

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C07D 471/04 (2006.01)

A01N 43/90 (2006.01)



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200480020751.4

[43] 公开日 2006 年 8 月 30 日

[11] 公开号 CN 1826341A

[22] 申请日 2004.7.15

[21] 申请号 200480020751.4

[30] 优先权

[32] 2003.7.18 [33] DE [31] 10332790.8

[86] 国际申请 PCT/EP2004/007924 2004.7.15

[87] 国际公布 WO2005/010000 德 2005.2.3

[85] 进入国家阶段日期 2006.1.18

[71] 申请人 巴斯福股份公司

地址 德国路德维希港

[72] 发明人 O·瓦格纳 T·格尔特

C·布莱特纳 M·格韦尔

W·格拉门奥斯 A·吉普瑟

B·米勒 J·莱茵海默

P·舍费尔 F·席韦克

A·施沃格勒尔

J·托尔莫艾布拉斯科 A·埃克斯

J-B·斯皮克曼 M·拉克

R·施蒂尔 M·舍勒尔

S·施特拉特曼 U·舍夫尔

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 刘金辉 林柏楠

权利要求书 5 页 说明书 50 页

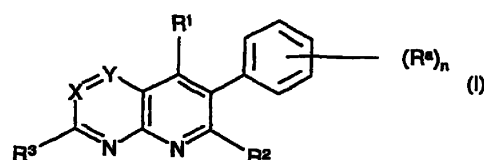
[54] 发明名称

芳基稠合的 3-芳基吡啶化合物及其在防治病原性真菌中的用途

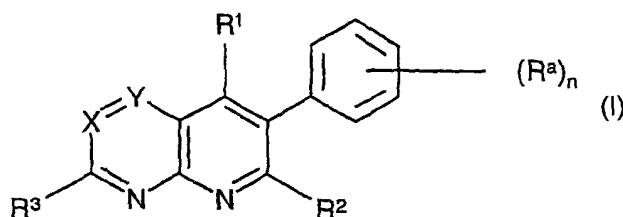
[57] 摘要

本发明涉及通式 I 的双环化合物, 其中 X、Y 相互独立地代表 N 或 C-R⁴; n 代表 1、2、3、4 或 5; R^a代表卤素、氰基、C₁-C₆烷基、C₁-C₆烷氧基、C₁-C₆卤代烷基、C₁-C₆卤代烷氧基、C₂-C₆链烯基、C₂-C₆链烯氧基或 C(O)R⁵; R¹代表卤素、氰基、C₁-C₆烷基、C₁-C₆卤代烷基、C₂-C₆链烯基、C₂-C₆炔基、任选被烷基和/或卤素单或多取代的 C₃-C₈环烷基、任选被烷基和/或卤素单或多取代的 C₅-C₈环烯基、OR⁶、SR⁶或 NR⁷R⁸; R²代表卤素、氰基、C₁-C₆烷基、C₁-C₆卤代烷基、C₂-C₆链烯基、C₂-C₆炔基、任选被烷基和/或卤素单或多取代的 C₃-C₈环烷基、任选被烷基和/或卤素单或多取代的 C₅-C₈环烯基、OR⁶、SR⁶或 NR⁷R⁸; 以及 R³代表氢、C₁-C₆烷基、C₁-C₆卤代烷基或任

选被烷基和/或卤素单或多取代的 C₃-C₆环烷基。本发明还涉及所述化合物(I)的可农用盐、含有至少一种通式(I)化合物和/或一种(I)的可农用盐以及至少一种液体或固体载体物质的植物保护试剂以及一种防治植物病原性真菌的方法。



1. 式 I 的双环化合物或其可农用盐:



其中,

X、Y 相互独立地为 N 或 C-R⁴;

n 为 1、2、3、4 或 5;

R^a 为卤素、氰基、C₁-C₆ 烷基、C₁-C₆ 烷氧基、C₁-C₆ 卤代烷基、C₁-C₆ 卤代烷氧基、C₂-C₆ 链烯基、C₂-C₆ 链烯氧基或 C(O)R⁵;

R¹ 为卤素、氰基、C₁-C₆ 烷基、C₁-C₆ 卤代烷基、C₂-C₆ 链烯基、C₂-C₆ 炔基、任选被烷基和/或卤素单或多取代的 C₃-C₈ 环烷基、任选被烷基和/或卤素单或多取代的 C₅-C₈ 环烯基、OR⁶、SR⁶ 或 NR⁷R⁸;

R² 为卤素、氰基、C₁-C₆ 烷基、C₁-C₆ 卤代烷基、C₂-C₆ 链烯基、C₂-C₆ 炔基、任选被烷基和/或卤素单或多取代的 C₃-C₈ 环烷基、任选被烷基和/或卤素单或多取代的 C₅-C₈ 环烯基、OR⁶、SR⁶ 或 NR⁷R⁸;

R³ 为氢、C₁-C₆ 烷基、C₁-C₆ 卤代烷基或任选被烷基和/或卤素单或多取代的 C₃-C₆ 环烷基;

R⁴ 为氢、卤素、C₁-C₆ 烷基、C₁-C₆ 卤代烷基或任选被烷基和/或卤素单或多取代的 C₃-C₆ 环烷基;

R⁵ 为氢、OH、C₁-C₆ 烷基、C₁-C₆ 烷氧基、C₁-C₆ 卤代烷基、C₁-C₆ 卤代烷氧基、C₂-C₆ 链烯基、C₁-C₆ 烷基氨基或二 C₁-C₆ 烷基氨基、吡啶-1-基、吡咯烷-1-基或吗啉-4-基;

R⁶ 为氢、C₁-C₆ 烷基、C₁-C₆ 卤代烷基、苯基-C₁-C₄ 烷基、C₂-C₆ 链烯基或 COR⁹, 其中在苯基-C₁-C₄ 烷基中的苯基可以被卤素、烷基或烷氧基单或多取代;

R⁷、R⁸ 相互独立地为氢、C₁-C₁₀ 烷基、C₂-C₁₀ 链烯基、C₄-C₁₀ 链二烯基、

C₂-C₁₀ 炔基、C₃-C₈ 环烷基、C₅-C₈ 环烯基、C₅-C₁₀ 双环烷基、苯基、苯基-C₁-C₄ 烷基、萘基、可具有 1、2 或 3 个选自 N、O 和 S 的杂原子作为环成员的 5 或 6 元饱和或部分不饱和杂环或可具有 1、2 或 3 个选自 N、O 和 S 的杂原子作为环成员的 5 或 6 元芳族杂环，

其中作为 R⁷、R⁸ 提到的基团可以被部分或完全卤代和/或可以具有 1、2 或 3 个基团 R^b，其中

R^b 选自氰基、硝基、OH、C₁-C₆ 烷基、C₁-C₆ 烷氧基、C₁-C₆ 卤代烷基、C₁-C₆ 卤代烷氧基、C₁-C₆ 烷基硫基、C₂-C₆ 链烯基、C₂-C₆ 链烯氧基、C₂-C₆ 炔基、C₂-C₆ 炔氧基、C₁-C₆ 烷基氨基、二 C₁-C₆ 烷基氨基、吡啶-1-基、吡咯烷-1-基或吗啉-4-基；

R⁷ 和 R⁸ 与它们所连接的氮原子一起还可以形成 5、6 或 7 元饱和或不饱和杂环，所述杂环可具有 1、2、3 或 4 个选自 O、S、N 和 NR¹⁰ 的其他杂原子作为环成员且可被部分或完全卤代并且可具有 1、2 或 3 个基团 R^b；和

R⁹、R¹⁰ 相互独立地为氢或 C₁-C₆ 烷基；

但不包括如下两种化合物：其中若 Y 和 X 同时各自为 C-R⁴，R¹ 为 OH 的式 I 化合物和 2,4-二氯-3-(邻甲氧基苯基)-1,8-二氮杂萘。

2. 根据权利要求 1 的式 I 化合物，其中 Y 和 X 各自为 C-R⁴。

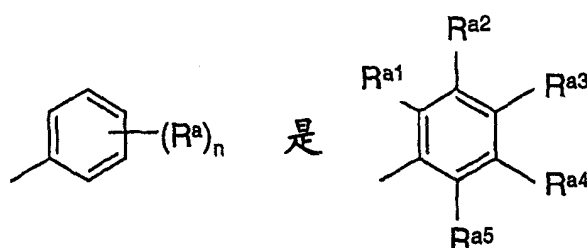
3. 根据权利要求 1 的式 I 化合物，其中 Y 为 N 且 X 为 C-R⁴。

4. 根据权利要求 1 的式 I 化合物，其中 Y 为 C-R⁴ 且 X 为 N。

5. 根据前述权利要求中任一项的式 I 化合物，其中 R⁴ 为氢、C₁-C₆ 烷基或 C₁-C₆ 卤代烷基。

6. 根据前述权利要求中任一项的式 I 化合物，其中 n 为 2、3、4 或 5。

7. 根据前述权利要求中任一项的式 I 化合物，其中基团



其中 R^{a1} 为氟、氯、三氟甲基或甲基;

R^{a2} 为氢或氟;

R^{a3} 为氢、氟、氯、氰基、 C_1 - C_4 烷基、 C_1 - C_4 烷氧基或 C_1 - C_4 烷氧羰基;

R^{a4} 为氢、氯或氟;

R^{a5} 为氢、氟、氯、 C_1 - C_4 烷基或 C_1 - C_4 烷氧基。

8. 根据前述权利要求中任一项的式 I 化合物, 其中 R^1 为其中基团 R^7 、 R^8 中至少一个不为氢的基团 NR^7R^8 。

9. 根据权利要求 8 的式 I 化合物, 其中

R^7 为 C_1 - C_6 烷基、任选被烷基和/或卤素单或多取代的 C_3 - C_8 环烷基、 C_1 - C_6 卤代烷基、苯基- C_1 - C_4 烷基、 C_2 - C_6 链烯基或 C_2 - C_6 炔基;

R^8 为氢、 C_1 - C_6 烷基或 C_2 - C_6 链烯基; 或

R^7 、 R^8 与它们所连接的氮原子一起为饱和或部分不饱和的 5、6 或 7 元氮杂环, 所述杂环可具有 1 个选自 O、S 和 NR^{10} 的其他杂原子作为环成员且可具有 1 或 2 个选自 C_1 - C_6 烷基、 C_1 - C_6 卤代烷基、卤素和羟基的取代基, 其中 R^{10} 如权利要求 1 所定义。

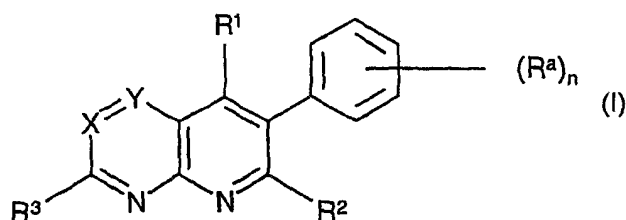
10. 根据权利要求 1 的式 I 化合物, 其中 R^1 为羟基且基团 Y 或 X 之一为 N。

11. 根据权利要求 1-7 中任一项的式 I 化合物, 其中 R^1 为卤素。

12. 根据权利要求 1 的化合物, 其中 R^2 为羟基, Y 为 $C-R^4$ 且 X 为 $C-R^4$ 或 N。

13. 根据权利要求 1-11 中任一项的化合物, 其中 R^2 为卤素、 C_1 - C_6 烷基或 C_1 - C_6 卤代烷基。

14. 式 I 化合物或其可农用盐在防治植物病原性真菌中的用途:



其中,

X、Y 相互独立地为 N 或 $C-R^4$;

n 为 1、2、3、4 或 5;

R^a 为卤素、氰基、 C_1 - C_6 烷基、 C_1 - C_6 烷氧基、 C_1 - C_6 卤代烷基、 C_1 - C_6 卤代烷氧基、 C_2 - C_6 链烯基、 C_2 - C_6 链烯氧基或 $C(O)R^5$;

R^1 为卤素、氰基、 C_1 - C_6 烷基、 C_1 - C_6 卤代烷基、 C_2 - C_6 链烯基、 C_2 - C_6 炔基、任选被烷基和/或卤素单或多取代的 C_3 - C_8 环烷基、任选被烷基和/或卤素单或多取代的 C_5 - C_8 环烯基、 OR^6 、 SR^6 或 NR^7R^8 ;

R^2 为卤素、氰基、 C_1 - C_6 烷基、 C_1 - C_6 卤代烷基、 C_2 - C_6 链烯基、 C_2 - C_6 炔基、任选被烷基和/或卤素单或多取代的 C_3 - C_8 环烷基、任选被烷基和/或卤素单或多取代的 C_5 - C_8 环烯基、 OR^6 、 SR^6 或 NR^7R^8 ;

R^3 为氢、 C_1 - C_6 烷基、 C_1 - C_6 卤代烷基或任选被烷基和/或卤素单或多取代的 C_3 - C_6 环烷基;

R^4 为氢、卤素、 C_1 - C_6 烷基、 C_1 - C_6 卤代烷基或任选被烷基和/或卤素单或多取代的 C_3 - C_6 环烷基;

R^5 为氢、OH、 C_1 - C_6 烷基、 C_1 - C_6 烷氧基、 C_1 - C_6 卤代烷基、 C_1 - C_6 卤代烷氧基、 C_2 - C_6 链烯基、 C_1 - C_6 烷基氨基或二 C_1 - C_6 烷基氨基、吡啶-1-基、吡咯烷-1-基或吗啉-4-基;

R^6 为氢、 C_1 - C_6 烷基、 C_1 - C_6 卤代烷基、苯基- C_1 - C_4 烷基、 C_2 - C_6 链烯基或 COR^9 , 其中在苯基- C_1 - C_4 烷基中的苯基可以被卤素、烷基或烷氧基单或多取代;

R^7 、 R^8 相互独立地为氢、 C_1 - C_{10} 烷基、 C_2 - C_{10} 链烯基、 C_4 - C_{10} 链二烯基、 C_2 - C_{10} 炔基、 C_3 - C_8 环烷基、 C_5 - C_8 环烯基、 C_5 - C_{10} 双环烷基、苯基、苯基- C_1 - C_4 烷基、萘基、可具有 1、2 或 3 个选自 N、O 和 S 的杂原子作为环成员的 5 或 6 元饱和或部分不饱和杂环或可具有 1、2 或 3 个选自 N、O 和 S 的杂原子作为环成员的 5 或 6 元芳族杂环,

其中作为 R^7 、 R^8 提到的基团可以被部分或完全卤代和/或可具有 1、2 或 3 个基团 R^b , 其中

R^b 选自氰基、硝基、OH、 C_1 - C_6 烷基、 C_1 - C_6 烷氧基、 C_1 - C_6 卤代烷基、 C_1 - C_6 卤代烷氧基、 C_1 - C_6 烷基硫基、 C_2 - C_6 链烯基、 C_2 - C_6 链烯氧基、 C_2 - C_6 炔基、 C_2 - C_6 炔氧基、 C_1 - C_6 烷基氨基、二 C_1 - C_6 烷基氨基、吡

啉-1-基、吡咯烷-1-基或吗啉-4-基;

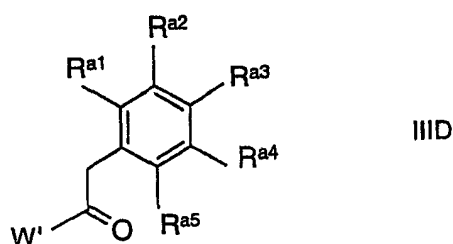
R^7 和 R^8 与它们所连接的氮原子一起还可以形成 5、6 或 7 元饱和或不饱和杂环, 所述杂环可具有 1、2、3 或 4 个选自 O、S、N 和 NR^{10} 的其他杂原子作为环成员且可被部分或完全卤代并且可具有 1、2 或 3 个基团 R^b ;
和

R^9 、 R^{10} 相互独立地为氢或 C_1 - C_6 烷基。

15. 一种防治植物病原性真菌的方法, 包括用有效量的根据权利要求 14 的式 I 化合物和/或式 I 化合物的可农用盐处理真菌或需要防止真菌侵袭的材料、植物、土壤或种子。

16. 一种防治植物病原性真菌的组合物, 包含至少一种根据权利要求 14 的式 I 化合物和/或式 I 化合物的可农用盐以及至少一种液体或固体载体。

17. 式 IIID 的酮:



其中,

W' 为 C_1 - C_6 烷基、 C_1 - C_6 卤代烷基、 C_2 - C_6 链烯基、 C_2 - C_6 炔基、任选被烷基和/或卤素单或多取代的 C_3 - C_8 环烷基、任选被烷基和/或卤素单或多取代的 C_5 - C_8 环烯基;

R^{a1} 为氟、氯、三氟甲基或甲基;

R^{a2} 为氢或氟;

R^{a3} 为氢、氟、氯、氰基、 C_1 - C_4 烷基、 C_1 - C_4 烷氧基或 C_1 - C_4 烷氧羰基;

R^{a4} 为氢、氯或氟;

R^{a5} 为氢、氟、氯、 C_1 - C_4 烷基或 C_1 - C_4 烷氧基。

芳基稠合的 3-芳基吡啶化合物及其在防治 病原性真菌中的用途

本发明涉及新的芳基稠合的 3-芳基吡啶化合物及其在防治有害真菌中的用途以及包含该类化合物作为活性组分的作物保护组合物。

EP-A 71792、US 5,994,360、EP-A 550113 和 WO 02/48151 描述了具有杀真菌活性的吡唑并[1,5-a]嘧啶和三唑并[1,5a]嘧啶，它们在嘧啶环的 5 位带有任选取代的苯基。由 WO 03/022850 已知具有杀真菌作用的咪唑并[1,2-a]嘧啶。

原则上讲，一直需要新的具有杀真菌活性的化合物以拓宽活性谱并防止可能形成对已知杀真菌剂的耐药性。新的活性化合物应在尽可能低的施用率下杀灭有害真菌并降低或甚至在更好的情况下防止它们的再产生。此外，活性化合物应被有用植物充分耐受，即它们应对有用植物几乎不产生损害。

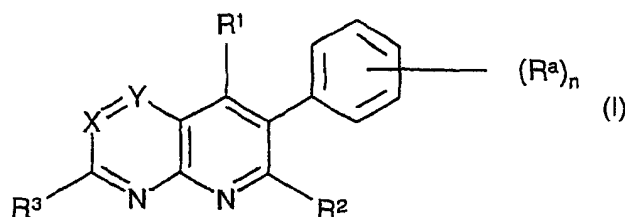
US 5,801,183 和 WO 96/22990 将在 3 位带有任选取代的苯基的 2,4-二羟基-1,8-二氮杂萘描述为甘氨酸/NMDA 受体拮抗剂的氮杂类似物。

由 J. of Heterocyclic Chemistry, 30, 1993, 909-912 已知化合物 4-羟基-3-(邻甲氧基苯基)-1,8-二氮杂萘-2(1H)-酮和 2,4-二氯-3-(邻甲氧基苯基)-1,8-二氮杂萘，并且由 Chem. Ber. 111, 2813-2824(1978)已知 4-羟基-3-(4-甲氧基苯基)-1,8-二氮杂萘-2(1H)-酮、4-羟基-3-(4-甲基苯基)-1,8-二氮杂萘-2(1H)-酮、4-羟基-3-(3-甲基苯基)-1,8-二氮杂萘-2(1H)-酮和 4-羟基-3-(2-甲基苯基)-1,8-二氮杂萘-2(1H)-酮。

考虑到可能形成耐药性和拓宽活性谱，最令人感兴趣的是提供新的活性化合物。

因此，本发明的目的是提供尤其在低施用率下具有良好杀真菌活性和/

或与有用植物具有良好相容性的新化合物。该目的由式 I 的双环，即芳基稠合的 3-芳基吡啶化合物或化合物 I 的可农用盐实现：



其中，

X、Y 相互独立地为 N 或 C-R⁴；

n 为 1、2、3、4 或 5；

R^a 为卤素、氰基、C₁-C₆ 烷基、C₁-C₆ 烷氧基、C₁-C₆ 卤代烷基、C₁-C₆ 卤代烷氧基、C₂-C₆ 链烯基、C₂-C₆ 链烯氧基或 C(O)R⁵；

R¹ 为卤素、氰基、C₁-C₆ 烷基、C₁-C₆ 卤代烷基、C₂-C₆ 链烯基、C₂-C₆ 炔基、任选被烷基和/或卤素单或多取代的 C₃-C₈ 环烷基、任选被烷基和/或卤素单或多取代的 C₅-C₈ 环烯基、OR⁶、SR⁶ 或 NR⁷R⁸；

