



# (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108347936 B

(45) 授权公告日 2021.04.20

(21) 申请号 201680063499.8

(22) 申请日 2016.10.27

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 108347936 A

(43) 申请公布日 2018.07.31

(30) 优先权数据  
15191906.5 2015.10.28 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2018.04.28

(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/EP2016/075961 2016.10.27

(87) PCT国际申请的公布数据  
W02017/072247 EN 2017.05.04

(73) 专利权人 先正达参股股份有限公司  
地址 瑞士巴塞尔

(72) 发明人 T·J·霍夫曼 D·斯狄尔利  
M·波尔利特 R·比奥德格尼斯

(74) 专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所  
有限公司 11038  
代理人 张敏

(51) Int.Cl.  
C07D 271/06 (2006.01)  
C07D 413/04 (2006.01)

(56) 对比文件  
WO 9405153 A1, 1994.03.17  
US 4871753 A, 1989.10.03  
WO 2015108779 A1, 2015.07.23

审查员 梁艳辉

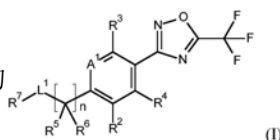
权利要求书2页 说明书88页

## (54) 发明名称

杀微生物的噁二唑衍生物

## (57) 摘要

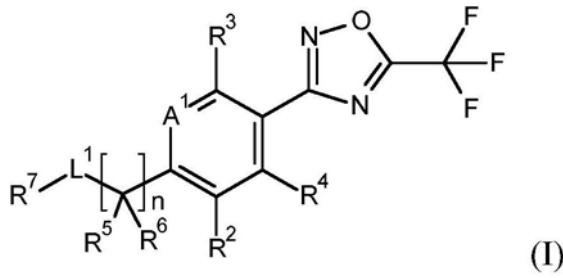
具有式(I)的化合物



(I)

其中取代基是如在权利要求1中所定义的,这些化合物作为杀有害生物剂,尤其作为杀真菌剂是有用的。

1. 一种具有式 (I) 的化合物:



其中

$A^1$  表示 N 或  $CR^1$ , 其中  $R^1$  是氢或甲基;

$R^2$  是氢或卤素;

$R^3$  和  $R^4$  独立地选自氢和氟; 并且

其中  $R^1$  至  $R^4$  中的至少两个是氢;

$n$  表示 0、1 或 2;

$R^5$  和  $R^6$  是氢或者  $R^5$  是氢和  $R^6$  是甲基;

$L^1$  表示 S、S(0) 或 S(0)<sub>2</sub>;

$R^7$  表示其中的环烷基部分是任选部分不饱和的  $C_{3-8}$  环烷基, 或其中的环烷基部分是任选部分不饱和的  $C_{3-8}$  环烷基  $C_{1-3}$  烷基, 苯基, 苯基  $C_{1-3}$  烷基, 其中的杂芳基部分是包含 1、2、3 或 4 个单独选自 N、O 和 S 的杂原子的 5 元或 6 元单环芳环的通过碳原子键合到  $L^1$  上的杂芳基或者杂芳基  $C_{1-3}$  烷基, 其中的杂环基部分是包含 1、2 或 3 个单独选自 N、O 和 S 的杂原子的 4 元至 6 元非芳环的通过碳原子键合到  $L^1$  上的杂环基或者杂环基  $C_{1-3}$  烷基, 并且其中  $C_{3-8}$  环烷基、 $C_{3-8}$  环烷基  $C_{1-3}$  烷基、苯基、苯基  $C_{1-3}$  烷基、杂芳基、杂芳基  $C_{1-3}$  烷基、杂环基和杂环基  $C_{1-3}$  烷基任选被 1、2、3、4 或 5 个选自  $R^8$  的取代基取代, 这些取代基可以是相同或不同的;

$R^8$  表示氰基、卤素、羟基、 $C_{1-4}$  烷基、 $C_{1-4}$  卤代烷基、 $C_{1-4}$  烷氧基或  $C_{1-4}$  卤代烷氧基; 并且

其中当  $R^7$  表示  $C_{3-8}$  环烷基、 $C_{3-8}$  环烷基  $C_{1-3}$  烷基、杂环基或杂环基  $C_{1-3}$  烷基时, 该  $C_{3-8}$  环烷基部分或该杂环基部分任选被 1 或 2 个氧代基团取代;

或者其盐。

2. 根据权利要求 1 所述的化合物, 其中  $L^1$  是 S 或 S(0)。

3. 根据权利要求 1 所述的化合物, 其中  $R^2$ 、 $R^3$  和  $R^4$  独立地选自氢和氟。

4. 根据权利要求 1 所述的化合物, 其中  $R^2$ 、 $R^3$  和  $R^4$  是氢。

5. 根据权利要求 1 所述的化合物, 其中  $n$  是 0。

6. 根据权利要求 1 所述的化合物, 其中:

$R^7$  是其中的环烷基部分是任选部分不饱和的  $C_{3-8}$  环烷基, 或其中的环烷基部分是任选部分不饱和的  $C_{3-8}$  环烷基  $C_{1-2}$  烷基, 苯基或苯基  $C_{1-2}$  烷基, 其中的杂芳基部分是包含 1、2、3 或 4 个单独选自 N、O 和 S 的杂原子的 5 元或 6 元单环芳环的通过碳原子键合到  $L^1$  上的杂芳基或者杂芳基  $C_{1-2}$  烷基, 或者其中的杂环基部分是包含 1、2 或 3 个单独选自 N、O 和 S 的杂原子的 4 元至 6 元非芳环的通过碳原子键合到  $L^1$  上的杂环基或者杂环基  $C_{1-2}$  烷基; 其中

任何  $C_{3-8}$  环烷基或  $C_{3-8}$  环烷基  $C_{1-2}$  烷基、苯基或苯基  $C_{1-2}$  烷基、杂芳基或杂芳基  $C_{1-2}$  烷基、或者杂环基或杂环基  $C_{1-2}$  烷基部分任选被 1、2、或 3 个选自  $R^8$  的取代基取代, 这些取代基可以是相同或不同的; 其中  $R^8$  表示卤素、 $C_{1-4}$  烷基、 $C_{1-4}$  卤代烷基和  $C_{1-4}$  烷氧基。

7. 根据权利要求1所述的化合物,其中 $R^7$ 是 $C_{3-8}$ 环烷基、 $C_{3-8}$ 环烷基甲基、苯基或苯基 $C_{1-2}$ 烷基,其中任何 $C_{3-8}$ 环烷基和苯基部分任选被1、2或3个选自 $R^8$ 的取代基取代,这些取代基可以是相同或不同的,其中 $R^8$ 是卤素、 $C_{1-4}$ 烷基、 $C_{1-4}$ 卤代烷基和 $C_{1-4}$ 烷氧基。

8. 根据权利要求1所述的化合物,其中 $R^7$ 是 $C_{3-8}$ 环烷基、苯基或苯基 $C_{1-2}$ 烷基,其中 $C_{3-8}$ 环烷基或者任何苯基部分任选被1或2个选自 $R^8$ 的取代基取代,这些取代基可以是相同或不同的,其中 $R^8$ 是卤素、 $C_{1-4}$ 烷基、 $C_{1-4}$ 卤代烷基和 $C_{1-4}$ 烷氧基。

9. 根据权利要求1所述的化合物,其中 $R^7$ 是 $C_{5-6}$ 环烷基、苯基或苯基 $C_{1-2}$ 烷基,其中 $C_{5-6}$ 环烷基或者任何苯基部分任选被1或2个选自 $R^8$ 的取代基取代,这些取代基可以是相同或不同的,其中 $R^8$ 是氟、氯、甲基、乙基、二氟甲基、三氟甲基、甲氧基和乙氧基。

10. 一种农用化学组合物,包含杀真菌有效量的根据权利要求1至9中任一项所述的具有式(I)的化合物。

11. 根据权利要求10所述的组合物,进一步包含至少一种另外的活性成分和/或农用化学上可接受的稀释剂或载体。

12. 一种控制或防止有用植物被植物病原性微生物侵染的方法,其中将杀真菌有效量的根据权利要求1至9中任一项所述的具有式(I)的化合物或包含这种化合物作为活性成分的组合物施用至这些植物、其部分或其场所。

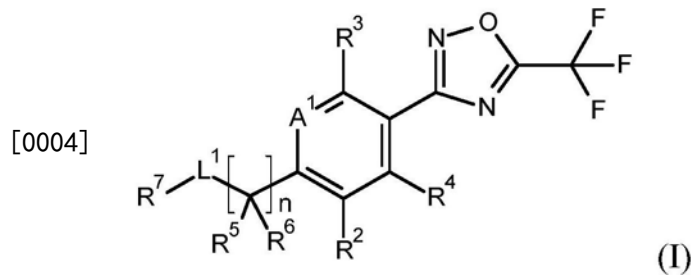
13. 根据权利要求1至9中任一项所述的具有式(I)的化合物作为杀真菌剂的用途。

## 杀微生物的噁二唑衍生物

[0001] 本发明涉及杀微生物的噁二唑衍生物,例如作为活性成分,这些噁二唑衍生物具有杀微生物活性,特别是杀真菌活性。本发明还涉及包含这些噁二唑衍生物中的至少一种的农用化学组合物,涉及这些化合物的制备方法,并且涉及这些噁二唑衍生物或组合物在农业或园艺中用于控制或防止植物、收获的粮食作物、种子或非生命材料被植物病原性微生物、优选真菌侵染的用途。

[0002] WO 94/05153披露了用于控制不希望的植被生长的包含卤素取代的苯化合物的除草组合物。

[0003] 根据本发明,提供了具有式 (I) 的化合物:



[0005] 其中

[0006]  $A^1$ 表示N或 $CR^1$ ,其中 $R^1$ 选自氢、卤素、甲基、三氟甲基或甲氧基;

[0007]  $R^2$ 是氢或卤素;

[0008]  $R^3$ 和 $R^4$ 独立地选自氢和氟;并且

[0009] 其中 $R^1$ 至 $R^4$ 中的至少两个是氢;

[0010]  $n$ 表示0、1或2;

[0011]  $R^5$ 和 $R^6$ 独立地选自氢、 $C_{1-4}$ 烷基和氰基;

[0012]  $L^1$ 表示S、S(O)或S(O)<sub>2</sub>;

[0013]  $R^7$ 表示氢、 $C_{1-6}$ 烷基、 $C_{2-6}$ 烯基、 $C_{2-6}$ 炔基、氰基 $C_{1-6}$ 烷基、 $C_{1-6}$ 卤代烷基、 $C_{2-6}$ 卤代烯基、羟基 $C_{1-6}$ 烷基、 $C_{1-4}$ 烷氧基 $C_{1-6}$ 烷基、 $C_{1-4}$ 烷氧基 $C_{1-6}$ 烷氧基或 $C_{1-4}$ 卤代烷氧基 $C_{1-6}$ 烷基;或者

[0014]  $R^7$ 表示其中的环烷基部分是任选部分不饱和的 $C_{3-8}$ 环烷基或 $C_{3-8}$ 环烷基 $C_{1-3}$ 烷基,苯基,苯基 $C_{1-3}$ 烷基,其中的杂芳基部分是包含1、2、3或4个单独选自N、O和S的杂原子的5元或6元单环芳环的通过碳原子键合到 $L^1$ 上的杂芳基或者杂芳基 $C_{1-3}$ 烷基,其中的杂环基部分是包含1、2或3个单独选自N、O和S的杂原子的4元至6元非芳环的通过碳原子键合到 $L^1$ 上的杂环基或者杂环基 $C_{1-3}$ 烷基,并且其中 $C_{3-8}$ 环烷基、 $C_{3-8}$ 环烷基 $C_{1-3}$ 烷基、苯基、苯基 $C_{1-3}$ 烷基、杂芳基、杂芳基 $C_{1-3}$ 烷基、杂环基和杂环基 $C_{1-3}$ 烷基任选被1、2、3、4或5个选自 $R^8$ 的取代基取代,这些取代基可以是相同或不同的;

[0015]  $R^8$ 表示氰基、卤素、羟基、 $C_{1-4}$ 烷基、 $C_{1-4}$ 卤代烷基、 $C_{1-4}$ 烷氧基或 $C_{1-4}$ 卤代烷氧基;并且

[0016] 其中当 $R^7$ 表示 $C_{3-8}$ 环烷基、 $C_{3-8}$ 环烷基 $C_{1-3}$ 烷基、杂环基或杂环基 $C_{1-3}$ 烷基时,该 $C_{3-8}$ 环烷基部分或该杂环基部分任选被1或2个氧代基团取代;或者

[0017] 其盐或N-氧化物。

[0018] 出人意料地,为实际目的,已经发现了具有式(I)的新颖化合物有着非常有利水平的生物活性,用来保护植物免受真菌引起的疾病的侵害。

[0019] 根据本发明的第二方面,提供了包含杀真菌有效量的具有式(I)的化合物的农用化学组合物。

[0020] 根据本发明的第三方面,提供了控制或防止有用植物被植物病原性微生物侵染的方法,其中将杀真菌有效量的具有式(I)的化合物或包含这种化合物作为活性成分的组合物施用至这些植物、其部分或其场所。

[0021] 根据本发明的第四方面,提供了具有式(I)的化合物作为杀真菌剂的用途。根据本发明的这个特定方面,该用途可以包括或不包括通过手术或疗法来治疗人体或动物体的方法。

[0022] 如本文使用的,术语“卤素(halogen或halo)”是指氟(fluorine,fluoro)、氯(chlorine,chloro)、溴(bromine,bromo)或碘(iodine,iodo),优选氟、氯或溴。

[0023] 如本文使用的,氰基意指-CN基团。

[0024] 如本文使用的,羟基意指-OH基团。

[0025] 如本文使用的,在L<sup>1</sup>的定义中,S意指硫烷基基团,S(O)意指亚磺酰基基团,并且S(O)<sub>2</sub>意指磺酰基基团。

[0026] 如本文使用的,氧代意指=O基团,例如如在酮基(ketonyl)(-C(=O)-)基团中所存在的。

[0027] 如本文使用的,术语“C<sub>1-6</sub>烷基”是指仅由碳原子和氢原子组成的直链的或支链的烃链基团,该烃链基团不含不饱和现象,具有从一至六个碳原子,并且其通过单键附接至分子的剩余部分。术语“C<sub>1-2</sub>烷基”、“C<sub>1-3</sub>烷基”和“C<sub>1-4</sub>烷基”应相应地解释。C<sub>1-6</sub>烷基的实例包括但不限于甲基、乙基、正丙基、1-甲基乙基(异丙基)、正丁基、1-二甲基乙基(叔丁基)和正戊基。“C<sub>1-3</sub>亚烷基”基团是指C<sub>1-3</sub>烷基(和C<sub>1-2</sub>烷基)的相应定义,不同之处在于该基团是通过两个单键附接至分子的剩余部分。C<sub>1-3</sub>亚烷基的实例包括但不限于-CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-和-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-。

[0028] 如本文使用的,术语“C<sub>2-6</sub>烯基”是指仅由碳原子和氢原子组成的直链的或支链的烃链基团,该烃链基团含有至少一个可以是(E)-构型或(Z)-构型的双键,具有从二至六个碳原子,其通过单键附接至分子的剩余部分。术语“C<sub>2-4</sub>烯基”应相应地解释。C<sub>2-6</sub>烯基的实例包括但不限于乙烯基、丙-1-烯基、丁-1-烯基。

[0029] 如本文使用的,术语“C<sub>2-6</sub>炔基”是指仅由碳原子和氢原子组成的直链的或支链的烃链基团,该烃链基团包含至少一个三键,具有从二至六个碳原子,并且其通过单键附接至分子的剩余部分。术语“C<sub>2-4</sub>炔基”应相应地解释。C<sub>2-6</sub>炔基的实例包括但不限于乙炔基、丙-1-炔基、丁-1-炔基。

[0030] 如本文使用的,术语“氰基C<sub>1-6</sub>烷基”是指被一个或多个如上定义的氰基基团取代的如上一般定义的C<sub>1-6</sub>烷基基团。术语“氰基C<sub>1-4</sub>烷基”应相应地解释。氰基C<sub>1-6</sub>烷基的实例包括但不限于氰基甲基、氰基乙基。

[0031] 如本文使用的,术语“C<sub>1-6</sub>卤代烷基”是指被一个或多个相同的或不同的卤素原子取代的如上一般定义的C<sub>1-6</sub>烷基基团。术语“C<sub>1-4</sub>卤代烷基”应相应地解释。C<sub>1-6</sub>卤代烷基的实例包括但不限于氟甲基、二氟甲基、氟乙基、三氟甲基、2,2,2-三氟乙基。

[0032] 如本文使用的,术语“C<sub>2-6</sub>卤代烯基”是指被一个或多个相同的或不同的卤素原子

取代的如上一一般定义的C<sub>2-6</sub>烯基基团。术语“C<sub>2-4</sub>卤代烯基”应相应地解释。

[0033] 如本文使用的,术语“羟基C<sub>1-6</sub>烷基”是指被一个或多个如上定义的羟基基团取代的如上一一般定义的C<sub>1-6</sub>烷基基团。术语“羟基C<sub>1-4</sub>烷基”应相应地解释。

[0034] 如本文使用的,术语“C<sub>1-6</sub>烷氧基”是指具有式-OR<sub>a</sub>的基团,其中R<sub>a</sub>是如上一一般定义的C<sub>1-6</sub>烷基基团。术语“C<sub>1-4</sub>烷氧基”应相应地解释。C<sub>1-6</sub>烷氧基的实例包括但不限于甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、丁氧基。如本文使用的,术语“C<sub>1-4</sub>烷氧基C<sub>1-6</sub>烷基”是指被如上定义的C<sub>1-4</sub>烷氧基基团取代的如上一一般定义的C<sub>1-6</sub>烷基基团。术语“C<sub>1-4</sub>烷氧基C<sub>1-4</sub>烷基”应相应地解释。C<sub>1-4</sub>烷氧基C<sub>1-6</sub>烷基的实例包括但不限于甲氧基甲基、2-甲氧基乙基。

[0035] 如本文使用的,术语“C<sub>1-4</sub>烷氧基C<sub>1-6</sub>烷氧基”是指被如上定义的C<sub>1-4</sub>烷氧基基团取代的如上一一般定义的C<sub>1-6</sub>烷氧基基团。术语“C<sub>1-4</sub>烷氧基C<sub>1-4</sub>烷氧基”应相应地解释。

[0036] 如本文使用的,术语“C<sub>1-4</sub>卤代烷氧基”是指被一个或多个如上定义的卤素原子取代的如上一一般定义的C<sub>1-4</sub>烷氧基基团。

[0037] 如本文使用的,术语“C<sub>1-4</sub>卤代烷氧基C<sub>1-6</sub>烷基”是指被一个或多个如上定义的C<sub>1-4</sub>卤代烷氧基基团取代的如上一一般定义的C<sub>1-6</sub>烷基基团。术语“C<sub>1-4</sub>卤代烷氧基C<sub>1-4</sub>烷基”应相应地解释。

[0038] 如本文使用的,术语“C<sub>3-8</sub>环烷基”是指含有3至8个碳原子的单环或双环的环体系。术语“C<sub>3-6</sub>环烷基”和“C<sub>3-5</sub>环烷基”应相应地解释。C<sub>3-8</sub>环烷基的实例包括但不限于环丙基、甲基环丙基、环丁基、环戊基以及环己基。

[0039] 如本文使用的,术语“杂芳基”是指包含1、2、3或4个单独选自氮、氧和硫的杂原子的5元或6元芳族单环基团。杂芳基的实例包括但不限于呋喃基、吡咯基、噻吩基、吡唑基、咪唑基、噻唑基、异噻唑基、噁唑基、异噁唑基、三唑基、四唑基、吡嗪基、哒嗪基、嘧啶基、吡啶基。

[0040] 如本文使用的,术语“杂环基”或“杂环的”是指包含1、2或3个单独选自氮、氧和硫的杂原子的稳定的4元、5元或6元非芳族单环基团。杂环基的实例包括但不限于氮杂环丁烷基、氧杂环丁烷基、吡咯啉基、吡咯烷基、硫杂环丁烷基、四氢呋喃基、四氢噻吩基、四氢噻喃基、哌啶基、哌嗪基、四氢吡喃基、吗啉基、全氢氮杂卓基。

[0041] 如本文使用的,术语“C<sub>3-8</sub>环烷基C<sub>1-3</sub>烷基”是指通过如上一一般定义的C<sub>1-3</sub>亚烷基基团附接至分子的剩余部分的如上一一般定义的C<sub>3-8</sub>环烷基环。术语“C<sub>3-8</sub>环烷基C<sub>1-2</sub>烷基”应相应地解释。C<sub>3-8</sub>环烷基C<sub>1-3</sub>烷基的实例包括但不限于环丙基甲基或环丙基乙基。

[0042] 如本文使用的,术语“苯基C<sub>1-3</sub>烷基”是指通过如上一一般定义的C<sub>1-3</sub>亚烷基基团附接至分子的剩余部分的苯基环。术语“苯基C<sub>1-2</sub>烷基”应相应地解释。苯基C<sub>1-3</sub>烷基的实例包括但不限于苄基或2-苄基乙基。

[0043] 如本文使用的,术语“杂芳基C<sub>1-3</sub>烷基”是指通过如上一一般定义的C<sub>1-3</sub>亚烷基基团附接至分子的剩余部分的如上一一般定义的杂芳基环。

[0044] 如本文使用的,术语“杂环基C<sub>1-3</sub>烷基”是指通过如上一一般定义的C<sub>1-3</sub>亚烷基基团附接至分子的剩余部分的如上一一般定义的杂环基环。

[0045] 在具有式(I)的化合物中一个或多个可能的不对称碳原子的存在意味着这些化合物能以手性异构体形式存在,即对映异构体或非对映异构体的形式。作为围绕单键的受限旋转的结果,还可能存在阻转异构体。式(I)旨在包括所有那些可能的异构形式及其混合

物。本发明包括针对具有式 (I) 的化合物的所有那些可能的异构形式及其混合物。同样地,当存在时,式 (I) 旨在包括所有可能的互变异构体(包括内酰胺-内酰亚胺互变异构和酮-烯醇互变异构)。本发明包括针对具有式 (I) 的化合物的所有可能的互变异构形式。

[0046] 在每种情况下,根据本发明的具有式 (I) 的化合物处于游离形式、处于共价水合形式、作为N-氧化物处于氧化形式或处于盐形式(例如,农艺学上可用的或农用化学上可接受的盐形式)。

[0047] N-氧化物是叔胺的氧化形式或含氮杂芳族化合物的氧化形式。例如,A.Albini和S.Pietra于1991年在博卡拉顿(Boca Raton) CRC出版社出版的名为“Heterocyclic N-oxides[杂环N-氧化物]”一书中描述了它们。

[0048] 以下清单提供了关于具有式 (I) 的化合物的取代基 $A^1$ 、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $n$ 和 $L^1$ 的定义,包括优选的定义。对于这些取代基中的任何一个,以下给出的任何定义都可以结合以下或在本文件中的其他地方给出的任何其他取代基的任何定义。

[0049]  $A^1$ 表示N或 $CR^1$ ,其中 $R^1$ 选自氢、卤素、甲基、三氟甲基或甲氧基。优选地, $A^1$ 表示N或 $CR^1$ ,其中 $R^1$ 选自氢或甲基。更优选地, $A^1$ 是 $CR^1$ ,其中 $R^1$ 是氢。

[0050]  $R^2$ 是氢或卤素。优选地, $R^2$ 是氢或氟,特别是氢。

[0051]  $R^3$ 和 $R^4$ 独立地选自氢和氟。

[0052] 优选地, $R^2$ 、 $R^3$ 和 $R^4$ 独立地选自氢和氟。更优选地, $R^2$ 、 $R^3$ 和 $R^4$ 是氢。

[0053] 在根据式 (I) 的化合物中, $R^1$ 至 $R^4$ 中的至少两个是氢。

[0054] 在本发明的一些实施例中,包含 $A^1$ 的6元环是苯基(其中 $A^1$ 是C-H,并且 $R^2$ 、 $R^3$ 和 $R^4$ 都是氢)、吡啶基(其中 $A^1$ 是N并且 $R^2$ 、 $R^3$ 和 $R^4$ 都是氢)、氟苯基(其中 $A^1$ 是C-F或 $R^3$ 是氟,并且其他环位置是C-H)或二氟苯基(其中 $A^1$ 是C-F并且 $R^3$ 是氟,或者 $A^1$ 是C-F并且 $R^2$ 是氟,并且其他环位置是C-H)基团。

[0055]  $n$ 表示0、1或2。在本发明的一个实施例中, $n$ 是0。在本发明的另一个实施例中, $n$ 是1。在本发明的还另一个实施例中, $n$ 是2。优选地, $n$ 表示0或1,并且最优选地 $n$ 表示0。

[0056]  $R^5$ 和 $R^6$ 独立地选自氢、 $C_{1-4}$ 烷基和氰基。优选地, $R^5$ 和 $R^6$ 是氢,或者 $R^5$ 是氢并且 $R^6$ 是甲基。最优选地, $R^5$ 和 $R^6$ 是氢。

[0057]  $L^1$ 表示S、S(O)或S(O)<sub>2</sub>。在本发明的一个实施例中, $L^1$ 是S。在本发明的另一个实施例中, $L^1$ 是S(O)。在本发明的还另一个实施例中, $L^1$ 是S(O)<sub>2</sub>。优选地, $L^1$ 表示S或S(O)。

[0058]  $R^7$ 表示其中的环烷基部分是任选部分不饱和的 $C_{3-8}$ 环烷基或 $C_{3-8}$ 环烷基 $C_{1-3}$ 烷基,苯基,苯基 $C_{1-3}$ 烷基,其中的杂芳基部分是包含1、2、3或4个单独选自N、O和S的杂原子的5元或6元单环芳环的通过碳原子键合到 $L^1$ 上的杂芳基或者杂芳基 $C_{1-3}$ 烷基,其中的杂环基部分是包含1、2或3个单独选自N、O和S的杂原子的4元至6元非芳环的通过碳原子键合到 $L^1$ 上的杂环基或者杂环基 $C_{1-3}$ 烷基,并且其中 $C_{3-8}$ 环烷基、 $C_{3-8}$ 环烷基 $C_{1-3}$ 烷基、苯基、苯基 $C_{1-3}$ 烷基、杂芳基、杂芳基 $C_{1-3}$ 烷基、杂环基和杂环基 $C_{1-3}$ 烷基任选被1、2、3、4或5个选自 $R^8$ 的取代基取代,这些取代基可以是相同或不同的;其中 $R^8$ 表示氰基、卤素、羟基、 $C_{1-4}$ 烷基、 $C_{1-4}$ 卤代烷基、 $C_{1-4}$ 烷氧基或 $C_{1-4}$ 卤代烷氧基;并且其中当 $R^7$ 表示 $C_{3-8}$ 环烷基、 $C_{3-8}$ 环烷基 $C_{1-3}$ 烷基、杂环基或杂环基 $C_{1-3}$ 烷基时,该 $C_{3-8}$ 环烷基部分或该杂环基部分任选被1或2个氧代基团取代。

[0059] 优选地, $R^7$ 表示氢、 $C_{1-6}$ 烷基、 $C_{2-6}$ 烯基、 $C_{2-6}$ 炔基、氰基 $C_{1-6}$ 烷基、 $C_{1-6}$ 卤代烷基或 $C_{1-4}$ 烷氧基 $C_{1-6}$ 烷基;或者其中的环烷基部分是任选部分不饱和的 $C_{3-8}$ 环烷基或 $C_{3-8}$ 环烷基 $C_{1-2}$ 烷

基,苯基或苯基 $C_{1-2}$ 烷基,其中的杂芳基部分是包含1、2、3或4个单独选自N、O和S的杂原子的5元或6元单环芳环的通过碳原子键合到 $L^1$ 上的杂芳基或者杂芳基 $C_{1-2}$ 烷基,或者其中的杂环基部分是包含1、2或3个单独选自N、O和S的杂原子的4元至6元非芳环的通过碳原子键合到 $L^1$ 上的杂环基或者杂环基 $C_{1-2}$ 烷基;其中任何 $C_{3-8}$ 环烷基或 $C_{3-8}$ 环烷基 $C_{1-2}$ 烷基、苯基或苯基 $C_{1-2}$ 烷基、杂芳基或杂芳基 $C_{1-2}$ 烷基、或者杂环基或杂环基 $C_{1-2}$ 烷基部分任选被1、2、或3个选自 $R^8$ 的取代基取代,这些取代基可以是相同或不同的;其中 $R^8$ 表示卤素、 $C_{1-4}$ 烷基、 $C_{1-4}$ 卤代烷基和 $C_{1-4}$ 烷氧基。

[0060] 可替代地, $R^7$ 表示氢、 $C_{1-6}$ 烷基、 $C_{2-6}$ 烯基、 $C_{2-6}$ 炔基、氰基 $C_{1-6}$ 烷基、 $C_{1-6}$ 卤代烷基或 $C_{1-4}$ 烷氧基 $C_{1-6}$ 烷基;或者其中的环烷基部分是任选部分不饱和的 $C_{3-6}$ 环烷基或 $C_{3-6}$ 环烷基 $C_{1-2}$ 烷基,苯基或苯基 $C_{1-2}$ 烷基,其中的杂芳基部分是包含1、2、3或4个单独选自N、O和S的杂原子的5元或6元单环芳环的通过碳原子键合到 $L^1$ 上的杂芳基或者杂芳基 $C_{1-2}$ 烷基,或者其中的杂环基部分是包含1、2或3个单独选自N、O和S的杂原子的4元至6元非芳环的通过碳原子键合到 $L^1$ 上的杂环基或者杂环基 $C_{1-2}$ 烷基;其中任何环烷基、苯基、杂芳基或部分任选被1、2或3个选自 $R^8$ 的取代基取代,这些取代基可以是相同或不同的;其中 $R^8$ 表示卤素、 $C_{1-4}$ 烷基、 $C_{1-4}$ 卤代烷基和 $C_{1-4}$ 烷氧基。

[0061] 更优选地, $R^7$ 表示 $C_{1-6}$ 烷基、 $C_{2-6}$ 烯基、 $C_{2-6}$ 炔基、 $C_{1-6}$ 卤代烷基或 $C_{1-4}$ 烷氧基 $C_{1-6}$ 烷基;或者 $C_{3-8}$ 环烷基、 $C_{3-8}$ 环烷基甲基、苯基或苯基 $C_{1-2}$ 烷基,其中任何 $C_{3-8}$ 环烷基或苯基部分任选被1、2或3个选自 $R^8$ 的取代基取代,这些取代基可以是相同或不同的,其中 $R^8$ 是卤素、 $C_{1-4}$ 烷基、 $C_{1-4}$ 烷氧基和 $C_{1-4}$ 卤代烷基。可替代地, $R^7$ 表示 $C_{1-6}$ 烷基、 $C_{2-6}$ 烯基、 $C_{2-6}$ 炔基、 $C_{1-6}$ 卤代烷基或 $C_{1-4}$ 烷氧基 $C_{1-6}$ 烷基;或者 $C_{3-6}$ 环烷基、 $C_{3-6}$ 环烷基甲基、苯基或苯基 $C_{1-2}$ 烷基,其中任何 $C_{3-6}$ 环烷基或苯基部分任选被1、2或3个选自 $R^8$ 的取代基取代,这些取代基可以是相同或不同的,其中 $R^8$ 是卤素、 $C_{1-4}$ 烷基、 $C_{1-4}$ 烷氧基和 $C_{1-4}$ 卤代烷基。

[0062] 甚至更优选地, $R^7$ 表示 $C_{1-6}$ 烷基、 $C_{1-6}$ 卤代烷基、 $C_{3-8}$ 环烷基、苯基或苯基 $C_{1-2}$ 烷基,其中苯基或苯基 $C_{1-2}$ 烷基任选被1或2个 $R^8$ 取代基取代,这些取代基独立地选自卤素、 $C_{1-4}$ 烷基、 $C_{1-4}$ 卤代烷基和 $C_{1-4}$ 烷氧基。可替代地, $R^7$ 表示 $C_{1-6}$ 烷基、 $C_{1-6}$ 卤代烷基、 $C_{3-6}$ 环烷基、苯基或苯基 $C_{1-2}$ 烷基,其中任何 $C_{3-6}$ 环烷基或苯基部分任选被1或2个选自 $R^8$ 的取代基取代,这些取代基可以是相同或不同的,其中 $R^8$ 是卤素、 $C_{1-4}$ 烷基、 $C_{1-4}$ 卤代烷基和 $C_{1-4}$ 烷氧基。

[0063] 进一步更优选地, $R^7$ 表示 $C_{1-4}$ 烷基、 $C_{1-3}$ 氟烷基、 $C_{5-6}$ 环烷基、苯基或苯基 $C_{1-2}$ 烷基,其中 $C_{5-6}$ 环烷基、苯基或苯基 $C_{1-2}$ 烷基任选被1或2个 $R^8$ 取代基取代,这些取代基独立地选自氟、氯、甲基、乙基、甲氧基、乙氧基、二氟甲基和三氟甲基。可替代地, $R^7$ 表示 $C_{1-4}$ 烷基、 $C_{1-3}$ 氟烷基、 $C_{5-6}$ 环烷基、苯基或苯基 $C_{1-2}$ 烷基,其中任何 $C_{5-6}$ 环烷基或苯基部分任选被1或2个选自 $R^8$ 的取代基取代,这些取代基可以是相同或不同的,其中 $R^8$ 是氟、氯、甲基、乙基、甲氧基、乙氧基、二氟甲基和三氟甲基。

[0064] 在本发明的某些实施例中,当 $R^7$ 表示 $C_{3-8}$ 环烷基、 $C_{3-8}$ 环烷基 $C_{1-3}$ 烷基、苯基、苯基 $C_{1-3}$ 烷基、杂芳基、杂芳基 $C_{1-3}$ 烷基、杂环基或杂环基 $C_{1-3}$ 烷基时,任何环烷基、苯基、杂芳基或杂环基部分可以任选被1、2、3、4或5个选自 $R^8$ 的取代基取代,这些取代基可以是相同或不同的。同样地,当 $R^7$ 表示 $C_{3-8}$ 环烷基、 $C_{3-8}$ 环烷基 $C_{1-2}$ 烷基、苯基、苯基 $C_{1-2}$ 烷基、杂芳基、杂芳基 $C_{1-2}$ 烷基、杂环基或杂环基 $C_{1-2}$ 烷基时,任何环烷基、苯基、杂芳基或杂环基部分可以任选被1、2或3个选自 $R^8$ 的取代基取代,这些取代基可以是相同或不同的。这是在将 $R^7$ 连接至分子的

剩余部分的任何亚烷基片段不被R<sup>8</sup>取代的情况下。

[0065] 在R<sup>7</sup>任选被1、2、3、4或5个选自R<sup>8</sup>的可以相同或不同的取代基取代的情况下,这包括R<sup>7</sup>可以任选被1、2、3或4个;1、2或3个;或者1或2个选自R<sup>8</sup>的可以相同或不同的取代基取代的情况,或者R<sup>7</sup>可以任选被选自R<sup>8</sup>的单一取代基取代的情况。

[0066] 根据本发明,在R<sup>7</sup>表示杂芳基或杂环基的情况下,该R<sup>7</sup>取代基通过碳原子键合到根据式(I)的化合物的剩余部分上(即,到L<sup>1</sup>上)。当R<sup>7</sup>表示杂芳基C<sub>1-3</sub>烷基或杂环基C<sub>1-3</sub>烷基时,该R<sup>7</sup>取代基通过该C<sub>1-3</sub>烷基部分上的碳原子键合到根据式(I)的化合物的剩余部分上(即,到L<sup>1</sup>上)。

[0067] R<sup>8</sup>表示氰基、卤素、羟基、C<sub>1-4</sub>烷基、C<sub>1-4</sub>卤代烷基、C<sub>1-4</sub>烷氧基或C<sub>1-4</sub>卤代烷氧基。优选地,R<sup>8</sup>选自卤素、C<sub>1-4</sub>烷基、C<sub>1-4</sub>卤代烷基和C<sub>1-4</sub>烷氧基。更优选地,R<sup>8</sup>是氟、氯、甲基、乙基、二氟甲基、三氟甲基、甲氧基和乙氧基。

[0068] 优选地,A<sup>1</sup>表示N或CR<sup>1</sup>,其中R<sup>1</sup>选自氢或甲基;

[0069] R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>和R<sup>4</sup>是氢;

[0070] n是0或1;

[0071] R<sup>5</sup>和R<sup>6</sup>是氢,或者R<sup>5</sup>是氢并且R<sup>6</sup>是甲基;

[0072] L<sup>1</sup>是S、S(O)<sub>2</sub>或S(O)<sub>2</sub>;并且

[0073] R<sup>7</sup>表示氢、C<sub>1-6</sub>烷基、C<sub>2-6</sub>烯基、C<sub>2-6</sub>炔基、氰基C<sub>1-6</sub>烷基、C<sub>1-6</sub>卤代烷基

[0074] 或C<sub>1-4</sub>烷氧基C<sub>1-6</sub>烷基;或者其中的环烷基部分是任选部分不饱和的C<sub>3-8</sub>

[0075] 环烷基或C<sub>3-8</sub>环烷基C<sub>1-2</sub>烷基,苯基或苯基C<sub>1-2</sub>烷基,其中的杂芳基部分

[0076] 是包含1、2、3或4个单独选自N、O和S的杂原子的5元或6元单环芳

[0077] 环的通过碳原子键合到L<sup>1</sup>上的杂芳基或者杂芳基C<sub>1-2</sub>烷基,或者其中的

[0078] 杂环基部分是包含1、2或3个单独选自N、O和S的杂原子的4元至6

[0079] 元非芳环的通过碳原子键合到L<sup>1</sup>上的杂环基或者杂环基C<sub>1-2</sub>烷基;其中

[0080] 任何C<sub>3-8</sub>环烷基或C<sub>3-8</sub>环烷基C<sub>1-2</sub>烷基、苯基或苯基C<sub>1-2</sub>烷基、杂芳基或

[0081] 杂芳基C<sub>1-2</sub>烷基、或者杂环基或杂环基C<sub>1-2</sub>烷基部分任选被1、2、或3

[0082] 个选自R<sup>8</sup>的取代基取代,这些取代基可以是相同或不同的;其中R<sup>8</sup>表示

[0083] 卤素、C<sub>1-4</sub>烷基、C<sub>1-4</sub>卤代烷基和C<sub>1-4</sub>烷氧基。

[0084] 更优选地,A<sup>1</sup>表示N或CR<sup>1</sup>,其中R<sup>1</sup>选自氢或甲基;

[0085] R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>和R<sup>4</sup>是氢;

[0086] n是0或1;

[0087] R<sup>5</sup>和R<sup>6</sup>是氢,或者R<sup>5</sup>是氢并且R<sup>6</sup>是甲基;

[0088] L<sup>1</sup>是S、S(O)<sub>2</sub>或S(O)<sub>2</sub>;并且

[0089] R<sup>7</sup>表示C<sub>1-6</sub>烷基、C<sub>2-6</sub>烯基、C<sub>2-6</sub>炔基、C<sub>1-6</sub>卤代烷基或C<sub>1-4</sub>烷氧基C<sub>1-6</sub>烷

[0090] 基;或者C<sub>3-8</sub>环烷基、C<sub>3-8</sub>环烷基甲基、苯基或苯基C<sub>1-2</sub>烷基,其中任何

[0091] C<sub>3-8</sub>环烷基或苯基部分任选被1、2或3个选自R<sup>8</sup>的取代基取代,这些取

[0092] 代基可以是相同或不同的,其中R<sup>8</sup>是卤素、C<sub>1-4</sub>烷基、C<sub>1-4</sub>烷氧基和C<sub>1-4</sub>

[0093] 卤代烷基。

[0094] 甚至更优选地,A<sup>1</sup>表示N或CR<sup>1</sup>,其中R<sup>1</sup>选自氢或甲基;

[0095] R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>和R<sup>4</sup>是氢;

[0096] n是0;

[0097]  $L^1$ 是S或S(0);并且

[0098]  $R^7$ 表示 $C_{1-6}$ 烷基、 $C_{1-6}$ 卤代烷基、 $C_{3-8}$ 环烷基、苯基或苯基 $C_{1-2}$ 烷基,其

[0099] 中苯基或苯基 $C_{1-2}$ 烷基任选被1或2个 $R^8$ 取代基取代,这些取代基独立

[0100] 地选自卤素、 $C_{1-4}$ 烷基、 $C_{1-4}$ 卤代烷基和 $C_{1-4}$ 烷氧基。

[0101] 最优选地, $A^1$ 表示N或 $CR^1$ ,其中 $R^1$ 是氢;

[0102]  $R^2$ 、 $R^3$ 和 $R^4$ 是氢;

[0103] n是0;

[0104]  $L^1$ 是S或S(0);并且

[0105]  $R^7$ 表示 $C_{1-4}$ 烷基、 $C_{1-3}$ 氟烷基、 $C_{5-6}$ 环烷基、苯基或苯基 $C_{1-2}$ 烷基,其中

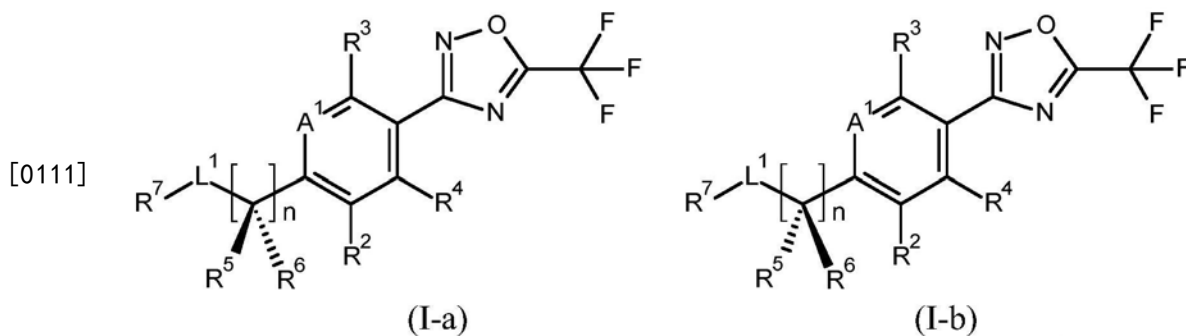
[0106]  $C_{5-6}$ 环烷基、苯基或苯基 $C_{1-2}$ 烷基任选被1或2个 $R^8$ 取代基取代,这些取

[0107] 代基独立地选自氟、氯、甲基、乙基、甲氧基、乙氧基、二氟甲基和三

[0108] 氟甲基。

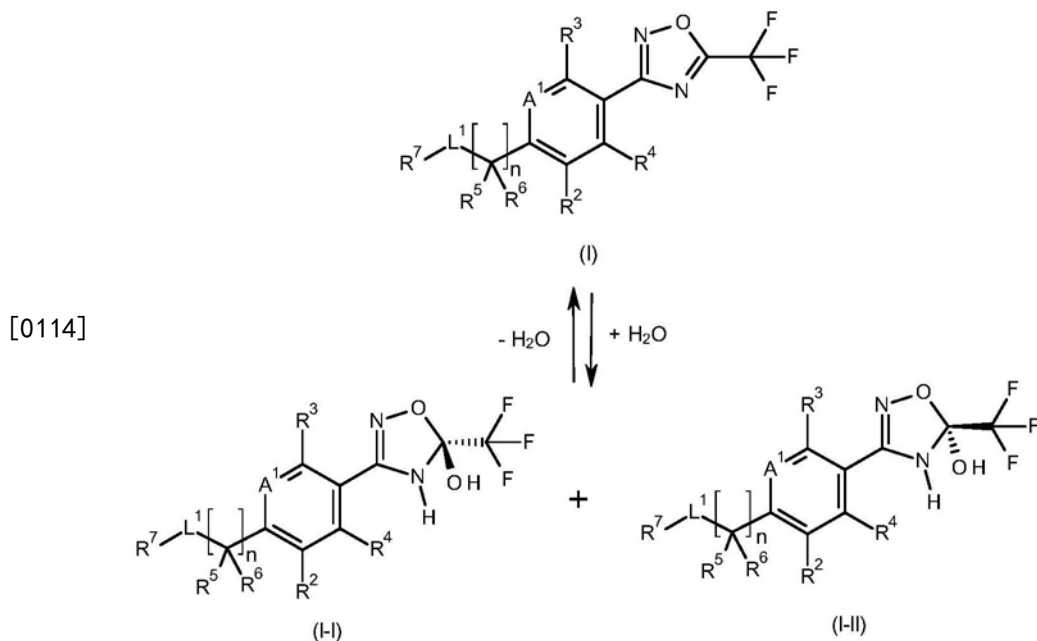
[0109] 优选地,根据式(I)的化合物选自在下表T1、表T2或表T3中列出的化合物。

[0110] 当 $R^5$ 和 $R^6$ 是不同的取代基时,具有式(I)的化合物可以是如通过式(I-a)或式(I-b)表示的对映异构体(当n=1时)。



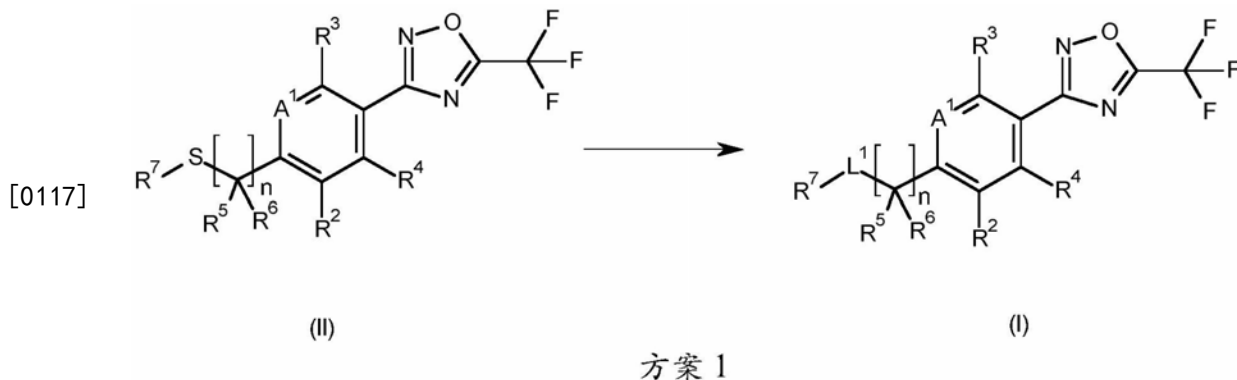
[0112] 同样地,当在键合到 $R^5$ 和 $R^6$ 上的两个碳位置之一处 $R^5$ 和 $R^6$ 是不同取代基并且在另一碳位置处 $R^5$ 和 $R^6$ 相同时,本发明的化合物可以是对映异构体(当n=2时)。可替代地,当在键合到 $R^5$ 和 $R^6$ 上的两个碳位置中的每一个处 $R^5$ 和 $R^6$ 不同时,具有式(I)的化合物可以是非对映异构体(当n=2时)。

