

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl⁶



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 89100471.8

A01N 43/42

C07D215/60

C07D215/20 C07D215/42

C07D401/12 C07D405/12

C07D409/12

[45]授权公告日 1997年3月12日

[11] 授权公告号 CN 1034204C

[22]申请日 89.1.27 [24]颁证日 96.12.6

[21]申请号 89100471.8

[30]优先权

[32]88.1.29 [33]US[31]150,366

[73]专利权人 伊莱利利公司

地址 美国印第安纳州

[72]发明人 巴里·艾伦·德赖科恩

罗伯特·乔治·苏尔

格兰·菲尔·佐丹

伊安·格拉斯比·莱特

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 马崇德 林玉贞

[56]参考文献

GB1233938

GB2135887

BULLETIN SOVIETE CHIMIEUE DE FEANCE 1971. 1. 1

CHIMIE THEROPEUTIQUE 1966. 5. 1

BULLETIN SOVIETE CHIMIEUE DE FEANCE 1973.11. 1

CHEMISCHE BERICHE 1984. 4. 1

J MEDICINAL CHEMISTY 1971. 1. 1

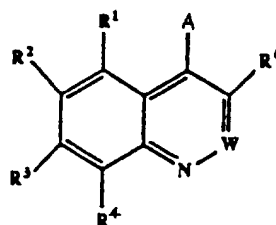
审查员 冯吾战

权利要求书 6 页 说明书 85 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 新的杀真菌,杀虫 / 或杀螨组合物及其制备和应用

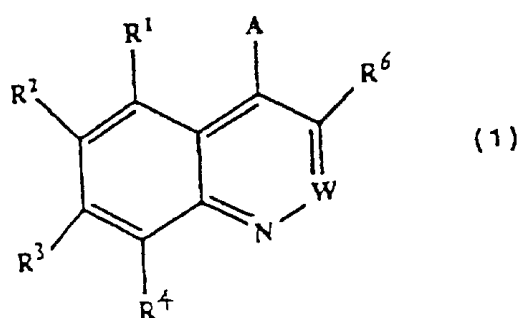
[57]摘要

式(I)化合物或其酸加成盐或其N-氧化物为杀真菌剂、杀虫剂和 / 或杀螨剂,其中R¹~R⁴、R⁶、A及W如说明书中所定义。本发明提供了含有所述化合物的杀真菌,杀虫和 / 或杀螨组合物及其制备和应用。



权 利 要 求 书

1. 一种杀真菌、杀虫和 / 或杀螨农用组合物, 它包含病害抑制量的式(1)化合物或其酸加成盐或其 N-氧化物和植物学上可接受的载体,



式中:

$R^1 \sim R^4$ 独立地选自 H、卤素、 $C_1 - 4$ 烷基、支链的 $C_3 - 4$ 烷基、卤代 $C_1 - 4$ 烷基、 $C_1 - 4$ 烷氧基、 NO_2 或 NH_2 , $R^1 \sim R^4$ 中至少有两个为 H;

W 为 CR^5 ;

R^5 为 H、 CH_3 、Cl;

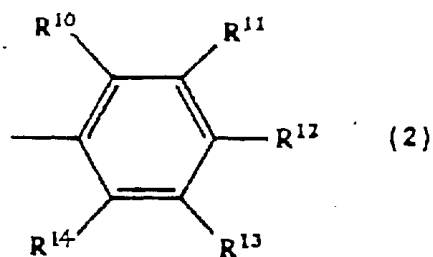
R^6 为 H、 CH_3 、Cl 或 Br;

A 为 $-X-Y-Ar$, 其中 X 为 O、 NR^7 或 CR^8R^9 , Y 为 $-(CH_2)_2$;

R^7 为 H、 $C_1 - 4$ 烷基或乙酰基;

R^8 和 R^9 独立地选自 H 或 $C_1 - 4$ 烷基;

Ar 为 1,3-苯并二氧杂环戊烯基、吡啶基、咪唑基、吡啶基、由 CH_3 或 Cl 任意取代的噻吩基、噻唑基、环己烯基、环己基、萘基、或式(2)所示的一个基团,



式中, $R^{10} - R^{14}$ 独立地选自 H、卤素、I、 $C_1 - 10$ 烷基、支链的 $C_3 - 6$ 烷基、卤代 $C_1 - 4$ 烷基、 $C_1 - 4$ 烷氧基、卤代 $C_1 - 4$ 烷氧基、苯氧基、苯硫基、苯基、 NO_2 、 NH_2 、乙酰氧基、OH、CN, 如果不是 $R^{10} \sim R^{14}$ 中的每个都为 F、 CH_3 或 H 的话, 那么 $R^{10} \sim R^{14}$ 中至少两个为 H;

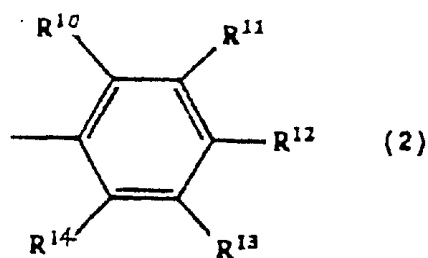
条件是:

a) 卤素是指 F、Cl 和 Br;

b) $C_1 - 4$ 烷基或 $C_1 - 10$ 烷基单独使用时是指直链基团;

c) 如果 A 是 $-NR^7-(CH_2)_2-Ar$, 那么 Ar 是式(2)基团, 其中 $R^{10} \sim R^{14}$ 中有四个为 H, 而其中的另一个为 Cl、 $C_1 - 4$ 烷基、卤代 $C_1 - 4$ 烷基、支链 $C_3 - 6$ 烷基、 $C_1 - 4$ 烷氧基、卤代 $C_1 - 4$ 烷氧基、苯基或苯氧基。

2. 根据权利要求 1 的组合物, 其中式(1)化合物中, A 为 $-X-Y-Ar$, X 及 Y 的定义同上, Ar 为式(2)所示的基团,



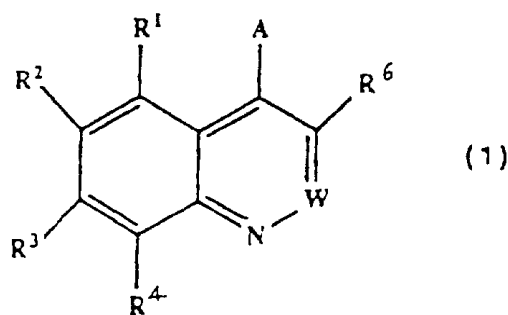
式中, $R^{10} \sim R^{14}$ 中有四个为 H, 而另一个为 Cl、 $C_1 - 4$ 烷基、卤代 $C_1 - 4$ 烷基、支链的 $C_3 - 6$ 烷基、 $C_1 - 4$ 烷氧基、卤代 $C_1 - 4$ 烷氧基、苯基

或苯氧基。

3.根据权利要求 1 或 2 的组合物, 其中式(1)化合物中 R^4 为 F。

4.根据权利要求 1 或 2 的组合物, 它是含 10 ~ 90%重量式(1)化合物的水性悬浮剂或乳剂。

5.一种制备杀真菌、杀虫和 / 或杀螨农用组合物的方法, 它包括将病害抑制量的式(1)化合物或其酸加成盐或其 N-氧化物与植物学上可接受的载体混合,



式中:

$R^1 \sim R^4$ 独立地选自 H、卤素、 $C_1 - 4$ 烷基、支链的 $C_3 - 4$ 烷基、卤代 $C_1 - 4$ 烷基、 $C_1 - 4$ 烷氧基、 NO_2 或 NH_2 , $R_1 \sim R_4$ 中至少有两个为 H;

W 为 CR^5 ;

R^5 为 H、 CH_3 、Cl;

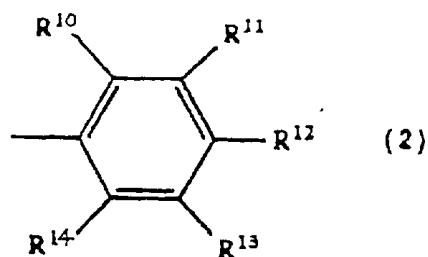
R^6 为 H、 CH_3 、Cl 或 Br;

A 为 $-X-Y-Ar$, 其中 X 为 O、 NR^7 或 CR^8R^9 , Y 为 $-(CH_2)_2$;

R^7 为 H、 $C_1 - 4$ 烷基或乙酰基;

R^8 和 R^9 独立地选自 H 或 $C_1 - 4$ 烷基;

Ar 为 1,3-苯并二氧杂环戊烯基、吡啶基、咪唑基、吡啶基、由 CH_3 或 Cl 任意取代的噻吩基、噻唑基、环己烯基、环己基、萘基、或式(2)所示的一个基团,



式中, $R^{10} \sim R^{14}$ 独立地选自 H、卤素、I、 $C_1 - 10$ 烷基、支链的 $C_3 - 6$ 烷基、卤代 $C_1 - 4$ 烷基、 $C_1 - 4$ 烷氧基、卤代 $C_1 - 4$ 烷氧基、苯氧基、苯硫基、苯基、 NO_2 、 NH_2 、乙酰氧基、OH、CN, 如果不是 $R^{10} \sim R^{14}$ 中的每个都为 F、 CH_3 或 H 的话, 那么 $R^{10} \sim R^{14}$ 中至少两个为 H;

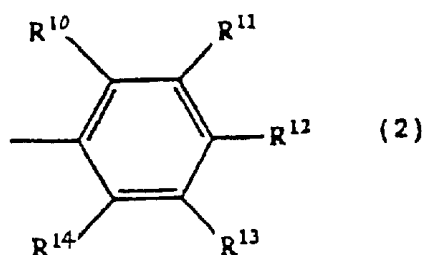
条件是:

a) 卤素是指 F、Cl 和 Br;

b) $C_1 - 4$ 烷基或 $C_1 - 10$ 烷基单独使用时是指直链基团;

c) 如果 A 是 $-NR^7-(CH_2)_2-Ar$, 那么 Ar 是式(2)基团, 其中 $R^{10} \sim R^{14}$ 中有四个为 H, 而其中的另一个为 Cl、 $C_1 - 4$ 烷基、卤代 $C_1 - 4$ 烷基、支链 $C_3 - 6$ 烷基、 $C_1 - 4$ 烷氧基、卤代 $C_1 - 4$ 烷氧基、苯基或苯氧基。

6. 根据权利要求 5 的方法, 其中式(1)化合物中, A 为 $-X-Y-Ar$, X 及 Y 的定义同上, Ar 为式(2)所示的基团,



式中, $R^{10} \sim R^{14}$ 中有四个为 H, 而另一个为 Cl、 $C_1 - 4$ 烷基、卤代 $C_1 - 4$ 烷基、支链 $C_3 - 6$ 烷基、 $C_1 - 4$ 烷氧基、卤代 $C_1 - 4$ 烷氧基、苯基或苯

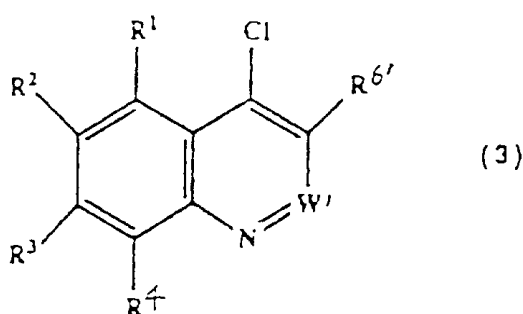
氧基。

7. 根据权利要求 5 或 6 的方法，其中式(1)化合物中 R^4 为 F。

8. 根据权利要求 5 或 6 的方法，其中所述组合物是含 10 ~ 90% 重量式(1)化合物的水性悬浮剂或乳剂。

9. 根据权利要求 5 的方法，其中除化合物 1)N-[4-(4-氯苯基)丁基]-7-氯-4-喹啉胺和 2)N-(2-苯基乙基)-4-喹啉胺以外的式(1)化合物通过下述方法制备：

(a) 将式(3)化合物与式(4a)所示的醇缩合，产生其中 A 为 -O-Y-Ar，Y 及 Ar 的定义同前， R^6 为 H 或 CH_3 以及其它基团定义同前的式(1)化合物，



式中， $R^1 \sim R^4$ 如前所定义， R^6 为 H 或 CH_3 ， W' 为 CR^5 ，其中 R^5 为 H、Cl 或 CH_3 ，



式中，Y 及 Ar 定义同上；或

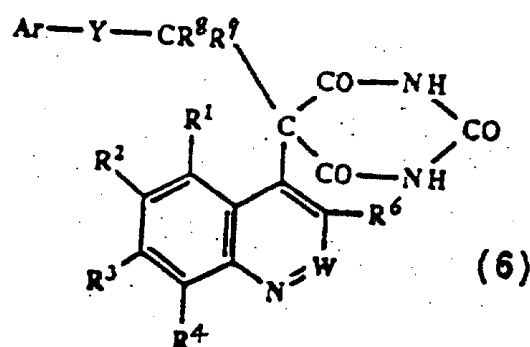
(b) 将式(3)化合物与式(5)所示的胺缩合，产生其中 A 为 $-NR^7-Y-Ar$ ， R^7 为 H 或 C_1-4 烷基， R^6 为 H 或 CH_3 ，Y 及 Ar 以及其它基团定义同上的式(1)化合物，



式中， R^7 为 H 或 C_1-4 烷基，Y 和 Ar 如前所定义；或

(c)使 A 为 $-NR^7-Y-Ar$, R^7 为 H, Y、Ar 以及其它基团定义同上的式(1)所示的胺与乙酰氯或乙酸酐反应, 产生 A 为 $-NR^7-Y-Ar$, 而 R^7 为乙酰基, Y 和 Ar 及其它基团定义同上的式(1)化合物; 或

(d)使式(6)化合物进行水解并脱羧得到 A 为 $-CR^8R^9-Y-Ar$ 而 R^8 、 R^9 、Y 和 Ar 以及其它基团定义同上的式(1)化合物,



式中各基团的定义同前; 或

(e)用 $POCl_3/PCl_5$ 对 R^6 为 H 的式(1)化合物进行卤化得到 R^6 是 Cl 而其它基团定义同上的式(1)化合物; 或

(f)使 R^6 为 H 的式(1)化合物与 Br_2 在乙酸中反应得到 R^6 为 Br 而其它基团定义同上的式(1)化合物; 或

(g)氧化式(1)化合物, 得到相应的 N-氧化物。

10.一种杀真菌、杀虫和/或杀螨的方法, 其中包括将杀真菌、杀虫和/或杀螨有效但非植物毒性量的权利要求 1 ~ 4 中任一项的组合物施用于植物病原体真菌、昆虫或螨所在地。

新的杀真菌、杀虫和/或杀螨组合物及其制备和应用

本发明提供了具有优良的植物杀真菌活性的新化合物。其中一些化合物还表现有杀昆虫和杀螨活性。本发明还提供了以本发明化合物为活性成分的组合物及结合产物。本发明也提供了杀真菌、杀螨和杀昆虫的方法。

目前，急需有新杀真菌剂、杀昆虫剂和杀螨剂，因为目标病原体正在迅速地对现用的农药产生抗性。1983年人们已观察到N-取代的吡咯类杀真菌剂普遍不能控制大麦霉病，这已归因于抗性的产生。至少50种真菌已对苯并咪唑类杀真菌剂产生了抗性。现在广泛地用于保护谷类作物不受粉状霉侵害的DMI(脱甲基抑制剂)杀真菌剂自70年代采用以来其田间效能已经降低。即使最新的杀真菌剂，如酰基丙氨酸类，最初对田间马铃薯枯斑病和葡萄绒毛状霉显出良好的控制作用，现在由于广泛的抗性而变得不那么有效了。同样地，螨和昆虫也正在对现用的杀螨剂和杀昆虫剂产生抗性。节肢动物对杀昆虫剂具有普遍的抗性，至少有400种这类动物对一种或多种杀昆虫剂具有抗性。对一些较早的杀昆虫剂如DDT、氨基甲酸酯类和有机磷酸酯类产生抗性已显为人知，然而，对于一些较新的合成除虫菊酯类杀昆虫剂和杀螨剂也已经产生了抗性，因此需要新的杀真菌剂、杀昆虫剂及杀螨剂。

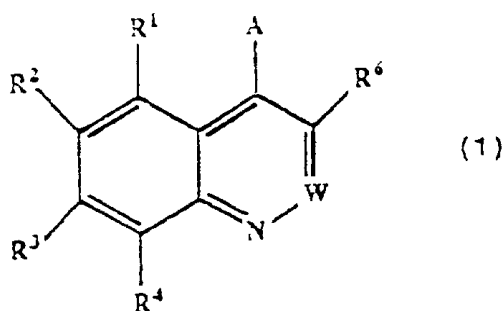
本发明提供了式(1)化合物、式(1)化合物的酸加成盐或它们的

W 为 CR^5 的 N-氧化物，但不包括下述化合物：

1) N-[4-(4-氯苯基)丁基]-7-氯-4-喹啉胺；

2) N-(2-苯乙基)-4-喹啉胺，

最后的附加条件排除了本身是已知的或认为是与已知化合物相似的化合物，



式中，

$R^1 \sim R^4$ 独立地选自 H、卤素、 C_{1-4} 烷基、支链的 C_{3-4} 烷基、卤代 C_{1-4} 烷基、 C_{1-4} 烷氧基、 NO_2 或 NH_2 ， $R^1 - R^4$ 中至少有两个为 H，或者 $R^2 - R^4$ 中的一个为 $-NR^7-Y-Ar$ 或 $O-Y-Ar$ ，而 $R^1 - R^4$ 中其余的为 H；

W 为 N 或 CR^5 ；

R^5 为 H、 CH_3 、Cl、 $O-Y-Ar$ 或 $-NR^7-Y-Ar$ ；

R^6 为 H、 CH_3 、Cl 或 Br；

A 为 $-O-Alk$ 或 $-X-Y-Ar$ ；

Alk 为饱和或不饱和的、直链或支链的、可被卤素、卤代 C_{1-4} 烷氧基、 C_{3-8} 环烷基、羟基或乙酰基任意取代的 C_{2-18} 烃基；

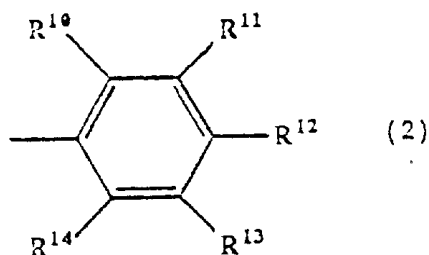
X 为 O、 NR^7 或 CR^8R^9 ，如果 $R^2 - R^5$ 中的一个为 NR^7-Y-Ar 或 $O-Y-Ar$ ，那么 $X-Y-Ar$ 就与之相同；

