



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 90100999.7

[51]Int.Cl⁵

C07C237 / 42

[45]授权公告日 1994 年 3 月 16 日

[24]颁证日 93.12.25

[21]申请号 90100999.7

[22]申请日 90.2.2

[30]优先权

[32]89.2.2 [33]GB[31]8902323.8

[32]89.10.17[33]GB[31]8923366.2

[73]专利权人 帝国化学工业公司

地址 英国英格兰伦敦

[72]发明人 帕特里克·杰尔夫·克劳利

罗莎蒙德·艾莉森·斯彭斯

阿拉斯代尔·托马斯·格伦

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 魏金玺

C07D205 / 04

A01N 37 / 22 A01N 37 / 32

A01N 43 / 34

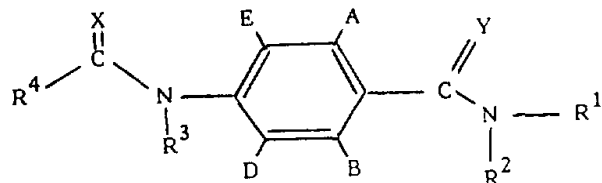
说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 杀菌剂

[57]摘要

本发明涉及新的杀菌剂酰氨基苯甲酰胺及其制备方法, 及含有这些化合物的杀菌剂组合物, 还涉及使用这些化合物杀真菌, 尤其是杀植物感染的真菌之方法。所说的有效化合物具有如下结构:



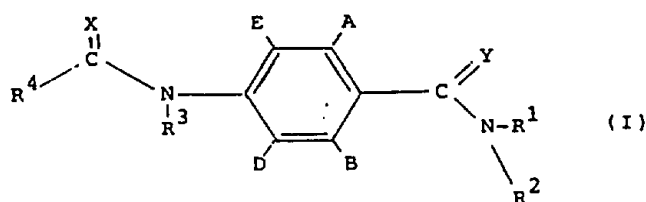
式中, 所述的基团 A, B, D, E, R¹, R², R³, R⁴, X 及 Y 与说明书及权利要求书中的定义相同。

1

2

权利要求书

1.一种杀菌组合物，它含有杀菌有效量的活性成分和杀菌可接受的载体或稀释剂，其中所述的活性成分下述式 (I) 的化合物：



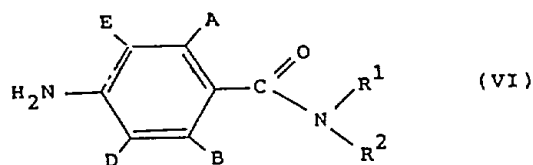
其中 A 和 B 独立地表示 H、氟、氯、溴、C₁₋₄ 烷基、C₁₋₄ 烷氧基或卤代 (C₁₋₄) 烷基，其前提是它们两者不同时是 H；D 和 E 独立地表示 H 或氟；R¹ 是 C₁₋₄ 烷基；R² 是 C₁₋₄ 烷基，或 C₁₋₄ 烷氧基，或 R¹ 和 R² 与氮原子一起相接形成吗啉、哌啶、吡咯烷或氮杂环丁烷环，并且环上可以任意被 C₁₋₄ 烷基取代；R³ 是 H；R⁴ 是三氯甲基、C₂₋₈ 烷基（可以任意地用卤素、C₁₋₈ 烷氧基或 R'S (O)_n 取代，其中 R' 是 C₁₋₄ 烷基，并且 n 是 0、1 或 2）、环丙基（可任意地用卤素或 C₁₋₄ 烷基取代）、C₂₋₈ 链烯基、C₂₋₈ 炔基、C₂₋₈ 烷氧基、单或双 (C₁₋₄) 烷氨基或基团 R''ON=C (CN)，其中 R'' 是 C₁₋₄ 烷基，或 R³ 和 R⁴ 与基团 C (O) N 一起相连形成氮杂环丁-2-酮环，它可任意地用卤素或 C₁₋₄ 烷基取代；而 X 和 Y 独立地表示氧或硫。

2.制备权利要求 1 的组合物方法，包括将杀菌有效量的式 (I) 化合物与一种杀菌可接受的载体或稀释剂混合。

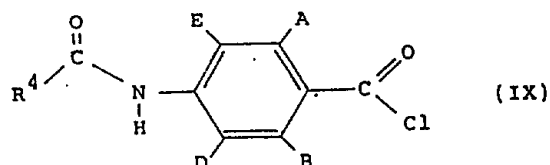
3.根据权利要求 2 的方法，其中制备作为活性成分的式 (I) 化合物的方法包括：

a) 当 X 和 Y 均是氧而 R³ 是氢时

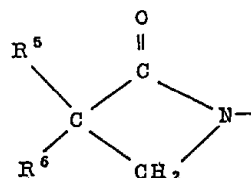
i) 将如下通式 (VI) 化合物与酰基氯 R⁴COCl 在合适的有机溶剂中，在碱存在下进行反应；



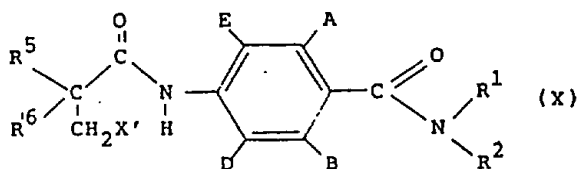
ii) 将如下通式 (IX) 的化合物与胺 R¹R²NH，在合适的有机溶剂中，在碱或过量的 R¹R²NH 存在下进行反应；或



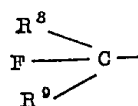
b) 当 X 和 Y 均是氧，而 R³ 和 R⁴ 与基团 C (O) N 一起形成下式环时



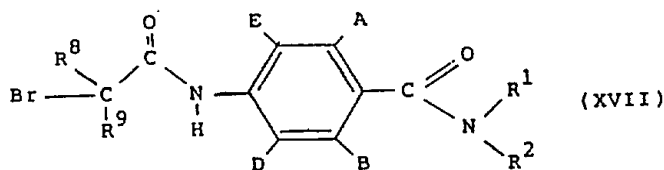
i) 在由有机溶剂和水组成的两相系统中，在相转移催化剂存在下，用碱处理如下通式 (X) 的化合物：



C) 当 X 和 Y 均是氧，R³ 是 H 和 R⁴ 是如下基团时

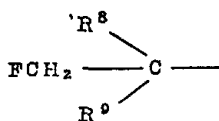


i) 通过在合适的溶剂中，用氟转移试剂处理如下通式 (XVII) 的化合物；

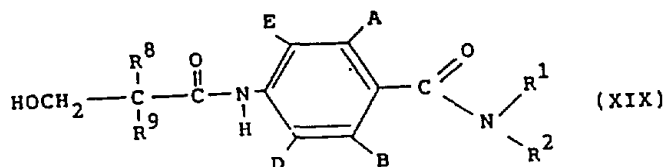


d) 当 X 和 Y 均是氧，R³ 是氢和 R⁴ 是如下基团时

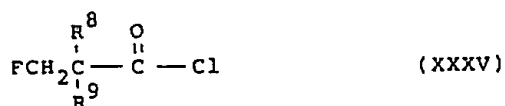
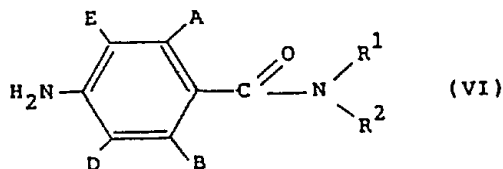
3



i) 通过在合适的溶剂中用氟化剂处理通式 (XIX) 的化合物; 或

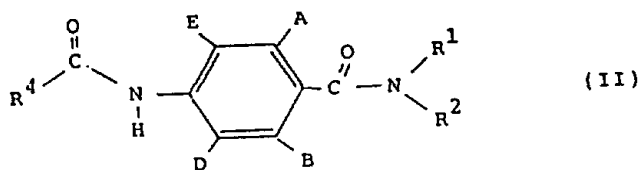


ii) 用如下通式 (VI) 的化合物与通式 (XXXV) 的酰基氯, 在合适的溶剂中, 在碱存在下进行反应;



e) 当 X 是氧或硫, Y 是硫而 R³ 是氢时,

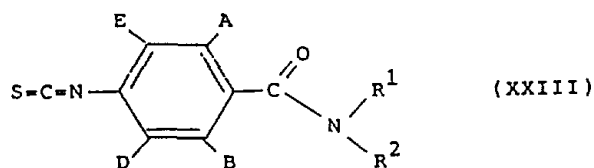
i) 在合适的溶剂中, 用硫化剂处理如下通式 (II) 的化合物, 可生成通式 (I) 的化合物 (其中 X 是氧, Y 是硫而 R³ 是氢), 也可生成通式 (I) 的化合物 (其中 X 是氧, Y 是硫而 R³ 是氢) 和通式 (I) 化合物 (其中 X 和 Y 均是硫, 而 R³ 是氢) 的混合物;



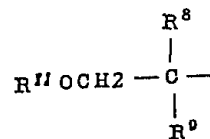
f) 当 X 是硫, Y 是氧, R³ 是 H 时,

i) 用如下通式 (XXIII) 的异硫氰酸酯与有机金属试剂 R⁴Li 或 R⁴Mghal, 在合适的溶剂中, 在 -78℃ 和 +25℃ 之间进行反应;

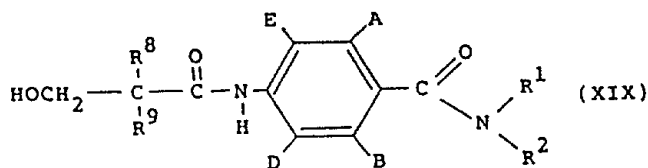
4



g) 当 X 和 Y 均是氧, R³ 是氢和 R⁴ 是如下基团时,



i) 用如下通式 (XIX) 的化合物与卤化物 R¹¹-hal, 在碱的存在下, 在合适的溶剂中反应;



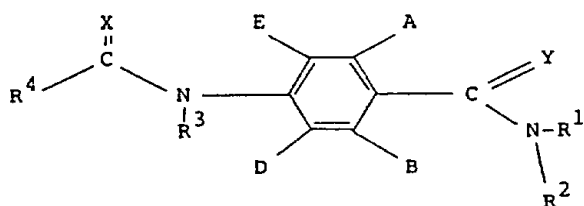
以上各式其中 A、B、D、E、R¹、R² 和 R⁴ 如权利要求 1 中所定义 (除非另有说明), R⁵ 和 R⁶ 是 H、C₁₋₄ 烷基或卤素, R⁸ 和 R⁹ 是氢、C₁₋₄ 烷基或 C₁₋₄ 卤代烷基, R¹¹ 是 C₁₋₄ 烷基, X' 是氯、溴或碘, hal 是卤素, 而 L 是离去基团。

本发明涉及新的杀菌剂酰氨基苯甲酰胺及其制备方法, 及含有这些化合物的杀菌剂组合物, 和使用这些化合物杀死真菌, 尤其是植物感染的真菌之方法。

公知技术包括英国专利申请 NO42454/77 (例如, 由此获得的要求优先权的美国专利 NO.4282218) 和 EP-A-0127990, 前者描述了具有抗雄激素物质性能的酰基苯胺, 后者描述了具有杀菌性能的苯胺衍生物。

本发明提供了具有如下结构式 (I) 的化合物:

5



其中, 在 A 和 B 不同时为氢的条件下, A 和 B 独立地为氢、氟、氯、溴、 C_{1-4} 烷基、 C_{1-4} 烷氧基或卤代 (C_{1-4}) 烷基; D 和 E 独立地为氢或氟; R^1 为氢、 C_{1-4} 烷基或 C_{1-4} 烷氧基; R^2 为 C_{1-4} 烷基、 C_{1-4} 烷氧基或任意取代的苯基, 或 R^1 和 R^2 与氮原子连接在一起被 C_{1-4} 烷基任意取代的吗啉、哌啶、吡咯烷或氮杂环丁烷环; R^3 为氢; R^4 为三氯甲基、 C_{2-8} 烷基 (可任意地被卤素、 C_{1-8} 烷氧基或 $R'S(O)_n$ 取代, 其中 R' 为 C_{1-4} 烷基、 C_{2-4} 烯基或 C_{2-4} 炔基, n 为 0、1 或 2)、环丙基 (可任意地被卤素或 C_{1-4} 烷基取代)、 C_{2-8} 烯基、 C_{2-8} 炔基、 C_{2-8} 烷氧基、单或二 (C_{1-4}) 烷氨基或基团 $R''ON=C(CN)$, 其中 R'' 是 C_{1-4} 烷基, 或 R^3 和 R^4 与基团 $C(O)N$ 连接在一起形成被卤素或 C_{1-4} 烷基任意取代的氮杂环丁-2-酮环; 和 X 和 Y 独立地为氧或硫。

烷基和其他含烷基基团的烷基部分可以是直链或支链形式。烷基的实例包括甲基、乙基、丙基 (正和异丙基)、丁基 (正、仲、异和叔丁基)、1, 1-二甲基丙基和 1, 1-二甲基丁基。烯基和炔基也可以是直链或支链形式, 其例子为 1, 1-二甲基丁-3-烯基和 1, 1-二甲基丙-2-炔基。

卤素包括氟、氯和溴。

苯基的任意取代基包括: 卤素、 C_{1-4} 烷基 (例如, 甲基)、 C_{1-4} 烷氧基 (例如, 甲氧基)、 C_{1-4} 烷硫基 (例如, 甲硫基)、三氟甲基、三氟甲氧基、硝基、氰基、 C_{1-4} 烷氧基羰基、氨基和单和二 (C_{1-4}) 烷氨基。