[0113] 应理解,当在水性介质中时,根据本发明的具有式(I)的化合物可以与相应的在 $CF_3$ -噁二唑基序处共价水合的形式(即,如下文所示的具有式(I-I)和式(I-II)的化合物)可逆平衡地存在。此动态平衡对于具有式(I)的化合物的生物活性可能是重要的。关于本发明的具有式(I)的化合物的n、 $A^1$ 、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、和 $R^8$ 的指定普遍适用于具有式(I-I)和式(I-II)的化合物,并且适用于如在下表1A至18A、1B至18B、和1C至18C或者在表T1(下面)中描述的化合物1.1至1.27、在表T2(下面)中描述的化合物2.1至2.32、和在表T3(下面)中描述的化合物3.1至3.24中表示的n、 $A^1$ 、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、和 $R^8$ 的组合的具体披露。

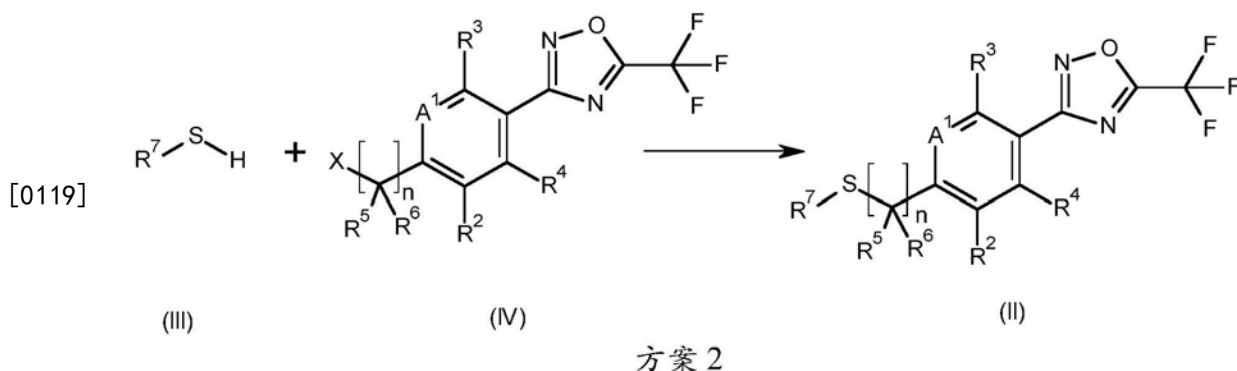


[0115] 本发明的化合物可以如在以下方案1至13中所示来制备,其中(除非另外说明)每一变量的定义是如以上针对具有式(I)的化合物所定义的。

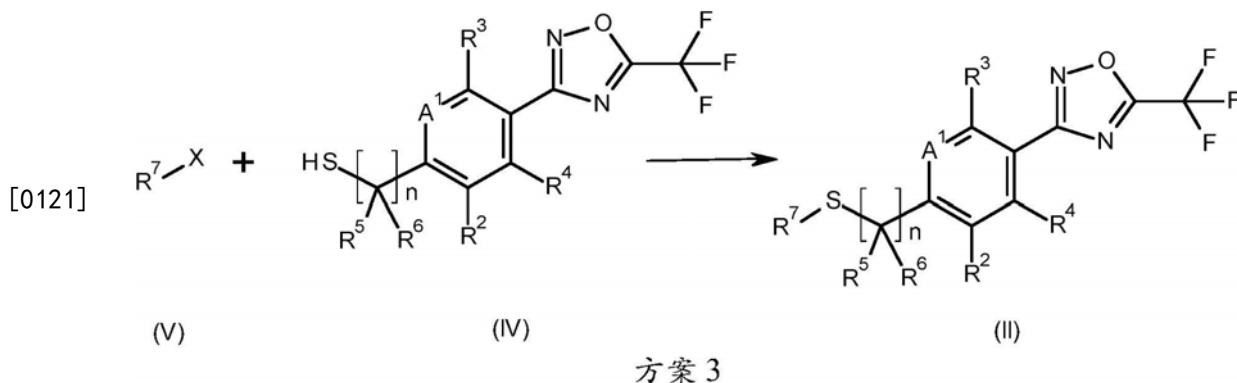
[0116] 具有式(I)的化合物(其中L<sup>1</sup>是S(O)或S(O)<sub>2</sub>)可以通过用氧化剂(例如,间氯过氧苯甲酸或过氧化氢)在合适的溶剂(例如,氯仿、二氯甲烷或冰醋酸)中在-10℃与25℃之间的温度下处理而由具有式(II)的化合物制备。对于相关实例,参见Hendriks,C.M.M.等人*Adv.Synth.Catal.*[高级合成与催化](2013),3363以及Russell,G.A.Pecoraro,J.M.J.*Org.Chem.*[有机化学杂志](1979),44,3990。此反应示于方案1中。



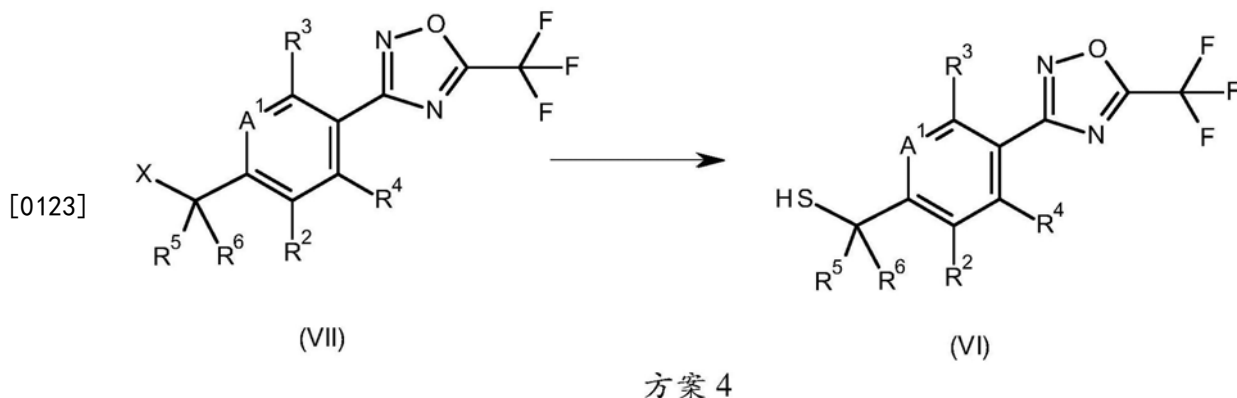
[0118] 具有式(II)的化合物可以通过用具有式(III)的硫醇在合适的碱(例如,NaH或碳酸钾)存在下在合适的溶剂(例如,二甲亚砜)中在0℃与100℃之间的温度下处理而由具有式(IV)的化合物(其中X是Cl或Br)制备。在一些情况下,更大的反应性能可以用微波辐射来获得。对于相关实例,参见Russell,G.A.,Pecoraro,J.M.J.*Org.Chem.*[有机化学杂志](1979)44,3990以及Tsunoda,T.等人*Tetrahedron Lett.*[四面体快报](1999)40,7359。这示于反应方案2中。



[0120] 可替代地,具有式 (II) 的化合物可以通过用具有式 (VI) 的硫醇在合适的碱 (例如, NaH或碳酸钾) 存在下在合适的溶剂 (例如, 二甲亚砜) 中在0°C与100°C之间的温度下处理而由具有式 (V) 的化合物 (其中X是Cl、Br、I或-OS(O)<sub>2</sub>Me) 制备。在一些情况下,更大的反应性能可以用微波辐射来获得。对于相关实例,参见Park, N. 等人J. Org. Chem. [有机化学杂志] (2011), 76, 4371; Verma, A.K. 等人Tetrahedron Lett. [四面体快报] (2007), 48, 7199和WO 2002/000632。具有式 (III) 的化合物是可商购的或者使用已知方法制备。此反应示于方案3中。

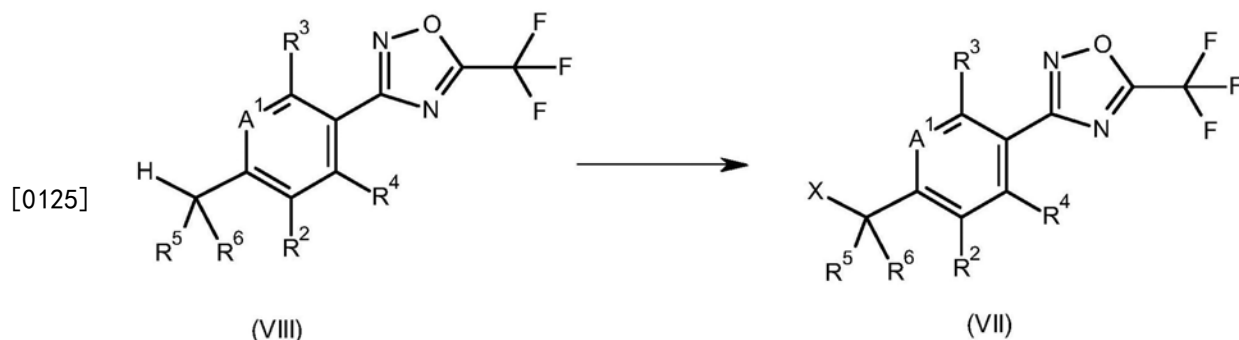


[0122] 具有式 (VI) 的化合物 (即, 具有式 (IV) 的化合物, 当n是1时) 可以通过用硫源 (例如, 硫代乙酸) 和合适的碱 (例如, 吡啶或碳酸钾) 在合适的溶剂 (例如, 四氢呋喃或丙酮) 中在20°C与25°C之间的温度下处理而由具有式 (VII) 的化合物 (其中X是Cl或Br) 制备。对于相关实例, 参见Han, C.-C., Balakumar, R. Tetrahedron Lett. [四面体快报] (2006) 47, 8255和WO 2010/087377。此反应示于方案4中。



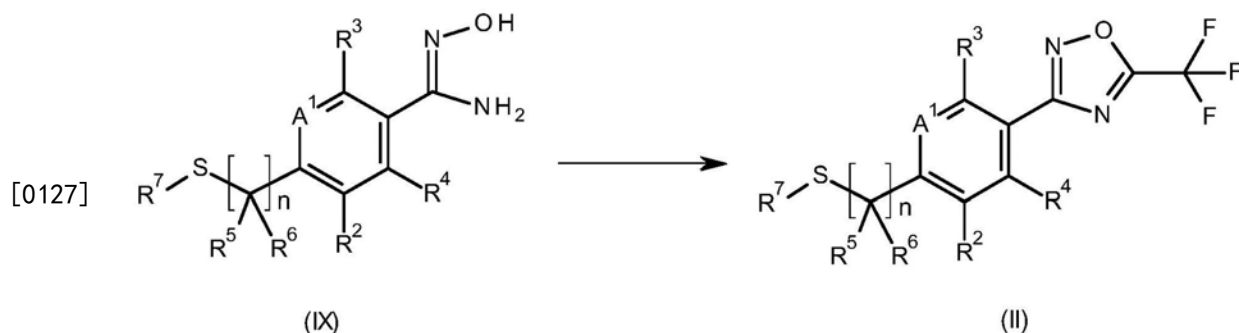
[0124] 具有式 (VII) 的化合物 (其中X是Cl或Br) 可以通过用卤素源 (例如, N-溴代琥珀酰亚胺 (NBS) 或N-氯代琥珀酰亚胺 (NCS)) 和自由基引发剂 (例如, (PhCO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> 或偶氮二异丁腈

(AIBN) 在合适的溶剂(如四氯甲烷)中在55°C与100°C之间的温度下在紫外线存在下处理而由具有式(VIII)的化合物制备。对于相关实例,参见Liu, S.等人Synthesis[合成](2001), 14, 2078和Kompella, A.等人Org. Proc. Res. Dev. [有机工艺研究与开发](2012), 16, 1794。此反应示于方案5中。



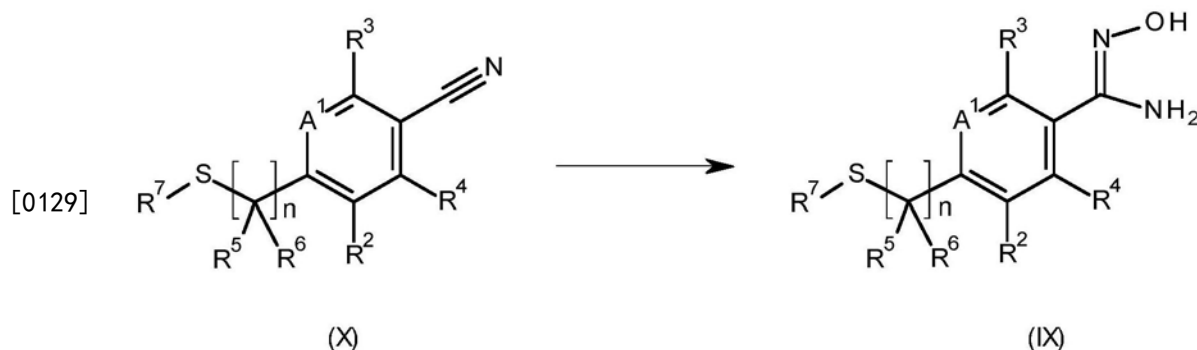
方案 5

[0126] 此外,具有式(II)的化合物可以通过用三氟乙酸酐在碱(例如,吡啶或4-二甲基氨基吡啶)存在下在合适的溶剂(例如,四氢呋喃或乙醇)中在25°C与75°C之间的温度下处理而由具有式(IX)的化合物制备。对于相关实例,参见W0 2003/028729和W0 2010/045251。此反应示于方案6中。



方案 6

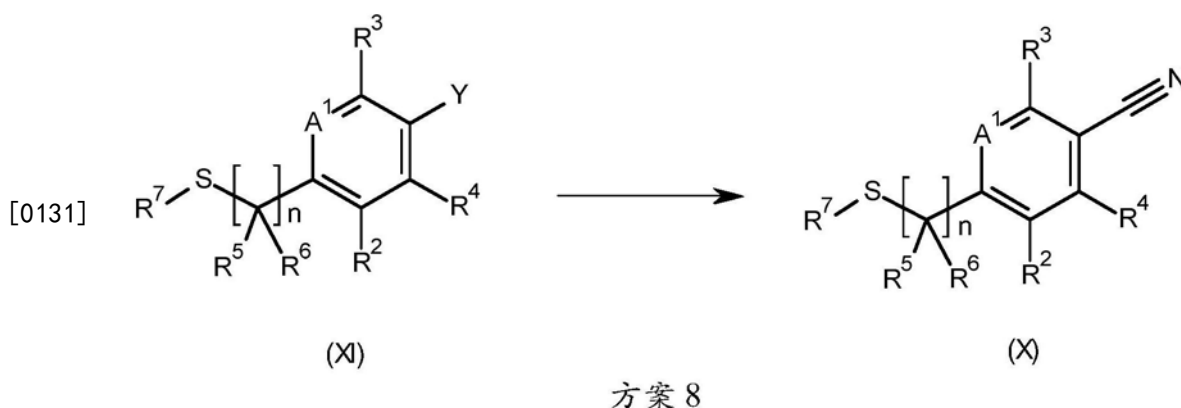
[0128] 具有式(IX)的化合物可以通过在碱(如三乙胺)存在下在合适的溶剂(如甲醇)中在0°C与100°C之间的温度下用羟胺盐酸盐处理它们而由具有式(X)的化合物制备。对于相关实例,参见Kitamura, S.等人Chem. Pharm. Bull. [化学与药学通报](2001), 49, 268和W0 2013/066838。此反应示于方案7中。



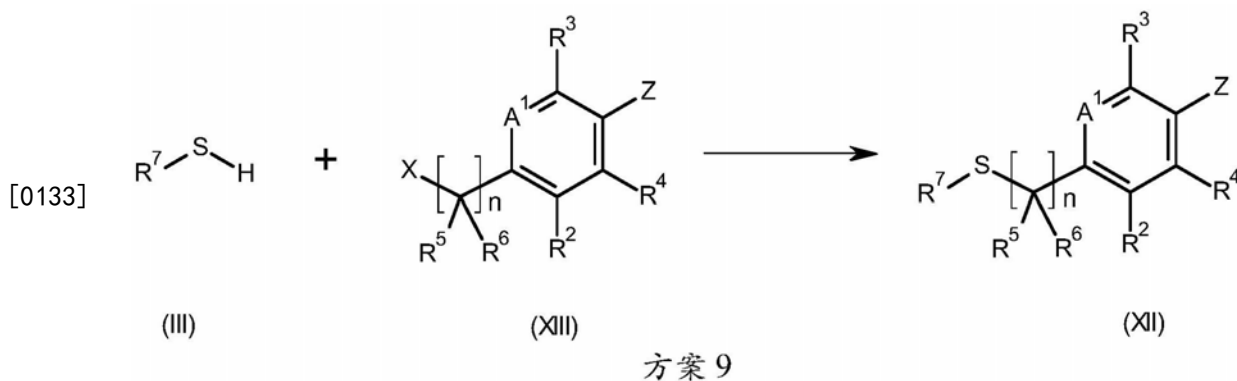
方案 7

[0130] 具有式(X)的化合物可以通过与合适的氰化物试剂(如Pd(0)/Zn(CN)<sub>2</sub>或CuCN)在合适的溶剂(例如,二甲基甲酰胺或N-甲基吡咯烷酮)中在100°C与120°C之间的升高的温度

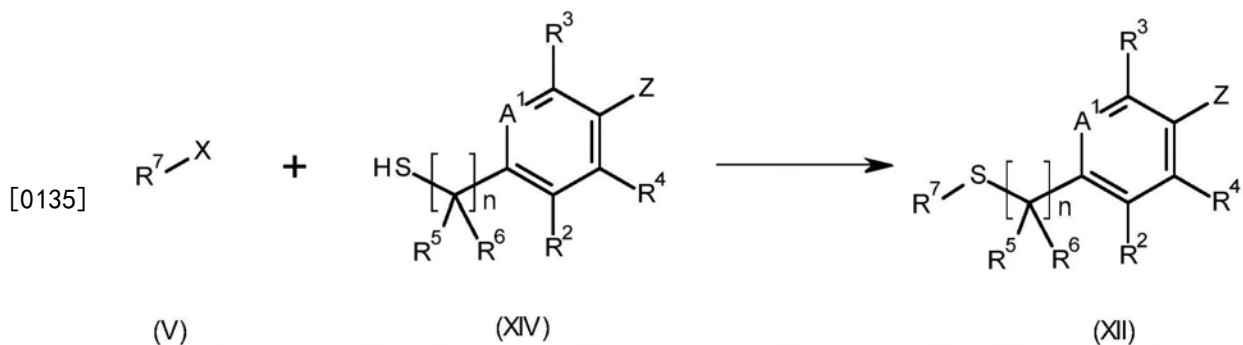
下进行金属促进的反应而由具有式 (XI) 的化合物 (其中 Y 是 Br 或 I) 制备。对于相关实例, 参见Rutan, K. J. 等人 J. Org. Chem. [有机化学杂志], (1995), 60, 2948; WO 2013/130935; 和 De Benedetti, P. G. 等人 J. Chem. Soc., Perk. Trans 2 [化学会志柏尔金汇刊第2辑] (1985), 10, 1527。此反应示于方案8中。



[0132] 具有式 (XII) 的化合物 (其中 Z 是 Br、I 或 CN) 可以通过用具有式 (III) 的硫醇在碱 (例如, NaH 或碳酸钠) 存在下在合适的溶剂 (例如, 二甲亚砜、二氯甲烷或乙醇) 中在 0°C 与 100°C 之间的温度下处理而由具有式 (XIII) 的化合物 (其中 X 是 Cl、Br、I 或 -OS(O)<sub>2</sub>Me) 制备。在一些情况下, 可以通过使用催化剂 (例如, CuI) 和微波辐射获得更好的反应性能。对于相关实例, 参见 Wang, B. 等人 Organic Chemistry Frontiers [有机化学前沿] (2015), 2, 973; WO 2012/9931088; Uyeda, C. 等人 J. Am. Chem. Soc. [美国化学会志] (2013), 135, 9548; 以及 Santoni, G. 等人 Chem. Eur. J. [欧洲化学杂志] (2010), 16, 645。具有式 (III) 的化合物是可商购的。此反应示于方案9中。

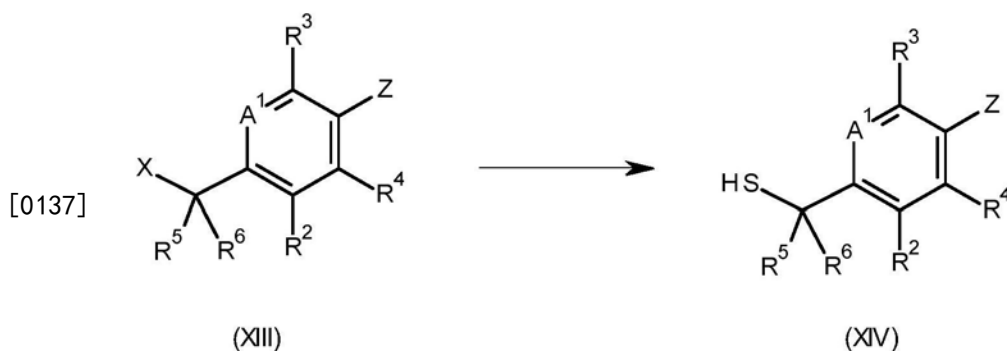


[0134] 可替代地, 具有式 (XII) 的化合物 (其中 Z 是 Br、I 或 CN) 可以通过用具有式 (XIV) 的硫醇在合适的碱 (例如, NaH 或碳酸钾) 存在下在合适的溶剂 (例如, 二甲亚砜或乙醇) 中在 0°C 与 100°C 之间的温度下处理而由具有式 (V) 的化合物 (其中 X 是 Cl、Br、I 或 OS(O)<sub>2</sub>Me) 制备。在一些情况下, 更大的反应性能可以用微波辐射来获得。对于相关实例, 参见 Park, N. 等人 J. Org. Chem. [有机化学杂志] (2011), 76, 4371; Verma, A. K. 等人 Tetrahedron Lett. [四面体快报] (2007), 48, 7199 和 WO 2002/000632。具有式 (V) 的化合物是可商购的。此反应示于方案10中。



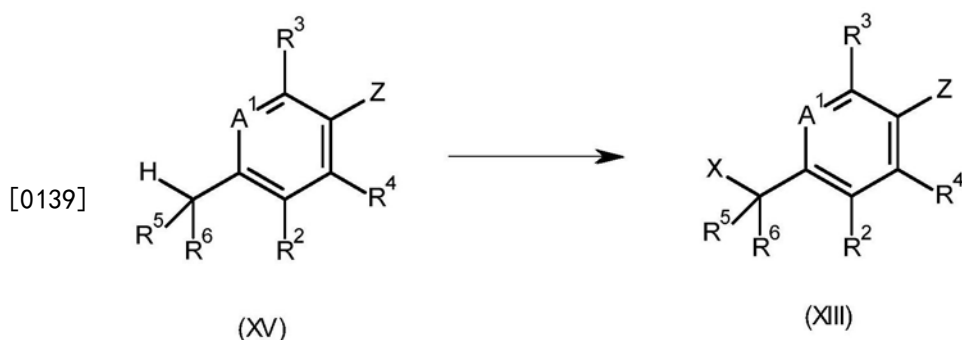
方案 10

[0136] 具有式 (XIV) 的化合物 (其中 Z 是 Br、I 或 CN) 是可商购的, 或者通过用硫源 (例如, 硫代乙酸) 和合适的碱 (例如, 吡啶或碳酸钾) 在合适的溶剂 (例如, 四氢呋喃或丙酮) 中在 0°C 与 25°C 之间的温度下处理而由具有式 (XIII) 的化合物 (其中 X 是 Cl 或 Br) 制备。对于相关实例, 参见 Han, C.-C., Balakumar, R. *Tetrahedron Lett.* [四面体快报] (2006) 47, 8255 和 WO 2010/087377。此反应示于方案 11 中。



方案 11

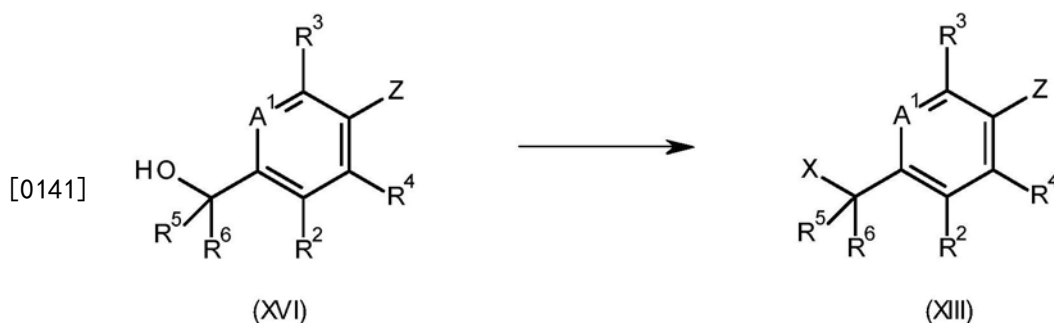
[0138] 具有式 (XIII) 的化合物 (其中 X 是 Cl 或 Br) 是可商购的, 或者可以通过用卤素源 (例如, N-溴代琥珀酰亚胺 (NBS) 或 N-氯代琥珀酰亚胺 (NCS)) 和自由基引发剂 (如  $(\text{PhCO}_2)_2$  或偶氮二异丁腈 (AIBN)) 在紫外线存在下在合适的溶剂 (如四氯甲烷) 中在 55°C 与 100°C 之间的温度下处理而由具有式 (XV) 的化合物 (其中 Z 是 Br、I 或 CN) 制备。对于相关实例, 参见 Liu, S. 等人 *Synthesis* [合成] (2001), 14, 2078 和 Kompella, A. 等人 *Org. Proc. Res. Dev.* [有机工艺研究与开发] (2012), 16, 1794。具有式 (XV) 的化合物是可商购的。此反应示于方案 12 中。



方案 12

[0140] 可替代地, 具有式 (XIII) 的化合物 (其中 X 是 Cl、Br、I、或  $\text{OS}(\text{O})_2\text{Me}$ , 并且 Z 是 Br、I 或 CN) 是可商购的, 或者可以通过用卤素源 (例如,  $\text{CBr}_4$ 、 $\text{CCl}_4$  或  $\text{I}_2$ ) 在三苯基膦存在下或用甲磺酰氯 ( $\text{ClS}(\text{O})_2\text{Me}$ ) 在合适的溶剂 (例如, 二氯甲烷或 1,2-二氯乙烷) 中在 0°C 与 40°C 之间的温

度下处理而由具有式 (XVI) 的化合物制备。对于相关实例, 参见 Liu, H. 等人 Bioorg. Med. Chem. [生物有机与药物化学] (2008), 16, 10013; WO 2014/020350; 以及 Kompella, A. 等人 Bioorg. Med. Chem. Lett. [生物有机与药物化学快报] (2001), 1, 3161。具有式 (XVI) 的化合物是可商购的。此反应示于方案 13 中。



方案 13

[0142] 正如已指示, 出人意料地, 为实际目的, 现在已经发现了根据本发明的具有式 (I) 的新颖化合物有着非常有利水平的生物活性, 用来保护植物免受真菌引起的疾病的侵害。

[0143] 可以在农业部门和相关领域中使用具有式 (I) 的化合物, 用作例如用于控制植物有害生物的活性成分, 或者在非生命材料上使用用于控制腐败微生物或对人潜在有害的有机体。这些新颖化合物的特色是施用比率低但活性高, 植物耐受良好以及不危害环境。它们有非常有用的治疗的、预防的和系统性的特质并且可以用于保护无数栽培植株。具有式 I 的化合物可以用于抑制或破坏在不同的有用植物作物的植物或植物部分 (果实、花、叶子、茎、块茎、根) 上出现的有害生物, 同时还保护了例如稍后生长的那些植物部分免于植物病原性微生物的侵害。

[0144] 本发明还涉及用于通过处理植物或植物繁殖材料和/或收获的粮食作物来控制或防止易受微生物攻击的植物或植物繁殖材料和/或收获的食物作物免受侵染的方法, 其中将有效量的具有式 (I) 的化合物施用至这些植物、其部分或其场所。

[0145] 还能使用具有式 (I) 的化合物作为杀真菌剂。如本文使用的术语“杀真菌剂”意指控制、修饰或防止真菌生长的化合物。术语“杀真菌有效量”意指能够对真菌生长产生影响的这样一种化合物或这样的化合物的组合的量。控制或修饰的影响包括所有从自然发育的偏离, 如杀死、阻滞等, 并且防止包括在植物内或上面防止真菌感染的屏障或其他防御构造。

[0146] 还能使用具有式 (I) 的化合物作为处理植物繁殖材料 (例如, 种子, 如果实、块茎或谷物) 或植物插条的拌种剂, 用于保护对抗真菌感染连同对抗土壤里存在的植物病原性真菌。可以在种植之前将繁殖材料用包含具有式 (I) 的化合物的组合物处理, 例如可以在播种之前敷裹种子。还可以通过在液体配制品中浸渍种子或通过用固体配制品包衣它们, 将具有式 (I) 的活性化合物施用至谷物 (包衣)。还可以在种植繁殖材料时, 将组合物施用至种植位点, 例如在播种期间施用至种子的犁沟。本发明还涉及处理植物繁殖材料的这样的方法, 并且涉及如此处理的植物繁殖材料。

[0147] 此外, 具有式 (I) 的化合物可以用于控制相关领域的真菌, 这些领域是例如在工业材料 (包括木材以及与木材有关的工业产品) 的保护中、在食品存储中、在卫生管理中。

[0148] 此外, 本发明还可以用于保护非生命材料 (例如木料、墙板和涂料) 免受真菌攻击。

[0149] 具有式(I)的化合物例如针对疾病的真菌和真菌载体以及植物病原性细菌和病毒是有效的。这些疾病的真菌和真菌载体以及植物病原性细菌和病毒是例如:

[0150] 伞枝梨头霉、链格孢属、丝囊霉属、壳二孢属、曲霉属(包括黄曲霉、烟曲霉、构巢曲霉、黑曲霉、土曲霉)、短梗霉属(包括出芽短梗霉(*A. pullulans*))、皮炎芽生菌、小麦白粉病菌、莴苣盘梗霉(*Bremia lactucae*)、葡萄座腔菌属(包括葡萄溃疡病菌(*B. dothidea*)、树花地衣葡萄座腔菌(*B. obtusa*))、葡萄孢属(包括灰葡萄孢(*B. cinerea*))、念珠菌属(包括白色念珠菌、光滑球念珠菌(*C. glabrata*)、克鲁斯念珠菌(*C. krusei*)、萄牙念珠菌(*C. lusitaniae*)、近平滑念珠菌(*C. parapsilosis*)、热带念珠菌(*C. tropicalis*))、*Cephalosporium fragrans*、长喙壳属、尾孢属(包括褐斑病菌(*C. arachidicola*))、晚斑病菌(*Cercosporidium personatum*)、枝孢霉属、麦角菌、粗球孢子菌、旋孢腔菌属、炭疽菌属(包括香蕉炭疽病菌(*C. musae*))、新型隐球菌、间座壳属(*Diaporthe* spp)、亚隔孢壳属、内脐蠕孢属、痂囊腔菌属、表皮癣菌属、梨火疫病菌、白粉菌属(包括菊科白粉菌(*E. cichoracearum*))、葡萄顶枯病菌(*Eutypa lata*)、镰刀菌属(包括大刀镰刀菌、禾谷镰刀菌、*F. langsethiae*、串珠镰刀菌、胶孢镰刀菌、茄病镰刀菌、尖孢镰刀菌、层出镰刀菌)、小麦全蚀病菌(*Gaeumannomyces graminis*)、藤仓赤霉菌(*Gibberella fujikuroi*)、煤烟病菌(*Gloeodes pomigena*)、香蕉炭疽盘长孢菌(*Gloeosporium musarum*)、苹果炭疽病菌(*Glomerella cingulate*)、葡萄球座菌(*Guignardia bidwellii*)、植物受桧胶锈菌(*Gymnosporangium juniperi-virginianae*)、长蠕孢属、驼孢锈菌属、组织胞浆菌属(包括荚膜组织胞浆菌(*H. capsulatum*))、红线病菌、*Leptographium lindbergi*、辣椒白粉病菌(*Leveillula taurica*)、松针散盘壳(*Lophodermium seditiosum*)、雪霉叶枯菌(*Microdochium nivale*)、小孢子菌属、链核盘菌属、毛霉属、球腔菌属(包括禾生球腔菌、苹果黑点病菌(*M. Pomi*))、树梢枯病菌、云杉病菌、副球孢子菌属、青霉属(包括指状青霉、意大利青霉)、霉样真霉属、指霜霉属(包括玉蜀黍指霜霉、菲律宾霜指霉和高粱指霜霉)、霜霉属、颖枯壳针孢、豆薯层锈菌、桑黄火木针层孔菌(*Phellinus igniarius*)、瓶霉蚁属、茎点霉属、葡萄生拟茎点菌(*Phomopsis viticola*)、疫霉菌属(包括致病疫霉菌)、单轴霉属(包括霍尔单轴霉菌、葡萄霜霉病菌(*P. viticola*))、格孢腔菌属、叉丝单囊壳属(包括白叉丝单囊壳(*P. leucotricha*))、禾谷多粘菌(*Polymyxa graminis*)、甜菜多粘菌(*Polymyxa betae*)、小麦基腐病菌(*Pseudocercospora herpotrichoides*)、假单胞菌属、假霜霉属(包括黄瓜霜霉病菌、菴草假霜霉)、*Pseudopeziza tracheiphila*、霜霉属(包括大麦柄锈菌(*P. hordei*)、小麦叶锈病菌(*P. recondita*)、条形柄锈菌(*P. Striiformis*)、小麦褐锈菌(*P. triticina*))、埋核盘菌属、核腔菌属、梨孢属(包括稻瘟病菌(*P. oryzae*))、腐霉属(包括终极腐霉菌)、柱隔孢属、丝核菌属、微小根毛霉(*Rhizomucor pusillus*)、少根根霉、喙孢属、丝孢菌属(包括尖端赛多孢子菌和多育赛多孢子菌)、煤点病(*Schizothyrium pomi*)、核盘菌属、小核菌属、壳针孢属(包括颖枯壳针孢(*S. nodorum*)、小麦壳针孢(*S. tritici*))、草莓白粉病菌(*Sphaerotheca macularis*)、棕丝单囊壳(*Sphaerotheca fusca*) (黄瓜白粉病菌(*Sphaerotheca fuliginea*))、孢子丝菌属(*Sporothrix*)、颖枯壳多孢(*Stagonospora nodorum*)、匍柄霉属(*Stemphylium*)、毛韧革菌(*Stereum hirsutum*)、水稻枯纹病菌(*Thanatephorus cucumeris*)、根串珠霉(*Thielaviopsis basicola*)、腥黑粉菌属、木霉属(包括哈茨木霉、拟康氏木霉、绿色木霉)、毛癣菌属、核瑚菌属、葡萄钩丝壳、条黑粉菌属

(Urocystis)、黑粉菌属(Ustilago)、黑星菌属(包括苹果黑星菌(*V. inaequalis*))、轮枝孢属、以及黄单胞菌属。

[0151] 具有式(I)的化合物可以用于例如草坪,观赏植物如花卉、灌木、阔叶树木或常绿植物,例如松柏类,以及树木注入、有害生物管理等。

[0152] 在本发明的范围内,有待保护的目标作物和/或有用植物典型地包括多年生和一年生作物,如浆果植物,例如黑莓、蓝莓、蔓越莓、树莓以及草莓;谷类,例如大麦、玉米(maize, corn)、小米、燕麦、水稻、黑麦、高粱、黑小麦以及小麦;纤维植物,例如棉花、亚麻、大麻、黄麻以及剑麻;大田作物,例如糖甜菜和饲料甜菜、咖啡豆、啤酒花、芥菜、油菜(卡诺拉)、罂粟、甘蔗、向日葵、茶以及烟草;果树,例如苹果、杏、鳄梨、香蕉、樱桃、柑橘、油桃、桃、梨以及李子;草,例如百慕大草、蓝草、本特草、蜈蚣草、牛毛草、黑麦草、圣奥古斯丁草以及结缕草;药草,如罗勒、琉璃苣、细香葱、胡荽、薰衣草、独活草、薄荷、牛至、荷兰芹、迷迭香、鼠尾草以及百里香;豆类,例如菜豆、小扁豆、豌豆以及大豆;坚果,例如杏仁、腰果、落花生、榛子、花生、山核桃、开心果以及核桃;棕榈植物,例如油棕榈;观赏植物,例如花卉、灌木和树;其他树木,例如可可、椰子、橄榄以及橡胶;蔬菜,例如芦笋、茄子、西兰花、卷心菜、胡萝卜、黄瓜、大蒜、莴苣、西葫芦、甜瓜、秋葵、洋葱、胡椒、马铃薯、南瓜、大黄、菠菜以及番茄;以及葡萄藤,例如葡萄。

[0153] 术语“有用植物”应当理解为还包括由于常规育种方法或基因工程致使其对除草剂(像溴草腈)或除草剂类(例如像HPPD抑制剂、ALS抑制剂,例如氟嘧磺隆、氟丙磺隆和三氟啶磺隆、EPSPS(5-烯醇-丙酮-莽草酸-3-磷酸-合成酶)抑制剂、GS(谷氨酰胺合成酶)抑制剂或PPO(原卟啉原氧化酶)抑制剂)耐受的有用植物。已经通过常规育种方法(诱变)致使对咪唑啉酮(例如甲氧咪草烟)耐受的作物的实例是 Clearfield® 夏季油菜(卡诺拉)。已经通过基因工程方法致使对除草剂或除草剂类耐受的作物的实例包括草甘膦和草丁膦抗性玉米品种,它们在 RoundupReady®、Herculex I® 和 LibertyLink® 商标名下是可商购的。

[0154] 术语“有用植物”应当理解为还包括已经通过使用重组DNA技术而被这样转化使其能够合成一种或多种选择性作用毒素的有用植物,这些毒素是如已知例如来自于产毒素细菌,尤其是芽孢杆菌属的那些细菌。

[0155] 这样的植物的实例是: YieldGard® (玉米品种,表达CryIA(b)毒素);YieldGard Rootworm® (玉米品种,表达CryIII B(b1)毒素);YieldGard Plus® (玉米品种,表达CryIA(b)和CryIII B(b1)毒素);Starlink® (玉米品种,表达Cry9(c)毒素);Herculex I® (玉米品种,表达CryIF(a2)毒素以及实现对除草剂草丁膦铵的耐受性的酶膦丝菌素N-乙酰转移酶(PAT));NuCOTN33B® (棉花品种,表达CryIA(c)毒素);Bollgard I® (棉花品种,表达CryIA(c)毒素);Bollgard II® (棉花品种,表达CryIA(c)和CryIIA(b)毒素);VIPCOT® (棉花品种,表达VIP毒素);NewLeaf® (马铃薯品种,表达CryIII A毒素);NatureGard® Agrisure® GT Advantage (GA21耐草甘膦性状), Agrisure® CB Advantage (Bt11玉米螟(CB)性状), Agrisure® Rw(玉米根虫性状)以及Protecta®。

[0156] 术语“作物”应当理解为还包括已经通过使用重组DNA技术而被这样转化使其能够合成一种或多种选择性作用毒素的作物植物,这些毒素是如已知例如来自于产毒素细菌,

尤其是芽孢杆菌属的那些细菌。

[0157] 可以通过这样的转基因植物表达的毒素包括例如来自蜡样芽孢杆菌或日本甲虫芽孢杆菌的杀虫蛋白；或来自苏云金芽孢杆菌的杀虫蛋白，如 $\delta$ -内毒素，例如Cry1Ab、Cry1Ac、Cry1F、Cry1Fa2、Cry2Ab、Cry3A、Cry3Bb1或Cry9C，或营养期杀虫蛋白(Vip)，例如Vip1、Vip2、Vip3或Vip3A；或线虫寄生性细菌的杀虫蛋白，例如光杆状菌属或致病杆菌属，如发光光杆状菌、嗜线虫致病杆菌；由动物产生的毒素，如蝎毒素、蜘蛛毒素、黄蜂毒素和其他昆虫特异性神经毒素；由真菌产生的毒素，如链霉菌毒素；植物凝集素，如豌豆凝集素、大麦凝集素或雪花莲凝集素；凝集素类；蛋白酶抑制剂，如胰蛋白酶抑制剂、丝氨酸蛋白酶抑制剂、马铃薯贮存蛋白(patatin)、半胱氨酸蛋白酶抑制剂、木瓜蛋白酶抑制剂；核糖体失活蛋白(RIP)，如蓖麻蛋白、玉米-RIP、相思豆毒蛋白、丝瓜籽毒蛋白、皂草毒素蛋白或异株泻根毒蛋白；类固醇代谢酶，如3-羟基类固醇氧化酶、蜕皮类固醇-UDP-糖基-转移酶、胆固醇氧化酶、蜕皮激素抑制剂、HMG-CoA-还原酶；离子通道阻断剂，如钠通道或钙通道阻断剂；保幼激素酯酶、利尿激素受体、萜合酶、联苳合酶、几丁酶以及葡聚糖酶。

[0158] 进一步地，在本发明的背景下， $\delta$ -内毒素(例如Cry1Ab、Cry1Ac、Cry1F、Cry1Fa2、Cry2Ab、Cry3A、Cry3Bb1或Cry9C)或营养期杀虫蛋白(Vip)(例如Vip1、Vip2、Vip3或Vip3A)应理解为显然还包括混合型毒素、截短的毒素和经修饰的毒素。混合型毒素是通过那些蛋白的不同结构域的新组合重组产生的(参见例如，WO 02/15701)。截短的毒素(例如截短的Cry1Ab)是已知的。在经修饰的毒素的情况下，天然存在的毒素的一个或多个氨基酸被置换。在这样的氨基酸置换中，优选地将非天然存在的蛋白酶识别序列插入毒素中，例如像在Cry3A055的情况下，组织蛋白酶-G-识别序列被插入Cry3A毒素中(参见WO 03/018810)。

[0159] 这样的毒素或能够合成这样的毒素的转基因植物的实例披露于例如EP-A-0 374 753、WO 93/07278、WO 95/34656、EP-A-0 427 529、EP-A-451 878以及WO 03/052073中。

[0160] 用于制备这样的转基因植物的方法通常是本领域技术人员已知的并且描述在例如以上提及的公开物中。CryI型脱氧核糖核酸及其制备例如从WO 95/34656、EP-A-0 367 474、EP-A-0 401 979和WO 90/13651中已知。

[0161] 包含在转基因植物中的毒素使得植物对有害昆虫有耐受性。这样的昆虫可以存在于任何昆虫分类群，但尤其常见于甲虫(鞘翅目)、双翅昆虫(双翅目)和蛾(鳞翅目)。

[0162] 包含一个或多个编码杀虫剂抗性并且表达一种或多种毒素的基因的转基因植物是已知的并且其中一些是可商购的。这样的植物的实例是：**YieldGard®**(玉米品种，表达Cry1Ab毒素)；**YieldGard Rootworm®**(玉米品种，表达Cry3Bb1毒素)；**YieldGard Plus®**(玉米品种，表达Cry1Ab以及Cry3Bb1毒素)；**Starlink®**(玉米品种，表达Cry9C毒素)；**Herculex I®**(玉米品种，表达Cry1Fa2毒素以及实现对除草剂草丁膦铵的耐受性的酶膦丝菌素N-乙酰转移酶(PAT))；**NuCOTN33B®**(棉花品种，表达Cry1Ac毒素)；**Bollgard I®**(棉花品种，表达Cry1Ac毒素)；**Bollgard II®**(棉花品种，表达Cry1Ac和Cry2Ab毒素)；**VipCot®**(棉花品种，表达Vip3A和Cry1Ab毒素)；**NewLeaf®**(马铃薯品种，表达Cry3A毒素)；**NatureGard®**，**Agrisure®GT Advantage**(GA21耐草甘膦性状)，**Agrisure®CB Advantage**(Bt11玉米螟(CB)性状)以及**Protecta®**。

[0163] 这样的转基因作物的其他实例是：

[0164] 1. Bt11玉米，来自先正达种子子公司 (Syngenta Seeds SAS)，霍比特路 (Chemin de l' Hobit) 27, F-31 790 圣苏维尔 (St. Sauveur)，法国，登记号 C/FR/96/05/10。遗传修饰的玉蜀黍，通过转基因表达截短的 Cry1Ab 毒素，使之能抵抗欧洲玉米螟 (玉米螟和粉茎螟) 的侵袭。Bt11 玉米还转基因地表达 PAT 酶以实现除除草剂草丁膦铵的耐受性。

[0165] 2. Bt176 玉米，来自先正达种子子公司，霍比特路 27, F-31 790 圣苏维尔，法国，登记号 C/FR/96/05/10。遗传修饰的玉蜀黍，通过转基因表达 Cry1Ab 毒素，使之能抵抗欧洲玉米螟 (玉米螟和粉茎螟) 的侵袭。Bt176 玉米还转基因地表达 PAT 酶以实现除除草剂草丁膦铵的耐受性。

[0166] 3. MIR604 玉米，来自先正达种子子公司，霍比特路 27, F-31 790 圣苏维尔，法国，登记号 C/FR/96/05/10。通过转基因表达经修饰的 Cry3A 毒素使之具有昆虫抗性的玉米。此毒素是通过插入组织蛋白酶-G-蛋白酶识别序列而经修饰的 Cry3A055。这样的转基因玉米植物的制备描述于 W0 03/018810 中。

[0167] 4. MON 863 玉米，来自孟山都欧洲公司 (Monsanto Europe S.A.)，270-272 特弗伦大道 (Avenue de Tervuren)，B-1150 布鲁塞尔，比利时，登记号 C/DE/02/9。MON 863 表达 Cry3Bb1 毒素，并且对某些鞘翅目昆虫有抗性。

[0168] 5. IPC 531 棉花，来自孟山都欧洲公司，270-272 特弗伦大道，B-1150 布鲁塞尔，比利时，登记号 C/ES/96/02。

[0169] 6. 1507 玉米，来自先锋海外公司 (Pioneer Overseas Corporation)，特德斯科大道路 (Avenue Tedesco)，7B-1160 布鲁塞尔，比利时，登记号 C/NL/00/10。遗传修饰的玉米，表达蛋白质 Cry1F 以实现除某些鳞翅目昆虫的抗性，并且表达 PAT 蛋白以实现除除草剂草丁膦铵的耐受性。

[0170] 7. NK603 × MON 810 玉米，来自孟山都欧洲公司，270-272 特弗伦大道，B-1150 布鲁塞尔，比利时，登记号 C/GB/02/M3/03。通过将遗传修饰的品种 NK603 和 MON 810 杂交，由常规育种的杂交玉米品种构成。NK603 × MON810 玉米转基因地表达由土壤杆菌属菌株 CP4 获得的蛋白质 CP4EPPSPS，使之耐除草剂 Roundup® (含有草甘膦)，以及由苏云金芽孢杆菌库尔斯塔克亚种获得的 Cry1Ab 毒素，使之耐某些鳞翅目昆虫，包括欧洲玉米螟。

