料硼酸衍生物的宽泛的定义。在该式 (VI) 中，A、Hal、R 和 M 分别优选、特别优选和极特别优选具有就本发明式 (I) 化合物进行描述时，所提出的这些基团的优选、特别优选和极特别优选的含义。G^3 和 G^4 各自代表氢，或者一起代表四甲基亚乙基。

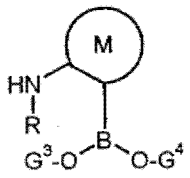
[0430] 式 (VI) 的硼酸衍生物迄今为止尚未公开。作为新的化学化合物，它们也构成本申请主题的一部分。所述硼酸衍生物可在以下情形中制得：

[0431] (k) 如果合适在催化剂的存在下，如果合适在缩合剂的存在下，如果合适在酸结合剂的存在下，并且如果合适在稀释剂的存在下，使式 (II) 的羧酸衍生物与式 (XV) 的苯胺硼酸衍生物反应，

[0432]



(II)



(XV)

[0433] 其中，

[0434] 式 (II) 的 A、Hal 和 X^2 定义如上，

[0435] 式 (XV) 的 R、M、G^3 和 G^4 定义如上。

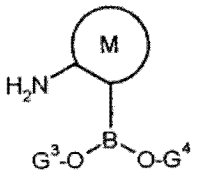
[0436] 实施本发明方法 (k) 所需的原料式 (II) 羧酸衍生物已在本发明方法 (a) 部分描述。

[0437] 式 (XV) 给出了实施本发明方法 (k) 所需的另一种原料苯胺硼酸衍生物的宽泛的定义。在该式 (XV) 中，R 和 M 分别优选、特别优选和极特别优选具有就本发明式 (I) 化合物进行描述时，所提出的这些基团的优选、特别优选和极特别优选的含义。G^3 和 G^4 各自代表氢，或者一起代表四甲基亚乙基。

[0438] 式 (XV) 的苯胺硼酸衍生物是用于合成的已知化学品，或者可通过已知方法制得。

[0439] 还可以先制备式 (XV-a) 的苯胺硼酸衍生物

[0440]



(XV-a)

[0441] 其中 M、G^3 和 G^4 定义如上。然后，如果合适，在碱的存在下并且在稀释剂的存在下，使其与式 (XIII) 的卤化物反应 [相应地，适用本 发明方法 (i) 的反应条件。]

[0442] R^a-X^6(XIII)

[0443] 其中，R^a 和 X^6 定义如上。

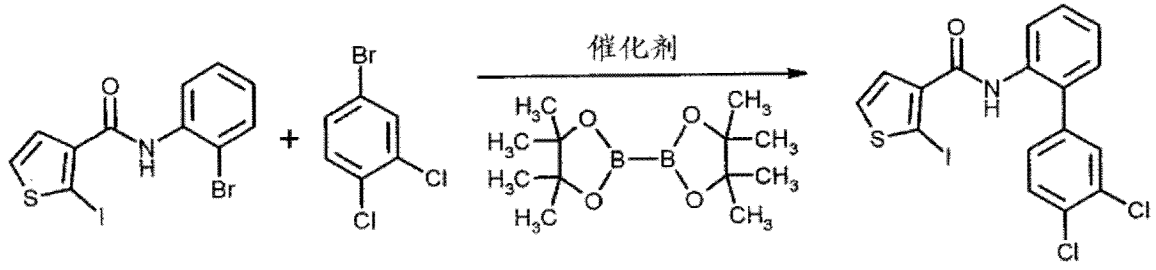
[0444] 式 (VII) 给出了实施本发明方法 (c) 所需的另一种原料苯基衍生物的宽泛的定义。在该式 (VII) 中，Z^1 分别优选、特别优选和极特别优选具有就本发明式 (I) 化合物进行描述时，所提出的 Z^1 的优选、特别优选和极特别优选的含义。X^3 代表氯、溴、碘或三氟甲基磺酸酯基。

[0445] 式 (VII) 的苯基衍生物是已知的用于合成的化学品。

[0446] 方法 (d)

[0447] 采用原料 N-(2- 溴代苯基)-2- 碘代噻吩 -3- 甲酰胺和 4- 溴 -1,2- 二氯苯、和催化剂、以及 4,4,4',4',5,5,5',5' - 八甲基 -2,2' - 双 -1,3,2- 二氧杂硼杂环戊烷，通过下述路线对本发明方法 (d) 予以说明 ：

[0448]



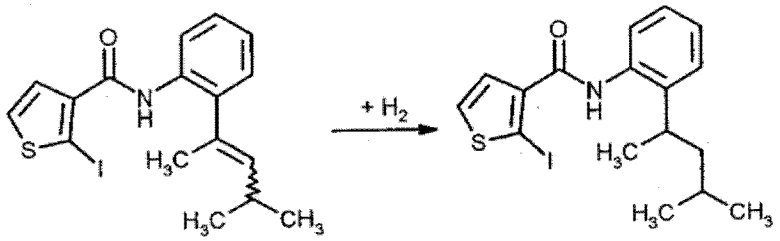
[0449] 实施本发明方法 (d) 所需的原料式 (IV) 卤代甲酰胺、以及式 (VII) 的苯基衍生物已在本发明的方法 (b) 和 (c) 部分中描述。

[0450] 实施本发明方法 (d) 还需的 4,4,4',4',5,5,5',5'- 八甲基 -2,2'- 双 -1,3,2- 二氧杂硼杂环戊烷是市售的用于合成的化学品。

[0451] 方法 (e)

[0452] 使例如 N-[2-(1,3- 二甲基 -1- 丁烯 -1- 基) 苯基]-2- 碘代噻吩 -3- 甲酰胺氢化，本发明方法 (e) 可通过下述路线予以说明 ：

[0453]



[0454] 式 (I-a) 给出了实施本发明方法 (e) 所需的原料 2- 呋喃基 / 噻吩基 -3- 甲酰胺的宽泛的定义。在该式 (I-a) 中，A、Hal、R 和 M 分别优选、特别优选和极特别优选具有就本发明式 (I) 化合物进行描述时，所提出的这些基团的优选、特别优选和极特别优选的含义。

[0455] X^4 优选代表各自任选被选自氟、氯、溴、碘、C_1-C_6 烷硫基、C_1-C_6 烷基亚磺酰基、C_1-C_6 烷基磺酰基、C_1-C_6 烷氧基、C_1-C_6 烷基氨基、二 (C_1-C_6 烷基) 氨基、C_1-C_6 卤代烷硫基、C_1-C_6 卤代烷基亚磺酰基、C_1-C_6 卤代烷基磺酰基、C_1-C_6 卤代烷氧基、C_1-C_6 卤代烷基氨基、卤

代 - 二 (C_1-C_6 烷基) 氨基、-$SiR^8R^9R^{10}$ 和 C_3-C_6 环烷基的相同或不同的取代基单取代或多取代的 C_2-C_{20} 烯基或 C_2-C_{20} 炔基，其中环烷基部分本身可任选被选自氟、氯、溴、碘、C_1-C_4 烷基和 C_1-C_4 卤代烷基的相同或不同的取代基单取代至四取代。

[0456] X^4 特别优选代表各自任选被氟、氯、溴、碘、C_1-C_6 烷硫基、C_1-C_4 烷基亚磺酰基、C_1-C_4 烷基磺酰基、C_1-C_4 烷氧基、C_1-C_4 烷基氨基、二 (C_1-C_4 烷基) 氨基、各自具有 1 ～ 9 个氟、氯和 / 或溴原子的 C_1-C_4 卤代烷硫基、C_1-C_4 卤代烷基亚磺酰基、C_1-C_4 卤代烷基磺酰基、C_1-C_4 卤代烷氧基、C_1-C_4 卤代烷基氨基、卤代 - 二 (C_1-C_4 烷基) 氨基、-$SiR^8R^9R^{10}$、环丙基、二氯环丙基、环丁基、环戊基或环己基所取代的 C_2-C_{20} 烯基或 C_2-C_{20} 炔基。

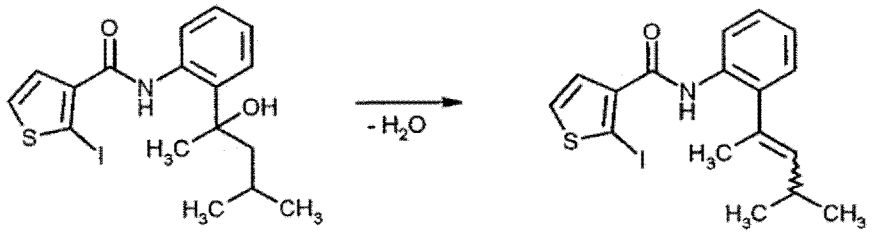
[0457] X^4 **极特别优选**代表 C_2-C_{20} 烯基或 C_2-C_{20} 炔基。

[0458] 式 (I-a) 化合物是本发明化合物，并且可通过本发明方法 (a)、(f)、(g) 或 (h) 制备。

[0459] 方法 (f)

[0460] 使例如 N-[2-(1- 羟基 -1,3- 二甲基丁基) 苯基]-2- 碘代噻吩 -3- 甲酰胺脱水，本发明方法 (f) 可通过下述路线予以说明：

[0461]



[0462] 式 (VIII) 给出了实施本发明方法 (f) 所需的原料羟烷基甲酰胺的宽泛的定义。在该式 (VIII) 中，A、Hal、R 和 M 分别优选、特别优选 和极特别优选具有就本发明式 (I) 化合物进行描述时，所提出的这些基团的优选、特别优选和极特别优选的含义。

[0463] X^5 优选代表任选被选自氟、氯、溴、碘、C_1-C_6 烷硫基、C_1-C_6 烷基亚磺酰基、C_1-C_6 烷基磺酰基、C_1-C_6 烷氧基、C_1-C_6 烷基氨基、二 (C_1-C_6 烷基) 氨基、C_1-C_6 卤代烷硫基、C_1-C_6 卤代烷基亚磺酰基、C_1-C_6 卤代烷基磺酰基、C_1-C_6 卤代烷氧基、C_1-C_6 卤代烷基氨基、卤代 - 二 (C_1-C_6 烷基) 氨基、-$SiR^8R^9R^{10}$ 和 C_3-C_6 环烷基的相同或不同的取代基单取代至四取代的 C_2-C_{12} 羟烷基，其中环烷基部分本身可任选被卤素和 / 或 C_1-C_4 烷基取代。

[0464] X^5 特别优选代表各自为直链或带有支链的羟乙基、羟丙基、羟丁基、羟戊基、羟己基、羟庚基、羟辛基、羟壬基或羟癸基，所述各基团可在任何位置连接并且任选被氟、氯、溴、碘、C_1-C_6 烷硫基、C_1-C_4 烷基亚磺酰基、C_1-C_4 烷基磺酰基、C_1-C_4 烷氧基、C_1-C_4 烷基氨基、二 (C_1-C_4 烷基) 氨基、各自具有 1 ～ 9 个氟、氯和 / 或溴原子的 C_1-C_4 卤代烷硫基、C_1-C_4 卤代烷基亚磺酰基、C_1-C_4 卤代烷基磺酰基、C_1-C_4 卤代烷氧基、C_1-C_4 卤代烷基氨基、卤代 - 二 (C_1-C_4 烷基) 氨基、-$SiR^8R^9R^{10}$、环丙基、二氯环丙基、环丁基、环戊基或环己基单取代至四取代。

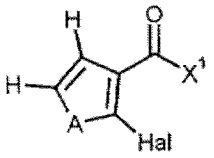
[0465] 式 (VIII) 化合物迄今为止尚未公开，并且作为新的化合物，也构成本申请主题的一部分。

[0466] 已发现式 (VIII) 的羟烷基吡唑基甲酰胺具有非常良好的杀微生物性能，并且可在作物保护和材料保护中用于防治不想要的微生物。

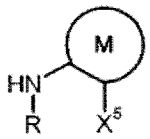
[0467] 式 (VIII) 的羟烷基吡唑基甲酰胺可在以下情形中制得：

[0468] (1) 如果合适在催化剂的存在下，如果合适在缩合剂的存在下，如果合适在酸结合剂的存在下，并且如果合适在稀释剂的存在下，使式 (II) 的羧酸衍生物与式 (XVI) 的羟烷基苯胺衍生物反应，

[0469]



(II)



(XVI)

[0470] 其中，

[0471] 式 (II) 的 A、Hal 和 X^1 定义如上，

[0472] 式 (XVI) 的 R、M 和 X^5 定义如上。

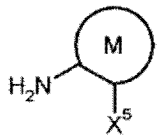
[0473] 实施本发明方法 (1) 所需的原料式 (II) 羧酸衍生物已在本发明方法 (a) 部分描述。

[0474] 式 (XVI) 给出了实施本发明方法 (1) 所需的另一种原料羟烷基苯胺衍生物的宽泛的定义。在该式 (XVI) 中，R、M 和 X^5 分别优选、特别优选和极特别优选具有就本发明式 (I) 和式 (VIII) 化合物进行描述时，所提出的这些基团的优选、特别优选和极特别优选的含义。

[0475] 式 (XVI) 的羟烷基苯胺衍生物是已知的，并且 / 或者可通过已知方法制得 (参见，例如 US 3,917,592 或 EP-A 0824099)。

[0476] 还可以先制备式 (XVI-a) 的羟烷基苯胺衍生物

[0477]



(XVI-a)

[0478] 其中 M 和 X^5 定义如上。然后，如果合适，在碱的存在下并且在稀释剂的存在下，使其与式 (XIII) 的卤化物反应 [相应地，适用本发明方法 (i) 的反应条件。]

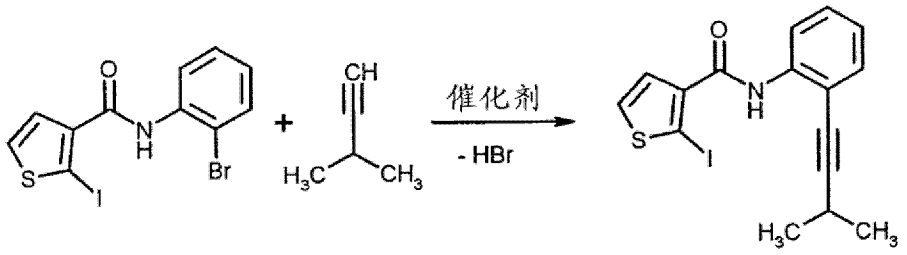
[0479] R^a-X^6 (XIII)

[0480] 其中，R^a 和 X^6 定义如上。

[0481] 方法 (g)

[0482] 使用原料例如 N-(2- 溴苯基)-2- 碘代噻吩 -3- 甲酰胺和 3- 甲基 -1- 丁炔、和催化剂，本发明方法 (g) 可通过下述路线予以说明 ：

[0483]



[0484] 实施本发明方法 (g) 所需的原料式 (IV) 卤代甲酰胺已在本发明方法 (c) 部分描述。

[0485] 式 (IX) 给出了实施本发明方法 (g) 所需的另一种原料炔烃的宽泛的定义。

[0486] G^5 优选代表任选被选自氟、氯、溴、碘、C_1-C_6 烷硫基、C_1-C_6 烷基亚磺酰基、C_1-C_6 烷基磺酰基、C_1-C_6 烷氧基、C_1-C_6 烷基氨基、二 (C_1-C_6 烷基) 氨基、C_1-C_6 卤代烷硫基、C_1-C_6 卤代烷基亚磺酰基、C_1-C_6 卤代烷基磺酰基、C_1-C_6 卤代烷氧基、C_1-C_6 卤代烷基氨基、卤代 - 二 (C_1-C_6 烷基) 氨基、$-SiR^8R^9R^{10}$ 和 C_3-C_6 环烷基的相同或不同的取代基单取代至四取代的 C_2-C_{10} 烷基，其中环烷基部分本身可任选被卤素和 / 或 C_1-C_4 烷基取代。

[0487] G^5 特别优选代表各自为直链或带有支链的乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基或辛基，所述各基团可在任何位置连接并且任选被选自氟、氯、溴、碘、C_1-C_6 烷硫基、C_1-C_4 烷基亚磺酰基、C_1-C_4 烷基磺酰基、C_1-C_4 烷氧基、C_1-C_4 烷基氨基、二 (C_1-C_4 烷基) 氨基、各自具有 1 ～ 9 个氟、氯和 / 或溴原子的 C_1-C_4 卤代烷硫基、C_1-C_4 卤代烷基亚磺酰基、C_1-C_4 卤代烷基磺酰基、C_1-C_4 卤代烷氧基、C_1-C_4 卤代烷基氨基、卤代 - 二 (C_1-C_4 烷基) 氨基、$-SiR^8R^9R^{10}$、环丙基、二氟环丙基、环丁基、环戊基或环己基的相同或不同的取代基单取代至四取代。

[0488] 式 (IX) 的炔烃是已知的用于合成的化学品。

[0489] 式 (X) 给出了实施本发明方法 (g) 所需的另一种作为选择的原料烯烃的宽泛的定义。

[0490] G^6、G^7 和 G^8 彼此独立地优选各自代表氢、或者各自任选被选自氟、氯、溴、碘、C_1-C_6 烷硫基、C_1-C_6 烷基亚磺酰基、C_1-C_6 烷基磺酰基、C_1-C_6 烷氧基、C_1-C_6 烷基氨基、二 (C_1-C_6 烷基) 氨基、C_1-C_6 卤代烷硫基、C_1-C_6 卤代烷基亚磺酰基、C_1-C_6 卤代烷基磺酰基、C_1-C_6 卤代烷氧基、C_1-C_6 卤代烷基氨基、卤代 - 二 (C_1-C_6 烷基) 氨基、$-SiR^8R^9R^{10}$ 和 C_3-C_6 环烷基的相同或不同的取代基单取代至四取代的烷基，其中环烷基部分本身可任选被卤素和 / 或 C_1-C_4 烷基取代，并且开链分子部分的碳原子总数不超过 12。

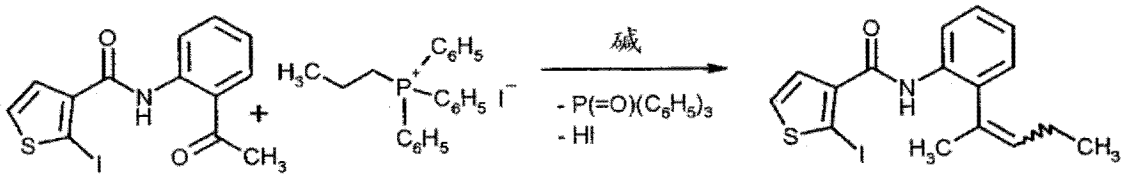
[0491] G^6、G^7 和 G^8 彼此独立地特别优选各自代表氢、或各自为直链或带有支链的乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基或辛基，所述各基团可在任何位置连接并且任选被选自氟、氯、溴、碘、C_1-C_6 烷硫基、C_1-C_4 烷基亚磺酰基、C_1-C_4 烷基磺酰基、C_1-C_4 烷氧基、C_1-C_4 烷基氨基、二 (C_1-C_4 烷基) 氨基、各自具有 1 ～ 9 个氟、氯和 / 或溴原子的 C_1-C_4 卤代烷硫基、C_1-C_4 卤代烷基亚磺酰基、C_1-C_4 卤代烷基磺酰基、C_1-C_4 卤代烷氧基、C_1-C_4 卤代烷基氨基、卤代 - 二 (C_1-C_4 烷基) 氨基、$-SiR^8R^9R^{10}$、环丙基、二氟环丙基、环丁基、环戊基和环己基的相同或不同的取代基单取代至四取代，其中开链分子部分的碳原子总数不超过 12。

[0492] 式 (X) 的烯烃是已知的用于合成的化学品。

[0493] 方法 (h)

[0494] 使用 N-(2- 乙酰基苯基)-2- 碘代噻吩 -3- 甲酰胺和三苯基 (丙基) 鏻碘化物作为原料，本发明方法 (h) 可通过下述路线予以说明 :

[0495]



[0496] 式 (XI) 给出了实施本发明方法 (h) 所需的原料酮的宽泛的定义。在该式中，A、Hal、R 和 M 分别优选、特别优选和极特别优选具有就本发明式 (I) 化合物进行描述时，所提出的这些基团的优选、特别优选和极特别优选的含义。

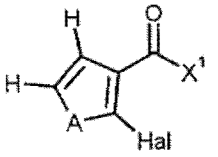
[0497] G^9 优选代表任选被选自氟、氯、溴、碘、C_1-C_6 烷硫基、C_1-C_6 烷基亚磺酰基、C_1-C_6 烷基磺酰基、C_1-C_6 烷氧基、C_1-C_6 烷基氨基、二 (C_1-C_6 烷基) 氨基、C_1-C_6 卤代烷硫基、C_1-C_6 卤代烷基亚磺酰基、C_1-C_6 卤代烷基磺酰基、C_1-C_6 卤代烷氧基、C_1-C_6 卤代烷基氨基、卤代 - 二 (C_1-C_6 烷基) 氨基、$-SiR^8R^9R^{10}$ 和 C_3-C_6 环烷基的相同或不同的取代基单取代至四取代的 C_2-C_{10} 烷基，其中环烷基部分本身可任选被卤素和 / 或 C_1-C_4 烷基取代。