R² 为卤素、氰基、C₁-C₆ 烷基、C₁-C₆ 卤代烷基、C₂-C₆ 链烯基、C₂-C₆ 炔基、任选被烷基和/或卤素单或多取代的 C₃-C₈ 环烷基、任选被烷基和/或卤素单或多取代的 C₅-C₈ 环烯基、OR⁶、SR⁶ 或 NR⁷R⁸；

R³ 为氢、C₁-C₆ 烷基、C₁-C₆ 卤代烷基或任选被烷基和/或卤素单或多取代的 C₃-C₆ 环烷基；

R⁴ 为氢、卤素、C₁-C₆ 烷基、C₁-C₆ 卤代烷基或任选被烷基和/或卤素单或多取代的 C₃-C₆ 环烷基；

R⁵ 为氢、OH、C₁-C₆ 烷基、C₁-C₆ 烷氧基、C₁-C₆ 卤代烷基、C₁-C₆ 卤代烷氧基、C₂-C₆ 链烯基、C₁-C₆ 烷基氨基或二 C₁-C₆ 烷基氨基、哌啶-1-基、吡咯烷-1-基或吗啉-4-基；

R⁶ 为氢、C₁-C₆ 烷基、C₁-C₆ 卤代烷基、苯基-C₁-C₄ 烷基、C₂-C₆ 链烯基或 COR⁹，其中在苯基-C₁-C₄ 烷基中的苯基可以被卤素、烷基或烷氧基单或多取代；

R⁷、R⁸ 相互独立地为氢、C₁-C₁₀ 烷基、C₂-C₁₀ 链烯基、C₄-C₁₀ 链二烯基、

C₂-C₁₀ 炔基、C₃-C₈ 环烷基、C₅-C₈ 环烯基、C₅-C₁₀ 双环烷基、苯基、苯基-C₁-C₄ 烷基、萘基、可以具有 1、2 或 3 个选自 N、O 和 S 的杂原子作为环成员的 5 或 6 元饱和或部分不饱和杂环或可以具有 1、2 或 3 个选自 N、O 和 S 的杂原子作为环成员的 5 或 6 元芳族杂环，

其中作为 R⁷、R⁸ 提到的基团可以部分或完全被卤代和/或可以具有 1、2 或 3 个基团 R^b，其中

R^b 选自氰基、硝基、OH、C₁-C₆ 烷基、C₁-C₆ 烷氧基、C₁-C₆ 卤代烷基、C₁-C₆ 卤代烷氧基、C₁-C₆ 烷基硫基、C₂-C₆ 链烯基、C₂-C₆ 链烯氧基、C₂-C₆ 炔基、C₂-C₆ 炔氧基、C₁-C₆ 烷基氨基、二 C₁-C₆ 烷基氨基、哌啶-1-基、吡咯烷-1-基或吗啉-4-基；

R⁷ 和 R⁸ 与它们所连接的氮原子一起还可以形成 5、6 或 7 元饱和或不饱和杂环，该杂环可以具有 1、2、3 或 4 个选自 O、S、N 和 NR¹⁰ 的其他杂原子作为环成员且可以部分或完全被卤代并且可以具有 1、2 或 3 个基团 R^b；和

R⁹、R¹⁰ 相互独立地为氢或 C₁-C₆ 烷基。

因此，本发明提供了式 I 的双环化合物及其可农用盐在防治植物病原性真菌(=有害真菌)中的用途以及一种防治植物病原性有害真菌的方法，该方法包括用有效量的式 I 化合物和/或 I 的可农用盐处理真菌或需要防止真菌侵袭的材料、植物、土壤或种子。

除了 US 5,801,183, WO 96/22990, J. of Heterocyclic Chemistry, 30, 1993, 909-912 和 Chem. Ber. 111, 2813-2824(1978)中提到的 1,8-二氮杂萘外，化合物 I 是新的。因此，本发明还涉及式 I 的双环化合物及其可农用盐，但如下化合物除外：

- 其中若 Y 和 X 同时各自为 C-R⁴，R¹ 为 OH 的化合物 I；以及
- 2,4-二氯-3-(邻甲氧基苯基)-1,8-二氮杂萘。

本发明进一步提供了一种防治有害真菌的组合物，其包含至少一种式 I 化合物和/或其可农用盐和至少一种液体或固体载体。

取决于取代方式，式 I 化合物可以具有一个或多个手性中心，此时它

们以纯对映体或非对映体或以对映体或非对映体的混合物存在。本发明提供了纯对映体或非对映体及其混合物二者。本发明还提供了式 I 的化合物的互变异构体。

合适的可农用盐尤其是其阳离子和阴离子分别不对化合物 I 的杀真菌作用具有不利影响的那些阳离子的盐或那些酸的酸加成盐。因此，合适的阳离子尤其是碱金属离子，优选钠和钾离子，碱土金属离子，优选钙、镁和钡离子，以及过渡金属离子，优选锰、铜、锌和铁离子，还有需要的话可以带有 1-4 个 C_1 - C_4 烷基取代基和/或一个苯基或苄基取代基的铵离子，优选二异丙基铵、四甲基铵、四丁基铵、三甲基苄基铵，此外还有磷离子，铈离子，优选三(C_1 - C_4 烷基)铈，以及氧化铈离子，优选三(C_1 - C_4 烷基)氧化铈。

有用酸加成盐的阴离子主要是氯离子、溴离子、氟离子、硫酸氢根离子、硫酸根离子、磷酸二氢根离子、磷酸氢根离子、磷酸根离子、硝酸根离子、碳酸氢根离子、碳酸根离子、六氟硅酸根离子、六氟磷酸根离子、苯甲酸根离子以及 C_1 - C_4 链烷酸的阴离子，优选甲酸根离子、乙酸根离子、丙酸根离子和丁酸根离子。它们可以通过使 I 与对应阴离子的酸，优选盐酸、氢溴酸、硫酸、磷酸或硝酸反应而形成。

在上式中所给变量的定义中，使用通常为各取代基的代表集合性术语。术语 C_n - C_m 表示在每种情况下在各取代基或取代基结构部分中可能的碳原子数目：

卤素：氟、氯、溴和碘；

烷基和烷氧基、烷硫基、烷基氨基和二烷基氨基中的所有烷基结构部分：具有 1-4、1-6、1-8 或 1-10 个碳原子的饱和直链或支化烃基，例如 C_1 - C_6 烷基，如甲基、乙基、丙基、1-甲基乙基、丁基、1-甲基丙基、2-甲基丙基、1,1-二甲基乙基、戊基、1-甲基丁基、2-甲基丁基、3-甲基丁基、2,2-二甲基丙基、1-乙基丙基、己基、1,1-二甲基丙基、1,2-二甲基丙基、1-甲基戊基、2-甲基戊基、3-甲基戊基、4-甲基戊基、1,1-二甲基丁基、1,2-二甲基丁基、1,3-二甲基丁基、2,2-二甲基丁基、2,3-二甲基丁基、3,3-二甲基丁基、

1-乙基丁基、2-乙基丁基、1,1,2-三甲基丙基、1,2,2-三甲基丙基、1-乙基-1-甲基丙基和1-乙基-2-甲基丙基;

卤代烷基: 其中部分或所有氢原子可被上述卤原子代替的具有 1-4 或 1-6 个碳原子的直链或支化烷基(如上所述), 例如 C_1 - C_2 卤代烷基, 如氯甲基、溴甲基、二氯甲基、三氯甲基、氟甲基、二氟甲基、三氟甲基、一氟一氯甲基、二氟一氯甲基、一氟二氯甲基、1-氯乙基、1-溴乙基、1-氟乙基、2-氟乙基、2,2-二氟乙基、2,2,2-三氟乙基、2-氯-2-氟乙基、2-氯-2,2-二氟乙基、2,2-二氯-2-氟乙基、2,2,2-三氯乙基、五氟乙基和 1,1,1-三氟丙-2-基;

苯基- C_1 - C_4 烷基: 被苯基取代的上述 C_1 - C_4 烷基, 例如苄基、1-苯基乙基、2-苯基乙基、1-苯基丙-1-基、2-苯基丙-1-基、3-苯基丙-1-基、1-苯基丁-1-基、2-苯基丁-1-基、3-苯基丁-1-基、4-苯基丁-1-基、1-苯基丁-2-基、2-苯基丁-2-基、3-苯基丁-2-基、4-苯基丁-2-基、1-(苯基甲基)乙-1-基、1-(苯基甲基)-1-(甲基)乙-1-基或-(苯基甲基)-1-(甲基)丙-1-基; 优选苄基;

任选被卤素、烷氧基或烷基单或多取代的苯基- C_1 - C_4 烷基: 其中苯基未被取代或可以带有 1、2、3 或 4 个, 优选 1 个取代基的苯基取代的 C_1 - C_4 烷基, 所述取代基选自氟、氯、溴、 C_1 - C_6 烷氧基和 C_1 - C_6 烷基, 例如对溴苯基甲基、对氯苯基甲基、对甲基苯基甲基、对甲氧基苯基甲基、对甲氧基苯基乙基;

链烯基: 具有 2-4、2-6、2-8 或 2-10 个碳原子且在任意位置具有双键的单不饱和直链或支化烃基, 例如 C_2 - C_6 链烯基, 如乙烯基、1-丙烯基、2-丙烯基、1-甲基乙烯基、1-丁烯基、2-丁烯基、3-丁烯基、1-甲基-1-丙烯基、2-甲基-1-丙烯基、1-甲基-2-丙烯基、2-甲基-2-丙烯基、1-戊烯基、2-戊烯基、3-戊烯基、4-戊烯基、1-甲基-1-丁烯基、2-甲基-1-丁烯基、3-甲基-1-丁烯基、1-甲基-2-丁烯基、2-甲基-2-丁烯基、3-甲基-2-丁烯基、1-甲基-3-丁烯基、2-甲基-3-丁烯基、3-甲基-3-丁烯基、1,1-二甲基-2-丙烯基、1,2-二甲基-1-丙烯基、1,2-二甲基-2-丙烯基、1-乙基-1-丙烯基、1-乙基-2-丙烯基、1-己烯基、2-己烯基、3-己烯基、4-己烯基、5-己烯基、1-甲基-1-戊烯基、2-甲基-1-戊烯基、3-甲基-1-戊烯基、4-甲基-1-戊烯基、1-甲基-2-戊烯基、2-

甲基-2-戊烯基、3-甲基-2-戊烯基、4-甲基-2-戊烯基、1-甲基-3-戊烯基、2-甲基-3-戊烯基、3-甲基-3-戊烯基、4-甲基-3-戊烯基、1-甲基-4-戊烯基、2-甲基-4-戊烯基、3-甲基-4-戊烯基、4-甲基-4-戊烯基、1,1-二甲基-2-丁烯基、1,1-二甲基-3-丁烯基、1,2-二甲基-1-丁烯基、1,2-二甲基-2-丁烯基、1,2-二甲基-3-丁烯基、1,3-二甲基-1-丁烯基、1,3-二甲基-2-丁烯基、1,3-二甲基-3-丁烯基、2,2-二甲基-3-丁烯基、2,3-二甲基-1-丁烯基、2,3-二甲基-2-丁烯基、2,3-二甲基-3-丁烯基、3,3-二甲基-1-丁烯基、3,3-二甲基-2-丁烯基、1-乙基-1-丁烯基、1-乙基-2-丁烯基、1-乙基-3-丁烯基、2-乙基-1-丁烯基、2-乙基-2-丁烯基、2-乙基-3-丁烯基、1,1,2-三甲基-2-丙烯基、1-乙基-1-甲基-2-丙烯基、1-乙基-2-甲基-1-丙烯基和1-乙基-2-甲基-2-丙烯基;

链二烯基: 具有 4-10 个碳原子且在任意位置具有两根双键的双不饱和直链或支化烃基, 例如 1,3-丁二烯基、1-甲基-1,3-丁二烯基、2-甲基-1,3-丁二烯基、戊-1,3-二烯-1-基、己-1,4-二烯-1-基、己-1,4-二烯-3-基、己-1,4-二烯-6-基、己-1,5-二烯-1-基、己-1,5-二烯-3-基、己-1,5-二烯-4-基、庚-1,4-二烯-1-基、庚-1,4-二烯-3-基、庚-1,4-二烯-6-基、庚-1,4-二烯-7-基、庚-1,5-二烯-1-基、庚-1,5-二烯-3-基、庚-1,5-二烯-4-基、庚-1,5-二烯-7-基、庚-1,6-二烯-1-基、庚-1,6-二烯-3-基、庚-1,6-二烯-4-基、庚-1,6-二烯-5-基、庚-1,6-二烯-2-基、辛-1,4-二烯-1-基、辛-1,4-二烯-2-基、辛-1,4-二烯-3-基、辛-1,4-二烯-6-基、辛-1,4-二烯-7-基、辛-1,5-二烯-1-基、辛-1,5-二烯-3-基、辛-1,5-二烯-4-基、辛-1,5-二烯-7-基、辛-1,6-二烯-1-基、辛-1,6-二烯-3-基、辛-1,6-二烯-4-基、辛-1,6-二烯-5-基、辛-1,6-二烯-2-基、癸-1,4-二烯基、癸-1,5-二烯基、癸-1,6-二烯基、癸-1,7-二烯基、癸-1,8-二烯基、癸-2,5-二烯基、癸-2,6-二烯基、癸-2,7-二烯基、癸-2,8-二烯基等;

炔基: 具有 2-4、2-6、2-8 或 2-10 个碳原子且在任意位置具有叁键的直链或支化烃基, 例如 C_2-C_6 炔基, 如乙炔基、1-丙炔基、2-丙炔基、1-丁炔基、2-丁炔基、3-丁炔基、1-甲基-2-丙炔基、1-戊炔基、2-戊炔基、3-戊炔基、4-戊炔基、1-乙基-2-丁炔基、1-甲基-3-丁炔基、2-甲基-3-丁炔基、3-甲基-1-丁炔基、1,1-二甲基-2-丙炔基、1-乙基-2-丙炔基、1-己炔基、2-己炔基、3-

己炔基、4-己炔基、5-己炔基、1-甲基-2-戊炔基、1-甲基-3-戊炔基、1-甲基-4-戊炔基、2-甲基-3-戊炔基、2-甲基-4-戊炔基、3-甲基-1-戊炔基、3-甲基-4-戊炔基、4-甲基-1-戊炔基、4-甲基-2-戊炔基、1,1-二甲基-2-丁炔基、1,1-二甲基-3-丁炔基、1,2-二甲基-3-丁炔基、2,2-二甲基-3-丁炔基、3,3-二甲基-1-丁炔基、1-乙基-2-丁炔基、1-乙基-3-丁炔基、2-乙基-3-丁炔基和1-乙基-1-甲基-2-丙炔基;

环烷基: 具有 3-8 个, 优选 3-6 个碳环成员的单环饱和烃基, 如环丙基、环丁基、环戊基和环己基;

任选被卤素或烷基单或多取代的环烷基: 未被取代或带有 1、2、3 或 4 个, 优选 1 个取代基的上述环烷基, 其中所述取代基选自氟、氯、溴和 C_1-C_6 烷基, 例如 4-氯环己基、4-溴环己基、4-甲氧基环己基、4-乙基环己基、2-氯环丙基、2-氟环丙基、1-氯环丙基、1-氟环丙基;

环烯基: 具有 5-8 个, 优选 6 个碳环成员的单环单不饱和烃基, 如环戊烯-1-基、环戊烯-3-基、环己烯-1-基、环己烯-3-基和环己烯-4-基;

任选被卤素或烷基单或多取代的环烯基: 未被取代或带有 1、2、3 或 4 个, 优选 1 个取代基的上述环烯基, 所述取代基选自氟、氯、溴和 C_1-C_6 烷基, 例如 4-氯环己烯-1-基、4-溴环己烯-1-基、4-甲基环己烯-1-基、4-乙基环己烯-1-基、4-氯环己烯-3-基、4-溴环己烯-3-基、4-甲基环己烯-3-基、4-乙基环己烯-3-基;

双环烷基: 具有 5-10 个碳原子的双环烃基, 如双环[2.2.1]庚-1-基、双环[2.2.1]庚-2-基、双环[2.2.1]庚-7-基、双环[2.2.2]辛-1-基、双环[2.2.2]辛-2-基、双环[3.3.0]辛基和[4.4.0]癸基;

C_1-C_4 烷氧基: 经由氧连接的具有 1-4 个碳原子的烷基: 例如甲氧基、乙氧基、正丙氧基、1-甲基乙氧基、丁氧基、1-甲基丙氧基、2-甲基丙氧基或 1,1-二甲基乙氧基;

C_1-C_6 烷氧基: 上述 C_1-C_4 烷氧基以及例如戊氧基、1-甲基丁氧基、2-甲基丁氧基、3-甲基丁氧基、1,1-二甲基丙氧基、1,2-二甲基丙氧基、2,2-二甲基丙氧基、1-乙基丙氧基、己氧基、1-甲基戊氧基、2-甲基戊氧基、3-甲基戊

氧基、4-甲基戊氧基、1,1-二甲基丁氧基、1,2-二甲基丁氧基、1,3-二甲基丁氧基、2,2-二甲基丁氧基、2,3-二甲基丁氧基、3,3-二甲基丁氧基、1-乙基丁氧基、2-乙基丁氧基、1,1,2-三甲基丙氧基、1,2,2-三甲基丙氧基、1-乙基-1-甲基丙氧基或1-乙基-2-甲基丙氧基;

C₁-C₄ 卤代烷氧基: 部分或完全被氟、氯、溴和/或碘, 优选被氟取代的上述 C₁-C₄ 烷氧基, 例如 OCH₂F、OCHF₂、OCF₃、OCH₂Cl、OCHCl₂、OCCl₃、一氟一氯甲氧基、二氟一氯甲氧基、一氟二氯甲氧基、2-氟乙氧基、2-氯乙氧基、2-溴甲氧基、2-碘乙氧基、2,2-二氟乙氧基、2,2,2-三氟乙氧基、2-氯-2-氟乙氧基、2-氯-2,2-二氟乙氧基、2,2-二氯-2-氟乙氧基、2,2,2-三氯乙氧基、OC₂F₅、2-氟丙氧基、3-氟丙氧基、2,2-二氟丙氧基、2,3-二氟丙氧基、2-氯丙氧基、3-氯丙氧基、2,3-二氯丙氧基、2-溴丙氧基、3-溴丙氧基、3,3,3-三氟丙氧基、3,3,3-三氯丙氧基、OCH₂-C₂F₅、OCF₂-C₂F₅、1-(CH₂F)-2-氟乙氧基、1-(CH₂Cl)-2-氯乙氧基、1-(CH₂Br)-2-溴乙氧基、4-氟丁氧基、4-氯丁氧基、4-溴丁氧基或九氟丁氧基;

C₁-C₆ 卤代烷氧基: 上述 C₁-C₄ 卤代烷氧基以及例如 5-氟戊氧基、5-氯戊氧基、5-溴戊氧基、5-碘戊氧基、十一氟戊氧基、6-氟己氧基、6-氯己氧基、6-溴己氧基、6-碘己氧基或十二氟己氧基;

链烯氧基: 经由氧原子连接的上述链烯基, 例如 C₂-C₆ 链烯氧基, 如乙烯氧基、1-丙烯氧基、2-丙烯氧基、1-甲基乙烯氧基、1-丁烯氧基、2-丁烯氧基、3-丁烯氧基、1-甲基-1-丙烯氧基、2-甲基-1-丙烯氧基、1-甲基-2-丙烯氧基、2-甲基-2-丙烯氧基、1-戊烯氧基、2-戊烯氧基、3-戊烯氧基、4-戊烯氧基、1-甲基-1-丁烯氧基、2-甲基-1-丁烯氧基、3-甲基-1-丁烯氧基、1-甲基-2-丁烯氧基、2-甲基-2-丁烯氧基、3-甲基-2-丁烯氧基、1-甲基-3-丁烯氧基、2-甲基-3-丁烯氧基、3-甲基-3-丁烯基、1,1-二甲基-2-丙烯氧基、1,2-二甲基-1-丙烯氧基、1,2-二甲基-2-丙烯氧基、1-乙基-1-丙烯氧基、1-乙基-2-丙烯氧基、1-己烯氧基、2-己烯氧基、3-己烯氧基、4-己烯氧基、5-己烯氧基、1-甲基-1-戊烯氧基、2-甲基-1-戊烯氧基、3-甲基-1-戊烯氧基、4-甲基-1-戊烯氧基、1-甲基-2-戊烯氧基、2-甲基-2-戊烯氧基、3-甲基-2-戊烯氧基、

