

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C07D 239/30 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200510053124.7

[45] 授权公告日 2007 年 3 月 7 日

[11] 授权公告号 CN 1303071C

[22] 申请日 1998.3.2

[21] 申请号 200510053124.7

分案原申请号 03103897.2

[30] 优先权

[32] 1997. 3. 14 [33] DE [31] 19710609.9

[73] 专利权人 拜尔公司

地址 联邦德国莱沃库森

[72] 发明人 T·塞茨 U·斯特尔策

P·沃尔夫鲁姆 K·斯藤策尔

[56] 参考文献

EP0463488A 1990.6.27

EP0382375A 1990.11.28

WO9514674A 1995.6.11

WO9218487A 1995.8.8

WO9402470A 1994.2.3

审查员 李雪莹

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 段晓玲

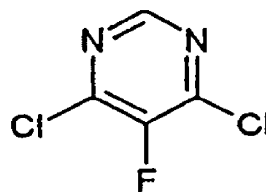
权利要求书 1 页 说明书 69 页

[54] 发明名称

具有杀真菌作用的取代的氨基水杨酸酰胺及
用于其制备的中间产物

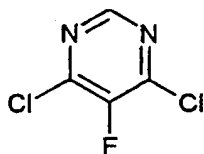
[57] 摘要

本发明涉及式(XIII)的4,6-二氯-5-氟代嘧啶及其制备方法。



(XIII).

1. 式 (XIII) 的 4,6-二氯-5-氟代嘧啶



(XIII)。

2. 制备 4,6-二氯-5-氟代嘧啶的方法,特征在于如果适当,在稀释剂存在下和如果适当在催化剂存在下,5-氟-6-羟基-4(1H)-嘧啶酮与氯化剂反应。

具有杀真菌作用的取代的氨基水杨酸酰胺 胺及用于其制备的中间产物

5 本发明申请是申请号为CN 03103897.2、申请日为1998年3月2日
(优先权日: 1997年3月14日)的中国发明专利申请 的分案申请。
技术领域

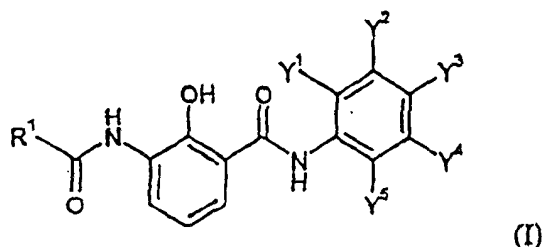
本发明涉及新的取代的氨基水杨酸酰胺,其多种制备方法和其作为杀真菌剂的用途,以及涉及新的中间体和其多种制备方法。

技术背景

10 一些取代的酰基氨基水杨酸酰胺,例如,化合物 3-甲酰氨基-水杨酰苯胺和 3-(甲酰基氨基)-2-羟基-N-(苯基甲基)-苯甲酰胺是已知的
(比较,例如生物物理生物化学(Biochim. Biophys. Acta) (1993), 1142(3), 262-8, 药物化学杂志(J. Med. Chem.) (1990), 33(1), 136-42 或生物化学(J. Biol. Chem.) (1971), 246(23), 7125-30)。但是这些现有技术化合物的杀虫活性迄今还没有描述过。

发明内容

因此,本发明提供通式(I)新的取代的氨基水杨酸酰胺,



其中

15 R¹ 代表氢,烷基或烷氧基,

Y¹, Y², Y³, Y⁴ 和 Y⁵ 是相同或不同的,各自代表氢,卤素,氨基,烷基,卤代烷基,烷氧基或卤代烷氧基,和或者

Y² 或 Y³ 之一代表-G-Z,

其中

20 G 代表下面的基团之一

$-Q-CQ-$, $-CQ-Q-$, $-CQ-Q-CH_2-$, $-CH_2-Q-CQ-$, $-Q-CQ-CH_2-$,
 $-Q-CQ-Q-CH_2-$, $-N=N-$, $-S(O)_n-$, $-CH_2-S(O)_n-$, $-CQ-$, $-S(O)_n-CH_2-$,
 $-C(R^3)=N-O-$, $-C(R^3)=N-O-CH_2-$, $-N(R^4)-$, $-CQ-N(R^4)-$,
 $-N(R^4)-CQ-$, $-Q-CQ-N(R^4)-$, $-N=C(R^3)-Q-CH_2-$, $-CH_2-O-N=C(R^3)-$,
 $-C(CH_3)-O-N=C(R^3)-$, $-N(R^4)-CQ-Q-$, $-CQ-N(R^4)-CQ-Q-$,
 $-N(R^4)-CQ-Q-CH_2-$, $-Q-C(R^3)=N-O-CH_2-$,
 $-N(R^4)-C(R^3)=N-O-CH_2-$, $-O-CH_2-C(R^3)=N-O-CH_2-$,
 $-N=N-C(R^3)=N-O-CH_2-$, $-C(=N-O-R^5)-C(R^3)=N-O-CH_2-$,
 $-C(=N-O-R^5)-C(R^3)-O-N=CH-$, $-C(=N-O-R^5)-C(R^3)-O-N=C(CH_3)-$,
 $-T-Ar^1-$ 或 $-T-Ar^1-Q-$,

其中

Ar^1 代表任选被取代的亚芳基, 亚杂芳基, 亚环烷基或亚杂环烷基(即双键连接的脂肪族环, 其中一个或多个碳原子被杂原子置换, 即被不同于碳原子的原子置换),

n 代表数 0, 1 或 2,

Q 代表氧或硫,

R^3 代表氢, 氰基或者在各种情况下任选被取代的烷基, 烷氧基, 烷硫基, 烷基氨基, 二烷基氨基或环烷基, 和

R^4 代表氢, 羟基, 氰基或者在各种情况下任选被取代的烷基, 烷氧基或环烷基,

R^5 代表氢或烷基, 和

T 代表单键, 代表氧, 硫, $-CH_2-O-$, $-CH_2-S-$ 或者代表任选被取代的链烷二基,

Z 代表在各种情况下任选被取代的烷基, 链烯基, 炔烃基, 环烷基, 芳基或杂环基。

在这些定义中, 烃链, 例如烷基, 亚烷基, 链烯基或者炔烃基, 在各种情况下是直链或支链的, 包括在与杂原子组合例如烷氧基, 烷硫基或烷基氨基中。

卤素一般代表氟, 氯, 溴或碘, 优选氟, 氯或溴, 特别是氟或氯。

芳基代表芳香的单环或多环烃环, 例如苯基, 萘基, 蒽基, 菲基, 优

选苯基或萘基,特别是苯基。

杂环基代表饱和的或不饱和的,还有芳香的,具有至多8个成环原子的环化合物,其中至少一个成环原子是杂原子,即不同于碳原子的原子。如果环包含多个杂原子,则这些杂原子可以是相同或不同的。

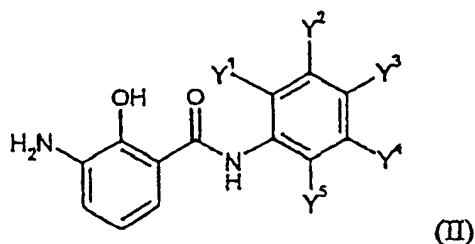
- 5 优选的杂原子是氧,氮或硫。如果适当,环化合物与另一个碳环或杂环一起形成稠合的或桥状的多环体系。优选单环或双环体系,特别是单环或双环芳香环体系。

环烷基代表饱和的碳环化合物,其如果适当与其它碳环稠合或桥接形成多环体系。

- 10 环烯基代表包含至少一个双键的并且如果适当与其它碳环稠合或桥接形成多环体系的碳环化合物。

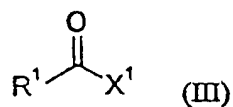
此外,发现当进行下面的反应时,得到通式(I)的酰基氨基水杨酸酰胺:

- 15 a) 如果适当在稀释剂存在下,如果适当在酸受体存在下,和如果适当在其它反应助剂存在下,通式(II)的氨基水杨酸酰胺与通式(III)的酰化试剂反应



其中

Y^1, Y^2, Y^3, Y^4 和 Y^5 各自如上定义,

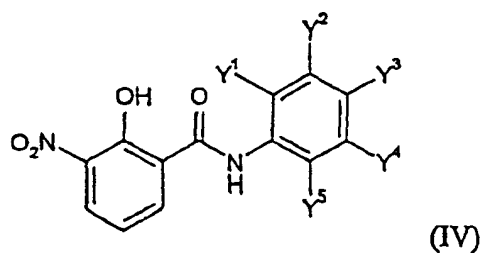


其中

- 20 R^1 如上定义, 和

X^1 代表卤素, 羟基, 烷氧基或烷基羰基氧基, 或者

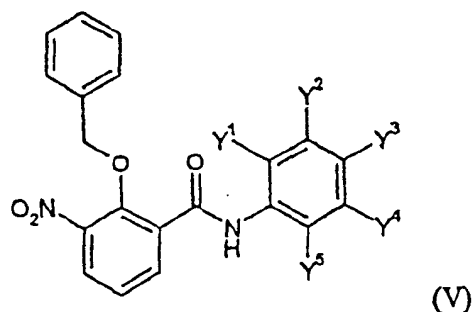
- b) 如果适当在催化剂存在下和如果适当在其它反应助剂存在下, 通式(IV)的硝基水杨酸酰胺与甲酸反应



其中

5 Y^1, Y^2, Y^3, Y^4 和 Y^5 各自如上定义, 或者

c) 如果适当在氢或非贵金属存在下, 如果适当在催化剂存在下和如果适当在另外反应助剂存在下, 通式 (V) 的 O-苄基-硝基水杨酸酰胺与甲酸反应



10 其中

Y^1, Y^2, Y^3, Y^4 和 Y^5 各自如上定义。

最后发现, 通式 (I) 的新的取代的氨基水杨酸酰胺具有非常强的杀真菌活性。

15 如果适当, 本发明化合物及其前体以各种可能的异构体形式, 特别是立体异构体的混合物存在, 例如 E 和 Z, 苏型和赤型, 还有旋光异构体或者互变异构体。权利要求书所要求的是 E 和 Z 异构体, 还有苏型和赤型和旋光异构体, 还有可能的互变异构体, 和这些异构体的所有的混合物。

在通式 (I) 中,

R^1 优选代表氢, 具有 1-4 个碳原子的烷基或具有 1-4 个碳原子的烷氧基;

特别代表氢, 甲基, 乙基, 正-或异-丙基, 甲氧基或乙氧基; 优选氢, 甲基或甲氧基, 特别优选氢。

5 在通式 (I) 中,

Y^1 , Y^4 和 Y^5 各自独立地优选代表氢, 卤素, 氰基, 各种情况下具有 1-4 个碳原子的烷基或烷氧基, 各种情况下具有 1-4 个碳原子的卤代烷基或卤代烷氧基; 特别代表氢, 氟, 氯, 溴, 氰基, 甲基, 乙基, 甲氧基, 三氟甲基或二氟甲氧基; 优选氢。

10 在通式 (I) 中,

Y^2 和 Y^3 各自独立地优选代表氢, 卤素, 氰基, 各种情况下具有 1-4 个碳原子的烷基或烷氧基, 各种情况下具有 1-4 个碳原子和 1-5 个相同或不同的卤原子的卤代烷基或卤代烷氧基, 和 Y^2 或 Y^3 之一代表基团 -G-Z。

15 特别地, Y^2 代表氢, 氟, 氯, 溴, 氰基, 甲基, 乙基, 甲氧基, 三氟甲基或二氟甲氧基; 优选氢。

特别地, Y^3 代表氢, 氟, 氯, 溴, 氰基, 甲基, 乙基, 甲氧基, 三氟甲基或二氟甲氧基; 优选基团 -G-Z。

在通式 (I) 中, G 优选代表下面的基团之一

-Q-CQ-, -CQ-Q-, -CQ-Q-CH₂-, -CH₂-Q-CQ-, -Q-CQ-CH₂-, -Q-CQ-Q-CH₂-, -N=N-, -S(O)_n-, -CH₂-S(O)_n-, -CQ-, -S(O)_n-CH₂-, -C(R³)=N-O-, -C(R³)=N-O-CH₂-, -N(R⁴)-, -CQ-N(R⁴)-, -N(R⁴)-CQ-, -Q-CQ-N(R⁴)-, -N=C(R³)-Q-CH₂-, -CH₂-O-N=C(R³)-, -C(CH₃)-O-N=C(R³)-, -N(R⁴)-CQ-Q-, -CQ-N(R⁴)-CQ-Q-, -N(R⁴)-CQ-Q-CH₂-, -Q-C(R³)=N-O-CH₂-, -N(R⁴)-C(R³)=N-O-CH₂-, -O-CH₂-C(R³)=N-O-CH₂-, -N=N-C(R³)=N-O-CH₂-, -C(=N-O-R⁵)-C(R³)=N-O-CH₂-, -C(=N-O-R⁵)-C(R³)-O-N=CH-, -C(=N-O-R⁵)-C(R³)-O-N=C(CH₃)-, -T-Ar¹- 或 -T-Ar¹-Q-;

20 其中

Q, n, R³, R⁴ 和 R⁵ 各自如在上文中定义。

特别是, G 代表 -C(R³)=N-O-CH₂-, 其中 R³ 优选代表环丙基, 并且特别是甲基。

G 优选代表 -T-Ar¹-, -T-Ar¹-S- 和特别是 -T-Ar¹-O-, 其中

T 优选代表单键,代表氧,硫, $-\text{CH}_2-\text{O}-$, $-\text{CH}_2-\text{S}-$ 或者代表具有 1-3 个碳原子的链烷二基,特别代表单键,代表氧,硫, $-\text{CH}_2-\text{O}-$, $-\text{CH}_2-\text{S}-$,亚甲基,亚乙基或亚丙基,并且优选氧。

Ar¹ 优选代表亚苯基,亚萘基,亚环烷基,其各自任选被相同或不同的取代基一或多取代,或者代表具有 3-7 个成环原子的亚杂芳基或亚杂环烷基,其中至少一个成环原子代表氧,硫或氮,并且任选地另外一个或两个代表氮,其中可能的取代基优选选自下面所列出的:

卤素,氟基,氨基,羟基,甲酰基,羧基,氨基甲酰基,硫代氨基甲酰基;

10 各种情况下直链或支链的各种情况下具有 1-6 个碳原子的烷基,烷氧基,烷硫基,烷基亚磺酰基或烷基磺酰基;

各种情况下直链或支链的各种情况下具有 2-6 个碳原子的链烯基或链烯基氧基;

各种情况下直链或支链的各种情况下具有 1-6 个碳原子和 1-13 15 个相同或不同的卤原子的卤代烷基,卤代烷氧基,卤代烷硫基,卤代烷基亚磺酰基或卤代烷基磺酰基;

各种情况下直链或支链的各种情况下具有 2-6 个碳原子和 1-11 个相同或不同的卤原子的卤代链烯基或卤代链烯基氧基;

各种情况下直链或支链的各种情况下各烷基部分具有 1-6 个碳原子的烷基氨基,二烷基氨基,烷基羰基,烷基羰基氧基,烷氧羰基,烷基磺酰基氧基,脞基烷基或烷氧基亚氨基烷基,还有

具有 3-6 个碳原子的环烷基,和

Ar¹ 特别是

代表亚苯基或吡啶二基,其各自任选被相同或不同的取代基一至 25 三取代,代表各种情况下任选被一取代的嘧啶二基,哒嗪二基,吡嗪二基,1,2,3-三嗪二基,1,2,4-三嗪二基或 1,3,5-三嗪二基或者代表 1,2,4-噻二唑二基,1,3,4-噻二唑二基,1,2,4-噁二唑二基,1,3,4-噁二唑二基,其中可能的取代基优选选自下面列出的:

氟,氯,溴,氟基,甲基,乙基,正-或异-丙基,正-、异-、仲-或叔- 30 丁基,环丙基,甲氧基,乙氧基,正-或异-丙氧基,甲硫基,乙硫基,正-或异-丙硫基,甲基亚磺酰基,乙基亚磺酰基,甲基磺酰基或乙基磺酰基,三氟甲基,三氟乙基,二氟甲氧基,三氟甲氧基,二氟氯代甲氧基,

三氯乙氧基,二氯甲硫基,三氯甲硫基,二氯氯代甲硫基,三氯甲基亚磺酰基或三氯甲基磺酰基,和

Ar¹ 优选

- 代表 1, 3, 4-噻二唑二基, 1, 2, 4-噁二唑二基, 1, 3, 4-噁二唑二基,
5 或者代表吡啶二基, 嘧啶二基或 1, 3, 5-三嗪二基, 其各自任选被相同或不同的取代基一或二取代, 可能的取代基是上面提到的取代基, 或者特别优选代表 1, 2, 4-噻二唑二基或嘧啶二基, 后者任选被相同或不同的取代基一或二取代, 可能的取代基是上面提到的那些取代基, 其中取代基优选代表卤素, 特别是氟。

- 10 在通式(I)中,

Z 优选代表具有 1-8 个碳原子的烷基, 其任选被相同或不同的选自卤素, 氟基, 羟基, 氨基, C₁-C₄-烷氧基, C₁-C₄-烷硫基, C₁-C₄-烷基亚磺酰基和 C₁-C₄-烷基磺酰基(其各自可以任选被卤素取代)的取代基一或多取代;

- 15 代表各种情况下任选被卤素取代的各种情况下具有至多 8 个碳原子的链烯基或炔烃基;

- 代表具有 3-6 个碳原子的环烷基, 其在各种情况下任选被相同或不同的选自卤素, 氟基, 羧基, 苯基(其任选被卤素, 氟基, C₁-C₄-烷基, C₁-C₄-卤代烷基, C₁-C₄-烷氧基或 C₁-C₄-卤代烷氧基取代), C₁-C₄-烷基
20 和 C₁-C₄-烷氧羰基的取代基一或多取代;

代表苯基, 萘基, 其各自任选被相同或不同的取代基一或多取代, 或者代表具有 3-7 个成环原子的杂环基, 其中至少一个成环原子代表氧, 硫或氮, 并且任选地另外一个或两个代表氮, 其中可能的取代基优选选自下面所列出的:

- 25 卤素, 氟基, 氨基, 羟基, 甲酰基, 羧基, 氨基甲酰基, 硫代氨基甲酰基;

各种情况下直链或支链的各种情况下具有 1-6 个碳原子的烷基, 烷氧基, 烷硫基, 烷基亚磺酰基或烷基磺酰基;