[0171] 如本文使用的术语“场所”意指植物在其中或其上生长的地方，或栽培植物的种子被播种的地方，或种子将要被置于土壤中的地方。它包括土壤、种子以及幼苗，连同建立的植被。

[0172] 术语“植物”是指植物的所有有形部分，包括种子、幼苗、幼树、根、块茎、茎、秆、叶和果实。

[0173] 术语“植物繁殖材料”应当理解为表示植物的生殖部分，如种子，这些部分可以用于该植物的繁殖，以及营养性材料，如插条或块茎 (例如马铃薯)。可以提及例如种子 (在严格意义上)、根、果实、块茎、球茎、根茎以及植物的部分。还可以提及在发芽后或破土后将被移植的发芽植物和幼小植物。这些幼小植物可以通过浸渍进行完全或部分处理而在移植之前进行保护。优选地，“植物繁殖材料”应当理解为表示种子。

[0174] 具有式 I 的化合物能以未修饰的形式使用，或者优选地，与配制品领域中常规使用的佐剂一起使用。为此目的，它们可以按已知方式便利地配制为可乳化的浓缩物、可包衣的

糊剂、直接可喷雾的或可稀释的溶液或悬浮液、稀释乳液、可湿性粉剂、可溶性粉剂、尘剂、颗粒以及还有封装物,例如在聚合物的物质中。对于这些组合物的类型,根据预期的目的以及盛行环境来选择施用方法,如喷洒、雾化、撒粉、播散、包衣或倾倒。这些组合物还可以含有另外的佐剂,如稳定剂、消泡剂、粘度调节剂、粘合剂或增粘剂,以及肥料、微量营养素供体或其他用于获得特殊效果的配制品。

[0175] 合适的载体以及佐剂(例如对于农业用途)可以是固体或液体的并且是在配制品技术中有用的物质,例如天然或再生的矿物物质、溶剂、分散体、湿润剂、增粘剂、增稠剂、粘合剂或肥料。这样的载体例如描述在WO 97/33890中。

[0176] 悬浮液浓缩物是活性化合物的高度分散的固体颗粒悬浮于其中的水性配制品。这样的配制品包括抗沉降剂和分散剂,并且可以进一步包括湿润剂,以增强活性,以及消泡剂和晶体生长抑制剂。在使用时,将这些浓缩物稀释在水中,并且通常作为喷雾剂施用至有待处理的区域。活性成分的量的范围可以从该浓缩物的0.5%到95%。

[0177] 可湿性粉剂是处于在水中或其他液态载体中容易分散的高度分散的颗粒形式。这些颗粒含有保存在固体基质里的活性成分。典型的固体基质包括漂白土、高岭土、硅石和其他容易湿化的有机或无机固体。可湿性粉剂通常含有从5%到95%的活性成分加上少量的润湿剂、分散剂或乳化剂。

[0178] 可乳化的浓缩物是在水中或其他液体中可分散的均匀的液体组合物并且可以完全由活性化合物与液体或固体乳化剂组成,或者还可以含有液态载体,如二甲苯、重芳族石脑油、异佛尔酮和其他不挥发有机溶剂。在使用时,将这些浓缩物分散在水中或其他液体中,并且通常作为喷雾剂施用至有待处理的区域。活性成分的量的范围可以从该浓缩物的0.5%到95%。

[0179] 颗粒配制品包括挤出物和较粗颗粒两者,并且通常不用稀释地施用至需要处理的区域。用于颗粒配制品的典型载体包括沙、漂白土、凹凸棒石粘土、膨润土、蒙脱土、蛭石、珍珠岩、碳酸钙、砖、浮石、叶蜡石、高岭土、白云石、灰泥、木粉、碎玉米穗轴、碎花生壳、糖、氯化钠、硫酸钠、硅酸钠、硼酸钠、氧化镁、云母、氧化铁、氧化锌、氧化钛、氧化锑、冰晶石、石膏、硅藻土、硫酸钙以及其他有机或无机的吸收活性化合物或被活性化合物包衣的材料。颗粒配制品通常含有5%到25%的活性成分,这些成分可以包括表面活性剂,如重芳族石脑油、煤油和其他石油馏分、或者植物油;和/或粘着剂,如糊精、胶粘剂或合成树脂。

[0180] 尘剂是活性成分与高度分散的固体(如滑石、粘土、面粉以及其他有机与无机的作为分散剂和载体的固体)的可自由流动的混合物。

[0181] 微囊典型地为包裹在惰性多孔壳内的活性成分的微滴或颗粒,该惰性多孔壳允许以可控的速率让包住的材料逃逸到环境中。包裹的微滴的直径典型地为1微米到50微米。包裹的液体典型地构成胶囊重量的50%至95%并且除了活性化合物外还可以包括溶剂。包裹的颗粒通常是多孔颗粒,其中多孔膜将颗粒孔口密封,从而将活性种类以液体形式保存在颗粒孔内部。颗粒的直径的范围典型地是从1毫米至1厘米并且优选地1毫米至2毫米。颗粒通过挤出、凝聚或成球形成,或者是天然存在的。这样的材料的实例为蛭石、烧结粘土、高岭土、凹凸棒石粘土、锯屑和碳精粒。壳或膜材料包括天然和合成橡胶、纤维材料、苯乙烯-丁二烯共聚物、聚丙烯腈、聚丙烯酸酯、聚酯、聚酰胺、聚脲、聚氨酯和淀粉黄原酸酯。

[0182] 用于农用化学应用的其他有用配制品包括活性成分在溶剂(如丙酮、烷基化萘、二

甲苯和其他有机溶剂)中的简单溶液,在该溶剂中活性成分以所希望的浓度完全溶解。也可以使用加压的喷雾剂,其中由于低沸点分散剂溶剂载体的蒸发活性成分以高度分散的形式分散。

[0183] 在上述配制品类型中对于配制本发明的组合物有用的合适的农用佐剂和载体是本领域的普通技术人员熟知的。

[0184] 可以利用的液态载体包括例如水、甲苯、二甲苯、石脑油、作物油、丙酮、甲基乙基酮、环己酮、乙酸酐、乙腈、乙酰苯、乙酸戊酯、2-丁酮、氯苯、环己烷、环己醇、乙酸烷基酯、二丙酮醇、1,2-二氯丙烷、二乙醇胺、对-二乙基苯、二甘醇、松香酸二甘醇酯、二甘醇丁基醚、二甘醇乙醚、二甘醇甲醚、N,N-二甲基甲酰胺、二甲基亚砷、1,4-二噁烷、二丙二醇、二丙二醇甲醚、二丙二醇二苯甲酸酯、二丙二醇(diproxitol)、烷基吡咯烷酮、乙酸乙酯、2-乙基己醇、碳酸亚乙酯、1,1,1-三氯乙烷、2-庚酮、 $\alpha$ -蒎烯、d-蒎烯、乙二醇、乙二醇丁醚、乙二醇甲醚、 $\gamma$ -丁内酯、甘油、甘油二乙酸酯、甘油一乙酸酯、甘油三乙酸酯、十六烷、己二醇、乙酸异戊酯、乙酸异冰片酯、异辛烷、异佛尔酮、异丙苯、肉豆蔻酸异丙酯、乳酸、月桂胺、异丙叉丙酮、甲氧基丙醇、甲基异戊酮、甲基异丁基酮、月桂酸甲酯、辛酸甲酯、油酸甲酯、二氯甲烷、间二甲苯、正己烷、正辛胺、十八酸、乙酸辛胺酯、油酸、油胺、邻二甲苯、苯酚、聚乙二醇(PEG400)、丙酸、丙二醇、丙二醇单甲醚、对二甲苯、甲苯、磷酸三乙酯、三甘醇、二甲苯磺酸、石蜡、矿物油、三氯乙烯、全氯乙烯、乙酸乙酯、乙酸戊酯、乙酸丁酯、甲醇、乙醇、异丙醇、以及更高分子量的醇类如戊醇、四氢糠醇、己醇、辛醇等,乙二醇、丙二醇、甘油以及N-甲基-2-吡咯烷酮。水通常是用以稀释浓缩物的选用载体。

[0185] 合适的固体载体包括例如滑石、二氧化钛、叶腊石粘土、硅石、凹凸棒石粘土、硅藻土(kieselguhr)、白垩、硅藻土(diatomaceous earth)、石灰、碳酸钙、膨润土、漂白土、棉子壳、小麦粉、大豆粉、浮石、木粉、核桃壳粉以及木质素。

[0186] 在所述液体和固体组合物中可有利地采用广泛的表面活性剂,尤其是被设计为可在施用前用载体稀释的那些。这些试剂在使用时通常按重量计组成配制品的从0.1%到15%。它们在性质上可以是阴离子的、阳离子的、非离子的或聚合的并且可以作为乳化剂、润湿剂、悬浮剂或以其他目的采用。典型的表面活性剂包括烷基硫酸酯的盐,如十二烷基硫酸二乙醇铵;烷基芳基磺酸盐,如十二烷基苯磺酸钙;烷基酚-环氧烷加成产物,如壬基酚 $C_{18}$ 乙氧基化物;醇-环氧烷加成产物,如十三烷基醇- $C_{16}$ 乙氧基化物;皂,如硬脂酸钠;烷基萘磺酸盐,如二丁基萘磺酸钠;磺基琥珀酸盐的二烷基酯,如二(2-乙基己基)磺基琥珀酸钠;山梨糖醇酯,如山梨糖醇油酸酯;季胺类,如氯化十二烷基三甲基铵;脂肪酸的聚乙二醇酯,如聚乙二醇硬脂酸酯;环氧乙烷和环氧丙烷的嵌段共聚物;以及单和二烷基磷酸酯盐。

[0187] 通常在农业组合物中使用的其他佐剂包括结晶作用抑制剂、粘度改性剂、悬浮剂、喷雾液滴改性剂、颜料、抗氧化剂、发泡剂、防泡剂、遮光剂、相容性试剂、消泡剂、掩蔽剂、中和剂和缓冲剂、腐蚀抑制剂、染料、增味剂、铺展剂、渗透助剂、微量营养素、柔润剂、润滑剂以及固着剂。

[0188] 此外,进一步地,其他杀生物的活性成分或组合物可以与本发明的组合物组合,并且用于本发明的方法中并且同时地或顺序地随着本发明的组合物施用。当同时施用时,这些另外的活性成分可以连同本发明的组合物一起配制或混合于例如喷雾罐中。这些另外的杀生物的活性成分可以是杀真菌剂、除草剂、杀昆虫剂、杀细菌剂、杀螨剂、杀线虫剂和/或

植物生长调节剂。

[0189] 本文提及的使用其俗名的杀有害生物剂是已知的,例如,从“The Pesticide Manual [杀有害生物剂手册]”,第15版,英国作物保护委员会(British Crop Protection Council) 2009。

[0190] 此外,本发明的组合物还可以与一种或多种系统获得性抗性诱导剂(“SAR”诱导剂)一起施用。SAR诱导剂是已知的并且描述于例如美国专利号US 6,919,298中,并且包括例如水杨酸盐以及商用的SAR诱导剂阿拉酸式苯-S-甲基。

[0191] 具有式(I)的化合物通常以农用化学组合物的形式使用并且可以与另外的化合物同时地或顺序地施用至作物区域或有待处理的作物。例如,这些另外的化合物可以是影响植物生长的肥料或微量营养素供体或其他制剂。它们还可以是选择性除草剂或非选择性除草剂,连同杀昆虫剂、杀真菌剂、杀细菌剂、杀线虫剂、杀软体动物剂或几种这些制剂的混合物,如果希望的话与配制品领域中通常使用的另外的载体、表面活性剂或促进施用的佐剂一起。

[0192] 具有式(I)的化合物可以按控制或保护对抗植物病原性微生物的(杀真菌的)组合物的形式使用,这些组合物包含至少一种具有式(I)的化合物或至少一种优选的如本文所定义的个别化合物作为活性成分(处于游离形式或处于农用化学上可用的盐形式)和上述佐剂中的至少一种。

[0193] 因此,本发明提供了包含至少一种具有式(I)的化合物、农业上可接受的载体和任选地佐剂的组合物,优选杀真菌组合物。农业上可接受的载体是例如适合农业用途的载体。农业载体在本领域是熟知的。优选地,除了具有式(I)的化合物,所述组合物还可以包含至少一种或多种杀有害生物活性化合物,例如另外的杀真菌活性成分。

[0194] 具有式(I)的化合物可以是组合物的唯一活性成分,或者适当时它可以与一种或多种另外的活性成分(如杀有害生物剂、杀真菌剂、增效剂、除草剂或植物生长调节剂)混合。在一些情况下,另外的活性成分会导致出人意料的协同活性。

[0195] 合适的另外的活性成分的实例包括以下项:无环氨基酸(acycloamino acid)杀真菌剂、脂肪族氮杀真菌剂、酰胺杀真菌剂、苯胺杀真菌剂、抗生素杀真菌剂、芳香族杀真菌剂、含砷杀真菌剂、芳基苯基酮杀真菌剂、苯甲酰胺杀真菌剂、苯甲酰苯胺杀真菌剂、苯并咪唑杀真菌剂、苯并噻唑杀真菌剂、植物杀真菌剂、桥联苯基杀真菌剂、氨基甲酸酯杀真菌剂、苯氨基甲酸酯杀真菌剂、康唑杀真菌剂、铜杀真菌剂、二甲酰亚胺杀真菌剂、二硝基苯酚杀真菌剂、二硫代氨基甲酸酯杀真菌剂、二硫戊环杀真菌剂、糠酰胺杀真菌剂、糠苯胺杀真菌剂、酰肼真菌剂、咪唑杀真菌剂、汞杀真菌剂、吗啉杀真菌剂、有机磷杀真菌剂、有机锡杀真菌剂、氧硫杂环己二烯(oxathiin)杀真菌剂、噁唑杀真菌剂、苯硫酰胺杀真菌剂、多硫化物杀真菌剂、吡唑杀菌剂、吡啶杀真菌剂、嘧啶杀真菌剂、吡咯杀真菌剂、季铵杀真菌剂、喹啉杀真菌剂、醌杀真菌剂、喹啉杀真菌剂、嗜球果伞素杀真菌剂、磺酰苯胺(sulfonanilide)杀真菌剂、噻二唑杀真菌剂、噻唑杀真菌剂、噻唑烷杀真菌剂、硫代氨基甲酸酯杀真菌剂、噻吩杀真菌剂、三嗪杀真菌剂、三唑杀真菌剂、三唑并嘧啶杀真菌剂、尿素杀真菌剂、缬氨酰胺(valinamide)杀真菌剂以及锌杀真菌剂。

[0196] 合适的另外的活性成分的实例也包括以下项:3-二氟甲基-1-甲基-1H-吡唑-4-甲酸(9-二氯亚甲基-1,2,3,4-四氢-1,4-甲撑-萘-5-基)-酰胺、3-二氟甲基-1-甲基-1H-吡

唑-4-甲酸甲氧基-[1-甲基-2-(2,4,6-三氯苯基)-乙基]-酰胺、1-甲基-3-二氟甲基-1H-吡唑-4-甲酸(2-二氯亚甲基-3-乙基-1-甲基-茛满-4-基)-酰胺(1072957-71-1)、1-甲基-3-二氟甲基-1H-吡唑-4-甲酸(4'-甲基磺酰基-联苯基-2-基)-酰胺、1-甲基-3-二氟甲基-4H-吡唑-4-甲酸[2-(2,4-二氯-苯基)-2-甲氧基-1-甲基-乙基]-酰胺、(5-氯-2,4-二甲基-吡啶-3-基)-(2,3,4-三甲氧基-6-甲基-苯基)-甲酮、(5-溴-4-氯-2-甲氧基-吡啶-3-基)-(2,3,4-三甲氧基-6-甲基-苯基)-甲酮、2-{2-[(E)-3-(2,6-二氯-苯基)-1-甲基-丙-2-烯-(E)-亚氨基氧基甲基]-苯基}-2-[(Z)-甲氧基亚氨基]-N-甲基-乙酰胺、3-[5-(4-氯-苯基)-2,3-二甲基-异噁唑烷-3-基]-吡啶、(E)-N-甲基-2-[2-(2,5-二甲基苯氧基甲基)苯基]-2-甲氧基-亚氨基乙酰胺、4-溴-2-氰基-N,N-二甲基-6-三氟甲基苯并咪唑-1-磺胺、a-[N-(3-氯-2,6-二甲苯基)-2-甲氧基乙酰胺基]-γ-丁内酯、4-氯-2-氰基-N,N-二甲基-5-对甲苯基咪唑-1-磺胺、N-烯丙基-4,5,-二甲基-2-三甲基甲硅烷基噻吩-3-甲酰胺、N-(1-氰基-1,2-二甲基丙基)-2-(2,4-二氯苯氧基)丙酰胺、N-(2-甲氧基-5-吡啶基)-环丙烷甲酰胺、(.+.)-顺式-1-(4-氯苯基)-2-(1H-1,2,4-三唑-1-基)-环庚醇、2-(1-叔丁基)-1-(2-氯苯基)-3-(1,2,4-三唑-1-基)-丙-2-醇、2',6'-二溴-2-甲基-4-三氟甲氧基-4'-三氟甲基-1,3-噻唑-5-甲酰苯胺、1-咪唑基-1-(4'-氯苯氧基)-3,3-二甲基丁-2-酮、(E)-2-[2-[6-(2-氰基苯氧基)噻啶-4-基氧基]苯基]3-甲氧基丙烯酸甲酯、(E)-2-[2-[6-(2-硫基胺基苯氧基)噻啶-4-基氧基]苯基]-3-甲氧基丙烯酸甲酯、(E)-2-[2-[6-(2-氟苯氧基)噻啶-4-基氧基]苯基]-3-甲氧基丙烯酸甲酯、(E)-2-[2-[6-(2,6-二氟苯氧基)噻啶-4-基氧基]苯基]-3-甲氧基丙烯酸甲酯、(E)-2-[2-[3-(噻啶-2-基氧基)苯氧基]苯基]-3-甲氧基丙烯酸甲酯、(E)-2-[2-[3-(5-甲基噻啶-2-基氧基)-苯氧基]苯基]-3-甲氧基丙烯酸甲酯、(E)-2-[2-[3-(苯基-磺酰基氧基)苯氧基]苯基]-3-甲氧基丙烯酸甲酯、(E)-2-[2-[3-(4-硝基苯氧基)苯氧基]苯基]-3-甲氧基丙烯酸甲酯、(E)-2-[2-苯氧基苯基]-3-甲氧基丙烯酸甲酯、(E)-2-[2-(3,5-二甲基-苯甲酰基)吡咯-1-基]-3-甲氧基丙烯酸甲酯、(E)-2-[2-(3-甲氧基苯氧基)苯基]-3-甲氧基丙烯酸甲酯、(E)-2[2-(2-苯基乙烯-1-基)-苯基]-3-甲氧基丙烯酸甲酯、(E)-2-[2-(3,5-二氯苯氧基)吡啶-3-基]-3-甲氧基丙烯酸甲酯、(E)-2-(2-(3-(1,1,2,2-四氟乙氧基)苯氧基)苯基)-3-甲氧基丙烯酸甲酯、(E)-2-(2-[3-(α-羟基苄基)苯氧基]苯基)-3-甲氧基丙烯酸甲酯、(E)-2-(2-(4-苯氧基吡啶-2-基氧基)苯基)-3-甲氧基丙烯酸甲酯、(E)-2-[2-(3-正丙基氧基-苯氧基)苯基]3-甲氧基丙烯酸甲酯、(E)-2-[2-(3-异丙基氧基苯氧基)苯基]-3-甲氧基丙烯酸甲酯、(E)-2-[2-[3-(2-氟苯氧基)苯氧基]苯基]-3-甲氧基丙烯酸甲酯、(E)-2-[2-(3-乙氧基苯氧基)苯基]-3-甲氧基丙烯酸甲酯、(E)-2-[2-(4-叔丁基-吡啶-2-基氧基)苯基]-3-甲氧基丙烯酸甲酯、(E)-2-[2-[3-(3-氰基苯氧基)苯氧基]苯基]-3-甲氧基丙烯酸甲酯、(E)-2-[2-[(3-甲基-吡啶-2-基氧基甲基)苯基]-3-甲氧基丙烯酸甲酯、(E)-2-[2-[6-(2-甲基-苯氧基)噻啶-4-基氧基]苯基]-3-甲氧基丙烯酸甲酯、(E)-2-[2-(5-溴-吡啶-2-基氧基甲基)苯基]-3-甲氧基丙烯酸甲酯、(E)-2-[2-(3-(3-碘吡啶-2-基氧基)苯氧基)苯基]-3-甲氧基丙烯酸甲酯、(E)-2-[2-[6-(2-氯吡啶-3-基氧基)噻啶-4-基氧基]苯基]-3-甲氧基丙烯酸甲酯、(E), (E)-2-[2-(5,6-二甲基吡啶-2-基氧基)噻啶-4-基氧基]苯基]-3-甲氧基丙烯酸甲酯、(E)-2-[2-[6-(6-甲基吡啶-2-基氧基)噻啶-4-基氧基]苯基]-3-甲氧基-丙烯酸甲酯、(E), (E)-2-[2-(3-甲氧基苯基)甲基胍基甲基]-苯基]-3-甲氧基丙烯酸甲酯、(E)-2-[2-(6-(2-叠氨基苯氧基)-噻啶-4-基氧基]

苯基}-3-甲氧基丙烯酸甲酯、(E), (E)-2-{2-[6-苯基嘧啶-4-基]-甲基肟基甲基}苯基}-3-甲氧基丙烯酸甲酯、(E), (E)-2-{2-[4-氯苯基]-甲基肟基甲基}-苯基}-3-甲氧基丙烯酸甲酯、(E)-2-{2-[6-(2-正丙基苯氧基)-1,3,5-三嗪-4-基氧基]苯基}-3-甲氧基丙烯酸甲酯、(E), (E)-2-{2-[3-硝基苯基]甲基肟基甲基}苯基}-3-甲氧基丙烯酸甲酯、3-氯-7-(2-氮杂-2,7,7-三甲基-辛-3-烯-5-ine)、2,6-二氯-N-(4-三氟甲基苄基)-苯甲酰胺、3-碘-2-丙炔醇、4-氯苯基-3-碘炔丙基缩甲醛、3-溴-2,3-二碘-2-丙烯基乙基氨基甲酸酯、2,3,3-三碘烯丙醇、3-溴-2,3-二碘-2-丙烯醇、3-碘-2-丙炔基正丁基氨基甲酸酯、3-碘-2-丙炔基正己基氨基甲酸酯、3-碘-2-丙炔基环己基-氨基甲酸酯、3-碘-2-丙炔基苯基氨基甲酸酯；苯酚衍生物，如三溴苯酚、四氯酚、3-甲基-4-氯酚、3,5-二甲基-4-氯酚、苯氧乙醇、二氯酚、邻苯基苯酚、间苯基苯酚、对苯基苯酚、2-苄基-4-氯酚、5-羟基-2(5H)-咪喃酮；4,5-二氯二噻唑啉酮、4,5-苯并二噻唑啉酮、4,5-三亚甲基二噻唑啉酮、4,5-二氯-(3H)-1,2-二硫基1-3-酮、3,5-二甲基-四氢-1,3,5-噻二嗪-2-硫酮、N-(2-对氯苯甲酰乙基)-氯化六甲撑四胺、活化酯、八九十混酸(acypetacs)、棉铃威、阿苯达唑、杀螟丹(alldimorph)、蒜素、烯丙醇、辛唑啉菌胺、吡唑磺菌胺、阿姆巴(amobam)、氨丙膦酸(ampropylfos)、敌菌灵、福美砷(asomate)、金色制霉素(aureofungin)、阿扎康唑、阿扎芬定(azafendin)、氧化福美双杀菌剂(azithiram)、噻菌酯、钡多硫化物、苯霜灵、苯霜灵-M、麦锈灵(benodanil)、苯菌灵、敌菌胺、丙唑草隆(bentaluron)、苯噻菌胺、苯噻硫氰、氯化苄烷铵、节烯酸(benzamacril)、苯杂吗(benzamorf)、苯甲羟肟酸、苯并烯氟菌唑(benzovindiflupyr)、黄连素、百杀辛(bethoxazin)、双苯三唑醇(biloxazol)、乐杀螨、联苯基、联苯三唑醇、硫双二氯酚、联苯吡菌胺(bixafen)、杀稻瘟菌素-S、啉酰菌胺、溴菌腈、糠菌唑、乙噻酚磺酸酯、丁硫啉、丁胺多硫化钙、敌菌丹、克菌丹、吗菌威、多菌灵、多菌灵盐酸盐、萎锈灵、加普胺、香芹酮、CGA41396、CGA41397、灭螨猛、壳聚糖、灭痕唑(chlobenthiazone)、双胺灵、氯醌、氯芬唑、地茂散、氯化苦、百菌清、克氯得(chlorozolinate)、乙菌利、氯咪巴唑、克霉唑、克拉康(clozylacon)、含铜的化合物如乙酸铜、碳酸铜、氢氧化铜、环烷酸铜、油酸铜、氯化铜、氧基喹啉铜、硅酸铜、硫酸铜、树脂酸铜、铬酸铜锌和波尔多混合物、甲酚、硫杂灵、福美铜氯(cuprobam)、亚铜的氧化物、氰霜唑、环菌胺(cyclafuramid)、放线菌酮、环氟菌胺、霜脲氰、氰菌灵(cypendazole)、环唑醇、噻菌环胺、棉隆、咪菌威、癸磷锡、脱氢乙酸、二-2-吡啶基二硫化物1,1'-二氧化物、抑菌灵(dichlofluanid)、吡菌清、二氯萘醌、氯硝胺、双氯酚、菌核利、苄氯三唑醇、双氯氰菌胺、乙霉威、苯醚甲环唑、野燕枯、二氟林、0,0-二异-丙基-S-苄基硫代磷酸盐、地美福唑(dimetfluzole)、菌核净、地美康唑(dimetconazole)、烯酰吗啉、二甲噻酚、烯唑醇、烯唑醇-M、敌螨通、敌螨普、邻敌螨消、硝戊酯(dinopenton)、硝辛酯(dinosulfon)、硝丁酯(dinoterbon)、二苯胺、双吡硫翁、戒酒硫、灭菌磷(ditalimfos)、二噻农、二硫基醚、十二烷基二甲基氯化铵、十二环吗啉、多地辛、多果定、十二烷基胍醋酸盐、敌菌酮、敌瘟磷、烯肟菌酯、氟环唑、乙环唑、代森硫(etem)、噻唑菌胺、乙噻酚、乙氧喹、乙蒜素(ethilicin)、(Z)-N-苄基-N([甲基(甲基-硫代亚乙基氨基-氧基羰基)氨基]硫基)-β-氨基丙酸乙酯、土菌灵、恶唑菌酮、咪唑菌酮、地克松、咪菌腈、氯苯嘧啶醇、腈苯唑、甲咪酰胺、环酰菌胺、种衣酯、氰菌胺、拌种咯、苯锈啉、丁苯吗啉、胺苯吡菌酮、三苯锡醋酸盐、三苯基氢氧化锡、福美铁、噻菌胺、氟啉胺、咯菌腈、氟美托、氟吗啉、氟吡菌胺(flupicolide)、氟吡菌酰胺、唑呋草、三氟苯唑(flutrimazole)、氟噻菌酯、氟唑啉、氟硅唑、磺菌胺、氟酰胺

(flutamil)、氟酰胺、粉唑醇、氟唑菌酰胺、灭菌丹、甲醛、三乙膦酸、麦穗宁、呋霜灵、福拉比、二甲呋酰胺、呋菌唑、糠醛、茂谷乐、呋菌隆、果绿定、灰黄霉素、双胍辛胺、丙烯酸喹啉酯(halacrinat)、六氯苯、六氯丁二烯、六氯酚、己唑醇、环己硫磷(hexylthiofos)、汞加芬(hydrargaphen)、羟基异噁唑、恶霉灵、抑霉唑、抑霉唑硫酸盐、亚胺唑、双胍辛胺、双胍辛胺三乙酸酯、枯瘟净(inezin)、碘代丙炔基丁基甲胺酸酯(iodocarb)、种菌唑、ipfentrifluconazole、异稻瘟净、异菌脲、丙森锌、异丙基丁基氨基甲酸酯、稻瘟灵、吡唑萘菌胺、异噁菌胺、氯苯咪菌酮(isovaledione)、浸种磷(izopamfos)、春雷霉素、醚菌酯-甲基、LY186054、LY211795、LY248908、代森锰锌、双炔酰菌胺、代森锰、邻酰胺、咪卡病西(mecarbinzid)、精甲霜灵、mefentrifluconazole、啞菌胺、灭锈胺、氯化汞、氯化亚汞、消螨多(meptyldinocap)、甲霜灵、精甲霜灵-M、威百亩、胍叉噁唑酮(metazoxolon)、叶菌唑、磺菌威、呋菌胺、甲基溴、甲基碘、异硫氰酸甲酯、代森联、代森联-锌、苯氧菌胺、苯菌酮、噻菌胺、代森环(milneb)、吗啉胍(moroxydine)、腈菌唑、甲菌利(myclozolin)、代森钠(nabam)、那他霉素、田安、福美镍、硝基苯乙烯、酞菌酯、氟苯嘧啶醇、异噁菌酮、呋酰胺、有机汞化合物类、胍醚菌胺、蛇床子素(osthol)、噁霜灵、环氧嘧啶隆、奥辛-铜(oxine-copper)、噁唑酸、欧伯克唑(oxpoconazole)、氧化萎锈灵、苯吡醇(parinol)、稻瘟酯、戊菌唑、戊菌隆、戊苯吡菌胺、五氯酚、吡噻菌胺、氰烯菌酯、叶枯净、氯瘟磷(phosdiphen)、疫霉灵-A1、磷酸类、苯酞、啞氧菌酯、粉病灵、多氨基甲酸酯、多氧菌素D、多氧瑞莫(polyoxrim)、代森联(polyram)、烯丙苯噻唑、咪鲜胺、腐霉利、普罗帕脒(propamidine)、霜霉威、丙环唑、丙森锌、丙酸、丙氧喹啉、硫菌威(prothiocarb)、丙硫菌唑、氟唑菌酰羟胺(pydiflumetofen)、比锈灵、唑菌胺酯、唑胺菌酯(pyrametrostrobin)、唑菌酯、定菌磷、吡菌苯威、啞菌腈(pyridinitril)、啞斑脒、啞霉胺、吡奥芬酮(pyriofenone)、咯嗪酮、吡氯灵(pyroxychlor)、氯吡呋醚、吡咯尼林、季铵化合物、羟基喹啉基乙酮(quinacetol)、醌菌脒(quinazamid)、唑啉菌酮(quinconazole)、灭螨猛、啞氧灵、五氯硝基苯、吡咪唑(rabenzazole)、蛔蒿素(santonin)、环苯吡菌胺(sedaxane)、硅噻菌胺、硅氟唑、西克唑(sipconazole)、五氯酚钠、螺环菌胺、链霉素、硫、戊苯砒(sultropen)、戊唑醇、异丁乙氧喹啉(tebfloquin)、叶枯酞、四氯硝基苯、tecoram、氟醚唑、噻苯达唑、噻二氟(thiadifluor)、噻菌腈(thicyofen)、噻氟菌胺、2-(硫氰基甲硫基)苯并噻唑、硫菌灵-甲基、克杀螨(thioquinox)、塞仑、噻酰菌胺、亚胺唑(timibenconazole)、硫氰苯甲酰胺(tioxymid)、立枯磷-甲基、对甲抑菌灵、三唑酮、三唑醇、威菌磷(triamiphos)、啞菌醇(triarimol)、丁三唑、咪唑嗪、三环唑、十三吗啉、胍菌酯、啞虫咪(triflumazole)、啞氨灵、氟菌唑、灭菌唑、烯效唑、福美甲胍(urbacide)、井冈霉素、霜霉灭(valifenalate)、威百、乙烯菌核利、氰菌胺(zarilamid)、代森锌、福美锌以及苯酰菌胺。

[0197] 本发明的化合物也可以与驱蠕虫药剂组合使用。这样的驱蠕虫药剂包括选自大环内酯类化合物的化合物，如伊维菌素、阿维菌素、阿巴美丁、依马克丁、依立诺克丁、多拉克汀、司拉克丁、莫昔克丁、奈马克丁以及米尔倍霉素衍生物，如在EP-357460、EP-444964以及EP-594291中所述。另外的驱蠕虫药剂包括半合成及生物合成阿维菌素/米尔倍霉素衍生物，如在US-5015630、W0-9415944以及W0-9522552中所述的那些。另外的驱蠕虫药剂包括苯并咪唑类，如阿苯达唑、坎苯达唑、芬苯达唑、氟苯达唑、甲苯达唑、奥芬达唑、奥苯达唑、帕苯达唑、以及该类别的其他成员。另外的驱蠕虫药剂包括咪唑并噻唑类以及四氢嘧啶类，如

四咪唑、左旋咪唑、双羟萘酸噻嘧啶、奥克太尔或莫仑太尔。另外的驱蠕虫药剂包括杀吸虫剂(如三氯苯达唑和氯舒隆)以及杀绦虫剂(如吡喹酮和依西太尔)。

[0198] 本发明的化合物可以与对郝青酰胺(paraherquamide)/马可氟汀(marcfortine)类驱蠕虫药剂的衍生物及类似物以及抗寄生虫噁唑啉(如在US-5478855、US-4639771和DE-19520936中所披露的)组合使用。

[0199] 本发明的化合物可以与如W0 96/15121中所述的一般种类二氧代吗啉抗寄生虫剂的衍生物及类似物以及还与驱蠕虫活性的环状缩酚肽(如W0 96/11945、W0 93/19053、W0 93/25543、EP 0 626 375、EP 0 382 173、W0 94/19334、EP 0 382 173和EP 0 503 538中所述的那些)组合使用。

[0200] 本发明的化合物可以与其他杀体外寄生虫药组合使用;例如氟虫腓;拟除虫菊酯;有机磷酸酯;昆虫生长调节剂(如虱螨脲);蜕皮激素促效剂(如虫酰肼等);新烟碱(如吡虫啉等)。

[0201] 本发明的化合物可以与萜烯生物碱类组合使用,例如国际专利申请公开号W0 95/19363或W0 04/72086中所述的那些,特别是其中所披露的化合物。

[0202] 可以与本发明的化合物组合使用的这样的生物活性化合物的其他实例包括但不限于以下项:

[0203] 有机磷酸酯:乙酰甲胺磷、甲基吡啶磷、乙基谷硫磷、甲基谷硫磷、溴硫磷、乙基溴硫磷、硫线磷、四氯乙磷(chlorethoxyphos)、毒死蜱、氯芬磷、氯甲磷、内吸磷、内吸磷-S-甲基、内吸磷-S-甲基砜、氯亚胺硫磷、二嗪磷、敌敌畏、百治磷、乐果、乙拌磷、乙硫磷、灭线磷、氧嘧啶磷、伐灭磷、苯线磷、杀螟硫磷、丰索磷、倍硫磷、吡氟硫磷、地虫磷、安果、噻唑磷、庚烯磷、氯唑磷、异丙磷、异噁唑磷、马拉硫磷、虫螨畏、甲胺磷、杀扑磷、甲基对硫磷、速灭磷、久效磷、二溴磷、氧乐果、甲基氧代内吸磷、对氧磷、对硫磷、甲基对硫磷、稻丰散、伏杀硫磷、硫环磷、磷克、亚胺硫磷、磷胺、甲拌磷、肟硫磷、虫螨磷、虫螨磷-甲基、丙溴磷、丙虫磷、proetamphos、丙硫磷、吡啶硫磷、哒嗪硫磷、啉硫磷、硫灭克磷、替美磷、特丁磷、丁基嘧啶磷、司替罗磷、二甲硫吸磷(thimeton)、三唑磷、敌百虫、灭蚜硫磷。

[0204] 氨基甲酸酯:棉铃威、涕灭威、2-仲丁苯基甲基氨基甲酸酯、丙硫克百威、甲萘威、克百威、丁硫克百威、地虫威、乙硫苯威、苯氧威、芬硫克、呋线威、HCN-801、异丙威、茚虫威、灭虫威、灭多虫、5-甲基-间-异丙苯基丁炔基(甲基)氨基甲酸酯、杀线威、抗蚜威、残杀威、硫双威、久效威、啉蚜威、UC-51717。

[0205] 拟除虫菊酯:氟丙菊酯、烯丙菊酯、 $\alpha$ -氰菊酯(alphamethrin)、5-苄基-3-呋喃基甲基(E)-(1R)-顺式-2,2-二甲基-3-(2-氧硫杂环戊-3-亚基甲基)环丙烷甲酸酯、联苯菊酯、 $\beta$ -氟氰菊酯、氟氰菊酯、 $\alpha$ -氰菊酯( $\alpha$ -cypermethrin)、 $\beta$ -氰菊酯、生物烯丙菊酯、生物烯丙菊酯((S)-环戊基异构体)、生物苄呋菊酯、联苯菊酯、NCI-85193、乙氰菊酯、氯氟氰菊酯、cythithrin、苯醚氰菊酯、溴氰菊酯、炔戊菊酯、高氰戊菊酯、醚菊酯、五氟苯菊酯、甲氰菊酯、氰戊菊酯、氟氰菊酯、氟氯苯菊酯、氟胺氰菊酯(D异构体)、炔咪菊酯、氯氟氰菊酯、 $\lambda$ -氯氟氰菊酯、氯菊酯、苯醚菊酯、炔丙菊酯、除虫菊酯(天然产物)、苄呋菊酯、胺菊酯、四氟苯菊酯、 $\theta$ -氯氰菊酯、氟硅菊酯、t-氟胺氰菊酯、七氟菊酯、四溴菊酯、 $\zeta$ -氯氰菊酯。

[0206] 节肢动物生长调节剂:a)甲壳质合成抑制剂:苯甲酰脲:定虫隆、除虫脲、氟佐隆、氟螨脲、氟虫脲、氟铃脲、虱螨脲、双苯氟脲、伏虫脲、杀虫脲、噻嗪酮、苯虫醚、噻嗪酮、乙螨

唑、四螨嗪(chlorfentazine);b)蜕皮激素拮抗剂:氯虫酰肼、甲氧虫酰肼、虫酰肼;c)保幼激素类似物:吡丙醚、烯虫酯(包括S-烯虫酯)、苯氧威;d)脂质生物合成抑制剂:螺螨酯。

[0207] 其他抗寄生虫药:灭螨醌、双甲脒、AKD-1022、ANS-118、印楝素、苏云金芽孢杆菌、杀虫磺、联苯肼酯、乐杀螨、溴螨酯、BTG-504、BTG-505、毒杀芬、杀螟丹、敌螨酯、杀虫脒、溴虫腈、环虫酰肼、噻虫胺、赛灭净、噻虫嗪(diacloden)、杀螨隆、DBI-3204、二活菌素、二羟基甲基二羧基吡咯烷、敌螨通、敌螨普、硫丹、乙虫腈、醚菊酯、啞螨醚、氟螨嗪(flumite)、MTI-800、啞螨酯、啞螨酯、氟螨嗪、溴氟菊酯、氟螨嗪、三氟醚、苜螨醚(fluproxyfen)、苜螨醚(halofenprox)、氟蚁腓、IKI-220、水硅钠石、NC-196、印度薄荷草(neem guard)、尼敌诺特呋喃(nidinortefuran)、烯啶虫胺、SD-35651、WL-108477、啞虫丙醚、克螨特、普罗芬布特(protrifenbute)、吡蚜酮、啞螨酮、啞螨醚、NC-1111、R-195、RH-0345、RH-2485、RYI-210、S-1283、S-1833、SI-8601、氟硅菊酯、硅罗玛汀(silomadine)、多杀菌素、吡螨胺、三氯杀螨砒、四抗菌素、噻虫啉、杀虫环、噻虫嗪、啞虫酰胺、啞蚜威、三乙多杀菌素、三活菌素、增效炔醚、波塔雷克(vertalec)、YI-5301。

[0208] 生物剂:苏云金芽孢杆菌亚莎华亚种(*Bacillus thuringiensis* ssp *aizawai*)、苏云金芽孢杆菌库斯塔克亚种(*kurstaki*)、苏云金芽孢杆菌 $\delta$ 内毒素、杆状病毒、昆虫病原细菌、病毒以及真菌。

[0209] 杀细菌剂:金霉素、土霉素、链霉素。

[0210] 其他生物剂:恩氟沙星、非班太尔、喷沙西林、美洛昔康、头孢氨苄、卡那霉素、匹莫苯、克仑特罗、奥美拉唑、硫咪林、贝那普利、皮瑞普(pyriprole)、头孢喹肟、氟苯尼考、布舍瑞林、头孢维星、托拉菌素、头孢噻唑、卡洛芬、美氟脞、吡啶酮、三氯苯达唑。

[0211] 具有式(I)的化合物与活性成分的以下混合物是优选的。缩写“TX”意指选自下组的一种化合物,该组由在表1A至18A、1B至18B、1C至18C(下面)、或者表T1、T2或T3(下面)中描述的化合物组成。

[0212] 一种佐剂,该佐剂选自由以下组成的物质组:石油(628)+TX,

[0213] 一种杀螨剂,该杀螨剂选自由以下组成的物质组:1,1-双(4-氯苯基)-2-乙氧基乙醇(IUPAC名称)(910)+TX、2,4-二氯苯基苯磺酸酯(IUPAC/化学文摘名)(1059)+TX、2-氟-N-甲基-N-1-萘乙酰胺(IUPAC名称)(1295)+TX、4-氯苯基苯基砒(IUPAC名称)(981)+TX、阿维菌素(1)+TX、灭螨醌(3)+TX、乙酰虫腈[CCN]+TX、氟丙菊酯(9)+TX、涕灭威(16)+TX、涕灭砒威(863)+TX、 $\alpha$ -氯氰菊酯(202)+TX、赛硫磷(870)+TX、磺胺螨酯[CCN]+TX、氨基硫代盐(872)+TX、胺吸磷(875)+TX、胺吸磷草酸氢盐(875)+TX、双甲脒(24)+TX、杀螨特(881)+TX、三氧化二砷(882)+TX、AVI 382(化合物代码)+TX、AZ60541(化合物代码)+TX、益棉磷(44)+TX、保棉磷(azinphos-methyl)(45)+TX、偶氮苯(IUPAC名称)(888)+TX、三唑锡(azacyclotin)(46)+TX、偶氮磷(azothoate)(889)+TX、苯茵灵(62)+TX、苯诺沙磷(benoxafos)[CCN]+TX、苯螨特(benzoximate)(71)+TX、苯甲酸苄酯(IUPAC名称)[CCN]+TX、联苯肼酯(74)+TX、氟氯菊酯(76)+TX、乐杀螨(907)+TX、溴灭菊酯+TX、溴烯杀(bromocyclene)(918)+TX、溴硫磷(920)+TX、乙基溴硫磷(921)+TX、溴螨酯(bromopropylate)(94)+TX、噻嗪酮(99)+TX、丁酮威(103)+TX、丁酮砒威(104)+TX、丁酮威(butylpyridaben)+TX、石硫合剂(calcium polysulfide)(IUPAC名称)(111)+TX、毒杀芬(camphenchlor)(941)+TX、氯灭杀威(carbanolate)(943)+TX、甲萘威(115)+TX、克百威(carbofuran)(118)+TX、卡波硫磷(947)+TX、CGA 50'439(研究

代码) (125)+TX、灭螨猛(chinomethionat) (126)+TX、杀螨醚(chlorbenside) (959)+TX、杀虫脒(964)+TX、杀虫脒盐酸盐(964)+TX、溴虫腈(130)+TX、敌螨(968)+TX、杀螨酯(chlorfenson) (970)+TX、敌螨特(chlorfensulfide) (971)+TX、氯芬磷(131)+TX、乙酯杀螨醇(chlorobenzilate) (975)+TX、伊托明(chloromebuform) (977)+TX、灭虫脲(chloromethiuron) (978)+TX、丙酯杀螨醇(chloropropylate) (983)+TX、毒死蜱(145)+TX、甲基毒死蜱(146)+TX、虫螨磷(chlorthiophos) (994)+TX、瓜菊酯(cinerin) I (696)+TX、瓜菊酯II (696)+TX、瓜叶菊素(cinerins) (696)+TX、四螨嗪(158)+TX、氯氰碘柳胺[CCN]+TX、库马磷(174)+TX、克罗米通[CCN]+TX、巴毒磷(crotoxyphos) (1010)+TX、硫杂灵(1013)+TX、果虫磷(cyanthoate) (1020)+TX、丁氟螨酯(CAS登记号:400882-07-7)+TX、三氯氟氰菊酯(196)+TX、三环锡(199)+TX、氯氰菊酯(201)+TX、DCPM(1032)+TX、DDT(219)+TX、田乐磷(demephion) (1037)+TX、田乐磷-0(1037)+TX、田乐磷-S(1037)+TX、内吸磷(demeton) (1038)+TX、甲基内吸磷(224)+TX、内吸磷-0(1038)+TX、甲基内吸磷-0(224)+TX、内吸磷-S(1038)+TX、甲基内吸磷-S(224)+TX、内吸磷-S-甲基磺隆(demeton-S-methylsulfon) (1039)+TX、杀螨隆(226)+TX、氯亚胺硫磷(dialifos) (1042)+TX、二嗪磷(227)+TX、苯氟磺胺(230)+TX、敌敌畏(236)+TX、甲氟磷(dicliphos)+TX、开乐散(242)+TX、百治磷(243)+TX、遍地克(1071)+TX、甲氟磷(dimefox) (1081)+TX、乐果(262)+TX、二甲杀螨霉素(dinacti) (653)+TX、消螨酚(dinex) (1089)+TX、消螨酚(dinex-diclexine) (1089)+TX、消螨通(dinobuton) (269)+TX、敌螨普(dinocap) (270)+TX、敌螨普-4[CCN]+TX、敌螨普-6[CCN]+TX、二硝酯(1090)+TX、硝戊酯(dinopenton) (1092)+TX、硝辛酯(dinosulfon) (1097)+TX、硝丁酯(dinoterbon) (1098)+TX、敌恶磷(1102)+TX、二苯砜(IUPAC名称) (1103)+TX、双硫仑[CCN]+TX、乙拌磷(278)+TX、DNOC(282)+TX、苯氧炔螨(dofenapyn) (1113)+TX、多拉克汀[CCN]+TX、硫丹(294)+TX、因毒磷(endothion) (1121)+TX、EPN(297)+TX、依立诺克丁[CCN]+TX、乙硫磷(309)+TX、益硫磷(ethoate-methyl) (1134)+TX、乙螨唑(etoxazole) (320)+TX、乙嘧硫磷(etrifos) (1142)+TX、抗螨唑(fenazaflor) (1147)+TX、啶螨醚(328)+TX、苯丁锡(fenbutatin oxide) (330)+TX、苯硫威(fenothiocarb) (337)+TX、甲氰菊酯(342)+TX、吡螨胺(fenpyrad)+TX、啶螨酯(fenpyroximate) (345)+TX、芬螨酯(fenson) (1157)+TX、氟硝二苯胺(fentrifanil) (1161)+TX、氰戊菊酯(349)+TX、氟虫腈(354)+TX、啉螨酯(flucacrypyrim) (360)+TX、氟佐隆(1166)+TX、氟螨嗪(flubenzimine) (1167)+TX、氟螨脲(366)+TX、氟氰戊菊酯(flucythrinate) (367)+TX、联氟螨(fluenetil) (1169)+TX、氟虫脲(370)+TX、氟氯苯菊酯(flumethrin) (372)+TX、氟杀螨(fluorbenside) (1174)+TX、氟胺氰菊酯(flualinate) (1184)+TX、FMC 1137(研究代码) (1185)+TX、抗螨脒(405)+TX、抗螨脒盐酸盐(405)+TX、安硫磷(formothion) (1192)+TX、胺甲威(formparanate) (1193)+TX、 $\gamma$ -HCH(430)+TX、果绿啉(glyodin) (1205)+TX、苜螨醚(halfenprox) (424)+TX、庚烯醚(heptenophos) (432)+TX、十六碳烷基环丙烷羧酸酯(IUPAC/化学文摘名) (1216)+TX、噻螨酮(441)+TX、碘甲烷(IUPAC名称) (542)+TX、水胺硫磷(isocarbophos) (473)+TX、异丙基O-(甲氧基氨基硫代磷酰基)水杨酸酯(IUPAC名称) (473)+TX、伊维菌素[CCN]+TX、茉莉菊酯(jasmolin) I (696)+TX、茉莉菊酯II (696)+TX、碘硫磷(jodfenphos) (1248)+TX、林丹(430)+TX、虱螨脲(490)+TX、马拉硫磷(492)+TX、苜丙二腈(malonoben) (1254)+TX、灭蚜磷(mecarbam) (502)+TX、地胺磷(mephosfolan) (1261)+TX、甲硫芬[CCN]+TX、虫螨畏

