



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104206385 A

(43) 申请公布日 2014. 12. 17

(21) 申请号 201310219167. 2

A01N 33/10(2006. 01)

(22) 申请日 2013. 06. 04

A01P 3/00(2006. 01)

(71) 申请人 中国中化股份有限公司

C07D 213/643(2006. 01)

地址 100031 北京市西城区复兴门内大街
28号

C07C 217/60(2006. 01)

C07C 213/02(2006. 01)

申请人 沈阳化工研究院有限公司

(72) 发明人 王立增 孙旭峰 兰杰 张金波

李志念 关爱莹 刘长令

(74) 专利代理机构 沈阳科苑专利商标代理有限

公司 21002

代理人 李颖 何薇

(51) Int. Cl.

A01N 43/40(2006. 01)

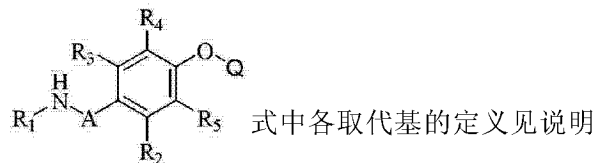
权利要求书5页 说明书28页

(54) 发明名称

胺类化合物作为杀菌剂的应用

(57) 摘要

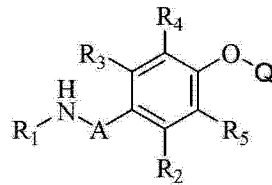
本发明公开了一种胺类化合物作为杀菌剂的用途, 化合物结构如通式(I) 所示:



(I)

书。本发明提供的通式(I) 化合物或其盐尤其适用于农业领域病害防治, 对黄瓜霜霉病、玉米锈病、小麦白粉病、水稻稻瘟病、黄瓜灰霉病等病害具有优良的防治效果, 特别是对黄瓜霜霉病防效更好, 在很低的剂量下就可以获得很好的效果。

1. 一种胺类化合物作为杀菌剂的应用,其特征就在于结构如通式(I)所示的胺类化合物的作为杀虫剂的应用;通式(I)如下:



(I)

式中:

A 选自 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CH}(\text{CN})-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CN})(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CN})(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 或 $-\text{CH}(\text{CN})\text{CH}(\text{CH}_3)-$;

R_1 选自氢或叔丁基氧基羰基;

R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 分别各自独立地选自氢、卤素、羟基、 C_1-C_8 烷基、 C_1-C_8 烷氧基;

Q 选自氢、卤素、氰基、硝基、羟基、氨基、 C_1-C_8 烷基、卤代 C_1-C_8 烷基、 C_1-C_8 烷氧基、卤代 C_1-C_8 烷氧基、 C_3-C_8 环烷基、 C_2-C_8 烯基、 C_2-C_8 炔基、 C_2-C_8 烯氧基、卤代 C_2-C_8 烯氧基、 C_2-C_8 炔氧基、卤代 C_2-C_8 炔氧基、 C_1-C_8 烷硫基、卤代 C_1-C_8 烷硫基、 C_1-C_8 烷氧基 C_1-C_8 烷基、卤代 C_1-C_8 烷氧基 C_1-C_8 烷基、 C_1-C_8 烷硫基 C_1-C_8 烷基、卤代 C_1-C_8 烷硫基 C_1-C_8 烷基、 C_1-C_8 烷基亚磺酰基、卤代 C_1-C_8 烷基亚磺酰基、 C_1-C_8 烷基磺酰基、卤代 C_1-C_8 烷基磺酰基、 C_1-C_8 烷基氨基、卤代 C_1-C_8 烷基氨基、 C_2-C_8 二烷基氨基、 C_1-C_8 烷基羰基、卤代 C_1-C_8 烷基羰基、 C_1-C_8 烷基羰基氧基、 C_1-C_8 烷基羰基氨基、 C_1-C_8 烷氧基羰基、 C_1-C_8 烷基氨基羰基或 R_6 ;

R_6 选自未取代的或被 1-5 个独立选自以下基团进一步取代的苯基、苯基羰基、苯基 C_1-C_8 烷基、萘基、萘基 C_1-C_8 烷基、杂芳基、杂芳基羰基或杂芳基 C_1-C_8 烷基: 卤素、羟基、氰基、羧基、氨基、硝基、巯基、 C_1-C_8 烷基、卤代 C_1-C_8 烷基、 C_1-C_8 烷氧基、卤代 C_1-C_8 烷氧基、 C_3-C_8 环烷基、 C_2-C_8 烯基、卤代 C_2-C_8 烯基、 C_2-C_8 炔基、卤代 C_2-C_8 炔基、 C_2-C_8 烯氧基、卤代 C_2-C_8 烯氧基、 C_2-C_8 炔氧基、卤代 C_2-C_8 炔氧基、 C_1-C_8 烷硫基、卤代 C_1-C_8 烷硫基、 C_1-C_8 烷氧基 C_1-C_8 烷基、卤代 C_1-C_8 烷氧基 C_1-C_8 烷基、 C_1-C_8 烷硫基 C_1-C_8 烷基、卤代 C_1-C_8 烷硫基 C_1-C_8 烷基、 C_1-C_8 烷基亚磺酰基、卤代 C_1-C_8 烷基亚磺酰基、 C_1-C_8 烷基磺酰基、卤代 C_1-C_8 烷基磺酰基、 C_1-C_8 烷基氨基磺酰基、 C_1-C_8 烷基氨基、卤代 C_1-C_8 烷基氨基、 C_2-C_8 二烷基氨基、 C_1-C_8 烷氧基羰基、 CONH_2 、 C_1-C_8 烷基氨基羰基、 C_2-C_8 二烷基氨基羰基、氰基 C_1-C_8 烷氧基、 C_1-C_8 烷氧基羰基 C_1-C_8 烷基、 C_1-C_8 烷基氨基羰基 C_1-C_8 烷基或 C_2-C_8 二烷基氨基羰基 C_1-C_8 烷基;

