

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局



(43) 国际公布日
2011年9月29日 (29.09.2011)

PCT

(10) 国际公布号
WO 2011/116671 A1

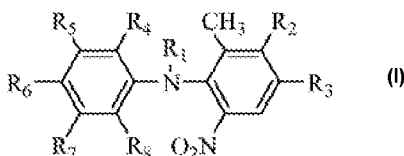
- (51) 国际专利分类号:
C07C 211/56 (2006.01) A01P 3/00 (2006.01)
A01N 33/18 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2011/071983
- (22) 国际申请日: 2011年3月21日 (21.03.2011)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201010129005.6 2010年3月22日 (22.03.2010) CN
- (71) 申请人 (对除美国外的所有指定国): 中国中化股份有限公司 (SINOCHEM CORPORATION) [CN/CN]; 中国北京市西城区复兴门内大街28号, Beijing 100031 (CN)。沈阳化工研究院有限公司 (SHENYANG RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) [CN/CN]; 中国辽宁省沈阳市铁西区沈辽东路8号, Liaoning 110021 (CN)。
- (72) 发明人; 及
- (75) 发明人/申请人 (仅对美国): 刘长令 (LIU, Changling) [CN/CN]; 中国辽宁省沈阳市铁西区沈辽东路8号, Liaoning 110021 (CN)。李慧超 (LI, Huichao) [CN/CN]; 中国辽宁省沈阳市铁西区沈辽东路8号, Liaoning 110021 (CN)。李志念 (LI, Zhinian) [CN/CN]; 中国辽宁省沈阳市铁西区沈辽东路8号, Liaoning 110021 (CN)。黄光 (HUANG, Guang) [CN/CN]; 中国辽宁省沈阳市铁西区沈辽东路8号, Liaoning 110021 (CN)。张弘 (ZHANG, Hong) [CN/CN]; 中国辽宁省沈阳市铁西区沈辽东路8号, Liaoning 110021 (CN)。
- (74) 代理人: 沈阳科苑专利商标代理有限公司 (SHENYANG PATENT & TRADEMARK AGENCY ACADEMIA SINICA); 中国辽宁省沈阳市和平区三好街24号, Liaoning 110004 (CN)。
- (81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。
- (84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

- 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

(54) Title: SUBSTITUTED DIPHENYLAMINE COMPOUNDS, PREPARATION METHOD AND USE THEREOF

(54) 发明名称: 一种取代二苯胺类化合物及其制备与应用



(57) Abstract: Substituted diphenylamine compounds of general formula (I) are provided, in which each substituted group is defined as in the description. The compounds of general formula (I) have broad-spectrum bactericidal activity in the field of agriculture. Furthermore, the preparation methods of the above compounds are simple.

(57) 摘要:

提供了一种通式 I 的取代二苯胺类化合物, 其中各取代基如说明书所定义。通式 I 的化合物在农业领域具有广谱的杀菌活性。并且上述化合物的合成方法简便。



WO 2011/116671 A1

一种取代二苯胺类化合物及其制备与应用

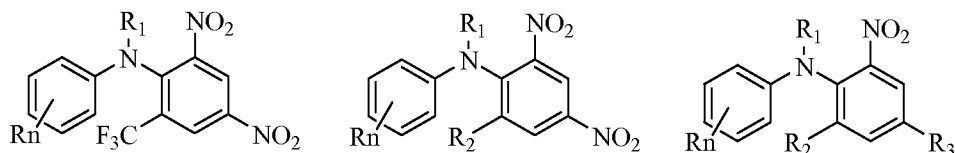
技术领域

本发明属农用杀菌剂领域。具体地涉及一种取代二苯胺类化合物及其制备与应用。

背景技术

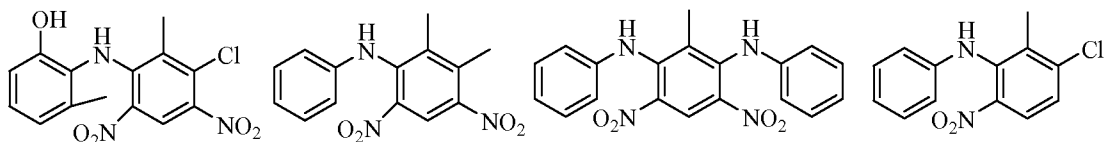
- 5 二苯胺 (diphenylamine) 和氟啶胺 (fluazinam) 是已知的杀菌剂, 前者主要用于防治水果蔬菜仓储病害, 后者主要用于大田作物防治多种病害。

现有技术报道了如下通式所示的化合物可以作为杀虫剂、杀螨剂、杀菌剂、除草剂、杀鼠剂或其他用途:

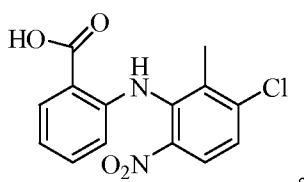


- 10 例如专利 BR7900462、CH626323、CN1188757、DE2509416、DE2642147、DE2642148、EP26743、EP60951、GB1544078、GB1525884、JP58113151、JP64001774、JP01186849、WO2002060878、WO2005035498、WO2009037707、US3948957、US3948990、US4041172、US4152460、US4187318、US4215145、US4304791、US4316988、US4407820、US4459304、US4670596 等, 以及 ACS Symposium Series(1992), 504(Synth. Chem. Agrochem. III), 336-48; Journal of the Chemical Society(1951), 110-15 等公开了上述通式结构的化合物。

- 另外, 杂志 Chemische Berichte(1962), 95 1711-21; Chemische Berichte(1963), 96(7), 1936-44; Journal of Organic Chemistry(1954), 19, 1641-5, Journal of the Chemical Society, Transactions(1913), 103 982-8 和 Journal of the Chemical Society, Transactions(1921), 119, 187-92 等公开了如下化合物, 但没有任何生物活性报道。



US3107263 公开了如下化合物的制备方法:



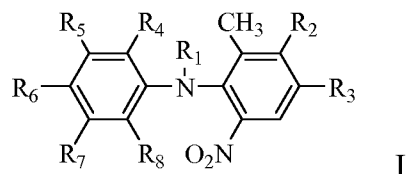
- 25 现有技术中, 结构如本发明通式 I 所示的化合物未见报道。

发明内容

现代农业生产需要不断开发出结构新颖、性能优异的新农药。本发明的目的在于提供一种在很小的剂量下就可以控制多种病菌的取代二苯胺类化合物, 它可用于农业或其他领域中制备防治病菌的药物。

本发明的技术方案如下：

本发明提供一种取代二苯胺类化合物，如通式 I 所示：



式中：

- 5 R_1 选自氢、 C_1 - C_{12} 烷基、 C_3 - C_{12} 环烷基、卤代 C_1 - C_{12} 烷基、 C_1 - C_{12} 烷基羰基、卤代 C_1 - C_{12} 烷基羰基、 C_1 - C_{12} 烷氧基羰基、 C_1 - C_{12} 烷基氨基羰基、 C_1 - C_{12} 烷硫基、卤代 C_1 - C_{12} 烷硫基、 C_1 - C_{12} 烷基磺酰基、 C_1 - C_{12} 烷氧基 C_1 - C_{12} 烷基、 C_1 - C_{12} 烷氧基 C_1 - C_{12} 烷基羰基、 C_1 - C_{12} 烷氧基羰基 C_1 - C_{12} 烷基、 C_1 - C_{12} 烷基氨基硫基、 C_2 - C_{12} 二烷基氨基硫基或 $CO-X-CO_2R_9$ ，其中 X 选自 $(CHR_9)_n$ 、 $CR_9=CR_{10}$ 或 C_6H_4 ， $n=1-6$ ；
- 10 R_2 选自卤素、卤代 C_1 - C_{12} 烷基、 C_1 - C_{12} 烷氧基、卤代 C_1 - C_{12} 烷氧基、 C_1 - C_{12} 烷基氨基、卤代 C_1 - C_{12} 烷基氨基、 C_1 - C_{12} 烷硫基、卤代 C_1 - C_{12} 烷硫基、 C_1 - C_{12} 烷基磺酰基、 C_3 - C_{12} 环烷基、 C_2 - C_{12} 二烷基氨基、 C_3 - C_{12} 烯氧基、卤代 C_3 - C_{12} 烯氧基、 C_3 - C_{12} 炔氧基、卤代 C_3 - C_{12} 炔氧基、 C_1 - C_{12} 烷基羰基氧基、 C_1 - C_{12} 烷基羰基氨基、 C_1 - C_{12} 烷基磺酰基氧基、 C_1 - C_{12} 烷氧基 C_1 - C_{12} 烷氧基、 C_1 - C_{12} 烷氧基羰基 C_1 - C_{12} 烷氧基、未取代的或被 1-5 个 R_{11} 取代的下述基团：芳氧基、芳氨基、芳甲基氧基、芳甲基氨基、杂芳基氧基或杂芳基氨基，且当取代基的个数大于 1 时， R_{11} 可相同或不同；
- 15 R_3 选自氢、卤素、硝基、氰基、 $C(=O)NR_9R_{10}$ 、 $C(=S)NR_9R_{10}$ 、 C_1 - C_{12} 烷基氨基羰基、 C_1 - C_{12} 烷氧基羰基、卤代 C_1 - C_{12} 烷基或 C_1 - C_{12} 烷基磺酰基；
- 20 R_4 、 R_8 可相同或不同，分别选自氢、卤素、氰基、硝基、羟基、羧基、 $C(=O)NR_9R_{10}$ 、 C_1 - C_{12} 烷基、卤代 C_1 - C_{12} 烷基、 C_1 - C_{12} 烷氧基、卤代 C_1 - C_{12} 烷氧基、 C_2 - C_{12} 烯基、 C_2 - C_{12} 炔基、 C_1 - C_{12} 烷基磺酰基、 C_1 - C_{12} 烷基羰基、 C_1 - C_{12} 烷氧基羰基、 C_1 - C_{12} 烷氧基 C_1 - C_{12} 烷基、 C_1 - C_{12} 烷氧基羰基 C_1 - C_{12} 烷基、 C_1 - C_{12} 烷基羰基氧基、未取代的或被 1-5 个 R_{11} 取代的下述基团：芳基、芳甲基、芳氧基、芳氨基、芳基羰基、芳甲基羰基、芳氧基羰基、芳基氨基羰基或杂芳基氧基，且当取代基的个数大于 1 时， R_{11} 可相同或不同；
- 25 R_5 、 R_7 可相同或不同，分别选自氢、卤素、氰基、硝基、羟基、羧基、 $C(=O)NR_9R_{10}$ 、 C_1 - C_{12} 烷基、卤代 C_1 - C_{12} 烷基、 C_1 - C_{12} 烷氧基、卤代 C_1 - C_{12} 烷氧基、 C_1 - C_{12} 烷基氨基、卤代 C_1 - C_{12} 烷基氨基、 C_1 - C_{12} 烷硫基、卤代 C_1 - C_{12} 烷硫基、 C_2 - C_{12} 烯基、 C_2 - C_{12} 炔基、 C_1 - C_{12} 烷基磺酰基、 C_1 - C_{12} 烷基羰基、 C_1 - C_{12} 烷氧基羰基、 C_1 - C_{12} 烷氧基 C_1 - C_{12} 烷基、 C_1 - C_{12} 烷氧基羰基 C_1 - C_{12} 烷基、 C_1 - C_{12} 烷基羰基氧基、 C_1 - C_{12} 烷氧基羰基氧基、 C_1 - C_{12} 烷基氨基羰基氧基、 C_1 - C_{12} 烷基磺酰基氧基、 C_1 - C_{12} 烷氧基 C_1 - C_{12} 烷氧基、卤代 C_1 - C_{12} 烷氧基卤代 C_1 - C_{12} 烷氧基、 C_1 - C_{12} 烷氧基羰基 C_1 - C_{12} 烷氧基、未取代的或被 1-5 个 R_{11} 取代的下述基团：芳基、芳甲基、芳氧基、芳氨基、芳基羰基、芳甲基羰基、芳氧基羰基、芳基氨基羰基或杂芳基氧基，且当取代基的个数大于 1 时， R_{11} 可相同或不同；
- 30 R_6 选自氢、卤素、氰基、硝基、羟基、羧基、 $C(=O)NR_9R_{10}$ 、 C_1 - C_{12} 烷基、卤代 C_1 - C_{12} 烷基、 C_1 - C_{12} 烷氧基、卤代 C_1 - C_{12} 烷氧基、 C_2 - C_{12} 烯基、 C_2 - C_{12} 炔基、 C_1 - C_{12} 烷基磺酰基、 C_1 - C_{12} 烷基羰基、 C_1 - C_{12} 烷氧基羰基、 C_1 - C_{12} 烷氧基 C_1 - C_{12} 烷基、 C_1 - C_{12} 烷氧基羰基 C_1 - C_{12} 烷基、 C_1 - C_{12} 烷氧基 C_1 - C_{12} 烷氧基、卤代 C_1 - C_{12} 烷氧基卤代 C_1 - C_{12} 烷氧基、 C_1 - C_{12} 烷基羰基氧基、未取代的或被 1-5 个 R_{11} 取代的下述基团：芳基、芳甲基、芳氧基、芳氨基、芳基羰基、芳甲基羰基、芳氧基羰基、芳基氨基羰基或杂芳基氧基，

且当取代基的个数大于 1 时, R_{11} 可相同或不同;

但是, R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 不同时选自 H;

R_9 、 R_{10} 可相同或不同, 分别选自氢或 C_1 - C_6 烷基;

- 5 R_{11} 选自卤素、硝基、氰基、 C_1 - C_6 烷基、卤代 C_1 - C_6 烷基、 C_1 - C_6 烷氧基、卤代 C_1 - C_6 烷氧基、 C_1 - C_6 烷硫基、 C_1 - C_6 烷基羰基、 C_1 - C_6 烷氧基羰基、 C_2 - C_6 烯基、卤代 C_2 - C_6 烯基、 C_3 - C_6 烯氧基、卤代 C_3 - C_6 烯氧基、 C_2 - C_6 炔基、卤代 C_2 - C_6 炔基、 C_3 - C_6 炔氧基、卤代 C_3 - C_6 炔氧基、卤代 C_1 - C_6 烷硫基、卤代 C_1 - C_6 烷基羰基、 C_1 - C_6 烷基氨基、卤代 C_1 - C_6 烷基氨基、 C_2 - C_8 二烷基氨基、 C_1 - C_6 烷基羰基氨基、卤代 C_1 - C_6 烷基羰基氨基、 C_1 - C_6 烷基氨基羰基或卤代 C_1 - C_6 烷基氨基羰基;
- 10 或通式 I 化合物的盐。

本发明较为优选的化合物为: 通式 I 中

- R_1 选自氢、 C_1 - C_6 烷基、 C_3 - C_6 环烷基、 C_1 - C_6 烷基羰基、卤代 C_1 - C_6 烷基羰基、 C_1 - C_6 烷氧基羰基、 C_1 - C_6 烷硫基、卤代 C_1 - C_6 烷硫基、 C_1 - C_6 烷基磺酰基、 C_1 - C_6 烷氧基 C_1 - C_6 烷基、 C_1 - C_6 烷氧基 C_1 - C_6 烷基羰基、 C_1 - C_6 烷氧基羰基 C_1 - C_6 烷基、 C_1 - C_6 烷基氨基硫基、
15 C_2 - C_6 二烷基氨基硫基或 $CO-X-CO_2R_9$, 其中 X 选自 $(CHR_9)_n$ 、 $CR_9=CR_{10}$ 或 C_6H_4 , $n=1-3$;

- R_2 选自卤素、 C_1 - C_6 烷氧基、卤代 C_1 - C_6 烷氧基、 C_1 - C_6 烷基氨基、卤代 C_1 - C_6 烷基氨基、 C_1 - C_6 烷硫基、卤代 C_1 - C_6 烷硫基、 C_1 - C_6 烷基磺酰基、 C_2 - C_6 二烷基氨基、 C_3 - C_6 烯氧基、卤代 C_3 - C_6 烯氧基、 C_3 - C_6 炔氧基、 C_1 - C_6 烷基羰基氧基、 C_1 - C_6 烷基羰基氨基、 C_1 - C_6 烷基磺酰基氧基、 C_1 - C_6 烷氧基 C_1 - C_6 烷氧基、 C_1 - C_6 烷氧基羰基 C_1 - C_6 烷氧基、未取代的或被 1-3 个 R_{11} 取代的下述基团: 苯氧基、苯氨基、苄基氧基、苄基氨基、吡啶基氧基或吡啶基氨基;
- 20

R_3 选自氯、溴、氟、硝基、氰基、 $C(=O)NR_9R_{10}$ 、 $C(=S)NR_9R_{10}$ 、 CO_2CH_3 、三氟甲基或甲基磺酰基;

- R_4 、 R_8 可相同或不同, 分别选自氢、卤素、氰基、硝基、 $C(=O)NR_9R_{10}$ 、 C_1 - C_6 烷基、卤代 C_1 - C_6 烷基、 C_1 - C_6 烷氧基、卤代 C_1 - C_6 烷氧基、 C_2 - C_6 烯基、 C_2 - C_6 炔基、 C_1 - C_6 烷基磺酰基、 C_1 - C_6 烷基羰基、 C_1 - C_6 烷氧基羰基、 C_1 - C_6 烷氧基 C_1 - C_6 烷基、 C_1 - C_6 烷氧基羰基 C_1 - C_6 烷基、未取代的或被 1-4 个 R_{11} 取代的下述基团: 苯氧基、苯氨基、苯基羰基、苄基羰基、苯氧基羰基、苯基氨基羰基或吡啶基氧基;
- 25

- R_5 、 R_7 可相同或不同, 分别选自氢、卤素、氰基、硝基、 $C(=O)NR_9R_{10}$ 、 C_1 - C_6 烷基、卤代 C_1 - C_6 烷基、 C_1 - C_6 烷氧基、卤代 C_1 - C_6 烷氧基、 C_1 - C_6 烷基氨基、卤代 C_1 - C_6 烷基氨基、 C_1 - C_6 烷硫基、卤代 C_1 - C_6 烷硫基、 C_2 - C_6 烯基、 C_2 - C_6 炔基、 C_1 - C_6 烷基磺酰基、 C_1 - C_6 烷基羰基、 C_1 - C_6 烷氧基羰基或 C_1 - C_6 烷氧基 C_1 - C_6 烷基;
- 30

- R_6 选自氢、卤素、氰基、硝基、羧基、 $C(=O)NR_9R_{10}$ 、 C_1 - C_6 烷基、卤代 C_1 - C_6 烷基、卤代 C_1 - C_6 烷氧基、 C_2 - C_6 烯基、 C_2 - C_6 炔基、 C_1 - C_6 烷基磺酰基、 C_1 - C_6 烷基羰基、 C_1 - C_6 烷氧基羰基、 C_1 - C_6 烷氧基 C_1 - C_6 烷基、 C_1 - C_6 烷氧基羰基 C_1 - C_6 烷基、 C_1 - C_6 烷氧基 C_1 - C_6 烷氧基、未取代的或被 1-4 个 R_{11} 取代的下述基团: 苯氧基、苯氨基、苯基羰基、苄基羰基、苯氧基羰基、苯氨基羰基或吡啶基氧基;
- 35

但是, R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 不同时选自 H;

R_9 、 R_{10} 可相同或不同, 分别选自氢或 C_1 - C_3 烷基;

- R_{11} 选自卤素、硝基、氰基、 C_1 - C_3 烷基、卤代 C_1 - C_3 烷基、 C_1 - C_3 烷氧基、卤代 C_1 - C_3 烷氧基、 C_1 - C_3 烷硫基、 C_1 - C_3 烷基羰基、 C_1 - C_3 烷氧基羰基、 C_1 - C_3 烷基氨基、 C_2 - C_6 二烷基氨基、 C_1 - C_3 烷基羰基氨基或 C_1 - C_3 烷基氨基羰基;
- 40

或通式 I 化合物的盐。

进一步优选的化合物为: 通式 I 中

R₁ 选自氢、C₁-C₃ 烷基、C₃-C₆ 环烷基、C₁-C₃ 烷基羰基、卤代 C₁-C₃ 烷基羰基、C₁-C₃ 烷氧基羰基、卤代 C₁-C₃ 烷硫基、C₁-C₃ 烷基磺酰基、C₁-C₃ 烷氧基 C₁-C₃ 烷基、C₁-C₃ 烷氧基 C₁-C₃ 烷基羰基、C₁-C₃ 烷氧基羰基 C₁-C₃ 烷基、C₁-C₃ 烷基氨基硫基、C₂-C₆ 二烷基氨基硫基或 CO-X-CO₂R₉, 其中 X 选自(CHR₉)_n、CR₉=CR₁₀ 或 C₆H₄, n=1-3;

5 R₂ 选自氯、溴、氟、C₁-C₃ 烷氧基、卤代 C₁-C₃ 烷氧基、C₁-C₃ 烷基氨基、卤代 C₁-C₃ 烷基氨基、C₁-C₃ 烷硫基、卤代 C₁-C₃ 烷硫基、C₁-C₃ 烷基磺酰基、C₂-C₆ 二烷基氨基、C₃-C₄ 烯氧基、卤代 C₃-C₄ 烯氧基、C₃-C₄ 炔氧基、C₁-C₃ 烷基羰基氧基、C₁-C₃ 烷基羰基氨基、C₁-C₃ 烷基磺酰基氧基、C₁-C₃ 烷氧基 C₁-C₃ 烷氧基、C₁-C₃ 烷氧基羰基 C₁-C₃ 烷氧基、未取代的或被 1-3 个 R₁₁ 取代的下述基团: 苯氧基、苯氨基、苄基氧基、苄基氨基、吡啶基氧基或吡啶基氨基;