R^7 为 H、 C_{1-4} 烷基或乙酰基；

R^8 和 R^9 独立地选自 H、 C_{1-4} 烷基、 C_{1-4} 酰基、卤素或 OH，或者 R^8 和 R^9 共同形成一个饱和或不饱和的 C_{3-7} 碳环；

Y 为 C_{2-8} 亚烷基链，可以任意地含有 O、S、SO、 SO_2 或 NR^7 ，或者含有饱和或不饱和的 C_{3-7} 碳环，或者可由 C_{1-3} 烷基、 C_{2-4} 烯基、苯基、 C_{3-8} 环烷基、羟基、卤素或 C_{1-4} 酰基取代；而

Ar 为 1,3-苯并二氧杂环戊烯基、苄基、吡啶基、咪唑基、吡啶基、由 CH_3 或 Cl 任意取代的噻吩基、噻唑基、环戊基、1-甲基环戊基、环己烯基（四氢苯基）、环己基（六氢苯基）、萘基、二氢萘基、四氢萘基、十氢萘基、或式 (2) 所示的一个基团，



式中， $R^{10} \sim R^{14}$ 独立地选自 H、卤素、I、 C_{1-10} 烷基、支链的 C_{3-8} 烷基、卤代 C_{1-4} 烷基、 C_{1-4} 烷氧基、卤代 C_{1-4} 烷氧基、苯氧基、取代的苯氧基、苯硫基、取代的苯硫基、苯基、取代的苯基、 NO_2 、 NH_2 、乙酰氧基、OH、CN、或 $SiR^{15}R^{16}R^{17}$ 、 $OSiR^{15}R^{16}R^{17}$ ，其中 R^{15} 、 R^{16} 和 R^{17} 独立地选自 C_{1-4} 烷基或 C_{3-4} 支链烷基，如果不是 $R^{10} \sim R^{14}$ 中的每个都为 F、 CH_3 或 H 的话，那么 $R^{10} \sim R^{14}$ 中至少有两个为 H。

本发明的杀真菌结合物至少含有 1% 重量的与第二种杀真菌化合物结合的式 (1) 化合物、或 N-[4-(4-氯苯基)丁基]-7-氯-4-

喹啉胺或N-(2-苯乙基)-4-喹啉胺。

本发明的杀真菌组合物含有一种与植物学上可接受的载体结合的可抑制病害和植物学上可接受的量的式(1)化合物、或N-[4-(4-氯苯基)丁基]-7-氯-4-喹啉胺、或N-(2-苯乙基)-4-喹啉胺。

本发明的杀真菌方法包括将可抑制病害和植物学上可接受量的式(1)化合物、或N-[4-(4-氯苯基)丁基]-7-氯-4-喹啉胺、或N-(2-苯乙基)-4-喹啉胺施于植物病原体所在地。

本发明的杀昆虫或杀螨结合物至少含有1%重量的与第二种杀昆虫剂或杀螨剂结合的式(1)化合物。

本发明的杀昆虫或杀螨组合物包含与植物学上可接受的载体结合的可抑制昆虫或螨活动的有效量的式(1)化合物。

本发明的杀昆虫和杀螨方法包括将可抑制昆虫或螨活动的有效量的式(1)化合物或上述结合物施于昆虫或螨所在地。

本说明书中，除非特别声明外，所有温度都指摄氏温度，所有百分比都指重量百分比。

术语“C₁₋₃烷基”、“C₁₋₄烷基”及“C₁₋₁₀烷基”单独使用时，是指直链烷基。

术语“支链C₃₋₄烷基”和“支链C₃₋₆烷基”是指含指定碳原子数的除直链异构体以外的所有烷基异构体。

术语“C₁₋₄烷氧基”是指直链或支链烷氧基。

术语“卤素”无论单独使用还是与其它术语一起使用都是指F、Cl或Br。

术语“卤代C₁₋₄烷基”是指被一个或多个卤原子取代的、直链或支链的C₁₋₄烷基。

术语“取代的苯基”无论单独使用还是与其它术语一起使用，与“取代的苯硫基”或“取代的苯磺酰基”一样，都是指用最多3个基团取代的苯基，其中的取代基选自卤素、I、C₁₋₁₀烷基、支链C₃₋₆烷基、卤代C₁₋₄烷基、羟基C₁₋₄烷基、C₁₋₄烷氧基、卤代C₁₋₄烷氧基、苯氧基、苯基、NO₂、OH、CN、C₁₋₄链烷酰氧基或苄氧基。

术语“取代的苯氧基”是指用最多3个基团取代的苯氧基，其中的取代基团选自卤素、I、C₁₋₁₀烷基、支链C₃₋₆烷基、卤代C₁₋₄烷基、羟基C₁₋₄烷基、C₁₋₄烷氧基、卤代C₁₋₄烷氧基、苯氧基、苯基、NO₂、OH、CN、C₁₋₄链烷酰氧基或苄氧基。

术语“不饱和烃基”是指含有一个或两个不饱和部位的烃基。

术语“HPLC”是指高压液相色谱。

化 合 物

虽然本发明的所有化合物都是有用的杀真菌剂，但一些种类的化合物由于具有较大效能或容易合成而为优选，它们是：

1. W为CR⁵的式(1)化合物(即取代喹啉类)；
2. R⁵为H的优选类1的化合物；
3. R⁶为H的式(1)化合物；
4. R¹-R⁴中至少有三个为H的式(1)化合物；
5. R⁴为F的优选类4的化合物(即8-氟喹啉类化合物)；
6. R³为F的优选类4的化合物(即7-氟喹啉类化合物)；
7. R³为Cl的优选类4的化合物(即7-氯喹啉类化合物)；
8. R²为F的优选类4的化合物(即6-氟喹啉类化合物)；
9. Y为C₂₋₄亚烷基的式(1)化合物；
10. Y为-(CH₂)₂-的优选类9的化合物；

- 1 1. Ar 为萘基的式 (1) 化合物；
- 1 2. Ar 为噻吩基的式 (1) 化合物；
- 1 3. Ar 为噻唑基的式 (1) 化合物；
- 1 4. Ar 为环己烯基的式 (1) 化合物；
- 1 5. Ar 为式 (2) 所示的取代苯基的式 (1) 化合物；
- 1 6. $R^{10} \sim R^{14}$ 中至少有三个为 H 的优选类 15 的化合物；
- 1 7. $R^{10} \sim R^{14}$ 中有四个为 H 的优选类 15 的化合物；
- 1 8. $R^{10} \sim R^{14}$ 中的一个为 C1 的优选类 17 的化合物；
- 1 9. R^{12} 为 C1 的优选类 18 的化合物；
- 2 0. $R^{10} \sim R^{14}$ 中有一个为 CF_3 的优选类 17 的化合物；
- 2 1. $R^{10} \sim R^{14}$ 中有一个为 C_{1-4} 烷基的优选类 17 的化合物；
- 2 2. $R^{10} \sim R^{14}$ 中有一个为甲基的优选类 21 的化合物；
- 2 3. R^{12} 为甲基的优选类 22 的化合物；
- 2 4. $R^{10} \sim R^{14}$ 中有一个为支链 C_{3-6} 烷基的优选类 17 的化合物；
- 2 5. R^{12} 为叔丁基的优选类 24 的化合物；
- 2 6. R^{12} 为异丙基的优选类 24 的化合物；
- 2 7. $R^{10} \sim R^{14}$ 中有一个为苯基或取代苯基的优选类 17 的化合物；
- 2 8. R^{12} 为苯基的优选类 27 的化合物；
- 2 9. $R^{10} \sim R^{14}$ 中有一个为苯氧基或取代苯氧基的优选类 17 的化合物；
- 3 0. R^{12} 为苯氧基的优选类 29 的化合物。

对绒毛状霉显示出特别好活性的化合物包括：

8-氟-N-(2-苯乙基)-4-喹啉胺；
 8-氟-N-[2-(4-苯基-2-噻唑)乙基]-4-喹啉胺；
 8-氟-N-[2-[2-(三氟甲基)苯基]乙基]-4-喹啉胺；
 N-[2-(4-氯苯基)乙基]-6-甲基-4-喹啉胺；
 8-氯-N-(2-苯乙基)-4-喹啉胺；
 8-氟-N-[2-(4-苯基-2-噻唑基)乙基]-4-喹啉胺；
 8-氟-N-[2-(2-萘基)乙基]-4-喹啉胺；
 8-氟-N-[2-[3-(三氟甲基)苯基]乙基]-4-喹啉胺；
 7-氯-N-[2-(1-环己烯基)乙基]-4-喹啉胺；
 N-[2-[4-(1-甲基乙基)苯基]乙基]-8-氟-4-喹啉胺；
 8-氟-N-[2-(2-噻吩基)乙基]-4-喹啉胺；
 4-[2-(3-氯苯基)乙氧基]-8-氟喹啉；
 8-氟-4-[2-[3-(三氟甲基)苯基]乙氧基]喹啉；
 4-[2-(4-甲基苯基)乙氧基]喹啉；
 8-氟-4-[2-(4-甲基苯基)乙氧基]喹啉；及4-[2-[4-(叔丁基)苯基]乙氧基]-8-氟喹啉；

对稻瘟病具有特别好活性的化合物包括：

N-[2-(4-氯苯基)乙基]-N-(8-氟-4-喹啉基)乙酰胺；
 N-[2-(4-异丙基苯基)乙基]-8-氟-4-喹啉胺；
 8-氟-N-(2-苯基乙基)-4-喹啉胺；
 N-[2-(4-叔丁基苯基)乙基]-8-氟-4-喹啉胺；
 8-氟-N-[2-[(1,1'-联苯)-4-基]乙氧基]喹啉；
 8-氟-4-[2-[3-(三氟甲基)苯基]乙氧基]喹啉；
 8-氟-4-[2-(2-萘基)乙氧基]喹啉；

8-氟-4-[2-(4-甲基苯基)乙氧基]喹啉；
以及8-氟-4-[3-(4-叔丁基苯基)丙基]喹啉；

对广谱植物病原体具有特别好活性的化合物包括：

8-氟-N-[2-(3-苯氧基苯基)乙基]-4-喹啉胺；
N-[2-(4-异丙基苯基)乙基]-8-氟-4-喹啉胺；
N-[2-[(1,1'-联苯)-3-基]乙基]-8-氟-4-喹啉胺；
N-[2-(2,4-二氯苯基)乙基]-8-氟-4-喹啉胺；
8-氟-4-[3-(4-叔丁基苯基)丙基]喹啉；
8-氟-4-[3-(4-异丙基苯基)丙基]喹啉；
8-氟-4-[2-(2-(三氟甲基)苯基)乙氧基]喹啉；
4-[2-(4-氯苯基)乙氧基]-8-氟喹啉；
4-[2-(4-甲基苯基)乙氧基]喹啉；
8-氟-4-[2-(4-甲基苯基)乙氧基]喹啉；
8-氟-4-(2-苯乙氧基)喹啉；
8-氟-4-[2-(3-甲基苯基)乙氧基]喹啉；
8-氟-4-[2-(2-氟苯基)乙氧基]喹啉；
8-氟-4-[2-(2-甲氧基苯基)乙氧基]喹啉；
以及8-氟-4-[2-(4-异丙基苯基)乙氧基]喹啉；

作为杀螨剂具有特别好活性的化合物包括：

8-氟-N-[2-(4-碘苯基)乙基]-4-喹啉胺；
N-[2-(4-溴苯基)乙基]-8-氟-4-喹啉胺；
N-[2-(4-氯苯基)乙基]-8-氟-4-喹啉胺；
N-[2-(4-氯苯基)乙基]-N-乙基-8-氟-4-喹啉胺；
N-[3-[(1,1'-联苯)-4-基]丙基]-8-氟-4-喹啉胺；

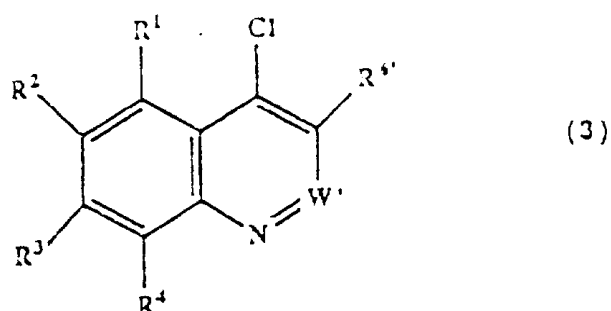
8-氟-N-[2-(4-苯氧基苯基)乙基]-4-喹啉胺;
 N-[2-(4-叔丁基苯基)乙基]-8-氟-4-喹啉胺;
 N-[2-(4-异丙基苯基)乙基]-8-氟-4-喹啉胺;
 N-[2-(4-氯苯基)乙基]-6-氟-4-喹啉胺;
 8-氟-N-[2-[(1,1'-联苯)-4-基]乙氧基]喹啉;
 4-[2-(3-氯苯基)乙氧基]-8-氟喹啉;
 4-[2-(4-叔丁基苯基)乙氧基]-8-氟喹啉;
 8-氟-4-[2-(4-异丙基苯基)乙氧基]喹啉;
 8-氟-4-[2-(3-(三氟甲基)苯基)乙氧基]喹啉;
 8-氟-4-[2-(4-甲氧基苯基)乙氧基]喹啉;
 8-氟-4-[2-(3-苯氧基苯基)乙氧基]喹啉;
 8-氟-4-[2-(2-萘基)乙氧基]喹啉;
 8-氟-4-[2-[(1,1'-联苯)-2-基]乙氧基]喹啉;
 7-氯-4-[2-[(1,1'-联苯)-4-基]乙氧基]喹啉;
 7-氯-4-[2-(4-叔丁基苯基)乙氧基]喹啉;
 4-[2-(4-叔丁基苯基)乙氧基]-7-氟喹啉;
 4-[2-[(1,1'-联苯)-4-基]乙氧基]-7-氟喹啉;
 8-氟-4-(3-苯丙基)喹啉;
 8-氟-4-[3-(4-甲基苯基)丙基]喹啉;以及8-氟-4-[3-
 [3-(三氟甲基)苯基]丙基]喹啉。

本发明的化合物是用熟知的化学方法制备的。所需起始原料为市售可得，或可容易地用标准方法合成。

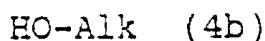
A 为 O-Y-Ar 或 -O-Alk 的化合物的合成

A 为 O-Y-Ar 或 O-Alk 的式 (1) 化合物通过式 (3) 化合物与式

(4a) 或 (4b) 的醇缩合而制备:



式中, $R^1 \sim R^4$ 如前所定义, $R^{6'}$ 为 H 或 CH_3 , W' 为 N 或 $CR^{3'}$, 其中 $R^{3'}$ 为 H、Cl 或 CH_3 ;

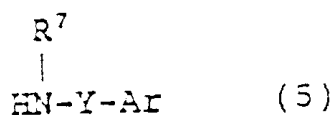


式中, Y、Ar 和 Alk 如前所定义。

反应最好在强碱如氢化钠存在下、在惰性有机溶剂如 DMF 中、在 $0 \sim 25^\circ C$ 温度范围内进行。

A 为 NR^7-Y-Ar 的化合物的合成

A 为 NR^7-Y-Ar 的式 (1) 化合物通过式 (3) 化合物与式 (5) 的胺缩合而制备,



式中, R^7 为 H 或 C_{1-4} 烷基, Y 和 Ar 如前所定义。

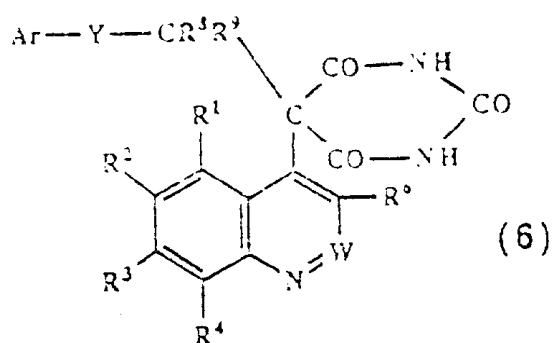
最好在较高的温度 ($100-180^\circ C$) 下、在酸接受体 (如三乙胺) 存在下使式 (3) 氯化物与合适的胺反应, 反应可以在无溶剂时或在惰性有

机溶剂中进行。

R^7 为乙酰基的化合物可通过其使 R^7 为H的式(1)的胺与乙酰化试剂如乙酰氯或乙酸酐反应而制备。如果式(3)的起始原料中 W' 为 CCl ,那么得到的是产物的混合物,该混合物可用HPLC分离。

A为 CR^8R^9-Y-Ar 的化合物的合成

A为 CR^8R^9-Y-Ar 的式(1)化合物可以用A.Scoville和F.X.Smith(J.Heterocyclic Chemistry,第14卷,第1081-1083页(1977))的方法制备。用该方法制备得到了式(6)所示的5-取代的-5-(4-喹啉基)巴比妥酸,将该中间体用下述方法进行水解并脱羧;先将其溶于氢氧化钠和水的溶液中,进行回流,然后用盐酸使溶液变成弱酸性,再进行回流,



衍 生 物

R^6 为Cl的式(1)化合物,其制备通过用 $POCl_3/PCl_5$ 对 R^6 为H的式(1)化合物进行卤化而完成。

R^6 为Br的式(1)化合物,其制备通过使 R^6 为H的式(1)化合物与 $Br_2/HOAc$ 反应而完成。

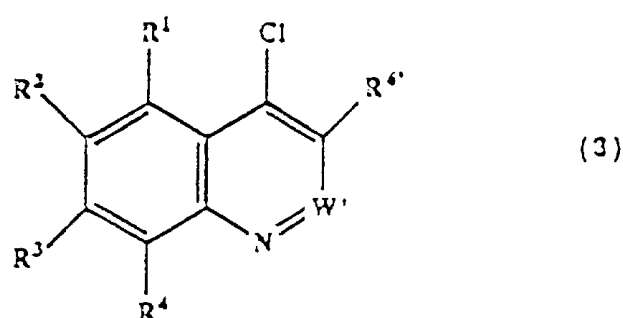
式(1)化合物的N-氧化物,其制备通过使式(1)化合物与氧化

剂如 3-氯过氧苯甲酸或过氧化氢在非活性有机溶剂如二氯甲烷或氯仿中于 -20°C 至室温 (最好约为 0°C) 的温度下反应而完成。

式 (1) 化合物的酸加成盐用常规方法获得。

因此, 本发明也提供了制备式 (1) 化合物的方法, 该方法包括:

(a) 使式 (3) 化合物与式 (4a) 或 (4b) 的醇进行缩合, 得到了 A 为 $\text{O}-\text{Y}-\text{Ar}$ 或 $\text{O}-\text{Alk}$ 的式 (1) 化合物,