(methacrifos) (1266)+TX、甲胺磷(527)+TX、杀扑磷(529)+TX、灭虫威(530)+TX、灭多虫(531)+TX、溴甲烷(537)+TX、速灭威(metolcarb) (550)+TX、速灭磷(556)+TX、自克威(mexacarbate) (1290)+TX、米尔螨素(557)+TX、杀螨菌素肟(milbemycin oxime) [CCN]+TX、丙胺氟磷(mipafos) (1293)+TX、久效磷(561)+TX、茂硫磷(morphothion) (1300)+TX、莫昔克丁[CCN]+TX、二溴磷(naled) (567)+TX、NC-184(化合物代码)+TX、NC-152(化合物代码)+TX、氟蚊灵(nifluridide) (1309)+TX、尼柯霉素[CCN]+TX、戊氰威(nitrilacarb) (1313)+TX、戊氰威(nitrilacarb) 1:1氯化锌络合物(1313)+TX、NNI-0101(化合物代码)+TX、NNI-0250(化合物代码)+TX、氧乐果(氧乐果) (594)+TX、杀线威(602)+TX、亚异砒磷(oxydeprofos) (1324)+TX、砒拌磷(oxydisulfoton) (1325)+TX、pp'-DDT(219)+TX、对硫磷(615)+TX、氯菊酯(626)+TX、石油(628)+TX、芬硫磷(1330)+TX、稻丰散(631)+TX、甲拌磷(636)+TX、伏杀硫磷(637)+TX、硫环磷(phosfolan) (1338)+TX、亚胺硫磷(638)+TX、磷胺(639)+TX、辛硫磷(642)+TX、甲基嘧啶磷(652)+TX、氯化松节油(polychloroterpenes) (传统名称) (1347)+TX、杀螨霉素(polynactins) (653)+TX、丙氯诺(1350)+TX、丙溴磷(662)+TX、蜚虱威(promacyl) (1354)+TX、克螨特(671)+TX、胺丙畏(propetamphos) (673)+TX、残杀威(678)+TX、乙噻唑磷(prothidathion) (1360)+TX、发硫磷(prothoate) (1362)+TX、除虫菊酯I(696)+TX、除虫菊酯II(696)+TX、除虫菊素(pyrethrins) (696)+TX、哒螨灵(699)+TX、哒嗪硫磷(pyridaphenthion) (701)+TX、嘧啶醚(pyrimidifen) (706)+TX、嘧硫磷(1370)+TX、喹硫磷(quinalphos) (711)+TX、喹硫磷(quintiofos) (1381)+TX、R-1492(研究代码) (1382)+TX、RA-17(研究代码) (1383)+TX、鱼藤酮(722)+TX、八甲磷(schradan) (1389)+TX、硫线磷(sebufos)+TX、塞拉菌素(selamectin) [CCN]+TX、SI-0009(化合物代码)+TX、苏硫磷(sophamide) (1402)+TX、季酮螨酯(738)+TX、螺甲螨酯(739)+TX、SSI-121(研究代码) (1404)+TX、舒非仑[CCN]+TX、氟虫胺(sulfluramid) (750)+TX、治螟磷(sulfotep) (753)+TX、硫黄(754)+TX、S21-121(研究代码) (757)+TX、氟胺氰菊酯(398)+TX、吡螨胺(763)+TX、TEPP(1417)+TX、叔丁威(terbam)+TX、司替罗磷(777)+TX、三氯杀螨砒(tetradifon) (786)+TX、杀螨霉素(tetranactin) (653)+TX、杀螨硫醚(tetrasul) (1425)+TX、久效威(thiafenox)+TX、抗虫威(thiocarboxime) (1431)+TX、久效威(thiofanox) (800)+TX、甲基乙拌磷(thiometon) (801)+TX、克杀螨(1436)+TX、苏力菌素(thuringiensin) [CCN]+TX、威茵磷(triamiphos) (1441)+TX、苯噻螨(triarathene) (1443)+TX、三唑磷(820)+TX、唑呀威(triazuron)+TX、敌百虫(824)+TX、氯苯乙丙磷(trifenofos) (1455)+TX、甲杀螨霉素(trinactin) (653)+TX、灭蚜硫磷(847)+TX、氟吡唑虫(vaniliprole) [CCN]和YI-5302(化合物代码)+TX,

[0214] 一种杀藻剂,该杀藻剂选自由以下组成的物质组:3-苯并[b]噻吩-2-基-5,6-二氢-1,4,2-噁噻嗪-4-氧化物[CCN]+TX、二辛酸铜(IUPAC名称) (170)+TX、硫酸铜(172)+TX、cybutryne[CCN]+TX、二氢萘醌(dichlone) (1052)+TX、双氯酚(232)+TX、茵多酸(295)+TX、三苯锡(fentin) (347)+TX、熟石灰[CCN]+TX、代森钠(nabam) (566)+TX、灭藻醌(quinoclamine) (714)+TX、醌萍胺(quinonamid) (1379)+TX、西玛津(730)+TX、三苯锡乙酸盐(IUPAC名称) (347)和氢氧化三苯锡(IUPAC名称) (347)+TX,

[0215] 一种驱蠕虫剂,该驱蠕虫剂选自由以下组成的物质组:阿巴美丁(1)+TX、克芦磷酯(1011)+TX、多拉克汀[CCN]+TX、依马克丁(291)+TX、依马克丁苯甲酸酯(291)+TX、依立诺克

丁[CCN]+TX、伊维菌素[CCN]+TX、米尔倍霉素[CCN]+TX、莫昔克丁[CCN]+TX、哌嗪[CCN]+TX、塞拉菌素(selamectin)[CCN]+TX、多杀菌素(737)和硫菌灵(thiophanate)(1435)+TX,

[0216] 一种杀鸟剂,该杀鸟剂选自由以下组成的物质组:氯醛糖(127)+TX、异狄氏剂(1122)+TX、倍硫磷(346)+TX、吡啶-4-胺(IUPAC名称)(23)和士的宁(745)+TX,

[0217] 一种杀细菌剂,该杀细菌剂选自由以下组成的物质组:1-羟基-1H-吡啶-2-硫酮(IUPAC名称)(1222)+TX、4-(喹啉-2-基氨基)苯磺酰胺(IUPAC名称)(748)+TX、8-羟基喹啉硫酸盐(446)+TX、溴硝醇(97)+TX、二辛酸铜(IUPAC名称)(170)+TX、氢氧化铜(IUPAC名称)(169)+TX、甲酚[CCN]+TX、双氯酚(232)+TX、双吡硫翁(1105)+TX、多地辛(1112)+TX、敌磺钠(fenamiosulf)(1144)+TX、甲醛(404)+TX、汞加芬[CCN]+TX、春雷霉素(483)+TX、春雷霉素盐酸盐水合物(483)+TX、二(二甲基二硫代氨基甲酸盐)镍(IUPAC名称)(1308)+TX、三氯甲基吡啶(nitrapyrin)(580)+TX、辛噻酮(octhilinone)(590)+TX、奥索利酸(606)+TX、土霉素(611)+TX、羟基喹啉硫酸钾(446)+TX、烯丙苯噻唑(probenazole)(658)+TX、链霉素(744)+TX、链霉素倍半硫酸盐(744)+TX、叶枯酞(766)+TX、和硫柳汞[CCN]+TX,

[0218] 一种生物试剂,该生物试剂选自由以下组成的物质组:棉褐带卷蛾颗粒体病毒(Adoxophyes orana GV)(12)+TX、放射形土壤杆菌(13)+TX、钝绥螨属(Amblyseius spp.)(19)+TX、芹菜夜蛾核多角体病毒(Anagrapha falcifera NPV)(28)+TX、Anagrus atomus(29)+TX、短距蚜小蜂(Aphelinus abdominalis)(33)+TX、棉蚜寄生蜂(Aphidius colemani)(34)+TX、食蚜瘿蚊(Aphidoletes aphidimyza)(35)+TX、苜蓿银纹夜蛾核多角体病毒(Autographa californica NPV)(38)+TX、坚硬芽孢杆菌(Bacillus firmus)(48)+TX、球形芽孢杆菌(Bacillus sphaericus Neide)(学名)(49)+TX、苏云金芽孢杆菌(Bacillus thuringiensis Berliner)(学名)(51)+TX、苏云金芽孢杆菌鮎泽亚种(Bacillus thuringiensis subsp.aizawai)(学名)(51)+TX、苏云金芽孢杆菌以色列亚种(Bacillus thuringiensis subsp.israelensis)(学名)(51)+TX、苏云金芽孢杆菌日本亚种(Bacillus thuringiensis subsp.japonensis)(学名)(51)+TX、苏云金芽孢杆菌库尔斯塔克亚种(Bacillus thuringiensis subsp.kurstaki)(学名)(51)+TX、苏云金芽孢杆菌拟步行甲亚种(Bacillus thuringiensis subsp.tenebrionis)(学名)(51)+TX、球孢白僵菌(Beauveria bassiana)(53)+TX、布氏白僵菌(Beauveria brongniartii)(54)+TX、草蜻蛉(Chrysoperla carnea)(151)+TX、孟氏隐唇瓢虫(Cryptolaemus montrouzieri)(178)+TX、苹果蠹蛾颗粒体病毒(Cydia pomonella GV)(191)+TX、西伯利亚离颚茧蜂(Dacnusa sibirica)(212)+TX、豌豆潜叶蝇姬小蜂(Diglyphus isaea)(254)+TX、丽蚜小蜂(Encarsia formosa)(学名)(293)+TX、桨角蚜小蜂(Eretmocerus eremicus)(300)+TX、玉米穗夜蛾核多角体病毒(Helicoverpa zea NPV)(431)+TX、嗜菌异小杆线虫(Heterorhabditis bacteriophora)和H.megidis(433)+TX、会聚长足瓢虫(Hippodamia convergens)(442)+TX、橘粉介壳虫寄生蜂(Leptomastix dactylopii)(488)+TX、盲蝽(Macrolophus caliginosus)(491)+TX、甘蓝夜蛾核多角体病毒(Mamestra brassicae NPV)(494)+TX、Metaphycus helvolus(522)+TX、黄绿绿僵菌(Metarhizium anisopliae var.acridum)(学名)(523)+TX、金龟子绿僵菌小孢变种(Metarhizium anisopliae var.anisopliae)(学名)(523)+TX、松黄叶蜂(Neodiprion sertifer)核多角体病毒和红头松树叶蜂(N.lecontei)核多角体病毒(575)+TX、小花蝽属(596)+TX、玫烟色拟青霉(Paecilomyces fumosoroseus)

(613)+TX、智利捕植螨 (*Phytoseiulus persimilis*) (644)+TX、甜菜夜蛾 (*Spodoptera exigua multicapsid*) 多核衣壳核多角体病毒(学名) (741)+TX、毛蚊线虫 (*Steinernema bibionis*) (742)+TX、小卷蛾斯氏线虫 (*Steinernema carpocapsae*) (742)+TX、夜蛾斯氏线虫 (742)+TX、*Steinernema glaseri* (742)+TX、*Steinernema riobrave* (742)+TX、*Steinernema riobravis* (742)+TX、*Steinernema scapterisci* (742)+TX、斯氏线虫属 (*Steinernema* spp.) (742)+TX、赤眼蜂属 (826)+TX、西方盲走螨 (*Typhlodromus occidentalis*) (844) 和蜡蚧轮枝菌 (*Verticillium lecanii*) (848)+TX,

[0219] 一种土壤消毒剂,该土壤消毒剂选自由以下组成的物质组:碘甲烷 (IUPAC名称) (542) 和甲基溴 (537)+TX,

[0220] 一种化学不育剂,该化学不育剂选自由以下组成的物质组:啞磷嗪 (apholate) [CCN]+TX、双(氮丙啶)甲氨基磷硫化物 (bisazir) [CCN]+TX、白消安 [CCN]+TX、除虫脲 (250)+TX、迪麦替夫 (dimatif) [CCN]+TX、六甲蜜胺 (heme1) [CCN]+TX、六甲磷 (hempa) [CCN]+TX、甲基涕巴 (metepa) [CCN]+TX、甲硫涕巴 (methiotepa) [CCN]+TX、不育特 (methyl apholate) [CCN]+TX、不孕啶 (morzid) [CCN]+TX、氟幼脲 (penfluron) [CCN]+TX、涕巴 (tepa) [CCN]+TX、硫代六甲磷 (thiohempa) [CCN]+TX、硫涕巴 [CCN]+TX、曲他胺 [CCN] 和尿烷亚胺 [CCN]+TX,

[0221] 一种昆虫信息素,该昆虫信息素选自由以下组成的物质组:(E)-癸-5-烯-1-基乙酸酯与(E)-癸-5-烯-1-醇 (IUPAC名称) (222)+TX、(E)-十三碳-4-烯-1-基乙酸酯 (IUPAC名称) (829)+TX、(E)-6-甲基庚-2-烯-4-醇 (IUPAC名称) (541)+TX、(E,Z)-十四碳-4,10-二烯-1-基乙酸酯 (IUPAC名称) (779)+TX、(Z)-十二碳-7-烯-1-基乙酸酯 (IUPAC名称) (285)+TX、(Z)-十六碳-11-烯醛 (IUPAC名称) (436)+TX、(Z)-十六碳-11-烯-1-基乙酸酯 (IUPAC名称) (437)+TX、(Z)-十六碳-13-烯-11-炔-1-基乙酸酯 (IUPAC名称) (438)+TX、(Z)-二十-13-烯-10-酮 (IUPAC名称) (448)+TX、(Z)-十四碳-7-烯-1-醛 (IUPAC名称) (782)+TX、(Z)-十四碳-9-烯-1-醇 (IUPAC名称) (783)+TX、(Z)-十四碳-9-烯-1-基乙酸酯 (IUPAC名称) (784)+TX、(7E,9Z)-十二碳-7,9-二烯-1-基乙酸酯 (IUPAC名称) (283)+TX、(9Z,11E)-十四碳-9,11-二烯-1-基乙酸酯 (IUPAC名称) (780)+TX、(9Z,12E)-十四碳-9,12-二烯-1-基乙酸酯 (IUPAC名称) (781)+TX、14-甲基十八-1-烯 (IUPAC名称) (545)+TX、4-甲基壬醛-5-醇与4-甲基壬醛-5-酮 (IUPAC名称) (544)+TX、 $\alpha$ -多纹素 (multistriatin) [CCN]+TX、西部松小蠹集合信息素 (brevicomins) [CCN]+TX、十二碳二烯醇 (codlelure) [CCN]+TX、十二碳二烯醇 (codlemone) (167)+TX、诱蝇酮 (cuelure) (179)+TX、环氧十九烷 (disparlure) (277)+TX、十二碳-8-烯-1-基乙酸酯 (IUPAC名称) (286)+TX、十二碳-9-烯-1-基乙酸酯 (IUPAC名称) (287)+TX、十二碳-8+TX、10-二烯-1-基乙酸酯 (IUPAC名称) (284)+TX、dominicalure [CCN]+TX、4-甲基辛酸乙酯 (IUPAC名称) (317)+TX、丁香酚 [CCN]+TX、南部松小蠹集合信息素 (frontalin) [CCN]+TX、诱虫十六酯 (gossyplure) (420)+TX、诱杀烯混剂 (grandlure) (421)+TX、诱杀烯混剂I (421)+TX、诱杀烯混剂II (421)+TX、诱杀烯混剂III (421)+TX、诱杀烯混剂IV (421)+TX、醋酸十六烯酯 (hexalure) [CCN]+TX、齿小蠹二烯醇 (ipsdienol) [CCN]+TX、小蠹烯醇 (ipsenol) [CCN]+TX、金龟子性诱剂 (japonilure) (481)+TX、lineatin [CCN]+TX、litlure [CCN]+TX、粉纹夜蛾性诱剂 (looplure) [CCN]+TX、诱杀酯 (medlure) [CCN]+TX、megatomoic acid [CCN]+TX、诱虫醚 (methyl eugenol) (540)+TX、诱虫烯 (muscalure) (563)+TX、十八-2,13-二烯-1-基乙酸酯 (IUPAC名称) (588)+TX、十八-3,13-二烯-1-基乙酸酯 (IUPAC名称) (589)+TX、贺康彼

(orfralure) [CCN]+TX、oryctalure (317)+TX、非乐康 (ostramone) [CCN]+TX、诱虫环 (siglure) [CCN]+TX、sordidin (736)+TX、食菌甲诱醇 (sulcatol) [CCN]+TX、十四-11-烯-1-基乙酸酯 (IUPAC 名称) (785)+TX、特诱酮 (839)+TX、特诱酮A (839)+TX、特诱酮B<sub>1</sub> (839)+TX、特诱酮B<sub>2</sub> (839)+TX、特诱酮C (839) 和 trunc-call [CCN]+TX,

[0222] 一种昆虫驱避剂, 该昆虫驱避剂选自由以下组成的物质组: 2-(辛基硫代)乙醇 (IUPAC 名称) (591)+TX、避蚊酮 (butopyronoxyl) (933)+TX、丁氧基 (聚丙二醇) (936)+TX、己二酸二丁酯 (IUPAC 名称) (1046)+TX、邻苯二甲酸二丁酯 (1047)+TX、丁二酸二丁酯 (IUPAC 名称) (1048)+TX、避蚊胺 [CCN]+TX、驱蚊酯 (dimethyl carbate) [CCN]+TX、乙基己二醇 (1137)+TX、己脲 [CCN]+TX、甲喹丁 (methoquin-butyl) (1276)+TX、甲基新癸酰胺 [CCN]+TX、氧羰基甲酸酯 (oxamate) [CCN] 和羟哌酯 [CCN]+TX,

[0223] 一种杀昆虫剂, 该杀昆虫剂选自由以下组成的物质组: 1-二氯-1-硝基乙烷 (IUPAC/化学文摘名称) (1058)+TX、1,1-二氯-2,2-二(4-乙基苯基)乙烷 (IUPAC 名称) (1056)+TX、1,2-二氯丙烷 (IUPAC/化学文摘名称) (1062)+TX、带有1,3-二氯丙烯的1,2-二氯丙烷 (IUPAC 名称) (1063)+TX、1-溴-2-氯乙烷 (IUPAC/化学文摘名称) (916)+TX、乙酸2,2,2-三氯-1-(3,4-二氯苯基)乙基酯 (IUPAC 名称) (1451)+TX、2,2-二氯乙烯基2-乙基亚磺酰基乙基甲基磷酸酯 (IUPAC 名称) (1066)+TX、二甲基氨基甲酸2-(1,3-二硫杂环戊烷-2-基)苯基酯 (IUPAC/化学文摘名称) (1109)+TX、硫氰酸2-(2-丁氧基乙氧基)乙基酯 (IUPAC/化学文摘名称) (935)+TX、甲基氨基甲酸2-(4,5-二甲基-1,3-二氧环戊烷-2-基)苯基酯 (IUPAC/化学文摘名称) (1084)+TX、2-(4-氯-3,5-二甲苯基氧基)乙醇 (IUPAC 名称) (986)+TX、2-氯乙烯基二乙基磷酸酯 (IUPAC 名称) (984)+TX、2-咪唑啉酮 (IUPAC 名称) (1225)+TX、2-异戊酰基茛满-1,3-二酮 (IUPAC 名称) (1246)+TX、甲基氨基甲酸2-甲基(丙-2-炔基)氨基苯基酯 (IUPAC 名称) (1284)+TX、月桂酸2-硫氰基乙基酯 (IUPAC 名称) (1433)+TX、3-溴-1-氯丙-1-烯 (IUPAC 名称) (917)+TX、二甲基氨基甲酸3-甲基-1-苯基吡唑-5-基酯 (IUPAC 名称) (1283)+TX、甲基氨基甲酸4-甲基(丙-2-炔基)氨基-3,5-二甲苯基酯 (IUPAC 名称) (1285)+TX、二甲基氨基甲酸5,5-二甲基-3-氧代环己-1-烯基酯 (IUPAC 名称) (1085)+TX、阿维菌素 (1)+TX、乙酰甲胺磷 (2)+TX、啉虫脒 (4)+TX、家蝇磷 [CCN]+TX、乙酰虫腈 [CCN]+TX、氟丙菊酯 (9)+TX、丙烯腈 (IUPAC 名称) (861)+TX、棉铃威 (15)+TX、涕灭威 (16)+TX、涕灭砒威 (863)+TX、氯甲桥萘 (864)+TX、烯丙菊酯 (17)+TX、阿洛氨菌素 [CCN]+TX、除害威 (866)+TX、 $\alpha$ -氯氰菊酯 (202)+TX、 $\alpha$ -蜕皮激素 [CCN]+TX、磷化铝 (640)+TX、赛硫磷 (870)+TX、硫代酰胺 (872)+TX、灭害威 (873)+TX、胺吸磷 (875)+TX、胺吸磷草酸氢盐 (875)+TX、双甲脒 (24)+TX、新烟碱 (877)+TX、乙基杀扑磷 (883)+TX、AVI 382 (化合物代码)+TX、AZ 60541 (化合物代码)+TX、印楝素 (41)+TX、甲基吡啶磷 (42)+TX、谷硫磷-乙基 (44)+TX、谷硫磷-甲基 (45)+TX、偶氮磷 (889)+TX、苏云金芽孢杆菌 $\delta$ 内毒素类 (52)+TX、六氟硅酸钡 [CCN]+TX、多硫化钡 (IUPAC/化学文摘名称) (892)+TX、熏菊酯 [CCN]+TX、Bayer 22/190 (研究代码) (893)+TX、Bayer 22408 (研究代码) (894)+TX、噁虫威 (58)+TX、丙硫克百威 (60)+TX、杀虫磺 (66)+TX、 $\beta$ 氟氯氰菊酯 (194)+TX、 $\beta$ -氯氰菊酯 (203)+TX、联苯菊酯 (76)+TX、生物烯丙菊酯 (78)+TX、生物烯丙菊酯S-环戊烯基异构体 (79)+TX、戊环苄呋菊酯 (bioethanomethrin) [CCN]+TX、生物氯菊酯 (908)+TX、除虫菊酯 (80)+TX、二(2-氯乙基)醚 (IUPAC 名称) (909)+TX、双三氟虫脒 (83)+TX、硼砂 (86)+TX、溴灭菊酯+TX、溴苯烯磷 (914)+TX、溴杀烯 (918)+TX、溴-DDT [CCN]+TX、溴硫磷 (920)+TX、溴硫

磷-乙基(921)+TX、合杀威(924)+TX、噻嗪酮(99)+TX、畜虫威(926)+TX、脱甲基丁噻啉磷(butathiofos)(927)+TX、丁酮威(103)+TX、丁酯磷(932)+TX、丁酮砒威(104)+TX、丁基吡啶灵+TX、硫线磷(109)+TX、砷酸钙[CCN]+TX、氰化钙(444)+TX、多硫化钙(IUPAC名称)(111)+TX、毒杀芬(941)+TX、氯灭杀威(943)+TX、甲萘威(115)+TX、克百威(118)+TX、二硫化碳(IUPAC/化学文摘名称)(945)+TX、四氯化碳(IUPAC名称)(946)+TX、三硫磷(947)+TX、丁硫克百威(119)+TX、杀螟丹(123)+TX、杀螟丹盐酸盐(123)+TX、西伐丁(725)+TX、冰片丹(960)+TX、氯丹(128)+TX、开蓬(963)+TX、杀虫脒(964)+TX、杀虫脒盐酸盐(964)+TX、氯氧磷(129)+TX、溴虫腈(130)+TX、毒虫畏(131)+TX、定虫隆(132)+TX、氯甲磷(136)+TX、氯仿[CCN]+TX、三氯硝基甲烷(141)+TX、氯辛硫磷(989)+TX、灭虫吡啉(990)+TX、毒死蜱(145)+TX、毒死蜱-甲基(146)+TX、虫螨磷(994)+TX、环虫酰肼(150)+TX、灰菊素I(696)+TX、灰菊素II(696)+TX、灰菊素类(696)+TX、顺式苜蓿菊酯(cis-resmethrin)+TX、顺式苜蓿菊酯(cismethrin)(80)+TX、功夫菊酯+TX、除线威(999)+TX、氯氰碘柳胺[CCN]+TX、噻虫胺(165)+TX、乙酰亚砷酸铜[CCN]+TX、砷酸铜[CCN]+TX、油酸铜[CCN]+TX、蝇毒磷(174)+TX、畜虫磷(1006)+TX、克罗米通[CCN]+TX、巴毒磷(1010)+TX、克芦磷酯(1011)+TX、冰晶石(177)+TX、CS 708(研究代码)(1012)+TX、苯腈膦(1019)+TX、杀螟睛(184)+TX、果虫磷(1020)+TX、环虫菊酯[CCN]+TX、乙氰菊酯(188)+TX、氟氯氰菊酯(193)+TX、三氯氟氰菊酯(196)+TX、氯氰菊酯(201)+TX、苯氰菊酯(206)+TX、环丙马秦(209)+TX、畜蟀磷[CCN]+TX、d-柠檬烯[CCN]+TX、d-四甲菊酯(788)+TX、DAEP(1031)+TX、棉隆(216)+TX、DDT(219)+TX、单甲基克百威(decarbofuran)(1034)+TX、溴氰菊酯(223)+TX、田乐磷(1037)+TX、田乐磷-0(1037)+TX、田乐磷-S(1037)+TX、内吸磷(1038)+TX、内吸磷-甲基(224)+TX、内吸磷-0(1038)+TX、内吸磷-0-甲基(224)+TX、内吸磷-S(1038)+TX、内吸磷-S-甲基(224)+TX、内吸磷-S-甲基砒(1039)+TX、丁醚脒(226)+TX、氯亚胺硫磷(1042)+TX、二胺磷(1044)+TX、二嗪磷(227)+TX、异氯磷(1050)+TX、除线磷(1051)+TX、敌敌畏(236)+TX、迪克力弗斯(dicliphos)+TX、迪克莱赛尔(dicresyl)[CCN]+TX、百治磷(243)+TX、地昔尼尔(244)+TX、狄氏刑(1070)+TX、二乙基5-甲基吡啶-3-基磷酸酯(IUPAC名称)(1076)+TX、除虫脒(250)+TX、二羟丙茶碱(dilor)[CCN]+TX、四氟甲醚菊酯[CCN]+TX、甲氟磷(1081)+TX、地麦威(1085)+TX、乐果(262)+TX、苜蓿菊酯(1083)+TX、甲基毒虫畏(265)+TX、敌蝇威(1086)+TX、消螨酚(1089)+TX、消螨酚(dinex-diclexine)(1089)+TX、丙硝酚(1093)+TX、戊硝酚(1094)+TX、达诺杀(1095)+TX、呋虫胺(271)+TX、苯虫醚(1099)+TX、蔬果磷(1100)+TX、二氧威(1101)+TX、敌恶磷(1102)+TX、乙拌磷(278)+TX、苯噻乙双硫磷(dithicrofos)(1108)+TX、DNOC(282)+TX、多拉克汀[CCN]+TX、DSP(1115)+TX、蜕皮激素[CCN]+TX、EI1642(研究代码)(1118)+TX、甲氧基阿维菌素(291)+TX、甲氧基阿维菌素苯甲酸盐(291)+TX、EMPC(1120)+TX、烯炔菊酯(292)+TX、硫丹(294)+TX、因毒磷(1121)+TX、异狄氏剂(1122)+TX、EPBP(1123)+TX、EPN(297)+TX、保幼醚(1124)+TX、依立诺克丁[CCN]+TX、高氰戊菊酯(302)+TX、牛津郡丙硫磷(etaphos)[CCN]+TX、乙硫苯威(308)+TX、乙硫磷(309)+TX、乙虫腈(310)+TX、益硫磷-甲基(1134)+TX、灭线磷(312)+TX、甲酸乙酯(IUPAC名称)[CCN]+TX、乙基-DDD(1056)+TX、二溴化乙烯(316)+TX、二氯化乙烯(化学名称)(1136)+TX、环氧乙烷[CCN]+TX、醚菊酯(319)+TX、乙噻硫磷(1142)+TX、EXD(1143)+TX、氨磺磷(323)+TX、苯线磷(326)+TX、抗螨唑(1147)+TX、皮蝇磷(1148)+TX、苯硫威(1149)+TX、芬氟司林(1150)+TX、杀螟硫磷(335)+TX、丁苯威(336)+TX、噻酰虫胺(fenoxacrim)(1153)+

TX、苯氧威(340)+TX、吡氯氰菊酯(1155)+TX、甲氰菊酯(342)+TX、吡螨胺(fenpyrad)+TX、丰索磷(1158)+TX、倍硫磷(346)+TX、倍硫磷-乙基[CCN]+TX、氰戊菊酯(349)+TX、氟虫腴(354)+TX、氟啶虫酰胺(358)+TX、氟虫酰胺(CAS登记号:272451-65-7)+TX、伏康脲(flucofuron)(1168)+TX、氟环脲(366)+TX、氟氰戊菊酯(367)+TX、联氟螨(1169)+TX、噻虫胺[CCN]+TX、氟虫脲(370)+TX、三氟醚菊酯(1171)+TX、氟氯苯菊酯(372)+TX、氟胺氰菊酯(1184)+TX、FMC 1137(研究代码)(1185)+TX、地虫磷(1191)+TX、伐虫脒(405)+TX、伐虫脒盐酸盐(405)+TX、安硫磷(1192)+TX、藻螨威(formparanate)(1193)+TX、丁苯硫磷(1194)+TX、福司吡酯(1195)+TX、噻唑酮磷(408)+TX、丁硫环磷(1196)+TX、呋线威(412)+TX、抗虫菊(1200)+TX、 $\gamma$ -氯氟氰菊酯(197)+TX、 $\gamma$ -HCH(430)+TX、双胍盐(422)+TX、双胍醋酸盐(422)+TX、GY-81(研究代码)(423)+TX、苜蓿醚(424)+TX、氯虫酰肼(425)+TX、HCH(430)+TX、HEOD(1070)+TX、飞布达(1211)+TX、庚烯磷(432)+TX、速杀硫磷[CCN]+TX、氟铃脲(439)+TX、HHDN(864)+TX、氟蚁腴(443)+TX、氢氰酸(444)+TX、烯虫乙酯(445)+TX、海驱威(hyquincarb)(1223)+TX、吡虫啉(458)+TX、炔咪菊酯(460)+TX、茚虫威(465)+TX、碘甲烷(IUPAC名称)(542)+TX、IPSP(1229)+TX、氯唑磷(1231)+TX、碳氯灵(1232)+TX、水胺硫磷(473)+TX、异艾氏剂(1235)+TX、异柳磷(1236)+TX、移栽灵(1237)+TX、异丙威(472)+TX、O-(甲氧基氨基硫代磷酰基)水杨酸异丙酯(IUPAC名称)(473)+TX、稻瘟灵(474)+TX、异拌磷(1244)+TX、恶唑磷(480)+TX、伊维菌素[CCN]+TX、茚酮菊素I(696)+TX、茚酮菊素II(696)+TX、碘硫磷(1248)+TX、保幼激素I[CCN]+TX、保幼激素II[CCN]+TX、保幼激素III[CCN]+TX、氯戊环(1249)+TX、烯虫炔酯(484)+TX、 $\lambda$ -氯氟氰菊酯(198)+TX、砷酸铅[CCN]+TX、雷皮菌素(CCN)+TX、对溴磷(1250)+TX、林旦(430)+TX、丙啉硫磷(lirimfos)(1251)+TX、虱螨脲(490)+TX、噻唑磷(1253)+TX、间异丙基苯基甲基氨基甲酸酯(IUPAC名称)(1014)+TX、磷化镁(IUPAC名称)(640)+TX、马拉硫磷(492)+TX、特螨腴(1254)+TX、叠氮磷(1255)+TX、灭蚜磷(502)+TX、四甲磷(1258)+TX、灭蚜硫磷(1260)+TX、地安磷(1261)+TX、氯化亚汞(513)+TX、线虫灵(mesulfenfos)(1263)+TX、氰氟虫腴(CCN)+TX、威百亩(519)+TX、威百亩钾(519)+TX、威百亩钠(519)+TX、虫螨畏(1266)+TX、甲胺磷(527)+TX、甲烷磺酰氟(IUPAC/化学文摘名称)(1268)+TX、杀扑磷(529)+TX、灭虫威(530)+TX、杀虫乙烯磷(1273)+TX、灭多威(531)+TX、烯虫酯(532)+TX、甲啶丁(1276)+TX、甲醚菊酯(533)+TX、甲氧滴滴涕(534)+TX、甲氧苯酰(535)+TX、溴甲烷(537)+TX、异硫氰酸甲酯(543)+TX、甲基氯仿[CCN]+TX、二氯甲烷[CCN]+TX、甲氧苄氟菊酯[CCN]+TX、速灭威(550)+TX、恶虫酮(1288)+TX、速灭磷(556)+TX、兹克威(1290)+TX、密灭汀(557)+TX、米尔倍霉素[CCN]+TX、丙胺氟磷(1293)+TX、灭蚁灵(1294)+TX、久效磷(561)+TX、茂硫磷(1300)+TX、莫昔克丁[CCN]+TX、萘酞磷[CCN]+TX、二溴磷(567)+TX、萘(IUPAC/化学文摘名称)(1303)+TX、NC-170(研究代码)(1306)+TX、NC-184(化合物代码)+TX、烟碱(578)+TX、硫酸烟碱(578)+TX、氟蚁灵(1309)+TX、烯啶虫胺(579)+TX、硝乙脲噻唑(nithiazine)(1311)+TX、戊氰威(1313)+TX、戊氰威1:1氯化锌络合物(1313)+TX、NNI-0101(化合物代码)+TX、NNI-0250(化合物代码)+TX、降烟碱(传统名称)(1319)+TX、双苯氟脲(585)+TX、多氟脲(586)+TX、O-5-二氯-4-碘苯基O-乙基乙基硫代磷酸酯(IUPAC名称)(1057)+TX、O,0-二乙基O-4-甲基-2-氧代-2H-色烯-7-基硫代磷酸酯(IUPAC名称)(1074)+TX、O,0-二乙基O-6-甲基-2-丙基噻啶-4-基硫代磷酸酯(IUPAC名称)(1075)+TX、O,0,0',0'-四丙基二硫代焦磷酸酯(IUPAC名称)(1424)+TX、油酸(IUPAC名称)(593)+TX、氧化乐果(594)+TX、杀线威(602)+

TX、砒吸磷-甲基(609)+TX、异亚砒磷(1324)+TX、砒拌磷(1325)+TX、pp'-DDT(219)+TX、对-二氯苯[CCN]+TX、对硫磷(615)+TX、对硫磷-甲基(616)+TX、氟幼脲[CCN]+TX、五氯苯酚(623)+TX、月桂酸五氯苯基酯(IUPAC名称)(623)+TX、氯菊酯(626)+TX、石油油料类(628)+TX、PH 60-38(研究代码)(1328)+TX、芬硫磷(1330)+TX、苯醚菊酯(630)+TX、稻丰散(631)+TX、甲拌磷(636)+TX、伏杀硫磷(637)+TX、硫环磷(1338)+TX、亚胺硫磷(638)+TX、对氯硫磷(1339)+TX、磷胺(639)+TX、磷化氢(IUPAC名称)(640)+TX、辛硫磷(642)+TX、辛硫磷-甲基(1340)+TX、甲胺基嘧啶磷(pirimetaphos)(1344)+TX、抗蚜威(651)+TX、虫螨磷-乙基(1345)+TX、虫螨磷-甲基(652)+TX、聚氯二环戊二烯异构体类(IUPAC名称)(1346)+TX、聚氯萘类(传统名称)(1347)+TX、亚砷酸钾[CCN]+TX、硫氰酸钾[CCN]+TX、丙炔菊酯(655)+TX、早熟素I[CCN]+TX、早熟素II[CCN]+TX、早熟素III[CCN]+TX、乙酰嘧啶磷(primidophos)(1349)+TX、丙溴磷(662)+TX、丙氟菊酯[CCN]+TX、蜚虱威(1354)+TX、猛杀威(1355)+TX、丙虫磷(1356)+TX、胺丙畏(673)+TX、残杀威(678)+TX、乙噻唑磷(1360)+TX、丙硫磷(686)+TX、发硫磷(1362)+TX、丙苯炔菊酯(protrifenbute)[CCN]+TX、吡蚜酮(688)+TX、吡唑硫磷(689)+TX、定菌磷(693)+TX、苜蓿菊酯(pyresmethrin)(1367)+TX、除虫菊酯I(696)+TX、除虫菊酯II(696)+TX、除虫菊酯类(696)+TX、哒螨灵(699)+TX、啶虫丙醚(700)+TX、哒嗪硫磷(701)+TX、噻螨醚(706)+TX、噻硫磷(1370)+TX、吡丙醚(708)+TX、苦木提取物(quassia)[CCN]+TX、喹硫磷(quinalphos)(711)+TX、喹硫磷-甲基(1376)+TX、畜宁磷(1380)+TX、喹硫磷(quintiofos)(1381)+TX、R-1492(研究代码)(1382)+TX、雷复尼特[CCN]+TX、苜蓿菊酯(719)+TX、鱼藤酮(722)+TX、RU 15525(研究代码)(723)+TX、RU 25475(研究代码)(1386)+TX、尼亚那(ryania)(1387)+TX、利阿诺定(传统名称)(1387)+TX、沙巴藜芦(725)+TX、八甲磷(1389)+TX、硫线磷+TX、塞拉菌素[CCN]+TX、SI-0009(化合物代码)+TX、SI-0205(化合物代码)+TX、SI-0404(化合物代码)+TX、SI-0405(化合物代码)+TX、氟硅菊酯(728)+TX、SN 72129(研究代码)(1397)+TX、亚砷酸钠[CCN]+TX、氰化钠(444)+TX、氟化钠(IUPAC/化学文摘名称)(1399)+TX、六氟硅酸钠(1400)+TX、五氯酚钠(623)+TX、硒酸钠(IUPAC名称)(1401)+TX、硫氰酸钠[CCN]+TX、苏硫磷(1402)+TX、多杀菌素(737)+TX、螺甲螨酯(739)+TX、螺虫乙酯(CCN)+TX、萨尔科福隆(sulcofuron)(746)+TX、萨尔科福隆钠(sulcofuron-sodium)(746)+TX、氟虫胺(750)+TX、治螟磷(753)+TX、磺酰氟(756)+TX、硫丙磷(1408)+TX、焦油类(758)+TX、 $\tau$ -氟胺氰菊酯(398)+TX、噻螨威(1412)+TX、TDE(1414)+TX、虫酰肼(762)+TX、吡螨胺(763)+TX、丁基嘧啶磷(764)+TX、氟苯脲(768)+TX、七氟菊酯(769)+TX、双硫磷(770)+TX、TEPP(1417)+TX、环戊烯丙菊酯(1418)+TX、叔丁威(terbam)+TX、特丁硫磷(773)+TX、四氯乙烷[CCN]+TX、杀虫畏(777)+TX、四甲菊酯(787)+TX、 $\theta$ 氯氰菊酯(204)+TX、噻虫啉(791)+TX、塞芬诺克斯(thiafenox)+TX、噻虫嗪(792)+TX、苯噻硫磷(thicrofos)(1428)+TX、克虫威(1431)+TX、杀虫环(798)+TX、杀虫环草酸氢盐(798)+TX、硫双威(799)+TX、久效威(800)+TX、甲基乙拌磷(801)+TX、虫线磷(1434)+TX、杀虫单(thiosultap)(803)+TX、杀虫双(thiosultap-sodium)(803)+TX、苏云金素[CCN]+TX、唑虫酰胺(809)+TX、四溴菊酯(812)+TX、四氟苯菊酯(813)+TX、反式苜蓿菊酯(transpermethrin)(1440)+TX、威菌磷(1441)+TX、唑蚜威(818)+TX、三唑磷(820)+TX、唑呀威+TX、敌百虫(824)+TX、三氯偏磷酸-3(trichlormetaphos-3)[CCN]+TX、毒壤磷(1452)+TX、三氯丙氧磷(1455)+TX、杀铃脲(835)+TX、混杀威(840)+TX、烯虫硫酯(1459)+TX、蚜灭磷(847)+TX、甲烯氟虫腈(vaniliprole)

[CCN]+TX、藜芦定(725)+TX、藜芦碱(725)+TX、XMC(853)+TX、灭杀威(854)+TX、YI-5302(化合物代码)+TX、 $\zeta$ -氯氰菊酯(205)+TX、泽塔米林(zetamethrin)+TX、磷化锌(640)+TX、丙硫恶唑磷(zolapropos)(1469)以及ZXI 8901(研究代码)(858)+TX、氰虫酰胺[736994-63-19]+TX、氯虫酰胺[500008-45-7]+TX、啮螬氰(cyenopyrafen)[560121-52-0]+TX、丁氟螨酯[400882-07-7]+TX、氟虫吡啶(pyriproxyfen)[337458-27-2]+TX、乙基多杀菌素(spinetoram)[187166-40-1+187166-15-0]+TX、螺虫乙酯[203313-25-1]+TX、虱虫啉(sulfoxaflor)[946578-00-3]+TX、丁虫脞(flupyradifosfen)[704886-18-0]+TX、氯氟醚菊酯[915288-13-0]+TX、四氟醚菊酯(tetramethylfluthrin)[84937-88-2]+TX、triflumezopyrim(披露于W02012/092115中)+TX、fluxametamide(WO 2007/026965)+TX、 $\epsilon$ -甲氧苄氟菊酯[240494-71-7]+TX、epsilon-momfluorothrin[1065124-65-3]+TX、fluazaindolizine[1254304-22-7]+TX、氯丙炔菊酯(chloroprallethrin)[399572-87-3]+TX、fluxametamide[928783-29-3]+TX、氯氟氰虫酰胺(cyhalodiamide)[1262605-53-7]+TX、tioazafen[330459-31-9]+TX、broflanilide[1207727-04-5]+TX、丁烯氟虫脞(flupyradifosfen)[704886-18-0]+TX、环溴虫酰胺(cyclaniliprole)[1031756-98-5]+TX、氟氰虫酰胺[1229654-66-3]+TX、戊吡虫脞(描述于WO 2010/060231中)+TX、环氧虫啉(描述于WO 2005/077934中)+TX,

[0224] 一种杀软体动物剂,该杀软体动物剂选自由以下组成的物质组:二(三丁基锡)氧化物(IUPAC名称)(913)+TX、溴乙酰胺[CCN]+TX、砷酸钙[CCN]+TX、除线威(cloethocarb)(999)+TX、乙酰亚砷酸铜[CCN]+TX、硫酸铜(172)+TX、三苯锡(347)+TX、磷酸铁(IUPAC名称)(352)+TX、四聚乙醛(518)+TX、灭虫威(530)+TX、氯硝柳胺(576)+TX、氯硝柳胺乙醇胺盐(576)+TX、五氯酚(623)+TX、五氯苯氧化钠(623)+TX、噻螨威(tazimcarb)(1412)+TX、硫双威(799)+TX、三丁基氧化锡(913)+TX、杀螺吗啉(trifenmorph)(1454)+TX、混杀威(trimethacarb)(840)+TX、乙酸三苯基锡(IUPAC名称)(347)和三苯基氢氧化锡(IUPAC名称)(347)+TX、皮瑞普[394730-71-3]+TX,

[0225] 一种杀线虫剂,该杀线虫剂选自由以下组成的物质组:AKD-3088(化合物代码)+TX、1,2-二溴-3-氯丙烷(IUPAC/化学文摘名)(1045)+TX、1,2-二氯丙烷(IUPAC/化学文摘名)(1062)+TX、1,2-二氯丙烷与1,3-二氯丙烯(IUPAC名称)(1063)+TX、1,3-二氯丙烯(233)+TX、3,4-二氯四氢噻吩1,1-二氧化物(IUPAC/化学文摘名)(1065)+TX、3-(4-氯苯基)-5-甲基绕丹宁(IUPAC名称)(980)+TX、5-甲基-6-硫代-1,3,5-噻二嗪烷-3-基乙酸(IUPAC名称)(1286)+TX、6-异戊烯基氨基嘌呤(210)+TX、阿巴美丁(1)+TX、乙酰虫脞[CCN]+TX、棉铃威(15)+TX、涕灭威(aldicarb)(16)+TX、涕灭砒威(aldoxycarb)(863)+TX、AZ 60541(化合物代码)+TX、benclotiaz[CCN]+TX、苯菌灵(62)+TX、丁基吡啶酮(butylpyridaben)+TX、硫线磷(cadusafos)(109)+TX、克百威(carbofuran)(118)+TX、二硫化碳(945)+TX、丁硫克百威(119)+TX、氯化苦(141)+TX、毒死蜱(145)+TX、除线威(cloethocarb)(999)+TX、细胞分裂素(cytokinins)(210)+TX、棉隆(216)+TX、DBCP(1045)+TX、DCIP(218)+TX、除线特(diamidafos)(1044)+TX、除线磷(dichlofenthion)(1051)+TX、二克磷(dicliphos)+TX、乐果(262)+TX、依马克丁[CCN]+TX、苯甲酸依马克丁(291)+TX、依立诺克丁(291)+TX、依立诺克丁[CCN]+TX、灭线磷(312)+TX、二溴乙烷(316)+TX、苯线磷(fenamiphos)(326)+TX、吡啶胺+TX、丰索磷(fenpyrad)(1158)+TX、噻唑磷(fosthiazate)(408)+TX、丁硫环磷