R₃ 选自硝基;

R₄、R₈ 可相同或不同, 分别选自氢、氯、溴、氟、氰基、硝基、C(=O)NR₉R₁₀、C₁-C₃ 烷基、卤代 C₁-C₃ 烷基、C₁-C₃ 烷氧基、卤代 C₁-C₃ 烷氧基、C₂-C₃ 烯基、C₂-C₃ 炔基、C₁-C₃ 烷基磺酰基、C₁-C₃ 烷基羰基、C₁-C₃ 烷氧基羰基、C₁-C₃ 烷氧基 C₁-C₃ 烷基、C₁-C₃ 烷氧基羰基 C₁-C₃ 烷基、未取代的或被 1-3 个 R₁₁ 取代的下述基团: 苯氧基、苯氨基、苄基羰基、苄基氨基、苯氧基羰基、苄基氨基羰基或吡啶基氧基;

15 R₅、R₇ 可相同或不同, 分别选自氢、氯、溴、氟、氰基、硝基、C(=O)NR₉R₁₀、C₁-C₃ 烷基、卤代 C₁-C₃ 烷基、C₁-C₃ 烷氧基、卤代 C₁-C₃ 烷氧基、C₁-C₃ 烷基氨基、卤代 C₁-C₃ 烷基氨基、C₁-C₃ 烷硫基、卤代 C₁-C₃ 烷硫基、C₂-C₃ 烯基、C₂-C₃ 炔基、C₁-C₃ 烷基磺酰基、C₁-C₃ 烷基羰基、C₁-C₃ 烷氧基羰基或 C₁-C₃ 烷氧基 C₁-C₃ 烷基;

20 R₆ 选自氢、氯、溴、氟、氰基、硝基、羧基、C(=O)NR₉R₁₀、C₁-C₃ 烷基、卤代 C₁-C₃ 烷基、卤代 C₁-C₃ 烷氧基、C₂-C₃ 烯基、C₂-C₃ 炔基、C₁-C₃ 烷基磺酰基、C₁-C₃ 烷基羰基、C₁-C₃ 烷氧基羰基、C₁-C₃ 烷氧基 C₁-C₆ 烷基、C₁-C₃ 烷氧基羰基 C₁-C₃ 烷基、C₁-C₃ 烷氧基 C₁-C₃ 烷氧基、未取代的或被 1-3 个 R₁₁ 取代的下述基团: 苯氧基、苯氨基、苄基羰基、苄基氨基、苯氧基羰基、苄基氨基羰基或吡啶基氧基;

25 但是, R₄、R₅、R₆、R₇、R₈ 不同时选自 H;

R₉、R₁₀ 可相同或不同, 分别选自氢或 C₁-C₃ 烷基;

30 R₁₁ 选自氯、溴、氟、硝基、氰基、C₁-C₃ 烷基、卤代 C₁-C₃ 烷基、C₁-C₃ 烷氧基、卤代 C₁-C₃ 烷氧基、C₁-C₃ 烷硫基、C₁-C₃ 烷基羰基、C₁-C₃ 烷氧基羰基或 C₁-C₃ 烷基氨基羰基;

或通式 I 化合物与盐酸、硫酸、磷酸、甲酸、乙酸、三氟乙酸、甲磺酸、对甲苯磺酸、苹果酸或柠檬酸形成的盐。

更进一步优选的化合物为: 通式 I 中

35 R₁ 选自氢、C₁-C₃ 烷基、C₃-C₆ 环烷基、C₁-C₃ 烷基羰基、卤代 C₁-C₃ 烷基羰基、C₁-C₃ 烷氧基羰基、卤代 C₁-C₃ 烷硫基、C₁-C₃ 烷基磺酰基、C₁-C₃ 烷氧基 C₁-C₃ 烷基、C₁-C₃ 烷氧基 C₁-C₃ 烷基羰基、C₁-C₃ 烷氧基羰基 C₁-C₃ 烷基、C₁-C₃ 烷基氨基硫基、C₂-C₆ 二烷基氨基硫基、COCH₂CO₂R₉、COCH₂CH₂CO₂R₉、COCHCH₃CO₂R₉、COC₆H₄CO₂R₉ 或 COCH=CHCO₂R₉;

40 R₂ 选自氯、溴、氟、C₁-C₃ 烷氧基、卤代 C₁-C₃ 烷氧基、C₁-C₃ 烷基氨基、卤代 C₁-C₃ 烷基氨基、C₁-C₃ 烷硫基、卤代 C₁-C₃ 烷硫基、C₁-C₃ 烷基磺酰基、C₂-C₆ 二烷基氨基、C₃-C₄ 烯氧基、卤代 C₃-C₄ 烯氧基、C₃-C₄ 炔氧基、C₁-C₃ 烷氧基 C₁-C₃ 烷氧基、C₁-C₃ 烷氧基羰基 C₁-C₃ 烷氧基、未取代的或被 1-3 个 R₁₁ 取代的下述基团: 苯氧基、苯氨基、苄基氧基、苄基氨基、吡啶基氧基或吡啶基氨基;

R₃ 选自硝基;

R₄、R₈可相同或不同，分别选自氢、氯、溴、氟、氰基、硝基、C(=O)NR₉R₁₀、C₁-C₃烷基、卤代C₁-C₃烷基、C₁-C₃烷氧基、卤代C₁-C₃烷氧基、C₁-C₃烷基磺酰基、C₁-C₃烷基羰基、C₁-C₃烷氧基羰基、C₁-C₃烷氧基C₁-C₃烷基、C₁-C₃烷氧基羰基C₁-C₃烷基、未取代的或被1-3个R₁₁取代的下述基团：苯氧基、苯氨基、苯氧基羰基或苯氨基羰基；

5 R₅、R₇可相同或不同，分别选自氢、氯、溴、氟、氰基、硝基、C(=O)NR₉R₁₀、C₁-C₃烷基、卤代C₁-C₃烷基、C₁-C₃烷氧基、卤代C₁-C₃烷氧基、C₁-C₃烷基氨基、卤代C₁-C₃烷基氨基、C₁-C₃烷硫基、卤代C₁-C₃烷硫基、C₁-C₃烷基磺酰基、C₁-C₃烷基羰基、C₁-C₃烷氧基羰基或C₁-C₃烷氧基C₁-C₃烷基；

10 R₆选自氢、氯、溴、氟、氰基、硝基、羧基、C(=O)NR₉R₁₀、C₁-C₃烷基、卤代C₁-C₃烷基、卤代C₁-C₃烷氧基、C₂-C₃烯基、C₂-C₃炔基、C₁-C₃烷基磺酰基、C₁-C₃烷基羰基、C₁-C₃烷氧基羰基、C₁-C₃烷氧基C₁-C₆烷基、C₁-C₃烷氧基羰基C₁-C₃烷基、C₁-C₃烷氧基C₁-C₃烷氧基、未取代的或被1-3个R₁₁取代的下述基团：苯氧基、苯基羰基、苄基羰基、苯氧基羰基或苯氨基羰基；

但是，R₄、R₅、R₆、R₇、R₈不同时选自H；

15 R₉、R₁₀可相同或不同，分别选自氢、甲基或乙基；

R₁₁选自氯、溴、氟、硝基、氰基、三氟甲基、甲基、甲氧基、甲硫基、甲酰基、甲氧基羰基或甲氨基羰基；

或通式I化合物与盐酸、硫酸、磷酸、甲酸、乙酸、三氟乙酸、甲磺酸、对甲苯磺酸、苹果酸或柠檬酸形成的盐。

20 再进一步优选的化合物为：通式I中

R₁选自氢、甲基、乙基、环丙基、甲酰基、乙酰基、三氟乙酰基、甲氧基羰基、乙氧基羰基、三氟甲硫基、甲基磺酰基、乙基磺酰基、甲氧基甲基、乙氧基甲基、甲氧基乙基、甲氧基甲基羰基、甲氧基羰基甲基、甲氨基硫基、二甲氨基硫基、COCH₂CO₂H、COCH₂CO₂CH₃、COCH₂CH₂CO₂H、COCH₂CH₂CO₂CH₃、COCHCH₃CO₂H、COCHCH₃CO₂CH₃、COC₆H₄CO₂H、COC₆H₄CO₂CH₃、COCH=CHCO₂H或COCH=CHCO₂CH₃；

25 R₂选自氯、溴、氟、C₁-C₃烷氧基、卤代C₁-C₃烷氧基、C₁-C₃烷基氨基、卤代C₁-C₃烷基氨基、甲硫基、乙硫基、二甲氨基、二乙氨基、甲氧基甲氧基、苯氧基、苯氨基、苄基氧基、苄基氨基、对氯苯氧基、对氯苯氨基、2-氯-4-三氟甲基苯氧基、2-氯-4-三氟甲基苯氨基、3-氯-5-三氟甲基吡啶-2-基氧基或3-氯-5-三氟甲基吡啶-2-基氨基；

R₃选自硝基；

30 R₄、R₈可相同或不同，分别选自氢、氯、溴、氟、氰基、硝基、C(=O)NH₂、C(=O)NHCH₃、C(=O)N(CH₃)₂、甲基、乙基、三氟甲基、甲氧基、乙氧基、三氟甲氧基、甲基磺酰基、乙基磺酰基、甲酰基、乙酰基、甲氧基羰基、乙氧基羰基、苯氧基、苯氨基、苯氧基羰基或苯氨基羰基；

R₅、R₇可相同或不同，分别选自氢、氯、溴、氟、氰基、硝基、C(=O)NH₂、甲基、三氟甲基、甲氧基、三氟甲氧基、甲氨基、甲硫基、甲基磺酰基、乙基磺酰基、甲酰基、乙酰基、甲氧基羰基、乙氧基羰基或甲氧基甲基；

40 R₆选自氢、氯、溴、氟、氰基、硝基、羧基、C(=O)NH₂、C(=O)NHCH₃、C(=O)N(CH₃)₂、甲基、三氟甲基、七氟异丙基、三氟甲氧基、三氟乙氧基、OCF₂CHF₂CF₃、甲基磺酰基、乙基磺酰基、甲酰基、乙酰基、甲氧基羰基、乙氧基羰基、苯氧基、苯氨基、苯基羰基、苄基羰基、苯氧基羰基、苯氨基羰基、吡啶基氧基或3-氯-5-三氟甲基吡啶-2-基氧基；

但是，R₄、R₅、R₆、R₇、R₈不同时选自H；

或通式I化合物与盐酸、硫酸、磷酸、三氟乙酸、甲磺酸或对甲苯磺酸形成的盐。

上面给出的通式 I 化合物的定义中, 汇集所用术语一般代表如下取代基:

卤素: 指氟、氯、溴或碘。

烷基: 直链或支链烷基, 例如甲基、乙基、丙基、异丙基或叔丁基。

5 环烷基: 取代或未取代的环状烷基, 例如环丙基、环戊基或环己基。取代基如甲基、卤素等。

卤代烷基: 直链或支链烷基, 在这些烷基上的氢原子可部分或全部被卤原子所取代, 例如, 氯甲基、二氯甲基、三氯甲基、氟甲基、二氟甲基、三氟甲基等。

烷氧基: 直链或支链烷基, 经氧原子键连接到结构上。

10 卤代烷氧基: 直链或支链烷氧基, 在这些烷氧基上的氢原子可部分或全部被卤原子所取代。例如, 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、三氟乙氧基等。

烷硫基: 直链或支链烷基, 经硫原子键连接到结构上。

15 卤代烷硫基: 直链或支链烷硫基, 在这些烷基上的氢原子可部分或全部被卤原子所取代。例如, 氯甲硫基、二氯甲硫基、三氯甲硫基、氟甲硫基、二氟甲硫基、三氟甲硫基、氯氟甲硫基等。

烷基氨基: 直链或支链烷基, 经氮原子键连接到结构上。

卤代烷基氨基: 直链或支链烷基氨基, 在这些烷基上的氢原子可部分或全部被卤原子所取代。

20 烯基: 直链或支链烯类, 例如乙烯基、1-丙烯基、2-丙烯基和不同的丁烯基、戊烯基和己烯基异构体。烯基还包括多烯类, 如 1,2-丙二烯基和 2,4-己二烯基。

卤代烯基: 直链或支链烯类, 在这些烯基上的氢原子可部分或全部被卤原子所取代。

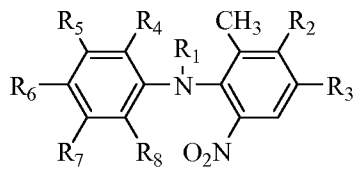
炔基: 直链或支链炔类, 例如乙炔基、1-丙炔基、2-丙炔基和不同的丁炔基、戊炔基和己炔基异构体。炔基还包括由多个三键组成的基团, 如 2,5-己二炔基。

卤代炔基: 直链或支链炔类, 在这些炔基上的氢原子可部分或全部被卤原子所取代。

25 芳基以及芳烷基、芳氧基和芳氧基烷基中的芳基部分包括苯基或萘基等。

杂芳基是含 1 个或多个 N、O、S 杂原子的五元环或六元环。例如呋喃基、吡啶基、噻唑基、吡啶基、嘧啶基、吡嗪基、哒嗪基、三嗪基、喹啉基等。

表 1、表 2、表 3、表 4、表 5 分别列举了通式 I 中 R₁、R₂、R₄、R₅、R₆、R₇ 和 R₈ 的部分具体取代基, 但它们并非仅限于这些取代基。



30

表 1 R₁ 取代基

R ₁	R ₁	R ₁
H	CO ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CO ₂ CH ₂ CH ₃
CH ₃	CONHCH ₃	COCH ₂ OCH ₃
CH ₂ CH ₃	CONHCH ₂ CH ₃	COCH ₂ OCH ₂ CH ₃
CH ₂ CH ₂ CH ₃	SO ₂ CH ₃	SNHCH ₃
CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	SO ₂ CH ₂ CH ₃	SNHCH ₂ CH ₃
COCH ₃	SCCl ₃	SN(CH ₃) ₂
COCH ₂ CH ₃	CH ₂ OCH ₃	SN(CH ₂ CH ₃) ₂

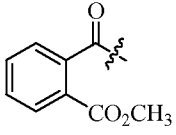
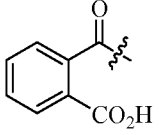

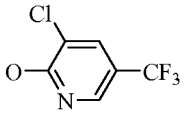
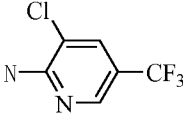
COCH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₂ OCH ₃	COCH ₂ CO ₂ H
CO ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₃	COCH ₂ CH ₂ CO ₂ H
CO ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CO ₂ CH ₃	COCHCH ₃ CO ₂ H
COCH ₂ CO ₂ CH ₃	COCH ₂ CH ₂ CO ₂ CH ₃	COCHCH ₃ CO ₂ CH ₃
CH ₂ CH=CH ₂	CH ₂ CH=CCl ₂	CH ₂ CH=CF ₂
CH ₂ CH ₂ CH=CF ₂	CH ₂ CH ₂ CF=CF ₂	CH ₂ CHF ₂
CH ₂ C≡CH	CH ₂ C≡C-I	CH ₂ C≡CCH ₃
COCH=CH ₂ CO ₂ H		
COCH=CH ₂ CO ₂ CH ₃		
		

表 2 R₂ 取代基

R ₂	R ₂	R ₂	R ₂
F	OCF ₃	SCH ₃	OCOCH ₂ CH ₃
Cl	OCH ₂ CF ₃	SCH ₂ CH ₃	NHCOCH ₃
Br	NHCH ₃	SO ₂ CH ₃	NHCOCH ₂ CH ₃
I	N(CH ₃) ₂	SO ₂ CH ₂ CH ₃	OPh
CF ₃	NHCH ₂ CH ₃	OCH ₂ CH=CH ₂	OPh-4-Cl
OCH ₃	NH(CH ₂) ₂ CH ₃	OCH ₂ CH=CCl ₂	Oph-2-Cl-4CF ₃
OCH ₂ CH ₃	NHCH(CH ₃) ₂	OCH ₂ C≡CH	Oph-2-Cl-4NO ₂
OCH(CH ₃) ₂	NHCH ₂ CF ₃	OCOCH ₃	NHPh
		OCH ₂ Ph	NHPh-4-Cl
		NHCH ₂ Ph	NHPh-2-Cl-4CF ₃

5

表 3 R₄(R₈)取代基

R ₄ (R ₈)	R ₄ (R ₈)	R ₄ (R ₈)	R ₄ (R ₈)
H	CH ₃	CH=CH ₂	Ph
F	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH=CH ₂	CH ₂ Ph
Cl	(CH ₂) ₂ CH ₃	C≡CH	OPh
Br	CH(CH ₃) ₂	CH ₂ C≡CH	NHPh
I	CF ₃	SO ₂ CH ₃	COPh
CN	CHF ₂	SO ₂ CH ₂ CH ₃	CO ₂ Ph
NO ₂	CH ₂ F	COCH ₃	CO ₂ Ph-4-Cl
CONH ₂	CH ₂ CF ₃	COCH ₂ CH ₃	CO ₂ Ph-2-Cl-4-CF ₃
CONHCH ₃	CF ₂ CHF ₂	CO ₂ CH ₃	CO ₂ Ph-2-Cl-4-NO ₂
CON(CH ₃) ₂	CF ₂ CF ₃	CO ₂ CH ₂ CH ₃	CONHPh
CONHCH ₂ CH ₃	OCH ₃	CH ₂ OCH ₃	CONHPh-4-Cl

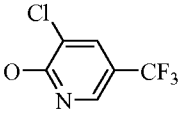
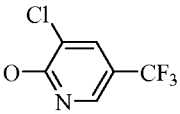
CON(CH ₂ CH ₃) ₂	OCH ₂ CH ₃	CH ₂ OCH ₂ CH ₃	CONHPh-2-Cl-4-CF ₃
CONH(CH ₂) ₂ CH ₃	O(CH ₂) ₂ CH ₃	CH ₂ CO ₂ CH ₃	CONHPh-2-Cl-4-NO ₂
CONHCH(CH ₃) ₂	OCH(CH ₃) ₂	CH ₂ CO ₂ CH ₂ CH ₃	
OCF ₃	OCH ₂ CF ₃	OCF ₂ CF ₃	
OH	OCOCH ₃	CO ₂ H	

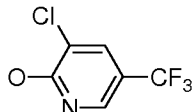
表 4 R₅(R₇)取代基

R ₅ (R ₇)	R ₅ (R ₇)	R ₅ (R ₇)	R ₅ (R ₇)
H	CH ₃	OCF ₃	COCH ₃
F	CH ₂ CH ₃	OCH ₂ CF ₃	COCH ₂ CH ₃
Cl	(CH ₂) ₂ CH ₃	OCF ₂ CF ₃	CO ₂ CH ₃
Br	CH(CH ₃) ₂	NHCH ₃	CO ₂ CH ₂ CH ₃
I	CF ₃	NHCH ₂ CH ₃	CH ₂ OCH ₃
CN	CHF ₂	NHCH ₂ CF ₃	CH ₂ OCH ₂ CH ₃
NO ₂	CH ₂ F	SCH ₃	CH ₂ CO ₂ CH ₃
CONH ₂	CH ₂ CF ₃	SCH ₂ CH ₃	CH ₂ CO ₂ CH ₂ CH ₃
CONHCH ₃	CF ₂ CHF ₂	CH=CH ₂	OCOCH ₃
CON(CH ₃) ₂	CF ₂ CF ₃	CH ₂ CH=CH ₂	OCOCH ₂ CH ₃
CONHCH ₂ CH ₃	OCH ₃	C≡CH	OCO ₂ CH ₃
CON(CH ₂ CH ₃) ₂	OCH ₂ CH ₃	CH ₂ C≡CH	OCO ₂ CH ₂ CH ₃
CONH(CH ₂) ₂ CH ₃	O(CH ₂) ₂ CH ₃	SO ₂ CH ₃	OCONHCH ₃
CONHCH(CH ₃) ₂	OCH(CH ₃) ₂	SO ₂ CH ₂ CH ₃	OCONHCH ₂ CH ₃
OSO ₂ CH ₂ CH ₃	Ph	CO ₂ Ph	OSO ₂ CH ₃
OCH ₂ OCH ₃	CH ₂ Ph	CO ₂ Ph-4-Cl	CONHPh-4-Cl
OCH ₂ OCH ₂ CH ₃	OPh	CO ₂ Ph-2-Cl-4-CF ₃	CONHPh-2-Cl-4-CF ₃
OCH ₂ CO ₂ CH ₃	NHPh	CO ₂ Ph-2-Cl-4-NO ₂	
COPh	CONHPh	COCH ₂ Ph	
OH	CO ₂ H	COCH ₂ Ph-4-Cl	

