



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105555138 A

(43) 申请公布日 2016. 05. 04

(21) 申请号 201480051284. 5

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任  
公司 11021

(22) 申请日 2014. 07. 15

代理人 李新红

(30) 优先权数据

2013-151418 2013. 07. 22 JP

(51) Int. Cl.

A01N 43/713(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

A01N 43/653(2006. 01)

2016. 03. 17

A01P 3/00(2006. 01)

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2014/069267 2014. 07. 15

(87) PCT国际申请的公布数据

W02015/012244 JA 2015. 01. 29

(71) 申请人 住友化学株式会社

地址 日本国东京都

(72) 发明人 松崎雄一

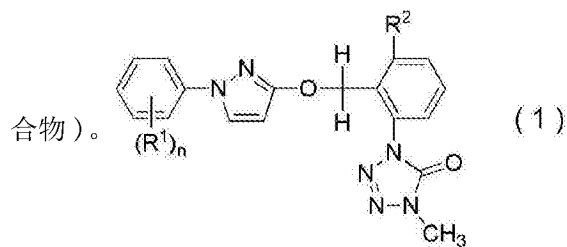
权利要求书2页 说明书51页

(54) 发明名称

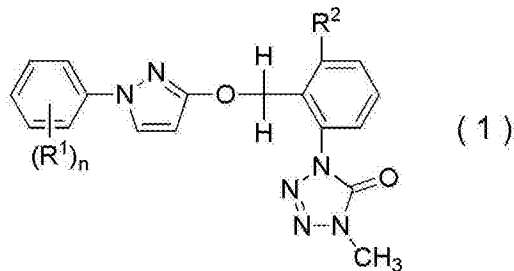
植物病害防治组合物及其用途

(57) 摘要

本发明公开了一种植物病害防治组合物,其显示了对植物病害的出色防治功效,所述组合物包含由式(1)表示的四唑啉酮化合物和唑化合物[在式中,n为0至5中任一个的整数;R<sup>1</sup>表示卤素原子等;R<sup>2</sup>表示C1-C3烷基等;R<sup>1</sup>或R<sup>2</sup>可以在烷基部分中独立地具有一个或多个卤素原子。当n为2以上的整数时,至少两个R<sup>1</sup>可以是彼此不同的]。理想地,所述四唑啉酮化合物与所述唑化合物的重量比是0.1/1至10/1(四唑啉酮化合物/唑化



1. 一种用于防治植物病害的组合物,所述组合物包含由式(1)表示的四唑啉酮化合物:



其中

n为0至5中任一个的整数;

R<sup>1</sup>表示卤素原子、C1-C6烷基、C1-C6烷氧基、C1-C6烷基硫基、硝基或氰基;

R<sup>2</sup>表示C1-C3烷基、C3-C4环烷基、卤素原子、C1-C3烷氧基、C1-C2烷基硫基、C2-C3烯基、或C2-C3炔基,

所述R<sup>1</sup>或R<sup>2</sup>可以在烷基部分中独立地具有一个或多个卤素原子;

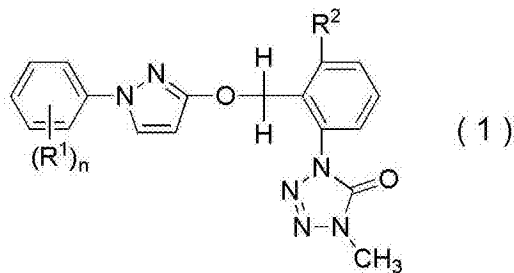
条件是当n为2以上的整数时,所述R<sup>1</sup>中的两个以上可以是彼此不同的,

以及选自(A)组的一种或多种唑化合物:

(A)组:由丙环唑、丙硫菌唑、三唑醇、咪鲜胺、戊菌唑、戊唑醇、氟硅唑、烯唑醇、糠菌唑、氟环唑、苯醚甲环唑、环菌唑、叶菌唑、氟菌唑、四氟醚唑、腈菌唑、腈苯唑、己唑醇、氟唑唑、灭菌唑、联苯三唑醇、抑霉唑、种菌唑、硅氟唑、噁霉灵、土菌灵和粉唑醇组成的组。

2. 根据权利要求1所述的用于防治植物病害的组合物,其中所述四唑啉酮化合物与所述唑化合物的重量比是所述四唑啉酮化合物/所述唑化合物=0.1/1至10/1的重量比。

3. 一种用于防治植物病害的方法,所述方法包括向植物或用于栽培所述植物的土壤施用各自有效量的由式(1)表示的四唑啉酮化合物:



其中

n为0至5中任一个的整数;

R<sup>1</sup>表示卤素原子、C1-C6烷基、C1-C6烷氧基、C1-C6烷基硫基、硝基或氰基;

R<sup>2</sup>表示C1-C3烷基、C3-C4环烷基、卤素原子、C1-C3烷氧基、C1-C2烷基硫基、C2-C3烯基、或C2-C3炔基,

所述R<sup>1</sup>或R<sup>2</sup>可以在烷基部分中独立地具有一个或多个卤素原子;

条件是当n为2以上的整数时,所述R<sup>1</sup>中的两个以上可以是彼此不同的,

以及选自(A)组的一种或多种唑化合物:

(A)组:由丙环唑、丙硫菌唑、三唑醇、咪鲜胺、戊菌唑、戊唑醇、氟硅唑、烯唑醇、糠菌唑、氟环唑、苯醚甲环唑、环菌唑、叶菌唑、氟菌唑、四氟醚唑、腈菌唑、腈苯唑、己唑醇、氟唑唑、

灭菌唑、联苯三唑醇、抑霉唑、种菌唑、硅氟唑、噁霉灵、土菌灵和粉唑醇组成的组。

4. 根据权利要求3所述的用于防治植物病害的方法,其中所述四唑啉酮化合物与所述唑化合物的重量比是所述四唑啉酮化合物/所述唑化合物=0.1/1至10/1的重量比。

5. 根据权利要求3或4所述的用于防治植物病害的方法,其中所述植物或所述用于栽培所述植物的土壤分别是小麦或用于栽培小麦的土壤。

## 植物病害防治组合物及其用途

## 技术领域

[0001] 本申请要求2013年7月22日提交的日本专利申请号2013-151418的优先权和权益，其全部内容通过引用结合在此。

[0002] 本发明涉及植物病害防治组合物及其用途。

## 背景技术

[0003] 迄今为止，为了防治植物病害，已经开发和实际使用了许多化合物(参见，专利文献1和2)。

[0004] 引用清单

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:WO 99/05139小册子

[0007] 专利文献2:WO 2013/092224小册子

[0008] 发明概述

[0009] (发明要解决的问题)

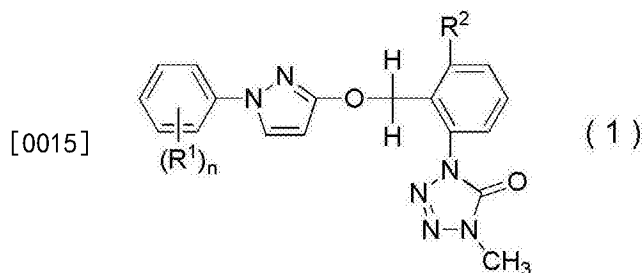
[0010] 本发明的目的是提供对植物病害具有出色防治功效的组合物。

[0011] (解决问题的手段)

[0012] 本发明的发明人进行了深入的研究，以找出对植物病害具有出色防治功效的组合物。作为结果，他们发现了，一种用于防治植物病害的组合物对植物病害具有出色防治功效，其包含由下式(1)表示的四唑啉酮化合物和选自下述(A)组的一种或多种唑化合物。

[0013] 具体地，本发明包括以下各项：

[0014] [1]一种用于防治植物病害的组合物，所述组合物包含由式(1)表示的四唑啉酮化合物：



[0016] 其中

[0017] n为0至5中任一个的整数；

[0018] R<sup>1</sup>表示卤素原子、C1-C6烷基、C1-C6烷氧基、C1-C6烷基硫基、硝基或氰基；

[0019] R<sup>2</sup>表示C1-C3烷基、C3-C4环烷基、卤素原子、C1-C3烷氧基、C1-C2烷基硫基、C2-C3烯基、或C2-C3炔基，

[0020] 所述R<sup>1</sup>或R<sup>2</sup>可以在烷基部分中独立地具有一个或多个卤素原子；

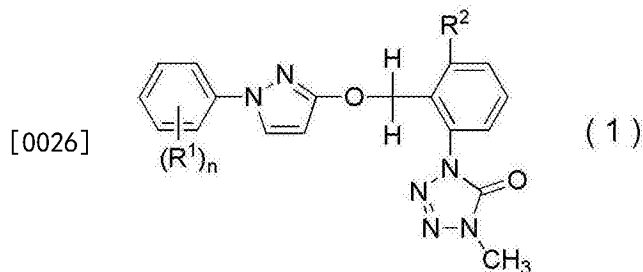
[0021] 条件是当n为2以上的整数时，所述R<sup>1</sup>中的两个以上可以是彼此不同的，

[0022] 和选自(A)组的一种或多种唑化合物：

[0023] (A)组:由丙环唑(propiconazole)、丙硫菌唑(prothioconazole)、三唑醇(triadimenol)、咪鲜胺(prochloraz)、戊菌唑(penconazole)、戊唑醇(tebuconazole)、氟硅唑(flusilazole)、烯唑醇(diniconazole)、糠菌唑(bromuconazole)、氟环唑(epoxiconazole)、苯醚甲环唑(difenoconazole)、环菌唑(cyproconazole)、叶菌唑(metconazole)、氟菌唑(triflumizole)、四氟醚唑(tetraconazole)、腈菌唑(myclobutanil)、腈苯唑(fenbuconazole)、己唑醇(hexaconazole)、氟啶唑(fluquinconazole)、灭菌唑(triticonazole)、联苯三唑醇(bitertanol)、抑霉唑(imazalil)、种菌唑(ipconazole)、硅氟唑(simeconazole)、噁霉灵(hymexazol)、土菌灵(etridiazole)和粉唑醇(flutriafol)组成的组。

[0024] [2] [1]中所述的用于防治植物病害的组合物,其中所述四唑啉酮化合物与所述唑化化合物的重量比是所述四唑啉酮化合物/所述唑化合物=0.1/1至10/1的重量比。

[0025] [3]一种用于防治植物病害的方法,所述方法包括向植物或用于栽培所述植物的土壤施用各自有效量的由式(1)表示的四唑啉酮化合物:



[0027] 其中

[0028] n为0至5中任一个的整数;

[0029] R<sup>1</sup>表示卤素原子、C1-C6烷基、C1-C6烷氧基、C1-C6烷基硫基、硝基或氰基;

[0030] R<sup>2</sup>表示C1-C3烷基、C3-C4环烷基、卤素原子、C1-C3烷氧基、C1-C2烷基硫基、C2-C3烯基、或C2-C3炔基,

[0031] 所述R<sup>1</sup>或R<sup>2</sup>可以在烷基部分中独立地具有一个或多个卤素原子;

[0032] 条件是当n为2以上的整数时,所述R<sup>1</sup>中的两个以上可以是彼此不同的,

[0033] 以及选自(A)组的一种或多种唑化合物:

[0034] (A)组:由丙环唑(propiconazole)、丙硫菌唑(prothioconazole)、三唑醇(triadimenol)、咪鲜胺(prochloraz)、戊菌唑(penconazole)、戊唑醇(tebuconazole)、氟硅唑(flusilazole)、烯唑醇(diniconazole)、糠菌唑(bromuconazole)、氟环唑(epoxiconazole)、苯醚甲环唑(difenoconazole)、环菌唑(cyproconazole)、叶菌唑(metconazole)、氟菌唑(triflumizole)、四氟醚唑(tetraconazole)、腈菌唑(myclobutanil)、腈苯唑(fenbuconazole)、己唑醇(hexaconazole)、氟啶唑(fluquinconazole)、灭菌唑(triticonazole)、联苯三唑醇(bitertanol)、抑霉唑(imazalil)、种菌唑(ipconazole)、硅氟唑(simeconazole)、噁霉灵(hymexazol)、土菌灵(etridiazole)和粉唑醇(flutriafol)组成的组。

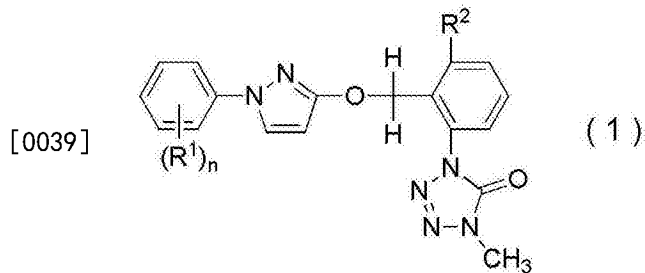
[0035] [4] [3]中所述的用于防治植物病害的方法,其中所述四唑啉酮化合物与所述唑化化合物的重量比是所述四唑啉酮化合物/所述唑化合物=0.1/1至10/1的重量比。

[0036] [5] [3]或[4]中所述的用于防治植物病害的方法,其中所述植物或所述用于栽培

所述植物的土壤分别是小麦或用于栽培小麦的土壤。

[0037] 用于实施本发明的方式

[0038] 一种用于防治植物病害的组合物(在下文中,称为“本发明的组合物”)包含由式(1)表示的四唑啉酮化合物:



[0040] [其中

[0041] n、R<sup>1</sup>和R<sup>2</sup>分别与如上定义的相同。]

[0042] (在下文中称为“本发明的四唑啉酮化合物”)

[0043] 以及选自(A)组的一种或多种唑化合物(在下文中,称为“本发明的唑化合物”)

[0044] (A)组:由丙环唑(propiconazole)、丙硫菌唑(prothioconazole)、三唑醇(triadimenol)、咪鲜胺(prochloraz)、戊菌唑(penconazole)、戊唑醇(tebuconazole)、氟硅唑(flusilazole)、烯唑醇(diniconazole)、糠菌唑(bromuconazole)、氟环唑(epoxiconazole)、苯醚甲环唑(difenoconazole)、环菌唑(cyproconazole)、叶菌唑(metconazole)、氟菌唑(triflumizole)、四氟醚唑(tetraconazole)、腈菌唑(myclobutanil)、腈苯唑(fenbuconazole)、己唑醇(hexaconazole)、氟唑唑(fluquinconazole)、灭菌唑(triticonazole)、联苯三唑醇(bitertanol)、抑霉唑(imazalil)、种菌唑(ipconazole)、硅氟唑(simeconazole)、噁霉灵(hymexazol)、土菌灵(etridiazole)和粉唑醇(flutriafol)组成的组。

[0045] 解释本发明的四唑啉酮。

[0046] 如下所述详细描述本文所述的一种或多种取代基。

[0047] 如本文所使用的术语“卤素原子”包括氟原子、氯原子、溴原子和碘原子。

[0048] 如本文所使用的术语“C1-C6烷基”表示具有1至6个碳原子的直链或支链的烃基,并且包括例如甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基和己基。

[0049] 如本文所使用的术语“C1-C6烷氧基”可以是直链或支链的基团,并且包括例如甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、丁氧基、异丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基、戊氧基和己氧基。

[0050] 如本文所使用的术语“C1-C6烷基硫基”可以是直链或支链的基团,并且包括例如甲基硫基、乙基硫基、丙基硫基、异丙基硫基、丁基硫基、异丁基硫基、仲丁基硫基、叔丁基硫基、戊基硫基和己基硫基。

[0051] 如本文所使用的术语“C1-C3烷基”包括甲基、乙基、丙基和异丙基。

[0052] 如本文所使用的术语“C2-C3烯基”包括乙烯基、1-丙烯基和2-丙烯基。

[0053] 如本文所使用的术语“C2-C3炔基”包括乙炔基、1-丙炔基和2-丙炔基。

[0054] 如本文所使用的术语“C3-C4环烷基”包括环丙基和环丁基。

[0055] 如本文所使用的术语“C1-C3烷氧基”包括甲氧基、乙氧基、丙氧基和异丙氧基。

[0056] 如本文所使用的术语“C1-C2烷基硫基”包括甲基硫基和乙基硫基。

[0057] 如本文所使用的短语“可以在烷基部分中具有一个或多个卤素原子”意指在 $R^1$ 和 $R^2$ 的定义中,C-6烷基、C1-C3烷基、C1-C6烷氧基、C1-C3烷氧基、C1-C6烷基硫基、C1-C2烷基硫基和C3-C4环烷基可以具有一个或多个卤素原子。

[0058] 如本文所使用的具有一个或多个卤素原子的C1-C6烷基包括例如单氟甲基、二氟甲基、三氟甲基、单氯甲基、二氯甲基、三氯甲基、二溴甲基、氯氟甲基、二氯氟甲基、氯二氟甲基、2-氟乙基、2,2-二氟乙基、2,2,2-三氟乙基、五氟乙基、3-氟丙基、2,2-二氟丙基、3,3,3-三氟丙基、七氟丙基、七氟异丙基、1-(三氟甲基)-2,2,2-三氟乙基、3-氟丙基、4-氟丁基和5-氟己基。

[0059] 如本文所使用的具有一个或多个卤素原子的C1-C3烷基包括例如氟甲基、二氟甲基、三氟甲基、氯甲基、二氯甲基、三氯甲基、二溴甲基、氯氟甲基、二氯氟甲基、氯二氟甲基、2-氟乙基、2,2-二氟乙基、2,2,2-三氟乙基、2-氯乙基、2,2-二氯乙基、2,2,2-三氯丙基、五氟乙基、3-氟丙基、3,3,3-三氟丙基、七氟丙基、七氟异丙基和1-(三氟甲基)-2,2,2-三氟乙基,等等。

[0060] 如本文所使用的具有一个或多个卤素原子的C1-C6烷氧基包括例如氟甲氧基、二氟甲氧基、三氟甲氧基、氯甲氧基、二氯甲氧基、三氯甲氧基、二溴甲氧基、氯氟甲氧基、二氯氟甲氧基、氯二氟甲氧基、2-氟乙氧基、2,2-二氟乙氧基、2,2,2-三氟乙氧基、2-氯乙氧基、2,2-二氯乙氧基、2,2,2-三氯乙氧基、五氟乙氧基、3-氟丙氧基、3,3,3-三氟丙氧基、七氟丙氧基、七氟异丙氧基、1-(三氟甲基)-2,2,2-三氟乙氧基、3-氟丙氧基、4-氟丁氧基和5-氟己氧基等等。