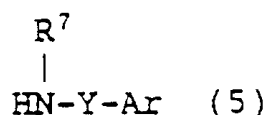


式中, $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ 如前所定义, R^6 为 H 或 CH_3 , W' 为 N 或 CR^5 , 其中 R^5 为 H、Cl 或 CH_3 ;



式中, Y、Ar 和 Alk 如前所定义; 或

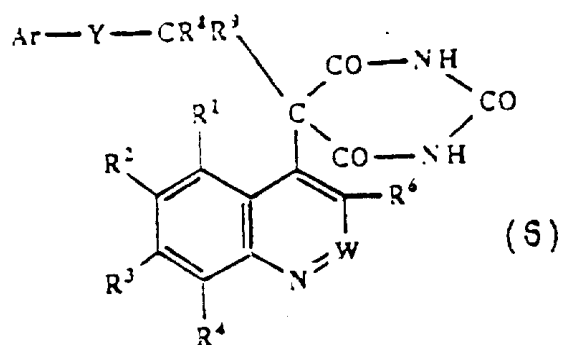
(b) 将式 (3) 化合物与式 (5) 的胺缩合得到 A 为 $-\text{NR}^7-\text{Y}-\text{Ar}$ 的式 (1) 化合物,



式中, R^7 为 H 或 C_1-4 烷基, Y 和 Ar 如前所定义; 或

(c)使 R^7 为 H 的式 (1) 的胺与乙酰氯或乙酸酐反应得到 A 为 $-NR^7-Y-Ar$ (其中 R^7 为乙酰基) 的式 (1) 化合物; 或

(d)将式 (6) 化合物进行水解并脱羧得到 A 为 $-CR^8 R^9-Y-Ar$ 的式 (1) 化合物,



(e)用 $POCl_3/PCl_5$ 对 R^6 为 H 的式 (1) 化合物进行卤化得到 R^6 为 Cl 的式 (1) 化合物; 或

(f)使 R^6 为 H 的式 (1) 化合物与 $Br_2/HOAc$ 反应得到 R^6 为 Br 的式 (1) 化合物; 或

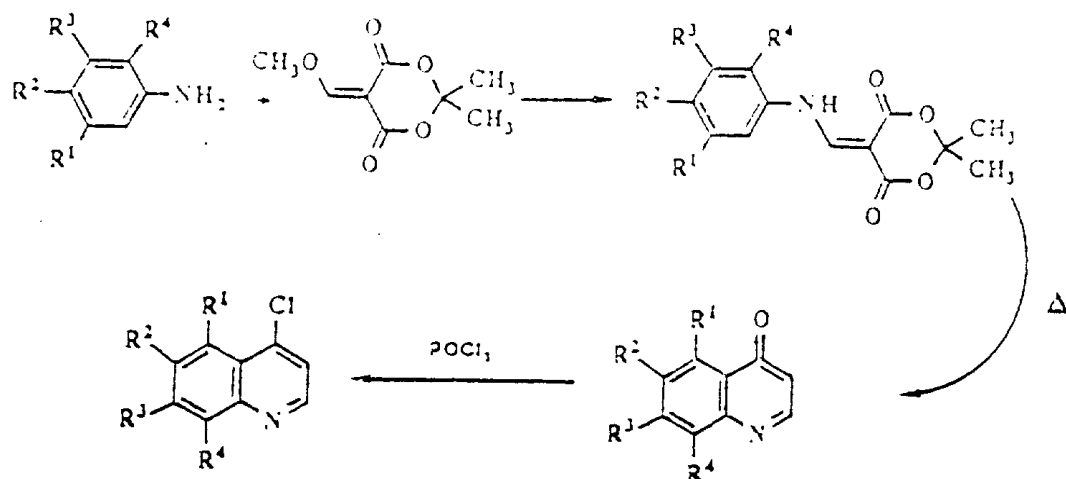
(g)氧化 W 为 CR^5 的式 (1) 化合物得到相应的 N-氧化物。

喹啉起始原料的制备

喹啉起始原料可以用各种已知方法合成。

Organic Synthesis, collective volume 3, 1955, pp.272-75 上给出了制备 4,7-二氯喹啉和其它多取代喹啉的方法。Tetrahedron, vol.41, pp.3033-36(1985) 上给出了另一种一般方法。

用于下述各实施例的许多喹啉起始原料通过下列反应图所示的方案制备:



如果得到的是产物异构体混合物，那么在标准条件下对取代的 4- 喹诺酮类混合物进行氯化，并用液相色谱法分离 4- 氯喹啉类化合物。

喹啉类起始原料的制备

喹啉类似物通过已公开的方法制备 (C.M. Atkinson 和 J.C. Simpson, J. Chem. Soc. London, 1947, 232)。在 0-5℃ 温度范围内用亚硝酸钠和无机酸在水中 对取代的 2- 氨基苯乙酮进行重氮化，并用该酮中的烯醇组分捕获中间体重氮盐，得到所需的 4- 羟基喹啉。常规的氯化反应提供了所需中间体。

实施例 1 ~ 295

表 1 ~ 12 是对用上述一般方法制备的化合物的鉴定，并给出了每一个化合物的熔点。表之后，对实施例 4、10、25、69、97、154、159、173、181、186、209、212、221、238、251 及 261 中的化合物的制备方法进行了特殊说明。

表 1

N-(2-苯乙基)-4-喹啉胺类

实施例

编号	化 合 物	熔 点
1.	6-甲氧基-N-(2-苯乙基)-4-喹啉胺	
2*	N-(2-苯乙基)-4-喹啉胺	159-160℃
3	6-乙基-N-(2-苯乙基)-4-喹啉胺	119-120℃
4	N-乙基-N-(2-苯乙基)-4-喹啉胺	油状物
5	8-氟-N-(2-苯乙基)-4-喹啉胺	149-150℃
6	2-甲基-N-(2-苯乙基)-4-喹啉胺	153-154℃
7	6,8-二氟-N-(2-苯乙基)-4-喹啉 胺	196-197℃
8	7-氟-N-(2-苯乙基)-4-喹啉胺	160-161℃
9	6-氟-N-(2-苯乙基)-4-喹啉胺	163-164℃
10	N-[2-(4-氯苯基)乙基]-N-(8- 氟-4-喹啉基)-乙酰胺	油状物
11	8-氟-N-[2-(4-碘苯基)乙基]-4- 喹啉胺	221-223℃
12	N-[2-(4-溴苯基)乙基]-6,8-二氟 -4-喹啉胺	235-238℃
13	N-[2-(4-溴苯基)乙基]-8-三氟甲 基-4-喹啉胺	188-190℃
14	N-[2-(4-氯苯基)乙基]-6-甲基- 4-喹啉胺	123-125℃

(续表 1)

15	N-[2-(4-氯苯基)乙基]-6,8-二甲基-4-喹啉胺	113-115℃
16	N-[2-(4-氯苯基)乙基]-6-甲氧基-4-喹啉胺	155-157℃
17	N-(2-苯乙基)-7-三氟甲基-4-喹啉胺	138-139℃
18	N-[2-(4-溴苯基)乙基]-4-喹啉胺	176-177℃
19	N-[2-(4-甲基苯基)乙基]-4-喹啉胺	159-160℃
20*	N-[2-(4-氯苯基)乙基]-4-喹啉胺	162-163℃
21	N-(2-苯丙基)-4-喹啉胺	126-127℃
22	N-[2-(4-甲氧基苯基)乙基]-4-喹啉胺	127-128℃
23	N-(2,2-二苯乙基)-4-喹啉胺	154-155℃
24	N-(1-甲基)-2-苯乙基)-4-喹啉胺	132-133℃
25	2-氯-N-(2-苯乙基)-4-喹啉胺	132-133℃
26	α -[(4-喹啉基氨基)甲基]苯甲醇	195-197℃
27	8-甲基-N-(2-苯乙基)-4-喹啉胺	127-128℃
28	6,8-二甲基-N-(2-苯乙基)-4-	114-115℃

(续表 1)

喹啉胺

29	8-乙基-N-(2-苯乙基)-4-喹啉胺	98-99℃
30	6-甲基-N-(2-苯乙基)-4-喹啉胺	124-125℃
31	7-氯-N-(2-苯乙基)-4-喹啉胺	137-138℃
32	7,8-二甲基-N-(2-苯乙基)-4-喹啉胺	183-185℃

喹啉胺

33	8-氯-N-(2-苯乙基)-4-喹啉胺	156-157℃
34	N-(2,2-二苯基丙基)-4-喹啉胺	110-111℃
35	N-[2-(4-氟苯基)乙基]-4-喹啉胺	121-122℃

喹啉胺

36	8-氟-N-[2-(4-甲氧基苯基)乙基]-4-喹啉胺	165-167℃
----	-----------------------------	----------

37	7-氯-N-[2-(4-氯苯基)乙基]-4-喹啉胺	190-192℃
----	---------------------------	----------

38	N-[2-(3,4-二甲氧基苯基)乙基]-8-氟-4-喹啉胺	127-130℃
----	--------------------------------	----------

39	8-氯-N-[2-(3-苯氧基苯基)乙基]-4-喹啉胺	83-85℃
----	-----------------------------	--------

40	6,8-二氟-N-[2-[(1,1'-联苯)-4-基]乙基]-4-喹啉胺	216-218℃
----	--------------------------------------	----------

41	N-[2-(4-氯苯基)乙基]-6,8-二氟-4-喹啉胺	218-220℃
----	------------------------------	----------

42	N-[2-(4-甲氧基苯基)乙基]-7-	107-109℃
----	----------------------	----------

(续表1)

	(三氟甲基)-4-噻啉胺	
43	7-氯-N-[2-(3-甲氧基苯基)乙基]-4-噻啉胺	155-158℃
44	7-氯-N-[2-(2,4-二氯苯基)乙基]-4-噻啉胺	168-170℃
45	7-氯-N-[2-(3,5-二甲氧基苯基)乙基]-4-噻啉胺	117-120℃
46	N-[2-(4-甲氧基苯基)乙基]-6-甲基-4-噻啉胺	120-123℃
47	N-[2-(4-氯苯基)乙基]-7-(三氟甲基)-4-噻啉胺	153-155℃
48	N-[2-(3,4-二甲氧基苯基)乙基]-7-(三氟甲基)-4-噻啉胺	油状物
49	N-[2-(3-氯苯氧基)乙基]-8-氟-4-噻啉胺	161-163℃
50	7-氯-N-[2-(4-甲基苯基)乙基]-4-噻啉胺	155-158℃
51	8-氯-N-[2-(4-氟苯基)乙基]-4-噻啉胺	194-196℃
52	N-[2-(2,4-二氯苯基)乙基]-8-(三氟甲基)-4-噻啉胺	158-160℃
53	N-[2-(2,4-二氯苯基)乙基]-6-甲基-4-噻啉胺	180-182℃

(续表1)

54	7-氯-6-甲氧基-2-甲基-N-(2-苯乙基)-4-喹啉胺	180-181℃
55	N-[2-(2-甲氧基苯基)乙基]-4-喹啉胺	127-128℃
56	N-[2-(4-氯苯基)乙基]-6-氟-4-喹啉胺	134-138℃
57	N-[2-(4-氯苯基)乙基]-2-甲基-6-氟-4-喹啉胺	104-106℃
58	6-甲基-N-[2-(4-甲基苯基)乙基]-4-喹啉胺	122-124℃
59	5,7-二氯-N-[2-(4-氯苯基)乙基]-4-喹啉胺	113-115℃
60	7-氯-N-[2-(3-苯氧苯基)乙基]-4-喹啉胺	128-130℃
61	8-甲基-N-[2-(4-氯苯基)乙基]-4-喹啉胺	118-120℃
62	8-氟-N-(2-环己基-2-苯乙基)-4-喹啉胺	74-75℃
63	8-氟-N-[2-(2-苯氧苯基)乙基]-4-喹啉胺	131-133℃
64	7,8-二甲基-N-[2-(2-苯氧苯基)乙基]-4-喹啉胺	124-126℃
65	N-[2-(2,6-二氟苯基)乙基]-8-氟	203-204℃

(续表 1)

	-4-喹啉胺	
66	8-氟-N-[2-(3-氟苯基)乙基]-4-喹啉胺	174-175℃
67	N-[2-(3,5-二甲氧基苯基)乙基]-4-喹啉胺	122-123℃
68	8-氟-N-[2-(2-甲氧基苯基)乙基]-4-喹啉胺	163-164℃
69	3-氯-N-(2-氯-2-苯乙基)-4-喹啉胺	油状物
70	N-(2-苯乙基)-5,7-二(三氟甲基)-4-喹啉胺	油状物
71	8-氟-N-[2-(4-甲基苯基)乙基]-4-喹啉胺	176-177℃
72	N-[2-[(1,1'-联苯)-3-基]乙基]-8-氟-4-喹啉胺	140-142℃
73	8-氟-4-[(2-苯乙基)氨基]-3-喹啉甲醇	107-108℃
74	N-[2-(3-氯苯基)乙基]-8-氟-4-喹啉胺	191-192℃
75	N-[2-(3,4-二氯苯基)乙基]-8-氟-4-喹啉胺	204-206℃
76	N-[2-(2,4-二氯苯基)乙基]-8-氟-4-喹啉胺	187-189℃

(续表 1)

77	8- 氟 -N-(2- 苯丙基)-4- 喹啉胺	136-137℃
78	8- 氟 -N-[2-(4- 氟苯基) 乙基]-4- 喹啉胺	171-173℃
79	N-[2-(4- 氯苯基) 丙基]-8- 氟 -4- 喹啉胺	126-127℃
80	N-(2,2- 二苯基丙基)-8- 氟 -4- 喹啉胺	56- 58℃
81	8- 氟 -N-(2- 苯基丁基)-4- 喹啉胺	114-116℃
82	N-[2-(2- 氯苯基) 乙基]-8- 氟 -4- 喹啉胺	175-177℃
83	8- 氟 -N-[2-[4-(三氟甲基) 苯基] 乙基]-4- 喹啉胺	205-206℃
84	7- 氯 -N-[2-(4- 甲氧基苯基) 乙基]-4- 喹啉胺	122-124℃
85	8- 氯 -N-[2-(4- 氯苯基) 乙基]-4- 喹啉胺	185-187℃
86	N-[2-(4- 氯苯基) 乙基]-8-(三氟甲基)-4- 喹啉胺	192-194℃
87	8- 氯 -N-[2-(4- 甲基苯基) 乙基]-4- 喹啉胺	184-186℃
88	N-[2-(4- 氯苯基) 乙基]-7,8- 二甲基 -4- 喹啉胺	177-179℃
89	8- 氟 -N-[2-(4- 甲基苯基) 乙基]-4	153-154℃

(续表1)

	- 喹啉胺	
90	8- 氟 -N-[2-(4- 苯氧苯基) 乙基]-4- 喹啉胺	109-111℃
91	3- 溴 -8- 氟 -N-(2- 苯乙基)-4- 喹啉胺	95- 97℃
92	8- 氟 -N-(1- 甲基 -2- 苯乙基)-4- 喹啉胺	166-168℃
93	2,8- 二氯 -N-(2- 苯乙基)-4- 喹啉胺	190-192℃
94	N-[2-(4- 溴苯基) 乙基]-8- 氟 -4- 喹啉胺	198-199℃
95	8- 氟 -N-[2-[3-(三氟甲基) 苯基] 乙基]-4- 喹啉胺	161-162℃
96	N-[2-(4- 氯苯基) 乙基]-8- 氟 -4- 喹啉胺	176-177℃
97	8- 氟 -N-[2-[2-(三氟甲基) 苯基] 乙基]-4- 喹啉胺	157-158℃
98	2- 氯 -N-[2-(2,4- 二氯苯基) 乙基]-8- 氟 -4- 喹啉胺	199-200℃
99	N-(2- 苯乙基)-8-(三氟甲基)-4- 喹啉胺	151-152℃
100	7- 氯 -N-[2-(2- 甲氧基苯基) 乙基]-4- 喹啉胺	140-142℃
101	7- 氯 -N-[2-(3,4- 二氯苯基) 乙基]	128-130℃

(续表 1)

	-4-喹啉胺	
102	N-[2-(4-氯苯基)乙基]-2-甲基-4-喹啉胺	176-178℃
103	N-[2-(2-氯-6-氟苯基)乙基]-8-氟-4-喹啉胺	198-201℃
104	N-[2-(2,4-二氯苯基)乙基]-7-(三氟甲基)-4-喹啉胺	175-177℃
105	N-[2-(4-氯苯基)乙基]-N-乙基-8-氟-4-喹啉胺	油状物
106	7-氯-N-(4-氟苯基)-N-甲基-4-喹啉胺	83-85℃
107	7-氯-N-[2-[3-(三氟甲基)苯基]乙基]-4-喹啉胺	184-186℃
108	N-[2-(3-溴苯基)乙基]-8-氟-4-喹啉胺	206-208℃
109	N-[2-(4-氯苯基)乙基]-5,8-二甲基-4-喹啉胺	油状物
110	N(4)-[2-(4-氯苯基)乙基]-4,8-喹啉二胺	油状物
111	N-[2-(4-叔丁基苯基)乙基]-8-氟-4-喹啉胺	198-200℃
112	N-[2-(3,4,5,6-四甲基苯基)乙基]-8-氟-4-喹啉胺	204-207℃

(续表 1)

113	N-[2-[(1,1'-联苯)-4-基]乙基]-8-氟-4-喹啉胺	178-180℃
114	N-[2-(4-异丙基苯基)乙基]-8-氟-4-喹啉胺	157-159℃
115	N-[2-(2-氯苯基)乙基]-8-氯-4-喹啉胺	205-207℃
116	2-氯-8-氟-N-(2-苯乙基)-4-喹啉胺	158-159℃
117	8-氟-N-[2-(4-硝基苯基)乙基]-4-喹啉胺	234-236℃
118	N-[2-(2,6-二氯苯基)乙基]-8-氟-4-喹啉胺	222-224℃
119	N-[2-(3,5-二甲氧基苯基)乙基]-8-氟-4-喹啉胺	131-132℃
120	N-(2-苯基环丙基)-4-喹啉胺	147-148℃
121	N-[2-(4-氯苯基)乙基]-N-(6-氟-4-喹啉基)乙酰胺	87- 88℃
122	N-[2-(4-甲基苯基)乙基]-N-(6-甲基-4-喹啉基)乙酰胺	97- 98℃
123	8-氟-N-(2-苯基环丙基)-4-喹啉胺	204-205℃
124	N-[2-(4-氯苯基)乙基]-N-(7-氯-4-喹啉基)乙酰胺	油状物
125	N-(7-氯-4-喹啉基)-N-[2-(4-甲	油状物

(续表 1)

