



[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 94112774.5

[51] Int.Cl.⁶

C07C327 / 58

[43]公开日 1995 年 10 月 11 日

[22]申请日 94.12.3

[30] 优先权

[32]93.12.3 [33]DE[31]P4341259.9

[71]申请人 BASF公司

地址 联邦德国路德维希港

[72]发明人 H·拜尔 H·索特 R·本诺伊特
R·米勒 E·阿默曼 G·洛伦兹

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 杨九昌

A01N 37 / 50

说明书页数:

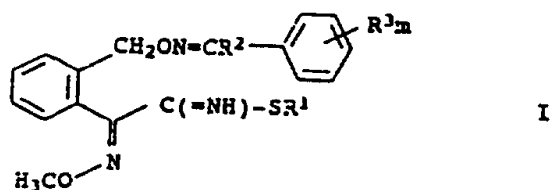
附图页数:

[54]发明名称 硫代亚氨酸酯及其制备和用途

[57]摘要

本发明公开了具有如下所示的式 I 的硫代亚氨基酸酯或它们的盐。

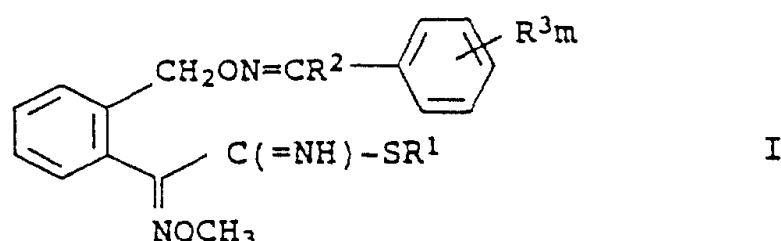
(式中的 R^1 , R^2 , R^3 和 m 的定义如说明书中所述) 并公开了制备这些硫代亚氨酸酯或它们的盐的方法, 和在制备这些化合物时所应用的中间体以及这些化合物的用途。



I

权 利 要 求 书

1. 一种化学式 I 的硫代亚氨酸酯或它们的盐，



其中的取代基和标码有如下含义：

R^1 是 $C_1 - C_6$ 烷基；

R^2 是 $C_1 - C_3$ 烷基或环丙基；

m 是 0, 1, 2 或 3, 如 m 是 2 或 3 时有可能 R^3 基是不同的；

R^3 是氰基, 硝基, 羧基, 巯基, 卤素, 氨基, $C_1 - C_6$ 烷基, 氰基- $C_1 - C_6$ 烷基, 硝基- $C_1 - C_6$ 烷基, $C_1 - C_6$ 烷氧基- $C_1 - C_6$ 烷基, $C_1 - C_6$ 卤代烷基, $C_3 - C_6$ 环烷基, $C_1 - C_6$ 烷氧基, $C_1 - C_6$ 卤代烷氧基, $C_3 - C_6$ 环烷氧基, $C_1 - C_6$ 烷硫基, $C_1 - C_6$ 烷氨基, 二- $C_1 - C_6$ 烷氨基, $C_2 - C_6$ 链烯基, $C_2 - C_6$ 链烯氧基, $C_2 - C_6$ 链炔基, $C_2 - C_6$ 链炔氧基, 苯基, 苯氧基, $C(=O)R^a$, $C(=O)OR^a$, $C(=O)NR^aR^b$, $C(=S)NR^aR^b$, $OC(=O)R^a$, $NR^aC(=O)R^b$, $NR^aC(=O)OR^b$, $S(=O)R^a$, $S(=O)OR^a$, $CR^a=NR^b$, $C(R^a)=NOR^b$, $C(XR^a)=NOR^b$, $N=CR^aR^b$, 或者两个相邻的 R^3 在一起是 $CH=CH-CH=CH$ 基；

X是氧，硫或氨基 (NR^c)；

R^a ， R^b 和 R^c 彼此独立无关地是氢或 $\text{C}_1 - \text{C}_8$ 烷基。

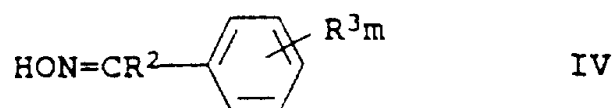
2. 一种制备权利要求1的化合物I的方法，该方法包括用已知方法用卤化剂将式II的



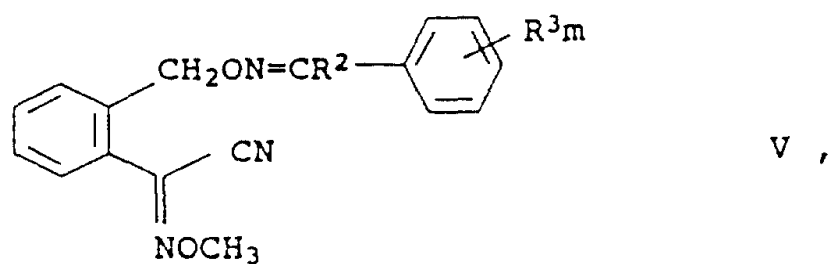
甲苯衍生物转化成相应的式III的



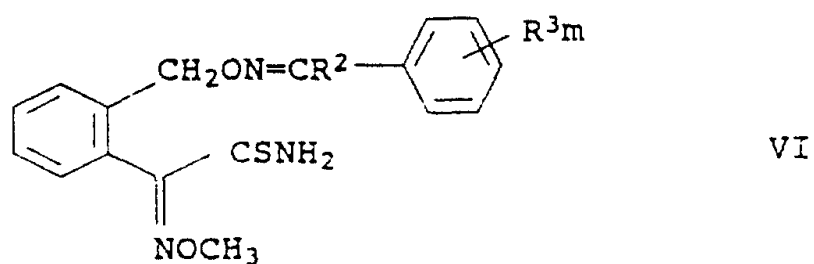
苄基卤化物，其中 Hal 是卤原子，然后用式IV的



肟醚化式III化合物，则得到相应的式V

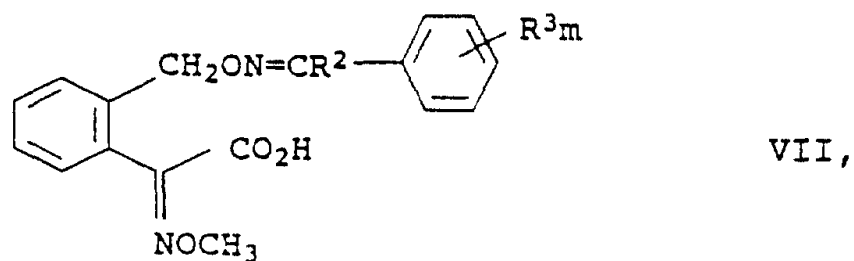


肟醚，然后在存在碱条件下用硫化氢将V转化成硫代羧酰胺VI，

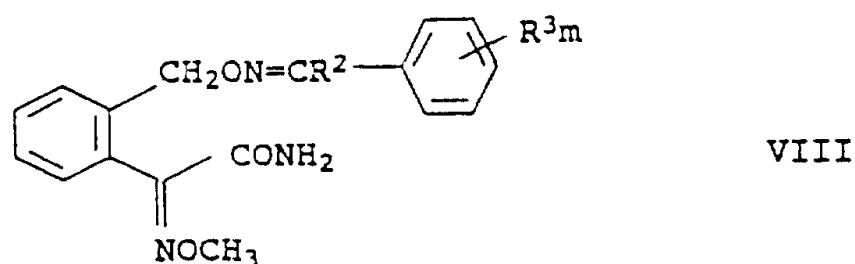


并将VI与烷基化试剂反应则得到I。

3. 根据权利要求2的方法，其中权利要求2中式V的肟醚被水解成式VII的羧酸，



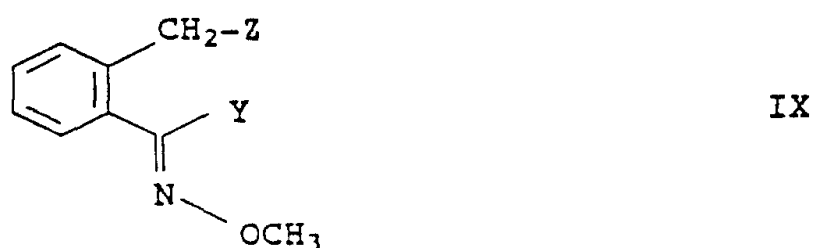
然后用氨将Ⅶ转化成相应的羧酰胺Ⅷ，



先将Ⅷ与硫试剂反应然后与烷基化剂反应则得到Ⅰ。

4. 根据权利要求2和3的方法，其中所用的原料是权利要求2中的式Ⅱ甲苯衍生物，其中C=N双键具有相对于 $-C\equiv N$ 和 $-OCH_3$ 基的Z构型。

5. 一种通式Ⅸ的中间体，



其中的各种取代基具有如下含义：

Y是CN， $C(=S)NH_2$ ， CO_2H 或 $CONH_2$ ，和
Z是H，卤素或 $-ON=CR^2$ -基，其中
 R^2 ， R^3 和m具有式Ⅰ中所定义的含义。

6. 一种使用式 IX 化合物为中间体的方法。

7. 一种抗动物害虫或有害真菌的组合物，该组合物含有惯用的添加剂和有效量的权利要求 1 所述的式 I 化合物。

8. 权利要求 7 的组合物，用于控制昆虫，蜘蛛或线虫纲的动物害虫。

9. 一种控制动物害虫或有害真菌的方法，该方法包括用有效量的权利要求 1 的式 I 化合物处理害虫或有害真菌、它们的环境或植物、表面、物料或空间以与其隔离。

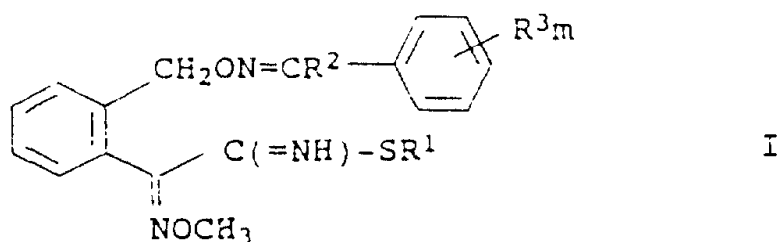
10. 一种使用权利要求 1 式 I 化合物制备抗动物害虫或有害真菌组合物的方法。

11. 一种使用权利要求 1 的式 I 化合物来控制动物害虫或有害真菌的方法。

说明书

硫代亚氨酸酯及其制备和用途

本发明涉及化学式 I 的硫代亚氨酸酯或它们的盐，



其中的取代基和标码有如下含义：

R^1 是 $C_1 - C_6$ 烷基；

R^2 是 $C_1 - C_3$ 烷基或环丙基；

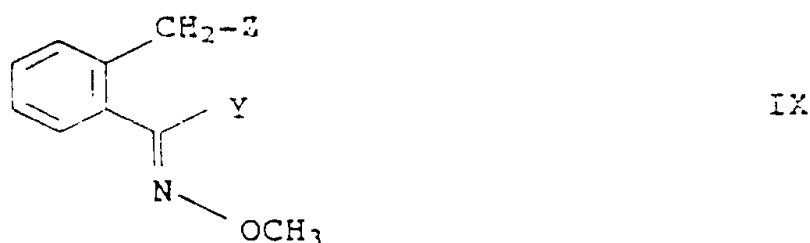
m 是 0, 1, 2 或 3, 如 m 是 2 或 3 时有可能 R^3 基是不同的；

R^3 是氰基, 硝基, 羧基, 巯基, 卤素, 氨基, $C_1 - C_6$ 烷基, 氰基- $C_1 - C_6$ 烷基, 硝基- $C_1 - C_6$ 烷基, $C_1 - C_6$ 烷氧基- $C_1 - C_6$ 烷基, $C_1 - C_6$ 卤代烷基, $C_3 - C_6$ 环烷基, $C_1 - C_6$ 烷氧基, $C_1 - C_6$ 卤代烷氧基, $C_3 - C_6$ 环烷氧基, $C_1 - C_6$ 烷硫基, $C_1 - C_6$ 烷氨基, 二- $C_1 - C_6$ 烷氨基, $C_2 - C_6$ 链烯基, $C_2 - C_6$ 链烯氧基, $C_2 - C_6$ 链炔基, $C_2 - C_6$ 链炔氧基, 苯基, 苯氧基, $C(=O)R^a$, $C(=O)OR^a$, $C(=O)NR^aR^b$, $C(=S)NR^aR^b$, $OC(=O)R^a$, $NR^aC(=O)R^b$, $NR^aC(=O)OR^b$, $S(=O)R^a$, $S(=O)OR^a$, $CR^a=NR^b$, $C(R^a)=NOR^b$, $C(XR^a)=NOR^b$, $N=CR^aR^b$, 或者两个相邻的 R^3 在一起是 $CH=CH-CH=CH$ 基；