[0498] G^9 特别优选代表各自为直链或带有支链的乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基或辛基，所述各基团可在任何位置连接并且任选被选自氟、氯、溴、碘、C_1-C_6 烷硫基、C_1-C_4 烷基亚磺酰基、C_1-C_4 烷基磺酰基、C_1-C_4 烷氧基、C_1-C_4 烷基氨基、二 (C_1-C_4 烷基) 氨基、各自具有 1 ～ 9 个氟、氯和 / 或溴原子的 C_1-C_4 卤代烷硫基、C_1-C_4 卤代烷基亚磺酰基、C_1-C_4 卤代烷基磺酰基、C_1-C_4 卤代烷氧基、C_1-C_4 卤代烷基氨基、卤代 - 二 (C_1-C_4 烷基) 氨基、$-SiR^8R^9R^{10}$、环丙基、二氟环丙基、环丁基、环戊 基或环己基的相同或不同的取代基单取代至四取代。

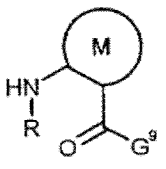
[0499] 式 (XI) 的酮迄今为止尚未公开。它们作为新的化合物，也构成本申请主题的一部分。式 (XI) 的酮可在以下情形中制得 ：

[0500] (m) 如果合适在催化剂的存在下，如果合适在缩合剂的存在下，如果合适在酸结合剂的存在下，并且如果合适在稀释剂的存在下，使式 (II) 的羧酸衍生物与式 (XVII) 的酮基苯胺反应，

[0501]



(II)



(XVII)

[0502] 其中，

[0503] 式 (II) 的 A、Hal 和 X^1 定义如上，

[0504] 式 (XVII) 的 R、M 和 G^9 定义如上。

[0505] 实施本发明方法 (m) 所需的原料式 (II) 羧酸衍生物已在本发明方法 (a) 部分描述。

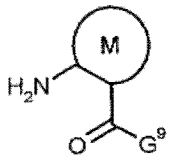
[0506] 式 (XVII) 给出了实施本发明方法 (m) 所需的另一种原料酮基苯胺的宽泛的定义。在该式 (XVII) 中，R、M 和 G^9 分别优选、特别优选和极特别优选具有就本发明式 (I) 和 (XI)

化合物进行描述时，所提出的这些基团的优选、特别优选和极特别优选的含义。

[0507] 式 (XVII) 的酮基苯胺是常用于合成的常规化学品 (参见，例如，J. Am. Chem. Soc. **1978**, 100, 4842-4857 或者 US 4,032,573)。

[0508] 还可以先制备式 (XVII-a) 的羟烷基苯胺衍生物

[0509]



(XVII-a)

[0510] 其中 M 和 G^9 定义如上。然后，如果合适，在碱的存在下并且在稀释剂的存在下，使其与式 (XIII) 的卤化物反应 [相应地，适用本发明方法 (i) 的反应条件。]

[0511] R^a-X^6 (XIII)

[0512] 其中，R^a 和 X^6 定义如上。

[0513] 式 (XII) 给出了实施本发明方法 (h) 所需的另一种原料磷化合物的宽泛的定义。

[0514] G^{10} 优选代表任选被选自氟、氯、溴、碘、C_1-C_6 烷硫基、C_1-C_6 烷基亚磺酰基、C_1-C_6 烷基磺酰基、C_1-C_6 烷氧基、C_1-C_6 烷基氨基、二 (C_1-C_6 烷基) 氨基、C_1-C_6 卤代烷硫基、C_1-C_6 卤代烷基亚磺酰基、C_1-C_6 卤代烷基磺酰基、C_1-C_6 卤代烷氧基、C_1-C_6 卤代烷基氨基、卤代 - 二 (C_1-C_6 烷基) 氨基、$-SiR^8R^9R^{10}$ 和 C_3-C_6 环烷基的相同或不同的取代基单取代至四取代的 C_2-C_{10} 烷基，其中环烷基部分本身可任选被卤素和 / 或 C_1-C_4 烷基取代。

[0515] G^{10} 特别优选代表各自为直链或带有支链的乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基或辛基，所述各基团可在任何位置连接并且任选被选自氟、氯、溴、碘、C_1-C_6 烷硫基、C_1-C_4 烷基亚磺酰基、C_1-C_4 烷基磺酰基、C_1-C_4 烷氧基、C_1-C_4 烷基氨基、二 (C_1-C_4 烷基) 氨基、各自具有 1 ～ 9 个氟、氯和 / 或溴原子的 C_1-C_4 卤代烷硫基、C_1-C_4 卤代烷基亚磺酰基、C_1-C_4 卤代烷基磺酰基、C_1-C_4 卤代烷氧基、C_1-C_4 卤代烷基氨基、卤代 - 二 (C_1-C_4 烷基) 氨基、$-SiR^8R^9R^{10}$、环丙基、二氟环丙基、环丁基、环戊基或环己基的相同或不同的取代基单取代至四取代。

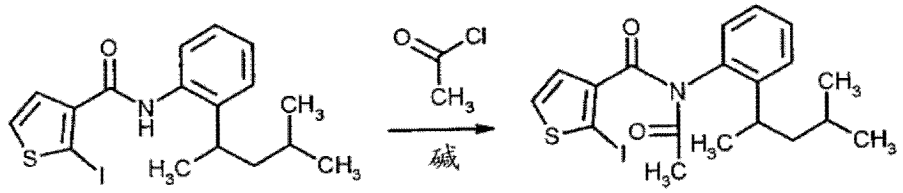
[0516] Px 优选代表基团 $-P^+(C_6H_5)_3Cl^-$、$-P^+(C_6H_5)_3Br^-$、$-P^+(C_6H_5)_3I^-$、$-P(=O)(OCH_3)_3$ 或 $-P(=O)(OC_2H_5)_3$。

[0517] 式 (XII) 的磷化合物是已知的，并且 / 或者可通过已知的方法制备 (参见，例如，Justus Liebigs Ann. Chem. **1953**, 580, 44-57 或 Pure Appl. Chem. **1964**, 9, 307-335)。

[0518] 方法 (i)

[0519] 使用 N-[2-(1,3- 二甲基丁基) 苯基]-2- 碘代噻吩 -3- 甲酰胺和乙酰氯作为原料，本发明方法 (i) 可通过下述路线予以说明 :

[0520]



[0521] 式 (I-b) 给出了实施本发明方法 (i) 所需的原料 2- 呋喃基 / 噻吩基 -3- 甲酰胺的宽泛的定义。在该式 (I-b) 中，A、Hal、M 和 Z 分别 优选、特别优选和极特别优选具有就本

发明式(I)化合物进行描述时，所提出的这些基团的优选、特别优选和极特别优选的含义。

[0522] 式(I-b)化合物是本发明化合物，并且可通过方法(a)至(h)制备。

[0523] 式(XIII)给出了实施本发明方法(i)所需的另一种原料卤化物的宽泛的定义。在该式(XIII)中，R^a分别优选、特别优选和极特别优选具有就上述本发明式(I-c)化合物进行描述时，所提出的该基团的优选、特别优选和极特别优选的含义。X^6代表氯、溴或碘。

[0524] 式(XIII)的卤化物是已知的。

[0525] 反应条件

[0526] 用于实施本发明方法(a)、(j)、(k)、(l)和(m)的适宜稀释剂为所有惰性有机溶剂。优选包括脂族烃、脂环烃或芳香烃，例如石油醚、己烷、庚烷、环己烷、甲基环己烷、苯、甲苯、二甲苯或萘烷；卤化烃，例如氯苯、二氯苯、二氯甲烷、氯仿、四氯化碳、二氯乙烷或三氯乙烷；醚，例如二乙醚、二异丙醚、甲基叔丁基醚、甲基叔戊基醚、二噁烷、四氢呋喃、1,2-二甲氧基乙烷、1,2-二乙氧基乙烷或茴香醚；酮，例如丙酮、丁酮、甲基异丁基酮或环己酮；腈，例如乙腈、丙腈、正丁腈、异丁腈或苄腈；酰胺，例如N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基甲酰苯胺、N-甲基吡咯烷酮或六甲基磷酰三胺；它们与水或纯水的混合物。

[0527] 如果合适，本发明方法(a)、(j)、(k)、(l)和(m)可在适宜的酸受体存在下实施。适宜的酸受体为所有的常规无机碱或有机碱。优选包括碱土金属或碱金属的氢化物、氢氧化物、氨基化合物、醇盐、乙酸盐、碳酸盐或碳酸氢盐，例如，氢化钠、氨基钠、二异丙基氨基锂、甲醇钠、乙醇钠、叔丁醇钾、氢氧化钠、氢氧化钾、乙酸钠、碳酸钠、碳酸钾、碳酸氢钾、碳酸氢钠或碳酸铵；以及叔胺，例如三甲胺、三乙胺、三丁胺、N,N-二甲基苯胺、N,N-二甲基苄胺、吡啶、N-甲基哌啶、N-甲基吗啉、N,N-二甲基氨基吡啶、二氮杂双环辛烷(DABCO)、二氮杂双环壬烯(DBN)或者二氮杂双环十一碳烯(DBU)。

[0528] 如果合适，本发明方法(a)、(j)、(k)、(l)和(m)可在适宜的缩合剂存在下实施。适宜的缩合剂为用于此类酰胺化反应的所有常用 缩合剂。作为实例，可提出酰卤形成剂(former)，例如光气、三溴化磷、三氯化磷、五氯化磷、磷酰氯或亚硫酰氯；酸酐形成剂，例如氯甲酸乙酯、氯甲酸甲酯、氯甲酸异丙酯、氯甲酸异丁酯或甲磺酰氯；碳化二亚胺，例如N,N'-二环己基碳化二亚胺(DCC)；或者其它的常规缩合剂，例如五氧化二磷、多磷酸、N,N'-羰基二咪唑、2-乙氧基-N-乙氧基羰基-1,2-二氢喹啉(EEDQ)、三苯基膦/四氯化碳或溴代三吡咯烷鏻六氟磷酸盐。

[0529] 如果合适，本发明方法(a)、(j)、(k)、(l)和(m)可在催化剂存在下实施。可提出的实例有4-二甲基氨基吡啶、1-羟基苯并三唑或二甲基甲酰胺。

[0530] 当实施本发明方法(a)、(j)、(k)、(l)和(m)时，反应温度可在较宽范围内变化。通常，在0℃～150℃，优选0℃～80℃的温度下实施所述方法。

[0531] 为了实施本发明方法(a)以制备式(I)的化合物，每摩尔的式(II)羧酸衍生物通常使用0.8～15mol，优选0.8～8mol的式(III)苯胺衍生物。

[0532] 为了实施本发明方法(j)以制备式(IV)的化合物，每摩尔的式(II)羧酸衍生物通常使用0.8～15mol，优选0.8～8mol的式(XIV)卤代苯胺。

[0533] 为了实施本发明方法(k)以制备式(VI)的化合物，每摩尔的式(II)羧酸衍生物通常使用0.8～15mol，优选0.8～8mol的式(XV)苯胺硼酸衍生物。

[0534] 为了实施本发明方法(l)以制备式(VIII)的化合物，每摩尔的式(II)羧酸衍生

物通常使用 0.8 ～ 15mol，优选 0.8 ～ 8mol 的式 (XVI) 羟烷基苯胺衍生物。

[0535] 为了实施本发明方法 (m) 以制备式 (IX) 的化合物，每摩尔的式 (II) 羧酸衍生物通常使用 0.8 ～ 15mol，优选 0.8 ～ 8mol 的式 (XVII) 酮基苯胺。

[0536] 实施本发明方法 (b)、(c) 和 (d) 的适宜稀释剂为所有惰性有机溶剂。优选包括脂族烃、脂环烃或芳香烃，例如石油醚、己烷、庚烷、环己烷、甲基环己烷、苯、甲苯、二甲苯或萘烷；醚，例如二乙醚、二异丙醚、甲基叔丁基醚、甲基叔戊基醚、二噁烷、四氢呋喃、1,2- 二甲氧基乙烷、1,2- 二乙氧基乙烷或茴香醚；腈，例如乙腈、丙腈、正丁腈、异丁腈或苄腈；酰胺，例如 N,N- 二甲基甲酰胺、N,N- 二甲基乙酰胺、N- 甲基甲酰苯胺、N- 甲基吡咯烷酮或六甲基磷酰三胺；酯，例如乙酸甲酯或乙酸乙酯；亚砜，例如二甲基亚砜；砜，例如环丁砜；醇，例如甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、仲丁醇、或叔丁醇、乙二醇、1,2- 丙二醇、乙氧基乙醇、甲氧基乙醇、二甘醇单甲基醚、二甘醇单乙基醚；它们与水或纯水的混合物。

[0537] 当实施本发明方法 (b)、(c) 和 (d) 时，反应温度可在较宽范围内变化。通常，在 0℃～ 180℃，优选 20℃～ 150℃的温度下实施所述方法。

[0538] 如果合适，本发明方法 (b)、(c) 和 (d) 可在适宜的酸受体存在下实施。适宜的酸受体为所有的常规无机碱或有机碱。优选包括碱土金属或碱金属的氢化物、氢氧化物、氨基化合物、醇盐、乙酸盐、氟化物、磷酸盐、碳酸盐或碳酸氢盐，例如，氢化钠、氨基钠、二异丙基氨基锂、甲醇钠、乙醇钠、叔丁醇钾、氢氧化钠、氢氧化钾、乙酸钠、磷酸钠、磷酸钾、氟化钾、氟化铯、碳酸钠、碳酸钾、碳酸氢钾、碳酸氢钠或碳酸铯；以及叔胺，例如三甲胺、三乙胺、三丁胺、N,N- 二甲基苯胺、N,N- 二甲基苄胺、吡啶、N- 甲基哌啶、N- 甲基吗啉、N,N- 二甲基氨基吡啶、二氮杂双环辛烷 (DABCO)、二氮杂双环壬烯 (DBN) 或者二氮杂双环十一碳烯 (DBU)。

[0539] 本发明方法 (b)、(c) 和 (d) 在催化剂存在下实施，所述催化剂例如钯盐或络合物。优选氯化钯、乙酸钯、四 (三苯基膦) 合钯、二氯化二 (三苯基膦) 合钯或 1,1' - 二 (二苯基膦基) 二茂铁氯化钯 (II)。

[0540] 还可通过向反应物混合物中分别加入钯盐和络合配体，从而在反应混合物中产生钯络合物，所述络合配体例如，三乙基膦 (triethylphosphane)、三叔丁基膦、三环己基膦、2-(二环己基膦) 联苯、2-(二叔丁基膦) 联苯、2-(二环己基膦)-2' -(N,N- 二甲基氨基) 联苯、三苯基膦、三邻甲苯基膦、3-(二苯基膦) 苯磺酸钠、三 -2-(甲氧基苯基) 膦、2,2' - 双 -(二苯基膦)-1,1' - 联萘、1,4- 双 -(二苯基膦) 丁烷、1,2- 双 -(二苯基膦) 乙烷、1,4- 双 -(二环己基膦) 丁烷、1,2- 双 -(二环己基膦) 乙烷、2-(二环己基膦)-2' -(N,N- 二甲基氨基) 联苯、双 -(二苯基膦) 二茂铁或亚磷酸 - 三 -(2,4- 叔丁基苯基) 酯。

[0541] 为了实施本发明方法 (b) 以制备式 (I) 的化合物，每摩尔的式 (IV) 卤代甲酰胺通常加入 1 ～ 15mol，优选 2 ～ 8mol 的式 (V) 硼酸衍生物。

[0542] 为了实施本发明方法 (c) 以制备式 (I) 的化合物，每摩尔的式 (VI) 硼酸衍生物通常使用 0.8 ～ 15mol，优选 0.8 ～ 8mol 的式 (VII) 苯基衍生物。

[0543] 为了实施本发明方法 (d) 以制备式 (I) 的化合物，每摩尔的式 (IV) 卤代甲酰胺通常使用 0.8 ～ 15mol，优选 0.8 ～ 8mol 的式 (VII) 苯基衍生物以及 0.8 ～ 15mol，优选 0.8 ～ 8mol 的 4,4,4',4',5,5,5',5' - 八甲基 -2,2' - 双 -1,3,2- 二氧杂硼杂环戊烷。

[0544] 实施本发明方法 (e) 的适宜稀释剂为所有惰性有机溶剂。优选包括脂族烃或脂环烃，例如石油醚、己烷、庚烷、环己烷、甲基环己烷或萘烷；醚，例如二乙醚、二异丙醚、甲基叔

丁基醚、甲基叔戊基醚、二噁烷、四氢呋喃、1,2- 二甲氧基乙烷或 1,2- 二乙氧基乙烷 ;醇,例如甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、仲丁醇、或叔丁醇、乙二醇、1,2- 丙二醇、乙氧基乙醇、甲氧基乙醇、二甘醇单甲基醚、二甘醇单乙基醚 ;它们与水或纯水的混合物。

[0545] 本发明方法 (e) 在催化剂存在下实施。适宜的催化剂为所有用于氢化的常用催化剂。可提出的实例有 :阮内镍、钯或铂,如果合适,所述催化剂可附载于载体,例如活性炭上。

[0546] 当实施本发明方法 (e) 时,反应温度可在较宽范围内变化。通常,在 0℃～ 150℃,优选在 20℃～ 100℃的温度下实施该方法。

[0547] 用于实施本发明方法 (f) 的适宜稀释剂为所有惰性有机溶剂。优选包括脂族烃、脂环烃或芳香烃,例如石油醚、己烷、庚烷、环己烷、甲基环己烷、苯、甲苯、二甲苯或萘烷 ;卤化烃,例如氯苯、二氯苯、二氯甲烷、氯仿、四氯化碳、二氯乙烷或三氯乙烷 ;醚,例如二乙醚、二异丙醚、甲基叔丁基醚、甲基叔戊基醚、二噁烷、四氢呋喃、1,2- 二甲氧基乙烷、1,2- 二乙氧基乙烷或茴香醚 ;酮,例如丙酮、丁酮、甲基异丁基酮或环己酮 ;腈,例如乙腈、丙腈、正丁腈、异丁腈或苄腈 ;酰胺,例如 N,N- 二甲基甲酰胺、N,N- 二甲基乙酰胺、N- 甲基甲酰 苯胺、N- 甲基吡咯烷酮或六甲基磷酰三胺 ;酯,例如乙酸甲酯或乙酸乙酯 ;亚砜,例如二甲基亚砜 ;砜,例如环丁砜 ;醇,例如甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、仲丁醇、叔丁醇、乙二醇、1,2- 丙二醇、乙氧基乙醇、甲氧基乙醇、二甘醇单甲基醚、二甘醇单乙基醚 ;它们与水或纯水的混合物。

[0548] 如果合适,本发明方法 (f) 可在酸存在下实施。适宜的酸为所有无机和有机质子酸、Lewis 酸以及所有聚合酸。包括,例如,盐酸、硫酸、磷酸、甲酸、乙酸、三氟乙酸、甲磺酸、三氟甲磺酸、甲苯磺酸、三氟化硼 (以及作为醚合物)、三溴化硼、三氯化铝、四氯化钛、原钛酸四丁酯、氯化锌、氯化铁 (III)、五氯化锑、酸性离子交换剂、酸性氧化铝以及酸性硅胶。

[0549] 当实施本发明方法 (f) 时,反应温度可在较宽范围内变化。通常,在 0℃～ 150℃,优选在 0℃～ 100℃的温度下实施该方法。

[0550] 用于实施本发明方法 (g) 的适宜稀释剂为所有惰性有机溶剂。优选包括腈,例如乙腈、丙腈、正丁腈、异丁腈或苄腈 ;酰胺,例如 N, N- 二甲基甲酰胺、N, N- 二甲基乙酰胺、N- 甲基甲酰苯胺、N- 甲基吡咯烷酮或六甲基磷酰三胺。

[0551] 如果合适,本发明方法 (g) 可在适宜的酸受体存在下实施。适宜的酸受体为所有的常规无机碱或有机碱。优选包括碱土金属或碱金属的氢化物、氢氧化物、氨基化合物、醇盐、乙酸盐、碳酸盐或碳酸氢盐,例如,氢化钠、氨基钠、甲醇钠、乙醇钠、叔丁醇钾、氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化铵、乙酸钠、乙酸钾、乙酸钙、乙酸铵、碳酸钠、碳酸钾、碳酸氢钾、碳酸氢钠或碳酸铵 ;以及叔胺,例如三甲胺、三乙胺、三丁胺、N, N- 二甲基苯胺、N, N- 二甲基苄胺、吡啶、N- 甲基哌啶、N- 甲基吗啉、N,N- 二甲基氨基吡啶、二氮杂双环辛烷 (DABCO)、二氮杂双环壬烯 (DBN) 或者二氮杂双环十一碳烯 (DBU)。

[0552] 本发明方法 (g) 在一种或多种催化剂存在下实施。

[0553] 适于该目的催化剂具体有钯盐或钯络合物。优选氯化钯、乙酸钯、四 (三苯基膦) 合钯或二氯化二 (三苯基膦) 合钯。还可通过向反应混合物中分别加入钯盐和络合配体,从而在反应混合物中产生钯络合物。