- 各种情况下直链或支链的各种情况下具有 2-6 个碳原子的链烯基
30 或链烯基氧基;

各种情况下直链或支链的各种情况下具有 1-6 个碳原子和 1-13 个相同或不同的卤原子的卤代烷基, 卤代烷氧基, 卤代烷硫基, 卤代烷

基亚磺酰基或卤代烷基磺酰基;

各种情况下直链或支链的各种情况下具有 2-6 个碳原子和 1-11 个相同或不同的卤原子的卤代链烯基或卤代链烯基氧基;

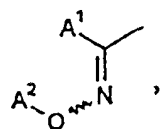
各种情况下直链或支链的各种情况下各烷基部分具有 1-6 个碳原子的烷基氨基, 二烷基氨基, 烷基羰基, 烷基羰基氧基, 烷氧羰基或烷基磺酰基氧基;

各种情况下双连接的各种情况下具有 1-6 个碳原子并且各种情况下任选被相同或不同的选自卤素, 直链或支链的具有 1-4 个碳原子的烷基和直链或支链的具有 1-4 个碳原子和 1-9 个相同或不同的卤原子的卤代烷基的取代基—或多取代的亚烷基或二氧亚烷基;

具有 3-6 个碳原子的环烷基;

苯基或苯氧基, 其各自任选被相同或不同的选自卤素和直链或支链的具有 1-4 个碳原子的烷基的取代基—或多取代;

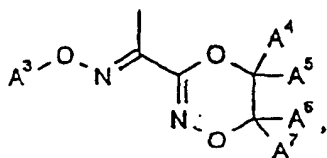
具有 3-7 个成环原子的杂环基或杂环基-甲基, 其中 1-3 个成环原子在各种情况下是相同或不同的杂原子—特别是氮, 氧和/或硫, 或者基团



其中

A¹ 代表具有 1-4 个碳原子的烷基或具有 1-6 个碳原子的环烷基, 和

A² 代表任选被氰基-, 烷氧基-, 烷硫基, 烷基氨基-, 二烷基氨基-或苯基-取代的具有 1-4 个碳原子的烷基, 各种情况下具有 2-4 个碳原子的链烯基或炔烃基, 或者基团



其中

A^3 代表具有1-4个碳原子的烷基, 和

A^4, A^5, A^6 和 R' 是相同或不同的, 各自独立地代表氢, 各种情况下具有1-4个碳原子的烷基或羟基烷基或者具有1-4个碳原子和1-5个相同或不同的卤原子的卤代烷基, 或者

A^4 和 A^5 或 A^4 和 A^6 或 A^6 和 R' 与它们各自所连接的碳原子一起形成具有5, 6或7个碳原子的脂族环。

在通式(I)中,

Z 特别代表任选被相同或不同的选自氟, 氯, 氟基和甲氧基的取代基一至三取代的甲基, 乙基, 正-或异-丙基, 正-, 异-, 仲-或叔-丁基;

代表各种情况下任选被氟-或氯-取代的乙烯基, 烯丙基或炔丙基;

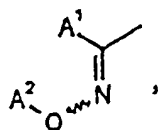
代表各自任选被相同或不同的选自氟, 氯, 氟基, 甲氧基, 苯基, 甲基或乙基的取代基一至三取代的环丙基, 环丁基, 环戊基或环己基;

和优选代表苯基, 1, 2, 4-噁二唑基, 1, 3, 4-噁二唑基, 1, 2, 4-噁二唑基, 1, 3, 4-噁二唑基, 吡啶基, 嘧啶基, 哒嗪基, 吡嗪基, 1, 2, 3-三嗪基, 1, 2, 4-三嗪基或1, 3, 5-三嗪基, 其各自任选被相同或不同的取代基一至三取代, 其中可能的取代基如上定义, 并且优选选自下面所列出的:

氟, 氯, 溴, 氟基, 甲基, 乙基, 正-或异-丙基, 正-, 异-, 仲-或叔-丁基, 甲氧基, 乙氧基, 正-或异-丙氧基, 甲硫基, 乙硫基, 正-或异-丙硫基, 甲基亚磺酰基, 乙基亚磺酰基, 甲基磺酰基或乙基磺酰基, 三氟甲基, 三氟乙基, 二氟甲氧基, 三氟甲氧基, 二氟氯代甲氧基, 三氟乙氧基, 二氟甲硫基, 三氟甲硫基, 二氟氯代甲硫基, 三氟甲基亚磺酰基或三氟甲基磺酰基, 甲氧羰基, 乙氧羰基,

各种情况下双连接的亚甲基二氧基、亚乙基二氧基, 其各自任选被相同或不同的选自氟, 氯, 甲基, 三氟甲基和乙基的取代基一至四取代,

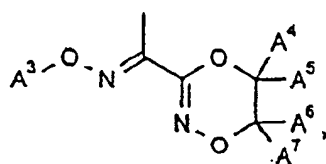
苯基, 4-氟苯基, 4-甲基苯基, 苯氧基, 4-氟苯氧基, 4-甲基苯氧基, 环丙基, 环丁基, 环戊基或环己基, 或者基团



其中

- 5 A^1 代表甲基, 乙基, 正-或异-丙基, 正-、异-、仲-或叔-丁基, 环丙基或环丁基,

- A^2 代表甲基, 乙基, 正-或异-丙基, 正-、异-、仲-或叔-丁基, 烯丙基, 炔丙基, 丁-2-烯-1-基, 2-甲基-丙-1-烯-3-基, 氰基甲基, 甲氧基甲基, 乙氧基甲基, 甲氧基乙基, 乙氧基乙基, 甲硫基甲基, 乙硫基甲基, 甲硫基乙基, 乙硫基乙基, 二甲基氨基甲基, 二甲基氨基乙基, 甲基氨基甲基, 甲基氨基乙基或苄基, 或者基团
- 10



其中

- 15 A^3 代表甲基或乙基, 和

A^4, A^5, A^6 和 A^7 是相同或不同的, 各自独立地代表氢, 甲基, 乙基, 正-或异-丙基, 正-、异-、仲-或叔-丁基, 羟基甲基, 三氟甲基或三氟乙基, 或者

- A^4 和 A^5 或 A^4 和 A^6 或 A^6 和 A^7 与它们各自所连接的碳原子一起形成
- 20 具有 5, 6 或 7 个碳原子的脂族环。

 在通式 (I) 中,

 Z 优选代表甲基, 乙基, 正-或异-丙基, 正-、异-、仲-或叔-丁基, 其任选被相同或不同的选自氟, 氯, 氰基或甲氧基的取代基一至三取代;

- 25 代表各种情况下任选被氟-或氯-取代的乙烯基, 烯丙基或炔丙

基;

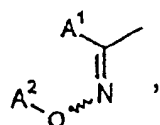
代表环丙基, 环丁基, 环戊基或环己基, 其任选被相同或不同的选自氟, 氯, 氰基, 甲氧基, 苯基, 甲基或乙基的取代基一至三取代;

和优选代表苯基, 吡啶基, 嘧啶基或噻吩基, 其任选被相同或不同的取代基一至三取代, 其中可能的取代基如上定义和优选选自下面列出的:

氟, 氯, 溴, 氰基, 甲基, 乙基, 正-或异-丙基, 正-、异-、仲-或叔-丁基, 甲氧基, 乙氧基, 正-或异-丙氧基, 甲硫基, 乙硫基, 正-或异-丙硫基, 甲基亚磺酰基, 乙基亚磺酰基, 甲基磺酰基或乙基磺酰基, 三氟甲基, 三氟乙基, 二氟甲氧基, 三氟甲氧基, 二氟氯代甲氧基, 三氟乙氧基, 二氟甲硫基, 三氟甲硫基, 二氟氯代甲硫基, 三氟甲基亚磺酰基, 三氟甲基磺酰基, 甲氧羰基, 乙氧羰基或苯氧基;

各种情况下双连接的亚甲基二氧基、亚乙基二氧基, 其各自任选被相同或不同的选自氟, 氯, 甲基, 三氟甲基和乙基的取代基一至四取代,

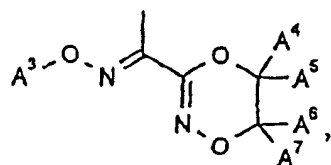
环丙基, 环丁基, 环戊基, 环己基, 苯基, 苯氧基, 或者基团



其中

A^1 代表甲基, 乙基, 正-或异-丙基, 正-、异-、仲-或叔-丁基, 环丙基或环丁基;

A^2 代表甲基, 乙基, 正-或异-丙基, 正-、异-、仲-或叔-丁基, 烯丙基, 炔丙基, 丁-2-烯-1-基, 2-甲基-丙-1-烯-3-基, 氰基甲基, 甲氧基甲基, 乙氧基甲基, 甲氧基乙基, 乙氧基乙基, 甲硫基甲基, 乙硫基甲基, 甲硫基乙基, 乙硫基乙基, 二甲基氨基甲基, 二甲基氨基乙基, 甲基氨基甲基, 甲基氨基乙基或苄基, 或者基团



其中

A³ 代表甲基或乙基, 和

- 5 A⁴, A⁵, A⁶ 和 A⁷ 是相同或不同的, 各自独立地代表氢, 甲基, 乙基, 正-或异-丙基, 正-, 异-, 仲-或叔-丁基, 羟基甲基, 三氟甲基或三氟乙基, 或者

A⁴ 和 A⁵ 或 A⁴ 和 A⁶ 或 A⁶ 和 A⁷ 与它们各自所连接的碳原子一起形成具有 5, 6 或 7 个碳原子的脂族环。

- 10 在通式 (I) 中,

Z 特别优选吡啶基、嘧啶基, 其各自任选被相同或不同的取代基一至三取代, 和特别优选代表苯基, 其是未取代的或者被相同或不同的取代基一至三取代, 其中可能的取代基如上定义和优选选自下面列出的:

- 15 氟, 氯, 溴, 氰基, 甲基, 乙基, 正-或异-丙基, 正-, 异-, 仲-或叔-丁基, 甲氧基, 乙氧基, 正-或异-丙氧基, 甲硫基, 乙硫基, 正-或异-丙硫基, 甲基亚磺酰基, 乙基亚磺酰基, 甲基磺酰基或乙基磺酰基, 三氟甲基, 三氟乙基, 二氟甲氧基, 三氟甲氧基, 二氟氯代甲氧基, 三氟乙氧基, 二氟甲硫基, 三氟甲硫基, 二氟氯代甲硫基, 三氟甲基亚磺酰基或
20 三氟甲基磺酰基, 甲氧羰基, 乙氧羰基或苯氧基;

本申请优选提供各基团定义如下的式 (I) 的氨基水杨酸酰胺, 其中

R¹ 代表氢, 具有 1-4 个碳原子的烷基或者具有 1-4 个碳原子的烷氧基,

- 25 Y¹, Y², Y³, Y⁴ 和 Y⁵ 是相同或不同的, 各自代表氢, 卤素, 氰基, 具有 1-4 个碳原子的烷基或烷氧基, 具有 1-4 个碳原子和 1-5 个相同或不同的卤原子的卤代烷基或卤代烷氧基, 和

或者 Y² 或 Y³ 代表 -G-Z,

其中

G 代表下面基团之一：

-Q-CQ-, -CQ-Q-, -CQ-Q-CH₂-, -CH₂-Q-CQ-, -Q-CQ-CH₂-,
 -Q-CQ-Q-CH₂-, -N=N-, -S(O)_n-, -CH₂-S(O)_n-, -CQ-, -S(O)_n-CH₂-,
 -C(R³)=N-O-, -C(R³)=N-O-CH₂-, -N(R⁴)-, -CQ-N(R⁴)-,
 -N(R⁴)-CQ-, -Q-CQ-N(R⁴)-, -N=C(R³)-Q-CH₂-, -CH₂-O-N=C(R³)-,
 -C(CH₃)-O-N=C(R³)-, -N(R⁴)-CQ-Q-, -CQ-N(R⁴)-CQ-Q-,
 -N(R⁴)-CQ-Q-CH₂-, -Q-C(R³)=N-O-CH₂-,
 -N(R⁴)-C(R³)=N-O-CH₂-, -O-CH₂-C(R³)=N-O-CH₂-,
 -N=N-C(R³)=N-O-CH₂-, -C(=N-O-R⁵)-C(R³)=N-O-CH₂-,
 -C(=N-O-R⁵)-C(R³)-O-N=CH-, -C(=N-O-R⁵)-C(R³)-O-N=C(CH₃)-,
 -T-Ar¹- 或 -T-Ar¹-Q-,

其中

n 代表数 0, 1 或 2,

5 Q 代表氧或硫,

R³ 代表氢, 氟基, 代表各种情况下任选被卤素-, 氟基-或 C₁-C₄-
 烷氧基取代的各种情况下在烷基中具有 1-6 个碳原子的烷基, 烷氧基,
 烷硫基, 烷基氨基或二烷基氨基, 或者代表各种情况下任选被卤素-,
 氟基-, 羧基-, C₁-C₄-烷基或 C₁-C₄-烷氧羰基取代的具有 3-6 个碳原子
 10 的环烷基, 和

R⁴ 代表氢, 羟基, 氟基或者代表任选被卤素-, 氟基-或 C₁-C₄-烷
 氧基取代的具有 1-6 个碳原子的烷基, 或者代表各种情况下任选被卤
 素-, 氟基-, 羧基-, C₁-C₄-烷基或 C₁-C₄-烷氧羰基取代的具有 3-6 个碳
 原子的环烷基,

15 R⁵ 代表氢或具有 1-4 个碳原子的烷基,

Ar¹ 代表亚苯基, 亚萘基或亚环烷基, 其各自任选被相同或不同的
 取代基-或多取代, 或者代表具有 3-7 个成环原子的亚杂芳基或者
 亚杂环烷基, 其中至少一个成环原子代表氧, 硫或氮和任选地另外一
 个或两个代表氮, 其中可能的取代基优选选自下面列出的: 卤素, 氟基,
 20 氨基, 羟基, 甲酰基, 羧基, 氨基甲酰基, 硫代氨基甲酰基,

各种情况下直链或支链的各种情况下具有 1-6 个碳原子的烷基,
 烷氧基, 烷硫基, 烷基亚磺酰基或烷基磺酰基;

各种情况下直链或支链的各种情况下具有 2-6 个碳原子的链烯基或链烯基氧基；

各种情况下直链或支链的各种情况下具有 1-6 个碳原子和 1-13 个相同或不同的卤原子的卤代烷基, 卤代烷氧基, 卤代烷硫基, 卤代烷基亚磺酰基或卤代烷基磺酰基；

各种情况下直链或支链的各种情况下具有 2-6 个碳原子和 1-11 个相同或不同的卤原子的卤代链烯基或卤代链烯基氧基；

各种情况下直链或支链的各种情况下在各烷基部分具有 1-6 个碳原子的烷基氨基, 二烷基氨基, 烷基羰基, 烷基羰基氧基, 烷氧羰基, 烷基磺酰基氧基, 肟基烷基或烷氧基亚氨基烷基, 还有

具有 3-6 个碳原子的环烷基, 和

T 代表单键, 代表氧, 硫, $-\text{CH}_2-\text{O}-$, $-\text{CH}_2-\text{S}-$ 或者代表具有 1-3 个碳原子的链烷二基,

Z 代表具有 1-8 个碳原子的烷基, 其任选被相同或不同的选自卤素, 氰基, 羟基, 氨基, C_1-C_4 -烷氧基, C_1-C_4 -烷硫基, C_1-C_4 -烷基亚磺酰基和 C_1-C_4 -烷基磺酰基 (其各自可以任选被卤素取代) 的取代基一或多取代；

代表各种情况下任选被卤素取代的各种情况下具有至多 8 个碳原子的链烯基或炔烃基；

代表具有 3-6 个碳原子的环烷基, 其在各种情况下任选被相同或不同的选自卤素, 氰基, 羰基, 苯基 (其任选被卤素, 氰基, C_1-C_4 -烷基, C_1-C_4 -卤代烷基, C_1-C_4 -烷氧基或 C_1-C_4 -卤代烷氧基取代), C_1-C_4 -烷基和 C_1-C_4 -烷氧羰基的取代基一或多取代；

代表苯基、萘基, 其各自任选被相同或不同的取代基一或多取代, 或者代表具有 3-7 个成环原子的杂环基, 其中至少一个成环原子代表氧, 硫或氮, 并且任选地另外一个或两个代表氮, 其中可能的取代基优选选自下面所列出的：

卤素, 氰基, 氨基, 羟基, 甲酰基, 羰基, 氨基甲酰基, 硫代氨基甲酰基；

各种情况下直链或支链的各种情况下具有 1-6 个碳原子的烷基, 烷氧基, 烷硫基, 烷基亚磺酰基或烷基磺酰基；

各种情况下直链或支链的各种情况下具有 2-6 个碳原子的链烯基

或链烯基氧基;

各种情况下直链或支链的各种情况下具有 1-6 个碳原子和 1-13 个相同或不同的卤原子的卤代烷基, 卤代烷氧基, 卤代烷硫基, 卤代烷基亚磺酰基或卤代烷基磺酰基;

- 5 各种情况下直链或支链的各种情况下具有 2-6 个碳原子和 1-11 个相同或不同的卤原子的卤代链烯基或卤代链烯基氧基;

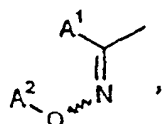
各种情况下直链或支链的各种情况下各烷基部分具有 1-6 个碳原子的烷基氨基, 二烷基氨基, 烷基羰基, 烷基羰基氧基, 烷氧羰基, 烷基磺酰基氧基;

- 10 各种情况下双连接的各种情况下具有 1-6 个碳原子并且各种情况下任选被相同或不同的选自卤素, 直链或支链的具有 1-4 个碳原子的烷基和直链或支链的具有 1-4 个碳原子和 1-9 个相同或不同的卤原子的卤代烷基的取代基—或多取代的亚烷基或二氧亚烷基;

具有 3-6 个碳原子的环烷基;

- 15 苯基或苯氧基, 其各自任选被相同或不同的选自卤素和直链或支链的具有 1-4 个碳原子的烷基的取代基—或多取代;

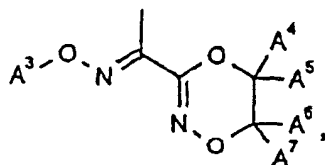
具有 3-7 个成环原子的杂环基或杂环基-甲基, 其中 1-3 个成环原子在各种情况下是相同或不同的杂原子—特别是氮, 氧和/或硫, 或者基团