X是氧，硫或氨基（ NR^c ）；

R^a ， R^b 和 R^c 彼此独立无关地是氢或 $\text{C}_1 - \text{C}_6$ 烷基。

本发明还涉及制备这些化合物的方法，特别是用通式IX化合物的制备方法，



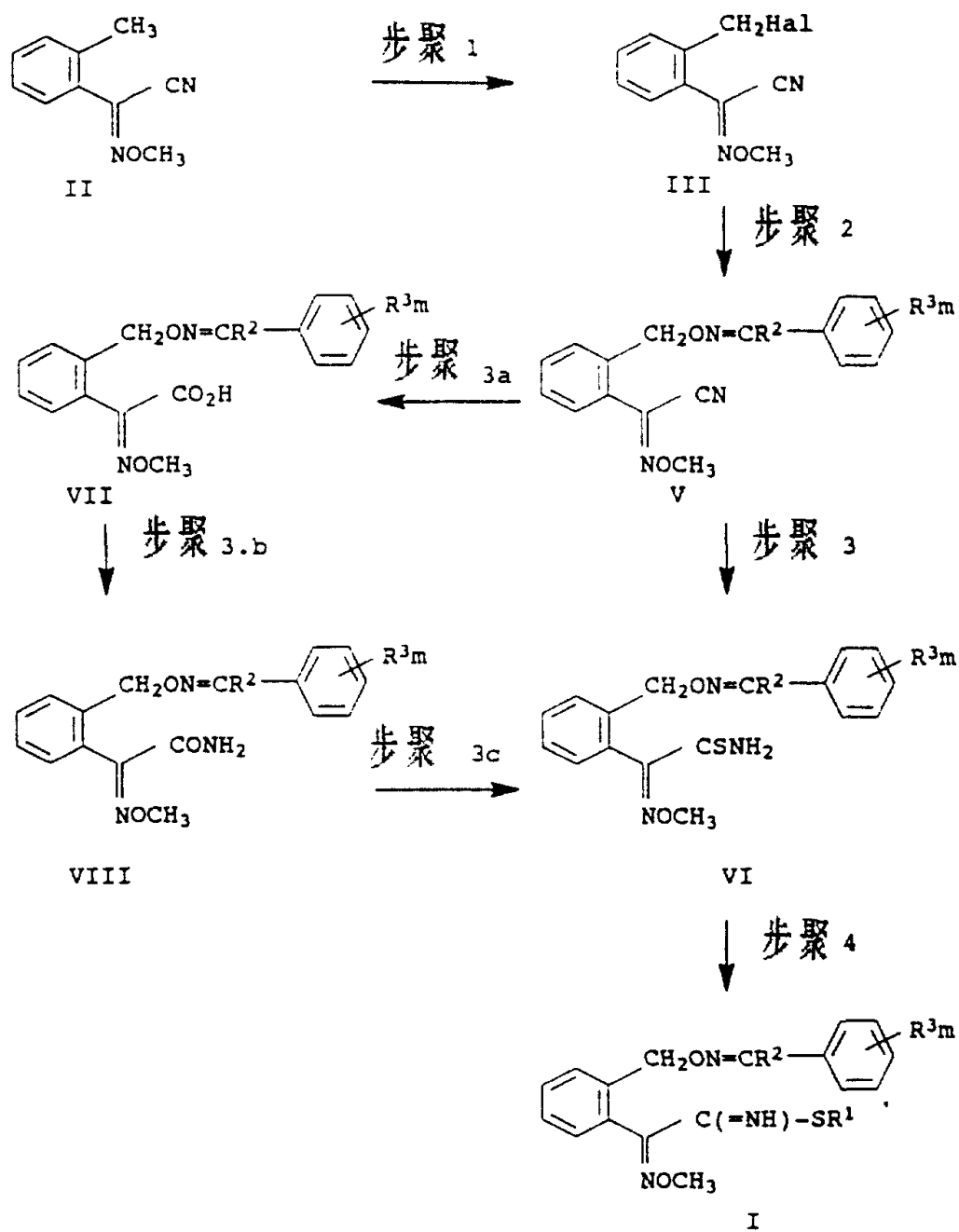
其中取代基有如下含义：

Y是 CN ， $\text{C}(=\text{S})\text{NH}_2$ ， CO_2H 或 CONH_2 ，

Z是氢，卤素或 $-\text{ON}=\text{CR}^2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{R}^3$ 基，

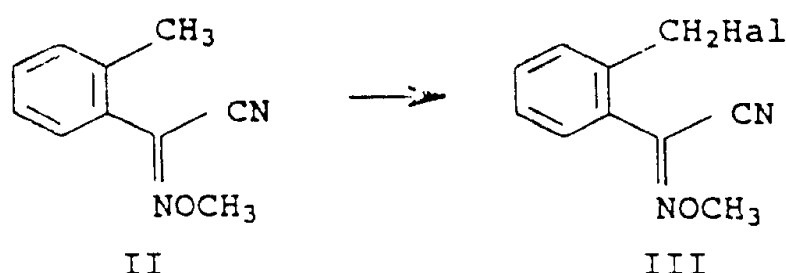
R^2 ， R^3 和 m 的含义同上述，它是中间产物。本发明另外包括抗动物害虫和有害真菌的组合物，该组合物含有化合物I，该化合物制备这种组合物的用途以及组合物控制动物害虫或有害真菌的用途。

硫代亚氨酸酯从文献（EP-A528681）知道可防治害虫。本发明的一个目的是提供一种新的硫代亚氨酸酯，它具有改良和广谱的作用。我们发现，利用上面限定的硫代亚氨酸酯I可实现这个目的。我们还发现制备化合物I的工艺及中间体，含有它们的组合物以及用其控制动物害虫或有害真菌。按照本发明的化合物I可以各种途径易于得到。在下面画出的反应方框图的途径中可特别有利地得到它们，原料用通式II的甲苯衍生物。



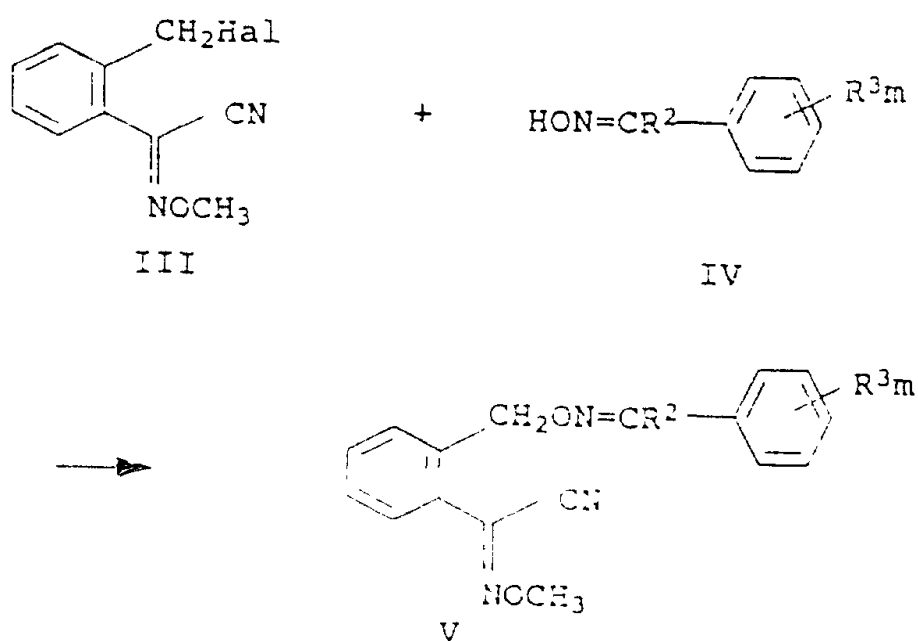
个别反应在这种情况下是按常规进行的，具体如下：

1. 苄基卤 III 的制备 (EP 申请号 93113372.6)



通式 III 中的 Hal 是卤原子，特选氯或溴。所用卤化剂是常规有机或无机化合物，如氯气，溴或 n-溴代琥珀酰亚胺。优选使用 n-溴代琥珀酰可胺。反应进行的温度从 0℃ 至 150℃，优选 40℃ 至 100℃。合适的溶剂是脂族烃，诸如戊烷，己烷，环己烷和石油醚，芳烃诸如甲苯，邻-，间-和对二甲苯，和卤化烃诸如二氯甲烷，氯仿，氯苯和四氯甲烷，特别优选四氯甲烷。也可使用上述溶剂的混和物。卤化剂一般以等摩尔量来使用，或者如适合作溶剂时则过量使用。

2. 脲醚 V 的制备 (EP-A463488, 460575 和 472300)



Ⅲ与Ⅳ的这个反应在惰性有机溶剂中存在碱情况下以常规方式进行，温度 0 - 100 °C，优选 15 - 60 °C。

合适的有机溶剂是脂族烃诸如戊烷，己烷，环己烷和石油醚，芳烃诸如甲苯，邻-、间-和对-二甲苯，卤代烃诸如二氯甲烷，氯仿和氯苯，醚类诸如乙醚，异丙醚，叔丁甲醚，二噁烷，苯甲醚和四氢呋喃，腈类诸如乙腈和丙腈，酮类诸如丙酮，甲乙酮，二乙酮和叔丁甲酮，醇类诸如甲醇，乙醇，正丙醇，异丙醇，正丁醇和叔丁醇，以及二甲亚砜和二甲基甲酰胺，特别优选的是乙腈，二甲基甲酰胺和四氢呋喃。也可使用上述溶剂的混和物。

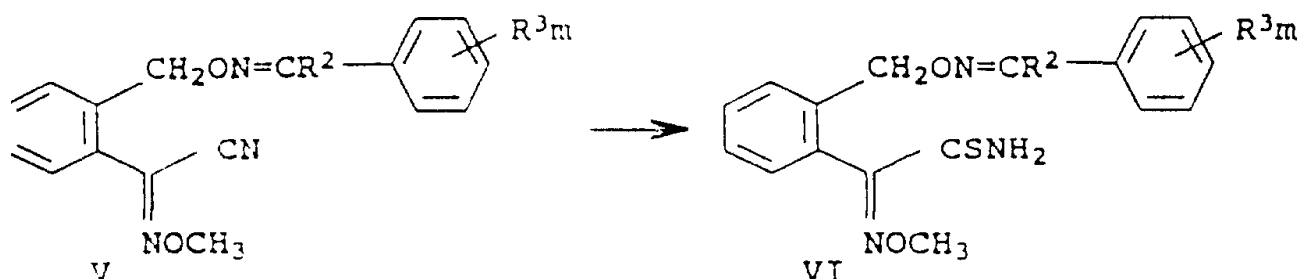
合适的碱一般是无机化合物诸如碱金属和碱土金属氢氧化物，如氢氧化锂，氢氧化钠，氢氧化钾和氢氧化钙，碱及碱土金属的氧化物如氧化锂，氧化钠，氧化钙和氧化镁，碱及碱土金属的氢化物如氢化锂，氢化钠，氢化钾和氢化钙，碱金属氮化物如氮化锂，氮化钠和氮化钾，碱及碱土金属的碳酸盐如碳酸锂和碳酸钙，碱金属碳酸氢盐如碳酸氢钠，有机金属化合物，特别是烷基碱金属类如甲基锂，丁基锂和苯基锂，烷基镁卤化物如氯化甲基镁，以及碱金属和碱土金属的烷氧化物如甲醇钠，乙醇钠，乙醇钾，叔丁醇钾和二甲醇镁，其他的有机碱例如叔胺类，如三甲胺，三乙胺，三异丙基乙胺和 N - 甲基哌啶，吡啶，取代吡啶如可力丁，卢剔丁和 4 - 二甲氨基吡啶，还有双环胺类。特别优选的是甲醇钠，乙醇钠和氢氧化钾。

一般以等摩尔量使用碱，如该碱也适合作溶剂时则过量使用。

原料Ⅲ和Ⅳ彼此一般以等摩尔量进行反应。若用过量的Ⅳ或欠量的Ⅲ对产率是有益的。反应所需要的化合物Ⅳ是公知的，从先前文章可知（见 Houben - Weyl, Vol. E14b, p287-367）或按该文所述类

似的工艺来制备。

3. 硫代羧酰胺 VI 的制备 (见 Houben - Weyl, Vol. E5. p1253 -1255)