5

表 5 R₆ 取代基

R ₆	R ₆	R ₆	R ₆
H	CONHCH(CH ₃) ₂	O(CH ₂) ₂ CH ₃	CO ₂ CH ₂ CH ₃
F	CH ₃	OCH(CH ₃) ₂	CH ₂ OCH ₃
Cl	CH ₂ CH ₃	OCF ₃	CH ₂ OCH ₂ CH ₃
Br	(CH ₂) ₂ CH ₃	OCH ₂ CF ₃	CH ₂ CO ₂ CH ₃
I	CH(CH ₃) ₂	CH=CH ₂	CH ₂ CO ₂ CH ₂ CH ₃
CN	CF ₃	CH ₂ CH=CH ₂	OCH ₂ OCH ₃
NO ₂	CHF ₂	C≡CH	OCH ₂ OCH ₂ CH ₃
CONH ₂	CH ₂ F	CH ₂ C≡CH	Ph
CONHCH ₃	CH ₂ CF ₃	SO ₂ CH ₃	CH ₂ Ph
CON(CH ₃) ₂	CF ₂ CHF ₂	SO ₂ CH ₂ CH ₃	OPh
CONHCH ₂ CH ₃	CF ₂ CF ₃	COCH ₃	NHPh

CON(CH ₂ CH ₃) ₂	OCH ₃	COCH ₂ CH ₃	COPh
CONH(CH ₂) ₂ CH ₃	OCH ₂ CH ₃	CO ₂ CH ₃	COCH ₂ Ph
CO ₂ Ph	CO ₂ Ph-4-Cl	CO ₂ Ph-2-Cl-4-CF ₃	
CONHPh	CONHPh-4-Cl	CONHPh-2-Cl-4-CF ₃	
OH	OCOCH ₃	CO ₂ H	

本发明的部分化合物可以用表 6 中列出的具体化合物来说明，但并不限定本发明。

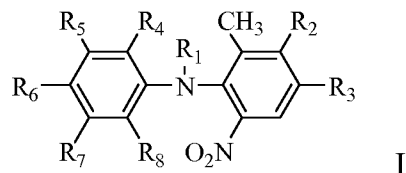
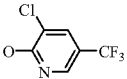


表 6

编号	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	R ₈
1	H	Cl	NO ₂	F	H	F	H	H
2	H	Cl	NO ₂	Cl	H	Cl	H	H
3	H	Cl	NO ₂	Cl	Cl	Cl	H	H
4	H	Cl	NO ₂	Cl	H	Cl	Cl	H
5	H	Cl	NO ₂	Cl	H	Cl	H	Cl
6	H	Cl	NO ₂	CN	H	H	H	H
7	H	Cl	NO ₂	H	H	CN	H	H
8	H	Cl	NO ₂	H	H	NO ₂	H	H
9	H	Cl	NO ₂	NO ₂	H	NO ₂	H	H
10	H	Cl	NO ₂	NO ₂	H	NO ₂	H	NO ₂
11	H	Cl	NO ₂	CF ₃	H	H	H	H
12	H	Cl	NO ₂	H	H	CF ₃	H	H
13	H	Cl	NO ₂	OCH ₃	H	H	H	H
14	H	Cl	NO ₂	H	H	OCH ₃	H	H
15	H	Cl	NO ₂	SCH ₃	H	H	H	H
16	H	Cl	NO ₂	H	H	SCH ₃	H	H
17	H	Cl	NO ₂	OCF ₃	H	H	H	H
18	H	Cl	NO ₂	H	H	OCF ₃	H	H
19	H	Cl	NO ₂	COCH ₃	H	H	H	H
20	H	Cl	NO ₂	H	H	COCH ₃	H	H
21	H	Cl	NO ₂	SO ₂ CH ₃	H	H	H	H
22	H	Cl	NO ₂	H	H	SO ₂ CH ₃	H	H
23	H	Cl	NO ₂	CO ₂ CH ₃	H	H	H	H
24	H	Cl	NO ₂	H	H	CO ₂ CH ₃	H	H
25	H	Cl	NO ₂	CONHPh	H	H	H	H
26	H	Cl	NO ₂	H	CONHPh	H	H	H
27	H	Cl	NO ₂	H	H	CONHPh	H	H

28	H	Cl	NO ₂	CO ₂ Ph	H	H	H	H
29	H	Cl	NO ₂	CONH ₂	H	H	H	H
30	H	Cl	NO ₂	H	H	CONH ₂	H	H
31	H	Cl	NO ₂	Cl	H	CF ₃	H	H
32	H	Cl	NO ₂	Cl	H	NO ₂	H	H
33	H	Cl	NO ₂	Cl	H	CN	H	H
34	H	Cl	NO ₂	CH ₃	H	Cl	H	H
35	H	Cl	NO ₂	CF ₃	H	Cl	H	H
36	H	Cl	NO ₂	NO ₂	H	Cl	H	H
37	H	Cl	NO ₂	CN	H	Cl	H	H
38	H	Cl	NO ₂	Cl	H	Cl	H	NO ₂
39	H	Cl	NO ₂	Cl	H	Cl	H	CN
40	H	Cl	NO ₂	Cl	H	Cl	H	CF ₃
41	H	Cl	NO ₂	F	H	F	H	NO ₂
42	H	Cl	NO ₂	F	H	NO ₂	H	F
43	H	Cl	NO ₂	Cl	H	NO ₂	H	Cl
44	H	Cl	NO ₂	Cl	H	CF ₃	H	Cl
45	H	Cl	NO ₂	Cl	H	CN	H	Cl
46	H	Cl	NO ₂	Cl	H	COCH ₃	H	Cl
47	H	Cl	NO ₂	Cl	H	CONH ₂	H	Cl
48	H	Cl	NO ₂	NO ₂	H	F	H	H
49	H	Cl	NO ₂	NO ₂	H	Br	H	H
50	H	Cl	NO ₂	NO ₂	H	CF ₃	H	H
51	H	Cl	NO ₂	NO ₂	H	CN	H	H
52	H	Cl	NO ₂	NO ₂	H	COCH ₃	H	H
53	H	Cl	NO ₂	NO ₂	H	CONH ₂	H	H
54	H	Cl	NO ₂	NO ₂	H	CH ₃	H	H
55	H	Cl	NO ₂	CF ₃	H	NO ₂	H	H
56	H	Cl	NO ₂	CN	H	NO ₂	H	H
57	H	Cl	NO ₂	COCH ₃	H	NO ₂	H	H
58	H	Cl	NO ₂	CONH ₂	H	NO ₂	H	H
59	H	Cl	NO ₂	CH ₃	H	NO ₂	H	H
60	H	Cl	NO ₂	Cl	H	F	H	NO ₂
61	H	Cl	NO ₂	Cl	H	CF ₃	H	NO ₂
62	H	Cl	NO ₂	Cl	H	NO ₂	H	NO ₂
63	H	Cl	NO ₂	Cl	H	CN	H	NO ₂
64	H	Cl	NO ₂	F	H	Cl	H	NO ₂
65	H	Cl	NO ₂	CH ₃	H	Cl	H	NO ₂
66	H	Cl	NO ₂	CF ₃	H	Cl	H	NO ₂
67	H	Cl	NO ₂	NO ₂	H	Cl	H	NO ₂
68	H	Cl	NO ₂	CN	H	Cl	H	NO ₂
69	H	Cl	NO ₂	NO ₂	H	CF ₃	H	NO ₂

70	H	Cl	NO ₂	NO ₂	H	CN	H	NO ₂
71	H	Cl	NO ₂	NO ₂	H	CH ₃	H	NO ₂
72	H	Cl	NO ₂	NO ₂	H	F	H	NO ₂
73	H	Cl	NO ₂	CF ₃	H	NO ₂	H	NO ₂
74	H	Cl	NO ₂	CN	H	NO ₂	H	NO ₂
75	H	Cl	NO ₂	CH ₃	H	NO ₂	H	NO ₂
76	H	Cl	NO ₂	F	H	NO ₂	H	NO ₂
77	H	Cl	NO ₂	H	CF ₃	CN	H	H
78	H	Cl	NO ₂	NO ₂	H	CN	CF ₃	H
79	H	Cl	NO ₂	Br	H	OCF ₃	H	Br
80	H	Cl	NO ₂	CH ₃	H	Cl	CH ₂ CO ₂ C ₂ H ₅	H
81	H	Cl	NO ₂	Cl	CH ₃	Cl	H	H
82	H	Cl	NO ₂	Cl	CH ₃	Cl	H	NO ₂
83	H	Cl	NO ₂	Cl	CH ₃	H	H	H
84	H	Cl	NO ₂	CH ₃	Cl	H	H	H
85	H	Cl	NO ₂	CH ₃	Cl	NO ₂	H	NO ₂
86	H	Cl	NO ₂	CH ₃	Cl	NO ₂	H	H
87	H	Cl	NO ₂	Cl	CH ₃	NO ₂	H	NO ₂
88	H	Cl	NO ₂	Br	H	NO ₂	H	CN
89	H	Cl	NO ₂	NO ₂	Cl	CF ₃	H	NO ₂
90	H	Cl	NO ₂	NO ₂	H	Cl	Cl	H
91	H	Cl	NO ₂	Cl	H	NO ₂	Cl	H
92	H	Cl	NO ₂	Cl	H	H	Cl	NO ₂
93	H	Cl	NO ₂	Cl	Cl	NO ₂	H	H
94	H	Cl	NO ₂	Cl	Cl	H	H	NO ₂
95	H	Cl	NO ₂	NO ₂	Cl	Cl	H	NO ₂
96	H	Cl	NO ₂	Cl	H	NO ₂	Cl	NO ₂
97	H	Cl	NO ₂	Cl	H	Cl	Cl	NO ₂
98	H	Cl	NO ₂	Cl	Cl	Cl	NO ₂	H
99	H	Cl	NO ₂	Cl	Cl	Cl	H	NO ₂
100	H	Cl	NO ₂	Cl	Cl	NO ₂	Cl	NO ₂
101	H	Cl	NO ₂	Cl	H	OCF ₂ CHF ₂ CF ₃	Cl	H
102	H	Cl	NO ₂	H	Cl		Cl	H
103	H	Cl	H	F	H	F	H	H
104	H	Cl	H	Cl	H	Cl	H	H
105	H	Cl	H	Cl	Cl	Cl	H	H
106	H	Cl	H	Cl	H	Cl	Cl	H
107	H	Cl	H	Cl	H	Cl	H	Cl
108	H	Cl	H	CN	H	H	H	H
109	H	Cl	H	H	H	CN	H	H

110	H	Cl	H	H	H	NO ₂	H	H
111	H	Cl	H	NO ₂	H	NO ₂	H	H
112	H	Cl	H	NO ₂	H	NO ₂	H	NO ₂
113	H	Cl	H	H	H	CF ₃	H	H
114	H	Cl	H	Cl	H	NO ₂	H	H
115	H	Cl	H	Cl	H	CN	H	H
116	H	Cl	H	CH ₃	H	Cl	H	H
117	H	Cl	H	NO ₂	H	Cl	H	H
118	H	Cl	H	CN	H	Cl	H	H
119	H	Cl	H	Cl	H	NO ₂	H	Cl
120	H	Cl	H	Cl	H	CF ₃	H	Cl
121	H	Cl	H	Cl	H	CN	H	Cl
122	H	Cl	H	Cl	H	Cl	H	NO ₂
123	H	Cl	H	Cl	H	Cl	H	CN
124	H	Cl	H	Cl	H	Cl	H	CF ₃
125	H	Cl	H	F	H	F	H	NO ₂
126	H	Cl	H	NO ₂	H	CN	H	H
127	H	Cl	H	Cl	H	CF ₃	H	NO ₂
128	H	Cl	H	Cl	H	NO ₂	H	NO ₂
129	H	Cl	H	Cl	H	CN	H	NO ₂
130	H	Cl	H	CH ₃	H	Cl	H	NO ₂
131	H	Cl	H	NO ₂	H	Cl	H	NO ₂
132	H	Cl	H	NO ₂	H	CF ₃	H	NO ₂
133	H	Cl	H	NO ₂	H	CN	H	NO ₂
134	H	Cl	H	CF ₃	H	NO ₂	H	NO ₂
135	H	Cl	H	CH ₃	H	NO ₂	H	NO ₂
136	H	Cl	H	H	CF ₃	CN	H	H
137	H	Cl	H	NO ₂	H	CN	CF ₃	H
138	H	Cl	H	Br	H	OCF ₃	H	Br
139	H	Cl	H	CH ₃	H	Cl	CH ₂ CO ₂ C ₂ H ₅	H
140	H	Cl	H	Cl	CH ₃	Cl	H	H
141	H	Cl	H	Cl	CH ₃	Cl	H	NO ₂
142	H	Cl	H	Cl	CH ₃	H	H	H
143	H	Cl	H	CH ₃	Cl	H	H	H
144	H	Cl	H	CH ₃	Cl	NO ₂	H	H
145	H	Cl	H	Br	H	NO ₂	H	CN
146	H	Cl	H	NO ₂	Cl	CF ₃	H	NO ₂
147	H	Cl	H	NO ₂	H	Cl	Cl	H
148	H	Cl	H	Cl	H	NO ₂	Cl	H
149	H	Cl	H	NO ₂	Cl	Cl	H	NO ₂
150	H	Cl	H	Cl	H	NO ₂	Cl	NO ₂

151	H	Cl	H	Cl	H	Cl	Cl	NO ₂
152	H	Cl	H	Cl	Cl	CN	Cl	CN
153	H	Cl	H	Cl	H	OCF ₂ OCF ₃	Cl	H
154	H	Cl	CN	Cl	H	NO ₂	H	Cl
155	H	Cl	CN	Cl	H	CF ₃	H	Cl
156	H	Cl	CN	Cl	H	CN	H	Cl
157	H	Cl	CN	NO ₂	H	CF ₃	H	NO ₂
158	H	Cl	CN	Cl	H	Cl	H	Cl
159	H	Cl	CN	NO ₂	H	Cl	H	NO ₂
160	H	Cl	CN	Br	H	NO ₂	H	CN
161	H	Cl	CN	NO ₂	H	CN	CF ₃	H
162	H	Cl	CN	Cl	H	NO ₂	Cl	H
163	H	Cl	CN	Cl	H	NO ₂	Cl	NO ₂
164	H	Cl	CN	Cl	H	Cl	Cl	NO ₂
165	H	Cl	CN	NO ₂	H	NO ₂	H	H
166	H	Cl	CN	Cl	H	NO ₂	H	NO ₂
167	H	Cl	CN	Cl	H	CN	H	NO ₂
168	H	Cl	CN	Cl	H	Cl	H	NO ₂
169	H	Cl	CN	Cl	H	Cl	H	CN
170	H	Cl	CN	Cl	H	Cl	H	CF ₃
171	H	Cl	Cl	Cl	H	NO ₂	H	Cl
172	H	Cl	Cl	Cl	H	CF ₃	H	Cl
173	H	Cl	Cl	Cl	H	CN	H	Cl
174	H	Cl	Cl	NO ₂	H	CF ₃	H	NO ₂
175	H	Cl	Cl	Cl	H	Cl	H	Cl
176	H	Cl	Cl	NO ₂	H	Cl	H	NO ₂
177	H	Cl	Cl	Br	H	NO ₂	H	CN
178	H	Cl	Cl	NO ₂	H	CN	CF ₃	H
179	H	Cl	Cl	Cl	H	NO ₂	Cl	H
180	H	Cl	Cl	Cl	H	NO ₂	Cl	NO ₂
181	H	Cl	Cl	Cl	H	Cl	Cl	NO ₂
182	H	Cl	Cl	NO ₂	H	NO ₂	H	H
183	H	Cl	Cl	Cl	H	NO ₂	H	NO ₂
184	H	Cl	Cl	Cl	H	CN	H	NO ₂
185	H	Cl	Cl	Cl	H	Cl	H	NO ₂
186	H	Cl	Cl	Cl	H	Cl	H	CN
187	H	Cl	Cl	Cl	H	Cl	H	CF ₃
188	H	Cl	C(=O)NH ₂	Cl	H	NO ₂	H	Cl
189	H	Cl	C(=O)NH ₂	Cl	H	CF ₃	H	Cl
190	H	Cl	C(=O)NH ₂	Cl	H	CN	H	Cl
191	H	Cl	C(=O)NH ₂	NO ₂	H	CF ₃	H	NO ₂
192	H	Cl	C(=O)NH ₂	Cl	H	Cl	H	Cl

193	H	Cl	C(=O)NH ₂	NO ₂	H	Cl	H	NO ₂
194	H	Cl	C(=O)NH ₂	Br	H	NO ₂	H	CN
195	H	Cl	C(=O)NH ₂	NO ₂	H	CN	CF ₃	H
196	H	Cl	C(=O)NH ₂	Cl	H	NO ₂	Cl	H
197	H	Cl	C(=O)NH ₂	Cl	H	NO ₂	Cl	NO ₂
198	H	Cl	C(=O)NH ₂	Cl	H	Cl	Cl	NO ₂
199	H	Cl	C(=O)NH ₂	NO ₂	H	NO ₂	H	H
200	H	Cl	C(=O)NH ₂	Cl	H	NO ₂	H	NO ₂
201	H	Cl	C(=O)NH ₂	Cl	H	CN	H	NO ₂
202	H	Cl	C(=O)NH ₂	Cl	H	Cl	H	NO ₂
203	H	Cl	C(=O)NH ₂	Cl	H	Cl	H	CN
204	H	Cl	C(=O)NH ₂	Cl	H	Cl	H	CF ₃
205	H	Cl	C(=S)NH ₂	Cl	H	NO ₂	H	Cl
206	H	Cl	C(=S)NH ₂	Cl	H	CF ₃	H	Cl
207	H	Cl	C(=S)NH ₂	Cl	H	CN	H	Cl
208	H	Cl	C(=S)NH ₂	NO ₂	H	CF ₃	H	NO ₂
209	H	Cl	C(=S)NH ₂	Cl	H	Cl	H	Cl
210	H	Cl	C(=S)NH ₂	NO ₂	H	Cl	H	NO ₂
211	H	Cl	C(=S)NH ₂	Br	H	NO ₂	H	CN
212	H	Cl	C(=S)NH ₂	NO ₂	H	CN	CF ₃	H
213	H	Cl	C(=S)NH ₂	Cl	H	NO ₂	Cl	H
214	H	Cl	C(=S)NH ₂	Cl	H	NO ₂	Cl	NO ₂
215	H	Cl	C(=S)NH ₂	Cl	H	Cl	Cl	NO ₂
216	H	Cl	C(=S)NH ₂	NO ₂	H	NO ₂	H	H
217	H	Cl	C(=S)NH ₂	Cl	H	NO ₂	H	NO ₂
218	H	Cl	C(=S)NH ₂	Cl	H	CN	H	NO ₂
219	H	Cl	C(=S)NH ₂	Cl	H	Cl	H	NO ₂
220	H	Cl	C(=S)NH ₂	Cl	H	Cl	H	CN
221	H	Cl	C(=S)NH ₂	Cl	H	Cl	H	CF ₃
222	H	Cl	CO ₂ CH ₃	Cl	H	NO ₂	H	Cl
223	H	Cl	CO ₂ CH ₃	Cl	H	CF ₃	H	Cl
224	H	Cl	CO ₂ CH ₃	Cl	H	CN	H	Cl
225	H	Cl	CO ₂ CH ₃	NO ₂	H	CF ₃	H	NO ₂
226	H	Cl	CO ₂ CH ₃	Cl	H	Cl	H	Cl
227	H	Cl	CO ₂ CH ₃	NO ₂	H	Cl	H	NO ₂
228	H	Cl	CO ₂ CH ₃	Br	H	NO ₂	H	CN
229	H	Cl	CO ₂ CH ₃	NO ₂	H	CN	CF ₃	H
230	H	Cl	CO ₂ CH ₃	Cl	H	NO ₂	Cl	H
231	H	Cl	CO ₂ CH ₃	Cl	H	NO ₂	Cl	NO ₂
232	H	Cl	CO ₂ CH ₃	Cl	H	Cl	Cl	NO ₂
233	H	Cl	CO ₂ CH ₃	NO ₂	H	NO ₂	H	H
234	H	Cl	CO ₂ CH ₃	Cl	H	NO ₂	H	NO ₂