另一方面, 本发明提供了结构式 (I) 的化合物, 其中在 A 和 B 不同时为氢的条件下, A 和 B 独立地为氢、氟、氯或溴; D 和 E 均是氢; R^1 是氢或 C_{1-4} 烷基; R^2 是 C_{1-4} 烷基、 C_{1-4} 烷氧基或苯基, 或 R^1 和 R^2 一起与氮原子连接形成吗啉、哌啶、吡咯烷或氮杂环丁烷环; R^3 是氢; R^4 是 C_{3-6} 烷基 (可任意地被卤素、甲氧基、甲硫基或甲磺酰基取代)、环丙基 (可任意地被甲基取代)、 C_{3-6}

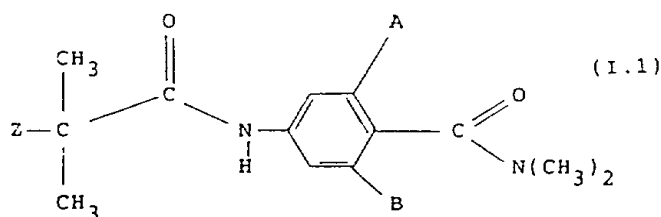
6

烯基、 C_{3-6} 炔基、 C_{1-4} 烷氧基或基团 $CH_3ON=C(CN)$; X 和 Y 均是氧。

另一方面, 本发明提供了结构式 (I) 的化合物, 其中 A 是氯; B、D 和 E 均是氢; R^1 是氢、甲基或乙基; R^2 是甲基、乙基或苯基, 或 R^1 和 R^2 一起与氮原子连接形成吗啉或哌啶环; R^3 是氢; R^4 是 C_{3-4} 烷基 (例如, 异丙基或叔丁基) 或环丙基; X 和 Y 均为氧。

另一方面, 本发明提供了结构式 (I) 的化合物, 其中 A 是氯; B、D 和 E 均为氢; R^1 和 R^2 独立地是甲基或乙基 (但相应地均是甲基或均是乙基) 或与氮原子连接在一起形成吗啉或哌啶环; R^3 是氢; R^4 是异丙基、叔丁基或环丙基; X 和 Y 均为氧。

另一方面, 本发明还提供了如下结构式 (I.1) 的化合物:



其中 A 和 B 独立地是氯、溴或甲基或 B 是氢; Z 是氟、氯、溴、甲基、乙基或甲氧基。在这些化合物中应注意其中 B 是氢以及其中 A 和 B 均是氯或均是甲基的化合物。尤其感兴趣的化合物为其中 A 是氯; B 是氢; 和 Z 是上述给出的任何基团的化合物; 和其中 A 是氯或溴; B 是氢, 或 A 和 B 均是氯; Z 是甲基的化合物。

本发明用以下表 I、II 和 III 中列出的化合物举例说明。(表见文后)

本发明的化合物可以通过, 例如方案 1 至 11 举例的方法来制备, 在所有方案中, R^1 、 R^2 、 R^4 、A、B、D 和 E 均如上文定义。

在方案 1 中, 结构式 (II) 的化合物可以通过将结构式 (VI) 的化合物与酰基氯 R^4COCl 在适当的有机溶剂, 例如, 二氯甲烷或甲苯中, 在碱, 例如, 叔胺 (如, 三乙胺) 或碱金属碳酸盐或氢氧化物 (如, 碳酸氢钠或氢氧化钠) 存在下反应来制备。

结构式 (VI) 的化合物可以通过采用文献中公

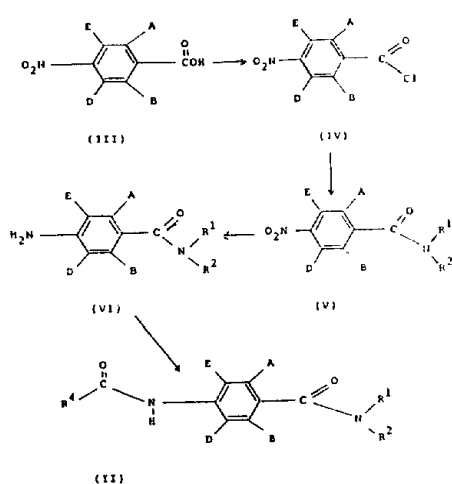
7

知的标准方法, 如在含水乙醇中的铁粉, 还原结构式 (V) 的硝基化合物来制备。

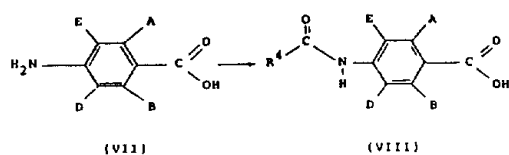
结构式 (V) 的酰胺可以由结构式 (III) 的化合物制备, 首先用标准试剂, 例如亚硫酰氯或草酰氯处理结构式 (III) 的化合物, 将其转化为结构式 (IV) 的酰基氯, 随后将酰基氯 (IV) 与胺 (R^1R^2NH) 在适当的有机溶剂 (如二氯甲烷或甲苯) 或水中, 在碱 (如三乙胺或碳酸氢钠或过量胺 R^1R^2NH) 的存在下反应。

在方案 2 中, 结构式 (II) 的化合物可以通过将结构式 (IX) 的化合物与胺 R^1R^2NH 在适当的有机溶剂, 如二氯甲烷或四氢呋喃 (THF) 中, 在碱, 如三乙胺、碳酸氢钠或过量 R^1R^2NH 存在下反应来制备。

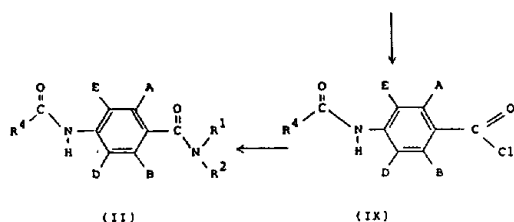
方案 1



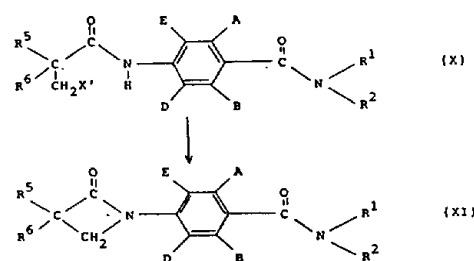
方案 2



8



方案 3



结构式 (IX) 的酰基氯可以通过在适当的无水溶剂, 如 THF 或二氯甲烷中将结构式 (VII) 的羧酸与一种标准试剂, 如草酰氯和根据需要加入一定的催化量的 DMF 反应来制备。

结构式 (VII) 的羧酸可以将适当取代的 4-氨基苯甲酸 (VII) 与酰基氯 R^4CoCl 在水中, 在至少两当量的碱, 例如碱金属碳酸盐或氢氧化物 (如碳酸氢钠) 存在下反应来制备。取代的 4-氨基苯甲酸 (VII) 通常由文献中描述的方法来制备。

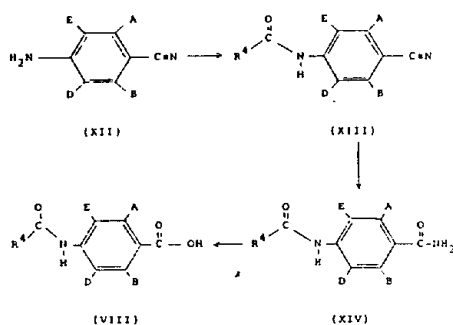
在方案 3 中, 结构式 (XI) 中 R^5 和 R^6 是氢、 C_{1-4} 烷基或卤素的化合物通过在含有机溶剂, 例如二氯甲烷, 和水构成的两相系统中, 在相转移催化剂 (例如四丁基溴化铵) 存在下, 用碱, 例如碱金属氢氧化物 (如, 氢氧化钠) 处理结构式 (X) 中 (X' 是氯、溴或碘) 的化合物来制备。

在方案 4 中, 结构式 (VII) 中的中间体可以采用文献中的标准方法, 例如, 用含水无机酸 (如含水硫酸) 或用含水强碱 (例如含或不含共溶剂, (如乙醇) 的含水氢氧化钠) 处理, 使结构式 (XIV) 的化合物水解来制备, 或通过含水重氮化反应 (例如用在含水硫酸中的亚硝酸钠) 来制备。结构式 (XIV) 的化合物可以采用文献中的标准方法, 如用含水无机酸 (例如含水硫酸) 或含水强碱 (例如含或不含共溶剂, (如乙醇) 的含水氢氧化钠) 处理, 使结构式 (XIII) 的化合物水解来制备, 或用含水碱性过氧化物 (如含水过氧化氢) 处理, 上述碱性过氧化物含有氢氧化钠及含或不含共

9

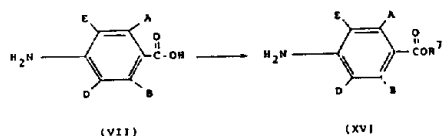
溶剂, 如乙醇。结构式 (X III) 的化合物可以通过在适当有机溶剂 (如二氯甲烷或甲苯) 中, 在碱, 例如叔胺 (如三乙胺) 或碱金属碳酸盐或氢氧化物 (如碳酸氢钠或氢氧化钠) 存在下, 将结构式 (X II) 的化合物与酰基氯 R^4COCl 反应来制备。

方案 4

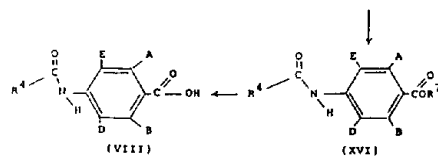


在方案 5 中, 通式 (V III) 的中间体可以通过在适当的溶剂, 如水或乙醇或它们的混合物中用碱金属氢氧化物 (如氢氧化钠) 水解酯 (X VI) (其中 R^7 是 C_{1-4} 烷基) 来制备。通式 (X VI) 的酯可以采用若干途径由通式 (X V) 的氨基苯甲酸酯来制备。第一步, 在适当的有机溶剂中 (如二氯甲烷或甲苯), 在碱, 诸如叔胺 (如三乙胺) 或碱金属碳酸盐或氢氧化物 (如碳酸氢钠或氢氧化钠) 存在下与酰基氯 R^4COCl 反应。另一方面, 如果取代基 A、B、C、D 和 E 中的任何一个为强吸电子基, 则可以首先用强碱 (例如氢化钠或二异丙基酰胺锂), 在惰性有机溶剂 (如四氢呋喃或二甲氧基乙烷) 中, 使氨基酯 (X V) 去质子化, 随后, 用酰基氯 R^4COCl 处理。为了得到满意的产率, 需要两当量的强碱。通式 (X V) 的化合物可以在酸性催化剂 (如浓硫酸或氯化氢气体) 存在下, 将通式 (V II) 化合物与烷基醇 R^7OH (其中 R^7 是 C_{1-4} 烷基) 反应来制备。

方案 5

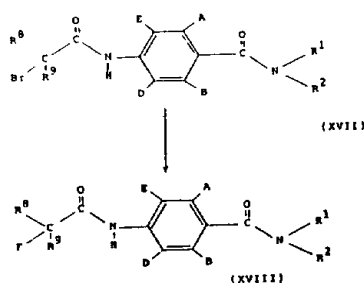


10



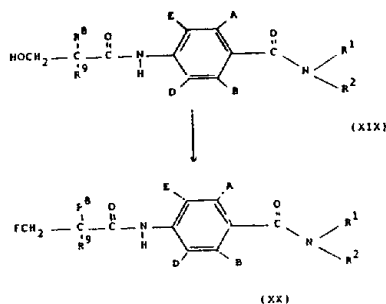
在方案 6 中, 通式 (X VII) 的化合物 (其中 R^8 和 R^9 独立地是氢、 C_{1-4} 烷基或 C_{1-4} 卤代烷基), 在适当的溶剂 (例如乙腈) 中, 用氟化物转换试剂 (如四氟硼酸银) 处理结构式 (X VII) 的化合物来制备。

方案 6

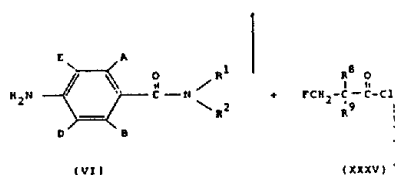


在方案 7 中, 通式 (X X) 的化合物 (其中 R^8 和 R^9 如方案 6 所定义) 可以在适当的溶剂 (例如二氯甲烷) 中, 用氟化剂 (如二乙氨基硫三氟化物) 处理通式 (X I X) 的羟基化合物来制备。通式 (X X) 的化合物也可以在适当的溶剂 (如二氯甲烷或乙酸乙酯) 中, 在碱 (如三乙胺或碳酸钾) 存在下, 将通式 (VI) 的化合物与通式 (X X X V) 的酰基氯反应来制备。