- 20 其中

A^1 代表具有 1-4 个碳原子的烷基或具有 1-6 个碳原子的环烷基, 和

- 25 A^2 代表任选被氰基-, 烷氧基-, 烷硫基, 烷基氨基-, 二烷基氨基-或苯基-取代的具有 1-4 个碳原子的烷基, 各种情况下具有 2-4 个碳原子的链烯基或炔烃基, 或者基团



其中

A³代表具有1-4个碳原子的烷基, 和

- 5 A⁴, A⁵, A⁶和R⁷是相同或不同的, 各自独立地代表氢, 各种情况下具有1-4个碳原子的烷基或羟基烷基或者具有1-4个碳原子和1-5个相同或不同的卤原子的卤代烷基, 或者

A⁴和A⁵或A⁴和A⁶或A⁶和R⁷与它们各自所连接的碳原子一起形成具有5, 6或7个碳原子的脂族环。

- 10 本申请特别涉及下列式(I)的化合物,

其中

R¹代表氢, 甲基, 乙基, 正-或异-丙基, 甲氧基或乙氧基,

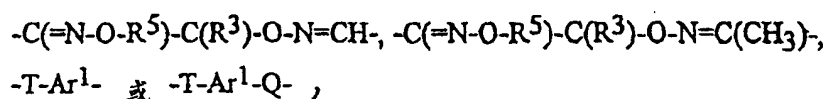
Y¹, Y², Y³, Y⁴和Y⁵是相同或不同的, 各自代表氢, 氟, 氯, 溴, 氰基, 甲基, 乙基, 甲氧基, 三氟甲基或二氟甲氧基, 和

- 15 或者Y²或Y³代表-G-Z,

其中

G代表下面基团之一:

-Q-CQ-, -CQ-Q-, -CQ-Q-CH₂-, -CH₂-Q-CQ-, -Q-CQ-CH₂-,
 -Q-CQ-Q-CH₂-, -N=N-, -S(O)ₙ-, -CH₂-S(O)ₙ-, -CQ-, -S(O)ₙ-CH₂-,
 -C(R³)=N-O-, -C(R³)=N-O-CH₂-, -N(R⁴)-, -CQ-N(R⁴)-,
 -N(R⁴)-CQ-, -Q-CQ-N(R⁴)-, -N=C(R³)-Q-CH₂-, -CH₂-O-N=C(R³)-,
 -C(CH₃)-O-N=C(R³)-, -N(R⁴)-CQ-Q-, -CQ-N(R⁴)-CQ-Q-,
 -N(R⁴)-CQ-Q-CH₂-, -Q-C(R³)=N-O-CH₂-,
 -N(R⁴)-C(R³)=N-O-CH₂-, -O-CH₂-C(R³)=N-O-CH₂-,
 -N=N-C(R³)=N-O-CH₂-, -C(=N-O-R⁵)-C(R³)=N-O-CH₂-,



其中

n 代表数 0, 1 或 2,

5 Q 代表氧或硫,

R³ 代表氢, 氟基, 甲基, 乙基或环丙基, 和

R⁴ 代表氢, 甲基, 乙基或环丙基,

R⁵ 代表氢或甲基,

Ar¹ 代表亚苯基或吡啶二基, 其各自任选被相同或不同的取代基
10 一至三取代, 代表各种情况下任选被一取代的嘧啶二基, 哒嗪二基, 吡
嗪二基, 1, 2, 3-三嗪二基, 1, 2, 4-三嗪二基或 1, 3, 5-三嗪二基或者代
表 1, 2, 4-噻二唑二基, 1, 3, 4-噻二唑二基, 1, 2, 4-噁二唑二
基, 1, 3, 4-噁二唑二基, 其中可能的取代基优选选自下面列出的:

氟, 氯, 溴, 氟基, 甲基, 乙基, 正-或异-丙基, 环丙基, 甲氧基, 乙氧
15 基, 正-或异-丙氧基, 甲硫基, 乙硫基, 正-或异-丙硫基, 甲基亚磺酰基,
乙基亚磺酰基, 甲基磺酰基或乙基磺酰基, 三氟甲基, 三氟乙基, 二氟
甲氧基, 三氟甲氧基, 二氟氯代甲氧基, 三氟乙氧基, 二氟甲硫基, 三氟
甲硫基, 二氟氯代甲硫基, 三氟甲基亚磺酰基或三氟甲基磺酰基, 和

T 代表单键, 代表氧, 硫, -CH₂-O-, -CH₂-S-, 亚甲基, 亚乙基或亚
20 丙基,

Z 代表乙基, 正-或异-丙基, 正-、异-、仲-或叔-丁基或甲基, 其
任选被相同或不同的选自氟, 氯, 氟基和甲氧基的取代基一至三取代;

代表各种情况下任选被氟-或氯-取代的乙烯基, 烯丙基或炔丙
基;

25 代表环丙基, 环丁基, 环戊基或环己基, 其任选被相同或不同的选
自氟, 氯, 氟基, 甲氧基, 苯基, 甲基或乙基的取代基一至三取代;

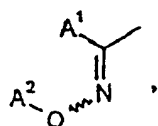
Z 代表苯基, 1, 2, 4-噻二唑基, 1, 3, 4-噻二唑基, 1, 2, 4-噁二唑
基, 1, 3, 4-噁二唑基, 吡啶基, 嘧啶基, 哒嗪基, 吡嗪基, 1, 2, 3-三嗪
基, 1, 2, 4-三嗪基或 1, 3, 5-三嗪基, 其各自任选被相同或不同的取代

基一至三取代,其中可能的取代基优选选自下面列出的:

- 氣, 氣, 溴, 氣基, 甲基, 乙基, 正-或异-丙基, 正-、异-、仲-或叔-
 丁基, 甲氧基, 乙氧基, 正-或异-丙氧基, 甲硫基, 乙硫基, 正-或异-丙
 硫基, 甲基亚磺酰基, 乙基亚磺酰基, 甲基磺酰基或乙基磺酰基, 三氣
 5 甲基, 三氣乙基, 二氣甲氧基, 三氣甲氧基, 二氣氯代甲氧基, 三氣乙氧
 基, 二氣甲硫基, 三氣甲硫基, 二氣氯代甲硫基, 三氣甲基亚磺酰基或
 三氣甲基磺酰基, 甲氧羰基, 乙氧羰基,

- 各种情况下双连接的亚甲基二氧基、亚乙基二氧基, 其各自任选
 被相同或不同的选自氣, 氣, 甲基, 三氣甲基和乙基的取代基一至四取
 10 代,

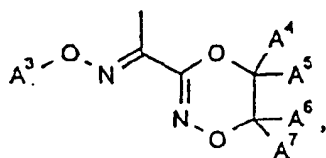
苯基, 4-氣苯基, 4-甲基苯基, 苯氧基, 4-氯代苯氧基, 4-甲基苯氧
 基, 环丙基, 环丁基, 环戊基或环己基, 或者基团



其中

- A^1 代表甲基, 乙基, 正-或异-丙基, 正-、异-、仲-或叔-丁基, 环
 15 丙基或环丁基,

- A^2 代表甲基, 乙基, 正-或异-丙基, 正-、异-、仲-或叔-丁基, 烯
 丙基, 炔丙基, 丁-2-烯-1-基, 2-甲基-丙-1-烯-3-基, 氣基甲基, 甲氧
 基甲基, 乙氧基甲基, 甲氧基乙基, 乙氧基乙基, 甲硫基甲基, 乙硫基甲
 基, 甲硫基乙基, 乙硫基乙基, 二甲基氣基甲基, 二甲基氣基乙基, 甲基
 20 氣基甲基, 甲基氣基乙基或苄基, 或者基团



其中

A^3 代表甲基或乙基, 和

- A^4 , A^5 , A^6 和 A^7 是相同或不同的, 各自独立地代表氢, 甲基, 乙基, 正
 -或异-丙基, 正-、异-、仲-或叔-丁基, 羟基甲基, 三氣甲基或三氣乙
 25 基, 或者

A^4 和 A^5 或 A^4 和 A^6 或 A^6 和 A^7 与它们各自所连接的碳原子一起形成具有 5, 6 或 7 个碳原子的脂族环。

本发明尤其优选的一组化合物是下列式 (I) 的化合物,

其中

5 R^1 代表氢, 甲基或甲氧基,

Y^1, Y^2, Y^3, Y^4 和 Y^5 是相同或不同的, 各自代表氢, 氟, 氯, 溴, 氰基, 甲基, 乙基, 甲氧基, 三氟甲基或二氟甲氧基, 和

或者 Y^2 或 Y^3 代表 $-G-Z$,

其中

10 G 代表 $-C(R^3)=N-O-CH_2-$,

其中

R^3 代表甲基或环丙基, 和

Z 代表苯基, 吡啶基或嘧啶基, 其各自任选被相同或不同的取代基一至三取代, 其中可能的取代基优选选自下面列出的:

15 氟, 氯, 溴, 氰基, 甲基, 乙基, 正-或异-丙基, 正-、异-、仲-或叔-丁基, 甲氧基, 乙氧基, 正-或异-丙氧基, 甲硫基, 乙硫基, 正-或异-丙硫基, 甲基亚磺酰基, 乙基亚磺酰基, 甲基磺酰基或乙基磺酰基, 三氟甲基, 三氟乙基, 二氟甲氧基, 三氟甲氧基, 二氟氯代甲氧基, 三氟乙氧基, 二氟甲硫基, 三氟甲硫基, 二氟氯代甲硫基, 三氟甲基亚磺酰基或
20 三氟甲基磺酰基, 甲氧羰基, 乙氧羰基, 甲氧基亚氨基甲基, 乙氧基亚氨基甲基, 甲氧基亚氨基乙基, 乙氧基亚氨基乙基, 各种情况下双连接的、其各自任选被相同或不同的选自氟, 氯, 甲基, 三氟甲基和乙基的取代基一至四取代的亚甲基二氧基或亚乙基二氧基, 还有苯基和苯氧基。

25 类似地, 本发明尤其优选的一组化合物是下列式 (I) 的化合物:

其中

R^1 代表氢, 甲基或甲氧基,

Y^1, Y^2, Y^3, Y^4 和 Y^5 是相同或不同的, 各自代表氢, 氟, 氯, 溴, 氰基, 甲基, 乙基, 甲氧基, 三氟甲基或二氟甲氧基, 以及

30 Y^2 或 Y^3 代表 $-G-Z$,

其中

G 代表 $-T-Ar^1-$ 或 $-T-Ar^1-O-$,

其中

Ar¹ 代表 1, 2, 4-噻二唑二基, 1, 3, 4-噻二唑二基, 1, 2, 4-噁二唑二基, 1, 3, 4-噁二唑二基或者代表吡啶二基, 嘧啶二基或 1, 3, 5-三嗪二基, 其各自任选被相同或不同的选自氟, 氯, 氰基, 甲基, 环丙基, 甲氧基, 甲硫基, 三氟甲基, 二氟甲氧基, 三氟甲氧基, 二氟氯代甲氧基的取代基一或二取代,

T 代表单键, 代表氧, 硫, -CH₂-O-, -CH₂-S-, 亚甲基, 亚乙基或亚丙基,

Z 代表甲基, 乙基, 正-或异-丙基, 正-, 异-, 仲-或叔-丁基, 其任选被相同或不同的选自氟, 氯, 氰基和甲氧基的取代基一至三取代;

代表各种情况下任选被氟-或氯-取代的乙烯基, 烯丙基或炔丙基;

代表环丙基, 环丁基, 环戊基或环己基, 其任选被相同或不同的选自氟, 氯, 氰基, 甲氧基, 苯基, 甲基或乙基的取代基一至三取代;

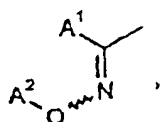
15

Z 代表苯基, 吡啶基, 嘧啶基或噻吩基, 其各自任选被相同或不同的取代基一至三取代, 其中可能的取代基优选选自下面列出的:

氟, 氯, 溴, 氰基, 甲基, 乙基, 正-或异-丙基, 正-, 异-, 仲-或叔-丁基, 甲氧基, 乙氧基, 正-或异-丙氧基, 甲硫基, 乙硫基, 正-或异-丙硫基, 甲基亚磺酰基, 乙基亚磺酰基, 甲基磺酰基或乙基磺酰基, 三氟甲基, 三氟乙基, 二氟甲氧基, 三氟甲氧基, 二氟氯代甲氧基, 三氟乙氧基, 二氟甲硫基, 三氟甲硫基, 二氟氯代甲硫基, 三氟甲基亚磺酰基或三氟甲基磺酰基, 甲氧羰基, 乙氧羰基,

各种情况下双连接的亚甲基二氧基、亚乙基二氧基, 其各自任选被相同或不同的选自氟, 氯, 甲基, 三氟甲基和乙基的取代基一至四取代,

环丙基, 环丁基, 环戊基, 环己基, 苯基, 苯氧基或者基团

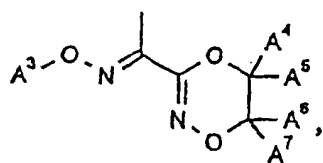


其中

A¹ 代表甲基, 乙基, 正-或异-丙基, 正-, 异-, 仲-或叔-丁基, 环

丙基或环丁基,

- A^2 代表甲基, 乙基, 正-或异-丙基, 正-、异-、仲-或叔-丁基, 烯丙基, 炔丙基, 丁-2-烯-1-基, 2-甲基-丙-1-烯-3-基, 氰基甲基, 甲氧基甲基, 乙氧基甲基, 甲氧基乙基, 乙氧基乙基, 甲硫基甲基, 乙硫基甲基, 甲硫基乙基, 乙硫基乙基, 二甲基氨基甲基, 二甲基氨基乙基, 甲基氨基甲基, 甲基氨基乙基或苄基, 或者基团



其中

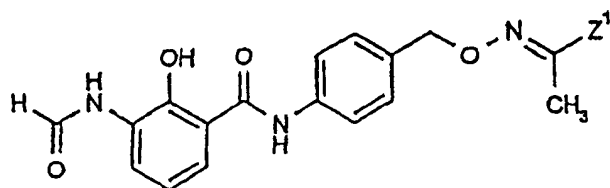
- A^3 代表甲基或乙基, 和
- A^4, A^5, A^6 和 A^7 是相同或不同的, 各自独立地代表氢, 甲基, 乙基, 正-或异-丙基, 正-、异-、仲-或叔-丁基, 羟基甲基, 三氟甲基或三氟乙基, 或者

- A^4 和 A^5 或 A^4 和 A^6 或 A^5 和 A^7 与它们各自所连接的碳原子一起形成具有 5, 6 或 7 个碳原子的脂族环。
- 上述一般或优选的基团定义即适用于式 (I) 的终产物也相应地适用于各种情况下制备所需要的起始物或中间体。

基团的各组合中给出的基团定义或者优选的组合中给出的基团定义, 独立于各给定组合, 被来自其它优选范围的任何相应的基团定义置换。

- 作为例子和作为优选在表 1-4 中列出了本发明化合物:

表1

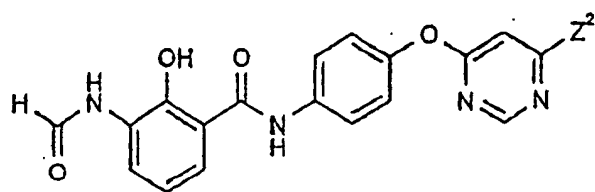


(I-a)

其中Z¹代表下面的取代基:

Z ¹	Z ¹	Z ¹	Z ¹	Z ¹	Z ¹

表2

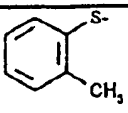
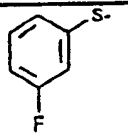
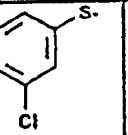
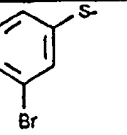
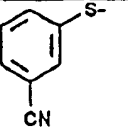
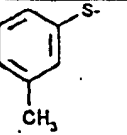
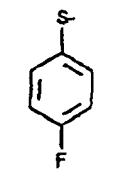
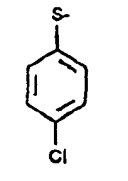
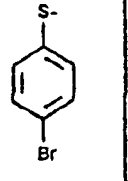
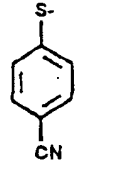
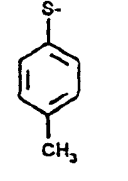
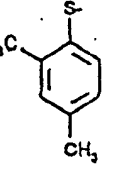
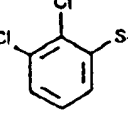
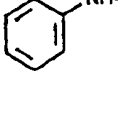
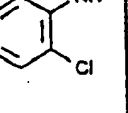
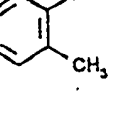
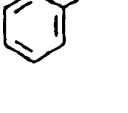
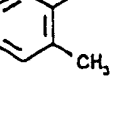
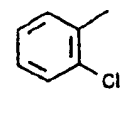
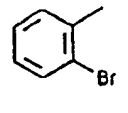
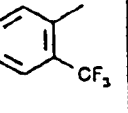
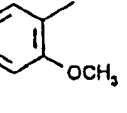
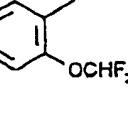
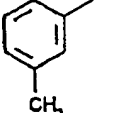
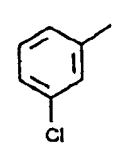
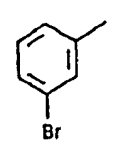
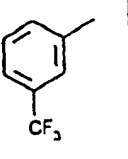
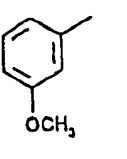
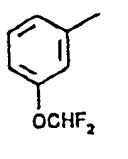
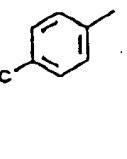


(I-b)

其中 Z^2 代表下面的取代基:

Z^2	Z^2	Z^2	Z^2	Z^2	Z^2

(表2续)

Z^2	Z^2	Z^2	Z^2	Z^2	Z^2
					
					
					
					
					

(表2续)