或通式(I)化合物的盐。

2. 根据权利要求 1 所述的应用,其特征就在于:所述胺类化合物的结构通式(I)中

A 选自 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CH}(\text{CN})-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CN})(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CN})(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 或 $-\text{CH}(\text{CN})\text{CH}(\text{CH}_3)-$;

R_1 选自氢或叔丁基氧基羰基;

R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 分别各自独立地选自氢、卤素、羟基、 C_1-C_6 烷基、 C_1-C_6 烷氧基;

Q 选自氢、卤素、氰基、硝基、羟基、氨基、 C_1-C_6 烷基、卤代 C_1-C_6 烷基、 C_1-C_6 烷氧基、卤代

C_1-C_6 烷氧基、 C_3-C_6 环烷基、 C_2-C_6 烯基、 C_2-C_6 炔基、 C_2-C_6 烯氧基、卤代 C_2-C_6 烯氧基、 C_2-C_6 炔氧基、卤代 C_2-C_6 炔氧基、 C_1-C_6 烷硫基、卤代 C_1-C_6 烷硫基、 C_1-C_6 烷氧基 C_1-C_6 烷基、卤代 C_1-C_6 烷氧基 C_1-C_6 烷基、 C_1-C_6 烷硫基 C_1-C_6 烷基、卤代 C_1-C_6 烷硫基 C_1-C_6 烷基、 C_1-C_6 烷基亚磺酰基、卤代 C_1-C_6 烷基亚磺酰基、 C_1-C_6 烷基磺酰基、卤代 C_1-C_6 烷基磺酰基、 C_1-C_6 烷基氨基、卤代 C_1-C_6 烷基氨基、 C_2-C_6 二烷基氨基、 C_1-C_6 烷基羰基、卤代 C_1-C_6 烷基羰基、 C_1-C_6 烷基羰基氧基、 C_1-C_6 烷基羰基氨基、 C_1-C_6 烷氧基羰基、 C_1-C_6 烷基氨基羰基或 R_6 ；

R_6 选自未取代的或被 1-5 个独立选自以下基团进一步取代的苯基、苯基羰基、苯基 C_1-C_6 烷基、萘基、萘基 C_1-C_6 烷基、杂芳基、杂芳基羰基或杂芳基 C_1-C_6 烷基；卤素、羟基、氰基、羧基、氨基、硝基、巯基、 C_1-C_6 烷基、卤代 C_1-C_6 烷基、 C_1-C_6 烷氧基、卤代 C_1-C_6 烷氧基、 C_3-C_6 环烷基、 C_2-C_6 烯基、卤代 C_2-C_6 烯基、 C_2-C_6 炔基、卤代 C_2-C_6 炔基、 C_2-C_6 烯氧基、卤代 C_2-C_6 烯氧基、 C_2-C_6 炔氧基、卤代 C_2-C_6 炔氧基、 C_1-C_6 烷硫基、卤代 C_1-C_6 烷硫基、 C_1-C_6 烷氧基 C_1-C_6 烷基、卤代 C_1-C_6 烷氧基 C_1-C_6 烷基、 C_1-C_6 烷硫基 C_1-C_6 烷基、卤代 C_1-C_6 烷硫基 C_1-C_6 烷基、 C_1-C_6 烷基亚磺酰基、卤代 C_1-C_6 烷基亚磺酰基、 C_1-C_6 烷基磺酰基、卤代 C_1-C_6 烷基磺酰基、 C_1-C_6 烷基氨基磺酰基、 C_1-C_6 烷基氨基、卤代 C_1-C_6 烷基氨基、 C_2-C_6 二烷基氨基、 C_1-C_6 烷氧基羰基、 $CONH_2$ 、 C_1-C_6 烷基氨基羰基、 C_2-C_6 二烷基氨基羰基、氰基 C_1-C_6 烷氧基、 C_1-C_6 烷氧基羰基 C_1-C_6 烷基、 C_1-C_6 烷基氨基羰基 C_1-C_6 烷基或 C_2-C_6 二烷基氨基羰基 C_1-C_6 烷基；