这个与硫化氢的反应是在有机惰性溶剂中存在碱时以常规方式进行，反应温度 10 - 180 °C，优选 20 - 80 °C。

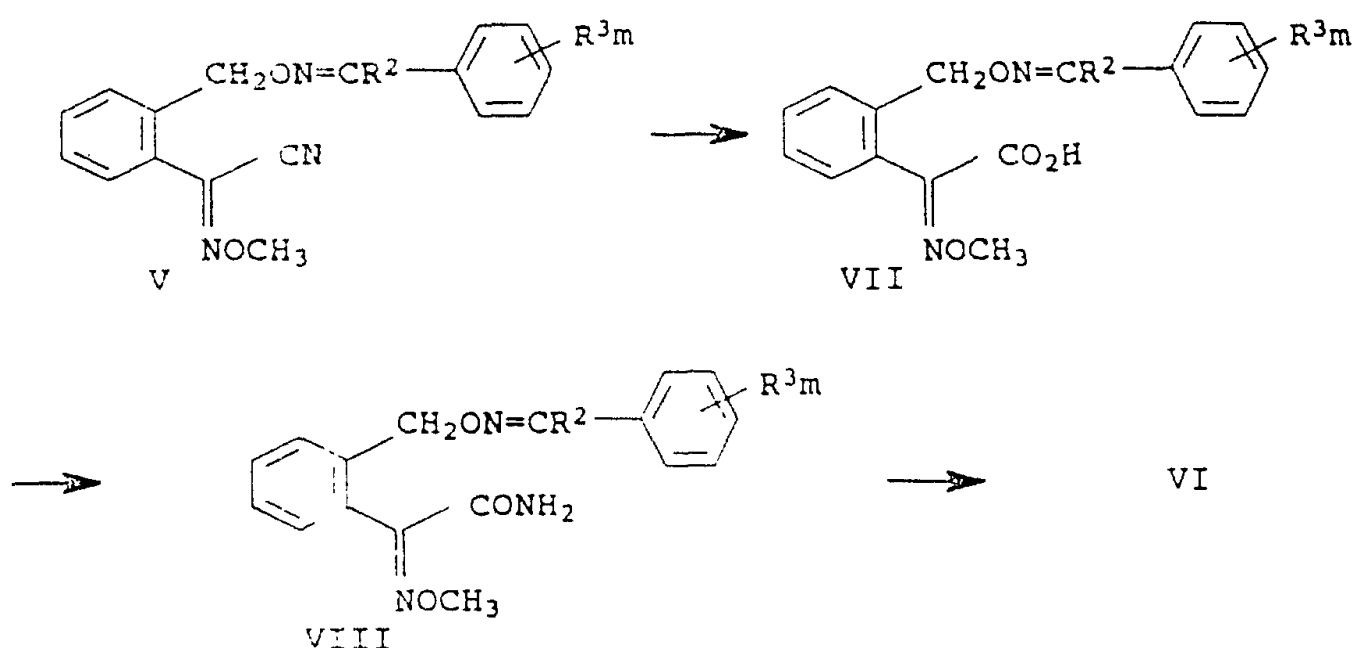
合适的溶剂有，脂烃如戊烷，己烷，环己烷和石油醚，芳烃如甲苯，邻-，间-和对二甲苯，卤代烃如二氯甲烷，氯仿和氯苯，醚类如乙醚，异丙醚，叔丁甲醚，二噁烷，苯甲醚和四氢呋喃，酮类如丙酮，甲乙酮，二乙酮和叔丁甲酮，醇类如甲醇，乙醇，丙醇，异丙醇，正和叔丁醇，以及二甲亚砆和二甲基甲酰胺，特别优选的是二甲基甲酰胺和四氢呋喃。还可使用上述溶剂的混和物。

合适的碱一般是无机化合物，例如碱及碱土金属的氢氧化物如氢氧化锂，氢氧化钠，氢氧化钾及氢氧化钙，碱金属及碱土金属的氧化物如氧化锂，氧化钠，氧化钙和氧化镁，碱金属及碱土金属的碳酸盐如碳酸锂和碳酸钙，碱金属碳酸氢盐如碳酸氢钠，碱金属及碱土金属的烷氧化物如甲醇钠，乙醇钠，乙醇钾，叔丁醇钾和二甲醇镁，其他的有机碱例如叔胺类，如三甲胺，三乙胺，三异丙基乙胺和 N - 甲基

哌啶，吡啶，取代吡啶如可力丁，卢剔丁和 4-二甲氨基吡啶，和双环胺类。特别优选的是二乙胺，三乙胺，吡啶，碳酸钾，碳酸钠，氢氧化钾和氢氧化钠。

一般以催化剂量来使用碱，但是也可以等摩尔量来使用，如果适合作溶剂时则过量使用。

除上述 V 的直接反应得 VI 以外，首先把 V 转化成羧酸 VII，之后将 VII 经羧酰胺 VIII 转化成相应的硫代羧酰胺 VI。



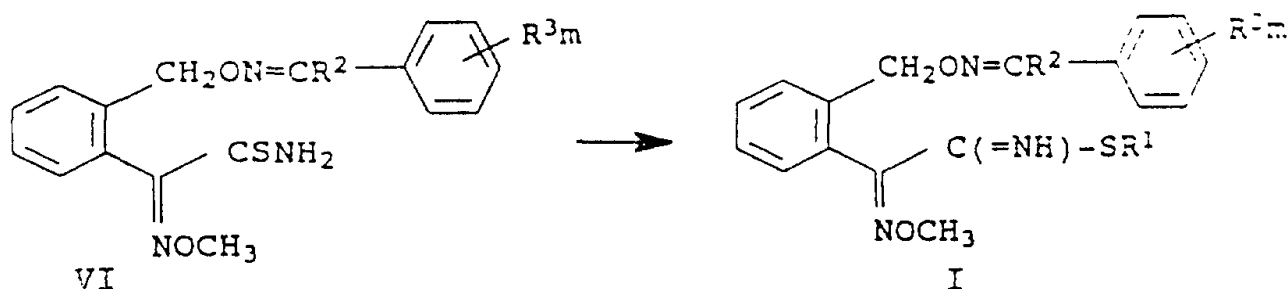
V 水解成 VII 的反应以常规方式进行，方法是与含水酸或碱反应，如适当时可添如惰性溶剂，反应温度 $20 - 100^\circ\text{C}$ (见 *Organikum* 19th 版, 1993 p441-444)。

为制备 VIII，羧酸 VII 一般在惰性溶剂中于 $0^\circ\text{C} - 100^\circ\text{C}$ 与氨进行反应，如果适当可用活化剂 (见 *Houben - Weyl*, Vol E5, p941-1044)。

由 VIII 到 VI 的进一步反应是已知的，进行的方式是使用硫化剂，在惰

性溶剂中于 $50 - 150^{\circ}\text{C}$ (见 Houben - Weyl, Vol. E5, p1242-1245)。

4. 硫代亚氨酸酯 I 的制备



由硫代羧酰胺 VI 可常规制得硫代亚氨酸酯 I，方法是在惰性有机溶剂中有碱存在时用烷基化剂进行反应。所用烷基化剂一般是烷基卤化物，特别是氯化物，溴化物和碘化物，或者是硫酸烷基酯。

合适的溶剂特别是甲苯，二氯甲烷，乙醚，二噁烷，四氢呋喃，二甲基甲酰胺和二甲基亚砷。

优选的碱是氢氧化钾，碳酸钾，碳酸钠，氢化钠，甲醇钠，乙醇钠和叔丁醇钾。

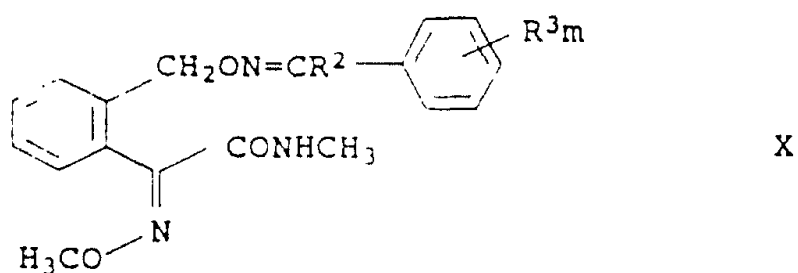
另外，合适的烷基化剂也可三烷基氧鎓盐，特别是四氟硼酸三烷基氧鎓。在这种情况下合适的溶剂特别是甲苯，二氯甲烷，乙醚，四氢呋喃和二噁烷。例如，这个类型的反应见 EP-A528681。

上述制备化合物 I 的工艺中， $-\text{CN}$ 基团是否首先转化成所要求的基团 ($-\text{C}(=\text{NH})-\text{SR}^1$) 或者甲苯的甲基基团是否首先被转化这点并不重要。这种转化可相应地在任何所要求的顺序进行。

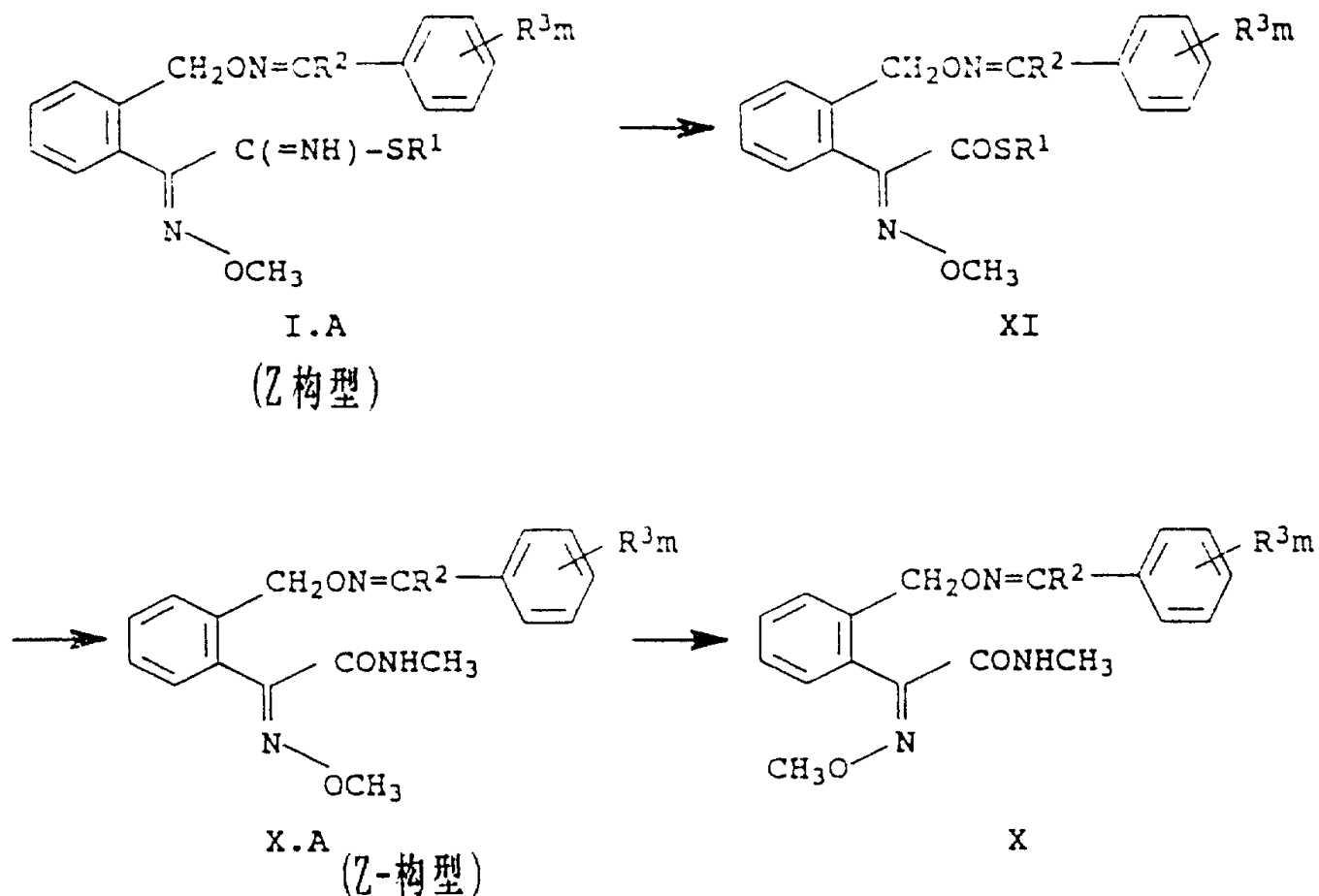
上述反应中，前面限定的化合物 IX 特别适宜用作中间体。相应的

化合物，其中 $-C=N-$ 双键相对于 $-OCH_3$ 基团和 $-Y$ 基团有个 E 构型，其相同情况公开在下列文献并可从其中所述工艺制得 (EP-A 477631, 463488, 及 EP 专利申请号 93113372.6)。

化合物 I (相对于 $-OCH_3$ 基团和 $-C(=NH)-SR^1$ 基团是 Z 构型)，由中间体 IX 制得，它另外是制备公知通式 X 活性化合物的有用的中间体，



其中的 R^2 和 R^3 基以及数码 m 的含意同前述。利用下述反应方框图的方式可制得化合物 X。



进行硫代亚氨酸酯 I . A 的水解条件是, 温度 $0 - 100^{\circ}\text{C}$, 优选 $0 - 50^{\circ}\text{C}$, 最佳 $0 - 30^{\circ}\text{C}$, 在惰性溶剂中存在一种酸下进行 (参见 Liebigs. Ann. chem. 768 (1976) 和 Can. J. Chem. 48 (1970) 3662)。合适的溶剂是甲苯, 乙醚, 二噁烷, 四氢呋喃, 甲醇, 乙醇和二甲基甲酰胺。

因之得到的硫酯 XI 然后与甲胺反应, 条件是温度 $0 - 60^{\circ}\text{C}$, 优选 $0 - 30^{\circ}\text{C}$, 最佳 $0 - 25^{\circ}\text{C}$, 在惰性有机溶剂中进行, 如适当, 可有水存在。

从如此得到具有 Z 构型的化合物 X . A 通过添加酸或光化学方式

制得所要求的具有E构型的活性化合物。

由于NH基团的碱性特点，化合物I能够与有机或无机酸或者与金属离子生成盐或加合物形式。无机酸的实例是氢卤酸如氢氟酸，氢氯酸，氢溴酸和氢碘酸，硫酸，磷酸和硝酸。合适的有机酸是，例如甲酸，碳酸和链烷酸诸如乙酸，三氟乙酸，三氯乙酸和丙酸，和乙醇酸，硫氰酸，乳酸，丁二酸，柠檬酸，苯甲酸，肉桂酸，草酸，链烷磺酸（磺酸含有1-20个碳原子的直链或支链烷基），芳基磺酸或芳二磺酸（芳基如苯基或萘基，带有一个或两个磺酸基），烷基膦酸（含有1-20个碳原子的直链或支链烷基的膦酸），芳基膦酸或芳二膦酸（芳基如苯基或萘基，携一个或两个膦酸基），烷基或芳基上携带另外的取代基也是可以的，例如对甲苯磺酸，水杨酸，对氨基水杨酸，2-苯氧基苯甲酸，2-乙酰基苯甲酸等。合适的金属离子特别是周期表第二主族元素的离子，尤其是钙和镁，第二和第四主族离子，尤其是铝，锡和铅，还有第一至第八副族元素，尤如铬，锰，铁，钴，镍，铜，锌等。特别优选第四副族元素的金属离子。这里存在的金属可以各种价态与之适配。