	氧基苯基) 乙基] 乙酰胺	
126	N-(7- 氯 -4- 喹啉基)-N-[2-[3- (三氟甲基) 苯基] 乙基] 乙酰胺	油 状 物
127	N-[2-(2,4- 二氯苯基) 乙基]-N- [7-(三氟甲基)-4- 喹啉基] 乙酰胺	油 状 物
128	N-(4- 叔丁基苯基) 乙基 -N-(8- 氟 -4- 喹啉基) 乙酰胺	126-128℃
129	N-[2-(4- 异丙基苯基) 乙基]-N- (8- 氟 -4- 喹啉基) 乙酰胺	82- 84℃
130	N-[2-[(1,1'- 联苯)-4- 基] 乙 基]-N-(8- 氟 -4- 喹啉基) 乙酰胺	油 状 物
131	N-[2-(五甲基苯基) 乙基]-N-(8- 氟 -4- 喹啉基) 乙酰胺	油 状 物
132	N-[2-(2- 氯苯基) 乙基]-N-(8- 氯 -4- 喹啉基) 乙酰胺	104-106℃
133	N-[2-(4- 甲氧基苯基) 乙基]-7,8 - 二甲基 -4- 喹啉基	183-185℃

* 本身未要求保护的、但在本发明权利要求的组合物和方法中要用到的化合物。

表 2

N-(3-苯丙基)-4-喹啉胺类

实施例

序号	化 合 物	熔 点
134	7-氯-N-[3-[(1,1'-联苯)-4-基]丙基]-4-喹啉胺	122-124℃
135	N-[3-(4-氯苯基)丙基]-8-氟-4-喹啉胺	134-136℃
136	N-[3-(4-氯苯基)丙基]-7-氯-4-喹啉胺	177-179℃
137	N-[3-[(1,1'-联苯)-4-基]丙基]-8-氟-4-喹啉胺	124-127℃
138	8-氟-N-(1-甲基-3-苯丙基)-4-喹啉胺	164-166℃
139	N-(3-苯丙基)-4-喹啉胺	96-97℃

表 3

N-(4-苯丁基)-4-喹啉胺类

实施例

序号	化 合 物	熔 点
140	8-氟-N-[4-(4-氯苯基)丁基]-4-喹啉胺	110-112℃
141	N-[4-(4-氯苯基)丁基]-N-(8-氟-4-喹啉基)乙酰胺	油状物

表 4

N-芳烷基-4-喹啉胺类

实施例	化 合 物	熔 点
142	N-[2-(1-环己烯基)乙基]-5,8-二甲基-4-喹啉胺	78-81℃
143	N-[2-(1-环己烯基)乙基]-8-氟-4-喹啉胺	153-155℃
144	N-[2-(1-环己烯基)乙基]-6,8-二甲基-4-喹啉胺	114-116℃
145	N-[2-(1-环己烯基)乙基]-6-乙基-4-喹啉胺	135-137℃
146	N-[2-(1-环己烯基)乙基]-N-(6-氟-4-喹啉基)乙酰胺	66-68℃
147	N-[2-(2-噻吩基)乙基]-4-喹啉胺	153-154℃
148	N-[2-(3-噻吩基)乙基]-4-喹啉胺	156-157℃
149	6,8-二氟-N-[2-(2-噻吩基)乙基]-4-喹啉胺	175-176℃
150	6,8-二氟-N-[2-(3-噻吩基)乙基]-4-喹啉胺	191-192℃
151	N-[2-(1-萘基)乙基]-4-喹啉胺	149-150℃
152	N-[2-(2-萘基)乙基]-4-喹啉胺	160-161℃

(续表 4)

153	N-[2-(2-噻吩基)乙基]-7-(三氟甲基)-4-喹啉胺	131-132℃
154	8-氟-N-[2-(4-苯基-2-噻唑基)乙基]-4-喹啉胺	134-135℃
155	8-氯-N-[2-(1-萘基)乙基]-4-喹啉胺	205-206℃
156	8-氯-N-[2-(2-萘基)乙基]-4-喹啉胺	206-208℃
157	α -[[(8-氟-4-喹啉基)氨基]甲基]-2-萘甲醇	182-185℃
158	8-氟-N-[2-(1-萘基)乙基]-4-喹啉胺	152-153℃
159	8-氟-N-[2-(2-萘基)乙基]-4-喹啉胺	173-174℃
160	N-[2-(1-环己烯基)乙基]-N-(5,8-二甲基-4-喹啉基)乙酰胺	油状物
161	N-(2-环己基乙基)-N-(8-氟-4-喹啉基)乙酰胺	油状物
162	8-氟-N-[2-(5-甲基-2-噻吩基)乙基]-4-喹啉胺	161-163℃
163	N-[2-(5-氯-2-噻吩基)乙基]-8-氟-4-喹啉胺	167-168℃
164	8-氟-N-[2-(1H-咪唑-4-基)乙基]	230℃

(续表 4)

	-4-噻啉胺	
165	7-氯-N-[2-(1-环己烯基)乙基] -4-噻啉胺	161-163℃
166	7-氯-N-[2-(2-萘基)乙基]-4- 噻啉胺	156-158℃
167	N-[2-(1-环己烯基)乙基]-7-(三 氟甲基)-4-噻啉胺	158-160℃
168	N-[2-(1-环己烯基)乙基]-6-氟 -4-噻啉胺	129-131℃
169	N-[2-(2-萘基)乙基]-7-(三氟 甲基)-4-噻啉胺	127-130℃
170	8-氟-N-[1-甲基-2-(2-噻吩基) 乙基]-4-噻啉胺	217-219℃
171	N-[1-甲基-2-(2-噻吩基)乙基] -4-噻啉胺	167-168℃
172	8-氯-N-[2-(2-噻吩基)乙基] -4-噻啉胺	161-162℃
173	8-氟-N-[2-(2-噻吩基)乙基] -4-噻啉胺	157-158℃
174	N-[2-(2,3-二氢-1,4-苯并二氧 杂环己二烯-2基)乙基]-8-氟-4- 噻啉胺	170-171℃
175	8-氟-N-[2-(3-噻吩基)乙基]	163-164℃

(续表 4)

	-4-喹啉胺	
176	8-氟-N-[2-(1H-吡啶-3-基)乙基]-4-喹啉胺	205-206℃
177	N-(2-环己基乙基)-8-氟-4-喹啉胺	145-147℃
178	N-(2-环己基乙基)-6,8-二甲基-4-喹啉胺	155-157℃
179	N-[2-(1-环己烯基)乙基]-N-6,8-二甲基-4-喹啉基)乙酰胺	油状物
180	8-氟-N-[2-(2-吡啶基)乙基]-4-喹啉胺	143-144℃

表 5

双(2-苯乙基)喹啉二胺类

实施例 序号	化 合 物	熔 点
181	N,N'-双(2-苯乙基)-2,4-喹啉二胺	70-71℃
182	N,N'-(2,4-喹啉二基)双[N-[2-(4-氯苯基)乙基]乙酰胺]	油状物
183	8-氟-N,N'-双(2-苯乙基)-2,4-喹啉二胺	油状物
184	N,N'-双(2-苯丙基)-2,4-喹啉二胺	油状物
185	N,N'-双[2-(4-氯苯基)乙基]-4,6	135-137℃

(续表5)

	- 喹啉二胺	
186	N,N'-双[2-(4-氯苯基)乙基]-4,7	55- 60℃
	- 喹啉二胺	
187	N,N'-双[2-(4-甲氧基苯基)乙基]	140-150℃
	-4,7-二喹啉二胺	
188	N,N'-双[2-(4-氯苯基)乙基]-8- 氯-2,4-喹啉二胺	油状物
189	N,N'-双(2-苯乙基)-4,8-喹啉二胺	83- 84℃
190	N,N'-双[2-(2,4-二氯苯基)乙基]	116-117℃
	-8-氯-2,4-喹啉二胺	
191	N,N'-(4,7-喹啉二基)双[N-[2-(4- -氯苯基)乙基]乙酰胺	油状物

表 6

双[2-芳乙基]喹啉二胺类

实施例 序号	化 合 物	熔 点
192	N,N'-双[2-(1-环己烯基)乙基] -4,6-喹啉二胺	129-131℃

表 7

4-(2-苯基乙氧基) 喹啉类

实施例

序 号	化 合 物	熔 点
193	2-氯-8-氟-4-[2-(4-甲基苯基)乙氧基]喹啉	76-77℃
194	5,7-二氯-4-[2-(1,1'-联苯-4-基)乙氧基]喹啉	100-102℃
195	4-[2-(3-甲氧基苯基)乙氧基]-8-氟喹啉	90-91℃
196	8-氟-4-[2-(4-甲氧基苯基)乙氧基]喹啉	70-71℃
197	8-氟-4-[2-(3-苯氧基苯基)乙氧基]喹啉	73-75℃
198	8-溴-4-[2-(4-叔丁基苯基)乙氧基]喹啉	115-118℃
199	4-[2-(3,4-二甲氧基苯基)乙氧基]-8-氟喹啉	113-114℃
200	8-氟-N-[2-(1,1'-联苯-4-基)乙氧基]喹啉	141-142℃
201	4-[2-(3-氯苯基)乙氧基]-8-氟喹啉	76-77℃
202	7-氯-4-(2-苯基乙氧基)喹啉	油状物
203	8-氟-4-[2-(3-(三氟甲基)苯基)]	98-99℃

(续表 7)

	乙氧基] 喹啉	
204	7- 氯 -4-[2-(4- 甲基苯基) 乙氧基] 喹啉	87- 88℃
205	8- 氯 -4-[2-(2- 甲基苯基) 乙氧基] 喹啉	72℃
206	8- 氯 -4-[2-(2-(三氯甲基) 苯基) 乙 氧基] 喹啉	60℃
207	8- 氯 -4-(2- 苯基乙氧基) 喹啉	73- 74℃
208	4-(2- 苯基乙氧基) 喹啉	油状物
209	4-[2-(4- 氯苯基) 乙氧基]-8- 氯 喹啉	138-140℃
210	4-[2-(4- 甲基苯基) 乙氧基] 喹啉	59- 60℃
211	4-[2-(4- 氯苯基) 乙氧基] 喹啉	106-107℃
212	8- 氯 -4-[2-(4- 甲基苯基) 乙氧基] 喹啉	89- 90℃
213	4-(1- 甲基 -2- 苯基乙氧基) 喹啉	油状物
214	8- 氯 -4-[1-(苯基甲基) 乙氧基] 喹啉	油状物
215	8- 溴 -4-[2-(4- 氯苯基) 乙氧基] 喹啉	112-114℃
216	8- 氯 -4-[2-(2- 氯苯基) 乙氧基] 喹啉	90- 92℃
217	8- 氯 -4-[2-(2-(1- 甲基乙基) 苯	油状物

(续表 7)

	基) 乙氧基] 喹啉	
218	8- 氟 -4-[2-(3-(苯巯基) 苯基) 乙氧基] 喹啉	油 状 物
219	8- 氟 -4-(2- 苯基乙氧基) 喹啉	63- 65℃
220	4-(2- 苯基丙氧基)-8- 氟喹啉	油 状 物
221	4-[2-(4- 叔丁基苯基) 乙氧基] -8- 氟喹啉	81- 82℃
222	8- 氟 -4-[2-(4- 氟苯基) 乙氧基] 喹啉	126-127℃
223	4-[2-(4- 溴苯基) 乙氧基]-8- 氟 喹啉	130℃
224	8- 氟 -4-[2-(3- 甲基苯基) 乙氧 基] 喹啉	92℃
225	8- 氟 -4-[2-(2- 氟苯基) 乙氧基] 喹啉	75℃
226	7- 氟 -4-[2-(4- 氯苯基) 乙氧基] 喹啉	96- 97℃
227	8- 氟 -4-[2-(2,4,6- 三甲基苯基) 乙氧基] 喹啉	
228	8- 氟 -4-[2-(2- 甲氧基苯基) 乙氧 基] 喹啉	74- 75℃
229	4-[2-(2- 甲氧基苯基) 乙氧基] 喹啉	油 状 物

(续表 7)

230	7-氯-4-[2-(1,1'-联苯-4-基)乙氧基]喹啉	95-96℃
231	7-氯-4-[2-(4-叔丁基苯基)乙氧基]喹啉	123-124℃
232	4-[2-(4-叔丁基苯基)乙氧基]-7-氟喹啉	98-99℃
233	4-[2-(1,1'-联苯-4-基)乙氧基]-7-氟喹啉	73-75℃
234	4-[2-(4-氯苯基)乙氧基]-7-氟喹啉	81-82℃
235	7-氟-4-[2-(4-甲基苯基)乙氧基]喹啉	85-86℃
236	7-氯-4-[2-(4-氟苯基)乙氧基]喹啉	80℃
237	8-氟-4-[2-(1,1'-联苯-2-基)乙氧基]喹啉	55-60℃
238	8-氟-4-[2-(4-异丙基苯基)乙氧基]喹啉	59-60℃
239	4-(2-苯基乙氧基)-7-三氟甲基喹啉	55-57℃
240	8-氯-4-[2-(4-氟苯基)乙氧基]喹啉	125-127℃

表 8

4-(3-苯基丙氧基)喹啉类

实施例

序号	化 合 物	熔 点
241	8-氟-4-[3-(4-叔丁基苯基)丙氧基]喹啉	103-105℃
242	8-氯-4-[3-(4-氯苯基)丙氧基]喹啉	117-119℃
243	8-氟-4-[(3-苯基-2-丙烯基)氧]喹啉	128-130℃

表 9

4-(2-芳基乙氧基)喹啉类

实施例

序号	化 合 物	熔 点
244	8-氟-4-[2-(1-萘基)乙氧基]喹啉	121-122℃
245	4-[2-(2-噻吩基)乙氧基]喹啉	油状物
246	8-氟-4-[2-(2-噻吩基)乙氧基]喹啉	77-79℃
247	8-氟-4-[2-(2-萘基)乙氧基]喹啉	123-124℃
248	5-氯-4-(2-环己基乙氧基)-2,8-二甲基喹啉	100-102℃

(续表9)

249	6-氟-4-(2-环己基乙氧基)-2-甲基喹啉	113-115℃
-----	-------------------------	----------

表 10

双(2-苯基乙氧基)喹啉类

实施例

<u>序号</u>	<u>化 合 物</u>	<u>熔 点</u>
250	8-氟-2,4-双[2-(4-甲基苯基)乙氧基]喹啉	125-126℃
251	4,8-双[2-(4-甲基苯基)乙氧基]喹啉	142-143℃

表 11

4-(3-芳基丙基)喹啉类

实施例

<u>序号</u>	<u>化 合 物</u>	<u>熔 点</u>
252	4-(3-苯基丙基)喹啉	
253	8-氟-4-(3-苯基丙基)喹啉	43-45℃
254	4-(3-苯基丙基)-7-(三氟甲基)喹啉	油状物
255	8-氯-4-(3-苯基丙基)喹啉	70-71℃
256	8-氟-4-[3-(4-异丙基苯基)丙基]喹啉	油状物

(续表11)

257	4-[3-(1,1'-联苯-4-基)丙基] -8-氟喹啉	油状物
258	8-氟-4-[3-(4-甲基苯基)丙基] 喹啉	油状物
259	8-氟-4-[3-[3-(三氟甲基)苯基] 丙基]喹啉	65-66℃
260	4-[3-(4-叔丁基苯基)丙基]-8- 氟喹啉	油状物
261	4-[3-(4-氯苯基)丙基]-8-氟喹啉	97℃

表 12

其它化合物

实施例

序号	化 合 物	熔 点
262	4-[2-(4-叔丁基苯基)乙氧基]喹啉	67-69℃
263	8-氟-4-[2-(1,1'-联苯-4-基) 乙氧基]喹啉	97-99℃
264	8-氟-4-(2-苯乙基)亚硫酰基]喹 啉	NA
265	8-氟-4-[2-[4-(2-羟基乙基)苯 基]乙氧基]喹啉	NA
266	8-氟-4-(3-甲氧基丁氧基)喹啉	油状物
267	8-氟-4-(4-戊烯氧基)喹啉	75-78℃

(续表12)

268	8-氟-N-(4-苯基丁基)-4-喹啉胺	104-106℃
269	4-[2-(2-氯苯基)乙氧基]-8-氟喹啉	78-80℃
270	4-[2-(1,1'-联苯-4-基)丁氧基]-8-氟喹啉	油状物
271	N-[3-(4-叔丁基苯基)丙基]-8-氟-4-喹啉胺	油状物
272	8-氟-4-(4-苯氧基丁氧基)喹啉	87-89℃
273	N-[2-(4-乙酰氧基苯基)乙基]-N-(8-氟-4-喹啉基)乙酰胺	油状物
274	8-氟-4-(3,5,5-三甲基己氧基)喹啉	油状物
275	8-氟-4-[2-(2,4-二氟苯基)乙氧基]喹啉	98-100℃
276	7-氯-4-[2-(2,4-二氟苯基)乙氧基]喹啉	103-105℃
277	5,7-二氯-4-[2-(4-乙氧基苯基)乙氧基]喹啉	104-105℃
278	4-[2-(4-丁氧基苯基)乙氧基]-8-氟喹啉	80-82℃
279	6-乙氧基-2-甲基-4-[3-(苯基甲氧基)丙氧基]喹啉	38-40℃
280	8-氟-N-[2-(3-苯氧基苯基)乙基]	145-147℃

(续表12)

	-4-喹啉胺	
281	8-氯-N-(4-苯基丁基)-4-喹啉胺	134-136℃
282	8-氟-4-[3-(4-苯氧基苯基)丙氧基]喹啉	94-96℃
283	7-氯-N-[2-(4-氯苯基)丙基]-4-喹啉胺	145-147℃
284	4-[(4,5-二溴戊基)氧]-8-氟喹啉	70-73℃
285	8-氟-4-[(8-苯氧基辛基)氧]喹啉	80-81℃
286	6-氯-2-甲基-4-[2-(4-叔丁基苯基)乙氧基]喹啉	83-86℃
287	8-氟-4-[(6-苯氧基己基)氧]喹啉	NA
288	8-氯-N-(2-甲基-2-苯基丙基)-4-喹啉胺	137-139℃
289	8-氯-N-(2-甲基-2-苯基)-4-喹啉胺	136-138℃
290	6-甲氧基-2-甲基-N-[2-(3-苯氧基苯基)乙基]-4-喹啉胺	NA
291	8-氟-N-[2-(4-(苯甲氧基)苯基)乙基]-4-喹啉胺	157-159℃
292	7-氟-4-[2-(4-溴苯氧基)乙氧基]喹啉	127-129℃
293	N-[2-(4-羟基苯基)乙基]-8-氟-4-喹啉	249-251℃