方案 7

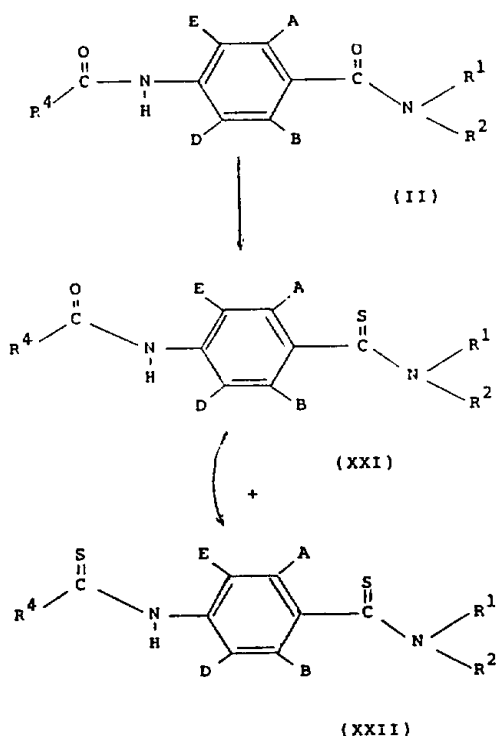


11



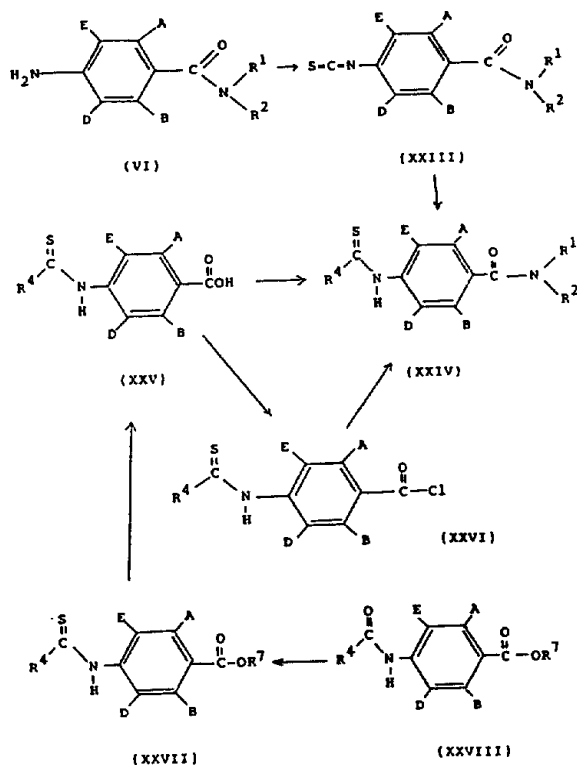
在方案 8 中, 通式 (XX I) 和 (XX II) 的化合物可以在适当的溶剂 (例如甲苯或乙腈) 中, 通过用硫化剂 (如五硫化磷或 Lawesson 试剂) 处理通式 (II) 的化合物来制备。化合物 (XX I) 和 (XX II) 可以以混合物形式一起生成 (该混合物可以用色谱法和结晶法分离) 也可以单独生成化合物 (XX I), 随后转化为 (XX II)。

方案 8



方案 9

12



在方案 9 中, 通式 (XX IV) 的化合物可以通过在适当溶剂 (如四氢呋喃) 中, 在 -78°C 至 $+25^{\circ}\text{C}$ 的温度间, 将通式 (XX III) 的异硫氰酸酯与 R^4Li 或 R^4Mghal (其中 hal 是卤素, 如氯或溴) 型有机金属试剂反应来制备。

通式 (XX III) 的异硫氰酸酯可以采用标准方法, 由通式 (VI) 的化合物制备, 例如用硫光气处理通式 (VI) 的化合物。

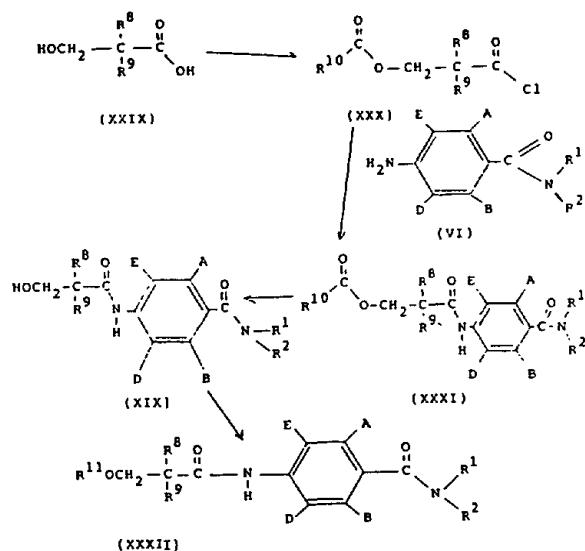
通式 (XX IV) 的化合物也可以采用制备酰胺的标准方法, 由通式 (XX V) 的化合物制备。例如, 通过用氯化试剂 (如草酰氯或亚硫酰氯) 处理, 将 (XX V) 化合物转化为通式 (XX VI) 的酰基氯。随后, 在碱的存在下 (如三乙胺或碳酸钾), 酰基氯 (XX VI) 与胺 $\text{R}^1\text{R}^2\text{NH}$ 反应。通式 (XX V) 的羧酸可以采用标准方法水解通式 (XX VII) 的酯来制备 (如在氢氧化钠甲醇液中)。酯 (XX VII) 可以通过在适当溶剂 (例如甲苯或乙腈) 中, 将通式 (XX VIII) 化合物与硫化试剂 (如

13

五硫化磷或 Lawesson 试剂) 反应来制备。

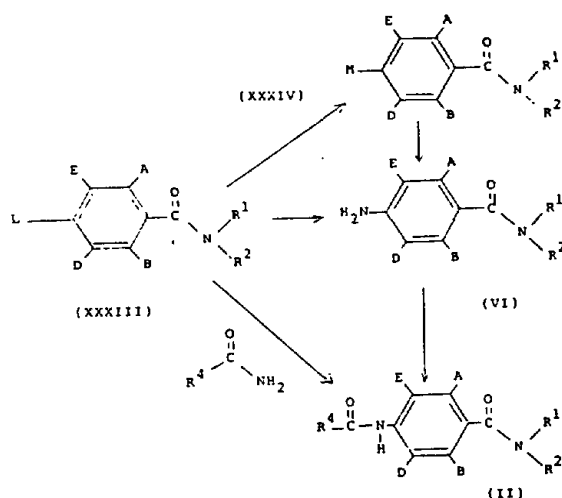
在方案 10 中, 通式 (XXXII) 的化合物 (其中 R^{11} 是 C_{1-4} 烷基) 可以通过在碱, 例如碱金属碳酸盐或氧化物或氢氧化物 (如氧化钡) 存在下, 在适当的溶剂 (如甲醇) 中, 将通式 (XIX) 的化合物与卤化物 $R^{11}-hal$ (其中 hal 是氯、溴或碘) 反应来制备。通式 (XIX) 的化合物可以在适当的溶剂 (如含水甲醇) 中用碱金属氢氧化物 (如氢氧化钠) 水解通式 (XXXI) 的化合物来制备。通式 (XXXI) 的化合物可以通过在适当的溶剂 (如二氯甲烷) 中, 在碱 (如三乙胺) 的存在下, 将通式 (VI) 的化合物与通式 (XXX) 的酰基氯反应来制备。通式 (XXX) 的酰基氯可以通过用结构式 $(R^{10}CO)_2O$ 的酸酐处理通式 (XXIX) 的羧酸, 随后用酰基氯生成试剂 (例如, 亚硫酸酐或草酰氯) 处理来制备。

方案 10



14

方案 11



在方案 11 中, 结构式 (II) 的化合物可以通过将结构式 (XXXIV) 的化合物 (其中 L 是离去基团, 例如, 氟、氯、溴、碘、甲烷磺酰氧基、对甲苯磺酰基氧基、或三氟甲烷磺酰基氧基) 与通式 $R^4-CO-NH_2$ 的化合物和碱 (例如, 氢化钠、二异丙基酰胺锂、碱金属醇盐或碱金属碳酸盐) 反应而制备。结构式 (II) 的化合物也可以如方案 1 所描述的由通式 (VI) 的苯胺制备。通式 (VI) 的苯胺可以通过在适当的溶剂 (例如, 乙醇或吡啶) 中, 将通式 (XXXIV) 的化合物与氨反应而制备。结构式 (VI) 的化合物也可以通过用还原剂 (例如, 在催化剂存在下的氢气) 处理通式 (XXXIV) 的化合物 (其中 M 是叠氮基或肼基) 而制备。通式 (XXXIV) 的化合物可以通过在适当的

溶剂（例如二甲基甲酰胺或乙醇）中，将通式（XXIII）的化合物与碱金属叠氮化物（如叠氮化钠）或肼反应而制备。

另一方面，本发明提供了本文描述的用于制备本发明化合物的方法。

本发明的化合物是活性杀菌剂，可以抑制一种或多种如下病菌：小麦的叶锈病、大麦的白粉病、苹果的黑星病、花生的褐斑病、葡萄树的霜霉病和土豆的晚疫病，尤其，在作为系统处理时，化合物显示出对于葡萄霜霉病和马铃薯晚疫病具有明显的活性。

因而，本发明提供了杀死真菌的方法，其包括，将杀菌有效量的上文定义的化合物或含化合物的组合物施用于植物、植物的种子或植物、种子的场所。

化合物可以直接应用于农业上，但更常见的是用载体或稀释剂配制成组合物。本发明提供了含有如上定义的化合物和其可接受的载体或稀释剂的杀菌剂组合物。

化合物可以以许多方式施用，例如，以配制的或未配制的形式直接施用于植物的叶子、种子或其他植物正在生长或将要生长的介质，它们可以喷洒、撒粉或作为乳剂或糊剂施用，或者以蒸汽状态或以缓慢释放的颗粒状态施用。

可以施用在植物的任何部分，包括叶、秆、枝或根，或根附近的土壤，或使用于种植前的种子或一般土壤，施用于谷水或营养液栽培系统。本发明的化合物可以注入植物或用电动喷洒工艺喷洒在蔬菜上或其他低容量方法。

本文所用的“术语”“植物”包括籽苗、灌木和树木，此外，本发明的杀菌方法，包括了预防性的防护剂、预防剂和根除处理方法。

化合物优选地是以组合物形式用于农业和园艺，在任何情况下所用组合物的类型取决于特定的预计用途。

组合物是以含有活性成分（本发明化合物）和固体稀释剂或载体的可粉化的粉末或颗粒形式，载体包括，填充物如高岭土、膨润土、硅藻土、白云石、碳酸钙、滑石、粉末镁土、填充土、石膏、硅藻土（diatomaceous earth）和陶土。这些颗粒是无需进一步处理的适合于施用于土壤的预成型颗粒。这些颗粒可以通过用活性成分浸渍填充物颗粒或将

活性成分和粉末填充物的混合物挤压造粒来制备。用于处理种子的组合物可以包括用于促使组合物粘附于种子的试剂（如矿物油）；此外，活性组分可以用有机溶剂（如，N-甲基吡咯烷酮、丙二醇或二甲基甲酰胺）配制成适用于种子处理物。组合物也可以是含有有助于在液体中分散的增湿粉末和易于在水分散颗粒，该颗粒含有增湿或分散剂。粉末和颗粒也可以含有填充物和悬浮剂。

可乳化的浓缩液可以通过将活性组分溶解于任意地含有增湿或乳化剂的有机溶剂中，随后将混合物加入也含有增湿或乳化剂的水中来制备。适当的有机溶剂是芳烃溶剂，如烷基苯和烷基萘、酮，如环己酮和甲基环己酮，氯化烃，如氯苯和三氯乙烷，和醇，如苯甲醚、糠醇、丁醇和乙二醇醚。

大部分不溶固体的悬浮浓缩液可以由与分散剂和含有阻止固体沉积的悬浮剂进行球磨或珠研来制备。

用于喷洒的组合物可以是烟雾剂的形式，其中，制剂存贮在用推进剂，如氟代三氯甲烷或二氯二氟甲烷，的加压容器中。

本发明化合物可以以干燥状态与烟火混合物混合形成适合于在密闭空间中产生含有化合物烟的组合物。

另一方面，化合物可以以微胶囊形式使用。它们可以配制在生物降解的聚合物配方中以得到缓慢的、控制释放的活性物质。

通过包含适当的添加剂，例如，用于改善分布、粘附能力和处理表面的防雨性能的添加剂，的不同组合物能更好地适用于不同的应用。可以包含其他添加剂以改善各种配方的生物效果，这类添加剂可以是表面活性物质，其用于改善增湿和保持在表面用制剂处理以及活性物质的吸收和流动性，或另外地可以含有油基质喷洒添加剂，例如，已经发现，某些矿物油和天然植物油（如豆油和菜油）添加剂对于如葡萄霜霉病，其叶子的防护活性可以提高几倍。

本发明的化合物可以用作与肥料（例如，含氮、钾或磷的肥料）的混合物，仅把化合物被覆在肥料颗粒上的组合物是优选的。这些颗粒通常含有按重量计高达25%的化合物。从而，本发明还提供了含有肥料和通式（I）化合物或其盐或金属配位体的肥料组合物。

可增湿粉末、可乳化浓缩液和悬浮浓缩液通常含有表面活性剂,例如,增湿剂、分散剂、乳化剂或悬浮剂,这些试剂可以是阳离子、阴离子或非离子试剂。

适当的阳离子试剂是季铵化合物,例如,十六烷基三甲基溴化铵。适当的阴离子试剂是皂剂、硫酸的脂肪单酯的盐(例如,十二烷基硫酸钠),和磺化的芳烃化合物的盐(例如,十二烷基苯磺酸钠、木素磺酸钠、钙或铵,丁基萘磺酸盐、和二异丙基和三异丙基萘磺酸钠的混合物)。