[0554] 适宜的配体优选为有机磷化合物。可提出的实例有 :三苯基膦、三邻甲苯基膦、2,2’ - 双 -(二苯基膦基)-1,1’ - 联萘、二环己基膦联苯、1,4- 双 -(二苯基膦基) 丁烷、

双 - 二苯基膦基二茂铁、二 -(叔丁基膦基) 联苯、双 -(环己基膦基) 联苯、2- 二环己基膦基 -2’-N,N- 二甲基氨基联苯、三环己基膦、三 - 叔丁基膦。然而，也可以省去配体。

[0555] 如果合适，本发明方法 (g) 还可在另一种金属盐的存在下实施，所述金属盐例如铜盐，如碘化亚铜 (I)。

[0556] 当实施本发明方法 (g) 时，反应温度可在较宽范围内变化。通常，在 20℃～ 180℃，优选 50℃～ 150℃的温度下实施该方法。

[0557] 为了实施本发明方法 (g) 以制备式 (I) 化合物，每摩尔的式 (IV) 卤代甲酰胺通常使用 1 ～ 5mol，优选 1 ～ 2mol 的式 (IX) 炔烃或式 (X) 烯烃。

[0558] 用于实施本发明方法 (h) 的适宜稀释剂为所有惰性有机溶剂。优选包括脂族烃、脂环烃或芳香烃，例如石油醚、己烷、庚烷、环己烷、甲基环己烷、苯、甲苯、二甲苯或萘烷 ；卤化烃，例如氯苯、二氯苯、二氯甲烷、氯仿、四氯化碳、二氯乙烷或三氯乙烷 ；醚，例如二乙醚、二异丙醚、甲基叔丁基醚、甲基叔戊基醚、二噁烷、四氢呋喃、1,2- 二甲氧基乙烷、1,2- 二乙氧基乙烷或茴香醚 ；腈，例如乙腈、丙腈、正丁腈、异丁腈或苄腈 ；酰胺，例如 N,N- 二甲基甲酰胺、N,N- 二甲基乙酰胺、N- 甲基甲酰苯胺、N- 甲基吡咯烷酮或六甲基磷酰三胺 ；酯，例如乙酸甲酯或乙酸乙酯 ；亚砜，例如二甲基亚砜 ；砜，例如环丁砜 ；醇，例如甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、仲丁醇、叔丁醇、乙二醇、1,2- 丙二醇、乙氧基乙醇、甲氧基乙醇、二甘醇单甲基醚、二甘醇单乙基醚。

[0559] 如果合适，本发明方法 (h) 可在适宜的酸受体存在下实施。适宜的酸受体为所有的常规强碱。优选包括碱土金属或碱金属的氢化物、氢氧化物、氨基化合物、醇盐或碱金属的烃化合物，例如，氢化钠、氢氧化钠、氢氧化钾、氨基钠、二异丙基氨基锂、甲醇钠、乙醇钠、叔丁醇钾、甲基锂、苯基锂或丁基锂。

[0560] 当实施本发明方法 (h) 时，反应温度可在较宽范围内变化。通常，在 -80℃～ 150℃，优选 -30℃～ 80℃的温度下实施该方法。

[0561] 为了实施本发明方法 (h) 以制备式 (I) 化合物，每摩尔的式 (XI) 酮通常使用 1 ～ 5mol，优选 1 ～ 2mol 的式 (XII) 磷化合物。

[0562] 用于实施本发明方法 (i) 的适宜稀释剂为所有惰性有机溶剂。优选包括脂族烃、脂环烃或芳香烃，例如石油醚、己烷、庚烷、环己烷、甲基环己烷、苯、甲苯、二甲苯或萘烷 ；卤化烃，例如氯苯、二氯苯、二氯甲烷、氯仿、四氯化碳、二氯乙烷或三氯乙烷 ；醚，例如二乙醚、二异丙醚、甲基叔丁基醚、甲基叔戊基醚、二噁烷、四氢呋喃、1,2- 二甲氧基乙烷、1,2- 二乙氧基乙烷或茴香醚 ；酰胺，例如 N,N- 二甲基甲酰胺、N,N- 二甲基乙酰胺、N- 甲基甲酰苯胺、N- 甲基吡咯烷酮或六甲基磷酰三胺。

[0563] 本发明方法 (i) 在碱存在下实施。适宜的碱为所有的常规无机碱或有机碱。优选包括碱土金属或碱金属的氢化物、氢氧化物、氨基化合物、醇盐、乙酸盐、碳酸盐或碳酸氢盐，例如，氢化钠、氨基钠、甲醇钠、乙醇钠、叔丁醇钾、氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化铵、乙酸钠、乙酸钾、乙酸钙、乙酸铵、碳酸钠、碳酸钾、碳酸氢钾、碳酸氢钠或碳酸铯 ；以及叔胺，例如三甲胺、三乙胺、三丁胺、N,N- 二甲基苯胺、N,N- 二甲基苄胺、吡啶、N- 甲基哌啶、N- 甲基吗啉、N,N- 二甲基氨基吡啶、二氮杂双环辛烷 (DABCO)、二氮杂双环壬烯 (DBN) 或者二氮杂双环十一碳烯 (DBU)。

[0564] 当实施本发明方法 (i) 时，反应温度可在较宽范围内变化。通常，在 0℃～ 150℃，

优选 20℃～ 110℃的温度下实施该方法。

[0565] 为了实施本发明方法 (i) 以制备式 (I) 化合物，每摩尔的式 (I-b)2- 卤代呋喃基 / 噻吩基 -3- 甲酰胺通常使用 0.2 ～ 5mol，优选 0.5 ～ 2mol 的式 (XIII) 卤化物。

[0566] 反应路线 1 方法 (1) 至 (4) 的反应条件 ：

[0567] 用于实施反应路线 1 中方法 (1) 的适宜稀释剂为所有惰性有机溶剂。优选包括脂族烃、脂环烃或芳香烃，例如石油醚、己烷、庚烷、环己烷、甲基环己烷、苯、甲苯、二甲苯或萘烷 ；卤化烃，例如氯苯、二氯苯、二氯甲烷、氯仿、四氯化碳、二氯乙烷或三氯乙烷 ；醚，例如二乙醚、二异丙醚、甲基叔丁基醚、甲基叔戊基醚、二噁烷、四氢 呋喃、1,2- 二甲氧基乙烷、1,2- 二乙氧基乙烷或茴香醚 ；酰胺，例如 N,N- 二甲基甲酰胺、N,N- 二甲基乙酰胺、N- 甲基甲酰苯胺、N- 甲基吡咯烷酮或六甲基磷酰三胺 ；醇，例如甲醇、乙醇、异丙醇。

[0568] 反应路线 1 中方法 (1) 在适宜的还原剂存在下实施。适宜的还原剂为所有常规的无机或有机还原剂。优选包括碱土金属或碱金属氢化物，例如，氢化钠 ；或者络合氢化物，例如氢化铝锂、硼氢化钠、氰基硼氢化钠、氢化二异丁基铝 ；硼烷、二硼烷或硼烷络合物，例如硼烷 - 吡啶 ；硅烷，例如三乙基硅烷 ；金属，例如钠、锂、锌、铁 ；或氢。

[0569] 如果合适，反应路线 1 中方法 (1) 在适宜的酸或 Lewis 酸的存在下实施。适宜的酸 /Lewis 酸为所有可常用于此类酸 /Lewis 酸介导的还原反应的酸 /Lewis 酸。可提出的实例有 ：盐酸、乙酸、三氟乙酸、三氟化硼或三氟化硼络合物 (例如三氟化硼醚合物)、三氯化铝、三氯化铈、无机或有机钛化合物 (例如，四氯化钛、四异丙醇钛)。

[0570] 如果合适，反应路线 1 中方法 (1) 在催化剂存在下实施。可提出的实例有金属或金属的盐，特别是过渡金属或其盐，例如，铂、钯、镍 (阮内镍)、铱、铑、锇、铁、钌、钴。如果合适，这些金属或金属的盐也可与树脂或表面或载体 (例如碳) 相结合或附于其上。

[0571] 当实施反应路线 1 中方法 (1) 时，反应温度可在较宽范围内变化。通常，在 0℃～ 200℃，优选 0℃～ 150℃的温度下实施该方法。

[0572] 当反应路线 1 中方法 (1) 所使用的还原剂为氢时，压力可在较宽范围内变化。通常，在 1 ～ 300 巴，优选 1 ～ 100 巴的压力下实施该方法。

[0573] 为实施反应路线 1 中方法 (1)，通常每摩尔的原料使用 0.2 ～ 10mol，优选 0.5 ～ 5mol 的还原剂。

[0574] 用于实施反应路线 1 中方法 (2) 的适宜稀释剂为所有惰性有机溶剂。优选包括脂族烃、脂环烃或芳香烃，例如石油醚、己烷、庚烷、环己烷、甲基环己烷、苯、甲苯、二甲苯或萘烷 ；卤化烃，例如氯苯、二氯苯、二氯甲烷、氯仿、四氯化碳、二氯乙烷或三氯乙烷 ；醚，例如二乙醚、二异丙醚、甲基叔丁基醚、甲基叔戊基醚、二噁烷、四氢呋喃、1,2- 二甲氧基乙烷、1,2- 二乙氧基乙烷或茴香醚 ；或者酰胺，例如 N,N- 二甲基甲酰胺、N,N- 二甲基乙酰胺、N- 甲基甲酰苯胺、N- 甲 基吡咯烷酮或六甲基磷酰三胺。

[0575] 如果合适，反应路线 1 中方法 (2) 在适宜的酸受体存在下实施。适宜的酸受体为所有的常规无机碱或有机碱。优选包括碱土金属或碱金属的氢化物、氢氧化物、氨基化合物、醇盐、乙酸盐、碳酸盐或碳酸氢盐，例如，氢化钠、氨基钠、甲醇钠、乙醇钠、叔丁醇钾、氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化铵、乙酸钠、乙酸钾、乙酸钙、乙酸铵、碳酸钠、碳酸钾、碳酸氢钾、碳酸氢钠或碳酸铵 ；以及叔胺，例如三甲胺、三乙胺、三丁胺、N, N- 二甲基苯胺、N, N- 二甲基苄胺、吡啶、N- 甲基哌啶、N- 甲基吗啉、N,N- 二甲基氨基吡啶、二氮杂双环辛烷 (DABCO)、二氮

杂双环壬烯 (DBN) 或者二氮杂双环十一碳烯 (DBU)。

[0576] 反应路线 1 中方法 (2) 在适宜的卤化剂存在下实施。适宜的卤化剂为所有常用于此类卤化反应的卤化剂。可提出的实例有 :卤化物形成剂,例如光气、三溴化磷、三氯化磷、五氯化磷、磷酰氯、草酰氯或亚硫酰氯 ;酸酐形成剂,例如氯甲酸乙酯、氯甲酸甲酯、氯甲酸异丙酯、氯甲酸异丁酯或甲磺酰氯 ;或者其它的常规缩合剂,例如五氧化二磷、多磷酸、N,N' - 羰基二咪唑、2- 乙氧基 -N- 乙氧基羰基 -1,2- 二氢喹啉 (EEDQ)、三苯基膦 / 四氯化碳或溴代三吡咯烷鏻六氟磷酸盐。

[0577] 如果合适,反应路线 1 中方法 (2) 在催化剂存在下实施。可提出的实例有 4- 二甲基氨基吡啶、1- 羟基苯并三唑或二甲基甲酰胺。

[0578] 当实施反应路线 1 中方法 (2) 时,反应温度可在较宽范围内变化。通常,在 0℃～ 200℃,优选 0℃～ 150℃的温度下实施该方法。

[0579] 为实施反应路线 1 中方法 (2),通常每摩尔的原料使用 0.2 ～ 10mol,优选 0.5 ～ 5mol 的卤化剂。

[0580] 用于实施反应路线 1 中方法 (3) 的适宜稀释剂为所有惰性有机溶剂。优选包括脂族烃、脂环烃或芳香烃,例如石油醚、己烷、庚烷、环己烷、甲基环己烷、苯、甲苯、二甲苯或萘烷 ;卤化烃,例如氯苯、二氯苯、二氯甲烷、氯仿、四氯化碳、二氯乙烷或三氯乙烷 ;醚,例如二乙醚、二异丙醚、甲基叔丁基醚、甲基叔戊基醚、二噁烷、四氢呋喃、1,2- 二甲氧基乙烷、1,2- 二乙氧基乙烷或茴香醚 ;酰胺,例如 N,N- 二甲基甲酰胺、N,N- 二甲基乙酰胺、N- 甲基甲酰苯胺、N- 甲基吡咯烷酮或六甲基磷酰三胺。

[0581] 反应路线 1 中方法 (3) 在碱存在下实施。适宜的碱为所有的常规无机碱或有机碱。优选包括碱土金属或碱金属的氢化物、氢氧化物、氨基化合物、醇盐、乙酸盐、碳酸盐或碳酸氢盐,例如,氢化钠、氨基钠、甲醇钠、乙醇钠、叔丁醇钾、氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化铵、乙酸钠、乙酸钾、乙酸钙、乙酸铵、碳酸钠、碳酸钾、碳酸氢钾、碳酸氢钠或碳酸铯 ;以及叔胺,例如三甲胺、三乙胺、三丁胺、N,N- 二甲基苯胺、N,N- 二甲基苄胺、吡啶、N- 甲基哌啶、N- 甲基吗啉、N,N- 二甲基氨基吡啶、二氮杂双环辛烷 (DABCO)、二氮杂双环壬烯 (DBN) 或者二氮杂双环十一碳烯 (DBU)。

[0582] 当实施反应路线 1 中方法 (3) 时,反应温度可在较宽范围内变化。通常,在 0℃～ 200℃,优选 20℃～ 150℃的温度下实施该方法。

[0583] 为实施反应路线 1 中方法 (3),通常每摩尔的原料使用 0.2 ～ 5mol,优选 0.5 ～ 2mol 的式 $H\text{-}Z^{3\text{-}C}$ 化合物。

[0584] 用于实施反应路线 1 中方法 (4) 的适宜稀释剂为所有惰性有机溶剂。优选包括脂族烃、脂环烃或芳香烃,例如石油醚、己烷、庚烷、环己烷、甲基环己烷、苯、甲苯、二甲苯或萘烷 ;醚,例如二乙醚、二异丙醚、甲基叔丁基醚、甲基叔戊基醚、二噁烷、四氢呋喃、1,2- 二甲氧基乙烷、1,2- 二乙氧基乙烷或茴香醚 ;酰胺,例如 N,N- 二甲基甲酰胺、N,N- 二甲基乙酰胺、N- 甲基甲酰苯胺、N- 甲基吡咯烷酮或六甲基磷酰三胺 ;亚砜,例如二甲基亚砜 ;砜,例如环丁砜 ;醇,例如甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、仲丁醇、叔丁醇、乙二醇、1,2- 丙二醇、乙氧基乙醇、甲氧基乙醇、二甘醇单甲基醚、二甘醇单乙基醚、三甘醇 ;它们与水或纯水的混合物。

[0585] 反应路线 1 中方法 (4) 在金属存在下实施。适宜的金属优选过渡金属,例如,钯、

铂、铑、镍（阮内镍）、铁、钴、钌、铱、锌或锇。如果合适，该金属可附于载体上，所述载体例如，碳、树脂、沸石、碱金属或碱土金属硫酸盐。

[0586] 反应路线 1 中方法 (4) 在还原剂存在下实施。适宜的还原剂优选元素氢；甲酸盐，优选碱金属甲酸盐，例如甲酸钠，和甲酸铵；或者金属氢化物或络合金属氢化物，例如，氢化铝锂、硼氢化钠。

[0587] 反应路线 1 中方法 (4) 在酸存在下实施。适宜的酸优选有机酸和 无机酸，所述有机酸例如甲酸、乙酸、抗坏血酸；所述无机酸例如盐酸或硫酸。

[0588] 反应路线 1 中方法 (4) 在碱存在下实施。适宜的碱优选有机碱和碱金属或碱土金属氢氧化物的水溶液，所述有机碱例如吡啶，所述碱金属或碱土金属例如氢氧化钠或氢氧化钡。

[0589] 当实施反应路线 1 中方法 (4) 时，反应温度可在较宽范围内变化。通常，在 -80℃～ 300℃，优选 0℃～ 200℃的温度下实施该方法。

[0590] 如果使用元素氢，反应路线 1 中方法 (4) 在 0.5 ～ 200 巴，优选 1 ～ 100 巴的氢气压力下实施。

[0591] 为实施反应路线 1 中方法 (4)，通常每摩尔的原料使用 0.8 ～ 1000mol，优选 1 ～ 500mol 的还原剂（甲酸铵、氢化物等）。

[0592] 反应路线 2 方法 (5) 至 (11) 的反应条件：

[0593] 用于实施方法 (5) 的适宜稀释剂为所有惰性有机溶剂。优选包括脂族烃、脂环烃或芳香烃，例如石油醚、己烷、庚烷、环己烷、甲基环己烷、苯、甲苯、二甲苯或萘烷；醚，例如二乙醚、二异丙醚、甲基叔丁基醚、甲基叔戊基醚、二噁烷、四氢呋喃、1,2- 二甲氧基乙烷、1,2- 二乙氧基乙烷或茴香醚。

[0594] 方法 (5) 在有机金属化合物存在下实施。适宜的有机金属化合物优选为有机锂化合物，例如正丁基锂、仲丁基锂、叔丁基锂、苯基锂或甲基锂。

[0595] 当实施方法 (5) 时，反应温度可在较宽范围内变化。通常，在 -120℃～ 100℃，优选 -80℃～ 20℃的温度下实施该方法。

[0596] 为实施方法 (5)，通常每摩尔的原料使用 0.2 ～ 5mol，优选 0.5 ～ 2mol 的式 Z^{3-E}-CO_2R^{17} 酯。

[0597] 用于实施方法 (6) 的适宜稀释剂为所有惰性有机溶剂。优选包括脂族烃、脂环烃或芳香烃，例如石油醚、己烷、庚烷、环己烷、甲基环己烷、苯、甲苯、二甲苯或萘烷；卤化烃，例如氯苯、二氯苯、二氯甲烷、氯仿、四氯化碳、二氯乙烷或三氯乙烷；醚，例如二乙醚、二异丙醚、甲基叔丁基醚、甲基叔戊基醚、二噁烷、四氢呋喃、1,2- 二甲氧基乙烷、1,2- 二乙氧基乙烷或茴香醚；酮，例如丙酮、丁酮、 甲基异丁基酮或环己酮；腈，例如乙腈、丙腈、正丁腈、异丁腈或苄腈；酰胺，例如 N,N- 二甲基甲酰胺、N,N- 二甲基乙酰胺、N- 甲基甲酰苯胺、N- 甲基吡咯烷酮或六甲基磷酰三胺；亚砜，例如二甲基亚砜；砜，例如环丁砜；醇，例如甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、仲丁醇、叔丁醇、乙二醇、1,2- 丙二醇、乙氧基乙醇、甲氧基乙醇、二甘醇单甲基醚、二甘醇单乙基醚、三甘醇；它们与水或纯水的混合物。

[0598] 方法 (6) 在酸存在下实施。适宜的酸优选无机酸或有机酸，所述无机酸例如盐酸、氢碘酸、氢溴酸或硫酸；所述有机酸例如三氟乙酸、三氟甲磺酸。

[0599] 当实施方法 (6) 时，反应温度可在较宽范围内变化。通常，在 0℃～ 300℃，优选

20℃～ 200℃的温度下实施该方法。

[0600] 为实施方法 (6)，通常每摩尔的原料使用 0.1 ～ 10000mol，优选 1 ～ 2000mol 的酸。

[0601] 用于实施方法 (7) 的适宜稀释剂为所有惰性有机溶剂。优选包括脂族烃、脂环烃或芳香烃，例如石油醚、己烷、庚烷、环己烷、甲基环己烷、苯、甲苯、二甲苯或萘烷；卤化烃，例如氯苯、二氯苯、二氯甲烷、氯仿、四氯化碳、二氯乙烷或三氯乙烷；醚，例如二乙醚、二异丙醚、甲基叔丁基醚、甲基叔戊基醚、二噁烷、四氢呋喃、1，2- 二甲氧基乙烷、1，2- 二乙氧基乙烷或茴香醚；酮，例如丙酮、丁酮、甲基异丁基酮或环己酮；腈，例如乙腈、丙腈、正丁腈、异丁腈或苄腈；酰胺，例如 N，N- 二甲基甲酰胺、N，N- 二甲基乙酰胺、N- 甲基甲酰苯胺、N- 甲基吡咯烷酮或六甲基磷酰三胺；亚砜，例如二甲基亚砜；砜，例如环丁砜；醇，例如甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、仲丁醇、叔丁醇、乙二醇、1，2- 丙二醇、乙氧基乙醇、甲氧基乙醇、二甘醇单甲基醚、二甘醇单乙基醚、三甘醇；它们与水或纯水的混合物。

[0602] 方法 (7) 在碱存在下实施。适宜的碱优选碱土金属或碱金属氢氧化物，例如氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化铵。