235	H	Cl	CO ₂ CH ₃	Cl	H	CN	H	NO ₂
236	H	Cl	CO ₂ CH ₃	Cl	H	Cl	H	NO ₂
237	H	Cl	CO ₂ CH ₃	Cl	H	Cl	H	CN
238	H	Cl	CO ₂ CH ₃	Cl	H	Cl	H	CF ₃
239	H	Cl	CF ₃	Cl	H	NO ₂	H	Cl
240	H	Cl	CF ₃	Cl	H	CF ₃	H	Cl
241	H	Cl	CF ₃	Cl	H	CN	H	Cl
242	H	Cl	CF ₃	NO ₂	H	CF ₃	H	NO ₂
243	H	Cl	CF ₃	Cl	H	Cl	H	Cl
244	H	Cl	CF ₃	NO ₂	H	Cl	H	NO ₂
245	H	Cl	CF ₃	Br	H	NO ₂	H	CN
246	H	Cl	CF ₃	NO ₂	H	CN	CF ₃	H
247	H	Cl	CF ₃	Cl	H	NO ₂	Cl	H
248	H	Cl	CF ₃	Cl	H	NO ₂	Cl	NO ₂
249	H	Cl	CF ₃	Cl	H	Cl	Cl	NO ₂
250	H	Cl	CF ₃	NO ₂	H	NO ₂	H	H
251	H	Cl	CF ₃	Cl	H	NO ₂	H	NO ₂
252	H	Cl	CF ₃	Cl	H	CN	H	NO ₂
253	H	Cl	CF ₃	Cl	H	Cl	H	NO ₂
254	H	Cl	CF ₃	Cl	H	Cl	H	CN
255	H	Cl	CF ₃	Cl	H	Cl	H	CF ₃
256	H	Cl	SO ₂ CH ₃	Cl	H	NO ₂	H	Cl
257	H	Cl	SO ₂ CH ₃	Cl	H	CF ₃	H	Cl
258	H	Cl	SO ₂ CH ₃	Cl	H	CN	H	Cl
259	H	Cl	SO ₂ CH ₃	NO ₂	H	CF ₃	H	NO ₂
260	H	Cl	SO ₂ CH ₃	Cl	H	Cl	H	Cl
261	H	Cl	SO ₂ CH ₃	NO ₂	H	Cl	H	NO ₂
262	H	Cl	SO ₂ CH ₃	Br	H	NO ₂	H	CN
263	H	Cl	SO ₂ CH ₃	NO ₂	H	CN	CF ₃	H
264	H	Cl	SO ₂ CH ₃	Cl	H	NO ₂	Cl	H
265	H	Cl	SO ₂ CH ₃	Cl	H	NO ₂	Cl	NO ₂
266	H	Cl	SO ₂ CH ₃	Cl	H	Cl	Cl	NO ₂
267	H	Cl	SO ₂ CH ₃	NO ₂	H	NO ₂	H	H
268	H	Cl	SO ₂ CH ₃	Cl	H	NO ₂	H	NO ₂
269	H	Cl	SO ₂ CH ₃	Cl	H	CN	H	NO ₂
270	H	Cl	SO ₂ CH ₃	Cl	H	Cl	H	NO ₂
271	H	Cl	SO ₂ CH ₃	Cl	H	Cl	H	CN
272	H	Cl	SO ₂ CH ₃	Cl	H	Cl	H	CF ₃
273	CH ₃	Cl	NO ₂	Cl	H	NO ₂	H	Cl
274	CH ₃	Cl	NO ₂	Cl	H	CF ₃	H	Cl
275	CH ₃	Cl	NO ₂	Cl	H	CN	H	Cl
276	CH ₃	Cl	NO ₂	NO ₂	H	CF ₃	H	NO ₂

277	CH ₃	Cl	NO ₂	Cl	H	Cl	H	Cl
278	CH ₃	Cl	NO ₂	NO ₂	H	Cl	H	NO ₂
279	CH ₃	Cl	NO ₂	Br	H	NO ₂	H	CN
280	CH ₃	Cl	NO ₂	NO ₂	H	CN	CF ₃	H
281	CH ₃	Cl	NO ₂	Cl	H	NO ₂	Cl	H
282	CH ₃	Cl	NO ₂	Cl	H	NO ₂	Cl	NO ₂
283	CH ₃	Cl	NO ₂	Cl	H	Cl	Cl	NO ₂
284	CH ₃	Cl	NO ₂	NO ₂	H	NO ₂	H	H
285	CH ₃	Cl	NO ₂	Cl	H	Cl	H	H
286	CH ₃	Cl	NO ₂	Cl	H	NO ₂	H	NO ₂
287	CH ₃	Cl	NO ₂	Cl	H	CN	H	NO ₂
288	CH ₃	Cl	NO ₂	Cl	H	Cl	H	NO ₂
289	CH ₃	Cl	NO ₂	Cl	H	Cl	H	CN
290	CH ₃	Cl	NO ₂	Cl	H	Cl	H	CF ₃
291	CH ₃	Cl	NO ₂	Br	H	NO ₂	H	Br
292	CH ₃	Cl	NO ₂	F	H	NO ₂	H	F
293	CH ₃	Cl	NO ₂	Cl	H	NO ₂	H	Br
294	CH ₃	Cl	NO ₂	F	H	NO ₂	H	Cl
295	CH ₃	Cl	NO ₂	F	H	NO ₂	H	Br
296	COCH ₃	Cl	NO ₂	Cl	H	NO ₂	H	Cl
297	COCH ₃	Cl	NO ₂	Cl	H	CF ₃	H	Cl
298	COCH ₃	Cl	NO ₂	Cl	H	CN	H	Cl
299	COCH ₃	Cl	NO ₂	NO ₂	H	CF ₃	H	NO ₂
300	COCH ₃	Cl	NO ₂	Cl	H	Cl	H	Cl
301	COCH ₃	Cl	NO ₂	NO ₂	H	Cl	H	NO ₂
302	COCH ₃	Cl	NO ₂	Br	H	NO ₂	H	CN
303	COCH ₃	Cl	NO ₂	NO ₂	H	CN	CF ₃	H
304	COCH ₃	Cl	NO ₂	Cl	H	NO ₂	Cl	H
305	COCH ₃	Cl	NO ₂	Cl	H	NO ₂	Cl	NO ₂
306	COCH ₃	Cl	NO ₂	Cl	H	Cl	Cl	NO ₂
307	COCH ₃	Cl	NO ₂	NO ₂	H	NO ₂	H	H
308	COCH ₃	Cl	NO ₂	Cl	H	NO ₂	H	NO ₂
309	COCH ₃	Cl	NO ₂	Cl	H	CN	H	NO ₂
310	COCH ₃	Cl	NO ₂	Cl	H	Cl	H	NO ₂
311	COCH ₃	Cl	NO ₂	Cl	H	Cl	H	CN
312	COCH ₃	Cl	NO ₂	Cl	H	Cl	H	CF ₃
313	CO ₂ CH ₃	Cl	NO ₂	Cl	H	NO ₂	H	Cl
314	CO ₂ CH ₃	Cl	NO ₂	Cl	H	CF ₃	H	Cl
315	CO ₂ CH ₃	Cl	NO ₂	Cl	H	CN	H	Cl
316	CO ₂ CH ₃	Cl	NO ₂	NO ₂	H	CF ₃	H	NO ₂
317	CO ₂ CH ₃	Cl	NO ₂	Cl	H	Cl	H	Cl
318	CO ₂ CH ₃	Cl	NO ₂	NO ₂	H	Cl	H	NO ₂

319	CO ₂ CH ₃	Cl	NO ₂	Br	H	NO ₂	H	CN
320	CO ₂ CH ₃	Cl	NO ₂	NO ₂	H	CN	CF ₃	H
321	CO ₂ CH ₃	Cl	NO ₂	Cl	H	NO ₂	Cl	H
322	CO ₂ CH ₃	Cl	NO ₂	Cl	H	NO ₂	Cl	NO ₂
323	CO ₂ CH ₃	Cl	NO ₂	Cl	H	Cl	Cl	NO ₂
324	CO ₂ CH ₃	Cl	NO ₂	NO ₂	H	NO ₂	H	H
325	CO ₂ CH ₃	Cl	NO ₂	Cl	H	NO ₂	H	NO ₂
326	CO ₂ CH ₃	Cl	NO ₂	Cl	H	CN	H	NO ₂
327	CO ₂ CH ₃	Cl	NO ₂	Cl	H	Cl	H	NO ₂
328	CO ₂ CH ₃	Cl	NO ₂	Cl	H	Cl	H	CN
329	CO ₂ CH ₃	Cl	NO ₂	Cl	H	Cl	H	CF ₃
330	SO ₂ CH ₃	Cl	NO ₂	Cl	H	NO ₂	H	Cl
331	SO ₂ CH ₃	Cl	NO ₂	Cl	H	CF ₃	H	Cl
332	SO ₂ CH ₃	Cl	NO ₂	Cl	H	CN	H	Cl
333	SO ₂ CH ₃	Cl	NO ₂	NO ₂	H	CF ₃	H	NO ₂
334	SO ₂ CH ₃	Cl	NO ₂	Cl	H	Cl	H	Cl
335	SO ₂ CH ₃	Cl	NO ₂	NO ₂	H	Cl	H	NO ₂
336	SO ₂ CH ₃	Cl	NO ₂	Br	H	NO ₂	H	CN
337	SO ₂ CH ₃	Cl	NO ₂	NO ₂	H	CN	CF ₃	H
338	SO ₂ CH ₃	Cl	NO ₂	Cl	H	NO ₂	Cl	H
339	SO ₂ CH ₃	Cl	NO ₂	Cl	H	NO ₂	Cl	NO ₂
340	SO ₂ CH ₃	Cl	NO ₂	Cl	H	Cl	Cl	NO ₂
341	SO ₂ CH ₃	Cl	NO ₂	NO ₂	H	NO ₂	H	H
342	SO ₂ CH ₃	Cl	NO ₂	Cl	H	NO ₂	H	NO ₂
343	SO ₂ CH ₃	Cl	NO ₂	Cl	H	CN	H	NO ₂
344	SO ₂ CH ₃	Cl	NO ₂	Cl	H	Cl	H	NO ₂
345	SO ₂ CH ₃	Cl	NO ₂	Cl	H	Cl	H	CN
346	SO ₂ CH ₃	Cl	NO ₂	Cl	H	Cl	H	CF ₃
347	H	OCH ₃	NO ₂	Cl	H	NO ₂	H	Cl
348	H	OCH ₃	NO ₂	Cl	H	CF ₃	H	Cl
349	H	OCH ₃	NO ₂	Cl	H	CN	H	Cl
350	H	OCH ₃	NO ₂	NO ₂	H	CF ₃	H	NO ₂
351	H	OCH ₃	NO ₂	Cl	H	Cl	H	Cl
352	H	OCH ₃	NO ₂	NO ₂	H	Cl	H	NO ₂
353	H	OCH ₃	NO ₂	Br	H	NO ₂	H	CN
354	H	OCH ₃	NO ₂	NO ₂	H	CN	CF ₃	H
355	H	OCH ₃	NO ₂	Cl	H	NO ₂	Cl	H
356	H	OCH ₃	NO ₂	Cl	H	NO ₂	Cl	NO ₂
357	H	OCH ₃	NO ₂	Cl	H	Cl	Cl	NO ₂
358	H	OCH ₃	NO ₂	NO ₂	H	NO ₂	H	H
359	H	OCH ₃	NO ₂	Cl	H	NO ₂	H	NO ₂
360	H	OCH ₃	NO ₂	Cl	H	CN	H	NO ₂

361	H	OCH ₃	NO ₂	Cl	H	Cl	H	NO ₂
362	H	OCH ₃	NO ₂	Cl	H	Cl	H	CN
363	H	OCH ₃	NO ₂	Cl	H	Cl	H	CF ₃
364	H	OCH ₃	NO ₂	Br	H	NO ₂	H	Br
365	H	OCH ₃	NO ₂	F	H	NO ₂	H	F
366	H	OCH ₃	NO ₂	Cl	H	NO ₂	H	Br
367	H	OCH ₃	NO ₂	F	H	NO ₂	H	Cl
368	H	OCH ₃	NO ₂	F	H	NO ₂	H	Br
369	H	SCH ₃	NO ₂	Cl	H	NO ₂	H	Cl
370	H	SCH ₃	NO ₂	Cl	H	CF ₃	H	Cl
371	H	SCH ₃	NO ₂	Cl	H	CN	H	Cl
372	H	SCH ₃	NO ₂	NO ₂	H	CF ₃	H	NO ₂
373	H	SCH ₃	NO ₂	Cl	H	Cl	H	Cl
374	H	SCH ₃	NO ₂	NO ₂	H	Cl	H	NO ₂
375	H	SCH ₃	NO ₂	Br	H	NO ₂	H	CN
376	H	SCH ₃	NO ₂	NO ₂	H	CN	CF ₃	H
377	H	SCH ₃	NO ₂	Cl	H	NO ₂	Cl	H
378	H	SCH ₃	NO ₂	Cl	H	NO ₂	Cl	NO ₂
379	H	SCH ₃	NO ₂	Cl	H	Cl	Cl	NO ₂
380	H	SCH ₃	NO ₂	NO ₂	H	NO ₂	H	H
381	H	SCH ₃	NO ₂	Cl	H	NO ₂	H	NO ₂
382	H	SCH ₃	NO ₂	Cl	H	CN	H	NO ₂
383	H	SCH ₃	NO ₂	Cl	H	Cl	H	NO ₂
384	H	SCH ₃	NO ₂	Cl	H	Cl	H	CN
385	H	SCH ₃	NO ₂	Cl	H	Cl	H	CF ₃
386	H	SCH ₃	NO ₂	Br	H	NO ₂	H	Br
387	H	SCH ₃	NO ₂	F	H	NO ₂	H	F
388	H	SCH ₃	NO ₂	Cl	H	NO ₂	H	Br
389	H	SCH ₃	NO ₂	F	H	NO ₂	H	Cl
390	H	SCH ₃	NO ₂	F	H	NO ₂	H	Br
391	H	NHCH ₃	NO ₂	Cl	H	NO ₂	H	Cl
392	H	NHCH ₃	NO ₂	Cl	H	CF ₃	H	Cl
393	H	NHCH ₃	NO ₂	Cl	H	CN	H	Cl
394	H	NHCH ₃	NO ₂	NO ₂	H	CF ₃	H	NO ₂
395	H	NHCH ₃	NO ₂	Cl	H	Cl	H	Cl
396	H	NHCH ₃	NO ₂	NO ₂	H	Cl	H	NO ₂
397	H	NHCH ₃	NO ₂	Br	H	NO ₂	H	CN
398	H	NHCH ₃	NO ₂	NO ₂	H	CN	CF ₃	H
399	H	NHCH ₃	NO ₂	Cl	H	NO ₂	Cl	H
400	H	NHCH ₃	NO ₂	Cl	H	NO ₂	Cl	NO ₂
401	H	NHCH ₃	NO ₂	Cl	H	Cl	Cl	NO ₂
402	H	NHCH ₃	NO ₂	NO ₂	H	NO ₂	H	H

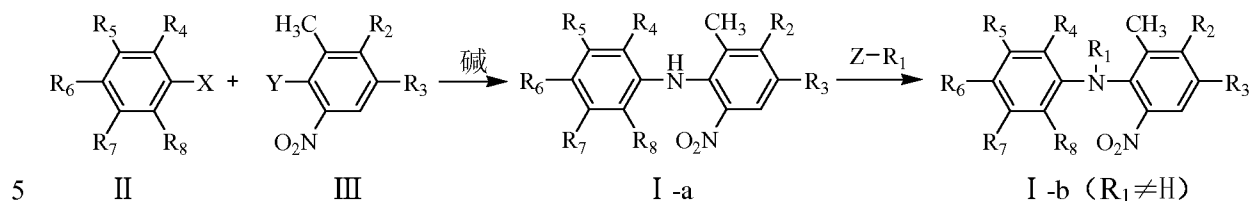
403	H	NHCH ₃	NO ₂	Cl	H	NO ₂	H	NO ₂
404	H	NHCH ₃	NO ₂	Cl	H	CN	H	NO ₂
405	H	NHCH ₃	NO ₂	Cl	H	Cl	H	NO ₂
406	H	NHCH ₃	NO ₂	Cl	H	Cl	H	CN
407	H	NHCH ₃	NO ₂	Cl	H	Cl	H	CF ₃
408	H	NHCH ₃	NO ₂	Br	H	NO ₂	H	Br
409	H	NHCH ₃	NO ₂	F	H	NO ₂	H	F
410	H	NHCH ₃	NO ₂	Cl	H	NO ₂	H	Br
411	H	NHCH ₃	NO ₂	F	H	NO ₂	H	Cl
412	H	NHCH ₃	NO ₂	F	H	NO ₂	H	Br
413	H	N(CH ₃) ₂	NO ₂	Cl	H	NO ₂	H	Cl
414	H	N(CH ₃) ₂	NO ₂	Cl	H	CF ₃	H	Cl
415	H	N(CH ₃) ₂	NO ₂	Cl	H	CN	H	Cl
416	H	N(CH ₃) ₂	NO ₂	NO ₂	H	CF ₃	H	NO ₂
417	H	N(CH ₃) ₂	NO ₂	Cl	H	Cl	H	Cl
418	H	N(CH ₃) ₂	NO ₂	NO ₂	H	Cl	H	NO ₂
419	H	N(CH ₃) ₂	NO ₂	Br	H	NO ₂	H	CN
420	H	N(CH ₃) ₂	NO ₂	NO ₂	H	CN	CF ₃	H
421	H	N(CH ₃) ₂	NO ₂	Cl	H	NO ₂	Cl	H
422	H	N(CH ₃) ₂	NO ₂	Cl	H	NO ₂	Cl	NO ₂
423	H	N(CH ₃) ₂	NO ₂	Cl	H	Cl	Cl	NO ₂
424	H	N(CH ₃) ₂	NO ₂	NO ₂	H	NO ₂	H	H
425	H	N(CH ₃) ₂	NO ₂	Cl	H	NO ₂	H	NO ₂
426	H	N(CH ₃) ₂	NO ₂	Cl	H	CN	H	NO ₂
427	H	N(CH ₃) ₂	NO ₂	Cl	H	Cl	H	NO ₂
428	H	N(CH ₃) ₂	NO ₂	Cl	H	Cl	H	CN
429	H	N(CH ₃) ₂	NO ₂	Cl	H	Cl	H	CF ₃
430	H	N(CH ₃) ₂	NO ₂	Br	H	NO ₂	H	Br
431	H	N(CH ₃) ₂	NO ₂	F	H	NO ₂	H	F
432	H	N(CH ₃) ₂	NO ₂	Cl	H	NO ₂	H	Br
433	H	N(CH ₃) ₂	NO ₂	F	H	NO ₂	H	Cl
434	H	N(CH ₃) ₂	NO ₂	F	H	NO ₂	H	Br
435	H	OPh	NO ₂	Cl	H	NO ₂	H	Cl
436	H	OPh	NO ₂	Cl	H	CF ₃	H	Cl
437	H	OPh	NO ₂	Cl	H	CN	H	Cl
438	H	OPh	NO ₂	NO ₂	H	CF ₃	H	NO ₂
439	H	OPh	NO ₂	Cl	H	Cl	H	Cl
440	H	OPh	NO ₂	NO ₂	H	Cl	H	NO ₂
441	H	OPh	NO ₂	Br	H	NO ₂	H	CN
442	H	OPh	NO ₂	NO ₂	H	CN	CF ₃	H
443	H	OPh	NO ₂	Cl	H	NO ₂	Cl	H
444	H	OPh	NO ₂	Cl	H	NO ₂	Cl	NO ₂

445	H	OPh	NO ₂	Cl	H	Cl	Cl	NO ₂
446	H	OPh	NO ₂	NO ₂	H	NO ₂	H	H
447	H	OPh	NO ₂	Cl	H	NO ₂	H	NO ₂
448	H	OPh	NO ₂	Cl	H	CN	H	NO ₂
449	H	OPh	NO ₂	Cl	H	Cl	H	NO ₂
450	H	OPh	NO ₂	Cl	H	Cl	H	CN
451	H	OPh	NO ₂	Cl	H	Cl	H	CF ₃
452	H	OPh	NO ₂	Br	H	NO ₂	H	Br
453	H	OPh	NO ₂	F	H	NO ₂	H	F
454	H	OPh	NO ₂	Cl	H	NO ₂	H	Br
455	H	OPh	NO ₂	F	H	NO ₂	H	Cl
456	H	OPh	NO ₂	F	H	NO ₂	H	Br
457	H	OCH ₂ CF ₃	NO ₂	Cl	H	NO ₂	H	Cl
458	H	OCH ₂ CF ₃	NO ₂	Cl	H	CF ₃	H	Cl
459	H	OCH ₂ CF ₃	NO ₂	Cl	H	CN	H	Cl
460	H	OCH ₂ CF ₃	NO ₂	NO ₂	H	CF ₃	H	NO ₂
461	H	OCH ₂ CF ₃	NO ₂	Cl	H	Cl	H	Cl
462	H	OCH ₂ CF ₃	NO ₂	NO ₂	H	Cl	H	NO ₂
463	H	OCH ₂ CF ₃	NO ₂	Br	H	NO ₂	H	CN
464	H	OCH ₂ CF ₃	NO ₂	NO ₂	H	CN	CF ₃	H
465	H	OCH ₂ CF ₃	NO ₂	Cl	H	NO ₂	Cl	H
466	H	OCH ₂ CF ₃	NO ₂	Cl	H	NO ₂	Cl	NO ₂
467	H	OCH ₂ CF ₃	NO ₂	Cl	H	Cl	Cl	NO ₂
468	H	OCH ₂ CF ₃	NO ₂	NO ₂	H	NO ₂	H	H
469	H	OCH ₂ CF ₃	NO ₂	Cl	H	NO ₂	H	NO ₂
470	H	OCH ₂ CF ₃	NO ₂	Cl	H	CN	H	NO ₂
471	H	OCH ₂ CF ₃	NO ₂	Cl	H	Cl	H	NO ₂
472	H	OCH ₂ CF ₃	NO ₂	Cl	H	Cl	H	CN
473	H	OCH ₂ CF ₃	NO ₂	Cl	H	Cl	H	CF ₃
474	H	OCH ₂ CF ₃	NO ₂	Br	H	NO ₂	H	Br
475	H	OCH ₂ CF ₃	NO ₂	F	H	NO ₂	H	F
476	H	OCH ₂ CF ₃	NO ₂	Cl	H	NO ₂	H	Br
477	H	OCH ₂ CF ₃	NO ₂	F	H	NO ₂	H	Cl
478	H	OCH ₂ CF ₃	NO ₂	F	H	NO ₂	H	Br
479	H	NHCH ₂ CF ₃	NO ₂	Cl	H	NO ₂	H	Cl
480	H	NHCH ₂ CF ₃	NO ₂	Cl	H	CF ₃	H	Cl
481	H	NHCH ₂ CF ₃	NO ₂	Cl	H	CN	H	Cl
482	H	NHCH ₂ CF ₃	NO ₂	NO ₂	H	CF ₃	H	NO ₂
483	H	NHCH ₂ CF ₃	NO ₂	Cl	H	Cl	H	Cl
484	H	NHCH ₂ CF ₃	NO ₂	NO ₂	H	Cl	H	NO ₂
485	H	NHCH ₂ CF ₃	NO ₂	Br	H	NO ₂	H	CN
486	H	NHCH ₂ CF ₃	NO ₂	NO ₂	H	CN	CF ₃	H