[0061] 具有一个或多个卤素原子的C1-C3烷氧基包括例如氟甲氧基、二氟甲氧基、三氟甲氧基、氯甲氧基、二氯甲氧基、三氯甲氧基、二溴甲氧基、氯氟甲氧基、二氯氟甲氧基、氯二氟甲氧基、2-氟乙氧基、2,2-二氟乙氧基、2,2,2-三氟乙氧基、2-氯乙氧基、2,2-二氯乙氧基、2,2,2-三氯乙氧基、五氟乙氧基、3-氟丙氧基、3,3,3-三氟丙氧基、七氟丙氧基、七氟异丙氧基、1-(三氟甲基)-2,2,2-三氟乙氧基和3-氟丙氧基,等等。

[0062] 具有一个或多个卤素原子的C1-C6烷基硫基包括例如单氟甲基硫基、二氟甲基硫基、三氟甲基硫基、单氯甲基硫基、二氯甲基硫基、三氯甲基硫基、二溴甲基硫基、氯氟甲基硫基、二氯氟甲基硫基、氯二氟甲基硫基、2-氟乙基硫基、2,2-二氟乙基硫基、2,2,2-三氟乙基硫基、五氟乙基硫基、3-氟丙基硫基、2,2-二氟丙基硫基、3,3,3-三氟丙基硫基、七氟丙基硫基、七氟异丙基硫基、1-(三氟甲基)-2,2,2-三氟乙基硫基、3-氟丙基硫基、4-氟丁基硫基和5-氟己基硫基,等等。

[0063] 具有一个或多个卤素原子的C1-C2烷基硫基包括例如单氟甲基硫基、二氟甲基硫基、三氟甲基硫基、单氯甲基硫基、二氯甲基硫基、三氯甲基硫基、二溴甲基硫基、氯氟甲基硫基、二氯氟甲基硫基、氯二氟甲基硫基、2-氟乙基硫基、2,2-二氟乙基硫基、2,2,2-三氟乙基硫基和五氟乙基硫基,等等。

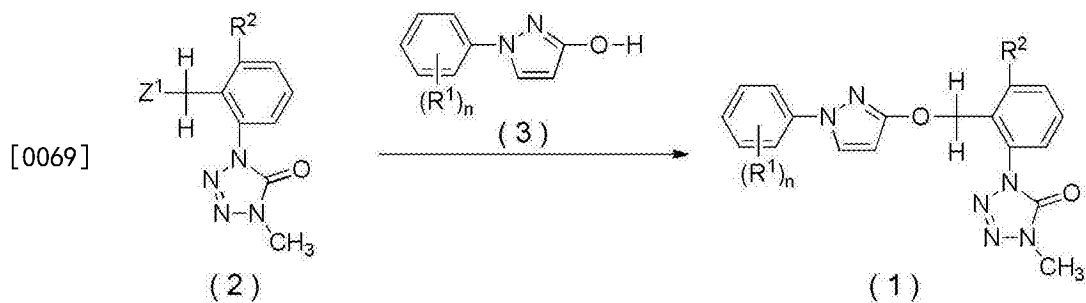
[0064] 具有一个或多个卤素原子的C3-C4环烷基包括例如2-氟环丙基、2,2-二氟环丙基、2-氯-2-氟环丙基、2,2-二氯环丙基、2,2-二溴环丙基和2,2,3,3-四氟环丁基,等等。

[0065] 首先,说明用于制备本发明的四唑啉酮化合物的方法。

[0066] 可以例如根据下述方法制备本发明的四唑啉酮化合物。

[0067] (方法A)

[0068] 可以通过使由式(2)表示的化合物(在下文中称为化合物(2))与由式(3)表示的化合物(在下文中称为化合物(3))在碱的存在下反应,制备本发明的四唑啉酮化合物。



[0070] [其中,

[0071]  $n$ 、 $R^1$ 和 $R^2$ 分别与如上定义的相同,且 $Z^1$ 表示离去基团如氯原子、溴原子或碘原子]

[0072] 该反应通常在溶剂中进行。

[0073] 在该反应中所用的溶剂的实例包括:烃如正庚烷、正己烷、环己烷、正戊烷、甲苯和二甲苯;醚如二乙醚、四氢呋喃、1,4-二噁烷、乙二醇二甲醚、茴香醚、甲基叔丁基醚和二异丙醚;卤代烃如四氯化碳、氯仿、二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、四氯乙烷和氯苯;酰胺如N,N-二甲基甲酰胺、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮和N-甲基吡咯烷酮;酯如乙酸乙酯和乙酸甲酯;亚砜如二甲亚砜;酮如丙酮、甲基乙基酮和甲基异丁酮;腈如乙腈和丙腈;水;和它们的混合溶剂。

[0074] 在该反应中所用的碱的实例包括:有机碱如三乙胺、吡啶、N-甲基吗啉、N-甲基哌啶、4-二甲基氨基吡啶、二异丙基乙胺、卢剔啶、可力丁、二氮杂双环十一碳烯和二氮杂双环壬烯;碱金属碳酸盐如碳酸锂、碳酸钠、碳酸钾和碳酸铯;碱金属碳酸氢盐如碳酸氢锂、碳酸氢钠、碳酸氢钾和碳酸氢铯;碱金属氢氧化物如氢氧化锂、氢氧化钠、氢氧化钾和氢氧化铯;碱金属卤化物如氟化钠、氟化钾和氟化铯;碱金属氢化物如氢化锂、氢化钠和氢化钾;和碱金属醇盐如叔丁醇钠和叔丁醇钾。

[0075] 在该反应中,相对于1摩尔的化合物(2),化合物(3)通常在1至10摩尔比的范围内使用,且碱通常在0.5至5摩尔比的范围内使用。

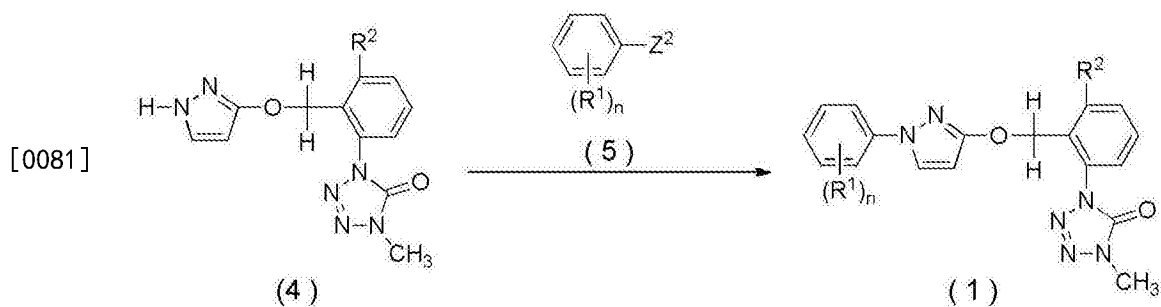
[0076] 反应温度通常在 $-20$ 至 $150^{\circ}\text{C}$ 的范围内。反应的反应时间通常在0.1至24小时的范围内。

[0077] 当需要时,可以向反应中加入碘化钠、四丁基碘化铵等,并且相对于1摩尔的化合物(2),这些化合物通常在0.001至1.2摩尔比的范围内使用。

[0078] 当反应完成时,将反应混合物用一种或多种有机溶剂萃取,并且处理所得的有机层(例如,干燥和浓缩),以分离本发明的四唑啉酮化合物。可以将分离的四唑啉酮化合物进一步纯化,例如,通过色谱和重结晶进行。

[0079] (方法B)

[0080] 可以通过使由式(4)表示的化合物(在下文中称为化合物(4))与由式(5)表示的化合物(在下文中称为化合物(5))在催化剂和碱的存在下反应,制备本发明的四唑啉酮化合物。



[0082] [其中，

[0083]  $n$ 、 $R^1$ 和 $R^2$ 分别与如上定义的相同，且 $Z^2$ 表示离去基团如氯原子、溴原子、碘原子、甲磺酰基氧基、三氟甲磺酰基氧基和对甲苯磺酰基氧基、 $B(OH)_2$ 、烷氧基甲硼基或三氟硼酸盐( $BF_3^-K^+$ )。]

[0084] 该反应通常在溶剂中进行。

[0085] 在该反应中所用的溶剂的实例包括：烃如正庚烷、正己烷、环己烷、正戊烷、甲苯和二甲苯；醚如二乙醚、四氢呋喃、1,4-二噁烷、乙二醇二甲醚、茴香醚、甲基叔丁基醚和二异丙醚；卤代烃如四氯化碳、氯仿、二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、四氯乙烷和氯苯；酰胺如N,N-二甲基甲酰胺、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮和N-甲基吡咯烷酮；酯如乙酸乙酯和乙酸甲酯；亚砷如二甲亚砷；酮如丙酮、甲基乙基酮和甲基异丁酮；腈如乙腈和丙腈；和它们的混合溶剂。

[0086] 在该反应中所用的化合物(5)通常可以以可商购的产品使用。具体实例包括：氯苯、溴苯、碘苯、对二氯苯、4-氯溴苯、4-氯碘苯、4-溴碘苯、苯基硼酸、4-氟苯基硼酸、4-氯苯基硼酸、4-甲基苯基硼酸和4-甲氧基苯基硼酸。

[0087] 在该反应中所用的催化剂的实例包括：碘化铜(I)、乙酸铜(II)、乙酸钡(II)、二氯双(三苯基膦)钡、四三苯基膦钡(0)、乙酸钡(II)/三环己基膦、双(二苯基膦二茂铁基)二氯化钡(II)、1,3-双(2,6-二异丙基苯基)咪唑-2-亚基(1,4-萘醌)钡二聚物、芳基(氯)(1,3-二苯基-1,3-二氢-2H-咪唑-2-亚基)钡、或乙酸钡(II)/二环己基(2',4',6'-三异丙基联苯基-2-基)膦和三(二亚苄基丙酮)二钡。

[0088] 在该反应中所用的碱的实例包括：有机碱如三乙胺、吡啶、N-甲基吗啉、N-甲基哌啶、4-二甲基氨基吡啶、二异丙基乙胺、卢剔啶、可力丁、二氮杂双环十一碳烯和二氮杂双环壬烯；碱金属碳酸盐如碳酸锂、碳酸钠、碳酸钾和碳酸铯；碱金属碳酸氢盐如碳酸氢锂、碳酸氢钠、碳酸氢钾和碳酸氢铯；碱金属氢氧化物如氢氧化锂、氢氧化钠、氢氧化钾和氢氧化铯；碱金属卤化物如氟化钠、氟化钾和氟化铯；碱金属氢化物如氢化锂、氢化钠和氢化钾；碱金属磷酸盐如磷酸三钾；和碱金属醇盐如甲醇钠、乙醇钠、叔丁醇钠和叔丁醇钾。

[0089] 在该反应中，相对于1摩尔的化合物(4)，化合物(5)通常在1至10摩尔比的范围内使用，催化剂通常在0.001至5摩尔比的范围内使用，且碱通常在0.5至10摩尔比的范围内使用。

[0090] 当需要时，可以向反应中加入配体如1,10-菲咯啉、四亚甲基二胺等，并且相对于1摩尔的化合物(4)，这些化合物通常在0.001至5摩尔比的范围内使用。

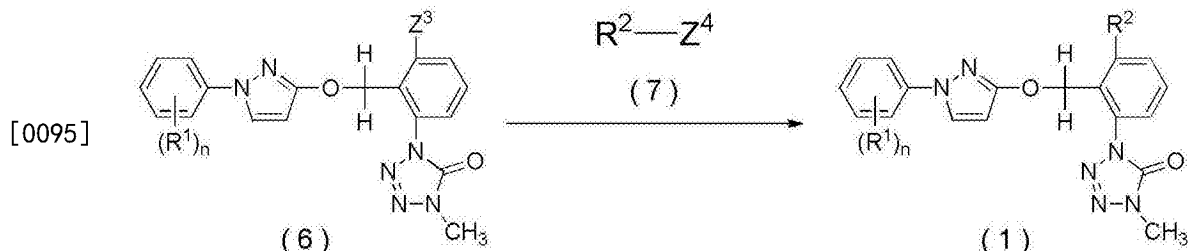
[0091] 反应温度通常在-20至150℃的范围内。反应的反应时间通常在0.1至24小时的范围内。

[0092] 当反应完成时，将反应混合物用一种或多种有机溶剂萃取，并且处理所得的有机

层(例如,干燥和浓缩),以分离本发明的四唑啉酮化合物。可以将分离的四唑啉酮化合物进一步纯化,例如,通过色谱和重结晶进行。

[0093] (方法C)

[0094] 可以通过使由式(6)表示的化合物(在下文中称为化合物(6))(其可以根据与方法A)类似的方法制备)与由式(7)表示的化合物(在下文中称为化合物(7))在碱和催化剂的存在下偶联,制备本发明的四唑啉酮化合物。



[0096] [其中

[0097]  $n$ 、 $R^1$ 和 $R^2$ 分别与如上定义的相同, $Z^3$ 表示氯原子、溴原子、碘原子或三氟甲磺酰基氧基,且 $Z^4$ 表示 $B(OH)_2$ 、烷氧基硼基或三氟硼酸盐( $BF_3^-K^+$ )。]

[0098] 该反应通常在溶剂中进行。

[0099] 在该反应中所用的溶剂的实例包括:烃如正庚烷、正己烷、环己烷、正戊烷、甲苯和二甲苯;醚如二乙醚、四氢呋喃、1,4-二噁烷、乙二醇二甲醚、茴香醚、甲基叔丁基醚和二异丙醚;卤代烃如四氯化碳、氯仿、二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、四氯乙烷和氯苯;酰胺如N,N-二甲基甲酰胺、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮和N-甲基吡咯烷酮;酯如乙酸乙酯和乙酸甲酯;亚砷如二甲亚砷;酮如丙酮、甲基乙基酮和甲基异丁酮;腈如乙腈和丙腈;醇如甲醇、乙醇、丙醇和丁醇;水;和它们的混合溶剂。

[0100] 在该反应中所用的有机硼化合物(7)可以以可商购的化合物使用,或者可以根据N.Miyaura和A.Suzuki的综述论文,Chem.Rev.1995,95,2457中所述的方法等制备。在该反应中所用的有机硼化合物(7)可以例如通过以下方式制备:对于 $R^2$ 将碘化合物( $R^2-I$ )或对于 $R^2$ 将溴化合物( $R^2-Br$ )与烷基锂(如丁基锂)反应,随后将所得的混合物与硼酸酯反应以获得硼酸酯衍生物。而且,当需要时,可以将上述反应中获得的硼酸酯衍生物水解成相应的硼酸衍生物。而且,根据在Molander等的综述论文Acc.Chem.Res.2007,40,275中所述的方法等,可以用氟化氢钾等将上述硼酸酯衍生物氟化,以获得三氟硼酸盐 $BF_3^-K^+$ 。

[0101] 在该反应中所用的催化剂的实例包括:乙酸钯(II)、二氯双(三苯基膦)钯、四三苯基膦钯(0)、乙酸钯(II)/三环己基膦、双(二苯基膦二茂铁基)二氯化钯(II)、1,3-双(2,6-二异丙基苯基)咪唑-2-亚基(1,4-萘醌)钯二聚物、芳基(氯)(1,3-二甲基-1,3-二氢-2H-咪唑-2-亚基)钯或乙酸钯(II)/二环己基(2',4',6'-三异丙基联苯基-2-基)膦和三(二亚苄基丙酮)二钯等等。

[0102] 在该反应中所用的碱的实例包括:有机碱如三乙胺、吡啶、N-甲基吗啉、N-甲基哌啶、4-二甲基氨基吡啶、二异丙基乙胺、卢剔啶、可力丁、二氮杂双环十一碳烯和二氮杂双环壬烯;碱金属碳酸盐如碳酸锂、碳酸钠、碳酸钾和碳酸铯;碱金属碳酸氢盐如碳酸氢锂、碳酸氢钠、碳酸氢钾和碳酸氢铯;碱金属氢氧化物如氢氧化锂、氢氧化钠、氢氧化钾和氢氧化铯;碱金属卤化物如氟化钠、氟化钾和氟化铯;碱金属氢化物如氢化锂、氢化钠和氢化钾;碱金

属磷酸盐如磷酸三钾;和碱金属醇盐如甲醇钠、乙醇钠、叔丁醇钠和叔丁醇钾。

[0103] 在该反应中,相对于1摩尔的化合物(6),化合物(7)通常在1至10摩尔比的范围内使用,碱通常在1至10摩尔比的范围内使用,且催化剂通常在0.0001至1摩尔比的范围内使用。

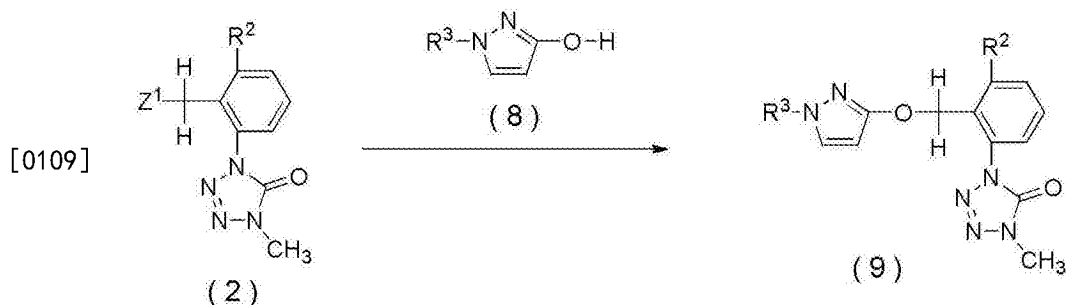
[0104] 反应温度通常在0至150°C的范围内。反应的反应时间通常在0.1至24小时的范围内。

[0105] 当反应完成时,将反应混合物用一种或多种有机溶剂萃取,并且处理所得的有机层(例如,干燥和浓缩),以分离本发明的四唑啉酮化合物。可以将分离的四唑啉酮化合物进一步纯化,例如,通过色谱和重结晶进行。

[0106] 接着,详细说明用于制备本发明的四唑啉酮化合物的合成中间体化合物的方法。

[0107] (参考方法A)

[0108] 可以通过使化合物(2)与由式(8)表示的化合物(在下文中称为化合物(8))在碱的存在下反应,制备由式(9)表示的化合物(在下文中称为化合物(9))。



