

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C07D273/02

A01N 43/88

C07D413/12 C07D417/12

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96191571.4

[45]授权公告日 2001年6月6日

[11]授权公告号 CN 1066724C

[22]申请日 1996.1.10 [24]颁证日 2001.2.3

[21]申请号 96191571.4

[30]优先权

[32]1995.1.23 [33]DE [31]19501842.7

[86]国际申请 PCT/EP96/00069 1996.1.10

[87]国际公布 WO96/22983 德 1996.8.1

[85]进入国家阶段日期 1997.7.23

[73]专利权人 拜尔公司

地址 联邦德国莱沃库森

[72]发明人 P·格德斯 H·盖尔 D·库恩特

R·泰曼 K·斯坦泽尔

[56]参考文献

JP-A-01221371 1989.9.4 _

JP-A-02233602 1990.9.19 _

审查员 周胡斌

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

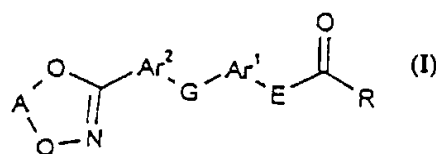
代理人 吴玉和 王景朝

权利要求书4页 说明书33页 附图页数0页

[54]发明名称 取代的芳基氮杂二氧杂环烯杀真菌剂

[57]摘要

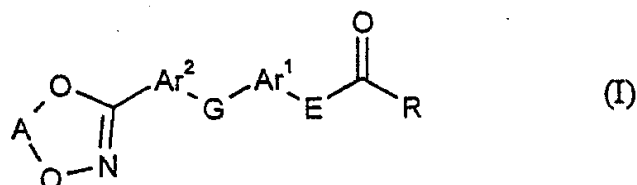
本发明涉及新颖的式(I)的取代的芳基氮杂二氧杂环烯,其多种制备方法和 其作为杀真菌剂的应用。



ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 式 (I) 化合物,



其中

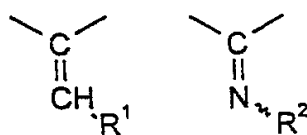
A 代表亚甲基、1,1-亚乙基、1,2-亚乙基、1,2-或1,3-亚丙基,

Ar¹ 代表邻亚苯基,

Ar² 代表任选由相同或不同的取代基单至三取代的亚苯基, 可能的取代基选自下列:

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、甲磺酰基或乙磺酰基、三氟甲基、二氟甲氧基、三氟甲氧基、二氟氯甲氧基、三氟乙氧基、二氟甲硫基、三氟甲硫基、二氟氯甲硫基、三氟甲基亚磺酰基或三氟甲磺酰基、甲氧基羰基、乙氧基羰基、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、亚甲二氧基或亚乙二氧基, 它们各被连接两次且各任选由相同或不同的选自下列的基团单至四取代: 氟、氯、甲基、三氟甲基或乙基,

E 代表下列基团之一:



其中

R¹ 和 R² 各代表甲氧基, 和

G 代表-T-Ar³-Q-, 和

Q 代表氧或硫,

Ar³ 代表 1,2,4-噁二唑二基、1,3,4-噁二唑二基、1,2,4-噁二唑二基、1,3,4-噁二唑二基, 或代表吡啶二基、嘧啶二基或 1,3,5-三嗪二基, 它们各任选由相同或不同的选自如下的取代基单或二取代: 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、二氟氯甲氧基, 和

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

R 代表甲基、乙基、甲氧基、甲氨基或羟基氨基。

2. 一种农药组合物, 其特征在于含有权利要求 1 的式 (I) 化合物。

3. 防治有害生物的方法, 其特征在于使权利要求 1 的式 (I) 化合物作用于有害生物和/或其栖息地。

4. 根据权利要求 1 的式 (I) 化合物防治有害生物的应用。

5. 制备权利要求 1 的式 (I) 化合物的方法, 其特征在于,

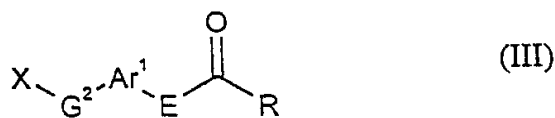
a) 使通式(II)的羟基化合物,



其中

A 和 Ar² 各如上述所定义,

如果需要在酸接受体存在下和如果需要在稀释剂存在下, 与通式 (III) 的卤素化合物反应,



其中

G^2 代表 $-Ar^3-Q-$ 或代表 $-Ar^3-$,
 Ar^1 、 Ar^3 、 E 、 Q 和 R 各如上所定义, 且
 X 代表卤素;

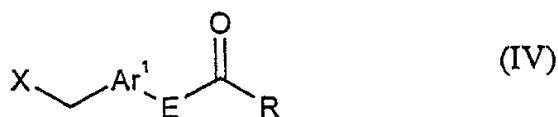
b) 使通式(II)的羟基化合物,



其中

A 和 Ar^2 各如上述所定义,

如果需要在酸接受体存在下和如果需要在稀释剂存在下, 与通式(IV)的卤素化合物反应,

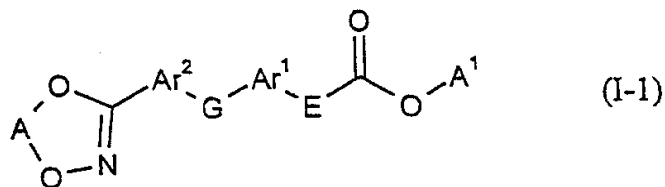


其中

Ar^1 、 E 和 R 各如上所定义, 且

X 代表卤素;

c) 使通式(I-1)的酯,



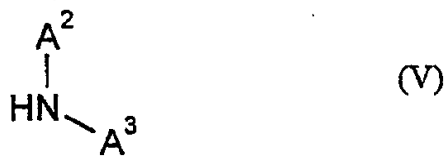
其中

A 、 Ar^1 、 Ar^2 、 E 和 G 各如上述所定义, 且

A^1 代表烷基,

如果需要在酸接受体存在下和如果需要在稀释剂存在下, 与通式(V)

的胺或与其酸加成配合物反应,



其中

A^2 和 A^3 相互独立地是氢、各自任选取代的烷基、烷氧基或羟基。

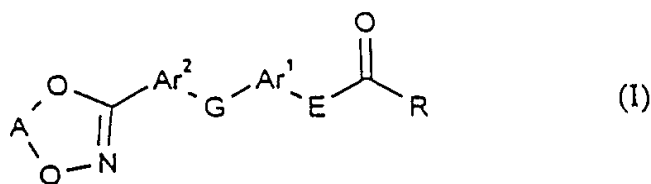
说明书

取代的芳基氮杂二氧杂环烯杀真菌剂

5 本发明涉及新颖的取代的芳基氮杂二氧杂环烯、其多种制备方法和其作为杀真菌剂的应用。

已知某些取代的芳基氮杂二氧杂环烯具有杀真菌性能(参见 Hokko Chemical Industry, JP-A 02001484; 引述于《化学文摘》(Chem. Abstr. 113: 6381(1990)中)。

10 然而, 在许多情况下, 这些化合物的活性并不令人满意。本发明提供通式(I)的新颖的取代芳基氮杂二氧杂环烯,



15

其中

A 代表各任选取代的亚烷基;

Ar¹、Ar² 相互独立地各代表任选取代的亚芳基或亚杂芳基;

20 E 代表含有 2-位 R¹ 基的 1-链烯-1, 1-二基, 或代表含有 2-位 R² 基的 2-氮杂-1-链烯-1, 1-二基, 或代表任选取代的亚氨基(“氮杂亚甲基”, N-R³), 或代表含有 1-位 R⁴ 基和 3-位 R⁵ 基的 3-氮杂-1-丙烯-2, 3-二基, 或代表含有 1-位 R⁴ 基的 3-氮杂-1-丙烯-2, 3-二基, 或代表含有 1-位 R⁴ 基的 3-硫杂-1-丙烯-2, 3-二基, 或代表含有 1-位 R⁶ 基和 3-位 R⁵ 基的 1-氮杂-1-丙烯-2, 3-二基, 或代表含有 1-位 R⁴ 基和 3-位 R⁵ 基的 1-氮杂-1-丙烯-2, 3-二基, 或代表含有 1-位 R⁶ 基和 3-位 R⁵ 基的 1, 3-二氮杂-1-丙烯-2, 3-二基, 或代表含有 1-位 R⁶ 基的 1-氮杂-3-氧杂-1-丙烯-2, 3-二基, 或代表含有 1-位 R⁶ 基的 1-氮杂-3-硫杂-1-丙烯-2, 3-二基, 其中

30 R¹、R⁴ 各代表氢、卤素、氰基或各自任选取代的烷基、烷氧基、烷硫

基、烷基氨基或二烷基氨基,

R²、R⁶ 各代表氢、氨基、氰基或各自任选取代的烷基、烷氧基、烷基氨基或二烷基氨基, 和

R³ 代表氢、氰基或各自任选取代的烷基、链烯基、炔基、环烷基或环烷基烷基,

5

R⁵ 代表烷基,

G 代表单键, 代表氧、硫, 或代表各自任选由卤素-、羟基-、烷基、卤代烷基-、或环烷基-取代的烷二基、链烯二基、炔二基或下列基团之一:

10

-Q-CQ-, -CQ-Q-, -CH₂-Q-, -Q-CH₂-, -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(R⁷)=N-O-, -C(R⁷)=N-O-CH₂-, -N(R⁸)-,
-CQ-N(R⁸)-, -N(R⁸)-CQ-, -Q-CQ-N(R⁸)-, -N=C(R⁷)-Q-CH₂-, -
CH₂-O-N=C(R⁷)-, -N(R⁸)-CQ-Q-, -CQ-N(R⁸)-CQ-Q-, -N(R⁸)-
15 CQ-Q-CH₂-, -Q-C(R⁷)=N-O-CH₂-, -N(R⁸)-C(R⁷)=N-O-CH₂-, -O-
CH₂-C(R⁷)=N-O-, -N=N-C(R⁷)=N-O-, -T-Ar³-或-T-Ar³-Q-, 其
中

15

Ar³ 代表任选取代的亚芳基、亚杂芳基、亚环烷基或亚杂环烷基(即连接两次的脂族环且其中一或多个碳原子被杂碳原子替代, 即被非碳原子的原子替代),

20

n 代表数字 0、1 或 2,

Q 代表氧或硫,

R⁷ 代表氢、氰基或各自任选取代的烷基、烷氧基、烷硫基、烷基氨基、二烷基氨基或环烷基, 且

25

R⁸ 代表氢、羟基、氰基或各自任选取代的烷基、烷氧基或环烷基, 和

T 代表单键, 代表氧、硫、-CH₂-O-, -CH₂-S-或代表任选取代的烷二基, 且

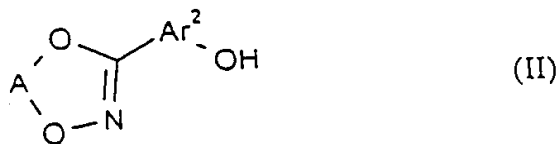
R 代表烷基、烷氧基、羟基氨基、烷氧基氨基、烷基氨基或二烷基氨基。

30

再则，业已发现，通式(I)的新颖的取代的芳基氮杂二氧杂环烯可如下获得：

a) 使通式(II)的羟基化合物，

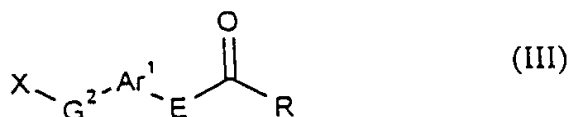
5



其中

A 和 Ar^2 各如上述所定义，

10 如果需要在酸接受体存在下和如果需要在稀释剂存在下，与通式(III)的卤素化合物反应



15

其中

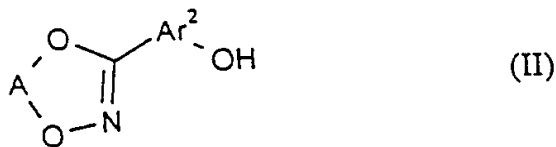
G^2 代表 $-\text{Ar}^3-\text{Q}-$ 或代表 $-\text{Ar}^3-$ ，

Ar^1 、 Ar^3 、E、Q 和 R 各如上所定义，且

X 代表卤素；

20

b) 使通式(II)的羟基化合物，



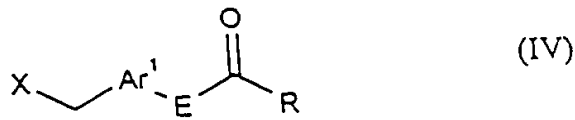
25

其中

A 和 Ar^2 各如上述所定义，

如果需要在酸接受体存在下和如果需要在稀释剂存在下，与通式(IV)的卤素化合物反应，

30

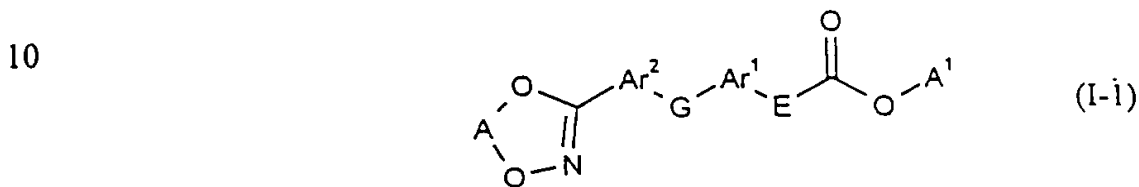


5 其中

Ar^1 、E 和 R 各如上所定义，且

X 代表卤素；

c) 使通式 (I-1) 的酯，



其中

15 A、 Ar^1 、 Ar^2 、E 和 G 各如上述所定义，且

A^1 代表烷基，

如果需要在酸接受体存在下和如果需要在稀释剂存在下，与通式 (V) 的胺或与其酸加成配合物反应，



其中

25 A^2 和 A^3 相互独立地是氢、各自任选取代的烷基、烷氧基或羟基。

最后，业已发现，新颖的通式 (I) 的取代羧酰胺具有非常好的杀真菌活性。

30 本发明化合物可任选以各种可能的异构体形式存在，特别是立体异构体，例如，E-和 Z-异构体。E-和 Z-异构体以及这些异构体的所有混合物均为本发明所要求的范围。

本发明优选涉及式(I)的化合物, 其中

A 代表具有1至4个碳原子的亚烷基,

Ar¹ 代表各自任选取代的亚苯基或亚萘基, 代表各具有5或6个环原子的单或二环亚杂芳基, 或代表苯并稠合的具有5或6个环原子的亚杂芳基, 在每种情况下, 这些环原子之至少一个是氧、硫或氮, 且需要时再有一或二个环原子任选是氮, 可能的取代基优选选自下列:

5 卤素、氟基、硝基、氨基、羟基、甲酰基、羧基、氨基甲酰基、硫代氨基甲酰基, 各具有1至6个碳原子的直链或支链烷基、烷氧基、烷硫基、烷基亚磺酰基或烷基磺酰基, 各具有2至6个碳原子的直链或支链链烯基、链烯氧基或炔氧基, 各具有1至6个碳原子和1至13个相同或不同卤原子的直链或支链卤代烷基、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, 各具有2至6个碳原子和1至13个相同或不同的卤原子的直链或支链卤代链烯基或卤代链烯氧基, 各在其每一烷基部分具有1至6个碳原子的直链或支链烷基氨基、二烷基氨基、烷基羰基、烷基羰氧基、烷氧基羰基、烷基磺酰氧基、脞基烷基或烷氧基亚氨基烷基, 各具有1至6个碳原子的亚烷基或亚烷基二氧基, 它们被连接两次且任选由选自如下的相同或不同的取代基单或多取代: 卤素和/或具有1至4个碳原子的直链或支链烷基和/或具有1至4个碳原子和1至9个相同或不同的卤原子的直链或支链卤代烷基,

15 Ar² 代表各任选由相同或不同的取代基单或多取代的亚苯基或亚萘基, 或代表具有3至7个环原子的亚杂芳基, 且这3至7个环原子之至少一个为氧、硫或氮和需要时再有一或二个任选为氮, 可能的取代基优选选自下列:

25 卤素、氟基、硝基、氨基、羟基、甲酰基、羧基、氨基甲酰基、硫代氨基甲酰基;

各具有1至6个碳原子的直链或支链烷基、烷氧基、烷硫基、烷基亚磺酰基或烷基磺酰基;

30 各具有2至6个碳原子的直链或支链链烯基或链烯氧基;

各具有 1 至 6 个碳原子和 1 至 13 个相同或不同卤原子的直链或支链卤代烷基、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 各具有 2 至 6 个碳原子和 1 至 13 个相同或不同卤原子的直链或支链卤代链烯基或卤代链烯氧基；

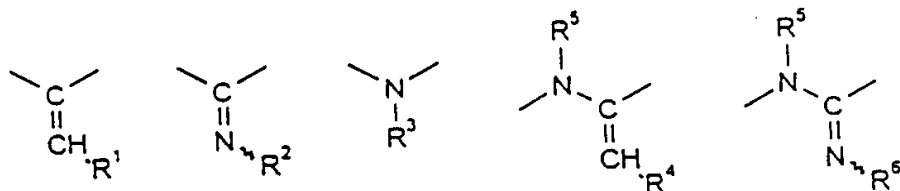
各在其每一烷基部分具有 1 至 6 个碳原子的直链或支链烷基氨基、二烷基氨基、烷基羰基、烷基羰氧基、烷氧基羰基、烷基磺酰氧基、肟基烷基或烷氧基亚氨基烷基；

10 各具有 1 至 6 个碳原子亚烷基或亚烷基二氧基，它们被连接两次且任选由选自如下的相同或不同的取代基单或多取代：卤素和/或具有 1 至 4 个碳原子的直链或支链烷基和/或具有 1 至 4 个碳原子和 1 至 9 个相同或不同的卤原子的直链或支链卤代烷基；