或通式 I 化合物与盐酸、硫酸、磷酸、甲酸、乙酸、三氟乙酸、草酸、甲磺酸、对甲苯磺酸、苯甲酸、邻苯二甲酸、马来酸、山梨酸、苹果酸或柠檬酸形成的盐。

3. 根据权利要求 2 所述的应用，其特征在于：所述胺类化合物的结构通式 (I) 中

A 选自 $-CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH(CH_3)-$ 或 $-CH(CH_2CH_3)-$ ；

R_1 选自氢或叔丁基氧基羰基；

R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 分别各自独立地选自氢、卤素、羟基、 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_4 烷氧基；

Q 选自 R_6 ；

R_6 选自未取代的或被 1-5 个独立选自以下基团进一步取代的苯基、萘基、苄基、苯乙基、吡啶基、吡啶甲基、吡啶乙基、嘧啶基、哒嗪基、吡嗪基、均三嗪基、偏三嗪基、呋喃基、噁吩基、吡咯基、噻唑基、噻唑甲基、吡唑基、咪唑基、恶唑基、异恶唑基、噻二唑基、恶二唑基、苯并呋喃基、苯并噻吩基、苯并噻唑基、苯并恶唑基、苯并恶唑甲基、苯并吡喃基、苯并吡喃酮基、苯并哒嗪基、吲哚基、喹啉基、喹啉基、三唑并嘧啶基、咪唑并吡啶基、咪唑并噻唑基或咪唑并嘧啶基；卤素、羟基、氰基、羧基、氨基、硝基、巯基、 C_1-C_4 烷基、卤代 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_4 烷氧基、卤代 C_1-C_4 烷氧基、 C_3-C_4 环烷基、 C_2-C_4 烯基、卤代 C_2-C_4 烯基、 C_2-C_4 炔基、卤代 C_2-C_4 炔基、 C_2-C_4 烯氧基、卤代 C_2-C_4 烯氧基、 C_2-C_4 炔氧基、卤代 C_2-C_4 炔氧基、 C_1-C_4 烷硫基、卤代 C_1-C_4 烷硫基、 C_1-C_4 烷氧基 C_1-C_4 烷基、卤代 C_1-C_4 烷氧基 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_4 烷硫基 C_1-C_4 烷基、卤代 C_1-C_4 烷硫基 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_4 烷基亚磺酰基、卤代 C_1-C_4 烷基亚磺酰基、 C_1-C_4 烷基磺酰基、卤代 C_1-C_4 烷基磺酰基、 C_1-C_4 烷基氨基磺酰基、 C_1-C_4 烷基氨基、卤代 C_1-C_4 烷基氨基、 C_2-C_4 二烷基氨基、 C_1-C_4 烷氧基羰基、 $CONH_2$ 、 C_1-C_4 烷基氨基羰基、 C_2-C_4 二烷基氨基羰基、氰基 C_1-C_4 烷氧基、 C_1-C_4 烷氧基羰基 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_4 烷基氨基羰基 C_1-C_4 烷基或 C_2-C_4 二烷基氨基羰基 C_1-C_4 烷基；

或通式 I 化合物与盐酸、硫酸、磷酸、三氟乙酸、甲磺酸或对甲苯磺酸形成的盐。

4. 根据权利要求 3 所述的应用，其特征在于：所述胺类化合物的结构通式 (I) 中

A 选自 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 或 $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ ；

R_1 选自氢或叔丁基氧基羰基；

R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 分别各自独立地选自氢、氟、氯、溴、碘、羟基、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、仲丁氧基、异丁氧基或叔丁氧基；