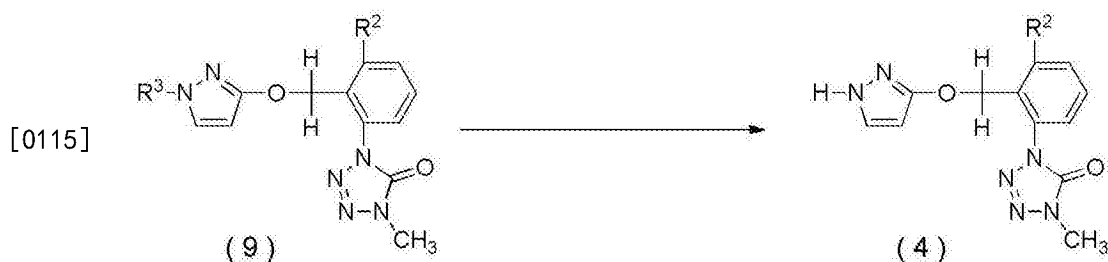
[0110] [其中,

[0111] R<sup>2</sup>和Z<sup>1</sup>分别与如上的定义相同,且R<sup>3</sup>表示保护基团如乙酰基、甲酰基、苯甲酰基、甲氧基羰基、乙氧基羰基、苄基氧基羰基和叔丁氧基羰基。]

[0112] 可以根据上述方法A进行该反应。

[0113] (参考方法B)

[0114] 通过用脱保护剂处理化合物(9),可以制备由式(4)表示的化合物。



[0116] [其中,

[0117] R<sup>2</sup>和R<sup>3</sup>分别与如上的定义相同。]

[0118] 该反应通常在溶剂中进行。

[0119] 在该反应中所用的溶剂的实例包括:醚如二乙醚、四氢呋喃、1,4-二噁烷、乙二醇二甲醚、茴香醚、甲基叔丁基醚和二异丙醚;烃如正庚烷、正己烷、环己烷、正戊烷、甲苯和二甲苯;卤代烃如四氯化碳、氯仿、二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、四氯乙烷和氯苯;腈如乙腈和丙腈;酰胺如N,N-二甲基甲酰胺、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮和N-甲基吡咯烷酮;亚砜如二甲亚

砜;酮如丙酮、甲基乙基酮和甲基异丁酮;醇如甲醇、乙醇、丙醇和丁醇;水;和它们的混合溶剂。

[0120] 在该反应中所用的脱保护剂可以以碱或酸使用。碱的实例包括:有机碱如三乙胺、吡啶、N-甲基吗啉、N-甲基哌啶、4-二甲基氨基吡啶、二异丙基乙胺、卢剔啶、可力丁、二氮杂双环十一碳烯和二氮杂双环壬烯、哌啶;碱金属氢氧化物如氢氧化锂、氢氧化钠、氢氧化钾和氢氧化铯;碱金属醇盐如甲醇钠、乙醇钠、叔丁醇钠和叔丁醇钾。酸的实例包括三氟乙酸、盐酸和硫酸。

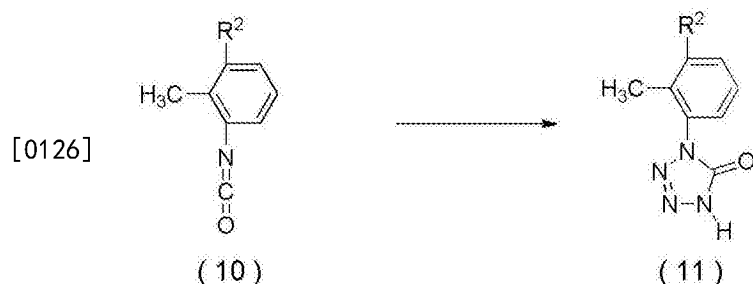
[0121] 在该反应中,相对于1摩尔的化合物(9),通常在1至100摩尔比的范围内使用脱保护剂。

[0122] 反应温度通常在-20至150°C的范围内。反应的反应时间通常在0.1至24小时的范围内。

[0123] 当反应完成时,将反应混合物用一种或多种有机溶剂萃取,并且处理所得的有机层(例如,干燥和浓缩),以分离化合物(4)。可以将分离的化合物(4)进一步纯化,例如,通过蒸馏、色谱和重结晶进行。

[0124] (参考方法C)

[0125] 通过使由式(10)表示的化合物(在下文中称为化合物(10))与叠氮化剂反应,可以制备由式(11)表示的化合物(在下文中称为化合物(11))。



[0127] [其中,

[0128] R<sup>2</sup>与如上定义的相同。]

[0129] 该反应通常在溶剂中进行。

[0130] 在该反应中所用的溶剂的实例包括:烃如正庚烷、正己烷、环己烷、正戊烷、甲苯和二甲苯;醚如二乙醚、四氢呋喃、1,4-二噁烷、乙二醇二甲醚、茴香醚、甲基叔丁基醚和二异丙醚;卤代烃如四氯化碳、氯仿、二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、四氯乙烷和氯苯;酰胺如N,N-二甲基甲酰胺、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮和N-甲基吡咯烷酮;酯如乙酸乙酯和乙酸甲酯;亚砜如二甲亚砜;酮如丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁酮;腈如乙腈和丙腈;和它们的混合溶剂。

[0131] 在该反应中所用的叠氮化剂的实例包括:无机叠氮化物如叠氮化钠、叠氮化钡和叠氮化锂;和有机叠氮化物如三甲基甲硅烷基叠氮化物和二苯基磷酰基叠氮化物。

[0132] 在该反应中,相对于1摩尔的化合物(10),叠氮化剂通常在1至10摩尔比的范围内使用。

[0133] 反应温度通常在-20至150°C的范围内。反应的反应时间通常在0.1至24小时的范围内。

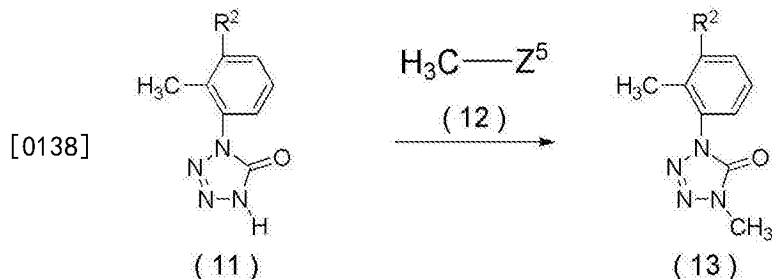
[0134] 当需要时,可以向反应中加入路易斯酸如氯化铝和氯化锌,并且相对于1摩尔的化

合物(10),这些化合物通常在0.05至5摩尔比的范围内使用。

[0135] 当反应完成时,将反应混合物用一种或多种有机溶剂萃取,并且处理所得的有机层(例如,干燥和浓缩),以分离化合物(11)。可以将分离的化合物(11)进一步纯化,例如,通过色谱和重结晶进行。

[0136] (参考方法D)

[0137] 通过使化合物(11)与由式(12)表示的化合物(在下文中称为化合物(12))在碱的存在下反应,可以制备由式(13)表示的化合物(在下文中称为化合物(13))。



[0139] [其中,

[0140]  $R^2$ 与如上的定义相同,且 $Z^5$ 表示离去基团如溴原子、碘原子、甲磺酰基氧基、三氟甲磺酰基氧基和对甲苯磺酰基氧基。]

[0141] 该反应通常在溶剂中进行。

[0142] 在该反应中所用的溶剂的实例包括:烃如正庚烷、正己烷、环己烷、正戊烷、甲苯和二甲苯;醚如二乙醚、四氢呋喃、1,4-二噁烷、乙二醇二甲醚、茴香醚、甲基叔丁基醚和二异丙醚;卤代烃如四氯化碳、氯仿、二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、四氯乙烷和氯苯;酰胺如N,N-二甲基甲酰胺、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮和N-甲基吡咯烷酮;酯如乙酸乙酯和乙酸甲酯;亚砷如二甲亚砷;酮如丙酮、甲基乙基酮和甲基异丁酮;腈如乙腈和丙腈;水;和它们的混合溶剂。

[0143] 在该反应中所用的化合物(12)通常可以以可商购的产品使用。具体实例包括:烷基卤如甲基溴和甲基碘;硫酸二烷基酯如硫酸二甲酯;硫酸烷基或芳基酯如对甲苯磺酸甲酯和甲磺酸甲酯。

[0144] 在该反应中所用的碱的实例包括:有机碱如三乙胺、吡啶、N-甲基吗啉、N-甲基哌啶、4-二甲基氨基吡啶、二异丙基乙胺、卢剔啶、可力丁、二氮杂双环十一碳烯、二氮杂双环壬烯;碱金属碳酸盐如碳酸锂、碳酸钠、碳酸钾和碳酸铯;碱金属碳酸氢盐如碳酸氢锂、碳酸氢钠、碳酸氢钾和碳酸氢铯;碱金属氢氧化物如氢氧化锂、氢氧化钠、氢氧化钾和氢氧化铯;碱金属卤化物如氟化钠、氟化钾和氟化铯;碱金属氢化物如氢化锂、氢化钠和氢化钾;和碱金属醇盐如叔丁醇钠和叔丁醇钾。

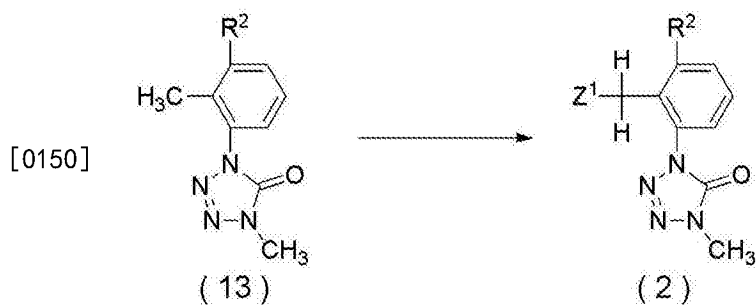
[0145] 在该反应中,相对于1摩尔的化合物(11),化合物(12)通常在1至10摩尔比的范围内使用,且碱通常在0.5至10摩尔比的范围内使用。

[0146] 反应温度通常在-20至150°C的范围内。反应的反应时间通常在0.1至24小时的范围内。

[0147] 当反应完成时,将反应混合物用一种或多种有机溶剂萃取,并且处理所得的有机层(例如,干燥和浓缩),以分离化合物(13)。可以将分离的化合物(13)进一步纯化,例如,通过色谱和重结晶进行。

[0148] (参考方法E)

[0149] 可以通过使化合物(13)与卤化剂反应,制备化合物(2)。



[0151] [其中,

[0152]  $R^2$ 和 $Z^1$ 分别与如上定义的相同。]

[0153] 该反应通常在溶剂中进行。

[0154] 在该反应中所用的溶剂的实例包括:烃如正庚烷、正己烷、环己烷、正戊烷、甲苯和二甲苯;醚如二乙醚、四氢呋喃、1,4-二噁烷、乙二醇二甲醚、茴香醚、甲基叔丁基醚和二异丙醚;卤代烃如四氯化碳、氯仿、二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、四氯乙烷、氟苯、二氟苯、三氟苯、氯苯、二氯苯、三氯苯、 $\alpha, \alpha, \alpha$ -三氟甲苯和 $\alpha, \alpha, \alpha$ -三氯甲苯;酯如乙酸乙酯和乙酸甲酯;酮如丙酮、甲基乙基酮和甲基异丁酮;腈如乙腈和丙腈;和它们的混合溶剂。

[0155] 在该反应中所用的卤化剂的实例包括:氯化剂、溴化剂或碘化剂如氯、溴、碘、磺酰氯、N-氯琥珀酰亚胺、N-溴琥珀酰亚胺、1,3-二溴-5,5-二甲基乙内酰胺、碘琥珀酰亚胺、次氯酸叔丁酯、N-氯戊二酰亚胺、N-溴戊二酰亚胺、N-氯-N-环己基-苯磺酰胺和N-溴邻苯二甲酰亚胺。

[0156] 在该反应中可以使用自由基引发剂。

[0157] 在该反应中所用的自由基引发剂的实例包括:苯甲酰过氧化物、偶氮二异丁腈(AIBN)、偶氮二环己烷腈、过氧化二酰、过氧二碳酸二烷基酯、叔烷基过氧基酯、单过氧基碳酸酯、二(叔烷基过氧基)缩酮和过氧化酮。

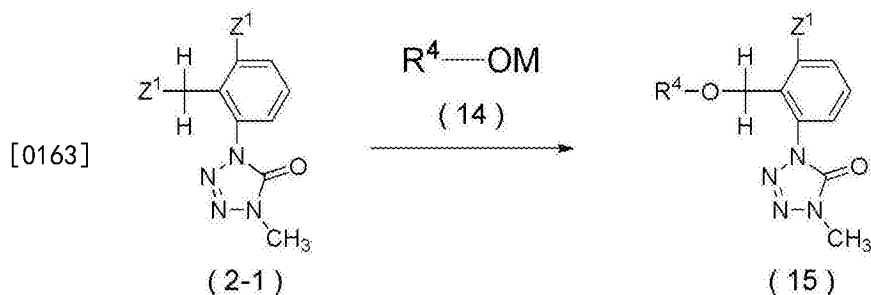
[0158] 在该反应中,相对于1摩尔的化合物(13),卤化剂通常在1至10摩尔比的范围内使用,且自由基引发剂通常在0.01至1摩尔比的范围内使用。

[0159] 反应温度通常在 $-20$ 至 $150^\circ\text{C}$ 的范围内。反应的反应时间通常在0.1至24小时的范围内。

[0160] 当反应完成时,将反应混合物用一种或多种有机溶剂萃取,并且处理所得的有机层(例如,干燥和浓缩),以分离化合物(2)。可以将分离的化合物(2)进一步纯化,例如,通过色谱和重结晶进行。

[0161] (参考方法F)

[0162] 可以通过使其中式(2)中的 $R^2$ 表示 $Z^1$ 的由式(2-1)表示的化合物(在下文中称为化合物(2-1))与由式(14)表示的化合物(在下文中称为化合物(14))反应,制备由式(15)表示的化合物(在下文中称为化合物(15))。



[0164] [其中,

[0165]  $Z^1$ 与如上的定义相同,  $R^4$ 表示C1-C12烷基或苯基, 且M表示钠、钾或锂。]

[0166] 该反应通常在溶剂中进行。

[0167] 在该反应中所用的溶剂的实例包括: 醚如二乙醚、四氢呋喃、1,4-二噁烷、乙二醇二甲醚、茴香醚、甲基叔丁基醚和二异丙醚; 烃如正庚烷、正己烷、环己烷、正戊烷、甲苯和二甲苯; 卤代烃如四氯化碳、氯仿、二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、四氯乙烷和氯苯; 腈如乙腈和丙腈; 酰胺如N,N-二甲基甲酰胺、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮和N-甲基吡咯烷酮; 亚砷如二甲亚砷; 酮如丙酮、甲基乙基酮和甲基异丁酮; 醇如甲醇、乙醇、丙醇和丁醇; 和它们的混合溶剂。

[0168] 化合物(14)的实例包括: 甲醇钠、乙醇钠、正丙醇钠、正丁醇钠、异丙醇钠、仲丁醇钠、叔丁醇钠、甲醇钾、乙醇钾、正丙醇钾、正丁醇钾、异丙醇钾、仲丁醇钾、叔丁醇钾、甲醇钾和苯酚钠。

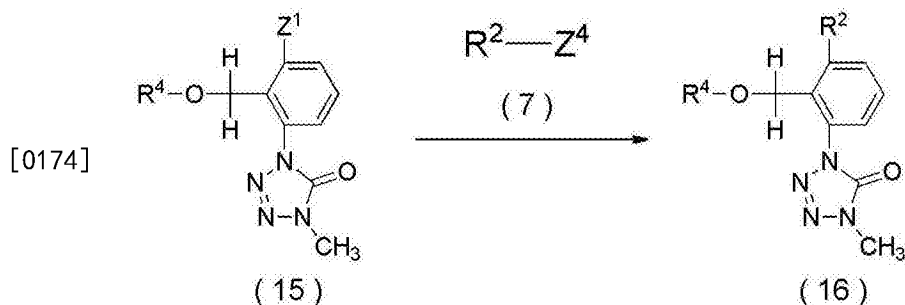
[0169] 在该反应中, 相对于1摩尔的化合物(2-1), 化合物(14)通常在1至10摩尔比的范围内使用。

[0170] 反应温度通常在-20至150°C的范围内。反应的反应时间通常在0.1至24小时的范围内。

[0171] 当反应完成时, 将反应混合物用一种或多种有机溶剂萃取, 并且处理所得的有机层(例如, 干燥和浓缩), 以分离化合物(15)。可以将分离的化合物(15)进一步纯化, 例如, 通过蒸馏、色谱和重结晶进行。

[0172] (参考方法G)

[0173] 通过使化合物(15)与化合物(7)在碱的存在下反应, 可以制备由式(16)表示的化合物(在下文中称为化合物(16))。



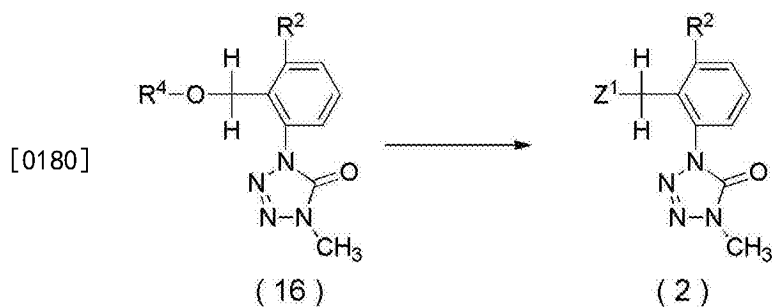
[0175] [其中,

[0176]  $R^2$ 、 $R^4$ 、 $Z^4$ 和 $Z^1$ 分别与如上的定义相同。]

[0177] 可以根据上述方法C进行该反应。

[0178] (参考方法I)

[0179] 也可以通过使化合物(16)与卤化剂反应, 制备化合物(2)。



[0181] [其中,

[0182]  $R^2$ 、 $R^1$ 和 $Z^1$ 分别与如上的定义相同。]

[0183] 该反应通常在溶剂中进行。

[0184] 在该反应中所用的溶剂的实例包括:烃如正庚烷、正己烷、环己烷、正戊烷、甲苯和二甲苯;卤代烃如四氯化碳、氯仿、二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、四氯乙烷和氯苯;酮如丙酮、甲基乙基酮和甲基异丁酮;腈如乙腈和丙腈;有机酸如甲酸、乙酸和三氟乙酸;水;和它们的混合溶剂。