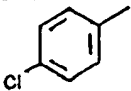
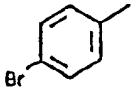
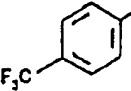
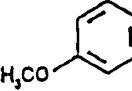
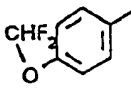
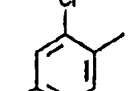
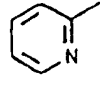
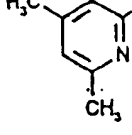
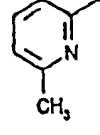
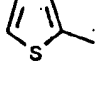
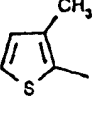
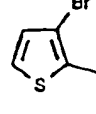
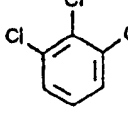
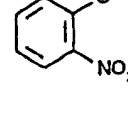
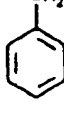
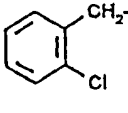
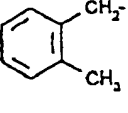
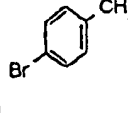
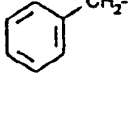
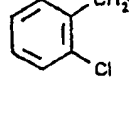
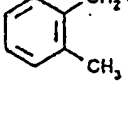
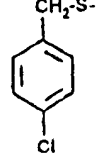
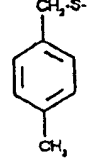
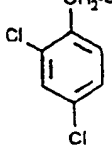
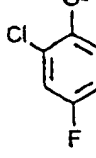
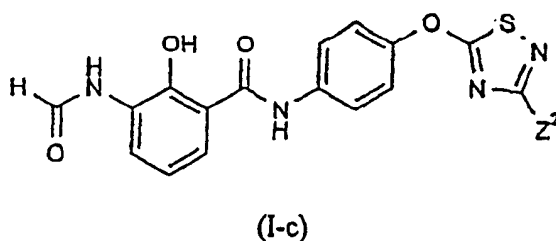
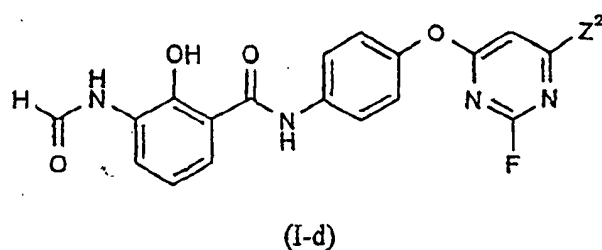
Z^2	Z^2	Z^2	Z^2	Z^2	Z^2
					
					
					
					
					

表 3



其中 Z^2 代表表 2 中提到的取代基。

表 4



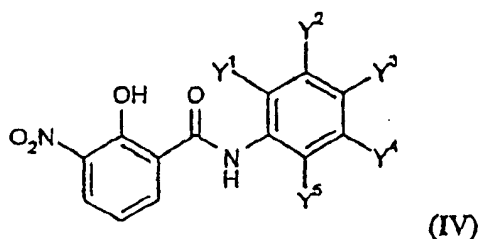
5 其中 Z^2 代表表 2 中提到的取代基。

式 (II) 提供了进行本发明方法 a) 需要用作起始物的氨基水杨酸酰胺的一般定义。在式 (II) 中, Y^1, Y^2, Y^3, Y^4 和 Y^5 各自优选或特别具有已经提到的与描述本发明式 (I) 化合物相关的作为优选的或者作为特别优选的 Y^1, Y^2, Y^3, Y^4 和 Y^5 的那些定义。

10 式 (II) 的起始物是新的并且也构成本发明主题的一部分。

当进行下面的反应时, 得到式 (II) 的氨基水杨酸酰胺:

(方法 d) 如果适当在稀释剂存在下和如果适当在催化剂存在下, 通式 (IV) 的硝基水杨酸酰胺与还原剂例如氢, 铁, 锌, 锡-II 氯化物, 硫化氢钠或硫化氢铵反应,

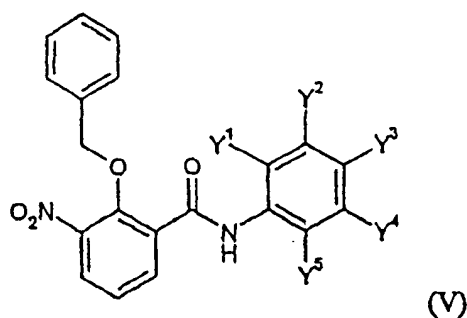


15 其中

Y^1, Y^2, Y^3, Y^4 和 Y^5 各自如上定义,

或者

(方法 e) 如果适当在稀释剂存在下, 和如果适当在催化剂存在下, 式 (V) 的 O-苄基-硝基水杨酸酰胺与氢反应



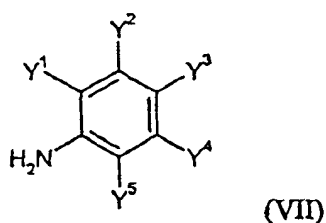
5 其中

Y^1, Y^2, Y^3, Y^4 和 Y^5 各自如上定义.

式 (IV) 提供了进行本发明方法 d) 需要用作起始物的硝基水杨酸酰胺的一般定义. 在式 (IV) 中, Y^1, Y^2, Y^3, Y^4 和 Y^5 各自优选或特别具有已经提到的与描述本发明式 (I) 化合物相关的作为优选的或者作为特别优选的 Y^1, Y^2, Y^3, Y^4 和 Y^5 的那些定义.

式 (IV) 的硝基水杨酸酰胺是新的并且也构成本发明主题的一部分.

(方法 f) 当如果适当在稀释剂存在下, 如果适当在缩合剂存在下和如果适当在酸受体存在下, 2-羟基-3-硝基苯甲酸或 2-羟基-3-硝基苯甲酰氯与式 (VII) 的胺反应时得到式 (IV) 的化合物



其中

Y^1, Y^2, Y^3, Y^4 和 Y^5 各自如上定义.

此外发现, 式 (IV) 的新的硝基水杨酸酰胺适于防治植物和工业材

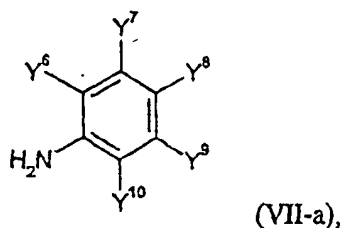
料上的害虫, 优选真菌, 昆虫和细菌。

进行本发明方法 f) 所需要用作起始物的 2-羟基-3-硝基苯甲酸或 2-羟基-3-硝基苯甲酰氯是已知的 (比较, 例如 J. Chem. Soc., 1953, 2049, 2050 或美国专利 03527865)。

- 5 式 (VII) 提供了进行本发明方法 f) 也需要用作起始物的胺的一般定义。在式 (VII) 中, Y^1, Y^2, Y^3, Y^4 和 Y^5 各自优选或特别具有已经提到的与描述本发明式 (I) 化合物相关的作为优选的或者作为特别优选的 Y^1, Y^2, Y^3, Y^4 和 Y^5 的那些定义。

- 一些式 (VII) 的胺是已知的, 并且其能通过已知的方法制备 (比较, 10 例如 WO-A9601825, EP-A192180)。

下式胺是新的, 也是本申请主题的一部分,



其中

Y^6, Y^7, Y^8, Y^9 和 Y^{10} 是相同或不同的, 并且各自代表氢, 卤素, 氰基, 烷基, 卤代烷基, 烷氧基或卤代烷氧基, 和

- 15 或者 Y^7 或 Y^8 代表基团 $-O-Ar^2-O_m-Z^3$,

其中

m 代表 0 或 1,

Ar^2 代表 1, 2, 4-噁二唑-3, 5-二基, 1, 2, 4-噻二唑-3, 5-二基或代表任选在 5 位被卤素取代的嘧啶-4, 6-二基, 和

- 20 Z^3 代表任选被取代的芳基。

优选下列式 (VII-a) 的胺,

其中

- Y^6, Y^7, Y^8, Y^9 和 Y^{10} 是相同或不同的, 并且各自代表氢, 卤素, 氰基, 各种情况下具有 1-4 个碳原子的烷基或烷氧基, 各种情况下具有 1-4 25 个碳原子和 1-5 个相同或不同的卤原子的卤代烷基或卤代烷氧基, 和 或者 Y^7 或 Y^8 代表基团 $-O-Ar^2-O_m-Z^3$,

其中

m 代表 0 或 1,

Ar² 代表 1, 2, 4-噁二唑-3, 5-二基, 1, 2, 4-噻二唑-3, 5-二基或代表任选在 5 位被氟或氯取代的嘧啶-4, 6-二基, 和

5 Z³ 代表苯基或萘基, 其各自任选被相同或不同的取代基一或多取代, 其中可能的取代基优选选自下面所列出的:

卤素, 氟基, 氨基, 羟基, 甲酰基, 羧基, 氨基甲酰基, 硫代氨基甲酰基;

各种情况下直链或支链的各种情况下具有 1-6 个碳原子的烷基, 烷氧基, 烷硫基, 烷基亚磺酰基或烷基磺酰基;

各种情况下直链或支链的各种情况下具有 2-6 个碳原子的链烯基或链烯基氧基;

各种情况下直链或支链的各种情况下具有 1-6 个碳原子和 1-13 个相同或不同的卤原子的卤代烷基, 卤代烷氧基, 卤代烷硫基, 卤代烷基亚磺酰基或卤代烷基磺酰基;

各种情况下直链或支链的各种情况下具有 2-6 个碳原子和 1-11 个相同或不同的卤原子的卤代链烯基或卤代链烯基氧基;

各种情况下直链或支链的各种情况下各烷基部分具有 1-6 个碳原子的烷基氨基, 二烷基氨基, 烷基羰基, 烷基羰基氧基, 烷氧羰基或烷基磺酰基氧基;

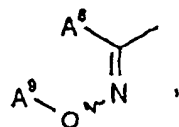
各种情况下双连接的各种情况下具有 1-6 个碳原子并且各种情况下任选被相同或不同的选自卤素, 直链或支链的具有 1-4 个碳原子的烷基和直链或支链的具有 1-4 个碳原子和 1-9 个相同或不同的卤原子的卤代烷基的取代基一或多取代的亚烷基或二氧亚烷基;

25 具有 3-6 个碳原子的环烷基;

苯基或苯氧基, 其各自任选被相同或不同的选自卤素和直链或支链的具有 1-4 个碳原子的烷基的取代基一或多取代;

具有 3-7 个成环原子的杂环基或杂环基-甲基, 其中 1-3 个成环原子在各种情况下是相同或不同的杂原子-特别是氮, 氧和/或硫, 或者

30 基团

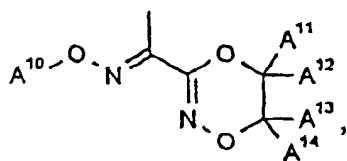


其中

- 5 A^8 代表具有 1-4 个碳原子的烷基或具有 1-6 个碳原子的环烷基, 和

A^9 代表任选被氰基-, 烷氧基-, 烷基硫基, 烷基氨基-, 二烷基氨基-或苯基-取代的具有 1-4 个碳原子的烷基, 各种情况下具有 2-4 个碳原子的链烯基或炔烃基, 或者基团

10



其中

A^{10} 代表具有 1-4 个碳原子的烷基, 和

- 15 A^{11} , A^{12} , A^{13} 和 R^{14} 是相同或不同的, 各自独立地代表氢, 各种情况下具有 1-4 个碳原子的烷基或羟基烷基或者具有 1-4 个碳原子和 1-5 个相同或不同的卤原子的卤代烷基, 或者

A^{11} 和 A^{12} 或 A^{11} 和 A^{13} 或 A^{13} 和 R^{14} 与它们各自所连接的碳原子一起形成具有 5, 6 或 7 个碳原子的脂族环。

特别优选给出下列式 (VII-a) 的胺

- 20 其中

Y^6 , Y^7 , Y^8 , Y^9 和 Y^{10} 是相同或不同的, 并且各自代表氢, 氟, 氯, 溴, 氰基, 甲基, 乙基, 甲氧基, 三氟甲基或二氟甲氧基, 和

或者 Y^7 或 Y^8 代表基团 $-O-Ar^2-O_m-Z^3$,

其中

- 25 m 代表 0 或 1,

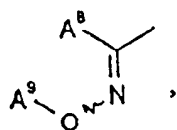
Ar^2 代表 1,2,4-噁二唑-3,5-二基, 1,2,4-噻二唑-3,5-二基或代表任选在 5 位被氟或氯取代的嘧啶-4,6-二基, 和

Z^3 代表苯基, 其在各种情况下任选被相同或不同的取代基一至三取代, 其中可能的取代基优选选自下面所列出的:

- 5 氟, 氯, 溴, 氰基, 甲基, 乙基, 正-或异-丙基, 正-、异-、仲-或叔-丁基, 甲氧基, 乙氧基, 正-或异-丙氧基, 甲硫基, 乙硫基, 正-或异-丙硫基, 甲基亚磺酰基, 乙基亚磺酰基, 甲基磺酰基或乙基磺酰基, 三氟甲基, 三氟乙基, 二氟甲氧基, 三氟甲氧基, 二氟氯代甲氧基, 三氟乙氧基, 二氟甲硫基, 三氟甲硫基, 二氟氯代甲硫基, 三氟甲基亚磺酰基或
- 10 三氟甲基磺酰基, 甲氧羰基, 乙氧羰基,

各种情况下双连接的亚甲基二氧基、亚乙基二氧基, 其各自任选被相同或不同的选自氟, 氯, 甲基, 三氟甲基和乙基的取代基一至四取代,

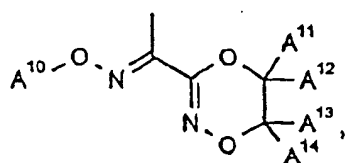
- 15 苯基, 4-氯苯基, 4-甲基苯基, 苯氧基, 4-氯苯氧基, 4-甲基苯氧基, 环丙基, 环丁基, 环戊基或环己基, 或者基团



其中

A^8 代表甲基, 乙基, 正-或异-丙基, 正-、异-、仲-或叔-丁基, 环丙基或环丁基,

- 20 A^9 代表甲基, 乙基, 正-或异-丙基, 正-、异-、仲-或叔-丁基, 烯丙基, 炔丙基, 丁-2-烯-1-基, 2-甲基-丙-1-烯-3-基, 氰基甲基, 甲氧基甲基, 乙氧基甲基, 甲氧基乙基, 乙氧基乙基, 甲硫基甲基, 乙硫基甲基, 甲硫基乙基, 乙硫基乙基, 二甲基氨基甲基, 二甲基氨基乙基, 甲基氨基甲基, 甲基氨基乙基或苄基, 或者基团



其中

A^{10} 代表甲基或乙基, 和

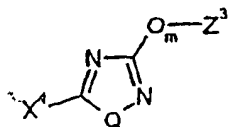
A^{11} , A^{12} , A^{13} 和 A^{14} 是相同或不同的, 各自独立地代表氢, 甲基, 乙基, 正-或异-丙基, 正-、异-、仲-或叔-丁基, 羟基甲基, 三氟甲基或三氟

5 乙基, 或者

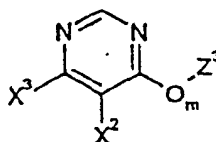
A^{11} 和 A^{12} 或 A^{11} 和 A^{13} 或 A^{13} 和 R^{14} 与它们各自所连接的碳原子一起形成具有 5, 6 或 7 个碳原子的脂族环。

进行下面的反应时, 得到式 (VII-a) 的胺:

(方法 h) 如果适当在稀释剂存在下, 如果适当在酸受体存在下和
10 如果适当在催化剂存在下, 通式 (VIII) 的二唑或者通式 (IX) 的卤代嘧啶与式 (X) 的氨基酚反应:



(VIII)



(IX)

其中

m 代表 0 或 1,

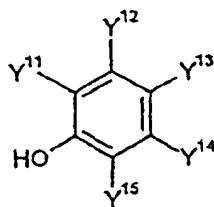
X^2 代表氢, 氟或氯,

15 X^3 代表氯或氟,

X^4 代表甲基磺酰基, 氯或溴, 和

Q 代表氧或硫, 和

Z^3 如上定义,



(X)

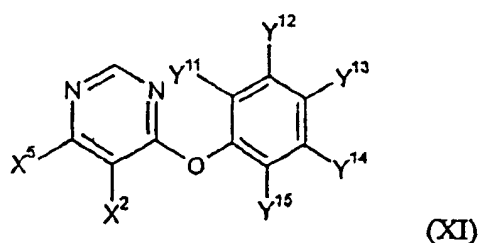
其中

20 Y^{11} , Y^{12} , Y^{13} , Y^{14} 和 Y^{15} 是相同或不同的, 并且各自代表氢, 卤素, 氨基,

烷基, 卤代烷基, 烷氧基或卤代烷氧基, 和

或者 Y^{12} 或 Y^{13} 代表氨基,

或者(方法 i)如果适当在稀释剂存在下, 如果适当在酸受体存在下和如果适当在催化剂存在下, 通式 (XI) 的氨基苯氧基嘧啶与通式 (XII) 的酚反应



其中

X^2 , Y^{11} , Y^{12} , Y^{13} , Y^{14} 和 Y^{15} 各自如上定义, 和

X^5 代表氯或氟,

10 Z^3-OH (XII)

其中

Z^3 如上定义。

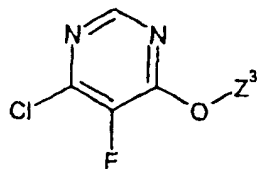
式 (VIII) 提供了进行本发明方法 h) 需要用作起始物的二唑的一般定义。在式 (VIII) 中, m 和 Z^3 各自优选或特别具有已经提到的与描述本发明式 (VII-a) 化合物相关的作为优选的或者作为特别优选的 m 和 Z^3 的那些定义。 X^4 代表甲基磺酰基, 氯或溴。

式 (VIII) 的二唑是已知的, 并且其可以通过已知的方法制备(比较, 例如 DE-A2142913)。

式 (IX) 提供了进行本发明方法 h) 另外一种需要用作起始物的卤代嘧啶的一般定义。在式 (IX) 中, m 和 Z^3 各自优选或特别具有已经提到的与描述本发明式 (VII-a) 化合物相关的作为优选的或者作为特别优选的 m 和 Z^3 的那些定义。 X^2 代表氢, 氟或氯。 X^3 代表氟或氯。

式 IX 的卤代嘧啶中的一些是已知的, 并且其可以通过已知的方法制备(参见, 例如 Pharm. Chem. J. (Engl. Transl.), 23, 6, 1989, 500-503; RU, 23, 6, 1989, 705-707)。

下面的通式的 4-氯-5-氟-6-苯氧基嘧啶是新的,也是本申请主题的一部分



(IX-a),

其中

Z^3 如上定义,除了化合物 2-[(6-氯-5-氟-4-嘧啶基)-氧基]-
5 α -(甲氧基亚甲基)-苯甲酸甲酯.