上面给出化合物I和IX的定义中，汇集所用术语一般代表如下取代基：

卤：氟，氯，溴和碘；

烷基：具有1-3或6个碳原子的直链或支链烷基，如C₁-C₆。烷基诸如甲基，乙基，丙基，异丙基，丁基，1-甲丙基，2-甲丙基，1，1-二甲乙基，戊基，1-甲丁基，2-甲丁基，3-甲丁基，2，2-二甲丙基，1-乙丙基，己基，1，1-二甲丙基，1，2-二甲丙基，1-甲戊基，2-甲戊基，3-甲戊基，4-甲戊基，

1, 1-二甲丁基, 1, 2-二甲丁基, 1, 3-二甲丁基, 2, 2-二甲丁基, 2, 3-二甲丁基, 3, 3-二甲丁基, 1-乙丁基, 2-乙丁基, 1, 1, 2-三甲丙基, 1, 2, 2-三甲丙基, 1-乙基-1-甲丙基和 1-乙基-2-甲丙基;

烷氨基: 携带含 1-6 个碳原子直链或支链如上所述烷基的氨基;

二烷氨基: 携带两个彼此各有 1-6 个碳原子直链或支链如上所述烷基的氨基;

卤代烷基: 有 1-6 个碳原子直链或支链如上述的烷基, 在这些烷基上的氢原子能部分或全部地被卤原子所取代, 例如, $C_1 - C_2$ 卤代烷基诸如氯甲基, 二氯甲基, 三氯甲基, 氟甲基, 二氟甲基, 三氟甲基, 氯氟甲基, 二氯一氟甲基, 一氯二氟甲基, 1-氟乙基, 2-氟乙基, 2, 2-二氟乙基, 2, 2, 2-三氟乙基, 2-氯-2-氟乙基, 2-氯-2, 2-二氟乙基, 2, 2-二氯-2-氟乙基, 2, 2, 2-三氯乙基和五氟乙基;

烷氧基: 有 1-6 个碳原子直链或支链如上述的烷基, 经氧原子 ($O -$) 键连到结构上;

烷氧烷基: 有 1-6 个碳原子直链或支链如上述的烷基, 其中在任何所要求的位置上携带含有 1-6 个碳原子直链或支链如上述的烷氧基;

卤代烷氧基: 有 1-6 个碳原子直链或支链如上述的烷氧基, 其中这些烷氧基上的氢原子可部分或全部地被卤原子按上述所置换, 例如, $C_1 - C_2$ 卤代烷氧基诸如氯甲氧基, 二氯甲氧基, 三氯甲氧基, 氟甲氧基, 二氟甲氧基, 三氟甲氧基, 氯氟甲氧基, 二氯一氟甲氧基, 一氯二氟甲氧基, 1-氟乙氧基, 2-氟乙氧基, 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，2，2，2-三氯乙氧基和五氟乙氧基；

烷硫基：有1-6个碳原子直链或支链如上述的烷基，它经硫原子（-S-）链连到结构上，例如， C_{1-6} 烷硫基，如甲硫基，乙硫基，丙硫基，1-甲乙硫基，丁硫基，1-甲丙硫基，2-甲丙硫基，1，1-二甲乙硫基，戊硫基，1-甲丁硫基，2-甲丁硫基，3-甲丁硫基，2，2-二甲丙硫基，1-乙丙硫基，己硫基，1，1-二甲丙硫基，1，2-二甲丙硫基，1-甲戊硫基，2-甲戊硫基，3-甲戊硫基，4-甲戊硫基，1，1-二甲丁硫基，1，2-二甲丁硫基，1，3-二甲丁硫基，2，2-二甲丁硫基，2，3-二甲丁硫基，3，3-二甲丁硫基，1-乙丁硫基，2-乙丁硫基，1，1，2-三甲丙硫基，1，2，2-三甲丙硫基，1-乙基-1-甲丙硫基和1-乙基-2-甲丙硫基；

链烯基：有2-6个碳原子直链或支链并在任何所要求位置上有双链的烃基，例如，乙烯基，1-丙烯基，2-丙烯基，1-甲乙烯基，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；

链烯氧基：有2-6个碳原子直链或支链上述链烯基，它经氧原子（-O-）链连到结构上；

链炔基：有2-6个碳原子直链或支链并在任何所要求位置上有个三键的烃基，例如，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-甲基-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-3-丁炔基, 1, 1-二甲基-2-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;

链炔氧基: 有2-6个碳原子直链或支链上述链炔基, 它经氧原子(-O-)链连到结构上;

环烷基: 有3-6个碳环节的单环烷基, 诸如环丙基, 环丁基, 环戊基和环己基;

环烷氧基: 有3-6个碳环节的上述环烷基, 它是经氧基(-O-)链连到结构上。

还特别优选的化合物 I 中 R^1 是 $C_1 - C_4$ 烷基, 尤其是甲基或乙基。另外, 优选的化合物 I 中 R_2 是环丙基。

另一个特别优选的化合物 I 中 R^2 是甲基或乙基, 尤其是甲基。另外优选化合物 I 中 m 是 1, 2 或 3。

也优选这样的化合物 I, 其中 R^3 是下列基团之一: $C(=O)Ra$, $C(=O)ORa$, $OC(=O)Ra$, $C(=O)NRaRb$, $C(=S)NRaRb$, $NRaC(=O)Rb$ 和 $NRaC(=O)ORb$, Ra 和 Rb 彼此各自优选是氢和甲基。

进而优选的化合物 I 中 R^3 是下列基团之一: $CRa=NRb$, $C(Ra)=NORb$, $C(XRa)=NORb$ 和 $N=CRaRb$, Ra 和 Rb 彼此各自优选是甲基或

乙基。

另外，优选的化合物 I 中 R^3 是一到三个下列基团：卤素， $C_1 - C_4$ 烷基， $C_1 - C_4$ 卤代烷基， $C_1 - C_4$ 烷氧基， $C_1 - C_4$ 卤代烷氧基， $C_1 - C_4$ 烷硫基和 / 或 $C_3 - C_6$ 环烷基。

还优选的化合物 I 中至少一个 R^3 是苯基或苯氧基。

另个优选的化合物 I 中，一到三个 R^3 是卤原子，特别是氯原子。

也优选这样的化合物 I，其中两个 R^3 与相邻的碳原子连在一起成 $-CH=CH-CH=CH-$ 。

特别优选的化合物 I 中 R^1 是甲基或乙基， R^2 是甲基且 R^3 是卤素。

就它们的生物活性而言，特别优选的化合物 I 编辑在下面的表格内；同样，就其优选的制备而言，特别重要的是归结于具有 Z 构型的相应化合物。

表 A

通式 I. 1 化合物，对每个化合物中取代基 R^1 和 R^3_m 相结合的情况相应于表中一栏的一行。

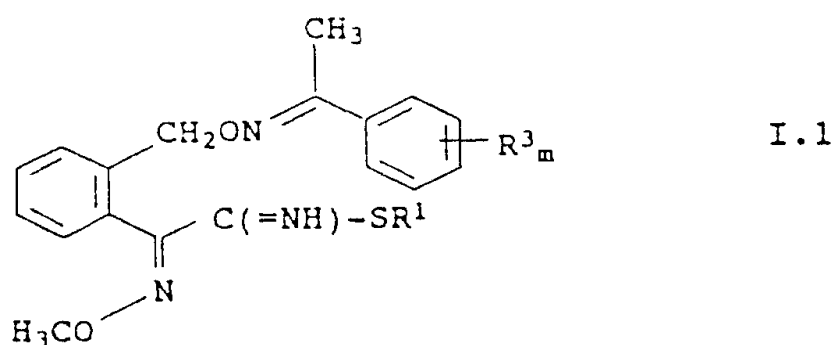
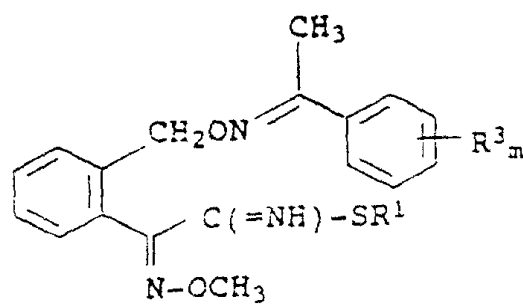


表 B

通式 I . 2 化合物，每种化合物中取代基 R^1 和 R^3_m 相结合的情况相应于表的一栏中的一行。



I.2

表

栏 1		栏 2	
R^3_m	R^1	R^3_m	R^1
-- ($m=0$)	C_2H_5	2-Cl	C_2H_5
3-Cl	C_2H_5	4-Cl	C_2H_5
3,4-Cl ₂	C_2H_5	3,5-Cl ₂	C_2H_5
2,3,4-Cl ₃	C_2H_5	2,4,5-Cl ₃	C_2H_5
2-Br	C_2H_5	3-Br	C_2H_5
4-Br	C_2H_5	2-NO ₂	C_2H_5
3-NO ₂	C_2H_5	4-NO ₂	C_2H_5
2-CH ₃	C_2H_5	3-CH ₃	C_2H_5
4-CH ₃	C_2H_5	2,4-(CH ₃) ₂	C_2H_5
3,4-(CH ₃) ₂	C_2H_5	3,5-(CH ₃) ₂	C_2H_5
2,5-(CH ₃) ₂	C_2H_5	2-CH(CH ₃) ₂	C_2H_5
3-CH(CH ₃) ₂	C_2H_5	4-CH(CH ₃) ₂	C_2H_5
2-C(CH ₃) ₃	C_2H_5	3-C(CH ₃) ₃	C_2H_5
4-C(CH ₃) ₃	C_2H_5	3-CH ₃ , 4-C(CH ₃) ₃	C_2H_5
4-CH ₃ , 3-C(CH ₃) ₃	C_2H_5	2-OCH ₃	C_2H_5
3-OCH ₃	C_2H_5	4-OCH ₃	C_2H_5
2-OCH(CH ₃) ₂	C_2H_5	3-OCH(CH ₃) ₂	C_2H_5
4-OCH(CH ₃) ₂	C_2H_5	2-OC(CH ₃) ₃	C_2H_5
3-OC(CH ₃) ₃	C_2H_5	4-OC(CH ₃) ₃	C_2H_5
3-CF ₃	C_2H_5	4-CF ₃	C_2H_5
3-OCF ₃	C_2H_5	4-OCF ₃	C_2H_5
3-SC(CH ₃) ₃	C_2H_5	4-SC(CH ₃) ₃	C_2H_5
3-C(CH ₃)=NOCH ₃	C_2H_5	4-C(CH ₃)=NOCH ₃	C_2H_5
2-Cl	(CH ₂) ₂ CH ₃	3-Cl	(CH ₂) ₂ CH ₃
4-Cl	(CH ₂) ₂ CH ₃	3,4-Cl ₂	(CH ₂) ₂ CH ₃
3,5-Cl ₂	(CH ₂) ₂ CH ₃	2,3,4-Cl ₃	(CH ₂) ₂ CH ₃
2,4,5-Cl ₃	(CH ₂) ₂ CH ₃	2-Br	(CH ₂) ₂ CH ₃
3-Br	(CH ₂) ₂ CH ₃	4-Br	(CH ₂) ₂ CH ₃
2-NO ₂	(CH ₂) ₂ CH ₃	3-NO ₂	(CH ₂) ₂ CH ₃
4-NO ₂	(CH ₂) ₂ CH ₃	2-CH ₃	(CH ₂) ₂ CH ₃
3-CH ₃	(CH ₂) ₂ CH ₃	4-CH ₃	(CH ₂) ₂ CH ₃
2,4-(CH ₃) ₂	(CH ₂) ₂ CH ₃	3,4-(CH ₃) ₂	(CH ₂) ₂ CH ₃
3,5-(CH ₃) ₂	(CH ₂) ₂ CH ₃	2,5-(CH ₃) ₂	(CH ₂) ₂ CH ₃
2-CH(CH ₃) ₂	(CH ₂) ₂ CH ₃	3-CH(CH ₃) ₂	(CH ₂) ₂ CH ₃
4-CH(CH ₃) ₂	(CH ₂) ₂ CH ₃	2-C(CH ₃) ₃	(CH ₂) ₂ CH ₃