[0603] 当实施方法 (7) 时，反应温度可在较宽范围内变化。通常，在 100℃～ 300℃，优选 150℃～ 250℃的温度下实施该方法。

[0604] 为实施方法 (7)，通常每摩尔的原料使用 0.2 ～ 5mol，优选 0.5 ～ 3mol 的肼或水合肼。

[0605] 用于实施方法 (8) 的适宜稀释剂为所有惰性有机溶剂。优选包括脂族烃、脂环烃或芳香烃，例如石油醚、己烷、庚烷、环己烷、甲基环己烷、苯、甲苯、二甲苯或萘烷；醚，例如二乙醚、二异丙醚、甲基叔丁基醚、甲基叔戊基醚、二噁烷、四氢呋喃、1，2- 二甲氧基乙烷、1，2- 二乙氧基乙烷或茴香醚。

[0606] 方法 (8) 在有机金属化合物存在下实施。适宜的有机金属化合物优选为甲基氯化镁、甲基溴化镁或甲基碘化镁或者甲基锂。

[0607] 当实施方法 (8) 时，反应温度可在较宽范围内变化。通常，在 -120℃～ 200℃，优选 -80℃～ 100℃的温度下实施该方法。

[0608] 为实施方法 (8)，通常每摩尔的原料使用 0.8 ～ 10mol，优选 1 ～ 5mol 的有机金属化合物。

[0609] 用于实施方法 (9) 的适宜稀释剂为所有惰性有机溶剂。优选包括脂族烃、脂环烃或芳香烃，例如石油醚、己烷、庚烷、环己烷、甲基环己烷、苯、甲苯、二甲苯或萘烷；卤化烃，例如氯苯、二氯苯、二氯甲烷、氯仿、四氯化碳、二氯乙烷或三氯乙烷；醚，例如二乙醚、二异丙醚、甲基叔丁基醚、甲基叔戊基醚、二噁烷、四氢呋喃、1，2- 二甲氧基乙烷、1，2- 二乙氧基乙烷或茴香醚；酮，例如丙酮、丁酮、甲基异丁基酮或环己酮；腈，例如乙腈、丙腈、正丁腈、异丁腈或苄腈；酰胺，例如 N，N- 二甲基甲酰胺、N，N- 二甲基乙酰胺、N- 甲基甲酰苯胺、N- 甲基吡咯烷酮或六甲基磷酰三胺；酯，例如乙酸甲酯或乙酸乙酯；亚砜，例如二甲基亚砜；砜，例如环丁砜；醇，例如甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、仲丁醇、叔丁醇、乙二醇、1，2- 丙二醇、乙氧基乙醇、甲氧基乙醇、二甘醇单甲基醚、二甘醇单乙基醚；它们与水或纯水的混合物。

[0610] 如果合适，方法 (9) 可在酸存在下实施。适宜的酸为所有无机和有机质子酸、

Lewis 酸以及所有聚合酸。包括，例如，盐酸、硫酸、磷酸、甲酸、乙酸、三氟乙酸、甲磺酸、三氟甲磺酸、甲苯磺酸、三氟化硼（以及作为醚合物）、三溴化硼、三氯化铝、四氯化钛、原钛酸四丁酯、氯化锌、氯化铁 (III)、五氯化锑、酸性离子交换剂、酸性氧化铝以及酸性硅胶。

[0611] 当实施方法 (9) 时，反应温度可在较宽范围内变化。通常，在 0℃～ 150℃，优选 0℃～ 80℃的温度下实施该方法。

[0612] 方法 (9) 和 (10) 还可在一个串连的反应中实施（“一锅反应 (one-pot reaction)”）。

[0613] 用于实施方法 (10) 的适宜稀释剂为所有惰性有机溶剂。优选包括脂族烃或脂环烃，例如石油醚、己烷、庚烷、环己烷、甲基环己烷或萘烷；醚，例如二乙醚、二异丙醚、甲基叔丁基醚、甲基叔戊基醚、二噁烷、四氢呋喃、1,2- 二甲氧基乙烷或 1,2- 二乙氧基乙烷；醇，例如甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、仲丁醇、叔丁醇、乙二醇、1,2- 丙二醇、乙氧基乙醇、甲氧基乙醇、二甘醇单甲基醚、二甘醇单乙基醚；它们与水或纯水的混合物。

[0614] 方法 (10) 在催化剂存在下实施。适宜的催化剂为所有用于氢化的常用催化剂。可提出的实例有：阮内镍、钯或铂，如果合适，所述催化剂可附载于载体，例如活性炭上。

[0615] 方法 (10) 中的氢化还可在三乙基硅烷的存在下实施，而不是在氢与催化剂结合的存在下实施。

[0616] 当实施方法 (10) 时，反应温度可在较宽范围内变化。通常，在 0℃～ 150℃，优选 20℃～ 100℃的温度下实施该方法。

[0617] 方法 (10) 在 0.5 ～ 200 巴，优选 2 ～ 50 巴，特别优选 3 ～ 10 巴的氢气压力下实施。

[0618] 用于实施方法 (11) 的适宜稀释剂为所有惰性有机溶剂。优选包括脂族烃、脂环烃或芳香烃，例如石油醚、己烷、庚烷、环己烷、甲基环己烷、苯、甲苯、二甲苯或萘烷；醚，例如二乙醚、二异丙醚、甲基叔丁基醚、甲基叔戊基醚、二噁烷、四氢呋喃、1,2- 二甲氧基乙烷、1,2- 二乙氧基乙烷或茴香醚；酰胺，例如 N,N- 二甲基甲酰胺、N,N- 二甲基乙酰胺、N- 甲基甲酰苯胺、N- 甲基吡咯烷酮或六甲基磷酰三胺；亚砜，例如二甲基亚砜；砜，例如环丁砜；醇，例如甲醇、乙醇、正 丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、仲丁醇、叔丁醇、乙二醇、1,2- 丙二醇、乙氧基乙醇、甲氧基乙醇、二甘醇单甲基醚、二甘醇单乙基醚、三甘醇；它们与水或纯水的混合物。

[0619] 方法 (11) 在金属存在下实施。适宜的金属优选过渡金属，例如，钯、铂、铑、镍、铁、钴、钌、铱或锇。如果合适，该金属可附于载体上，所述载体例如，碳、树脂、沸石、碱金属或碱土金属硫酸盐。

[0620] 方法 (11) 在还原剂存在下实施。适宜的还原剂优选元素氢；甲酸盐，优选碱金属甲酸盐，例如甲酸钠，和甲酸铵；或者金属氢化物（氢化脱卤作用 (hydrodehalogenation)）。

[0621] 方法 (11) 在酸存在下实施。适宜的酸优选有机酸和无机酸，所述有机酸例如甲酸、乙酸、抗坏血酸；所述无机酸例如盐酸或硫酸。

[0622] 方法 (11) 在碱存在下实施。适宜的碱优选有机碱和碱金属或碱土金属氢氧化物的水溶液，所述有机碱例如吡啶，所述碱金属或碱土金属例如氢氧化钠或氢氧化钡。

[0623] 当实施方法 (11) 时，反应温度可在较宽范围内变化。通常，在 -80℃～ 300℃，优

选 0℃～ 200℃的温度下实施该方法。

[0624] 当使用元素氢时，本发明方法 (11) 在 0.5 ～ 200，优选 1 ～ 100 巴的氢气压力下实施。

[0625] 为实施本发明方法 (11)，通常每摩尔的原料使用 0.8 ～ 1000mol，优选 1 ～ 500mol 的还原剂 (甲酸铵、氢化物等)。

[0626] 本发明的所有方法通常在大气压下实施。然而，也可在升高或降低的压力——通常在 0.1 巴至 10 巴之间——下实施。

[0627] 本发明的物质具有强的杀微生物活性，可在作物保护和材料保护中用于防治不想要的微生物，例如真菌和细菌。

[0628] 在作物保护中可采用杀真菌剂防治根肿菌 (Plasmodiophoromycetes)、卵菌 (Oomycetes)、壶菌 (Chytridiomycetes)、接合菌 (Zygomycetes)、子囊菌 (Ascomycetes)、担子菌 (Basidiomycetes) 和半知菌 (Deuteromycetes)。

[0629] 在作物保护中可采用杀细菌剂防治假单胞菌 (Pseudomonadaceae)、根瘤菌 (Rhizobiaceae)、肠杆菌 (Enterobacteriaceae)、棒状杆菌 (Corynebacteriaceae) 和链霉菌 (Streptomycetaceae)。

[0630] 一些归入上述类名的、可导致真菌和细菌性疾病的病原体可作为非限制性实例提出：

[0631] 黄单胞 (Xanthomonas) 属种，例如野油菜黄单胞菌水稻致病变种 (Xanthomonas campestris pv.oryzae)；

[0632] 假单胞 (Pseudomonas) 属种，例如丁香假单胞菌黄瓜致病变种 (Pseudomonas syringae pv.lachrymans)；

[0633] 欧文氏 (Erwinia) 属种，例如解淀粉欧文氏菌 (Erwinia amylovora)；

[0634] 腐霉 (Pythium) 属种，例如终极腐霉 (Pythium ultimum)；

[0635] 疫霉 (Phytophthora) 属种，例如致病疫霉 (Phytophthora infestans)；

[0636] 假霜霉 (Pseudoperonospora) 属种，例如草假霜霉 (Pseudoperonospora humuli) 或古巴假霜霉 (Pseudoperonospora cubensis)；

[0637] 轴霜霉 (Plasmopara) 属种，例如葡萄生轴霜霉 (Plasmopara viticola)；

[0638] 盘霜霉 (Bremia) 属种，例如莴苣盘霜霉 (Bremia lactucae)；

[0639] 霜霉 (Peronospora) 属种，例如豌豆霜霉 (Peronospora pisi) 或十字花科霜霉 (P.brassicae)；

[0640] 白粉菌 (Erysiphe) 属种，例如禾谷白粉菌 (Erysiphe graminis)；

[0641] 单囊壳属 (Sphaerotheca) 属种，例如凤仙花单囊壳 (Sphaerotheca fuliginea)；

[0642] 叉丝单囊壳属 (Podosphaera) 属种，例如白叉丝单囊壳 (Podosphaera leucotricha)；

[0643] 黑星菌属 (Venturia) 属种，例如苹果黑星病菌 (Venturia inaequalis)；

[0644] 核腔菌属 (Pyrenophora) 属种，例如圆核腔菌 (Pyrenophora teres) 或麦类核腔菌 (P.graminea)(分生孢子形式 :Drechslera, syn :Helminthosporium)；

[0645] 旋孢腔菌属 (Cochliobolus) 属种，例如禾旋孢腔菌 (Cochliobolus sativus)(分生孢子形式 :Drechslera, syn :Helminthosporium)；

[0646] 单胞锈菌属 (Uromyces) 属种,例如疣顶单胞锈菌 (Uromyces appendiculatus) ;

[0647] 柄锈菌 (Puccinia) 属种,例如隐匿柄锈菌 (Puccinia recondita) ;

[0648] 核盘菌属 (Sclerotinia) 属种,例如核盘菌 (Sclerotinia sclerotiorum) ;

[0649] 腥黑粉菌属 (Tilletia) 属种,例如小麦网腥黑粉菌 (Tilletia caries) ;

[0650] 黑粉菌 (Ustilago) 属种,例如裸黑粉菌 (Ustilago nuda) 或燕麦黑粉菌 (Ustilago avenae) ;

[0651] 薄膜革菌属 (Pellicularia) 属种,例如佐佐木薄膜革菌 (Pellicularia sasakii) ;

[0652] 梨孢 (Pyricularia) 属种,例如稻梨孢 (Pyricularia oryzae) ;

[0653] 镰孢属 (Fusarium) 属种,例如黄色镰孢 (Fusarium culmorum) ;

[0654] 葡萄孢属 (Botrytis) 属种,例如灰葡萄孢 (Botrytis cinerea) ;

[0655] 壳针孢属 (Septoria) 属种,例如颖枯壳针孢 (Septoria nodorum) ;

[0656] 小球腔菌属 (Leptosphaeria) 属种,例如 Leptosphaeria nodorum ;

[0657] 尾孢属 (Cercospora) 属种,例如变灰尾孢 (Cercospora canescens) ;

[0658] 链格孢属 (Alternaria) 属种,例如芸薹链格孢 (Alternaria brassicae) ;

[0659] 假小尾孢属 (Pseudocercosporella) 属种,例如小麦基腐病菌 (Pseudocercosporella herpotrichoides) ;及

[0660] 丝核菌属 (Rhizoctonia) 属种,例如立枯丝核菌 (Rhizoctonia solani)。

[0661] 本发明的活性化合物在植物中还具有强的强化作用 (invigorating action)。因此,适于调动植物对不想要的微生物的侵袭的内部防御能力。

[0662] 在本说明书中,植物强化 (抗性诱导) 化合物可理解为能够激发 植物防御系统的物质,它能使经过处理的植物随后接种不想要的微生物时,能够表现出对这些微生物的较强的抗性。

[0663] 在这种情况下,不想要的微生物可理解为植物致病真菌、细菌和病毒。因此,本发明的物质可用于保护植物,使其在处理后的一段时间内免受上述病原体的侵袭。自使用活性化合物处理植物之时起,提供的保护期限通常可延伸至 1 至 10 天,优选 1 至 7 天。

[0664] 本发明活性化合物在防治植物病害所需浓度下具有良好的植物耐受性,这使得对植物的地上部分、离体繁殖株 (propagation stock) 和种子、及土壤的处理可以得以进行。

[0665] 本发明的活性化合物可以特别好的效果用于防治例如由柄锈菌所致的谷物病害、以及葡萄栽培和果蔬栽培中由例如葡萄孢属菌种、黑星菌属菌种或链格孢属菌种所致的病害。

[0666] 本发明的活性化合物还适用于提高作物产量。而且,还具有降低的毒性及良好的植物耐受性。

[0667] 如果合适,本发明的活性化合物也可以一定浓度和施用率用作除草剂,用于调节植物生长以及用于防治动物害虫。如果合适,还可用作合成其他活性化合物的中间体或前体。

[0668] 所有的植物及植物部位 (part) 均可依据本发明予以处理。本发明所称植物的含义应理解为所有的植物及植物种群,例如需要的及不需要的野生植物或作物 (包括自然存在的作物)。作物可以是通过常规植物育种和优选法、或通过生物技术和基因工程方法、或

通过上述方法的结合而获得的植物，包括转基因植物，也包括受植物种苗权保护或不受其保护的植物品种。植物部位的含义应理解为植物所有的地上及地下部位及植物器官，例如芽、叶、花及根，可提到的实例有叶、针叶、茎、干、花、子实体、果实、种子、根、块茎以及根茎。植物部位还包括采收物，以及无性与有性繁殖物，例如秧苗、块茎、根茎、插条和种子。

[0669] 使用活性化合物对植物及植物部位进行的本发明处理，可依据常规处理方法直接进行或使化合物作用于其环境、生境或贮存空间，所 述常规处理方法包括，例如浸泡、喷雾、蒸发、雾化、撒播、涂抹、在处理繁殖物、特别是种子的情况下，还可涂布一层或多层。

[0670] 在保护材料方面，本发明的化合物可用于保护工业材料免受不想要的微生物的侵染和破坏。

[0671] 本发明所称工业材料的含义应理解为工业使用而制成的非活体 (non-living) 材料。例如，待由本发明的活性化合物保护以免受微生物改变 (change) 或破坏的工业材料可为粘合剂、胶料、纸张及板材、织物、皮革、木材、涂料及塑料制品、冷却润滑剂 (cooling lubricant) 及其它可受微生物侵染或破坏的材料。可被微生物繁殖损害的生产工厂部件，例如冷却水回路，亦在待保护材料的范围内。在本发明范围内所指的工业材料优选为粘合剂、胶料、纸张及板材、皮革、木材、涂料、冷却润滑剂及换热液，特别优选木材。

[0672] 可使得工业材料发生退化或改变的微生物为，例如细菌、真菌、酵母菌、藻类及粘液生物。本发明的活性化合物优选对抗真菌，特别是霉菌、木材退色真菌及木腐真菌（担子菌），以及粘液生物及藻类。

[0673] 作为实例可提出以下属微生物：

[0674] 链格孢属 (Alternaria)，例如链格孢 (Alternaria tenuis)，

[0675] 曲霉属 (Aspergillus)，例如黑曲霉 (Aspergillus nigar)，

[0676] 毛壳菌 (Chaetomium)，例如球毛壳菌 (Chaetomium globosum)，Coniophora，例如 Coniophora puetana，

[0677] 香菇属 (Lentinus)，例如虎皮香菇菌 (Lentinus tigrinus)，

[0678] 青霉属 (Penicillium)，例如灰绿青霉 (Penicillium glaucum)，

[0679] 多孔菌属 (Polyporus)，例如杂色多孔菌 (Polyporus versicolor)，

[0680] 短梗霉属 (Aureobasidium)，例如出芽短梗霉 (Aureobasidium pullulans)，

[0681] 核茎点属 (Sclerophoma)，例如 Sclerophoma pityophila，

[0682] 木霉属 (Trichoderma)，例如绿色木霉 (Trichoderma viride)，

[0683] 埃希氏菌属 (Escherichia)，例如大肠埃希氏菌 (Escherichia coli)，

[0684] 假单胞菌属 (Pseudomonas)，例如铜绿假单胞菌 (Pseudomonas aeruginosa)，

[0685] 葡萄球菌属 (Staphylococcus)，例如金黄色葡萄球菌 (Staphylococcus aureus)。

[0686] 依据其具体的物理和 / 或化学特性，可将本发明活性化合物转化为常规制剂，例如溶液剂、乳剂、悬浮剂、粉剂、泡沫剂、膏剂、颗粒剂、气雾剂、及聚合物中与种子包衣 (coating) 组合物中的微胶囊剂、及 ULV 冷却与加温弥雾 (warm fogging) 制剂。

[0687] 所述制剂以已知方式制备，例如将活性化合物与填充剂 (extender) 混合，即，与液体溶剂、加压液化气和 / 或固体载体混合，同时可任选使用表面活性剂，即，乳化剂和 / 或分散剂和 / 或发泡剂。如果使用的填充剂为水，还可使用，例如有机溶剂作为辅助溶剂。适合的液体溶剂主要有：芳香族化合物、例如二甲苯、甲苯或烷基萘，氯化芳香族化合物或氯

化脂族烃、例如氯苯、氯乙烯或二氯甲烷，脂族烃、例如环己烷或石蜡（如石油馏分），醇、例如丁醇或乙二醇及其醚和酯，酮、例如丙酮、甲乙酮、甲基异丁基酮或环己酮，强极性溶剂、例如二甲基甲酰胺和二甲基亚砜，或水。液化气填充剂或载体的含义应理解为标准温度及大气压下为气态的液体，例如气溶胶推进剂、例如卤代烃，或丁烷、丙烷、氮气及二氧化碳。适合的固体载体为：例如粉碎的天然矿物、例如高岭土、粘土、滑石粉、白垩、石英、凹凸棒石、蒙脱石或硅藻土，以及粉碎的合成矿物、例如高分散二氧化硅、氧化铝及硅酸盐。适用于颗粒剂的固体载体为：例如粉碎并分级的天然岩石、例如方解石、大理石、浮石、海泡石及白云石，或合成的无机及有机粉颗粒，及有机物颗粒、例如锯木屑、椰壳、玉米穗芯及烟草茎。适合的乳化剂和/或发泡剂为：例如非离子及阴离子乳化剂、例如聚氧乙烯脂肪酸酯、聚氧乙烯脂肪醇醚、例如烷基芳基聚乙二醇醚、烷基磺酸盐、烷基硫酸盐、芳基磺酸盐、或蛋白质水解产物。适合的分散剂为：例如木素亚硫酸盐废液及甲基纤维素。

[0688] 所述制剂中可使用胶粘剂、例如羧甲基纤维素，及粉末、颗粒或胶乳形式的天然及合成聚合物、例如阿拉伯树胶、聚乙烯醇及聚乙酸 乙烯酯、或天然磷脂、例如脑磷脂及卵磷脂，及合成磷脂。其它添加剂可为矿物油及植物油。

[0689] 可使用着色剂，例如无机颜料、例如氧化铁、氧化钛及普鲁士蓝，及有机染料、例如茜素染料、偶氮染料及金属酞菁染料，及微量营养物、例如铁盐、锰盐、硼盐、铜盐、钴盐、钼盐及锌盐。

[0690] 所述制剂一般包括 0.1 至 95 重量百分比的活性化合物，优选 0.5 至 90%。

[0691] 本发明的活性化合物也可直接或以其制剂的形式而与已知杀真菌剂、杀细菌剂、杀螨剂、杀线虫剂或杀昆虫剂的混合物的形式使用，以便加宽，例如活性谱或防止产生抗性。在许多情况下，可获得协同效应，即，混合物的活性高于单组分的活性。

[0692] 适宜的混合组分有，例如，以下化合物：

[0693] 杀真菌剂：

[0694] 2- 苯基苯酚、8- 羟基喹啉硫酸化物、噻二唑素 (acibenzolar-S-methyl)、aldimorph、amidoflumet、氨丙膦酸 (ampropylfos)、氨丙膦酸钾、andoprim、敌菌灵 (anilazine)、戊环唑 (azaconazole)、腈嘧菌酯 (azoxystrobin)、