(fosthietan) (1196) +TX、糠醛 [CCN] +TX、GY-81 (研究代码) (423) +TX、速杀硫磷 (heterophos) [CCN] +TX、碘甲烷 (IUPAC 名称) (542) +TX、isamidofos (1230) +TX、氯唑磷 (isazofos) (1231) +TX、激动素 (kinetin) [CCN] +TX、糠氨基嘌呤 (mecarphon) (210) +TX、甲基灭蚜磷 (mecarphon) (1258) +TX、威百亩 (519) +TX、威百亩钾盐 (519) +TX、威百亩钠盐 (519) +TX、甲基溴 (537) +TX、异硫氰酸甲酯 (543) +TX、杀螨菌素肟 (milbemycin oxime) [CCN] +TX、莫昔克丁 [CCN] +TX、疣孢漆斑菌 (*Myrothecium verrucaria*) 组分 (565) +TX、NC-184 (化合物代码) +TX、杀线威 (602) +TX、甲拌磷 (636) +TX、磷胺 (639) +TX、磷虫威 (phosphocarb) [CCN] +TX、硫线磷 (sebufos) +TX、塞拉菌素 (selamectin) [CCN] +TX、多杀菌素 (737) +TX、叔丁威 (terbam) +TX、特丁磷 (terbufos) (773) +TX、四氯噻吩 (IUPAC/化学文摘名) (1422) +TX、thiafenox +TX、虫线磷 (thionazin) (1434) +TX、三唑磷 (triazophos) (820) +TX、triazuron +TX、二甲苯酚 [CCN] +TX、YI-5302 (化合物代码) 和玉米素 (210) +TX、fluensulfone [318290-98-1] +TX,

[0226] 一种硝化作用抑制剂,该硝化作用抑制剂选自由以下组成的物质组:乙基黄原酸钾 [CCN] 以及氯啶 (nitrapyrin) (580) +TX,

[0227] 一种植物激活剂,该植物激活剂选自由以下组成的物质组:噻二唑素 (acibenzolar) (6) +TX、噻二唑素-S-甲基 (6) +TX、烯丙苯噻唑 (probenazole) (658) 和大虎杖 (*Reynoutria sachalinensis*) 提取物 (720) +TX,

[0228] 一种杀鼠剂,该杀鼠剂选自由以下组成的物质组:2-异戊酰茛满-1,3-二酮 (IUPAC 名称) (1246) +TX、4-(喹啉啉-2-基氨基) 苯磺酰胺 (IUPAC 名称) (748) +TX、 $\alpha$ -氯代醇 [CCN] +TX、磷化铝 (640) +TX、安妥 (880) +TX、三氧化二砷 (882) +TX、碳酸钡 (891) +TX、双鼠脲 (912) +TX、溴鼠隆 (89) +TX、溴敌隆 (91) +TX、溴鼠胺 (92) +TX、氰化钙 (444) +TX、氮醛糖 (127) +TX、氯鼠酮 (140) +TX、维生素D3 (850) +TX、氯灭鼠灵 (1004) +TX、克灭鼠 (1005) +TX、杀鼠萘 (175) +TX、杀鼠啉啶 (1009) +TX、鼠得克 (246) +TX、噻鼠灵 (249) +TX、敌鼠钠 (273) +TX、维生素D2 (301) +TX、氟鼠灵 (357) +TX、氟乙酰胺 (379) +TX、鼠朴定 (1183) +TX、盐酸鼠朴定 (1183) +TX、 $\gamma$ -HCH (430) +TX、HCH (430) +TX、氢氰酸 (444) +TX、碘甲烷 (IUPAC 名称) (542) +TX、林旦 (430) +TX、磷化镁 (IUPAC 名称) (640) +TX、甲基溴 (537) +TX、鼠特灵 (1318) +TX、毒鼠磷 (1336) +TX、磷化氢 (IUPAC 名称) (640) +TX、磷 [CCN] +TX、杀鼠酮 (1341) +TX、亚砷酸钾 [CCN] +TX、灭鼠优 (1371) +TX、海葱糖苷 (1390) +TX、亚砷酸钠 [CCN] +TX、氰化钠 (444) +TX、氟乙酸钠 (735) +TX、士的宁 (745) +TX、硫酸铊 [CCN] +TX、杀鼠灵 (851) 以及磷化锌 (640) +TX,

[0229] 一种增效剂,该增效剂选自由以下组成的物质组:2-(2-丁氧基乙氧基) 乙基胡椒基酯 (IUPAC 名称) (934) +TX、5-(1,3-苯并二氧杂环戊烯-5-基)-3-己基环己-2-烯酮 (IUPAC 名称) (903) +TX、具有橙花叔醇的法呢醇 (324) +TX、MB-599 (研究代码) (498) +TX、MGK 264 (研究代码) (296) +TX、增效醚 (piperonyl butoxide) (649) +TX、增效醛 (piprotal) (1343) +TX、增效酯 (propyl isomer) (1358) +TX、S421 (研究代码) (724) +TX、增效散 (sesamex) (1393) +TX、芝麻林素 (sesamol) (1394) 和亚砷 (1406) +TX,

[0230] 一种动物驱避剂,该动物驱避剂选自由以下组成的物质组:葱醌 (32) +TX、氯醛糖 (127) +TX、环烷酸铜 [CCN] +TX、王铜 (171) +TX、二嗪磷 (227) +TX、二环戊二烯 (化学名称) (1069) +TX、双胍盐 (guazatine) (422) +TX、双胍醋酸盐 (422) +TX、灭虫威 (530) +TX、吡啶-4-胺 (IUPAC 名称) (23) +TX、塞仑 (804) +TX、混杀威 (trimethacarb) (840) +TX、环烷酸锌 [CCN]

和福美锌 (856)+TX,

[0231] 一种杀病毒剂,该杀病毒剂选自由以下组成的物质组:衣马宁[CCN]和利巴韦林[CCN]+TX,

[0232] 一种创伤保护剂,该创伤保护剂选自由以下组成的物质组:氧化汞(512)+TX、辛噻酮(octhilinone)(590)和甲基硫菌灵(802)+TX

[0233] 以及生物活性化合物,这些化合物选自由以下组成的物质组:阿扎康唑[60207-31-0]+TX、苯并烯氟菌唑[1072957-71-1]+TX、联苯三唑醇[70585-36-3]+TX、糠菌唑[116255-48-2]+TX、环唑醇[94361-06-5]+TX、苯醚甲环唑[119446-68-3]+TX、烯唑醇[83657-24-3]+TX、氟环唑[106325-08-0]+TX、腈苯唑[114369-43-6]+TX、氟唑唑[136426-54-5]+TX、氟硅唑[85509-19-9]+TX、粉唑醇[76674-21-0]+TX、己唑醇[79983-71-4]+TX、抑霉唑[35554-44-0]+TX、亚胺唑[86598-92-7]+TX、种菌唑[125225-28-7]+TX、叶菌唑[125116-23-6]+TX、腈菌唑[88671-89-0]+TX、稻瘟酯[101903-30-4]+TX、戊菌唑[66246-88-6]+TX、丙硫菌唑[178928-70-6]+TX、啶斑肟(pyriifenox)[88283-41-4]+TX、丙氯灵[67747-09-5]+TX、丙环唑[60207-90-1]+TX、硅氟唑(simeconazole)[149508-90-7]+TX、戊唑醇[107534-96-3]+TX、氟醚唑[112281-77-3]+TX、三唑酮[43121-43-3]+TX、三唑酮[55219-65-3]+TX、氟菌唑[99387-89-0]+TX、灭菌唑[131983-72-7]+TX、三环苯嘧啶醇[12771-68-5]+TX、氯苯嘧啶醇[60168-88-9]+TX、氟氯苯嘧啶醇[63284-71-9]+TX、乙嘧啶磺酸酯(bupirimate)[41483-43-6]+TX、甲菌定(dimethirimol)[5221-53-4]+TX、乙菌定(ethirimol)[23947-60-6]+TX、十二环吗啉[1593-77-7]+TX、苯锈啶(fenpropidine)[67306-00-7]+TX、丁苯吗啉[67564-91-4]+TX、螺环菌胺[118134-30-8]+TX、十三吗啉[81412-43-3]+TX、嘧菌环胺[121552-61-2]+TX、嘧菌胺[110235-47-7]+TX、嘧霉胺(pyrimethanil)[53112-28-0]+TX、拌种咯[74738-17-3]+TX、咯菌腈(fludioxonil)[131341-86-1]+TX、苯霜灵(benlaxyl)[71626-11-4]+TX、呋霜灵(furalaxyl)[57646-30-7]+TX、甲霜灵[57837-19-1]+TX、R-甲霜灵[70630-17-0]+TX、呋酰胺[58810-48-3]+TX、恶霜灵(Oxadixyl)[77732-09-3]+TX、苯菌灵[17804-35-2]+TX、多菌灵[10605-21-7]+TX、咪菌威(debacarb)[62732-91-6]+TX、麦穗宁[3878-19-1]+TX、噻苯达唑[148-79-8]+TX、乙菌利(chlozolate)[84332-86-5]+TX、菌核利(dichlozoline)[24201-58-9]+TX、异菌脲(Iprodione)[36734-19-7]+TX、myclozoline[54864-61-8]+TX、腐霉利(procymidone)[32809-16-8]+TX、乙烯菌核利(vinclozoline)[50471-44-8]+TX、啶酰菌胺(boscalid)[188425-85-6]+TX、萎锈灵[5234-68-4]+TX、甲呋酰苯胺[24691-80-3]+TX、氟酰胺(Flutolanil)[66332-96-5]+TX、灭锈胺[55814-41-0]+TX、氧化萎锈灵[5259-88-1]+TX、吡噻菌胺(penthiopyrad)[183675-82-3]+TX、噻呋菌胺[130000-40-7]+TX、双胍盐[108173-90-6]+TX、多果定(dodine)[2439-10-3][112-65-2](游离键)+TX、双胍辛胺(iminoctadine)[13516-27-3]+TX、嘧菌酯[131860-33-8]+TX、醚菌胺[149961-52-4]+TX、烯肟菌酯{Proc.BCPC,Int.Congr.,Glasgow.2003,1,93}+TX、氟嘧菌酯[361377-29-9]+TX、甲基醚菌酯[143390-89-0]+TX、苯氧菌胺[133408-50-1]+TX、肟菌酯[141517-21-7]+TX、肟醚菌胺[248593-16-0]+TX、啶氧菌酯[117428-22-5]+TX、唑菌胺酯[175013-18-0]+TX、福美铁[14484-64-1]+TX、代森锰锌[8018-01-7]+TX、代森锰[12427-38-2]+TX、代森联[9006-42-2]+TX、甲代森锌(propineb)[12071-83-9]+TX、塞仑[137-26-8]+TX、代森锌[12122-67-

7]+TX、福美锌[137-30-4]+TX、敌菌丹(captafol)[2425-06-1]+TX、克菌丹[133-06-2]+TX、苯氟磺胺[1085-98-9]+TX、唑啉草(fluoroimide)[41205-21-4]+TX、灭菌丹[133-07-3]+TX、甲苯氟磺胺[731-27-1]+TX、波尔多混合剂[8011-63-0]+TX、氢氧化铜(copperhydroxid)[20427-59-2]+TX、氯化铜(copperoxychlorid)[1332-40-7]+TX、硫酸铜(coppersulfat)[7758-98-7]+TX、氧化铜(copperoxid)[1317-39-1]+TX、代森锰铜(mancopper)[53988-93-5]+TX、喹啉铜(oxine-copper)[10380-28-6]+TX、敌螨普(dinocap)[131-72-6]+TX、酞菌酯(nitrothal-isopropyl)[10552-74-6]+TX、克瘟散[17109-49-8]+TX、异稻瘟净(iprobenphos)[26087-47-8]+TX、稻瘟灵(isoprothiolane)[50512-35-1]+TX、氯瘟磷(phosdiphen)[36519-00-3]+TX、克菌磷(pyrazophos)[13457-18-6]+TX、甲基托氯磷(tolclofos-methyl)[57018-04-9]+TX、苯并噻二唑(acibenzolar-S-methyl)[135158-54-2]+TX、敌菌灵[101-05-3]+TX、苯噻菌胺[413615-35-7]+TX、灭瘟素(blasticidin)-S[2079-00-7]+TX、灭螨猛(chinomethionat)[2439-01-2]+TX、地茂散(chloroneb)[2675-77-6]+TX、百菌清[1897-45-6]+TX、环氟菌胺[180409-60-3]+TX、霜脲氰[57966-95-7]+TX、二氯萘醌(dichlone)[117-80-6]+TX、双氯氰菌胺(diclocymet)[139920-32-4]+TX、哒菌酮(diclomezine)[62865-36-5]+TX、氯硝胺(dicloran)[99-30-9]+TX、乙霉威(diethofencarb)[87130-20-9]+TX、烯酰吗啉[110488-70-5]+TX、SYPL190(Flumorph)[211867-47-9]+TX、二噻农(dithianon)[3347-22-6]+TX、噻唑菌胺(ethaboxam)[162650-77-3]+TX、土菌灵(etridiazole)[2593-15-9]+TX、恶唑菌酮[131807-57-3]+TX、咪唑菌酮(fenamidone)[161326-34-7]+TX、稻瘟酰胺(Fenoxanil)[115852-48-7]+TX、三苯锡(fentin)[668-34-8]+TX、噁菌脞(ferimzone)[89269-64-7]+TX、氟啉胺(fluazinam)[79622-59-6]+TX、氟吡菌胺(fluopicolide)[239110-15-7]+TX、磺菌胺(flusulfamide)[106917-52-6]+TX、环酰菌胺[126833-17-8]+TX、福赛得(fosetyl-aluminium)[39148-24-8]+TX、恶霉灵(hymexazol)[10004-44-1]+TX、丙森锌[140923-17-7]+TX、IKF-916(赛座灭(Cyazofamid))[120116-88-3]+TX、春日霉素(kasugamycin)[6980-18-3]+TX、磺菌威(methasulfocarb)[66952-49-6]+TX、苯菌酮[220899-03-6]+TX、oxathiapiprolin[1003318-67-9]+TX、戊菌隆(pencycuron)[66063-05-6]+TX、苯酞[27355-22-2]+TX、多氧霉素(polyoxins)[11113-80-7]+TX、噻菌灵(probenazole)[27605-76-1]+TX、百维威(propamocarb)[25606-41-1]+TX、碘啉唑酮(proquinazid)[189278-12-4]+TX、乐啉酮(pyroquilon)[57369-32-1]+TX、啉氧灵[124495-18-7]+TX、五氯硝苯[82-68-8]+TX、硫[7704-34-9]+TX、噻酰菌胺[223580-51-6]+TX、咪唑啉(triazoxide)[72459-58-6]+TX、三环唑[41814-78-2]+TX、啉氨灵[26644-46-2]+TX、有效霉素[37248-47-8]+TX、苯酰菌胺(zoxamide)(RH7281)[156052-68-5]+TX、双炔酰菌胺(mandipropamid)[374726-62-2]+TX、吡蚜酮(isopyrazam)[881685-58-1]+TX、塞德因(sedaxane)[874967-67-6]+TX、3-二氟甲基-1-甲基-1H-吡唑-4-羧酸(9-二氯亚甲基-1,2,3,4-四氢-1,4-桥亚甲基-萘-5-基)-酰胺(披露于WO 2007/048556中)+TX、3-二氟甲基-1-甲基-1H-吡唑-4-羧酸(3',4',5'-三氟-联苯基-2-基)-酰胺(披露于WO 2006/087343中)+TX、[(3S,4R,4aR,6S,6aS,12R,12aS,12bS)-3-[(环丙基羰基)氧基]-1,3,4,4a,5,6,6a,12,12a,12b-十氢-6,12-二羟基-4,6a,12b-三甲基-11-氧代-9-(3-吡啶基)-2H,11H萘并[2,1-b]吡喃并[3,4-e]吡喃-4-基]甲基-环丙甲酸酯[915972-17-7]+TX以及1,3,5-三甲基-N-(2-甲基-1-氧丙基)-N-[3-(2-

甲基丙基)-4-[2,2,2-三氟-1-甲氧基-1-(三氟甲基)乙基]苯基]-1H-吡唑-4-甲酰胺 [926914-55-8]+TX; lancotrione [1486617-21-3]+TX、氯氟吡啶酯 [943832-81-3]+TX、 ipfentrifluconazole [1417782-08-1]+TX、mefentrifluconazole [1417782-03-6]+TX、 quinofumelin [861647-84-9]+TX、右旋反式氯丙炔菊酯 [399572-87-3]+TX、氯氟氰虫酰胺 [1262605-53-7]+TX、三氟咪啶酰胺 [1254304-22-7]+TX、fluxametamide [928783-29-3]+ TX、 $\epsilon$ -甲氧苄氟菊酯 [240494-71-7]+TX、epsilon-momfluorothrin [1065124-65-3]+TX、氟 唑菌酰胺 (pydiflumetofen) [1228284-64-7]+TX、 $\kappa$ -联苯菊酯 [439680-76-9]+TX、 broflanilide [1207727-04-5]+TX、dicloromezotiaz [1263629-39-5]+TX、dipymetitron [16114-35-5]+TX、pyraziflumid [942515-63-1] 和  $\kappa$ -七氟菊酯 [391634-71-2]+TX; 以及 [0234] 微生物剂, 包括: 鲁氏不动杆菌+TX、交替支顶孢菌 (*Acremonium alternatum*) +TX+ TX、头孢支顶孢菌 (*Acremonium cephalosporium*) +TX+TX、柿树支顶孢菌 (*Acremonium diospyri*) +Tx、棍棒状支顶孢菌 (*Acremonium obclavatum*) +TX、苹果小卷叶蛾颗粒体病毒 (*Adoxophyes orana granulovirus*) (*AdoxGV*) (**Capex®**) +TX、放射形土壤杆菌菌株K84 (*Galltrol-A®*) +TX、交链格孢菌+Tx、决明子链格孢菌 (*Alternaria cassia*) +TX、毁坏链格 孢菌 (*Alternaria destruens*) (**Smolder®**) +TX、使君子白粉寄生孢 (*Ampelomyces quisqualis*) (**AQ10®**) +TX、黄曲霉AF36 (**AF36®**) +TX、黄曲霉NRRL 21882 (**Aflaguard®**) + Tx、曲霉属+TX、出芽短梗霉菌+TX、固氮螺菌属+TX、(**MicroAZ®**+TX、**TAZO B®**) +TX、固氮菌 属+TX、褐球固氮菌 (*Azotobacter chroococcum*) (**Azotomeal®**) +TX、囊肿固氮菌 (*Azotobacter cysts*) (*Bionatural Blooming Blossoms®*) +TX、解淀粉芽孢杆菌+TX、蜡样 芽孢杆菌+TX、角质孢子芽孢杆菌菌株 (*Bacillus chitinosporus strain*) CM-1+TX、角质孢 子芽孢杆菌菌株 (*Bacillus chitinosporus strain* AQ746+TX、地衣芽孢杆菌菌株HB-2 (*Biostart™ Rhizoboost®*) +TX、地衣芽孢杆菌菌株3086 (**EcoGuard®**+TX、**Green Releaf®**) +TX、环状芽孢杆菌+TX、坚强芽孢杆菌 (**BioSafe®**+TX、**BioNem-WP®**+TX、**VOTiVO®**) + TX、坚强芽孢杆菌菌株I-1582+TX、软化芽孢杆菌 (*Bacillus macerans*) +TX、死海芽孢杆菌 (*Bacillus marismortui*) +TX、巨大芽孢杆菌+TX、蕈状芽孢杆菌菌株AQ726+TX、乳头状芽孢 杆菌 (*Bacillus papillae*) (*Milky Spore Powder®*) +Tx、短小芽孢杆菌物种+TX、短小芽孢 杆菌菌株GB34 (**YieldShield®**) +TX、短小芽孢杆菌菌株AQ717+TX、短小芽孢杆菌菌株QST 2808 (**Sonata®**+TX、**Ballad Plus®**) +TX、球形芽孢杆菌 (*Bacillus sphaericus*) (**VectoLex®**) +Tx、芽孢杆菌属+Tx、芽孢杆菌属菌株AQ175+TX、芽孢杆菌属菌株AQ177+TX、 芽孢杆菌属菌株AQ178+TX、枯草芽孢杆菌菌株QST 713 (**CEASE®**+TX、**Serenade®**+TX、 **Rhapsody®**) +TX、枯草芽孢杆菌菌株QST 714 (**JAZZ®**) +TX、枯草芽孢杆菌菌株AQ153+TX、 枯草芽孢杆菌属菌株AQ743+TX、枯草芽孢杆菌菌株QST3002+TX、枯草芽孢杆菌菌株QST3004 +TX、枯草芽孢杆菌变种解淀粉芽孢杆菌菌株FZB24 (**Taegro®**+TX、**Rhizopro®**) +TX、苏云金 芽孢杆菌Cry 2Ae+TX、苏云金芽孢杆菌Cry1Ab+TX、苏云金芽孢杆菌鲇泽变种 (*Bacillus thuringiensis aizawai*) GC91 (**Agree®**) +TX、苏云金芽孢杆菌以色列亚种 (**BMP123®**+TX、

TX、Aquabac®+TX、VectoBac®)+TX、苏云金芽孢杆菌库斯塔克亚种(Javelin®+TX、Deliver®+TX、CryMax®+TX、Bonide®+TX、Scutella WP®+TX、Turilav WP®+TX、Astuto®+TX、Dipel WP®+TX、Biobit®+TX、Foray®)+TX、苏云金芽孢杆菌库斯塔克亚种BMP 123(Baritone®)+TX、苏云金芽孢杆菌库斯塔克亚种HD-1(Bioprotec-CAF/3P®)+TX、苏云金芽孢杆菌菌株BD#32+TX、苏云金芽孢杆菌菌株AQ52+TX、苏云金芽孢杆菌鲎泽变种(XenTari®+TX、DiPel®)+Tx、细菌物种(GROWMEND®+TX、GROWSWEET®+TX、Shootup®)+TX、Clavipacter michiganensis噬菌体(AgriPhage®)+TX、Bakflor®+TX、球孢白僵菌(Beaugenic®+TX、Brocaril WP®)+TX、球孢白僵菌GHA(Mycotrol ES®+TX、Mycotrol O®+TX、BotaniGuard®)+TX、布氏白僵菌(Engerlingspilz®+TX、Schweizer Beauveria®+TX、Melocont®)+Tx、白僵菌属+TX、灰葡萄孢菌+TX、慢生型大豆根瘤菌(TerraMax®)+TX、短短芽孢杆菌+TX、苏云金芽孢杆菌拟布甲亚种(Bacillus thuringiensis tenebrionis)(Novodor®)+TX、BtBooster+TX、洋葱伯克霍尔德菌(Deny®+TX、Intercept®+TX、BlueCircle®)+TX、Burkholderia gladii+TX、唐菖蒲伯克霍尔德菌+Tx、伯克霍尔德菌属+TX、加拿大蓟真菌(Canadian thistle fungus)(CBH Canadian Bioherbicide®)+TX、乳酪假丝酵母+TX、无名假丝酵母+TX、Candida fructus+TX、光滑假丝酵母+TX、高里假丝酵母+TX、口津假丝酵母+TX、橄榄假丝酵母菌株O+TX、近平滑假丝酵母+TX、菌膜假丝酵母+TX、铁红假丝酵母+TX、瑞氏假丝酵母(Candida reukaufii)+TX、水解假丝酵母(Candida saitoana)(Bio-Coat®+TX、Biocure®)+TX、清酒假丝酵母+TX、假丝酵母属+TX、Candida tenuis+TX、Cedecea dravisae+TX、产黄纤维单胞菌+TX、螺卷毛壳(Nova-Cide®)+TX、球毛壳菌(Nova-Cide®)+TX、Chromobacterium subtsugae菌株PRAA4-1T(Grandevo®)+TX、枝孢样枝孢霉+TX、孢枝孢菌+TX、Cladosporium chlorocephalum+TX、分支孢子菌属+TX、极细分支孢子菌(Cladosporium tenuissimum)+TX、粉红粘帚霉(EndoFine®)+TX、炭疽菌+TX、盾壳霉(Cotans WG®)+TX、盾壳霉属+TX、浅白隐球酵母(YIELDPLUS®)+TX、土生隐球菌+TX、Cryptococcus infirmo-miniatus+TX、罗伦隐球酵母+TX、Cryptophlebia leucotreta granulovirus(Cryptex®)+TX、Cupriavidus campinensis+TX、苹果蠹蛾颗粒体病毒(CYD-X®)+TX、苹果蠹蛾颗粒体病毒(Madex®+TX、Madex Plus®+TX、Madex Max/Carpovirusine®)+TX、Cylindrobasidium laeve(Stumpout®)+TX、枝双孢霉属(Cylindrocladium)+TX、德巴利氏酵母属(Debaryomyces hansenii)+TX、内脐蠕孢属(Drechslera hawaiiensis)+TX、阴沟肠杆菌+TX、肠杆菌+TX、Entomophthora virulenta(Vektor®)+TX、黑附球菌+TX、紫色附球菌(Epicoccum purpurascens)+TX、附球菌属+TX、Filobasidium floriforme+TX、锐顶镰刀菌+TX、厚孢镰刀菌+TX、尖孢镰刀菌(Fusaclean®/Biofox C®)+TX、层生镰刀菌+TX、镰刀菌属+TX、白地霉(Galactomyces geotrichum)+TX、链孢粘帚霉(Gliocladium catenulatum)(

Primastop®+TX、Prestop®)+TX、粉红粘帚霉+Tx、粘帚霉属(SoilGard®)+TX、绿粘帚霉(Soilgard®)+TX、颗粒体病毒(Granupom®)+TX、盐芽孢杆菌+TX、岸喜盐芽孢杆菌+TX、特氏盐芽孢杆菌+TX、盐单胞菌属+TX、Halomonas subglaciescola+TX、Halovibrio variabilis+TX、葡萄汁有孢汉逊酵母+Tx、棉铃虫核型多角体病毒(Helicovex®)+TX、玉米穗虫脓病病毒(Gemstar®)+TX、异黄酮-刺芒柄花素(Myconate®)+TX、柠檬克勒克酵母+TX、克勒克酵母属+TX、大链壶菌(Laginex®)+TX、长孢疥霉(Lecanicillium longisporum)(Vertiblast®)+TX、Lecanicillium muscarium(Vertikil®)+TX、舞毒蛾核型多角体病毒(Disparvirus®)+TX、嗜盐海球菌+TX、Meira geulakonigii+TX、绿僵菌(Met52®)+TX、绿僵菌(Destruxin WP®)+TX、梅奇酵母属(Metschnikowia fruticola)(Shemer®)+TX、美极梅奇酵母(Metschnikowia pulcherrima)+TX、Microdochium dimerum(Antibot®)+TX、天蓝色小单孢菌(Micromonospora coerulea)+TX、Microsphaeropsis ochracea+TX、白色麝香霉(Muscodor albus620(Muscudor®)+TX、粉红色麝香霉菌株(Muscodor roseus strain) A3-5+TX、菌根属(AMykor®+TX、Root Maximizer®)+TX、疣孢漆斑菌菌株AARC-0255(DiTera®)+TX、BROS PLUS®+TX、Ophiostoma piliferum菌株D97(Sylvanex®)+TX、粉质拟青霉菌(Paecilomyces farinosus)+TX、玫烟色拟青霉菌(PFR-97®)+TX、PreFeRal®)+TX、Paecilomyces linacinus(Biostat WP®)+Tx、淡紫色拟青霉菌菌株251(MeloCon WG®)+TX、多粘芽孢杆菌(Paenibacillus polymyxa)+TX、成团泛菌(BlightBan C9-1®)+Tx、泛菌属+TX、巴斯德氏芽菌属(Econem®)+TX、Pasteuria nishizawae+TX、黄灰青霉菌+TX、Penicillium billai(Jumpstart®+TX、TagTeam®)+TX、短密青霉+TX、常现青霉(Penicillium frequentans)+TX、灰黄青霉菌+TX、产紫青霉菌+TX、青霉菌属+TX、纯绿青霉+TX、Phlebiopsis gigantean(Rotstop®)+TX、磷酸盐溶解的细菌(Phosphomeal®)+TX、隐地疫霉+TX、棕榈疫霉(Phytophthora palmivora)(Devine®)+TX、异常毕赤酵母+TX、Pichia guilermoidii+TX、膜醭毕赤酵母+TX、指甲毕赤酵母+TX、木糖发酵酵母+TX、铜绿假单胞菌+TX、金色假单胞菌(Spot-Less Biofungicide®)+TX、洋葱假单胞菌+TX、绿针假单胞菌(AtEze®)+TX、起皱假单胞菌(Pseudomonas corrugate)+TX、荧光假单胞菌菌株A506(BlightBan A506®)+TX、恶臭假单胞菌+TX、Pseudomonas reactans+TX、假单胞菌属+TX、丁香假单胞菌(Bio-Save®)+TX、Pseudomonas viridiflava+TX、荧光假单胞菌(Zequanox®)+TX、Pseudozyma flocculosa菌株PF-A22UL(Sporodex L®)+TX、纵沟柄锈菌+TX、Puccinia thlaspeos(Wood Warrior®)+TX、侧雄腐霉(Pythium paroecandrum)+TX、寡雄腐霉(Polygandron®+TX、Polyversum®)+TX、缠器腐霉(Pythium periplocum)+TX、水生拉恩菌(Rhanelia aquatilis)+TX、拉恩菌属(Rhanelia spp.)+TX、根瘤菌

(Rhizobia) (**Dormal®**+TX、**Vault®**) +TX、丝核菌属(Rhizoctonia) +TX、球状红球菌(Rhodococcus globerulus) 菌株AQ719+TX、双倒卵形红冬孢酵母菌(Rhodosporidium diobovatum) +TX、圆红冬孢酵母菌(Rhodosporidium toruloides) +TX、红酵母属(Rhodotorula spp.) +TX、粘红酵母(Rhodotorula glutinis) +TX、禾本红酵母(Rhodotorula graminis) +TX、胶红酵母(Rhodotorula mucilagnosa) +TX、深红酵母(Rhodotorula rubra) +TX、酿酒酵母(Saccharomyces cerevisiae) +TX、玫瑰色盐水球菌(Salinococcus roseus) +TX、小核盘菌(Sclerotinia minor) +TX、小核盘菌(**SARRITOR®**) +TX、柱顶孢霉属(Scytalidium spp.) +TX、Scytalidium uredinicola +TX、甜菜夜蛾核型多角体病毒(Spodoptera exigua nuclear polyhedrosis virus) (**Spod-X®**+TX、**Spexit®**) +TX、粘质沙雷氏菌(Serratia marcescens) +TX、普城沙雷菌(Serratia plymuthica) +TX、沙雷氏菌属(Serratia spp.) +TX、粪生粪壳菌(Sordaria fimicola) +TX、海灰翅夜蛾核型多角体病毒(Spodoptera littoralis nucleopolyhedrovirus) (**Littovir®**) +TX、红掷孢酵母(Sporobolomyces roseus) +TX、嗜麦芽寡养单胞菌(Stenotrophomonas maltophilia) +TX、不吸水链霉菌(Streptomyces ahygroscopicus) +TX、白丘链霉菌(Streptomyces albaduncus) +TX、脱叶链霉菌(Streptomyces exfoliates) +TX、鲜黄链霉菌(Streptomyces galbus) +TX、灰平链霉菌(Streptomyces griseoplanus) +TX、灰绿链霉菌(Streptomyces griseoviridis) (**Mycostop®**) +TX、利迪链霉菌(Streptomyces lydicus) (**Actinovate®**) +TX、利迪链霉菌WYEC-108(**ActinoGrow®**) +TX、紫色链霉菌(Streptomyces violaceus) +TX、小铁艾酵母(Tilletiopsis minor) +TX、铁艾酵母属(Tilletiopsis spp.) +TX、棘孢木霉(Trichoderma asperellum) (**T34Biocontrol®**) +TX、盖姆斯木霉(Trichoderma gamsii) +TX、深绿木霉(Trichoderma atroviride) (**Plantmate®**) +TX、钩状木霉(Trichoderma hamatum) TH 382+TX、里法哈茨木霉(Trichoderma harzianum rifai) (**Mycostar®**) +TX、哈茨木霉(Trichoderma harzianum) T-22(**Trianum-P®**+TX、**PlantShield HC®**+TX、**RootShield®**+TX、**Trianum-G®**) +TX、哈茨木霉(Trichoderma harzianum) T-39(**Trichodex®**) +TX、非钩木霉(Trichoderma inhamatum) +TX、康宁木霉(Trichoderma koningii) +TX、木霉属(Trichoderma spp.) LC52 (**Sentinel®**) +TX、木素木霉(Trichoderma lignorum) +TX、长柄木霉(Trichoderma longibrachiatum) +TX、多孢木霉(Trichoderma polysporum) (**BinabT®**) +TX、紫杉木霉(Trichoderma taxi) +TX、绿色木霉(Trichoderma virens) +TX、绿色木霉(原来称为绿色粘帚霉(Gliocladium virens) GL-21) (**SoilGuard®**) +TX、绿色木霉(Trichoderma viride) +TX、绿色木霉菌株ICC 080(**Remedier®**) +TX、茁芽丝孢酵母(Trichosporon pullulans) +TX、毛孢子菌属(Trichosporon spp.) +TX、单端孢属(Trichothecium spp.) +TX、粉红单端孢(Trichothecium roseum) +TX、Typhula phacorrhiza 菌株94670+TX、Typhula phacorrhiza 菌株94671+TX、黑细基格孢(Ulocladium atrum) +TX、奥德曼细基格孢(Ulocladium oudemansii) (**Botry-Zen®**) +TX、玉蜀黍黑粉菌(Ustilago maydis) +TX、各种

细菌和补充营养素 (Natural II®)+TX、各种真菌 (Millennium Microbes®)+TX、厚垣轮枝孢菌 (Verticillium chlamydosporium)+TX、蜡蚧轮枝菌 (Verticillium lecanii) (Mycotal®+TX、Vertalec®)+TX、Vip3Aa20 (VIPtera®)+TX、Virgibacillus marismortui+TX、野油菜黄单胞菌 (Xanthomonas campestris pv. Poae) (Camperico®)+TX、伯氏致病杆菌+TX、嗜线虫致病杆菌; 以及

[0235] 植物提取物, 包括: 松油 (Retenol®)+TX、印楝素 (Plasma Neem Oil®+TX、AzaGuard®+TX、MeemAzal®+TX、Molt-X®+TX、植物 IGR (Neemazad®+TX、Neemix®)+TX、菜籽油 (Lilly Miller Vegol®)+TX、土荆芥附近荆芥 (Chenopodium ambrosioides near ambrosioides) (Requiem®)+TX、菊花浓汁 (Chrysanthemum extract) (Crisant®)+TX、提取印楝油 (extract of neem oil) (Trilogy®)+TX、唇形科的精油 (Botania®)+TX、丁香迷迭香薄荷的提取物和百里香精油 (Garden insect killer®)+TX、甜菜碱 (Greenstim®)+TX、大蒜+TX、柠檬草精油 (GreenMatch®)+TX、印度楝树精油+TX、猫薄荷 (薄荷精油)+TX、荆芥卡塔琳娜州 (Nepeta catarina)+TX、尼古丁+TX、牛至精油 (MossBuster®)+TX、胡麻科精油 (Nematon®)+TX、除虫菊+TX、皂皮树 (NemaQ®)+TX、大虎杖 (Reynoutria sachalinensis) (Regalia®+TX、Sakalia®)+TX、鱼藤酮 (Eco Roten®)+TX、芸香料植物提取物 (Soleo®)+TX、豆油 (Ortho ecosense®)+TX、茶树精油 (Timorex Gold®)+TX、百里香精油+TX、AGNIQUE® MMF+TX、BugOil®+TX、迷迭香芝麻薄荷百里香和肉桂提取物的混合物 (EF 300®)+TX、丁香迷迭香和薄荷提取物的混合物 (EF 400®)+TX、丁香薄荷大蒜油和薄荷的混合物 (Soil Shot®)+TX、高岭土 (Screen®)+TX、储存葡萄糖的褐藻 (Laminarin®); 以及

[0236] 信息素, 包括: 黑头火虫信息素 (3M Sprayable Blackheaded Fireworm Pheromone®)+TX、鳕鱼蛾信息素 (Codling Moth Pheromone) (派拉蒙分配器 (Paramount dispenser) - (CM) / Isomate C-Plus®)+TX、葡萄莓果蛾信息素 (Grape Berry Moth Pheromone) (3M MEC-GBM Sprayable Pheromone®)+TX、稻纵卷叶螟性信息素 (Leafroller pheromone) (3M MEC-LR Sprayable Pheromone®)+TX、家蝇信息素 (Muscamone) (Snip7Fly Bait®)+TX、Starbar Premium Fly Bait®)+TX、东方水果蛾信息素 (Oriental Fruit Moth Pheromone) (3M oriental fruit moth sprayable pheromone®)+TX、桃树钻信息素 (Peachtree Borer Pheromone) (Isomate-P®)+TX、番茄蛾类信息素 (Tomato Pinworm Pheromone) (3M Sprayable pheromone®)+TX、衣透斯特粉末 (Entostat powder) (从棕榈树提取) (Exosex CM®)+TX、(E+TX, Z+TX, Z)-3+TX、8+TX、11醋酸十四酯+TX、(Z+TX, Z+TX, E)-7+TX、11+TX、13-十六碳三烯醛+TX、(E+TX, Z)-7+TX、9-十二碳二烯-1-基乙酸酯+TX、2-甲基-1-丁醇+TX、乙酸钙+TX、Scenturion®+TX、Biolure®+TX、Check-Mate®+TX、紫杉醇;

以及

[0237] 宏生物剂 (Macrobial), 包括:短距蚜小蜂+TX、阿尔蚜茧蜂 (*Aphidius ervi*) (**Aphelinus-System®**)+TX、*Acerophagus papaya*+TX、二星瓢虫 (*Adalia-System®*)+TX、二星瓢虫 (**Adaline®**)+TX、二星瓢虫 (**Aphidalia®**)+TX、串茧跳小蜂 (*Ageniaspis citricola*)+TX、巢蛾多胚跳小蜂+TX、安氏钝绥螨 (*Amblyseius andersoni*) (**Anderline®**)+TX、*Andersoni-System®*)+TX、加州钝绥螨 (*Amblyseius californicus*) (**Amblyline®**)+TX、**Spical®**)+TX、胡瓜钝绥螨 (**Thripex®**)+TX、*Bugline cucumeris®*)+TX、伪钝绥螨 (**Fallacis®**)+TX、斯氏钝绥螨 (*Bugline swirskii®*)+TX、*Swirskii-Mite®*)+TX、奥氏钝绥螨 (**WomerMite®**)+TX、粉虱细蜂 (*Amitus hesperidum*)+TX、原缨翅缨小蜂 (*Anagrus atomus*)+TX、暗腹长索跳小蜂 (*Anagrus fusciventris*)+TX、卡玛长索跳小蜂 (*Anagrus kamali*)+TX、*Anagrus loecki*+TX、粉蚧长索跳小蜂 (*Anagrus pseudococci*) (**Citripar®**)+TX、红蜡蚧扁角跳小蜂 (*Anicetus benefices*)+TX、金小蜂 (*Anisopteromalus calandrae*)+TX、林地花螽 (*Anthocoris nemoralis*) (**Anthocoris-System®**)+TX、短距蚜小蜂 (**Apheline®**)+TX、**Aphiline®**)+TX、短翅蚜小蜂 (*Aphelinus asychis*)+TX、科列马·阿布拉小蜂 (*Aphidius colemani*) (**Ahipar®**)+TX、阿尔蚜茧蜂 (**Ervipar®**)+TX、烟蚜茧蜂+TX、桃赤蚜蚜茧蜂 (*Ahipar-M®*)+TX、食蚜瘿蚊 (**Aphidend®**)+TX、食蚜瘿蚊 (**Aphidoline®**)+TX、岭南蚜小蜂+TX、印巴黄金蚜小蜂+TX、蠟卵长尾啮小蜂 (*Aprostocetus hagenowii*)+TX、隐翅虫 (*Atheta coriaria*) (**Staphyline®**)+TX、熊蜂属+TX、欧洲熊蜂 (*Natupol Beehive®*)+TX、欧洲熊蜂 (**Beeline®**)+TX、**Tripol®**)+TX、*Cephalonomia stephanoderis*+TX、黑背红瓢虫 (*Chilocorus nigritus*)+TX、普通草蛉 (*Chrysoperla carnea*) (**Chrysoline®**)+TX、普通草蛉 (**Chrysopa®**)+TX、红通草蛉 (*Chrysoperla rufilabris*)+TX、*Cirrospilus ingenuus*+TX、*Cirrospilus quadristriatus*+TX、白星橘啮小蜂 (*Citrostichus phyllocnistoides*)+TX、*Closterocerus chamaeleon*+TX、*Closterocerus*属+TX、*Coccidoxenoides perminutus* (**Planopar®**)+TX、*Coccophagus cowperi*+TX、赖食蚧蚜小蜂 (*Coccophagus lycimnia*)+TX、螟黄足盘绒茧蜂+TX、菜蛾盘绒茧蜂+TX、孟氏隐唇瓢虫 (**Cryptobug®**)+TX、**Cryptoline®**)+TX、日本方头甲+TX、西伯利亚离颚茧蜂+TX、西伯利亚离颚茧蜂 (**Minusa®**)+TX、豌豆潜蝇姬小蜂 (**Diminex®**)+TX、小黑瓢虫 (*Delphastus catalinae*) (**Delphastus®**)+TX、*Delphastus pusillus*+TX、*Diachasmimorpha krausii*+TX、长尾潜蝇茧蜂+TX、*Diaparsis jucunda*+TX、阿里食虱跳小蜂 (*Diaphorencyrtus aligarhensis*)+TX、豌豆潜叶蝇姬小蜂+TX、豌豆潜叶蝇姬小蜂 (**Miglyphus®**)+TX、**Digline®**)+TX、西伯利亚离颚茧蜂 (**DacDigline®**)+TX、**Minex®**)+TX、歧脉跳小蜂属+TX、盾蚧长缨蚜小蜂+TX、丽蚜小蜂

(*Encarsia max*<sup>®</sup>+TX、*Encarline*<sup>®</sup>+TX、*En-Strip*<sup>®</sup>)+TX、浆角蚜小蜂 (*Eretmocerus eremicus*) (*Enermix*<sup>®</sup>)+TX、哥德恩蚜小蜂 (*Encarsia guadeloupa*e)+TX、海地恩蚜小蜂 (*Encarsia haitiensis*)+TX、细扁食蚜蝇 (*Syrphidend*<sup>®</sup>)+TX、*Eretmocerus siphonini*+TX、加州蚜小蜂 (*Eretmocerus californicus*)+TX、浆角蚜小蜂 (*Eretmocerus eremicus*) (*Ercal*<sup>®</sup>+TX、*Eretline e*<sup>®</sup>)+TX、浆角蚜小蜂 (*Eretmocerus eremicus*) (*Bemimix*<sup>®</sup>)+TX、海氏浆角蚜小蜂+TX、蒙氏浆角蚜小蜂 (*Bemipar*<sup>®</sup>+TX、*Eretline m*<sup>®</sup>)+TX、*Eretmocerus siphonini*+TX、四斑光缘瓢虫 (*Exochomus quadripustulatus*)+TX、食螨瘿蚊 (*Feltiella acarisuga*) (*Spidend*<sup>®</sup>)+TX、食螨瘿蚊 (*Feltiline*<sup>®</sup>)+TX、阿里山潜蝇茧蜂+TX、*Fopius ceratitivorus*+TX、芒柄花黄素 (*Wirless Beehome*<sup>®</sup>)+TX、细腰凶蓟马 (*Vespop*<sup>®</sup>)+TX、西方静走螨 (*Galendromus occidentalis*)+TX、莱氏棱角肿腿蜂 (*Goniozus legneri*)+TX、麦蛾柔茧蜂+TX、异色瓢虫 (*HarmoBeetle*<sup>®</sup>)+TX、异小杆线虫属 (*Lawn Patrol*<sup>®</sup>)+TX、嗜菌异小杆线虫 (*NemaShieldHB*<sup>®</sup>+TX、*Nemaseek*<sup>®</sup>+TX、*Terranem-Nam*<sup>®</sup>+TX、*Terranem*<sup>®</sup>+TX、*Larvanem*<sup>®</sup>+TX、*B-Green*<sup>®</sup>+TX、*NemAttack*<sup>®</sup>+TX、*Nematop*<sup>®</sup>)+TX、大异小杆线虫 (*Heterorhabditis megidis*) (*Nemasys H*<sup>®</sup>+TX、*BioNem H*<sup>®</sup>+TX、*Exhibitline hm*<sup>®</sup>+TX、*Larvanem-M*<sup>®</sup>)+TX、集栖瓢虫 (*Hippodamia convergens*)+TX、尖狭下盾螨 (*Hypoaspis aculeifer*) (*Aculeifer-System*<sup>®</sup>+TX、*Entomite-A*<sup>®</sup>)+TX、兵下盾螨 (*Hypoaspis miles*) (*Hypoline m*<sup>®</sup>+TX、*Entomite-M*<sup>®</sup>)+TX、黑色枝跗瘿蜂+TX、*Lecanoideus floccissimus*+TX、*Lemophagus errabundus*+TX、三色丽突跳小蜂 (*Leptomastidea abnormis*)+TX、*Leptomastix dactylopii* (*Leptopar*<sup>®</sup>)+TX、长角跳小蜂 (*Leptomastix epona*)+TX、*Lindorus lophanthae*+TX、*Lipolexis oregmae*+TX、叉叶绿蝇 (*Natufly*<sup>®</sup>)+TX、茶足柄瘤蚜茧蜂+TX、暗黑长脊盲蝽 (*Macrolophus caliginosus*) (*Mirical-N*<sup>®</sup>+TX、*Macroline c*<sup>®</sup>+TX、*Mirical*<sup>®</sup>)+TX、*Mesoseiulus longipes*+TX、黄色阔柄跳小蜂 (*Metaphycus flavus*)+TX、*Metaphycus lounsburyi*+TX、角纹脉褐蛉 (*Milacewing*<sup>®</sup>)+TX、黄色花翅跳小蜂 (*Microterys flavus*)+TX、*Muscidifurax raptorellus*和*Spalangia cameroni* (*Biopar*<sup>®</sup>)+TX、*Neodryinus typhlocybae*+TX、加州新小绥螨+TX、胡瓜钝绥螨 (*THRYPEX*<sup>®</sup>)+TX、虚伪新小绥螨 (*Neoseiulus fallacis*)+TX、*Nesideocoris tenuis* (*NesidioBug*<sup>®</sup>+TX、*Nesibug*<sup>®</sup>)+TX、古铜黑蝇 (*Biofly*<sup>®</sup>)+TX、狡小花蝽 (*Orius insidiosus*) (*Thripor-I*<sup>®</sup>+TX、*Oriline i*<sup>®</sup>)+TX、无毛小花蝽 (*Orius laevigatus*) (*Thripor-L*<sup>®</sup>+TX、*Oriline l*<sup>®</sup>)+TX、大型小花蝽 (*Orius majusculus*) (*Oriline m*<sup>®</sup>)+TX、小黑花椿象 (*Thripor-S*<sup>®</sup>)+TX、*Pauesia juniperorum*+TX、酸酱瓢虫腹柄姬小蜂 (*Pediobius foveolatus*)+TX、*Phasmarhabditis hermaphrodita* (*Nemaslug*<sup>®</sup>)+TX、*Phymastichus coffea*+TX、