适当的非离子试剂是环氧乙烷与脂肪醇,如油醇或十六烷醇,或烷基苯酚,如辛基或壬基苯酚和辛基甲酚的缩合产物。其它非离子试剂是由长链脂肪酸和己糠醇衍生的部分酯、上述部分酸酯与环氧乙烷的缩合产物,和卵磷脂。适当的悬浮剂是亲水胶体(例如,聚乙烯吡咯烷酮和羧甲基纤维素钠)和膨胀粘土,例如膨润土或美国活性粘土。

用作含水分散液或乳化液的组合物通常以含有高比率活性组分的浓缩液形式提供,该浓缩液在使用前用水稀释。这些浓缩液最好能经受长期贮存,在贮存后能用水稀释以得到保持均相的含水制备物,使其能用普通喷洒设备施用。浓缩液通常可以含有按重量计高达95%,普通为10~85%,例如25~60%的活性组分。经稀释形成含水制备物后,该制备物根据所需用途可以含有变化量的活性组分,可以使用按重量计含有0.0005%或0.01%至10%活性组分的含水制备物。

本发明的组合物可以含有其它具有生物活性的化合物,例如,具有类似的或辅助的杀菌活性或具有控制植物生长、除草或杀虫活性的化合物。

可以存在于本发明组合物的杀菌化合物可以是能够对抗谷物穗(如小麦)的感染病菌,例如,壳针孢属、赤霉属和长蠕孢属 SPP 以及种子和土壤传播的病和葡萄的绒毛的和粉状霉和苹果粉状霉和疥癣等病菌。通过含有另一种杀菌剂,组合物可以具有比单独的通式(I)化合物更宽的活性范围。此外,其它杀菌剂能够得到通式(I)的化合物的杀菌活性的复合效果。可以包含在本发明组合物中的杀菌化合物的例子为四十烷基吡咯、(RS)-1-氨基丙基磷酸、(RS)-4-(4-氯代苯基)-2-苯基-2-(1H-1, 2, 4-三唑-1-基甲基)丁腈、(RS)-4-氯-N-(氰基(乙氧基)甲基)苯甲酰

胺、(Z)-N-丁-2-烯氧甲基-2-氯-2', 6'-二乙基乙酰苯胺、1-(2-氰基-2-甲氧基亚氨基乙酰基)-3-乙基脲、1-[(2RS, 4RS; 2RS, 4RS)-4-溴-2-(2, 4-二氯苯基)四氢呋喃基]-1H-1, 2, 4-三唑、3-(2, 4-二氯苯基)-2-(1H-1, 2, 4-三唑-1-基)噻唑啉-4(3H)-酮、3-氯-4-[4-甲基-2-(1H-1, 2, 4-三唑-1-甲基)-1, 3-二氧戊环-2-基]苯基-4-氯苯基醚、4-溴-2-氰基-N, N-二甲基-6-三氟甲基苯并咪唑-1-磺酰胺、N-(2, 4-二氯苯基)-2-(1H-1, 2, 4-三唑-1-基)硫代乙酰胺 4-氯苄酯、5-乙基-5, 8-二氢-8-氧(1, 3)-二氧戊环并(4, 5-g)噻啉-7-羧酸、 α -[N-(3-氯-2, 6-二甲苯基)-2-甲氧基乙酰氨基]- γ -丁内酯、敌菌灵、BAS454、benalaxyl、苯菌灵、双苯三唑醇(biloxazol)、乐杀螨、双苯三唑醇(bitertanol)、灭瘟素 S、磺酸丁嘧啶、丁赛特、敌菌丹、克菌丹、多菌灵、萎锈灵、氯苯硫脲、地茂散、百菌清、氯吡唑盐、含铜化合物,如氢氧化铜、硫酸铜和波尔多液、放线菌酮、CYmoxanil、环草胺、环呋喃联-2-吡啶二硫化物、1, 1'-二氧化物、抑菌灵、二氢萘醌、苄氯三唑醇、二氯甲砷、氯硝胺、二甲吗啡、甲嘧啶、diniconazole、消螨普、灭菌灵、二噻农、环烷吗啡、十二烷胍、克瘟散、乙环唑、乙嘧啶、(Z)-N-苄基-N-([甲基(甲硫基亚乙基氨基-氧基羰基)氨基]硫代)- β -丙氨酸乙酯、氯唑灵、咪菌腈、双氯苯嘧啶醇、一甲胍萎灵、fenpiclonil、苯丙嘧啶、丁苯吗啉、稻瘟净、异稻瘟净、氟化二苯炔、flutriatol、fluzilazole、灭菌丹、fosetyl-双平胍胺、麦穗宁、咪霜灵、顺式-四十吡咯烷、双辛胍胺、六十吡咯烷、甲羟异恶唑、抑霉唑、iprobenfos、异菌脲、稻瘟灵、春日霉素、代森锰锌、代森锰、灭锈胺、甲霜灵、methfuroxam、三甲基苯基呋喃羧酰胺、metsulfosax、丁霉菌、N-(4-甲基-6-丙-1-炔基嘧啶-2-基)-苯胺、甲胍酸铁铵、二甲基二硫代氨基甲酸镍、nitrothal-异丙基、氟苯嘧啶醇、ofurace、有机汞化合物、氧杂二酰、氧化萎锈灵、五十吡咯烷、pencycuron、pefurazoate、叶枯净、四氯苯酞、多氧霉素 D、代森联、噻菌烯、米鲜安、二甲菌核利、丙酰胺、丙环唑、甲基代森锌、丙威硫、定菌磷、pyrifenoX、

pyroquilon、甲氧氟吡啶、吡咯叠氮、甲基克杀螨、五氯硝基苯、链霉素、硫黄粉、叶枯酞、四氯硝基苯、tebuconazole、噻菌灵、甲基托布津、福美双、甲基立枯磷、1, 1'-亚氨基 = (1, 8-亚辛基) 缩二胍三乙酸盐、三唑二甲酮、三唑醇、丁基三唑、三唑苯噻、环吗啉、噻胺灵、有效霉素 A、vinclozolin 和双代森锌。通式 (I) 的化合物可以与土壤、泥土或其它生根介质混合以保护植物, 以防种子传播的、土壤传播的或叶片真菌疾病。

可以包含在本发明组合物中的适当杀虫剂包括 buprofezin、西维因、呋喃丹、丁硫克百威、甲氧磷、环丙扑拉磷、异吸硫磷 II、地亚农、乐果、ethofenprox、杀螟松、fenobucarb、倍硫磷、安果、异丙威、异恶唑硫磷、久效磷、稻丰散、灭定威、丙虫磷和二甲威。

植物生长调节化合物是抑制杂草或种头生长, 或选择性抑制少数不需要的植物 (例如, 草) 生长的化合物。

与本发明化合物一起使用的合适的植物生长调节化合物的实例是 3, 6-二氯吡啶甲酸、1-(4-氯苯基)-4, 6-二甲基-2-氧代-1, 2-二氢吡啶-3-羧酸、3, 6-二氯茴香酸甲酯、脱落酸、黄草灵、新燕灵、草威安、二甲基琥珀酰肼、草吡唑、dikegulac、乙烯利、fenpentezole、氟磺安、草甘膦、催热膦、羟基苄腈 (例如, 溴草腈)、inabenfide、isopyrimol、长链脂肪醇和酸、抑芽丹、mefenpyr、整形素 (例如, 氯甲丹)、paclobutrazol、苯甲基乙酸 (例如, 2, 4-D 或 MCPA)、取代的苯甲酸 (例如, 三碘代苯甲酸)、取代的季铵和磷化合物 (例如, chloromequat、氯丁苄磷、助壮素)、四氯硝基苯、植物生长激素 (例如, 吲哚乙酸、吲哚丁酸、萘基乙酸或萘氧基乙酸)、胞质分裂素 (例如, 苯并咪唑、苄基腺嘌呤、苄氨基嘌呤、二苄基脲或动力精)、赤霉素 (例如, GA₃、GA₄ 或 GA₇) 和三附体肉桂醇 (triacphenol)。

用以下实施例说明本发明。

整个实施例中, 术语“醚”指的是乙醚, 硫酸镁用于干燥溶液, 溶液在减压下浓缩。涉及到对水敏感的中间体反应, 应在氮气氛围下和使用前对溶剂进行干燥。选择红外和核磁共振数据; 不打算列出所

有情况下的每个吸收峰。¹HNMR 光谱除非另有说明, 用 CDCl₃ 溶液记录, 全部使用如下缩写:

THF = 四氢呋喃	S = 单峰
DMF = N,N-二甲基甲酰胺	d = 双重峰
NMR = 核磁共振	t = 三重峰
IR = 红外	m = 多重峰
m.p = 熔点	b = 宽峰

实施例 1

本实施例说明了 2-氯-4-(2', 2'-二甲基丙酰胺基)-N, N-二甲基苯甲酰胺 (表 1 化合物 NO.5) 的制备。

步骤 1

2-氯-4-硝基-N, N-二甲基苯甲酰胺的制备。

将 2-氯-4-硝基苯甲酸 (25.0g) 在含有数滴 DMF 的亚硫酸氯 (80g) 中回流加热 3 小时, 然后蒸发掉过量的亚硫酸氯, 将粗的 2-氯-4-硝基苯甲酰氯在 0~5℃ 下逐滴加入到 40% 含水二甲胺 (70ml) 中。在搅拌 0.5 小时后, 过滤出黄色结晶沉淀物, 用水洗涤, 经干燥得到 2-氯-4-硝基-N, N-二甲基苯甲酰胺浅黄色结晶固体 (24, 97g, m.p. 116~117℃ NMR (CDCl₃, 90MHz) δ: 2.90 (3H, s), 3.20 (3H, s), 7.49 (1H, d) 8.12 (1H, d), 8.27 (1H, m) IR (石蜡糊): 3100, 1640cm⁻¹。

步骤 2

4-氨基-2-氯-N, N-二甲基苯甲酰胺的制备。

将铁粉 (用氢气予还原, 10.0g) 悬浮在乙醇 (80ml) 中, 在强有力的搅拌下加入水 (10ml) 和浓盐酸 (4ml)。在 15 分钟内, 小量地加入 2-氯-4-硝基-N, N-二甲基苯甲酰胺 (7.50g), 随后, 将混合物加热到 50~60℃, 搅拌 5 小时。用硅藻土过滤混合物, 蒸发出乙醇。加入水 (200ml) 和浓盐酸 (20ml), 反应物用乙酸乙酯洗涤, 用碳酸氢钠碱化至 pH8, 用二氯甲烷萃取。将有机萃取液干燥和蒸发, 得到 4-氨基-2-氯-N, N-二甲基苯甲酰胺灰色结晶固体 (5.21g), 经氯仿/乙酸乙酯重结晶得到灰白色结晶体 (3.46g, m.p. 170~173℃。

NMR (CDCl₃, 270MHz) δ: 2.89 (3H, s), 3.11 (3H, s), 3.87 (2H, bs), 6.57 (1H,

dd), 6.67 (1H, s), 7.07 (1H, d). IR (液体薄膜): 3440-3340, 1640 cm^{-1} .

步骤 3

2-氯-4-(2', 2'-二甲基-丙酰胺基)-N, N-二甲基苯甲酰胺的制备

将 4-氨基-2-氯-N, N-二甲基苯甲酰胺 (1.0g) 和三乙胺 (1.21g) 溶解在二氯甲烷 (20ml) 中, 溶液冷却至 0~5℃. 在保持温度低于 10℃ 的条件下, 逐滴加入 2, 2-二甲基丙酰氯 (1.21g), 生成的橙色溶液在 0~10℃ 搅拌 0.5 小时. 随后用含水碳酸氢钠洗涤有机溶液, 随后用水洗涤, 经干燥和蒸发得到橙色固体. 由 3:1 的乙酸乙酯: 氯仿中重结晶得到 2-氯-(2', 2'-二甲基丙酰胺基)-N, N-二甲基苯甲酰胺灰白色结晶固体 (1.027g), m.p. 202~203℃.

NMR (CDCl_3 , 270MHz) δ : 1.32 (9H, s), 2.86 (3H, s), 3.13 (3H, s), 7.16 (1H, d), 7.34 (1H, d), 7.68 (1H, s), 7.72 (1H, bs). IR (石蜡糊): 3340, 1690, 1630 cm^{-1} .

实施例 2

本实施例说明 2-氯-4-(2'-甲基丙酰胺基)-N, N-二乙基苯甲酰胺 (表 1 化合物 NO.1) 的制备.

步骤 1

2-氯-4-(2'-甲基丙酰胺基) 苯甲酸的制备.

将 4-氨基-2-氯苯甲酸在水 (60ml) 和 1, 2-二甲氧基乙烷 (25ml) 中与碳酸氢钠 (5.04g) 一起搅拌, 将棕色悬浮液冷至 0~5℃. 在 10 分钟内, 在强力的搅拌下逐滴加入 2-甲基丙酰氯 (4.26g), 然后将混合物在 0~10℃ 下搅拌 2 小时. 将混合物倒入 2M 盐酸中, 浅棕色沉淀物用水洗涤经过滤和干燥得到的 2-氯-4-(2'-甲基丙酰胺基) 苯甲酸浅棕色结晶固体 (6.30g), m.p: 206~209℃.

NMR (d_6 -DMSO, 270MHz) δ : 1.05 (6H, d), 2.53 (1H, 七重峰), 7.51 (1H, dd), 7.78 (1H, d), 7.86 (1H, s), 10.19 (1H, s), 14-12 (1H, 很宽单峰). IR (石蜡糊): 3320, 1705, 1670 cm^{-1} .

步骤 2

2-氯-4-(2'-甲基丙酰胺基)-苯甲酰氯的制

备.