4-甲基-2-戊烯氧基、1-甲基-3-戊烯氧基、2-甲基-3-戊烯氧基、3-甲基-3-戊烯氧基、4-甲基-3-戊烯氧基、1-甲基-4-戊烯氧基、2-甲基-4-戊烯氧基、3-甲基-4-戊烯氧基、4-甲基-4-戊烯氧基、1,1-二甲基-2-丁烯氧基、1,1-二甲基-3-丁烯氧基、1,2-二甲基-1-丁烯氧基、1,2-二甲基-2-丁烯氧基、1,2-二甲基-3-丁烯氧基、1,3-二甲基-1-丁烯氧基、1,3-二甲基-2-丁烯氧基、1,3-二甲基-3-丁烯氧基、2,2-二甲基-3-丁烯氧基、2,3-二甲基-1-丁烯氧基、2,3-二甲基-2-丁烯氧基、2,3-二甲基-3-丁烯氧基、3,3-二甲基-1-丁烯氧基、3,3-二甲基-2-丁烯氧基、1-乙基-1-丁烯氧基、1-乙基-2-丁烯氧基、1-乙基-3-丁烯氧基、2-乙基-1-丁烯氧基、2-乙基-2-丁烯氧基、2-乙基-3-丁烯氧基、1,1,2-三甲基-2-丙烯氧基、1-乙基-1-甲基-2-丙烯氧基、1-乙基-2-甲基-1-丙烯氧基和 1-乙基-2-甲基-2-丙烯氧基;

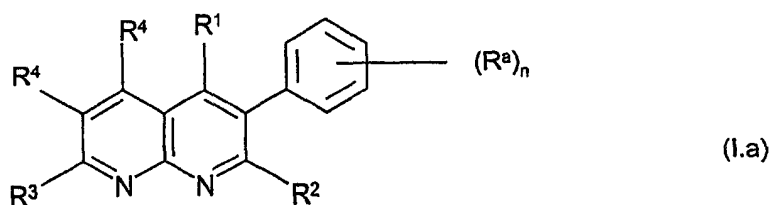
炔氧基: 经由氧原子连接的炔基, 例如 C_3-C_6 炔氧基, 如 2-丙炔氧基、2-丁炔氧基、3-丁炔氧基、1-甲基-2-丙炔氧基、2-戊炔氧基、3-戊炔氧基、4-戊炔氧基、1-甲基-2-丁炔氧基、1-甲基-3-丁炔氧基、2-甲基-3-丁炔氧基、1-乙基-2-丙炔氧基、2-己炔氧基、3-己炔氧基、4-己炔氧基、5-己炔氧基、1-甲基-2-戊炔氧基、1-甲基-3-戊炔氧基等;

包含 1、2 或 3 个选自氧、氮和硫的杂原子的 5 或 6 元饱和或部分不饱和杂环: 例如除了碳环成员外还包含 1-3 个氮原子和/或 1 个氧或硫原子或 1 个或 2 个氧和/或硫原子的单环和双环杂环(杂环基), 如 2-四氢呋喃基、3-四氢呋喃基、2-四氢噻吩基、3-四氢噻吩基、2-吡咯烷基、3-吡咯烷基、3-异噁唑烷基、4-异噁唑烷基、5-异噁唑烷基、3-异噻唑烷基、4-异噻唑烷基、5-异噻唑烷基、3-吡唑烷基、4-吡唑烷基、5-吡唑烷基、2-噁唑烷基、4-噁唑烷基、5-噁唑烷基、2-噻唑烷基、4-噻唑烷基、5-噻唑烷基、2-咪唑烷基、4-咪唑烷基、1,2,4-噁二唑烷-3-基、1,2,4-噁二唑烷-5-基、1,2,4-噻二唑烷-3-基、1,2,4-噻二唑烷-5-基、1,2,4-三唑烷-3-基、1,3,4-噁二唑烷-2-基、1,3,4-噻二唑烷-2-基、1,3,4-三唑烷-2-基、2,3-二氢呋喃-2-基、2,3-二氢呋喃-3-基、2,4-二氢呋喃-2-基、2,4-二氢呋喃-3-基、2,3-二氢噻吩-2-基、2,3-二氢噻吩-3-基、2,4-二氢噻吩-2-基、2,4-二氢噻吩-3-基、2-吡咯啉-2-基、2-吡咯啉-3-

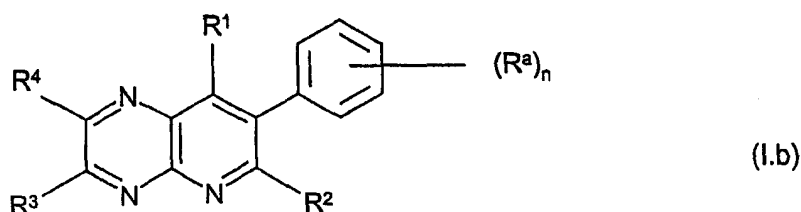
基、3-吡咯啉-2-基、3-吡咯啉-3-基、2-异噁唑啉-3-基、3-异噁唑啉-3-基、4-异噁唑啉-3-基、2-异噁唑啉-4-基、3-异噁唑啉-4-基、4-异噁唑啉-4-基、2-异噁唑啉-5-基、3-异噁唑啉-5-基、4-异噁唑啉-5-基、2-异噻唑啉-3-基、3-异噻唑啉-3-基、4-异噻唑啉-3-基、2-异噻唑啉-4-基、3-异噻唑啉-4-基、4-异噻唑啉-4-基、2-异噻唑啉-5-基、3-异噻唑啉-5-基、4-异噻唑啉-5-基、2,3-二氢吡唑-1-基、2,3-二氢吡唑-2-基、2,3-二氢吡唑-3-基、2,3-二氢吡唑-4-基、2,3-二氢吡唑-5-基、3,4-二氢吡唑-1-基、3,4-二氢吡唑-3-基、3,4-二氢吡唑-4-基、3,4-二氢吡唑-5-基、4,5-二氢吡唑-1-基、4,5-二氢吡唑-3-基、4,5-二氢吡唑-4-基、4,5-二氢吡唑-5-基、2,3-二氢噁唑-2-基、2,3-二氢噁唑-3-基、2,3-二氢噁唑-4-基、2,3-二氢噁唑-5-基、3,4-二氢噁唑-2-基、3,4-二氢噁唑-3-基、3,4-二氢噁唑-4-基、3,4-二氢噁唑-5-基、3,4-二氢噁唑-2-基、3,4-二氢噁唑-3-基、3,4-二氢噁唑-4-基、2-哌啶基、3-哌啶基、4-哌啶基、1,3-二噁烷-5-基、2-四氢吡喃基、4-四氢吡喃基、2-四氢噻吩基、3-六氢吡嗪基、4-六氢吡嗪基、2-六氢嘧啶基、4-六氢嘧啶基、5-六氢嘧啶基、2-哌嗪基、1,3,5-六氢三嗪-2-基和1,2,4-六氢三嗪-3-基；

包含1、2或3个选自氧、氮或硫的杂原子的5或6元芳族杂环：单环或双环杂芳基，例如经由碳连接且包含1-3个氮原子或1或2个氮原子和1个硫或氧原子作为环成员的5元杂芳基，例如2-呋喃基、3-呋喃基、2-噻吩基、3-噻吩基、2-吡咯基、3-吡咯基、3-异噁唑基、4-异噁唑基、5-异噁唑基、3-异噻唑基、4-异噻唑基、5-异噻唑基、3-吡唑基、4-吡唑基、5-吡唑基、2-噁唑基、4-噁唑基、5-噁唑基、2-噻唑基、4-噻唑基、5-噻唑基、2-咪唑基、4-咪唑基、1,2,4-噁二唑-3-基、1,2,4-噁二唑-5-基、1,2,4-噻二唑-3-基、1,2,4-噻二唑-5-基、1,2,4-三唑-3-基、1,3,4-噁二唑-2-基、1,3,4-噻二唑-2-基和1,3,4-三唑-2-基；经由氮连接且含有1-3个氮原子作为环成员的5元杂芳基，如吡咯-1-基、吡唑-1-基、咪唑-1-基、1,2,3-三唑-1-基和1,2,4-三唑-1-基；包含1-3个氮原子作为环成员的6元杂芳基，如吡啶-2-基、吡啶-3-基、吡啶-4-基、3-哒嗪基、4-哒嗪基、2-嘧啶基、4-嘧啶基、5-嘧啶基、2-吡嗪基、1,3,5-三嗪-2-基和1,2,4-三嗪-3-基。

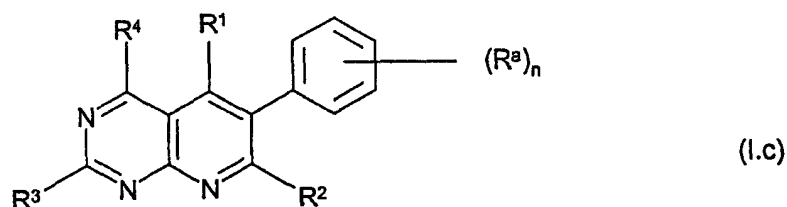
本发明的第一实施方案涉及其中 X 和 Y 各自为 C-R⁴ 的式 I 化合物，其中基团 R⁴ 在每种情况下可以相同或不同。下文中将这些化合物称为化合物 I.a。



本发明的另一优选实施方案涉及其中 X 为 C-R⁴ 且 Y 为 N 的式 I 化合物。下文中将这些化合物称为化合物 I.b。



本发明的再一优选实施方案涉及其中 X 为 N 且 Y 为 C-R⁴ 的式 I 化合物。下文中将这些化合物称为化合物 I.c。



在式 I.a、I.b 和 I.c 中，变量 R^a、n、R¹、R²、R³ 和 R⁴ 具有上面所给的含义，尤其是下面所给的优选含义。

考虑到本发明的化合物 I 作为杀真菌剂的用途，变量 n、R^a、R¹、R²、R³ 和 R⁴ 相互独立地且优选组合具有下列含义：

n 为 2、3、4 或 5，尤其是 2 或 3；

R^a 为卤素，尤其是氟或氯，C₁-C₄ 烷基，尤其是甲基，C₁-C₄ 烷氧基，尤其是甲氧基，C₁-C₂ 氟代烷基，尤其是二氟甲基和三氟甲基，C₁-C₂ 氟代烷氧基，尤其是二氟甲氧基和三氟甲氧基，C₁-C₄ 烷氧羰基，尤其是甲氧羰基以及氰基。特别优选 R^a 选自卤素，尤其是氟或氯，C₁-C₄ 烷基，尤其是甲基，以及 C₁-C₄ 烷氧基，尤其是甲氧基；

R^1 为卤素, 尤其是氯, 羟基或基团 NR^7R^8 ;

R^2 为卤素, 尤其是氯, 羟基, C_1 - C_6 烷基, 尤其是甲基, C_1 - C_6 卤代烷基或基团 NR^7R^8 ;

R^3 为氢, C_1 - C_6 烷基, 优选 C_1 - C_3 烷基, C_1 - C_6 卤代烷基, 优选 C_1 - C_3 卤代烷基, 以及特别优选氢;

R^4 为氢, 卤素, C_1 - C_6 烷基, 优选 C_1 - C_3 烷基, C_1 - C_6 卤代烷基, 优选 C_1 - C_3 卤代烷基, 特别优选氢。

若 R^1 为卤素, 尤其是氯, 则 R^2 优选为卤素, 尤其是氯, C_1 - C_6 烷基, 尤其是甲基, C_1 - C_6 卤代烷基或基团 NR^7R^8 。

若 R^1 为羟基, 则 R^2 优选为羟基、 C_1 - C_6 烷基或 C_1 - C_6 卤代烷基。

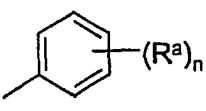
若 R^1 为基团 NR^7R^8 , 则 R^2 优选选自卤素, 尤其是氯, C_1 - C_6 烷基, 尤其是甲基, 以及 C_1 - C_6 卤代烷基。

若 R^1 为基团 NR^7R^8 , 则优选基团 R^7 、 R^8 中至少一个不为氢。尤其是 R^7 为 C_1 - C_6 烷基、任选被烷基单或多取代的 C_3 - C_8 环烷基、 C_1 - C_6 卤代烷基、苯基- C_1 - C_4 烷基、 C_2 - C_6 链烯基或 C_2 - C_6 炔基。 R^8 尤其为氢、 C_1 - C_6 烷基或 C_2 - C_6 链烯基, 非常特别优选为氢和 C_1 - C_4 烷基。

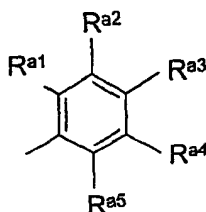
优选的基团 NR^7R^8 包括为饱和或部分不饱和杂环基团的那些, 所述杂环基团除了氮原子外还可以具有选自 O、S 和 NR^{10} 的另一杂原子作为环成员且可以具有一个或两个选自卤素、羟基、 C_1 - C_6 烷基和 C_1 - C_6 卤代烷基的取代基。优选该杂环基团具有 5-7 个原子作为环成员。该类杂环基团的实例是吡咯烷, 哌啶, 吗啉, 四氢吡啶如 1,2,3,6-四氢吡啶, 哌嗪和氮杂环庚烷, 它们可以上述方式被取代。

若 R^2 为基团 NR^7R^8 , 则优选基团 R^7 、 R^8 中至少一个不为氢。尤其是 R^7 具有上述优选含义。

R^a 的优选含义包括卤素, 尤其是 F 或 Cl, 三氟甲基, CN, C_1 - C_4 烷氧基, C_1 - C_4 烷氧羰基, 尤其是甲氧羰基。

考虑到本发明化合物 I 作为杀真菌剂的应用, 优选基团 

为下式基团:



其中 R^{a1} 具有对 R^a 提及的上述含义且基团 R^{a2} 、 R^{a3} 、 R^{a4} 和 R^{a5} 具有对 R^a 给出的含义或为氢。尤其是:

R^{a1} 为氟、氯、三氟甲基或甲基;

R^{a2} 为氢或氟;

R^{a3} 为氢, 氟, 氯, 氰基, C_1 - C_4 烷基, 尤其是甲基, C_1 - C_4 烷氧基, 尤其是甲氧基或 C_1 - C_4 烷氧羰基, 尤其是甲氧羰基;

R^{a4} 为氢、氯或氟;

R^{a5} 为氢, 氟, 氯或 C_1 - C_4 烷基, 尤其是甲基或 C_1 - C_4 烷氧基, 尤其是甲氧基。

这里优选基团 R^{a3} 或 R^{a5} 中至少一个不为氢。优选基团 R^{a2} 、 R^{a4} 中至少一个为氢, 特别优选二者均为氢。

本发明化合物 I.b 的优选实施方案是其中 R^2 为卤素、氰基、 C_1 - C_6 烷基、 C_1 - C_6 卤代烷基、 C_2 - C_6 链烯基、 C_2 - C_6 炔基、任选被烷基和/或卤素单或多取代的 C_3 - C_8 环烷基、任选被烷基和/或卤素单或多取代的 C_5 - C_8 环烯基或 NR^7R^8 , 其中 R^7 和 R^8 各自不为氢。

本发明化合物 I.a 和 I.c 的另一优选实施方案涉及其中 R^2 为卤素、氰基、 C_1 - C_6 烷基、 C_1 - C_6 卤代烷基、 C_2 - C_6 链烯基、 C_2 - C_6 炔基、任选被烷基和/或卤素单或多取代的 C_3 - C_8 环烷基、任选被烷基和/或卤素单或多取代的 C_5 - C_8 环烯基、 OR^6 、 SR^6 或 NR^7R^8 的那些, 其中 R^6 、 R^7 和 R^8 具有上述含义, 尤其是优选含义。

或者, 变量 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 相互独立地且优选与变量 n 、 R^a 、 R^1 和 R^2 的优选含义组合具有下列含义:

R^3 为氢, C_1 - C_6 烷基, 优选 C_1 - C_3 烷基, C_1 - C_6 卤代烷基, 优选 C_1 - C_3 卤代烷基, 特别优选氢;

R^4 为氢, C_1 - C_6 烷基, 优选 C_1 - C_3 烷基, C_1 - C_6 卤代烷基, 优选 C_1 - C_3 卤代烷基, 特别优选氢;

R^5 为氢, C_1 - C_4 烷基或 C_1 - C_4 烷氧基;

R^6 为氢, C_1 - C_4 烷基, 苄基或 C_1 - C_4 烷基羰基。

考虑到作为杀真菌剂的应用, 特别优选的式 I 化合物是如下的式 I.a、I.b 和 I.c 化合物, 其中 R^3 和 R^4 各自为氢, R^2 为羟基、氯或甲基且 $(R^a)_n$ 为 2-甲基-4-氯(化合物 I.a.1、I.b.1 和 I.c.1)。这些化合物的实例是其中 R^2 和 R^1 各自为羟基的化合物 I.a.1、I.b.1 和 I.c.1。其他实例是其中 R^2 和 R^1 各自为氯的化合物 I.a.1、I.b.1 和 I.c.1。其他实例是其中 R^2 为甲基且 R^1 为氯的化合物 I.a.1、I.b.1 和 I.c.1。其他实例是如下化合物 I.a.1、I.b.1 和 I.c.1, 其中 R^2 为氯且 R^1 为 NR^7R^8 , 其中 R^7 、 R^8 在每种情况下一起具有在表 A 的一行中所给的含义。其他实例是如下化合物 I.a.1、I.b.1 和 I.c.1, 其中 R^2 为甲基且 R^1 为 NR^7R^8 , 其中 R^7 、 R^8 在每种情况下一起具有在表 A 的一行中所给的含义。

表 A

序号	R^7	R^8
A-1	CH ₃	H
A-2	CH ₃	CH ₃
A-3	CH ₂ CH ₃	H
A-4	CH ₂ CH ₃	CH ₃
A-5	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃
A-6	CH ₂ CF ₃	H
A-7	CH ₂ CF ₃	CH ₃
A-8	CH ₂ CF ₃	CH ₂ CH ₃
A-9	CH ₂ CCl ₃	H
A-10	CH ₂ CCl ₃	CH ₃
A-11	CH ₂ CCl ₃	CH ₂ CH ₃
A-12	CH ₂ CH ₂ CH ₃	H
A-13	CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₃
A-14	CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃
A-15	CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₃

序号	R'	R ^b
A-16	CH(CH ₃) ₂	H
A-17	CH(CH ₃) ₂	CH ₃
A-18	CH(CH ₃) ₂	CH ₂ CH ₃
A-19	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	H
A-20	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₃
A-21	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃
A-22	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₃
A-23	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃
A-24	(±) CH(CH ₃)-CH ₂ CH ₃	H
A-25	(±) CH(CH ₃)-CH ₂ CH ₃	CH ₃
A-26	(±) CH(CH ₃)-CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃
A-27	(S) CH(CH ₃)-CH ₂ CH ₃	H
A-28	(S) CH(CH ₃)-CH ₂ CH ₃	CH ₃
A-29	(S) CH(CH ₃)-CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃
A-30	(R) CH(CH ₃)-CH ₂ CH ₃	H
A-31	(R) CH(CH ₃)-CH ₂ CH ₃	CH ₃
A-32	(R) CH(CH ₃)-CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃
A-33	(±) CH(CH ₃)-CH(CH ₃) ₂	H
A-34	(±) CH(CH ₃)-CH(CH ₃) ₂	CH ₃
A-35	(±) CH(CH ₃)-CH(CH ₃) ₂	CH ₂ CH ₃
A-36	(S) CH(CH ₃)-CH(CH ₃) ₂	H
A-37	(S) CH(CH ₃)-CH(CH ₃) ₂	CH ₃
A-38	(S) CH(CH ₃)-CH(CH ₃) ₂	CH ₂ CH ₃
A-39	(R) CH(CH ₃)-CH(CH ₃) ₂	H
A-40	(R) CH(CH ₃)-CH(CH ₃) ₂	CH ₃
A-41	(R) CH(CH ₃)-CH(CH ₃) ₂	CH ₂ CH ₃
A-42	(±) CH(CH ₃)-C(CH ₃) ₃	H
A-43	(±) CH(CH ₃)-C(CH ₃) ₃	CH ₃
A-44	(±) CH(CH ₃)-C(CH ₃) ₃	CH ₂ CH ₃
A-45	(S) CH(CH ₃)-C(CH ₃) ₃	H
A-46	(S) CH(CH ₃)-C(CH ₃) ₃	CH ₃
A-47	(S) CH(CH ₃)-C(CH ₃) ₃	CH ₂ CH ₃
A-48	(R) CH(CH ₃)-C(CH ₃) ₃	H
A-49	(R) CH(CH ₃)-C(CH ₃) ₃	CH ₃
A-50	(R) CH(CH ₃)-C(CH ₃) ₃	CH ₂ CH ₃
A-51	(±) CH(CH ₃)-CF ₃	H
A-52	(±) CH(CH ₃)-CF ₃	CH ₃