栏 1	
R^3_m	R^1
3-C(CH ₃) ₃	(CH ₂) ₂ CH ₃
3-CH ₃ , 4-C(CH ₃) ₃	(CH ₂) ₂ CH ₃
2-OCH ₃	(CH ₂) ₂ CH ₃
4-OCH ₃	(CH ₂) ₂ CH ₃
3-OCH(CH ₃) ₂	(CH ₂) ₂ CH ₃
2-OC(CH ₃) ₃	(CH ₂) ₂ CH ₃
4-OC(CH ₃) ₃	(CH ₂) ₂ CH ₃
4-CF ₃	(CH ₂) ₂ CH ₃
4-OCF ₃	(CH ₂) ₂ CH ₃
4-SC(CH ₃) ₃	(CH ₂) ₂ CH ₃
4-C(CH ₃)=NOCH ₃	(CH ₂) ₂ CH ₃
3-Cl	CH ₃
3,4-Cl ₂	CH ₃
2,3,4-Cl ₃	CH ₃
2-Br	CH ₃
4-Br	CH ₃
3-NO ₂	CH ₃
2-CH ₃	CH ₃
4-CH ₃	CH ₃
3,4-(CH ₃) ₂	CH ₃
2,5-(CH ₃) ₂	CH ₃
3-CH(CH ₃) ₂	CH ₃
2-C(CH ₃) ₃	CH ₃
4-C(CH ₃) ₃	CH ₃
4-CH ₃ , 3-C(CH ₃) ₃	CH ₃
3-OCH ₃	CH ₃
2-OCH(CH ₃) ₂	CH ₃
4-OCH(CH ₃) ₂	CH ₃
3-OC(CH ₃) ₃	CH ₃
3-CF ₃	CH ₃
3-OCF ₃	CH ₃
3-SC(CH ₃) ₃	CH ₃
3-C(CH ₃)=NOCH ₃	CH ₃
2-Cl	(CH ₂) ₃ CH ₃
4-Cl	(CH ₂) ₃ CH ₃
3,5-Cl ₂	(CH ₂) ₃ CH ₃
2,4,5-Cl ₃	(CH ₂) ₃ CH ₃
3-Br	(CH ₂) ₃ CH ₃

栏 2	
R^3_m	R^1
4-C(CH ₃) ₃	(CH ₂) ₂ CH ₃
4-CH ₃ , 3-C(CH ₃) ₃	(CH ₂) ₂ CH ₃
3-OCH ₃	(CH ₂) ₂ CH ₃
2-OCH(CH ₃) ₂	(CH ₂) ₂ CH ₃
4-OCH(CH ₃) ₂	(CH ₂) ₂ CH ₃
3-OC(CH ₃) ₃	(CH ₂) ₂ CH ₃
3-CF ₃	(CH ₂) ₂ CH ₃
3-OCF ₃	(CH ₂) ₂ CH ₃
3-SC(CH ₃) ₃	(CH ₂) ₂ CH ₃
3-C(CH ₃)=NOCH ₃	(CH ₂) ₂ CH ₃
2-Cl	CH ₃
4-Cl	CH ₃
3,5-Cl ₂	CH ₃
2,4,5-Cl ₃	CH ₃
3-Br	CH ₃
2-NO ₂	CH ₃
4-NO ₂	CH ₃
3-CH ₃	CH ₃
2,4-(CH ₃) ₂	CH ₃
3,5-(CH ₃) ₂	CH ₃
2-CH(CH ₃) ₂	CH ₃
4-CH(CH ₃) ₂	CH ₃
3-C(CH ₃) ₃	CH ₃
3-CH ₃ , 4-C(CH ₃) ₃	CH ₃
2-OCH ₃	CH ₃
4-OCH ₃	CH ₃
3-OCH(CH ₃) ₂	CH ₃
2-OC(CH ₃) ₃	CH ₃
4-OC(CH ₃) ₃	CH ₃
4-CF ₃	CH ₃
4-OCF ₃	CH ₃
4-SC(CH ₃) ₃	CH ₃
4-C(CH ₃)=NOCH ₃	CH ₃
3-Cl	(CH ₂) ₃ CH ₃
3,4-Cl ₂	(CH ₂) ₃ CH ₃
2,3,4-Cl ₃	(CH ₂) ₃ CH ₃
2-Br	(CH ₂) ₃ CH ₃
4-Br	(CH ₂) ₃ CH ₃

栏 1		栏 2	
R^3_m	R^1	R^3_m	R^1
2-NO ₂	(CH ₂) ₃ CH ₃	3-NO ₂	(CH ₂) ₃ CH ₃
4-NO ₂	(CH ₂) ₃ CH ₃	2-CH ₃	(CH ₂) ₃ CH ₃
3-CH ₃	(CH ₂) ₃ CH ₃	4-CH ₃	(CH ₂) ₃ CH ₃
2,4-(CH ₃) ₂	(CH ₂) ₃ CH ₃	3,4-(CH ₃) ₂	(CH ₂) ₃ CH ₃
3,5-(CH ₃) ₂	(CH ₂) ₃ CH ₃	2,5-(CH ₃) ₂	(CH ₂) ₃ CH ₃
2-CH(CH ₃) ₂	(CH ₂) ₃ CH ₃	3-CH(CH ₃) ₂	(CH ₂) ₃ CH ₃
4-CH(CH ₃) ₂	(CH ₂) ₃ CH ₃	2-C(CH ₃) ₃	(CH ₂) ₃ CH ₃
3-C(CH ₃) ₃	(CH ₂) ₃ CH ₃	4-C(CH ₃) ₃	(CH ₂) ₃ CH ₃
3-CH ₃ , 4-C(CH ₃) ₃	(CH ₂) ₃ CH ₃	4-CH ₃ , 3-C(CH ₃) ₃	(CH ₂) ₃ CH ₃
2-OCH ₃	(CH ₂) ₃ CH ₃	3-OCH ₃	(CH ₂) ₃ CH ₃
4-OCH ₃	(CH ₂) ₃ CH ₃	2-OCH(CH ₃) ₂	(CH ₂) ₃ CH ₃
3-OCH(CH ₃) ₂	(CH ₂) ₃ CH ₃	4-OCH(CH ₃) ₂	(CH ₂) ₃ CH ₃
2-OC(CH ₃) ₃	(CH ₂) ₃ CH ₃	3-OC(CH ₃) ₃	(CH ₂) ₃ CH ₃
4-OC(CH ₃) ₃	(CH ₂) ₃ CH ₃	3-CF ₃	(CH ₂) ₃ CH ₃
4-CF ₃	(CH ₂) ₃ CH ₃	3-OCF ₃	(CH ₂) ₃ CH ₃
4-OCF ₃	(CH ₂) ₃ CH ₃	3-SC(CH ₃) ₃	(CH ₂) ₃ CH ₃
4-SC(CH ₃) ₃	(CH ₂) ₃ CH ₃	3-C(CH ₃)=NOCH ₃	(CH ₂) ₃ CH ₃
4-C(CH ₃)=NOCH ₃	(CH ₂) ₃ CH ₃	2-Cl	CH(CH ₃) ₂
3-Cl	CH(CH ₃) ₂	4-Cl	CH(CH ₃) ₂
3,4-Cl ₂	CH(CH ₃) ₂	3,5-Cl ₂	CH(CH ₃) ₂
2,3,4-Cl ₃	CH(CH ₃) ₂	2,4,5-Cl ₃	CH(CH ₃) ₂
2-Br	CH(CH ₃) ₂	3-Br	CH(CH ₃) ₂
4-Br	CH(CH ₃) ₂	2-NO ₂	CH(CH ₃) ₂
3-NO ₂	CH(CH ₃) ₂	4-NO ₂	CH(CH ₃) ₂
2-CH ₃	CH(CH ₃) ₂	3-CH ₃	CH(CH ₃) ₂
4-CH ₃	CH(CH ₃) ₂	2,4-(CH ₃) ₂	CH(CH ₃) ₂
3,4-(CH ₃) ₂	CH(CH ₃) ₂	3,5-(CH ₃) ₂	CH(CH ₃) ₂
2,5-(CH ₃) ₂	CH(CH ₃) ₂	2-CH(CH ₃) ₂	CH(CH ₃) ₂
3-CH(CH ₃) ₂	CH(CH ₃) ₂	4-CH(CH ₃) ₂	CH(CH ₃) ₂
2-C(CH ₃) ₃	CH(CH ₃) ₂	3-C(CH ₃) ₃	CH(CH ₃) ₂
4-C(CH ₃) ₃	CH(CH ₃) ₂	3-CH ₃ , 4-C(CH ₃) ₃	CH(CH ₃) ₂
4-CH ₃ , 3-C(CH ₃) ₃	CH(CH ₃) ₂	2-OCH ₃	CH(CH ₃) ₂
3-OCH ₃	CH(CH ₃) ₂	4-OCH ₃	CH(CH ₃) ₂
2-OCH(CH ₃) ₂	CH(CH ₃) ₂	3-OCH(CH ₃) ₂	CH(CH ₃) ₂
4-OCH(CH ₃) ₂	CH(CH ₃) ₂	2-OC(CH ₃) ₃	CH(CH ₃) ₂
3-OC(CH ₃) ₃	CH(CH ₃) ₂	4-OC(CH ₃) ₃	CH(CH ₃) ₂
3-CF ₃	CH(CH ₃) ₂	4-CF ₃	CH(CH ₃) ₂
3-OCF ₃	CH(CH ₃) ₂	4-OCF ₃	CH(CH ₃) ₂

栏 1		栏 2	
R^3_m	R^1	R^3_m	R^1
3-SC(CH ₃) ₃	CH(CH ₃) ₂	4-SC(CH ₃) ₃	CH(CH ₃) ₂
3-C(CH ₃)=NOCH ₃	CH(CH ₃) ₂	4-C(CH ₃)=NOCH ₃	CH(CH ₃) ₂
3,4-CH=CH-CH=CH-	CH ₃	3,4-CH=CH-CH=CH-	C ₂ H ₅

化合物 I 适宜用作杀真菌剂。化合物 I 以突出的抗广谱植物病真菌的活性著称，特别是子囊菌和担子菌纲类的真菌。在某些情况下它们是内吸活性并可用作叶类和土壤的杀真菌剂。对控制各种农作植物多种真菌方面它们具有特别的重要性，植物举例如小麦，裸麦，大麦，燕麦，稻米，玉米，牧草，棉花，大豆，咖啡，甘蔗，葡萄，水果和观赏植物和蔬菜植物如黄瓜，蚕豆和葫芦，以及这些植物的种籽。

它们特别适于防治下列植物病害：谷类中白粉菌（粉状霉病），对观赏植物的白粉菌属 *Cichoracearum* 真菌和单丝壳属 *fuliginea* 真菌，对苹果的叉丝单囊壳属 *Leucotricha* 真菌，对葡萄的钩丝壳属 *necator*，对谷类作物的柄锐属种，对棉花和草坪草类的丝核菌属种，对谷类和甘蔗的黑粉菌属种，对苹果的黑星菌属 *inaequalis* (scab)，对谷类的长蠕孢属种，对小麦的壳针孢属 *nodorum*，对草莓和葡萄的葡萄孢属 *cinerea*（灰霉病），对大豆属类的尾孢菌属 *arachidicola*，对小麦、大麦的 *Pseudocercospora* *herpotrichoides*，对稻米的 *Pyricularia oryzae*，对马铃薯和番茄

的疫霉属 *infestans*，对各种植物的镰孢霉属种和轮枝孢菌属种，对葡萄的单轴霉属 *viticola*，对蔬菜和水果的交链孢霉属种。

使用化合物 I 的方式是，用杀真菌的有效量活性化合物处置霉菌或者所保护的植物、种籽、物料或土壤免受霉菌侵害。在霉菌感染物料、植物或种籽之前或者之后皆可使用它们。

它们可被转化成常规配剂，诸如溶液，乳化液，悬浮体，粉尘，粉剂，糊剂和粒剂。使用形式取决于特定的用途；在任何情况下它们应保证环丙烷羧酸的邻位取代苄基酯的良好及均匀分散。可以公知方法制备这种配剂，例如用溶剂和/或载体扩充该活性化合物，如果需要可使用乳化剂和分散剂，当使用水作稀释剂时也可使用其他有机溶剂作辅助溶剂。为此目的的合适的辅助溶剂物质是方便易得的：溶剂诸如芳香剂（如二甲苯），氯代芳香剂（如氯苯），链烷烃（如矿物油馏分），醇类（如甲醇，丁醇），酮类（如环己酮），胺类（如乙醇胺，二甲基甲酰胺）和水；载体诸如磨细的天然材料（如高岭土，粘土，滑石，白垩和磨细的合成材料（如高度分散的硅酸和硅酸盐）；乳化剂诸如非离子和阴离子乳化剂（如聚氧亚乙基酯肪醇醚，烷基磺酸盐和芳基磺酸盐）以及分散剂诸如木素亚硫酸盐废液和甲基纤维素。

杀真菌组合物以重量百分比计含活性化合物一般为 0.1-95%，优选 0.5-90%。根据所要求效果的类型，施用率为每公顷 (ha) 0.01-2.0 kg 的活性化合物。在处理种籽时，每千克种籽一般需要活性化合物的量为 0.001-0.1g 优选 0.01-0.05g。