[0695] 苯霜灵 (benalaxyl)、benalaxyl M、麦锈灵 (benodanil)、苯菌灵 (benomyl)、苯噻菌胺 (benthiavalicarb-isopropyl)、苄烯酸 (benzamacril)、异丁基苄烯酸、双丙氨膦 (bilanafos)、乐杀螨 (binapacryl)、联苯、双苯三唑醇 (bitertanol)、灭瘟素 (blasticidin-S)、糠菌唑 (bromuconazole)、磺嘧菌灵 (bupirimate)、粉并定 (buthiobate)、丁胺、

[0696] 石硫合剂 (calcium polysul phide)、卡巴西霉素 (capsimycin)、敌菌丹 (captafol)、克菌丹 (captan)、多菌灵 (carbendazim)、萎锈灵 (carboxin)、氯环丙酰胺 (carpropamid)、香芹酮 (carvone)、灭螨猛 (chinomethionat)、灭瘟唑 (chlobenthiazone)、苯咪唑菌 (chlorfenazole)、地茂散 (chloroneb)、百菌清 (chlorothalonil)、乙菌利 (chlozolinate)、clozylacon、氰霜唑 (cyazofamid)、环氟菌胺 (cyflufenamid)、清菌脲 (cymoxanil)、环唑醇 (cyproconazole)、嘧菌环胺 (cyprodinil)、酯菌胺 (cyprofuram)、

[0697] Dagger G、双乙氧咪唑威 (debacarb)、苯氟磺胺 (dichlofluanid)、二氯

萘醌 (dichlone)、双氯酚 (dichlorophen)、diclocymet、哒菌清 (diclomezine)、氯硝胺 (dicloran)、乙霉威 (diethofencarb)、噁醚唑 (difenoconazole)、氟嘧菌胺 (diflumetorim)、甲菌定 (dimethirimol)、烯酰吗啉 (dimethomorph)、dimoxystrobin、烯唑醇 (diniconazole)、烯唑醇 -M(diniconazole-M)、敌螨普 (dinocap)、二苯胺 (diphenylamine)、双吡硫翁 (dipyrithione)、灭菌磷 (ditalimfos)、二氰蒽醌 (dithianon)、dodine、敌菌酮 (drazoxolon)、

[0698] 克瘟散 (edifenphos)、氧唑菌 (epoxiconazole)、韩乐宁 (ethaboxam)、乙菌定 (ethirimol)、氯唑灵 (etridiazole)、

[0699] 噁唑酮菌 (famoxadone)、咪唑菌酮 (fenamidone)、菌拿灵 (fenapanil)、异嘧菌醇 (fenarimol)、腈苯唑 (fenbuconazole)、甲呋酚苯胺 (fenfuram)、环酰菌胺 (fenhexamid)、种衣酯 (fenitropan)、稻瘟酰胺 (fenoxanil)、拌种咯 (fenpiclonil)、苯锈啶 (fenpropidin)、丁苯吗啉 (fenpropimorph)、福美铁 (ferbam)、氟啶胺 (fluazinam)、flubenzimine、氟噁菌 (fludioxonil)、氟联苯菌 (flumetover)、氟吗啉 (flumorph)、氟氯菌核利 (fluoromide)、氟嘧菌酯 (fluoxastrobin)、喹唑菌酮 (fluquinconazole)、呋嘧醇 (flurprimidol)、氟硅唑 (flusilazole)、磺菌胺 (flusulfamide)、氟酰胺 (flutolanil)、粉唑醇 (flutriafol)、灭菌丹 (folpet)、藻菌磷 (fosetyl-Al)、藻菌磷钠 (fosetyl-sodium)、麦穗宁 (fuberidazole)、呋氨丙灵 (furalaxyl)、呋吡唑灵 (furametpyr)、灭菌胺 (furcarbanil)、拌种胺 (furmecyclox)、

[0700] 双胍盐 (guazatine)、

[0701] 六氯苯 (hexachlorobenzene)、己唑醇 (hexaconazole)、土菌消 (hymexazol)、

[0702] 烯菌灵 (imazalil)、酰胺唑 (imibenconazole)、双胍辛醋酸盐 (iminoctadine triacetate)、双胍三辛烷基苯磺酸盐 (iminoctadine tris(albesilate))、iodocarb、环戊唑醇 (ipconazole)、异稻瘟净 (iprobenfos)、异丙定 (iprodione)、缬霉威 (iprovalicarb)、人间霉素 (irumamycin)、稻瘟灵 (isoprothiolane)、氯苯咪菌酮 (isovaledione)、

[0703] 春雷霉素 (kasugamycin)、亚胺菌 (kresoxim-methyl)、

[0704] 代森锰锌 (mancozeb)、代森锰 (maneb)、mefer imzone、嘧菌胺 (mepanipyrim)、丙氧灭锈胺 (mepronil)、甲霜灵 (metalaxyl)、精甲霜灵 (metalaxyl-M)、环戊唑菌 (metconazole)、磺菌威 (methasulfocarb)、甲呋菌胺 (methfuroxam)、代森联 (metiram)、叉氨苯酰胺 (metominostrobin)、噻菌胺 (metsulfovax)、米多霉素 (mildiomycin)、腈菌唑 (myclobutanil)、甲菌利 (myclozolin)、

[0705] 多马霉素 (natamycin)、nicobifen、异丙消 (nitrothal-isopropyl)、noviflumuron、氟苯嘧啶醇 (nuarimol)、

[0706] 甲呋酰胺 (ofurace)、orysastrobin、噁霜灵 (oxadixyl)、喹菌酮 (oxolinic acid)、oxpoconazole、氧化萎锈灵 (oxycarboxin)、oxyfenthiin、

[0707] 多效唑 (paclobutrazole)、稻瘟酯 (pefurazoate)、戊菌唑 (penconazole)、戊菌隆 (pencycuron)、双氯苯磷 (phosdiphen)、四氯苯酞 (phthalide)、啶氧菌酯 (picoxystrobin)、粉病灵 (piperalin)、多抗霉素 (polyoxins)、polyoxorim、烯丙苯噻唑 (probenazole)、丙氯灵 (prochloraz)、杀菌利 (procymidone)、百维灵 (propamocarb)、

propanosine-sodium、丙环唑(propiconazole)、丙森锌(propineb)、proquinazid、prothioconazole、吡唑醚菌酯(pyraclostrobin)、定菌磷(pyrazophos)、啶斑肟(pyrifenox)、二甲嘧菌胺(pyrimethanil)、咯喹酮(pyroquilon)、氯吡呋醚(pyroxyfur)、pyrrolnitrin、

[0708] 唑喹菌酮(quinconazole)、喹氧灵(quinoxyfen)、五氯硝基苯(quintozene)、

[0709] 硅氟唑(simeconazole)、螺噁茂胺(spiroxamine)、硫磺、

[0710] 戊唑醇(tebuconazole)、叶枯酞(tecloftalam)、四氯硝基苯(tecnazene)、tetcyclacis、氟醚唑(tetraconazole)、涕必灵(thiabendazole)、噻菌腈(thicyofen)、溴氟唑菌(thifluzamide)、甲基托布津(thiophanate-methyl)、福美双(thiram)、tioxymid、甲基立枯磷(tolclofos-methyl)、对甲抑菌灵(tolyfluanid)、三唑酮(triadimefon)、唑菌醇(triadimenol)、丁三唑(triazbutil)、 唑菌嗪(triazoxide)、tricyclamide、三环唑(tricyclazole)、克啉菌(tridemorph)、肟菌酯(trifloxystrobin)、氟菌唑(triflumizole)、嗪氨灵(triforine)、戊叉唑菌(triticonazole)、

[0711] 烯效唑(uniconazole)、

[0712] 有效霉素A(validamycin A)、烯菌酮(vinclozolin)、

[0713] 代森锌(zineb)、福美锌(ziram)、苯酰菌胺(zoxamide)、(2S)-N-[2-[4-[[3-(4-氯苯基)-2-丙炔基]氧]-3-甲氧基苯基]乙基]-3-甲基-2-[(甲磺酰基)氨基]丁酰胺、1-(1-萘基)-1H-吡咯-2,5-二酮、2,3,5,6-四氯-4-(甲磺酰基)吡啶、2-氨基-4-甲基-N-苯基-5-噻唑甲酰胺、2-氯-N-(2,3-二氢-1,1,3-三甲基-1H-茚-4-基)-3-吡啶甲酰胺、3,4,5-三氯-2,6-吡啶二腈、actinovate、顺-1-(4-氯苯基)-2-(1H-1,2,4-三唑-1-基)环庚醇、1-(2,3-二氢-2,2-二甲基-1H-茚-1-基)-1H-咪唑-5-羧酸甲酯、碳酸氢钾、N-(6-甲氧基-3-吡啶基)-环丙烷甲酰胺、N-丁基-8-(1,1-二甲基乙基)-1-氧杂螺[4.5]癸-3-胺、四硫代碳酸钠;以及铜盐及其制剂,例如波尔多液混合物(Bordeaux mixture)、氢氧化铜、环烷酸铜、氯氧化铜(copper oxychloride)、硫酸铜、硫杂灵(cufraneb)、氧化亚铜、代森锰铜(mancopper)、喹啉铜(oxine-copper)。

[0714] 杀细菌剂:

[0715] 溴硝丙二醇(bronopol)、双氯酚、三氯甲基吡啶(nitrapyrin)、福美镍(nickel-dimethyldithiocarbamate)、春雷霉素、异噻菌酮(octhilinone)、羧酸呋喃(furancarboxylic acid)、土霉素(oxytetracyclin)、噻菌灵(probenazole)、链霉素(streptomycin)、叶枯酞(tecloftalam)、硫酸铜及其它铜制剂。

[0716] 杀昆虫剂/杀螨剂/杀线虫剂:

[0717] 1.乙酰胆碱酯酶(AChE)抑制剂

[0718] 1.1氨基甲酸酯类,

[0719] 例如:

[0720] 棉铃威(alanycarb)、涕灭威(aldicarb)、砜灭威(aldoxycarb)、除害威(allyxycarb)、灭害威(aminocarb)、甲基吡恶磷(azamethiphos)、

[0721] 噁虫威(bendiocarb)、丙硫克百威(benfuracarb)、必克虱(bufencarb)、畜虫威(butacarb)、丁叉威(butocarboxim)、氧丁叉威(butoxycarboxim)、

[0722] 西维因 (carbaryl)、虫螨威 (carbofuran)、丁硫克百威 (carbosulphan)、除线威 (chloethocarb)、蝇毒磷 (coumaphos)、苯腈磷 (cyanofenphos)、杀螟腈 (cyanophos)、

[0723] 敌蝇威 (dimetilan)、

[0724] 苯虫威 (ethiofencarb)、

[0725] 丁苯威 (fenobucarb)、苯硫威 (fenothiocarb)、伐虫脒 (formetanate)、呋线威 (furathiocarb)、

[0726] 异丙威 (isoprocarb)、

[0727] 威百亩 (metam-sodium)、灭虫威 (methiocarb)、灭多虫 (methomyl)、速灭威 (metolcarb)、

[0728] 甲氨叉威 (oxamyl)、

[0729] 抗蚜威 (pirimicarb)、猛杀威 (promecarb)、残杀威 (propoxur)、

[0730] 硫双灭多威 (thiodicarb)、特氨叉威 (thiofanox)、唑蚜威 (triazamate)、混杀威 (trimethacarb)、

[0731] XMC、灭杀威 (xylylcarb)

[0732] 1.2 有机磷酸酯类，

[0733] 例如：

[0734] 高灭磷 (acephate)、唑啶磷 (azamethiphos)、谷硫磷 (azinphos-methyl)、乙基谷硫磷 (azinphos-ethyl)、

[0735] 乙基溴硫磷 (bromophos-ethyl)、溴苯烯磷 (bromfenvinfos(-methyl))、特嘧硫磷 (butathiofos)、

[0736] 硫线磷 (cadusafos)、三硫磷 (carbophenothion)、壤虫氯磷 (chlorethoxyfos)、毒虫畏 (chlorfenvinphos)、氯甲磷 (chlormephos)、甲基毒死蜱 (chlorpyrifos-methyl)、乙基毒死蜱、蝇毒磷 (coumaphos)、苯腈磷 (cyanofenphos)、杀螟腈 (cyanophos)、毒虫畏 (chlorfenvinphos)、

[0737] 甲基一〇五九 (demeton-S-methyl)、磺吸磷 (demeton-S-methylsulfone)、氯亚磷 (dialifos)、二嗪农 (diazinon)、除线磷 (dichlofenthion)、敌敌畏 (dichlorvos/DDVP)、百治磷 (dicrotophos)、乐果 (dimethoate)、甲基毒虫畏 (dimethylvinphos)、蔬果磷 (dioxabenzofos)、乙拌磷 (disulfoton)、

[0738] EPN、乙硫磷 (ethion)、灭克磷 (ethoprophos)、氧嘧啶磷 (etrimfos)、

[0739] 氨磺磷 (famphur)、克线磷 (fenamiphos)、杀螟松 (fenitrothion)、丰索磷 (fensulfothion)、倍硫磷 (fenthion)、吡氟硫磷 (flupyrazofos)、地虫磷 (fonofos)、安果 (formothion)、丁苯硫磷 (fosmethilan)、噻唑酮磷 (fosthiazate)、

[0740] 庚虫磷 (heptenophos)、

[0741] 碘硫磷 (iodofenphos)、异稻瘟净 (iprobenfos)、氟唑磷 (isazofos)、丙胺磷 (isofenphos)、O-水杨酸异丙酯、异噁唑啉 (isoxathion)、

[0742] 马拉松 (malathion)、灭蚜磷 (mecarbam)、虫螨畏 (methacrifos)、甲胺磷 (methamidophos)、杀扑磷 (methidathion)、速灭磷 (mevinphos)、久效磷 (monocrotophos)、

[0743] 二溴磷 (naled)、

[0744] 氧化乐果 (omethoate)、砜吸磷 (oxydemeton-methyl)、

[0745] 甲基一六〇五 (parathion methyl)、乙基一六〇五 (parathion ethyl)、稻丰散 (phenthoate)、三九一一 (phorate)、伏杀磷 (phosalone)、亚胺硫磷 (phosmet)、磷胺 (phosphamidon)、乙丙磷威 (phosphocarb)、腈肟磷 (phoxim)、虫螨磷 (pirimiphosmethyl)、乙基虫螨磷 (pirimiphos ethyl)、丙溴磷 (profenofos)、丙虫磷 (propaphos)、烯虫磷 (propetamphos)、丙硫磷 (prothiofos)、发果 (prothoate)、吡唑硫磷 (pyraclofos)、打杀磷 (pyridaphenthion)、pyridathion、

[0746] 喹噁磷 (quinalphos)、

[0747] 硫线磷 (sebufos)、硫特普 (sulfotep)、乙丙硫磷 (sulprofos)、

[0748] 嘧丙磷 (tebupirimfos)、双硫磷 (temephos)、特丁磷 (terbufos)、杀虫畏 (tetrachlorvinphos)、甲基乙拌磷 (thiometon)、三唑磷 (triazophos)、敌百虫 (trichlorfon)、

[0749] 蚜灭多 (vamidothion)；

[0750] 2. 钠通道抑扬调节剂 / 电压依赖性钠通道阻断剂

[0751] 2.1 合成除虫菊酯类，

[0752] 例如

[0753] 氟酯菊酯 (acrinathrin)、丙烯除虫菊 (d- 顺 - 反，d- 反) (allethrin(d-cis-trans,d-trans))、

[0754] β - 氟氯氰菊酯 (beta-cyfluthrin)、氟氯菊酯 (bifenthrin)、反丙烯除虫菊 (bioallethrin)、反丙烯除虫菊 -S- 环戊基异构体、bioethanomethrin、生物氯菊酯 (biopermethrin)、右旋反灭虫菊酯 (bioresmethrin)、

[0755] chlovaporthrin、顺 - 氯氰菊酯、顺 - 灭虫菊 (cis-resmethrin)、顺 - 氯菊酯 (cis-permethrin)、功夫菊酯 (clocythrin)、乙氰菊酯 (cycloprothrin)、氟氯氰菊酯 (cyfluthrin)、氯氟氰菊酯 (cyhalothrin)、氯氰菊酯 (α -、β -、θ -、ζ -) (cypermethrin(alpha-,beta-,theta-,zeta-))、苯醚氯菊酯 (cyphenothrin)、

[0756] DDT、溴氰菊酯 (deltamethrin)、

[0757] 烯炔菊酯 (1R 异构体)(empenthrin(1R isomer))、高氰戊菊酯 (esfenvalerate)、醚菊酯 (etofenprox)、

[0758] 五氟苯菊酯 (fenfluthrin)、甲氰菊酯 (fenpropathrin)、吡氯氰菊酯 (fenpyrithrin)、灭杀菊酯 (fenvalerate)、溴氟菊酯 (flubrocythrinate)、氟氰戊菊酯 (flucythrinate)、氟丙苄醚 (flufenprox)、氟氯苯菊酯 (flumethrin)、氟胺氰菊酯 (fluvalinate)、fubfenprox、

[0759] γ - 氯氟氰菊酯 (gamma-cyhalothrin)、

[0760] 炔咪菊酯 (imiprothrin)、

[0761] 噻嗯菊酯 (kadethrin)、

[0762] λ - 氯氟氰菊酯 (lambda-cyhalothrin)、

[0763] 甲氧苄氟菊酯 (metofluthrin)、

[0764] 氯菊酯 (顺 -、反 -)、苯醚菊酯 (1R 反式异构体)(phenothrin(1Rtransisomer)、炔酮菊酯 (prallethrin)、丙氟菊酯 (profluthrin)、protrifenbute、反灭虫菊

(pyresmethrin)、

[0765] 灭虫菊、RU-15525、

[0766] 灭虫硅醚 (silafluofen)、

[0767] 氟胺氰菊酯 (tau-fluvalinate)、七氟菊酯 (tefluthrin)、环戊烯丙菊酯 (terallethrin)、胺菊酯 (1R 反式异构体)(tetramethrin(1R trans-isomer))、四溴菊酯 (tralomethrin)、四氟菊酯 (transfluthrin)、

[0768] ZXI 8901、

[0769] 除虫菊素 (pyrethrin)(除虫菊 (pyrethrum))、

[0770] 2.2 噁二嗪类 (oxadiazine),

[0771] 例如噁二唑虫 (indoxacarb)

[0772] 3. 乙酰胆碱受体激动剂 / 拮抗剂

[0773] 3.1 氯烟碱类 / 新烟碱类 (neonicotinoid),例如

[0774] 吡虫清 (acetamiprid)、

[0775] 噻虫胺 (clothianidin)、

[0776] 呋虫胺 (dinotefuran)、

[0777] 吡虫啉 (imidacloprid)、

[0778] 硝胺烯啶 (nitenpyram)、硝虫噻嗪 (nithiazine)、

[0779] 噻虫啉 (thiacloprid)、噻虫嗪 (thiamethoxam)

[0780] 3.2 烟碱 (nicotine)、杀虫磺 (bensultap)、巴丹 (cartap)

[0781] 4. 乙酰胆碱受体抑扬调节剂

[0782] 4.1spinosyn 类,

[0783] 例如艾克敌 105(spinosad)

[0784] 5.GABA 受控氯离子通道拮抗剂

[0785] 5.1 环二烯有机氯类,

[0786] 例如

[0787] 毒杀芬 (camphechlor)、氯丹 (chlordane)、硫丹 (endosulphan)、林丹 (gamma-HCH)、HCH、七氯 (heptachlor)、林丹 (lindane)、甲氧滴滴涕 (methoxychlor)

[0788] 5.2Fiprole 类,

[0789] 例如

[0790] 乙酰虫腈 (acetoprole)、乙虫清 (ethiprole)、锐劲特 (fipronil)、氟吡唑虫 (vaniliprole)

[0791] 6. 氯离子通道激活剂类

[0792] 6.1Mectin 类,

[0793] 例如

[0794] 阿维菌素 (abamectin、avermectin)、埃玛菌素 (emamectin)、埃玛菌素苯甲酸盐 (emamectin-benzoate)、伊维菌素 (ivermectin)、弥拜菌素 (milbemectin)、米尔倍霉素 (milbemycin)

[0795] 7. 保幼激素模拟物类

[0796] 例如

[0797] 噁茂醚(diofenolan)、epofenonane、双氧威(fenoxycarb)、蒙五一二(hydroprene)、蒙七七七(kinoprene)、蒙五一五(methoprene)、蚊蝇醚(pyriproxifen)、烯虫硫酯(triprene)

[0798] 8.蜕皮激素激动剂/干扰剂(disruptor)类

[0799] 8.1二酰基肼类,

[0800] 例如

[0801] 环虫酰肼(chromafenozide)、特丁苯酰肼(halofenozide)、甲氧苯酰肼(methoxyfenozide)、双苯酰肼(tebufenozide)