487	H	NHCH ₂ CF ₃	NO ₂	Cl	H	NO ₂	Cl	H
488	H	NHCH ₂ CF ₃	NO ₂	Cl	H	NO ₂	Cl	NO ₂
489	H	NHCH ₂ CF ₃	NO ₂	Cl	H	Cl	Cl	NO ₂
490	H	NHCH ₂ CF ₃	NO ₂	NO ₂	H	NO ₂	H	H
491	H	NHCH ₂ CF ₃	NO ₂	Cl	H	NO ₂	H	NO ₂
492	H	NHCH ₂ CF ₃	NO ₂	Cl	H	CN	H	NO ₂
493	H	NHCH ₂ CF ₃	NO ₂	Cl	H	Cl	H	NO ₂
494	H	NHCH ₂ CF ₃	NO ₂	Cl	H	Cl	H	CN
495	H	NHCH ₂ CF ₃	NO ₂	Cl	H	Cl	H	CF ₃
496	H	NHCH ₂ CF ₃	NO ₂	Br	H	NO ₂	H	Br
497	H	NHCH ₂ CF ₃	NO ₂	F	H	NO ₂	H	F
498	H	NHCH ₂ CF ₃	NO ₂	Cl	H	NO ₂	H	Br
499	H	NHCH ₂ CF ₃	NO ₂	F	H	NO ₂	H	Cl
500	H	NHCH ₂ CF ₃	NO ₂	F	H	NO ₂	H	Br
501	H	Cl	NO ₂	Cl	H	NO ₂	H	Br
502	H	Cl	NO ₂	Br	H	NO ₂	H	Br
503	H	Cl	NO ₂	Cl	H	CO ₂ CH ₃	H	Cl
504	H	Cl	NO ₂	F	H	NO ₂	H	Cl
505	H	Cl	NO ₂	F	H	H	H	F
506	H	Cl	NO ₂	F	H	Cl	H	F
507	CH ₃	Cl	NO ₂	NO ₂	H	NO ₂	H	NO ₂
508	H	Cl	NO ₂	Cl	H	CONHCH ₃	H	Cl
509	H	NHCH ₃	NO ₂	Cl	H	CONHCH ₃	H	Cl
510	CH ₃	Cl	NO ₂	Cl	H	CF ₃	H	H
511	H	Cl	NO ₂	Cl	H	COOH	H	Cl
512	CH ₂ CH= CH ₂	Cl	NO ₂	Cl	H	NO ₂	H	Cl
513	CH ₂ CH= CCl ₂	Cl	NO ₂	Cl	H	NO ₂	H	Cl
514	CH ₂ CH= CF ₂	Cl	NO ₂	Cl	H	NO ₂	H	Cl
515	(CH ₂) ₂ CH =CF ₂	Cl	NO ₂	Cl	H	NO ₂	H	Cl
516	(CH ₂) ₂ CF =CF ₂	Cl	NO ₂	Cl	H	NO ₂	H	Cl
517	CH ₂ CHF ₂	Cl	NO ₂	Cl	H	NO ₂	H	Cl
518	CH ₂ C≡ CH	Cl	NO ₂	Cl	H	NO ₂	H	Cl
519	CH ₂ C≡ C-I	Cl	NO ₂	Cl	H	NO ₂	H	Cl
520	CH ₂ C≡ CCH ₃	Cl	NO ₂	Cl	H	NO ₂	H	Cl
521	H	Cl	NO ₂	CH ₃	H	H	H	Cl

522	H	Cl	NO ₂	CH ₃	H	NO ₂	H	Cl
523	H	Cl	NO ₂	CH ₃	H	NO ₂	H	Br
524	H	Cl	NO ₂	CH ₃	H	NO ₂	H	F

本发明的技术方案还包括本发明化合物的制备方法，反应式如下：



式中：X 和 Y 不同，分别选自卤原子或氨基；Z 选自卤原子；R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、R₈ 分别如前所述；R₁ 如前所述，但 R₁≠H。

按照以上制备方法，中间体 II 和中间体 III 在碱性条件下反应得到通式 I 中 R₁=H 的化合物 I -a；将其与 Z-R₁ 反应，即可制得通式 I 中 R₁≠H 的化合物 I -b。

10 适宜的碱可选自如氢氧化钾、氢氧化钠、碳酸钠、碳酸钾、碳酸氢钠、三乙胺、吡啶、甲醇钠、乙醇钠、氢化钠、叔丁醇钾或叔丁醇钠等。

反应在适宜的溶剂中进行，适宜的溶剂可选自如四氢呋喃、乙腈、甲苯、二甲苯、苯、N,N-二甲基甲酰胺、N-甲基吡咯烷酮、二甲亚砜、丙酮或丁酮等。

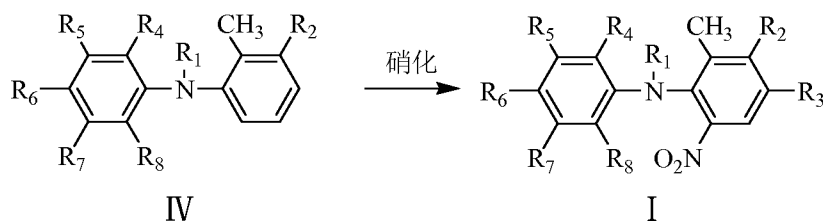
反应温度可在室温至溶剂沸点温度之间，通常为 20-100℃。

15 反应时间为 30 分钟至 20 小时，通常 1-10 小时。

中间体 II 多为市售商品，也可以按公知方法制备，例如参照文献 Indian Journal of Chemistry, Section B: Organic Chemistry Including Medicinal Chemistry, 45B(4), 972-975; 2006，或者文献 Tetrahedron Letters, 44(21), 4085-4088; 2003，以及波兰专利 PL174903 等中报道的方法制得。

20 中间体 III 可以按公知方法制备，例如参照 JP2003292476、US2010160695 等介绍的方法得到。

还可以采用其他方法制备本发明的通式 I 化合物，例如，可以由取代二苯胺中间体（如通式 IV 所示）通过硝化来制得含硝基的通式 I 化合物，制备方法参见 US4041172 等。



式中：R₁、R₂、R₄、R₅、R₆、R₇ 和 R₈ 分别如前所述；R₃ 选自氢或硝基。

对于通式 I 中 R₄、R₆ 或 R₈ 三个取代基中至少有一个为氢的化合物，也可以通过将其硝化来得到增加一或两个硝基的通式 I 化合物。

30 还可以将通式 I 中 R₄、R₆ 或 R₈ 不为卤原子的取代二苯胺类化合物，通过卤化得到增加一或两个卤原子的通式 I 化合物。

将 R₂ 为卤原子的通式 I 化合物与胺、醇或硫醇（或其盐）等反应，可以制得 R₂ 为烷基氨基、烷氧基或烷硫基等的通式 I 化合物。

通式 I 化合物的盐可以由通式 I 化合物与对应的酸按常规方法制得。适宜的酸可选

自盐酸、硫酸、磷酸、三氟乙酸、甲磺酸或对甲苯磺酸等。

虽然本发明的通式 I 化合物与现有技术中公开的某些化合物都属于二苯胺类化合物，但结构特征仍存在显著不同。并且由于这些结构上的差异而使得本发明的化合物具有更好的杀菌活性。同时，由于合成该类化合物的原料易得、方法简便，因而同已知杀菌剂相比，本发明的化合物成本低廉，具有更广阔的应用前景。

通式 I 化合物对农业或其他领域中的多种病菌显示出优异的活性。因此，本发明的技术方案还包括通式 I 化合物在农业或其他领域中防治病菌的应用，例如使用通式 I 化合物制备用于防治病菌的药物。

下面提及的病害的例子仅用来说明本发明，但绝不限定本发明。

通式 I 化合物可用于防治下列病害：卵菌纲病害，如霜霉病（黄瓜霜霉病、油菜霜霉病、大豆霜霉病、甜菜霜霉病、甘蔗霜霉病、烟草霜霉病、豌豆霜霉病、丝瓜霜霉病、冬瓜霜霉病、甜瓜霜霉病、白菜类霜霉病、菠菜霜霉病、萝卜霜霉病、葡萄霜霉病、葱霜霉病），白锈菌（油菜白锈病、白菜类白锈病），猝倒病（油菜猝倒病、烟草猝倒病、番茄猝倒病、辣椒猝倒病、茄子猝倒病、黄瓜猝倒病、棉苗猝倒病），绵腐病（辣椒绵腐病、丝瓜绵腐病、冬瓜绵腐病），疫病（蚕豆疫病、黄瓜疫病、南瓜疫病、冬瓜疫病、西瓜疫病、甜瓜疫病、辣椒疫病、韭菜疫病、大蒜疫病、棉花疫病），晚疫病（马铃薯晚疫病、番茄晚疫病）等；半知菌病害，如枯萎病（甘薯枯萎病、棉花枯萎病、芝麻枯萎病、蓖麻枯萎病、番茄枯萎病、菜豆枯萎病、黄瓜枯萎病、丝瓜枯萎病、南瓜枯萎病、冬瓜枯萎病、西瓜枯萎病、甜瓜枯萎病、辣椒枯萎病、蚕豆枯萎病、油菜枯萎病、大豆枯萎病），根腐病（辣椒根腐病、茄子根腐病、菜豆根腐病、黄瓜根腐病、苦瓜根腐病、棉黑根腐病、蚕豆根腐病），立枯病（棉苗立枯病、芝麻立枯病、辣椒立枯病、黄瓜立枯病、白菜立枯病），炭疽病（高粱炭疽病、棉花炭疽病、红麻炭疽病、黄麻炭疽病、亚麻炭疽病、烟草炭疽病、桑炭疽病、辣椒炭疽病、茄子炭疽病、菜豆炭疽病、黄瓜炭疽病、苦瓜炭疽病、西葫芦炭疽病、冬瓜炭疽病、西瓜炭疽病、甜瓜炭疽病、荔枝炭疽病），黄萎病（棉花黄萎病、向日葵黄萎病、番茄黄萎病、辣椒黄萎病、茄子黄萎病），黑星病（西葫芦黑星病、冬瓜黑星病、甜瓜黑星病），灰霉病（棉铃灰霉病、红麻灰霉病、番茄灰霉病、辣椒灰霉病、菜豆灰霉病、芹菜灰霉病、菠菜灰霉病、猕猴桃灰霉病），褐斑病（棉花褐斑病、黄麻褐斑病、甜菜褐斑病、花生褐斑病、辣椒褐斑病、冬瓜褐斑病、大豆褐斑病、向日葵褐斑病、豌豆褐斑病、蚕豆褐斑病），黑斑病（亚麻假黑斑病、油菜黑斑病、芝麻黑斑病、向日葵黑斑病、蓖麻黑斑病、番茄黑斑病、辣椒黑斑病、茄子黑斑病、菜豆黑斑病、黄瓜黑斑病、芹菜黑斑病、胡萝卜黑腐病、胡萝卜黑斑病、苹果黑斑病、花生黑斑病），斑枯病（番茄斑枯病、辣椒斑枯病、芹菜斑枯病），早疫病（番茄早疫病、辣椒早疫病、茄子早疫病、马铃薯早疫病、芹菜早疫病），轮纹病（大豆轮纹病、芝麻轮纹病、菜豆轮纹病），叶枯病（芝麻叶枯病、向日葵叶枯病、西瓜叶枯病、甜瓜叶枯病），茎基腐病（番茄茎基腐病、菜豆茎基腐病），及其他（玉米圆斑病、红麻腰折病、稻瘟病、栗黑鞘病、甘蔗眼斑病、棉铃曲霉病、花生冠腐病、大豆茎枯病、大豆黑点病、甜瓜大斑病、花生网斑病、茶赤叶斑病、辣椒白星病、冬瓜叶斑病、芹菜黑腐病、菠菜心腐病、红麻叶霉病、红麻斑点病、黄麻茎斑病、大豆紫斑病、芝麻叶斑病、蓖麻灰斑病、茶褐色叶斑病、茄子褐色圆星病、菜豆红斑病、苦瓜白斑病、西瓜斑点病、黄麻枯腐病、向日葵根茎腐病、菜豆炭腐病、大豆靶点病、茄子棒孢叶斑病、黄瓜靶斑病、番茄叶霉病、茄子叶霉病、蚕豆赤斑病等）等；担子菌病害，如锈病（小麦条锈病、小麦秆锈病、小麦叶锈病、花生锈病、向日葵锈病、甘蔗锈病、韭菜锈病、葱锈病、栗锈病、大豆锈病），黑穗病（玉米丝黑穗病、玉米黑粉病、高粱丝黑穗病、高粱散黑穗病、高粱竖黑穗病、高粱柱黑粉病、粟粒黑穗病、甘蔗黑穗病、菜豆锈病）及其他（如

小麦纹枯病、水稻纹枯病等)等;子囊菌病害,如白粉病(小麦白粉病、油菜白粉病、芝麻白粉病、向日葵白粉病、甜菜白粉病、茄子白粉病、豌豆白粉病、丝瓜白粉病、南瓜白粉病、西葫芦白粉病、冬瓜白粉病、甜瓜白粉病、葡萄白粉病、蚕豆白粉病),菌核病(亚麻菌核病、油菜菌核病、大豆菌核病、花生菌核病、烟草菌核病、辣椒菌核病、茄子菌核病、菜豆菌核病、豌豆菌核病、黄瓜菌核病、苦瓜菌核病、冬瓜菌核病、西瓜菌核病、芹菜菌核病),黑星病(苹果黑星病、梨黑星病)等。特别地,对黄瓜霜霉病、水稻稻瘟病和蔬菜灰霉病,在较低剂量下仍具有很好的防治效果。

由于其积极的特性,上述化合物可有利地用于保护农业和园艺业重要的作物、家畜和种畜,以及人类常去的环境免于病菌的伤害。

为获得理想效果,化合物的用量因各种因素而改变,例如所用化合物、预保护的作物、有害生物的类型、感染程度、气候条件、施药方法、采用的剂型。

每公顷 10 克—5 公斤的化合物剂量能提供充分的防治。

本发明的另一目的还涉及通过施用通式 I 化合物,防治农业和园艺业重要的作物和/或家畜和种畜和/或人类常去的环境中的植物致病性真菌的方法。尤其是,化合物的用量在每公顷 10 克—5 公斤内变化。

为了实际应用于农业,使用含一种或多种通式 I 化合物的组合物通常是有益的。

因此,本发明的另外一种技术方案还包括一种杀菌组合物,含有作为活性组分的通式 I 化合物和农业上可接受的载体,组合物中活性组分的重量百分含量为 0.5-90%。

组合物的使用形式可以是干粉、可湿性粉剂、乳油、微乳剂、糊剂、颗粒剂、溶液、悬浮剂等;组合物类型的选择取决于具体的应用。

组合物是以已知方式制备的,例如任选在表面活性剂的存在下,通过用溶剂介质和/或固体稀释剂稀释或溶解活性物质。

可用的固体稀释剂或载体是例如:二氧化硅、高岭土、膨润土、滑石、硅藻土、白云石、碳酸钙、氧化镁、白垩、粘土、合成硅酸盐、硅镁土、海泡石。

除水以外,可用的液体稀释剂是例如芳族有机溶剂(二甲苯或烷基苯的混合物、氯苯等),石蜡(石油馏分),醇类(甲醇、丙醇、丁醇、辛醇、甘油),酯类(乙酸乙酯、乙酸异丁酯等),酮类(环己酮、丙酮、苯乙酮、异佛尔酮、乙基戊基酮等),酰胺类(*N,N*-二甲基甲酰胺、*N*-甲基吡咯烷酮等)。

可用的表面活性剂是烷基磺酸盐、烷基芳基磺酸盐、聚氧乙烯烷基酚、山梨醇的聚氧乙烯酯、木质素磺酸盐等的钠、钙、三乙基胺或三乙醇胺盐。

组合物还可含特殊的添加剂用于特定的目的,例如粘合剂如阿拉伯胶、聚乙烯醇、聚乙烯吡咯烷酮等。

上述组合物中活性成分的浓度可根据活性成分、其使用目的、环境条件和采用的制剂类型而在宽范围内改变。通常,活性成分的浓度范围是 1-90%,优选 5-50%。

如果需要,可以向组合物中添加能与通式 I 化合物兼容的其他活性成分,例如其他杀真菌剂、杀虫剂/杀螨剂、植物生长调节剂、抗生素、除草剂、肥料。

几种剂型的配制方法举例如下:

悬浮剂的配制:常用配方中活性组分含量为 5%-35%。以水为介质,将原药、分散剂、助悬剂和抗冻剂等加入砂磨机中,进行研磨,制成悬浮剂。

水乳剂的配制:将原药、溶剂和乳化剂加在一起,使溶解成均匀油相。将水、抗冻剂等混合一起,成为均一水相。在高速搅拌下,将水相加入到油相或将油相加入到水相,形成分散性良好的水乳剂。本发明的水乳剂活性组分含量一般为 5%-15%。为制备浓乳剂,本发明的化合物可溶解于一种或数种混合溶剂,再加入乳化剂来增强化合物在水中的分散效果。

可湿性粉剂的配制：按配方要求，将原药、各种表面活性剂及固体稀释剂等充分混合，经超细粉碎机粉碎后，即得到预定含量（例如 10%-40%）的可湿性粉剂产品。为制备适于喷洒用的可湿性粉剂，本发明的化合物可以和研细的固体粉末如粘土、无机硅酸盐、碳酸盐以及润湿剂、粘合剂和/或分散剂组成混合物。

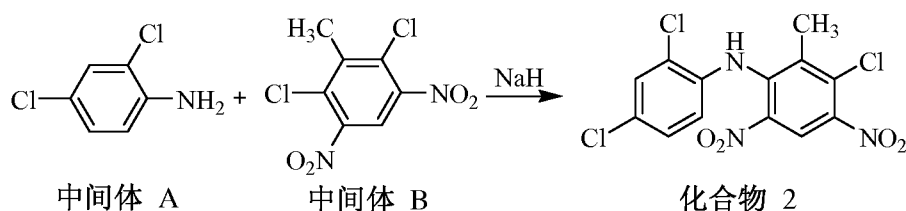
5 水分散性粒剂的配制：将原药和粉状固体稀释剂、润湿展着剂及粘合剂等进行混合粉碎，再加水捏合后，加入装有 10 至 100 目筛网的造粒机中进行造粒，然后再经干燥、筛分(按筛网范围)。也可将原药、分散剂、崩解剂和润湿剂及固体稀释剂加入砂磨机中，以水为介质研磨，制成悬浮剂，然后进行喷雾干燥造粒，通常配制含量为 20%-30% 颗粒状产品。

10 具体实施方式

以下具体实施例用来进一步说明本发明，但本发明绝非限于这些例子。（除另有注明外，所用原料均有市售）

合成实施例

实例 1：化合物 2 的制备



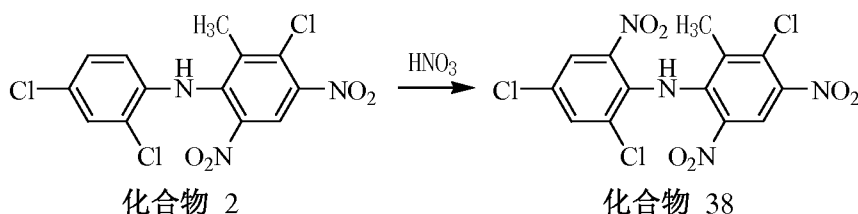
15

将 0.81g (0.005mol) 2,4-二氯苯胺分批加入到 0.4g (0.01mol) 60%的氢化钠的 20mL 四氢呋喃悬浮液中，加完后室温搅拌 30min，向其中滴入 1.56g (0.006mol) 2,6-二氯-3,5-二硝基甲苯的 30mL 四氢呋喃溶液，约 30min 滴加完，继续室温搅拌 5 小时。TLC 监测反应完毕后，将反应液过滤，滤液减压脱溶，柱层析(洗脱剂为乙酸乙酯与石油醚（沸程 60-90℃），体积比为 1:20)纯化得化合物 2，黄色固体 1.37g，熔点 136-137℃。

20

¹H-NMR (300MHz, 内标 TMS, 溶剂 CDCl₃) δ(ppm): 2.14(s, 3H), 6.53(d, 1H), 7.17(d, 1H), 7.49(s, 1H), 8.68(s, 1H), 8.93(s, 1H)。