Q 选自 R_6 ；

R_6 选自苯基、4-氯苯基、4-三氟甲基苯基、4-氰基苯基、4-甲基苯基、2,4-二氯苯基、3,5-二氯苯基、2-氯-4-三氟甲基苯基、2-氯-4-氰基苯基、2-氟-4-氰基苯基、2-硝基-4-三氟甲基苯基、2-硝基-4-氯苯基、2,4-二硝基苯基、2,6-二氯-4-三氟甲基苯基、2,6-二氯-4-硝基苯基、2-氟-6-氯-4-硝基苯基、2-甲基-3-氯-4-硝基苯基、2-甲基-3-氯-4,6-二硝基苯基、2,6-二硝基-3-氯-4-三氟甲基苯基、2,5-二氰基-3,4,6-三氯苯基、2,3-二氰基-4,5,6-三氯苯基、2,4-二氰基-3,5,6-三氯苯基、苄基、苯乙基、2-甲基苄基、4-甲基苄基、2-氰基苄基、2-氯苄基、2-甲氧基羰基苄基、2,4-二氯苄基、3,4-二氯苄基、2-氟-6-氯苄基、2-氯-5-吡啶甲基、5-氯-2-噻唑甲基、2-吡啶基、3-吡啶基、4-吡啶基、5-三氟甲基-2-吡啶基、5-氯-2-吡啶基、3-硝基-2-吡啶基、3-三氟甲基-2-吡啶基、3-氨基羰基-2-吡啶基、3-甲氧基羰基-2-吡啶基、3-叔丁氧基羰基-2-吡啶基、3-氨基羰基-2-吡啶基、5-氰基-2-吡啶基、5-氨基羰基-2-吡啶基、5-甲氧基羰基-2-吡啶基、5-甲氧基羰基-2-吡啶基、3-氯-5-三氟甲基-2-吡啶基、3,5-二氯-2-吡啶基、2-氯-5-二氟一氯甲基-2-吡啶基、3,5,6-三氯-2-吡啶基、2-嘧啶基、4-嘧啶基、5-嘧啶基、4-氯-2-嘧啶基、5-氯-2-嘧啶基、4-甲基-2-嘧啶基、4-甲氧基-2-嘧啶基、4,6-二氯-2-嘧啶基、4,6-二甲基-2-嘧啶基、4,6-二甲氧基-2-嘧啶基、6-氯-3-哒嗪基、6-三氟甲基-3-哒嗪基、6-三氟甲氧基-3-哒嗪基、4,6-二氯-2-三嗪基、4,6-二甲氧基-2-三嗪基、4-乙氧基羰基-2-噻唑基、4-甲基-5-乙氧基羰基-2-噻唑基、4-氯-5-氰基-2-噻唑基或 4-氯-5-醛基-2-噻唑基；

或通式 I 化合物与盐酸、硫酸、磷酸、三氟乙酸、甲磺酸或对甲苯磺酸形成的盐。

5. 根据权利要求 4 所述的应用,其特征在于:所述胺类化合物的结构通式 (I) 中

A 选自 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 或 $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ ；

R_1 选自氢或叔丁基氧基羰基；

R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 分别各自独立地选自氢、氯、溴、羟基、甲基、乙基、甲氧基或乙氧基；

Q 选自 R_6 ；

R_6 选自苯基、4-氯苯基、4-三氟甲基苯基、4-氰基苯基、4-甲基苯基、2,4-二氯苯基、3,5-二氯苯基、2-氯-4-三氟甲基苯基、2-氯-4-氰基苯基、2-氟-4-氰基苯基、2-硝基-4-三氟甲基苯基、2-硝基-4-氯苯基、2,4-二硝基苯基、2,6-二氯-4-三氟甲基苯基、2,6-二氯-4-硝基苯基、2-氟-6-氯-4-硝基苯基、2-甲基-3-氯-4-硝基苯基、2-甲基-3-氯-4,6-二硝基苯基、2,6-二硝基-3-氯-4-三氟甲基苯基、2,5-二氰基-3,4,6-三氯苯基、2,3-二氰基-4,5,6-三氯苯基、2,4-二氰基-3,5,6-三氯苯基、苄基、苯乙基、2-甲基苄基、4-甲基苄基、2-氰基苄基、2-氯苄基、2-甲氧基羰基苄基、2,4-二氯苄基、3,4-二氯苄基、2-氟-6-氯苄基、2-氯-5-吡啶甲基、5-氯-2-噻唑甲基、2-吡啶基、3-吡啶基、4-吡啶基、5-三氟甲基-2-吡啶基、5-氯-2-吡啶基、3-硝基-2-吡啶基、3-三氟

甲基-2-吡啶基、3-氨基羰基-2-吡啶基、3-甲氧基羰基-2-吡啶基、3-叔丁氧基羰基-2-吡啶基、3-氨基羰基-2-吡啶基、5-氰基-2-吡啶基、5-氨基羰基-2-吡啶基、5-甲氨基羰基-2-吡啶基、5-甲氧基羰基-2-吡啶基、3-氯-5-三氟甲基-2-吡啶基、3,5-二氯-2-吡啶基、2-氯-5-二氟一氯甲基-2-吡啶基、3,5,6-三氯-2-吡啶基、2-嘧啶基、4-嘧啶基、5-嘧啶基、4-氯-2-嘧啶基、5-氯-2-嘧啶基、4-甲基-2-嘧啶基、4-甲氧基-2-嘧啶基、4,6-二氯-2-嘧啶基、4,6-二甲基-2-嘧啶基、4,6-二甲氧基-2-嘧啶基、6-氯-3-哒嗪基、6-三氟甲基-3-哒嗪基、6-三氟甲氧基-3-哒嗪基、4,6-二氯-2-三嗪基、4,6-二甲氧基-2-三嗪基、4-乙氧基羰基-2-噻唑基、4-甲基-5-乙氧基羰基-2-噻唑基、4-氯-5-氰基-2-噻唑基或4-氯-5-醛基-2-噻唑基；

或通式 I 化合物与盐酸、硫酸、磷酸、三氟乙酸、甲磺酸或对甲苯磺酸形成的盐。

6. 根据权利要求 5 所述的应用,其特征在于:所述胺类化合物的结构通式 (I) 中

A 选自 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 或 $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$;