[0185] 卤化剂的实例包括:盐酸、氢溴酸和氢碘酸。

[0186] 在该反应中,相对于1摩尔的化合物(16),卤化剂通常在1以上的摩尔比的范围内使用。

[0187] 反应温度通常在 $-20$ 至 $150^{\circ}\text{C}$ 的范围内。反应的反应时间通常在0.1至24小时的范围内。

[0188] 当反应完成时,将反应混合物用一种或多种有机溶剂萃取,并且处理所得的有机层(例如,干燥和浓缩),以分离化合物(2)。可以将分离的化合物(2)进一步纯化,例如,通过蒸馏、色谱和重结晶进行。

[0189] 本发明的唑化合物都是已知化合物,并且它们描述在“杀虫剂手册(THE PESTICIDE MANUAL)-第16版(由BCPC出版)ISBN9781901396867”中。这些化合物可以从可商购的制剂获得,或者可以根据已知方法制备。

[0190] 本发明的唑化合物示于以下[表1]中。

[0191] [表1]

化合物	本发明的唑化合物
化合物 I	丙硫菌唑(prothioconazole)
化合物 II	糠菌唑(bromuconazole)
化合物 III	叶菌唑(metconazole)
化合物 IV	戊唑醇(tebuconazole)
化合物 V	四氟醚唑(tetraconazole)
化合物 VI	环菌唑(cyproconazole)
化合物 VII	丙环唑(propiconazole)
化合物 VIII	三唑醇(triadimenol)
化合物 IX	咪鲜胺(prochloraz)
化合物 X	戊菌唑(penconazole)
化合物 XI	氟硅唑(flusilazole)
化合物 XII	烯唑醇(diniconazole)
化合物 XIII	氟环唑(epoxiconazole)
化合物 XIV	苯醚甲环唑(difenoconazole)
化合物 XV	氟菌唑(triflumizole)
化合物 XVI	腈菌唑(myclobutanil)
化合物 XVII	腈苯唑(fenbuconazole)
化合物 XVIII	己唑醇(hexaconazole)
化合物 XIX	氟喹唑(fluquinconazole)
化合物 XX	灭菌唑(triticonazole)
化合物 XXI	联苯三唑醇(bitertanol)
化合物 XXII	抑霉唑(imazalil)
化合物 XXIII	种菌唑(ipconazole)
化合物 XXIV	硅氟唑(simeconazole)
化合物 XXV	噁霉灵(hymexazol)
化合物 XXVI	土菌灵(etridiazole)
化合物 XXVII	粉唑醇(flutriafol)

[0192] 在本发明的组合物中,本发明的四唑啉酮化合物与本发明的唑化合物的重量比包

括,例如,本发明的四唑啉酮化合物/本发明的唑化合物=0.01/1至500/1、0.1/1至10/1、和0.1/1至3/1,并且优选0.3/1至3/1。

[0194] 本发明的组合物可以是本发明的四唑啉酮化合物和本发明的唑化合物的混合物本身,并且通常通过以下方式制备:将本发明的四唑啉酮化合物、本发明的唑化合物及一种惰性载体混合,任选地添加表面活性剂和其他用于制剂的助剂。

[0195] 本发明的组合物可以配制成油溶液、可乳化浓缩物、可流动制剂、可湿性粉剂、水分散性粒剂、粉剂或颗粒剂。这样的制剂可以直接用作植物病害防治剂,或者在加入其他惰性成分后使用。

[0196] 在本发明的组合物中,本发明的四唑啉酮化合物和本发明的唑化合物的总量通常在0.1%至99重量%、优选0.2%至90重量%、且更优选1%至80重量%的范围内。

[0197] 在该制剂中所用的固体载体的实例包括细粉末或微粒形式的如下各项:粘土(例如,高岭土、硅藻土、合成含水二氧化硅、文挟(Fubasami)粘土、膨润土和酸性粘土)、滑石或其他无机矿物(例如,绢云母、石英粉、硫粉、活性炭、碳酸钙和含水二氧化硅),且液体载体的实例包括:水、醇(例如,甲醇和乙醇)、酮(例如,丙酮和甲基乙基酮)、芳族烃(例如,苯、甲苯、二甲苯、乙苯和甲基萘)、脂族烃(例如,正己烷、环己烷和煤油)、酯(例如,乙酸乙酯和乙酸丁酯)、腈(例如,乙腈和异丁腈)、醚(例如,二噁烷和二异丙醚)、酰胺(例如,DMF和二甲基乙酰胺)、卤代烃(例如,二氯乙烷、三氯乙烯和四氯化碳)等等。

[0198] 表面活性剂的实例包括硫酸烷基酯、磺酸烷基酯、磺酸芳基烷基酯、烷基芳基醚和其聚氧乙烯化的化合物、聚乙二醇醚、多元醇酯和糖醇衍生物。

[0199] 其他制剂用的助剂的实例包括粘着剂、分散剂和稳定剂,且具体实例包括:酪蛋白、明胶、多糖(例如,淀粉、阿拉伯树胶、纤维素衍生物和海藻酸)、木质素衍生物、膨润土、糖、水溶性合成聚合物(例如,聚乙烯醇、聚乙烯基吡咯烷酮和聚丙烯酸)、PAP(酸式磷酸异丙酯)、BHT(2,6-二-叔丁基-4-甲酚)、BHA(2-叔丁基-4-甲氧基苯酚和3-叔丁基-4-甲氧基苯酚的混合物)、植物油、矿物油、脂肪酸或其脂肪酸酯、等等。

[0200] 也可以通过以下方式配制本发明的组合物:根据上述方法配制本发明的四唑啉酮化合物和本发明的唑化合物中的每一个,并且当需要时,用水稀释它以获得含有本发明的四唑啉酮化合物的制剂或含有其的稀释溶液、或含有本发明的唑化合物的制剂或含有其的稀释溶液,随后将所得的制剂或稀释的溶液彼此混合。

[0201] 本发明的组合物可以用于保护植物不受植物病害的危害。

[0202] 本发明的防治方法可以通过以下方式防治植物病害:将本发明的组合物施用至植物或用于栽培植物的土壤,备选地,将本发明的四唑啉酮化合物或本发明的唑化合物分开地施用至植物或用于栽培植物的土壤。

[0203] 对用于施用本发明的组合物的方法没有特别的限定,只要施用形式是可以通过其实质上施用本发明的化合物的形式即可,并且包括例如,对植物施用如叶施用;对用于栽培植物的区域施用如浸没施用;和对种子施用如种子消毒。

[0204] 本发明的组合物的施用剂量取决于天气条件、给药形式、施用时机、施用方法、待施用的面积、目标病害、目标作物等等而变化,并且在通常1至500g、且优选2至200g/1,000m<sup>2</sup>待施用面积的范围。可乳化浓缩物、可湿性粉剂或悬浮剂等通常通过用水将它稀释来施用。在这种情况下,在稀释后本发明的组合物的浓度在通常0.0005至2重量%、且优选

0.005至1重量%的范围内,并且粉剂或颗粒剂等通常在不将它稀释的情况下按原样施用。在对种子施用中,本发明的组合物的量在通常0.001至100g、且优选0.01至50g/1kg种子的范围内。

[0205] 植物病害生长的地点的实例包括稻田、田地、茶园、果园、非农业用地、房屋、苗圃托盘、苗圃箱、苗圃土壤和苗床。

[0206] 本发明的组合物可以用作用于防治农业用地如田地、稻田、草坪和果园中的植物病害的药剂。本发明的组合物可以防治在农业用地或其他用于栽培以下“植物”等的其他用地中出现的病害。

[0207] 作物:

[0208] 玉米、稻、小麦、大麦、黑麦、燕麦、高粱、棉花、大豆、花生、荞麦、甜菜、油菜籽、向日葵、甘蔗、烟草,等等;

[0209] 蔬菜:

[0210] 茄科蔬菜(例如,茄子、西红柿、甘椒、胡椒和马铃薯),

[0211] 葫芦科蔬菜(例如,黄瓜、南瓜、绿皮西葫芦、西瓜和甜瓜),

[0212] 十字花科蔬菜(例如,日本萝卜、白萝卜、辣根、大头菜、大白菜、卷心菜、芥菜、椰菜、花椰菜),

[0213] 紫菀科蔬菜(例如,牛蒡、茼蒿、朝鲜蓟和莴苣),

[0214] 百合科蔬菜(例如,青葱、洋葱、大蒜和芦笋),

[0215] 伞形科(ammiceous)蔬菜(例如,胡萝卜、欧芹、旱芹和欧防风),

[0216] 藜科蔬菜(例如,菠菜和牛皮菜),

[0217] 薄荷科蔬菜(例如,白苏子、薄荷和罗勒),

[0218] 草莓、甘薯、野山药、芋,等等;

[0219] 花卉:

[0220] 装饰用观叶植物:

[0221] 水果:

[0222] 梨果类(例如,苹果、梨、沙梨、木瓜和榲桲),

[0223] 核果类(例如,桃、李、油桃、乌梅、樱桃、杏和李),

[0224] 柑果类(例如,温州蜜柑、橘、柠檬、来檬和葡萄柚),

[0225] 坚果类(例如,栗、胡桃、榛、杏仁、阿月浑子、腰果和澳洲坚果),

[0226] 浆果类(例如,越橘、蔓越莓、黑莓和复盆子),

[0227] 葡萄,柿子,橄榄,日式梅子(Japanese plum),香蕉,咖啡,海枣,椰子等;

[0228] 除果树外的其他树木:

[0229] 茶、桑、开花树,

[0230] 行道树(例如,桉、桦木、栎木、桉、银杏、丁香、枫树、栎、杨、紫荆、枫香、悬铃木、榉树、日本香柏、冷杉、铁杉、刺柏、松、云杉和紫杉);

[0231] 等等。

[0232] 上述“植物”包括基因改性的作物。

[0233] 本发明的组合物对其具有防治功效的有害生物包括植物病原体如丝状真菌,且具体包括以下实例,但是不限于其中。

[0234] 稻病害: 稻瘟病(稻瘟病菌(*Magnaporthe grisea*))、褐斑病(宫部旋孢腔病菌(*Cochliobolus miyabeanus*))、纹枯病(立枯丝核菌(*Rhizoctonia solani*))、和恶苗病(藤仓赤霉(*Gibberella fujikuroi*));

[0235] 小麦病害: 白粉病(麦类白粉菌(*Erysiphe graminis*))、赤霉病(禾谷镰刀病菌(*Fusarium graminearum*))、燕麦镰刀病菌(*F. avenaceum*)、山顶镰刀病菌(*F. culmorum*)、雪霉叶枯病菌(*Microdochium nivale*)、锈病(小麦条锈病菌(*Puccinia striiformis*))、小麦秆锈病菌(*P. graminis*)、小麦叶锈病菌(*P. recondita*)、雪霉病(雪霉叶枯病菌(*Micronectriella nivale*))、雪腐小粒菌核病(核瑚菌属种(*Typhula* sp.))、散黑穗病(小麦散黑粉菌(*Ustilago tritici*))、腥黑穗病(小麦网腥黑矮病菌(*Tilletia caries*))、眼纹病(小麦基腐病菌(*Pseudocercospora herpotrichoides*))、叶枯病(小麦壳针孢菌(*Mycosphaerella graminicola*))、颖枯病(颖枯壳多孢(*Stagonospora nodorum*))、褐斑病(小麦德氏霉(*Pyrenophora tritici-repentis*));

[0236] 大麦病害: 白粉病(麦类白粉菌(*Erysiphe graminis*))、镰刀枯萎病(禾谷镰刀病菌(*Fusarium graminearum*))、燕麦镰刀病菌(*F. avenaceum*)、山顶镰刀病菌(*F. culmorum*)、雪霉叶枯病菌(*Microdochium nivale*)、锈病(小麦条锈病菌(*Puccinia striiformis*))、小麦秆锈病菌(*P. graminis*)、大麦褐锈病菌(*P. hordei*)、散黑穗病(裸黑粉病菌(*Ustilago nuda*))、云形病(大麦云纹病菌(*Rhynchosporium secalis*))、网斑病(大麦网斑病菌(*Pyrenophora teres*))、斑点病(大麦斑点病菌(*Cochliobolus sativus*))、叶纹病(大麦条纹病菌(*Pyrenophora graminea*))、以及由丝核菌苗枯病(立枯丝核菌(*Rhizoctonia solani*));

[0237] 玉米病害: 黑穗病(玉米黑粉菌(*Ustilago maydis*))、南方叶枯病((异旋孢腔菌(*Cochliobolus heterostrophus*))、豹纹病(高粱胶尾孢菌(*Gloeocercospora sorghi*))、南方锈病(多堆柄锈菌(*Puccinia polysora*))、灰斑病(玉米灰斑病菌(*Cercospora zeae-maydis*))、以及由丝核菌苗枯病(立枯丝核菌(*Rhizoctonia solani*));

[0238] 柑橘病害: 黑点病(柑橘间座壳菌(*Diaporthe citri*))、疮痂病(柑橘痂囊腔菌(*Elsinoe fawcetti*))、果腐病(指状青霉((*Penicillium digitatum*))、意大利青霉菌(*P. italicum*))、疫腐病(烟草黑胫病菌(*Phytophthora parasitica*))、柑桔褐腐疫霉(*Phytophthora citrophthora*));

[0239] 苹果病害: 花枯病(苹果链核盘菌(*Monilinia mali*))、腐烂病(苹果树腐烂病菌(*Valsa ceratosperma*))、白粉病(白叉丝单囊壳(*Podosphaera leucotricha*))、斑点落叶病(苹果斑点落叶病菌(*Alternaria alternata* apple pathotype))、疮痂病(苹果黑星菌(*Venturia inaequalis*))、苦腐病(尖孢炭疽菌(*Colletotrichum acutatum*))、以及冠腐病(恶疫霉(*Phytophthora cactorum*));

[0240] 梨病害: 疮痂病(梨黑星菌(*Venturia nashicola*))、纳雪黑星菌(*V. pirina*))、黑斑病(日本梨斑点落叶病菌(*Alternaria alternate* Japanese pear pathotype))、锈病(担子菌梨胶锈菌(*Gymnosporangium haraeanaum*))、以及疫霉果腐病(恶疫霉(*Phytophthora cactorum*));

[0241] 桃病害: 褐腐病(果生丛梗孢(*Monilinia fructicola*))、疮痂病(嗜果枝孢菌(*Cladosporium carpophilum*))以及拟茎点霉病(拟茎点霉属种(*Phomopsis* sp.));

[0242] 葡萄病害:炭疽病(葡萄痂囊腔菌(*Elsinoe ampelina*))、晚腐病(围小丛壳菌(*Glomerella cingulata*))、白粉病(葡萄白粉菌(*Uncinula necator*))、锈病(层锈菌属(*Phakopsora ampelopsidis*))、黑腐病(葡萄球座菌(*Guignardia bidwellii*))、以及霜霉病(葡萄生单轴霉(*Plasmopara viticola*));

[0243] 日本柿子病害:炭疽病(柿盘长孢菌(*Gloeosporium kaki*))、以及叶斑病(柿尾孢菌(*Cercospora kaki*))、柿叶球腔菌(*Mycosphaerella nawae*));

[0244] 葫芦科病害:炭疽病(瓜类炭疽菌(*Colletotrichum lagenarium*))、白粉病(瓜类白粉病菌(*Sphaerotheca fuliginea*))、蔓枯病(蔓枯病菌(*Mycosphaerella melonis*))、镰刀菌萎蔫病(尖孢镰刀菌(*Fusarium oxysporum*))、霜霉病(古巴假霜霉菌(*Pseudoperonospora cubensis*))、疫腐病(疫霉属种(*Phytophthora sp.*))、以及立枯病(腐霉菌属种(*Pythiumsp.*));

[0245] 番茄病害:早疫病(茄链格孢(*Alternaria solani*))、叶霉病(黄枝孢(*Cladosporium fulvum*))、以及晚疫病(致病疫霉(*Phytophthora infestans*));

[0246] 茄子病害:褐斑病(褐纹拟茎点霉(*Phomopsis vexans*))、以及白粉病(二孢白粉菌(*Erysiphe cichoracearum*));

[0247] 十字花科植物病害:链格孢叶斑病(日本链格孢(*Alternaria japonica*))、白斑病(芸苔小尾孢(*Cercospora brassicae*))、根肿病(根肿菌(*Plasmodiophora brassicae*))、以及霜霉病(寄生霜霉(*Peronospora parasitica*));

[0248] 大葱病害:锈病(柄锈菌属(*Puccinia allii*))以及霜霉病(毁坏霜霉(*Peronospora destructor*));

[0249] 大豆病害:紫斑病(大豆紫斑病菌(*Cercospora kikuchii*))、痂圆孢疮痂病(大豆痂原孢(*Elsinoe glycines*))、黑点病(菜豆间壳座大豆变种(*Diaporthe phaseolorum var. sojae*))、壳针孢褐点病(大豆褐纹壳针孢(*Septoria glycines*))、灰斑菌叶斑病(大豆灰斑病菌(*Cercospora sojina*))、锈病(豆薯层锈菌(*phakopsora pachyrhizi*))、根茎腐病(大豆疫霉根腐病菌(*Phytophthora sojae*))、由丝核菌属地上部枯萎病(立枯丝核菌(*Rhizoctonia solani*))、褐色轮纹病(棒孢叶斑病菌(*Corynespora cassiicola*))、以及菌核病(核盘菌(*Sclerotinia sclerotiorum*));

[0250] 菜豆病害:炭疽病(炭疽病菌(*Colletotrichum lindemthianum*));

[0251] 花生病害:黑斑病(球座尾孢(*Cercospora personata*))、褐斑病(落花生尾孢(*Cercospora arachidicola*))、以及白绢病(白绢菌(*Sclerotium rolfsii*));

[0252] 豌豆病害:白粉病(豌豆白粉菌(*Erysiphe pisi*));

[0253] 马铃薯病害:早疫病(茄链格孢(*Alternaria solani*))、晚疫病(致病疫霉(*Phytophthora infestans*))、缢腐病(马铃薯疫霉缢腐病菌(*Phytophthora Erythroseptica*))、以及粉状疮痂病(马铃薯粉状疮痂病菌(*Spongospora subterraneanf. sp. subterranea*));

[0254] 草莓病害:白粉病(白粉菌属(*Sphaerotheca humuli*))、以及炭疽病(围小丛壳菌(*Glomerella cingulata*));

[0255] 茶树病害:网饼病(网状外担菌(*Exobasidium reticulatum*))、白星病(茶白星病菌(*Elsinoe leucospila*))、轮斑病(拟盘多毛孢属真菌(*Pestalotiopsis sp.*))以及炭疽

病(炭疽病菌(*Colletotrichum theae-sinensis*));