序号	R ⁷	R ⁸
A-53	(±) CH(CH ₃)-CF ₃	CH ₂ CH ₃
A-54	(S) CH(CH ₃)-CF ₃	H
A-55	(S) CH(CH ₃)-CF ₃	CH ₃
A-56	(S) CH(CH ₃)-CF ₃	CH ₂ CH ₃
A-57	(R) CH(CH ₃)-CF ₃	H
A-58	(R) CH(CH ₃)-CF ₃	CH ₃
A-59	(R) CH(CH ₃)-CF ₃	CH ₂ CH ₃
A-60	(±) CH(CH ₃)-CCl ₃	H
A-61	(±) CH(CH ₃)-CCl ₃	CH ₃
A-62	(±) CH(CH ₃)-CCl ₃	CH ₂ CH ₃
A-63	(S) CH(CH ₃)-CCl ₃	H
A-64	(S) CH(CH ₃)-CCl ₃	CH ₃
A-65	(S) CH(CH ₃)-CCl ₃	CH ₂ CH ₃
A-66	(R) CH(CH ₃)-CCl ₃	H
A-67	(R) CH(CH ₃)-CCl ₃	CH ₃
A-68	(R) CH(CH ₃)-CCl ₃	CH ₂ CH ₃
A-69	CH ₂ CF ₂ CF ₃	H
A-70	CH ₂ CF ₂ CF ₃	CH ₃
A-71	CH ₂ CF ₂ CF ₃	CH ₂ CH ₃
A-72	CH ₂ (CF ₂) ₂ CF ₃	H
A-73	CH ₂ (CF ₂) ₂ CF ₃	CH ₃
A-74	CH ₂ (CF ₂) ₂ CF ₃	CH ₂ CH ₃
A-75	CH ₂ C(CH ₃)=CH ₂	H
A-76	CH ₂ C(CH ₃)=CH ₂	CH ₃
A-77	CH ₂ C(CH ₃)=CH ₂	CH ₂ CH ₃
A-78	CH ₂ CH=CH ₂	H
A-79	CH ₂ CH=CH ₂	CH ₃
A-80	CH ₂ CH=CH ₂	CH ₂ CH ₃
A-81	CH(CH ₃)CH=CH ₂	H
A-82	CH(CH ₃)CH=CH ₂	CH ₃
A-83	CH(CH ₃)CH=CH ₂	CH ₂ CH ₃
A-84	CH(CH ₃)C(CH ₃)=CH ₂	H
A-85	CH(CH ₃)C(CH ₃)=CH ₂	CH ₃
A-86	CH(CH ₃)C(CH ₃)=CH ₂	CH ₂ CH ₃
A-87	CH ₂ C≡CH	H
A-88	CH ₂ C≡CH	CH ₃
A-89	CH ₂ C≡CH	CH ₂ CH ₃

序号	R'	R ⁸
A-90	环戊基	H
A-91	环戊基	CH ₃
A-92	环戊基	CH ₂ CH ₃
A-93	环己基	H
A-94	环己基	CH ₃
A-95	环己基	CH ₂ CH ₃
A-96	CH ₂ -C ₆ H ₅	H
A-97	CH ₂ -C ₆ H ₅	CH ₃
A-98	CH ₂ -C ₆ H ₅	CH ₂ CH ₃
A-99	-(CH ₂) ₂ CH=CH-CH ₂ -	
A-100	-(CH ₂) ₂ C(CH ₃)=CHCH ₂ -	
A-101	-(CH ₂) ₂ CH(CH ₃)(CH ₂) ₂ -	
A-102	-(CH ₂) ₃ CHFCH ₂ -	
A-103	-(CH ₂) ₂ CHF(CH ₂) ₂ -	
A-104	-(CH ₂) ₂ CHF(CH ₂) ₃ -	
A-105	-(CH ₂) ₂ CH(CF ₃)(CH ₂) ₂ -	
A-106	-(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂ -	
A-107	-(CH ₂) ₂ S(CH ₂) ₂ -	
A-108	-(CH ₂) ₅ -	
A-109	-(CH ₂) ₄ -	
A-110	-CH ₂ CH=CHCH ₂ -	
A-111	-CH(CH ₃)(CH ₂) ₃ -	
A-112	-CH ₂ CH(CH ₃)(CH ₂) ₂ -	
A-113	-CH(CH ₃)-(CH ₂) ₂ -CH(CH ₃)-	
A-114	-CH(CH ₃)-(CH ₂) ₄ -	
A-115	-CH ₂ -CH(CH ₃)-(CH ₂) ₃ -	
A-116	-(CH ₂)-CH(CH ₃)-CH ₂ -CH(CH ₃)-CH ₂ -	
A-117	-CH(CH ₂ CH ₃)-(CH ₂) ₄ -	
A-118	-(CH ₂) ₂ -CHOH-(CH ₂) ₂ -	
A-119	-(CH ₂)-CH=CH-(CH ₂) ₂ -	
A-120	-(CH ₂) ₆ -	
A-121	-CH(CH ₃)-(CH ₂) ₅ -	
A-122	-(CH ₂) ₂ -N(CH ₃)-(CH ₂) ₂ -	
A-123	-N=CH-CH=CH-	
A-124	-N=C(CH ₃)-CH=C(CH ₃)-	
A-125	-N=C(CF ₃)-CH=C(CF ₃)-	

考虑到作为杀真菌剂的用途, 特别优选的式 I 化合物此外还有如下式 I.a、I.b 和 I.c 化合物, 其中 R^3 和 R^4 各自为氢, R^2 为羟基、氯或甲基以及 $(R^a)_n$ 为 2-氟-4-甲基(化合物 I.a.2、I.b.2 和 I.c.2)。这些化合物的实例是其中 R^2 和 R^1 各自为羟基的化合物 I.a.2、I.b.2 和 I.c.2。其他实例是其中 R^2 和 R^1 各自为氯的化合物 I.a.2、I.b.2 和 I.c.2。其他实例是其中 R^2 为甲基且 R^1 为氯的化合物 I.a.2、I.b.2 和 I.c.2。其他实例是如下化合物 I.a.2、I.b.2 和 I.c.2, 其中 R^2 为氯且 R^1 为 NR^7R^8 , 其中 R^7 、 R^8 在每种情况下一起具有表 A 的一行所给的含义。其他实例是如下化合物 I.a.2、I.b.2 和 I.c.2, 其中 R^2 为甲基且 R^1 为 NR^7R^8 , 其中 R^7 、 R^8 在每种情况下一起具有表 A 的一行所给的含义。

考虑到作为杀真菌剂的用途, 特别优选的式 I 化合物此外还有如下式 I.a、I.b 和 I.c 化合物, 其中 R^3 和 R^4 各自为氢, R^2 为羟基、氯或甲基以及 $(R^a)_n$ 为 2,6-二甲基(化合物 I.a.3、I.b.3 和 I.c.3)。这些化合物的实例是其中 R^2 和 R^1 各自为羟基的化合物 I.a.3、I.b.3 和 I.c.3。其他实例是其中 R^2 和 R^1 各自为氯的化合物 I.a.3、I.b.3 和 I.c.3。其他实例是其中 R^2 为甲基且 R^1 为氯的化合物 I.a.3、I.b.3 和 I.c.3。其他实例是如下化合物 I.a.3、I.b.3 和 I.c.3, 其中 R^2 为氯且 R^1 为 NR^7R^8 , 其中 R^7 、 R^8 在每种情况下一起具有表 A 的一行所给的含义。其他实例是如下化合物 I.a.3、I.b.3 和 I.c.3, 其中 R^2 为甲基且 R^1 为 NR^7R^8 , 其中 R^7 、 R^8 在每种情况下一起具有表 A 的一行所给的含义。

考虑到作为杀真菌剂的用途, 特别优选的式 I 化合物此外还有如下式 I.a、I.b 和 I.c 化合物, 其中 R^3 和 R^4 各自为氢, R^2 为羟基、氯或甲基以及 $(R^a)_n$ 为 2,4,6-三甲基(化合物 I.a.4、I.b.4 和 I.c.4)。这些化合物的实例是其中 R^2 和 R^1 各自为羟基的化合物 I.a.4、I.b.4 和 I.c.4。其他实例是其中 R^2 和 R^1 各自为氯的化合物 I.a.4、I.b.4 和 I.c.4。其他实例是其中 R^2 为甲基且 R^1 为氯的化合物 I.a.4、I.b.4 和 I.c.4。其他实例是如下化合物 I.a.4、I.b.4 和 I.c.4, 其中 R^2 为氯且 R^1 为 NR^7R^8 , 其中 R^7 、 R^8 在每种情况下一起具有表 A 的一行所给的含义。其他实例是如下化合物 I.a.4、I.b.4 和 I.c.4,

其中 R^2 为甲基且 R^1 为 NR^7R^8 , 其中 R^7 、 R^8 在每种情况下一起具有表 A 的一行所给的含义。

考虑到作为杀真菌剂的用途, 特别优选的式 I 化合物此外还有如下式 I.a、I.b 和 I.c 化合物, 其中 R^3 和 R^4 各自为氢, R^2 为羟基、氯或甲基以及 $(R^a)_n$ 为 2,6-二氟-4-甲基(化合物 I.a.5、I.b.5 和 I.c.5)。这些化合物的实例是其中 R^2 和 R^1 各自为羟基的化合物 I.a.5、I.b.5 和 I.c.5。其他实例是其中 R^2 和 R^1 各自为氯的化合物 I.a.5、I.b.5 和 I.c.5。其他实例是其中 R^2 为甲基且 R^1 为氯的化合物 I.a.5、I.b.5 和 I.c.5。其他实例是如下化合物 I.a.5、I.b.5 和 I.c.5, 其中 R^2 为氯且 R^1 为 NR^7R^8 , 其中 R^7 、 R^8 在每种情况下一起具有表 A 的一行所给的含义。其他实例是如下化合物 I.a.5、I.b.5 和 I.c.5, 其中 R^2 为甲基且 R^1 为 NR^7R^8 , 其中 R^7 、 R^8 在每种情况下一起具有表 A 的一行所给的含义。

考虑到作为杀真菌剂的用途, 特别优选的式 I 化合物此外还有如下式 I.a、I.b 和 I.c 化合物, 其中 R^3 和 R^4 各自为氢, R^2 为羟基、氯或甲基以及 $(R^a)_n$ 为 2,6-二氟-4-氟基(化合物 I.a.6、I.b.6 和 I.c.6)。这些化合物的实例是其中 R^2 和 R^1 各自为羟基的化合物 I.a.6、I.b.6 和 I.c.6。其他实例是其中 R^2 和 R^1 各自为氯的化合物 I.a.6、I.b.6 和 I.c.6。其他实例是其中 R^2 为甲基且 R^1 为氯的化合物 I.a.6、I.b.6 和 I.c.6。其他实例是如下化合物 I.a.6、I.b.6 和 I.c.6, 其中 R^2 为氯且 R^1 为 NR^7R^8 , 其中 R^7 、 R^8 在每种情况下一起具有表 A 的一行所给的含义。其他实例是如下化合物 I.a.6、I.b.6 和 I.c.6, 其中 R^2 为甲基且 R^1 为 NR^7R^8 , 其中 R^7 、 R^8 在每种情况下一起具有表 A 的一行所给的含义。

考虑到作为杀真菌剂的用途, 特别优选的式 I 化合物此外还有如下式 I.a、I.b 和 I.c 化合物, 其中 R^3 和 R^4 各自为氢, R^2 为羟基、氯或甲基以及 $(R^a)_n$ 为 2,6-二氟-4-甲氧羰基(化合物 I.a.7、I.b.7 和 I.c.7)。这些化合物的实例是其中 R^2 和 R^1 各自为羟基的化合物 I.a.7、I.b.7 和 I.c.7。其他实例是其中 R^2 和 R^1 各自为氯的化合物 I.a.7、I.b.7 和 I.c.7。其他实例是其中 R^2 为甲基且 R^1 为氯的化合物 I.a.7、I.b.7 和 I.c.7。其他实例是如下化合物 I.a.7、

I.b.7 和 I.c.7, 其中 R^2 为氯且 R^1 为 NR^7R^8 , 其中 R^7 、 R^8 在每种情况下一起具有表 A 的一行所给的含义。其他实例是如下化合物 I.a.7、I.b.7 和 I.c.7, 其中 R^2 为甲基且 R^1 为 NR^7R^8 , 其中 R^7 、 R^8 在每种情况下一起具有表 A 的一行所给的含义。

考虑到作为杀真菌剂的用途, 特别优选的式 I 化合物此外还有如下式 I.a、I.b 和 I.c 化合物, 其中 R^3 和 R^4 各自为氢, R^2 为羟基、氯或甲基以及 $(R^a)_n$ 为 2-三氟甲基-4-氟(化合物 I.a.8、I.b.8 和 I.c.8)。这些化合物的实例是其中 R^2 和 R^1 各自为羟基的化合物 I.a.8、I.b.8 和 I.c.8。其他实例是其中 R^2 和 R^1 各自为氯的化合物 I.a.8、I.b.8 和 I.c.8。其他实例是其中 R^2 为甲基且 R^1 为氯的化合物 I.a.8、I.b.8 和 I.c.8。其他实例是如下化合物 I.a.8、I.b.8 和 I.c.8, 其中 R^2 为氯且 R^1 为 NR^7R^8 , 其中 R^7 、 R^8 在每种情况下一起具有表 A 的一行所给的含义。其他实例是如下化合物 I.a.8、I.b.8 和 I.c.8, 其中 R^2 为甲基且 R^1 为 NR^7R^8 , 其中 R^7 、 R^8 在每种情况下一起具有表 A 的一行所给的含义。

考虑到作为杀真菌剂的用途, 特别优选的式 I 化合物此外还有如下式 I.a、I.b 和 I.c 化合物, 其中 R^3 和 R^4 各自为氢, R^2 为羟基、氯或甲基以及 $(R^a)_n$ 为 2-三氟甲基-5-氟(化合物 I.a.9、I.b.9 和 I.c.9)。这些化合物的实例是其中 R^2 和 R^1 各自为羟基的化合物 I.a.9、I.b.9 和 I.c.9。其他实例是其中 R^2 和 R^1 各自为氯的化合物 I.a.9、I.b.9 和 I.c.9。其他实例是其中 R^2 为甲基且 R^1 为氯的化合物 I.a.9、I.b.9 和 I.c.9。其他实例是如下化合物 I.a.9、I.b.9 和 I.c.9, 其中 R^2 为氯且 R^1 为 NR^7R^8 , 其中 R^7 、 R^8 在每种情况下一起具有表 A 的一行所给的含义。其他实例是如下化合物 I.a.9、I.b.9 和 I.c.9, 其中 R^2 为甲基且 R^1 为 NR^7R^8 , 其中 R^7 、 R^8 在每种情况下一起具有表 A 的一行所给的含义。

考虑到作为杀真菌剂的用途, 特别优选的式 I 化合物此外还有如下式 I.a、I.b 和 I.c 化合物, 其中 R^3 和 R^4 各自为氢, R^2 为羟基、氯或甲基以及 $(R^a)_n$ 为 2-三氟甲基-5-氟(化合物 I.a.10、I.b.10 和 I.c.10)。这些化合物的实例是其中 R^2 和 R^1 各自为羟基的化合物 I.a.10、I.b.10 和 I.c.10。其他实例

是其中 R^2 和 R^1 各自为氯的化合物 I.a.10、I.b.10 和 I.c.10。其他实例是其中 R^2 为甲基且 R^1 为氯的化合物 I.a.10、I.b.10 和 I.c.10。其他实例是如下化合物 I.a.10、I.b.10 和 I.c.10，其中 R^2 为氯且 R^1 为 NR^7R^8 ，其中 R^7 、 R^8 在每种情况下一起具有表 A 的一行所给的含义。其他实例是如下化合物 I.a.10、I.b.10 和 I.c.10，其中 R^2 为甲基且 R^1 为 NR^7R^8 ，其中 R^7 、 R^8 在每种情况下一起具有表 A 的一行所给的含义。

考虑到作为杀真菌剂的用途，特别优选的式 I 化合物此外还有如下式 I.a、I.b 和 I.c 化合物，其中 R^3 和 R^4 各自为氢， R^2 为羟基、氯或甲基以及 $(R^a)_n$ 为 2-氯-6-氟(化合物 I.a.11、I.b.11 和 I.c.11)。这些化合物的实例是其中 R^2 和 R^1 各自为羟基的化合物 I.a.11、I.b.11 和 I.c.11。其他实例是其中 R^2 和 R^1 各自为氯的化合物 I.a.11、I.b.11 和 I.c.11。其他实例是其中 R^2 为甲基且 R^1 为氯的化合物 I.a.11、I.b.11 和 I.c.11。其他实例是如下化合物 I.a.11、I.b.11 和 I.c.11，其中 R^2 为氯且 R^1 为 NR^7R^8 ，其中 R^7 、 R^8 在每种情况下一起具有表 A 的一行所给的含义。其他实例是如下化合物 I.a.11、I.b.11 和 I.c.11，其中 R^2 为甲基且 R^1 为 NR^7R^8 ，其中 R^7 、 R^8 在每种情况下一起具有表 A 的一行所给的含义。

考虑到作为杀真菌剂的用途，特别优选的式 I 化合物此外还有如下式 I.a、I.b 和 I.c 化合物，其中 R^3 和 R^4 各自为氢， R^2 为羟基、氯或甲基以及 $(R^a)_n$ 为 2,6-二氟(化合物 I.a.12、I.b.12 和 I.c.12)。这些化合物的实例是其中 R^2 和 R^1 各自为羟基的化合物 I.a.12、I.b.12 和 I.c.12。其他实例是其中 R^2 和 R^1 各自为氯的化合物 I.a.12、I.b.12 和 I.c.12。其他实例是其中 R^2 为甲基且 R^1 为氯的化合物 I.a.12、I.b.12 和 I.c.12。其他实例是如下化合物 I.a.12、I.b.12 和 I.c.12，其中 R^2 为氯且 R^1 为 NR^7R^8 ，其中 R^7 、 R^8 在每种情况下一起具有表 A 的一行所给的含义。其他实例是如下化合物 I.a.12、I.b.12 和 I.c.12，其中 R^2 为甲基且 R^1 为 NR^7R^8 ，其中 R^7 、 R^8 在每种情况下一起具有表 A 的一行所给的含义。

考虑到作为杀真菌剂的用途，特别优选的式 I 化合物此外还有如下式 I.a、I.b 和 I.c 化合物，其中 R^3 和 R^4 各自为氢， R^2 为羟基、氯或甲基以及

$(R^a)_n$ 为 2,6-二氟(化合物 I.a.13、I.b.13 和 I.c.13)。这些化合物的实例是其中 R^2 和 R^1 各自为羟基的化合物 I.a.13、I.b.13 和 I.c.13。其他实例是其中 R^2 和 R^1 各自为氟的化合物 I.a.13、I.b.13 和 I.c.13。其他实例是其中 R^2 为甲基且 R^1 为氟的化合物 I.a.13、I.b.13 和 I.c.13。其他实例是如下化合物 I.a.13、I.b.13 和 I.c.13, 其中 R^2 为氟且 R^1 为 NR^7R^8 , 其中 R^7 、 R^8 在每种情况下一起具有表 A 的一行所给的含义。其他实例是如下化合物 I.a.13、I.b.13 和 I.c.13, 其中 R^2 为甲基且 R^1 为 NR^7R^8 , 其中 R^7 、 R^8 在每种情况下一起具有表 A 的一行所给的含义。