实例 2：化合物 38 的制备



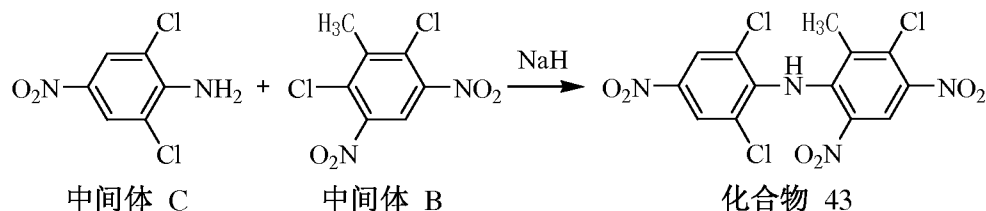
25

将 0.56g (0.0015mol) 化合物 2 溶于 5mL 浓硫酸（96%，下同）中并冷却至 0℃，将 0.15g 发烟硝酸（95%）和 3mL 浓硫酸混合均匀后加入反应瓶，继续搅拌 5min，TLC 监测反应完毕，将反应液倒入冰水中，有固体析出，过滤，用水冲洗滤饼，干燥，得化合物 38，棕色固体 0.59g，熔点 156-158℃。

30

¹H-NMR (300MHz, 内标 TMS, 溶剂 CDCl₃) δ(ppm): 2.09(s, 3H), 7.66(s, 1H), 8.01(s, 1H), 8.60(s, 1H), 9.75(s, 1H)。

实例 3：化合物 43 的制备



将 0.83g (0.004mol) 2,6-二氯-4-硝基苯胺分批加入到 0.32g (0.008mol) 60%的氢化钠的 10mL N,N-二甲基甲酰胺 (DMF) 悬浮液中, 加完后室温下搅拌 30min, 然后在 30min 内分批加入 1.20g (0.0048mol) 2,6-二氯-3,5-二硝基甲苯, 室温下继续反应 3 小时。TLC 监测反应完毕后, 将反应液倒入 50mL 饱和食盐水中, 乙酸乙酯萃取, 萃取液用无水硫酸镁干燥减压脱溶, 柱层析(洗脱剂为乙酸乙酯与石油醚(沸程 60-90℃), 体积比为 1:10) 纯化得化合物 43, 黄色固体 1.20g, 熔点 157-158℃。

$^1\text{H-NMR}$ (300MHz, 内标 TMS, 溶剂 CDCl_3) δ (ppm): 2.02(s, 3H), 8.29(s, 2H), 8.65(s, 1H), 8.95(s, 1H)。

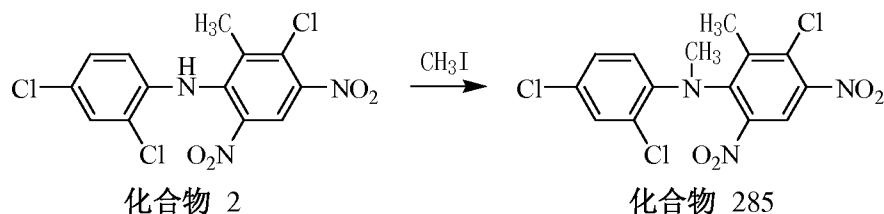
实例 4: 化合物 89 的制备



按照实例 3 的方法制得中间体 M, 再按照实例 2 的方法, 将 M 硝化得到化合物 89, 红棕色固体, 熔点 136-138℃。

$^1\text{H-NMR}$ (300MHz, 内标 TMS, 溶剂 CDCl_3) δ (ppm): 2.41(s, 3H), 8.50(s, 1H), 8.72(s, 1H), 10.10(s, 1H)。

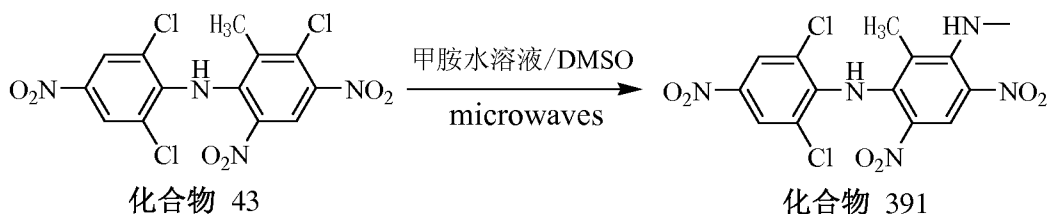
实例 5: 化合物 285 的制备



将 0.38g (0.001mol) 化合物 2 加入到 0.10g (0.0025 mol) 60%的氢化钠的 10mL DMF 悬浮液中, 搅拌 1 小时, 加入 0.43g (0.003mol) 碘甲烷, 反应 5 小时。TLC 监测反应完毕后, 将反应液倒入 50mL 饱和食盐水中, 乙酸乙酯萃取, 萃取液用无水硫酸镁干燥, 减压脱溶, 柱层析(洗脱剂为乙酸乙酯与石油醚(沸程 60-90℃), 体积比为 1:10) 纯化得化合物 285, 黄色固体 0.15g, 熔点 142-144℃。

$^1\text{H-NMR}$ (300MHz, 内标 TMS, 溶剂 CDCl_3) δ (ppm): 2.54(s, 3H), 3.31(s, 3H), 7.09(d, 1H), 7.25(d, 2H), 8.04(s, 1H)。

实例 6: 化合物 391 的制备



取 0.42g 化合物 43 (0.001mol) 于微波反应瓶中, 用 2.5mL 的二甲基亚砜 (DMSO) 将其溶解, 加入 25% 的甲胺水溶液 1mL 后盖上盖子, 放入 Biotage 微波合成仪中, 在 150℃ 下反应 40min。将反应液倒入 50mL 饱和食盐水中, 乙酸乙酯萃取, 萃取液用无水硫酸镁干燥, 减压脱溶, 柱层析(洗脱剂为乙酸乙酯与石油醚(沸程 60-90℃), 体积比为 1:20)纯化得化合物 391, 黄色固体 0.25g, 熔点 218-219℃。

$^1\text{H-NMR}$ (300MHz, 内标 TMS, 溶剂 CDCl_3) δ (ppm): 1.70(s, 3H), 3.09(d, 3H), 8.25(d, 1H), 8.31(s, 2H), 9.12(s, 1H), 9.58(s, 1H)。

本发明的其他化合物可以参照以上实例制备。

部分化合物的物性数据及核磁数据($^1\text{H-NMR}$, 300MHz, 内标 TMS, ppm)如下:

化合物 1: 熔点 136-138℃。 δ (CDCl_3): 2.12(s, 3H), 7.21(m, 2H), 7.26(m, 1H), 8.72(s, 1H), 9.00(s, 1H)。

化合物 4: 熔点 142-143℃。 δ (CDCl_3): 2.20(s, 3H), 6.59(s, 1H), 7.58(s, 1H), 8.67(s, 1H), 8.80(s, 1H)。

化合物 5: 熔点 160-162℃。 δ (CDCl_3): 1.95(s, 3H), 7.41(s, 2H), 8.72(s, 1H), 9.19(s, 1H)。

化合物 7: 熔点 184-186℃。 δ (CDCl_3): 2.22(s, 3H), 6.87(d, 2H), 7.62(d, 2H), 8.66(s, 1H), 8.93(s, 1H)。

化合物 8: 熔点 172-174℃。 δ (DMSO): 2.34(s, 3H), 6.83(d, 2H), 8.06(d, 2H), 8.64(s, 1H), 9.49(s, 1H)。

化合物 9: 熔点 185-186℃。 δ (CDCl_3): 2.41(s, 3H), 6.56(d, 1H), 8.31(d, 1H), 8.52(s, 1H), 9.23(s, 1H), 10.59(s, 1H)。

化合物 10: 红色油状物。 δ (CDCl_3): 2.27(s, 3H), 8.52(s, 1H), 9.09(s, 2H), 10.93(s, 1H)。

化合物 12: 熔点 91-94℃。 δ (CDCl_3): 2.14(s, 3H), 6.91(d, 2H), 7.21(d, 2H), 8.71(s, 1H), 9.20(s, 1H)。

化合物 28: 熔点 158-160℃。 δ (CDCl_3): 2.10(s, 3H), 6.83(d, 4H), 7.12(m, 2H), 7.34(m, 4H), 8.56(s, 1H)。

化合物 31: 熔点 106-108℃。 δ (CDCl_3): 2.22(s, 3H), 6.55(d, 1H), 7.43(d, 1H), 7.75(s, 1H), 8.65(s, 1H), 8.87(s, 1H)。

化合物 32: 熔点 191-193℃。 δ (CDCl_3): 2.29(s, 3H), 6.48(d, 1H), 8.06(d, 1H), 8.41(s, 1H), 8.62(s, 1H), 8.79(s, 1H)。

化合物 33: 熔点 206-208℃。 δ (CDCl_3): 2.25(s, 3H), 6.48(d, 1H), 7.47(d, 1H), 7.77(s, 1H), 8.62(s, 1H), 8.80(s, 1H)。

化合物 34: 熔点 121-123℃。 δ (CDCl_3): 2.02(s, 3H), 2.40(s, 3H), 6.53(d, 1H), 7.10(d, 1H), 7.27(s, 1H), 8.74(s, 1H), 9.03(s, 1H)。

化合物 36: 熔点 204-205℃。 δ (CDCl_3): 2.31(s, 3H), 6.48(d, 1H), 7.43(d, 1H), 8.26(s, 1H), 8.54(s, 1H), 10.36(s, 1H)。

化合物 39: 熔点 148-150℃。 δ (CDCl_3): 2.07(s, 3H), 7.53(s, 1H), 7.72(s, 1H), 8.71(s, 1H), 8.97(s, 1H)。

化合物 41: 熔点 154-156°C。δ(CDCl₃): 2.21(s, 3H), 7.20(m, 1H), 7.80(m, 1H), 8.59(s, 1H), 9.94(s, 1H)。

化合物 42: 熔点 140-142°C。δ(CDCl₃): 2.17(s, 3H), 7.19(d, 2H), 8.71(s, 1H), 8.94(s, 1H)。

5 化合物 44: 熔点 143-144°C。δ(CDCl₃): 1.98(s, 3H), 7.66(s, 2H), 8.70(s, 1H), 9.10(s, 1H)。

化合物 45: 熔点 180-182°C。δ(CDCl₃): 1.99(s, 3H), 7.69(s, 2H), 8.67(s, 1H), 9.00(s, 1H)。

10 化合物 47: 熔点 241-243°C。δ(CDCl₃): 1.97(s, 3H), 7.83(s, 2H), 8.69(s, 1H), 9.11(s, 1H)。

化合物 51: 熔点 259-261°C。δ(CDCl₃): 2.38(s, 3H), 6.54(d, 1H), 7.70(d, 1H), 8.50(s, 1H), 8.62(s, 1H), 10.51(s, 1H)。

化合物 61: 熔点 160-162°C。δ(CDCl₃): 2.18(s, 3H), 7.88(d, 1H), 8.32(d, 1H), 8.55(s, 1H), 9.97(s, 1H)。

15 化合物 62: 熔点 169-171°C。δ(CDCl₃): 2.26(s, 3H), 8.50(d, 2H), 8.99(s, 1H), 10.14(s, 1H)。

化合物 63: 熔点 204-206°C。δ(CDCl₃): 2.23(s, 3H), 7.87(s, 1H), 8.38(s, 1H), 8.51(s, 1H), 10.00(s, 1H)。

20 化合物 67: 熔点 187-190°C。δ(CDCl₃): 2.18(s, 3H), 8.23(s, 2H), 8.57(s, 1H), 10.39(s, 1H)。

化合物 69: 熔点 93-95°C。δ(CDCl₃): 2.19(s, 3H), 8.14(s, 2H), 8.56(s, 1H), 10.42(s, 1H)。

化合物 77: 橘红色油状物。δ(DMSO): 2.33(s, 3H), 6.92(d, 1H), 7.26(s, 1H), 7.78(d, 1H), 8.63(s, 1H), 9.54(s, 1H)。

25 化合物 78: 熔点 204-206°C。δ(DMSO): 2.32(s, 3H), 7.03(s, 1H), 8.73(s, 1H), 8.86(s, 1H), 10.40(s, 1H)。

化合物 79: 熔点 125-127°C。δ(CDCl₃): 1.94(s, 3H), 7.53(s, 2H), 8.75(s, 1H), 9.29(s, 1H)。

30 化合物 81: 熔点 160-161°C。δ(CDCl₃): 2.13(s, 3H), 2.54(s, 3H), 6.40(d, 1H), 7.19(d, 1H), 8.68(s, 1H), 8.96(s, 1H)。

化合物 83: 熔点 110-112°C。δ(CDCl₃): 2.03(s, 3H), 2.50(s, 3H), 6.50(d, 1H), 7.05(t, 1H), 7.24(d, 1H), 8.73(s, 1H), 9.06(s, 1H)。

化合物 84: 熔点 133-135°C。δ(CDCl₃): 2.03(s, 3H), 2.50(s, 3H), 6.53(d, 1H), 7.06(t, 1H), 7.21(d, 1H), 8.74(s, 1H), 9.08(s, 1H)。

35 化合物 86: 熔点 158-161°C。δ(CDCl₃): 2.16(s, 3H), 2.61(s, 3H), 6.47(d, 1H), 7.67(d, 1H), 8.69(s, 1H), 8.85(s, 1H)。

化合物 88: 熔点 172-175°C。δ(DMSO): 2.32(s, 3H), 8.49(s, 1H), 8.68(s, 2H), 9.50(s, 1H)。

40 化合物 90: 熔点 127-129°C。δ(CDCl₃): 2.36(s, 3H), 6.55(s, 1H), 8.40(s, 1H), 8.54(s, 1H), 10.31(s, 1H)。

化合物 91: 熔点 169-171°C。δ(CDCl₃): 2.32(s, 3H), 6.42(s, 1H), 8.20(s, 1H), 8.60(s, 1H), 8.62(s, 1H)。

化合物 96: 熔点 159-162°C。δ(CDCl₃): 2.16(s, 3H), 8.23(s, 1H), 8.63(s, 1H), 8.91(s, 1H)。

化合物 97: 熔点 133-135°C。δ(CDCl₃): 2.07(s, 3H), 7.70(s, 1H), 8.69(s, 1H), 9.22(s, 1H)。

化合物 101: 熔点 96-97°C。δ(CDCl₃): 2.21(s, 3H), 5.08(m, 1H), 6.59(s, 1H), 7.49(s, 1H), 8.66(s, 1H), 8.78(s, 1H)。

5 化合物 102: 熔点 192-194°C。δ(CDCl₃): 2.20(s, 3H), 7.05(s, 2H), 8.04(s, 1H), 8.22(s, 1H), 9.07(s, 1H), 9.43(s, 1H)。

化合物 106: 熔点 112-114°C。δ(CDCl₃): 2.18(s, 3H), 6.38(s, 1H), 7.38(d, 1H), 7.50(s, 1H), 7.97(d, 1H), 8.11(s, 1H)。

10 化合物 109: 熔点 146-148°C。δ(CDCl₃): 2.19(s, 3H), 6.70(d, 2H), 7.36(d, 1H), 7.53(d, 2H), 7.96(d, 1H), 8.20(s, 1H)。

化合物 110: 熔点 136-138°C。δ(CDCl₃): 2.22(s, 3H), 6.70(d, 2H), 7.41(d, 1H), 8.00(d, 1H), 8.16(d, 2H), 8.22(s, 1H)。

化合物 113: 熔点 72-74°C。δ(CDCl₃): 2.12(s, 3H), 6.75(d, 2H), 7.12(d, 2H), 7.25(d, 1H), 7.98(d, 1H), 8.46(s, 1H)。

15 化合物 116: 红色油状物。δ(CDCl₃): 2.02(s, 3H), 2.38(s, 3H), 6.34(d, 1H), 7.00(d, 1H), 7.18(m, 2H), 7.98(d, 1H), 8.30(s, 1H)。

化合物 120: 棕色油状物。δ(CDCl₃): 1.92(s, 3H), 7.22(d, 1H), 7.58(s, 2H), 7.93(d, 1H), 8.39(s, 1H)。

20 化合物 126: 熔点 158-160°C。δ(CDCl₃): 2.30(s, 3H), 6.47(d, 1H), 7.59(m, 2H), 7.94(d, 1H), 8.60(s, 1H), 10.21(s, 1H)。

化合物 136: 熔点 136-138°C。δ(CDCl₃): 2.22(s, 3H), 6.75(d, 1H), 7.03(s, 1H), 7.45(d, 1H), 7.67(d, 1H), 7.99(d, 1H), 8.16(s, 1H)。

化合物 347: 熔点 134-136°C。δ(CDCl₃): 1.79(s, 3H), 3.96(s, 3H), 8.29(s, 2H), 8.74(s, 1H), 9.18(s, 1H)。

25 化合物 369: 熔点 132-134°C。δ(CDCl₃): 2.11(s, 3H), 2.39(s, 3H), 8.29(s, 2H), 8.47(s, 1H), 8.95(s, 1H)。

化合物 413: 熔点 178-180°C。δ(CDCl₃): 1.71(s, 3H), 2.86(s, 6H), 8.29(s, 2H), 8.66(s, 1H), 9.45(s, 1H)。

30 化合物 457: 熔点 126-128°C。δ(CDCl₃): 1.83(s, 3H), 4.42(q, 2H), 8.30(s, 2H), 8.85(s, 1H), 9.20(s, 1H)。

化合物 501: 熔点 151-153°C。δ(CDCl₃): 1.99(s, 3H), 8.31(d, 1H), 8.47(d, 1H), 8.66(s, 1H), 9.00(s, 1H)。

化合物 502: 熔点 151-154°C。δ(CDCl₃): 1.97(s, 3H), 8.49(s, 2H), 8.68(s, 1H), 9.03(s, 1H)。

35 化合物 503: 熔点 132-134°C。δ(CDCl₃): 1.95(s, 3H), 3.96(s, 3H), 8.05(s, 2H), 8.70(s, 1H), 9.13(s, 1H)。

化合物 504: 熔点 135-137°C。δ(CDCl₃): 2.16(s, 3H), 7.95(dd, 1H), 8.26(t, 1H), 8.63(s, 1H), 8.82(s, 1H)。

40 化合物 505: 熔点 131-132°C。δ(CDCl₃): 2.10(s, 3H), 6.99(t, 2H), 7.17(m, 1H), 8.72(s, 1H), 8.98(s, 1H)。

化合物 506: 熔点 148-150°C。δ(CDCl₃): 2.12(s, 3H), 7.04(d, 2H), 8.70(s, 1H), 8.87(s, 1H)。

化合物 507: 熔点 140-142°C。δ(CDCl₃): 2.58(s, 3H), 3.30(s, 3H), 8.38(s, 1H), 8.57(s, 2H)。

化合物 508: $\delta(\text{CDCl}_3)$: 1.94(s, 3H), 3.03(d, 3H), 7.78(s, 2H), 8.70(s, 1H), 9.14(s, 1H)。

化合物 509: 熔点 216-218 $^{\circ}\text{C}$ 。 $\delta(\text{CDCl}_3)$: 1.56(s, 3H), 3.04(m, 6H), 7.80(s, 2H), 8.18(s, 1H), 9.13(s, 1H), 9.58(s, 1H)。

化合物 510: 熔点 138-140 $^{\circ}\text{C}$ 。 $\delta(\text{CDCl}_3)$: 2.58(s, 3H), 3.37(s, 3H), 7.23(d, 1H), 7.48(s, 1H), 7.57(d, 1H), 8.08(s, 1H)。

化合物 511: 熔点 216-219 $^{\circ}\text{C}$ 。 $\delta(\text{CDCl}_3)$: 2.30(s, 3H), 7.88(s, 2H), 8.48(s, 1H), 8.85(s, 1H)。

化合物 521: 熔点 146-148 $^{\circ}\text{C}$ 。 $\delta(\text{CDCl}_3)$: 1.86(s, 3H), 2.40(s, 3H), 7.18(m, 2H), 7.28(m, 1H), 8.80(s, 1H), 9.52(s, 1H)。

化合物 522: 熔点 137-139 $^{\circ}\text{C}$ 。 $\delta(\text{CDCl}_3)$: 1.91(s, 3H), 2.31(s, 3H), 8.10(s, 1H), 8.21(s, 1H), 8.73(s, 1H), 9.20(s, 1H)。

制剂实施例

各组分加入量均为重量百分含量。制剂中活性组分可以选自本发明通式 I 中的任意化合物, 经折百后计量加入。

15 实施例 7: 30%可湿性粉剂

化合物 43	30%
十二烷基硫酸钠	2%
木质素磺酸钠	3%
萘磺酸甲醛缩合物	5%
轻质碳酸钙	补足至 100%

将化合物及其他组分充分混合, 经超细粉碎机粉碎后, 即得到 30%的可湿性粉剂产品。

实施例 8: 40%浓悬浮剂

化合物 38	40%
乙二醇	10%
壬基苯酚聚乙二醇醚	6%
木质素磺酸钠	10%
羧甲基纤维素	1%
37%甲醛水溶液	0.2%
75%硅油水乳液	0.8%
水	补足至 100%