[0256] 烟草病害:褐斑病(长柄链格孢(*Alternaria longipes*))、白粉病(二孢白粉菌(*Erysiphe cichoracearum*))、炭疽病(烟草炭疽菌(*Colletotrichum tabacum*))、霜霉病(烟草霜霉(*Peronospora tabacina*))、以及黑胫病(烟草疫霉(*Phytophthora nicotlanae*));

[0257] 油菜籽病害:菌核病(核盘菌(*Sclerotinia sclerotiorum*))、以及立枯丝核菌苗枯病(立枯丝核菌(*Rhizoctonia solani*));

[0258] 棉花病害:由立枯丝核菌苗枯病(立枯丝核菌(*Rhizoctonia solani*));

[0259] 甜菜病害:尾孢叶斑病(甜菜生尾孢菌(*Cercospora beticola*))、叶枯病(稻纹枯病原菌(*Thanatephorus cucumeris*))、根腐病(稻纹枯病原菌(*Thanatephorus cucumeris*))、以及丝囊菌根腐病(黑腐丝囊霉(*Aphanomyces cochlioides*));

[0260] 蔷薇病害:黑斑病(蔷薇双壳菌(*Diplocarpon rosae*))、白粉病(蔷薇单囊壳(*Sphaerotheca pannosa*))、以及霜霉病(蔷薇霜霉(*Peronospora sparsa*));

[0261] 菊病害:霜霉病(莴苣盘霜霉(*Bremia lactucae*))、叶枯病(菊壳针孢(*Septoria chrysanthemi-indici*))、以及白锈病(堀氏菊柄锈菌(*Puccinia horiana*))、叶枯病(菊壳针孢(*Septoria chrysanthemi-indici*))、以及白锈病(堀氏菊柄锈菌(*Puccinia horiana*));

[0262] 各种作物病害:由腐霉属(*Pythium* spp.) (瓜果腐霉(*Pythium aphanidermatum*)、德巴利腐霉(*Pythium debarianum*)、畸雌腐霉(*Pythium irregulare*)以及终极腐霉(*Pythium ultimum*))导致的病害、灰霉病(灰葡萄孢石竹变种(*Botrytis cinerea*))、以及菌核病(核盘菌(*Sclerotinia sclerotiorum*));

[0263] 日本萝卜病害:链格孢叶斑病(甘蓝链格孢(*Alternaria brassicicola*));

[0264] 草坪病害:币斑病(银斑病病菌(*Sclerotinia homeocarpa*))、褐斑病以及巨斑病(立枯丝核菌(*Rhizoctonia solani*));

[0265] 香蕉病害:黑条叶斑病(香蕉黑条叶斑病菌(*Mycosphaerella fijiensis*))、香蕉生球腔菌(*Mycosphaerella musicola*));

[0266] 由曲霉属(*Aspergillus* spp.)、青霉属(*Penicillium* spp.)、镰刀霉属(*Fusarium* spp.)、赤霉属(*Gibberella* spp.)、木霉属(*Tricoderma* spp.)、串珠霉属(*Thielaviopsis* spp.)、根霉属(*Rhizopus* spp.)、毛霉属(*Mucor* spp.)、伏革菌属(*Corticium* spp.)、茎点霉属(*Phoma* spp.)、丝核菌属(*Rhizoctonia* spp.)或二孢霉属(*Diplodia* spp.)引起的种子病害或在各种植物生长的早期阶段的病害;以及

[0267] 由杆菌(*Polymixa*)属或油壶菌(*Olpidium*)属传播的多种植物的病毒病害;等等。

## 实施例

[0268] 接着,以下用于本发明的四唑啉酮化合物的方法,以及包括制剂例和试验例的实施例,用于更详细地说明本发明,其不应当意在限制本发明。

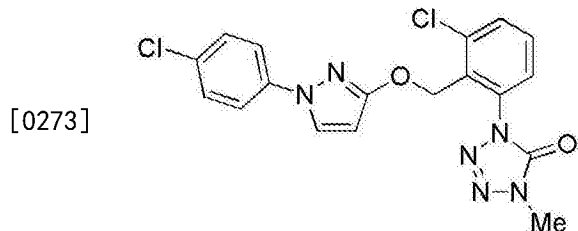
[0269] 首先,示出用于本发明的四唑啉酮化合物的制备例。

[0270] 制备例1

[0271] 将1.21g的1-(2-溴甲基-3-氯苯基)-4-甲基-1,4-二氢四唑-5-酮(描述于参考制备例3)、0.78g的1-(4-氯苯基)-1H-吡唑-3-醇、0.66g的碳酸钾和30mL乙腈的混合物在加热

回流下搅拌四小时。向静置冷却后的反应混合物中加入水,并将混合物用乙酸乙酯萃取。将有机层用水和饱和盐水洗涤,经无水硫酸镁干燥,并随后在减压下浓缩。对所得的残余物进行硅胶柱色谱,得到0.61g的1-(2-[[1-(4-氯苯基)-1H-吡唑-3-基]氧基甲基]-3-氯苯基)-4-甲基-1,4-二氢四唑-5-酮(在下文中称为本发明的四唑啉酮化合物1)。

[0272] 本发明的四唑啉酮化合物1

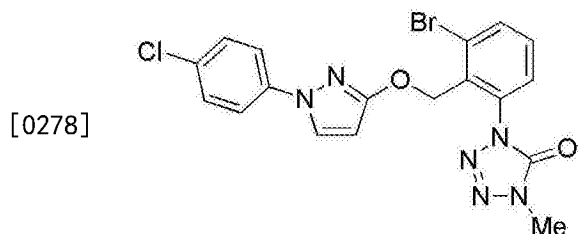


[0274]  $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)\delta(\text{ppm}): 7.64(1\text{H}, \text{d}, J=2.7\text{Hz}), 7.62-7.60(1\text{H}, \text{m}), 7.53-7.49(2\text{H}, \text{m}), 7.45(1\text{H}, \text{t}, J=8.0\text{Hz}), 7.39-7.35(3\text{H}, \text{m}), 5.80(1\text{H}, \text{d}, J=2.7\text{Hz}), 5.54(2\text{H}, \text{s}), 3.61(3\text{H}, \text{s})$ 。

[0275] 制备例2

[0276] 将18.5g的1-(2-溴甲基-3-溴苯基)-4-甲基-1,4-二氢四唑-5-酮(描述于参考制备例6中)、10.4g的1-(4-氯苯基)-1H-吡唑-3-醇、8.8g的碳酸钾和400mL乙腈的混合物在加热回流下搅拌四小时。向静置冷却后的反应混合物中加入水,并将混合物用乙酸乙酯萃取。将有机层用水和饱和盐水洗涤,经无水硫酸镁干燥,并随后在减压下浓缩。对所得的残余物进行硅胶柱色谱,24.6g的得到1-(2-[[1-(4-氯苯基)-1H-吡唑-3-基]氧基甲基]-3-溴苯基)-4-甲基-1,4-二氢四唑-5-酮(在下文中称为本发明的四唑啉酮化合物2)。

[0277] 本发明的四唑啉酮化合物2



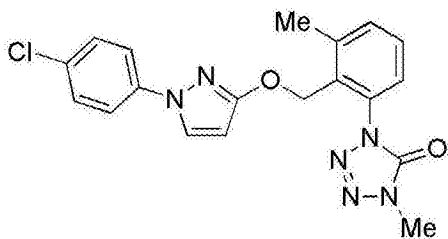
[0279]  $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)\delta(\text{ppm}): 7.81-7.79(1\text{H}, \text{m}), 7.65(1\text{H}, \text{d}, J=2.4\text{Hz}), 7.54-7.50(2\text{H}, \text{m}), 7.42-7.35(4\text{H}, \text{m}), 5.81(1\text{H}, \text{d}, J=2.4\text{Hz}), 5.53(2\text{H}, \text{s}), 3.60(3\text{H}, \text{s})$ 。

[0280] 制备例3

[0281] 将0.92g的本发明的四唑啉酮化合物2(描述于制备例2)、0.18g的甲基硼酸、1.27g的磷酸三钾、0.11mL的水、0.16g的[1,1'-双(二苯基膦基)二茂铁]-二氯化钡(II)二氯甲烷配合物和7mL二噁烷的混合物在加热回流下搅拌1.5小时。向冷却后的反应溶液中加入水,并将混合物用乙酸乙酯萃取。将有机层用水和饱和盐水洗涤,经硫酸镁干燥,并随后在减压下浓缩。对所得的残余物进行硅胶柱色谱,得到0.27g的1-(2-[[1-(4-氯苯基)-1H-吡唑-3-基]氧基甲基]-3-甲基苯基)-4-甲基-1,4-二氢四唑-5-酮(在下文中称为本发明的四唑啉酮化合物3)。

[0282] 本发明的四唑啉酮化合物3

[0283]



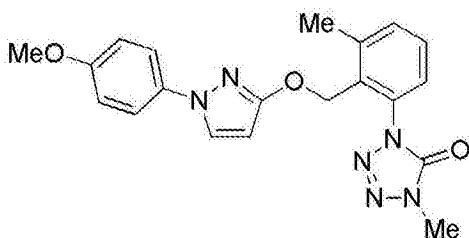
[0284]  $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)\delta(\text{ppm}): 7.64(1\text{H}, \text{d}, J=2.7\text{Hz}), 7.52-7.49(2\text{H}, \text{m}), 7.42-7.35(4\text{H}, \text{m}), 7.27-7.24(1\text{H}, \text{m}), 5.82(1\text{H}, \text{d}, J=2.7\text{Hz}), 5.33(2\text{H}, \text{s}), 3.63(3\text{H}, \text{s}), 2.56(3\text{H}, \text{s})$ 。

[0285] 制备例4

[0286] 将0.30g的1-(2-溴甲基-3-甲基苯基)-4-甲基-1,4-二氢四唑-5-酮(描述于参考制备例12)、0.21g的1-(4-甲氧基苯基)-1H-吡唑-3-醇、0.19g的碳酸钾和10ml乙腈的混合物在加热回流下搅拌两小时。向静置冷却后的反应混合物中加入水,并将混合物用乙酸乙酯萃取。将有机层用水和饱和盐水洗涤,经无水硫酸镁干燥,并随后在减压下浓缩。对所得的残余物进行硅胶柱色谱,得到0.28g的1-(2-[[1-(4-甲氧基苯基)-1H-吡唑-3-基]氧基甲基]-3-甲基苯基)-4-甲基-1,4-二氢四唑-5-酮(在下文中称为本发明的四唑啉酮化合物4)。

[0287] 本发明的四唑啉酮化合物4

[0288]



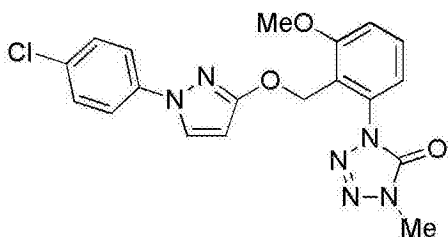
[0289]  $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)\delta(\text{ppm}): 7.57(1\text{H}, \text{d}, J=2.7\text{Hz}), 7.49-7.44(2\text{H}, \text{m}), 7.39-7.36(2\text{H}, \text{m}), 7.27-7.23(1\text{H}, \text{m}), 6.96-6.91(2\text{H}, \text{m}), 5.77(1\text{H}, \text{d}, J=2.7\text{Hz}), 5.32(2\text{H}, \text{s}), 3.83(3\text{H}, \text{s}), 3.61(3\text{H}, \text{s}), 2.56(3\text{H}, \text{s})$ 。

[0290] 制备例5

[0291] 将1.20g的1-(2-溴甲基-3-甲氧基苯基)-4-甲基-1,4-二氢四唑-5-酮(描述于参考制备例9)、0.78g的1-(4-氯苯基)-1H-吡唑-3-醇、0.66g的碳酸钾和30ml乙腈的混合物在加热回流下搅拌四小时。向静置冷却后的反应混合物中加入水,并将混合物用乙酸乙酯萃取。将有机层用水和饱和盐水洗涤,经无水硫酸镁干燥,并随后在减压下浓缩。对所得的残余物进行硅胶柱色谱,得到0.97g的1-(2-[[1-(4-氯苯基)-1H-吡唑-3-基]氧基甲基]-3-甲氧基苯基)-4-甲基-1,4-二氢四唑-5-酮(在下文中称为本发明的四唑啉酮化合物5)。

[0292] 本发明的四唑啉酮化合物5

[0293]



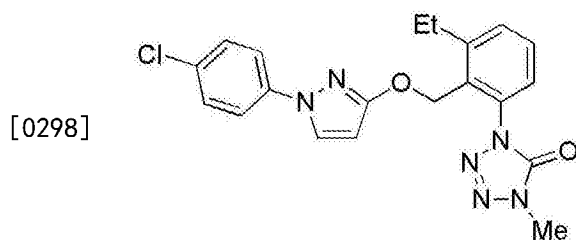
[0294]  $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)\delta(\text{ppm}): 7.63(1\text{H}, \text{d}, J=2.7\text{Hz}), 7.53-7.49(2\text{H}, \text{m}), 7.46(1\text{H}, \text{dd}, J=$

8.5, 8.0Hz), 7.38-7.34(2H, m), 7.08(1H, d, J=8.5Hz), 7.04(1H, d, J=8.0Hz), 5.80(1H, d, J=2.7Hz), 5.43(2H, s), 3.92(3H, s), 3.57(3H, s)。

[0295] 制备例6

[0296] 将0.92g的本发明的四唑啉酮化合物2(描述于制备例2)、0.22g的乙基硼酸、1.27g的磷酸三钾、0.11mL的水、0.16g的[1,1'-双(二苯基膦基)二茂铁]-二氯化钡(II)二氯甲烷配合物和15mL二噁烷的混合物在加热回流下搅拌两小时。向冷却后的反应溶液中加入水,并将混合物用乙酸乙酯萃取。将有机层用水和饱和盐水洗涤,经无水硫酸镁干燥,并随后在减压下浓缩。对所得的残余物进行硅胶柱色谱,得到0.24g的1-(2-[[1-(4-氯苯基)-1H-吡唑-3-基]氧基甲基]-3-乙基苯基)-4-甲基-1,4-二氢四唑-5-酮(在下文中称为本发明的四唑啉酮化合物6)。

[0297] 本发明的四唑啉酮化合物6

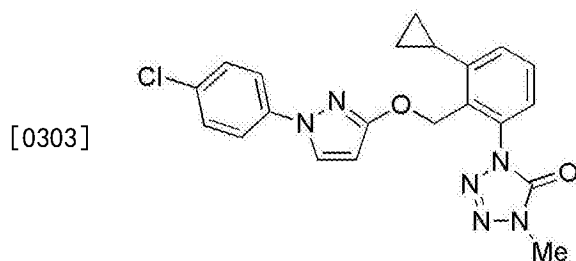


[0299]  $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)\delta(\text{ppm}): 7.65(1\text{H}, \text{d}, J=2.7\text{Hz}), 7.53-7.49(2\text{H}, \text{m}), 7.47-7.42(2\text{H}, \text{m}), 7.39-7.35(2\text{H}, \text{m}), 7.27-7.24(1\text{H}, \text{m}), 5.81(1\text{H}, \text{d}, J=2.7\text{Hz}), 5.34(2\text{H}, \text{s}), 3.61(3\text{H}, \text{s}), 2.90(2\text{H}, \text{q}, J=7.6\text{Hz}), 1.30(3\text{H}, \text{t}, J=7.6\text{Hz})。$

[0300] 制备例7

[0301] 将0.92g的本发明的四唑啉酮化合物2(描述于制备例2)、0.26g的环丙基硼酸、1.27g的磷酸三钾、0.11mL的水、0.16g的[1,1'-双(二苯基膦基)二茂铁]-二氯化钡(II)二氯甲烷配合物和7mL二噁烷的混合物在加热回流下搅拌1.5小时。向冷却后的反应溶液中加入水,并将混合物用乙酸乙酯萃取。将有机层用水和饱和盐水洗涤,经无水硫酸镁干燥,并随后在减压下浓缩。对所得的残余物进行硅胶柱色谱,得到0.35g的1-(2-[[1-(4-氯苯基)-1H-吡唑-3-基]氧基甲基]-3-环丙基苯基)-4-甲基-1,4-二氢四唑-5-酮(在下文中称为本发明的四唑啉酮化合物7)。

[0302] 本发明的四唑啉酮化合物7



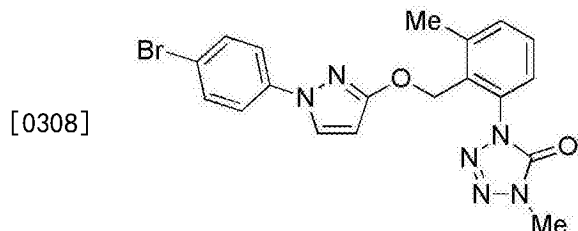
[0304]  $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)\delta(\text{ppm}): 7.63(1\text{H}, \text{d}, J=2.7\text{Hz}), 7.51-7.46(2\text{H}, \text{m}), 7.41-7.37(1\text{H}, \text{m}), 7.36-7.32(2\text{H}, \text{m}), 7.24-7.21(2\text{H}, \text{m}), 5.80(1\text{H}, \text{d}, J=2.7\text{Hz}), 5.53(2\text{H}, \text{s}), 3.58(3\text{H}, \text{s}), 2.26-2.19(1\text{H}, \text{m}), 1.03-0.99(2\text{H}, \text{m}), 0.78-0.74(2\text{H}, \text{m})。$

[0305] 制备例8

[0306] 将0.30g的1-(2-溴甲基-3-甲基苯基)-4-甲基-1,4-二氢四唑-5-酮(描述于参考

制备例12)、0.27g的1-(4-溴苯基)-1H-吡唑-3-醇、0.19g的碳酸钾和10mL乙腈的混合物在加热回流下搅拌四小时。向静置冷却后的反应混合物中加入水,并将混合物用乙酸乙酯萃取。将有机层用水和饱和盐水洗涤,经无水硫酸镁干燥,并随后在减压下浓缩。对所得的残余物进行硅胶柱色谱,得到0.37g的1-(2-[[1-(4-溴苯基)-1H-吡唑-3-基]氧基甲基]-3-甲基苯基)-4-甲基-1,4-二氢四唑-5-酮(在下文中称为本发明的四唑啉酮化合物8)。