(方法 j)当如果适当在稀释剂存在下,如果适当在酸受体存在下
和如果适当在催化剂存在下,通式(XII)的酚与 4,6-二氯-5-氟代嘧啶
(XIII)反应,得到新的 4-氯-5-氟-6-苯氧基嘧啶

10 Z^3 -OH (XII)

其中

Z^3 如上定义.

式(XII)提供了进行本发明方法 j)需要用作起始物的酚的一般定
15 义. 在式(XII)中, Z^3 优选或特别具有已经提到的与描述本发明式
(VII-a)的化合物相关的作为优选的或者作为特别优选的 Z^3 的那些定
义.

式(XII)的酚是用于合成的已知化合物,并且其可以通过已知的方法制备(W095-04728).

20 进行本发明方法 j)也需要用作起始物的 4,6-二氯-5-氟代嘧啶
(XIII)是新的并且也构成本申请主题的一部分.

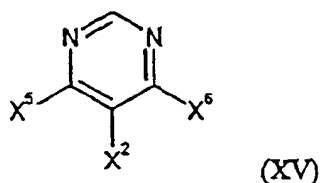
(方法 k)当如果适当在稀释剂存在下和如果适当在催化剂存在下,
5-氟-6-羟基-4(1H)-嘧啶酮(XIV)与氯化试剂反应时获得了 4,6-
二氯-5-氟代嘧啶.

25 进行本发明方法 k)需要用作起始物的 5-氟-6-羟基-4(1H)-嘧啶
酮(XIV)是已知的并且可以通过已知的方法制备
(JP61205262;CA:106:84632).

式(XI)提供了进行本发明方法 i)需要用作起始物的氨基苯氧基嘧啶的一般定义。在式(XI)中, Y^{11} , Y^{12} , Y^{13} , Y^{14} 和 Y^{15} 各自优选或特别具有已经提到的与描述本发明式(X)的化合物相关的作为优选的或者作为特别优选的 Y^{11} , Y^{12} , Y^{13} , Y^{14} 和 Y^{15} 的那些定义。 X^2 和 X^5 各自独立地代表氟或氯。

式(XI)的氨基苯氧基嘧啶是新的并且也构成本申请主题的一部分。

(方法 1)当如果适当在稀释剂存在下, 如果适当在酸受体存在下和如果适当在催化剂存在下, 式(XV)的三卤代嘧啶与式(X)的氨基酚反应时得到式(XI)的氨基苯氧基嘧啶



其中

X^2 和 X^5 各自如上定义, 和

X^6 代表氟或氯。

式(XV)提供了进行本发明方法 1)需要用作起始物的三卤代嘧啶的一般定义。在式(XV)中, X^2 和 X^5 各自优选或特别具有已经提到的与描述本发明式(XI)的化合物相关的作为优选的或者作为特别优选的 X^2 和 X^5 的那些定义。 X^6 代表氟或氯。

式(XV)的三卤代嘧啶中的一些是已知的, 并且其可以通过已知的方法制备(比较, 例如 Chesterfield 等, J.Chem.Soc., 1955; 3478, 3480)。式(XV)的化合物在一个特殊情况是本发明式(XIII)的化合物; 其可以通过方法 k) 制备。

进行本发明方法 1)也需要用作起始物的式(X)的氨基酚在上文描述本发明方法 h)中已经描述过。

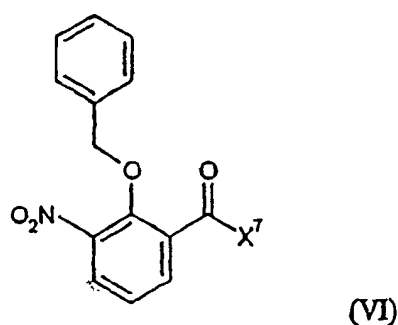
进行本发明方法 i)也需要用作起始物的式(XII)的酚在上文描述本发明方法 j)中已经描述过。

式(V)提供了进行本发明方法 e)需要用作起始物的 O-苄基-硝基水杨酸酰胺的一般定义。在式(V)中, Y^1 , Y^2 , Y^3 , Y^4 和 Y^5 各自优选或特别

具有已经提到的与描述本发明式(I)的化合物相关的作为优选的或者作为特别优选的 Y^1 , Y^2 , Y^3 , Y^4 和 Y^5 的那些定义。

式(V)的 O-苄基-硝基水杨酸酰胺迄今为止是未知的, 作为新的物质其也构成本申请主题的一部分。

- 5 (方法 g) 当如果适当在稀释剂存在下, 如果适当在缩合剂存在下和如果适当在酸受体存在下, 式(VI)的 O-苄基-硝基水杨酸衍生物与式(VII)的胺反应时得到式(V)的 O-苄基-硝基水杨酸酰胺



其中

X^7 代表卤素, 羟基或烷氧基。

- 10 式(VI)提供了进行本发明方法 g) 需要用作起始物的 O-苄基-硝基水杨酸衍生物的一般定义。在式(VI)中, X^7 代表卤素, 优选氯; 羟基或烷氧基, 优选甲氧基或乙氧基。

式(VI)的 O-苄基-硝基水杨酸衍生物是已知的, 并且其可以通过已知的方法制备(比较, 例如 J. Am. Chem. Soc. 1959, 5215-5217)。

- 15 进行本发明方法 g) 也需要用作起始物的式(VII)的胺在上文中与描述本发明方法 f) 相关已经描述过。

- 式(III)提供了进行本发明方法 a) 也需要用作起始物的酰化剂的一般定义。在式(III)中, R^1 优选或特别具有已经提到的与描述本发明式(I)的化合物相关的作为优选的或者作为特别优选的 R^1 的那些定义。 X^1 代表卤素, 羟基, 烷氧基或烷氧羰基, 优选氯, 羟基, 甲氧基, 乙氧基或乙酰氧基。
- 20

通式(III)的酰化剂是有机合成中已知的试剂。

进行本发明方法 b) 需要用作起始物的式(IV)的硝基水杨酸酰胺在上文中与描述本发明方法 d) 相关已经描述过。

进行本发明方法 c)需要用作起始物的式(V)的 O-苄基-硝基水杨酸酰胺在上文中与描述本发明方法 e)相关已经描述过。

进行本发明方法 a), f)和 g)的合适的稀释剂是所有的惰性有机溶剂。优选包括脂肪族,脂环族或芳香族烃,例如石油醚,己烷,庚烷,环己烷,甲基环己烷,苯,甲苯,二甲苯或十氢化萘;卤代烃,例如氯苯,二氯苯,二氯甲烷,氯仿,四氯化碳,二氯乙烷或三氯乙烷;醚类,例如乙醚,异丙醚,甲基叔丁基醚,甲基叔戊基醚,二噁烷,四氢呋喃,1,2-二甲氧基乙烷,1,2-二乙氧基乙烷或茴香醚;酮类,例如丙酮,丁酮,甲基异丁基酮或环己酮;腈类,例如乙腈,丙腈,正-或异-丁腈或苄腈;酰胺类,例如 N,N-二甲基甲酰胺,N,N-二甲基乙酰胺,N-甲基甲酰苯胺,N-甲基吡咯烷酮或六甲基磷酸三酰胺;酯类,例如乙酸甲酯或乙酸乙酯;亚砷,例如二甲亚砷;砷,例如环丁砷。

进行本发明方法 d)和 e)的合适的稀释剂是所有的惰性有机溶剂。优选包括酯类,例如乙酸甲酯或乙酸乙酯;醇类,例如甲醇,乙醇,正-或异-丙醇,正-、异-、仲-或叔-丁醇,乙二醇,丙烷-1,2-二醇,乙氧基乙醇,甲氧基乙醇,二甘醇单甲基醚,二甘醇单乙基醚,水,盐溶液,例如氯化铵溶液,酸,例如盐酸或乙酸,还有上述稀释剂的任何混合物。

进行本发明方法 h), i), j)和 l)的合适的稀释剂是所有的惰性有机溶剂。优选包括醚类,例如乙醚,异丙醚,甲基叔丁基醚,甲基叔戊基醚,二噁烷,四氢呋喃,1,2-二甲氧基乙烷,1,2-二乙氧基乙烷或茴香醚;腈类,例如乙腈,丙腈,正-或异-丁腈或苄腈;酰胺类,例如 N,N-二甲基甲酰胺,N,N-二甲基乙酰胺,N-甲基甲酰苯胺,N-甲基吡咯烷酮或六甲基磷酸三酰胺;亚砷,例如二甲亚砷;砷,例如环丁砷。

进行本发明方法 k)的合适的稀释剂是所有的惰性有机溶剂。优选包括脂肪族,脂环族或芳香族烃,例如石油醚,己烷,庚烷,环己烷,甲基环己烷,苯,甲苯,二甲苯或十氢化萘;卤代烃,例如氯苯,二氯苯,二氯甲烷,氯仿,四氯化碳,二氯乙烷或三氯乙烷;腈类,例如乙腈,丙腈,正-或异-丁腈或苄腈。

如果适当,本发明方法 a), f)和 g)在合适的酸受体存在下进行。合适的酸受体是所有常规无机碱或有机碱。优选包括碱土金属或碱金属氢氧化物,乙酸盐,碳酸盐或碳酸氢盐,例如氢氧化钠,氢氧化钾,乙

酸钠, 乙酸钾, 乙酸钙, 碳酸钠, 碳酸钾, 碳酸氢钾或碳酸氢钠, 还有叔胺类, 例如三甲基胺, 三乙基胺, 三丁基胺, N, N-二甲基苯胺, N, N-二甲基苯甲胺, 吡啶, N-甲基吡啶, N-甲基吗啉, N, N-二甲基氨基吡啶, 二氮杂双环辛烷 (DABCO), 二氮杂双环壬烯 (DBN) 或二氮杂双环十一烯 (DBU).

如果适当, 本发明方法 b), c), d) 和 e) 在催化剂存在下进行. 合适的催化剂是通常用于氢化作用的所有催化剂. 例子包括阮内镍, 钨或铂, 如果适当在载体上, 例如活性炭.

如果适当, 本发明方法 c) 也在氢的存在下, 或者如果适当, 在非贵金属存在下进行. 合适的非贵金属是例如锌, 锡, 铁, 铝或镁.

用于进行本发明方法 a), b) 和 c) 的合适的反应助剂是所有的脱水剂, 特别是乙酸酐.

如果适当, 本发明方法 f) 和 g) 在缩合剂存在下进行. 这些优选包括酰基卤化物生成剂, 例如光气, 三溴化磷, 三氯化磷, 五氯化磷, 磷酰氯或亚硫酰氯; 酸酐生成剂, 例如氯甲酸乙酯, 氯甲酸甲酯, 氯甲酸异丙酯, 氯甲酸异丁酯或甲磺酰氯; 碳化二亚胺, 例如 N, N'-二环己基碳化二亚胺 (DCC) 或者其它常规缩合剂, 例如五氧化二磷, 多磷酸, N, N'-羰基二咪唑, 2-乙氧基-N-乙氧羰基-1, 2-二氢喹啉 (EEDQ) 或三苯基膦/四氯化碳.

如果适当, 本发明方法 h), i), j) 和 l) 在合适的酸受体存在下进行. 合适的酸受体是所有常规无机碱或有机碱. 优选包括碱土金属或碱金属氢化物, 氢氧化物, 醇盐, 碳酸盐或碳酸氢盐, 例如氢化钠, 氯化钠, 叔丁醇钾, 氢氧化钠, 氢氧化钾, 碳酸钠, 碳酸钾, 碳酸氢钾或碳酸氢钠.

用于本发明方法 h), i), j) 和 l) 的合适的催化剂是任何铜 (I) 盐, 例如氯化铜 (I), 溴化铜 (I) 或碘化铜 (I), 或者还有氟化物, 例如氟化钠, 氟化钾或氟化铵, 还有叔铵氟化物, 例如四丁基氟化铵.

如果适当, 本发明方法 k) 在合适的催化剂存在下进行. 合适的催化剂是任何叔胺, 例如三甲基胺, 三乙基胺, 三丁基胺, N, N-二甲基苯胺, N, N-二甲基-苯甲胺, 吡啶, N-甲基吡啶, N-甲基吗啉, N, N-二甲基氨基吡啶, 二氮杂双环辛烷 (DABCO), 二氮杂双环壬烯 (DBN) 或二氮杂双环十一烯 (DBU), 还有酰胺, 例如二甲基甲酰胺.

用来进行本发明方法 k) 的合适的卤化剂是所有能与碳连接的羟基变化为氯的试剂。例如包括光气, 三氯化磷, 五氯化磷, 磷酰氯或亚硫酸氯, 和如果适当, 另外有氯化氢或氯气。

5 进行本发明方法 a), b), c), d), e), f) 和 g) 时, 反应温度可以在相当宽的范围内变化。一般情况下, 在 0℃ 至 180℃ 的温度下进行反应, 优选在 0℃ 至 130℃ 的温度下。

进行本发明方法 h), i), j) 和 l) 时, 反应温度可以在相当宽的范围内变化。一般情况下, 在 -20℃ 至 200℃ 的温度下进行反应, 优选在 -10℃ 至 150℃ 的温度下。

10 进行本发明方法 k) 时, 反应温度可以在相当宽的范围内变化。一般情况下, 在 0℃ 至 250℃ 的温度下进行反应, 优选在 0℃ 至 200℃ 的温度下。

进行制备式 (I) 的化合物的本发明方法 a) 时, 对于每摩尔式 (II) 氨基水杨酸酰胺一般使用 1 摩尔至 2000 摩尔, 优选 1 至 800 摩尔的式 (III) 的酰化剂。

15 进行制备式 (I) 的化合物的本发明方法 b) 和 c) 时, 对于每摩尔式 (IV) 的硝基水杨酸酰胺或者式 (V) 的 O-苄基-硝基水杨酸酰胺一般使用 100 摩尔至 2000 摩尔, 优选 200 至 1000 摩尔的甲酸。

20 进行制备式 (II) 的化合物的本发明方法 d) 时, 对于每摩尔式 (IV) 的硝基水杨酸酰胺一般使用 1 摩尔至 100 摩尔, 优选 2 至 20 摩尔的还原剂。

进行制备式 (II) 的化合物的本发明方法 e) 时, 对于每摩尔式 (V) 的 O-苄基-硝基水杨酸酰胺一般使用 1 摩尔至 100 摩尔, 优选 2 至 50 摩尔的氢。

25 进行制备式 (IV) 的化合物的本发明方法 f) 时, 对于每摩尔式 (VII) 的胺一般使用 0.5 摩尔至 10 摩尔, 优选 0.8 至 5 摩尔的 2-羟基-3-硝基苯甲酸或 2-羟基-3-硝基苯甲酰氯。

30 进行制备式 (V) 的化合物的本发明方法 g) 时, 对于每摩尔式 (VII) 的胺一般使用 0.5 摩尔至 10 摩尔, 优选 0.8 至 5 摩尔的式 (VI) 的 O-苄基-硝基水杨酸衍生物。

进行制备式 (VII-a) 的化合物的本发明方法 h) 时, 对于每摩尔式 (X) 的氨基酚一般使用 0.5 摩尔至 5 摩尔, 优选 0.8 至 2 摩尔的式 (IX)

的卤代嘧啶或式(VIII)的二唑。

进行制备式(VII-a)的化合物的本发明方法 i) 时, 对于每摩尔式(XII)的酚一般使用 0.5 摩尔至 5 摩尔, 优选 0.8 至 2 摩尔的式(XI)的氨基苯氧基嘧啶。

5 进行制备式(IX-a)的化合物的本发明方法 j) 时, 对于每摩尔式(XII)的酚一般使用 0.5 摩尔至 5 摩尔, 优选 0.8 至 2 摩尔的式(XIII)的 4, 6-二氯-5-氟代嘧啶。

进行制备 4, 6-二氯-5-氟代嘧啶(XIII)的本发明方法 k) 时, 对于每摩尔 5-氟-6-羟基-4(1H)-嘧啶酮(XIV)一般使用 0.05 摩尔至 20 摩尔, 优选 0.1 至 10 摩尔的卤化剂。

进行制备式(XI)的化合物的本发明方法 l) 时, 对于每摩尔式(X)的氨基酚一般使用 0.5 摩尔至 5 摩尔, 优选 0.8 至 2 摩尔的三卤代嘧啶(XV)。

15 本发明方法 a)-l) 一般在大气压下进行, 但是也可以在高压或低压下进行——一般在 0.1 巴和 10 巴之间。

本发明化合物具有强的杀微生物活性, 可以用来在农作物保护和材料保护中防治不期望的微生物, 例如真菌和细菌。

农作物保护中使用杀真菌剂来防治根肿菌(Plasmodiophoromycetes), 卵孢真菌(Oomycetes), 壶菌(Chytridiomycetes), 接合菌亚纲(Zygomycetes), 子囊菌(Ascomycetes), 担子菌纲(Basidiomycetes) 和半知菌纲(Deutermycetes)。

农作物保护中使用杀细菌剂来防治假单孢菌科(Pseudomonadaceae), 根瘤菌科(Rhizobiaceae), 肠杆菌科(Enterobacteriaceae), 棒状杆菌科(Corynebacteriaceae) 和链霉菌科(Streptomycetaceae)。

作为例子可以提到上述属名下的真菌病和细菌病的一些病原体, 但是不受此限制:

黄单孢菌属种类(Xanthomonas), 例如田野稻黄单孢菌变种(Xanthomonas campestris pv. oryzae);

假单孢菌属种类(Pseudomonas), 例如丁香黄瓜角斑病假单孢菌变种(Pseudomonas syringae pv. lachrymans);

欧文氏杆菌属种类 (*Erwinia*), 例如解淀粉欧文氏杆菌 (*Erwinia amylovora*);

腐霉属种类 (*Pythium*), 例如终极腐霉 (*Pythium ultimum*);

疫霉属种类 (*Phytophthora*), 例如蔓延疫霉 (*Phytophthora*
5 *infestans*);

假霜霉属种类 (*Pseudoperonospora*), 例如律草假霜霉 (*Pseudoperonospora humuli*) 或古巴假霜霉 (*Pseudoperonospora cubensis*);

单轴霉属种类 (*Plasmopara*), 例如葡萄生单轴霉 (*Plasmopara*
10 *viticola*);

盘梗霉属种类 (*Bremia*), 例如莴苣盘梗霉 (*Bremia lactucae*);

霜霉属种类 (*Peronospora*), 例如豌豆霜霉 (*Peronospora pisi*)
或芸苔霜霉 (*Peronospora brassicae*);

白粉菌属种类 (*Erysiphe*), 例如禾白粉菌 (*Erysiphe graminis*);

15 单丝壳菌属种类 (*Sphaerotheca*), 例如苍耳单丝壳菌 (*Sphaerotheca fuliginea*);

柄球菌属种类 (*Podosphaera*), 例如苹果白粉病柄球菌 (*Podosphaera leucotricha*);

黑星菌属种类 (*Venturia*), 例如苹果黑星菌 (*Venturia*
20 *inaequalis*);

核腔菌属种类 (*Pyrenophora*), 例如圆核腔菌 (*Pyrenophora teres*) 或麦类核腔菌 (*Pyrenophora graminea*)

(分生孢子形式: 长蠕孢 (*Drechslera*), 同义词: 长蠕孢 (*Helminthosporium*));

25 旋孢菌属种类 (*Cochliobolus*), 例如禾旋孢菌 (*Cochliobolus sativus*)

(分生孢子形式: 长蠕孢 (*Drechslera*), 同义词: 长蠕孢 (*Helminthosporium*));

单胞锈菌属种类 (*Uromyces*), 例如疣顶单胞锈菌 (*Uromyces*
30 *appendiculatus*);

柄锈菌属种类 (*Puccinia*), 例如隐匿柄锈菌 (*Puccinia recondita*);

核盘菌属种类 (*Sclerotinia*), 例如油菜核盘菌 (*Sclerotinia Sclerotiorum*);

腥黑粉菌属种类 (*Tilletia*), 例如小麦网腥黑粉菌 (*Tilletia caries*);

- 5 黑粉菌属种类 (*Ustilago*), 例如裸黑粉菌 (*Ustilago nuda*) 或燕麦黑粉菌 (*Ustilago avenae*);

薄膜革菌属种类 (*Pellicularia*), 例如佐佐木氏薄膜革菌 (*Pellicularia sasakii*);

Pyricularia 种类, 例如 *Pyricularia oryzae*;

- 10 镰孢属种类 (*Fusarium*), 例如大刀镰孢 (*Fusarium culmorum*);

葡萄孢属种类 (*Botrytis*), 例如灰色葡萄孢 (*Botrytis cinerea*);

壳针孢属种类 (*Septoria*), 例如颖枯壳针孢 (*Septoria nodorum*);

- 15 小球腔菌属种类 (*Leptosphaeria*), 例如颖枯小球腔菌 (*Leptosphaeria nodorum*);

尾孢属种类 (*Cercospora*), 例如 *Cercospora canescens*;

链格孢属种类 (*Alternaria*), 例如甘蓝黑斑病链格孢 (*Alternaria brassicae*);

- 20 假尾孢属种类 (*Pseudocercospora*), 例如 *Pseudocercospora herpotrichoides*.