[0802] 9.甲壳质生物合成抑制剂

[0803] 9.1苯甲酰脲类,例如

[0804] 双三氟虫脲(bistrifluron)、定虫隆(chlorfluazuron)、氟脲杀(diflubenzuron)、氟啶蜱脲(fluazuron)、氟螨脲(flucycloxuron)、氟虫脲(flufenoxuron)、氟铃脲(hexaflumuron)、氟丙氧脲(lufenuron)、双苯氟脲(novaluron)、多氟脲(noviflumuron)、氟幼脲(penfluron)、伏虫磷(teflubenzuron)、杀虫隆(triflumuron)

[0805] 9.2噻嗪酮(buprofezin)

[0806] 9.3灭蝇胺(cyromazine)

[0807] 10.氧化磷酸化抑制剂,ATP干扰剂类

[0808] 10.1杀螨硫隆(diafenthiuron)

[0809] 10.2有机锡类,

[0810] 例如唑环锡(azocyclotin)、三环锡(cyhexatin)、杀螨锡(fenbutatin oxide)

[0811] 11.通过打断H-质子梯度而起作用的氧化磷酸化去偶剂(decoupler)类

[0812] 11.1吡咯类,

[0813] 例如氟唑虫清(chlorfenapyr)

[0814] 11.2二硝基酚类,

[0815] 例如乐杀螨(binapacryl)、敌螨通(dinobuton)、敌螨普(dinocap)、DNOC

[0816] 12.Side-I电子转移抑制剂类

[0817] 12.1METI类,

[0818] 例如喹螨醚(fenazaquin)、唑螨酯(fenpyroximate)、嘧胺苯醚(pyrimidifen)、哒螨酮(pyridaben)、吡螨胺(tebufenpyrad)、tolfenpyrad

[0819] 12.2灭蚁腙(hydramethylnon)

[0820] 12.3开乐散(dicofol)

[0821] 13.Side-II电子转移抑制剂类

[0822] 鱼藤酮(Rotenone)

[0823] 14.Side-III电子转移抑制剂类

[0824] 灭螨醌(acequinocyl)、fluacrypyrim

[0825] 15.昆虫肠道膜微生物干扰剂类

[0826] 苏云金杆菌(Bacillus thuringiensis)菌株

[0827] 16.脂肪合成抑制剂

[0828] 16.1 季酮酸 (tetronic acid) 类，

[0829] 例如

[0830] 螺螨酯 (spirodiclofen)、螺甲螨酯 (spiromesifen)

[0831] 16.2 特特拉姆酸 (tetramic acid) 类，

[0832] 例如

[0833] 3-(2,5- 二甲基苯基)-8- 甲氧基 -2- 氧代 -1- 氮杂螺 [4.5] 癸 -3- 烯 -4- 基乙基碳酸酯 (别名 : 碳酸 -3-(2,5- 二甲基苯基)-8- 甲氧基 -2- 氧代 -1- 氮杂螺 [4.5] 癸 -3- 烯 -4- 基乙酯，CAS 注册号 :382608-10-8) 以及顺 -3-(2,5- 二甲基苯基)-8- 甲氧基 -2- 氧代 -1- 氮杂螺 [4.5] 癸 -3- 烯 -4- 基乙基碳酸酯 (CAS 注册号 :203313-25-1)

[0834] 17. 甲酰胺类，

[0835] 例如氟啶虫酰胺 (flonicamid)

[0836] 18. 章鱼胺能激动剂类，

[0837] 例如虫螨脒 (amitraz)

[0838] 19. 镁刺激的 ATP 酶抑制剂类，

[0839] 例如克螨特 (propargite)

[0840] 20. 邻苯二酰胺类，

[0841] 例如 N^2-[1,1- 二甲基 -2-(甲基磺酰基) 乙基]-3- 碘 -N^1-[2- 甲基 -4-[1,2,2,2- 四氟 -1-(三氟甲基) 乙基] 苯基]-1,2- 苯二甲酰胺 (CAS 注册号 :272451-65-7、flubendiamide)

[0842] 21. 沙蚕毒素类似物，

[0843] 例如硫赐安 (thiocyclam hydrogen oxalate)、杀虫双 (thiosultap-sodium)

[0844] 22. 生物类，激素类或信息素类，

[0845] 例如

[0846] 艾扎丁 (azadirachtin)、杆菌种 (Bacillus spec.)、僵菌种 (Beauveria spec.)、十二碳二烯醇 (Codlemone)、绿僵菌种 (Metarrhizium spec.)、拟青霉种 (Paecilomyces spec.)、敌贝特 (Thuringiensin)、轮枝菌种 (Verticillium spec.)

[0847] 23. 作用机理未知或未确定的活性化合物类

[0848] 23.1 熏蒸剂类，

[0849] 例如

[0850] 磷酸铝、一溴甲烷、硫酰氟

[0851] 23.2 选择性拒食剂类，

[0852] 例如

[0853] 冰晶石、氟啶虫酰胺 (flonicamid)、拒嗪酮 (pymetrozine)

[0854] 23.3 螨生长抑制剂类，

[0855] 例如

[0856] 四螨嗪 (clofentezine)、特苯噁唑 (etoxazole)、噻螨酮 (hexythiazox)

[0857] 23.4amidoflumet、

[0858] benclothiaz、苯螨特 (benzoximate)、联苯肼酯 (bifenazate)、溴螨酯 (bromopropylate)、噻嗪酮 (buprofezin)、

[0859] 灭螨锰、杀虫脒(chlordimeform)、乙酯杀螨醇(chlorobenzilate)、氯化苦(chloropicrin)、clothiazoben、cycloprene、cyflumetofen、

[0860] 地昔尼尔(dicyclanil)、

[0861] fenoxacrim、氟硝二苯胺(fentrifanil)、噻唑螨(flubenzimine)、flufenerim、氟替阿嗪(flutenzin)、

[0862] 诱虫十六酯(gossyplure)、

[0863] 灭蚁腙(hydramethylnone)、

[0864] japonilure、

[0865] 恶虫酮(metoxadiazone)、

[0866] 石油、

[0867] 胡椒基丁醚(piperonyl butoxide)、油酸钾、pyrafluprole、啶虫丙醚(pyridalyl)、pyriprole

[0868] 氟虫胺(sulfluramid)、

[0869] 三氯杀螨砜(tetradifon)、杀螨好(tetrasul)、苯赛螨(thiarathene)、verbutin,

[0870] 此外还有化合物丙基氨基甲酸-3-甲基苯基酯(速灭威Z(tsumacide Z))、

[0871] 化合物3-(5-氯-3-吡啶基)-8-(2,2,2-三氟乙基)-8-氮杂双环[3.2.1]辛烷-3-腈(CAS注册号185982-80-3)及相应的3-内型异构体(CAS注册号185984-60-5)(参见WO-96/37494、WO-98/25923)、

[0872] 以及含有杀昆虫活性的植物提取物、线虫、真菌或病毒的制剂。

[0873] 还可以与其他已知活性化合物如除草剂,或者与肥料和生长调节剂、安全剂和/或化学信息化合物混合。

[0874] 另外,本发明的式(I)化合物还具有非常好的抗真菌(antimycotic)活性。它们具有非常宽的抗真菌活性谱,特别是针对皮肤癣菌(dermatophytes)和酵母菌、霉菌、双相性真菌(例如针对念珠菌属(Candida)菌种,如白色念珠菌(Candida albicans)、光滑念珠菌(Candida glabrata)),以及絮状表皮癣菌(Epidermophyton floccosum)、曲霉(Aspergillus)菌种如黑曲霉(Aspergillus niger)和烟曲霉(Aspergillus fumigatus)、毛癣菌属(Trichophyton)菌种如须癣毛癣菌(Trichophyton mentagrophytes)、小孢霉属(Microsporon)菌种如犬小孢霉(Microsporon canis)和Microsporon audouinii。所列真菌决不限制可涵盖的真菌谱,而仅起说明作用。

[0875] 可使用活性化合物本身、其制剂形式或由其制备的使用形式,如即用(ready-to-use)溶液、悬浮剂、可湿性粉剂、膏剂、可溶性粉剂、粉末剂和颗粒剂。施用以常规方式进行,例如通过浇灌、喷雾、雾化、撒播、撒粉、喷沫、喷洒等。还可采用超低量法(ultra-low-volume method)施用活性化合物,或者将所述活性化合物制剂或活性化合物本身注射到土壤中。还可处理植物种子。

[0876] 本发明的活性化合物用作杀真菌剂时,施用率可依据施用类型在较宽的范围内变化。对于处理植物部位而言,活性化合物的施用率一般为0.1至10,000g/ha(公顷),优选10至1000g/ha。对于拌种,活性化合物的施用率一般为0.001至50g每千克种子,优选0.01至10g每千克种子。对于土壤处理,活性化合物的施用率一般为0.1至10,000g/ha,优选1

至 5000g/ha。

[0877] 如上所述，可依据本发明处理所有的植物及其部位。在一个优选实施方案中，处理了野生植物种和植物栽培种，或由常规生物育种方法，如杂交或原生质体融合获得的植物种，及其部位。在另一个优选实施方案中，处理了由遗传工程——如果适当的话还可与常规方法相结合——而获得的转基因植物及植物栽培种（遗传修饰的生物）及其部位。术语“部位”或“植物的部位”或“植物部位”解释如上。

[0878] 特别优选地，将各种情形下市售或使用的植物栽培种的植物依据本发明进行处理。植物栽培种应理解为具有新的特性（“特征”）的植物，它们通过常规的育种方法、通过诱变或者通过重组 DNA 技术而获得。它们可以是栽培种、变种、生物型 (biotype) 或基因型。

[0879] 依据植物种或植物栽培种、其种植地点及生长条件（土壤、气候、植物生长期、营养），本发明的处理也可产生超加和性 (superadditive)（“协同的”）效应。由此，可取得如下超过实际预期的效果，例如，可降低本发明所用物质或组合物的施用率和 / 或加宽其活性谱和 / 或提高其活性、改善植物生长状况、提高高温或低温耐受性、提高对干旱或对水或对土壤含盐量的耐受性、提高开花品质、使采收更简易、加速成熟、提高产量、改善采收产品的质量和 / 或提高其营养价值、改善采收产品的贮存稳定性和 / 或其加工性能。

[0880] 优选由本发明处理的转基因植物或植物栽培种（通过遗传工程获得）包括在遗传修饰过程中接受遗传物质的所有植物，所述遗传物质 将特别有利的有用特性（“特征”）赋予这些植物。所述特性的实例为改善植物生长、提高高温或低温耐受性、提高对干旱或对水或对土壤含盐量的耐受性、提高开花品质、使采收更简易、加速成熟、提高采收产量、改善采收产品的质量和 / 或提高其营养价值、改善采收产品的贮存稳定性和 / 或其加工性能。所述特性的特别强调的其它实例为植物对动物及微生物害虫的更高的抵抗力，例如对昆虫、螨虫、植物致病真菌、细菌和 / 或病毒，以及提高植物对某些除草活性化合物的耐受性。可提出的转基因植物的实例为重要的农作物植物，例如谷物（小麦、稻）、玉米、大豆、马铃薯、棉花、烟草、油菜 (oilseed rape) 及果树（果实为苹果、梨、柑橘类果实及葡萄），特别强调的为玉米、大豆、马铃薯、棉花、烟草及油菜。特别强调的特征为通过在植物体内形成毒素、特别是由苏云金杆菌 (Bacillus Thuringiensis) 的遗传物质（例如基因 CryIA(a)、CryIA(b)、CryIA(c)、CryIIA、CryIIIA、CryIIIB2、Cry9c Cry2Ab、Cry3Bb 及 CryIF 以及其结合；以下称“Bt 植物”）形成的毒素来提高植物对昆虫、蛛形纲、线虫、蛞蝓和蜗牛的抵抗力。特别强调的其他特征有，植物通过系统获得性抗性 (SAR)、系统素、植物抗毒素、引发物以及抗性基因和相应的表达蛋白质和毒素而提高的对于真菌、细菌和病毒的抵抗力。特别强调的其他特征有植物对某些除草活性化合物的提高的耐受性，例如咪唑啉酮类、磺酰脲类、草甘磷 (glyphosate) 或 phosphinotricin（例如“PAT”’ 基因）。赋予所述需要特征的基因也可在转基因植物体内相互组合。可提及的“Bt 植物”的实例为市售的商标名称为 YIELD **GARD®**（例如玉米、棉花、大豆）、**KnockOut®**（例如玉米）、**StarLink®**（例如玉米）、**Bollgard®**（棉花）、**Nucotn®**（棉花）及 **NewLeaf®**（马铃薯）的玉米变种、棉花变种、大豆变种及马铃薯变种。可提出的具有除草剂耐受性的植物的实例为市售的商标名称为 Roundup **Ready®**（具有草甘磷耐受性，例如玉米、棉花、大豆）、Liberty **Link®**（具有 phosphinotricin 耐受性，例如油菜）、**IMI®**（具有咪唑啉酮耐受性）及

STS®（具有磺酰脲耐受性，例如玉米）的玉米变种、棉花变种及大豆变种。可提出的具有除草剂抗性的植物（以常规的除草剂耐受性方式育种的植物）包括 Clearfield®的市售变种（例如玉米）。当然，以上叙述也适用于具有所述基因特征或待开发的基因特征的植物栽培种，所述植物将在未来 进行开发和 / 或上市。

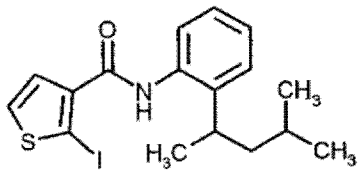
[0881] 所列植物可依据本发明通过特别有利的方式用本发明的通式 I 的化合物或活性化合物混合物进行处理。上述活性化合物和混合物的优选范围也适用于所述植物的处理。特别强调的为用本发明具体提及的化合物或混合物对植物进行处理。

[0882] 本发明的活性化合物的制备和应用在以下实施例中说明。

[0883] 制备实施例

[0884] 实施例 1

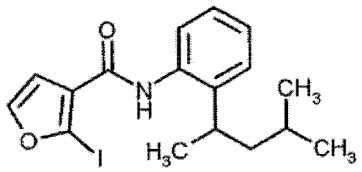
[0885]



[0886] 在保护气体（氩气）下，将 0.56ml(3.38mmol)N，N- 二异丙基乙胺和 1.18g(2.5mmol) 溴代三吡咯烷鏻六氟磷酸盐 (PyBrop) 加入至 516mg(2.0mmol)2- 碘代噻吩 -3- 羧酸和 300mg(1.7mmol)2-(1,3- 二甲基丁基）苯胺的 10ml 乙腈溶液中。反应混合物在室温下搅拌 24 小时并采用如下步骤进行处理：加至水中，用乙酸乙酯萃取，通过硫酸钠干燥并减压浓缩。柱色谱法（环己烷 / 乙酸乙酯梯度）得到 150mg（理论产量的 21％）N-[2-(1,3- 二甲基丁基）苯基]-2- 碘代噻吩 -3- 甲酰胺 [logP(pH ＝ 2.3) ＝ 4.14]。

[0887] 实施例 2

[0888]

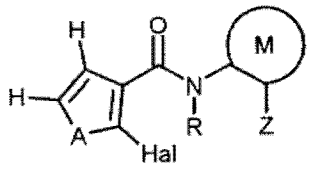


[0889] 在保护气体（氩气）下，将 0.56ml(3.38mmol)N，N- 二异丙基乙胺和 1.18g(2.5mmol) 溴代三吡咯烷鏻六氟磷酸盐 (PyBrop) 加入至 483mg(2.02mmol)2- 碘代呋喃 -3- 羧酸和 300mg(1.7mmol)2-(1,3- 二甲基丁基）苯胺的 10ml 乙腈溶液中。反应混合物在室温下搅拌 24 小时并采用如下步骤进行处理：加至水中，用乙酸乙酯萃取，通过硫酸钠干燥并减压浓缩。柱色谱法（环己烷 / 乙酸乙酯梯度）得到 130mg（理论产量的 18％）N-[2-(1,3- 二甲基丁基）苯基]-2- 碘 -3- 糠酰胺 [logP(pH ＝ 2.3) ＝ 3.88]。

[0890] 以类似于实施例 1 和 2 的方法，并根据本发明制备方法 (a) 至 (h) 总括性说明中给出的详述，得到下表 1 所列的式 (I) 化合物。

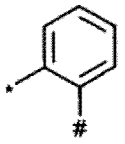
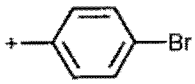
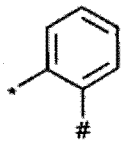
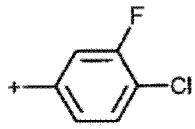
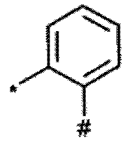
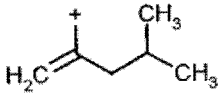
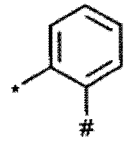
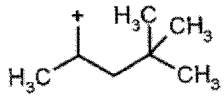
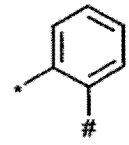
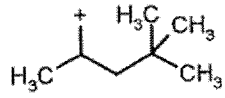
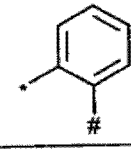
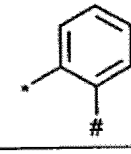
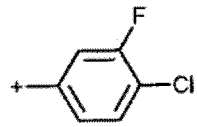
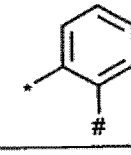
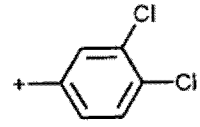
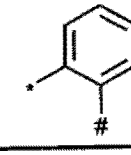
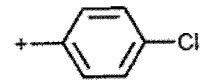
[0891] 表 1

[0892]

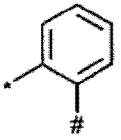
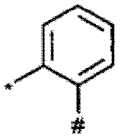
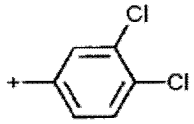
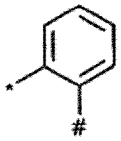
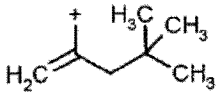
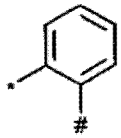
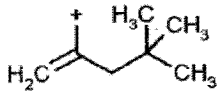
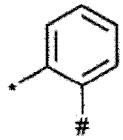
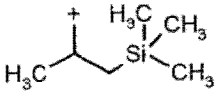
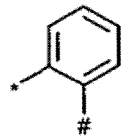
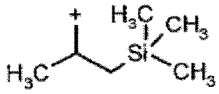
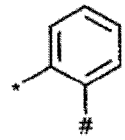
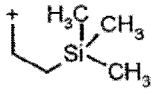
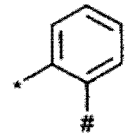
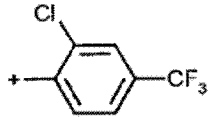
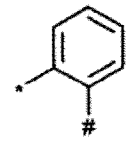
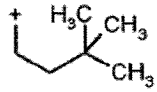
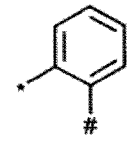
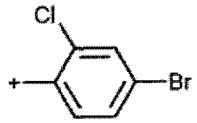
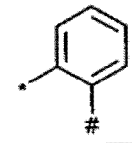
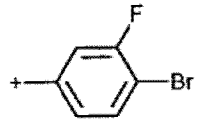


(I),

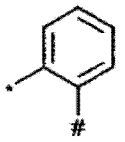
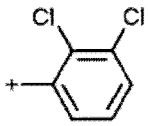
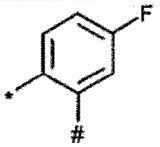
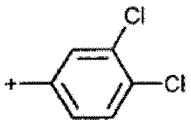
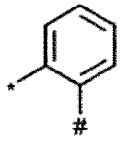
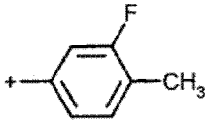
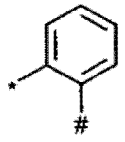
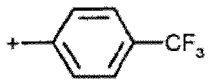
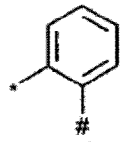
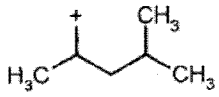
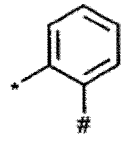
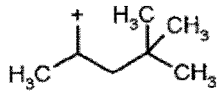
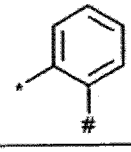
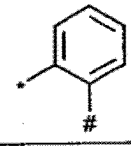
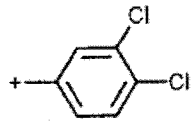
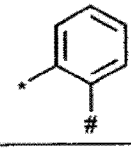
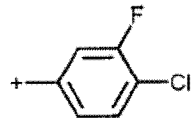
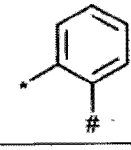
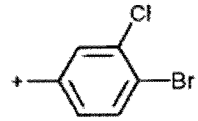
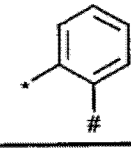
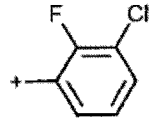
[0893]

编号	A	Hal	R	M[a)]	Z[b)]	logP
3	O	I	H			3.72
4	O	I	H			3.58
5	S	I	H			4.57
6	S	I	H			4.42
7	O	I	H			4.16
8	S	I	H			3.93
9	S	I	H			3.82
10	O	I	H			3.89
11	O	I	H			3.62