化合物及其他组分充分混合, 由此得到的浓悬浮剂, 用水稀释所得悬浮剂可得到任何所需浓度的稀释液。

实施例 9: 60%水分散性粒剂

化合物 38	60%
萘磺酸钠甲醛缩合物	12%
N-甲基-N-油酰基-牛磺酸钠	8%
聚乙烯吡咯烷酮	2%
羧甲基纤维素	2%
高岭土	补足至 100%

将化合物及其他组分混合粉碎, 再加水捏合后, 加入 10-100 目筛网的造粒机中进行造粒, 然后再经干燥、筛分(按筛网范围)。

生物活性测定

本发明化合物对农业领域中的多种病菌都表现出很好的活性, 目前未显示出除草

活性。用本发明化合物样品对植物的多种真菌病害进行了离体抑菌活性或活体保护效果试验。杀菌活性测定结果见以下各实例。

实例10：离体杀菌活性测定

测定方法如下：

5 采用高通量筛选方法，即将待测化合物样品用适合的溶剂（溶剂的种类如丙酮、甲醇、DMF等，并且依据其对样品的溶解能力而选择。）溶解，配制成所需浓度待测液。在超净工作环境下，将待测液加入到96孔培养板的微孔中，再将病原菌繁殖体悬浮液加入其中，处理后的培养板放置在恒温培养箱中培养。24小时后进行调查，调查时目测病原菌繁殖体萌发或生长情况，并根据对照处理的萌发或生长情况，评价化合物抑菌活性。

部分化合物的离体抑菌活性（以抑制率表示）测试结果如下：

对水稻稻瘟病菌的抑制率：

15 药液浓度为25mg/L时，化合物2、4、5、7、8、9、10、12、28、32、36、38、39、41、42、43、44、45、47、51、62、63、67、69、77、78、79、83、84、86、88、89、90、91、96、97、102、109、110、116、126、136、347、369、413、457、501、502、503、504、506、507等的抑制率为100%；

药液浓度为2.8mg/L时，化合物5、9、12、32、38、39、41、42、43、44、45、51、62、63、67、69、77、78、86、89、90、91、96、97、126、347、369、413、457、501、502、503、504、506等的抑制率为100%，化合物2、4、8、36、79、88等的抑制率为80%；

20 药液浓度为0.3mg/L时，化合物38、39、42、43、44、45、67、91、97、347、369、457、501、502、504等的抑制率为100%，化合物413等的抑制率为80%；

药液浓度为0.03mg/L时，化合物42、369、504等的抑制率为100%，化合物43、45、347、501等的抑制率为80%。

对黄瓜灰霉病菌的抑制率：

25 药液浓度为25mg/L时，化合物38、39、42、43、44、45、62、63、67、69、78、88、89、90、91、96、97、457等的抑制率均为100%；

药液浓度为2.8mg/L时，化合物38、39、42、43、44、45、62、63、67、69、78、89、91、97、457等的抑制率为100%，化合物88、96等的抑制率为80%；

30 药液浓度为0.3mg/L时，化合物42、43、45、457等的抑制率为100%，化合物38、39、67、97等的抑制率为80%；

药液浓度为0.03mg/L时，化合物42等的抑制率为100%。

实例11：活体保护活性测定

测定方法如下：

35 采用活体盆栽测定方法，即将待测化合物样品用少量溶剂（溶剂的种类如丙酮、甲醇、DMF等，并且依据其对样品的溶解能力而选择，溶剂量与喷液量的体积比等于或小于0.05）溶解，用含有0.1%吐温80的水稀释，配制成所需浓度待测液。在作物喷雾机上，将待测液喷施于病害寄主植物上（寄主植物为在温室内培养的标准盆栽苗），24小时后进行病害接种。依据病害特点，将需要控温保湿培养的病态植物接种后放在人工气候室中培养，待病害完成侵染后，移入温室培养，将不需要保湿培养的病态植物直接40 在温室内接种并培养。待对照充分发病后（通常为一周时间）进行化合物防病效果评估。

部分化合物的活体保护活性测试结果如下：

对黄瓜霜霉病的活体保护活性：

药液浓度为400mg/L时，化合物5、9、10、32、38、39、43、44、45、62、63、67、69、77、78、88、89、91、96、413、501、522等的保护活性均为100%；化合物41、86、

391、502、503、504、507等的保护活性均大于90%；

药液浓度为100mg/L时，化合物5、9、10、32、38、39、43、44、45、62、63、67、69、78、88、89等的保护活性均达到100%；化合物77、91、96等的保护活性均在95%以上；化合物41、86、504等的保护活性均不低于85%；

5 药液浓度为50mg/L时，化合物9、38、39、43、44、63、67、69、78、88等的保护活性均达到100%；化合物62的保护活性为98%；化合物32、45、91等的保护活性均不低于70%；

药液浓度为12.5mg/L时，化合物43、63、78等的保护活性均为100%；化合物38、44、67、91等的保护活性均不低于80%。

10 对玉米锈病的活体保护活性：

药液浓度为400mg/L时，化合物2、12、32、34、38、41、42、43、44、63、67、78、84、89、102、347、502等的保护活性均为100%，化合物36、88、136、369、413、501、503、504、505等的保护活性均不低于95%，化合物4、39、69、81、110、116、120、391等对的保护活性均不低于80%；

15 药液浓度为100mg/L时，化合物43、44、78、347、369、502等的保护活性均为100%，化合物34、67、84、88、413、501等的保护活性均不低于80%；

药液浓度为25mg/L时，化合物347、369等的活性均为100%，化合物34、44、88、502等的活性均不低于60%；

药液浓度为6.25mg/L时，化合物347等的活性为100%，化合物369等的活性为85%。

20 对小麦白粉病的活体保护活性：

药液浓度为400mg/L时，化合物63等的保护活性为100%，化合物43、45、67、90等的保护活性均不低于80%；

对黄瓜炭疽病的活体保护活性：

药液浓度为400mg/L时，化合物43、44、78等的保护活性均为100%。

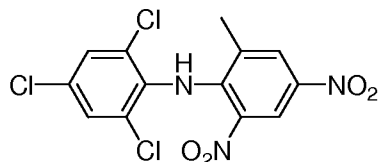
25 实例12：部分化合物及对照药剂的测试结果

进行了部分化合物与对照药剂及中间体的活性对比实验，测试结果见表7-表11（表中“/”表示未测试）。

表7 对黄瓜霜霉病的活体保护活性

化合物编号	保护活性(%)		
	50 mg/L	12.5 mg/L	3.125mg/L
38	100	80	65
43	100	100	90
44	100	85	45
45	80	65	55
67	100	80	40
69	100	70	40
78	100	100	60
91	95	80	75
中间体 B	0	0	0
中间体 C	0	0	0
二苯胺	0	0	0
氟啶胺	100	95	40
烯酰吗啉	100	80	35
对照化合物 ACS	0	0	0

其中对照化合物ACS为ACS Symposium Series(1992), 504(Synth. Chem. Agrochem. III), 341-48中报道的化合物, 结构式如下:



对照化合物ACS

5

表8 对玉米锈病的活体保护活性

化合物编号	保护活性(%)		
	100 mg/L	25 mg/L	6.25 mg/L
34	80	75	20
38	70	20	0
44	75	60	15
84	90	30	0
88	90	60	0
347	100	100	100
369	100	100	85
413	85	30	0
501	85	50	30
502	100	60	20
氟啶胺	90	30	10
对照化合物 ACS	0	0	0

表9 对水稻稻瘟病菌和黄瓜灰霉病菌的抑制率

化合物编号	对水稻稻瘟病菌抑制率(%)		对黄瓜灰霉病菌抑制率(%)		
	0.3 mg/L	0.03 mg/L	0.3 mg/L	0.1 mg/L	0.03 mg/L
38	/	/	80	50	0
39	/	/	80	50	0
42	100	100	100	100	100
43	100	80	100	100	50
45	100	80	100	100	0
347	100	80	/	/	/
369	100	100	/	/	/
457	100	50	100	80	0
501	100	80	/	/	/
502	100	50	/	/	/
504	100	100	/	/	/
氟啶胺	100	50	100	80	0
对照化合物 ACS	0	0	0	0	0

表10 化合物5与对照化合物ACS活性对比数据

化合物编号	对黄瓜霜霉病保护活性(%)			对水稻稻瘟病菌抑制率(%)			
	100 mg/L	50 mg/L	25 mg/L	25 mg/L	8.3 mg/L	2.8 mg/L	0.9 mg/L
5	100	40	30	100	100	100	100
对照化合物 ACS	/	0	0	0	0	0	0

5

表11 化合物43与对照化合物氟啶胺活性对比数据

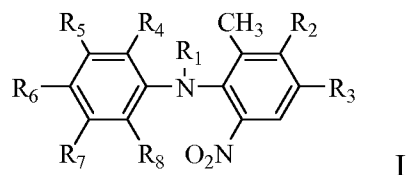
靶标	化合物	抑制率 (%)		
		10 mg/L	1 mg/L	0.1 mg/L
水稻纹枯病菌	化合物 43	100	95	74
	氟啶胺	97	83	69
玉米小斑病菌	化合物 43	100	100	54
	氟啶胺	100	92	41
黄瓜枯萎病菌	化合物 43	99	91	79
	氟啶胺	92	85	56
梨黑星病菌	化合物 43	100	99	87
	氟啶胺	94	89	47
棉花炭疽病菌	化合物 43	100	100	94
	氟啶胺	100	97	71
棉花黄萎病菌	化合物 43	100	100	82
	氟啶胺	100	96	46
油菜菌核病菌	化合物 43	100	100	88
	氟啶胺	100	97	57

10

15

权 利 要 求 书

1、一种取代二苯胺类化合物，如通式 I 所示：



5 式中：

R_1 选自氢、 C_1 - C_{12} 烷基、 C_3 - C_{12} 环烷基、卤代 C_1 - C_{12} 烷基、 C_1 - C_{12} 烷基羰基、卤代 C_1 - C_{12} 烷基羰基、 C_1 - C_{12} 烷氧基羰基、 C_1 - C_{12} 烷基氨基羰基、 C_1 - C_{12} 烷硫基、卤代 C_1 - C_{12} 烷硫基、 C_1 - C_{12} 烷基磺酰基、 C_1 - C_{12} 烷氧基 C_1 - C_{12} 烷基、 C_1 - C_{12} 烷氧基 C_1 - C_{12} 烷基羰基、 C_1 - C_{12} 烷氧基羰基 C_1 - C_{12} 烷基、 C_1 - C_{12} 烷基氨基硫基、 C_2 - C_{12} 二烷基氨基硫基或 $CO-X-CO_2R_9$ ，其中 X 选自 $(CHR_9)_n$ 、 $CR_9=CR_{10}$ 或 C_6H_4 ， $n=1-6$ ；

R_2 选自卤素、卤代 C_1 - C_{12} 烷基、 C_1 - C_{12} 烷氧基、卤代 C_1 - C_{12} 烷氧基、 C_1 - C_{12} 烷基氨基、卤代 C_1 - C_{12} 烷基氨基、 C_1 - C_{12} 烷硫基、卤代 C_1 - C_{12} 烷硫基、 C_1 - C_{12} 烷基磺酰基、 C_3 - C_{12} 环烷基、 C_2 - C_{12} 二烷基氨基、 C_3 - C_{12} 烯氧基、卤代 C_3 - C_{12} 烯氧基、 C_3 - C_{12} 炔氧基、卤代 C_3 - C_{12} 炔氧基、 C_1 - C_{12} 烷基羰基氧基、 C_1 - C_{12} 烷基羰基氨基、 C_1 - C_{12} 烷基磺酰基氧基、 C_1 - C_{12} 烷氧基 C_1 - C_{12} 烷氧基、 C_1 - C_{12} 烷氧基羰基 C_1 - C_{12} 烷氧基、未取代的或被 1-5 个 R_{11} 取代的下述基团：芳氧基、芳氨基、芳甲基氧基、芳甲基氨基、杂芳基氧基或杂芳基氨基，且当取代基的个数大于 1 时， R_{11} 可相同或不同；

R_3 选自氢、卤素、硝基、氰基、 $C(=O)NR_9R_{10}$ 、 $C(=S)NR_9R_{10}$ 、 C_1 - C_{12} 烷基氨基羰基、 C_1 - C_{12} 烷氧基羰基、卤代 C_1 - C_{12} 烷基或 C_1 - C_{12} 烷基磺酰基；

R_4 、 R_8 可相同或不同，分别选自氢、卤素、氰基、硝基、 $C(=O)NR_9R_{10}$ 、 C_1 - C_{12} 烷基、卤代 C_1 - C_{12} 烷基、 C_1 - C_{12} 烷氧基、卤代 C_1 - C_{12} 烷氧基、 C_2 - C_{12} 烯基、 C_2 - C_{12} 炔基、 C_1 - C_{12} 烷基磺酰基、 C_1 - C_{12} 烷基羰基、 C_1 - C_{12} 烷氧基羰基、 C_1 - C_{12} 烷氧基 C_1 - C_{12} 烷基、 C_1 - C_{12} 烷氧基羰基 C_1 - C_{12} 烷基、未取代的或被 1-5 个 R_{11} 取代的下述基团：芳基、芳甲基、芳氧基、芳氨基、芳基羰基、芳甲基羰基、芳氧基羰基、芳基氨基羰基或杂芳基氧基，且当取代基的个数大于 1 时， R_{11} 可相同或不同；

R_5 、 R_7 可相同或不同，分别选自氢、卤素、氰基、硝基、 $C(=O)NR_9R_{10}$ 、 C_1 - C_{12} 烷基、卤代 C_1 - C_{12} 烷基、 C_1 - C_{12} 烷氧基、卤代 C_1 - C_{12} 烷氧基、 C_1 - C_{12} 烷基氨基、卤代 C_1 - C_{12} 烷基氨基、 C_1 - C_{12} 烷硫基、卤代 C_1 - C_{12} 烷硫基、 C_2 - C_{12} 烯基、 C_2 - C_{12} 炔基、 C_1 - C_{12} 烷基磺酰基、 C_1 - C_{12} 烷基羰基、 C_1 - C_{12} 烷氧基羰基、 C_1 - C_{12} 烷氧基 C_1 - C_{12} 烷基、 C_1 - C_{12} 烷氧基羰基 C_1 - C_{12} 烷基、 C_1 - C_{12} 烷基羰基氧基、 C_1 - C_{12} 烷氧基羰基氧基、 C_1 - C_{12} 烷基氨基羰基氧基、 C_1 - C_{12} 烷基磺酰基氧基、 C_1 - C_{12} 烷氧基 C_1 - C_{12} 烷氧基、卤代 C_1 - C_{12} 烷氧基卤代 C_1 - C_{12} 烷氧基、 C_1 - C_{12} 烷氧基羰基 C_1 - C_{12} 烷氧基、未取代的或被 1-5 个 R_{11} 取代的下述基团：芳基、芳甲基、芳氧基、芳氨基、芳基羰基、芳甲基羰基、芳氧基羰基、芳基氨基羰基或杂芳基氧基，且当取代基的个数大于 1 时， R_{11} 可相同或不同；

R_6 选自氢、卤素、氰基、硝基、羧基、 $C(=O)NR_9R_{10}$ 、 C_1 - C_{12} 烷基、卤代 C_1 - C_{12} 烷基、 C_1 - C_{12} 烷氧基、卤代 C_1 - C_{12} 烷氧基、 C_2 - C_{12} 烯基、 C_2 - C_{12} 炔基、 C_1 - C_{12} 烷基磺酰基、 C_1 - C_{12} 烷基羰基、 C_1 - C_{12} 烷氧基羰基、 C_1 - C_{12} 烷氧基 C_1 - C_{12} 烷基、 C_1 - C_{12} 烷氧基羰基 C_1 - C_{12} 烷基、 C_1 - C_{12} 烷氧基 C_1 - C_{12} 烷氧基、卤代 C_1 - C_{12} 烷氧基卤代 C_1 - C_{12} 烷氧基、未取代的

或被 1-5 个 R_{11} 取代的下述基团：芳基、芳甲基、芳氧基、芳氨基、芳基羰基、芳甲基羰基、芳氧基羰基、芳基氨基羰基或杂芳基氧基，且当取代基的个数大于 1 时， R_{11} 可相同或不同；

但是， R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 不同时选自 H；

5 R_9 、 R_{10} 可相同或不同，分别选自氢或 C_1 - C_6 烷基；

R_{11} 选自卤素、硝基、氰基、 C_1 - C_6 烷基、卤代 C_1 - C_6 烷基、 C_1 - C_6 烷氧基、卤代 C_1 - C_6 烷氧基、 C_1 - C_6 烷硫基、 C_1 - C_6 烷基羰基、 C_1 - C_6 烷氧基羰基、 C_2 - C_6 烯基、卤代 C_2 - C_6 烯基、 C_3 - C_6 烯氧基、卤代 C_3 - C_6 烯氧基、 C_2 - C_6 炔基、卤代 C_2 - C_6 炔基、 C_3 - C_6 炔氧基、卤代 C_3 - C_6 炔氧基、卤代 C_1 - C_6 烷硫基、卤代 C_1 - C_6 烷基羰基、 C_1 - C_6 烷基氨基、卤代 C_1 - C_6 烷基氨基、 C_2 - C_8 二烷基氨基、 C_1 - C_6 烷基羰基氨基、卤代 C_1 - C_6 烷基羰基氨基、 C_1 - C_6 烷基氨基羰基或卤代 C_1 - C_6 烷基氨基羰基；

或通式 I 化合物的盐。

2、根据权利要求 1 所述的化合物，其特征在于：通式 I 中

15 R_1 选自氢、 C_1 - C_6 烷基、 C_3 - C_6 环烷基、 C_1 - C_6 烷基羰基、卤代 C_1 - C_6 烷基羰基、 C_1 - C_6 烷氧基羰基、 C_1 - C_6 烷硫基、卤代 C_1 - C_6 烷硫基、 C_1 - C_6 烷基磺酰基、 C_1 - C_6 烷氧基 C_1 - C_6 烷基、 C_1 - C_6 烷氧基 C_1 - C_6 烷基羰基、 C_1 - C_6 烷氧基羰基 C_1 - C_6 烷基、 C_1 - C_6 烷基氨基硫基、 C_2 - C_6 二烷基氨基硫基或 $CO-X-CO_2R_9$ ，其中 X 选自 $(CHR_9)_n$ 、 $CR_9=CR_{10}$ 或 C_6H_4 ， $n=1-3$ ；

20 R_2 选自卤素、 C_1 - C_6 烷氧基、卤代 C_1 - C_6 烷氧基、 C_1 - C_6 烷基氨基、卤代 C_1 - C_6 烷基氨基、 C_1 - C_6 烷硫基、卤代 C_1 - C_6 烷硫基、 C_1 - C_6 烷基磺酰基、 C_2 - C_6 二烷基氨基、 C_3 - C_6 烯氧基、卤代 C_3 - C_6 烯氧基、 C_3 - C_6 炔氧基、 C_1 - C_6 烷基羰基氧基、 C_1 - C_6 烷基羰基氨基、 C_1 - C_6 烷基磺酰基氧基、 C_1 - C_6 烷氧基 C_1 - C_6 烷氧基、 C_1 - C_6 烷氧基羰基 C_1 - C_6 烷氧基、未取代的或被 1-3 个 R_{11} 取代的下述基团：苯氧基、苯氨基、苄基氧基、苄基氨基、吡啶基氧基或吡啶基氨基；

25 R_3 选自氯、溴、氟、硝基、氰基、 $C(=O)NR_9R_{10}$ 、 $C(=S)NR_9R_{10}$ 、 CO_2CH_3 、三氟甲基或甲基磺酰基；

30 R_4 、 R_8 可相同或不同，分别选自氢、卤素、氰基、硝基、 $C(=O)NR_9R_{10}$ 、 C_1 - C_6 烷基、卤代 C_1 - C_6 烷基、 C_1 - C_6 烷氧基、卤代 C_1 - C_6 烷氧基、 C_2 - C_6 烯基、 C_2 - C_6 炔基、 C_1 - C_6 烷基磺酰基、 C_1 - C_6 烷基羰基、 C_1 - C_6 烷氧基羰基、 C_1 - C_6 烷氧基 C_1 - C_6 烷基、 C_1 - C_6 烷氧基羰基 C_1 - C_6 烷基、未取代的或被 1-4 个 R_{11} 取代的下述基团：苯氧基、苯氨基、苯基羰基、苄基羰基、苯氧基羰基、苯基氨基羰基或吡啶基氧基；

35 R_5 、 R_7 可相同或不同，分别选自氢、卤素、氰基、硝基、 $C(=O)NR_9R_{10}$ 、 C_1 - C_6 烷基、卤代 C_1 - C_6 烷基、 C_1 - C_6 烷氧基、卤代 C_1 - C_6 烷氧基、 C_1 - C_6 烷基氨基、卤代 C_1 - C_6 烷基氨基、 C_1 - C_6 烷硫基、卤代 C_1 - C_6 烷硫基、 C_2 - C_6 烯基、 C_2 - C_6 炔基、 C_1 - C_6 烷基磺酰基、 C_1 - C_6 烷基羰基、 C_1 - C_6 烷氧基羰基或 C_1 - C_6 烷氧基 C_1 - C_6 烷基；