(续表12)

294	8-氟-4-[3-[3-(三氟甲基)苯基] 丙氧基]喹啉	67-69℃
295	8-氟-4-(2-苯基环己基氧)喹啉	NA

在下述实施例中描述的方法是用于制备其它实施例的化合物的代表性方法。

实施例4

N-乙基-N-(2-苯乙基)-4-喹啉胺

于0.59g 氢化铝锂在100ml 干燥乙醚中的悬浮液中滴加2.3g N-(2-苯乙基)-N-(4-喹啉基)乙酰胺溶解在50ml 干燥乙醚中的溶液。将混合物加热回流7 hr、然后于混合物中加入100 ml 水以破坏过量的氢化铝锂。蒸除溶剂并将残留物溶于氯仿中。用水洗涤后,再将混合物干燥浓缩。用HPLC进行分离(硅胶, CH₂Cl₂→EtOAc),得到0.80g 标题产物。产率36.7%,为一油状物。

实施例10

N-[2-(4-氯苯基)乙基]-N-[8-氟-4-喹啉基]乙酰胺

将2.0g N-[2-(4-氯苯基)乙基]-8-氟-4-喹啉胺和5.0 ml 乙酸酐的混合物回流过夜。然后冷却混合物,并减压除去溶剂。将残留物水洗后干燥。将得到的油状物在硅胶柱上用乙酸乙酯洗脱,收集第一个组分,得到0.8g 稠的油状标题产物。

实施例 25

2-氯-N-(2-苯乙基)-4-喹啉胺

于 0.6 g 2-羟基-N-(2-苯乙基)-4-喹啉胺中加入 15 ml POCl_3 。将混合物加热回流过夜，然后冷却并浓缩至干。加入氢氧化铵在水中的混合物，然后用 CH_2Cl_2 提取产物。将提取液浓缩至干，并用戊烷/ CH_2Cl_2 重结晶产物，得到 0.55 g 标题产物。产率为 85.9%。M.P. 132-133°C。

实施例 69

3-氯-N-(2-氯-2-苯乙基)-4-喹啉胺

将 4.1 g 1-苯基-2-(4-喹啉基氨基)乙醇、100 ml POCl_3 和 6.5 g PCl_5 的混合物加热回流 18 小时，然后冷却并浓缩至干。加入冰水混合物，然后用 CH_2Cl_2 提取产物。将提取液浓缩至干，并用 HPLC (用戊烷/ CH_2Cl_2 (50:50) 在硅胶柱上洗脱) 纯化残留物、合并含有产物的部分并浓缩至干，得到 0.433 g 标题产物。产率 8.7%，为一油状物。

实施例 97

8-氟-N-[2-(2-三氟甲基)苯基]-4-喹啉胺

于 2.0 g 4-氯-8-氟喹啉中加入 4.1 g 2-[2-(三氟甲基)苯基]乙基胺。将混合物在氮气下搅拌加热至 160-165°C 并保持 2 hr，然后冷却，再加入氢氧化铵和水的混合物 (50:50)。用 CH_2Cl_2 提取产物，将提取液浓缩至干。用戊烷/ CH_2Cl_2 混合物重结晶，得到 1.5 g 标题产物，产率 41.6%。

实施例 154

8-氟-N-[2-(4-苯基-2-噻唑基) 乙基]-4-喹啉胺

于 1.0 g 4-氯-8-氟喹啉中加入 2.6 g 2-β-氨基乙醇-4-苯基噻唑单盐酸盐。将混合物在氮气保护下搅拌并加热至 170-175℃ 保持 1 hr。然后冷却混合物并加入 250 ml 氢氧化铵和水的混合物 (50:50)。将产物提取到 CH₂Cl₂ 中, 然后将提取液浓缩至干。用 戊烷/CH₂Cl₂ 重结晶, 得到 0.410 g 标题产物。产物 21.6%, M. P. 134-135℃。

实施例 159

8-氟-N-[2-(2-萘基)乙基]-4-喹啉胺

将 2.0 g 4-氯-8-氟喹啉和 3.8 g 2-(2-萘基)乙基胺的混合物在氮气下加热至 160-165℃ 并保持 1 hr。然后加入 200 ml 氢氧化铵和水的混合物 (50:50)。将产物从混合物中提取到 CH₂Cl₂ 中, 然后将提取液浓缩至干。用 戊烷/乙酸乙酯重结晶残留物, 得到 1.4 g 标题产物。产率 41.2%, M. P. 173-174℃。

实施例 173

8-氟-N-[2-(2-噻吩基)乙基]-4-喹啉胺

将 2.0 g 4-氯-8-氟喹啉和 2.8 g 2-(2-噻吩基)乙基胺的混合物在氮气下加热至 160-165℃ 并保持 2 hr, 然后冷却, 并与 200 ml 氢氧化铵和水的混合物 (50:50) 合并。用 CH₂Cl₂ 提取产物, 然后将提取液浓缩至干。残留物用 戊烷/CH₂Cl₂ 重结晶, 得到 1.0 g 标题产物, 产率 34.5%, M. P. 157-158℃。

实施例 181

双[2-苯基乙基]-2,4-喹啉二胺

于 2.0 g 2,4-二氯喹啉中加入 4.8 g 2-苯乙胺,在氮气下将混合物加热至 150-160℃并保持 18 hr。然后冷却混合物并加入氢氧化铵和水的混合物。用 CH_2Cl_2 提取产物,然后将提取液浓缩至干,得到一油状物。于油状物中加入 100 ml 戊烷/ CH_2Cl_2 ,溶解油状物。冷却得到的溶液,标题产物结晶析出。产率 44.4%, M.P. 70-71℃。

实施例 186

N,N'-双[2-(4-氯苯基)乙基]-2,7-喹啉二胺

将 2.0 g 4-氯-7-氯喹啉和 3.5 g 2-(4-氯苯基)乙胺的混合物净加热至开始发泡。然后冷却混合物。将产物提取到 CHCl_3 /氢氧化铵溶液中,然后用水洗涤提取液。减压下蒸除溶剂。用丙酮将产物装入硅胶柱上,然后用乙醇冲洗、减压蒸除溶剂,得到黄棕色泡沫状标题产物,产量 1.1 g, M.P. 55-60℃。

实施例 209

4-[2-(4-氯苯基)乙氧基]-8-氟喹啉

于含有 1.2 g 氢氧化钠的 50 ml DMF 中加入 3.9 g 2-(4-氯苯基)乙醇。将混合物在室温下搅拌 1 hr,然后加入 4.5 g 4-氯-8-氟喹啉在 10 ml DMF 中的溶液,将混合物加热回流 2 hr。然后使混合物冷至室温,搅拌 4 hr,再将之倒入冰水混合物中。过滤,并用水洗滤饼。用戊烷/乙酸乙酯重结晶,得到 0.840 g 标题产物,产率 11.2%, M.P. 139-140℃。

实施例 221

4-[2-(4-叔丁基苯基)乙氧基]-8-氟喹啉

于 1.1 g 氢化钠和 50 ml DMF 的混合物中加入 4.0 g 2-[2-(1,1-二甲基乙基)苯基]乙醇, 再在室温下搅拌 1 hr。然后加入 4.0 g 4-氯-8-氟喹啉在 20 ml DMF 中的溶液, 再在室温下搅拌过夜。然后将混合物倒入冰水混合物中, 收集固体物, 用乙酸乙酯/戊烷重结晶, 得到 2.3 g 标题产物。产率 32.4%, M.P. 81-82°C。

实施例 238

8-氟-4-[2-(4-异丙基苯基)乙氧基]喹啉

于 0.96 g 氢化钠在 10 ml 干燥 DMF 中的悬浮液中加入 3.6 g 4-氯-8-氟喹啉。用冰水浴冷却混合物, 并加入 3.3 g 2-[4-(1-甲基乙基)苯基]乙醇。将混合物搅拌过夜, 然后用冰水稀释。调节 pH 至 7, 再用 CH₂Cl₂ 提取产物, 分出 CH₂Cl₂ 层, 过滤, 并真空蒸发。加入二甲苯形成共沸物以除去残留 DMF。以 CH₂Cl₂ → 5% EtOAc/CH₂Cl₂ → 10% EtOAc/CH₂Cl₂ 为洗脱剂将残留物在硅胶柱上层析纯化。合并含有产物的部分并蒸发, 得到油状物, 加入乙醚时析出结晶, 重结晶后得到 2.5 g 标题产物, M.P. 56-60°C。

实施例 212 和 251

8-氟-4-[2-(4-甲基苯基)乙氧基]喹啉,

4,8-双[2-(4-甲基苯基)乙氧基]喹啉

于 1.2 g 氢化钠在 50 ml DMF 中的悬浮液中加入 3.4 g 2-(4-甲基苯基)乙醇, 并将混合物在室温下搅拌 1 hr。然后加入 4.5 g 4-氯-8-氟喹啉, 将混合物加热回流 5 hr, 然后冷至室温, 倒入冰水混合物中。收集并干燥固相。TLC 表明有三种产物, 经 HPLC 硅

胶，70%戊烷/30% EtOAc)分离得到1.84 g 8-氟-4-[2-(4-甲基苯基)乙氧基]喹啉(产率26.3%，M.P. 89-90℃)；0.610 g 4-氯-8-[2-(4-甲基苯基)乙氧基]喹啉(产率8.7%，M.P. 74-75℃)；以及0.450 g 4,8-双[2-(4-甲基苯基)乙氧基]喹啉(产率6.4%，M.P. 142-143℃)。

实施例 261

4-[3-(4-氯苯基)丙基]-8-氟喹啉

将3.63 g 4-氯喹啉和5.3 g 5-[2-(4-氯苯基)乙基]巴比妥酸的混合物加热至150℃保持1½ hr，以形成5-[2-(4-氯苯基)乙基]-5-(4-喹啉基)巴比妥酸。不经分离，通过加入4 g NaOH在40 ml水中的溶液并回流4 hr水解该化合物、冷却混合物，用盐酸酸化并回流数小时，冷却，用稀NaOH溶液中和。用CH₂Cl₂提取所需产物，用析相纸过滤并蒸发至干。将残留物吸到硅胶上用CH₂Cl₂为洗脱剂进行层析。合并含产物部分得到2.69 g 结晶物质。用石油醚/CH₂Cl₂混合物重结晶后，得到2.35 g 标题产物。产率39%，M.P. 97℃。

应 用

已经发现本发明化合物能控制真菌，特别是植物病原体。当用于治疗植物真菌病害时，该类化合物以“抑制病害”和“植物学上可接受的量”应用于植物。用于此处的术语“抑制病害”和“植物学上可接受的量”是指可杀死或抑制所需控制的植物病害但又对植物无明显毒性所需的本发明化合物的量，该量一般约为1~1000 ppm，10~500 ppm更好。所需化合物的精确浓度随着待控真菌病害、所用制剂类型、使用方法、特定植物种类、气候条件等因素变化而变化。本发

明化合物也可以用于保护储存谷物及其它非植物场所不受真菌侵染。

温 室 试 验

为测定本发明化合物的杀真菌效能，在实验室中进行了下述试验。

试 验 1

本筛选试验用于估价本发明化合物抗各种引起植物病害的不同生物的效能。

将50mg化合物溶于1.25ml溶剂来配制使用试验化合物。溶剂是通过将50ml“Tween20”与475ml丙酮和475ml乙醇混合而制备的。溶剂/化合物溶液用去离子水稀释至125ml。得到的制剂含有400ppm的试验化合物。通过用溶剂-表面活性剂混合物进行逐级稀释而得到较低浓度的试验化合物。

所配制的试验化合物以叶片喷雾方式施用。用下列植物病原体及其相应的植物进行试验。

<u>病 原 体</u>	<u>下述各表中 的表示方法</u>	<u>宿主</u>
<u>Erysiphe graminis tritici</u> 小麦白粉菌(白粉菌)	POWD MDEW	小麦
<u>Pyricularia oryzae</u> 稻梨孢(稻瘟病)	RICE BLAS	稻
<u>Puccinia recondita tritici</u> 小麦隐匿双孢锈菌(叶锈病)	LEAF RUST	小麦
<u>Botrytis cinerea</u> 灰绿葡萄孢(灰霉病)	GRAY MOLD	葡萄浆果

<u>病 原 体</u>	<u>下述各表中的表示方法</u>	<u>宿主</u>
<u>Pseudoperonospora cubensis</u> 瓜类假霜霉菌 (霜霉病)	DOWN MDEW	南瓜
<u>Cercospora beticola</u> 甜菜尾孢霉 (叶斑病)	LEAF SPOT	甜菜
<u>Venturia inaequalis</u> 苹果黑星病菌 (苹果黑星病)	APPL SCAB	苹果籽苗
<u>Septoria tritici</u> 小麦壳针孢菌 (叶斑病)	LEAF BLOT	小麦

将所配制的实验化合物喷施到宿主植物的所有叶片表面 (或采摘下的浆果) 至径流。将每种宿主植物的一个花盆置于通风橱中支起的旋转支架上。将试验溶液喷施到所有叶片表面。待所有的处理干燥后, 用适当的病原体在 2~4 hr 之内对植物进行接种。

试验化合物对疾病的控制效力以下述等级分级:

- 0 = 未对特定生物进行试验
- = 在 400 ppm 时控制率达 0~19%
- + = 在 400 ppm 时控制率达 20~89%
- ++ = 在 400 ppm 时控制率达 90~100%
- +++ = 在 100 ppm 时控制率达 90~100%

表 13 给出了试验结果。

表 13

试验 编号	POWD MDEW	RICE BLAST	LEAF RUST	GRAY MOLD	DOWN MDEW	LEAF SPOT	APPL SCAB	LEAF BLOT
1	+	+	+	+	++	0	-	-
2	-	-	-	-	+++	0	-	-
3	-	++	+	-	+++	0	-	-
4	+	+	++	-	++	0	-	-
5	++	++	+++	-	+++	0	-	+++
6	++	+	+	+	++	0	-	-
7	+	+	+++	-	+++	-	-	+++
8	+	++	+	-	+++	+++	-	+
9	+	+	+	-	+++	-	-	-
10	++	+++	+++	-	++	+++	-	+++
11	-	++	+++	-	++	+++	-	-
12	+	++	+++	-	++	+++	-	++
13	-	++	++	-	++	-	-	-
14	-	+	+	-	+++	+++	-	-
15	-	+	+	-	+++	+++	+	-
16	-	+	+	-	+++	+++	-	-
17	++	+	++	-	++	0	-	-
18	+	++	++	+	++	0	-	-
19	+	++	++	-	+++	0	-	-
20	+	+	+	-	+++	0	-	-
21	+	+	+	-	++	0	-	-
22	+	+	+	-	+++	0	-	-
23	+	+	-	-	+++	0	-	-
24	+	+	+	-	+++	0	-	-
25	+	+	++	-	+++	0	-	-
26	+	+	-	-	+++	0	-	-
27	+	++	+	-	+++	0	-	-
28	+	++	+	-	+++	0	-	-
29	-	+	+	-	-	0	0	0
30	-	+	+	-	+++	0	-	-
31	++	+	+	-	+++	0	-	-
32	+	+	-	-	+++	0	-	-
33	-	+	+	-	+++	0	-	-
34	+	+	++	-	+++	+	-	-
35	+	+	+	-	+++	+++	-	-
36	+	+++	+++	-	+++	+++	-	+++
37	+	-	+	-	+	0	0	0
38	+	-	++	-	+++	+	-	-
39	+++	+++	+++	-	+++	0	0	0
40	-	++	+++	-	+	0	0	0

表 13

试验 编号	POWD MDEW	RICE BLAST	LEAF RUST	GRAY MOLD	DOWN MDEW	LEAF SPOT	APPL SCAB	LEAF BLOT
41	+	++	+++	-	++	+++	-	+
42	+++	+	++	-	+++	+++	-	-
43	+	+	-	-	++	+++	-	-
44	+++	+	+	-	+++	+++	+	-
45	+	++	+	-	++	+++	-	-
46	+	++	+	-	++	+++	+	+
47	+	-	+	-	+	0	0	0
48	+	+	+	-	++	+	-	-
49	-	+	+	-	+	0	0	0
50	+++	-	++	-	+++	-	-	-
51	-	+	+	-	+++	+++	-	-
52	-	+	+	-	+++	+	-	+++
53	+++	+	+	-	+++	+++	-	+
54	-	++	+	-	+++	+++	-	+
55	+	++	+	-	++	+++	-	-
56	-	++	++	-	+++	+++	-	+
57	-	++	+	-	++	+++	-	-
58	-	-	+	-	+++	0	0	0
59	+	+	-	-	-	0	0	0
60	++	+++	++	-	+++	0	0	0
61	-	++	++	-	+++	0	0	0
62	-	++	++	-	+++	-	-	+
63	-	+	+++	-	++	0	0	0
64	+	-	+	-	+++	0	0	0
65	+	+	++	-	+++	-	-	+
66	+	++	+++	-	+++	+++	-	+
67	-	+	+	-	++	+	-	-
68	+	+	+++	-	++	-	-	+++
69	+	+	+	-	+++	-	-	-
70	+++	+	+	-	-	-	-	-
71	+	+	+++	-	+++	+++	-	+
72	++	+++	+++	-	+++	0	0	0
73	-	+	-	-	++	-	-	-
74	+	+	+++	-	+++	+++	-	-
75	+	+	++	-	+++	-	-	+
76	++	+++	+++	-	+++	-	+	+++
77	+	+	++	-	+++	-	+	-
78	+	++	+++	-	+++	+++	-	+
79	+	++	++	-	+++	+++	-	+
80	+	++	++	-	+++	+	-	-

表 13

试验 编号	POWD MDEW	RICE BLAST	LEAF RUST	GRAY MOLD	DOWN MDEW	LEAF SPOT	APPL SCAB	LEAF BLOT
81	+	++	++	-	+++	+	-	-
82	+	+++	+++	-	+++	+	-	+++
83	+	++	+++	+++	++	+	-	-
84	+++	++	++	-	++	+	-	-
85	-	-	+	-	-	0	0	0
86	-	-	+	-	+	0	0	0
87	-	-	+	-	+++	-	-	-
88	-	-	++	-	++	+	-	-
89	-	-	+	-	+++	0	0	0
90	-	+++	+++	-	+++	0	0	0
91	+	+	-	-	++	-	-	-
92	+	++	+++	-	++	+	-	+++
93	-	-	-	-	-	+	-	+
94	+	+++	+++	-	+++	+++	-	+
95	+	++	+++	+	+++	+	+	+++
96	+	+++	+++	-	+++	+++	-	+++
97	+	+++	+++	-	+++	+++	-	+++
98	-	+	++	-	++	-	-	-
99	-	++	+++	-	+++	+	-	-
100	+	+	+	-	+	0	0	0
101	+++	-	+	-	+++	+++	+	-
102	+	+	-	-	-	0	0	0
103	-	++	++	-	+++	+	+++	+
104	-	-	-	-	++	+	+	-
105	+++	++	+++	-	+++	+	-	+
106	++	+	+	-	+	+	-	+
107	++	+	+	-	+++	-	-	-
108	+	+	++	-	+	-	-	+++
109	+	+	++	-	+++	0	0	0
110	-	+	++	-	++	0	0	0
111	+	++	+++	-	+++	-	-	+++
112	-	-	+	-	+++	-	-	-
113	+	+++	+++	-	+++	-	-	+++
114	+++	+++	+++	-	+++	+++	-	+++
115	-	+	-	-	+	0	0	0
116	-	+	+++	-	+++	+	+	-
117	+	+	+	-	+++	+	-	-
118	-	+	-	-	-	-	-	-
119	+	+	+	-	++	-	+	+
120	-	+	+	-	++	+++	-	-