将在无水 THF (5ml) 中的草酰氯 (0.63g) 在室温下, 在 5 分钟内逐滴加入在无水 THF (5ml) 中的 2-氯-4-(2'-甲基丙酰胺基) 苯甲酸 (1.0g) 中. 滴加完成后, 加入无水 DMF (1 滴), 引起强烈的沸腾和略微的温度上升. 搅拌 4 小时后, 再加入 1 滴 DMF, 蒸发出 THF 得到 2-氯-4-(2'-甲基丙酰胺基) 苯甲酰氯粘稠的棕色胶体, 它无需进一步提纯即可使用. IR (液体薄膜): 3320, 3260, 3160, 3070, 1780, 1710, 1680, cm^{-1} .

步骤 3

2-氯-4-(2'-甲基丙酰胺基)-N, N-二乙基苯甲酰胺的制备.

将上述反应得到的在无水 THF (10ml) 中的粗的 2-氯-4-(2'-甲基丙酰胺基) 苯甲酰氯在 0~5℃ 下, 在搅拌下于 10~15 分钟内滴加在无水 THF (10ml) 的二乙胺 (1.46g) 溶液中. 在 0~10℃ 下搅拌后, 反应混合物在室温下静置过夜, 随后倒入凉水中, 用乙酸乙酯萃取. 将萃取液干燥和蒸发后得到粘稠胶体, 胶体经缓慢结晶. 随后在乙酸乙酯中重结晶得到 2-氯-4-(2'-甲基丙酰胺基)-N, N-二乙基苯甲酰胺的白色结晶固体 (0.507g)

NMR (CDCl_3 , 270MHz) δ : 1.04 (3H, t), 1.21 (6H, d), 1.26 (3H, t), 2.58 (1H, 七重峰), 3.15 (2H, q), 3.39 (1H, bm), 3.74 (1H, bm), 7.04 (1H, d), 7.30 (1H, dd), 7.51 (1H, s), 8.58 (1H, bs), IR 石蜡糊: 3300, 3250, 3165, 1685 cm^{-1} .

实施例 3

本实施例说明 1-[3'-氯-4'-(N, N-二甲基氨基甲酰基) 苯基]-3, 3-二甲基氮杂环丁-2-酮 (表 1 化合物 NO.11) 的制备.

步骤 1

2-氯-4-(3'-氯-2', 2'-二甲基丙酰胺基)-N, N-二甲基苯甲酰胺的制备.

在保持温度低于 10℃ 的条件下, 将 3-氯-2, 2-二甲基丙酰氯 (1.86g), 于 5 分钟内, 搅拌下, 逐滴加入悬浮在无水二氯甲烷 (40ml) 和无水三乙胺 (1.21g) 中的 4-氨基-2-氯-N, N-二甲基苯甲酰胺 (2.00g) 中. 搅拌 1 小时后, 升

至室温,加入二氯甲烷(40ml),溶液依次用2M盐酸、饱和含水碳酸氢钠和饱和盐水洗涤。随后将溶液干燥和蒸发,得到粘性黄色固体,该固体在乙酸乙酯/氯仿中重结晶后,得到2-氯-4-(3'-氯-2',2'-二甲基丙酰胺基)-N,N-二甲基苯甲酰胺白色结晶固体(2.349g), m.p.179—181℃ NMR (CDCl₃, 270MHz) δ : 1.42 (6H, s), 2.86 (3H, s), 3.14 (3H, s), 3.73 (2H, s), 7.06 (1H, d) 7.26 (1H, dd), 7.50 (1H, s), 8.48 (1H, bs), IR(石蜡糊): 3310, 1670, 1620cm⁻¹。

步骤2

1-[3'-氯-4'-(N,N-二甲基氨基甲酰基)苯基]-3,3-二甲基氮杂环丁-2-酮。

将氢氧化钠(4.00g)和溴化四丁铵(0.10g)的水溶液(10ml)添加到2-氯-4-(3'-氯-2',2'-二甲基丙酰胺基)-N,N-二甲基苯甲酰胺(1g)在二氯甲烷(10ml)中的悬浮液中,然后,在室温下搅拌两相系统一小时。再加入水(10ml)和二氯甲烷(10ml),并用盐水洗涤全部二氯甲烷层,经干燥、蒸发后,得到浅黄色固体。将其从乙酸乙酯/己烷中重结晶后,得到1-[3'-氯-4'-(N,N-二甲基氨基甲酰基)苯基]-3,3-二甲基氮杂环丁-2-酮白色结晶固体(0.516g), m.p.122~123℃。

NMR (CDCl₃, 270MHz) δ : 1.42 (6H, s), 2.87 (3H, s), 3.13 (3H, s), 3.46 (2H, s), 7.27 (2H, t), 7.39 (1H, s)。

IR(石蜡糊): 3600~3100, 1740, 1625cm⁻¹。

实施例4

本实施例说明了2-甲氧基-4-(2',2'-二甲基丙酰胺基)-N,N-二甲基苯甲酰胺的制备(表II中的NO.1化合物)。

步骤1

2-甲氧基-4-(2',2'-二甲基丙酰胺基)-苯甲酸甲酯的制备。

将2-甲氧基-4-氨基苯甲酸甲酯(3.03g)和三乙胺(1.83g),在0~5℃下,于无水二氯甲烷(50ml)中搅拌。向此溶液中滴加2,2-二甲基丙酰氯(6.07g)在无水二氯甲烷(10ml)中的溶液。添加完成后,搅拌混合物,并在室温下过夜,

而后,倾入稀盐酸中。分离出有机层,用稀碳酸氢钠水溶液洗涤,再用水洗涤,经干燥和蒸发后得到结晶的油。与己烷一起加热后,过滤产物,得到白色固体(3.61g)。

NMR (CDCl₃, 270MHz) δ : 1.33 (9H, s), 3.86 (3H, s), 3.94 (3H, s), 6.79 (1H, dd), 7.45 (1H, s), 7.79 (1H, d), 7.82 (1H, d)。

步骤2

2-甲氧基-4-(2',2'-二甲基丙酰胺基)-苯甲酸的制备。

将2-甲氧基-4-(2',2'-二甲基丙酰胺基)-苯甲酸甲酯(2.98g)与在甲醇(50ml)中的氢氧化钾(0.725g)在室温下一起搅拌3小时,然后,回流8小时,再倾入水中,混合物用乙酸乙酯萃取,而后用盐酸酸化,酸化部分用乙酸乙酯萃取,萃取物经干燥、蒸发后得到固体产物(1.24g)。

NMR (CDCl₃, 270MHz) δ : 1.36 (9H, s), 4.10 (3H, s), 6.78 (1H, dd), 8.10 (2H, m), 10.61 (1H, s)。

步骤3

2-甲氧基-4-(2',2'-二甲基丙酰胺基)-苯甲酰氯的制备。

向在无水乙醚(25ml)中不断搅拌着的2-甲氧基-4-(2',2'-二甲基丙酰胺基)-苯甲酸(1.04g)中,在室温下,滴加带有微量DMF的乙二酰氯(1.4g)无水乙醚溶液(5ml)。添加完成后,将混合物搅拌4小时,并放置过夜。加入一些二氯甲烷,蒸发混合物得到酰基氯黄色固体(1.12g)。

步骤4

2-甲氧基-4-(2',2'-二甲基丙酰胺基)-N,N-二甲基苯甲酰胺的制备。

将无水THF(10ml)中的2-甲氧基-4-(2',2'-二甲基丙酰胺基)-苯甲酰氯(1.12g)溶液在30分钟内,0~5℃下,滴加到二甲胺(1.17g)的40%含水溶液)在THF(15ml)的搅拌液中。添加完后,该溶液在5~10℃下搅拌一小时,在室温下放置过夜,倾入水中,并用乙酸乙酯萃取。萃取物经干燥、蒸发后,得到黄色固体产物(0.889g) m.p.143~144℃。

NMR (CDCl₃, 270MHz) δ : 1.33 (9H,

25

s), 2.85 (3H, s), 3.11 (3H, s), 6.75 (1H, dd), 7.15 (1H, d), 7.48 (1H, s), 7.65 (1H, d).

实施例 5

本实施例说明了 2-三氟甲基-4-(2', 2'-二甲基丙酰胺基)-N, N-二甲基苯甲酰胺的制备 (表 II 中的 NO.7 化合物)。

步骤 1

2-三氟甲基-4-(2', 2'-二甲基丙酰胺基)-苯基氰的制备。

在 0~5℃ 下, 将 2, 2-二甲基丙酰氯 (3.79g) 的无水二氯甲烷 (5ml) 中的溶液, 缓慢地滴加到 4-氰基-3-三氟甲基苯胺 (3.02g) 和三乙胺 (3.34g) 在无水二氯甲烷 (50ml) 中的溶液中。添加完后, 在室温下搅拌混合物 1.5 小时, 然后, 倒入稀盐酸中。用稀的碳酸氢钠水溶液洗涤有机馏分, 继而用水洗涤, 最后经干燥和蒸发, 得到橙色固体。将该固体重结晶后, 得到黄色粉末产物。

NMR (CDCl₃, 270MHz) δ : 1.35 (9H, s), 7.61 (1H, s), 7.78 (1H, d), 7.93 (1H, dd), 8.03 (1H, d)。

步骤 2

2-三氟甲基-4-(2', 2'-二甲基丙酰胺基)苯甲酰胺的制备。

将过氧化氢 (85ml 的 30% 水溶液) 和氢氧化钠 (8.5ml 的 20% 水溶液) 加到 2-三氟甲基-4-(2', 2'-二甲基丙酰胺基)苯基氰 (5.03g) 的乙醇 (140ml) 溶液中, 并且在室温下搅拌反应混合物 5 天, 在此期间另加入乙醇 (100ml)。随后, 反应物在 50℃ 下加热 24 小时后, 倒入水中, 并用乙酸乙酯萃取。有机层经干燥、蒸发, 得到油状物, 将其在硅胶上进行闪蒸色谱分离, 得到所需产物 (2.89g)。

NMR (CDCl₃, 270MHz) δ : 1.35 (9H, s), 5.80 (2H, bs), 7.54 (1H, s), 7.59 (1H, d), 7.82 (1H, dd), 7.90 (1H, d)。

步骤 3

2-三氟甲基-4-(2', 2'-二甲基丙酰胺基)苯甲酸的制备。

在 -5~0℃ 下, 将浓盐酸 (15ml) 加到 2-三氟甲基-4-(2', 2'-二甲基丙酰胺基)苯甲酰胺

26

(2.35g) 的冰醋酸 (35ml) 液体中。然后, 将亚硝酸钠 (1.807g) 在水 (10ml) 中的溶液滴加到混合物中, 并在 -5~0℃ 下搅拌 1 小时。加热到室温后, 搅拌反应物 24 小时, 倒入水中并用二氯甲烷萃取。用稀的氢氧化钠水溶液洗涤二氯甲烷部分, 再用稀盐酸酸化碱层。用二氯甲烷萃取酸化层, 有机层经干燥、蒸发得到需要的酸 (白色固体 (0.926g))。

NMR (CDCl₃, 270MHz) δ : 1.0 (9H, s), 7.79 (1H, d), 8.0 (1H, dd), 8.19 (1H, d), 9.69 (1H, s)。

步骤 4

2-三氟甲基-4-(2', 2'-二甲基丙酰胺基)-N, N-二甲基苯甲酰胺的制备。

在室温下, 将草酰氯 (0.64g) 的无水乙醚溶液 (7ml) 在不断搅拌下, 滴加到 2-三氟甲基-4-(2', 2'-二甲基丙酰胺基)-苯甲酸 (0.926g) 的无水乙醚液 (40ml) 中。在添加中滴入一滴 DMF 溶液。2 小时后, 再加入草酰氯 (0.257g), 进一步搅拌反应物 2 小时, 然后, 从沉淀物中倾析出有机溶液, 经蒸发, 得到 2-三氟甲基-4-(2', 2'-二甲基丙酰胺基)-苯甲酰氯 (液体) (1.136g), 该产物不用提纯即可使用。

将酰基氯 (1.136g) 的无水 THF (10ml) 溶液在不断搅拌下, 于 30 分钟内, 0~5℃ 下滴加到二甲胺 (1.0g 的 40% 水溶液) 的 THF (15ml) 溶液中。使反应升至室温并静置 2½ 天, 然后倾入水中, 并用乙酸乙酯萃取。用碳酸氢钠水溶液洗涤乙酸乙酯部分, 接着用稀盐酸, 再用水洗涤。干燥后, 蒸发有机溶液, 得到 2-三氟甲基-4-(2', 2'-二甲基丙酰胺基)-N, N-二甲基苯甲酰胺白色固体 (0.576g), m.p. 198.7~199.6℃。

NMR (CDCl₃, 270MHz) δ : 1.35 (9H, s), 2.80 (3H, s), 3.12 (3H, s), 7.22 (1H, d), 7.72 (1H, s), 7.75 (1H, dd), 7.85 (1H, d)。

实施例 6

本实施例说明了 2, 3, 5, 6-四氟-4-(2', 2'-二甲基丙酰胺基)-N, N-二甲基苯甲酰胺的制备 (表 II 中的 NO.6 化合物)。

步骤 1

2, 3, 5, 6-四氟-4-(2', 2'-二甲基丙酰胺

基)-苯甲酸甲酯的制备。

在室温下,将 2, 3, 5, 6-四氟-4-氨基苯甲酸甲酯(1.887g)的无水 THF (5ml) 溶液加入氢氧化钠 (0.764g 的 55%油中分散液) 在无水 THF (70ml) 中的搅拌的悬浮液中。在泡腾完全后,在冷却条件下,缓慢地滴加 2, 2-二甲基丙酰氯 (1.127g) 的无水 THF (5ml) 溶液。反应物在 10℃ 下搅拌 1 小时,然后,倒入水中,并用乙酸乙酯萃取。乙酸乙酯部分用稀盐酸和稀碳酸氢钠水溶液洗涤,干燥和蒸发后,得到白色固体产物 (2.44g)。