R_1 选自氢或叔丁基氧基羰基；

R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 均选自氢；

Q 选自 R_6 ；

R_6 选自苯基、4-氯苯基、4-三氟甲基苯基、4-氰基苯基、4-甲基苯基、2,4-二氯苯基、3,5-二氯苯基、2-氯-4-三氟甲基苯基、2-氯-4-氰基苯基、2-氟-4-氰基苯基、2-硝基-4-三氟甲基苯基、2-硝基-4-氯苯基、2,4-二硝基苯基、2,6-二氯-4-三氟甲基苯基、2,6-二氯-4-硝基苯基、2-氟-6-氯-4-硝基苯基、2-甲基-3-氯-4-硝基苯基、2-甲基-3-氯-4,6-二硝基苯基、2,6-二硝基-3-氯-4-三氟甲基苯基、2,5-二氰基-3,4,6-三氯苯基、2,3-二氰基-4,5,6-三氯苯基、2,4-二氰基-3,5,6-三氯苯基、苄基、苄乙基、2-甲基苄基、4-甲基苄基、2-氰基苄基、2-氯苄基、2-甲氧基羰基苄基、2,4-二氯苄基、3,4-二氯苄基、2-氟-6-氯苄基、2-氯-5-吡啶甲基、5-氯-2-噻唑甲基、2-吡啶基、3-吡啶基、4-吡啶基、5-三氟甲基-2-吡啶基、5-氯-2-吡啶基、3-硝基-2-吡啶基、3-三氟甲基-2-吡啶基、3-氨基羰基-2-吡啶基、3-甲氧基羰基-2-吡啶基、3-叔丁氧基羰基-2-吡啶基、3-氨基羰基-2-吡啶基、5-氰基-2-吡啶基、5-氨基羰基-2-吡啶基、5-甲氨基羰基-2-吡啶基、5-甲氧基羰基-2-吡啶基、3-氯-5-三氟甲基-2-吡啶基、3,5-二氯-2-吡啶基、2-氯-5-二氟一氯甲基-2-吡啶基、3,5,6-三氯-2-吡啶基、2-嘧啶基、4-嘧啶基、5-嘧啶基、4-氯-2-嘧啶基、5-氯-2-嘧啶基、4-甲基-2-嘧啶基、4-甲氧基-2-嘧啶基、4,6-二氯-2-嘧啶基、4,6-二甲基-2-嘧啶基、4,6-二甲氧基-2-嘧啶基、6-氯-3-哒嗪基、6-三氟甲基-3-哒嗪基、6-三氟甲氧基-3-哒嗪基、4,6-二氯-2-三嗪基、4,6-二甲氧基-2-三嗪基、4-乙氧基羰基-2-噻唑基、4-甲基-5-乙氧基羰基-2-噻唑基、4-氯-5-氰基-2-噻唑基或4-氯-5-醛基-2-噻唑基。

7. 根据权利要求 1-6 中任意一项所述的应用,其特征在于:所述的通式 (I) 化合物或其盐用于农业领域中防治病菌的用途。

8. 根据权利要求 1-6 中任意一项所述的应用,其特征在于:将通式 (I) 化合物或其盐用于制备杀菌剂组合物的用途。

9. 根据权利要求 8 所述的应用,其特征在于:所述的杀菌剂组合物中的活性组分为通式 (I) 化合物或其盐,活性组分的重量百分含量为 0.1-99%。

10. 根据权利要求 9 所述的应用,其特征在于:所述的杀菌剂组合物为干粉、可湿性粉剂、乳油、微乳剂、糊剂、颗粒剂、溶液或悬浮剂。

胺类化合物作为杀菌剂的应用

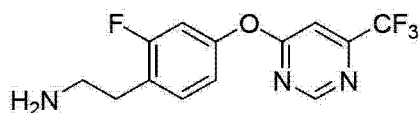
技术领域

[0001] 本发明属农用杀菌剂领域,具体涉及一种胺类化合物作为杀菌剂的应用。

背景技术

[0002] 胺类化合物存在于许多农药中,是农药合成的重要中间体,专利 US20110166164 中报道了如下胺类化合物 A,作为合成具有杀虫活性化合物的中间体。

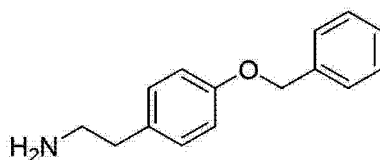
[0003]



A

[0004] US20110054173 报道如下胺类化合物 B,作为合成具有杀虫、杀菌、杀螨活性化合物的中间体。

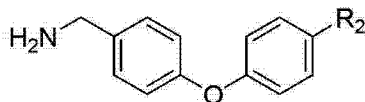
[0005]



B

[0006] JP2011001294、EP394043、EP365925 公开了胺类化合物 C,用来合成具有杀虫活性的吡唑酰胺类化合物。

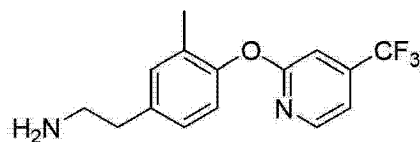
[0007]