具有 3 至 6 个碳原子的环烷基；

E 代表下列基团之一：

15



20 其中

R^1 代表氢、卤素、氰基，或代表各任选由卤素、氰基或 C_1-C_4 -烷氧基取代的烷基、烷氧基、烷硫基、烷基氨基或二烷基氨基，它们在烷基上各具有 1 至 6 个碳原子，

25 R^2 代表氢、氨基、氰基，或代表各任选由卤素、氰基或 C_1-C_4 -烷氧基取代的烷基、烷氧基、烷基氨基或二烷基氨基，它们在烷基上各具有 1 至 6 个碳原子，

30 R^3 代表氢、氰基，或代表各任选由卤素、氰基或 C_1-C_4 -烷氧基取代的烷基、链烯基或炔基，它们各在烷基上具有至多 6 个碳原子，或代表各任选由卤素、氰基、羰基、 C_1-C_4 -烷基或 C_1-C_4 -烷氧基羰基取代的环烷基或环烷基烷基，它们在环烷基部分具有 3 至 6 个碳

原子且在烷基部分任选 1 至 4 个碳原子,

R⁴ 代表氢、卤素、氟基, 或代表各任选由卤素、氟基或 C₁-C₄-烷氧基取代的烷基、烷氧基、烷硫基、烷基氨基或二烷基氨基, 它们在烷基上各具有 1 至 6 个碳原子,

5 R⁵ 代表具有 1 至 6 个碳原子的烷基, 且

R⁶ 代表氢、氨基、氟基, 或代表各任选由卤素、氟基或 C₁-C₄-烷氧基取代的烷基、烷氧基、烷基氨基或二烷基氨基, 它们在烷基上各具有 1 至 6 个碳原子,

10 G 代表单键, 代表氧、硫, 或代表各任选由卤素、羟基、C₁-C₄-烷基、C₁-C₄-卤代烷基或 C₃-C₆-环烷基取代的各具有至多 4 个碳原子的烷二基、链烯二基、炔二基或下列基团之一:

-Q-CQ-, -CQ-Q-, -CH₂-Q-, -Q-CH₂-, -CQ-Q-CH₂-, -CH₂-Q-CQ-,
-Q-CQ-CH₂-, -Q-CQ-Q-CH₂-, -N=N-, -S(O)_n-, -CH₂-S(O)_n-, -
15 CQ-, -S(O)_n-CH₂-, -C(R⁷)=N-O-, -C(R⁷)=N-O-CH₂-, -N(R⁸)-,
-CQ-N(R⁸)-, -N(R⁸)-CQ-, -Q-CQ-N(R⁸)-, -N=C(R⁷)-Q-CH₂-, -
CH₂-O-N=C(R⁷)-, -N(R⁸)-CQ-Q-, -CQ-N(R⁸)-CQ-Q-, -N(R⁸)-
CQ-Q-CH₂-, -Q-C(R⁷)=N-O-CH₂-, -N(R⁸)-C(R⁷)=N-O-CH₂-, -O-
CH₂-C(R⁷)=N-O-, -N=N-C(R⁷)=N-O-, -T-Ar³-或-T-Ar³-Q-, 其
中

20 n 代表数字 0、1 或 2,

Q 代表氧或硫,

R⁷ 代表氢、氟基, 或代表各任选由卤素、氟基或 C₁-C₄-烷氧基取代的烷基、烷氧基、烷硫基、烷基氨基或二烷基氨基, 它们在烷基上各具有 1 至 6 个碳原子, 或代表各任选由卤素、氟基、羧基、C₁-C₄-
25 烷基或 C₁-C₄-烷氧基羧基取代的具有 3 至 6 个碳原子的环烷基,
和

R⁸ 代表氢、羟基、氟基, 或代表任选由卤素、氟基或 C₁-C₄-烷氧基取代的具有 1 至 6 个碳原子的烷基, 或代表任选由卤素、氟基、羧基、C₁-C₄-烷基或 C₁-C₄-烷氧基羧基取代的具有 3 至 6 个碳原子的
30 环烷基, 和

- Ar³ 代表任选由相同或不同的取代基单或多取代的亚苯基、亚萘基、亚环烷基，或代表具有 3 至 7 个环原子的亚杂芳基或亚杂环烷基，且这 3 至 7 个环原子之至少一个为氧、硫或氮和需要时再有一或二个任选为氮，可能的取代基优选选自下列：
- 5 卤素、氟基、硝基、氨基、羟基、甲酰基、羧基、氨基甲酰基、硫代氨基甲酰基；
各具有 1 至 6 个碳原子的直链或支链烷基、烷氧基、烷硫基、烷基亚磺酰基或烷基磺酰基；
各具有 2 至 6 个碳原子的直链或支链链烯基或链烯氧基；
- 10 各具有 1 至 6 个碳原子和 1 至 13 个相同或不同卤原子的直链或支链卤代烷基、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；
各具有 2 至 6 个碳原子和 1 至 13 个相同或不同卤原子的直链或支链卤代链烯基或卤代链烯氧基；
- 15 各在其每一烷基部分具有 1 至 6 个碳原子的直链或支链烷基氨基、二烷基氨基、烷基羰基、烷基羰氧基、烷氧基羰基、烷基磺酰氧基、肟基烷基或烷氧基亚氨基烷基；
具有 3 至 6 个碳原子的环烷基； 和
- T 代表单键，代表氧、硫、-CH₂-O-、-CH₂-S-或代表具有 1 至 3 个
20 碳原子的烷二基，
- R 代表各具有 1 至 4 个碳原子的烷基、烷氧基、烷基氨基、羟基氨基、
烷氧基氨基或二烷基氨基。
- 在定义中，饱和或未饱和的烃链，如烷基、烷二基、链烯基或炔基，
在每一种情况下是直链或支链的，甚至在与杂原子组合时，如在烷
25 氧基、烷硫基或烷基氨基的情况下亦如此。
- 卤素通常代表氟、氯、溴或碘，优选氟、氯或溴，特别是氟或氯。
本发明特别涉及式 (I) 化合物，其中
- A 代表亚甲基，1,1-亚乙基，1,2-亚乙基，1,1-、1,2-、1,3-或
2,2-亚丙基，1,1-、1,2-、1,3-、1,4-、2,2-、2,3-亚丁基或
30 1,1-、1,2-或 1,3-异亚丁基，

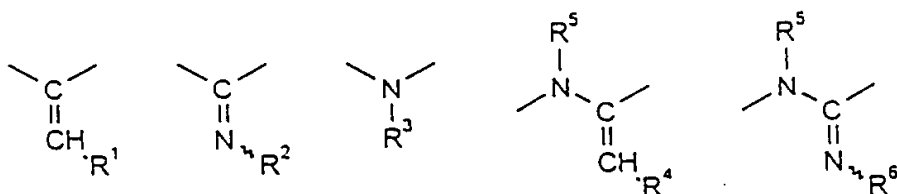
Ar¹ 代表各自任选取代的邻、间或对亚苯基, 代表呋喃二基、噻吩二基、吡咯二基、吡唑二基、三唑二基、咪唑二基、异咪唑二基、噻唑二基、异噻唑二基、噁二唑二基、噻二唑二基、吡啶二基(特别是吡啶-2, 3-二基)、嘧啶二基、哒嗪二基、吡嗪二基、1, 3, 4-三嗪二基或1, 2, 3-三嗪二基, 可能的取代基特别是选自下列:

氟、氯、氟基、甲基、乙基、环丙基、三氟甲基、甲氧基、乙氧基、甲硫基、甲基亚磺酰基或甲磺酰基,

Ar² 代表亚苯基、亚萘基、呋喃二基、噻吩二基、咪唑二基、异咪唑二基、噻唑二基、异噻唑二基、1, 2, 4-噁二唑二基、1, 3, 4-噁二唑二基、1, 2, 4-噻二唑二基、1, 3, 4-噻二唑二基、吡啶二基、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、1, 3, 5-三嗪二基, 它们各任选由相同或不同的取代基单至三取代, 可能的取代基优选选自下列:

氟、氯、溴、氟基、硝基、氨基、羟基、甲酰基、羧基、氨基甲酰基、硫代氨基甲酰基、甲基、乙基、正或异丙基、正、异、仲或叔丁基、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、甲磺酰基或乙磺酰基、三氟甲基、二氟甲氧基、三氟甲氧基、二氟氯甲氧基、三氟乙氧基、二氟甲硫基、二氟氯甲硫基、三氟甲硫基、三氟甲基亚磺酰基或三氟甲磺酰基、甲氨基、乙氨基、正或异丙氨基、二甲氨基、二乙氨基、乙酰基、丙酰基、乙酰氧基、甲氧基羰基、乙氧基羰基、甲磺酰氧基、乙磺酰氧基、肟基甲基、肟基乙基、甲氧基亚氨基甲基、乙氧基亚氨基甲基、甲氧基亚氨基乙基或乙氧基亚氨基乙基;

E 代表下列基团之一:



30 其中

- R¹ 代表氢、氟、氯、溴、氰基，或代表各任选由氟、氯、氰基、甲氧基或乙氧基取代的甲基、乙基、丙基、甲氧基、乙氧基、甲硫基、乙硫基、甲氨基、乙氨基或二甲氨基，
- 5 R² 代表氢、氨基、氰基，或代表各任选由氟、氯、氰基、甲氧基或乙氧基取代的甲基、乙基、甲氧基、乙氧基、甲氨基、乙氨基或二甲氨基，
- 10 R³ 代表氢、氰基，或代表各任选由氟、氰基、甲氧基或乙氧基取代的甲基、乙基、正或异丙基、正、异或仲丁基，代表烯丙基或炔丙基，或代表各任选由氟、氯、氰基、羧基、甲基、乙基、正或异丙基、甲氧基羰基或乙氧基羰基取代的环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环丙基甲基、环丁基甲基、环戊基甲基或环己基甲基，
- R⁴ 代表氢、氟、氯、溴、氰基，或各代表各任选由氟、氯、氰基、甲氧基或乙氧基取代的甲基、乙基、丙基、甲氧基、乙氧基、甲硫基、乙硫基、甲氨基、乙氨基或二甲氨基，
- 15 R⁵ 代表甲基、乙基、正或异丙基、正、异或仲丁基，
- R⁶ 代表氢、氨基、氰基，或代表各任选由氟、氯、氰基、甲氧基或乙氧基取代的甲基、乙基、甲氧基、乙氧基、甲氨基、乙氨基或二甲氨基，
- 20 G 代表单键，代表氧、硫，或代表各任选由氟、氯、溴、羟基、甲基、乙基、正或异丙基、三氟甲基、环丙基、环丁基、环戊基或环己基取代的亚甲基、二亚甲基(乙-1,2-二基)、乙烯-1,2-二基、乙炔-1,2-二基或下列基团之一：
- 25 $-Q-CQ-$ 、 $-CQ-Q-$ 、 $-CH_2-Q-$ 、 $-Q-CH_2-$ 、 $-CQ-Q-CH_2-$ 、 $-CH_2-Q-CQ-$ 、 $-Q-CQ-CH_2-$ 、 $-Q-CQ-Q-CH_2-$ 、 $-N=N-$ 、 $-S(O)_n-$ 、 $-CH_2-S(O)_n-$ 、 $-CQ-$ 、 $-S(O)_n-CH_2-$ 、 $-C(R^7)=N-O-$ 、 $-C(R^7)=N-O-CH_2-$ 、 $-N(R^8)-$ 、 $-CQ-N(R^8)-$ 、 $-N(R^8)-CQ-$ 、 $-Q-CQ-N(R^8)-$ 、 $-N=C(R^7)-Q-CH_2-$ 、 $-CH_2-O-N=C(R^7)-$ 、 $-N(R^8)-CQ-Q-$ 、 $-CQ-N(R^8)-CQ-Q-$ 、 $-N(R^8)-CQ-Q-CH_2-$ 、 $-Q-C(R^7)=N-O-CH_2-$ 、 $-N(R^8)-C(R^7)=N-O-CH_2-$ 、 $-O-CH_2-C(R^7)=N-O-$ 、 $-N=N-C(R^7)=N-O-$ 、 $-T-Ar^3-$ 或 $-T-Ar^3-Q-$ ，其中
- 30

n 代表数字 0、1 或 2，

Q 代表氧或硫，

5 R⁷ 代表氢、氟基，代表各任选由氟、氯、氟基、甲氧基或乙氧基取代的甲基、乙基、正或异丙基、正、异或仲丁基、甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、甲硫基、乙硫基、丙硫基、丁硫基、甲氨基、乙氨基、丙氨基、二甲氨基或二乙氨基，或代表各任选由氟、氯、氟基、羧基、甲基、乙基、正或异丙基、甲氧基羰基或乙氧基羰基取代的环丙基、环丁基、环戊基、环己基，和

10 R⁸ 代表氢、羟基、氟基，或代表各任选由氟、氯、氟基、甲氧基或乙氧基取代的甲基、乙基、正或异丙基、正、异、仲或叔丁基，或代表各任选由氟、氯、氟基、羧基、甲基、乙基、正或异丙基、甲氧基羰基或乙氧基羰基取代的环丙基、环丁基、环戊基或环己基，

15 Ar³ 代表亚苯基、亚萘基、呋喃二基、噻吩二基、咪唑二基、异咪唑二基、噻唑二基、异噻唑二基、1,2,4-咪二唑二基、1,3,4-咪二唑二基、1,2,4-噻二唑二基、1,3,4-噻二唑二基、吡啶二基、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、1,3,5-三嗪二基，环氧乙烷二基、氧杂环丁烷二基、四氢呋喃二基、全氢吡喃二基或吡咯啉二基，它们各任选由相同或不同的取代基单至三取代，可能的取代基优选选自下列：

20 氟、氯、溴、氟基、硝基、氨基、羟基、甲酰基、羧基、氨基甲酰基、硫代氨基甲酰基、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、甲磺酰基或乙磺酰基、三氟甲基、三氟乙基、二氟甲氧基、三氟甲氧基、二氟氯甲氧基、三氟乙氧基、二氟甲硫基、二氟氯甲硫基、三氟甲硫基、三氟甲基亚磺酰基或三氟甲磺酰基、乙酰基、丙酰基、乙酰氧基、甲氧基羰基、乙氧基羰基、甲磺酰氧基、乙磺酰氧基、肟基甲基、肟基乙基、甲氧基亚氨基甲基、乙氧基亚氨基甲基、甲氧基亚氨基乙基、乙氧基亚氨基乙基或环丙基，和

30 T 代表单键，代表氧、硫、-CH₂-O-、-CH₂-S-、亚甲基、亚乙基或

亚丙基, 和

R 代表甲基、乙基、正或异丙基、甲氧基、乙氧基、正或异丙氧基、甲氨基、乙氨基、正或异丙氨基、羟基氨基、甲氧基氨基、二甲氨基、二乙氨基。

5 非常特别优选是的通式(I)的化合物, 其中

A 代表亚甲基、1,1-亚乙基、1,2-亚乙基、1,2-或1,3-亚丙基,

Ar¹ 代表邻亚苯基、吡啶-2,3-二基或噻吩-2,3二基,

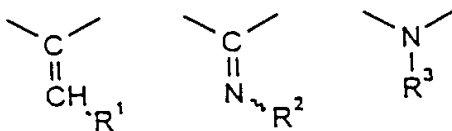
Ar² 代表任选由相同或不同的取代基单至三取代的亚苯基, 可能的取代基优选选自下列:

10 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、甲磺酰基或乙磺酰基、三氟甲基、二氟甲氧基、三氟甲氧基、二氟氯甲氧基、三氟乙氧基、二氟甲硫基、三氟甲硫基、二氟氯甲硫基、三氟甲基亚磺酰基或三氟甲磺酰基、甲氧基羰基、乙氧基羰基、甲氧基亚氨基甲基、乙氧基亚氨基甲基、甲氧基亚氨基乙基或乙氧基亚氨基乙基,

15 亚甲二氧基或亚乙二氧基, 它们各被连接两次且各任选由相同或不同的选自下列的基团单至四取代: 氟、氯、甲基、三氟甲基或乙基,

E 代表下列基团之一:

20



其中

25 R¹ 和 R² 各代表甲氧基, 和

R³ 代表氢、氟基、甲基、乙基、正或异丙基、甲氧基或乙氧基,

G 代表氧, 或代表各任选由氟、氯或溴取代的二亚甲基(乙-1,2-二基)、乙烯-1,2-二基或下列基团之一:

30 -Q-CQ-, -CQ-Q-, -CH₂-Q-, -Q-CH₂-, -CQ-Q-CH₂-, -CH₂-Q-CQ-,
-Q-CQ-CH₂-, -Q-CQ-Q-CH₂-, -N=N-, -S(O)_n-, -CH₂-S(O)_n-, -

5 CQ-, $-S(O)_n-CH_2-$, $-C(R^7)=N-O-$, $-C(R^7)=N-O-CH_2-$, $-N(R^8)-$,
 $-CQ-N(R^8)-$, $-N(R^8)-CQ-$, $-Q-CQ-N(R^8)-$, $-N=C(R^7)-Q-CH_2-$,
 $-CH_2-O-N=C(R^7)-$, $-N(R^8)-CQ-Q-$, $-CQ-N(R^8)-CQ-Q-$, $-N(R^8)-$
 $CQ-Q-CH_2-$, $-Q-C(R^7)=N-O-CH_2-$, $-N(R^8)-C(R^7)=N-O-CH_2-$, $-O-$
 $CH_2-C(R^7)=N-O-$, $-N=N-C(R^7)=N-O-$, $-T-Ar^3-$ 或 $-T-Ar^3-Q-$, 其
 中

n 代表数字 0、1 或 2,

Q 代表氧或硫,

R^7 代表氢、氟基、甲基、乙基或环丙基, 和

10 R^8 代表氢、甲基、乙基或环丙基,

Ar^3 代表亚苯基、1,2,4-噁二唑二基、1,3,4-噁二唑二基、1,2,4-
 噁二唑二基、1,3,4-噁二唑二基、吡啶二基、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、1,3,5-三嗪
 二基, 它们各任选由相同或不同的取代基单至三取代, 可能的取代
 基优选选自下列:

15

氟、氯、溴、氟基、甲基、乙基、正或异丙基、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、甲磺酰基或乙磺酰基、三氟甲基、三氟乙
 基、二氟甲氧基、三氟甲氧基、二氟氯甲氧基、三氟乙氧基、二氟
 甲硫基、三氟甲硫基、二氟氯甲硫基、三氟甲基亚磺酰基或三氟甲
 磺酰基, 和

20

T 代表单键, 代表氧、硫、 $-CH_2-O-$ 、 $-CH_2-S-$ 、亚甲基、亚乙基或亚
 丙基, 和

R 代表甲基、乙基、甲氧基、甲氨基或羟基氨基。

25

根据本发明的特别优选的一组化合物是如下的式(I)化合物,

其中

A 代表亚甲基、1,1-亚乙基、1,2-亚乙基、1,2-或1,3-亚丙基,

Ar^1 代表邻亚苯基、吡啶-2,3-二基或噻吩-2,3二基,

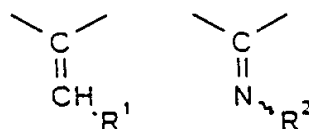
30 Ar^2 代表任选由相同或不同的取代基单至三取代的亚苯基, 可能的取代

基优选选自下列:

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、甲磺酰基或乙磺酰基、三氟甲基、二氟甲氧基、三氟甲氧基、二氟氯甲氧基、三氟乙氧基、二氟甲硫基、三氟甲硫基、二氟氯甲硫基、三氟甲基亚磺酰基或三氟甲磺酰基、甲氧基羰基、乙氧基羰基、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、

亚甲二氧基或亚乙二氧基, 它们各被连接两次且各任选由相同或不同的选自下列的基团单至四取代: 氟、氯、甲基、三氟甲基或乙基,

E 代表下列基团之一:



其中

R^1 和 R^2 各代表甲氧基, 和

G 代表 $-\text{O}-\text{CH}_2-$, 和

R 代表甲基、乙基、甲氧基、甲氨基或羟基氨基。

其中

A 代表亚甲基、1,1-亚乙基、1,2-亚乙基、1,2-或1,3-亚丙基,

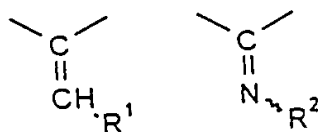
Ar^1 代表邻亚苯基、吡啶-2,3-二基或噻吩-2,3二基,

Ar^2 代表任选由相同或不同的取代基单至三取代的亚苯基, 可能的取代基优选选自下列:

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、甲磺酰基或乙磺酰基、三氟甲基、二氟甲氧基、三氟甲氧基、二氟氯甲氧基、三氟乙氧基、二

氟甲硫基、三氟甲硫基、二氟氯甲硫基、三氟甲基亚磺酰基或三氟甲磺酰基、甲氧基羰基、乙氧基羰基、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，

- 5 亚甲二氧基或亚乙二氧基，它们各被连接两次且各任选由相同或不同的选自下列的基团单至四取代：氟、氯、甲基、三氟甲基或乙基，
E 代表下列基团之一：



10

其中

R^1 和 R^2 各代表甲氧基，和

G 代表 $-C(R^7)=N-O-CH_2-$ ，其中

R^7 代表氢、氟基、甲基、乙基或环丙基，和

- 15 R 代表甲基、乙基、甲氧基、甲氨基或羟基氨基。

此外，还非常特别优选通式 (I) 化合物

其中

A 代表亚甲基、1,1-亚乙基、1,2-亚乙基、1,2-或1,3-亚丙基，

- 20 Ar^1 代表邻亚苯基，

Ar^2 代表任选由相同或不同的取代基单至三取代的亚苯基，可能的取代基优选选自下列：

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

- 25 硫基、甲基亚磺酰基、乙基亚磺酰基、甲磺酰基或乙磺酰基、三氟甲基、二氟甲氧基、三氟甲氧基、二氟氯甲氧基、三氟乙氧基、二

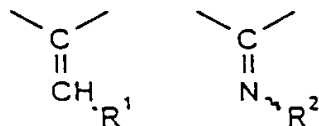
氟甲硫基、三氟甲硫基、二氟氯甲硫基、三氟甲基亚磺酰基或三氟甲磺酰基、甲氧基羰基、乙氧基羰基、甲氧基亚氨基甲基、乙氧基

亚氨基甲基、甲氧基亚氨基乙基、乙氧基亚氨基乙基，

- 30 亚甲二氧基或亚乙二氧基，它们各被连接两次且各任选由相同或不

同的选自下列的基团单至四取代：氟、氯、甲基、三氟甲基或乙基，
E 代表下列基团之一：

5



其中

R¹ 和 R² 各代表甲氧基，和

G 代表 -T-Ar³-Q-，和

10 Q 代表氧或硫，

Ar³ 代表 1, 2, 4-噁二唑二基、1, 3, 4-噁二唑二基、1, 2, 4-咪二唑二基、1, 3, 4-咪二唑二基，或代表吡啶二基、嘧啶二基或 1, 3, 5-三嗪二基，它们各任选由相同或不同的选自如下的取代基单或二取代：氟、氯、氟基、甲基、环丙基、甲氧基、甲硫基、三氟甲基、
15 二氟甲氧基、三氟甲氧基、二氟氯甲氧基，和

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

R 代表甲基、乙基、甲氧基、甲氨基或羟基氨基。

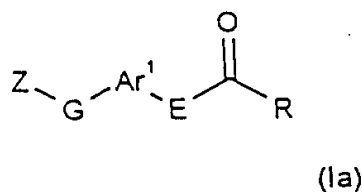
上述一般或优选基团定义适合于式 (I) 终产物，且相应地适合于在
20 每种制备情况下所需的原料或中间体。

这些定义可以按需要相互组合，即优选化合物所述范围间的组合也是可能的。

本发明化合物的实例，参考通式 Ia，列于表 1 中：

表 1：

25

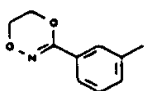
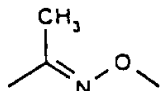

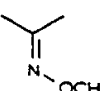
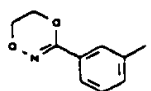
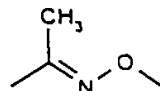

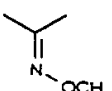
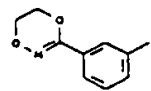


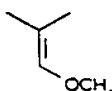
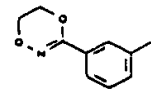


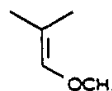
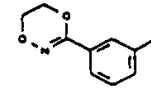


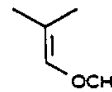
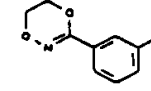


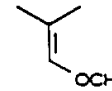
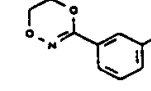


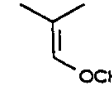


30

Z	G	Ar ¹	E	R
	-O-CH ₂ -			OCH ₃
	-O-CH ₂ -			OCH ₃
	-O-CH ₂ -			NHCH ₃
	-O-CH ₂ -			OCH ₃
	-O-CH ₂ -			OCH ₃
	-O-CH ₂ -			NHCH ₃
				OCH ₃

5

表1: (续)

Z	G	Ar ¹	E	R
				OCH ₃
				NHCH ₃
				OCH ₃
				OCH ₃
				OCH ₃
				OCH ₃
				OCH ₃

5

进行本发明方法 a) 和 b) 所需的原料羟基化合物用式 (II) 作一般的定义。在此式 (II) 中, A 和 Ar^2 各优选或特别是具有与本发明式 (I) 化合物描述相关的定义中已经给出的优选或特别优选的 A 和 Ar^2 的含义。

式 (II) 羟基化合物是已知的和/或可以通过已知的方法制备 (参见 5 JP-A 02001484)。

进行本发明方法 a) 所需的另一种原料卤素化合物用式 (III) 作一般的定义。在此式 (III) 中, Ar^1 、 Ar^3 、E、Q 和 R 各优选或特别是具有与本发明式 (I) 化合物描述相关的定义中已经给出的优选或特别优选的 Ar^1 、 Ar^3 、E、Q 和 R 的含义。X 代表卤素, 优选氯或氟。

10 式 (III) 卤素化合物是已知的和/或可以通过已知的方法制备 (参见 EP-A 382375)。

进行本发明方法 b) 所需的另一种原料卤素化合物用式 (IV) 作一般的定义。在此式 (IV) 中, Ar^1 、E 和 R 各优选或特别是具有与本发明式 (I) 化合物描述相关的定义中已经给出的优选或特别优选的 Ar^1 、E 和 R 15 的含义。X 代表卤素, 优选氯或氟。