[0307] 本发明的四唑啉酮化合物8

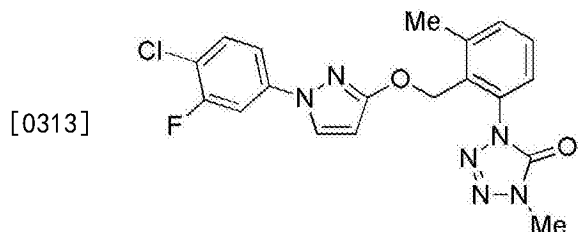


[0309]  $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)\delta(\text{ppm}): 7.64(1\text{H}, \text{d}, J=2.4\text{Hz}), 7.53-7.49(2\text{H}, \text{m}), 7.45-7.37(4\text{H}, \text{m}), 7.27-7.24(1\text{H}, \text{m}), 5.82(1\text{H}, \text{d}, J=2.4\text{Hz}), 5.33(2\text{H}, \text{s}), 3.62(3\text{H}, \text{s}), 2.55(3\text{H}, \text{s})$ 。

[0310] 制备例9

[0311] 将0.49g的1-(2-[[1H-吡唑-3-基]氧基甲基]-3-甲基苯基)-4-甲基-1,4-二氢四唑-5-酮(描述于参考制备例14),0.33g的4-氯-3-氟苯基硼酸、0.51g的乙酸铜(II)、0.28g的吡啶、1.00g的分子筛4A和10mL乙腈的混合物在加热回流下搅拌四十八小时。向静置冷却后的反应混合物中加入水,并将混合物用乙酸乙酯萃取。将有机层用水和饱和盐水洗涤,经无水硫酸镁干燥,并随后在减压下浓缩。对所得的残余物进行硅胶柱色谱,得到0.12g的1-(2-[[1-(4-氯-3-氟苯基)-1H-吡唑-3-基]氧基甲基]-3-甲基苯基)-4-甲基-1,4-二氢四唑-5-酮(在下文中称为本发明的四唑啉酮化合物9)。

[0312] 本发明的四唑啉酮化合物9



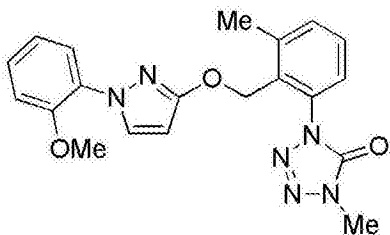
[0314]  $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)\delta(\text{ppm}): 7.64(1\text{H}, \text{d}, J=2.7\text{Hz}), 7.44-7.38(4\text{H}, \text{m}), 7.28-7.23(2\text{H}, \text{m}), 5.84(1\text{H}, \text{d}, J=2.7\text{Hz}), 5.33(2\text{H}, \text{s}), 3.65(3\text{H}, \text{s}), 2.56(3\text{H}, \text{s})$ 。

[0315] 制备例10

[0316] 将1-(2-溴甲基-3-甲基苯基)-4-甲基-1,4-二氢四唑-5-酮(描述于参考制备例12)0.30g、1-(2-甲氧基苯基)-1H-吡唑-3-醇0.20g、碳酸钾0.19g和乙腈10mL的混合物在加热回流下搅拌四小时。向静置冷却后的反应混合物中加入水,并将混合物用乙酸乙酯萃取。将有机层用水和饱和盐水洗涤,经无水硫酸镁干燥,并随后在减压下浓缩。对所得的残余物进行硅胶柱色谱,得到0.23g的1-(2-[[1-(2-甲氧基苯基)-1H-吡唑-3-基]氧基甲基]-3-甲基苯基)-4-甲基-1,4-二氢四唑-5-酮(在下文中称为本发明的四唑啉酮化合物10)。

[0317] 本发明的四唑啉酮化合物10

[0318]



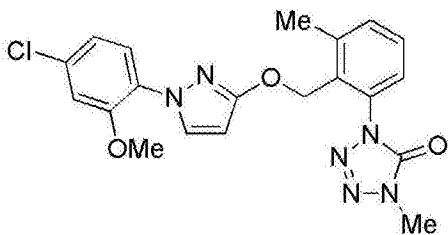
[0319]  $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)\delta(\text{ppm}): 7.89(1\text{H}, \text{d}, J=2.5\text{Hz}), 7.70(1\text{H}, \text{dd}, J=8.0, 1.6\text{Hz}), 7.41-7.37(2\text{H}, \text{m}), 7.26-7.18(2\text{H}, \text{m}), 7.06-6.99(2\text{H}, \text{m}), 5.76(1\text{H}, \text{d}, J=2.5\text{Hz}), 5.32(2\text{H}, \text{s}), 3.88(3\text{H}, \text{s}), 3.61(3\text{H}, \text{s}), 2.55(3\text{H}, \text{s})$ 。

[0320] 制备例11

[0321] 将1-(2-[[1H-吡唑-3-基]氧基甲基]-3-甲基苯基)-4-甲基-1,4-二氢四唑-5-酮(描述于参考制备例14)1.00g、4-氯-2-甲氧基苯基硼酸0.78g、乙酸铜(II)0.98g、吡啶0.59mL、分子筛4A 1.50g和乙腈15mL的混合物在加热回流下搅拌十五小时。向静置冷却后的反应混合物中加入水,并将混合物用乙酸乙酯萃取。将有机层用水和饱和盐水洗涤,经无水硫酸镁干燥,并随后在减压下浓缩。对所得的残余物进行硅胶柱色谱,得到0.15g的1-(2-[[1-(4-氯-2-甲氧基苯基)-1H-吡唑-3-基]氧基甲基]-3-甲基苯基)-4-甲基-1,4-二氢四唑-5-酮(在下文中称为本发明的四唑啉酮化合物11)。

[0322] 本发明的四唑啉酮化合物11

[0323]



[0324]  $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)\delta: 7.87(1\text{H}, \text{d}, J=2.5\text{Hz}), 7.65(1\text{H}, \text{d}, J=8.5\text{Hz}), 7.42-7.37(2\text{H}, \text{m}), 7.26-7.24(1\text{H}, \text{m}), 7.03(1\text{H}, \text{dd}, J=8.5, 2.3\text{Hz}), 6.99(1\text{H}, \text{d}, J=2.3\text{Hz}), 5.77(1\text{H}, \text{d}, J=2.5\text{Hz}), 5.30(2\text{H}, \text{s}), 3.89(3\text{H}, \text{s}), 3.63(3\text{H}, \text{s}), 2.55(3\text{H}, \text{s})$ 。

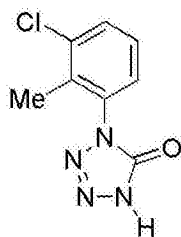
[0325] 接着,如下作为参考制备例示出用于制备上述本发明的四唑啉酮化合物的中间体的方法。

[0326] 参考制备例1

[0327] 在冰冷却下向N,N-二甲基甲酰胺250mL中加入无水氯化铝21.9g,并将混合物搅拌十五分钟。向其中加入叠氮化钠10.7g并将混合物搅拌十五分钟。向其中随后加入1-氯-3-异氰酸基-2-甲基苯25.0g,并将所得的混合物在80℃加热五小时。将冷却后的反应溶液在搅拌下添加至亚硝酸钠35g、水2L和冰500g的混合物中。将混合物用10%盐酸酸化并用乙酸乙酯萃取。将有机层用水和饱和盐水洗涤,经无水硫酸镁干燥,并随后在减压下浓缩,得到17.0g的1-(2-甲基-3-氯苯基)-1,4-二氢四唑-5-酮。

[0328] 1-(2-甲基-3-氯苯基)-1,4-二氢四唑-5-酮

[0329]



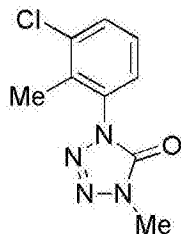
[0330]  $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)\delta(\text{ppm}): 2.32(3\text{H}, \text{s}), 7.28-7.36(2\text{H}, \text{m}), 7.57(1\text{H}, \text{dd}, J=6.8, 2.2\text{Hz}), 13.08(1\text{H}, \text{s})$ 。

[0331] 参考制备例2

[0332] 在冰冷却下向1-(2-甲基-3-氯苯基)-1,4-二氢四唑-5-酮(描述于参考制备例1) 10.00g和N,N-二甲基甲酰胺100mL的混合物中加入60%氢化钠2.30g。将混合物升至室温并搅拌一小时。在冰冷却下向反应混合物加入甲基碘3.2mL。将混合物升至室温并搅拌十四小时。向反应混合物加入水,并将混合物用乙酸乙酯萃取。将有机层用10%盐酸、水和饱和盐水洗涤,并经无水硫酸镁干燥,并随后在减压下浓缩。对所得的残余物进行硅胶柱色谱,得到1.56g的1-(2-甲基-3-氯苯基)-4-甲基-1,4-二氢四唑-5-酮。

[0333] 1-(2-甲基-3-氯苯基)-4-甲基-1,4-二氢四唑-5-酮

[0334]



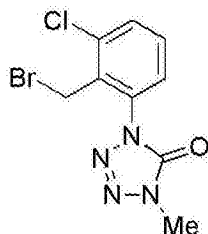
[0335]  $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)\delta(\text{ppm}): 2.30(3\text{H}, \text{s}), 3.73(3\text{H}, \text{s}), 7.27(1\text{H}, \text{d}, J=2.7\text{Hz}), 7.28(1\text{H}, \text{d}, J=7.1\text{Hz}), 7.52(1\text{H}, \text{dd}, J=2.7, 6.8\text{Hz})$ 。

[0336] 参考制备例3

[0337] 将1-(2-甲基-3-氯苯基)-4-甲基-1,4-二氢四唑-5-酮(描述于参考制备例2) 1.56g、1,1'-偶氮双(环己烷-1-腈)0.34g、N-溴琥珀酰亚胺1.42g和氯苯30mL的混合物在加热回流下搅拌五小时。向冷却后的反应溶液加入水,并将混合物用乙酸乙酯萃取。将有机层用水和饱和盐水洗涤,经无水硫酸镁干燥,并随后在减压下浓缩。对所得的残余物进行硅胶柱色谱,得到1.94g的1-(2-溴甲基-3-氯苯基)-4-甲基-1,4-二氢四唑-5-酮。

[0338] 1-(2-溴甲基-3-氯苯基)-4-甲基-1,4-二氢四唑-5-酮

[0339]



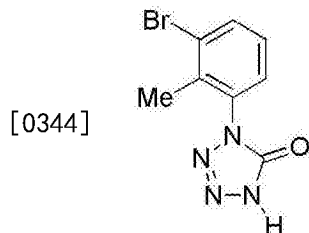
[0340]  $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)\delta(\text{ppm}): 3.76(3\text{H}, \text{s}), 4.69(2\text{H}, \text{s}), 7.35(1\text{H}, \text{dd}, J=1.2, 8.1\text{Hz}), 7.43(1\text{H}, \text{t}, J=8.1\text{Hz}), 7.58(1\text{H}, \text{dd}, J=1.2, 8.1\text{Hz})$ 。

[0341] 参考制备例4

[0342] 在冰冷却下向N,N-二甲基甲酰胺220mL中加入无水氯化铝19.7g,并将混合物搅拌

十五分钟。向其中加入叠氮化钠9.6g并将混合物搅拌十五分钟。随后向其中加入1-溴-3-异氰酸基-2-甲基苯30.3g,并将所得的混合物在80℃加热五小时。将冷却后的反应溶液在搅拌下添加至亚硝酸钠33g、水2L和冰500g的混合物中。将混合物用10%盐酸酸化,并用乙酸乙酯萃取。将有机层用水和饱和盐水洗涤,并随后经无水硫酸镁干燥,并随后在减压下浓缩,得到31.4g的1-(2-甲基-3-溴苯基)-1,4-二氢四唑-5-酮。

[0343] 1-(2-甲基-3-溴苯基)-1,4-二氢四唑-5-酮

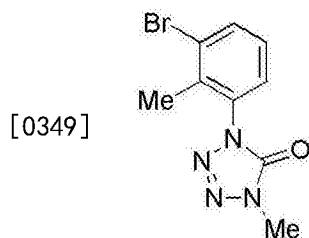


[0345]  $^1\text{H-NMR}(\text{DMSO-d}_6)\delta(\text{ppm}): 2.22(3\text{H}, \text{s}), 7.34(1\text{H}, \text{t}, J=7.2\text{Hz}), 7.49(1\text{H}, \text{dd}, J=8.2, 1.1\text{Hz}), 7.82(1\text{H}, \text{dd}, J=8.0, 1.0\text{Hz}), 14.72(1\text{H}, \text{s})$ 。

[0346] 参考制备例5

[0347] 在冰冷却下,向1-(2-甲基-3-溴苯基)-1,4-二氢四唑-5-酮(描述于参考制备例4)31.40g和N,N-二甲基甲酰胺250mL的混合物中,加入60%氢化钠5.90g。将反应混合物升至室温,并搅拌一小时。在冰冷却下向反应混合物加入甲基碘8.4mL。将混合物升至室温,并搅拌十四小时。向反应混合物加入水,并将混合物用乙酸乙酯萃取。将有机层用10%盐酸、水和饱和盐水洗涤,并经无水硫酸镁干燥,并随后在减压下浓缩。对所得的残余物进行硅胶柱色谱,得到8.47g的1-(2-甲基-3-溴苯基)-4-甲基-1,4-二氢四唑-5-酮。

[0348] 1-(2-甲基-3-溴苯基)-4-甲基-1,4-二氢四唑-5-酮



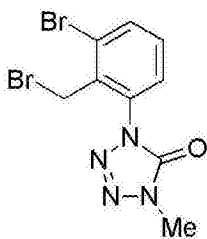
[0350]  $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)\delta(\text{ppm}): 2.33(3\text{H}, \text{s}), 3.73(3\text{H}, \text{s}), 7.21(1\text{H}, \text{dt}, J=0.5, 7.8\text{Hz}), 7.30(1\text{H}, \text{dd}, J=1.0, 8.0\text{Hz}), 7.71(1\text{H}, \text{dd}, J=1.2, 8.3\text{Hz})$ 。

[0351] 参考制备例6

[0352] 将1-(2-甲基-3-溴苯基)-4-甲基-1,4-二氢四唑-5-酮(描述于参考制备例5)8.47g、1,1'-偶氮双(环己烷-1-腈)1.54g、N-溴琥珀酰亚胺6.44g和氯苯125mL的混合物在加热回流下搅拌五小时。向冷却后的反应溶液加入水,并将所得的混合物用乙酸乙酯萃取。将有机层用水和饱和盐水洗涤,并经无水硫酸镁干燥,并随后在减压下浓缩。对所得的残余物进行硅胶柱色谱,得到7.52g的1-(2-溴甲基-3-溴苯基)-4-甲基-1,4-二氢四唑-5-酮。

[0353] 1-(2-溴甲基-3-溴苯基)-4-甲基-1,4-二氢四唑-5-酮

[0354]



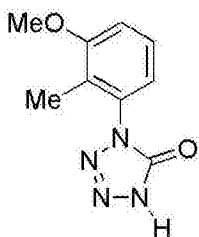
[0355]  $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)\delta(\text{ppm}): 3.76(3\text{H}, \text{s}), 4.71(2\text{H}, \text{s}), 7.34(1\text{H}, \text{t}, J=7.8\text{Hz}), 7.38(1\text{H}, \text{dd}, J=8.0, 1.7\text{Hz}), 7.77(1\text{H}, \text{dd}, J=7.8, 1.7\text{Hz})$ 。

[0356] 参考制备例7

[0357] 在冰冷却下向N,N-二甲基甲酰胺180mL中加入无水氯化铝16.0g,并将混合物搅拌十五分钟。向其中加入叠氮化钠7.8g并将混合物搅拌十五分钟。随后向其中加入1-甲氧基-3-异氰酸基-2-甲基苯17.0g,并将所得的混合物在80°C加热4.5小时。将冷却后的反应溶液伴随搅拌添加至亚硝酸钠25g、水2L和冰500g的混合物。将混合物用10%盐酸酸化并用乙酸乙酯萃取。将有机层用水和饱和盐水洗涤,经无水硫酸镁干燥,并随后在减压下浓缩,得到16.2g的1-(2-甲基-3-甲氧基苯基)-1,4-二氢四唑-5-酮。

[0358] 1-(2-甲基-3-甲氧基苯基)-1,4-二氢四唑-5-酮

[0359]



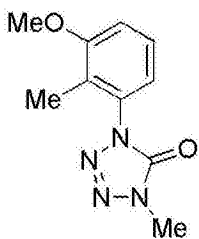
[0360]  $^1\text{H-NMR}(\text{DMSO-d}_6)\delta(\text{ppm}): 1.99(3\text{H}, \text{s}), 3.87(3\text{H}, \text{s}), 7.01(1\text{H}, \text{d}, J=8.1\text{Hz}), 7.17(1\text{H}, \text{d}, J=8.1\text{Hz}), 7.36(1\text{H}, \text{t}, J=8.3\text{Hz}), 14.63(1\text{H}, \text{s})$ 。

[0361] 参考制备例8

[0362] 在冰冷却下向1-(2-甲基-3-甲氧基苯基)-1,4-二氢四唑-5-酮(描述于参考制备例7)10.00g和N,N-二甲基甲酰胺100mL的混合物加入60%氢化钠2.47g。将反应混合物升至室温并搅拌十四小时。在冰冷却下向反应混合物加入甲基碘3.5mL。将混合物升至室温并搅拌一小时。在冰冷却下向反应混合物加入甲基碘3.5mL。将混合物升至室温并搅拌十四小时。向反应混合物加入水,并将混合物用乙酸乙酯萃取。将有机层用10%盐酸、水和饱和盐水洗涤,经无水硫酸镁干燥,并随后在减压下浓缩。对所得的残余物进行硅胶柱色谱,得到2.19g的1-(2-甲基-3-甲氧基苯基)-4-甲基-1,4-二氢四唑-5-酮。

[0363] 1-(2-甲基-3-甲氧基苯基)-4-甲基-1,4-二氢四唑-5-酮

[0364]

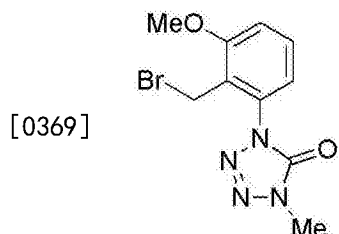


[0365]  $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)\delta(\text{ppm}): 2.11(3\text{H}, \text{s}), 3.72(3\text{H}, \text{s}), 3.88(3\text{H}, \text{s}), 6.95(1\text{H}, \text{d}, J=8.2\text{Hz}), 6.98(1\text{H}, \text{d}, J=8.5\text{Hz}), 7.29(1\text{H}, \text{t}, J=8.2\text{Hz})$