本发明的组合物作为杀真菌剂时也可与其他活性化合物一起施用，例如与除菌剂，杀昆虫剂，生长调节剂，杀真菌剂一起施用，或者与肥料一起施用。

与杀真菌剂混和时，可得到增大的杀真菌谱。下面列出的可与本发明化合物一起施用的杀真菌剂仅说明结合的可能性而非限制本发明：硫，二硫氨甲酸盐及其衍生物诸如二甲二硫氨甲酸铁，二甲二硫氨甲酸锌，亚乙基双二硫氨甲酸锌，亚乙基双二硫氨甲酸锰，亚乙二胺双二硫氨甲酸锌锰，二硫化四甲基秋兰姆，N，N' - 亚乙基双二硫氨甲酸锌的氮络合物，N，N' - 亚丙基双二硫氨甲酸锌的氮络合物，N，N' - 亚丙基双二硫氨甲酸锌，N，N' - 聚亚丙基双（硫氨甲酰基）二硫化物；硝基衍生物诸如二硝基（1 - 甲基庚基）苯基巴豆酸酯，2 - 仲丁基 - 4，6 - 二硝基苯基 3，3 - 二甲基丙烯酸酯，2 - 仲丁基 - 4，6 - 二硝基苯基异丙基碳酸酯，5 - 硝基间苯二甲酸二异丙酯；

杂环物质诸如 2 - 十七烷基 - 2 - 咪唑啉乙酸酯，2，4 - 二氯 - 6 - （邻氯苯胺基） - S - 三嗪，O，O - 二乙基苯二甲酰亚氨基硫代磷酸酯，5 - 氨基 - 1 - [双（二甲氨基）氧磷基] - 3 - 苯基 - 1，2，4 - 三唑，2，3 - 二氰基 - 1，4 - 二硫代蒽醌，2 - 硫 - 1，3 - 二硫杂环戊并[4,5-b]噻喔啉，甲基 - 1 - （丁氨甲酰基） - 2 - 苯并咪唑氨甲酸酯，2 - 甲氧糠基 - 氨基苯并咪唑，2 - （呋喃 - 2 - 基）苯并咪唑，2 - （噻唑 - 4 - 基）苯并咪唑，N - （1，1，2，2 - 四氯乙硫基）四氢苯邻二甲酰亚胺，N - 三氯甲硫基四氢邻苯二甲酰亚胺，N - 三氯甲硫基邻苯二甲酰亚胺；N - 二氯氟甲硫基 - N'，N' - 二甲基 - N - 苯磺酰胺，5 - 乙氧基 - 3 - 三氯甲基 - 1，2，3 - 噻二唑，2 - 硫氰基甲基硫代苯并噻唑，1，4 - 二氯 - 2，5 - 二甲氧基苯，4 - （2 - 氯苯亚肼基） - 3

- 甲基 - 5 - 异噁唑酮, 2 - 硫代吡啶氧化物, 8 - 羟基喹啉或其铜盐,
 2, 3 - 二氢 - 5 - 羧酰苯氨基 - 6 - 甲基 - 1, 4 - 氧硫杂环己二
 烯, 2, 3 - 二氢 - 5 - 羧酰苯氨基 - 6 - 甲基 - 1, 4 - 氧硫杂环
 己二烯 - 4, 4 - 二氧化物, 2 - 甲基 - 5, 6 - 二氢 - 4 H - 吡喃
 - 3 - 羧酰苯胺, 2 - 甲基呋喃 - 3 - 羧酰苯胺, 2, 5 - 二甲基呋
 喃 - 3 - 羧酰苯胺, 2, 4, 5 - 三甲呋喃 - 3 - 羧酰苯胺, N - 环
 己基 - 2, 5 - 二甲呋喃 - 3 - 羧酰胺, N - 环己基 - N - 甲氧基 -
 2, 5 - 二甲呋喃 - 3 - 羧酰胺, 2 - 甲基 - N - 苯甲酰苯胺, 2 -
 碘 - N - 苯甲酰苯胺, N - 甲酰基 - N - 吗啉 - 2, 2, 2 - 三氯乙
 基乙酸酯, 哌嗪 - 1, 4 - 二基 - 双 (1 - (2, 2, 2 - 三氯乙
 基)) 甲酰胺, 1 - (3, 4 - 二氯苯胺基) - 1 - 甲酰氨基 - 2,
 2, 2 - 三氯乙烷, 2, 6 - 二甲基 - N - 十三烷基吗啉或其盐, 2,
 6 - 二甲基 - N - 环十二烷基吗啉或其盐, N - [3 - (对叔丁苯基)
 - 2 - 甲丙基] - 顺 - 2, 6 - 二甲吗啉, N - [3 - (对叔丁苯基)
 - 2 - 甲丙基] 哌啶, 1 - [2 - (2, 4 - 二氯苯基) - 4 - 乙基 - 1,
 3 - 二氧戊环 - 2 - 基 - 乙基] - 1 H - 1, 2, 4 - 三唑, 1 - [2 - (2,
 4 - 二氯苯基) - 4 - 正丙基 - 1, 3 - 二氧戊环 - 2 - 基 - 乙基]
 - 1 H - 1, 2, 4 - 三唑, N - (正丙基) - N - (2, 4, 6 -
 三氯苯氧乙基) - N' - 咪唑基脲, 1 - (4 - 氯苯氧基) - 3, 3 -
 二甲基 - 1 - (1 H - 1, 2, 4 - 三唑 - 1 - 基) - 2 - 丁酮, 1 -
 (4 - 氯苯氧基) - 3, 3 - 二甲基 - 1 - (1 H - 1, 2, 4 -
 三唑 - 1 - 基) - 2 - 丁醇, α - (2 - 氯苯基) - α - (4 - 氯苯
 基) - 5 - 噻啉甲醇, 5 - 丁基 - 2 - 二甲氨基 - 4 - 羟基 - 6 -
 甲基噻啉, 双 (对氯苯基) - 3 - 吡啶甲醇, 1, 2 - 双 (3 - 乙氧

羧基-2-硫脲基)苯, 1, 2-双(3-甲氧羧基-2-硫脲基)苯, 以及还有各种杀真菌剂, 诸如乙酸十二烷基胍, 3-[3-(3, 5-二甲基-2-氧环己基)-2-羟乙基]戊二酰亚胺, 六氯代苯, DL-甲基-N-(2, 6-二甲苯基)-N-2-糠酰基的丙氨酸酯, DL-N-(2, 6-二甲苯基)-N-(2'-甲氧乙酰基)丙氨酸甲酯, N-(2, 6-二甲苯基)-N-氯乙酰基-D, L-2-氨基-丁内酯, DL-N-(2, 6-二甲苯基)-N-(苯乙酰基)丙氨酸甲基酯, 5-甲基-5-乙烯基-3-(3, 5-二氯苯基)-2, 4-二氧-1, 3-噁唑烷, 3-[3, 5-二氯苯基-(5-甲基-5-甲氧基甲基)-1, 3-噁唑烷-2, 4-二酮, 3-(3, 5-二氯苯基)-1-异丙基氮甲酰海因, N-(3, 5-二氯苯基)-1, 2-二甲环丙烷-1, 2-二羧酰亚胺, 2-氰基-[N-乙氧羧基-2-甲氧亚氨基]乙酰胺, 1-[2-(2, 4-二氯苯基)-戊基]-1H-1, 2, 4-三唑, 2, 4-二氟- α -(1H-1, 2, 4-三唑基-1-甲基)二苯甲基乙醇, N-(3-氯-2, 6-二硝基-4-三氟甲基)-5-三氟甲基-3-氯-2-氨基吡啶, 1-(双-(4-氟苯基)甲基甲硅烷基)甲基-1H-1, 2, 4-三唑。

通式 I 化合物另外还适宜有效控制昆虫, 蜘蛛和线虫纲害虫。可将它们作为杀虫剂用在植物保护和保健, 产物贮存保护和兽医方面。

有害昆虫包括的从蝴蝶目类起(鳞翅目), 例如, 小地老虎, 黄地老虎, 棉叶波纹夜蛾, 黎豆夜蛾, 苹实巢蛾, 汉马夜蛾, 松尺蠖, *Cacoecia murinana*, *Capua reticulana*, 冬尺蠖, 枞色卷蛾, 西方云杉卷蛾, 美洲粘虫, 苹蠢蛾, 欧州松毛虫, 瓜野螟, 巨座玉米螟, 棉斑实蛾, 小玉米螟, *Eupoecilia ambiguella*, 李小食心虫, 梨小

食心虫，棉铃虫，烟芮夜蛾，棉铃虫 (*zea*)，菜螟，*Hibernia defoliaria*，美国白蛾，苹果巢蛾，番茄囊蛾，铁杉尺蠖，甜菜夜蛾，咖啡一点潜蛾，旋纹潜蛾，*Lobesia botrana*，*Lithocolletis blancardella*，黄绿条螟，舞毒蛾，棋毒蛾，桃潜蛾，天幕毛虫，甘兰夜蛾，花旗松毒蛾，玉米螟，小眼夜蛾，棉红铃虫，豆杂色夜蛾，圆掌舟蛾，马铃薯麦蛾，桔叶潜蛾，大菜粉蝶，苜蓿绿夜蛾，小菜蛾，大豆夜蛾，松梢卷蛾，*Scrobipalpula absoluta*，麦蛾，葡萄长顺卷蛾，草地贪夜蛾，*Spodoptera littoralis*，*Spodoptera litura*，带蛾属 *Pityocampa*，栎绿卷蛾，粉纹夜蛾，云杉小卷叶蛾。

甲虫目（鞘翅目）的例子：梨长吉丁、具条叩甲、晦暗叩甲、六月金龟子、李梨木小蠹、棉铃象甲、苹果花象甲、甜菜隐食甲、大松小蠹、*Blitophaga undata*、蚕豆象、豌豆象、乳香黄连木豆象 (*Bruchus lentis*)、桦卷叶象、甜菜大龟甲、豆叶甲、甘蓝荚象甲、*Ceuthorrhynchus*（瘦象甲属）*napi*、甜菜基跳甲、烟草金针虫、天门冬叶甲、长角叶甲、12星条叶甲、玉米幼芽根叶 蚬、墨西哥豆瓢虫、烟草跳虫、棉籽灰象甲、松树皮象、埃及苜蓿象甲、苜蓿叶象虫、云杉八齿小蠹、烟负泥虫、横足负泥虫、马铃薯甲虫、甜菜金针虫、美洲稻象虫、玉米叩甲、油菜花露尾甲、七叶树鳃角金龟 (*Melolontha hippocastani*)、鳃角金龟属鳃角金龟 (*Melolontha melolontha*)、*Onlema oryzae*、葡萄黑耳喙象、草莓耳喙象、辣根猿叶虫、*Phyllotetra*（条跳甲属）*chrysocephala*、特殊的鳃角金龟、庭园丽金龟、芜菁淡足跳甲、曲条跳甲、日本丽金龟、豌豆叶象甲、谷象。

双翅目昆虫（双翅目）的例子：埃及伊蚊、骚扰伊蚊、墨西哥桔实蝇、五斑按蚊、地中海实蝇、信氏金蝇、螫人金蝇 (*Chrysomya*

hominivorax)、腐败金蝇、高粱瘿蚊、嗜人瘤蝇、尖音库蚊、瓜实蝇、油橄榄实蝇、芸苔荚瘿蚊，黄腹厕蝇、大马胃蝇、咬人舌蝇、扰血蝇、Haplodiplosis equestris、种蝇、纹皮蝇、Liriomyza (潜虫)

Sativae、三叶潜虫、Lucilia (绿蝇属) caprina、Lucilia cuprina、丝光绿蝇、Lycoria pectoralis、小麦瘿蚊、家蝇、厩腐蝇、羊鼻蝇、瑞典蝇、甜菜潜叶蝇、(Pegomya hysocyami)、Phorbia antiqua、芸苔蝇 (Phorbia brassicae)、Phorbia coarctata、樱桃实蝇、苹果实蝇、牛虻、Tipula (大蚊属) oleracea、欧洲大蚊。

蓟马目 (缨翅目) 的例子：烟草褐蓟马、苜蓿蓟马、花蓟马、桔实蓟马、稻蓟马、棕黄蓟马、棉蓟马。

膜翅目昆虫 (膜翅目) 的例子：黄翅菜叶蜂、热带切叶蚁、切叶蚁、得洲切叶蚁、叶蜂、苹实叶蜂、法老蚁、火蚁、红外来蚁。

臭虫目 (异翅亚目) 的例子：喜绿蝽、多毛长蝽、烟草黑斑盲蝽、棉红蝽、红蝽属 intermedius, Eurygaster integriceps、棉褐蝽、叶足缘蝽、牧草盲蝽、牧草盲蝽、稻绿蝽、甜菜拟网蝽、Solubea insularis、Thyanta perditor。

抽吸植物昆虫目 (同翅亚目) 的例子：蚜虫 (Acyrtosiphon onobrychis)、落叶松球蚜、鼠李马铃薯蚜、甜菜蚜、苹果蚜、Aphis (蚜虫属) Sambuci、蓟短尾蚜、甘蓝蚜、Cerosipha gossypii、Dreyfusia nordmannianae、Dreyfusia piceae、Dyasphis radicola、Dysaulacorthum pseudosolani、蚕豆微叶蝉、麦长管蚜、马铃薯长管蚜、蔷薇长管蚜、蚕豆修尾蚜、蔷薇麦蚜、桃蚜、樱桃黑瘤额蚜、褐稻虱、莴苣根瘿绵蚜、蔗飞虱、忽布瘤额蚜、苹木虱、Psylla piri (梨木虱)、Rhopalomyzus ascalonicus、玉米茎管蚜、Sappaphis

mala、*Sappaphis mali*、麦二叉蚜、榆瘦绵蚜、温宝白粉虱、葡萄根瘤蚜。

白蚁目（等翅目）的例子：新白蚁属 *flavicollis*、白蚁属 *flavipes*、犀白蚁属 *lucifugus*、白蚁属 *natalensis*。

直翅目昆虫（直翅目）的例子：家蟋蟀、东方蜚蠊、德国小蠊、欧洲球螋、欧洲蝼蛄、亚洲飞蝗、双带蚱蜢、赤腿蚱蜢、墨西哥蚱蜢、迁涉蚱蜢、落矶小蚱蜢、红翅蝗、美洲大蠊、美洲蚱蜢、蚱蜢属 *Peregrina*、*Stauronotus maroccanus*、温室蟋蟀。