Phytoseiulus macropilus+TX、智利小植绥螨(**Spidex®**+TX、Phytoline **p®**)+TX、斑腹刺益蝽(**Podisus®**)+TX、Pseudacteon curvatus+TX、Pseudacteon obtusus+TX、Pseudacteon tricuspis+TX、Pseudaphycus maculipennis+TX、Pseudleptomastix mexicana+TX、具毛嗜木虱跳小蜂(Psyllaephagus pilosus)+TX、同色短背茧蜂(Psyttalia concolor)(complex)+TX、胯姬小蜂属+TX、Rhyzobius lophanthae+TX、澳洲瓢虫+TX、Rumina decollate+TX、Semielacher petiolatus+TX、麦长管蚜(**Ervibank®**)+TX、小卷蛾斯氏线虫(Nematac **C®**)+TX、**Millenium®**+TX、**BioNemC®**+TX、**NemAttack®**+TX、**Nemastar®**+TX、**Capsanem®**+TX、夜蛾斯氏线虫(**NemaShield®**+TX、**Nemasys F®**+TX、**BioNem F®**+TX、**Steinernema-System®**+TX、**NemAttack®**+TX、**Nemaplus®**+TX、**Exhibitline sf®**+TX、**Scia-rid®**+TX、**Entonem®**)+TX、锯蜂线虫(Steinernema kraussei)(**Nemasys L®**+TX、**BioNem L®**+TX、**Exhibitline srb®**)+TX、里奥布拉夫线虫(Steinernema riobrave)(**BioVector®**+TX、**BioVektor®**)+TX、螯蛄斯氏线虫(Steinernema scapterisci)(**Nematac S®**)+TX、斯氏线虫属+TX、Steinernematid属(**Guardian Nematodes®**)+TX、深点食螨瓢虫(**Stethorus®**)+TX、亮腹釉小蜂+TX、Tetrastichus setifer+TX、Thripobius semiluteus+TX、中华长尾小蜂(Torymus sinensis)+TX、甘蓝夜蛾赤眼蜂(Tricholine **b®**)+TX、甘蓝夜蛾赤眼蜂(Tricho-**Strip®**)+TX、广赤眼蜂+TX、微小赤眼蜂+TX、玉米螟赤眼蜂+TX、宽脉赤眼蜂(Trichogramma platneri)+TX、短管赤眼蜂+TX、螟黑点瘤姬蜂；以及

[0238] 其他生物剂,包括:脱落酸+TX、**bioSea®**+TX、银叶菌(Chondrostereum purpureum)(**Chontrol Paste®**)+TX、盘长孢状刺盘孢(**Collego®**)+TX、辛酸铜盐(**Cueva®**)+TX、 $\delta$ 陷阱(Delta trap)(**Traplined®**)+TX、解淀粉欧文氏菌(Harpin)(**ProAct®**+TX、**Ni-HIBIT GoldCST®**)+TX、磷酸高铁(**Ferramol®**)+TX、漏斗陷阱(Trapline **y®**)+TX、**Gallex®**+TX、**Grower'sSecret®**+TX、高油菜素内酯+TX、磷酸铁(Lilly Miller Worry Free Ferramol Slug&Snail **Bait®**)+TX、MCP冰雹陷阱(Trapline **f®**)+TX、Microctonus hyperodae+TX、Mycoleptodiscus terrestris(Des-**X®**)+TX、**BioGain®**+TX、**Aminomite®**+TX、**Zenox®**+TX、信息素陷阱(Thripline **ams®**)+TX、碳酸氢钾(**MilStop®**)+TX、脂肪酸的钾盐(**Sanova®**)+TX、硅酸钾溶液(**Sil-Matrix®**)+TX、碘化钾+硫氰酸钾(**Enzicur®**)+TX、**SuffOil-X®**+TX、蜘蛛毒+TX、蝗虫微孢子虫(Semaspoore Organic Grasshopper**Control®**)+TX、粘着陷阱(Trapline **YF®**+TX、**Rebell Amarillo®**)+TX以及陷阱(Takitrapline **y+b®**)+TX。

[0239] 在活性成分之后的括号中的参考例如[3878-19-1]是指化学文摘登记号。以上描述的混合配对物是已知的。当活性成分包括在以下文献中时:“The Pesticide Manual”[The Pesticide Manual-A World Compendium;Thirteenth Edition;Editor:

C.D.S.TomLin;The British Crop Protection Council][“杀有害生物剂手册”[杀有害生物剂手册-一本世界手册;第十三版;编者:C.D.S.TomLin;英国农作物保护委员会]],它们在上文对于特定化合物在圆括号内给定的条目编号之下描述于该手册中;例如,化合物“阿巴美丁”在条目编号(1)之下进行了描述。当上文对特定化合物加入“[CCN]”时,所讨论的化合物包括在“Compendium of Pesticide Common Names[杀有害生物剂通用名纲要]”中,该纲要在互联网上可得:[A.Wood;Compendium of Pesticide Common Names, Copyright © 1995-2004][A.Wood;杀有害生物剂通用名纲要,版权©1995-2004];例如,化合物“乙酰虫腈”在互联网地址<http://www.alanwood.net/pesticides/acetoprole.html>下进行了描述。

[0240] 上述活性成分中大部分在上文是通过所谓的“通用名”、相关的“ISO通用名”或在个别情况下使用的另一个“通用名”来提及。若其名称不是“通用名”,则所使用的名称种类以特定化合物的圆括号中所给出的名称来代替;在该情形下,使用IUPAC名称、IUPAC/化学文摘名、“化学名称”、“传统名称”、“化合物名称”或“研究代码”,或若既不使用上述名称也不使用“通用名”,则使用别名。“CAS登记号”意指化学文摘登记号。

[0241] 选自表1A至18A、1B至18B、1C至18C(下面)、或者表T1、T2或T3(下面)之一中描述的化合物的具有式(I)的化合物和如上描述的活性成分的活性成分混合物优选地是处于从100:1至1:6000的混合比率,尤其是从50:1至1:50,更尤其是处于从20:1至1:20的比率,甚至更尤其是从10:1至1:10,非常尤其是从5:1和1:5,特别优选的是从2:1至1:2的比率,并且从4:1至2:1的比率同样是优选的,特别是处于1:1、或5:1、或5:2、或5:3、或5:4、或4:1、或4:2、或4:3、或3:1、或3:2、或2:1、或1:5、或2:5、或3:5、或4:5、或1:4、或2:4、或3:4、或1:3、或2:3、或1:2、或1:600、或1:300、或1:150、或1:35、或2:35、或4:35、或1:75、或2:75、或4:75、或1:6000、或1:3000、或1:1500、或1:350、或2:350、或4:350、或1:750、或2:750、或4:750的比率。那些混合比率是按重量计的。

[0242] 如上描述的混合物可以被用于控制有害生物的方法中,该方法包括将含如上描述的混合物的组合物施用于有害生物或其环境中,通过手术或疗法用于处理人或动物体的方法以及在人或动物体上实施的诊断方法除外。

[0243] 包含选自表1A至18A、1B至18B、1C至18C(下面)、或者表T1、T2或T3(下面)之一的具有式(I)的化合物以及一种或多种如上所述的活性成分的混合物可以例如以单一的“掺水即用”的形式施用,以组合的喷洒混合物(该混合物由这些单一活性成分的单配制品构成)(如“桶混制剂”)施用,并且当以顺序的方式(即,一个在另一个适度短的时期之后,例如几小时或几天)施用时组合使用这些单独活性成分来施用。施用选自表1A至18A、1B至18B、1C至18C(下面)、或者表T1、T2或T3(下面)之一的具有式(I)的化合物和如上所述的这种或这些活性成分的顺序对于实施本发明并不是至关重要的。

[0244] 根据本发明的组合物还可以包含其他固体或液体助剂,如稳定剂,例如未环氧化的或环氧化的植物油(例如环氧化的椰子油、菜籽油或大豆油),消泡剂(例如硅酮油),防腐剂,粘度调节剂,粘合剂和/或增粘剂,肥料或其他用于获得特定效果的活性成分,例如杀细菌剂、杀真菌剂、杀线虫剂、植物活化剂、杀软体动物剂或除草剂。

[0245] 根据本发明的组合物是以本身已知的方式,在不存在助剂的情况下,例如通过研磨、筛选和/或压缩固体活性成分;和在至少一种助剂的存在下,例如通过紧密混合活性成

分与一种或多种助剂和/或将活性成分与一种或多种助剂一起研磨来制备。用于制备组合物的这些方法和用于制备这些组合物的化合物(I)的用途也是本发明的主题。

[0246] 本发明的另一个方面涉及具有式(I)的化合物的、或优选的如本文所定义的个别化合物的、包含至少一种具有式(I)的化合物或至少一种优选的如以上定义的个别化合物的组合物的、或包含至少一种具有式(I)的化合物或至少一种优选的如以上定义的个别化合物的与如上所述的其他杀真菌剂或杀昆虫剂混合的杀真菌或杀昆虫混合物的用于控制或防止植物(例如有用植物(如作物植物))、其繁殖材料(例如种子)、收获的作物(例如收获的粮食作物)、或非生命材料免于被昆虫或植物病原性微生物(优选真菌有机体)侵染的用途。

[0247] 本发明的另一方面涉及控制或防止植物(例如有用植物(如作物植物))、其繁殖材料(例如种子)、收获的作物(例如收获的粮食作物)、或非生命材料免于被昆虫或植物病原性或腐败微生物或对人潜在有害的有机体(尤其是真菌有机体)侵染的方法,该方法包括将具有式(I)的化合物或优选的如以上定义的个别化合物作为活性成分施用至这些植物、这些植物的部分或至其场所、其繁殖材料、或这些非生命材料的任何部分。

[0248] 控制或防止意指被植物病原性或腐败微生物或对人潜在有害的有机体(尤其是真菌有机体)的侵染减少至这样一个被证明改进的水平。

[0249] 控制或防止作物植物被植物病原性微生物(尤其是真菌有机体)或昆虫侵染的优选方法是叶面施用,该方法包括施用具有式(I)的化合物或含有所述化合物中的至少一种的农用化学组合物。施用频率和施用比率将取决于受相应的病原体或昆虫侵染的风险。然而,具有式(I)的化合物还可以通过用液体配制品浸泡该植物的场所或者通过将处于固体形式的化合物例如以颗粒形式施用到土壤(土壤施用)而经由土壤通过根(内吸作用)渗透该植物。在水稻作物中,可以将这样的颗粒施用到灌水的稻田中。具有式I的化合物还可以通过用杀真菌剂的液体配制品浸渍种子或块茎或者通过用固体配制品对它们进行包衣而施用到种子(包衣)。

[0250] 配制品(例如含有具有式(I)的化合物、以及(如果希望的话)固体或液体佐剂或用于包囊具有式(I)的化合物的单体的组合物)可以按已知方式制备,典型地通过将化合物与增充剂(例如溶剂、固体载体以及,任选地表面活性化合物(表面活性剂))进行密切地混合和/或研磨。

[0251] 有利的施用比率通常是从5g至2kg的活性成分(a.i.)/公顷(ha)、优选地从10g至1kg a.i./ha、最优选地从20g至600g a.i./ha。当作为种子浸泡试剂使用时,适宜的剂量是从10mg至1g活性物质/kg种子。

[0252] 当本发明的组合用于处理种子时,比率为0.001g至50g具有式I的化合物/kg种子、优选地从0.01g至10g/kg种子,这一般是足够的。

[0253] 适当地,预防性(意指在疾病发展之前)或治愈性(意指疾病发展之后)施用根据本发明的具有式(I)的化合物的组合物。

[0254] 本发明的组合物能以任何常规形式使用,例如,以双包装、干种子处理用的粉剂(DS)、种子处理用的乳液(ES)、种子处理用的可流动性浓缩物(FS)、种子处理用的溶液(LS)、种子处理用的水分散性粉剂(WS)、种子处理用的胶囊悬浮液(CF)、种子处理用的凝胶(GF)、乳液浓缩物(EC)、悬浮液浓缩物(SC)、悬浮乳液(SE)、胶囊悬浮液(CS)、水分散性粒剂

(WG)、可乳化性粒剂(EG)、油包水型乳液(EO)、水包油型乳液(EW)、微乳液(ME)、分散性油悬剂(OD)、油悬剂(OF)、油溶性液剂(OL)、可溶性浓缩物(SL)、超低容量悬浮剂(SU)、超低容量液剂(UL)、母药(TK)、可分散性浓缩物(DC)、可湿性粉剂(WP)或与农业上可接受的佐剂组合的任何技术上可行的配制品的形式。

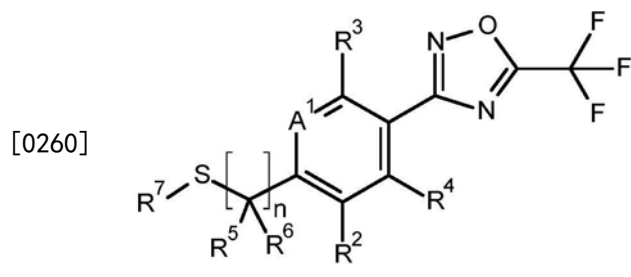
[0255] 能以常规方式生产这样的组合物,例如通过混合活性成分与适当的配制惰性剂(稀释剂、溶剂、填充剂及任选地其他配制成分,如表面活性剂、杀生物剂、防冻剂、粘着剂、增稠剂及提供辅佐效果的化合物)。还可以使用意欲长期持续药效的常规缓释配制品。特别地,有待以喷雾形式(如水分散性浓缩物(例如EC、SC、DC、OD、SE、EW、EO等)、可湿性粉剂及颗粒)施用的配制品可以含有表面活性剂(如湿润剂和分散剂)及提供辅佐效果的其他化合物,例如甲醛与萘磺酸盐、烷基芳基磺酸盐、木质素磺酸盐、脂肪烷基硫酸盐及乙氧基化烷基酚和乙氧基化脂肪醇的缩合产物。

[0256] 使用本发明的组合及稀释剂,以合适的拌种配制品形式,例如具有对种子的良好粘着性的水性悬浮液或干粉剂形式,用自身已知的方式将拌种配制品施用至种子。这样的拌种配制品在本领域是已知的。拌种配制品可以含有包囊形式的单一活性成分或活性成分的组合,例如作为缓释胶囊或微胶囊。

[0257] 通常,这些配制品包括按重量计从0.01%至90%的活性剂、从0至20%的农业上可接受的表面活性剂及10%至99.99%的固体或液体配制惰性剂和一种或多种佐剂,该活性剂由至少具有式(I)的化合物任选地与其他活性剂(特别是杀微生物剂或防腐剂等)一起组成。按重量计,组合物的浓缩形式通常含有在约2%与80%之间、优选在约5%与70%之间的活性剂。按重量计,配制品的施用形式可以例如含有从0.01%至20%、优选从0.01%至5%的活性剂。然而商用的产品将优选地被配制为浓缩物,最终使用者将通常使用稀释的配制品。

[0258] 然而优选的是将商用的产品配制为浓缩物,最终使用者将通常使用稀释的配制品。

[0259] 表1A:此表披露了72种根据本发明的具有式(T-1A)的特定化合物:



[0261] 其中A<sup>1</sup>是C-R<sup>1</sup>,并且R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>和R<sup>4</sup>是氢,n是0,并且R<sup>7</sup>是如以下在表A中定义的。

[0262] 表2A至18A(表1A之后)中的每一个使得72种具有式(T-1A)的单独的化合物可得,其中A<sup>1</sup>、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、和R<sup>6</sup>是如在表2A至18A中具体定义的,这些表引用表A(其中R<sup>7</sup>是具体定义的)。

[0263] 表A

|        |       |       |       |       |
|--------|-------|-------|-------|-------|
| [0264] | 化合物编号 | $R^7$ | 化合物编号 | $R^7$ |
|        | 1.001 | 丙基    | 1.037 | 3-氯苯基 |

[0265]

|       |            |       |              |
|-------|------------|-------|--------------|
| 1.002 | 异丙基        | 1.038 | 4-氟苯基        |
| 1.003 | 丁基         | 1.039 | 4-三氟甲基苯基     |
| 1.004 | 叔丁基        | 1.040 | 2,4-二氟苯基     |
| 1.005 | 1,3-二甲基丁基  | 1.041 | 2,5-二氟苯基     |
| 1.006 | 2-乙基丁基     | 1.042 | 2,6-二氟苯基     |
| 1.007 | 2-甲基丁基     | 1.043 | 3,4-二氟苯基     |
| 1.008 | 仲丁基        | 1.044 | 3,5-二氟苯基     |
| 1.009 | 苯基         | 1.045 | 3,5-二氟苯基     |
| 1.010 | 异戊基        | 1.046 | 2,4-二甲基苯基    |
| 1.011 | 己基         | 1.047 | 2,5-二甲基苯基    |
| 1.012 | 2,2,2-三氟乙基 | 1.048 | 3,4-二甲基苯基    |
| 1.013 | 3,3,3-三氟丙基 | 1.049 | 4-氟-2-甲基-苯基  |
| 1.014 | 4,4,4-三氟丁基 | 1.050 | 4-氟-3-甲基-苯基  |
| 1.015 | 2-甲氧基乙基    | 1.051 | 3-氟-4-甲基-苯基  |
| 1.016 | 2-乙氧基乙基    | 1.052 | 2-氟-4-甲氧基-苯基 |
| 1.017 | 3-甲氧基丙基    | 1.053 | 苄基           |
| 1.018 | 3-乙氧基丙基    | 1.054 | 邻甲苯基甲基       |
| 1.019 | 环丙基        | 1.055 | 间甲苯基甲基       |
| 1.020 | 环丁基        | 1.056 | 对甲苯基甲基       |
| 1.021 | 环戊基        | 1.057 | 2-甲氧基苯基甲基    |
| 1.022 | 环己基        | 1.058 | 3-甲氧基苯基甲基    |
| 1.023 | 环庚基        | 1.059 | 4-甲氧基苯基甲基    |
| 1.024 | 环戊基甲基      | 1.060 | 2-氟苯基甲基      |
| 1.025 | 环己基甲基      | 1.061 | 3-氟苯基甲基      |
| 1.026 | 苯基         | 1.062 | 4-氟苯基甲基      |
| 1.027 | 邻甲苯基       | 1.063 | 2,4-二氟苯基甲基   |
| 1.028 | 间甲苯基       | 1.064 | 2,5-二氟苯基甲基   |
| 1.029 | 对甲苯基       | 1.065 | 2,6-二氟苯基甲基   |

|        |       |         |       |             |
|--------|-------|---------|-------|-------------|
| [0266] | 1.030 | 2-甲氧基苯基 | 1.066 | 3,4-二氟苯基甲基  |
|        | 1.031 | 3-甲氧基苯基 | 1.067 | 3,5-二氟苯基甲基  |
|        | 1.032 | 4-甲氧基苯基 | 1.068 | 2,4-二甲基苯基甲基 |
|        | 1.033 | 2-氟苯基   | 1.069 | 2,5-二甲基苯基甲基 |
|        | 1.034 | 3-氟苯基   | 1.070 | 2-苯乙基       |
|        | 1.035 | 4-氟苯基   | 1.071 | 2-4-甲氧基苯基乙基 |
|        | 1.036 | 2-氯苯基   | 1.072 | 2-对甲苯基乙基    |

[0267] 表2A:此表披露了72种具有式(T-1A)的特定化合物,其中A<sup>1</sup>是C-R<sup>1</sup>,并且R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>和R<sup>4</sup>是氢,R<sup>1</sup>是氟,n是0,并且R<sup>7</sup>是如以上在表A中定义的。

[0268] 表3A:此表披露了72种具有式(T-1A)的特定化合物,其中A<sup>1</sup>是C-R<sup>1</sup>,并且R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>和R<sup>4</sup>是氢,R<sup>1</sup>是氯,n是0,并且R<sup>7</sup>是如以上在表A中定义的。

[0269] 表4A:此表披露了72种具有式(T-1A)的特定化合物,其中A<sup>1</sup>是C-R<sup>1</sup>,并且R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>和R<sup>4</sup>是氢,R<sup>1</sup>是甲基,n是0,并且R<sup>7</sup>是如以上在表A中定义的。

[0270] 表5A:此表披露了72种具有式(T-1A)的特定化合物,其中A<sup>1</sup>是C-R<sup>1</sup>,并且R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>和R<sup>4</sup>是氢,R<sup>1</sup>是三氟甲基,n是0,并且R<sup>7</sup>是如以上在表A中定义的。

[0271] 表6A:此表披露了72种具有式(T-1A)的特定化合物,其中A<sup>1</sup>是N,并且R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>和R<sup>4</sup>是氢,n是0,并且R<sup>7</sup>是如以上在表A中定义的。

[0272] 表7A:此表披露了72种具有式(T-1A)的特定化合物,其中A<sup>1</sup>是C-R<sup>1</sup>,并且R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>和R<sup>4</sup>是氢,R<sup>3</sup>是氟,n是0,并且R<sup>7</sup>是如以上在表A中定义的。

[0273] 表8A:此表披露了72种具有式(T-1A)的特定化合物,其中A<sup>1</sup>是C-R<sup>1</sup>,并且R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>和R<sup>6</sup>是氢,n是1,并且R<sup>7</sup>是如以上在表A中定义的。

[0274] 表9A:此表披露了72种具有式(T-1A)的特定化合物,其中A<sup>1</sup>是C-R<sup>1</sup>,并且R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>和R<sup>6</sup>是氢,R<sup>1</sup>是氟,n是1,并且R<sup>7</sup>是如以上在表A中定义的。

[0275] 表10A:此表披露了72种具有式(T-1A)的特定化合物,其中A<sup>1</sup>是C-R<sup>1</sup>,并且R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>和R<sup>6</sup>是氢,R<sup>1</sup>是氯,n是1,并且R<sup>7</sup>是如以上在表A中定义的。

[0276] 表11A:此表披露了72种具有式(T-1A)的特定化合物,其中A<sup>1</sup>是C-R<sup>1</sup>,并且R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>和R<sup>6</sup>是氢,R<sup>1</sup>是甲基,n是1,并且R<sup>7</sup>是如以上在表A中定义的。

[0277] 表12A:此表披露了72种具有式(T-1A)的特定化合物,其中A<sup>1</sup>是C-R<sup>1</sup>,并且R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>和R<sup>6</sup>是氢,R<sup>1</sup>是三氟甲基,n是1,并且R<sup>7</sup>是如以上在表A中定义的。

[0278] 表13A:此表披露了72种具有式(T-1A)的特定化合物,其中A<sup>1</sup>是C-R<sup>1</sup>,并且R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>和R<sup>6</sup>是氢,R<sup>1</sup>是甲氧基,n是1,并且R<sup>7</sup>是如以上在表A中定义的。

[0279] 表14A:此表披露了72种具有式(T-1A)的特定化合物,其中A<sup>1</sup>是N,并且R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>和R<sup>6</sup>是氢,n是1,并且R<sup>7</sup>是如以上在表A中定义的。

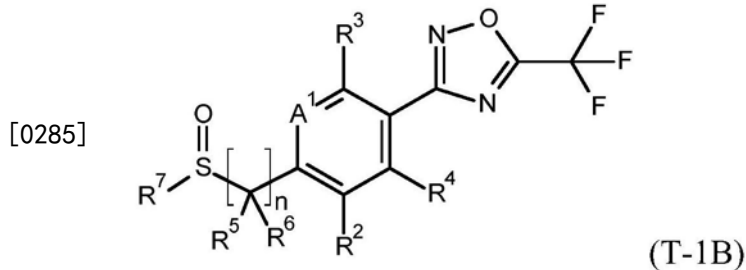
[0280] 表15A:此表披露了72种具有式(T-1A)的特定化合物,其中A<sup>1</sup>是C-R<sup>1</sup>,并且R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>和R<sup>4</sup>是氢,R<sup>3</sup>是氟,n是0,并且R<sup>7</sup>是如以上在表A中定义的。

[0281] 表16A:此表披露了72种具有式(T-1A)的特定化合物,其中A<sup>1</sup>是C-R<sup>1</sup>,并且R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>和R<sup>5</sup>是氢,R<sup>6</sup>是甲基,n是1,并且R<sup>7</sup>是如以上在表A中定义的。

[0282] 表17A:此表披露了72种具有式(T-1A)的特定化合物,其中A<sup>1</sup>是C-R<sup>1</sup>,并且R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>和R<sup>6</sup>是氢,R<sup>1</sup>和R<sup>2</sup>是氟,n是1,并且R<sup>7</sup>是如以上在表A中定义的。

[0283] 表18A:此表披露了72种具有式(T-1A)的特定化合物,其中A<sup>1</sup>是C-R<sup>1</sup>,并且R<sup>2</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>和R<sup>6</sup>是氢,R<sup>1</sup>和R<sup>3</sup>是氟,n是1,并且R<sup>7</sup>是如以上在表A中定义的。

[0284] 表1B:此表披露了72种具有式(T-1B)的特定化合物:



[0286] 其中A<sup>1</sup>是C-R<sup>1</sup>,并且R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>和R<sup>4</sup>是氢,n是0,并且R<sup>7</sup>是如以下在表B中定义的。

[0287] 表2B至18B(表1B之后)中的每一个使得72种具有式(T-1B)的单独的化合物可得,其中A<sup>1</sup>、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、和R<sup>6</sup>是如在表2B至18B中具体定义的,这些表引用表B(其中R<sup>7</sup>是具体定义的)。

[0288] 表B

| 化合物编号 | R <sup>7</sup> | 化合物编号 | R <sup>7</sup> |
|-------|----------------|-------|----------------|
| 2.001 | 丙基             | 2.037 | 3-氯苯基          |
| 2.002 | 异丙基            | 2.038 | 4-氯苯基          |

[0289]

[0290]

|       |            |       |              |
|-------|------------|-------|--------------|
| 2.003 | 丁基         | 2.039 | 4-三氟甲基苯基     |
| 2.004 | 叔丁基        | 2.040 | 2,4-二氟苯基     |
| 2.005 | 1,3-二甲基丁基  | 2.041 | 2,5-二氟苯基     |
| 2.006 | 2-乙基丁基     | 2.042 | 2,6-二氟苯基     |
| 2.007 | 2-甲基丁基     | 2.043 | 3,4-二氟苯基     |
| 2.008 | 仲丁基        | 2.044 | 3,5-二氟苯基     |
| 2.009 | 苯基         | 2.045 | 3,5-二氯苯基     |
| 2.010 | 异戊基        | 2.046 | 2,4-二甲基苯基    |
| 2.011 | 己基         | 2.047 | 2,5-二甲基苯基    |
| 2.012 | 2,2,2-三氟乙基 | 2.048 | 3,4-二甲基苯基    |
| 2.013 | 3,3,3-三氟丙基 | 2.049 | 4-氟-2-甲基-苯基  |
| 2.014 | 4,4,4-三氟丁基 | 2.050 | 4-氟-3-甲基-苯基  |
| 2.015 | 2-甲氧基乙基    | 2.051 | 3-氟-4-甲基-苯基  |
| 2.016 | 2-乙氧基乙基    | 2.052 | 2-氟-4-甲氧基-苯基 |
| 2.017 | 3-甲氧基丙基    | 2.053 | 苄基           |
| 2.018 | 3-乙氧基丙基    | 2.054 | 邻甲苯基甲基       |
| 2.019 | 环丙基        | 2.055 | 间甲苯基甲基       |
| 2.020 | 环丁基        | 2.056 | 对甲苯基甲基       |
| 2.021 | 环戊基        | 2.057 | 2-甲氧基苯基甲基    |
| 2.022 | 环己基        | 2.058 | 3-甲氧基苯基甲基    |
| 2.023 | 环庚基        | 2.059 | 4-甲氧基苯基甲基    |
| 2.024 | 环戊基甲基      | 2.060 | 2-氟苯基甲基      |
| 2.025 | 环己基甲基      | 2.061 | 3-氟苯基甲基      |
| 2.026 | 苯基         | 2.062 | 4-氟苯基甲基      |
| 2.027 | 邻甲苯基       | 2.063 | 2,4-二氟苯基甲基   |
| 2.028 | 间甲苯基       | 2.064 | 2,5-二氟苯基甲基   |
| 2.029 | 对甲苯基       | 2.065 | 2,6-二氟苯基甲基   |
| 2.030 | 2-甲氧基苯基    | 2.066 | 3,4-二氟苯基甲基   |

|        |       |         |       |             |
|--------|-------|---------|-------|-------------|
| [0291] | 2.031 | 3-甲氧基苯基 | 2.067 | 3,5-二氟苯基甲基  |
|        | 2.032 | 4-甲氧基苯基 | 2.068 | 2,4-二甲基苯基甲基 |
|        | 2.033 | 2-氟苯基   | 2.069 | 2,5-二甲基苯基甲基 |
|        | 2.034 | 3-氟苯基   | 2.070 | 2-苯乙基       |
|        | 2.035 | 4-氟苯基   | 2.071 | 2-4-甲氧基苯基乙基 |
|        | 2.036 | 2-氟苯基   | 2.072 | 2-对甲苯基乙基    |

[0292] 表2B:此表披露了72种具有式(T-1B)的特定化合物,其中A<sup>1</sup>是C-R<sup>1</sup>,并且R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>和R<sup>4</sup>是氢,R<sup>1</sup>是氟,n是0,并且R<sup>7</sup>是如以上在表B中定义的。

[0293] 表3B:此表披露了72种具有式(T-1B)的特定化合物,其中A<sup>1</sup>是C-R<sup>1</sup>,并且R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>和R<sup>4</sup>是氢,R<sup>1</sup>是氯,n是0,并且R<sup>7</sup>是如以上在表B中定义的。

[0294] 表4B:此表披露了72种具有式(T-1B)的特定化合物,其中A<sup>1</sup>是C-R<sup>1</sup>,并且R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>和R<sup>4</sup>是氢,R<sup>1</sup>是甲基,n是0,并且R<sup>7</sup>是如以上在表B中定义的。

[0295] 表5B:此表披露了72种具有式(T-1B)的特定化合物,其中A<sup>1</sup>是C-R<sup>1</sup>,并且R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>和R<sup>4</sup>是氢,R<sup>1</sup>是三氟甲基,n是0,并且R<sup>7</sup>是如以上在表B中定义的。

[0296] 表6B:此表披露了72种具有式(T-1B)的特定化合物,其中A<sup>1</sup>是N,并且R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>和R<sup>4</sup>是氢,n是0,并且R<sup>7</sup>是如以上在表B中定义的。

[0297] 表7B:此表披露了72种具有式(T-1B)的特定化合物,其中A<sup>1</sup>是C-R<sup>1</sup>,并且R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>和R<sup>4</sup>是氢,R<sup>3</sup>是氟,n是0,并且R<sup>7</sup>是如以上在表B中定义的。

[0298] 表8B:此表披露了72种具有式(T-1B)的特定化合物,其中A<sup>1</sup>是C-R<sup>1</sup>,并且R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>和R<sup>6</sup>是氢,n是1,并且R<sup>7</sup>是如以上在表B中定义的。

[0299] 表9B:此表披露了72种具有式(T-1B)的特定化合物,其中A<sup>1</sup>是C-R<sup>1</sup>,并且R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>5</sup>和R<sup>6</sup>是氢,R<sup>1</sup>是氟,n是1,并且R<sup>7</sup>是如以上在表B中定义的。

[0300] 表10B:此表披露了72种具有式(T-1B)的特定化合物,其中A<sup>1</sup>是C-R<sup>1</sup>,并且R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>和R<sup>6</sup>是氢,R<sup>1</sup>是氯,n是1,并且R<sup>7</sup>是如以上在表B中定义的。

[0301] 表11B:此表披露了72种具有式(T-1B)的特定化合物,其中A<sup>1</sup>是C-R<sup>1</sup>,并且R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>和R<sup>6</sup>是氢,R<sup>1</sup>是甲基,n是1,并且R<sup>7</sup>是如以上在表B中定义的。

[0302] 表12B:此表披露了72种具有式(T-1B)的特定化合物,其中A<sup>1</sup>是C-R<sup>1</sup>,并且R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>和R<sup>6</sup>是氢,R<sup>1</sup>是三氟甲基,n是1,并且R<sup>7</sup>是如以上在表B中定义的。

[0303] 表13B:此表披露了72种具有式(T-1B)的特定化合物,其中A<sup>1</sup>是C-R<sup>1</sup>,并且R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>和R<sup>6</sup>是氢,R<sup>1</sup>是甲氧基,n是1,并且R<sup>7</sup>是如以上在表B中定义的。

[0304] 表14B:此表披露了72种具有式(T-1B)的特定化合物,其中A<sup>1</sup>是N,并且R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>和R<sup>6</sup>是氢,n是1,并且R<sup>7</sup>是如以上在表B中定义的。

[0305] 表15B:此表披露了72种具有式(T-1B)的特定化合物,其中A<sup>1</sup>是C-R<sup>1</sup>,并且R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>和R<sup>4</sup>是氢,R<sup>3</sup>是氟,n是0,并且R<sup>7</sup>是如以上在表B中定义的。

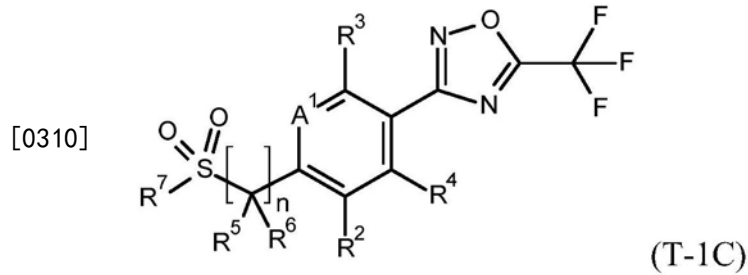
[0306] 表16B:此表披露了72种具有式(T-1B)的特定化合物,其中A<sup>1</sup>是C-R<sup>1</sup>,并且R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>和R<sup>5</sup>是氢,R<sup>6</sup>是甲基,n是1,并且R<sup>7</sup>是如以上在表B中定义的。

[0307] 表17B:此表披露了72种具有式(T-1B)的特定化合物,其中A<sup>1</sup>是C-R<sup>1</sup>,并且R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>

和R<sup>6</sup>是氢,R<sup>1</sup>和R<sup>2</sup>是氟,n是1,并且R<sup>7</sup>是如以上在表B中定义的。

[0308] 表18B:此表披露了72种具有式(T-1B)的特定化合物,其中A<sup>1</sup>是C-R<sup>1</sup>,并且R<sup>2</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>和R<sup>6</sup>是氢,R<sup>1</sup>和R<sup>3</sup>是氟,n是1,并且R<sup>7</sup>是如以上在表B中定义的。

[0309] 表1C:此表披露了72种具有式(T-1C)的特定化合物:



[0311] 其中A<sup>1</sup>是C-R<sup>1</sup>,并且R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>和R<sup>4</sup>是氢,n是0,并且R<sup>7</sup>是如以下在表C中定义的。

[0312] 表2C至17C(表1C之后)中的每一个使得72种具有式(T-1C)的单独的化合物可得,其中A<sup>1</sup>、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、和R<sup>6</sup>是如在表2C至18C中具体定义的,这些表参照引用表C(其中R<sup>7</sup>是具体定义的)。

[0313] 表C

[0314]

| 化合物编号 | R <sup>7</sup> | 化合物编号 | R <sup>7</sup> |
|-------|----------------|-------|----------------|
| 3.001 | 丙基             | 3.037 | 3-氯苯基          |
| 3.002 | 异丙基            | 3.038 | 4-氯苯基          |

[0315]

|       |            |       |              |
|-------|------------|-------|--------------|
| 3.003 | 丁基         | 3.039 | 4-三氟甲基苯基     |
| 3.004 | 叔丁基        | 3.040 | 2,4-二氟苯基     |
| 3.005 | 1,3-二甲基丁基  | 3.041 | 2,5-二氟苯基     |
| 3.006 | 2-乙基丁基     | 3.042 | 2,6-二氟苯基     |
| 3.007 | 2-甲基丁基     | 3.043 | 3,4-二氟苯基     |
| 3.008 | 仲丁基        | 3.044 | 3,5-二氟苯基     |
| 3.009 | 苯基         | 3.045 | 3,5-二氯苯基     |
| 3.010 | 异戊基        | 3.046 | 2,4-二甲基苯基    |
| 3.011 | 己基         | 3.047 | 2,5-二甲基苯基    |
| 3.012 | 2,2,2-三氟乙基 | 3.048 | 3,4-二甲基苯基    |
| 3.013 | 3,3,3-三氟丙基 | 3.049 | 4-氟-2-甲基-苯基  |
| 3.014 | 4,4,4-三氟丁基 | 3.050 | 4-氟-3-甲基-苯基  |
| 3.015 | 2-甲氧基乙基    | 3.051 | 3-氟-4-甲基-苯基  |
| 3.016 | 2-乙氧基乙基    | 3.052 | 2-氟-4-甲氧基-苯基 |
| 3.017 | 3-甲氧基丙基    | 3.053 | 苜基           |
| 3.018 | 3-乙氧基丙基    | 3.054 | 邻甲苯基甲基       |
| 3.019 | 环丙基        | 3.055 | 间甲苯基甲基       |
| 3.020 | 环丁基        | 3.056 | 对甲苯基甲基       |
| 3.021 | 环戊基        | 3.057 | 2-甲氧基苯基甲基    |
| 3.022 | 环己基        | 3.058 | 3-甲氧基苯基甲基    |
| 3.023 | 环庚基        | 3.059 | 4-甲氧基苯基甲基    |
| 3.024 | 环戊基甲基      | 3.060 | 2-氟苯基甲基      |
| 3.025 | 环己基甲基      | 3.061 | 3-氟苯基甲基      |
| 3.026 | 苯基         | 3.062 | 4-氟苯基甲基      |
| 3.027 | 邻甲苯基       | 3.063 | 2,4-二氟苯基甲基   |
| 3.028 | 间甲苯基       | 3.064 | 2,5-二氟苯基甲基   |
| 3.029 | 对甲苯基       | 3.065 | 2,6-二氟苯基甲基   |
| 3.030 | 2-甲氧基苯基    | 3.066 | 3,4-二氟苯基甲基   |

|        |       |         |       |             |
|--------|-------|---------|-------|-------------|
| [0316] | 3.031 | 3-甲氧基苯基 | 3.067 | 3,5-二氟苯基甲基  |
|        | 3.032 | 4-甲氧基苯基 | 3.068 | 2,4-二甲基苯基甲基 |
|        | 3.033 | 2-氟苯基   | 3.069 | 2,5-二甲基苯基甲基 |
|        | 3.034 | 3-氟苯基   | 3.070 | 2-苯乙基       |
|        | 3.035 | 4-氟苯基   | 3.071 | 2-4-甲氧基苯基乙基 |
|        | 3.036 | 2-氟苯基   | 3.072 | 2-对甲苯基乙基    |

[0317] 表2C:此表披露了72种具有式(T-1C)的特定化合物,其中A<sup>1</sup>是C-R<sup>1</sup>,并且R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>和R<sup>4</sup>是氢,R<sup>1</sup>是氟,n是0,并且R<sup>7</sup>是如以上在表C中定义的。

[0318] 表3C:此表披露了72种具有式(T-1C)的特定化合物,其中A<sup>1</sup>是C-R<sup>1</sup>,并且R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>和R<sup>4</sup>是氢,R<sup>1</sup>是氯,n是0,并且R<sup>7</sup>是如以上在表C中定义的。

[0319] 表4C:此表披露了72种具有式(T-1C)的特定化合物,其中A<sup>1</sup>是C-R<sup>1</sup>,并且R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>和R<sup>4</sup>是氢,R<sup>1</sup>是甲基,n是0,并且R<sup>7</sup>是如以上在表C中定义的。

[0320] 表5C:此表披露了72种具有式(T-1C)的特定化合物,其中A<sup>1</sup>是C-R<sup>1</sup>,并且R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>和R<sup>4</sup>是氢,R<sup>1</sup>是三氟甲基,n是0,并且R<sup>7</sup>是如以上在表C中定义的。

[0321] 表6C:此表披露了72种具有式(T-1C)的特定化合物,其中A<sup>1</sup>是N,并且R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>和R<sup>4</sup>是氢,n是0,并且R<sup>7</sup>是如以上在表C中定义的。

[0322] 表7C:此表披露了72种具有式(T-1C)的特定化合物,其中A<sup>1</sup>是C-R<sup>1</sup>,并且R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>和R<sup>4</sup>是氢,R<sup>3</sup>是氟,n是0,并且R<sup>7</sup>是如以上在表C中定义的。

[0323] 表8C:此表披露了72种具有式(T-1C)的特定化合物,其中A<sup>1</sup>是C-R<sup>1</sup>,并且R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>和R<sup>6</sup>是氢,n是1,并且R<sup>7</sup>是如以上在表C中定义的。

[0324] 表9C:此表披露了72种具有式(T-1C)的特定化合物,其中A<sup>1</sup>是C-R<sup>1</sup>,并且R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>5</sup>和R<sup>6</sup>是氢,R<sup>1</sup>是氟,n是1,并且R<sup>7</sup>是如以上在表C中定义的。

[0325] 表10C:此表披露了72种具有式(T-1C)的特定化合物,其中A<sup>1</sup>是C-R<sup>1</sup>,并且R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>和R<sup>6</sup>是氢,R<sup>1</sup>是氯,n是1,并且R<sup>7</sup>是如以上在表C中定义的。

[0326] 表11C:此表披露了72种具有式(T-1C)的特定化合物,其中A<sup>1</sup>是C-R<sup>1</sup>,并且R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>和R<sup>6</sup>是氢,R<sup>1</sup>是甲基,n是1,并且R<sup>7</sup>是如以上在表C中定义的。

[0327] 表12C:此表披露了72种具有式(T-1C)的特定化合物,其中A<sup>1</sup>是C-R<sup>1</sup>,并且R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>和R<sup>6</sup>是氢,R<sup>1</sup>是三氟甲基,n是1,并且R<sup>7</sup>是如以上在表C中定义的。

[0328] 表13C:此表披露了72种具有式(T-1C)的特定化合物,其中A<sup>1</sup>是C-R<sup>1</sup>,并且R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>和R<sup>6</sup>是氢,R<sup>1</sup>是甲氧基,n是1,并且R<sup>7</sup>是如以上在表C中定义的。

[0329] 表14C:此表披露了72种具有式(T-1C)的特定化合物,其中A<sup>1</sup>是N,并且R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>和R<sup>6</sup>是氢,n是1,并且R<sup>7</sup>是如以上在表C中定义的。

[0330] 表15C:此表披露了72种具有式(T-1C)的特定化合物,其中A<sup>1</sup>是C-R<sup>1</sup>,并且R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>和R<sup>4</sup>是氢,R<sup>3</sup>是氟,n是0,并且R<sup>7</sup>是如以上在表C中定义的。

[0331] 表16C:此表披露了72种具有式(T-1C)的特定化合物,其中A<sup>1</sup>是C-R<sup>1</sup>,并且R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>和R<sup>5</sup>是氢,R<sup>6</sup>是甲基,n是1,并且R<sup>7</sup>是如以上在表C中定义的。

[0332] 表17C:此表披露了72种具有式(T-1C)的特定化合物,其中A<sup>1</sup>是C-R<sup>1</sup>,并且R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>

和R<sup>6</sup>是氢,R<sup>1</sup>和R<sup>2</sup>是氟,n是1,并且R<sup>7</sup>是如以上在表C中定义的。

[0333] 表18C:此表披露了72种具有式(T-1C)的特定化合物,其中A<sup>1</sup>是C-R<sup>1</sup>,并且R<sup>2</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>和R<sup>6</sup>是氢,R<sup>1</sup>和R<sup>3</sup>是氟,n是1,并且R<sup>7</sup>是如以上在表C中定义的。

[0334] 实例

[0335] 接下来的实例用来阐明本发明。本发明的化合物与已知的化合物的区别可以在于在低施用率下更大的疗效,这可以由本领域的普通技术人员使用在实例中概述的实验程序,使用更低的施用率(如果必要的话)例如,50ppm、12.5ppm、6ppm、3ppm、1.5ppm、0.8或0.2ppm来证实。

[0336] 具有式(I)的化合物可以具有任何数量的益处,尤其包括针对保护植物对抗由真菌引起的疾病的有利水平的生物活性或对于用作农用化学品活性成分的优越特性(例如,更高的生物活性、有利的活性谱、增加的安全性(包括改善的作物耐受性)、改进的物理-化学特性、或增加的生物可降解性)。

[0337] 贯穿本说明书,以摄氏度(°C)给出温度并且“mp.”意指熔点。LC/MS是指液相色谱-质谱,并且该装置和方法的描述如下:

[0338] LC/MS装置和方法(方法A)是:

[0339] 来自沃特斯(Waters)的SQ检测器2

[0340] 离子化方法:电喷射

[0341] 极性:正离子和负离子

[0342] 毛细管电压(kV) 3.0,锥孔电压(V) 30.00,提取器(V) 2.00,源温度(°C) 150,去溶剂化温度(°C) 350,锥孔气体流速(L/Hr) 0,去溶剂化气体流速(L/Hr) 650

[0343] 质量范围:100Da至900Da

[0344] DAD波长范围(nm):210至500

[0345] 方法:使用以下HPLC梯度条件的沃特斯ACQUITY UPLC

[0346] (溶剂A:水/甲醇20:1+0.05%甲酸,以及溶剂B:乙腈+0.05%甲酸)

|        | 时间(分钟) | A(%) | B(%) | 流速(ml/min) |
|--------|--------|------|------|------------|
| [0347] | 0      | 100  | 0    | 0.85       |
|        | 1.2    | 0    | 100  | 0.85       |
|        | 1.5    | 0    | 100  | 0.85       |

[0348] 柱类型:沃特斯ACQUITY UPLC HSS T3;柱长:30mm;柱内径:2.1mm;粒度:1.8微米;温度:60°C。

[0349] 在必要时,在对映异构体意义上纯的最终化合物可以在适当时从外消旋材料经由标准物理分离技术(例如反相手性色谱)或通过立体选择性合成技术(例如通过使用手性起始材料)获得。

[0350] 配制品实例

| <u>可湿性粉剂</u> |                            | a)  | b)  | c)  |
|--------------|----------------------------|-----|-----|-----|
|              | 活性成分 [具有式 (I) 的化合物]        | 25% | 50% | 75% |
|              | 木质素磺酸钠                     | 5%  | 5%  | -   |
|              | 月桂基硫酸钠                     | 3%  | -   | 5%  |
| [0351]       | 二异丁基萘磺酸钠                   | -   | 6%  | 10% |
|              | 苯酚聚乙二醇醚<br>(7-8 mol 的环氧乙烷) | -   | 2%  | -   |
|              | 高度分散的硅酸                    | 5%  | 10% | 10% |
|              | 高岭土                        | 62% | 27% | -   |