式 (IV) 卤素化合物是已知的和/或可以通过已知的方法制备 (参见 EP-A 226917 和 EP-A 254426)。

进行本发明方法 c) 所需原料酯用式 (I-1) 作一般的定义。在此式 (I-1) 中, A、 Ar^1 、 Ar^2 、E 和 G 各优选或特别是具有与本发明式 (I) 20 化合物描述相关的定义中已经给出的优选或特别优选的 A、 Ar^1 、 Ar^2 、E 和 G 的含意。 A^1 代表烷基, 优选甲基。式 (I-1) 化合物是本发明的化合物, 且可以通过本发明方法 a) 和 b) 获得。

进行本发明方法 c) 所需的另一种原料胺用式 (V) 作一般的定义。在此式 (V) 中, A^2 和 A^3 相互独立地各代表氢、各自任选取代的烷基、烷 25 氧基或羟基、 A^2 优选代表氢, A^3 优选代表甲基或羟基。式 (V) 的胺或其酸加成配合物是已知的有机化学试剂。

本发明方法 a)、b) 和 c) 需要时在稀释剂存在下进行。适合的稀释剂是所有的惰性有机溶剂。优选的是脂族、脂环族或芳族烃类, 如, 石油醚、己烷、庚烷、环己烷、甲基环己烷、苯、甲苯、二甲苯或萘烷; 30 卤代烃类, 如, 氟苯、二氟苯、二氟甲烷、氟仿、四氯化碳、二氟乙烷

或三氯乙烷；醚类，如，乙醚、二异丙醚、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苯甲醚；酮类，如，丙酮、丁酮、甲基异丁基酮或环己酮；腈类，如，乙腈、丙腈、正或异丁腈或苯甲腈；酰胺类，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酰三胺；酯类，如，乙酸甲酯、或乙酸乙酯；亚砷类，如二甲亚砷或砷类如环丁砷。本发明方法c)需要时也可以在醇中进行，如在甲醇、乙醇、正或异丙醇、正、异、仲或叔丁醇、乙二醇、丙-1,2-二醇、乙氧基乙醇、甲氧基乙醇、二乙二醇单甲醚、二乙二醇单乙醚、其与水的混合物或仅
10 在水中进行。

本发明方法a)、b)和c)需要时在合适的酸接受体存在下进行。适合的酸接受体是所有的常规无机或有机碱。这些碱是例如：碱金属或碱土金属氢化物、氢氧化物、氯化物、醇化物、乙酸盐、碳酸盐或碳酸氢盐，如氯化钠、氯化钾、甲醇钠、乙醇钠、叔丁醇钾、氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化铵、乙酸钠、乙酸钾、乙酸钙、乙酸铵、碳酸钠、碳酸钾、碳酸氢钾、碳酸氢钠或碳酸铵，以及叔胺如三甲胺、三乙胺、三丁胺、N,N-二甲基苯胺、N,N-二甲基苄胺、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)和二氮杂双环十一碳烯(DBU)。
15

进行本发明方法时，反应温度可以在相当宽的范围内变化。一般而言，反应是在-20℃和+200℃之间的温度下进行。方法a)和b)优选是在20℃与150℃间的温度下进行的，方法c)优选在0-80℃间的温度下进行。
20

进行制备式(I)化合物的方法a)和b)时，每摩尔式(II)羟基化合物，一般采用0.5至5摩尔，优选0.8至1.5摩尔的式(III)或(IV)卤素化合物。
25

进行制备本发明式(I)化合物的方法c)时，每摩尔式(I-1)的酯，一般采用1至100摩尔，优选1至20摩尔的式(V)胺。

反应的进行以及反应产物的收集和分离是通过已知的方法来完成的(亦参见例如制备实施例)。
30

本发明的活性化合物具有强的杀微生物活性，且可以实际上用来防治有害微生物。本发明活性化合物适合用作植物保护剂，特别是杀真菌剂。

杀真菌剂采用在植物保护中，用于防治根肿菌纲，卵菌纲，壶菌纲，
5 接合菌纲，子囊菌纲，担子菌纲和半知菌类。

上面列出的某些病原真菌病害以属名给出，可以提到的有例如下列，但决不限于此：

腐霉属，如终极腐霉 (*Pythium ultimum*)；

疫霉属，如蔓延疫霉 (*Phytophthora infestans*)；

10 假霜霉属，如葎草假霜霉 (*Pseudoperonospora humuli*) 或古巴假霜霉 (*P. cubensis*)；

单轴霉属，如葡萄生单轴霉 (*Plasmopara viticola*)；

霜霉属，如豌豆霜霉 (*Peronospora pisi*) 或芸苔霜霉 (*P. brassicae*)；

15 白粉菌属，如禾白粉菌 (*Erysiphe graminis*)；

单丝壳属，如苍耳单丝壳菌 (*Sphaerotheca fuliginea*)；

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

黑星菌属，如苹果黑星菌 (*Venturia inaequalis*)；

20 核腔菌属，如圆核腔菌 (*Pyrenophora teres*) 或麦类核腔菌 (*P. graminea*) (分生孢子形式：*Drechslera*，异名：长蠕孢属 (*Helminthosporium*))；

旋孢腔菌属，如禾旋孢腔菌 (*Cochliobolus sativus*) (分生孢子形式：*Drechslera*，异名：长蠕孢属 (*Helminthosporium*))；

单孢锈属，如菜豆单孢锈菌 (*Uromyces appendiculatus*)；

25 柄锈属，如隐匿柄锈菌 (*Puccinia recondita*)；

腥黑粉菌属，如小麦网腥黑粉菌 (*Tilletia caries*)；

黑粉菌属，如裸黑粉菌 (*Ustilago nuda*) 或燕麦散黑粉菌 (*U. avenae*)；

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

30 梨孢菌属，如稻梨孢菌 (*Pyricularia oryzae*)；

- 镰孢属, 如大刀镰孢 (*Fusarium culmorum*);
葡萄孢属, 如灰色葡萄孢 (*Botrytis cinerea*);
壳针孢属, 如颖枯壳针孢 (*Septoria nodorum*);
小球腔菌属, 如颖枯病小球腔菌 (*Leptosphaeria nodorum*);
5 尾孢属, 如变灰尾孢菌 (*Cercospora canescens*);
链格孢属, 如甘蓝黑斑病链格孢菌 (*Alternaria brassicae*), 和
假小尾孢菌属, 如麦类眼斑病菌 (*Pseudocercosporalla herpotrichoides*).

在防治植物病害所需浓度下, 植物对活性化合物的良好耐药性, 使
10 活性化合物可以处理植物的地上部分、无性繁殖根茎和种子以及土壤。

本发明的活性化合物可以特别成功地用于防治葡萄栽培、果树种植
和蔬菜种植上的病害, 如防治单轴霉和柄球菌属种类引起的病害。

本发明的活性化合物也可以非常成功地防治禾谷类病害, 如防治壳
15 针孢菌、梨孢菌、核腔菌和旋孢菌的病害。另外, 本发明活性化合物具
有优异的离体活性。

根据其具体的物理和 / 或化学特性, 活性化合物可以转化成常规剂
型, 如溶液、乳剂、悬浮剂、粉剂、泡沫剂、膏剂、颗粒剂、气雾剂、
聚合物中的细微胶囊和转化成种子包衣组合物、以及 ULV 冷和热雾剂。

这些剂型可以用已知的方式生产, 例如, 将活性化合物与填充剂 (即
20 液体溶剂、压力下的液化气体) 混合, 和 / 或与固体载体混合, 并任选
使用表面活性剂 (即乳化剂和 / 或分散剂和 / 或起泡剂)。用水作填充剂
的情况下, 也可以用有机溶剂作助溶剂。作为液体溶剂, 适合的主要有:
芳族化合物, 如二甲苯, 甲苯或烷基萘, 氯代芳族化合物或氯代脂肪烃,
如氯代苯、氯乙烯或二氯甲烷, 脂族烃, 如环己烷或石蜡, 例如矿物油
25 馏份, 醇类, 如丁醇或乙二醇以及其醚和酯, 酮类, 如丙酮、丁酮、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; 液化气填充剂或载体是指环境温度和大气压力下是气体的液体, 例
如气雾抛射剂, 如卤代烃以及丁烷、丙烷、氮气和二氧化碳; 固体载体
适合的有: 磨碎的天然矿物质如高岭土、粘土、滑石、白垩、石英、硅
30 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、矽

土和硅酸盐；用于颗粒剂的固体载体适合的有：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：锯木屑、椰壳、玉米穗轴和烟茎；乳化剂和 / 或起泡剂适合的有：例如非离子和阴离子乳化剂，如聚氧乙

5 烯脂肪酸酯、聚氧乙烯脂肪醇醚，例如，烷芳基聚乙二醇醚，烷基磺酸盐，烷基硫酸盐，芳基磺酸盐以及白蛋白水解产物；分散剂适合的有：例如，木素亚硫酸废液和甲基纤维素。