C

[0008] W02010025451、W02010025451 公开了如下中间体 D,用于合成杀虫杀菌化合物。

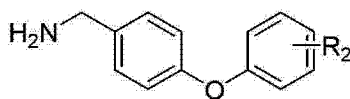
[0009]



D

[0010] JP2002003479 报道了二芳醚苄胺类中间体 E,用来合成杀虫杀螨化合物。

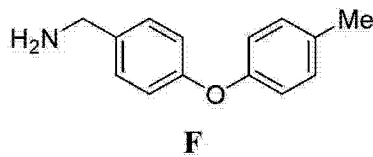
[0011]



E

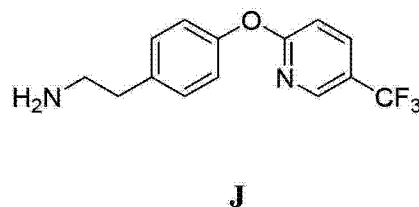
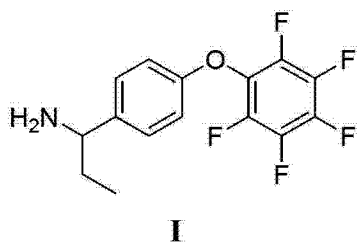
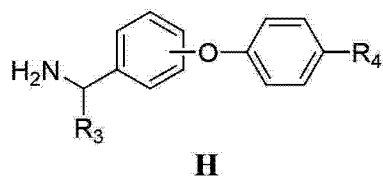
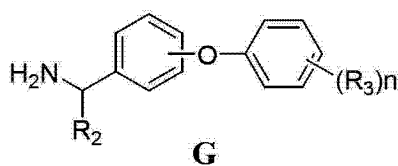
[0012] JP08291116 公开了中间体 F 的合成方法。

[0013]



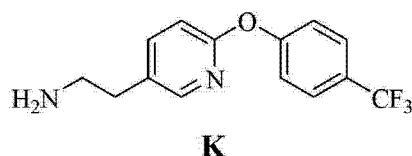
[0014] JP06116247、Pesticide Science(1992), 34(2), 133-8、EP370704、US20070093498、等分别报道了如下 G、H、I、J 所示的二芳基烷基胺类作为合成具有生物活性的嘧啶胺化合物的中间体。

[0015]



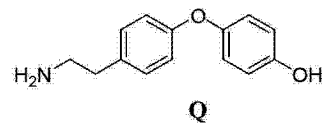
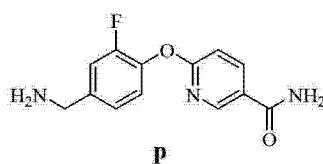
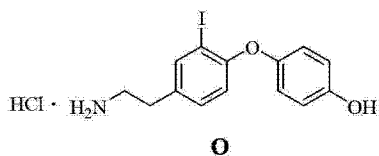
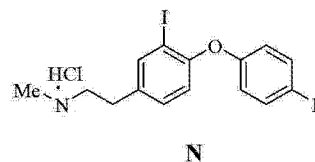
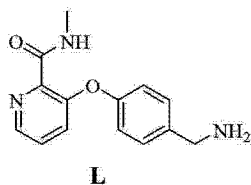
[0016] US20110054173 及 W02011025505 公开了如下中间体 K 及其制备方法。

[0017]



[0018] 专利 W02004037789、W02010097374、W02009027450、US20060035980、W02005092836、W02004093800、W02004026305 等报道了如下 L、M、N、O、P、Q 所示的化合物作为医药中间体及直接在医药领域中作为激酶抑制剂药物,用于治疗中风等疾病。

[0019]



[0020] 综上,部分胺类化合物虽作为合成具有农用杀虫杀螨、杀菌活性化合物的中间体

使用或者作为医药中间体并作为医药使用,但均无农业领域中生物活性报道。

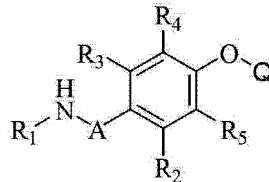
发明内容

[0021] 本发明的目的在于提供一种胺类化合物用作农用杀菌剂的应用。

[0022] 本发明的技术方案如下：

[0023] 结构如通式(I)所示的胺类化合物的作为杀菌剂的应用；通式(I)如下：

[0024]



(I)

[0025] 式中：

[0026] A 选自 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CH}(\text{CN})-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CN})(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CN})(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 或 $-\text{CH}(\text{CN})\text{CH}(\text{CH}_3)-$ ；

[0027] R_1 选自氢或叔丁基氧基羰基；

[0028] R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 分别各自独立地选自氢、卤素、羟基、 C_1-C_8 烷基、 C_1-C_8 烷氧基；