NMR (CDCl₃, 270MHz) δ : 1.36 (9H, s), 3.97 (3H, s), 7.05 (1H, s)。

步骤 2

2, 3, 5, 6-四氟-4- (2', 2'-二甲基丙酰胺基)-苯甲酸的制备。

2, 3, 5, 6-四氟-4- (2', 2'-二甲基丙酰胺基)-苯甲酸甲酯 (1.83g) 与氢氧化钾 (0.669g), 溶解在微量水中) 在二甲氧基乙烷 (DME) (60ml) 中一起搅拌,过夜,然后倒入水中。混合物用乙酸乙酯萃取。将水相酸化,并用乙酸乙酯萃取,将乙酸乙酯萃取物干燥、蒸发后,得到酸,它是浅黄色固体 (1.538g)。

NMR (CDCl₃, 270MHz) δ : 1.19 (9H, s), 9.65 (1H, s)。

步骤 3

2, 3, 5, 6-四氟-4- (2', 2'-二甲基丙酰胺基)-N, N-二甲基苯甲酰胺的制备。

在不断搅拌下,将乙酰氯 (1.00g) 的无水乙醚 (5ml) 溶液滴加入 2, 3, 5, 6-四氟-4- (2', 2'-二甲基丙酰胺基)-苯甲酸 (1.47g) 的无水乙醚 (35ml) 溶液中,并向其中加入 1 滴 DMF。在室温下,搅拌 2 小时后,醚溶液从不溶物质倾析出来,并且蒸发得到酰基氯油状物 (1.494g),该产物不用提纯即可使用。

在 0~5℃ 下,将酰基氯 (1.494g) 的无水 THF (10ml) 溶液于 30 分钟内,缓慢地滴加到二甲胺 (1.363g) 的 THF (10ml) 溶液中。在 10℃ 下,搅拌 1.5 小时后,反应混合物倾入到水中,并用乙酸乙醇萃取。用碳酸氢钠水溶液洗涤萃取物,然后用稀盐酸洗涤,经干燥和蒸发,得到白色粉末状固体产物 (1.279g), m.p.187~189℃。

NMR (CDCl₃, 270MHz) δ : 1.35 (9H, s), 2.97 (3H, s), 3.17 (3H, s), 7.82 (1H, s)。

实施例 7

本实施例说明了 2-氯-4- (2'-氯-2'-甲基丙酰胺基)-N, N-二甲基苯甲酰胺的制备 (表 I 的化合物 NO.38)。

将在乙腈 (5ml) 中的四氟硼酸银 (0.60g) 加到 2-氯-4- (2'-溴-2'-甲基丙酰胺基)-N, N-二甲基苯甲酰胺 (1.065g) 的乙腈 (150ml) 溶液中,反应混合物在氮气中,避光条件下,搅拌 6.5 小时。加入乙酸乙酯,并用硅藻土过滤溶液,而后蒸发。将残余物再次溶解在乙酸乙酯中,并用硅藻土过滤。蒸发。残余物用 HPLC (洗脱液二氯甲烷: 乙腈, 2:1) 提纯,得到白色结晶状固体产物 (0.319g), m.p.125~128℃。

NMR (CDCl₃, 270MHz) δ : 1.67 (6H, d), 2.87 (3H, s), 3.13 (3H, s), 7.27 (1H, d), 7.45 (1H, dd), 7.80 (1H, d), 8.18 (1H, d)。

实施例 8

本实施例说明了 2-氯-4- (3'-氟-2', 2'-二甲基丙酰胺基)-N, N-二甲基苯甲酰胺的制备 (表 I 的化合物 42)。

步骤 1

2-氯-4- (3'-乙酰基-2', 2'-二甲基丙酰胺基)-N, N-二甲基苯甲酰胺的制备。

在 0~5℃ 下,将 3-乙酰基-2, 2-二甲基丙酰氯 (7.84g) 加到 4-氨基-2-氯-N, N-二甲基苯甲酰胺 (5.88g) 和三乙胺 (5.99g) 在无水二氯甲烷 (15ml) 中的搅拌溶液中。在搅拌 30 分钟后,反应混合物用稀的碳酸氢钠水溶液、稀氢氧化钠、稀盐酸洗涤,而后用水洗涤。有机层经干燥、蒸发后得到橙色固体,它用己烷研制后得到需要的产物 (9.08g), m.p.117~120℃。

NMR (CDCl₃, 270MHz) δ : 1.33 (6H, s), 2.10 (3H, s), 2.86 (3H, s), 3.13 (3H, s), 4.20 (2H, s), 7.11 (1H, d), 7.29 (1H, dd), 7.60 (1H, d), 8.21 (1H, s)。

IR (石蜡糊): 1740, 1680, 1630cm⁻¹

步骤 2

2-氯-4- (3'-羟基-2', 2'-二甲基丙酰胺基)-N, N-二甲基苯甲酰胺的制备。

基)-N, N-二甲基苯甲酰胺的制备。

在室温下, 将 2-氯-4-(3'-乙酰基-2', 2'-二甲基丙酰胺基)-N, N-二甲基苯甲酰胺 (8.14g) 在含有氢氧化钾 (2.68g) 的甲醇 (100ml) 中搅拌 2 小时。蒸发出甲醇, 残余物用乙酸乙酯萃取。干燥乙酸乙酯, 并蒸发得到所需的产物 (5.03g), m.p.137~139℃。

NMR (CDCl₃, 270MHz) δ : 1.17 (6H, s), 2.89 (3H, s) 3.15 (3H, s), 3.56 (3H, d), 5.12 (1H, t), 7.17 (1H, d), 7.30 (1H, dd), 7.69 (1H, d), 9.49 (1H, s)

步骤 3

2-氯-4-(3'-氟-2', 2'-二甲基丙酰胺基)-N, N-二甲基苯甲酰胺的制备。

在-70℃下, 将 2-氯-4-(3'-羟基-2', 2'-二甲基丙酰胺基)-N, N-二甲基苯甲酰胺 (1.008g) 的无水二氯甲烷 (40ml) 的溶液, 在 3 小时内滴加到二乙氨基硫三氟化物 (DAST) (0.68g) 的无水二氯甲烷 (20ml) 的溶液中。在半小时后, 再加入一定量的 DAST (0.128g), 并在-70℃下, 将溶液搅拌 1/2 小时, 而后, 加热到室温过夜。用水洗涤反应混合物, 干燥和蒸发得到泡沫产物。再用乙烷研制后得到所需的产物 (浅橙色粉末) (0.269g), m.p.152~4℃。

NMR (CDCl₃, 270MHz) δ : 1.32 (6H, d), 2.86 (3H, s), 3.12 (3H, s), 4.48 (2H, d), 7.23 (1H, d), 7.39 (1H, dd), 7.75 (1H, d), 7.77 (1H, s)。

实施例 9

本实施例说明了 2-氯-4-(3'-甲氧基-2', 2'-二甲基丙酰胺基)-N, N-二甲基苯甲酰胺的制备 (表 I 的化合物 40)。

在 0℃下, 将氧化钡 (2.608g) 和氢氧化钡 (0.540g) 加到 2-氯-4-(3'-羟基-2', 2'-二甲基丙酰胺基)-N, N-二甲基苯甲酰胺 (0.510g) 的 DMF (20ml) 的溶液中。在 0℃下, 搅拌 15 分钟后, 滴加甲基碘 (3.64g)。在 2 小时内使之升到室温后, 将二氯甲烷加入到反应物中, 然后, 用硅藻土过滤混合物, 有机部分经干燥、蒸发, 得到流动的液体, 将其用 HPLC 提纯 (洗脱液: 乙酸乙酯) 后, 得到所需的固体产物 (0.101g), m.p.101~103℃。

NMR (CDCl₃, 270MHz) δ : 1.24 (6H, s), 2.86 (3H, s), 3.12 (3H, s), 3.43 (2H, s) 3.51 (3H, s) 7.21 (1H, d), 7.39 (1H, dd), 7.75 (1H, d), 9.05 (1H, s)。

实施例 10

本实施例说明了 2-氯-4-(2', 2'-二甲基-硫代丙酰胺基)-N, N-二甲基-硫代-苯甲酰胺和 2-氯-4-(2', 2'-二甲基丙酰胺基)-N, N-二甲基-硫代苯甲酰胺的制备 (分别为表 III 中的化合物 3 和 1)。

在室温下, 将 2-氯-4-(2', 2'-二甲基丙酰胺基)-N, N-二甲基苯甲酰胺 (1.00g) 悬浮在无水甲苯 (10ml) 中, 并且在 5 分钟内, 分小批加入 Lawesson 试剂 (0.73g)。将悬浮液回流 1 小时后, 得到清沏的溶液, 然后, 蒸发出甲苯, 得到粘性胶体, 将其在硅胶上进行色谱分离 (洗脱液: 二氯甲烷), 最后得到二种产物:

1.2-氯-4-(2', 2'-二甲基硫代丙酰胺基)-N, N-二甲基-硫代苯甲酰胺 (0.104g), m.p.154~156℃。

NMR (CDCl₃, 270MHz) δ : 1.47 (9H, s), 3.14 (3H, s), 3.60 (3H, s), 7.29 (1H, d), 7.52 (1H, dd), 7.82 (1H, s), 8.85 (1H, bs)。

2.2-氯-4-(2', 2'-二甲基丙酰胺基)-N, N-二甲基-硫代苯甲酰胺 (0.475g), m.p.164~167℃。

NMR (CDCl₃, 270MHz) δ : 1.31 (9H, s), 3.11 (3H, s), 3.58 (3H, s), 7.25 (1H, d), 7.33 (1H, dd), 7.38 (1H, bs), 7.47 (1H, s)。

实施例 11

本实施例说明了 2-氯-4-(2', 2'-二甲基-硫代丙酰胺基)-N, N-二甲基苯甲酰胺的制备 (表 3 的化合物 2)。

步骤 1

2-氯-4-N, N-二甲基氨甲酰基苯基异硫氰酸酯的制备。

在室温下, 将二氯硫化碳 (1.15g) 在 3 分钟内滴加到悬浮在水中的搅拌的碳酸氢钠 (1.68g) 溶液中。然后, 在 20 分钟内, 将 4-氨基-2-氯-N, N-二甲基苯甲酰胺 (1.00g) 分批加入上述

溶液中, 温度保持在 20~25℃。在 15 分钟后, 用二氯甲烷萃取褐色的悬浮液, 有机层经干燥、蒸发, 得到橙—黄色固体的所需产物 (1.18g), 它不用进一步提纯即可使用。

NMR (CDCl₃, 270MHz) δ : 2.86 (3H, s), 3.13 (3H, s), 7.17 (1H, dd), 7.26 (1H, s), 7.28 (1H, d)。

IR (石蜡糊): 2140—2080 (bs), 1630cm⁻¹。

步骤 2

2-氯-4-(2', 2'-二甲基-硫代丙酰胺基)-N, N-二甲基苯甲酰胺的制备。

在氮气中, -70℃ 条件下, 将叔丁基锂 (3.2ml 的 1.7M 的戊烷溶液) 在 20 分钟内, 加入 3-氯-4-N, N-二甲基氨基甲酰基苯基异硫氰酸酯 (1.17g) 的 THF 搅拌溶液中。在同一温度下搅拌 20 分钟后, 小心地加入水, 接着加入浓盐酸。混合物用二氯甲烷萃取, 然后, 干燥、蒸发, 得到粘性褐色固体 (1.23g)。用 HPLC (洗脱液: 乙酸乙酯) 提纯, 得到黄色胶体 (0.099g)。用乙醚/甲苯研制后得到所需黄色固体产物, m.p.120℃ (分解)。

NMR (CDCl₃, 270MHz) δ : 1.66 (9H, s), 2.88 (3H, s), 3.14 (3H, s), 7.25 (1H, d), 7.45 (1H, dd), 7.64 (1H, d), 8.82 (1H, bs)。

实施例 12

本实施例说明了 2-氯-4-(2', 2'-二甲基戊-4'-炔酰氨基)-N, N-二甲基-苯甲酰胺 (表 I 化合物 66) 的制备。

步骤 1

2, 2-二甲基戊-4-炔酸乙酯的制备。

在氮气中并将温度保持在 -60℃ 以下的条件下, 将二异丙基氨基化锂 (13.7ml 在环己烷中的单一 THF 配合物的 1.5M 溶液) 在 20 分钟内, 滴加到异丁酸乙酯 (2.38g) 的无水 THF (10ml) 溶液中。1 小时后, 向其中滴加炔丙基溴 (2.45g) 的无水 THF (5ml) 溶液, 同时保持温度低于 -60℃。在 2 小时之内, 使反应物升至室温。然后, 倾入水中并用乙酸乙酯萃取, 乙酸乙酯部分经干燥、蒸发, 得到橙褐色液体, 将其蒸馏后 (Kugelrohr, 115℃ / 60mm) 得到所需产物

(1.39g)。

NMR (CDCl₃, 270MHz) δ : 1.19 (3H, t), 1.21 (6H, s), 1.93 (1H, t), 2.38 (2H, d), 4.08 (2H, q)。