制剂中可以使用粘合剂如羧甲基纤维素和粉状、颗粒或乳胶形式的天然和合成聚合物，如阿拉伯胶、聚乙烯醇和聚乙酸乙烯酯，以及天然

10 磷脂，如脑磷脂和卵磷脂，和合成磷脂。其它的添加物可以是矿物油和植物油。

需要时也可以使用染料，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

15 养素如铁、锰、硼、铜、钴、钼和锌盐。

制剂中通常含有按重量计 0.1 至 95 % 的活性化合物，优选 0.5 至 90 %。

本发明的活性化合物可以其本身或以其制剂形式，与已知的杀真菌剂、杀细菌剂、杀螨剂、杀线虫剂或杀虫剂的混合物的形式使用，以扩大作用谱，或为防止抗性的逐步建立。

20 在许多情况下，可以获得增效作用。

适合用于混合物的组分是例如下列化合物：

杀真菌剂：

2-氨基丁烷、2-苯胺基-4-甲基-6-环丙基-嘧啶；2',6'-二溴-2-甲基-4'-三氟甲氧基-4'-三氟甲基-1,3-噻唑-5-甲酰苯胺；2,6-二氯-N-(4-三氟甲基苯甲基)苯甲酰胺；(E)-2-甲氧基亚氨基-N-甲基-2-(2-苯氧苯基)乙酰胺；8-羟基喹啉硫酸盐；(E)-2-{2-[6-(2-氟基-苯氧基)嘧啶-4-氧基]苯基}-3-甲氧基丙烯酸甲酯；(E)-甲氧基亚氨基[α -(邻甲苯氧基)-邻甲苯基]乙酸甲酯；2-苯基苯酚(OPP)、aldimorph、氨丙磷酸、敌菌灵、戊环唑、苯霜灵、碘萘灵、苯菌灵、乐杀螨、联苯、双苯三唑醇、灭瘟素、糠菌唑、磺酸丁嘧啶、丁赛特、

25

30

石硫合剂、敌菌丹、克菌丹、多菌灵、萎锈灵、甲基克杀螨、地茂散、氯化苦、百菌清、乙菌利、硫杂灵、霜脍氰、环唑醇、酯菌胺、防霉酚、苜氯三唑醇、抑菌灵、哒菌清、氯硝胺、乙霉威、噁醚唑、甲嘧醇、烯酰吗啉、烯唑醇、清螨普、二苯胺、吡菌硫、灭菌磷、二噻农、十二烷

5 胍、腈菌酮、克菌散、环氧唑(epoxyconazole)、乙嘧啶、氯唑灵、双氯苯嘧啶、苯氯唑、一甲呋萎灵、种衣酯、拌种咯、苯锈啶、丁苯吗啉、乙酸三苯基锡、三苯羟基锡、福美铁、嘧菌腈、氯啶胺、fludioxonil、氯氯菌核利、fluquinconazole、氯哇唑、磺菌胺、氯酰胺、粉唑醇、灭菌丹、乙磷铝、四氯苯酞、麦穗宁、呋霜灵、拌种胺、双胍辛、六氯

10 苯、己唑醇、甲羟异 ϕ 唑、抑霉唑、酰胺唑、双胍辛醋酸盐、异稻瘟净、异菌脲、稻瘟灵、春日霉素、铜制剂如氢氧化铜、环烷酸铜、碱式氯化铜、硫酸铜、氧化铜、喹啉酮和波尔多混合物、双代混剂、代森锰锌、代森锰、嘧菌胺、灭锈胺、甲霜灵、metconazole、磺菌威、担菌胺、代森联、噻菌胺、腈菌唑、福美镍、异丙消、氯苯嘧啶醇、甲呋酰胺、

15 噁酰胺、oxamocarb、氧化萎锈灵、perfurazoat、戊菌唑、戊菌隆、稻病磷、匹马菌素、啉啶宁、多氧霉素、烯丙异噻唑、咪鲜安、二甲菌核利、霜霉威、丙环唑、甲基代森锌、定菌磷、啶斑脞、pyrimethanil、咯嗪酮、五氯硝基苯、硫磺和硫制剂、戊唑醇、酞枯酸、四氯硝基苯、氯醚唑、噻菌灵、噻菌腈、甲基托布津、福美双、甲基立枯灵、对甲抑

20 菌灵、三唑酮、三唑醇、唑菌嗪、杨菌胺、三环唑、环吗啉、氟菌唑、噻菌灵、triticonazole、有效霉素 A. Vinclozolin、代森锌、福美锌。

杀细菌剂：

拌棉酚、防霉酚、氯定、福美镍、春日霉素、异噻菌酮、呋喃羧酸、土霉素、烯丙异噻唑、链霉素、酞枯酸、硫酸铜和其它铜制剂。

25 杀虫剂 / 杀螨剂 / 杀线虫剂：

齐墩螨素、AC 303 630、乙酰甲胺磷、氟酯菊酯、棉铃威、涕灭威、甲体氯氟菊酯、双甲脒、齐墩螨素(ivermectin)、AZ 60541、azadirachtin、乙基谷硫磷、谷硫磷、三唑锡、苏芸金杆菌、苯噁威、丙硫克百威、杀虫磺、乙体氯氟菊酯、联苯菊酯、丁苯威、溴醚菊酯

30 (brofenprox)、溴硫磷、混戊威、噻嗪酮、丁酮威、丁基哒螨酮、硫线

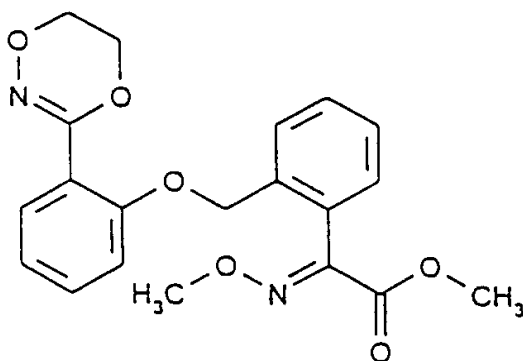
磷、西维因、克百威、三硫磷、丁硫克百威、巴丹、CGA 157 419、CGA 184 699、除线威、chlorethoxyfos、毒虫畏、定虫隆、氯甲硫磷、毒死蜱、甲基毒死蜱、顺式苜呋菊酯、三氟氯菊酯、四螨嗪、杀螟腈、乙氧菊酯、氟氯菊酯、氯氟菊酯、三环锡、氯菊酯、灭蝇胺、溴菊酯、甲基内吸磷、内吸磷、异吸磷II、杀螨隆、地亚农、氯线磷、敌敌畏、dicliphos、百治磷、乙硫磷、伏虫脲、乐果、甲基毒虫畏、二噁硫磷、乙拌磷、克瘟散、emamectin、高氟戊菊酯、除蚜威、乙硫磷、醚菊酯、丙线磷、乙嘧硫磷、克线磷、啮螨醚、螨完锡、杀螟硫磷、仲丁威、苯硫威、双氧威、甲氧菊酯、fenpyrad、唑螨酯、倍硫磷、氟戊菊酯、fipronil、氟啶胺、fluazuron、氟螨脲、氟氟戊菊酯、氟虫脲、氟醚菊酯(flufenprox)、氟胺菊酯、地虫硫磷、安果、噻唑硫磷、溴醚菊酯(fubfenprox)、呋线威、六六六、庚虫磷、氟铃脲、噻螨酮、咪蚜胺、异稻瘟净、氯唑磷、异丙胺磷、异丙威、噁唑磷、伊维菌素、 λ -三氟氯菊酯、lufenuron、马拉硫磷、灭蚜硫磷、速灭磷、倍硫磷亚砷、蜗牛敌、虫螨畏、甲胺磷、甲噻硫磷、甲硫威、灭多威、速灭威、米尔倍菌素、久效磷、moxidectin、二溴磷、NC 184、NI 25、nitenpyram、氧乐果、草膈威、砒吸硫磷、异砒磷、对硫磷、甲基对硫磷、氯菊酯、稻丰散、甲拌磷、伏杀硫磷、亚胺硫磷、磷胺、辛硫磷、抗蚜威、甲基嘧啶硫磷、嘧啶硫磷、丙溴磷、甲丙威、丙虫威、残杀威、低毒硫磷、发果、pymetrozin、pyrachlophos、吡唑硫磷、苯哒嗪硫磷、反灭菊酯、除虫菊、啞螨酮、pyrimidifen、蚊蝇醚、啮硫磷、RH 5992、水杨硫磷、硫线磷、silaflofen、治螟磷、甲丙硫磷、tebufenozide、tebufenpyrad、特丁嘧啶硫磷、伏虫隆、七氟菊酯、双硫磷、叔丁威、特丁甲拌磷、杀虫畏、thiafenox、硫双灭多威、己酮膈威、甲基乙拌磷、啮线磷、苏芸金菌素、四溴菊酯、苯赛螨、三唑磷、triazuron、敌百虫、杀虫隆、trimethacarb、完灭硫磷、二甲威、二甲苯威、YI 5301/5302、zetamethrin。

本发明的活性化合物必要时也可与其它已知活性化合物如除草剂、或与化肥和生长调节剂混合。

^1H NMR (CDCl_3/TMS) δ (ppm): 3.71 (s, 3H) ; 3.82 (s, 3H) ;
4.20 (m, 2H) ; 4.47 (m, 2H) ; 5.04 (s, 2H) ; 6.75–7.5 (m, 8H) ;
7.61 (s, 1H).