植物对在防治植物病害所需要的浓度时的活性化合物具有好的耐受性的事实允许处理植物的地上部分, 植物繁殖根株和种子, 和处理土壤。

- 25 本发明活性化合物特别成功地用于防治水果和蔬菜生长和葡萄栽培中的病害, 例如抗黑星菌 (*Venturia*) 属和疫霉 (*Phytophthora*) 属。其也非常成功地用来防治谷类病害, 例如假尾孢属种类 (*Pseudocercospora*), 或者用来防治稻的病害, 例如 *Pyricularia* 种类。

- 30 本发明活性化合物也适合用来提高农作物产量。此外, 它们表现出减小的毒性并且为植物所很好耐受。

根据其特定的物理和/或化学性质, 活性化合物可以配制成常规

制剂,例如溶液、乳剂、悬浮剂、粉剂、泡沫剂、糊剂、颗粒剂、气雾剂,包裹在聚合物中和在用于种子的包被组合物中的细微胶囊以及ULV冷雾和热雾制剂。

5 这些型剂可以用已知的方式制备,例如,通过将活性化合物与扩充剂即液体溶剂,加压液化气体和/或固体载体混合,任选地使用表面活性剂,即乳化剂和/或分散剂和/或起泡剂。如果使用的扩充剂是水,则也可以用例如有机溶剂作助溶剂。主要地,下列适合于用作液体溶剂:芳香族化合物,如二甲苯,甲苯或烷基苯,氯代芳香族化合物或氯代脂肪烃,如氯代苯类、氯乙烯类或二氯甲烷,脂族烃,如环
10 己烷或石蜡,例如矿物油馏份,醇类,如丁醇或乙二醇以及其醚和酯,酮类,如丙酮、甲乙酮、甲基异丁基酮或环己酮,强极性溶剂,如二甲基甲酰胺或二甲亚砷,以及水。液化气体扩充剂或载体理解为指常温常压下是气体的液体,例如气雾抛射剂,例如卤代烃,还有丁烷,丙烷,氮和二氧化碳。适合的固体载体是:例如磨碎的天然矿物质如高
15 岭土、粘土、滑石、白垩、石英、硅镁土、蒙脱石或硅藻土,和磨碎的合成矿物质,如高分散二氧化硅、矾土和硅酸盐;用于颗粒剂的适合的固体载体是:例如压碎和破碎的天然矿物质如方解石、大理石、浮石、海泡石和白云石,以及有机和无机粉的合成颗粒,和如下有机物的颗粒:例如锯木屑、椰壳、玉米穗轴和烟茎;适合的乳化剂和/
20 或起泡剂有:例如非离子和阴离子乳化剂,如聚氧乙烯脂肪酸酯、聚氧乙烯脂肪醇醚,例如,烷基芳基聚乙二醇醚,烷基磺酸盐,烷基硫酸盐,芳基磺酸盐以及蛋白水解产物;适合的分散剂是:例如,木素亚硫酸盐废液和甲基纤维素。

25 制剂中,可以使用增粘剂如羧甲基纤维素、天然和合成的粉状、颗粒或乳胶形式的聚合物,如阿拉伯胶、聚乙烯醇和聚乙酸乙烯酯,以及天然磷脂,如脑磷脂和卵磷脂,和合成磷脂。其它合适的添加剂是矿物油和植物油。

也可以使用着色剂,如无机颜料,例如氧化铁、氧化钛和普鲁士蓝,和有机染料,如茜素染料、偶氮染料和金属酞菁染料,和微量营
30 养素如铁、锰、硼、铜、钴、钼和锌的盐。

一般情况下,制剂含有0.1-95%重量的活性化合物,优选0.5-90%之间。

根据其特定的物理和/或化学性质, 活性化合物可以配制成常规制剂, 例如溶液、乳剂、悬浮剂、粉剂、泡沫剂、糊剂、颗粒剂、气雾剂, 包裹在聚合物中和在用于种子的包被组合物中的细微胶囊以及 ULV 冷雾和热雾制剂。

- 5 本发明活性化合物可以以本身使用, 或者以其制剂使用, 也可以与已知的杀真菌剂, 杀细菌剂, 杀螨剂、杀线虫剂或杀昆虫剂混合使用, 例如以扩大作用范围或者防止抗药性产生。在很多情况下这样会导致增效作用, 即混合物的活性超过了各个组分的活性。

混合物中共同成分的例子是下面的化合物:

- 10 杀真菌剂:

aldimorph, 氨丙磷酸, 氨丙磷酸钾盐, andoprim, 敌菌灵, 戊环唑, azoxystrobin,

- 苯霜灵, 邻碘酰苯胺, 苯菌灵, benzamacril, benzamacril-isobutyl, 双丙氨酰磷, 乐杀螨, 联苯, 双苯三唑醇, 灭瘟素, 糠菌唑, 乙
15 嘧啶磺酸酯, 丁赛特,

石硫合剂, capsimycin, 敌菌丹, 克菌丹, 多菌灵, 萎锈灵, carvon, 灭螨猛, 灭瘟唑, chlorfenazole, 地茂散, 氯化苦, 百菌消, 乙菌利, clozylacon, 代森盐, 霜尿氯, 环唑醇, cyprodinil, 酯菌
胺,

- 20 debacarb, 双氯酚, 苄氯三唑醇, diclofluanid, 哒菌清, 氯硝胺, 乙霉威, 噁醚唑, 二甲嘧吩, 烯酸吗啉, 烯唑醇(diniconazole), 烯唑醇(diniconazole-M), 二硝巴豆酸酯, 二苯胺, 吡菌硫, 灭菌磷, 二塞农, 十二环吗啉, 多果定, 联氨噁唑酮,

克瘟散, epoxyconazole, 乙环唑, 乙嘧酚, 土菌灵,

- 25 famoxadon, 咪菌腈, 氯苯嘧啶醇, fenbuconazole, 甲呋酰苯胺, 种衣酯, 拌种咯, 苯锈啉, 丁苯吗啉, 三苯基醋酸锡, 三苯基氢氧化锡, 福美铁, 嘧菌脒, 氟啶胺, flumetover, 氟氯菌核利, fluquinconazole, 调嘧醇, 氟硅唑, 磺菌胺, 氟酰胺, 粉唑醇, 灭菌丹, 乙磷铝, 乙磷钠, 四氯苯酞, 麦穗宁, 呋霜灵, furametpyr, 二甲
30 呋酰苯胺, 呋菌唑, 呋醚唑, 拌种胺,

谷种定,

六氯苯, 己唑醇, 噁霉灵,

抑霉唑, 酰胺唑, 双胍辛醋酸盐(iminoctadine, iminoctadine albesilate, iminoctadine triacetate), iodocarb, ipconazole, 异稻瘟净(IBP), 异菌脲, irumamycin, 稻瘟灵, isovaledione,

春雷霉素, kresoxim-methyl, 铜制剂, 例如: 氢氧化铜, 环烷酸铜, 5 氯氧化铜, 硫酸铜, 氧化铜, 8-羟基喹啉铜和波尔多液,

代森锰铜, 代森锰, 代森锰锌, meferimzone, 噻菌胺, 灭锈胺, 甲霜灵, metconazole, 磺菌威, 咪菌胺, 代森联, 氯苯咯菌胺, 噻菌胺, 米多霉素, 腈菌唑, 甲菌利,

二甲基二硫氨基甲酸镍, nitrothal-isopropyl, 氯苯嘧啶醇, 10 甲咪酰胺, 噁霜灵, oxamocarb, 唑菌酮, 氧化萎锈灵, oxyfenthiin,

稻瘟酯, 戊菌唑, 戊菌隆, 稻瘟磷, 四氯苯酞, 多马霉素, 病花灵, 聚氨基甲酸酯, 多氧霉素, 烯病异噻唑, 味鲜安, 腐霉利, 丙酰胺, propanosine-sodium, 环丙唑, 丙森锌, 吡啶磷, 啉斑脒, 15 pyrimethanil, 咯嗪酮, 氯吡咪唑,

Quinconazol, 五氯硝基苯(PCNB), 硫和硫制剂,

戊唑醇, 叶枯酞, 四氯硝基苯, 调环烯, 氯嘧唑, 噻菌灵, 噻菌腈, thifluzamide, 甲基硫菌灵, 福美双, tioxymid, 甲基立枯磷, 甲 20 基氯磺胺, 三唑酮, 三唑醇, triazbutil, 唑菌嗪, 杨菌胺, 三环唑, 十三吗啉, 氯菌唑, 噻菌灵, triticonazole,

烯效唑,

稻纹散, 乙烯菌核利, 烯霜芽唑,

zarilamide, 代森锌, 福美锌, 还有

25 Dagger G,

OK-8705,

OK-8801,

α -(1,1-二甲基乙基)- β -(2-苯氧基乙基)-1H-1,2,4-三唑-1-乙醇,

30 α -(2,4-二氯苯基)- β -氟-b-丙基-1H-1,2,4-三唑-1-乙醇,

α -(2,4-二氯苯基)- β -甲氧基-a-甲基-1H-1,2,4-三唑-1-乙醇,

α -(5-甲基-1,3-二噁烷-5-基)- β -[[4-(三氟甲基)-苯基]-亚甲

- 基]-1H-1, 2, 4-三唑-1-乙醇,
 (5RS, 6RS)-6-羟基-2, 2, 7, 7-四甲基-5-(1H-1, 2, 4-三唑-1-基)-3-辛酮,
 (E)- α -(甲氧基亚氨基)-N-甲基-2-苯氧基-苯基乙酰胺,
 5 {2-甲基-1-[[[1-(4-甲基苯基)-乙基]-氨基]-羰基]-丙基}-氨基甲酸异丙酯,
 1-(2, 4-二氯苯基)-2-(1H-1, 2, 4-三唑-1-基)乙酮-0-(苯基甲基)-肟,
 1-(2-甲基-1-萘基)-1H-吡咯-2, 5-二酮,
 10 1-(3, 5-二氯苯基)-3-(2-丙烯基)-2, 5-吡咯烷酮,
 1-[(二碘代甲基)-磺酰基]-4-甲基-苯,
 1-[[2-(2, 4-二氯苯基)-1, 3-二噁烷-2-基]-甲基]-1H-咪唑,
 1-[[2-(4-氯苯基)-3-苯基环氧乙烷基]-甲基]-1H-1, 2, 4-三唑,
 1-[1-[2-[(2, 4-二氯苯基)-甲氧基]-苯基]-乙烯基]-1H-咪唑,
 15 1-甲基-5-壬基-2-(苯基甲基)-3-吡咯烷醇,
 2', 6'-二溴-2-甲基-4'-三氟甲氧基-4'-三氟-甲基-1, 3-噻唑-5-N-碳酰苯胺,
 2, 2-二氯-N-[1-(4-氯苯基)-乙基]-1-乙基-3-甲基-环丙烷甲酰胺,
 20 硫代氰酸 2, 6-二氯-5-(甲硫基)-4-嘧啶酯,
 2, 6-二氯-N-(4-三氟甲基苄基)-苯甲酰胺,
 2, 6-二氯-N-[[4-(三氟甲基)-苯基]-甲基]苯甲酰胺,
 2-(2, 3, 3-三碘代-2-丙烯基)-2H-四唑,
 2-[(1-甲基乙基)磺酰基]-5-(三氟甲基)-1, 3, 4-噻二唑,
 25 2-[[6-脱氧-4-O-(4-O-甲基- β -D-吡喃葡萄糖基)- α -D-吡喃葡萄糖基]-氨基]-4-甲氧基-1H-吡咯并[2, 3-d]嘧啶-5-腈,
 2-氨基丁烷,
 2-溴-2-(溴代甲基)戊烷二腈,
 2-氯-N-(2, 3-二氢-1, 1, 3-三甲基-1H-茚-4-基)-3-吡啶甲酰胺,
 2-氯-N-(2, 6-二甲基苯基)-N-(异硫氰酸根合甲基)-乙酰胺,
 30 2-苯基苯酚(OPP),
 3, 4-二氯-1-[4-(二氟甲氧基)-苯基]-1H-吡咯-2, 5-二酮,

- 3, 5-二氯-N-[氟基-[(1-甲基-2-丙炔基)-氧基]-甲基]苯甲酰胺,
- 3-(1, 1-二甲基丙基-1-氧代-1H-茛-2-腈),
- 3-[2-(4-氯苯基)-5-乙氧基-3-异噁唑烷基]-吡啶,
- 5 4-氯-2-氟基-N, N-二甲基-5-(4-甲基苯基)-1H-咪唑-1-磺酰胺,
- 4-甲基-四唑并[1, 5-a]喹唑啉-5(4H)-酮,
- 8-(1, 1-二甲基乙基)-N-乙基-N-丙基-1, 4-二氧杂螺[4. 5]癸烷-2-甲烷胺,
- 8-羟基喹啉硫酸盐,
- 10 9H-吡啶-2-[(苯基氨基)-羰基]-9-羧酸酞肼,
- 双-(1-甲基乙基)-3-甲基-4-[(3-甲基苯甲酰基)氧基]-2, 5-噻吩二羧酸酯,
- 顺-1-(4-氯代苯基)-2-(1H-1, 2, 4-三唑-1-基)-环庚醇,
- 顺-4-[3-[4-(1, 1-二甲基丙基)-苯基-2-甲基丙基]-2, 6-二甲基-15 -吗啉]盐酸盐,
- [(4-氯苯基)-偶氮]-氟基乙酸乙酯,
- 碳酸氢钾,
- 甲烷四硫醇钠盐,
- 1-(2, 3-二氢-2, 2-二甲基-1H-茛-1-基)-1H-咪唑-5-羧酸甲酯,
- 20 N-(2, 6-二甲基苯基)-N-(5-异噁唑基羰基)-DL-丙氨酸甲酯,
- N-(氯代乙酰基)-N-(2, 6-二甲基苯基)-DL-丙氨酸甲酯,
- N-(2, 3-二氯-4-羟基苯基)-1-甲基-环己烷甲酰胺,
- N-(2, 6-二甲基苯基)-2-甲氧基-N-(四氢-2-氧代-3-咪唑基)-乙酰胺,
- 25 N-(2, 6-二甲基苯基)-2-甲氧基-N-(四氢-2-氧代-3-噻吩基)-乙酰胺,
- N-(2-氯-4-硝基苯基)-4-甲基-3-硝基-苯磺酰胺,
- N-(4-环己基苯基)-1, 4, 5, 6-四氢-2-嘧啶胺,
- N-(4-己基苯基)-1, 4, 5, 6-四氢-2-嘧啶胺,
- 30 N-(5-氯-2-甲基苯基)-2-甲氧基-N-(2-氧代-3-噁唑啉基)-乙酰胺,
- N-(6-甲氧基)-3-吡啶基)-环丙烷甲酰胺,