[0366] 参考制备例9

[0367] 将1-(2-甲基-3-甲氧基苯基)-4-甲基-1,4-二氢四唑-5-酮(描述于参考制备例8) 2.19g、1,1'-偶氮双(环己烷-1-腈)0.52g、N-溴琥珀酰亚胺2.16g和氯苯40mL的混合物在加热回流下搅拌五小时。向冷却后的反应溶液加入水,并将所得的混合物用乙酸乙酯萃取。将有机层用水和饱和盐水洗涤,经无水硫酸镁干燥,并随后在减压下浓缩。对所得的残余物进行硅胶柱色谱,得到2.36g的1-(2-溴甲基-3-甲氧基苯基)-4-甲基-1,4-二氢四唑-5-酮。

[0368] 1-(2-溴甲基-3-甲氧基苯基)-4-甲基-1,4-二氢四唑-5-酮

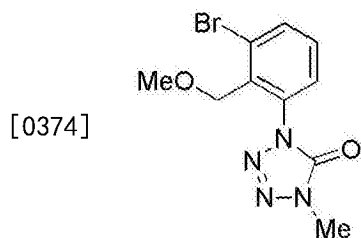


[0370]  $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)\delta(\text{ppm}): 3.74(3\text{H}, \text{s}), 3.96(3\text{H}, \text{s}), 4.93(2\text{H}, \text{s}), 7.02(1\text{H}, \text{dd}, J=1.0, 8.5\text{Hz}), 7.04(1\text{H}, \text{d}, J=9.0\text{Hz}), 7.43(1\text{H}, \text{t}, J=8.1\text{Hz})$ 。

[0371] 参考制备例10

[0372] 将1-(2-溴甲基-3-溴苯基)-4-甲基-1,4-二氢四唑-5-酮(描述于参考制备例6) 45.0g、甲醇钠37.4g和四氢呋喃600mL的混合物在室温搅拌三小时。向反应混合物加入饱和的碳酸氢钠水溶液,并将所得的混合物用乙酸乙酯萃取。将有机层用饱和的碳酸氢钠水溶液洗涤,并随后经无水硫酸钠干燥。将混合物在减压下浓缩,得到36.2g的1-(2-甲氧基甲基-3-溴苯基)-4-甲基-1,4-二氢四唑-5-酮。

[0373] 1-(2-甲氧基甲基-3-溴苯基)-4-甲基-1,4-二氢四唑-5-酮



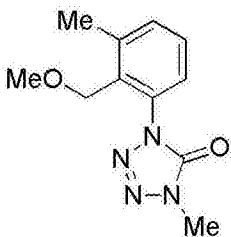
[0375]  $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)\delta(\text{ppm}): 3.23(3\text{H}, \text{s}), 3.72(3\text{H}, \text{s}), 4.67(2\text{H}, \text{s}), 7.33(1\text{H}, \text{t}, J=7.8\text{Hz}), 7.38(1\text{H}, \text{dd}, J=1.2, 8.1\text{Hz}), 7.76(1\text{H}, \text{dd}, J=1.5, 7.8\text{Hz})$ 。

[0376] 参考制备例11

[0377] 将1-(2-甲氧基甲基-3-溴苯基)-4-甲基-1,4-二氢四唑-5-酮(描述于参考制备例10)36.2g、甲基硼酸23.2g、氟化铯66.7g、[1,1'-双(二苯基膦基)二茂铁]二氯化钡(II)二氯甲烷加合物10.6g和二噁烷500mL的混合物在90℃搅拌5.5小时。将冷却后的反应混合物过滤,并将滤液在减压下浓缩。对所得的残余物进行硅胶柱色谱,得到25.6g的1-(2-甲氧基甲基-3-甲氧基苯基)-4-甲基-1,4-二氢四唑-5-酮。

[0378] 1-(2-甲氧基甲基-3-甲氧基苯基)-4-甲基-1,4-二氢四唑-5-酮

[0379]



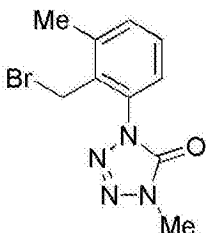
[0380]  $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)\delta(\text{ppm}): 2.48(3\text{H}, \text{s}), 3.23(3\text{H}, \text{s}), 3.72(3\text{H}, \text{s}), 4.42(2\text{H}, \text{s}), 7.21(1\text{H}, \text{t}, J=5.1\text{Hz}), 7.35(2\text{H}, \text{d}, J=4.8\text{Hz})$ 。

[0381] 参考制备例12

[0382] 将1-(2-甲氧基甲基-3-甲基苯基)-4-甲基-1,4-二氢四唑-5-酮(描述于参考制备例11)25.6g、乙酸50mL和25%溴化氢-乙酸溶液50mL的混合物在65°C搅拌一小时。向反应混合物加入饱和盐水,并将混合物用乙酸乙酯萃取。将有机层用饱和的碳酸氢钠水溶液洗涤,并随后经无水硫酸钠干燥。将混合物在减压下浓缩,得到27.9g的1-(2-溴甲基-3-甲基苯基)-4-甲基-1,4-二氢四唑-5-酮。

[0383] 1-(2-溴甲基-3-甲基苯基)-4-甲基-1,4-二氢四唑-5-酮

[0384]

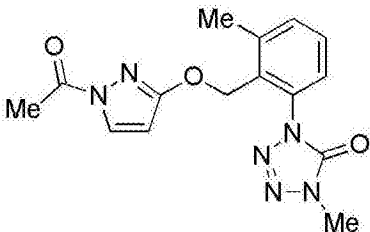


[0385]  $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)\delta(\text{ppm}): 2.51(3\text{H}, \text{s}), 3.75(3\text{H}, \text{s}), 4.51(2\text{H}, \text{s}), 7.22-7.24(1\text{H}, \text{m}), 7.36-7.39(2\text{H}, \text{m})$ 。

[0386] 参考制备例13

[0387] 将1-(2-溴甲基-3-甲基苯基)-4-甲基-1,4-二氢四唑-5-酮(描述于参考制备例12)1.0g、1-乙酰基-1H-吡唑-3-醇0.47g、碳酸钾0.63g和乙腈20mL的混合物在加热回流下搅拌两小时。向静置冷却后的反应混合物中加入水,并将所得的混合物用乙酸乙酯萃取。将有机层用水和饱和盐水洗涤,经无水硫酸镁干燥,并随后在减压下浓缩。对所得的残余物进行硅胶柱色谱,得到0.58g的1-(2-[[1-乙酰基-1H-吡唑-3-基]氧基甲基]-3-甲基苯基)-4-甲基-1,4-二氢四唑-5-酮。

[0388]

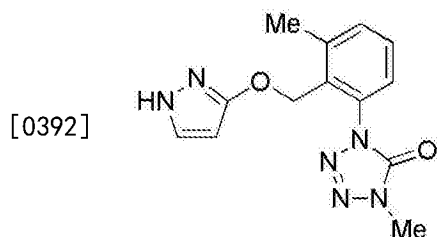


[0389]  $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)\delta(\text{ppm}): 8.01(1\text{H}, \text{d}, J=2.9\text{Hz}), 7.43-7.38(2\text{H}, \text{m}), 7.26(1\text{H}, \text{dd}, J=6.9, 2.1\text{Hz}), 5.88(1\text{H}, \text{d}, J=2.9\text{Hz}), 5.31(2\text{H}, \text{s}), 3.69(3\text{H}, \text{s}), 2.55(3\text{H}, \text{s}), 2.54(3\text{H}, \text{s})$ 。

[0390] 参考制备例14

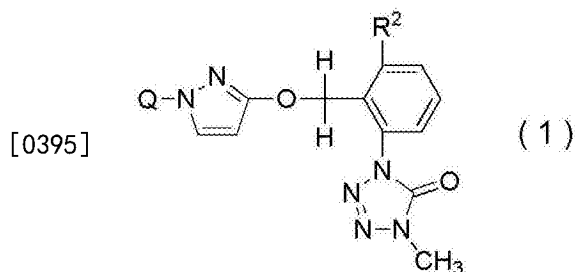
[0391] 将1-(2-[[1-乙酰基-1H-吡唑-3-基]氧基甲基]-3-甲基苯基)-4-甲基-1,4-二氢四唑-5-酮(描述于参考制备例13)3.4g、甲醇钠0.59g和甲醇30mL的混合物在室温搅拌两小

时。将反应混合物加入至饱和的碳酸氢钠水溶液,并将所得的混合物用乙酸乙酯萃取。将有机层用水和饱和盐水洗涤,经无水硫酸镁干燥,并随后在减压下浓缩。对所得的残余物进行硅胶柱色谱,得到2.5g的1-(2-[[1H-吡唑-3-基]氧基甲基]-3-甲基苯基)-4-甲基-1,4-二氢四唑-5-酮。



[0393]  $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)\delta(\text{ppm})$ : 9.61(1H, s), 7.40-7.35(2H, m), 7.27(1H, d,  $J=2.4\text{Hz}$ ), 7.24(1H, dd,  $J=6.5, 2.8\text{Hz}$ ), 5.63(1H, d,  $J=2.4\text{Hz}$ ), 5.23(2H, d,  $J=11.2\text{Hz}$ ), 3.66(3H, s), 2.52(3H, s).

[0394] 以下示出选自可以根据上述方法A至方法C制备的本发明的四唑啉酮化合物12至本发明的四唑啉酮化合物81的化合物。



[0396] [表2]

[0397]

本发明的 四唑啉酮 化合物	Q	R <sup>2</sup>
12	4-氯苯基	氟
13	4-氟苯基	氯
14	4-甲基苯基	氯
15	4-甲氧基苯基	氯
16	4-氟苯基	溴
17	4-甲氧基苯基	溴
18	4-氯苯基	碘
19	苯基	甲基
20	4-氟苯基	甲基
21	4-甲基苯基	甲基
22	4-氰基苯基	甲基
23	4-甲硫基苯基	甲基
24	3-氟-4-甲氧基苯基	甲基
25	4-乙氧基苯基	甲基
26	3-氟-4-甲基苯基	甲基
27	2-氟-4-甲基苯基	甲基
28	4-氟苯基	甲氧基
29	4-甲基苯基	甲氧基
30	4-甲氧基苯基	甲氧基
31	4-氯苯基	二氟甲基
32	4-氯苯基	三氟甲基
33	4-氯苯基	1-丙烯基
34	4-氯苯基	丙基
35	4-氯苯基	异丙基

[0398] [表3]

[0399]

本发明的 四唑啉酮 化合物	Q	R <sup>2</sup>
36	4-氯苯基	乙烯基
37	4-氯苯基	2-丙烯基
38	4-氯苯基	1-甲基乙烯基
39	4-氯苯基	乙炔基
40	4-溴苯基	氯
41	4-溴苯基	溴
42	4-溴苯基	甲氧基
43	4-三氟甲氧基苯基	甲基
44	4-氟苯基	环丙基
45	4-氟苯基	乙基
46	4-溴苯基	乙基
47	4-溴苯基	环丙基
48	3-甲硫基苯基	甲基
49	4-甲氧基苯基	乙基
50	4-甲氧基苯基	环丙基
51	4-甲基苯基	环丙基
52	4-甲基苯基	乙基
53	4-甲基苯基	溴
54	2-甲硫基苯基	甲基
55	2,3,4,5,6-五氟苯基	甲基
56	2-氯苯基	甲基
57	4-氯苯基	乙氧基
58	4-氟苯基	乙氧基
59	4-甲氧基苯基	乙氧基

[0400] [表4]

[0401]

本发明的四唑啉酮化合物	Q	R <sup>2</sup>
60	4-溴苯基	乙氧基
61	苯基	乙氧基
62	4-氯苯基	甲硫基
63	3-氯苯基	甲基
64	4-硝基苯基	甲基
65	2-氟苯基	甲基
66	2-甲基苯基	甲基
67	2-溴苯基	甲基
68	3-氟苯基	甲基
69	3-甲基苯基	甲基
70	3-溴苯基	甲基
71	3-甲氧基苯基	甲基
72	2-甲氧基苯基	氯
73	2-甲氧基苯基	甲氧基
74	2-甲氧基苯基	乙基
75	2-甲氧基苯基	环丙基
76	4-乙苯基	甲基
77	4-三氟甲基苯基	甲基
78	5-氯-2-甲氧基苯基	甲基
79	2-乙氧基苯基	甲基
80	2-异丙氧基苯基	甲基
81	3-氯-2-甲氧基苯基	甲基

[0402] 本发明的四唑啉酮化合物的实施方案的实例包括其中取代基表示以下各项取代基的由式(1)表示的化合物。

[0403] 由式(1)表示的四唑啉酮化合物,其中,n为0至2中任一个的整数;R<sup>1</sup>表示卤素原子、C1-C6烷基、C1-C6烷氧基、C1-C6烷基硫基、硝基或氰基;且R<sup>2</sup>表示甲基、环丙基、氯原子、溴原子、乙基或甲氧基;

[0404] 由式(1)表示的四唑啉酮化合物,其中, $n$ 为0至2中任一个的整数; $R^1$ 表示卤素原子、甲基、乙基或甲氧基;且 $R^2$ 表示C1-C3烷基、C3-C4环烷基、卤素原子、C2-C3烯基、C1-C3烷氧基、C1-C2烷基硫基、或C2-C3炔基;

[0405] 由式(1)表示的四唑啉酮化合物,其中, $n$ 为0至2中任一个的整数; $R^1$ 表示卤素原子、甲基、乙基或甲氧基;且 $R^2$ 表示甲基、环丙基、氯原子、溴原子、乙基或甲氧基;

[0406] 由式(1)表示的四唑啉酮化合物,其中, $n$ 为0至2中任一个的整数; $R^1$ 表示卤素原子、C1-C6烷基、C1-C6烷氧基、C1-C6烷基硫基、硝基或氰基,

[0407] 由式(1)表示的四唑啉酮化合物,其中, $n$ 为0至2中任一个的整数;且 $R^1$ 表示卤素原子、甲基、乙基或甲氧基;

[0408] 由式(1)表示的四唑啉酮化合物,其中, $R^2$ 表示C1-C3烷基、C3-C4环烷基、卤素原子、C2-C3烯基、C1-C3烷氧基、C1-C2烷基硫基、或C2-C3炔基;

[0409] 由式(1)表示的四唑啉酮化合物,其中, $R^2$ 表示甲基、环丙基、氯原子、溴原子、乙基或甲氧基;

[0410] 由式(1)表示的四唑啉酮化合物,其中, $R^2$ 表示C1-C3烷基;

[0411] 由式(1)表示的四唑啉酮化合物,其中, $R^2$ 表示甲基;

[0412] 由式(1)表示的四唑啉酮化合物,其中, $R^2$ 表示乙基;

[0413] 由式(1)表示的四唑啉酮化合物,其中, $R^2$ 表示C3-C4环烷基;

[0414] 由式(1)表示的四唑啉酮化合物,其中, $R^2$ 表示环丙基;

[0415] 由式(1)表示的四唑啉酮化合物,其中, $R^2$ 表示卤素原子;

[0416] 由式(1)表示的四唑啉酮化合物,其中, $R^2$ 表示氯原子;

[0417] 由式(1)表示的四唑啉酮化合物,其中, $R^2$ 表示溴原子;

[0418] 由式(1)表示的四唑啉酮化合物,其中, $R^2$ 表示C1-C3烷氧基;和

[0419] 由式(1)表示的四唑啉酮化合物,其中, $R^2$ 表示甲氧基。

[0420] 本发明的组合物的实施方案的实例包括以下各项。

[0421] 用于防治植物病害的组合物,其包含:由式(1)表示的四唑啉酮化合物,其中 $n$ 为1或2的整数, $R^1$ 表示卤素原子或C1-C6烷氧基, $R^2$ 表示C1-C3烷基、C3-C4环烷基、卤素原子或C1-C3烷氧基,和化合物I至VI中的任一种;

[0422] 用于防治植物病害的组合物,其包含:由式(1)表示的四唑啉酮化合物,其中 $n$ 为1或2的整数, $R^1$ 表示卤素原子或C1-C3烷氧基, $R^2$ 表示C1-C3烷基、C3-C4环烷基、卤素原子或C1-C3烷氧基,和化合物I至VI中的任一种;

[0423] 用于防治植物病害的组合物,其包含:由式(1)表示的四唑啉酮化合物,其中 $n$ 为1或2的整数, $R^1$ 表示卤素原子或C1-C6烷氧基,且 $R^2$ 表示C1-C3烷基、C3-C4环烷基、卤素原子或C1-C3烷氧基,和化合物I;

[0424] 用于防治植物病害的组合物,其包含:由式(1)表示的四唑啉酮化合物,其中 $n$ 为1或2的整数, $R^1$ 表示卤素原子或C1-C6烷氧基,且 $R^2$ 表示C1-C3烷基、C3-C4环烷基、卤素原子或C1-C3烷氧基,和化合物II;

[0425] 用于防治植物病害的组合物,其包含:由式(1)表示的四唑啉酮化合物,其中 $n$ 为1或2的整数, $R^1$ 表示卤素原子或C1-C6烷氧基,且 $R^2$ 表示C1-C3烷基、C3-C4环烷基、卤素原子或C1-C3烷氧基,和化合物III;