表 13

试验 编号	POWD MDEW	RICE BLAST	LEAF RUST	GRAY MOLD	DOWN MDEW	LEAF SPOT	APPL SCAB	LEAF BLOT
121	+	-	++	-	+	0	0	0
122	-	++	+	-	++	-	-	-
123	-	+	+	-	+++	-	-	-
124	+++	+	+	-	-	-	-	-
125	+	-	-	-	-	0	0	0
126	++	+++	+	-	+	-	-	+
127	+	+	+	-	+	0	0	0
128	-	+	+	-	-	0	0	0
129	-	+	++	-	+	-	+	-
130	-	-	-	-	-	0	0	0
131	-	-	-	-	+	0	0	0
132	-	-	-	-	-	0	0	0
133	-	+	+	-	+	0	0	0
134	+	++	+	-	+++	0	0	0
135	-	-	-	-	+++	-	-	+
136	+	-	-	-	+++	-	-	-
137	+	+++	+	-	+++	0	0	0
138	-	+	+	-	+++	0	0	0
139	+	+	+	-	++	-	-	-
140	+	+++	+++	-	+++	+++	+	+++
141	-	++	+	-	+	0	0	0
142	-	++	++	-	+++	0	0	0
143	++	++	+++	-	+++	+	-	+
144	-	+	++	-	+++	+	+	-
145	-	+	+	-	+++	+	-	-
146	-	-	-	-	+	0	0	0
147	-	+	+	-	+++	-	-	-
148	-	+	+	-	++	+	-	-
149	+	+	++	-	++	+++	-	+
150	+	+	++	-	++	+++	-	+++
151	+	+	++	-	+++	+	-	+
152	++	+++	++	-	+++	+++	-	+++
153	+	++	++	-	+	-	-	-
154	++	+	+++	-	+++	+	+	+
155	-	+	-	-	+++	-	-	-
156	-	+	+	-	+++	-	-	-
157	-	++	++	-	+++	0	0	0
158	+	+++	+++	-	+++	+	-	+++
159	++	+++	+++	-	+++	+	-	+++
160	-	+	-	-	-	0	0	0

表 13

试验 编号	POWD MDEW	RICE BLAST	LEAF RUST	GRAY MOLD	DOWN MDEW	LEAF SPOT	APPL SCAB	LEAF BLOT
161	+	+	-	-	+	0	0	0
162	+	+	++	-	+++	-	-	-
163	++	+	+++	-	++	+++	-	-
164	-	+	+	+	++	+	-	-
165	+	++	++	-	+++	+++	+	-
166	+	+	+	-	+++	-	-	+
167	+	-	-	-	+	0	0	0
168	+	++	++	-	+++	-	-	-
169	+	++	+	-	++	-	-	-
170	+	+	++	-	+	-	-	-
171	-	+	+	-	+	+	-	+
172	+	+	+	-	+	-	-	-
173	+	+	++	-	+++	+++	-	+
174	+	+	++	-	+++	-	-	+
175	+	+	+++	-	+++	-	-	+
176	+	+	+	-	++	+	-	-
177	++	+++	+++	-	+++	0	0	0
178	-	+	++	-	+++	0	0	0
179	-	-	-	-	++	+	+	-
180	++	+	-	-	++	+	-	+
181	+	+	+	-	+++	0	-	-
182	-	+	-	-	-	0	0	0
183	-	++	++	-	+++	+	+	-
184	-	+	++	-	++	-	-	-
185	-	+	+	-	+	0	0	0
186	-	-	+	-	+++	+	-	+
187	-	+	+	-	+++	-	-	-
188	-	++	+	-	++	0	0	0
189	-	+	+	-	+	-	-	-
190	-	+	+++	-	-	-	-	-
191	-	+	++	-	-	0	0	0
192	-	-	++	-	+++	-	-	+
193	-	-	+	-	-	0	0	0
194	+	-	-	-	-	0	0	0
195	+++	+++	+++	-	+++	0	0	0
196	+++	+++	+++	-	+++	0	0	0
197	+++	+++	+++	-	+	0	0	0
198	-	-	-	-	-	0	0	0
199	++	++	+++	-	+++	0	0	0
200	+++	+++	+++	-	+	+	+	+++

表 13

试验 编号	POWD MDEW	RICE BLAST	LEAF RUST	GRAY MOLD	DOWN MDEW	LEAF SPOT	APPL SCAB	LEAF BLOT
201	+++	+	+++	-	+++	+++	+	+++
202	+++	+	++	-	++	+	-	+
203	+	+++	+++	-	++	+	+	++
204	+	-	+	-	+	0	0	0
205	++	+++	+++	-	+++	0	0	0
206	+++	+++	+++	-	+++	0	0	0
207	++	+++	+++	-	+++	+	+	+++
208	++	+++	+++	-	+++	+	-	+
209	+++	+++	+++	-	+++	+++	+	+++
210	++	+++	+++	-	+++	+	-	+++
211	++	+++	+++	-	+++	+++	-	+++
212	++	+++	+++	-	+++	-	+++	+++
213	+	++	++	-	+++	-	+	+
214	+	+++	+	-	++	0	0	0
215	-	+	+	-	++	0	0	0
216	++	++	++	-	++	0	0	0
217	+++	+++	+++	-	+++	0	0	0
218	+++	+++	+++	-	+++	0	0	0
219	++	+++	+++	-	+++	+	+	+
220	++	+	++	-	++	-	+	-
221	+	-	+++	-	+++	+++	+	+++
222	+	+	+++	-	+++	+	+++	+++
223	++	+++	+++	-	-	0	0	0
224	++	+++	+++	-	+++	0	0	0
225	++	+++	+++	-	+++	0	0	0
226	+	-	+	-	+	0	0	0
227	-	+	+	-	-	0	0	0
228	++	+++	+++	-	+++	+	+++	+++
229	+	+++	++	-	+++	-	-	+
230	++	-	+	-	-	-	-	-
231	+	-	-	-	-	0	0	0
232	-	-	-	-	-	0	0	0
233	+	++	++	-	+	-	-	+
234	+	+	++	-	+	+	-	+
235	+	++	++	-	+	-	-	+
236	+++	-	+	-	-	-	-	-
237	++	++	+	-	-	0	0	0
238	+++	+++	+++	+	++	0	0	0
239	+++	++	++	-	++	0	0	0
240	-	+	++	-	-	0	0	0

表 13

试验 编号	POWD MDEW	RICE BLAST	LEAF RUST	GRAY MOLD	DOWN MDEW	LEAF SPOT	APPL SCAB	LEAF BLOT
241	-	-	-	-	-	0	0	0
242	-	-	-	-	-	0	0	0
243	-	-	-	-	-	0	0	0
244	+	++	+	-	+	-	-	+
245	+	++	++	-	++	-	-	-
246	++	+++	+++	-	+++	+	+++	+++
247	++	+++	+++	-	+	-	-	+++
248	+	-	-	-	-	0	0	0
249	-	-	-	-	-	0	0	0
250	-	-	+	-	+	0	0	0
251	-	+	-	-	+	-	-	-
252	++	++	+++	-	++	-	+	+
253	+++	++	+++	-	++	+	+++	+
254	++	++	-	-	-	0	0	0
255	+	+++	+++	-	+	0	0	0
256	+++	+++	+++	-	++	0	0	0
257	+++	+	+++	-	+++	0	0	0
258	++	+++	++	-	++	+	-	+
259	+	+++	+++	+	+++	-	+++	+++
260	++	+++	+++	-	+++	+	-	+++
261	+	+	+++	-	+	-	+	+
262	-	++	+++	-	+++	0	0	0
263	+	+	+	-	-	0	0	0
264	-	-	+	-	0	0	0	0
265	-	++	++	-	-	0	0	0
266	-	-	-	-	-	0	0	0
267	++	+++	++	-	+	0	0	0
268	+	+++	+++	-	+++	0	0	0
269	++	+++	+++	-	+++	0	0	0
270	-	+	-	-	-	0	0	0
271	-	+++	+	-	+++	0	0	0
272	-	+	-	-	+	0	0	0
273	+	++	+	-	+	0	0	0
274	++	++	++	-	+	0	0	0
275	+++	+++	+++	-	+++	0	0	0
276	+++	-	+	-	-	0	0	0
277	++	-	-	-	-	0	0	0
278	+++	+++	+++	-	+++	0	0	0
279	-	++	++	-	++	0	0	0
280	+++	+++	+++	-	+++	0	0	0

表 13

试验 编号	POWD MDEW	RICE BLAST	LEAF RUST	GRAY MOLD	DOWN MDEW	LEAF SPOT	APPL SCAB	LEAF BLOT
281	+	+++	+	-	+++	0	0	0
282	-	+	-	-	-	0	0	0
283	+	+	++	-	++	0	0	0
284	-	+++	++	-	+	0	0	0
285	-	-	-	-	-	0	0	0
286	+	-	+	-	-	0	0	0
287	-	-	+	-	++	0	0	0
288	-	+	-	-	+	0	0	0
289	+	++	++	-	+++	0	0	0
290	-	+++	+	-	+++	0	0	0
291	+++	+++	+++	-	+++	0	0	0
292	-	-	-	-	-	0	0	0
293	-	-	++	-	-	0	0	0
294	-	-	-	-	-	0	0	0
295	+	+	+	-	++	0	0	0

田间试验

用选择的化合物进行田间抗各种病原体试验。下表表示在这些试验中所用化合物显示出的抗各种病原体的活性。

表 14

化合物

实施例

编 号	作 物	病 原 体
2	大麦	<u>Pyrenophora teres</u>
	马铃薯	<u>Phytophthora infestans</u> (马铃薯疫霉)
	蕃茄	<u>Phytophthora infestans</u> (马铃薯疫霉)
5	大麦	<u>Pyrenophora teres</u>
		<u>Rhynchosporium secalis</u> (黑麦嘴孢菌)
	黄瓜	<u>Sphaerotheca fuliginea</u> (黄瓜白粉病球壳霉)
	葡萄	<u>Plasmopara viticola</u> (葡萄霜霉菌)
	马铃薯	<u>Phytophthora infestans</u> (马铃薯疫霉)
	油菜	<u>Alternaria brassica</u> (甘蓝黑斑病交链孢)
	蕃茄	<u>Phytophthora infestans</u> (马铃薯疫霉)
10	大麦	<u>Rhynchosporium secalis</u> (黑麦嘴孢菌)
		<u>Pyrenophora teres</u>
		<u>Erysiphe graminis hordei</u> (大麦白粉菌)
	黄瓜	<u>Sphaerotheca fuliginea</u> (黄瓜白粉病球壳霉)
	小麦	<u>Pseudocercospora herpotrichoides</u>
		<u>Erysiphe graminis tritici</u> (小麦白粉菌)
97	葡萄	<u>Plasmopara viticola</u> (葡萄霜霉菌)

表 14 (续)

化合物
实施例

编 号	作 物	病 原 体
159	大麦	<u>Rhynchosporium secalis</u> (黑麦嘴孢菌)
	葡萄	<u>Plasmopara viticola</u> (葡萄霜霉菌)
	小麦	<u>Puccinia recondita</u> (隐匿双孢锈菌)
173	葡萄	<u>Plasmopara viticola</u> (葡萄霜霉菌)
200	大麦	<u>Rhynchosporium secalis</u> (黑麦嘴孢菌)
		<u>Pyrenophora teres</u>
		<u>Erysiphe graminis hordei</u> (大麦白粉菌)
	黄瓜	<u>Sphaerotheca fuliginea</u> (黄瓜白粉病球壳霉)
	小麦	<u>Pseudocercospora herpotrichoides</u>
		<u>Erysiphe graminis tritici</u> (小麦白粉菌)
212	苹果	<u>Podosphaera leucotricha</u> (苹果白粉病霉)
	大麦	<u>Pyrenophora teres</u>
	葡萄	<u>Uncinula necator</u> (葡萄白粉病钩丝壳霉)
		<u>Plasmopara viticola</u> (葡萄霜霉菌)
	油菜	<u>Alternaria brassica</u> (甘蓝黑斑病交链孢)
	稻谷	<u>Piricularia oryzae</u> (稻瘟病梨形孢)
212	大麦	<u>Rhynchosporium secalis</u> (黑麦嘴孢菌)
		<u>Pyrenophora teres</u>
		<u>Erysiphe graminis hordei</u> (大麦白粉菌)
	黄瓜	<u>Sphaerotheca fuliginea</u> (黄瓜白粉病球壳霉)
	小麦	<u>Pseudocercospora herpotrichoides</u>
		<u>Erysiphe graminis tritici</u> (小麦白粉菌)

表 14(续)

化合物
实施例

编 号	作 物	病 原 体
219	大麦	<u>Rhynchosporium secalis</u> (黑麦嘴孢菌)
		<u>Pyrenophora teres</u>
		<u>Erysiphe graminis hordei</u> (大麦白粉菌)
	黄瓜	<u>Sphaerotheca fuliginea</u> (黄瓜白粉病球壳霉)
	小麦	<u>Pseudocercospora herpotrichoides</u>
		<u>Erysiphe graminis tritici</u> (小麦白粉菌)
221	甜菜	<u>Erysiphe</u> sp. (白粉菌)

结 合 物

已经知道，真菌病害病原体对杀真菌剂产生出了抗性。当菌株对杀真菌剂产生抗性时，就必需使用越来越大量的杀真菌剂以获得所期望的效果。为了阻止对新杀真菌剂产生抗体，最好将新杀真菌剂与其它杀真菌剂结合使用，使用结合产物还可调节产物的活性谱。

因此，本发明的另一方面是杀真菌结合物它包含至少 1% (重量) 的与第二种杀真菌剂结合的式 (1) 化合物。

可供用作第二种杀真菌剂选择的杀真菌剂种类包括：

- 1) N-取代的吡咯类如 Propiconazole、三唑二甲酮、flusilazole、diniconazole、ethyltrianol、myclobutanil、及 Prochloraz；
- 2) 嘧啶类如双氯苯嘧醇和 nuarimol；

3) 吗啉类如 fenpropimorph 和环吗啉 ;

4) 嘧啶类如噻胺灵 ; 及

5) 吡啶类如 PyrifenoX。

这五类杀真菌剂都是通过抑制甾醇的生物合成起作用的。另一些种类的杀真菌剂具有其它作用机制, 它们是:

6) 二硫代氨基甲酸盐 (酯) 类如代森猛和代森锰锌 ;

7) 酞酰亚胺类如敌菌丹 ;

8) 异肽腈类如百菌清 ;

9) 二甲酰亚胺类如 iprodione ;

10) 苯并咪唑类如苯菌灵和多菌灵 ;

11) 2- 氨基嘧啶类如乙菌定 ;

12) 苯胺基甲酰类如萎锈灵 ; 及

13) 二硝基苯酚类如敌螨普。

本发明的杀真菌剂组合物至少含有 1 % 重量的式 (1) 化合物, 一般为 20 ~ 80 % 而最好为 50 - 75 % 。

结 合 试 验

将选择的化合物与其它已知的杀真菌剂结合起来在温室中进行抗各种植物病原体的试验。表 15 和 16 给出了试验结果。表中, “以小时表示的时间” 栏目内所给出的时间为治疗和接种之间所经过的小时数。负时间表示治疗前接种病原体, 在这类情况下, 同时试验了治愈活性。正时间表示在对植物接种病原体前先对植物进行治疗, 在这类情况下, 对残留活性和保护活性进行了试验。象在试验 1 中那样, 化合物作为叶片喷雾剂配制和使用。结果按 1 - 9 个等级进行评价。这些等级代表下述控制疾病百分数:

1 = 0-19%, 2 = 20-29%, 3 = 30-39%, 4 = 40-59%, 5 = 60-74%,
6 = 75-89%, 7 = 90-96%, 8 = 97-99%, 和 9 = 100%.