步骤 2

2, 2-二甲基戊-4-炔酸的制备

在 40℃ 下, 将 2, 2-二甲基戊-4-炔酸乙酯 (1.39g) 与氢氧化钾 (1.07g) 在甲醇 (20ml) 中一起搅拌 7 $\frac{1}{2}$ 小时。而后, 放置过夜。将反应物倒入水中, 并用乙酸乙酯洗涤。将水层酸化后, 用乙酸乙酯萃取, 然后干燥、蒸发, 得到所需的酸 (液体) (1.05g)。

NMR (CDCl₃, 270MHz) δ : 1.32 (6H, s), 2.04 (1H, t), 2.47 (2H, d)。

IR (液膜): 3300, 3000~2500, 1720cm⁻¹。

步骤 3

2-氯-4-(2', 2'-二甲基-戊-4-炔酰氨基)-N, N-二甲基苯甲酰胺的制备。

在室温下, 不断搅拌 2, 2-二甲基戊-4-炔酸在乙醚 (15ml) 中的溶液, 同时加入草酰氯 (1.53g) 的无水乙醚 (5ml) 溶液, 并不断地加以搅拌。添加完毕后, 将混合物搅拌 1 $\frac{1}{2}$ 小时。

倾析混合物并蒸发掉醚后, 得到浅色液体的酰基氯 (0.417g), 它不用进一步提纯即可使用。

在 0—5℃ 下, 向 4-氨基-2-氯-N, N-二甲基苯甲酰胺 (0.524g) 和三乙胺 (0.534g) 的二氯甲烷搅拌液中加入 2, 2-二甲基戊-4-炔羧酸氯化物 (0.417g)。在搅拌 1 $\frac{1}{2}$ 小时后, 反应混合物用稀盐酸、碳酸氢钠水溶液和水洗涤。二氯甲烷溶液经干燥和蒸发后, 得到泡沫产物, 将其结晶, 得到浅橙色固体产物 (0.606g), m.p.154~5℃。

NMR (CDCl₃, 270MHz) δ : 1.40 (6H, s), 2.17 (1H, t), 2.52 (2H, d), 2.87 (3H, s), 3.13 (3H, s), 7.05 (1H, d), 7.33 (1H, dd), 7.64 (1H, d)。

以下是用于农业和园艺方面的用本发明化合物进行配制而得到的组合物的实施例。这些组合物构成本发明的另一方面。百分数均为按重量计。

实施例 13

通过混合和搅拌以下组分使之全部溶解来制备可乳化的浓缩物。

表 1 化合物 NO.1

10%

33

苜醇	30%
十二烷基苯磺酸钙	5%
壬基酚乙氧基化物(13mole 环氧乙烷)	10%
烷基苯	45%

实施例 14

将活性组分溶解在二氯甲烷中，并把得到的液体喷洒在硅镁白土上，然后，蒸发出溶剂得到粒状组合物。

表 1 化合物 NO.2	5%
硅镁白土颗粒	95%

实施例 15

通过研磨和混合以下三种组分来制备用于种子包层的组合物。

表 1 化合物 NO.3	50%
矿物油	2%
陶 土	48%

实施例 16

通过将以下活性组分与滑石研磨和混合来制备可粉化的组合物。

表 1 化合物 NO.4	5%
滑石	95%

实施例 17

通过球磨以下组分，与水形成研碎的混合物的含水悬浮液来制备悬浮浓缩液。

表 1 化合物 NO.5	40%
木素磺酸钠	10%
膨润土	1%
水	49%

该配制物可以稀释到水中后喷洒，或直接施用于种子。

实施例 18

通过混合和研磨以下组分，直到它们完全混合来制备可湿粉配制物。

表 1 化合物 NO.6	25%
十二烷基硫酸钠	2%
木素磺酸钠	5%
二氧化硅	25%
陶土	43%

实施例 19

化合物用于试验抵抗植物的各种叶片霉菌病，其实验的技术如下。

将植物生长在装有 John Innes 的混料 (NO.1

34

或 2) 的直径 4cm 的小钵中。试验化合物可通过与含水 Dispersol T 研磨进行配制，或作为丙酮或丙酮/乙醇溶液配制，它们在使用前直接稀释至所需浓度。对于叶片病可将配制物 (100ppm 活性组分) 喷洒在叶子上，和施用于土壤中的植物根部。喷洒至使之含有最大的保持量，并且，在干燥土壤中，根部浸透的最终浓度约为 40ppma.i. 若对谷类进行喷洒，施用 Tween20 的最终浓度为 0.05%。

对于大多数试验，植物在与病菌接种前 1 或 2 天将化合物施用于土壤 (根部) 和叶子上。而对麦类白粉病的试验是个例外，它在处理前 24 小时进行作物的接种。通过喷洒把叶片病菌以孢子悬浮在试验植物的叶子上。为了评价效果，在接种后，把植物置于适当环境中，使其感染，直到发展成病菌。根据病菌和环境，接种和评价之间的周期可以在 4 到 14 天之间。

由以下分级记录病菌的对照值：

4 = 无病菌

3 = 痕量—5% 的病菌在未处理的植物上

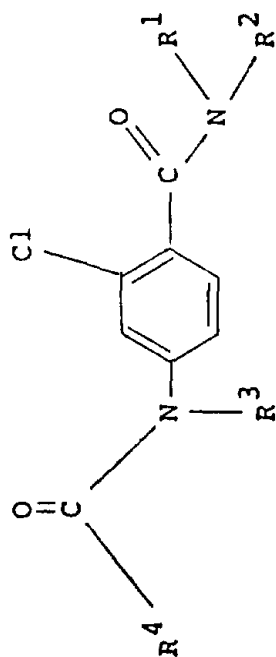
2 = 6~25% 的病菌在未处理的植物上

1 = 26~59% 的病菌在未处理的植物上

0 = 60~100% 的病菌在未处理的植物上

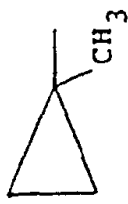
其结果示于表 IV、V 和 VI 上。(表见文后)

表 I



化合物 No.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	熔点 (°C)
1	CH ₃	CH ₃	H	(CH ₃) ₂ CH	182-184
2	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	(CH ₃) ₂ CH	154-157
3	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -	-(CH ₂) ₂ -	H	(CH ₃) ₂ CH	180-182
4	-(CH ₂) ₅ -	-(CH ₂) ₅ -	H	(CH ₃) ₂ CH	182-184
5	CH ₃	CH ₃	H	(CH ₃) ₃ C	202-203
6	CH ₃	CH ₃	H		179-180
7	C ₂ H ₅	H	H	(CH ₃) ₂ CH	189-190
8	H	C ₆ H ₅	H	(CH ₃) ₂ CH	223-224

表 I (续)

化合物 No.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	熔点 (°C)
9	CH ₃	CH ₃	H	Cl ₃ C	185-186
10	CH ₃	CH ₃	H	ClCH ₂ (CH ₃) ₂ C	179-181
11*	CH ₃	CH ₃	-CH ₂ -C(CH ₃) ₂ -		122-123
12	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃ S(CH ₃)CH	158-161
13	CH ₃	CH ₃	H		155-156
14	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃ CH ₂ (CH ₃) ₂ C	155-156
15	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃ CH ₂ CH ₂ (CH ₃) ₂ C	125-126
16	CH ₃	CH ₃	H	Br(CH ₃) ₂ C	181.5-182

* 化合物 NO 11 的结构式

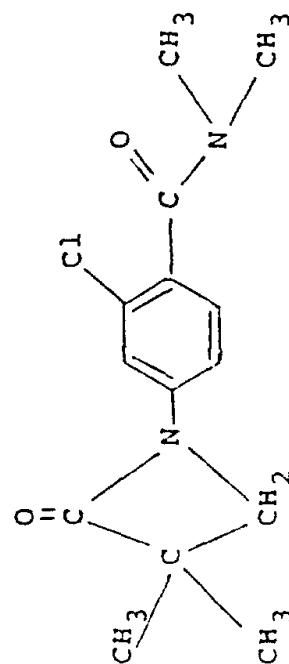


表 I (续)

化合物 No.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	熔点 (°C)
17	CH ₃	CH ₃	H	Cl(CH ₃) ₂ C	168-169
18	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂ =CHCH ₂ (CH ₃) ₂ C	120-121.5
19	CH ₃	CH ₃	H	(Cl) ₂ CH(CH ₃) ₂ C	180-181
20	CH ₃	CH ₃	H	(CH ₃) ₃ CO	206-207
21	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃ O(CH ₃) ₂ C	141-143
22	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃ S(CH ₃) ₂ C	133.5-135
23	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃ SO ₂ (CH ₃) ₂ C	169-170
24	CH ₃	CH ₃	H	(CH ₃) ₂ N	125-126
25	CH ₃	CH ₃	H	(CH ₃) ₃ CCH ₂	194-195.5
26	CH ₃	CH ₃	H	HC≡C(CH ₃) ₂ C	179-181
27	CH ₃	CH ₃	H	BrCH ₂ (Br) ₂ C	192.5-193.3
28	CH ₃	CH ₃	H	BrCH ₂ (Br)(CH ₃)C	190
29	CH ₃	CH ₃ CH ₂	H	(CH ₃) ₃ C	151-153
30	CH ₃ CH ₂	CH ₃ CH ₂	H	(CH ₃) ₃ C	161-163

表 I (续)

化合物 No.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	熔点 (°C)
31	CH ₃	(CH ₃) ₂ CH	H	(CH ₃) ₃ C	139-141
32	-(CH ₂) ₄ -		H	(CH ₃) ₃ C	173-174
33	-(CH ₂) ₃ -		H	(CH ₃) ₃ C	185-187
34	CH ₃	CH ₃ CH ₂ CH ₂	H	(CH ₃) ₃ C	175-176
35	CH ₃	CH ₃ O	H	(CH ₃) ₃ C	Oil
36	CH ₃	CH ₃	H	(Cl) ₂ (CH ₃)C	154.5-156.5
37	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃ ON=C CN	128-129
38	CH ₃	CH ₃	H	F(CH ₃) ₂ C	125-128
39	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂ =CH(CH ₃) ₂ C	137-139
40	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃ OCH ₂ (CH ₃) ₂ C	101-103
41	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃ SCH ₂ (CH ₃) ₂ C	
42	CH ₃	CH ₃	H	FCH ₂ (CH ₃) ₂ C	152-154
43	CH ₃	CH ₃	H	F ₂ CH(CH ₃) ₂ C	
44	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃ CH=CH(CH ₃) ₂ C	

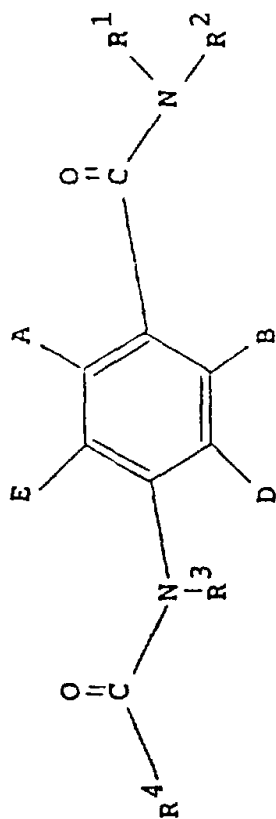
表 I (续)

化合物 No.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	熔点(°C)
45	CH ₃	CH ₃ CH ₂	H	Cl(CH ₃) ₂ C	108-111
46	CH ₃	CH ₃ CH ₂	H	Br(CH ₃) ₂ C	133-135
47	CH ₃	CH ₃ CH ₂	H	F(CH ₃) ₂ C	oil
48	CH ₃	CH ₃ CH ₂	H	CH ₃ O(CH ₃) ₂ C	136-138
49	CH ₃	CH ₃ CH ₂	H	ClCH ₂ (CH ₃) ₂ C	
50	CH ₃	CH ₃ CH ₂	H	(CH ₃) ₂ CH	
51	CH ₃	CH ₃ CH ₂	H		
52	CH ₃	CH ₃ CH ₂	H	CH ₃ CH ₂ (CH ₃) ₂ C	130-132
53	CH ₃	CH ₃ CH ₂	-CH ₂ -C(CH ₃) ₂ -		
54	CH ₃	CH ₃ CH ₂	H	(CH ₃) ₂ N	
55	CH ₃	CH ₃ CH ₂	H	CH ₂ =CHCH ₂ (CH ₃) ₂ C	
56	CH ₃	CH ₃ CH ₂	H	(CH ₃) ₃ CO	
57	CH ₃	(CH ₃) ₂ CH	H	Cl(CH ₃) ₂ C	

表 I (续)

化合物 No.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	熔点(°C)
58	CH ₃	(CH ₃) ₂ CH	H	Br(CH ₃) ₂ C	
59	CH ₃	(CH ₃) ₂ CH	H	F(CH ₃) ₂ C	
60	CH ₃	(CH ₃) ₂ CH	H	CH ₃ O(CH ₃) ₂ C	
61	CH ₃	(CH ₃) ₂ CH	H	ClCH ₂ (CH ₃) ₂ C	
62	CH ₃	(CH ₃) ₂ CH	H	(CH ₃) ₂ CH	
63	CH ₃	(CH ₃) ₂ CH	H		
64	CH ₃	(CH ₃) ₂ CH	H	CH ₃ CH ₂ (CH ₃) ₂ C	111-113
65	CH ₃	CH ₃ CH ₂	H	CH ₂ =CH(CH ₃) ₂ C	154-155
66	CH ₃	CH ₃	H	HC≡CCH ₂ (CH ₃) ₂ C	120 (dec.)
67	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃ CH=CHCH ₂ (CH ₃) ₂ C	95-96
68	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂ =CHCH ₂ CH ₂ (CH ₃) ₂ C	