- [0426] 用于防治植物病害的组合物,其包含:由式(1)表示的四唑啉酮化合物,其中n为1或2的整数, $R^1$ 表示卤素原子或C1-C6烷氧基,且 $R^2$ 表示C1-C3烷基、C3-C4环烷基、卤素原子或C1-C3烷氧基,和化合物IV;
- [0427] 用于防治植物病害的组合物,其包含:由式(1)表示的四唑啉酮化合物,其中n为1或2的整数, $R^1$ 表示卤素原子或C1-C6烷氧基,且 $R^2$ 表示C1-C3烷基、C3-C4环烷基、卤素原子或C1-C3烷氧基,和化合物V;
- [0428] 用于防治植物病害的组合物,其包含:由式(1)表示的四唑啉酮化合物,其中n为1或2的整数, $R^1$ 表示卤素原子或C1-C6烷氧基,且 $R^2$ 表示C1-C3烷基、C3-C4环烷基、卤素原子或C1-C3烷氧基,和化合物VI;
- [0429] 用于防治植物病害的组合物,其包含:比率为0.1/1的选自本发明的四唑啉酮化合物1至本发明的四唑啉酮化合物81中的任一种化合物和化合物I;
- [0430] 用于防治植物病害的组合物,其包含:比率为1/1的选自本发明的四唑啉酮化合物1至本发明的四唑啉酮化合物81中的任一种化合物和化合物I;
- [0431] 用于防治植物病害的组合物,其包含:比率为10/1的选自本发明的四唑啉酮化合物1至本发明的四唑啉酮化合物81中的任一种化合物和化合物I;
- [0432] 用于防治植物病害的组合物,其包含:比率为0.1/1的选自本发明的四唑啉酮化合物1至本发明的四唑啉酮化合物81中的任一种化合物和化合物II;
- [0433] 用于防治植物病害的组合物,其包含:比率为1/1的选自本发明的四唑啉酮化合物1至本发明的四唑啉酮化合物81中的任一种化合物和化合物II;
- [0434] 用于防治植物病害的组合物,其包含:比率为10/1的选自本发明的四唑啉酮化合物1至本发明的四唑啉酮化合物81中的任一种化合物和化合物II;
- [0435] 用于防治植物病害的组合物,其包含:比率为0.1/1的选自本发明的四唑啉酮化合物1至本发明的四唑啉酮化合物81中的任一种化合物和化合物III;
- [0436] 用于防治植物病害的组合物,其包含:比率为1/1的选自本发明的四唑啉酮化合物1至本发明的四唑啉酮化合物81中的任一种化合物和化合物III;
- [0437] 用于防治植物病害的组合物,其包含:比率为10/1的选自本发明的四唑啉酮化合物1至本发明的四唑啉酮化合物81中的任一种化合物和化合物III;
- [0438] 用于防治植物病害的组合物,其包含:比率为0.1/1的选自本发明的四唑啉酮化合物1至本发明的四唑啉酮化合物81中的任一种化合物和化合物IV;
- [0439] 用于防治植物病害的组合物,其包含:比率为1/1的选自本发明的四唑啉酮化合物1至本发明的四唑啉酮化合物81中的任一种化合物和化合物IV;
- [0440] 用于防治植物病害的组合物,其包含:比率为10/1的选自本发明的四唑啉酮化合物1至本发明的四唑啉酮化合物81中的任一种化合物和化合物IV;
- [0441] 用于防治植物病害的组合物,其包含:比率为0.1/1的选自本发明的四唑啉酮化合物1至本发明的四唑啉酮化合物81中的任一种化合物和化合物V;
- [0442] 用于防治植物病害的组合物,其包含:比率为1/1的选自本发明的四唑啉酮化合物1至本发明的四唑啉酮化合物81中的任一种化合物和化合物V;
- [0443] 用于防治植物病害的组合物,其包含:比率为10/1的选自本发明的四唑啉酮化合物1至本发明的四唑啉酮化合物81中的任一种化合物和化合物V;







1至本发明的四唑啉酮化合物81中的任一种化合物和化合物XXV;

[0503] 用于防治植物病害的组合物,其包含:比率为10/1的选自本发明的四唑啉酮化合物1至本发明的四唑啉酮化合物81中的任一种化合物和化合物XXV;

[0504] 用于防治植物病害的组合物,其包含:比率为0.1/1的选自本发明的四唑啉酮化合物1至本发明的四唑啉酮化合物81中的任一种化合物和化合物XXVI;

[0505] 用于防治植物病害的组合物,其包含:比率为1/1的选自本发明的四唑啉酮化合物1至本发明的四唑啉酮化合物81中的任一种化合物和化合物XXVI;

[0506] 用于防治植物病害的组合物,其包含:比率为10/1的选自本发明的四唑啉酮化合物1至本发明的四唑啉酮化合物81中的任一种化合物和化合物XXVI;

[0507] 用于防治植物病害的组合物,其包含:比率为0.1/1的选自本发明的四唑啉酮化合物1至本发明的四唑啉酮化合物81中的任一种化合物和化合物XXVII;

[0508] 用于防治植物病害的组合物,其包含:比率为1/1的选自本发明的四唑啉酮化合物1至本发明的四唑啉酮化合物81中的任一种化合物和化合物XXVII;和

[0509] 用于防治植物病害的组合物,其包含:比率为10/1的选自本发明的四唑啉酮化合物1至本发明的四唑啉酮化合物81中的任一种化合物和化合物XXVII。

[0510] 接着,以下示出制剂例。术语“份”意指“重量份”。

[0511] 制剂例1

[0512] 将五十(50)份上述本发明的组合物中任一种、3份木质素磺酸钙、2份月桂基硫酸镁和45份合成含水二氧化硅在研磨的同时良好混合,以获得制剂。

[0513] 制剂例2

[0514] 将二十(20)份上述本发明的组合物中任一种、1.5份脱水山梨醇三油酸酯与28.5份含有2份聚乙烯醇的水溶液混合物,并且随后通过湿式研磨法将混合物细致研磨。随后向此混合物中加入40份含有0.05份黄原胶(xanthane gum)和0.1份硅酸铝镁的水溶液,并进一步向其加入10份丙二醇。搅拌混合物,以获得制剂。

[0515] 制剂例3

[0516] 将两(2)份上述本发明的组合物中任一种、88份高岭土和10份滑石混合研磨,以获得制剂。

[0517] 制剂例4

[0518] 将五(5)份上述本发明的组合物中任一种、14份聚氧乙烯苯乙基苯基醚、6份十二烷基苯磺酸钙和75份二甲苯混合研磨,以获得制剂。

[0519] 制剂例5

[0520] 将两(2)份上述本发明的组合物中任一种、一份合成含水二氧化硅、2份木质素磺酸钙、30份膨润土和65份高岭土混合研磨,并向其加入水,并将混合物良好捏合,并随后颗粒化并干燥,以获得制剂。

[0521] 制剂例6

[0522] 将十(10)份上述本发明的组合物中任一种、35份含有50份聚氧乙烯烷基醚硫酸铵的白碳、以及55份水混合,并随后将混合物通过湿式研磨法细致研磨,以获得制剂。

[0523] 接着,使用试验例,以显示本发明的组合物在防治植物病害上的功效。

[0524] 在各测试中的“功效”意指通过以下等式1算得的值,并且如表5中所示,取决于它

的数值将它分级。

[0525] “等式1”

[0526] 功效 =  $100 \times (X - Y) / X$

[0527] 其中

[0528] X: 在未处理的区域中的真菌生长度 (fungal growth)

[0529] Y: 在处理过的区域中的真菌生长度

[0530] [表5]

[0531]

功效	功效等级
大于95	A
80以上至小于95	B
50以上至小于80	C
30以上至小于50	D
小于30	E

[0532] 试验例1: 针对小麦叶枯病 (小麦壳针孢 (*Septoria tritici*)) 的防治试验

[0533] 分别将各测试化合物用二甲亚砜 (DMSO) 稀释至预定浓度, 并将各测试化合物的 DMSO 溶液以  $1\mu\text{l}$  的量分配到滴定板 (具有 96 个孔)。随后向其分配  $150\mu\text{l}$  的其中预先接种了小麦叶枯病菌分生孢子的马铃薯右旋糖培养基流体。将此板在  $18^\circ\text{C}$  培养四天, 从而允许小麦叶枯病菌经历增殖, 并且测量滴定板各孔在  $550\text{nm}$  的吸光度, 以确定小麦叶枯病菌的生长度。由所得的生长度, 通过上述“等式1”计算功效, 并随后根据 [表5] 分级。测试结果示于以下表6至表16中。

[0534] [表6]

[0535]

本发明的四唑啉酮化合物 浓度 (ppm)	本发明的唑化合物 浓度 (ppm)	功效等级
本发明的四唑啉酮化合物 1 3	化合物 I 1	A
本发明的四唑啉酮化合物 1 1	化合物 I 3	A
本发明的四唑啉酮化合物 1 3	化合物 II 1	A
本发明的四唑啉酮化合物 1 1	化合物 II 3	A
本发明的四唑啉酮化合物 1 3	化合物 III 1	A
本发明的四唑啉酮化合物 1 1	化合物 III 3	A
本发明的四唑啉酮化合物 1 3	化合物 IV 1	A
本发明的四唑啉酮化合物 1 1	化合物 IV 3	A
本发明的四唑啉酮化合物 1 3	化合物 V 1	A
本发明的四唑啉酮化合物 1 1	化合物 V 3	A
本发明的四唑啉酮化合物 1 3	化合物 VI 1	A
本发明的四唑啉酮化合物 1 1	化合物 VI 3	A

[0536] [表7]

[0537]

本发明的四唑啉酮化合物 浓度 (ppm)	本发明的唑化合物 浓度 (ppm)	功效等级
本发明的四唑啉酮化合物 2 3	化合物 I 1	A
本发明的四唑啉酮化合物 2 1	化合物 I 3	A
本发明的四唑啉酮化合物 2 3	化合物 II 1	A
本发明的四唑啉酮化合物 2 1	化合物 II 3	A
本发明的四唑啉酮化合物 2 3	化合物 III 1	A
本发明的四唑啉酮化合物 2 1	化合物 III 3	A
本发明的四唑啉酮化合物 2 3	化合物 IV 1	A
本发明的四唑啉酮化合物 2 1	化合物 IV 3	A
本发明的四唑啉酮化合物 2 3	化合物 V 1	A
本发明的四唑啉酮化合物 2 1	化合物 V 3	A
本发明的四唑啉酮化合物 2 3	化合物 VI 1	A
本发明的四唑啉酮化合物 2 1	化合物 VI 3	A

[0538] [表8]

[0539]

本发明的四唑啉酮化合物 浓度 (ppm)	本发明的唑化合物 浓度 (ppm)	功效等级
本发明的四唑啉酮化合物 3 3	化合物 I 1	A
本发明的四唑啉酮化合物 3 1	化合物 I 3	A
本发明的四唑啉酮化合物 3 3	化合物 II 1	A
本发明的四唑啉酮化合物 3 1	化合物 II 3	A
本发明的四唑啉酮化合物 3 3	化合物 III 1	A
本发明的四唑啉酮化合物 3 1	化合物 III 3	A
本发明的四唑啉酮化合物 3 3	化合物 IV 1	A
本发明的四唑啉酮化合物 3 1	化合物 IV 3	A
本发明的四唑啉酮化合物 3 3	化合物 V 1	A
本发明的四唑啉酮化合物 3 1	化合物 V 3	A
本发明的四唑啉酮化合物 3 3	化合物 VI 1	A
本发明的四唑啉酮化合物 3 1	化合物 VI 3	A

[0540] [表9]

[0541]

本发明的四唑啉酮化合物 浓度 (ppm)	本发明的唑化合物 浓度 (ppm)	功效等级
本发明的四唑啉酮化合物 4 3	化合物 I 1	A
本发明的四唑啉酮化合物 4 1	化合物 I 3	A
本发明的四唑啉酮化合物 4 3	化合物 II 1	A
本发明的四唑啉酮化合物 4 1	化合物 II 3	A
本发明的四唑啉酮化合物 4 3	化合物 III 1	A
本发明的四唑啉酮化合物 4 1	化合物 III 3	A
本发明的四唑啉酮化合物 4 3	化合物 IV 1	A
本发明的四唑啉酮化合物 4 1	化合物 IV 3	A
本发明的四唑啉酮化合物 4 3	化合物 V 1	A
本发明的四唑啉酮化合物 4 1	化合物 V 3	A
本发明的四唑啉酮化合物 4 3	化合物 VI 1	A
本发明的四唑啉酮化合物 4 1	化合物 VI 3	A

[0542] [表10]

[0543]

本发明的四唑啉酮化合物 浓度 (ppm)	本发明的唑化合物 浓度 (ppm)	功效等级
本发明的四唑啉酮化合物 5 3	化合物 I 1	A
本发明的四唑啉酮化合物 5 1	化合物 I 3	A
本发明的四唑啉酮化合物 5 3	化合物 II 1	A
本发明的四唑啉酮化合物 5 1	化合物 II 3	A
本发明的四唑啉酮化合物 5 3	化合物 III 1	A
本发明的四唑啉酮化合物 5 1	化合物 III 3	A
本发明的四唑啉酮化合物 5 3	化合物 IV 1	A
本发明的四唑啉酮化合物 5 1	化合物 IV 3	A
本发明的四唑啉酮化合物 5 3	化合物 V 1	A
本发明的四唑啉酮化合物 5 1	化合物 V 3	A
本发明的四唑啉酮化合物 5 3	化合物 VI 1	A
本发明的四唑啉酮化合物 5 1	化合物 VI 3	A

[0544] [表11]

[0545]

本发明的四唑啉酮化合物 浓度 (ppm)	本发明的唑化合物 浓度 (ppm)	功效等级
本发明的四唑啉酮化合物 6 3	化合物 I 1	A
本发明的四唑啉酮化合物 6 1	化合物 I 3	A
本发明的四唑啉酮化合物 6 3	化合物 II 1	A
本发明的四唑啉酮化合物 6 1	化合物 II 3	A
本发明的四唑啉酮化合物 6 3	化合物 III 1	A
本发明的四唑啉酮化合物 6 1	化合物 III 3	A
本发明的四唑啉酮化合物 6 3	化合物 IV 1	A
本发明的四唑啉酮化合物 6 1	化合物 IV 3	A
本发明的四唑啉酮化合物 6 3	化合物 V 1	A
本发明的四唑啉酮化合物 6 1	化合物 V 3	A
本发明的四唑啉酮化合物 6 3	化合物 VI 1	A
本发明的四唑啉酮化合物 6 1	化合物 VI 3	A

[0546] [表12]

[0547]

本发明的四唑啉酮化合物 浓度 (ppm)	本发明的唑化合物 浓度 (ppm)	功效等级
本发明的四唑啉酮化合物 7 3	化合物 I 1	A
本发明的四唑啉酮化合物 7 1	化合物 I 3	A
本发明的四唑啉酮化合物 7 3	化合物 II 1	A
本发明的四唑啉酮化合物 7 1	化合物 II 3	A
本发明的四唑啉酮化合物 7 3	化合物 III 1	A
本发明的四唑啉酮化合物 7 1	化合物 III 3	A
本发明的四唑啉酮化合物 7 3	化合物 IV 1	A
本发明的四唑啉酮化合物 7 1	化合物 IV 3	A
本发明的四唑啉酮化合物 7 3	化合物 V 1	A
本发明的四唑啉酮化合物 7 1	化合物 V 3	A
本发明的四唑啉酮化合物 7 3	化合物 VI 1	A
本发明的四唑啉酮化合物 7 1	化合物 VI 3	A

[0548] [表13]

[0549]

本发明的四唑啉酮化合物 浓度 (ppm)	本发明的唑化合物 浓度 (ppm)	功效等级
本发明的四唑啉酮化合物 8 3	化合物 I 1	A
本发明的四唑啉酮化合物 8 1	化合物 I 3	A
本发明的四唑啉酮化合物 8 3	化合物 II 1	A
本发明的四唑啉酮化合物 8 1	化合物 II 3	A
本发明的四唑啉酮化合物 8 3	化合物 III 1	A
本发明的四唑啉酮化合物 8 1	化合物 III 3	A
本发明的四唑啉酮化合物 8 3	化合物 IV 1	A
本发明的四唑啉酮化合物 8 1	化合物 IV 3	A
本发明的四唑啉酮化合物 8 3	化合物 V 1	A
本发明的四唑啉酮化合物 8 1	化合物 V 3	A
本发明的四唑啉酮化合物 8 3	化合物 VI 1	A
本发明的四唑啉酮化合物 8 1	化合物 VI 3	A

[0550] [表14]

[0551]

本发明的四唑啉酮化合物 浓度 (ppm)	本发明的唑化合物 浓度 (ppm)	功效等级
本发明的四唑啉酮化合物 9 3	化合物 I 1	A
本发明的四唑啉酮化合物 9 1	化合物 I 3	A
本发明的四唑啉酮化合物 9 3	化合物 II 1	A
本发明的四唑啉酮化合物 9 1	化合物 II 3	A
本发明的四唑啉酮化合物 9 3	化合物 III 1	A
本发明的四唑啉酮化合物 9 1	化合物 III 3	A
本发明的四唑啉酮化合物 9 3	化合物 IV 1	A
本发明的四唑啉酮化合物 9 1	化合物 IV 3	A
本发明的四唑啉酮化合物 9 3	化合物 V 1	A
本发明的四唑啉酮化合物 9 1	化合物 V 3	A
本发明的四唑啉酮化合物 9 3	化合物 VI 1	A
本发明的四唑啉酮化合物 9 1	化合物 VI 3	A

[0552] [表15]

[0553]

本发明的四唑啉酮化合物 浓度 (ppm)	本发明的唑化合物 浓度 (ppm)	功效等级
本发明的四唑啉酮化合物 10 3	化合物 I 1	A
本发明的四唑啉酮化合物 10 1	化合物 I 3	A
本发明的四唑啉酮化合物 10 3	化合物 II 1	A
本发明的四唑啉酮化合物 10 1	化合物 II 3	A
本发明的四唑啉酮化合物 10 3	化合物 III 1	A
本发明的四唑啉酮化合物 10 1	化合物 III 3	A
本发明的四唑啉酮化合物 10 3	化合物 IV 1	A
本发明的四唑啉酮化合物 10 1	化合物 IV 3	A
本发明的四唑啉酮化合物 10 3	化合物 V 1	A
本发明的四唑啉酮化合物 10 1	化合物 V 3	A
本发明的四唑啉酮化合物 10 3	化合物 VI 1	A
本发明的四唑啉酮化合物 10 1	化合物 VI 3	A

[0554] [表16]

[0555]

本发明的四唑啉酮化合物 浓度 (ppm)	本发明的唑化合物 浓度 (ppm)	功效等级
本发明的四唑啉酮化合物 11 3	化合物 I 1	A
本发明的四唑啉酮化合物 11 1	化合物 I 3	A
本发明的四唑啉酮化合物 11 3	化合物 II 1	A
本发明的四唑啉酮化合物 11 1	化合物 II 3	A
本发明的四唑啉酮化合物 11 3	化合物 III 1	A
本发明的四唑啉酮化合物 11 1	化合物 III 3	A
本发明的四唑啉酮化合物 11 3	化合物 IV 1	A
本发明的四唑啉酮化合物 11 1	化合物 IV 3	A
本发明的四唑啉酮化合物 11 3	化合物 V 1	A
本发明的四唑啉酮化合物 11 1	化合物 V 3	A
本发明的四唑啉酮化合物 11 3	化合物 VI 1	A
本发明的四唑啉酮化合物 11 1	化合物 VI 3	A

[0556] 工业实用性

[0557] 本发明可以防治植物病害。