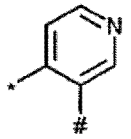
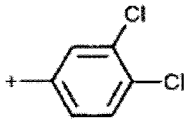
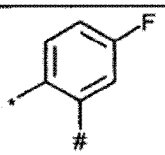
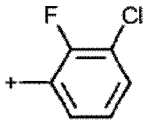
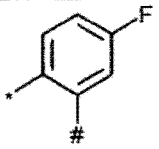
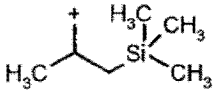
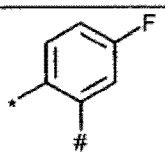
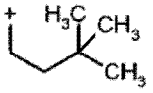
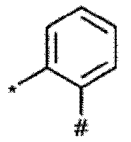
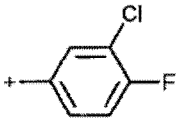
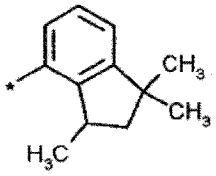
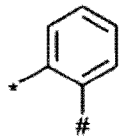
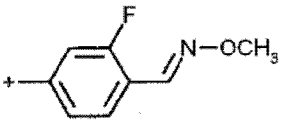
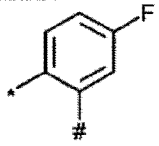
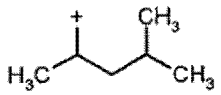
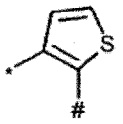
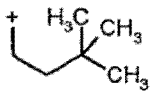
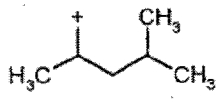
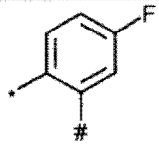
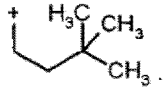
[0894]

编号	A	Hal	R	M[a)]	Z[b)]	logP
12	S	I	H			3.94
13	S	I	H			4.11
14	S	I	H			4.78
15	O	I	H			4.49
16	O	I	H			4.45
17	S	I	H			4.69
18	S	I	H			4.43
19	S	I	H			4.18
20	S	I	H			4.17
21	S	I	H			4.28
22	S	I	H			3.89

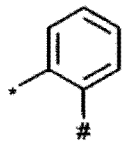
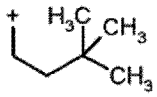
[0895]

编号	A	Hal	R	M[a)]	Z[b)]	logP
23	S	I	H			4.01
24	S	I	H			4.13
25	S	I	H			3.89
26	S	I	H			3.89
27	S	Br	H			4.24
28	S	Br	H			4.51
29	S	Br	H			3.99
30	S	Br	H			4.25
31	S	Br	H			3.91
32	S	I	H			4.21
33	S	I	H			3.67

[0896]

编号	A	Hal	R	M[a)]	Z[b)]	logP
34	S	I	H			2.20
35	S	I	H			3.69
36	S	I	H			4.67
37	S	I	H			4.16
38	S	I	H			3.79
39	S	I	H			4.09
40	S	I	H			3.79
41	S	I	H			4.17
42	S	I	H			4.44
43	S	I	H			4.22
44	S	Br	H			4.30

[0897]

编号	A	Hal	R	M[a)]	Z[b)]	logP
45	S	Br	H			4.30

[0898] [a)] 标有“*”的键与酰胺相连，标有“#”的键与 Z 基相连。

[0899] [b)] 标有“+”的键与 M 基相连。

[0900] 所给出的 logP 值的测定按照 EECDirective 79/831Annex V.A8，在反相柱 (C 18) 上通过 HPLC（高效液相色谱）进行。温度：43℃。

[0901] 在酸范围 (pH2.3) 中用于测定的流动相：0.1％磷酸水溶液，乙腈；线性梯度为 10％乙腈至 90％乙腈。

[0902] 采用 logP 值（通过保留时间在两个连续烷酮之间采用线性插入进行 logP 值的测定）已知的无支链 2- 烷酮 (3 ～ 16 个碳原子）进行校准。

[0903] 采用 200nm ～ 400nm 的 UV 光谱在最大色谱信号处测定最大 λ 值。

[0904] 应用实施例

[0905] 实施例 A

[0906] 单囊壳属试验（黄瓜）/ 保护性

[0907] 溶剂：24.5 重量份丙酮

[0908] 24.5 重量份二甲基乙酰胺

[0909] 乳化剂：1 重量份烷基芳基聚乙二醇醚

[0910] 为制备适宜的活性化合物制剂，混合 1 重量份活性化合物和所述量的溶剂和乳化剂，并将所述浓液用水稀释至所需浓度。

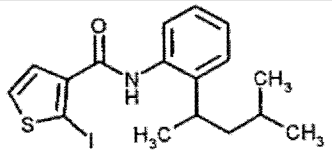
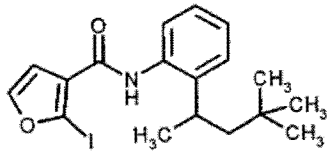
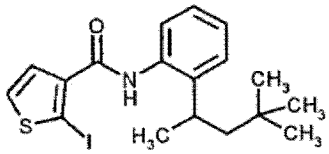
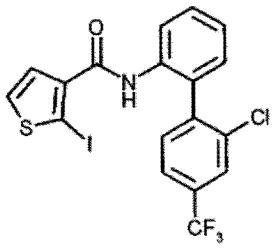
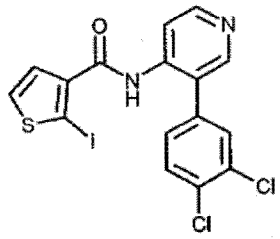
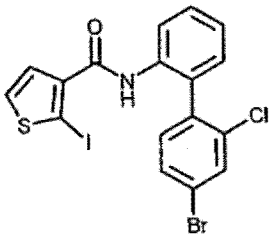
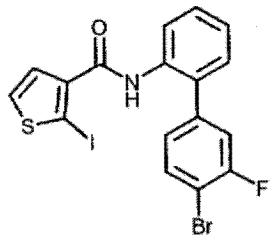
[0911] 为测试保护活性，用活性化合物的制剂以所述的施用率喷洒植物幼苗。当喷涂层变干后，用凤仙花单囊壳 (Sphaerotheca fuliginea) 的孢子水悬浮液接种该植物。然后将植物置于温度为 23℃，相对大气湿度为 70％的温室中。

[0912] 接种后 7 天进行评估。0％表示药效等于对照组的药效，而 100％的药效表示未观察到感染。

[0913] 表 A

[0914] 单囊壳属试验（黄瓜）/ 保护性

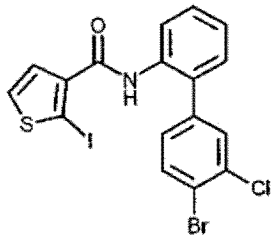
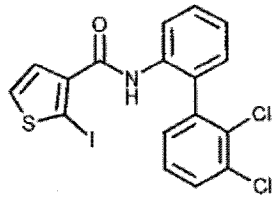
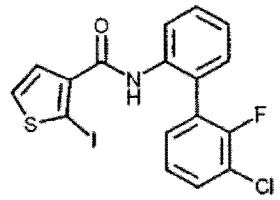
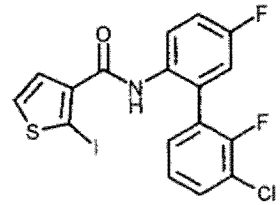
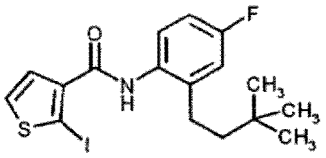
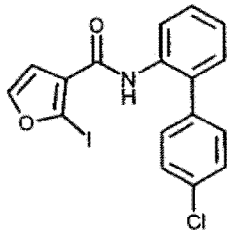
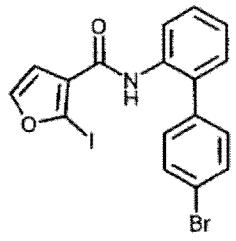
[0915]

本发明活性化合物	活性化合物施用率（g/ha）	药效（%）
	100	98
	100	98
	100	100
	100	100
	100	100
	100	100
	100	100

[0916] 表 A

[0917] 单囊壳属试验（黄瓜）/ 保护性

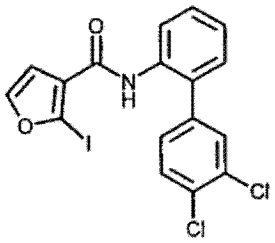
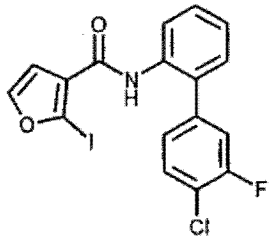
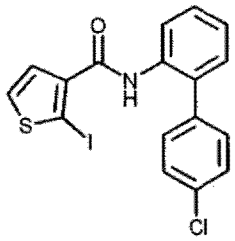
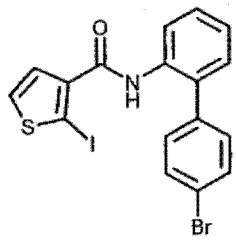
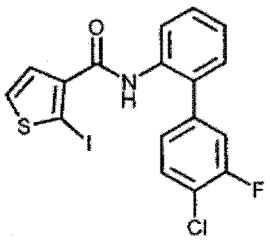
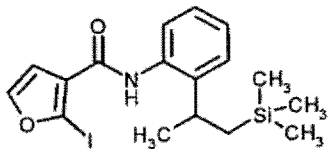
[0918]

本发明活性化合物	活性化合物施用率（g/ha）	药效（%）
	100	100
	100	100
	100	100
	100	100
	100	100
	100	100
	100	100

[0919] 表 A

[0920] 单囊壳属试验（黄瓜）/ 保护性

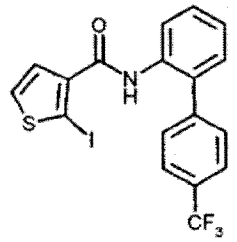
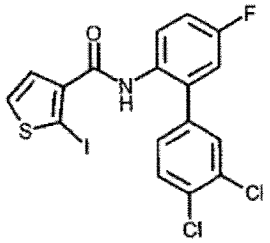
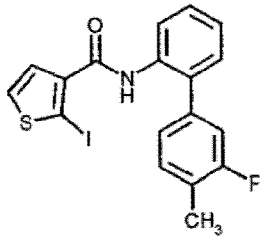
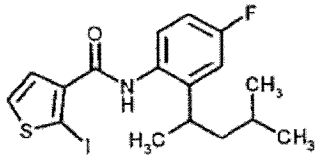
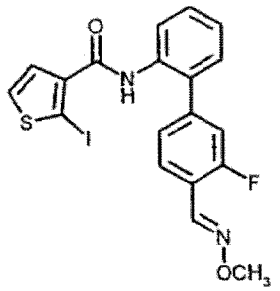
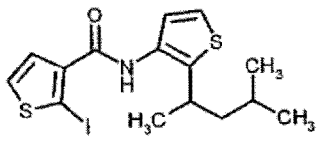
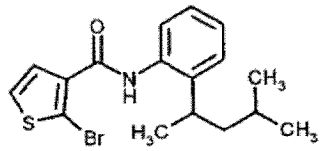
[0921]

本发明活性化合物	活性化合物施用率（g/ha）	药效（%）
	100	100
	100	98
	100	95
	100	100
	100	98
	100	100

[0922] 表 A

[0923] 单囊壳属试验（黄瓜）/ 保护性

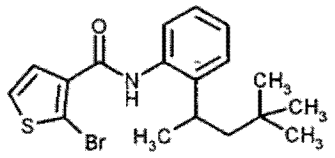
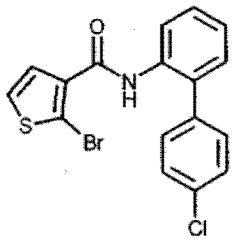
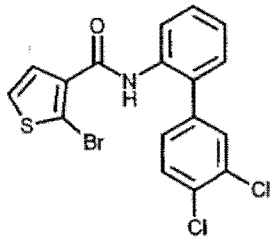
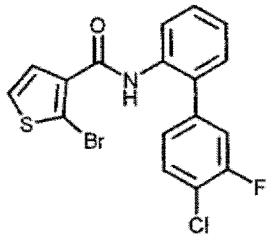
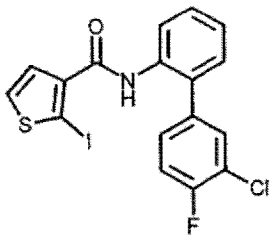
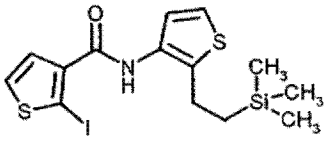
[0924]

本发明活性化合物	活性化合物施用率（g/ha）	药效（%）
	100	93
	100	100
	100	100
	100	97
	100	98
	100	92
	100	100

[0925] 表 A

[0926] 单囊壳属试验（黄瓜）/ 保护性

[0927]

本发明活性化合物	活性化合物施用率（g/ha）	药效（%）
	100	97
	100	100
	100	100
	100	100
	100	100
	100	100

[0928] 实施例 B

[0929] 黑星菌属试验（苹果）/ 保护性

[0930] 溶剂 :24.5 重量份丙酮

[0931] 24.5 重量份二甲基乙酰胺

[0932] 乳化剂 :1 重量份烷基芳基聚乙二醇醚

[0933] 为制备适宜的活性化合物制剂，混合 1 重量份活性化合物和所述量的溶剂和乳化

剂，并将所述浓液用水稀释至所需浓度。

[0934] 为测试保护活性，用活性化合物的制剂以所述的施用率喷洒植物幼苗。当喷涂层变干后，用苹果黑星病病原体，即苹果黑星病菌(Venturia inaequalis)分生孢子的水悬浮液接种该植物，然后将植物置于温度为约 20℃，相对大气湿度为 100％的培养室中 1 天。

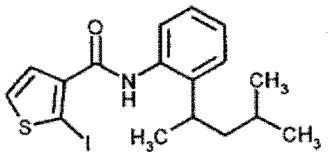
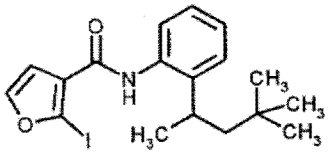
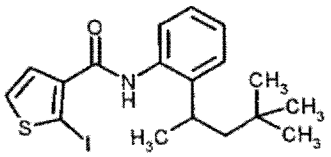
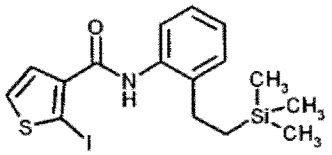
[0935] 再将植物置于温度为约 21℃，相对大气湿度为约 90％的温室中。

[0936] 接种后 10 天进行评估。0％表示药效等于对照组的药效，而 100％的药效表示未观察到感染。

[0937] 表 B

[0938] 黑星菌属试验（苹果）/ 保护性

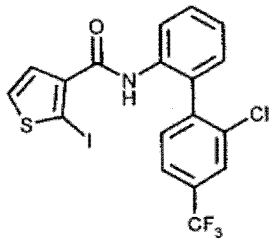
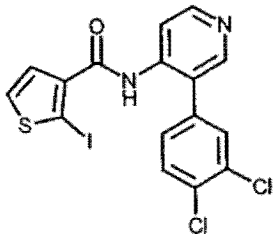
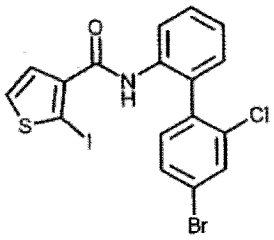
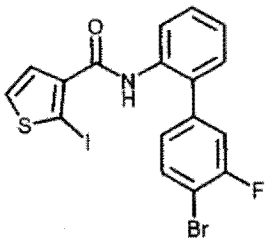
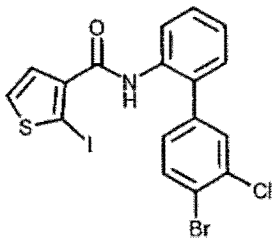
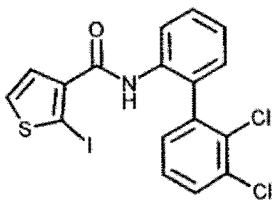
[0939]

本发明活性化合物	活性化合物施用率（g/ha）	药效（％）
	100	100
	100	94
	100	100
	100	100

[0940] 表 B

[0941] 黑星菌属试验（苹果）/ 保护性

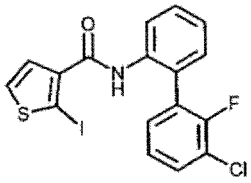
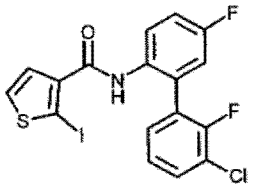
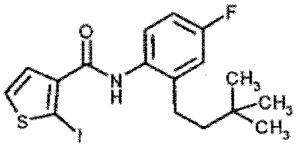
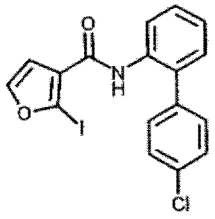
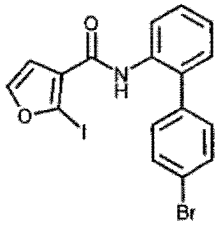
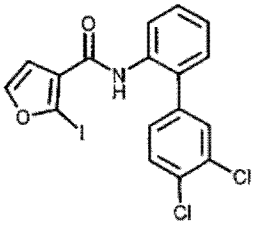
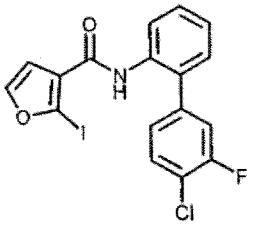
[0942]

本发明活性化合物	活性化合物施用率（g/ha）	药效（%）
	100	97
	100	98
	100	100
	100	100
	100	100
	100	98

[0943] 表 B

[0944] 黑星菌属试验（苹果）/ 保护性

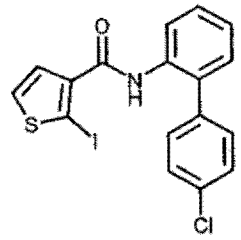
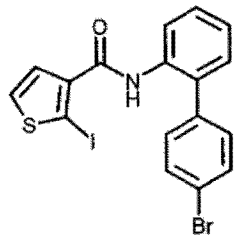
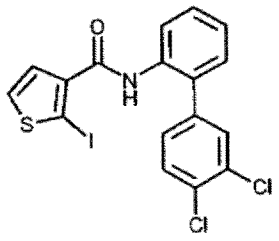
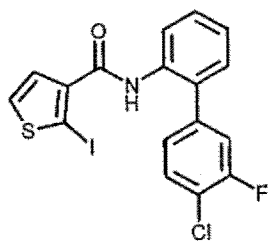
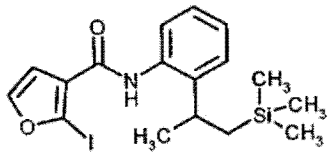
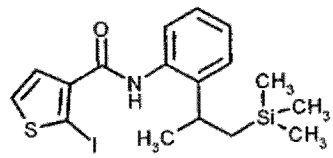
[0945]

本发明活性化合物	活性化合物施用率（g/ha）	药效（%）
	100	89
	100	100
	100	100
	100	100
	100	100
	100	99
	100	100

[0946] 表 B

[0947] 黑星菌属试验（苹果）/ 保护性

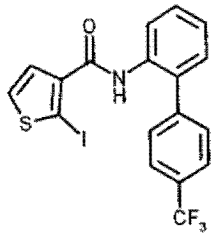
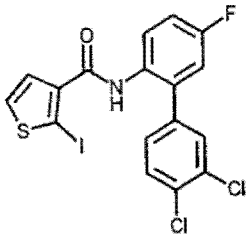
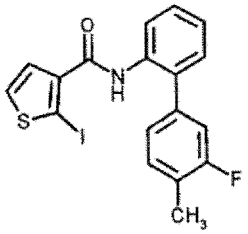
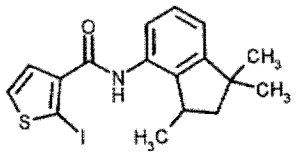
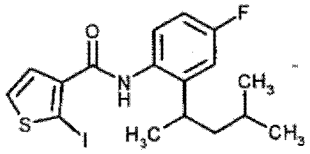
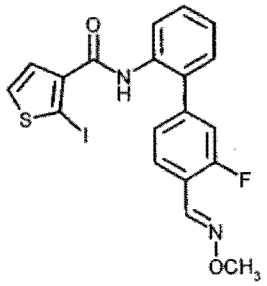
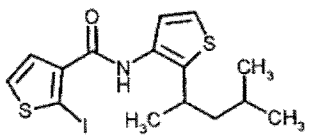
[0948]

本发明活性化合物	活性化合物施用率（g/ha）	药效（%）
	100	100
	100	91
	100	100
	100	100
	100	99
	100	100