40 R_6 选自氢、卤素、氰基、硝基、羧基、 $C(=O)NR_9R_{10}$ 、 C_1 - C_6 烷基、卤代 C_1 - C_6 烷基、卤代 C_1 - C_6 烷氧基、 C_2 - C_6 烯基、 C_2 - C_6 炔基、 C_1 - C_6 烷基磺酰基、 C_1 - C_6 烷基羰基、 C_1 - C_6 烷氧基羰基、 C_1 - C_6 烷氧基 C_1 - C_6 烷基、 C_1 - C_6 烷氧基羰基 C_1 - C_6 烷基、 C_1 - C_6 烷氧基 C_1 - C_6 烷氧基、未取代的或被 1-4 个 R_{11} 取代的下述基团：苯氧基、苯氨基、苯基羰基、苄基羰基、苯氧基羰基、苯氨基羰基或吡啶基氧基；

但是， R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 不同时选自 H；

R_9 、 R_{10} 可相同或不同，分别选自氢或 C_1 - C_3 烷基；

R_{11} 选自卤素、硝基、氰基、 C_1 - C_3 烷基、卤代 C_1 - C_3 烷基、 C_1 - C_3 烷氧基、卤代 C_1 - C_3 烷氧基、 C_1 - C_3 烷硫基、 C_1 - C_3 烷基羰基、 C_1 - C_3 烷氧基羰基、 C_1 - C_3 烷基氨基、 C_2 - C_6 二烷基氨基、 C_1 - C_3 烷基羰基氨基或 C_1 - C_3 烷基氨基羰基；

或通式 I 化合物的盐。

3、根据权利要求 2 所述的化合物，其特征在于：通式 I 中

R_1 选自氢、 C_1 - C_3 烷基、 C_3 - C_6 环烷基、 C_1 - C_3 烷基羰基、卤代 C_1 - C_3 烷基羰基、 C_1 - C_3 烷氧基羰基、卤代 C_1 - C_3 烷硫基、 C_1 - C_3 烷基磺酰基、 C_1 - C_3 烷氧基 C_1 - C_3 烷基、 C_1 - C_3 烷氧基 C_1 - C_3 烷基羰基、 C_1 - C_3 烷氧基羰基 C_1 - C_3 烷基、 C_1 - C_3 烷基氨基硫基、 C_2 - C_6 二烷基氨基硫基或 $CO-X-CO_2R_9$ ，其中 X 选自 $(CHR_9)_n$ 、 $CR_9=CR_{10}$ 或 C_6H_4 ， $n=1-3$ ；

R_2 选自氯、溴、氟、 C_1 - C_3 烷氧基、卤代 C_1 - C_3 烷氧基、 C_1 - C_3 烷基氨基、卤代 C_1 - C_3 烷基氨基、 C_1 - C_3 烷硫基、卤代 C_1 - C_3 烷硫基、 C_1 - C_3 烷基磺酰基、 C_2 - C_6 二烷基氨基、 C_3 - C_4 烯氧基、卤代 C_3 - C_4 烯氧基、 C_3 - C_4 炔氧基、 C_1 - C_3 烷基羰基氧基、 C_1 - C_3 烷基羰基氨基、 C_1 - C_3 烷基磺酰基氧基、 C_1 - C_3 烷氧基 C_1 - C_3 烷氧基、 C_1 - C_3 烷氧基羰基 C_1 - C_3 烷氧基、未取代的或被 1-3 个 R_{11} 取代的下述基团：苯氧基、苯氨基、苄基氧基、苄基氨基、吡啶基氧基或吡啶基氨基；

R_3 选自硝基；

R_4 、 R_8 可相同或不同，分别选自氢、氯、溴、氟、氰基、硝基、 $C(=O)NR_9R_{10}$ 、 C_1 - C_3 烷基、卤代 C_1 - C_3 烷基、 C_1 - C_3 烷氧基、卤代 C_1 - C_3 烷氧基、 C_2 - C_3 烯基、 C_2 - C_3 炔基、 C_1 - C_3 烷基磺酰基、 C_1 - C_3 烷基羰基、 C_1 - C_3 烷氧基羰基、 C_1 - C_3 烷氧基 C_1 - C_3 烷基、 C_1 - C_3 烷氧基羰基 C_1 - C_3 烷基、未取代的或被 1-3 个 R_{11} 取代的下述基团：苯氧基、苯氨基、苯基羰基、苄基羰基、苯氧基羰基、苯基氨基羰基或吡啶基氧基；

R_5 、 R_7 可相同或不同，分别选自氢、氯、溴、氟、氰基、硝基、 $C(=O)NR_9R_{10}$ 、 C_1 - C_3 烷基、卤代 C_1 - C_3 烷基、 C_1 - C_3 烷氧基、卤代 C_1 - C_3 烷氧基、 C_1 - C_3 烷基氨基、卤代 C_1 - C_3 烷基氨基、 C_1 - C_3 烷硫基、卤代 C_1 - C_3 烷硫基、 C_2 - C_3 烯基、 C_2 - C_3 炔基、 C_1 - C_3 烷基磺酰基、 C_1 - C_3 烷基羰基、 C_1 - C_3 烷氧基羰基或 C_1 - C_3 烷氧基 C_1 - C_3 烷基；

R_6 选自氢、氯、溴、氟、氰基、硝基、羧基、 $C(=O)NR_9R_{10}$ 、 C_1 - C_3 烷基、卤代 C_1 - C_3 烷基、卤代 C_1 - C_3 烷氧基、 C_2 - C_3 烯基、 C_2 - C_3 炔基、 C_1 - C_3 烷基磺酰基、 C_1 - C_3 烷基羰基、 C_1 - C_3 烷氧基羰基、 C_1 - C_3 烷氧基 C_1 - C_6 烷基、 C_1 - C_3 烷氧基羰基 C_1 - C_3 烷基、 C_1 - C_3 烷氧基 C_1 - C_3 烷氧基、未取代的或被 1-3 个 R_{11} 取代的下述基团：苯氧基、苯氨基、苯基羰基、苄基羰基、苯氧基羰基、苯氨基羰基或吡啶基氧基；

但是， R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 不同时选自 H；

R_9 、 R_{10} 可相同或不同，分别选自氢或 C_1 - C_3 烷基；

R_{11} 选自氯、溴、氟、硝基、氰基、 C_1 - C_3 烷基、卤代 C_1 - C_3 烷基、 C_1 - C_3 烷氧基、卤代 C_1 - C_3 烷氧基、 C_1 - C_3 烷硫基、 C_1 - C_3 烷基羰基、 C_1 - C_3 烷氧基羰基或 C_1 - C_3 烷基氨基羰基；

或通式 I 化合物与盐酸、硫酸、磷酸、甲酸、乙酸、三氟乙酸、甲磺酸、对甲苯磺酸、苹果酸或柠檬酸形成的盐。

35 4、根据权利要求 3 所述的化合物，其特征在于：通式 I 中

R_1 选自氢、 C_1 - C_3 烷基、 C_3 - C_6 环烷基、 C_1 - C_3 烷基羰基、卤代 C_1 - C_3 烷基羰基、 C_1 - C_3 烷氧基羰基、卤代 C_1 - C_3 烷硫基、 C_1 - C_3 烷基磺酰基、 C_1 - C_3 烷氧基 C_1 - C_3 烷基、 C_1 - C_3 烷氧基 C_1 - C_3 烷基羰基、 C_1 - C_3 烷氧基羰基 C_1 - C_3 烷基、 C_1 - C_3 烷基氨基硫基、 C_2 - C_6 二烷基氨基硫基、 $COCH_2CO_2R_9$ 、 $COCH_2CH_2CO_2R_9$ 、 $COCHCH_3CO_2R_9$ 、 $COC_6H_4CO_2R_9$ 或 $COCH=CHCO_2R_9$ ；

R_2 选自氯、溴、氟、 C_1 - C_3 烷氧基、卤代 C_1 - C_3 烷氧基、 C_1 - C_3 烷基氨基、卤代 C_1 - C_3 烷基氨基、 C_1 - C_3 烷硫基、卤代 C_1 - C_3 烷硫基、 C_1 - C_3 烷基磺酰基、 C_2 - C_6 二烷基氨基、 C_3 - C_4 烯氧基、卤代 C_3 - C_4 烯氧基、 C_3 - C_4 炔氧基、 C_1 - C_3 烷氧基 C_1 - C_3 烷氧基、 C_1 - C_3 烷氧基羰基 C_1 - C_3 烷氧基、未取代的或被 1-3 个 R_{11} 取代的下述基团：苯氧基、苯氨基、

苄基氧基、苄基氨基、吡啶基氧基或吡啶基氨基；

R₃选自硝基；

R₄、R₈可相同或不同，分别选自氢、氯、溴、氟、氰基、硝基、C(=O)NR₉R₁₀、C₁-C₃烷基、卤代 C₁-C₃烷基、C₁-C₃烷氧基、卤代 C₁-C₃烷氧基、C₁-C₃烷基磺酰基、C₁-C₃烷基羰基、C₁-C₃烷氧基羰基、C₁-C₃烷氧基 C₁-C₃烷基、C₁-C₃烷氧基羰基 C₁-C₃烷基、未取代的或被 1-3 个 R₁₁ 取代的下述基团：苯氧基、苯氨基、苯氧基羰基或苯氨基羰基；

R₅、R₇可相同或不同，分别选自氢、氯、溴、氟、氰基、硝基、C(=O)NR₉R₁₀、C₁-C₃烷基、卤代 C₁-C₃烷基、C₁-C₃烷氧基、卤代 C₁-C₃烷氧基、C₁-C₃烷基氨基、卤代 C₁-C₃烷基氨基、C₁-C₃烷硫基、卤代 C₁-C₃烷硫基、C₁-C₃烷基磺酰基、C₁-C₃烷基羰基、C₁-C₃烷氧基羰基或 C₁-C₃烷氧基 C₁-C₃烷基；

R₆选自氢、氯、溴、氟、氰基、硝基、羧基、C(=O)NR₉R₁₀、C₁-C₃烷基、卤代 C₁-C₃烷基、卤代 C₁-C₃烷氧基、C₂-C₃烯基、C₂-C₃炔基、C₁-C₃烷基磺酰基、C₁-C₃烷基羰基、C₁-C₃烷氧基羰基、C₁-C₃烷氧基 C₁-C₆烷基、C₁-C₃烷氧基羰基 C₁-C₃烷基、C₁-C₃烷氧基 C₁-C₃烷氧基、未取代的或被 1-3 个 R₁₁ 取代的下述基团：苯氧基、苯基羰基、苄基羰基、苯氧基羰基或苯氨基羰基；

但是，R₄、R₅、R₆、R₇、R₈不同时选自 H；

R₉、R₁₀可相同或不同，分别选自氢、甲基或乙基；

R₁₁选自氯、溴、氟、硝基、氰基、三氟甲基、甲基、甲氧基、甲硫基、甲酰基、甲氧基羰基或甲氨基羰基；

或通式 I 化合物与盐酸、硫酸、磷酸、甲酸、乙酸、三氟乙酸、甲磺酸、对甲苯磺酸、苹果酸或柠檬酸形成的盐。

5、根据权利要求 4 所述的化合物，其特征在于：通式 I 中

R₁选自氢、甲基、乙基、环丙基、甲酰基、乙酰基、三氟乙酰基、甲氧基羰基、乙氧基羰基、三氟甲硫基、甲基磺酰基、乙基磺酰基、甲氧基甲基、乙氧基甲基、甲氧基乙基、甲氧基甲基羰基、甲氧基羰基甲基、甲氨基硫基、二甲氨基硫基、COCH₂CO₂H、COCH₂CO₂CH₃、COCH₂CH₂CO₂H、COCH₂CH₂CO₂CH₃、COCHCH₃CO₂H、COCHCH₃CO₂CH₃、COC₆H₄CO₂H、COC₆H₄CO₂CH₃、COCH=CHCO₂H 或 COCH=CHCO₂CH₃；

R₂选自氯、溴、氟、C₁-C₃烷氧基、卤代 C₁-C₃烷氧基、C₁-C₃烷基氨基、卤代 C₁-C₃烷基氨基、甲硫基、乙硫基、二甲基氨基、二乙基氨基、甲氧基甲氧基、苯氧基、苯氨基、苄基氧基、苄基氨基、对氯苯氧基、对氯苯氨基、2-氯-4-三氟甲基苯氧基、2-氯-4-三氟甲基苯氨基、3-氯-5-三氟甲基吡啶-2-基氧基或 3-氯-5-三氟甲基吡啶-2-基氨基；

R₃选自硝基；

R₄、R₈可相同或不同，分别选自氢、氯、溴、氟、氰基、硝基、C(=O)NH₂、C(=O)NHCH₃、C(=O)N(CH₃)₂、甲基、乙基、三氟甲基、甲氧基、乙氧基、三氟甲氧基、甲基磺酰基、乙基磺酰基、甲酰基、乙酰基、甲氧基羰基、乙氧基羰基、苯氧基、苯氨基、苯氧基羰基或苯氨基羰基；

R₅、R₇可相同或不同，分别选自氢、氯、溴、氟、氰基、硝基、C(=O)NH₂、甲基、三氟甲基、甲氧基、三氟甲氧基、甲氨基、甲硫基、甲基磺酰基、乙基磺酰基、甲酰基、乙酰基、甲氧基羰基、乙氧基羰基或甲氧基甲基；

R₆选自氢、氯、溴、氟、氰基、硝基、羧基、C(=O)NH₂、C(=O)NHCH₃、C(=O)N(CH₃)₂、甲基、三氟甲基、七氟异丙基、三氟甲氧基、三氟乙氧基、OCF₂CHF₂CF₃、甲基磺酰基、乙基磺酰基、甲酰基、乙酰基、甲氧基羰基、乙氧基羰基、苯氧基、苯氨基、苯基羰基、苄基羰基、苯氧基羰基、苯氨基羰基、吡啶基氧基或 3-氯-5-三氟甲基吡啶-2-基氧基；

但是， R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 不同时选自H；

或通式I化合物与盐酸、硫酸、磷酸、三氟乙酸、甲磺酸或对甲苯磺酸形成的盐。

6、一种按照权利要求1所述的通式I化合物在农业或其他领域中防治病菌的应用。

7、一种杀菌组合物，其特征在于：含有作为活性组分的如权利要求1所述的通式

5 I化合物和农业上可接受的载体，组合物中活性组分的重量百分含量为0.5-90%。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2011/071983

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

see extra sheet

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC: C07C211/-; A01N33/-, A01P/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

see extra sheet

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US4152460A (ELI LILLY AND CO.) , 01 May 1979 (01.05.1979) see examples 1-31, tables 1-7	1-7
Y	US4304791A (ELI LILLY AND CO.) , 08 December 1981 (08.12.1981) see examples 1-28, tables I-II, lines 25-34 in column 5 of description	1-7
A	CN1333205A (ZHEJIANG CHEM ENG INST) , 30 January 2002 (30.01.2002) see examples 1-2	1-7
A	K. E. KRAMER et al. Diphenylamines. II. Synthesis and miticidal activity of 2-alkyl-4,6-dinitro- and 4-alkyl-2,6-dinitrodiphenylamine analogs and derivatives, ACS Symposium Series, 1992, 504 (Synth. Chem. Agrochem. III), pages 342-8, see table 1	1-7

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
“L” document which may throw doubts on priority claim (S) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	“&”document member of the same patent family
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
20 May 2011 (20.05.2011)Date of mailing of the international search report
30 Jun. 2011 (30.06.2011)Name and mailing address of the ISA/CN
The State Intellectual Property Office, the P.R.China
6 Xitucheng Rd., Jimen Bridge, Haidian District, Beijing, China
100088
Facsimile No. 86-10-62019451Authorized officer
WANG Ying
Telephone No. (86-10)62086304

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2011/071983

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
US4152460A	01.05.1979	BE873550A	18.07.1979
		EP0003430A	08.08.1979
		GB2013197A	08.08.1979
		BR7900462A	21.08.1979
		DK7900364A	20.08.1979
		JP54109931A	29.08.1979
		PT69086A	20.09.1979
		FI790141A	28.09.1979
		FR2415619A	28.09.1979
		ZA7900344A	11.12.1979
		CS7900656A	31.12.1979
		DD141772A	21.05.1980
		AT60779A	15.11.1980
		RO76486A	30.04.1981
		EP0003430B	06.01.1982
		CA1117548A	02.02.1982
		DE2961728G	25.02.1982
		IL56443A	31.05.1982
		GB2013197B	14.07.1982
		HU24000A	29.11.1982
CH635568A	15.04.1983		
SU990080A	15.01.1983		
US4304791A	08.12.1981	EP0033580A	12.08.1981
		GB2070590A	09.09.1981
		PT72315A	19.08.1981
		PT72316A	19.08.1981
		FI810024A	31.08.1981
		FI810025A	31.08.1981
		JP56100746A	12.08.1981
DK8100049A	21.09.1981		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2011/071983

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
		US4311710A	19.01.1982
		ZA8100054A	05.07.1982
		DD157254A	27.10.1982
		DD157292A	03.11.1982
		HU24408A	28.02.1983
		CS8100128A	15.09.1982
		SU984402A	23.12.1982
		RO81684A	30.04.1983
		CA1160246A	10.01.1984
		HU29388A	30.01.1984
		CA1164339A	27.03.1984
		IL61776A	31.05.1984
		EP0033580B	25.07.1984
		CS8100129A	18.06.1984
		DE3164920G	30.08.1984
		GB2070590B	31.10.1984
		JP2049297B	29.10.1990
CN1333205A	30.01.2002	CN1184191C	12.01.2005

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2011/071983

Continuation of

A: CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C211/56 (2006.01) i

A01N33/18 (2006.01) i

A01P3/00 (2006.01) i

B.

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)WPI;EPODOC;CNKI;IEE;CNPAT;STN (REG, CAPLUS), fungal, fungicidal, fungi, diphenylamine, microbicial, bactericidal, bactericide

A. 主题的分类		
参见附加页		
按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类		
B. 检索领域		
检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)		
IPC: C07C211/-; A01N33/-, A01P/-		
包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献		
在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))		
参见附加页		
C. 相关文件		
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
Y	US4152460A (ELI LILLY AND CO.), 01.5 月 1979 (01.05.1979) 参见实施例 1-31, 表 1-表 7	1-7
Y	US4304791A (ELI LILLY AND CO.), 08.12 月 1981 (08.12.1981) 参见实施例 1-28, 表 I-II, 说明书第 5 栏 25-34 行	1-7
A	CN1333205A (浙江省化工研究院), 30.1 月 2002 (30.01.2002) 参见实施例 1-2	1-7
A	K. E. KRAMER 等, Diphenylamines. II. Synthesis and miticidal activity of 2-alkyl-4,6-dinitro- and 4-alkyl-2,6-dinitrodiphenylamine analogs and derivatives, ACS Symposium Series, 1992年, 504 (Synth. Chem. Agrochem. III), 第342-8页, 参见表1	1-7
<input type="checkbox"/> 其余文件在 C 栏的续页中列出。 <input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。		
* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件		
国际检索实际完成的日期 20.5 月 2011 (20.05.2011)		国际检索报告邮寄日期 30.6 月 2011 (30.06.2011)
ISA/CN 的名称和邮寄地址: 中华人民共和国国家知识产权局 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路 6 号 100088 传真号: (86-10)62019451		受权官员 王颖 电话号码: (86-10) 62086304

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2011/071983

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
US4152460A	01.05.1979	BE873550A	18.07.1979
		EP0003430A	08.08.1979
		GB2013197A	08.08.1979
		BR7900462A	21.08.1979
		DK7900364A	20.08.1979
		JP54109931A	29.08.1979
		PT69086A	20.09.1979
		FI790141A	28.09.1979
		FR2415619A	28.09.1979
		ZA7900344A	11.12.1979
		CS7900656A	31.12.1979
		DD141772A	21.05.1980
		AT60779A	15.11.1980
		RO76486A	30.04.1981
		EP0003430B	06.01.1982
		CA1117548A	02.02.1982
		DE2961728G	25.02.1982
		IL56443A	31.05.1982
		GB2013197B	14.07.1982
		HU24000A	29.11.1982
CH635568A	15.04.1983		
SU990080A	15.01.1983		
US4304791A	08.12.1981	EP0033580A	12.08.1981
		GB2070590A	09.09.1981
		PT72315A	19.08.1981
		PT72316A	19.08.1981
		FI810024A	31.08.1981
		FI810025A	31.08.1981
		JP56100746A	12.08.1981
		DK8100049A	21.09.1981
		US4311710A	19.01.1982
		ZA8100054A	05.07.1982
		DD157254A	27.10.1982
		DD157292A	03.11.1982
		HU24408A	28.02.1983
		CS8100128A	15.09.1982

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2011/071983

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
		SU984402A	23.12.1982
		RO81684A	30.04.1983
		CA1160246A	10.01.1984
		HU29388A	30.01.1984
		CA1164339A	27.03.1984
		IL61776A	31.05.1984
		EP0033580B	25.07.1984
		CS8100129A	18.06.1984
		DE3164920G	30.08.1984
		GB2070590B	31.10.1984
		JP2049297B	29.10.1990
CN1333205A	30.01.2002	CN1184191C	12.01.2005

续

A. 主题的分类

C07C211/56 (2006.01) i

A01N33/18 (2006.01) i

A01P3/00 (2006.01) i

B. 在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

WPI;EPODOC;CNKI;IEE;CNPAT;STN (REG, CAPLUS), 中化, 沈阳化工, 二苯胺, 杀菌, 菌, fungal, fungicidal, fungi, diphenylamine, microbicial, bactericidal, bactericide