表 15
葫芦絨霉

化合物 1 + 化合物 2	时 间 (小时)	化合物 1 浓 度 (ppm)	化合物 2 浓 度 (ppm)	结 果
-----	-----	-----	-----	-----
实施例 5	4	48.00		8.0
		24.00		7.5
		12.00		7.0
		6.00		1.0
nuarimol	4	2.00		1.0
		1.00		1.0
		0.50		1.0
		0.25		1.0
nuarimol+实施例 5	4	2.00	48.00	8.5
		1.00	24.00	7.5
		0.50	12.00	5.0
		0.25	6.00	1.0

表 16
葫芦絨霉

实施例 5	4	48.00		6.0
		24.00		5.0
		12.00		1.0
		6.00		1.0
nuarimol	4	2.00		9.0
		1.00		8.0
		0.50		7.0
		0.25		6.0
nuarimol+实施例 5	4	2.00	48.00	9.0
		1.00	24.00	9.0
		0.50	12.00	8.0
		0.25	6.00	6.0

杀昆虫剂和杀螨剂的应用

本发明化合物还可用于控制昆虫和螨。因此，本发明也直接涉及抑制昆虫或螨的方法，它包括将昆虫或螨抑制量的式(1)化合物施用于昆虫或螨所在地。

本发明化合物对多种昆虫和螨都显示出活性。更特别地，这些化合物显示有抗棉蚜活性，棉蚜是同翅目昆虫中的一种。其它同翅目昆虫包括叶蝉、蜡蝉、梨黄水虱、苹木虱、介壳虫(Scale insects)、粉虱、沫蝉以及许多其它寄主特异性的蚜种。还观察到本发明化合物具有抗温室阳蓟马活性，温室阳蓟马是缨翅目昆虫。这些化合物还显示出抗南方灰翅夜蛾活性，南方灰翅夜蛾为鳞翅目昆虫中的一种。该目中其它典型的昆虫还有苹果小卷蛾、切根虫、夜蛾、印度谷螟、卷叶蛾、玉米穗蛾、欧洲玉米螟、菜粉蝶幼虫、甘蓝银纹夜蛾、棉铃虫、顿蓑蛾、苹天幕毛虫、草螟及草地夜蛾。

下表给出了有代表性的螨类，可望用于本发明实施中。

科	学名	俗名
粉螨科	<u>Aleurobious farinae</u>	
	<u>Rhizoglyphus echinopus</u>	(刺足根螨) 刺足根螨
	<u>Rhizoglyphus elongatus</u>	
	<u>Rhizoglyphus rhizophagus</u>	
	<u>Rhizoglyphus sagittatae</u>	
	<u>Rhizoglyphus tarsalis</u>	
瘿螨科	<u>Abacarus farinae</u>	Grain rust mite
	<u>Aceria brachytarsus</u>	
	<u>Acalitus essigi</u>	(浆果瘤瘿螨) 浆果瘤瘿螨
	<u>Aceria ficus</u>	(无花果瘿螨)

科	学	名	俗	名
---	---	---	---	---

瘿螨科

<u>Aceria</u>	<u>fraaxinivorus</u>			
<u>Aceria</u>	<u>granati</u>			
<u>Aceria</u>	<u>parapopuli</u>	(石竹瘿螨)		
<u>Eriophyes</u>	<u>sheldoni</u>	(桔芽瘿螨)	桔芽瘿螨	
<u>Aceria</u>	<u>tulipae</u>	(麦瘿螨)		
<u>Aculus</u>	<u>carnutus</u>	(桃银色刺瘿螨)	桃银色刺瘿螨	
<u>Aculus</u>	<u>schlechtendali</u>	(苹果刺锈螨)	苹果刺锈螨	
<u>Colomerus</u>	<u>vitis</u>	(葡萄瘿螨)	葡萄瘿螨	
<u>Eriophyes</u>	<u>convolvens</u>			
<u>Eriophyes</u>	<u>insidiosus</u>			
<u>Eriophyes</u>	<u>malifoliae</u>			
<u>Eriophyes</u>	<u>padi</u>			
<u>Eriophyes</u>	<u>pruni</u>			
<u>Epitrimerus</u>	<u>pyri</u>	(梨埃瘿螨)	梨叶肿瘿螨	
<u>Eriophyes</u>	<u>ramosus</u>			
<u>Eriophyes</u>	<u>sheldoni</u>	(桔芽瘿螨)	桔芽瘿螨	
<u>Eriophyes</u>	<u>ribis</u>	(茶藨瘿螨)		
<u>Phyllocoptes</u>	<u>gracilis</u>	(黑霉锈螨)	黑霉锈螨	
<u>Phyllocoptura</u>	<u>oleivora</u>	(桔芸锈螨)	桔锈螨	
<u>Phytoptus</u>	<u>ribis</u>			
<u>Trisetacus</u>	<u>pini</u>	(松三毛瘿螨)		
<u>Vasates</u>	<u>amygdalina</u>			
<u>Vasates</u>	<u>eurynotus</u>	(枫泡瘿螨)	枫泡瘿螨	
<u>Vasates</u>	<u>quadripedes</u>	(枫泡瘿螨)	枫泡瘿螨	
<u>Vasates</u>	<u>schlechtendali</u>	(苹果刺锈螨)		

科	学 名	俗 名
真足螨科		
	<u>Penthaleus major</u> (麦大背肛螨)	麦大背肛螨
	<u>Linopodes spp.</u> (线足螨)	
纳氏瘿螨科		
	<u>Phyllocoptella avellanae</u> (榛芽瘿螨)	榛芽瘿螨
虫爪螨科		
	<u>Halotydeus destructor</u>	
蒲螨科		
	<u>Pyemotes tritici</u> (虱状蒲螨)	虱状蒲螨
	<u>Siteroptes cerealium</u> (谷穗螨)	
跗线螨科		
	<u>Polyphagotarsonemus latus</u> (侧多食跗线螨)	侧多食跗线螨
	<u>Steneotarsonemus pallidus</u> (白狭跗线虫螨)	樱草狭肤线螨
细须螨科		
	<u>Brevipalpus californicus</u> (加州短须螨)	
	<u>Brevipalpus obovatus</u> (卵形短须螨)	卵形短须螨
	<u>Brevipalpus lewisi</u> (葡萄短须螨)	葡萄短须螨
	<u>Dolichotetranychus floridanus</u> Pineapple false spider (菠萝长叶螨) mite	
	<u>Tenuipalpes granati</u> (石榴细须螨)	
	<u>Tenuipalpes pacificus</u> (太平洋细须螨)	

科	学	名	俗	名
叶螨科				
	<u>Bryobia</u>	<u>arborea</u>	(小红苔螨)	
	<u>Bryobia</u>	<u>practiosa</u>	(苜蓿苔螨)	苜蓿红蜘蛛
	<u>Bryobia</u>	<u>rubrioculus</u>	(小红苔螨)	小红苔螨
	<u>Eotetranychus</u>	<u>coryli</u>		
	<u>Eotetranychus</u>	<u>hicoriae</u>		Pecan deaf scorch mite
	<u>Eotetranychus</u>	<u>lewisi</u>	(路始叶螨)	
	<u>Eotetranychus</u>	<u>sexmaculatus</u>	(六点始叶螨)	Sixspotted spider mite
	<u>Eotetranychus</u>	<u>willametti</u>	(魏始叶螨)	
	<u>Eotetranychus</u>	<u>banksi</u>	(得州桔真叶螨)	得州桔真叶螨
	<u>Oligonychus</u>	<u>ilicis</u>	(冬青小爪螨)	冬青小爪螨
	<u>Oligonychus</u>	<u>pratensis</u>	(草地小爪螨)	草地小爪螨
	<u>Oligonychus</u>	<u>ununguis</u>	(云杉小爪螨)	云杉小爪螨
	<u>Panonychus</u>	<u>citri</u>	(桔全爪螨)	桔全爪螨
	<u>Panonychus</u>	<u>ulmi</u>	(榆全爪螨)	苹果红蜘蛛
	<u>Paratetranychus</u>	<u>modestus</u>		
	<u>Paratetranychus</u>	<u>pratensis</u>	(草地小爪螨)	
	<u>Paratetranychus</u>	<u>viridis</u>		
	<u>Petrobia</u>	<u>latens</u>	(潜岩螨)	麦岩螨
	<u>Schizotetranychus</u>	<u>celarius</u>	(嗜竹裂爪螨)	Bamboo spider mite
	<u>Schizotetranychus</u>	<u>pratensis</u>		
	<u>Tetranychus</u>	<u>canadensis</u>	(加拿大叶螨)	加拿大红叶螨
	<u>Tetranychus</u>	<u>cinnabarinus</u>	(红叶螨)	朱砂叶螨
	<u>Tetranychus</u>	<u>mcdanieli</u>	(迈叶螨)	麦克旦尼氏红叶螨
	<u>Tetranychus</u>	<u>pacificus</u>	(太平洋叶螨)	太平洋红叶螨
	<u>Tetranychus</u>	<u>schoenei</u>	(灯心草叶螨)	肖氏红叶螨
	<u>Tetranychus</u>	<u>urticae</u>	(棉叶螨)	棉红叶螨
	<u>Tetranychus</u>	<u>turkestani</u>	(草莓叶螨)	土格斯坦红叶螨
	<u>Tetranychus</u>	<u>desertorum</u>	(野生叶螨)	芜菁红叶螨

本发明化合物可用于减少昆虫或螨的数目，其使用方法包括将使昆虫或螨失活的有效量的式(1)化合物施用于昆虫或蜘蛛所在场所。昆虫或螨所在“场所”用于此处是指昆虫或螨生活的环境或其卵存在的地方，包括它们周围的空气、它们所吃的食物或它们接触的实物。例如，通过将活性化合物施于昆虫或螨所食用的植物各部分，特别是叶片，便可以控制食植物的昆虫或螨。还期望通过将活性化合物施用于织物、纸张、储存的谷物或种子来保护这些物质。术语“抑制昆虫或螨”是指减少昆虫或螨的活体数目；或减少其可见卵的数目。当然，减少程度取决于化合物的施用率、所用的特定化合物以及目标昆虫或螨的种类。至少应该使用可抑制昆虫或螨活动的化合物量。术语“可抑制昆虫活动的化合物量”和“可抑制螨活动的化合物量”是指足能引起所处理的昆虫或螨的数目明显减少的量。所用活性化合物的用量范围一般约为1~1000ppm。

在优选的实施方案中，本发明直接涉及抑制螨的方法，它包括将可抑制螨活动的有效量的本发明式(1)化合物施用于植物。

螨/昆虫筛选试验

在下述螨/昆虫筛选中用实施例1~295的化合物进行杀螨和杀昆虫的活性试验。

每一种试验化合物都通过溶于每升含23g“TOXIMUL R”(磷酸盐/非离子性乳化剂混合物)和13g“TOXIMUL S”(磷酸盐/非离子性乳化剂混合物)的丙酮/乙醇(50:50)混合物来进行配制。然后用水稀释这些混合物，得到指定的浓度。

将棉红叶螨(*Tetranychus urticae* Koch)和棉蚜(*Aphis gossypii* Glover)引到南瓜子叶上，使之在叶的两

面生长繁殖。保持同一处理花盆中的其它植物不受侵染。然后用 DeVilbiss 喷雾器以 10 psi 将 5 ml 试验溶液喷施到叶片上。使叶片两面全部覆盖直至经流，然后使叶子干燥 1 小时。取下两片未受侵染的叶子，将其置于装有南方粘虫 (*Spodoptera eridania* Cramer) 的 (皮氏) 培养皿中。

经过标准接触时间后，估价死亡百分率、结果示于表 17 中，其中使用了下述缩写。

CRW 表示十一星叶甲

SAW 表示南方粘虫

SM 表示棉红叶螨

MA 表示棉蚜。

表17
螨/昆虫筛选试验

化合物实 施例编号	CRW		SAW		SM 结果 %	MA 结果 %
	施用浓度 PPM	结果 %	SM & MA 施用浓度 PPM	SAW 结果 %		
1	12.00	0	200	0	0	0
2	12.00	0	200	0	0	0
3	12.00	0	200	0	0	0
4	12.00	0	200	0	0	0
5	12.00	0	200	0	0	0
6	12.00	0	200	0	0	0
7	12.00	0	200	0	0	0
8	12.00	0	200	100	0	0
9	12.00	0	200	0	0	0
10	12.00	0	200	0	0	0
	24.00	0	400	0	0	0
11	24.00	60	400	100	0	0
	12.00	0	200	80	0	0
12	24.00	40	400	100	0	0
	12.00	0	200	0	0	0
13	24.00	0	400	0	0	0
	12.00	0	200	0	0	0
14	24.00	0	400	0	0	0
	12.00	0	200	0	0	0
15	24.00	0	400	0	0	0
	12.00	0	200	0	0	0
16	12.00	0	200	0	0	0
	24.00	0	400	0	0	0
17	12.00	0	200	0	0	0
18	12.00	0	200	0	0	0
19	12.00	0	200	0	0	0
20	12.00	0	200	0	0	0
21	12.00	0	200	0	0	0
22	12.00	0	200	0	0	0
23	12.00	0	200	0	0	0
24	12.00	0	200	0	0	0
25	12.00	0	200	0	0	0
26	12.00	0	200	0	0	0
27	12.00	0	200	0	0	0
28	12.00	0	200	0	0	0
29	12.00	0	200	0	0	0
30	12.00	0	200	0	0	0
31	12.00	0	200	0	0	0

表17
螨/昆虫筛选试验

化合物实 施例编号	CRW		SAW		SM 结果 %	MA 结果 %
	施用浓 度 PPM	结果 %	SM & MA 施用浓 度 PPM	SAW 结果 %		
32	12.00	0	200	0	0	0
33	12.00	0	200	0	0	0
34	12.00	0	200	0	0	0
35	12.00	0	200	0	0	0
36	12.00	0	200	0	0	0
	24.00	0	400	0	0	0
	24.00	0	400	0	0	0
37	12.00	0	200	0	0	0
	24.00	0	400	0	0	0
38	12.00	0	200	0	0	0
	24.00	0	400	0	0	0
39	24.00	0	400	0	0	0
	12.00	0	200	0	0	0
40	24.00	100	400	80	0	0
	12.00	0	200	0	0	0
41	24.00	0	400	40	0	0
	12.00	0	200	80	0	0
42	24.00	0	400	0	0	0
	12.00	0	200	0	0	0
43	24.00	0	400	0	0	0
	12.00	0	200	0	0	0
44	24.00	0	400	0	0	0
	12.00	0	200	0	0	0
45	12.00	0	200	0	0	0
	24.00	0	400	0	0	0
46	12.00	0	200	0	0	0
	24.00	0	400	0	0	0
47	12.00	0	200	0	0	0
	24.00	0	400	0	0	0
48	12.00	0	200	0	0	0
	24.00	0	400	0	0	0
49	12.00	0	200	0	0	0
	24.00	0	400	0	0	0
50	12.00	0	200	0	0	0
	24.00	0	400	0	0	0
51	12.00	0	200	0	0	0
	24.00	0	400	20	0	0

表17
螨/昆虫筛选试验

化合物实例 施例编号	CRW		SAW		SM	MA
	施用浓度 PPM	结果 %	SM & MA 施用浓度 PPM	SAW 结果 %		
52	12.00	0	200	0	0	0
	24.00	0	400	0	0	0
53	12.00	0	200	0	0	0
	24.00	0	400	0	0	0
54	12.00	0	200	0	0	0
55	12.00	0	200	0	0	0
56	24.00	0	400	80	0	0
	12.00	0	200	100	0	0
57	12.00	0	200	40	0	0
	24.00	0	400	50	0	0
58	24.00	0	400	0	0	0
59	24.00	0	400	0	0	0
	12.00	0	200	0	0	0
60	24.00	0	400	0	0	0
	12.00	0	200	0	0	0
61	24.00	0	400	0	0	0
	12.00	0	200	0	0	0
62	24.00	0	400	0	0	0
63	24.00	0	400	0	0	0
64	24.00	0	400	0	0	0
	12.00	0	200	60	0	0
65	12.00	0	200	0	0	0
66	12.00	0	200	0	0	0
67	12.00	0	200	0	0	0
68	12.00	0	200	0	0	0
69	12.00	0	200	0	0	0
70	12.00	0	200	0	0	0
71	12.00	0	200	0	0	0
	12.00	60	200	0	0	0
72	24.00	0	400	0	0	0
73	12.00	0	200	0	0	0
74	12.00	0	200	20	0	0
	12.00	0	200	0	0	0
75	12.00	0	200	0	0	0
76	12.00	0	200	0	0	0
	12.00	0	200	90	0	0
77	12.00	0	200	0	0	0

表17
螨/昆虫筛选试验

化合物实 施例编号	CRW		SAW		SM	MA
	施用浓度 PPM	结果 %	施用浓度 PPM	结果 %		
78	12.00	0	200	20	0	0
	12.00	0	200	20	0	0
79	12.00	0	200	10	0	0
	12.00	0	200	60	0	0
80	12.00	0	200	0	0	0
81	12.00	0	200	0	0	0
82	12.00	0	200	0	0	0
83	12.00	0	200	0	0	0
84	12.00	0	200	10	0	0
	24.00	0	400	0	0	0
85	12.00	0	200	0	0	0
	24.00	0	400	0	0	0
86	12.00	0	200	0	0	0
	24.00	0	400	0	0	0
87	12.00	0	200	0	0	0
	24.00	0	400	0	0	0
88	24.00	0	400	0	0	0
	12.00	0	200	0	0	0
89	24.00	0	400	0	0	0
	12.00	0	200	0	0	0
90	24.00	0	400	0	0	0
	12.00	0	200	100	80	80
91	12.00	0	200	0	0	0
92	12.00	0	200	0	0	0
93	12.00	0	200	0	0	0
94	12.00	100	200	0	0	0
95	12.00	0	200	20	0	0
	12.00	0	200	40	0	0
96	12.00	0	200	100	0	0
	12.00	0	200	100	0	0
97	12.00	0	200	0	0	0
98	12.00	0	200	0	0	0
99	12.00	0	200	0	0	0
100	12.00	0	200	0	0	0
	24.00	0	400	0	0	0
101	12.00	0	200	0	0	0
	24.00	0	400	0	0	0

表1.7
端/昆虫筛选试验

化合物实 施例编号	CRW		SAW		SM 结果 %	MA 结果 %
	施用浓度 PPM	结果 %	SM & MA 施用浓度 PPM	SAW 结果 %		
102	12.00	0	200	0	0	0
	24.00	0	400	50	0	0
103	24.00	0	400	0	0	0
	12.00	0	200	0	0	0
104	12.00	0	200	0	0	0
	24.00	0	400	60	0	0
105	12.00	0	200	30	100	80
	24.00	0	400	0	0	50
106	24.00	0	400	0	0	0
107	24.00	0	400	0	0	0
	12.00	0	200	0	0	0
108	12.00	0	200	0	0	0
109	24.00	0	400	0	0	0
110	24.00	0	400	0	0	0
	12.00	0	200	0	0	0
111	12.00	0	200	20	90	0
	24.00	0	400	20	80	0
112	12.00	0	200	0	0	0
	24.00	0	400	0	0	0
113	12.00	0	200	100	40	0
	24.00	100	400	70	0	0
114	24.00	0	400	70	100	30
115	24.00	0	400	0	0	0
	12.00	0	200	0	0	0
116	12.00	0	200	0	0	0
117	12.00	0	200	0	0	0
	12.00	0	200	0	0	0
118	12.00	0	200	0	0	0
119	12.00	0	200	0	0	0
120	12.00	0	200	0	0	0
121	12.00	0	200	0	0	0
	24.00	0	400	0	0	0
122	24.00	0	400	0	0	0
	12.00	0	200	0	0	0
123	12.00	0	200	0	0	0
124	24.00	0	400	0	0	0
	12.00	0	200	0	0	0