考虑到作为杀真菌剂的用途, 特别优选的式 I 化合物此外还有如下式 I.a、I.b 和 I.c 化合物, 其中 R^3 和 R^4 各自为氢, R^2 为羟基、氟或甲基以及 $(R^a)_n$ 为 2-氟-6-甲基(化合物 I.a.14、I.b.14 和 I.c.14)。这些化合物的实例是其中 R^2 和 R^1 各自为羟基的化合物 I.a.14、I.b.14 和 I.c.14。其他实例是其中 R^2 和 R^1 各自为氟的化合物 I.a.14、I.b.14 和 I.c.14。其他实例是其中 R^2 为甲基且 R^1 为氟的化合物 I.a.14、I.b.14 和 I.c.14。其他实例是如下化合物 I.a.14、I.b.14 和 I.c.14, 其中 R^2 为氟且 R^1 为 NR^7R^8 , 其中 R^7 、 R^8 在每种情况下一起具有表 A 的一行所给的含义。其他实例是如下化合物 I.a.14、I.b.14 和 I.c.14, 其中 R^2 为甲基且 R^1 为 NR^7R^8 , 其中 R^7 、 R^8 在每种情况下一起具有表 A 的一行所给的含义。

考虑到作为杀真菌剂的用途, 特别优选的式 I 化合物此外还有如下式 I.a、I.b 和 I.c 化合物, 其中 R^3 和 R^4 各自为氢, R^2 为羟基、氟或甲基以及 $(R^a)_n$ 为 2,4,6-三氟(化合物 I.a.15、I.b.15 和 I.c.15)。这些化合物的实例是其中 R^2 和 R^1 各自为羟基的化合物 I.a.15、I.b.15 和 I.c.15。其他实例是其中 R^2 和 R^1 各自为氟的化合物 I.a.15、I.b.15 和 I.c.15。其他实例是其中 R^2 为甲基且 R^1 为氟的化合物 I.a.15、I.b.15 和 I.c.15。其他实例是如下化合物 I.a.15、I.b.15 和 I.c.15, 其中 R^2 为氟且 R^1 为 NR^7R^8 , 其中 R^7 、 R^8 在每种情况下一起具有表 A 的一行所给的含义。其他实例是如下化合物 I.a.15、I.b.15 和 I.c.15, 其中 R^2 为甲基且 R^1 为 NR^7R^8 , 其中 R^7 、 R^8 在每种情况下一起具有表 A 的一行所给的含义。

考虑到作为杀真菌剂的用途, 特别优选的式 I 化合物此外还有如下式 I.a、I.b 和 I.c 化合物, 其中 R^3 和 R^4 各自为氢, R^2 为羟基、氯或甲基以及 $(R^a)_n$ 为 2,6-二氟-4-甲氧基(化合物 I.a.16、I.b.16 和 I.c.16)。这些化合物的实例是其中 R^2 和 R^1 各自为羟基的化合物 I.a.16、I.b.16 和 I.c.16。其他实例是其中 R^2 和 R^1 各自为氯的化合物 I.a.16、I.b.16 和 I.c.16。其他实例是其中 R^2 为甲基且 R^1 为氯的化合物 I.a.16、I.b.16 和 I.c.16。其他实例是如下化合物 I.a.16、I.b.16 和 I.c.16, 其中 R^2 为氯且 R^1 为 NR^7R^8 , 其中 R^7 、 R^8 在每种情况下一起具有表 A 的一行所给的含义。其他实例是如下化合物 I.a.16、I.b.16 和 I.c.16, 其中 R^2 为甲基且 R^1 为 NR^7R^8 , 其中 R^7 、 R^8 在每种情况下一起具有表 A 的一行所给的含义。

考虑到作为杀真菌剂的用途, 特别优选的式 I 化合物此外还有如下式 I.a、I.b 和 I.c 化合物, 其中 R^3 和 R^4 各自为氢, R^2 为羟基、氯或甲基以及 $(R^a)_n$ 为 2,3,4,5,6-五氟(化合物 I.a.17、I.b.17 和 I.c.17)。这些化合物的实例是其中 R^2 和 R^1 各自为羟基的化合物 I.a.17、I.b.17 和 I.c.17。其他实例是其中 R^2 和 R^1 各自为氯的化合物 I.a.17、I.b.17 和 I.c.17。其他实例是其中 R^2 为甲基且 R^1 为氯的化合物 I.a.17、I.b.17 和 I.c.17。其他实例是如下化合物 I.a.17、I.b.17 和 I.c.17, 其中 R^2 为氯且 R^1 为 NR^7R^8 , 其中 R^7 、 R^8 在每种情况下一起具有表 A 的一行所给的含义。其他实例是如下化合物 I.a.17、I.b.17 和 I.c.17, 其中 R^2 为甲基且 R^1 为 NR^7R^8 , 其中 R^7 、 R^8 在每种情况下一起具有表 A 的一行所给的含义。

考虑到作为杀真菌剂的用途, 特别优选的式 I 化合物此外还有如下式 I.a、I.b 和 I.c 化合物, 其中 R^3 和 R^4 各自为氢, R^2 为羟基、氯或甲基以及 $(R^a)_n$ 为 2-甲基-4-氟(化合物 I.a.18、I.b.18 和 I.c.18)。这些化合物的实例是其中 R^2 和 R^1 各自为羟基的化合物 I.a.18、I.b.18 和 I.c.18。其他实例是其中 R^2 和 R^1 各自为氯的化合物 I.a.18、I.b.18 和 I.c.18。其他实例是其中 R^2 为甲基且 R^1 为氯的化合物 I.a.18、I.b.18 和 I.c.18。其他实例是如下化合物 I.a.18、I.b.18 和 I.c.18, 其中 R^2 为氯且 R^1 为 NR^7R^8 , 其中 R^7 、 R^8 在每种情况下一起具有表 A 的一行所给的含义。其他实例是如下化合物 I.a.18、

I.b.18 和 I.c.18, 其中 R^2 为甲基且 R^1 为 NR^7R^8 , 其中 R^7 、 R^8 在每种情况下一起具有表 A 的一行所给的含义。

考虑到作为杀真菌剂的用途, 特别优选的式 I 化合物此外还有如下式 I.a、I.b 和 I.c 化合物, 其中 R^3 和 R^4 各自为氢, R^2 为羟基、氯或甲基以及 $(R^a)_n$ 为 2-氟-6-甲氧基(化合物 I.a.19、I.b.19 和 I.c.19)。这些化合物的实例是其中 R^2 和 R^1 各自为羟基的化合物 I.a.19、I.b.19 和 I.c.19。其他实例是其中 R^2 和 R^1 各自为氯的化合物 I.a.19、I.b.19 和 I.c.19。其他实例是其中 R^2 为甲基且 R^1 为氯的化合物 I.a.19、I.b.19 和 I.c.19。其他实例是如下化合物 I.a.19、I.b.19 和 I.c.19, 其中 R^2 为氯且 R^1 为 NR^7R^8 , 其中 R^7 、 R^8 在每种情况下一起具有表 A 的一行所给的含义。其他实例是如下化合物 I.a.19、I.b.19 和 I.c.19, 其中 R^2 为甲基且 R^1 为 NR^7R^8 , 其中 R^7 、 R^8 在每种情况下一起具有表 A 的一行所给的含义。

考虑到作为杀真菌剂的用途, 特别优选的式 I 化合物此外还有如下式 I.a、I.b 和 I.c 化合物, 其中 R^3 和 R^4 各自为氢, R^2 为羟基、氯或甲基以及 $(R^a)_n$ 为 2,4-二氟(化合物 I.a.20、I.b.20 和 I.c.20)。这些化合物的实例是其中 R^2 和 R^1 各自为羟基的化合物 I.a.20、I.b.20 和 I.c.20。其他实例是其中 R^2 和 R^1 各自为氯的化合物 I.a.20、I.b.20 和 I.c.20。其他实例是其中 R^2 为甲基且 R^1 为氯的化合物 I.a.20、I.b.20 和 I.c.20。其他实例是如下化合物 I.a.20、I.b.20 和 I.c.20, 其中 R^2 为氯且 R^1 为 NR^7R^8 , 其中 R^7 、 R^8 在每种情况下一起具有表 A 的一行所给的含义。其他实例是如下化合物 I.a.20、I.b.20 和 I.c.20, 其中 R^2 为甲基且 R^1 为 NR^7R^8 , 其中 R^7 、 R^8 在每种情况下一起具有表 A 的一行所给的含义。

考虑到作为杀真菌剂的用途, 特别优选的式 I 化合物此外还有如下式 I.a、I.b 和 I.c 化合物, 其中 R^3 和 R^4 各自为氢, R^2 为羟基、氯或甲基以及 $(R^a)_n$ 为 2-氟-4-氯(化合物 I.a.21、I.b.21 和 I.c.21)。这些化合物的实例是其中 R^2 和 R^1 各自为羟基的化合物 I.a.21、I.b.21 和 I.c.21。其他实例是其中 R^2 和 R^1 各自为氯的化合物 I.a.21、I.b.21 和 I.c.21。其他实例是其中 R^2 为甲基且 R^1 为氯的化合物 I.a.21、I.b.21 和 I.c.21。其他实例是如下化合物

I.a.21、I.b.21 和 I.c.21, 其中 R^2 为氯且 R^1 为 NR^7R^8 , 其中 R^7 、 R^8 在每种情况下一起具有表 A 的一行所给的含义。其他实例是如下化合物 I.a.21、I.b.21 和 I.c.21, 其中 R^2 为甲基且 R^1 为 NR^7R^8 , 其中 R^7 、 R^8 在每种情况下一起具有表 A 的一行所给的含义。

考虑到作为杀真菌剂的用途, 特别优选的式 I 化合物此外还有如下式 I.a、I.b 和 I.c 化合物, 其中 R^3 和 R^4 各自为氢, R^2 为羟基、氯或甲基以及 $(R^a)_n$ 为 2-氯-4-氟(化合物 I.a.22、I.b.22 和 I.c.22)。这些化合物的实例是其中 R^2 和 R^1 各自为羟基的化合物 I.a.22、I.b.22 和 I.c.22。其他实例是其中 R^2 和 R^1 各自为氯的化合物 I.a.22、I.b.22 和 I.c.22。其他实例是其中 R^2 为甲基且 R^1 为氯的化合物 I.a.22、I.b.22 和 I.c.22。其他实例是如下化合物 I.a.22、I.b.22 和 I.c.22, 其中 R^2 为氯且 R^1 为 NR^7R^8 , 其中 R^7 、 R^8 在每种情况下一起具有表 A 的一行所给的含义。其他实例是如下化合物 I.a.22、I.b.22 和 I.c.22, 其中 R^2 为甲基且 R^1 为 NR^7R^8 , 其中 R^7 、 R^8 在每种情况下一起具有表 A 的一行所给的含义。

考虑到作为杀真菌剂的用途, 特别优选的式 I 化合物此外还有如下式 I.a、I.b 和 I.c 化合物, 其中 R^3 和 R^4 各自为氢, R^2 为羟基、氯或甲基以及 $(R^a)_n$ 为 2,3-二氟(化合物 I.a.23、I.b.23 和 I.c.23)。这些化合物的实例是其中 R^2 和 R^1 各自为羟基的化合物 I.a.23、I.b.23 和 I.c.23。其他实例是其中 R^2 和 R^1 各自为氯的化合物 I.a.23、I.b.23 和 I.c.23。其他实例是其中 R^2 为甲基且 R^1 为氯的化合物 I.a.23、I.b.23 和 I.c.23。其他实例是如下化合物 I.a.23、I.b.23 和 I.c.23, 其中 R^2 为氯且 R^1 为 NR^7R^8 , 其中 R^7 、 R^8 在每种情况下一起具有表 A 的一行所给的含义。其他实例是如下化合物 I.a.23、I.b.23 和 I.c.23, 其中 R^2 为甲基且 R^1 为 NR^7R^8 , 其中 R^7 、 R^8 在每种情况下一起具有表 A 的一行所给的含义。

考虑到作为杀真菌剂的用途, 特别优选的式 I 化合物此外还有如下式 I.a、I.b 和 I.c 化合物, 其中 R^3 和 R^4 各自为氢, R^2 为羟基、氯或甲基以及 $(R^a)_n$ 为 2,5-二氟(化合物 I.a.24、I.b.24 和 I.c.24)。这些化合物的实例是其中 R^2 和 R^1 各自为羟基的化合物 I.a.24、I.b.24 和 I.c.24。其他实例是其中

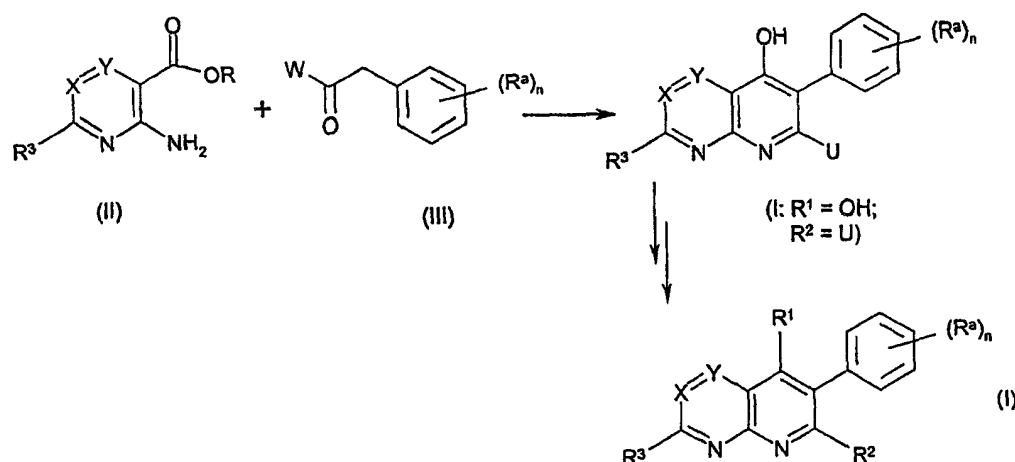
R^2 和 R^1 各自为氯的化合物 I.a.24、I.b.24 和 I.c.24。其他实例是其中 R^2 为甲基且 R^1 为氯的化合物 I.a.24、I.b.24 和 I.c.24。其他实例是如下化合物 I.a.24、I.b.24 和 I.c.24，其中 R^2 为氯且 R^1 为 NR^7R^8 ，其中 R^7 、 R^8 在每种情况下一起具有表 A 的一行所给的含义。其他实例是如下化合物 I.a.24、I.b.24 和 I.c.24，其中 R^2 为甲基且 R^1 为 NR^7R^8 ，其中 R^7 、 R^8 在每种情况下一起具有表 A 的一行所给的含义。

考虑到作为杀真菌剂的用途，特别优选的式 I 化合物此外还有如下式 I.a、I.b 和 I.c 化合物，其中 R^3 和 R^4 各自为氢， R^2 为羟基、氯或甲基以及 $(R^a)_n$ 为 2,3,4-三氟(化合物 I.a.25、I.b.25 和 I.c.25)。这些化合物的实例是其中 R^2 和 R^1 各自为羟基的化合物 I.a.25、I.b.25 和 I.c.25。其他实例是其中 R^2 和 R^1 各自为氯的化合物 I.a.25、I.b.25 和 I.c.25。其他实例是其中 R^2 为甲基且 R^1 为氯的化合物 I.a.25、I.b.25 和 I.c.25。其他实例是如下化合物 I.a.25、I.b.25 和 I.c.25，其中 R^2 为氯且 R^1 为 NR^7R^8 ，其中 R^7 、 R^8 在每种情况下一起具有表 A 的一行所给的含义。其他实例是如下化合物 I.a.25、I.b.25 和 I.c.25，其中 R^2 为甲基且 R^1 为 NR^7R^8 ，其中 R^7 、 R^8 在每种情况下一起具有表 A 的一行所给的含义。

考虑到作为杀真菌剂的用途，特别优选的式 I 化合物此外还有如下式 I.a、I.b 和 I.c 化合物，其中 R^3 和 R^4 各自为氢， R^2 为羟基、氯或甲基以及 $(R^a)_n$ 为 2,4-二甲基(化合物 I.a.26、I.b.26 和 I.c.26)。这些化合物的实例是其中 R^2 和 R^1 各自为羟基的化合物 I.a.26、I.b.26 和 I.c.26。其他实例是其中 R^2 和 R^1 各自为氯的化合物 I.a.26、I.b.26 和 I.c.26。其他实例是其中 R^2 为甲基且 R^1 为氯的化合物 I.a.26、I.b.26 和 I.c.26。其他实例是如下化合物 I.a.26、I.b.26 和 I.c.26，其中 R^2 为氯且 R^1 为 NR^7R^8 ，其中 R^7 、 R^8 在每种情况下一起具有表 A 的一行所给的含义。其他实例是如下化合物 I.a.26、I.b.26 和 I.c.26，其中 R^2 为甲基且 R^1 为 NR^7R^8 ，其中 R^7 、 R^8 在每种情况下一起具有表 A 的一行所给的含义。

本发明的式 I 化合物可以类似于现有技术中本身已知的方法根据下列方案所示合成进行制备：

方案 1:



在方案 1 中, n 、 R^a 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 X 和 Y 如上所定义。 R 为 C_1 - C_4 烷基, 尤其是甲基或乙基, W 为 C_1 - C_6 烷基, C_1 - C_6 烷氧基, 尤其是甲氧基或乙氧基, C_1 - C_6 卤代烷基, 任选取代的 C_3 - C_8 环烷基, 任选取代的 C_5 - C_8 环烯基, C_2 - C_6 链烯基或 C_2 - C_6 炔基且 U 为 OH 、 C_1 - C_6 烷基、 C_1 - C_6 卤代烷基、任选取代的 C_3 - C_8 环烷基、任选取代的 C_5 - C_8 环烯基、 C_2 - C_6 链烯基或 C_2 - C_6 炔基。

根据方案 1, 在第一步中将式 II 的杂芳基胺与式 III 的 CH-酸性化合物缩合。合适的式 III 的 CH-酸性化合物的实例是取代的苯基乙酸(C_1 - C_4)烷基酯和取代的苄基(卤代)烷基酮、苄基环烷基酮、苄基链烯基酮、苄基环烯基酮和苄基炔基酮。合适的式 II 的杂芳基胺的实例是 2-氨基吡啶-3-甲酸酯(2-氨基烟酸酯)、3-氨基吡嗪-2-甲酸酯和 4-氨基嘧啶-5-甲酸酯。

因此, 当使用 2-氨基吡啶-3-甲酸酯(2-氨基烟酸酯)时, 得到其中 $R^1 = OH$ 的化合物 I.a; 当使用 3-氨基吡嗪-2-甲酸酯时, 得到其中 $R^1 = OH$ 的化合物 I.b, 以及当使用 4-氨基嘧啶-5-甲酸酯时, 得到其中 $R^1 = OH$ 的化合物 I.c。

缩合通常在布朗斯台德酸或路易斯酸作为酸性催化剂存在下或在碱性催化剂存在下进行; 例如参见 *Organikum*, 第 15 版, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1976, 第 552 及随后各页。合适的酸性催化剂实例是氯化锌、磷酸、盐酸、乙酸以及乙酸和氯化锌的混合物。合适的碱

性催化剂实例是无机碱性催化剂和有机碱性催化剂。合适的无机碱性催化剂例如为碱金属或碱土金属氢化物,优选碱金属氢化物如氢化钠或氢化钾;以及碱金属和碱土金属氢氧化物,如氢氧化钠或氢氧化钾。当使用取代的苯基乙酸酯时,缩合此外可以在金属钠存在下进行。合适的有机碱性催化剂实例是碱金属或碱土金属醇盐如甲醇钠、乙醇钠、正丙醇钠、异丙醇钠、正丁醇钠、仲丁醇钠、叔丁醇钠、甲醇钾、乙醇钾、正丙醇钾、异丙醇钾、正丁醇钾、仲丁醇钾、叔丁醇钾,仲胺如乙基二异丙基胺,以及脒碱如 1,5-二氮杂双环[4.3.0]壬-5-烯(DBN)或 1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯(DBU)。