[0352] 将该活性成分与这些佐剂充分混合并且将混合物在适合的研磨机中充分研磨,从而提供可以用水稀释而给出所希望的浓度的悬浮液的可湿性粉剂。

| <u>干种子处理用的粉剂</u> |                     | a)  | b)  | c)  |
|------------------|---------------------|-----|-----|-----|
|                  | 活性成分 [具有式 (I) 的化合物] | 25% | 50% | 75% |
| [0353]           | 轻质矿物油               | 5%  | 5%  | 5%  |
|                  | 高度分散的硅酸             | 5%  | 5%  | -   |
|                  | 高岭土                 | 65% | 40% | -   |
|                  | 滑石                  | -   |     | 20% |

[0354] 将该活性成分与这些佐剂充分混合并且将混合物在适合的研磨机中充分研磨,从而提供可以直接用于种子处理的粉末。

[0355] 可乳化的浓缩物

|        |                            |     |
|--------|----------------------------|-----|
| [0356] | 活性成分 [具有式 (I) 的化合物]        | 10% |
|        | 辛酚聚乙二醇醚<br>(4-5 mol 的环氧乙烷) | 3%  |
|        | 十二烷基苯磺酸钙                   | 3%  |
| [0357] | 蓖麻油聚乙二醇醚 (35 mol 的环氧乙烷)    | 4%  |
|        | 环己酮                        | 30% |
|        | 二甲苯混合物                     | 50% |

[0358] 在植物保护中可以使用的具有任何所要求的稀释度的乳液可以通过用水稀释从这种浓缩物获得。

| <u>尘剂</u> |                     | a)  | b)  | c)  |
|-----------|---------------------|-----|-----|-----|
|           | 活性成分 [具有式 (I) 的化合物] | 5%  | 6%  | 4%  |
| [0359]    | 滑石                  | 95% | -   | -   |
|           | 高岭土                 | -   | 94% | -   |
|           | 矿物填充剂               | -   | -   | 96% |

[0360] 通过将活性成分与载体混合并且将混合物在适合的研磨机中研磨而获得即用型尘剂。这样的粉剂还可以用于种子的干拌种。

- [0361] 挤出机颗粒
- |                     |     |
|---------------------|-----|
| 活性成分 [具有式 (I) 的化合物] | 15% |
| 木质素磺酸钠              | 2%  |
- [0362] 羧甲基纤维素 1%
- 高岭土 82%
- [0363] 将该活性成分与这些佐剂混合并且研磨,并且将混合物用水润湿。将混合物挤出并且然后在空气流中干燥。
- [0364] 包衣的颗粒剂
- |                            |     |
|----------------------------|-----|
| [0365] 活性成分 [具有式 (I) 的化合物] | 8%  |
| [0366] 聚乙二醇 (分子量200)       | 3%  |
| [0367] 高岭土                 | 89% |
- [0368] 将该精细研磨的活性成分在混合器中均匀地施用到用聚乙二醇湿润的高岭土上。以此方式获得无尘的包衣的颗粒剂。
- [0369] 悬浮液浓缩物
- |                         |     |
|-------------------------|-----|
| 活性成分 [具有式 (I) 的化合物]     | 40% |
| 丙二醇                     | 10% |
| 壬基酚聚乙二醇醚 (15 mol 的环氧乙烷) | 6%  |
- [0370] 木质素磺酸钠 10%
- 羧甲基纤维素 1%
- 硅酮油 (处于在水中 75%的乳液的形式) 1%
- 水 32%
- [0371] 将精细地研磨的活性成分与佐剂紧密地混合,得到悬浮液浓缩物,从该
- [0372] 悬浮液浓缩液可以通过用水稀释获得任何所希望的稀释度的悬浮液。使
- [0373] 用这样的稀释物,可以对活的植物连同植物繁殖材料进行处理并且对其
- [0374] 针对微生物侵染通过喷洒、浇注或浸渍进行保护。
- [0375] 种子处理用的可流动性浓缩物
- |                       |     |
|-----------------------|-----|
| 活性成分 [具有式 (I) 的化合物]   | 40% |
| 丙二醇                   | 5%  |
| 共聚物丁醇 PO/EO           | 2%  |
| 三苯乙烯酚, 具有 10-20 摩尔 EO | 2%  |
- [0376] 1,2-苯并异噻唑啉-3-酮 (处于在水中 20%的溶液形式) 0.5%
- 单偶氮-颜料钙盐 5%
- 硅酮油 (处于在水中 75%的乳液的形式) 0.2%
- 水 45.3%
- [0377] 将精细地研磨的活性成分与佐剂紧密地混合,得到悬浮液浓缩物,从该悬浮液浓缩液可以通过用水稀释获得任何所希望的稀释度的悬浮液。使用这样的稀释物,可以对活的植物连同植物繁殖材料进行处理并且对其针对微生物侵染通过喷洒、浇注或浸渍进行保

护。

[0378] 缓释的胶囊悬浮液

[0379] 将28份的具有式I的化合物的组合与2份的芳香族溶剂以及7份的甲苯二异氰酸酯/多亚甲基-聚苯基异氰酸酯-混合物(8:1)进行混合。将此混合物在1.2份的聚乙烯醇、0.05份的消泡剂以及51.6份的水的混合物中进行乳化直至达到所希望的粒度。向此乳液中添加在5.3份的水中的2.8份的1,6-己二胺混合物。将该混合物搅拌直至聚合反应完成。

[0380] 将获得的胶囊悬浮液通过加入0.25份的增稠剂以及3份的分散剂进行稳定。该胶囊悬浮液配制品包含28%的活性成分。该介质胶囊的直径是8-15微米。

[0381] 将所得配制品作为适用于此目的装置中的水性悬浮液施用到种子上。

[0382] 缩写清单:

[0383] AIBN = 偶氮二异丁腈

[0384] DMF = 二甲基甲酰胺

[0385] DIPEA = N,N-二-异丙基乙基胺

[0386] EtOAc = 乙酸乙酯

[0387] HCl = 盐酸

[0388] mp = 熔点

[0389] °C = 摄氏度

[0390] MeOH = 甲醇

[0391] NaOH = 氢氧化钠

[0392] NBS = N-溴代琥珀酰亚胺

[0393] min = 分钟

[0394] rt = 室温

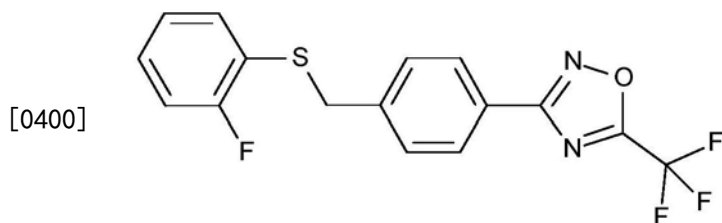
[0395] TFAA = 三氟乙酸酐

[0396] THF = 四氢呋喃

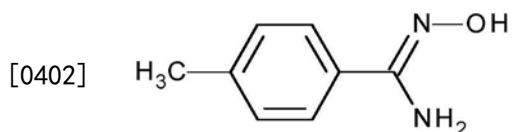
[0397] LC/MS = 液相色谱-质谱(用于LC/MS分析的装置和方法的描述在上文给出)

[0398] 制备实例

[0399] 实例1:这个实例说明了3-[4-[(2-氟苯基)硫烷基甲基]苯基]-5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑(表T1的化合物1.15)的制备。



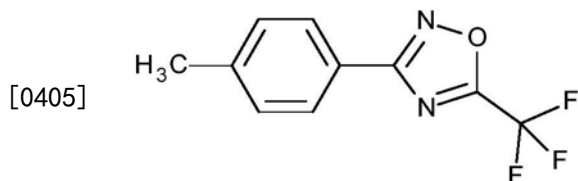
[0401] 步骤1:N'-羟基-4-甲基-苯甲脒的制备



[0403] 在室温下向乙醇(220mL)和水(440mL)中的4-甲基苯甲脒(35.0g,0.29mol)的悬浮液中添加盐酸羟胺(41.1g,0.58mol)、碳酸钾(65.4g,0.47mol)和8-羟基喹啉(0.22g,

1.5mmol)。将反应混合物在80℃下加热4小时。将混合物冷却至室温,并用2N HCl稀释至pH 8。在减压下蒸发乙醇。将混合物过滤,用水洗涤并且在真空下干燥以获得39.1g呈浅色胶状物的N'-羟基-4-甲基-苯甲脒,然后将其在接下来的制备步骤中不经进一步纯化而直接使用。LC/MS保留时间=0.23分钟,151.0 (M+H)。

[0404] 步骤2:3-(对甲苯基)-5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑的制备



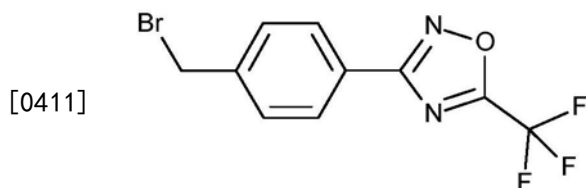
[0406] 在0℃下向2-甲基四氢呋喃(750mL)中的N'-羟基-4-甲基-苯甲脒(38.7g, 0.25mol)的溶液中添加TFAA。将反应混合物在15℃下搅拌两小时并用水稀释。将有机层分离,依次用碳酸氢钠溶液、饱和氯化铵水溶液和水洗涤,然后经硫酸钠干燥,过滤并蒸发至干燥。将粗残余物在硅胶(750g预填充柱)上用庚烷/EtOAc(99:1至90:10)进行快速色谱,以提供54.1g呈澄清油状物的标题化合物,其在储存后固化。

[0407] LC/MS保留时间=1.15分钟,未检测质量。

[0408]  $^1\text{H}$  NMR (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ ppm: 8.00 (d, 2H), 7.32 (d, 2H), 2.45 (s, 3H)。

[0409]  $^{19}\text{F}$  NMR (376MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ ppm: -65.41 (s)。

[0410] 步骤3a:3-[4-(溴甲基)苯基]-5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑的制备

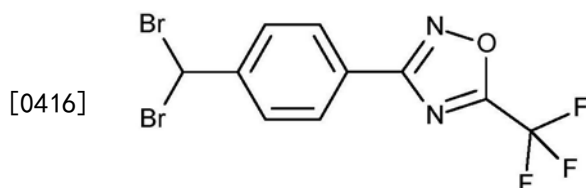


[0412] 在氩气下将四氯甲烷(480mL)中的3-(对甲苯基)-5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑(56.0g, 0.24mol)和NBS(45.4g, 0.25mol)的混合物加热至70℃。添加AIBN(4.03g, 24mmol),并且将反应混合物在65℃下搅拌18小时。将混合物冷却至室温,用二氯甲烷和水稀释,并且分离各层。将有机相用碳酸氢钠溶液洗涤,经硫酸钠干燥,过滤并蒸发至干燥。将粗残余物在硅胶(750g预填充柱)上用环己烷/EtOAc 100:0至95:5进行快速色谱,以提供44.7g呈白色固体的标题化合物,mp:58℃-63℃。

[0413]  $^1\text{H}$  NMR (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ ppm: 8.11 (d, 2H), 7.55 (d, 2H), 4.53 (s, 2H)。

[0414]  $^{19}\text{F}$  NMR (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ ppm: -65.32 (s)。

[0415] 副产物3-[4-(二溴甲基)苯基]-5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑被分离为白色固体, mp:61℃-66℃。

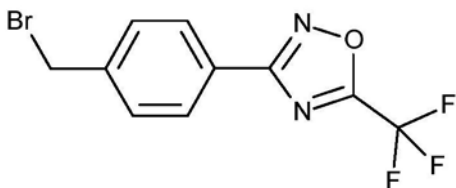


[0417]  $^1\text{H}$  NMR (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ ppm: 8.15 (d, 2H), 7.73 (d, 2H), 6.68 (s, 1H)。

[0418]  $^{19}\text{F}$  NMR (376MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ ppm: -65.34 (s)。

[0419] 步骤3b:3-[4-(溴甲基)苯基]-5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑的制备

[0420]



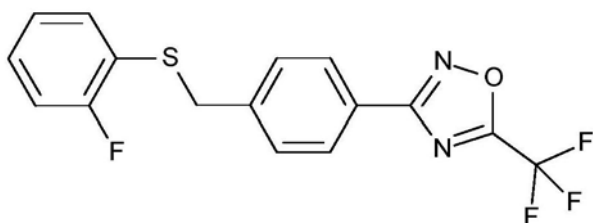
[0421] 在5℃下,向乙腈(95mL)、水(1.9mL)和DIPEA(6.20mL,35.7mmol)中的3-[4-(溴甲基)苯基]-5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑和3-[4-(二溴甲基)苯基]-5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑的1:9比例混合物(10.2g)中添加亚磷酸二乙酯(4.7mL,35.7mmol)。将混合物在5℃-10℃下搅拌两小时,添加水和1M HCl,并且将乙腈在减压下蒸发。将白色浆液用二氯甲烷萃取三次。将合并的有机层经硫酸钠干燥,并且过滤。将溶剂在减压下除去,并且使所得粗残余物在硅胶(40g预填充柱)上用环己烷/EtOAc 99:1至9:1进行快速色谱,以提供7.10g的3-[4-(溴甲基)苯基]-5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑。

[0422]  $^1\text{H}$  NMR (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta_{\text{ppm}}$ : 8.11 (d, 2H), 7.55 (d, 2H), 4.53 (s, 2H)。

[0423]  $^{19}\text{F}$  NMR (376MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta_{\text{ppm}}$ : -65.32 (s)。

[0424] 步骤4:3-[4-[(2-氟苯基)硫烷基甲基]苯基]-5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑的制备

[0425]

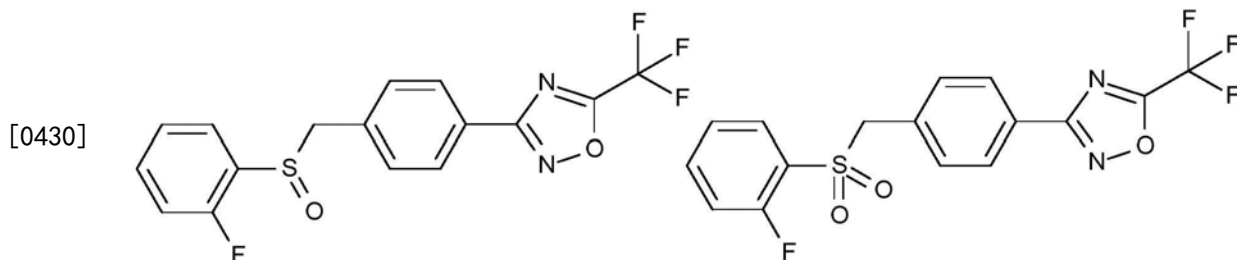


[0426] 在25℃下,向二氯甲烷(1.3mL)中的3-[4-(溴甲基)苯基]-5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑(200mg,0.63mmol)的溶液中添加2-氟苯硫酚(1.1当量,0.74mL,0.69mmol)和碳酸钾(1.0当量,0.09g,0.688mmol)。将反应混合物搅拌12小时,然后倒在水上并分离各层。将水层用二氯甲烷(2x 30mL)萃取,并且将合并的有机层用盐水洗涤,经硫酸钠干燥并过滤。将溶剂在减压下除去,并且将所得粗残余物在硅胶(环己烷:EtOAc洗脱液梯度1:0至1:1)上通过快速色谱纯化,以得到0.20g(90%产率)呈澄清油状物的标题化合物,其在静置时固化。LC/MS保留时间=1.30分钟,355 (M+H); mp: 56℃-61℃。

[0427]  $^1\text{H}$  NMR (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta_{\text{ppm}}$ : 7.98 (d, 2H), 7.36 (d, 2H), 7.25 (m, 2H), 7.05 (m, 1H), 6.96 (m, 1H), 4.20 (s, 2H)。

[0428]  $^{19}\text{F}$  NMR (376MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta_{\text{ppm}}$ : -65.38 (s)。

[0429] 实例2:这个实例说明了3-[4-[(2-氟苯基)亚磺酰基甲基]苯基]-5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑(表T2的化合物2.17)以及3-[4-[(2-氟苯基)磺酰基甲基]苯基]-5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑(表T3的化合物3.11)的制备。



[0431] 在25℃下向二氯甲烷(7mL)中的3-[4-[(2-氟苯基)硫烷基甲基]苯基]-5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑(175mg,0.82mmol)的溶液中添加间氯过氧苯甲酸(1.1当量,93mg,0.54mmol)。2小时后,引入第二部分的间氯过氧苯甲酸(0.5当量,46mg,0.27mmol)。30分钟后,添加碳酸氢钠的饱和水溶液并且用二氯甲烷(2x 30mL)萃取水层。将合并的有机层用盐水洗涤,经硫酸钠干燥,并且然后过滤。将溶剂在减压下除去之后,将粗残余物在硅胶(环己烷:EtOAc洗脱液梯度1:0至10:1)上通过快速色谱纯化。第一色谱级分提供0.092g(51%产率)的呈黄色固体的表T2中的化合物2.17(3-[4-[(2-氟苯基)亚磺酰基甲基]苯基]-5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑)[LC/MS保留时间=1.12分钟,371(M+1);mp:109℃-117℃],并且第二色谱级分提供呈黄色固体的表T3的化合物3.11(3-[4-[(2-氟苯基)磺酰基甲基]苯基]-5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑)(0.070g,36%产率)[LC/MS保留时间=1.1分钟,385(M-1);mp:150℃-154℃]。

[0432] [表T2的化合物2.17]

[0433]  $^1\text{H}$  NMR(400MHz, $\text{CDCl}_3$ )  $\delta_{\text{ppm}}$ :7.99(m,2H),7.45(m,2H),7.23(m,4H),4.33(d,1H),4.09(d,1H)。

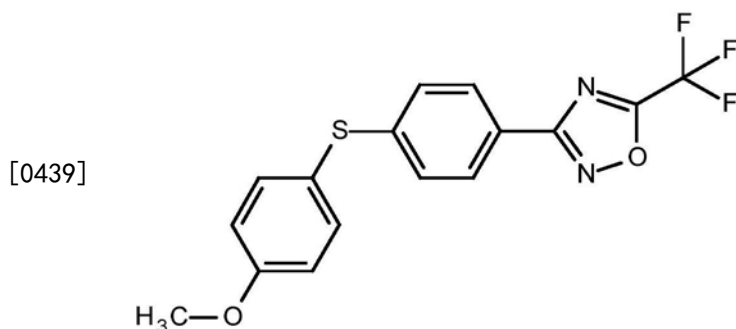
[0434]  $^{19}\text{F}$  NMR(376MHz, $\text{CDCl}_3$ )  $\delta_{\text{ppm}}$ : -65.35(s), -114.28(s)。

[0435] [表T3的化合物3.11]

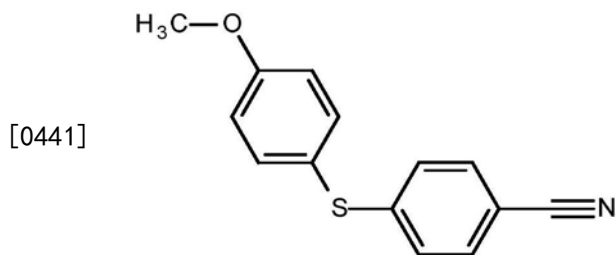
[0436]  $^1\text{H}$  NMR(400MHz, $\text{CDCl}_3$ )  $\delta_{\text{ppm}}$ :8.03(d,2H),7.61(m,2H),7.39(d,2H),7.21(m,2H),4.60(s,2H)

[0437]  $^{19}\text{F}$  NMR(376MHz, $\text{CDCl}_3$ )  $\delta_{\text{ppm}}$ : -65.36(s), -114.28(s)。

[0438] 实例3:这个实例说明了3-[4-(4-甲氧基苯基)硫烷基苯基]-5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑(表T1的化合物1.2)的制备。



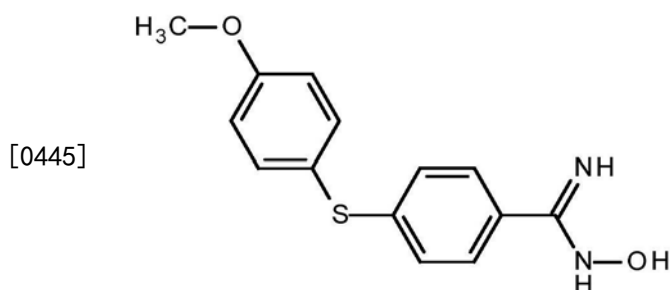
[0440] 步骤1:4-(4-甲氧基苯基)硫烷基苯甲腈的制备。



[0442] 向装有氢化钠(1.2当量,2.57mmol,60质量%NaH)和DMF(2mL)的干燥烧瓶中在30min内逐滴引入4-甲氧基苯硫酚(0.300g,2.14mmol),在期间观察到气体逸出。引入溶解在DMF(1mL)中的4-氯苯甲腈(1.1当量,2.35mmol)并且在50℃的温度下搅拌内容物1小时。在反应完成时,将溶液用水淬灭,并且用乙酸乙酯(2x 50mL)萃取。将有机层合并,并且经硫酸钠干燥,过滤,并在减压下浓缩,以产生无定形固体(512mg,98%产率,90%纯度),将其不经进一步纯化而使用。LC/MS保留时间=1.08分钟,242(M+H);

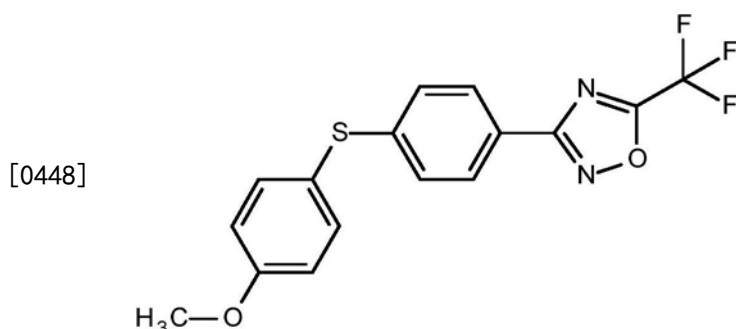
[0443]  $^1\text{H NMR}$  (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ ppm:7.40 (m, 4H), 7.06 (d, 2H), 6.96 (d, 2H), 3.85 (s, 3H)。

[0444] 步骤2:N-羟基-4-(4-甲氧基苯基)硫烷基-苯甲脒的制备



[0446] 将水(20mL)中的盐酸羟胺(3.0当量,0.44g,6.7mmol)的溶液在室温下添加到乙醇(7mL)中的4-(4-甲氧基苯基)硫烷基苯甲腈(512mg,2.13mmol)的搅拌溶液中,随后逐滴添加三乙胺(3.0当量,0.88mL,6.7mmol)。将所得悬浮液在80℃的温度下加热1小时,冷却至25℃,并且在减压下浓缩。然后将所得N-羟基-4-(4-甲氧基苯基)硫烷基-苯甲脒浅色胶状物在接下来的制备步骤中不经进一步纯化而直接使用。

[0447] 步骤3:3-[4-(4-甲氧基苯基)硫烷基苯基]-5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑的制备



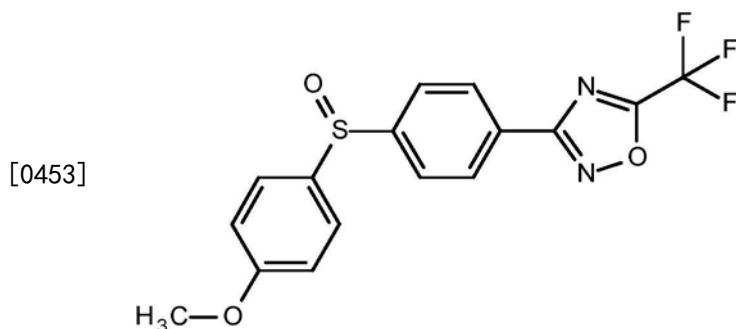
[0449] 将TFAA(1.5当量,0.45mL,3.18mmol)逐滴引入溶解于THF(7.0mL)中的N-羟基-4-(4-甲氧基苯基)硫烷基-苯甲脒(0.58g,2.14mmol)的悬浮液中。将悬浮液搅拌3小时直至完成。将溶剂在减压下除去之后,将粗残余物在硅胶(环己烷:EtOAc洗脱液梯度1:0至3:1)上通过快速色谱纯化,以得到0.55g(74%产率)呈黄色固体的3-[4-(4-甲氧基苯基)硫烷基苯基]-5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑。LC/MS保留时间=1.29分钟,353(M+H);mp:55℃-60℃

[0450]  $^1\text{H NMR}$  (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ ppm:7.85 (m, 2H), 7.50 (m, 2H), 7.30 (d, 2H), 6.95 (d, 2H),

3.85 (s, 3H)

[0451]  $^{19}\text{F}$  NMR (376MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ ppm: -65.39 (s)。

[0452] 实例4:这个实例说明了3-[4-(4-甲氧基苯基)亚磺酰基苯基]-5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑(表T2的化合物2.2)的制备。

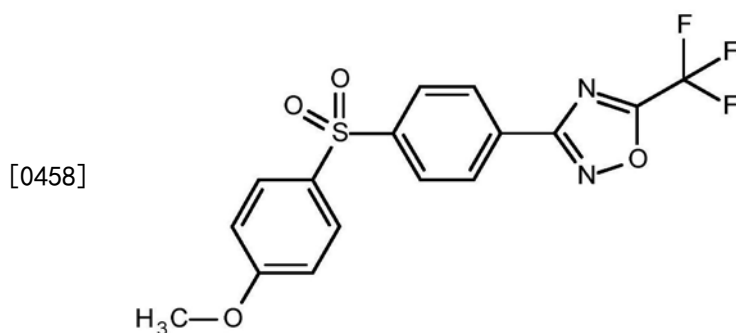


[0454] 在25℃下向二氯甲烷(3.6mL)中的3-(4-苯基硫烷基苯基)-5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑(425mg, 1.21mmol)的溶液中添加间氯过氧苯甲酸(1.1当量, 230mg, 1.33mmol)。2小时后,添加饱和碳酸氢钠水溶液,并且用二氯甲烷(2x 30mL)萃取水层,并且将合并的有机层用盐水洗涤,经硫酸钠干燥,并且过滤。将溶剂在减压下除去之后,将粗残余物在硅胶(环己烷:EtOAc洗脱液梯度1:0至3:1)上通过快速色谱纯化,以得到0.17g(38%产率)呈黄色固体的3-[4-(4-甲氧基苯基)亚磺酰基苯基]-5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑。LC/MS保留时间=1.03分钟,369(M+H);mp:93℃-98℃。

[0455]  $^1\text{H}$  NMR (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ ppm: 8.22 (d, 2H), 7.76 (d, 2H), 7.60 (d, 2H), 6.98 (d, 2H), 3.85 (s, 3H)。

[0456]  $^{19}\text{F}$  NMR (376MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ ppm: -65.33 (s)。

[0457] 实例5:这个实例说明了3-[4-(4-甲氧基苯基)磺酰基苯基]-5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑(表T3的化合物3.2)的制备。



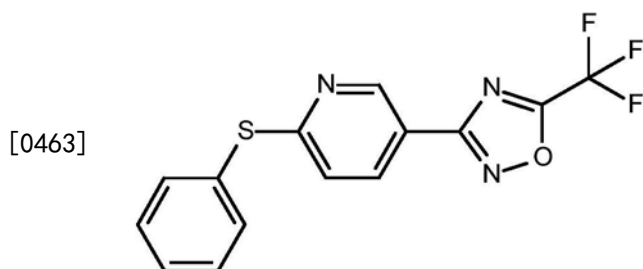
[0459] 在25℃下向二氯甲烷(1.8mL)中的3-(4-苯基硫烷基苯基)-5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑(212mg, 0.65mmol)的溶液中添加间氯过氧苯甲酸(1.6当量, 165mg, 1.0mmol)。反应完成后,添加碳酸氢钠的饱和水溶液,用二氯甲烷(2x 30mL)萃取水层,并且将合并的有机层用盐水洗涤,经硫酸钠干燥,并且过滤。将溶剂在减压下除去之后,将粗残余物在硅胶(环己烷:EtOAc洗脱液梯度1:0至3:1)上通过快速色谱纯化,以得到0.11g(51%产率)呈黄色固体的3-[4-(4-甲氧基苯基)磺酰基苯基]-5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑。LC/MS保留时间=1.09分钟,385(M+H);mp:108℃-116℃

[0460]  $^1\text{H}$  NMR (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ ppm: 8.25 (d, 2H), 8.06 (d, 2H), 7.90 (d, 2H), 7.00 (d, 2H),

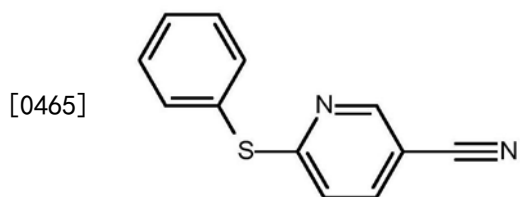
3.85 (s, 3H)

[0461]  $^{19}\text{F}$  NMR (376MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ ppm: -65.28 (s)。

[0462] 实例6: 这个实例说明了3-(6-苯基硫烷基-3-吡啶基)-5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑(表T1的化合物1.7)的制备。



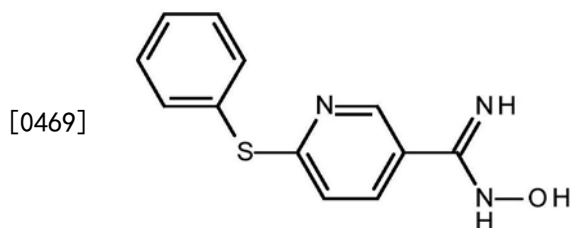
[0464] 步骤1: 6-苯基硫烷基吡啶-3-甲腈的制备



[0466] 向装有氢化钠(1.2当量, 3.27mmol, 60质量%NaH)和DMF(3mL)的干燥烧瓶中在30min内逐滴引入苯硫酚(0.300g, 2.72mmol), 在期间观察到气体逸出。引入溶解在DMF(1mL)中的6-氯吡啶-3-甲腈(1.1当量, 3.00mmol)并且在50°C的温度下搅拌内容物1小时。在反应完成时, 将溶液用水淬灭, 并且用乙酸乙酯(2x 50mL)萃取。将有机层合并, 并且经硫酸钠干燥并过滤。将溶剂在减压下除去之后, 将粗残余物在硅胶(环己烷:EtOAc洗脱液梯度1:0至3:1)上通过快速色谱纯化, 以得到0.58g(99%产率)呈黄色固体的6-苯基硫烷基吡啶-3-甲腈。LC/MS保留时间=1.09分钟, 213(M+H) ;

[0467]  $^1\text{H}$  NMR (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ ppm: 8.64 (s, 1H) , 7.65 (m, 3H) , 7.50 (m, 3H) , 6.90 (d, 1H) 。

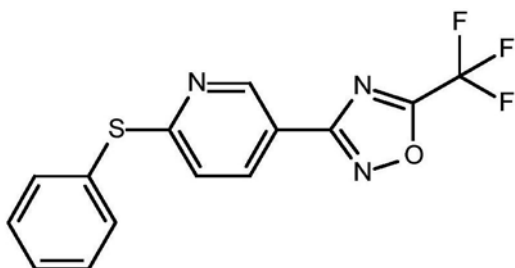
[0468] 步骤2: N-羟基-6-苯基硫烷基-吡啶-3-甲脒的制备



[0470] 将盐酸羟胺(3.0当量, 0.57g, 8.24mmol)在室温下添加到乙醇(11mL)中的6-苯基硫烷基吡啶-3-甲腈(0.58g, 2.75mmol)的搅拌溶液中, 随后逐滴添加三乙胺(3.0当量, 1.15mL, 8.24mmol)。将所得悬浮液在80°C的温度下加热60min., 冷却至25°C, 并且在减压下浓缩。然后将所得N-羟基-6-苯基硫烷基-吡啶-3-甲脒浅色胶状物在接下来的合成步骤中不经进一步纯化而直接使用。

[0471] 步骤3: 3-(6-苯基硫烷基-3-吡啶基)-5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑的制备

[0472]



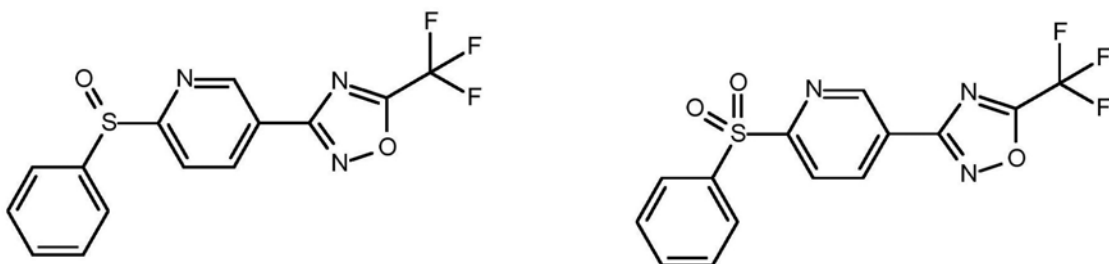
[0473] 将三氟乙酸酐(1.5当量,0.58mL,4.12mmol)逐滴引入溶解于THF(9.0mL)中的N-羟基-6-苯基硫烷基-吡啶-3-甲脒(0.67g,2.75mmol)的搅拌溶液中。搅拌悬浮液14小时,仅获得20%的转化率,并且为了完成反应需要第二次添加三氟乙酸酐(1.5当量,0.58mL,4.12mmol)并且再搅拌14小时。将溶剂在减压下除去之后,将粗残余物在硅胶(环己烷:EtOAc洗脱液梯度1:0至4:1)上通过快速色谱纯化,以得到0.88g(65%产率)呈黄色固体的3-(6-苯基硫烷基-3-吡啶基)-5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑。LC/MS保留时间=1.18分钟,324(M+H);mp:124°C-129°C

[0474]  $^1\text{H}$  NMR(400MHz, $\text{CDCl}_3$ ) $\delta$ ppm:9.16(s,1H),8.16(d,1H),7.69(m,2H),7.50(m,3H),7.00(d,1H)

[0475]  $^{19}\text{F}$  NMR(376MHz, $\text{CDCl}_3$ ) $\delta$ ppm:-65.29(s)。

[0476] 实例7:这个实例说明了3-[6-(苯亚磺酰基)-3-吡啶基]-5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑(表T2的化合物2.10)以及3-[6-(苯磺酰基)-3-吡啶基]-5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑(表T3的化合物3.7)的制备。

[0477]



[0478] 在25°C下向二氯甲烷(5.0mL)中的3-(6-苯基硫烷基-3-吡啶基)-5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑(541mg,1.21mmol)的溶液中添加间氯过氧苯甲酸(1.1当量,318mg,1.84mmol)。60分钟后,添加碳酸氢钠的饱和水溶液并且用二氯甲烷(2x 30mL)萃取水层。将合并的有机层用盐水洗涤,经硫酸钠干燥,并且然后过滤。将溶剂在减压下除去之后,将粗残余物在硅胶(环己烷:EtOAc洗脱液梯度1:0至10:1)上通过快速色谱纯化。第一色谱级分提供0.30g(52%产率)的呈黄色固体的表T2的化合物2.10(3-[6-(苯亚磺酰基)-3-吡啶基]-5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑)[LC/MS保留时间=1.03分钟,369(M+H);mp:91°C-97°C],并且第二色谱级分提供呈黄色固体的表T3的化合物3.7(3-[6-(苯磺酰基)-3-吡啶基]-5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑)(0.15g,25%产率)[LC/MS保留时间=1.01分钟,356(M+H);mp:124°C-127°C]。

[0479] [表T2的化合物2.10]

[0480]  $^1\text{H}$  NMR(400MHz, $\text{CDCl}_3$ ) $\delta$ ppm:9.27(s,1H),8.57(dd,1H),8.15(dd,1H),7.84(m,2H),7.50(m,3H)。

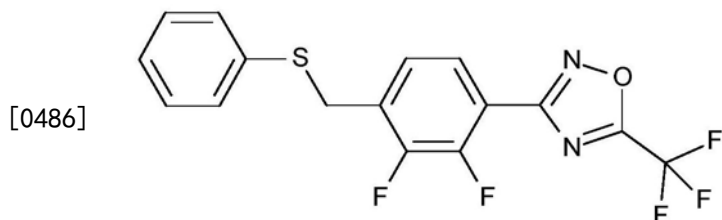
[0481]  $^{19}\text{F}$  NMR(376MHz, $\text{CDCl}_3$ ) $\delta$ ppm:-65.25(s)。

[0482] [表T3的化合物3.7]

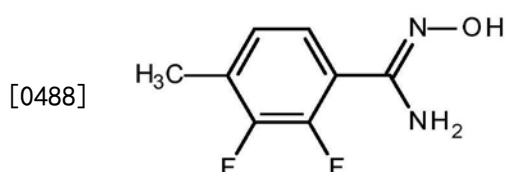
[0483]  $^1\text{H}$  NMR (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta_{\text{ppm}}$ : 9.40 (s, 1H), 8.67 (dd, 1H), 8.41 (dd, 1H), 8.17 (dd, 2H), 7.71 (m, 1H), 7.61 (m, 2H)。

[0484]  $^{19}\text{F}$  NMR (376MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta_{\text{ppm}}$ : -65.17 (s)。

[0485] 实例8:这个实例说明了3-[2,3-二氟-4-(苯基硫烷基甲基)苯基]-5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑(表T1的化合物1.26)的制备



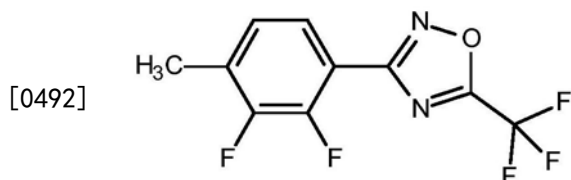
[0487] 步骤1:2,3-二氟-N'-羟基-4-甲基-苯甲脒的制备



[0489] 在25°C下向乙醇(111mL)中的2,3-二氟-4-甲基苯甲脒(5.0g, 32.6mmol)的悬浮液中添加盐酸羟胺(4.5g, 65.3mmol)。将反应混合物在80°C下加热2h并且在冷却至室温后,将挥发物在减压下除去,以产生呈白色固体的2,3-二氟-N'-羟基-4-甲基-苯甲脒,将其不经纯化而用于下一步。

[0490]  $^1\text{H}$  NMR (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta_{\text{ppm}}$ : 7.30 (m, 1H), 6.95 (m, 1H), 6.50 (brs, 1H), 5.05 (brs, 2H), 2.30 (s, 3H)。

[0491] 步骤2:3-(2,3-二氟-4-甲基-苯基)-5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑的制备

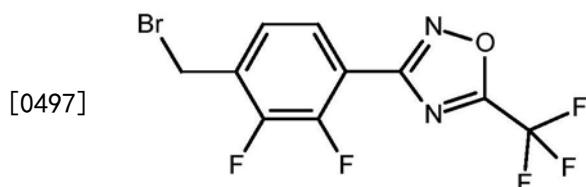


[0493] 向使用冰浴冷却的四氢呋喃(108mL)中的2,3-二氟-N'-羟基-4-甲基-苯甲脒(2.6mmol)的溶液中添加TFAA(6.9mL, 49mmol)。将反应混合物在25°C下搅拌过夜并且然后用水稀释。将有机层分离,依次用饱和碳酸氢钠水溶液、饱和氯化铵水溶液和水洗涤,并且然后经硫酸钠干燥,过滤并蒸发至干燥。粗3-(2,3-二氟-4-甲基-苯基)-5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑(6.6g, 72%产率)被分离为不经进一步纯化即用于接下来的转化的浅棕色固体。LC/MS(方法A)保留时间=1.16分钟, 265 (M+H)。

[0494]  $^1\text{H}$  NMR (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta_{\text{ppm}}$ : 7.76 (d, 1H), 7.12 (d, 1H), 2.41 (s, 3H)。

[0495]  $^{19}\text{F}$  NMR (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta_{\text{ppm}}$ : -65.41 (s), -133.3 (s), -140.1 (s)。

[0496] 步骤3:3-[4-(溴甲基)-2,3-二氟-苯基]-5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑的制备

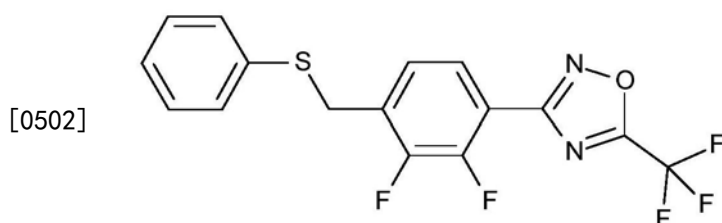


[0498] 在氩气下将四氯甲烷 (79mL) 中的 3-(2,3-二氟-4-甲基-苯基)-5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑 (6.0g, 22.6mmol) 和 NBS (7.17g, 10.0mmol) 的混合物加热至 70℃。添加 AIBN (0.68g, 3.95mmol), 并且将反应混合物在 65℃ 下搅拌 36h。将混合物冷却至 25℃, 用二氯甲烷和水稀释, 并且分离各层。将琥珀酰亚胺副产物滤掉, 并且将溶剂在真空下除去, 以提供棕色胶状物。将此粗残余物在硅胶 (环己烷:EtOAc 洗脱液梯度 100:0 至 4:1) 上进行快速色谱, 以提供呈白色固体的 3-[4-(溴甲基)-2,3-二氟-苯基]-5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑 (4.8g, 72% 产率)。LC/MS (方法 A) 保留时间 = 1.16 分钟, 344 (M+H)。

[0499]  $^1\text{H}$  NMR (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ ppm: 7.80 (m, 1H), 7.37 (m, 1H), 4.55 (s, 2H)。

[0500]  $^{19}\text{F}$  NMR (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ ppm: -65.1 (s), -131.2 (s), -139.1 (s)。

[0501] 步骤 4: 3-[2,3-二氟-4-(苯基硫烷基甲基)苯基]-5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑的制备



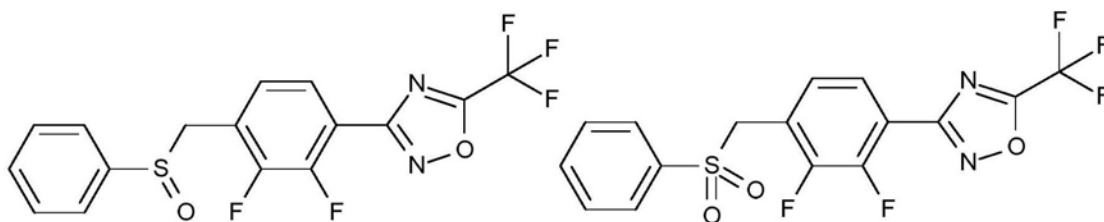
[0503] 在 25℃ 下, 向二氯甲烷 (2mL) 中的 3-[4-(溴甲基)-2,3-二氟-苯基]-5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑 (310mg, 0.90mmol) 的溶液中添加苯硫酚 (1.1 当量, 0.84mL, 1.0mmol) 和碳酸钾 (1.0 当量, 0.13g, 0.90mmol)。将反应混合物在 40℃ 下搅拌 12 小时, 然后倒在水上并分离各层。将水层用乙酸乙酯 (2x 30mL) 萃取, 并且将合并的有机层用盐水洗涤, 经硫酸钠干燥并过滤。将溶剂在减压下除去, 并且将所得粗残余物在硅胶 (环己烷:EtOAc 洗脱液梯度 1:0 至 1:1) 上通过快速色谱纯化, 以得到 0.320g (97% 产率) 呈黄色油状物的 3-[2,3-二氟-4-(苯基硫烷基甲基)苯基]-5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑, 其在静置时固化为固体。LC/MS 保留时间 = 1.31 分钟, 389 (M+17), mp: 52℃-58℃。

[0504]  $^1\text{H}$  NMR (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ ppm: 7.72 (m, 1H), 7.29 (m, 2H), 7.25 (m, 3H), 7.11 (m, 1H), 4.16 (s, 2H)。

[0505]  $^{19}\text{F}$  NMR (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ ppm: -65.16 (s), -132.1 (s), -140.1 (s)。

[0506] 实例 9: 这个实例说明了 3-[4-(苯亚磺酰基甲基)-2,3-二氟-苯基]-5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑 (表 T2 的化合物 2.31) 以及 3-[4-(苯磺酰基甲基)-2,3-二氟-苯基]-5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑 (表 T3 的化合物 3.23) 的制备。

[0507]



[0508] 在25°C下向二氯甲烷(10mL)中的3-[2,3-二氟-4-(苯基硫烷基甲基)苯基]-5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑(306mg,0.82mmol)的溶液中添加间氯过氧苯甲酸(1.1当量,159mg,0.9mmol)。60分钟后,引入第二部分的间氯过氧苯甲酸(0.5当量,80mg,0.45mmol)。30分钟后,添加碳酸氢钠的饱和水溶液并且用二氯甲烷(2x 30mL)萃取水层。将合并的有机层用盐水洗涤,经硫酸钠干燥,并且然后过滤。将溶剂在减压下除去之后,将粗残余物在硅胶(环己烷:EtOAc洗脱液梯度1:0至10:1)上通过快速色谱纯化。第一色谱级分提供0.167g(58%产率)的呈黄色固体的表T2的化合物2.31(3-[4-[(苯亚磺酰基甲基)-2,3-二氟-苯基]-5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑][LC/MS保留时间=1.06分钟,389(M+1);mp:163°C-167°C],并且第二色谱级分提供呈黄色固体的表T3的化合物3.23(3-[4-(苯磺酰基甲基)-2,3-二氟-苯基]-5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑)(0.10g,27%产率)[LC/MS保留时间=1.08分钟,403(M-1);mp:187°C-191°C]。

[0509] [表T2的化合物2.31]

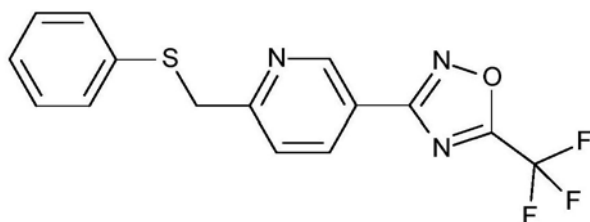
[0510]  $^1\text{H}$  NMR (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta_{\text{ppm}}$ : 7.81 (m, 1H), 7.50 (m, 5H), 7.08 (m, 1H), 4.18 (m, 2H)。[0511]  $^{19}\text{F}$  NMR (376MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta_{\text{ppm}}$ : -65.25 (s), -131.8 (s), -138.9 (s)。

[0512] [表T3的化合物3.23]

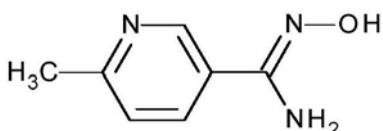
[0513]  $^1\text{H}$  NMR (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta_{\text{ppm}}$ : 7.87 (s, 1H), 7.74 (m, 2H), 7.68 (m, 1H), 7.54 (m, 2H), 7.30 (m, 1H), 7.49 (m, 2H)。[0514]  $^{19}\text{F}$  NMR (376MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta_{\text{ppm}}$ : -65.12 (s), -130.8 (s), -138.5 (s)。

[0515] 实例10:这个实例说明了3-[6-(苯基硫烷基甲基)-3-吡啶基]-5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑(表T1的化合物1.23)的制备。

[0516]