表1.7
 蚜／昆虫筛选试验

化合物实 施例编号	CRW		SAW		SM	
	施用浓度 PPM	结果 %	施用浓度 PPM	结果 %	结果 %	结果 %
125	24.00	0	400	0	0	0
	12.00	0	200	0	0	0
126	12.00	0	200	0	0	0
	24.00	0	400	0	0	0
127	24.00	0	400	0	0	0
	12.00	0	200	0	0	0
128	12.00	0	200	0	0	0
	24.00	0	400	0	0	0
129	12.00	0	200	0	0	0
	24.00	0	400	0	0	0
130	12.00	0	200	0	0	0
	24.00	0	400	0	0	0
131	12.00	0	200	0	0	0
	24.00	0	400	0	0	0
132	12.00	0	200	0	0	0
	24.00	0	400	0	0	0
133	24.00	0	400	0	0	0
	12.00	0	200	0	0	0
134	24.00	0	400	0	0	0
	12.00	0	200	0	0	0
135	24.00	0	400	0	0	0
	12.00	0	200	0	0	0
136	12.00	0	200	0	0	0
	24.00	0	400	0	0	0
137	24.00	0	400	100	80	80
138	24.00	0	400	0	0	0
139	12.00	0	200	0	0	0
140	24.00	0	400	60	0	0
	12.00	0	200	0	0	0
141	12.00	0	200	0	0	0
	24.00	0	400	0	0	0
142	12.00	0	200	0	0	0
	24.00	0	400	0	0	0
143	12.00	0	200	0	0	0
	24.00	0	400	0	0	0
144	24.00	0	400	0	0	0
	12.00	0	200	0	0	0
145	24.00	0	400	0	0	0
	12.00	0	200	0	0	0

表17
螨/昆虫筛选试验

化合物实施 例编号	CRW	CRW	SAW	SAW	SM	MA
	施用浓度 PPM	结果 %	SM & MA 施用浓度 PPM	结果 %	结果 %	结果 %
146	12.00	0	200	0	0	0
	24.00	0	400	0	0	0
147	12.00	0	200	0	0	0
148	12.00	0	200	0	0	0
149	12.00	0	200	0	0	0
150	12.00	0	200	0	0	0
	12.00	0	200	0	0	0
151	12.00	0	200	0	0	0
152	12.00	0	200	0	0	0
	12.00	0	200	0	0	0
153	12.00	0	200	0	0	0
154	12.00	0	200	0	0	0
	12.00	0	200	0	0	0
155	12.00	0	200	0	0	0
156	12.00	0	200	0	0	0
	12.00	0	200	0	0	0
157	24.00	0	400	100	80	0
158	12.00	0	200	0	0	0
159	12.00	0	200	0	0	0
160	24.00	0	400	0	0	0
	12.00	0	200	0	0	0
161	24.00	40	400	0	0	80
	12.00	0	200	0	0	0
162	12.00	0	200	0	0	0
163	12.00	0	200	0	0	0
164	12.00	0	200	0	0	0
165	24.00	0	400	0	0	0
	12.00	0	200	0	0	0
166	12.00	0	200	0	0	0
	24.00	0	400	0	0	0
167	12.00	0	200	0	0	0
	24.00	0	400	0	0	0
168	24.00	0	400	0	0	0
	12.00	0	200	0	0	0
169	24.00	0	400	0	0	0
	12.00	0	200	0	0	0
170	12.00	0	200	0	0	0
171	12.00	0	200	0	0	0

表17
端/昆虫筛选试验

化合物实 施例编号	CRW 施用浓度 PPM	CRW 结果 %	SAW		SM 结果 %	MA 结果 %
			SM & MA 施用浓度 PPM	SAW 结果 %		
172	12.00	0	200	0	0	0
173	12.00	0	200	0	0	0
174	12.00	0	200	0	0	0
175	12.00	0	200	0	0	0
176	12.00	0	200	0	0	0
177	12.00	0	200	0	0	0
	24.00	100	400	0	0	0
178	12.00	0	200	0	0	0
	24.00	0	400	0	0	0
179	12.00	0	200	0	0	0
	24.00	0	400	0	0	0
180	12.00	0	200	0	0	0
	24.00	0	400	0	0	0
181	12.00	0	200	0	0	0
182	12.00	0	200	0	0	0
	24.00	0	400	0	0	0
183	12.00	0	200	0	0	0
184	12.00	0	200	0	0	0
185	24.00	0	400	0	0	0
	12.00	0	200	0	0	0
186	24.00	0	400	0	0	0
	12.00	0	200	0	0	0
187	12.00	0	200	0	0	0
	24.00	0	400	0	0	0
188	24.00	0	400	0	0	0
189	12.00	0	200	0	0	0
190	12.00	0	200	0	0	0
191	12.00	0	200	0	0	0
	24.00	0	400	0	0	0
192	24.00	0	400	0	0	0
	12.00	0	200	0	0	0
193	12.00	0	200	0	0	0
	24.00	0	400	0	0	0
194	24.00	0	400	0	0	0
	12.00	0	200	0	0	0
195	24.00	0	400	0	0	0
196	24.00	0	400	0	100	100
197	24.00	0	400	80	90	80

表17
螨/昆虫筛选试验

化合物实 施例编号	CRW 施用浓度 PPH	CRW 结果 %	SAW SM & MA 施用浓度 PPH	SAW 结果 %	SM 结果 %	MA 结果 %
198	24.00	0	400	0	90	80
199	24.00	100	400	0	0	0
200	24.00	0	400	50	100	100
	12.00	0	200	0	100	100
201	12.00	0	200	0	80	100
	24.00	0	400	0	80	100
202	12.00	0	200	0	0	0
	24.00	0	400	0	0	0
203	12.00	0	200	10	0	100
	24.00	0	400	0	0	90
204	12.00	0	200	0	0	0
	24.00	0	400	100	0	50
205	24.00	0	400	0	0	0
206	24.00	0	400	0	0	0
207	12.00	0	200	0	0	0
208	12.00	0	200	0	10	10
209	12.00	0	200	10	0	0
	12.00	0	200	100	0	40
210	12.00	0	200	0	0	0
211	12.00	0	200	0	10	40
212	12.00	0	200	0	0	0
213	12.00	0	200	0	0	0
214	24.00	0	400	0	0	0
215	24.00	0	400	0	100	100
216	24.00	100	400	0	0	0
217	24.00	0	400	0	0	0
218	24.00	0	400	100	0	0
219	12.00	0	200	0	0	0
220	24.00	0	400	0	0	0
	12.00	0	200	0	0	0
221	24.00	0	400	0	90	80
	12.00	40	200	0	90	90
222	24.00	0	400	0	0	40
	12.00	0	200	0	0	50
223	24.00	0	400	0	0	100
	12.00	80	200	0	0	80
224	24.00	0	400	0	0	0
225	24.00	0	400	0	0	0

表17
螨/昆虫筛选试验

化合物实 施例编号	CRW 施用浓度 PPH	CRW 结果 %	SAW		SM 结果 %	MA 结果 %
			SM & MA 施用浓度 PPH	SAW 结果 %		
226	24.00	0	400	0	0	0
	12.00	0	200	0	0	0
227	12.00	0	200	0	0	0
	24.00	0	400	0	0	0
228	12.00	0	200	0	0	0
	24.00	0	400	0	0	80
229	12.00	0	200	0	50	50
	24.00	0	400	0	0	0
230	12.00	0	200	0	100	90
	24.00	0	400	0	80	0
231	12.00	0	200	0	90	0
	24.00	0	400	0	40	50
232	24.00	0	400	30	80	40
	12.00	0	200	0	100	70
233	12.00	0	200	0	100	50
	24.00	0	400	0	80	80
234	12.00	0	200	60	50	50
	24.00	0	400	0	30	100
235	24.00	0	400	0	0	50
	12.00	0	200	80	0	0
236	24.00	40	400	0	0	30
	12.00	0	200	0	0	0
	24.00	0	400	0	0	0
237	24.00	0	400	0	100	0
	12.00	0	200	0	0	0
238	24.00	0	400	100	0	0
	12.00	0	200	0	100	100
239	24.00	0	400	0	0	0
	12.00	0	200	0	0	0
240	24.00	0	400	0	0	0
241	24.00	0	400	0	0	0
242	24.00	0	400	0	0	0
	12.00	0	200	0	0	0
243	24.00	0	400	0	0	0
244	12.00	0	200	0	0	40
245	12.00	0	200	0	0	0
246	12.00	0	200	0	0	0

表17
螨/昆虫筛选试验

化合物实例 施例编号	CRW		SAW		SM 结果 %	MA 结果 %
	施用浓度 PPM	结果 %	SM & MA 施用浓度 PPM	SAW 结果 %		
247	24.00	0	400	50	0	0
	12.00	0	200	20	90	0
248	24.00	0	400	0	0	0
249	24.00	0	400	0	0	0
250	24.00	0	400	0	0	0
251	12.00	0	200	0	0	0
252	24.00	0	400	0	90	100
	12.00	0	200	0	90	100
253	24.00	0	400	0	100	100
	12.00	0	200	0	100	90
254	24.00	0	400	0	0	0
255	24.00	0	400	0	0	0
256	24.00	100	400	100	0	0
257	24.00	0	400	0	0	0
258	24.00	0	400	0	90	100
259	24.00	0	400	0	80	80
	12.00	0	200	0	100	90
260	24.00	40	400	40	0	0
	12.00	0	200	100	100	100
261	24.00	100	400	80	50	100
	12.00	0	200	100	90	100
262	12.00	0	200	0	100	100
	24.00	0	400	0	100	100
263	12.00	0	200	0	0	0
	24.00	0	400	0	0	0
264	12.00	0	200	0	0	0
	24.00	0	400	0	0	0
265	12.00	0	200	0	0	0
	24.00	0	400	0	0	0
266	12.00	0	200	0	0	0
	24.00	0	400	0	0	0
267	12.00	0	200	0	40	20
	24.00	0	400	0	100	100
268	12.00	0	200	0	0	0
	24.00	0	400	0	80	0
269	12.00	0	200	0		30
	24.00	40	400	0	0	0

表17
螨/昆虫筛选试验

化合物实例 施例编号	CRW 施用浓度 PPM	CRW 结果 %	SAW		SM 结果 %	MA 结果 %
			SM & MA 施用浓度 PPM	SAW 结果 %		
270	12.00	0	200	20	0	0
	24.00	0	400	0	80	0
271	12.00	0	200	0	0	0
	24.00	0	400	0	0	0
272	12.00	0	200	0	0	0
	24.00	0	400	0	20	0
273	24.00	0	400	0	0	0
274	12.00	0	200	0	100	100
	24.00	0	400	0	0	100
275	12.00	0	200	0	0	90
	24.00	0	400	0	60	100
276	12.00	0	200	0	0	0
	24.00	0	400	0	60	80
277	24.00	0	400	0	0	0
278	12.00	0	200	0	60	90
	24.00	0	400	100	0	0
279	12.00	0	200	0	0	0
	24.00	0	400	0	0	80
280	12.00	0	200	60	0	0
	24.00	0	400	0	0	0
281	12.00	0	200	0	0	0
	24.00	0	400	0	0	0
282	12.00	0	200	0	0	0
	24.00	0	400	0	0	0
283	12.00	0	200	0	0	80
	24.00	0	400	0	80	0
284	12.00	0	200	0	0	0
	24.00	0	400	0	0	0
285	12.00	0	200	0	40	80
	24.00	0	400	0	0	0
286	12.00	0	200	0	0	0
	24.00	0	400	0	0	0
287	12.00	0	200	0	0	80
	24.00	0	400	0	0	0
288	12.00	0	200	0	0	0
	24.00	0	400	0	0	0
289	12.00	0	200	0	0	0
	24.00	0	400	0	0	0

表17
螨/昆虫筛选试验

化合物实 施例编号	CRW 施用浓度 PPM	CRW 结果 %	SAW		SM 结果 %	MA 结果 %
			SM & MA 施用浓度 PPM	SAW 结果 %		
290	12.00	0	200	0	80	80
	24.00	0	400	0	0	0
291	12.00	0	200	0	0	100
	24.00	0	400	0	0	0
292	12.00	0	200	0	0	30
	24.00	0	400	0	0	0
293	12.00	0	200	0	0	0
	24.00	0	400	0	0	0
294	12.00	0	200	0	0	0
	24.00	0	400	0	0	0
295	12.00	0	200	0	0	0
	24.00	0	400	0	0	0

田间试验

在多种田间试验中对 4-[2-(4-叔丁基苯基)乙氧基]-8-氟喹啉(实施例 221)进行了评价。下表给出了试验用的宿主植物和化合物对其显示活性的害虫种类。

表 18

<u>宿 主</u>	<u>害 虫</u>
苜蓿 (Lucerne)	豌豆蚜、蚕豆微叶蝉、牧草盲蝽、苜蓿绿夜蛾
苹果	螨类、苹蚜、苹果红蜘蛛、桃蚜、苹白小叶蝉、apple rust mite, 车前圆尾蚜
杜鹃花	温室蓟马
豆、faba broad	豆蚜
硬花球花椰菜	棉红叶螨
棉花	棉蚜虫
葡萄 (欧洲)	grape thrip、葡萄小叶蝉
蛇麻 (草)	Dawson-hop aphid
豌豆 garden(英国)	豆长管蚜
大胡桃坚果	yellow hickory aphid
女贞	蓟马
甜菜	桃蚜
小麦	麦长管蚜
组 合 物	

本发明的化合物可以组合物形式施用，这是本发明主要的实施方

式，所述组合物包括本发明的化合物和一种植物学上可接受的惰性载体。组合物可以是分散于水中来应用的浓缩制剂，也可以是无需进一步处理而直接使用的粉状或颗粒状制剂。该组合物按照农业化学技术中的常规方法和配方配制，但是，由于组合物中存在本发明化合物，这些方法和配方是新颖和重要的。无论怎样，我们对一些组合物的配方进行了描述，以确保农业化学家能够容易地制备任何所需的组合物。

施用化合物时所使用的分散体系常为从化合物的浓缩制剂配制的水性悬浮剂或乳剂。这些水溶性的、水悬浮性或乳化制剂或是通常称之为可湿性粉剂的固状物，或是通常称之为乳油或水性悬浮剂的液体。可被做成水可分散的颗粒的可湿性粉剂包含活性化合物、惰性载体和表面活性剂的紧密混合物。活性化合物的浓度通常约为10~90%(重量)。惰性载体通常选自硅镁土、蒙脱石粘土、硅藻土或纯化的硅酸盐。约占可湿性粉剂重量的0.5~10%的有效表面活性剂选自木质素磺酸盐、稠合萘磺酸盐、萘磺酸盐、烷基苯磺酸盐、烷基硫酸盐、以及非离子性表面活性剂如烷基酚的环氧乙烷加成物。

化合物的乳油包含合适浓度的溶于惰性载体中的化合物，如每升液体约含50~500克的化合物，相当于约10~50%含量，所述载体或为可与水混溶的溶剂或为不可与水混溶的有机溶剂和乳化剂的混合物。有用的有机溶剂包括芳香族类（特别是二甲苯类）以及石油馏分（特别是石油中的高沸萘和烯烃部分如重质芳香性石脑油。也可以使用其它有机溶剂如萜烯类溶剂（包括松香衍生物）、脂肪族酮类如环己酮、以及复合醇类如2-乙氧基乙醇。乳油中的合适的乳化剂选自常规的非离子性表面活性剂如上述的那些。

水性悬浮剂包括以约为5-50%（重量）的浓度分散在水性载体

中本发明的水不溶性化合物的悬浮剂。悬浮剂的制备通过细磨化合物并充分混合到由水和选自上面讨论的同样类型的表面活性剂组成的载体中来完成。还可以加入惰性成分如无机盐和合成或天然树胶，以增大水性载体的密度和粘度。通常最好的方法是通过制备水性混合物，并用一种工具如砂磨机、球磨机或活塞式均化器进行均化来同时研磨和混合化合物。

本发明化合物也可以颗粒状组合物使用，这种方法特别适用于土壤。颗粒状组合物通常含有约0.5~10% (重量) 的分散在惰性载体中的化合物，所述载体完全或大部分由粘土或类似的廉价物质组成。这些组合物的制备通常通过将化合物溶解于合适的溶剂中，再涂敷到预先制备的粒径约0.5~3 mm的颗粒状载体上来完成。这些组合物的制备还可以通过把载体和化合物做成捏塑体或膏状物，再粉碎干燥以获得所需大小的颗粒。

含有本发明化合物的粉剂，其制备通过简单地将粉状化合物与合适的农用载体如高岭土、碾碎的火山岩等紧密混合来完成。粉剂可以适当地含有约1~10%的化合物。

无论由于任何原因需要时，在合适的有机溶剂中以溶液形式施用化合物同样是切实可行的，所述有机溶剂通常为农业化学中广泛应用的温和石油如喷油。

杀昆虫剂和杀螨剂通常以活性成分在液体载体中的分散体形式施用。通常以活性成分在载体中的浓度表示施用率。最广泛使用的载体为水。

本发明的化合物还可以气溶胶组合物形式使用。在这样的组合物中，活性化合物被溶解或分散在惰性载体中，这是一种加压抛射性混

合物。将气溶胶组合物装在一个容器中，经过一个喷雾阀而将混合物从该容器中喷出。抛射性混合物或含有低沸卤化碳（可与有机溶剂混合），或含有用惰性气体或气态烃加压而成的水性悬浮剂。

施用于昆虫和螨所在地的化合物有效量不是严格的，本专业技术人员从上述实施例中确定。一般地，浓度为10~5000 ppm的化合物可望提供较好的控制。对于许多本发明化合物，100~1500 ppm的浓度就足够了。对于田间作物如大豆和棉花，化合物的合适的施用率约为0.5~1.5 lb/A，典型的是将含有1200~3600 ppm化合物的喷雾制剂按50 gal/A施用。对于柑橘作物，合适的施用率约为100~1500 gal/A 喷雾制剂，其浓度为100~1000 ppm。

化合物施用的场所可以是昆虫或螨居住的任何地方如蔬菜作物、水果和坚果树、葡萄藤及装饰植物。由于许多种螨对特定的宿主是专一的，前面螨种类的列表提供了可应用本发明化合物的广泛实例。

由于螨卵具有抗毒物作用的独特能力，所以正象对其它已知的杀螨剂那样需要重复施用本发明的杀螨剂以控制新生的幼虫。

已制备出本发明化合物的下述制剂，它们是用用于本发明实施中的典型的组合物。

A. 水性悬浮剂

8-氟-N-[2-(2-萘基)乙基]-4-喹啉胺	12.5%
"TERGITOL TMN-6"(非离子性表面活性剂)	1.0%
"ZEOSYL 200"(硅石)	1.0%
"AF-100"(硅基防泡剂)	0.2%
2%苍耳烷溶液	10.0%
"MAKON 10"(10摩尔环氧乙烷壬基苯酚表面活性剂)	9.0%

A. 水性悬浮剂

自来水	66.3%
-----	-------

B. 乳 油

4-[2-(4-叔丁基苯基)乙氧基]-8-氟喹啉	12.4%
--------------------------	-------

“EXXON 200”(萘溶剂)	83.6%
------------------	-------

“TOXIMUL H”(非离子性/阴离子性表面活性剂混合物)	2.0%
--------------------------------	------

“TOXIMUL D”(非离子性/阴离子性表面活性剂混合物)	2.0%
--------------------------------	------