表 II



化合物	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	A	B	D	E	熔点 (°C)
1	CH ₃	CH ₃	H	(CH ₃) ₃ C	CH ₃ O	H	H	H	143-144
2	CH ₃	CH ₃	H	(CH ₃) ₃ C	CH ₃	H	H	H	183-185
3	CH ₃	CH ₃	H	(CH ₃) ₃ C	Br	H	H	H	219-222
4	CH ₃	CH ₃	H	(CH ₃) ₃ C	F	H	H	H	125-130
5	CH ₃	CH ₃	H	(CH ₃) ₃ C	Cl	Cl	H	H	187-188
6	CH ₃	CH ₃	H	(CH ₃) ₃ C	F	F	F	F	187-189
7	CH ₃	CH ₃	H	(CH ₃) ₃ C	CF ₃	H	H	H	198.7-199.6
8	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃ CH ₂ (CH ₃) ₂ C	F	H	H	H	110-113
9	CH ₃	CH ₃ CH ₂	H	CH ₃ CH ₂ (CH ₃) ₂ C	F	H	H	H	胶状

表 II (续)

化合物	R^1	R^2	R^3	R^4	A	B	D	E	熔点 ($^{\circ}\text{C}$)
10	CH_3	CH_3	H	$(\text{CH}_3)_3\text{C}$	CH_3	CH_3	H	H	
11	CH_3	CH_3	H	$(\text{CH}_3)_3\text{C}$	F	F	H	H	
12	CH_3	CH_3	H	$(\text{CH}_3)_3\text{C}$	Cl	F	H	H	
13	CH_3	CH_3	H	$(\text{CH}_3)_3\text{C}$	CH_3	F	H	H	
14	CH_3	CH_3	H	$(\text{CH}_3)_3\text{C}$	CH_3	Cl	H	H	
15	CH_3	CH_3	H	$(\text{CH}_3)_3\text{C}$	Br	F	H	H	
16	CH_3	CH_3	H	$(\text{CH}_3)_3\text{C}$	Cl	Br	H	H	
17	CH_3	CH_3	H	$(\text{CH}_3)_3\text{C}$	Cl	H	F	H	
18	CH_3	CH_3	H	$(\text{CH}_3)_3\text{C}$	Cl	H	H	F	
19	CH_3	CH_3	H	$(\text{CH}_3)_3\text{C}$	Br	H	F	H	
20	CH_3	CH_3	H	$(\text{CH}_3)_3\text{C}$	CF_3	F	H	H	
21	CH_3	CH_3	H	$\text{Cl}(\text{CH}_3)_2\text{C}$	Cl	Cl	H	H	
22	CH_3	CH_3	H	$\text{Br}(\text{CH}_3)_2\text{C}$	Cl	Cl	H	H	
23	CH_3	CH_3	H	$\text{F}(\text{CH}_3)_2\text{C}$	Cl	Cl	H	H	
24	CH_3	CH_3	H	$\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_3)_2\text{C}$	Cl	Cl	H	H	
25	CH_3	CH_3	H	$\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CH}_3)_2\text{C}$	Cl	Cl	H	H	
26	CH_3	CH_3	H	$\text{FCH}_2(\text{CH}_3)_2\text{C}$	Cl	Cl	H	H	

表 II (续)

化合物	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	A	B	D	E	熔点 (°C)
27	CH ₃	CH ₃	H	Cl(CH ₃) ₂ C	Br	H	H	H	188-189
28	CH ₃	CH ₃	H	Br(CH ₃) ₂ C	Br	H	H	H	184.5-187
29	CH ₃	CH ₃	H	F(CH ₃) ₂ C	Br	H	H	H	160-163
30	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃ O(CH ₃) ₂ C	Br	H	H	H	158-160
31	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃ CH ₂ (CH ₃) ₂ C	Br	H	H	H	159-161
32	CH ₃	CH ₃	H	ClCH ₂ (CH ₃) ₂ C	Br	H	H	H	186-188
33	CH ₃	CH ₃	H	FCH ₂ (CH ₃) ₂ C	Br	H	H	H	
34	CH ₃	CH ₃	H	Cl(CH ₃) ₂ C	CH ₃	H	H	H	
35	CH ₃	CH ₃	H	Br(CH ₃) ₂ C	CH ₃	H	H	H	
36	CH ₃	CH ₃	H	F(CH ₃) ₂ C	CH ₃	H	H	H	
37	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃ O(CH ₃) ₂ C	CH ₃	H	H	H	
38	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃ CH ₂ (CH ₃) ₂ C	CH ₃	H	H	H	
39	CH ₃	CH ₃	H	FCH ₂ (CH ₃) ₂ C	CH ₃	H	H	H	
40	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂ =CH(CH ₃) ₂ C	Br	H	H	H	
41	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂ =CH(CH ₃) ₂ C	CH ₃	H	H	H	
42	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂ =CH(CH ₃) ₂ C	Cl	Cl	H	H	

表 II (续)

化合物	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	A	B	D	E	熔点 (°C)
43	CH ₃	CH ₃ CH ₂	H	(CH ₃) ₂ CH	Cl	Cl	H	H	149-150
44	CH ₃	CH ₃ CH ₂	H	(CH ₃) ₃ C	Cl	Cl	H	H	139-142
45	CH ₃	CH ₃ CH ₂	H	(CH ₃) ₃ C	CH ₃	H	H	H	148-150
46	CH ₃	CH ₃ CH ₂	H	(CH ₃) ₃ C	Br	H	H	H	
47	CH ₃	CH ₃ CH ₂	H	(CH ₃) ₃ C	F	F	H	H	
48	CH ₃	CH ₃ CH ₂	H	(CH ₃) ₃ C	CH ₃	CH ₃	H	H	
49	CH ₃	CH ₃ CH ₂	H	F(CH ₃) ₂ C	Br	H	H	H	97-100
50	CH ₃	CH ₃ CH ₂	H	F(CH ₃) ₂ C	CH ₃	H	H	H	
51	CH ₃	CH ₃ CH ₂	H	F(CH ₃) ₂ C	Cl	Cl	H	H	
52	CH ₃	CH ₃ CH ₂	H	F(CH ₃) ₂ C	F	F	H	H	
53	CH ₃	CH ₃ CH ₂	H	(CH ₃) ₂ CH	Br	H	H	H	
54	CH ₃	CH ₃ CH ₂	H	(CH ₃) ₂ CH	CH ₃	H	H	H	
55	CH ₃	CH ₃ CH ₂	H	(CH ₃) ₂ CH	F	F	H	H	
56	CH ₃	CH ₃ CH ₂	H	FCH ₂ (CH ₃) ₂ C	Br	H	H	H	
57	CH ₃	CH ₃ CH ₂	H	CH ₃ CH ₂ (CH ₃) ₂ C	Br	H	H	H	144-147
58	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	(CH ₃) ₃ C	Br	H	H	H	
59	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	(CH ₃) ₃ C	CH ₃	H	H	H	

表 II (续)

化合物	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	A	B	D	E	熔点 (°C)
60	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	F(CH ₃) ₂ C	Br	H	H	H	108-110
61	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	FCH ₂ (CH ₃) ₂ C	Cl	Cl	H	H	119-121
62	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	F(CH ₃) ₂ C	CH ₃	H	H	H	154-155
63	CH ₃	CH ₃ CH ₂	H	Br(CH ₃) ₂ C	Br	H	H	H	133-134
64	CH ₃	CH ₃ CH ₂	H	Cl(CH ₃) ₂ C	Br	H	H	H	Gum
65	CH ₃	CH ₃ CH ₂	H	ClCH ₂ (CH ₃) ₂ C	Br	H	H	H	185-188
66	CH ₃	CH ₃ CH ₂	H	CH ₃ O(CH ₃) ₂ C	Br	H	H	H	
67	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	CH ₃ O(CH ₃) ₂ C	Br	H	H	H	
68	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃ O(CH ₃) ₂ C	Br	H	H	H	
69*	CH ₃	CH ₃ CH ₂	-CH ₂ -C(CH ₃) ₂ -		Br	H	H	H	胶状

* 化合物 NO 69 结构式:

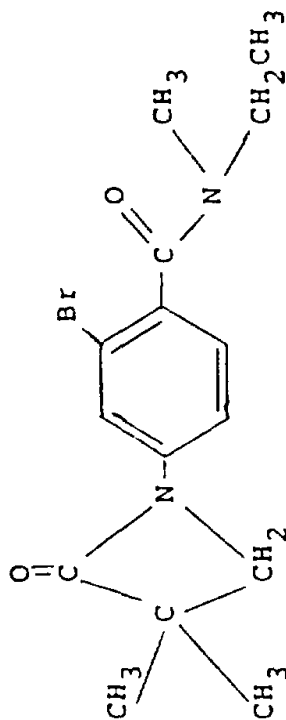
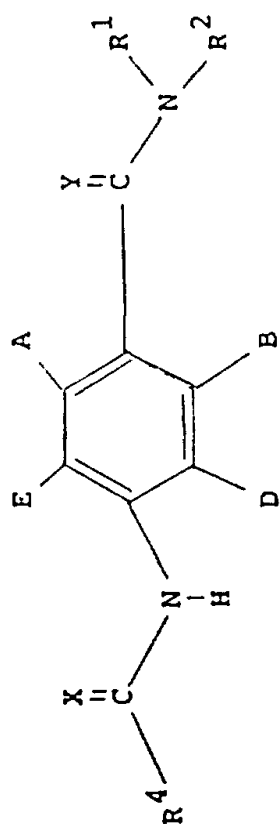


表 III



化合物	R ¹	R ²	R ⁴	A	B	D	E	X	Y	熔点 (°C)
1	CH ₃	CH ₃	(CH ₃) ₃ C	Cl	H	H	H	O	S	164-167
2	CH ₃	CH ₃	(CH ₃) ₃ C	Cl	H	H	H	S	O	120 (dec.)
3	CH ₃	CH ₃	(CH ₃) ₃ C	Cl	H	H	H	S	S	154-156

表 IV

化合物号 (表 I)	小麦叶锈病 (小麦)	麦类白粉病 (大麦)	苹果黑星病 (苹果)	花生褐斑病 (花生)	葡萄霜霉病 (葡萄树)	马铃薯晚疫病 (马铃薯)
1	2	0	0	0	4	3
2	2	0	1	0	4	4
3	0	0	0	0	0	4
4	3	1	4	—	4	3
5	4	0	4	2	4	4
6	3	2	4	0	4	2
7	3	4	—	0	3	0
8	2	0	4	4	3	1
9	0	0	0	1	4	1
10	0	0	0	0	4	4
11	0	0	3	0	4	4
12	0	0	0	0	4	4

表 IV (续)

化合物号 (表 I)	小麦叶锈病 (小麦)	麦类白粉病 (大麦)	苹果黑星病 (苹果)	花生褐斑病 (花生)	葡萄霜霉病 (葡萄树)	马铃薯晚疫病 (马铃薯)
13	4	1	—	—	4	4
14	4	0	—	0	4	4
15	3	0	—	1	4	4
16	0	0	0	0	4	4
17	0	0	4	2	4	4
18	0	2	0	0	4	4
19	0	2	0	0	4	4
20	0	0	0	0	4	4
21	0	0	2	0	4	4
22	0	0	0	0	0	3
23	2	0	0	0	4	2
24	4	1	3	—	4	4

表 IV (续)

化合物号 (表 I)	小麦叶锈病 (小麦)	麦类白粉病 (大麦)	苹果黑星病 (苹果)	花生褐斑病 (花生)	葡萄霜霉病 (葡萄树)	马铃薯晚疫病 (马铃薯)
25	0	1	4	0	—	3
26	0	0	0	3	4	3
27	0	0	0	2	4	0
28	0	0	0	3	4	0
29	3	0	4	0	4	4
30	2	0	0	2	4	4
31	0	0	0	0	4	4
32	1	0	2	0	3	4
33	2	1	4	0	4	4
34	0	0	0	3	4	4
35	0	0	4	3	4	3
36	0	3	0	0	3	0

表 IV (续)

化合物号 (表 I)	小麦叶锈病 (小麦)	麦类白粉病 (大麦)	苹果黑星病 (苹果)	花生褐斑病 (花生)	葡萄霜霉病 (葡萄树)	马铃薯晚疫病 (马铃薯)
37	0	0	4	0	4	0
38	0	0	0	—	4	4
40	0	0	2	—	3	3
66	0	0	0	—	4	4
67	0	0	0	0	3	3
68	3	2	—	3	3	3

表 V

化合物号 (表 II)	小麦叶锈病 (小麦)	麦类白粉病 (大麦)	苹果黑星病 (苹果)	花生褐斑病 (花生)	葡萄霜霉病 (葡萄树)	马铃薯晚疫病 (马铃薯)
1	0	0	0	0	0	4
2	0	1	0	0	—	4
3	0	0	0	0	4	3
4	0	0	0	0	4	4
5	0	—	0	—	4	4
6	0	0	0	2	3	0
7	0	0	0	—	4	3

表 VI

化合物号 (表 I I)	小麦叶锈病 (小麦)	麦类白粉病 (大麦)	苹果黑星病 (苹果)	花生褐斑病 (花生)	葡萄霜霉病 (葡萄树)	马铃薯晚疫病 (马铃薯)
1	2	0	—	—	4	0
3	2	2	—	—	4	0