蛛形纲的例子，例如蜘蛛（蛛目）如美洲花蛛、花蛛属 *Variegatum*、波斯隐喙蛛、具环方头蛛、褪色牛蛛、微小牛蛛、紫红短须螨、苜蓿苔螨、森林革喙、鹅耳历东方叶螨、枯瘿螨、玻眼蛛属 *truncatum*、羊硬蛛、非洲钝喙蛛、耳残喙蛛、梅旁叶螨、鸡皮刺螨、桔锈螨、侧多食跗线螨、羊痒螨、非洲扇头蛛、扇头蛛属 *evertsi*、疥螨、朱砂叶螨、神译叶螨、太平洋叶螨、棉红蜘蛛、棉叶螨。

线虫纲的例子：根虫瘿线虫类，如假根线虫属 *hapla*，黄麻根瘤线虫、瓜哇根瘤线虫、成胞线虫，如 *Globodera rostochiensis*、异皮线虫属 *avenae*、异皮线虫属 *glycines*、史氏囊线虫、异皮线虫属 *trifolii*、杆和叶的小线虫，如 *Belonolaimus longicaudatus*、双垫刃属 *destructor*、双垫刃属 *dipsaci*、螺旋线虫属 *multicinctus*、长针线虫属 *elongatus*、毕肖穿孔线虫、粗壮轮转线虫、鬃根线虫属 *primitivus*、匕首线虫属 *claytoni*、匕首线虫属 *dubius*、草地垫刃线虫属的 *neglectus*、*penetrans*、*curvatus* 和 *goodeyi*。

该活性化合物可以它们的配制物形式或者以其制备的使用形式而

使用，如以下形式：直接的可喷雾的溶液、粉末、悬浮液或分散液、乳化液、油分散液、浆料、粉剂、由喷雾、雾化、粉化、分散或倾倒制得的分散组合物或颗粒。使用形式完全取决于所使用的目的，根据本发明只要能保证将该活性化合物最好地分散，其使用形式可以是任意的。

备用制品中活性化合物的浓度可以在具体范围内变化。

通常，该范围为 0.0001-10%，较佳为 0.01-1%。

该活性化合物也可成功地以超低容量工艺（ULV）使用，其中可用含大于 95%（重量）的活性化合物或甚至不含添加剂的活性化合物的配制剂。

用于室外条件下控制害虫的该活性化合物的用量为 0.1-2.0 kg/ha，较佳为 0.2-1.0 kg/ha。

为制备直接的喷雾溶液，乳化液、浆料或油分散剂，下列物质是适宜的：从中到高沸点的矿物油馏分如煤油或柴油，和煤焦油及植物或动物源的油或脂族烃、环烃和芳烃如苯、甲苯、二甲苯、链烷烃、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、异佛尔酮、强极性溶剂如二甲基甲酰胺、二甲亚砜、N-甲基吡咯烷酮以及水。

可通过向乳化液浓缩物、浆料或湿润粉末（油分散剂）中加入水而制得水溶液使用形式。为制备乳化剂、浆料或油分散剂，在水中或溶解在油或溶剂中，通过湿润试剂、粘合剂、分散剂或乳化剂而使这些物质均化。然而，也可制备的浓缩物中含有活性物质、湿润剂、粘合剂、分散剂或乳化剂以及可能的溶剂或油，它们适宜用水稀释。

适宜的表面活性物质是下列酸的碱金属、碱土金属和铵盐：木素

磺酸、萘磺酸、苯磺酸、二丁基萘磺酸；烷基磺酸盐、烷基硫酸盐、烷基磷酸盐、脂醇硫酸盐以及脂肪酸及其碱金属和碱土金属盐、硫酸化脂肪醇甘油醚的盐、磺化的萘和萘衍生物与甲醛的缩合产物、萘或萘磺酸与酚和甲醛的缩合产物、聚氧亚乙基辛基苯基醚、乙氧基化异辛基酚、辛基酚、壬基酚、烷基酚聚二醇醚、叔丁苯基聚二醇醚、烷基芳基聚醚醇、异十三醇、脂肪醇氧化乙烯缩合物、乙氧基化的蓖麻油、聚氧亚乙基烷基醚、乙氧基化聚氧丙烯、月桂醇聚二醇醚乙缩醛、山梨醇酯、木素亚硫酸废液和甲基纤维素。

粉剂、分散组合物和粉末可通过混合或结合研磨活性物质和固体载体而制得。

配方中通常含 0.01-95% (重量)、优选 0.1%-90% (重量) 的活性化合物。这里所用活性化合物的纯度为 90%—100%，优选为 95%—100% (根据 NMR 谱)。

配方的实施例：

I. 将 5 份 (重量) 的化合物 7 与 95 份 (重量) 的细陶土粉完全混合。由此得到含 5% (重量) 活性化合物的粉末。

II. 将 30 份 (重量) 化合物 NO.11 与粉末状硅胶和石蜡油的混合物完全混合，该混合物含 92 份 (重量) 的粉末状硅胶和 8 份 (重量) 石蜡油，该石蜡油是喷涂在硅胶表面上的。由此得到具有良好粘接性的活性化合物的制剂 (活性化合物的含量为 23% (重量))。

Ⅲ. 将 10 份 (重量) 的化合物 NO.5 溶解在下述混合物中, 该混合物含 90 份 (重量) 二甲苯、6 份 (重量) 的 8-10 摩尔环氧乙烷与 1 摩尔油酸 N-单乙醇酰胺的加成产物、2 份 (重量) 十二烷基苯磺酸钙和 2 份 (重量) 的 40 摩尔环氧乙烷与 1 摩尔蓖麻油的加成产物, (活性化合物的含量为 9% (重量))。

Ⅳ. 将 20 份 (重量) 化合物 NO.10 溶解在下述混合物 (活性化合物的含量为 16% (重量)), 该混合物含 60 份 (重量) 环己酮、30 份 (重量) 异丁醇、5 份 (重量) 的 7 摩尔环氧乙烷与 1 摩尔异辛酚的加成产物和 5 份 (重量) 40 摩尔环氧乙烷与 1 摩尔蓖麻油的加成产物。

V. 将 80 份 (重量) 化合物 NO.5 与 3 份 (重量) 二异丁基萘- α -磺酸钠、10 份 (重量) 由亚硫酸盐废液产生的木素磺化钠和 7 份 (重量) 粉末状硅胶充分混合, 并将该混合物在锤式粉碎机上研磨 (活性化合物的含量为 80% (重量))。

Ⅵ. 将 90 份 (重量) 化合物 NO.7 与 10 份 (重量) N-甲基- α -吡咯烷酮混合, 得到适宜以很小液滴形式应用的溶液 (活性化合物的含量为 90% (重量))。

Ⅶ. 将 20 份 (重量) 化合物 NO.11 溶解在下述混合物中, 该混合物含 40 份 (重量) 环己酮、30 份 (重量) 异丁醇、20 份 (重量) 的 7 摩尔环氧乙烷与 1 摩尔异辛酚的加成产物和 10 份 (重量) 的 40 摩尔环氧乙烷与 1 摩尔蓖麻油的加成产物。

重量)的40摩尔环氧乙烷与1摩尔蓖麻油的加成产物。将该溶液倾倒并细分散在100000份(重量)水中,由此得到含0.02%(重量)活性化合物的水分散液。

VIII. 将20份(重量)化合物NO.10与3份(重量)二异丁基-萘- α -磺酸钠、17份(重量)由亚硫酸盐废液产生的木素磺化钠和60份(重量)粉末状硅胶充分混合,并用锤磨机研磨该混合物,将该混合物细分散在20000份(重量)水中,从而得到含0.1%(重量)活性化合物的喷雾液。

通过将活性化合物与固体载体结合而制得颗粒如涂覆、浸渍和均匀化的颗粒。固体载体例如是矿物土,如硅胶、硅酸、硅酸盐、滑石、陶土、硅镁土、石灰石、石灰、白垩、粘土、黄土、白土、白云石、硅藻土、硫酸钙和硫酸镁、氧化镁、研磨的合成材料、肥料如硫酸铵、磷酸铵、硝酸铵、尿素和植物产物如谷粉、树皮、树木和核壳粉、纤维素粉末和其他固体载体。

如果在应用之前立即加入下列物是适宜的,则可在活性化合物中加入各种油、除草剂、杀真菌剂、其他杀虫剂和杀菌剂(罐装混合物)。根据本发明这些试剂可以1:10 - 10:1之重量比加入混合到组合物中。

合成实施例

下面合成实施例中所示的步骤可通过适当地改变原料化合物而用于制得另外的化合物I。

实施例 1

制备 (Z)-2-甲氧基亚氨基-2-(2'-甲基苯基)乙腈

将 188 克 (1.68 mol) 无水叔丁氧钾先引入 2 升无水甲苯中, 然后快速用 200 克 (1.53 mol) 邻甲苯基氰化物和 173 克 (1.68 mol) 叔丁基亚硝酸酯的 200 毫升甲苯溶液处理。将该混合物加热到约 70 °C, 随后搅拌 2 小时, 再用 1 升甲基叔丁醚处理。将黄色钾盐用空吸方法滤出, 用甲基叔丁醚洗涤并在减压下于 50 °C 干燥。

将 290 克 (1.46 mol) 这种盐先和 20 克 (0.15 mol) 碳酸钾引入 2.5 升无水丙酮中。同时滴加 234 克 (1.65 mol) 碘代甲烷, 则温度升至约 35 °C。随后将该混合物搅拌过夜, 然后在水和甲基叔丁醚中分开。用水洗涤该有机相, 用 Na₂SO₄ 干燥、减压浓缩并蒸馏 (b.p.=95-100 °C/0.3-0.1 mm)。则得到呈流动性差的液体的标题化合物 229 g (78%)。

¹H-NMR(CDCl₃): δ = 2.53 (s, 3H); 4.22 (s, 3H); 7.2-7.4 (m, 3H); 7.54 (dd, 1H) ppm。

实施例 2

制备 (Z)-2-甲氧基亚氨基-2-(2'-溴代甲基苯基)乙腈

先将 48 克 (0.28 mol) (Z)-2-甲氧基亚氨基-2-(2'-甲基苯基)乙腈和 54 克 (0.30 mol) N-溴代琥珀酰亚胺引入到 250 毫升四氯化碳中。用汞蒸汽灯 (300 w) 从外部照射该混合物 40 分钟。用空吸方法滤出琥珀酰亚胺并将溶液于真空下蒸发。则残留 62 克 (88%) 的标题化合物 (根据 ¹H-NMR 谱其纯度为约

80%)。

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 4.27$ (s, 3H); 4.80 (s, 2H); 7.4-7.5 (m, 3H); 7.69 (dd, 1H) ppm。

实施例 3

制备 (Z)-2-(甲氧基亚氨基-2-[2'-(E)-(1''-(3''', 5'''-二氯代苯基)-1''-甲基)亚氨基氧甲基]苯基乙腈

在保护气氛下将 6 克 (0.25 mol) 氢化钠先引入 800 毫升乙腈中并在室温一份一份地加入 47 克 (0.23 mol) 3, 5-二氯乙酰苯肼。将该混合物于 70℃ 加热 1 小时。然后冷至 50℃, 将 74 克 (0.23 mol) (Z)-2-甲氧基亚氨基-2-(2'-溴代甲苯基)乙腈在 200 ml 乙腈中进行滴加。然后搅拌该混合物 8 小时, 倒入冷的 2 M 盐酸中并用甲基叔丁醚萃取。将合并的有机相用水洗涤、用 Na_2SO_4 干燥并浓缩。通过在硅胶上柱色谱分析 (甲基叔丁醚/正己烷) 提纯和用二异丙醚研制之后, 可得到 55 克 (64% 产率) 的标题化合物, 呈浅黄色晶体, 熔点为 73-75℃。

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 2.26$ (s, 3H), 4.22 (s, 3H), 5.49 (s, 2H), 7.32-7.69 (m, 7H) ppm。

实施例 4

制备 (Z)-2-甲氧基亚氨基-2-[2'-(E)-(1''-(3''', 5'''-二氯苯基)-1''-甲基)亚氨基氧甲基]苯基硫代乙酰胺

在 50 °C 下将硫化氢以气体形式引入 20 克 (0.053 mol) (Z) - 2 - 甲氧基亚氨基 - 2 - [2' - (E) - (1'' - (3''', 5''' - 二氯苯基) - 1'' - 甲基) 亚氨基氧甲基] 苯基乙腈和 2.0 克 (0.027 mol) 二乙胺的 200 毫升二甲基甲酰胺的溶液中直至达到饱和。随后将该混合物搅拌 30 分钟然后倒入水中并用甲基叔丁醚萃取。该合并的有机相用水洗涤、用 Na₂SO₄ 干燥并浓缩。在用甲基叔丁醚 / 正己烷研制后, 得到 21.7 克 (100 % 产率) 标题化合物, 呈浅黄色晶体, 熔点为 108 - 110 °C。