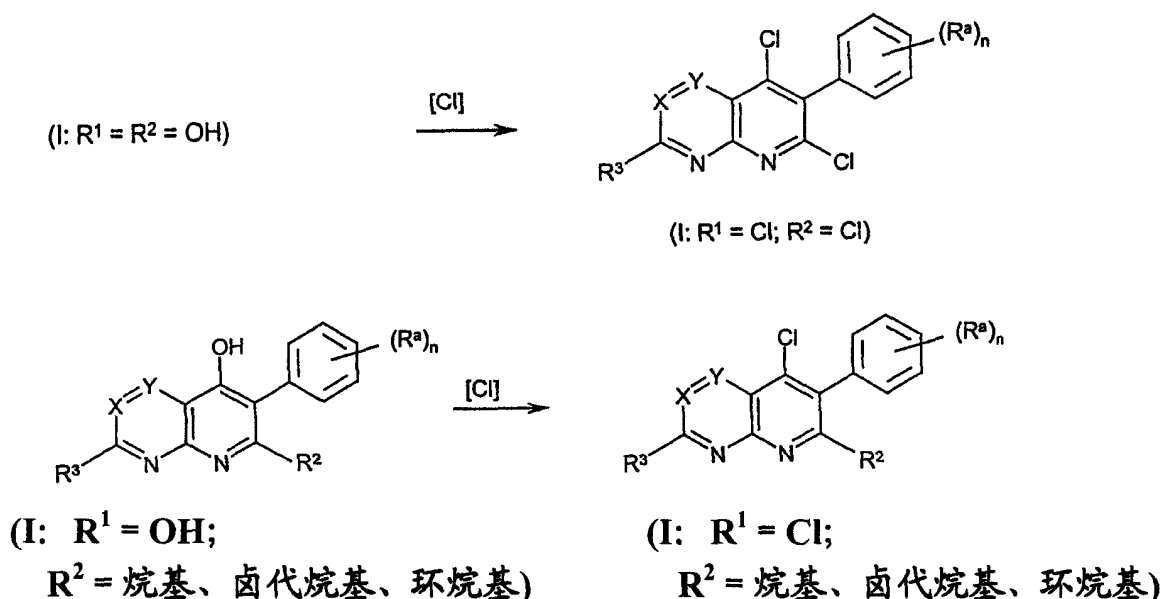
该反应可以在不存在溶剂下或在溶剂中进行。在不存在溶剂下,CH-酸性化合物 III 基于杂芳基胺通常过量使用。

式 II 杂芳基胺与式 III 的适当取代的苯基乙酸酯的缩合反应原则上由文献已知,例如由 Archiv der Pharmazie, 290, 1957, 136; Chem. Ber. 96, 1963, 1868; Chem. Ber. 111, 1978, 2813-2824 或 J. Heterocyclic Chem. 30, 909(1963)已知且可以类似方式用于制备本发明化合物。

在方案 1 所示的缩合中,当使用式 III 的苯基乙酸酯时,得到其中 R^1 和 R^2 各自为羟基的化合物 I。若使用式 III 的酮,则得到其中 R^1 = 羟基且 R^2 = C_1 - C_6 (卤代)烷基、 C_2 - C_6 链烯基、 C_2 - C_6 炔基、任选取代的 C_3 - C_8 环烷基或任选取代的 C_5 - C_8 环烯基的化合物 I。

该类化合物 I(R^1 = OH)作为制备其他化合物 I 的中间体特别令人感兴趣。在一步或多步中,这些化合物中的 OH 基团可以转化成其他官能团。为此,通常首先将 OH 基团转化成卤素,尤其是氯(参见方案 1a)。

方案 1a:



在方案 1a 中, 变量 n 、 R^a 、 R^3 、 X 和 Y 如上所定义。该转化例如通过使 $I\{R^1 = OH, R^2 = OH, C_1-C_6(\text{卤代})\text{烷基、任选取代的 } C_3-C_8 \text{ 环烷基}\}$ 与合适的卤化试剂(在方案 1a 中示为氯化试剂 $[Cl]$)反应而进行。该方法原则上已知, 例如由 *Archiv der Pharmazie*, 290, 1957, 第 136 页或 *J. Heterocyclic Chem.*, 30, 909(1993)已知。

合适的卤化试剂例如为三卤化磷、磷酰卤或五卤化磷, 如三溴化磷、磷酰溴, 尤其是氯化试剂如 $POCl_3$ 、 PCl_3/Cl_2 或 PCl_5 , 以及这些试剂的混合物。为了进行氯化, 优选使用五氯化磷和磷酰氯的混合物。该反应可以在过量卤化试剂($POCl_3$)或惰性溶剂如乙腈或 1,2-二氯乙烷中进行。

该反应通常在 $10-180^\circ C$ 下进行。由于实际的原因, 反应温度通常对应于所用氯化试剂($POCl_3$)或溶剂的沸点。若合适的话, 本发明方法在加入催化量或化学计算量的 N,N -二甲基甲酰胺或氮碱如 N,N -二甲基苯胺下进行。

然后可以类似于由现有技术已知的方法将在该反应中得到的单卤代化合物 I, 例如氯代化合物 $I\{R^1 = Cl; R^2 = C_1-C_6(\text{卤代})\text{烷基、任选取代的 } C_3-C_8 \text{ 环烷基}\}$ 或二氯代化合物 $I\{R^1 = R^2 = Cl\}$ 转化成其他化合物 I。

其中 R^1 为 OR^6 的式 I 化合物由对应的式 I 的氯代化合物 $\{R^1 = Cl, R^2 = \text{烷基、卤代烷基、环烷基}\}$ 通过与碱金属氢氧化物 $\{OR^6 = OH\}$ 、碱金属或

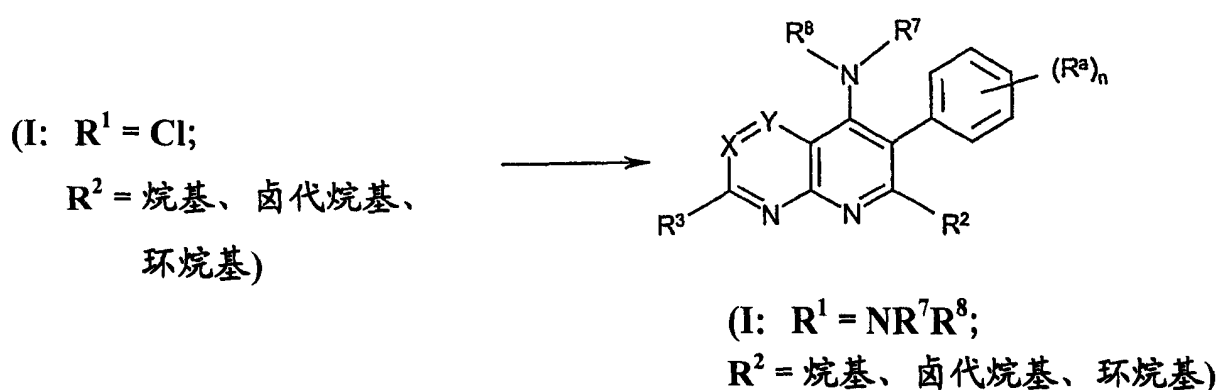
碱土金属醇盐 $\{OR^6 = O\text{-烷基、} O\text{-卤代烷基}\}$ 反应而得到[参见: *Heterocycles*, 第 32 卷, 第 1327-1340 页(1991); *J. Heterocycl. Chem.*, 第 19 卷, 第 1565-1567 页(1982); *Geterotsikl. Soedin*, 第 400-402 页(1991)]。其中 $R^1 = OH$ 的化合物通过本身已知的方法酯化得到其中 R^1 为 $O\text{-}C(O)R^9$ 的化合物 I。其中 $R^1 = OH$ 的化合物也可以通过本身已知的醚化方法转化成其中 R^1 为 $O\text{-烷基、} O\text{-卤代烷基或 } O\text{-链烯基}$ 的对应化合物 I。

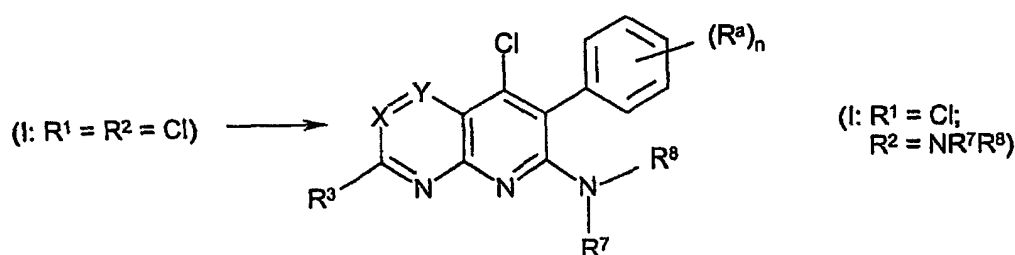
其中 R^1 为氰基的式 I 化合物可以由对应的式 I 的氯化化合物 $\{R^1 = Cl, R^2 = \text{烷基、卤代烷基、环烷基}\}$ 通过与碱金属、碱土金属或金属氰化物, 如 $NaCN$ 、 KCN 或 $Zn(CN)_2$ 反应而得到[参见: *Heterocycles*, 第 39 卷, 第 345-356 页(1994); *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 第 60 卷, 第 1386-1389 页(1995); *Acta Chim. Scand.*, 第 50 卷, 第 58-63 页(1996)]。

因此, 其中 R^1 为卤素的式 I 化合物以及其中 R^1 和 R^2 均为卤素的式 I 化合物作为制备其他化合物 I 的中间体特别令人感兴趣。有关其他该类转化的综述由方案 1b、1c 和 1d 给出。

因此, 例如如方案 1b 所示, 可以使单氯化化合物 $I\{R^1 = Cl, R^2 = C_1\text{-}C_6(\text{卤代})\text{烷基、任选取代的 } C_3\text{-}C_8 \text{ 环烷基}\}$ 与其中 R^7 和 R^8 如上所定义的胺 HNR^7R^8 反应, 由此得到其中 R^1 为 NR^7R^8 且 R^2 为 $C_1\text{-}C_6(\text{卤代})\text{烷基、任选取代的 } C_3\text{-}C_8 \text{ 环烷基}$ 的化合物 I。若使二氯化化合物 $I\{R^1 = R^2 = Cl\}$ 与其中 R^7 和 R^8 如上所定义的 HNR^7R^8 反应, 则得到其中 R^1 为氯且 R^2 为 NR^7R^8 的化合物 I。

方案 1b:





在方案 1b 中，变量 n 、 R^a 、 R^3 、 R^7 、 R^8 、 X 和 Y 如上所定义。

单氯化化合物 $I\{R^1 = Cl, R^2 = C_1-C_6$ 烷基、 C_1-C_6 卤代烷基或任选取代的 C_3-C_8 环烷基 $\}$ 或二氯化化合物 $I\{R^1 = R^2 = Cl\}$ 与胺 HNR^7R^8 的反应通常在 $0-150^\circ C$ ，优选 $10-120^\circ C$ 下在惰性溶剂中进行，若合适的话存在辅助碱。该方法原则上是已知的，例如由 *II Farmaco*, 57, 2002, 631 已知且可以类似方式用于制备本发明化合物。

合适的溶剂是质子性溶剂，如醇类，例如乙醇，以及非质子溶剂，例如芳族烃类、卤代烃类和醚类，例如甲苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯、乙醚、二异丙醚、叔丁基甲基醚、二噁烷、四氢呋喃、二氯甲烷，以及上述溶剂的混合物。合适的辅助碱例如为下述那些：碱金属碳酸盐和碳酸氢盐如 $NaHCO_3$ 和 Na_2CO_3 ，碱金属磷酸氢盐如 Na_2HPO_4 ，碱金属硼酸盐如 $Na_2B_4O_7$ ，叔胺如三乙胺、乙基二异丙基胺或二乙基苯胺，以及吡啶化合物。合适的辅助碱还有过量的胺 HNR^7R^8 。

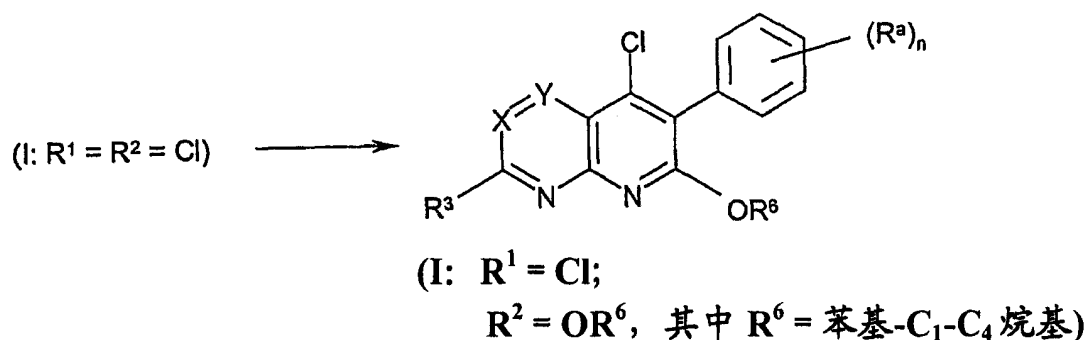
通常以大约化学计量比使用各组分。然而，可能有利的是使用过量的胺 HNR^7R^8 。当使用过量胺 HNR^7R^8 时，该胺可以同时用作溶剂。

胺 HNR^7R^8 可以市购或由文献已知，或者可以通过已知方法制备。

其中 R^2 为 $O-C_1-C_4$ 烷基苯基，其中苯基任选被单或多取代的式 I 化合物还可以由对应的二氯化化合物 $I\{R^1 = Cl, R^2 = Cl\}$ 通过与醇 R^6OH 如方案 1c 所示反应而制备。该类反应原则上是已知的，例如由 *JACS*, 69, 1947, 1204 已知。该反应通常在碱存在下进行。合适的碱是碱金属氢化物如氢氧化钠或氢氧化钾，碱金属或碱土金属醇盐如叔丁醇钠或叔丁醇钾，或叔胺如三乙胺或吡啶。或者，醇 R^6OH 还可以首先与碱金属，优选钠反应，形成对应的醇盐。该反应可以在过量醇或惰性溶剂如羧酰胺，例如 N,N -二甲基甲

酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮中进行。该反应通常在 0-150°C, 优选 10-100°C 下进行。

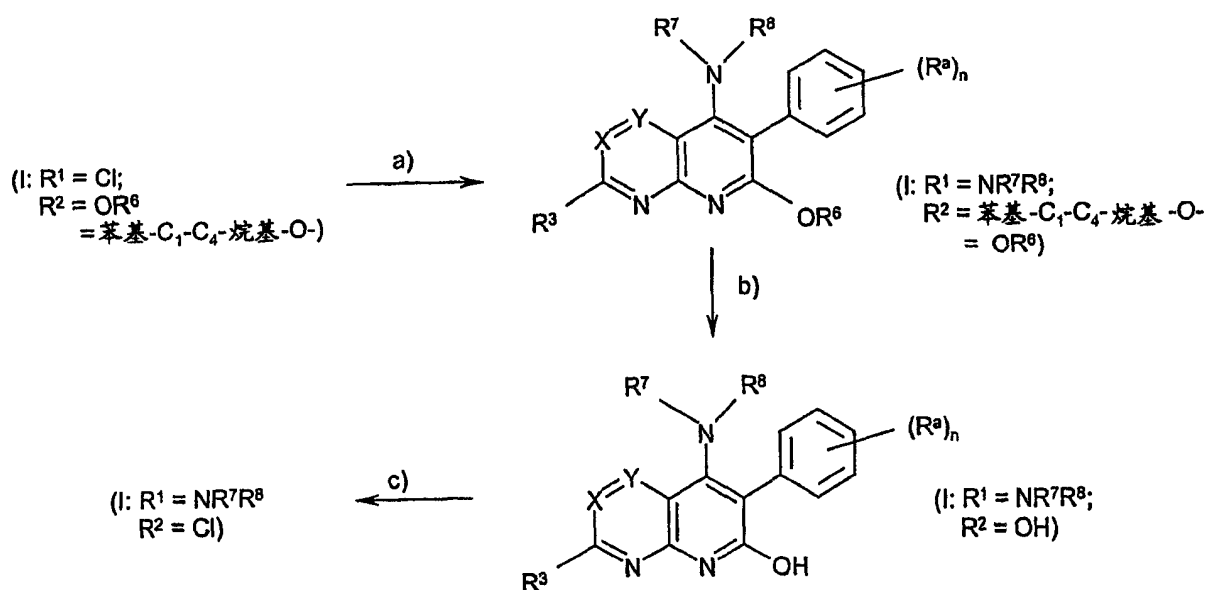
方案 1c:



在方案 1c 中, n 、 R^a 、 R^3 、 X 和 Y 如上所定义, 且 R^6 中的苯基可以任选被烷基、烷氧基或卤素单或多取代。

其中 R^1 为 NR^7R^8 且 R^2 为卤素, 尤其是氯的式 I 化合物例如可以由对应的式 I 的卤代化合物 { $R^1 = \text{卤素}$, $R^2 = OR^6$, 其中 $R^6 = \text{苯基-C}_1\text{-C}_4\text{烷基}$ } 得到。制备其中 $R^1 = NR^7R^8$ 且 $R^2 = Cl$ 的化合物 I 的反应顺序示于方案 1d 中。在方案 1d 中, n 、 R^a 、 R^3 、 R^7 、 R^8 、 X 和 Y 如上所定义, 且 R^6 中的苯基可以任选被烷基、烷氧基或卤素单或多取代。

方案 1d:



示于步骤 a) 中的反应可以已知方式, 例如类似于方案 1b 中所示的方

法进行。在所得化合物 I{ $R^1 = NR^7R^8$ 和 $R^2 = OR^6$, 其中 $R^6 =$ 苯基- C_1 - C_4 烷基}中, 醚键可以通过催化氢解断裂, 例如根据 *Org. Lett.*, 3, 2001, 4263 所述的方法。合适的催化剂例如为贵金属或过渡金属, 如钯或铂。通常而言, 催化剂是负载型催化剂, 例如负载在活性炭上。氢解通常在溶剂中进行。合适的溶剂例如为醇类如甲醇, 或环醚如四氢呋喃或二噁烷。通常而言, 氢解在大气压力下进行。氢解通常在室温至溶剂的沸点, 优选室温至 40°C 的温度下进行。

以此方式得到的其中 $R^1 = NR^7R^8$ 且 $R^2 = OH$ 的式 I 化合物然后可以转化为其中 $R^1 = NR^7R^8$ 和 $R^2 =$ 卤素, 优选氯的对应化合物。将醇转化成对应卤化物的方法由现有技术已知, 例如由 *J. Chem. Soc.* 1947, 899 已知。合适的卤化试剂例如为上述卤化试剂(见方案 1a)。该反应可以在过量卤化试剂, 例如 $POCl_3$ 或在惰性溶剂, 如乙腈或 1,2-二氯乙烷中进行。

该反应通常在 10 - 180°C , 优选室温至 130°C 下进行。

其中 R^2 为氰基的式 I 化合物可以由对应的式 I 的氯代化合物{ $R^1 = NR^7R^8$, $R^2 = Cl$ }通过与碱金属、碱土金属或金属氰化物如 $NaCN$ 、 KCN 或 $Zn(CN)_2$ 反应而得到[参见 *Heterocycles*, 第 39 卷, 第 345-356 页(1994); *Collect. Czech. Chem. Commun.* 第 60 卷, 第 1386-1389 页(1995); *Acta Chim. Scand.*, 第 50 卷, 第 58-63 页(1996)]。

式 I 的氯代化合物{ $R^1 = NR^7R^8$, $R^2 = Cl$ }向其中 R^2 为 C_1 - C_6 烷基、 C_1 - C_6 卤代烷基、 C_2 - C_6 链烯基、 C_2 - C_6 炔基、任选取代的 C_3 - C_8 环烷基或任选取代的 C_5 - C_8 环烯基的式 I 化合物的转化可以本身已知的方式通过使有机金属化合物 R^{2a} -Met 反应而进行, 其中 R^{2a} 为 C_1 - C_6 烷基、 C_1 - C_6 卤代烷基、 C_2 - C_6 链烯基、 C_2 - C_6 炔基、任选取代的 C_3 - C_8 环烷基或任选取代的 C_5 - C_8 环烯基且 Met 为锂、镁或锌。该反应优选在催化量或尤其是至少等摩尔量的过渡金属盐和/或化合物存在下, 尤其是在 Cu 盐如卤化 $Cu(I)$, 尤其是碘化 $Cu(I)$ 存在下进行。通常而言, 该反应在惰性有机溶剂, 如醚类, 尤其是四氢呋喃, 脂族或环脂族烃如己烷、环己烷等, 芳族烃如甲苯, 或这些溶剂的混合物中进行。所需温度为 -100°C 至 $+100^\circ\text{C}$, 尤其为 -80°C 至 $+40^\circ\text{C}$ 。