[0029] Q 选自氢、卤素、氰基、硝基、羟基、氨基、 C_1-C_8 烷基、卤代 C_1-C_8 烷基、 C_1-C_8 烷氧基、卤代 C_1-C_8 烷氧基、 C_3-C_8 环烷基、 C_2-C_8 烯基、 C_2-C_8 炔基、 C_2-C_8 烯氧基、卤代 C_2-C_8 烯氧基、 C_2-C_8 炔氧基、卤代 C_2-C_8 炔氧基、 C_1-C_8 烷硫基、卤代 C_1-C_8 烷硫基、 C_1-C_8 烷氧基 C_1-C_8 烷基、卤代 C_1-C_8 烷氧基 C_1-C_8 烷基、 C_1-C_8 烷硫基 C_1-C_8 烷基、卤代 C_1-C_8 烷硫基 C_1-C_8 烷基、 C_1-C_8 烷基亚磺酰基、卤代 C_1-C_8 烷基亚磺酰基、 C_1-C_8 烷基磺酰基、卤代 C_1-C_8 烷基磺酰基、 C_1-C_8 烷基氨基磺酰基、卤代 C_1-C_8 烷基氨基磺酰基、 C_2-C_8 二烷基氨基、 C_1-C_8 烷基羰基、卤代 C_1-C_8 烷基羰基、 C_1-C_8 烷基羰基氧基、 C_1-C_8 烷基羰基氨基、 C_1-C_8 烷氧基羰基、 C_1-C_8 烷基氨基羰基或 R_6 ；

[0030] R_6 选自未取代的或被 1-5 个独立选自以下基团进一步取代的苯基、苯基羰基、苯基 C_1-C_8 烷基、萘基、萘基 C_1-C_8 烷基、杂芳基、杂芳基羰基或杂芳基 C_1-C_8 烷基；卤素、羟基、氰基、羧基、氨基、硝基、巯基、 C_1-C_8 烷基、卤代 C_1-C_8 烷基、 C_1-C_8 烷氧基、卤代 C_1-C_8 烷氧基、 C_3-C_8 环烷基、 C_2-C_8 烯基、卤代 C_2-C_8 烯基、 C_2-C_8 炔基、卤代 C_2-C_8 炔基、 C_2-C_8 烯氧基、卤代 C_2-C_8 烯氧基、 C_2-C_8 炔氧基、卤代 C_2-C_8 炔氧基、 C_1-C_8 烷硫基、卤代 C_1-C_8 烷硫基、 C_1-C_8 烷氧基 C_1-C_8 烷基、卤代 C_1-C_8 烷氧基 C_1-C_8 烷基、 C_1-C_8 烷硫基 C_1-C_8 烷基、卤代 C_1-C_8 烷硫基 C_1-C_8 烷基、 C_1-C_8 烷基亚磺酰基、卤代 C_1-C_8 烷基亚磺酰基、 C_1-C_8 烷基磺酰基、卤代 C_1-C_8 烷基磺酰基、 C_1-C_8 烷基氨基磺酰基、卤代 C_1-C_8 烷基氨基磺酰基、 C_2-C_8 二烷基氨基、 C_1-C_8 烷氧基羰基、 CONH_2 、 C_1-C_8 烷基氨基羰基、 C_2-C_8 二烷基氨基羰基、氰基 C_1-C_8 烷氧基、 C_1-C_8 烷氧基羰基 C_1-C_8 烷基、 C_1-C_8 烷基氨基羰基 C_1-C_8 烷基或 C_2-C_8 二烷基氨基羰基 C_1-C_8 烷基；

[0031] 或通式 I 化合物的盐。

[0032] 本发明较为优选的化合物为：通式 (I) 中

[0033] A 选自 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CH}(\text{CN})-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$

、 $-\text{C}(\text{CN})(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CN})(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 或 $-\text{CH}(\text{CN})\text{CH}(\text{CH}_3)-$ ；

[0034] R_1 选自氢或叔丁基氧基羰基；

[0035] R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 分别各自独立地选自氢、卤素、羟基、 C_1 - C_6 烷基、 C_1 - C_6 烷氧基；

[0036] Q 选自氢、卤素、氰基、硝基、羟基、氨基、 C_1 - C_6 烷基、卤代 C_1 - C_6 烷基、 C_1 - C_6 烷氧基、卤代 C_1 - C_6 烷氧基、 C_3 - C_6 环烷基、 C_2 - C_6 烯基、 C_2 - C_6 炔基、 C_2 - C_6 烯氧基、卤代 C_2 - C_6 烯氧基、 C_2 - C_6 炔氧基、卤代 C_2 - C_6 炔氧基、 C_1 - C_6 烷硫基、卤代 C_1 - C_6 烷硫基、 C_1 - C_6 烷氧基 C_1 - C_6 烷基、卤代 C_1 - C_6 烷氧基 C_1 - C_6 烷基、 C_1 - C_6 烷硫基 C_1 - C_6 烷基、卤代 C_1 - C_6 烷硫基 C_1 - C_6 烷基、 C_1 - C_6 烷基亚磺酰基、卤代 C_1 - C_6 烷基亚磺酰基、 C_1 - C_6 烷基磺酰基、卤代 C_1 - C_6 烷基磺酰基、 C_1 - C_6 烷基氨基、卤代 C_1 - C_6 烷基氨基、 C_2 - C_6 二烷基氨基、 C_1 - C_6 烷基羰基、卤代 C_1 - C_6 烷基羰基、 C_1 - C_6 烷基羰基氧基、 C_1 - C_6 烷基羰基氨基、 C_1 - C_6 烷氧基羰基、 C_1 - C_6 烷基氨基羰基或 R_6 ；