- N-[2,2,2-三氯-1-[(氯代乙酰基)-氨基]-乙基]-苯甲酰胺,
N-[3-氯代-4,5-双(2-丙炔基氧基)-苯基]-N'-甲氧基-甲亚氨酰胺,
N-甲酰基-N-羧基-DL-丙氨酸, 钠盐,
- 5 硫代氨基磷酸[2-(二丙基氨基)-2-氧代乙基]-乙酯 0,0-二乙酯,
硫代氨基磷酸 0-甲酯 S-苯酯 苯丙酯,
1,2,3-苯并噻二唑-7-硫代甲酸 S-甲酯,
螺[2H]-1-苯并吡喃-2,1'(3'H)-异苯并呋喃-3'-酮,
杀细菌剂:
- 10 bronopol, 双氯酚, 氯甲基吡啶, 二甲基二硫氨基甲酸镍, 春雷霉素, 异噻唑酮, 呋喃羧酸, oxytetracycline, 烯异丙噻唑, 链霉素, 叶枯酞, 硫酸铜和其它铜制剂.
杀昆虫剂/杀螨剂/杀线虫剂:
齐墩螨素, 乙酰甲胺磷, 氯酯菊酯, 棉铃威, 涕灭威, 甲
- 15 体氯菊酯, 双虫脒, 阿凡曼菌素, AZ60541, azadirachtin, azinphos-A, 保棉磷, 三唑锡,
苏云金杆菌, 4-溴-2-(4-氯苯基)-1-(乙氧基甲基)-5-(三氯甲基)-1H-吡咯-3-腈, 噁虫威, 丙硫克百威, 杀虫磺, 氯氯菊酯, 氯菊酯, BPMC, brofenprox, 溴硫磷, 合杀威, 噻嗪酮, 丁
- 20 酮威, butylpyridaben,
硫线磷, 甲萘威, 克百威, 三硫磷, 丁硫克百威, 杀螟丹, chloethocarb, chlorethoxyfos, chlorfenapyr, 毒虫畏, 定虫隆, 氯甲硫磷, N-[(6-氯-3-吡啶基)-甲基]-N'-氨基-N-甲基-乙亚胺酰胺, 毒死蜱, 甲基毒死蜱, 顺式-苄呋菊酯, clopythrin, 四螨嗪, 杀
- 25 螟腈, 乙菊酯, 氯氯菊酯-β, cyhalothrin, 三环锡, 氯菊酯, 灭蝇胺,
溴氯菊酯, 内吸磷-M, 内吸磷-S, 甲基内吸磷, 杀螨隆, 二嗪磷, 酚线磷, 敌敌畏, dicliphos, 百治磷, 乙硫磷, 除虫脲, 乐果, 甲基毒虫畏, 敌噁磷, 乙拌磷,
- 30 克瘟散, emamectin, 高氯戊菊酯, 乙硫苯威, 乙硫磷, 醚菊酯, 灭线磷, 乙嘧硫磷,
虫胺磷, 喹螨醚, 苯丁锡, 杀螟硫磷, 仲丁威, 苯硫威, 双氧威,

氯氟菊酯, fenpyrad, 唑螨酯, 倍硫磷, 氯戊菊酯, fipronil, 吡
 氟禾草灵, 氟螨脲, 氯氟戊菊酯, 氟虫脲, flufenprox, 氯胺氟菊酯,
 地虫硫磷, 安果, 噻唑磷, fubfenprox, 呋线威,

HCH, 庚烯磷, 氯铃脲, 噻螨酮,

5 吡虫啉, 异稻瘟净, 氯唑磷, 异丙胺磷, 叶蝉散, 噁唑磷, 异阿
 凡曼菌素,

氯氟氯菊酯, lufenuron,

马拉硫磷, 灭蚜婢, 速灭磷, mesulfenphos, 蜗牛敌, 虫螨畏,
 甲胺磷, 杀扑磷, 灭梭威, 灭多威, 速灭威, milbemectin, 久效磷,

10 moxidectin,

二溴磷, NC184, nitenpyram,

氧乐果, 杀线威, 亚砷吸磷, 异砷磷,

对硫磷-A, 对硫磷-M, 氯菊酯, 稻丰散, 甲拌磷, 伏杀硫磷, 亚
 胺硫磷, 磷胺, 辛硫磷, 抗芽威, 甲基嘧啶磷, 嘧啶磷-A, 丙溴磷, 猛
 15 杀威, 丙虫磷, 残杀威, 丙硫磷, 发果, pymetrozin, 吡唑硫磷,
 pyradaphenthion, pyresmethrin, 除虫菊酯, 哒螨酮, pyrimidifen,
 蚊蝇醚,

喹硫磷,

蔬果磷, sebufos, silafluofen, 治螟硫磷, 甲丙硫磷,

20 tebufenozid, tebufenpyrad, tebupirimiphos, 伏草隆, 七氟
 菊酯, 双硫磷, 特灭威, 特丁磷, 杀虫畏, thiafenox, 硫双威, 久
 效磷, 二甲硫吸磷, 虫线磷, thuringiensin, 四溴菊酯, 苯噻螨, 三
 唑磷, triazuron, 敌百虫, 杀虫隆, 混灭威,

芽灭多, XMC, 灭杀威, zetamethrin.

25 也可以是与其它已知的活性化合物例如除草剂, 肥料和生长调节
 剂的混合物。

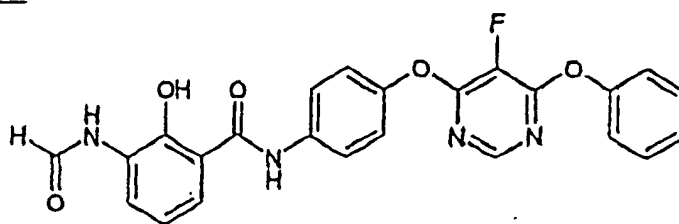
活性化合物可以使用其自身或者以其商售制剂形式使用或者以
 从中制备的使用形式使用, 例如即用型溶液, 混悬剂, 可湿粉剂, 糊剂,
 可溶粉剂, 细粉剂和颗粒剂。以常规方法使用, 例如通过浇灌, 喷雾, 弥
 30 雾, 散播, 撒细粉, 发泡, 刷涂在其上等。此外还能通过超低体积方法施
 用活性化合物, 或者将活性化合物制剂或活性化合物本身注入土壤。
 也可以处理植物的种子。

当使用本发明活性化合物作为杀真菌剂时,施用比例可以在相当宽的范围内变化,取决于施用方法的类型。处理植物部分时,活性化合物施用比例一般是 0.1 和 10000g/ha 之间,优选在 10-1000g/ha 之间。在处理种子时,活性化合物施用比例一般是每千克种子用 0.001-50g,优选 0.01-10g。处理土壤情况下,活性化合物施用比例一般是 0.1 和 10000g/ha 之间,优选在 1 和 5000g/ha 之间。

具体实施方式

制备实施例

实施例(1)

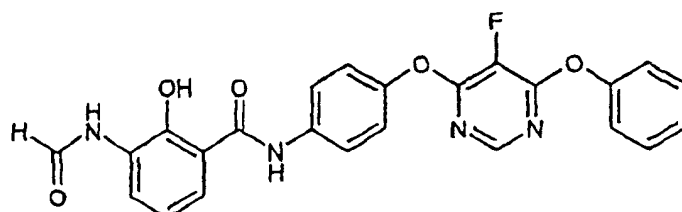


方法 c)

40℃下, 20ml 甲酸中 1.67g (3.02mmol) 2-苄基氧基-N-[4-(5-氟-6-苯氧基-嘧啶-4-基氧基)-苯基]-3-硝基-苯甲酰胺与 0.4g 阮内镍一起搅拌 24 小时。将混合物倒入水中, 用乙酸乙酯反复萃取。合并的有机相用硫酸钠干燥并减压浓缩。残余物经硅胶色谱, 用环己烷/乙酸乙酯(1:1)洗脱。得到 0.4g (理论量的 35%) N-[4-(5-氟-6-苯氧基-嘧啶-4-基氧基)-苯基]-3-甲酰基-氨基-2-羟基-苯甲酰胺, 为无色油状物。

HPLC: logP=3.31

实施例(1)



方法 b)

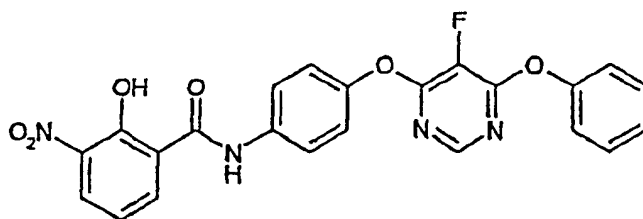
40℃下, 10ml 甲酸中 0.5g (1.08mmol) N-[4-(5-氟-6-苯氧基-嘧啶-4-基氧基)-苯基]-2-羟基-3-硝基苯甲酰胺与 0.5g 阮内镍一起搅

拌 24 小时。将混合物倒入水中,用乙酸乙酯反复萃取。合并的有机相用硫酸钠干燥并减压浓缩。残余物经硅胶色谱,用环己烷/乙酸乙酯 (1:1) 洗脱。得到 0.4g (理论量的 81%) N-[4-(5-氟-6-苯氧基-嘧啶-4-基氧基)-苯基]-3-甲酰基-氨基-2-羟基-苯甲酰胺,为无色油状物。

HPLC: $\log P=3.31$

式 (IV) 的化合物的制备

10 实施例 (IV-1)



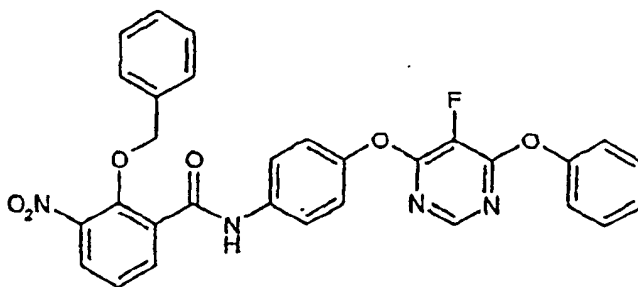
方法 f)

搅拌下将 1.7g (9mmol) 3-硝基水杨酸和 2.7g (9mmol) 4-(5-氟-6-苯氧基-嘧啶-4-基氧基)-苯基胺在 20ml 甲苯中的混合物加热到 50℃。加入 0.5g 三氯化磷,混合物在回流沸腾下再加热 4 小时。冷却后,浓缩混合物,并用二氯甲烷萃取残余物。有机相用水反复洗涤并用硫酸钠干燥。蒸馏出溶剂,得到 1.7g (理论量的 41%) N-[4-(5-氟-6-苯氧基-嘧啶-4-基氧基)-苯基]-2-羟基-3-硝基苯甲酰胺。

质谱: $m/e=462 (M^+)$

制备式 (V) 的化合物

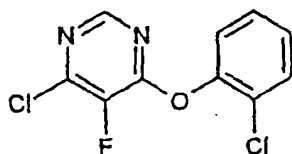
20 实施例 (V-1)



方法 g)

0℃下,向20ml二氯甲烷中4.3g(18mmol)2-苄基氧基-3-硝基-苯甲酰氯的溶液中滴加30ml二氯甲烷中2.4g(0.011mol)三乙胺和5.3g(18mmol)4-(5-氯-6-苯氧基-嘧啶-4-基氧基)-苯基胺的溶液,没有进一步冷却,该混合物又搅拌2小时.过滤混合物,滤液用水洗涤,硫酸钠干燥并减压浓缩.残余物经硅胶色谱,用环己烷/乙酸乙酯(2:1)洗脱.得到2.8g(理论量的30%)2-苄基氧基-N-[4-(5-氯-6-苯氧基-嘧啶-4-基氧基)-苯基]-3-硝基-苯甲酰胺,为油状物.

10 HPLC:logP=4.56

制备式(IX-a)的化合物实施例(IX-a-1)

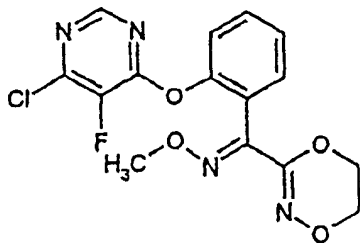
方法 j)

15 将25ml乙腈中5g(0.0295mol)4,6-二氯-5-氯代嘧啶和5g(0.036mol)碳酸钾的混合物加热到50℃.在该温度下经6小时,滴加25ml乙腈中3.8g(0.03mol)2-氯代苯酚的溶液,混合物在该温度下再搅拌6小时.冷却后,减压蒸馏出溶剂,残余物溶解于水并且每次用40ml二氯甲烷反复萃取.有机相用10%强度的氢氧化钠水溶液洗涤,硫酸钠干燥并减压浓缩.得到6.9g(理论量的86.7%)4-氯-6-(2-氯代苯氧基)-5-氯代嘧啶.

$^1\text{H-NMR}$: δ =7.24-7.53(m, 4H); 8.29(s, 1H) ppm

实施例(IX-a-2):

25



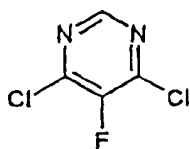
方法 j)

将 30ml 乙腈中 3g (0.018mol) 4,6-二氯-5-氟代嘧啶和
 5 2.7g (0.018mol) 碳酸钾的混合物加热到 70℃. 在该温度下, 经 2 小时,
 滴加 20ml 乙腈中 3.8g (0.03mol) (5,6-二氢-[1,4,2]二噁嗪-3-基)-
 (2-羟基-苯基)-甲酮 O-甲基肼的溶液, 混合物在回流下再搅拌 16 小
 时. 冷却后, 减压蒸馏出溶剂, 残余物溶解于水并且每次用 40ml 二氯
 甲烷反复萃取. 有机相用 10% 强度的氢氧化钠水溶液洗涤, 硫酸钠干燥
 10 并减压浓缩. 得到 7g (理论量的 86.7%) [2-(6-氯-5-氟代嘧啶-4-基氧
 基)-苯基]-(5,6-二氢-[1,4,2]-二噁嗪-3-基)-甲酮 O-甲基肼.

$^1\text{H-NMR}$: δ =3.83 (s, 3H); 4.14 (m, 2H); 4.45 (m, 2H); 7.39-
 7.54 (m, 4H); 8.32 (s, 1H) ppm

15

制备 4,6-二氯-5-氟代嘧啶 实施例 (XIII):



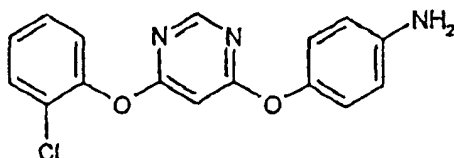
方法 k)

经 30 分钟, 向 30ml 磷酰氯中滴加 7.8g (0.064mol) N,N-二甲基苯
 20 胺, 混合物在 25℃ 搅拌 10 分钟. 接着加入 8.3g 5-氟代嘧啶-4,6-二醇,
 混合物在回流下加热 15 小时. 冷却后, 水泵真空下蒸馏出过量的磷酰
 氯, 并且将残余物进行真空蒸馏. 得到 11.2g (理论量的 100%) 4,6-二

氯-5-氯代嘧啶, 沸点 58-60℃ (14 毫巴).

制备式 (VII-a) 的化合物

实施例 (VII-a-1):



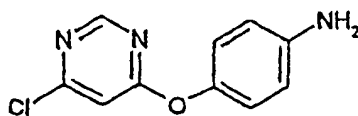
5 方法 i)

将 20ml 乙腈中 2g (9mmol) 4-(4-氨基苯氧基)-6-氯-嘧啶, 1.1g (9mmol) 3-氯代苯酚和 2g (18mmol) 无水碳酸钾的混合物回流下加热 4 小时. 接着过滤混合物, 并减压浓缩滤液. 残余物溶解于二氯甲烷, 用水洗涤, 有机相用硫酸钠干燥并减压再次浓缩. 得到
10 1.3g (理论量的 46%) 4-(4-氨基苯氧基)-6-(2-氯代苯氧基)-嘧啶.

HPLC: logP=1.96

制备式 (XI) 的化合物

15 实施例 (XI-1):



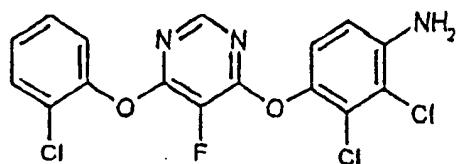
方法 1)

将 600ml 乙腈中 50g (0.3mol) 4,6-二氯-嘧啶, 37g (0.3mol) 4-氨基苯酚, 80g (0.6mol) 无水碳酸钾和 50mg 溴化铜 (II) 的混合物回流下加热 4 小时. 接着过滤混合物, 并减压浓缩滤液. 残余物溶解于二氯甲烷, 用水洗涤, 有机相用硫酸钠干燥并减压再次浓缩. 得到 60g (理论量的 58%) 4-(4-氨基苯氧基)-6-氯-嘧啶.