5 实施例 2

10



15

将 50ml 四氢呋喃中的 8.6g (0.03mol) 2-(2-溴甲基苯基)-2-甲氧基亚氨基乙酸甲酯、5.4g (0.03mol) 3-(2-羟基苯基)-5,6-二氢-1,4,2-二噁嗪和 1g (0.033mol) 氯化钠 (80%) 加热回流 4 小时。之后将此溶液蒸发至干燥, 用 50ml 水溶解, 并用乙酸乙酯萃取。将有机相干燥, 并在减压下浓缩。最后, 将残留物通过采用二氯甲烷/乙酸乙酯 (10:1) 作洗脱液的硅胶柱色谱纯化。

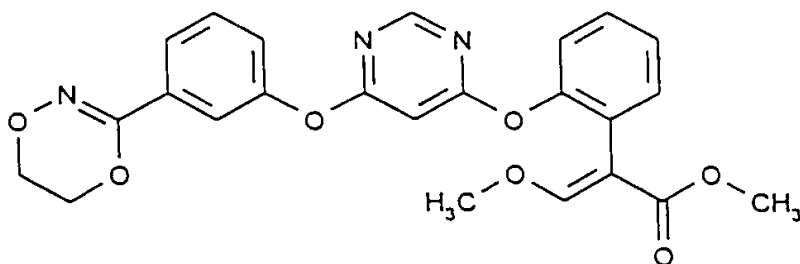
获得 3.5g (31%) 目标化合物, 为白色固体。

20

熔点: 179 $^{\circ}\text{C}$ 。

实施例 3

25

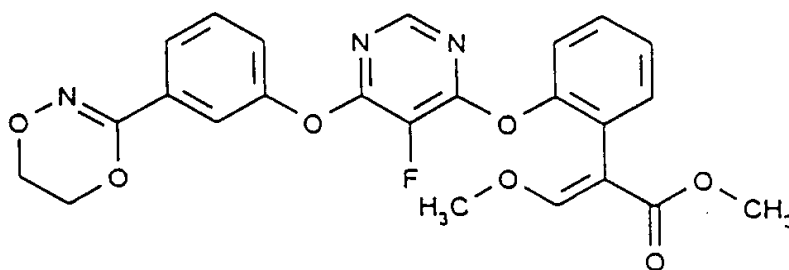


在室温下，边搅拌将 0.7g (0.022 mol) 80 % 的氯化钠加入到 6.4g (0.02mol) E-3-甲氧基-2-[2-(6-氯-4-嘧啶氧基)-苯基]-丙烯酸甲酯 (参见例如 EP 382375) 和 3.6g (0.02mol) 3-(3-羟基苯基)-5,6-二氢-1,4,2-二噁嗪的 50ml 无水 N,N-二甲基甲酰胺混合物中，并将混合物下室温下再搅拌 16 小时。收集时，将混合物倒入半浓缩的氯化铵中，并用甲基叔丁基醚萃取二次，每次用 100ml。将合并的有机相干燥，将在减压下浓缩，残留物通过采用二氯甲烷/乙酸乙酯 (10 : 1) 作洗脱液的硅胶柱色谱纯化。

得 6.9g (理论值的 74.5 %) E-3-甲氧基-2-[2-[6-(3- \langle 5,6-二氢-1,4,2-二噁嗪基 \rangle -苯氧基)-4-嘧啶氧基]-苯基]-丙烯酸甲酯，为油状物。

^1H NMR (CDCl_3/TMS) δ (ppm): 3.61 (s, 3H) ; 3.75 (s, 3H) ; 4.20 (m, 2H); 4.51 (m, 2H).

15 实施例 4



20

将 50ml 四氢吡喃中的 E-3-甲氧基-2-[2-(6-氯-4-嘧啶氧基)-苯基]-丙烯酸甲酯、6.4g (0.02mol) E-3-甲氧基-2-[2-(5-氯-6-氯-4-嘧啶氧基)-苯基]-丙烯酸甲酯、3.6g (0.02mol) 3-(3-羟基苯基)-5,6-二氢-1,4,2-二噁嗪和 2.7g (0.024mol) 叔丁醇钾加热回流 4 小时。之后将此溶液蒸发至干燥，用 50ml 水溶解，并用乙酸乙酯萃取。将有机相干燥，并在减压下浓缩。最后，将残留物通过采用二氯甲烷/乙酸乙酯 (10 : 1) 作洗脱液的硅胶柱色谱纯化。得 1.5g (15.6 %) 目标化合物，为淡黄色油状物。

^1H NMR (CDCl_3/TMS) δ (ppm): 3.63 (s, 3H) ; 3.79 (s, 3H) ;
4.11 (m, 2H); 4.39 (m, 2H).

类似于实施例 1 至 4, 以及根据本发明制备方法的一般性描述, 也可以得到例如列于下表 2 中的化合物:

5

10

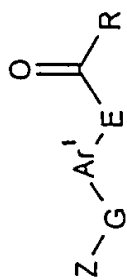
15

20

25

30

表 2:



(1a)

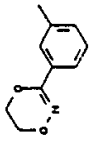

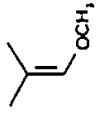
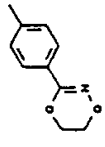

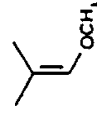
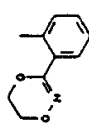
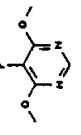

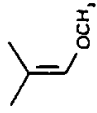


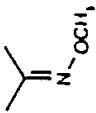
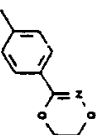


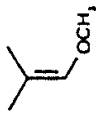
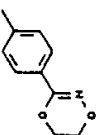
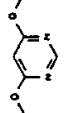

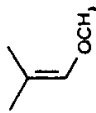
化合物号	Z	G	Ar ¹	E	R	物理常数
5		-O-CH ₂ -			OCH ₃	¹ H-NMR (CDCl ₃ /TMS) : 3,69 (s,3H), 3,81 (s,3H), 4,18 (m,2H), 4,49 (m, 2H), 4,96 (s,2H),
6		-O-CH ₂ -			OCH ₃	¹ H-NMR (CDCl ₃ /TMS) : 3,69 (s,3H), 3,81 (s,3H), 4,16 (m,2H), 4,48 (m, 2H), 4,98 (s,2H),
7					OCH ₃	

表 2: (续)

化合物号	Z	G	Ar ¹	E	R	物理常数
8		-O-CH ₂ -			OCH ₃	熔点119°C
9					OCH ₃	¹ H-NMR : 3,64 (s,3H), 3,79 (s,3H), 4,21 (m,2H), 4,53 (m,2H),
10					OCH ₃	¹ H-NMR : 3,63 (s,3H), 3,79 (s,3H), 4,11 (m,2H), 4,39 (m,2H)

用途实施例

实施例 A

葡萄霜霉病保护性防治试验

溶剂: 4.7 份重量的丙酮

5 乳化剂: 0.3 份重量的烷芳基聚乙二醇醚

制备活性化合物的合适制剂时, 将 1 份重量的活性化合物与所述量的溶剂和乳化剂混合, 并将该乳油用水稀释至所需浓度。

10 测试保护性活性时, 将幼株用活性化合物制剂喷雾。喷液层变干后, 将植株用葡萄霜霉病菌 (*Plasmopara viticola*) 的孢子水悬浮液接种。之后, 将植株放在 20-22 °C 和 100 % 相对湿度的培养箱中 1 天。接着将植物放置于 21 °C 和约 90 % 相对湿度的温室中 5 天。再将植物在培养箱中湿润和放置 1 天。

接种 6 天后进行评价。

15 在此试验中, 在 100ppm 的活性化合物浓度下, 显示达 98 % 效力的有例如化合物 (3)、(5) 和 (8)。

20

25

30

实施例 B

苹果白粉病保护性防治试验

溶剂: 4.7 份重量的丙酮

乳化剂: 0.3 份重量的烷芳基聚乙二醇醚

- 5 制备活性化合物的合适制剂时, 将 1 份重量的活性化合物与所述量的溶剂和乳化剂混合, 并将该乳油用水稀释至所需浓度。

测试保护性活性时, 将幼株用活性化合物制剂喷雾至喷雾液向下滴流。喷液层变干后, 将植株用苹果白粉病 (*Podosphaera leucotricha*) 的病原菌的分生孢子喷粉接种。

- 10 之后, 将植物放置于 23 °C 和约 70 % 相对湿度的温室中。

接种 10 天后进行评价。

在此试验中, 在 100ppm 的活性化合物浓度下, 显示 100 % 效力的有例如化合物 (2)、(3)、(5) 和 (7)。