[0949] 表 B

[0950] 黑星菌属试验（苹果）/ 保护性

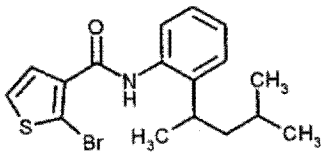
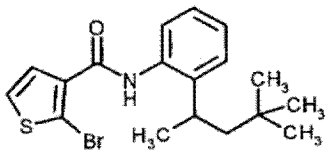
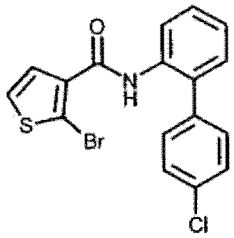
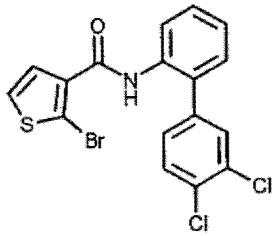
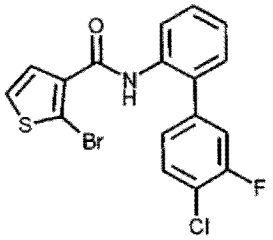
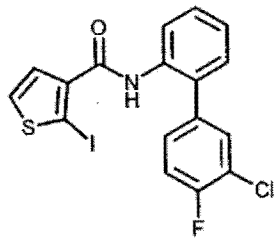
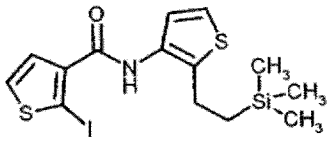
[0951]

本发明活性化合物	活性化合物施用率（g/ha）	药效（%）
	100	99
	100	100
	100	100
	100	100
	100	100
	100	100
	100	100

[0952] 表 B

[0953] 黑星菌属试验（苹果）/ 保护性

[0954]

本发明活性化合物	活性化合物施用率（g/ha）	药效（%）
	100	100
	100	98
	100	100
	100	100
	100	100
	100	100
	100	100

[0955] 实施例 C

[0956] 葡萄孢属试验（豆）/ 保护性

[0957] 溶剂 :24.5 重量份丙酮

[0958] 24.5 重量份二甲基乙酰胺

[0959] 乳化剂 :1 重量份烷基芳基聚乙二醇醚

[0960] 为制备适宜的活性化合物制剂，混合 1 重量份活性化合物和所述量的溶剂和乳化剂，并将所述浓液用水稀释至所需浓度。

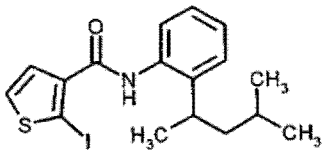
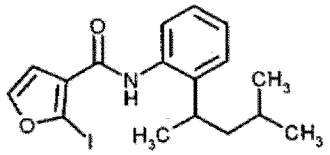
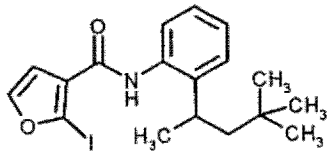
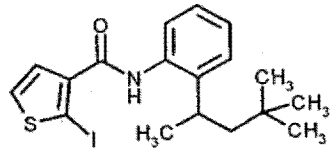
[0961] 为测试保护活性，用活性化合物的制剂以所述的施用率喷洒植物幼苗。当喷涂层变干后，用两块殖有灰葡萄孢 (Botrytis cinerea) 的琼脂放在各片叶子上。将接种后的植物置于温度为约 20℃，相对大气湿度为 100％的暗室中。

[0962] 接种后 2 天，对叶子受感染面积的大小进行评估。0％表示药效等于对照组的药效，而 100％的药效表示未观察到感染。

[0963] 表 C

[0964] 葡萄孢属试验（豆）/ 保护性

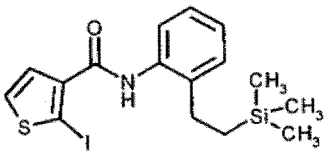
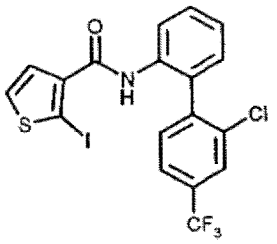
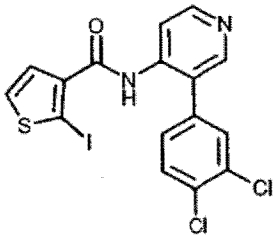
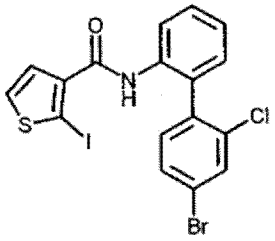
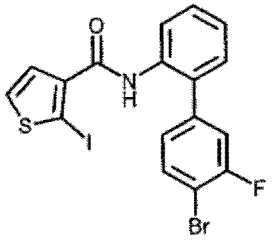
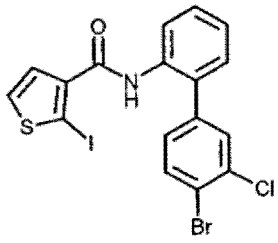
[0965]

本发明活性化合物	活性化合物施用率（g/ha）	药效（％）
	500	100
	500	99
	500	100
	500	100

[0966] 表 C

[0967] 葡萄孢属试验（豆）/ 保护性

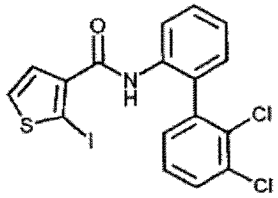
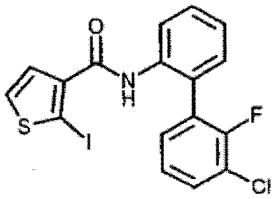
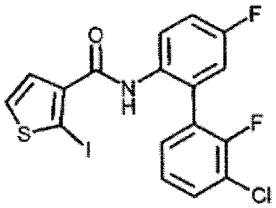
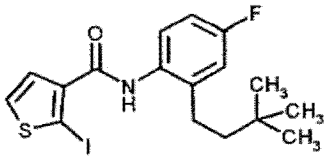
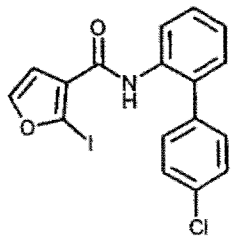
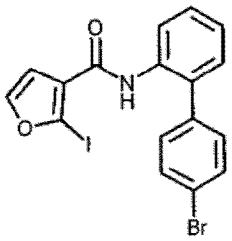
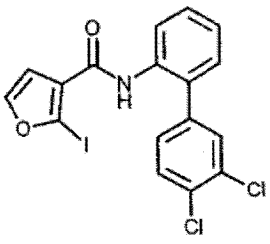
[0968]

本发明活性化合物	活性化合物施用率（g/ha）	药效（%）
	500	100
	500	100
	500	100
	500	100
	500	100
	500	100

[0969] 表 C

[0970] 葡萄孢属试验（豆）/ 保护性

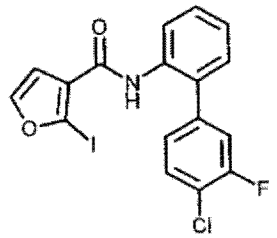
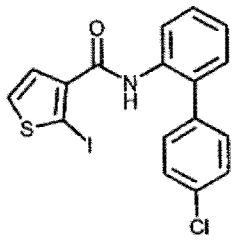
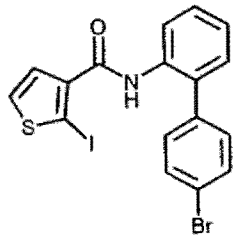
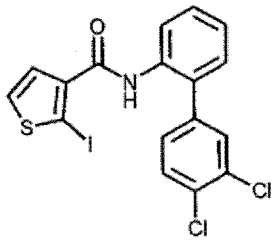
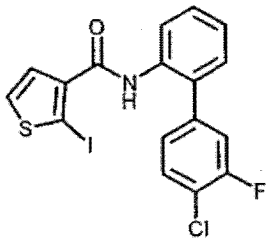
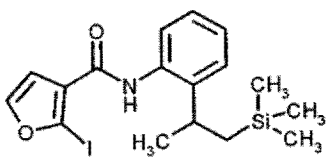
[0971]

本发明活性化合物	活性化合物施用率（g/ha）	药效（%）
	500	100
	500	100
	500	100
	500	100
	500	100
	500	100
	500	100

[0972] 表 C

[0973] 葡萄孢属试验（豆）/ 保护性

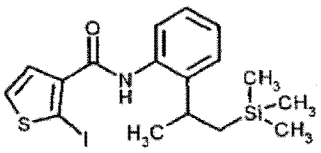
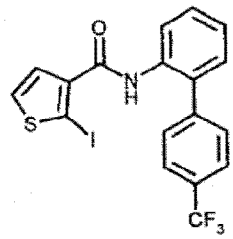
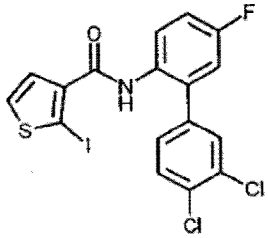
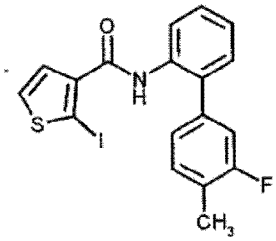
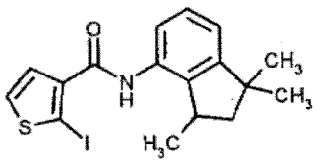
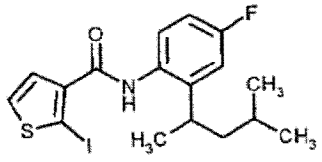
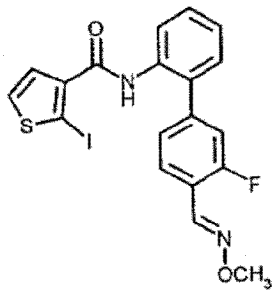
[0974]

本发明活性化合物	活性化合物施用率（g/ha）	药效（%）
	500	100
	500	100
	500	100
	500	100
	500	100
	500	100

[0975] 表 C

[0976] 葡萄孢属试验（豆）/ 保护性

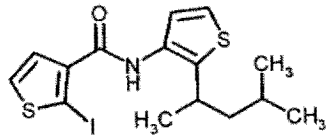
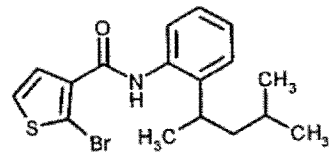
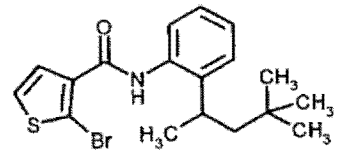
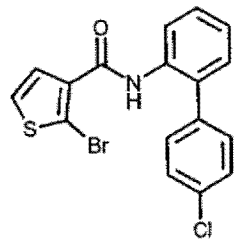
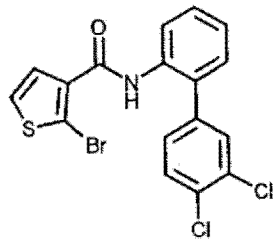
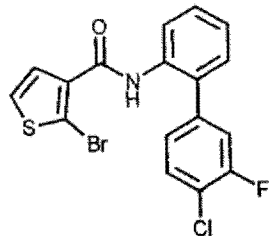
[0977]

本发明活性化合物	活性化合物施用率（g/ha）	药效（%）
	500	100
	500	100
	500	100
	500	100
	500	100
	500	100
	500	100

[0978] 表 C

[0979] 葡萄孢属试验（豆）/ 保护性

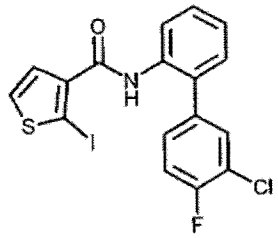
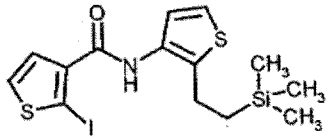
[0980]

本发明活性化合物	活性化合物施用率（g/ha）	药效（%）
	500	100
	500	100
	500	100
	500	100
	500	100
	500	100

[0981] 表 C

[0982] 葡萄孢属试验（豆）/ 保护性

[0983]

本发明活性化合物	活性化合物施用率（g/ha）	药效（%）
	500	99
	500	100

[0984] 实施例 D

[0985] 柄锈菌属试验（小麦）/ 治疗性

[0986] 溶剂：50 重量份 N,N- 二甲基乙酰胺

[0987] 乳化剂：1 重量份烷基芳基聚乙二醇醚

[0988] 为制备适宜的活性化合物制剂，混合 1 重量份活性化合物和所述量的溶剂和乳化剂，并将浓液用水稀释至所需浓度。

[0989] 为测试保护活性，用活性化合物的制剂以所述的施用率喷洒幼年的植物。当喷涂层变干后，用隐匿柄锈菌 (Puccinia recondita) 的分生孢子悬浮液喷洒该植物。将该植物置于温度为 20℃，相对大气湿度为 100％的培养室中 48 小时。

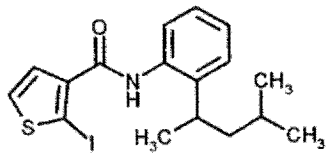
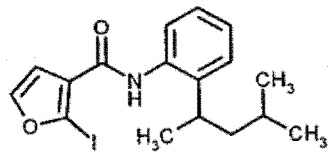
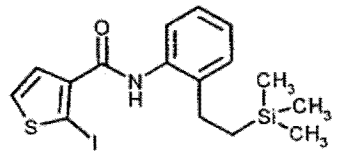
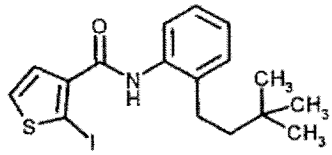
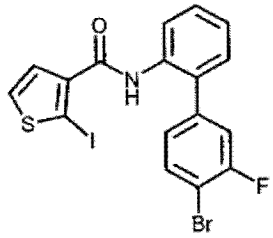
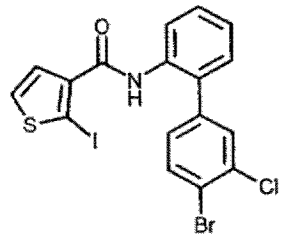
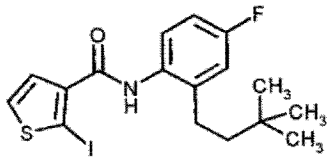
[0990] 然后将植物置于温度为约 20℃，相对大气湿度为 80％的温室中以促进锈疱的发育。

[0991] 接种后 10 天进行评估。0％表示药效等于对照组的药效，而 100％的药效表示未观察到感染。

[0992] 表 D

[0993] 柄锈菌属试验（小麦）/ 保护性

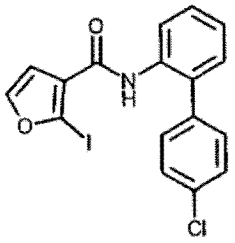
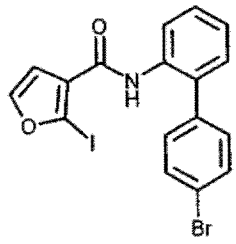
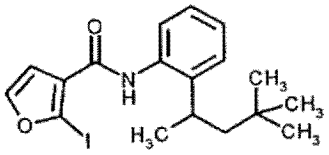
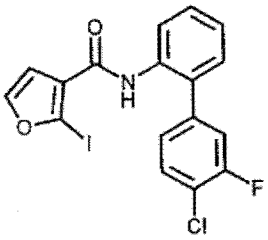
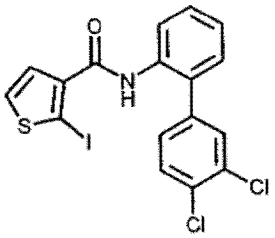
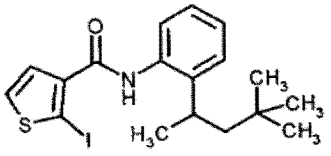
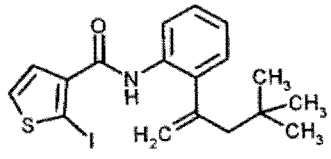
[0994]

本发明活性化合物	活性化合物施用率（g/ha）	药效（%）
	500	100
	500	100
	500	97
	500	97
	500	100
	500	100
	500	100

[0995] 表 D

[0996] 柄锈菌属试验（小麦）/ 保护性

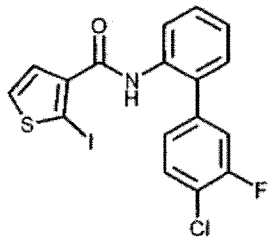
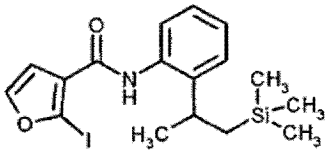
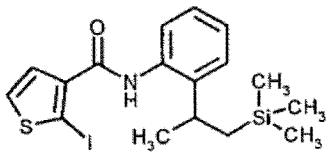
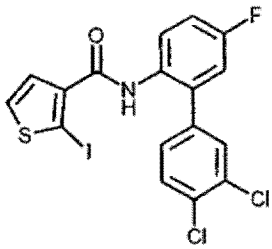
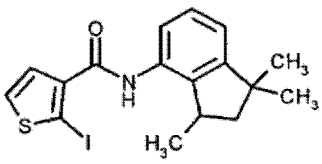
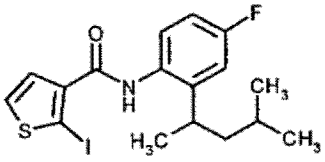
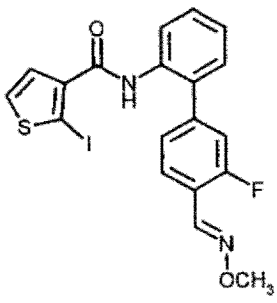
[0997]

本发明活性化合物	活性化合物施用率（g/ha）	药效（%）
	500	100
	500	100
	500	100
	500	100
	500	100
	500	100
	500	93

[0998] 表 D

[0999] 柄锈菌属试验（小麦）/ 保护性

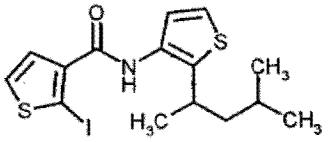
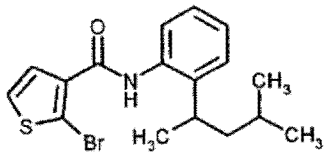
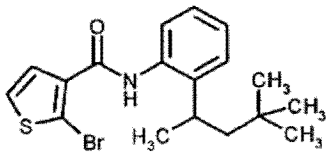
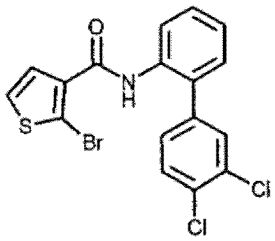
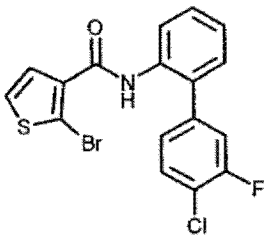
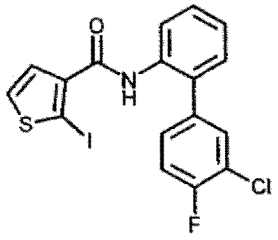
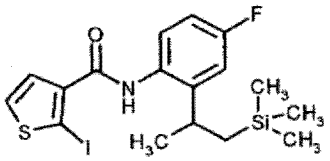
[1000]

本发明活性化合物	活性化合物施用率（g/ha）	药效（%）
	500	94
	500	100
	500	100
	500	100
	500	100
	500	100
	500	100

[1001] 表 D

[1002] 柄锈菌属试验（小麦）/ 保护性

[1003]

本发明活性化合物	活性化合物施用率（g/ha）	药效（%）
	500	100
	500	100
	500	100
	500	100
	500	100
	500	100
	500	100

[1004] 实施例 E

[1005] 链格孢属试验（番茄）/ 保护性

[1006] 溶剂：49 重量份 N,N- 二甲基甲酰胺

[1007] 乳化剂：1 重量份烷基芳基聚乙二醇醚

[1008] 为制备适宜的活性化合物制剂，将 1 重量份的活性化合物与所述量的溶剂及乳化剂混合，并用水将浓缩物稀释至所需浓度。

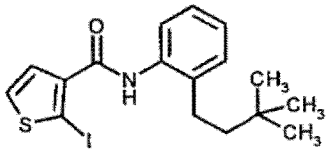
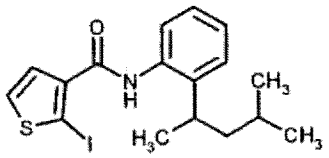
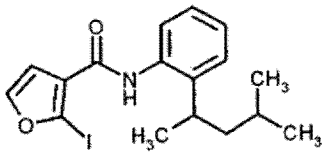
[1009] 为测试保护活性，用活性化合物的制剂以所述的施用率喷洒幼年的番茄植物。处理后 1 天，用茄链格孢菌 (Alternaria solani) 的孢子悬浮液对植物进行接种，然后将植物置于温度为 20℃、相对大气湿度为 100％下 24 小时。再将植物置于温度为 20℃、相对大气湿度为 96％中。

[1010] 接种后 7 天进行评估。0％表示药效等于对照组的药效，而 100％的药效表示未观察到感染。

[1011] 表 E

[1012] 链格孢属试验（番茄）/ 保护性

[1013]

本发明活性化合物	活性化合物施用率 (g/ha)	药效 (％)
	750	94
	750	100
	750	94