¹H-NMR(CDCl₃): δ = 2.21 (s, 3H), 4.05 (s, 3H), 5.41 (s, 2H), 7.33-7.58 (m, 7H), 7.83 (br. s, 1H) ppm。

实施例 5

制备 S - 甲基的 (Z) - 2 - 甲氧基亚氨基 - 2 - [2' - (E) - (1'' - (3''', 5''' - 二氯苯基) - 1'' - 甲基) 亚氨基氧甲基] 苯基硫代亚氨乙酸酯

将 3.0 克 (0.020 mol) 三甲基氧磷四氟硼酸盐加到 8.2 克 (0.020 mol) (Z) - 2 - 甲氧基亚氨基 - 2 - [2' - (E) - (1'' - (3''', 5''' - 二氯苯基) - 1'' - 甲基) 亚氨基氧甲基] 苯基硫代乙酰胺的 60 ml 二氯甲烷的溶液中。于室温搅拌该混合物 1 小时, 然后用水稀释并用二氯甲烷萃取。干燥 (Na₂SO₄) 后, 在旋转式汽化器中浓缩有机相, 然后用甲基叔丁醚 / 正己烷研制, 则得到 6.3 克 (74 % 产率) 标题化合物, 呈浅黄色晶体, 熔点为 81 - 83 °C。

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 2.25$ (s, 3H), 2.42 (s, 3H), 4.04 (s, 3H), 5.46 (s, 2H), 7.32-7.51 (m, 7H) ppm。

实施例 6

制备 (E, E) - 2 - 甲氧基亚氨基 - 2 - [2' - (1'' - (3''', 5''' - 二氯代苯基) - 1'' - 甲基) 亚氨基氧甲基] 苯基硫代乙酰胺

将 5 ml 饱和含醚的盐酸溶液加到 8.2 克 (0.020 ml) (Z) - 2 - 甲氧基亚氨基 - 2 - [2' - (E) - (1'' - (3''', 5''' - 二氯苯基) - 1'' - 甲基) 亚氨基氧甲基] 苯基硫代乙酰胺的 100 ml 甲苯溶液中, 并将该混合物于室温静置 16 小时。加入甲基叔丁醚之后, 用饱和 NaHCO_3 溶液洗涤并用水洗涤, 直至中性, 再将有机相分离出来, 用 Na_2SO_4 干燥并浓缩。则得到 5.4 克 (66% 产率) 的标题化合物, 呈浅黄色晶体, 熔点为 $138 - 140^\circ\text{C}$ 。

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 2.18$ (s, 3H), 3.99 (s, 3H), 5.10 (s, 2H), 7.12-7.51 (m, 7H), 8.13 (br, 1H) ppm。

实施例 7

制备 S - 甲基的 (E, E) - 2 - 甲氧基亚氨基 - 2 - (2' - (1'' - (3''', 5''' - 二氯苯基) - 1'' - 甲基) 亚氨基氧甲基] 苯基硫代亚氨乙酸酯

将 1.6 克 (11 mmol) 三甲基氧膦四氟硼酸盐加到 4.5 克 (1 mmol) (E, E) - 2 - 甲氧基亚氨基 - 2 - [2' - (1'' - (3''', 5''' - 二氯代苯基) - 1'' - 甲基) 亚氨基氧甲基] 苯基

硫代乙酰胺的 40 ml 二氯甲烷溶液中，并于室温搅拌该混合物 1 小时，用水稀释并用二氯甲烷萃取。干燥 (Na_2SO_4) 之后于旋转式汽化器中浓缩有机相，则得到 4.4 克 (94% 产率) 的标题化合物，呈浅黄色油状。

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 2.14$ (s, 3H), 2.37 (s, 3H), 3.99 (s, 3H), 5.07 (s, 2H), 7.10-7.54 (m, 7H), ppm。

实施例 8

制备 (Z)-2-甲氧基亚氨基-2-[2'-(E)-(1''-(4'''-氯苯基)-1''-甲基)亚氨基氧甲基]苯基乙腈

在保护气氛下将 5.6 克 (0.23 mol) 氢化钠加入到 1000 ml 乙腈中再于室温一份一份地加入 3.6 克 (0.21 mol) 4-氯乙酰苯腈。将该混合加热到 70 °C 保持 1 小时。冷至 50 °C 之后，滴加 6.7 克 (0.21 mol) (Z)-2-甲氧基亚氨基-2-(2'-溴代甲基)乙腈的 200 ml 乙腈溶液。然后搅拌该混合物 8 小时，倒入冷的 2 M 盐酸中并用甲基叔丁醚萃取。该合并的有机相，用水洗涤、用 Na_2SO_4 干燥并浓缩。用硅胶柱色谱分析 (甲基叔丁醚/正己烷) 和用二异丙醚研制之后，则得到 5.7 克 (79% 产率) 的标题化合物，呈浅黄色粉末，熔点为 54 - 56 °C。

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 2.28$ (s, 3H), 4.20 (s, 3H), 5.47 (s, 2H), 7.30-7.69 (m, 8H) ppm。

实施例 9

制备 (Z)-2-甲氧基亚氨基-2-[2'-(E)-(1''

— (4''' — 氯苯基) — 1'' — 甲基) 亚氨基氧甲基] 苯基硫代乙酰胺

将硫化氢以气体形式引入到 50℃ 的 5.7 克 (0.167 mol) 的 (Z) — 2 — 甲氧基亚氨基 — 2 — [2' — (E) — (1'' — (4''' — 氯苯基) — 1'' — 甲基) 亚氨基氧甲基] 苯基乙腈和 5.8 克 (0.079 mol) 的乙二胺的 500 ml 二甲基甲酰胺溶液中直至饱和。随后搅拌该混合物 30 分钟，然后倒入水中并用二氯甲烷萃取。该合并的有机相用水洗涤、用 Na₂SO₄ 干燥并浓缩。用甲基叔丁醚 / 正己烷研制之后，则得到 6.0 克 (96% 产率) 的标题化合物，呈浅黄色粉末，熔点为 65 — 67℃。

¹H-NMR (CDCl₃) : δ = 2.23 (s, 3H), 4.03 (s, 3H), 5.40 (s, 2H), 7.29-7.64 (m, 8H), 7.81 (brs, 1H) ppm。

实施例 10

制备 S — 甲基的 (Z) — 2 — 甲氧基亚氨基 — 2 — [2' — (E) — (1'' — (4''' — 氯苯基) — 1'' — 甲基) 亚氨基氧甲基] 苯基硫代亚氨乙酸酯

将 3.9 克 (0.027 mol) 三甲基氧膦四氟硼酸盐加到 1.0 克 (0.027 mol) Z — 2 — 甲氧基亚氨基 — 2 — [2' — (E) — (1'' — (4''' — 氯苯基) — 1'' — 甲基) 亚氨基氧甲基] 苯基硫代乙酰胺的 50 ml 二氯甲烷的溶液中并于室温搅拌该混合物 1 小时，用水稀释并用甲基叔丁醚萃取。在干燥 (Na₂SO₄) 和在旋转式汽化器中浓缩有机相之后，用正己烷研制残余物，则得到 7.6 克 (73% 产率) 标题化合物，呈浅黄色晶体，熔点为 56 — 58℃。

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 2.27$ (s, 3H), 2.42 (s, 3H), 4.04 (s, 3H), 5.42 (s, 2H), 7.30-7.59 (m, 8H), 9.58 (sbr, 1H) ppm。

实施例 1 1

制备 S-甲基的 (Z)-2-甲氧基亚氨基-2-[2'-(E)-(1''-(4'''-氯苯基)-1''-甲基)亚氨基氧甲基]苯基硫代乙酸酯

将 25 ml 10% 强盐酸加到 5.0 克 (0.013 mol) S-甲基 (Z)-2-甲氧基亚氨基-2-[2'-(E)-(1''-(4'''-氯苯基)-1''-甲基)亚氨基氧甲基]苯基硫代亚氨乙酸酯的 200 ml 四氢呋喃溶液中。于室温将该混合物静置并用水稀释再用甲基叔丁醚萃取。该合并的有机相用饱和 NaHCO_3 溶液洗涤然后再用水洗涤直至中和, 再将有机相分离出来, 用 Na_2SO_4 干燥并浓缩。用硅胶过滤 (甲基叔丁醚/正己烷) 后, 则得到 4.0 克 (80% 产率) 的标题化合物, 呈黄色油状。

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 2.28$ (s, 3H), 2.43 (s, 3H), 4.03 (s, 3H), 5.45 (s, 2H), 7.30-7.61 (m, 8H) ppm。

实施例 1 2

制备 (Z)-2-甲氧基亚氨基-2-[2'-(E)-(1''-(4'''-氯苯基)-1''-甲基)亚氨基氧甲基]苯基乙酸单甲酰胺

将 2.0 克 (5.1 mmol) S-甲基 (Z)-2-甲氧基亚氨基-2-[2'-(E)-(1''-(4'''-氯苯基)-1''-甲基)亚

氨基氧甲基] 苯基硫代乙酸酯溶解在 200 ml 四氢呋喃溶液中。然后用 50 ml 40% 强单甲胺水溶液处理该溶液并于室温搅拌 2 小时。然后将其浓缩，将残余物溶解在甲基叔丁醚中，用水萃取有机相，用硫酸钠干燥并再次浓缩。则得到 1.8 克 (94% 产率) 的标题化合物，呈米色粉末状，熔点为 111 - 113 °C。

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 2.23$ (s, 3H), 2.80 (d, 3H), 4.04 (s, 3H), 5.39 (s, 2H), 6.69 (s, br. 1H), 7.30-7.55 (m, 8H) ppm。

实施例 13

制备 (E, E) - 2 - 甲氧基亚氨基 - 2 - [2' - (1'' - (4''' - 氯苯基) - 1'' - 甲基) 亚氨基氧甲基] 苯基乙酸单甲酰胺

将 50 ml 饱和的含醚的盐酸溶液加到 8.4 克 (0.022 mol) (Z) - 2 - 甲氧基亚氨基 - 2 - [2' - (E) - (1'' - (4''' - 氯苯基) - 1'' - 甲基) 亚氨基氧甲基] 苯基乙酸单甲酰胺的 300 ml 甲苯溶液中，然后于室温静置该混合物 4 小时。加入甲基叔丁醚之后，用饱和 NaHCO_3 溶液洗涤再用水洗涤直至中和，将有机相分离出来，用 Na_2SO_4 干燥并浓缩。通过硅胶柱色谱注提纯后 (甲基叔丁醚/正己烷)，则得到 5.4 克 (65% 产率) 的标题化合物，呈无色晶体，熔点为 119 - 121 °C。

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 2.17$ (s, 3H), 2.86 (d, 3H), 3.94 (s, 3H), 5.11 (s, 2H), 6.71 (sbr, 1H), 7.91-7.55 (m, 8H) ppm。

实施例 14

相应地可以制备 S-甲基 (Z)-2-甲氧基亚氨基-2-{2'-(E)-1''-[2-萘基]-1''-甲基-亚氨基氧甲基}苯基硫代亚氨乙酸酯 ($R^1 = CH_3$, $R^2 = CH_3$, $R^3 = 3,4-CH=CH-CH=CH$), 其熔点为 106-108°C。

使用实施例

1. 由下列试验可以表明通式 I 化合物的杀虫作用:

活性化合物被制成

a) 为 0.1% 的强丙酮溶液, 或

b) 为 10% 强乳化液, 该乳化液的基质为 70% (重量) 环己醇、20% (重量) Nekanil® LN (Lutensol® AP6, 基于乙氧基化的烷基酚的具有乳化剂和分散剂作用的湿润剂) 和 10% (重量) Emulphor® EL (Emulan® EL, 基于乙氧基化脂肪醇的乳化剂) 的混合物, 并可相应地稀释成所需的浓度, 对于 a) 用丙酮稀释, 对于 b) 用水稀释。对试验总结之后, 对 a) 和 b) 这两种都确定出最低的浓度, 即在该浓度下与未处理的对照试验相比较该化合物还能产生 80-100% 的抑制作用或杀死率 (活性阈值或最小浓度)。

2. 通过下列试验可表明通式 I 化合物的杀真菌作用

将活性化合物制成 20% 强乳化液, 该乳化液的基质为 70% (重量) 环己醇、20% (重量) Nekanil® LN (Lutensol® AP6, 基于乙氧基的烷基酚的具有乳化剂和分散剂作用的湿润剂) 和 10% (重量) Emulphor® EL (Emulan® EL, 基于乙氧基化脂肪醇的乳化剂) 的混合物, 并用水稀释成所需的浓度。

对该试验总结之后，相对于未处理植物，可评定出对所处理植物的侵害程度。

禾白粉菌属变种 *tritici* (小麦霉)

首先用活性化合物的水溶液制品处理小麦籽苗 (Frühgold 变种) 的叶子。24 小时后，用小麦霉 (禾白粉菌变种 *tritici*) 孢子喷洒在该植物。然后将如此处理过的植物于 20 - 22 °C，相对湿度为 75 - 80 % 下培育 7 天。然后测定真菌的发育程度。

在该试验中，用 63 ppm 实施例 5 和 7 的化合物的制品所处理的植物表现出 15 % 以下的被侵害作用，而未处理的植物被侵害达 65 %。