类似地, 可以将式 I 的氯代化合物 $\{R^1 = Cl, R^2 = NR^7R^8\}$ 转化为其中 R^1 为 C_1-C_6 烷基、 C_1-C_6 卤代烷基、 C_2-C_6 链烯基、 C_2-C_6 炔基、 C_3-C_8 环烷基或 C_5-C_8 环烯基的式 I 化合物。

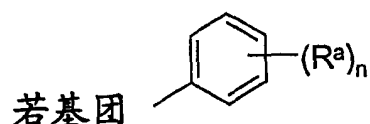
其中 R^1 为 C_1-C_6 烷基、 C_1-C_6 卤代烷基、 C_2-C_6 链烯基、 C_2-C_6 炔基、 C_3-C_8 环烷基或 C_5-C_8 环烯基的式 I 化合物例如可以通过使氯代化合物 I $\{R^1 = Cl$ 且 $R^2 =$ 烷基、环烷基 $\}$ 以上述方式与金属有机化合物 $R^{1a}-Met$ 反应而制备, 其中 R^{1a} 为 C_1-C_6 烷基、 C_1-C_6 卤代烷基、 C_2-C_6 链烯基、 C_2-C_6 炔基、任选取代的 C_3-C_8 环烷基或任选取代的 C_5-C_8 环烯基且 Met 为锂、镁或锌。

代替基团 NR^7R^8 , 可以通过适当改变方案 1b 中所示的合成, 使用这里提到的方法向其中 $R^1 = Cl$ 和 $R^2 =$ 烷基、卤代烷基或任选取代的烷基的化合物 I 中引入腈基、基团 $OR^{6'}$ $\{R^{6'} =$ 烷基 $\}$ 或基团 $S-R^{6''}$ $\{R^{6''} = H$ 或烷基 $\}$ 作为取代基 R^1 。

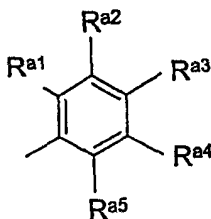
一些式 II 的杂芳基胺可以市购或由文献已知, 或者可以类似于由文献, 例如 J. Chem. Soc. 1937, 367; J. Chem. Soc. 1953, 331; Bioorg. Med. Chem. 9, (2001) 2061; JACS 67, 1945, 1711 已知的方法制备。

式 III 的取代苯基乙酸酯由文献已知或可以类似于已知方法制备。

用作原料的式 III 酮是制备本发明化合物 I $\{R^2 = C_1-C_6$ 烷基、 C_1-C_6 卤代烷基、 C_2-C_6 链烯基、 C_2-C_6 炔基、任选被烷基和/或卤素单或多取代的 C_3-C_8 环烷基、任选被烷基和/或卤素单或多取代的 C_5-C_8 环烯基 $\}$ 的有用原料。



为下式基团, 则式 III 的酮是新的:



其中,

R^{a1} 为氟、氯、三氟甲基或甲基;

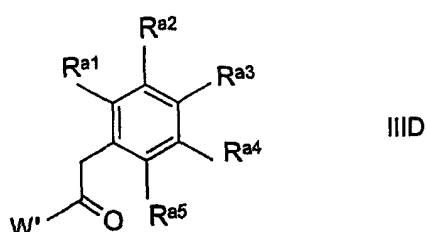
R^{a2} 为氢或氟;

R^{a3} 为氢, 氟, 氯, 氰基, C_1 - C_4 烷基, 尤其是甲基, C_1 - C_4 烷氧基, 尤其是甲氧基, 或 C_1 - C_4 烷氧羰基, 尤其是甲氧羰基;

R^{a4} 为氢、氯或氟;

R^{a5} 为氢, 氟, 氯或 C_1 - C_4 烷基, 尤其是甲基, 或 C_1 - C_4 烷氧基, 尤其是甲氧基。

因此, 本发明还提供了式 IIID 的酮:



其中 R^{a1} 、 R^{a2} 、 R^{a3} 、 R^{a4} 和 R^{a5} 如上所定义, 和

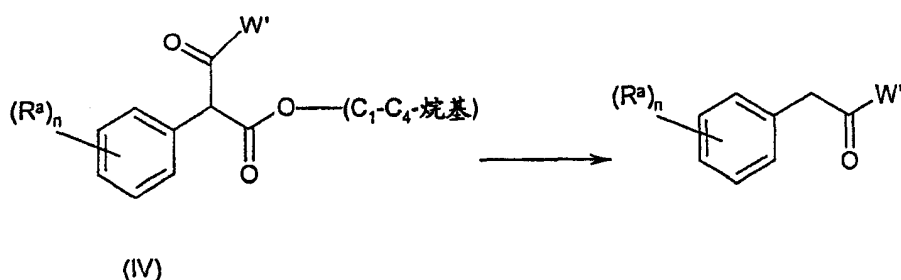
W' 为 C_1 - C_6 烷基、 C_1 - C_6 卤代烷基、 C_2 - C_6 链烯基、 C_2 - C_6 炔基、任选被烷基和/或卤素单或多取代的 C_3 - C_8 环烷基、任选被烷基和/或卤素单或多取代的 C_5 - C_8 环烯基。

优选 W' 为 C_1 - C_6 烷基, 尤其是甲基。优选基团 R^{a3} 或 R^{a5} 中的至少一个不为氢。优选基团 R^{a2} 、 R^{a4} 中至少一个为氢, 特别优选两者均为氢。

在本发明非常特别优选的实施方案中, $(R^a)_n$ 为 2- CH_3 -4-Cl、2-F-4- CH_3 、2,6-二F-4- CH_3 、2,6-二F-4-CN、2,6-二F-4-COOCH₃、2-CF₃-4-F、2-CF₃-5-F、2-CF₃-5-Cl、2-F-6- CH_3 、2,6-二F-4-OCH₃、2- CH_3 -4-F、2-F-6-OCH₃、2-F-4-Cl、2-Cl-4-F、2,5-二F、2,4,6-三F或 2,3,4-三F。

式 III 的酮, 尤其是式 IIID 的酮例如可以根据方案 2 通过在弱含水酸, 例如氯化锂存在下加热式 IV 的苯基- β -酮酸酯而制备。

方案 2:



W' = 烷基、卤代烷基、环烷基、
链烯基、环烯基、炔基

(III: W' = W = 烷基、卤代烷基、
环烷基、链烯基、
环烯基、炔基)

在方案 2 中, R^a 和 n 具有上述含义, 尤其是优选的含义, W' 为 C_1 - C_6 烷基、 C_1 - C_6 卤代烷基、任选取代的 C_3 - C_8 环烷基、任选取代的 C_5 - C_8 环烯基、 C_2 - C_6 链烯基或 C_2 - C_6 炔基。在本发明的优选实施方案中, 化合物 IV 以其乙基酯使用。

通常而言, 基于苯基- β -酮酸酯 IV 以过量使用酸。通常将苯基- β -酮酸酯 IV 在溶剂中加热。合适的溶剂是极性非质子溶剂, 如二甲亚砜。反应温度通常为室温至溶剂的沸点, 优选 60°C 至溶剂的沸点。苯基- β -酮酸酯 IV 由文献已知, 例如 WO 99/41255 已知, 或者它们可以类似于由文献已知的方法制备, 例如类似于 Houben-Weyl, 第 VII/2a 卷, 第 521 页而制备。

化合物 I 适于作为杀真菌剂。它们的特征在于对宽范围的植物病原性真菌具有显著效力, 所述真菌尤其选自子囊菌纲(Ascomycetes)、半知菌纲(Deuteromycetes)、卵菌纲(Oomycetes)和担子菌纲(Basidiomycetes)真菌。它们中的一些内吸有效并可作为叶面和土壤杀真菌剂用于作物保护中。

它们对在各种栽培植物如小麦、黑麦、大麦、燕麦、稻、玉米、禾草、香蕉、棉花、大豆、咖啡、甘蔗、葡萄藤、水果和观赏植物以及蔬菜如黄瓜、豆类、西红柿、土豆和葫芦科植物以及这些植物的种子中防治大量真菌尤其重要。

它们尤其适于防治下列植物病害:

- 蔬菜和水果上的链格孢(*Alternaria*)属,
- 禾谷类、稻和草坪中的平脐蠕孢(*Bipolaris*)属和内脐蠕孢(*Drechslera*)属,

- 禾谷类中的禾白粉菌(*Blumeria graminis*)(白粉病),
- 草莓、蔬菜、观赏植物和葡萄藤上的灰葡萄孢(*Botrytis cinerea*)(灰霉病),
- 葫芦科植物上的二孢白粉菌(*Erysiphe cichoracearum*)和单丝壳(*Sphaerotheca fuliginea*),
- 各种植物上的镰孢霉(*Fusarium*)属和轮枝孢(*Verticillium*)属,
- 禾谷类、香蕉和花生上的球腔菌(*Mycosphaerella*)属,
- 土豆和西红柿上的致病疫霉(*Phytophthora infestans*),
- 葡萄藤上的葡萄生单轴霉(*Plasmopara viticola*),
- 苹果上的苹果白粉病菌(*Podosphaera leucotricha*),
- 小麦和大麦上的小麦基腐病菌(*Pseudocercospora herpotrichoides*),
- 啤酒花和黄瓜上的假霜霉(*Pseudoperonospora*)属,
- 禾谷类上的柄锈菌(*Puccinia*)属,
- 稻上的稻瘟病菌(*Pyricularia oryzae*),
- 棉花、稻和草坪上的丝核菌(*Rhizoctonia*)属,
- 禾谷类上的黑麦喙孢(*Rhynchosporium secalis*)(叶斑枯病),
- 小麦上的小麦壳针孢(*Septoria tritici*)和颖枯壳多孢(*Stagonospora nodorum*),
- 葡萄藤上的葡萄钩丝壳(*Uncinula necator*),
- 禾谷类和甘蔗上的黑粉菌(*Ustilago*)属, 以及
- 苹果和梨上的黑星菌(*Venturia*)属(黑星病),

化合物 I 还适于防治有害真菌如拟青霉(*Paecilomyces variotii*)以保护材料(如木材、纸张、漆分散体、纤维或织物)和保护储藏的产品。

化合物 I 通过用杀真菌有效量的活性化合物处理真菌或需要防止真菌侵袭的植物、种子、材料或土壤而使用。施用可以在材料、植物或种子被真菌侵染之前和之后进行。

杀真菌组合物通常包含 0.1-95 重量%, 优选 0.5-90 重量%的活性化合物。

当用于作物保护时, 施用量取决于所需效果的种类为 0.01-2.0kg 活性

化合物/公顷。

在处理种子时，每 kg 种子通常需要的活性化合物量为 0.001-0.1g，优选 0.01-0.05g。

当用于保护材料或储藏产品时，活性化合物的施用量取决于施用区域的类型和所需效果。在保护材料中通常施用的量例如每立方米处理材料为 0.001g-2kg，优选 0.005g-1kg 活性化合物。

可以将化合物 I 转化成常规配制剂，例如溶液、乳液、悬浮液、粉剂、粉末、糊和颗粒。施用形式取决于具体目的；在每种情况下都应确保本发明化合物精细和均匀地分布。

配制剂以已知方式制备，例如通过将活性化合物与溶剂和/或载体混合来制备，需要的话使用乳化剂和分散剂，若使用水作为稀释剂，则还可以使用其它有机溶剂作为辅助溶剂。适于该目的的助剂主要是：溶剂如芳族化合物(如二甲苯)，氯代芳族化合物(如氯苯)，链烷烃(如石油馏分)，醇(如甲醇、丁醇)，酮(如环己酮)，胺(如乙醇胺、二甲基甲酰胺)和水；载体如磨碎的天然矿物(如高岭土、粘土、滑石、白垩)和磨碎的合成矿石(如高度分散的二氧化硅、硅酸盐)；乳化剂如非离子和阴离子乳化剂(如聚氧乙烯脂肪醇醚、烷基磺酸盐和芳基磺酸盐)以及分散剂如木素亚硫酸盐废液和甲基纤维素。

合适的表面活性剂是木素磺酸、萘磺酸、苯酚磺酸和二丁基萘磺酸的碱金属盐、碱土金属盐和铵盐，烷基芳基磺酸盐，烷基硫酸盐，烷基磺酸盐，脂肪醇硫酸盐以及脂肪酸及其碱金属盐和碱土金属盐，硫酸化脂肪醇乙二醇醚的盐，磺化萘和萘衍生物与甲醛的缩合产物，萘或萘磺酸与苯酚和甲醛的缩合产物，聚氧乙烯辛基酚醚，乙氧基化异辛基酚、辛基酚和壬基酚，烷基酚聚乙二醇醚，三丁基苯基聚乙二醇醚，烷基芳基聚醚醇，异十三烷醇，脂肪醇/氧化乙烯缩合物，乙氧基化蓖麻油，聚氧乙烯烷基醚，乙氧基化聚氧丙烯，月桂醇聚乙二醇醚缩醛，山梨醇酯，木素亚硫酸盐废液和甲基纤维素。

适于制备可直接喷雾溶液、乳液、糊或油分散体的是中沸点到高沸点

的石油馏分如煤油或柴油，此外还有煤焦油和植物或动物来源的油，脂族、环状和芳族烃如苯、甲苯、二甲苯、石蜡、四氢化萘、烷基化萘或其衍生物、甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、氯仿、四氯化碳、环己醇、环己酮、氯苯或异佛尔酮，或强极性溶剂如二甲基甲酰胺、二甲亚砜、N-甲基吡咯烷酮或水。

粉末、撒播用制剂和粉剂可以通过将活性物质与固体载体混合或一起研磨而制备。

颗粒如涂敷颗粒、浸渍颗粒和均质颗粒可以通过将活性化合物与固体载体粘附而制备。固体载体例如是矿土如硅胶、硅酸盐、滑石、高岭土、活性白土(Attaclay)、石灰石、石灰、白垩、红玄武土、黄土、粘土、白云石、硅藻土、硫酸钙、硫酸镁、氧化镁；磨碎的合成材料；肥料如硫酸铵、磷酸铵、硝酸铵或尿素；植物产品如谷粉、树皮粉、木粉和坚果壳粉；纤维素粉和其它固体载体。

配制剂通常包含 0.01-95 重量%，优选 0.1-90 重量%的活性化合物。活性化合物以 90-100%，优选 95-100%的纯度(根据 NMR 光谱)用于其中。

配制剂的实例为：

I. 将 5 重量份本发明化合物与 95 重量份细碎高岭土均匀混合。这得到包含 5 重量%活性化合物的粉剂。

II. 将 30 重量份本发明化合物与 92 重量份粉状硅胶和 8 重量份喷雾于该硅胶表面上的液体石蜡的混合物均匀混合。这得到具有良好粘附性能的活性化合物制剂(活性化合物含量为 23 重量%)。

III. 将 10 重量份本发明化合物溶于由 90 重量份二甲苯、6 重量份的 8-10mol 氧化乙烯与 1mol 油酸 N-单乙醇酰胺的加合产物、2 重量份十二烷基苯磺酸钙和 2 重量份的 40mol 氧化乙烯与 1mol 蓖麻油的加合产物组成的混合物中(活性化合物含量为 9 重量%)。

IV. 将 20 重量份本发明化合物溶于由 60 重量份环己酮、30 重量份异丁醇、5 重量份的 7mol 氧化乙烯与 1mol 异辛基酚的加合产物和 5 重量份的 40mol 氧化乙烯与 1mol 蓖麻油的加合产物组成的混合物中(活性化合物

含量为 16 重量%)。

V. 将 80 重量份本发明化合物与 3 重量份二异丁基萘- α -磺酸的钠盐、10 重量份来自亚硫酸盐废液的木素磺酸的钠盐和 7 重量份粉状硅胶均匀混合，并在锤磨机中研磨(活性化合物含量为 80 重量%)。

VI. 将 90 重量份本发明化合物与 10 重量份 N-甲基- α -吡咯烷酮混合，得到适于以非常小的液滴形式使用的溶液(活性化合物含量为 90 重量%)。

VII. 将 20 重量份本发明化合物溶于由 40 重量份环己酮、30 重量份异丁醇、20 重量份的 7mol 氧化乙烯与 1mol 异辛基酚的加合产物以及 10 重量份的 40mol 氧化乙烯与 1mol 蓖麻油的加合产物组成的混合物中。通过将该溶液倾入 100,000 重量份水中并使其精细分散在其中，得到包含 0.02 重量%活性化合物的水分散体。

VIII. 将 20 重量份本发明化合物与 3 重量份二异丁基萘- α -磺酸的钠盐、17 重量份来自亚硫酸盐废液的木素磺酸的钠盐和 60 重量份粉状硅胶均匀混合，并在锤磨机中研磨。通过将该混合物精细地分散在 20,000 重量份水中，得到包含 0.1 重量%活性化合物的喷雾乳液。

活性化合物可以通过喷雾、雾化、撒粉、撒播或浇灌直接使用，以其配制剂形式或由其制备的施用形式使用，例如以可直接喷雾溶液、粉末、悬浮液或分散体、乳液、油分散体、糊、粉剂、撒播用制剂或颗粒形式使用。施用形式完全取决于意欲的用途；它们应该总是确保本发明的活性化合物最精细地分散。

含水施用形式可以通过添加水由乳油、糊或可湿性粉末(喷雾粉末、油分散体)制备。为了制备乳液、糊或油分散体，可以借助湿润剂、增粘剂、分散剂或乳化剂将物质直接或溶于油或溶剂之后在水中均化。然而，也可以制备包含活性物质、湿润剂、增粘剂、分散剂或乳化剂以及可能的话，溶剂或油的浓缩物且该类浓缩物适于用水稀释。

活性化合物在即用制剂中的浓度可以在较宽范围内变化。它们通常为 0.0001-10%，优选 0.01-1%。

活性化合物还可成功地以超低容量法(ULV)使用，其中可以施用包含

超过 95 重量%活性化合物的配制剂或甚至可以在没有添加剂的情况下施用活性化合物。

可以将各种类型的油、除草剂、杀真菌剂、其它农药和杀菌剂加入活性化合物中，需要的话在紧临使用之前(桶混合)加入。这些试剂可以 1:10-10:1 的重量比加入本发明制剂中。

在作为杀真菌剂的施用形式中，本发明制剂还可与其它活性化合物一起存在，例如与除草剂、杀虫剂、生长调节剂、杀真菌剂或肥料一起存在。将作为杀真菌剂施用的化合物 I 或包含它们的制剂与其它杀真菌剂混合时，在许多情况下得到拓宽的杀真菌活性谱。

本发明化合物可以与之联合使用的下列杀真菌剂意欲说明可能的组合，但并不施以任何限制：

- 酰基丙氨酸类，如苯霜灵(benalaxyl)、甲霜灵(metalaxyl)、甲呋酰胺(ofurace)或噁霜灵(oxadixyl)，
- 胺衍生物，如 aldimorph(4-十二烷基-2,6-二甲基吗啉)、多果定(dodine)、吗菌灵(dodemorph)、丁苯吗啉(fenpropimorph)、苯锈啉(fenpropidin)、双胍盐(guazatine)、双胍辛醋酸盐(iminoctadine)、螺噁茂胺(spiroxamine)或克啉菌(tridemorph)，
- 苯胺基嘧啶类，如二甲嘧菌胺(pyrimethanil)、嘧菌胺(mepanipyrim)或环丙嘧啶(cyprodinil)，
- 抗菌素，如放线菌酮(cycloheximide)、灰黄霉素(griseofulvin)、春雷素(kasugamycin)、多马霉素(natamycin)、多氧霉素(polyoxin)或链霉素(streptomycin)，
- 唑类，如双苯三唑醇(bitertanol)、糠菌唑(bromoconazole)、环唑醇(cyproconazole)、噁醚唑(difenoconazole)、烯唑醇(dinitronazole)、氧唑菌(epoxiconazole)、腈苯唑(fenbuconazole)、喹唑菌酮(fluquinconazole)、氟硅唑(flusilazole)、己唑醇(hexaconazole)、烯菌灵(imazalil)、环戊唑菌(metconazole)、腈菌唑(myclobutanil)、戊唑菌(penconazole)、丙环唑(propiconazole)、丙氯灵(prochloraz)、prothioconazole、戊唑醇

(tebuconazole)、三唑酮(triadimefon)、唑菌醇(triadimenol)、氟菌唑(triflumizole)或戊叉唑菌(triticonazole),