[0517] 步骤1:N'-羟基-6-甲基-吡啶-3-甲脒的制备

[0518]

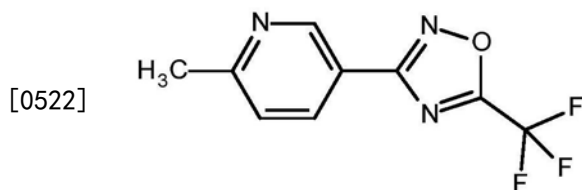


[0519] 在25°C下向乙醇(86mL)中的5-氰基-2-甲基吡啶(3g,25.0mmol)的悬浮液中添加盐酸羟胺(5.3g,76mmol)。将反应混合物在80°C下加热2h。冷却至室温后,将挥发物在减压下除去,以提供呈白色固体的N'-羟基-6-甲基-吡啶-3-甲脒,将其不经任何纯化即用于下一步。LC/MS(方法A)保留时间=0.17分钟,152(M+H)。

[0520]  $^1\text{H}$  NMR (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta_{\text{ppm}}$ : 8.75 (s, 1H), 7.83 (d, 1H), 7.19 (d, 1H), 4.86 (brs,

2H), 2.63 (s, 3H)。

[0521] 步骤2: 3-(6-甲基-3-吡啶基)-5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑的制备

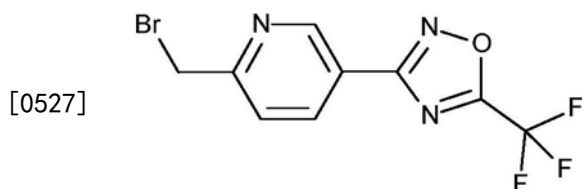


[0523] 向经由冰浴冷却的四氢呋喃 (84mL) 中的 N'-羟基-6-甲基-吡啶-3-甲脒 (25mmol) 的溶液中添加 TFAA (5.28mL, 38.0mmol)。将反应混合物在 25℃ 下搅拌过夜并且然后用水稀释。将有机层分离, 依次用碳酸氢钠溶液、氯化铵溶液和水洗涤, 并且然后经硫酸钠干燥, 过滤并蒸发至干燥, 以提供呈无定形白色固体的 3-(6-甲基-3-吡啶基)-5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑 (5.8g, 84% 产率)。LC/MS (方法A) 保留时间 = 1.14 分钟, 247 (M+H)。

[0524]  $^1\text{H}$  NMR (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ ppm: 9.23 (d, 1H), 8.27 (dd, 1H), 7.33 (d, 1H), 2.63 (s, 3H)。

[0525]  $^{19}\text{F}$  NMR (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ ppm: -65.3 (s)。

[0526] 步骤3: 3-[6-(溴甲基)-3-吡啶基]-5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑的制备

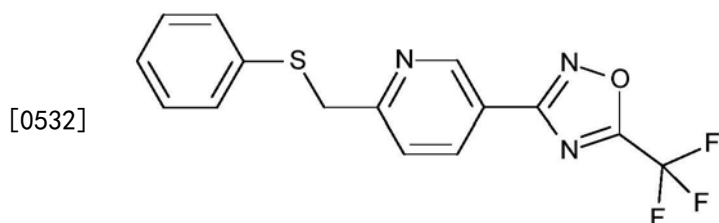


[0528] 在氩气下将 3-(6-甲基-3-吡啶基)-5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑 (4.4g, 19mmol)、AIBN (0.32g, 1.9mmol) 和四氯甲烷 (38mL) 的溶液加热至 65℃。分部分地添加 NBS (3.11g, 17.1mmol), 并且将反应混合物在 65℃ 下搅拌 5 小时, 然后添加第二当量的 NBS (3.11g, 17.1mmol) 并继续搅拌过夜。将混合物冷却至 25℃, 然后用二氯甲烷和水稀释, 之后分离各层。将琥珀酰亚胺副产物滤掉, 并且将溶剂在减压下除去, 以提供棕色胶状物。将此粗残余物在硅胶 (环己烷/EtOAc 洗脱液梯度 100:0 至 4:1) 上进行快速色谱, 以提供呈白色固体的 3-[6-(溴甲基)-3-吡啶基]-5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑 (5.9g, 37% 产率)。LC/MS (方法A) 保留时间 = 1.01 分钟, 308 (M+H)。

[0529]  $^1\text{H}$  NMR (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ ppm: 9.30 (d, 1H), 8.40 (dd, 1H), 7.63 (d, 1H), 4.62 (s, 2H)。

[0530]  $^{19}\text{F}$  NMR (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ ppm: -65.2 (s)。

[0531] 步骤4: 3-[6-(苯基硫烷基甲基)-3-吡啶基]-5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑的制备



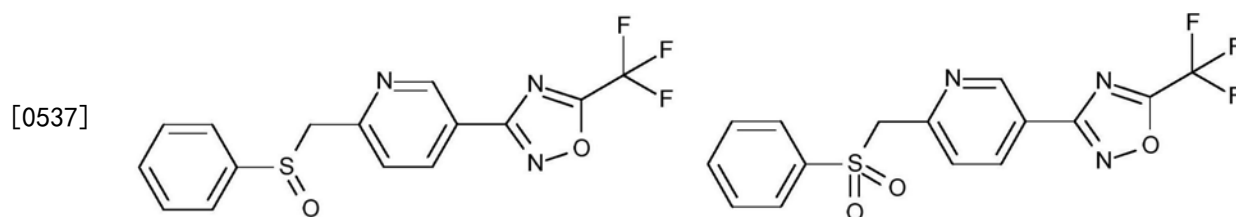
[0533] 在 25℃ 下, 向二氯甲烷 (2mL) 中的 3-[4-(溴甲基)-2,3-二氟-苯基]-5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑 (174mg, 0.90mmol) 的溶液中添加苯硫酚 (1.1 当量, 0.5mL, 0.62mmol) 和碳酸钾 (1.0 当量, 78mg, 0.57mmol)。将反应混合物在 40℃ 下搅拌过夜, 然后倒在水上并分离各层。将水层用乙酸乙酯 (2x 30mL) 萃取, 并且将合并的有机层用盐水洗涤, 经硫酸钠干燥

并过滤。将溶剂在减压下除去,并且将所得粗残余物在硅胶(环己烷:EtOAc洗脱液梯度1:0至1:1)上通过快速色谱纯化,以得到0.15g(85%产率)呈黄色油状物的3-[6-(苯基硫烷基甲基)-3-吡啶基]-5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑,其在静置时固化为固体。LC/MS保留时间=1.19分钟,338(M+1),mp:71°C-78°C。

[0534]  $^1\text{H}$  NMR (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta_{\text{ppm}}$ : 9.23 (d, 1H), 8.22 (d, 1H), 7.40 (d, 2H), 7.25 (m, 1H), 7.13 (m, 3H), 4.25 (s, 2H)。

[0535]  $^{19}\text{F}$  NMR (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta_{\text{ppm}}$ : -65.24 (s)

[0536] 实例11:这个实例说明了3-[6-(苯亚磺酰基甲基)-3-吡啶基]-5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑(表T2的化合物2.28)以及3-[6-(苯磺酰基甲基)-3-吡啶基]-5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑(表T3的化合物3.21)的制备。



[0538] 在25°C下向二氯甲烷(6mL)中的3-[6-(苯基硫烷基甲基)-3-吡啶基]-5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑(134mg, 0.40mmol)的溶液中添加间氯过氧苯甲酸(1.1当量, 75mg, 0.44mmol)。60分钟后,引入第二部分的间氯过氧苯甲酸(0.5当量, 38mg, 0.42mmol)。30分钟后,添加碳酸氢钠的饱和水溶液并且用二氯甲烷(2x 30mL)萃取水层。将合并的有机层用盐水洗涤,经硫酸钠干燥,并且然后过滤。将溶剂在减压下除去之后,将粗残余物在硅胶(环己烷:EtOAc洗脱液梯度1:0至10:1)上通过快速色谱纯化。第一色谱级分提供0.05g(36%产率)的呈黄色固体的表T2的化合物2.28(3-[6-(苯亚磺酰基甲基)-3-吡啶基]-5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑)[LC/MS保留时间=0.93分钟,354(M+1);mp:116°C-120°C],并且第二色谱级分提供呈黄色固体的表T3的化合物3.21(3-[6-(苯磺酰基甲基)-3-吡啶基]-5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑)(0.05g, 33%产率)[LC/MS保留时间=0.98分钟,370(M-1);mp:160°C-166°C]。

[0539] [表T2的化合物2.28]

[0540]  $^1\text{H}$  NMR (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta_{\text{ppm}}$ : 9.22 (s, 1H), 8.34 (dd, 1H), 7.52 (m, 5H), 7.38 (d, 1H), 4.29 (m, 2H)。

[0541]  $^{19}\text{F}$  NMR (376MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta_{\text{ppm}}$ : -65.23 (s)。

[0542] [表T3的化合物3.21]

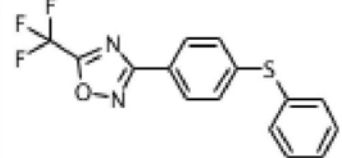
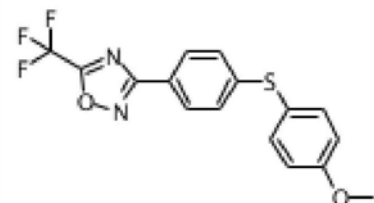
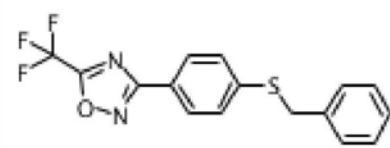
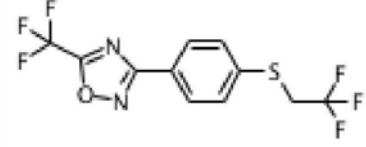
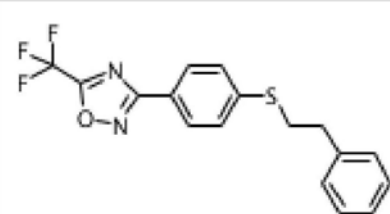
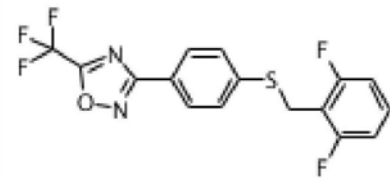
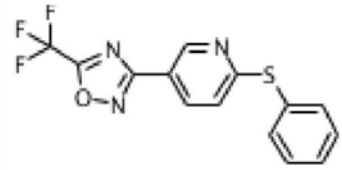
[0543]  $^1\text{H}$  NMR (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta_{\text{ppm}}$ : 9.12 (s, 1H), 8.41 (dd, 1H), 7.71 (m, 2H), 7.62 (m, 2H), 7.49 (m, 2H), 4.65 (m, 2H)。

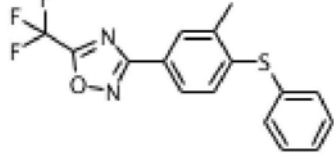
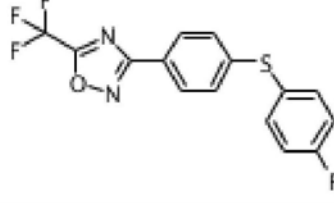
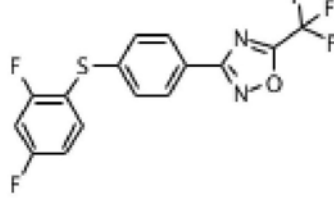
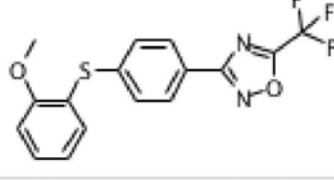
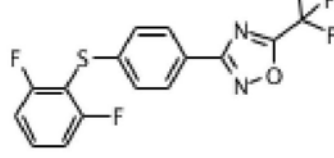
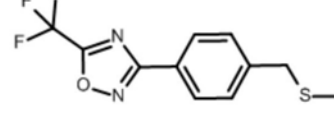
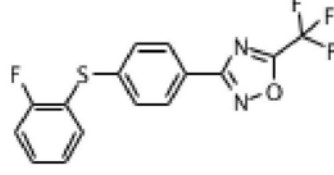
[0544]  $^{19}\text{F}$  NMR (376MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta_{\text{ppm}}$ : -65.12 (s)。

[0545] 在必要时,在对映异构体意义上纯的最终化合物可以在适当时从外消旋材料经由标准物理分离技术(例如反相手性色谱)或通过立体选择性合成技术(例如通过使用手性起始材料)获得。

[0546] 表T1:具有式(I)的化合物的熔点(mp)数据和/或保留时间(RT)。

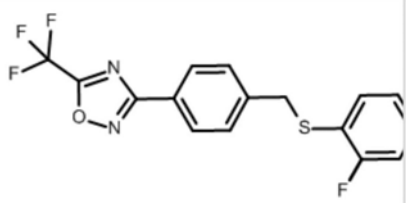
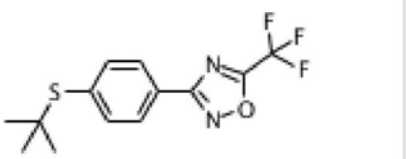
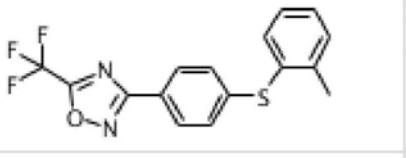
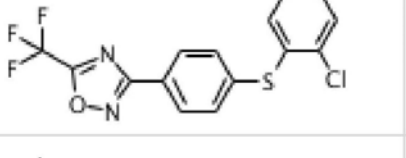
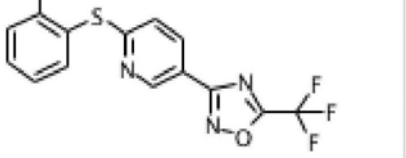
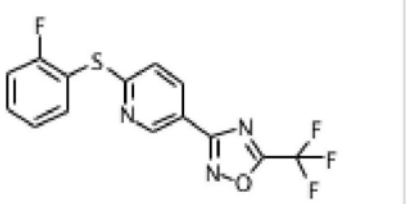
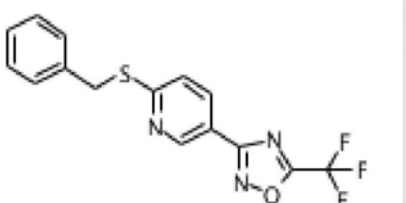
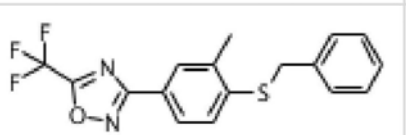
[0547]

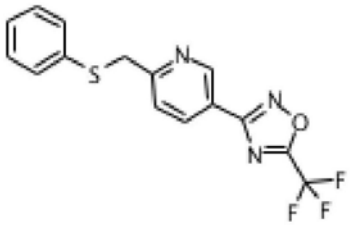
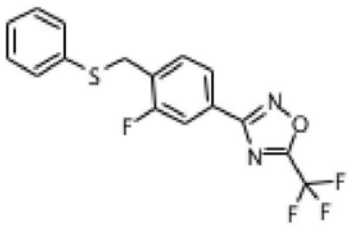
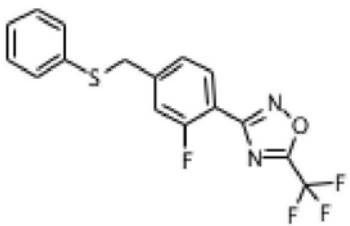
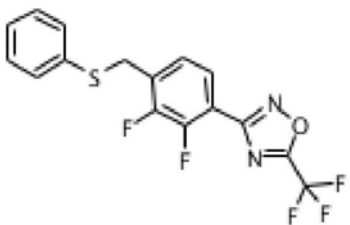
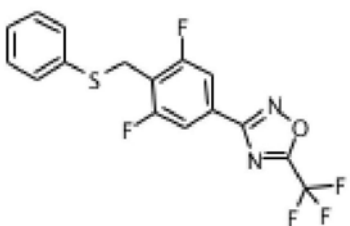
| 条目  | 化合物名称  | 结构   | RT<br>(min) | [M+Z]<br>(测量的) | Mp<br>(°C) |
|-----|--|--|-------------|----------------|------------|
| 1.1 | 3-(4-苯基硫烷基苯基)-5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑             |    | 1.29        | 323(M+1)       | 59 - 62    |
| 1.2 | 3-[4-(4-甲氧基苯基)硫烷基苯基]-5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑      |    | 1.29        | 370(M+18)      | 55 - 60    |
| 1.3 | 3-(4-苄基硫烷基苯基)-5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑             |    | 1.27        | 337(M+H)       | 83 - 87    |
| 1.4 | 3-[4-(2,2,2-三氟乙基硫烷基)苯基]-5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑   |   | 1.18        | 346(M+18)      |            |
| 1.5 | 3-[4-(2-苯基乙基硫烷基)苯基]-5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑       |  | 1.3         | 368(M+18)      |            |
| 1.6 | 3-[4-[(2,6-二氟苯基)甲基硫烷基]苯基]-5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑 |  | 1.27        | 390(M+18)      |            |
| 1.7 | 3-(6-苯基硫烷基-3-吡啶基)-5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑         |  | 1.18        | 324(M+1)       |            |

| 条目   | 化合物名称                                    | 结构   | RT<br>(min) | [M+Z]<br>(测量的) | Mp<br>(°C) |
|------|--|--|-------------|----------------|------------|
| 1.8  | 3-(3-甲基-4-苯基硫烷基-苯基)-5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑   |    | 1.34        | 354(M+18)      |            |
| 1.9  | 3-[4-(4-氟苯基)硫烷基苯基]-5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑    |    | 1.29        | 358(M+18)      | 64 - 67    |
| 1.10 | 3-[4-(2,4-二氟苯基)硫烷基苯基]-5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑 |   | 1.27        | 378(M+18)      | 72 - 80    |
| 1.11 | 3-[4-(2-甲氧基苯基)硫烷基苯基]-5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑  |  | 1.3         | 370(M+18)      |            |
| 1.12 | 3-[4-(2,6-二氟苯基)硫烷基苯基]-5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑 |  | 1.3         | 375(M+18)      | 75 - 85    |
| 1.13 | 3-[4-(苯基硫烷基甲基)苯基]-5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑     |  | 1.3         | 336(M+1)       | 86 - 91    |
| 1.14 | 3-[4-(2-氟苯基)硫烷基苯基]-5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑    |  | 1.31        | 358(M+18)      | 35 - 38    |

[0548]

[0549]

| 条目   | 化合物名称                                     | 结构   | RT<br>(min) | [M+Z]<br>(测量的) | Mp<br>(°C) |
|------|---|--|-------------|----------------|------------|
| 1.15 | 3-[4-[(2-氟苯基)硫烷基甲基]苯基]-5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑 |    | 1.3         | 354(M+1)       | 56 - 61    |
| 1.16 | 3-(4-叔丁基硫烷基苯基)-5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑         |    | 1.35        | 320(M+18)      |            |
| 1.17 | 3-[4-(邻甲苯基硫烷基)苯基]-5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑      |    | 1.34        | 354(M+18)      |            |
| 1.18 | 3-[4-(2-氯苯基)硫烷基苯基]-5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑     |   | 1.31        | 338(M+18)      |            |
| 1.19 | 3-[6-(邻甲苯基硫烷基)-3-吡啶基]-5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑  |  | 1.35        | 334(M+18)      |            |
| 1.20 | 3-[6-(2-氟苯基)硫烷基-3-吡啶基]-5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑 |  | 1.22        | 342(M+1)       |            |
| 1.21 | 3-(6-苄基硫烷基-3-吡啶基)-5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑      |  | 1.29        | 338(M+1)       | 66 - 68    |
| 1.22 | 3-(4-苄基硫烷基-3-甲基-苯基)-5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑    |  | 1.31        | 未检测质量          | 66 - 72    |

| 条目   | 化合物名称                                       | 结构   | RT<br>(min) | [M+Z]<br>(测量的) | Mp<br>(°C) |
|------|---|--|-------------|----------------|------------|
|      | 甲基)-1,2,4-噁二唑                               |  |             |                |            |
| 1.23 | 3-[6-(苯基硫烷基甲基)-3-吡啶基]-5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑    |    | 1.19        | 338(M+1)       | 71 - 78    |
| 1.24 | 3-[3-氟-4-(苯基硫烷基甲基)苯基]-5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑    |   | 1.29        | 354(M+17)      | 50 - 55    |
| 1.25 | 3-[2-氟-4-(苯基硫烷基甲基)苯基]-5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑    |  | 1.32        | 353(M-1)       | 48 - 54    |
| 1.26 | 3-[2,3-二氟-4-(苯基硫烷基甲基)苯基]-5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑 |  | 1.31        | 389(M+17)      | 52 - 58    |
| 1.27 | 3-[3,5-二氟-4-(苯基硫烷基甲基)苯基]-5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑 |  | 1.31        | 389(M+17)      | 50 - 55    |

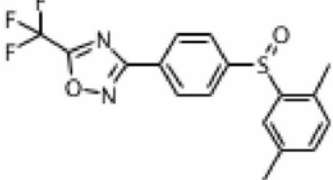
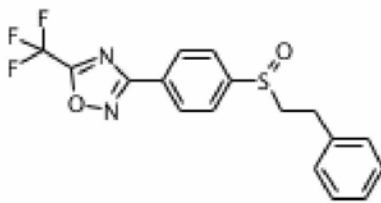
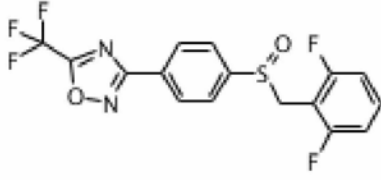
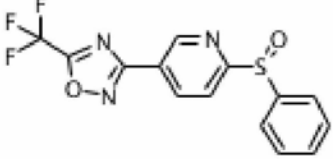
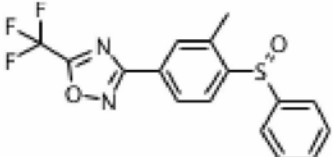
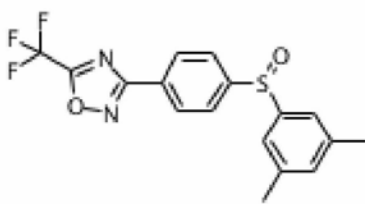
[0550]

[0551] 表T2:具有式(I)的化合物的熔点(mp)数据和/或保留时间(RT)。

[0552]

| 条目  | 化合物名称                                       | 结构 | RT<br>(min) | [M+H]<br>(测量的) | Mp<br>(°C) |
|-----|---|----|-------------|----------------|------------|
| 2.1 | 3-[4-(苯亚磺酰基)苯基]-5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑          |    | 1.0         | 339            | 97 - 106   |
| 2.2 | 3-[4-(4-甲氧基苯基)亚磺酰基苯基]-5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑    |    | 1.03        | 369            | 93 - 98    |
| 2.3 | 3-(4-环己基亚磺酰基苯基)-5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑          |    | 1.09        | 345            | 108 - 114  |
| 2.4 | 3-(4-苄基亚磺酰基苯基)-5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑           |    | 1.04        | 353            | 178 - 181  |
| 2.5 | 3-[4-(2,4-二氟苯基)亚磺酰基苯基]-5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑   |    | 1.09        | 375            | 118 - 123  |
| 2.6 | 3-[4-(2,2,2-三氟乙基亚磺酰基)苯基]-5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑 |    | 0.99        | 345            | 93 - 100   |

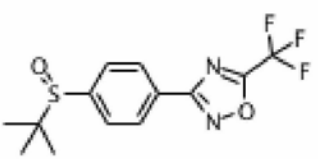
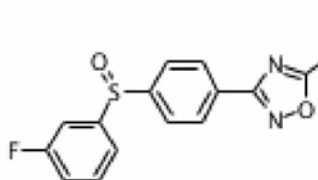
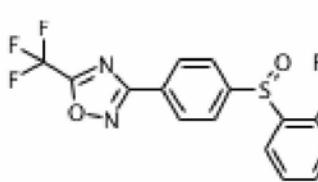
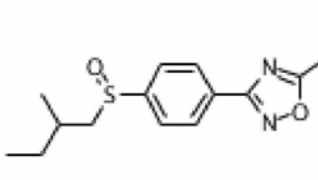
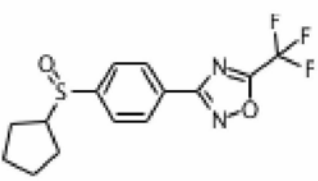
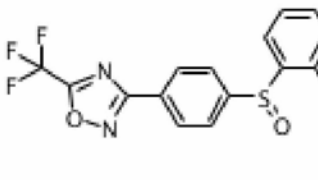
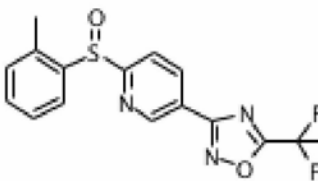
[0553]

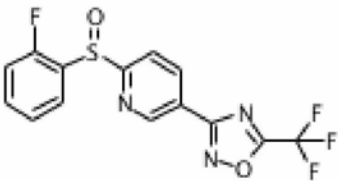
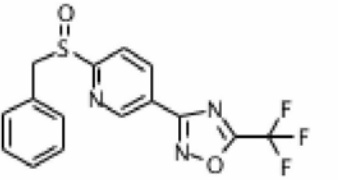
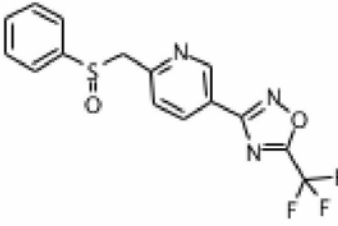
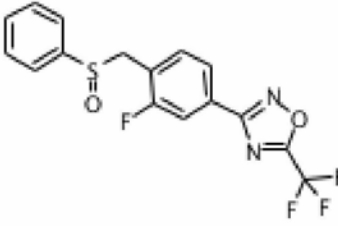
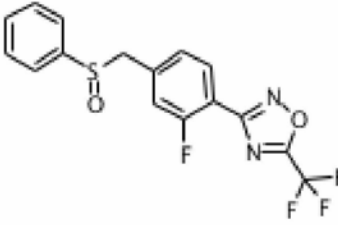
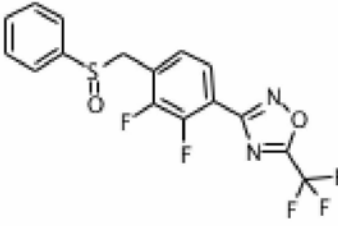
| 条目   | 化合物名称   | 结构   | RT<br>(min) | [M+H]<br>(测量的) | Mp<br>(°C) |
|------|---|--|-------------|----------------|------------|
| 2.7  | 3-[4-(2,5-二甲基苯基)亚磺酰基苯基]-5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑    |    | 1.12        | 367            | 103 - 109  |
| 2.8  | 3-[4-(2-苯基乙基亚磺酰基)苯基]-5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑       |    | 1.07        | 367            | 81 - 85    |
| 2.9  | 3-[4-[(2,6-二氟苯基)甲基亚磺酰基]苯基]-5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑 |   | 1.05        | 389            | 126 - 130  |
| 2.10 | 3-[6-(苯亚磺酰基)-3-吡啶基]-5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑        |  | 1.00        | 340            | 91 - 97    |
| 2.11 | 3-[4-(苯亚磺酰基)-3-甲基-苯基]-5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑      |  | 1.07        | 353            |            |
| 2.12 | 3-[4-(3,5-二甲基苯基)亚磺酰基苯基]-5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑    |  | 1.14        | 367            | 71 - 83    |

[0554]

| 条目   | 化合物名称                                       | 结构 | RT<br>(m<br>in) | [M+H]<br>(测量<br>的) | Mp<br>(°C) |
|------|---|----|-----------------|--------------------|------------|
| 2.13 | 3-[4-(4-氟苯基)亚磺酰基苯基]-5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑      |    | 1.04            | 357                | 94 - 99    |
| 2.14 | 5-(三氟甲基)-3-[4-[4-(三氟甲基)苯基]亚磺酰基苯基]-1,2,4-噁二唑 |    | 1.12            | 407                | 94 - 100   |
| 2.15 | 3-[4-(2-甲氧基苯基)亚磺酰基苯基]-5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑    |    | 1.05            | 369                | 105 - 115  |
| 2.16 | 3-[4-(2,6-二氟苯基)亚磺酰基苯基]-5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑   |    | 1.06            | 375                | 148 - 155  |
| 2.17 | 3-[4-[(2-氟苯基)亚磺酰基甲基]苯基]-5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑  |    | 1.12            | 371                | 108 - 118  |
| 2.18 | 3-[4-(2-氟苯基)亚磺酰基苯基]-5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑      |    | 1.12            | 357                | 116 - 121  |

[0555]

| 条目   | 化合物名称                                       | 结构   | RT<br>(min) | [M+H]<br>(测量的) | Mp<br>(°C) |
|------|---|--|-------------|----------------|------------|
| 2.19 | 3-(4-叔丁基亚磺酰基苯基)-5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑          |    | 1.06        | 319            |            |
| 2.20 | 3-[4-(3-氟苯基)亚磺酰基苯基]-5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑      |    | 1.05        | 357            | 103 - 111  |
| 2.21 | 5-(三氟甲基)-3-[4-[2-(三氟甲基)苯基]亚磺酰基苯基]-1,2,4-噁二唑 |    | 1.18        | 407            | 80 - 86    |
| 2.22 | 3-[4-(2-甲基丁基亚磺酰基)苯基]-5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑     |   | 1.08        | 333            | 38 - 43    |
| 2.23 | 3-(4-环戊基亚磺酰基苯基)-5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑          |  | 1.04        | 331            |            |
| 2.24 | 3-[4-(邻甲苯基亚磺酰基)苯基]-5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑       |  | 1.07        | 353            | 100 - 103  |
| 2.25 | 3-[6-(邻甲苯基亚磺酰基)-3-吡啶基]-5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑   |  | 1.11        | 354            | 103 - 105  |

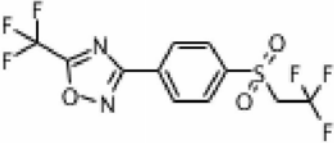
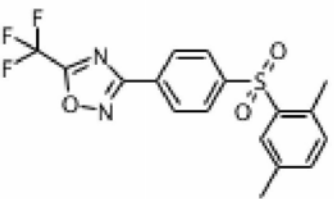
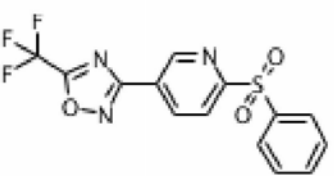
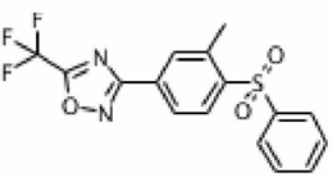
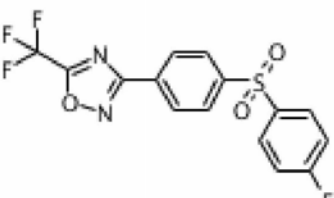
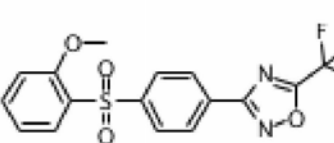
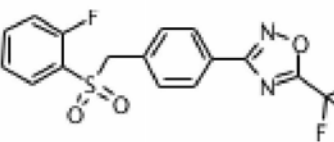
| 条目   | 化合物名称  | 结构   | RT<br>(min) | [M+H]<br>(测量的) | Mp<br>(°C) |
|------|--|--|-------------|----------------|------------|
| 2.26 | 3-[6-(2-氟苯基)亚磺酰基-3-吡啶基]-5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑   |    | 1.06        | 358            | 92 - 95    |
| 2.27 | 3-(6-苄基亚磺酰基-3-吡啶基)-5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑        |    | 1.06        | 354            | 122 - 125  |
| 2.28 | 3-[6-(苯亚磺酰基甲基)-3-吡啶基]-5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑     |   | 0.93        | 354(M+1)       | 116 - 120  |
| 2.29 | 3-[4-(苯亚磺酰基甲基)-3-氟-苯基]-5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑    |  | 1.06        | 371(M+1)       | 116 - 120  |
| 2.30 | 3-[4-(苯亚磺酰基甲基)-2-氟-苯基]-5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑    |  | 1.12        | 371(M+1)       | 149 - 156  |
| 2.31 | 3-[4-(苯亚磺酰基甲基)-2,3-二氟-苯基]-5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑 |  | 1.05        | 389(M+1)       | 163 - 167  |

[0556]

| 条目     | 化合物名称   | 结构 | RT<br>(min) | [M+H]<br>(测量的) | Mp<br>(°C) |
|--------|---|----|-------------|----------------|------------|
| [0557] | 2.32 3-[4-(苯亚磺酰基甲基)-3,5-二氟-苯基]-5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑 |    | 1.08        | 387(M-1)       | 120 - 125  |

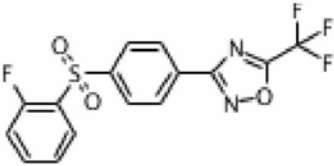
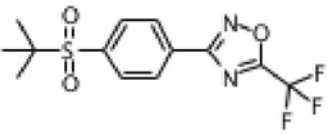
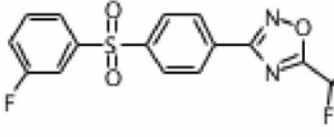
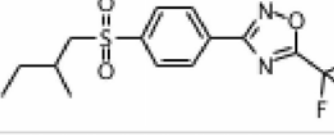
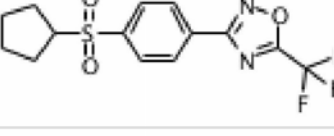
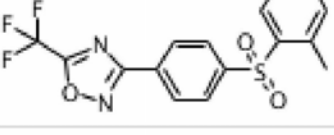
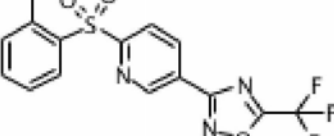
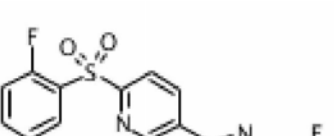
[0558] 表T3:具有式(I)的化合物的熔点(mp)数据和/或保留时间(RT)。

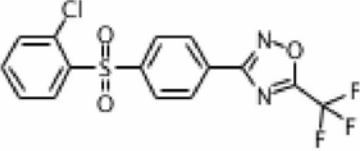
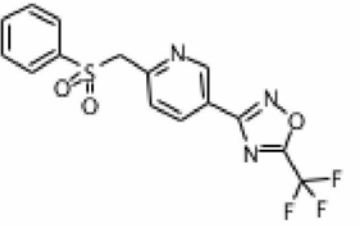
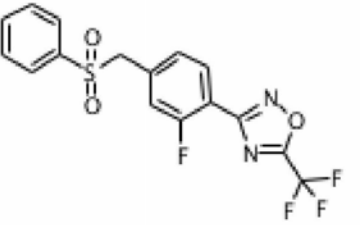
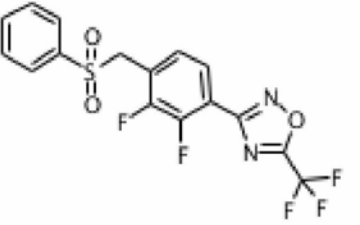
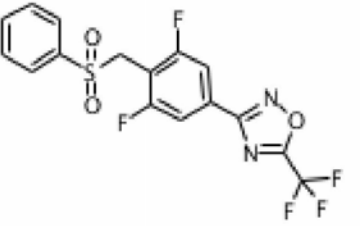
| 条目     | 化合物名称  | 结构 | RT<br>(min) | [M+Z]<br>(测量的) | Mp<br>(°C) |
|--------|--|----|-------------|----------------|------------|
|        | 3.1 3-[4-(苯磺酰基)苯基]-5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑        |    | 1.08        | 355(M+1)       | 128 - 132  |
| [0559] | 3.2 3-[4-(4-甲氧基苯基)磺酰基苯基]-5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑  |    | 1.09        | 385(M+1)       | 108 - 116  |
|        | 3.3 3-(4-环己基磺酰基苯基)-5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑        |    | 1.13        | 361(M+1)       | 110 - 116  |
|        | 3.4 3-[4-(2,4-二氟苯基)磺酰基苯基]-5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑 |    | 1.11        | 410(M+18)      | 135 - 140  |

| 条目   | 化合物名称                                      | 结构   | RT<br>(min) | [M+Z]<br>(测量的) | Mp<br>(°C) |
|------|--|--|-------------|----------------|------------|
| 3.5  | 3-[4-(2,2,2-三氟乙基磺酰基)苯基]-5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑 |    | 1.04        | 未检测质量          | 117 - 122  |
| 3.6  | 3-[4-(2,5-二甲基苯基)磺酰基苯基]-5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑  |    | 1.17        | 383(M+1)       | 118 - 125  |
| 3.7  | 3-[6-(苯磺酰基)-3-吡啶基]-5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑      |    | 1.01        | 356(M+1)       | 124 - 129  |
| 3.8  | 3-[4-(苯磺酰基)-3-甲基-苯基]-5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑    |  | 1.13        | 369(M+1)       | 117 - 124  |
| 3.9  | 3-[4-(4-氟苯基)磺酰基苯基]-5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑      |  | 1.10        | 未检测质量          | 144 - 149  |
| 3.10 | 3-[4-(2-甲氧基苯基)磺酰基苯基]-5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑    |  | 1.07        | 385(M+1)       | 119 - 123  |
| 3.11 | 3-[4-[(2-氟苯基)磺酰基甲基]苯基]-5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑  |  | 1.11        | 未检测质量          | 150 - 154  |

[0560]

[0561]

| 条目   | 化合物名称                                     | 结构   | RT<br>(min) | [M+Z]<br>(测量的) | Mp<br>(°C) |
|------|---|--|-------------|----------------|------------|
| 3.12 | 3-[4-(2-氟苯基)磺酰基苯基]-5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑     |    | 1.14        | 373(M+1)       | 140 - 147  |
| 3.13 | 3-(4-叔丁基磺酰基苯基)-5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑         |    | 1.11        | 335(M+1)       | 133 - 136  |
| 3.14 | 3-[4-(3-氟苯基)磺酰基苯基]-5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑     |    | 1.1         | 390(M+1)<br>8) | 136 - 143  |
| 3.15 | 3-[4-(2-甲基丁基磺酰基)苯基]-5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑    |   | 1.12        | 366(M+1)<br>8) | 75 - 80    |
| 3.16 | 3-(4-环戊基磺酰基苯基)-5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑         |  | 1.08        | 364(M+1)<br>8) | 85 - 92    |
| 3.17 | 3-[4-(邻甲苯基磺酰基)苯基]-5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑      |  | 1.12        | 369(M+1)       | 109 - 115  |
| 3.18 | 3-[6-(邻甲苯基磺酰基)-3-吡啶基]-5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑  |  | 1.13        | 387(M+1)<br>8) | 66 - 68    |
| 3.19 | 3-[6-(2-氟苯基)磺酰基-3-吡啶基]-5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑 |  | 1.07        | 374(M+1)       | 145 - 151  |

| 条目          | 化合物名称                                       | 结构   | RT<br>(min) | [M+Z]<br>(测量的) | Mp<br>(°C) |
|-------------|---|--|-------------|----------------|------------|
| 3.20        | 3-[4-(2-氯苯基)磺酰基苯基]-5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑       |    | 1.13        | 405(M+17)      | 127 - 135  |
| 3.21        | 3-[6-(苯磺酰基甲基)-3-吡啶基]-5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑     |    | 0.98        | 370(M-1)       | 160 - 166  |
| [0562] 3.22 | 3-[4-(苯磺酰基甲基)-2-氟-苯基]-5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑    |   | 1.14        | 385(M-1)       | 172 - 178  |
| 3.23        | 3-[4-(苯磺酰基甲基)-2,3-二氟-苯基]-5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑 |  | 1.08        | 403(M-1)       | 187 - 191  |
| 3.24        | 3-[4-(苯磺酰基甲基)-3,5-二氟-苯基]-5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑 |  | 1.1         | 403(M-1)       | 135 - 140  |

[0563] 生物学实例:

[0564] 在孔板中叶圆片测试的一般实例:

[0565] 从生长于温室中的植物上切割不同植物物种的叶圆片或叶段。将切割的叶圆片或叶段置于多孔板(24孔规格)中的水琼脂上。在接种之前(预防性)或之后(治疗性),将叶圆片用测试溶液喷雾。将待测试的化合物制备成DMSO溶液(最大10mg/ml),将其在就要喷雾之前用0.025% Tween20稀释至适当浓度。根据对应的测试系统,在限定的条件(温度、相对湿度、光等)下孵育接种的叶圆片或叶段。取决于病害系统,接种3至14天之后,进行疾病水平

的单评估。然后计算相对于未处理的检验叶圆片或叶段的疾病控制百分比。

[0566] 在孔板中液体培养测试的一般实例:

[0567] 将真菌的菌丝体片段或分生孢子(从真菌的液体培养物或从低温储存物新鲜制备)直接混入营养肉汤中。将测试化合物(最大10mg/ml)的DMSO溶液通过因子50用0.025%的Tween20进行稀释,并且将10 $\mu$ l的这种溶液用移液管移取到微量滴定板(96孔规格)中。然后将包含该真菌孢子/菌丝体片段的营养肉汤添加到其中,从而给出测试化合物的终浓度。将测试板在24 $^{\circ}$ C和96%相对湿度的黑暗中进行孵育。取决于病害系统,2至7天之后通过光度法测定真菌生长的抑制,并且计算相对于未处理的检验物而言的抗真菌活性百分比。

[0568] 实例1:针对小麦隐匿柄锈菌的杀真菌活性/小麦/叶圆片预防法(褐锈病)

[0569] 将小麦叶段栽培品种Kanzler置于多孔板(24孔规格)的琼脂上,并且用稀释在水中的配制的测试化合物喷雾。在施用后1天,用真菌的孢子悬浮液接种叶圆片。在气候室中,在12小时照明/12小时黑暗的光方案下,在19 $^{\circ}$ C和75%相对湿度(rh)下孵育经接种的叶段,并且化合物活性被评估为,在未处理的检验叶段中出现适当水平的疾病损害时(施用后7至9天),与未处理的相比的疾病控制百分比。

[0570] 在这一测试中,当在相同条件下与示出广泛的疾病发展的未处理的对照叶圆片相比时,在施用的配制品中以下化合物在200ppm下给出至少80%的疾病控制。

[0571] 化合物(来自表T1) 1.1、1.2、1.5、1.14、1.23、和1.26。

[0572] 化合物(来自表T2) 2.1、2.2、2.3、2.5、2.6、2.7、2.8、2.10、2.11、2.12、2.13、2.14、2.15、2.16、2.18、2.19、2.20、2.23、2.24、2.25、2.26、2.28、和2.31。

[0573] 化合物(来自表T3) 3.1、3.2、3.7、3.9、3.10、3.14、3.16、3.17、3.18、和3.19。

[0574] 实例2:针对小麦隐匿柄锈菌的杀真菌活性/小麦/叶圆片治疗法(褐锈病)

[0575] 将小麦叶段栽培品种Kanzler置于多孔板(24孔规格)内的琼脂上。然后用真菌的孢子悬浮液接种叶段。在19 $^{\circ}$ C和75%相对湿度下,在黑暗中储存板。在接种后1天,施用在水中稀释的经配制的测试化合物。在气候室中,在12小时照明/12小时黑暗的光方案下,在19 $^{\circ}$ C和75%相对湿度下孵育叶段,并且化合物活性被评估为,在未处理的检验叶段中出现适当水平的疾病损害时(施用后6至8天),与未处理的相比的疾病控制百分比。

[0576] 在这一测试中,当在相同条件下与示出广泛的疾病发展的未处理的对照叶圆片相比时,在施用的配制品中以下化合物在200ppm下给出至少80%的疾病控制。

[0577] 化合物(来自表T1) 1.1、1.2、1.5、1.7、1.12、1.14、1.15、1.23、和1.26。

[0578] 化合物(来自表T2) 2.1、2.2、2.3、2.5、2.6、2.8、2.10、2.12、2.13、2.15、2.19、2.22、2.23、2.24、和2.26、2.28、和2.32。

[0579] 化合物(来自表T3) 3.1和3.16。

[0580] 实例3:针对豆薯层锈菌的杀真菌活性/大豆/叶圆片预防法(亚洲大豆锈病)

[0581] 将大豆叶圆片置于多孔板(24孔规格)中的水琼脂上,并且用稀释于水中的配制的测试化合物进行喷雾。施用后一天,通过在下部叶表面喷雾孢子悬浮液来接种叶圆片。在气候室中,在黑暗中以20 $^{\circ}$ C和75%rh下的24-36小时的孵育期之后,用12h照明/天和75%rh将叶圆片保持在20 $^{\circ}$ C。当在未处理的检验叶圆片中出现适当水平的疾病损害时(施用后12至14天),将化合物的活性评估为与未处理的相比的疾病控制百分比。

[0582] 在这一测试中,当在相同条件下与示出广泛的疾病发展的未处理的对照叶圆片相

比时,在施用的配制品中以下化合物在200ppm下给出至少80%的疾病控制。

[0583] 化合物(来自表T1) 1.1、1.2、1.4、1.5、1.6、1.7、1.9、1.10、1.11、1.12、1.13、1.14、1.15、1.17、1.18、和1.20、1.24、1.25、和1.26。

[0584] 化合物(来自表T2) 2.1、2.2、2.3、2.5、2.6、2.7、2.8、2.9、2.10、2.11、2.12、2.13、2.15、2.16、2.17、2.18、2.19、2.20、2.21、2.22、2.23、2.25、2.28、2.29、2.20、2.31、和2.32。

[0585] 化合物(来自表T3) 3.1、3.2、3.3、3.4、3.7、3.9、3.11、3.12、3.14、3.16、3.20、3.21、3.22、3.23、和3.24。

[0586] 实例4:针对瓜类小丛壳(瓜类刺盘孢)液体培养物的杀真菌活性/黄瓜/预防法(炭疽病)

[0587] 将来自低温储存的真菌分生孢子直接混入营养肉汤(PDB-马铃薯右旋糖肉汤)中。在将测试化合物的(DMSO)溶液置于微量滴定板(96孔规格)中之后,添加含有真菌孢子的营养肉汤。将测试板在24℃孵育并且在施用后3至4天通过光度法测量对生长的抑制。

[0588] 在这一测试中,当在相同条件下与示出广泛的疾病发展的未处理的对照相比时,在施用的配制品中以下化合物在20ppm下给出至少80%的疾病控制。

[0589] 化合物(来自表T1) 1.1、1.2、1.5、1.7、1.10、1.12、1.16、1.19、1.20、和1.21、1.23、1.24、1.25、1.26、和1.27。

[0590] 化合物(来自表T2) 2.1、2.2、2.3、2.4、2.5、2.6、2.7、2.8、2.9、2.10、2.11、2.12、2.14、2.17、2.18、2.19、2.20、2.22、2.23、2.24、2.25、2.26、2.27、2.28、2.29、2.31、和2.32。

[0591] 化合物(来自表T3) 3.1、3.2、3.3、3.4、3.5、3.6、3.7、3.8、3.12、3.13、3.14、3.15、3.16、3.17、3.18、3.19、3.20、和3.21。