HPLC: logP=0.65

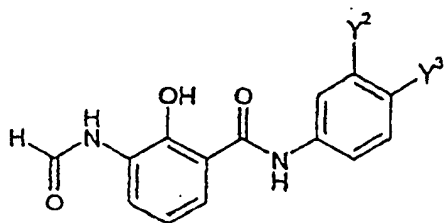
实施例 (VII-a-2)

方法 h)



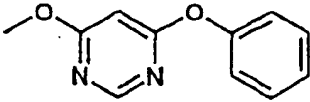
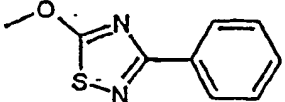
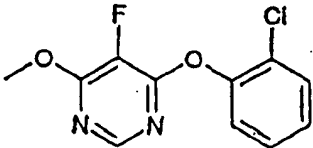
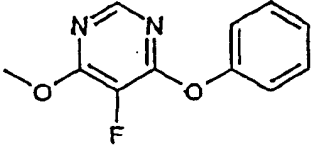
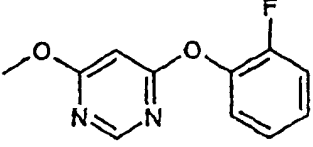
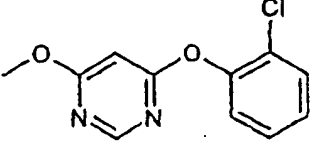
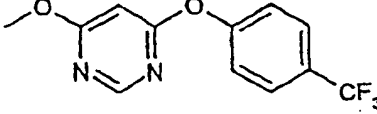
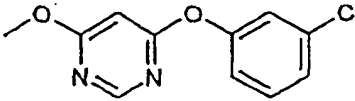
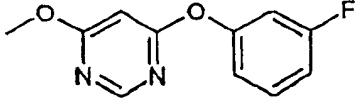
首先向 20ml 乙腈中加入 2.7g 6-氯-5-氟-4-(2-氯代苯基氧基)嘧啶和 1.5g 碳酸钾, 并且, 在回流下, 经 1.5 小时与 1.8g 2,3-二氯-氨基苯酚混合。混合物在回流下再加热 12 小时, 冷却, 减压去除溶剂, 残余物溶解于 45ml 二氯甲烷。溶液用 0.25N 氢氧化钠水溶液洗涤后与 5g 活性炭混合, 过滤, 蒸馏出溶剂, 残余物经硅胶进行色谱, 用石油醚/乙酸乙酯 (2:1) 洗脱。得到 2.7g (64.3%) 2,3-二氯-4-[6-(2-氯代苯氧基)-5-氟代嘧啶-4-基氧基]-苯基胺, 熔点 162-163℃。

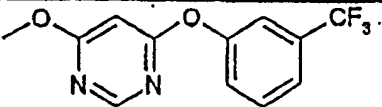
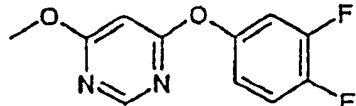
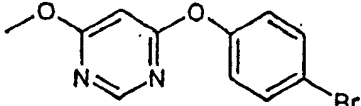
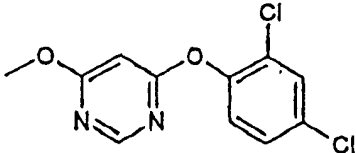
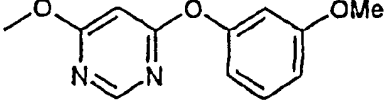
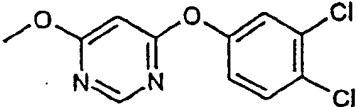
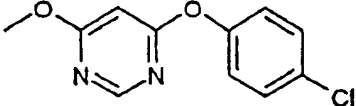
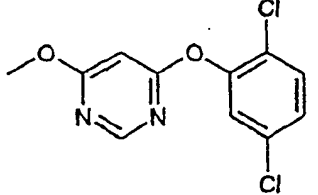
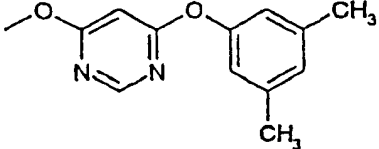
通过实施例 1 的方法, 并且根据本发明方法 b) 和 c) 的一般说明, 获得下面表 5 中提到的式 (I-f) 的化合物:

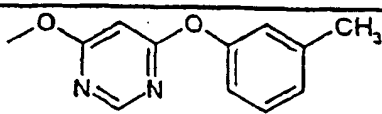
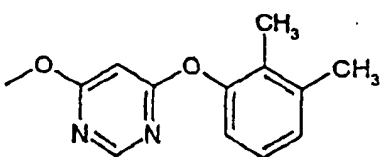
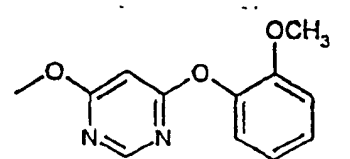
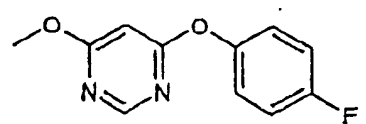
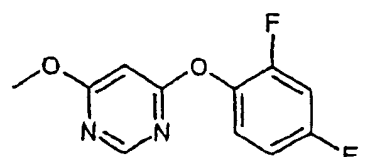
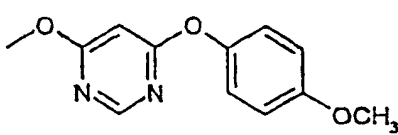
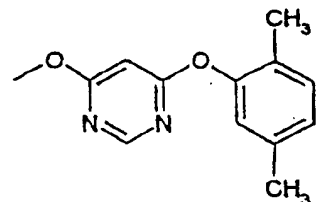
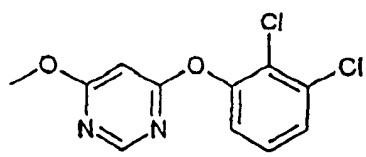
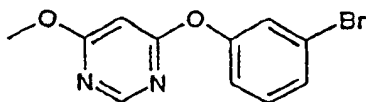


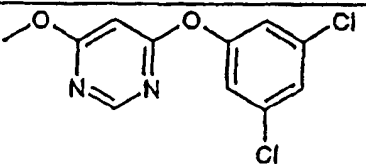
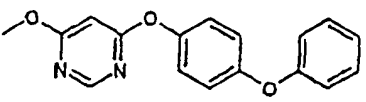
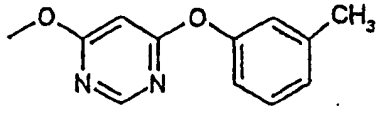
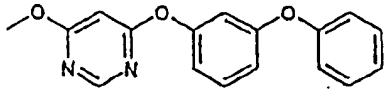
(I-f)

表5

实施例	Y ²	Y ³	logP
2	-H		2,96
3	-H		3,62
4	-H		3,61
5	-CH ₃		3,35
6	-H		3,07
7	-H		3,26
8	-H		3,21
9	-H		3,86
10	-H		3,09

实施例	Y ²	Y ³	logP
11	-H		3,58
12	-H		3,19
13	-H		3,53
14	-H		3,86
15	-H		2,95
16	-H		3,86
17	-H		3,39
18	-H		3,79
19	-H		3,61

实施例	Y ²	Y ³	logP
20	-H		3,27
21	-H		3,59
22	-H		2,82
23	-H		3,00
24	-H		3,17
25	-H		2,88
26	-H		3,55
27	-H		4,09
28	-H		3,58

实施例	Y ²	Y ³	logP
29	-H		4,10
30	-H		3,88
31	-H		3,20
32	-H		3,90

通过实施例(IV-1)的方法,并且根据本发明方法 f)的一般说明,获得下面表 6 中提到的式(IV-a)的化合物:

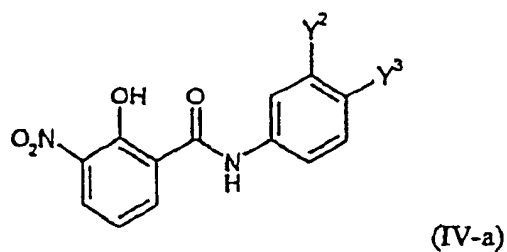


表 6

实施例	Y ²	Y ³	物理数据
(IV-2)	-H		MS*: m/e = 444 (M ⁺)

* 质谱

通过实施例(V-1)的方法,并且根据本发明方法 g)的一般说明,获得下面表 7 中提到的式(VI-a)的化合物:

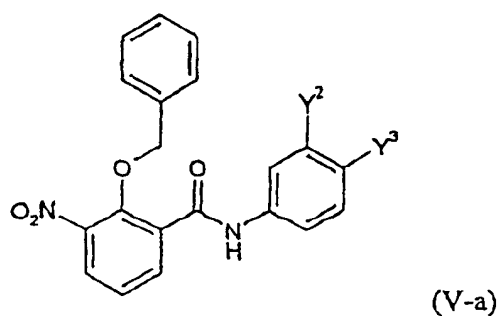
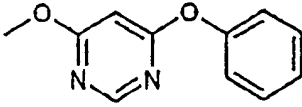
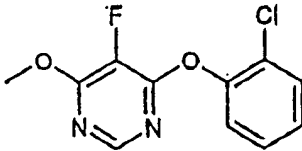
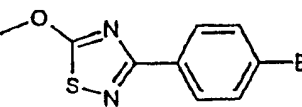
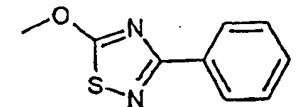
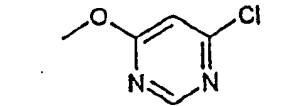
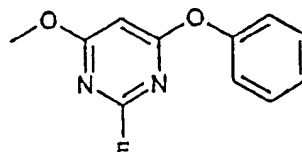
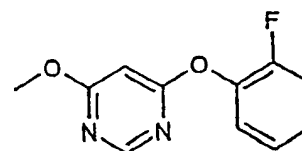
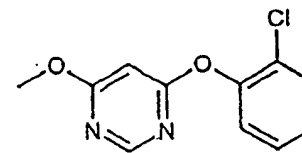
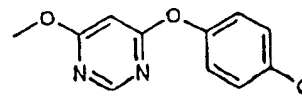
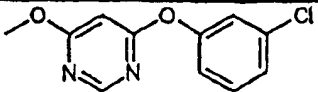
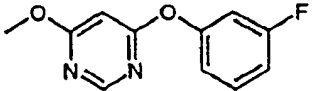
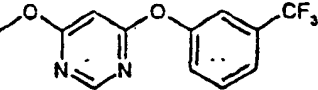
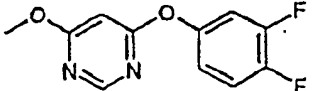
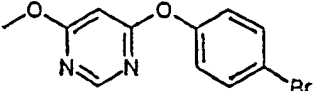
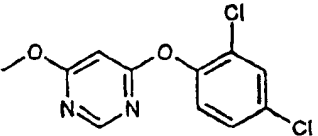
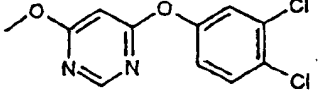
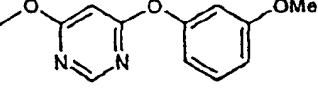
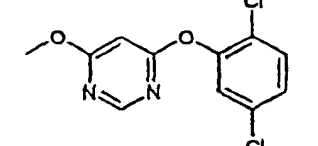
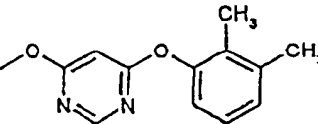
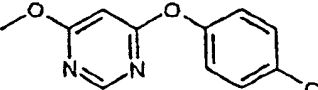
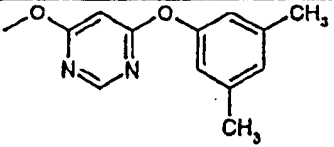
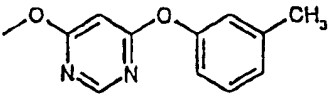
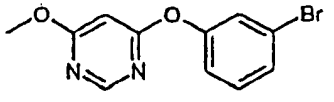
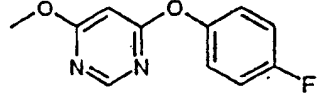
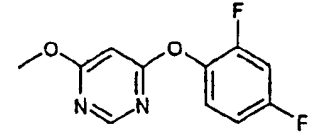
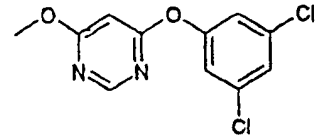
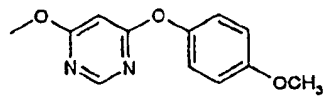
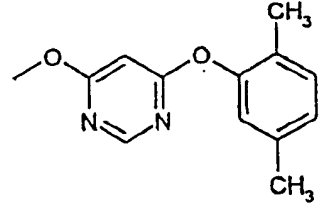
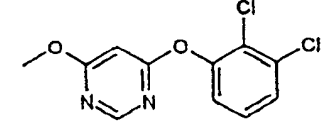
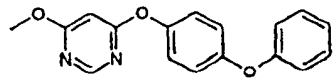
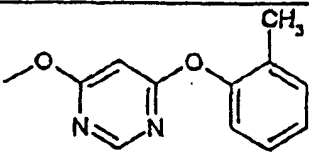
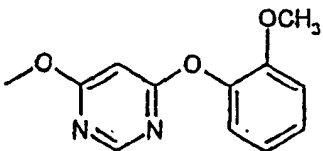
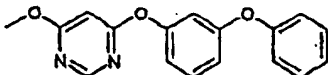


表7

实施例	Y ²	Y ³	logP
(V-2)	-H		4,24
(V-3)	-H		4,83
(V-4)	-H		5,75
(V-5)	-H		4,99
(V-6)	-H		3,77
(V-7)	-CH ₃		4,65
(V-8)	-H		4,33
(V-9)	-H		4,55
(V-10)	-H		4,55

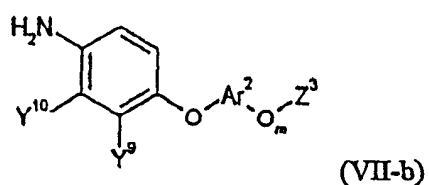
实施例	Y ²	Y ³	logP
(V-11)	-H		4,73
(V-12)	-H		4,35
(V-13)	-H		4,79
(V-14)	-H		4,42
(V-15)	-H		4,80
(V-16)	-H		5,12
(V-17)	-H		5,05
(V-18)	-H		4,21
(V-19)	-H		5,05
(V-20)	-H		4,77
(V-21)	-H		4,69

实施例	Y ²	Y ³	logP
(V-22)	-H		4,90
(V-23)	-H		4,56
(V-24)	-H		4,84
(V-25)	-H		4,28
(V-26)	-H		4,42
(V-27)	-H		5,39
(V-28)	-H		4,15
(V-29)	-H		4,85
(V-30)	-H		4,96
(V-31)	-H		5,06

实施例	Y ²	Y ³	logP
(V-32)	-H		4,52
(V-33)	-H		4,09
(V-34)	-H		5,12

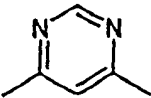
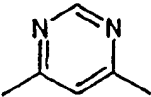
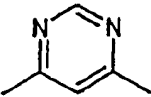
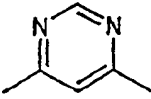
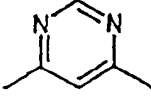
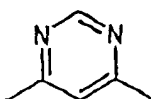
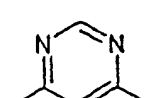
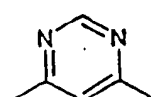
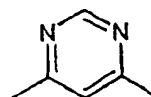
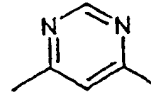
通过实施例 (VII-a-1) 和 (VII-a-2) 的方法, 并且根据本发明方法 h) 和 i) 的一般说明, 获得下面表 8 中提到的式 (VII-b) 的化合物:

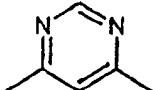
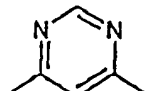
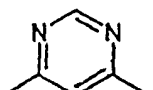
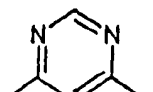
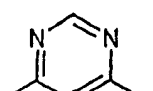
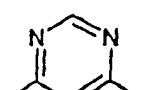
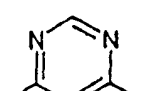
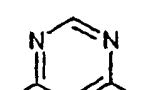
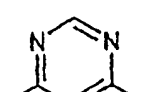
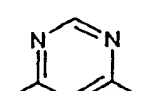
表8

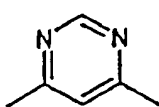
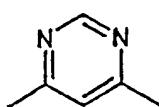
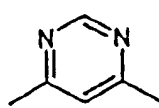
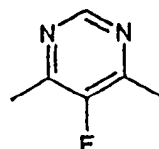
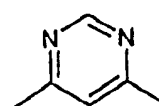
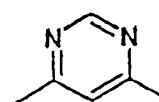


实施例

序号	Y ¹⁰	Y ⁹	Ar ²	m	Z ³	Fp.:	LogP
VII-a-3	-H	-H		1	苯基	130	1,53
VII-a-4	-H	-H		0	苯基		2,57
VII-a-5	-H	-H		1	苯基		1,88
VII-a-6	-H	-CH3		1	苯基		2,32
VII-a-7	-H	-H		1	4-氯苯基		2,12
VII-a-8	-H	-H		1	3,4-二氯苯基		4,55

VII-a-9	-H	-H		1	4-溴苯基	2,02
VII-a-10	-H	-H		1	2,4-二氯苯基	2,33
VII-a-11	-H	-H		1	3,4-二氯苯基	2,48
VII-a-12	-H	-H		1	3-甲氧苯基	1,61
VII-a-13	-H	-H		1	4-三氟甲基苯基	2,21
VII-a-14	-H	-H		1	3-三氟甲基苯基	2,18
VII-a-15	-H	-H		1	2-氯苯基	1,61
VII-a-16	-H	-H		1	3-氯苯基	1,46
VII-a-17	-H	-H		1	3-甲苯基	2,12
VII-a-18	-H	-H		1	2,5-二氯苯基	2,26

VII-a-19	-H	-H		1	2,3-二甲基苯基	1,98
VII-a-20	-H	-H		1	3,5-二甲基苯基	2,12
VII-a-21	-H	-H		1	2,4-二氟苯基	1,76
VII-a-22	-H	-H		1	3,5-二氟苯基	2,6
VII-a-23	-H	-H		1	4-甲氧基苯基	1,52
VII-a-24	-H	-H		1	4-氟苯基	1,59
VII-a-25	-H	-H		1	3-苯基	2,05
VII-a-26	-H	-H		1	2,3-二氟苯基	2,26
VII-a-27	-H	-H		1	2,5-二甲基苯基	2,02
VII-a-28	-H	-H		1	4-苯氧基苯基	2,55

VII-a-29	-H	-H		1	2-甲氧基苯基	1,46
VII-a-30	-H	-H		1	2-甲基苯基	1,71
VII-a-31	-H	-H		1	3-苯氧基苯基	2,54
VII-a-32	-H	-H		1	2-氯苯基	3,61
VII-a-33	-H	-H		1	2,6-二甲基苯基	
VII-a-34	-H	-H		1	2,6-二氯苯基	

应用实施例

实施例 A

疫霉(*Phytophthora*) 试验(番茄)/保护性的

溶剂:47 份重量丙酮

5 乳化剂: 3 份重量烷基芳基聚乙二醇醚

为了制备活性化合物的合适的制剂,将 1 份重量活性化合物与所述量溶剂和乳化剂混合,用水将乳油稀释到需要的浓度。

为了试验保护活性,以所述施用比例用活性化合物制剂对幼小植物喷雾。喷雾层风干后,用蔓延疫霉(*Phytophthora infestans*)的孢子水悬浮液接种植物。然后将植物放置在大约 20℃和 100%相对空气湿度的培养室中。

接种后 3 天进行评估。0%指相当于对照物的效力,而 100%的效力指没有发现侵染。

在该项试验中,下面制备实施例 1,2 和 4 的化合物在例示的 100g/ha 的活性化合物施用比例时,与未处理对照物相比,药效大于 80%。

实施例 B

黑星菌(*Venturia*) 试验(苹果)/保护性的

溶剂:47 份重量丙酮

20 乳化剂: 3 份重量烷基芳基聚乙二醇醚

为了制备活性化合物的合适的制剂,将 1 份重量活性化合物与所述量溶剂和乳化剂混合,用水将乳油稀释到需要的浓度。

为了试验保护活性,以所述施用比例用活性化合物制剂对幼小植物喷雾。喷雾层风干后,用苹果黑星菌(*Venturia inaequalis*)的致病生物体的分生孢子水悬浮液接种植物。然后将植物放置在大约 20℃和 100%相对空气湿度的培养室中一天。

然后将植物放置在大约 21℃和大约 90%相对空气湿度的温室中。

接种后 12 天进行评估。0%指相当于对照物的效力,而 100%的效力指没有发现侵染。

30 在该项试验中,下面制备实施例 1 和 2 的化合物在例示的 100g/ha 的活性化合物施用比例时,与未处理对照物相比,药效大于 80%。