- 二羧酰亚胺类, 如异丙定(iprodione)、甲菌利(myclozolin)、杀菌利(procymidone)或烯菌酮(vinclozolin),

- 二硫代氨基甲酸盐类, 如福美铁(ferbam)、代森钠(nabam)、代森锰(maneb)、代森锰锌(mancozeb)、威百亩(metam)、代森联(metiram)、甲基代森锌(propineb)、福代锌(polycarbamate)、福美双(thiram)、福美锌(ziram)或代森锌(zineb),

- 杂环化合物, 如敌菌灵(anilazine)、苯菌灵(benomyl)、啉酰菌胺(boscalid)、多菌灵(carbendazim)、萎锈灵(carboxin)、氧化萎锈灵(oxycarboxin)、氰霜唑(cyazofamid)、棉隆(dazomet)、二噻农(dithianon)、噁唑酮菌(famoxadone)、咪唑菌酮(fenamidone)、异噻菌醇(fenarimol)、麦穗宁(fuberidazole)、氟酰胺(flutolanil)、呋吡唑灵(furametpyr)、稻瘟灵(isoprothiolane)、丙氧灭锈胺(meprotil)、氟苯嘧啶醇(nuarimol)、噻菌灵(probenazole)、proquinazid、啉斑肟(pyrifenoxy)、咯嗪酮(pyroquilon)、喹氧灵(quinoxifen)、硅噻菌胺(silthiofam)、涕必灵(thiabendazole)、溴氟唑菌(thiophanate-methyl)、tiadinil、三环唑(tricyclazole)或噻菌灵(triforine),

- 铜杀真菌剂, 如波尔多液(Bordeaux 混合物)、醋酸铜、王铜或碱式硫酸铜,

- 硝基苯基衍生物, 如乐杀螨(binapacryl)、敌螨普(dinocap)、敌螨通(dinobuton)或异丙消(nitrophthal-isopropyl),

- 苯基吡咯类, 如拌种咯(fenpiclonil)或氟噁菌(fludioxonil),

- 硫,

- 其它杀真菌剂, 如噻二唑素(acibenzolar-S-methyl)、苯噻菌胺(benthiavalicarb)、氟环丙酰胺(carpropamid)、百菌清(chlorothalonil)、cyflufenamid、清菌脲(cymoxanil)、棉隆(dazomet)、啉菌清(diclomezine)、双氟氟菌胺(diclocymet)、乙霉威(diethofencarb)、克瘟散(edifenphos)、噻

唑菌胺(ethaboxam)、环酰菌胺(fenhexamid)、薯瘟锡(fentin acetate)、氟菌胺(fenoxanil)、噁菌脒(ferimzone)、氟啶胺(flauazinam)、藻菌磷(fosetyl)、藻菌磷(fosetyl-aluminum)、异丙菌胺(iprovalicarb)、六氯苯(hexachlorobenzene)、metrafenone、戊菌隆(pencycuron)、百维灵(propamocarb)、四氯苯酞(phthalide)、甲基立枯磷(tolclofos-methyl)、五氯硝基苯(quintozene)或苯酰菌胺(zoxamide),

· 嗜球果伞素类(strobilurin), 如腈噁菌酯(azoxystrobin)、dimoxystrobin、氟噁菌酯(flouoxastrobin)、亚胺菌(kresoxim-methyl)、叉氨苯酰胺(metominostrobin)、orysastrobin、啉氧菌酯(picoxystrobin)、唑菌胺酯(pyraclostrobin)或肟菌酯(trifloxystrobin),

· 次磺酸衍生物, 如敌菌丹(captafol)、可菌丹(captan)、抑菌灵(dichlofluanid)、灭菌丹(folpet)或对甲抑菌灵(tolylfluanid),

· 肉桂酰胺及类似化合物, 如烯酰吗啉(dimethomorph)、氟联苯菌(flumetover)或氟吗啉(flumorph)。

合成实施例

通过适当改变原料化合物而使用下列合成实施例中所述的程序来制备其他化合物 I。如此得到的化合物与物理数据一起列于下表中。

前体实施例 1

1-(2,4,6-三氟苯基)丙-2-酮

一次一点地向 100ml 二甲亚砜中的 15g(0.052mol) 3-氧代-2-(2,4,6-三氟苯基)丁酸乙酯中加入 42.4g(0.103mol)氯化锂。然后滴加 18g(0.052mol)水并将所得反应混合物在 110°C 下搅拌 6.5 小时。冷却反应混合物,加入 50ml 水并用环己烷反复萃取含水反应混合物。干燥合并的有机相,然后滤除干燥剂并浓缩滤液。得到的残余物在硅胶上层析(环己烷/乙酸乙酯 99:1),在浓缩后得到 4.5g(46%)标题化合物。

以类似方式可以得到下表 1 中所列化合物 III:

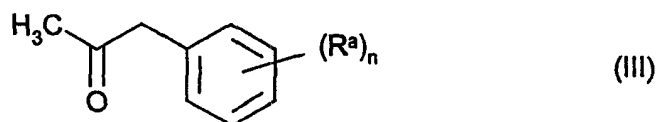


表 1:

前体实施例	(R ^a) _n
前体实施例 2	2-CH ₃ -4-Cl
前体实施例 3	2-F-4-CH ₃
前体实施例 4	2,6-二 F-4-CH ₃
前体实施例 5	2,6-二 F-4-CN
前体实施例 6	2,6-二 F-4-COOCH ₃
前体实施例 7	2-CF ₃ -4-F
前体实施例 8	2-CF ₃ -5-F
前体实施例 9	2-CF ₃ -5-Cl
前体实施例 10	2-F-6-CH ₃
前体实施例 11	2,6-二 F-4-OCH ₃
前体实施例 12	2-CH ₃ -4-F
前体实施例 13	2-F-6-OCH ₃
前体实施例 14	2-F-4-Cl
前体实施例 15	2-Cl-4-F
前体实施例 16	2,5-二 F
前体实施例 17	2,3,4-三 F

实施例 1

6-(2,4,6-三氟苯基)吡啶并[2,3-d]嘧啶-5,7-二醇

在室温下,向 6.7g(0.033mol) 2,4,6-三氟苯基乙酸乙酯中加入 2.44g (0.036mol)乙醇钠并将该混合物搅拌约 5 分钟。然后加入 3g(0.018mol) 4-氨基嘧啶-5-甲酸乙酯并将所得悬浮液加热到 130°C。为了改进该悬浮液的搅拌性,加入另外 8ml 2,4,6-三氟苯基乙酸乙酯。将该悬浮液加热 6 小时并蒸除形成的乙醇。然后冷却反应混合物并倾入水中。用乙酸乙酯萃取含水反应混合物。干燥有机层,滤除干燥剂并将滤液蒸发至干,回收得到 8.6g 2,4,6-三氟苯基乙酸乙酯。使用乙酸将水相的 pH 调节至 5.5,这导致固体沉淀。滤出沉淀的固体并干燥,得到 1.6g(30%)标题化合物。

实施例 2

5,7-二氟-6-(2,4,6-三氟苯基)吡啶并[2,3-d]嘧啶

在搅拌下,向在 40ml 磷酸氯中的 4.2g(0.014mol)来自实施例 1 的

6-(2,4,6-三氟苯基)吡啶并[2,3-d]嘧啶-5,7-二醇中加入 7.74g(0.037mol)五氯化磷并将该混合物在搅拌下在 130°C 下加热 8 小时。冷却之后，浓缩反应混合物并将残余物溶于二氯甲烷中。然后小心加入 150ml 水并使用碳酸钠溶液将含水反应混合物调为碱性。分离有机相，用二氯甲烷萃取水相两次并干燥合并的有机相。通过过滤除去干燥剂并浓缩有机相，得到 4.4g(95%)标题化合物。

实施例 3

7-苄氧基-5-氯-6-(2,4,6-三氟苯基)吡啶并[2,3-d]嘧啶

在冷却下，向在石蜡油中的 0.29g(0.0073mol) 60%纯氢化钠中小心滴加 10ml 苄醇，并将该混合物在室温下搅拌 30 分钟。然后小心滴加 2.4g(0.0073mol)来自实施例 2 的 5,7-二氯-6-(2,4,6-三氟苯基)吡啶并[2,3-d]嘧啶，并将该混合物在室温下静置约 100 小时。将反应混合物倾入水中并用乙酸乙酯萃取三次，干燥合并的有机相。通过过滤除去干燥剂并浓缩有机相，得到 3g(100%)标题化合物，其被轻微污染。

实施例 4

5-氯-7-(4-甲基哌啶基)-6-(2,4,6-三氟苯基)吡啶并[2,3-d]嘧啶

将 0.1g(0.3mmol)来自实施例 2 的 5,7-二氯-6-(2,4,6-三氟苯基)吡啶并[2,3-d]嘧啶溶于 1ml 二氯甲烷和 0.04ml 三乙胺中。然后加入 0.03g(3mmol) 4-甲基哌啶并将该混合物在室温下搅拌 12 小时。将该反应混合物溶于少许水和二氯甲烷中并用稀盐酸水溶液洗涤有机相。在干燥有机相之后，滤除干燥剂并将滤液蒸发至干，得到 0.1g(85%)标题化合物。

实施例 5

2,7-二甲基-3-(2,4,6-三氟苯基)-[1,8]二氮杂萘-4-醇

在 120°C 下，将 1.3g(0.0072mol) 2-氨基-6-甲基烟酸乙酯和 1.48g(0.0079mol)来自前体实施例 1 的 1-(2,4,6-三氟苯基)丙-2-酮一次一点并交替地加入 5g 多磷酸中，在加料结束后将该混合物在 150°C 下再加热 5 小时。冷却反应混合物，然后加入约 60ml 冰水并使用 4N 氢氧化钠溶液将混合物的 pH 调为 7，从而形成沉淀。滤出沉淀并干燥，得到 0.56g 标题化合物。

实施例 6

4-氯-2,7-二甲基-3-(2,4,6-三氟苯基)-[1,8]二氮杂萘

向在 1.26ml 磷酸氯中的 0.165g(0.54mmol)来自实施例 5 的 2,7-二甲基-3-(2,4,6-三氟苯基)-[1,8]二氮杂萘-4-醇中加入 0.147g(0.7mmol)五氯化磷。将所得反应混合物在 110°C 下搅拌 3 小时,然后冷却,加入冰水并使用碳酸钠水溶液将该混合物调为碱性。用二氯甲烷萃取含水反应混合物四次,干燥合并的有机相,滤出干燥剂并浓缩滤液,得到 0.18g 标题化合物。

实施例 7

7-苄氧基-5-(4-甲基哌啶基)-6-(2,4,6-三氟苯基)吡啶并[2,3-d]嘧啶和 5-氯-6-(2,4,6-三氟苯基)吡啶并[2,3-d]嘧啶-7-醇

将 0.12g(0.3mmol)来自实施例 3 的 7-苄氧基-5-氯-6-(2,4,6-三氟苯基)吡啶并[2,3-d]嘧啶、1.5g 4-甲基哌啶和 0.05g 三乙胺的反应混合物在 80°C 下搅拌 3 小时。将该反应混合物溶于水中并用二氯甲烷洗涤含水混合物 3 次。干燥合并的有机相,然后滤除干燥剂并浓缩滤液。残余物使用环己烷:乙酸乙酯(95:5)在硅胶上层析,得到 0.06g 标题化合物和 5-氯-6-(2,4,6-三氟苯基)吡啶并[2,3-d]嘧啶-7-醇的混合物。

实施例 8

5-(4-甲基哌啶-1-基)-6-(2,4,6-三氟苯基)吡啶并[2,3-d]嘧啶-7-醇

首先向带有曝气器-搅拌器(2000min⁻¹)的实验室氢化设备中加入在 20ml 甲醇中的 0.6g(0.0013mol)来自实施例 7 的 7-苄氧基-5-(4-甲基哌啶-1-yl)-6-(2,4,6-三氟苯基)吡啶并[2,3-d]嘧啶(80%纯度)。然后加入 0.03g Pd/C(10%),氢化该混合物直到吸收最大量的氢气。在 30°C 的温度下将该混合物氢化约 90 分钟。然后将该混合物吸滤通过硅藻土并将所得残余物在减压下浓缩。通过柱层析提纯得到 0.25g(52%)标题化合物。

实施例 9

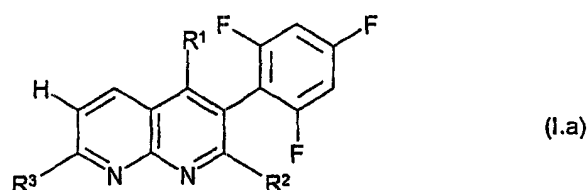
7-氯-5-(4-甲基哌啶-1-基)-6-(2,4,6-三氟苯基)吡啶并[2,3-d]嘧啶

向 1.5ml 磷酸氯中的 0.1g(2.67mmol) 5-(4-甲基哌啶-1-基)-6-(2,4,6-三氟苯基)吡啶并[2,3-d]嘧啶-7-醇中加入 0.09g(0.43mmol)五氯化磷,将该混合

物在 120°C 下搅拌 5 小时。然后将反应混合物倾入水中并使用碳酸钠水溶液调至碱性，用乙酸乙酯萃取含水混合物。将有机相分离并干燥，滤除干燥剂并浓缩滤液。所得残余物在硅胶上层析(环己烷/乙酸乙酯)，在蒸发至干后得到 0.05g(48%)标题化合物。

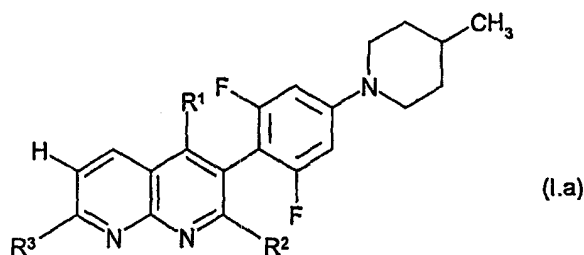
以类似方式得到下表 2-9 中所列式 I.a、I.b 和 I.c 化合物。

表 2



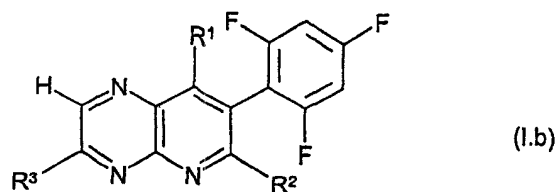
实施例	R ³	R ¹	R ²	熔点[°C]	MS[M ⁺]
5	CH ₃	OH	CH ₃	315	
6	CH ₃	Cl	CH ₃		323
10	CH ₃	OH	OH	287(分解)	
11	CH ₃	Cl	Cl	208	
12	H	OH	OH	345	
13	H	Cl	Cl	115	
14	CH ₃	Cl	C ₆ H ₅ CH ₂ O		
15	H	OH	CH ₃	313	
16	H	Cl	C ₆ H ₅ CH ₂ O	100	
17	CHCl ₂	Cl	Cl	141	
18	CCl ₃	Cl	Cl	81	
19	H	Cl	CHCl ₂		

表 3



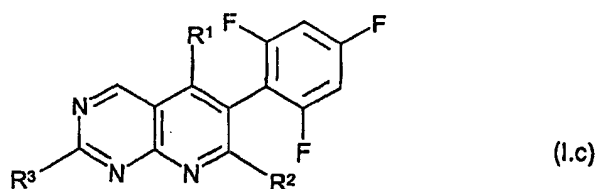
实施例	R ³	R ¹	R ²	熔点[°C]	MS[M ⁺]
20	CH ₃	Cl	CH ₃		

表 4



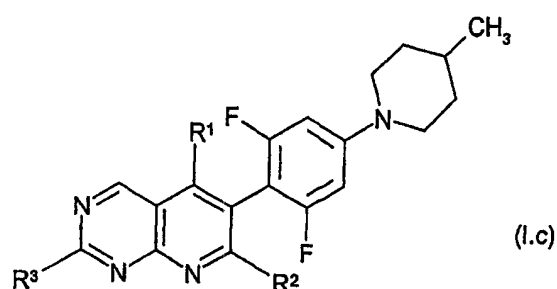
实施例	R ³	R ¹	R ²	熔点[°C]	MS[M ⁺]
21	H	OH	OH	253	
22	H	Cl	OH	>330	
23	H	Cl	Cl		

表 5



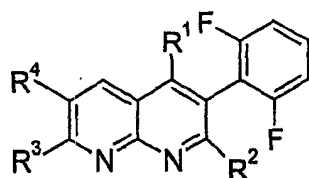
实施例	R ³	R ¹	R ²	熔点[°C]	MS[M ⁺]
1	H	OH	OH	348(分解)	
2	H	Cl	Cl	169	
3	H	Cl	C ₆ H ₅ CH ₂ O	146	
4	H	Cl	4-CH ₃ -哌啶基	125	
7	H	4-CH ₃ -哌啶基	C ₆ H ₅ CH ₂ O		464
7	H	Cl	OH		111
8	H	4-CH ₃ -哌啶基	OH	268	
9	H	4-CH ₃ -哌啶基	Cl		
24	H	Cl	S-CH ₃	164	
25	H	S-CH ₃	S-CH ₃	104	

表 6



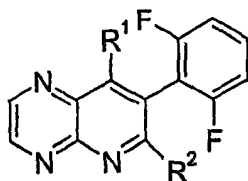
实施例	R ³	R ¹	R ²	熔点[°C]	MS[M ⁺]
26	H	4-CH ₃ -哌啶基	OH	251	

表 7



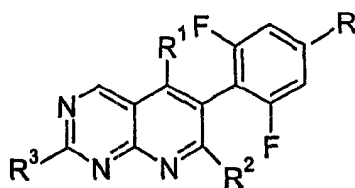
实施例	R ³	R ¹	R ²	R ⁴	物理数据
27	H	OH	OH	H	327°C, 分解
28	H	Cl	Cl	H	200°C
29	H	Cl	Cl	Cl	153°C
30	H	Cl	OCH ₂ C ₆ H ₅	H	108°C
31	H	4-CH ₃ -哌啶基	OH	H	296°C
32	H	4-CH ₃ -哌啶基	Cl	H	175°C
33	H	Cl	OH	H	270°C
34	H	Cl	CH ₃	H	M ⁺ 291
35	H	OH	CH ₃	H	260°C, 分解
36	H	4-CH ₃ -哌啶基	CH ₃	H	M ⁺ 353

表 8



实施例	R ¹	R ²	物理数据
37	Cl	4-CH ₃ -哌啶基	M ⁺ 374.8

表 9



实施例	R ³	R ¹	R ²	R	物理数据
38	H	4-CH ₃ -哌啶基	SCH ₃	F	155°C

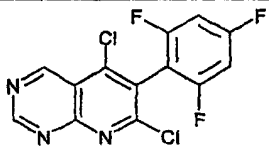
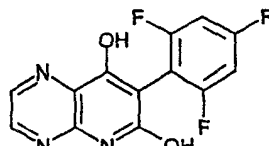
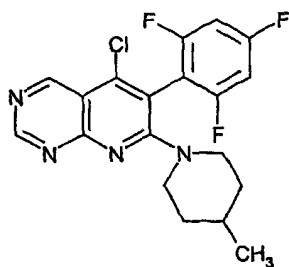
39	H	OCH ₃	OCH ₃	F	126°C
40	H	Cl	OCH ₃	F	125°C
41	H	Cl	Cl	H	¹ H NMR(CDCl ₃): 9.87, 9.65 2H, 嘧啶-H
42	H	N(CH ₃) ₂	Cl	F	M ⁺ 338.8

应用实施例

在丙酮或 DMSO(二甲亚砜)中将活性化合物制备成含有 0.25 重量%活性化合物的储液。向该溶液中加入 1 重量%的乳化剂 Uniperol[®] EL(具有乳化和分散作用的润湿剂, 基于乙氧基化烷基酚), 用水将该溶液稀释至所需浓度。

对由小麦颖枯病菌(*Leptosphaeria nodorum*)引起的小麦叶斑枯病的活性, 保护性施用

将栽培品种为“Kanzler”的盆栽小麦植物用活性化合物浓度如下所述的含水悬浮液喷雾至滴流点。第二天用小麦颖枯病菌(*Leptosphaeria nodorum*)的含水孢子悬浮液接种各盆。然后将植物置于 20°C 和最大大气湿度的室中。8 天后未处理但侵染的对照植物上的叶斑枯病发展到可以以 %肉眼测定侵染程度的程度。

化合物	250ppm 下的叶子侵染[%]
	3
	10
	3
未处理	80