[0037] R_6 选自未取代的或被 1-5 个独立选自以下基团进一步取代的苯基、苯基羰基、苯基 C_1 - C_6 烷基、萘基、萘基 C_1 - C_6 烷基、杂芳基、杂芳基羰基或杂芳基 C_1 - C_6 烷基；卤素、羟基、氰基、羧基、氨基、硝基、巯基、 C_1 - C_6 烷基、卤代 C_1 - C_6 烷基、 C_1 - C_6 烷氧基、卤代 C_1 - C_6 烷氧基、 C_3 - C_6 环烷基、 C_2 - C_6 烯基、卤代 C_2 - C_6 烯基、 C_2 - C_6 炔基、卤代 C_2 - C_6 炔基、 C_2 - C_6 烯氧基、卤代 C_2 - C_6 烯氧基、 C_2 - C_6 炔氧基、卤代 C_2 - C_6 炔氧基、 C_1 - C_6 烷硫基、卤代 C_1 - C_6 烷硫基、 C_1 - C_6 烷氧基 C_1 - C_6 烷基、卤代 C_1 - C_6 烷氧基 C_1 - C_6 烷基、 C_1 - C_6 烷硫基 C_1 - C_6 烷基、卤代 C_1 - C_6 烷硫基 C_1 - C_6 烷基、 C_1 - C_6 烷基亚磺酰基、卤代 C_1 - C_6 烷基亚磺酰基、 C_1 - C_6 烷基磺酰基、卤代 C_1 - C_6 烷基磺酰基、 C_1 - C_6 烷基氨基磺酰基、 C_1 - C_6 烷基氨基、卤代 C_1 - C_6 烷基氨基、 C_2 - C_6 二烷基氨基、 C_1 - C_6 烷氧基羰基、 CONH_2 、 C_1 - C_6 烷基氨基羰基、 C_2 - C_6 二烷基氨基羰基、氰基 C_1 - C_6 烷氧基、 C_1 - C_6 烷氧基羰基 C_1 - C_6 烷基、 C_1 - C_6 烷基氨基羰基 C_1 - C_6 烷基或 C_2 - C_6 二烷基氨基羰基 C_1 - C_6 烷基；

[0038] 或通式 I 化合物与盐酸、硫酸、磷酸、甲酸、乙酸、三氟乙酸、草酸、甲磺酸、对甲苯磺酸、苯甲酸、邻苯二甲酸、马来酸、山梨酸、苹果酸或柠檬酸形成的盐。

[0039] 本发明进一步优选的化合物为：通式 (I) 中

[0040] A 选自 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 或 $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ ；

[0041] R_1 选自氢或叔丁基氧基羰基；

[0042] R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 分别各自独立地选自氢、卤素、羟基、 C_1 - C_4 烷基、 C_1 - C_4 烷氧基；

[0043] Q 选自 R_6 ；

[0044] R_6 选自未取代的或被 1-5 个独立选自以下基团进一步取代的苯基、萘基、苄基、苯乙基、吡啶基、吡啶甲基、吡啶乙基、嘧啶基、哒嗪基、吡嗪基、均三嗪基、偏三嗪基、呋喃基、噁吩基、吡咯基、噻唑基、噻唑甲基、吡唑基、咪唑基、恶唑基、异恶唑基、噻二唑基、恶二唑基、苯并呋喃基、苯并噁吩基、苯并噻唑基、苯并恶唑基、苯并恶唑甲基、苯并吡喃基、苯并吡喃酮基、苯并哒嗪基、吡啶基、喹啉基、喹啉基、三唑并嘧啶基、咪唑并吡啶基、咪唑并噻唑基或咪唑并嘧啶基；卤素、羟基、氰基、羧基、氨基、硝基、巯基、 C_1 - C_4 烷基、卤代 C_1 - C_4 烷基、 C_1 - C_4 烷氧基、卤代 C_1 - C_4 烷氧基、 C_3 - C_4 环烷基、 C_2 - C_4 烯基、卤代 C_2 - C_4 烯基、 C_2 - C_4 炔基、卤代 C_2 - C_4 炔基、 C_2 - C_4 烯氧基、卤代 C_2 - C_4 烯氧基、 C_2 - C_4 炔氧基、卤代 C_2 - C_4 炔氧基、 C_1 - C_4 烷硫基、卤代 C_1 - C_4 烷硫基、 C_1 - C_4 烷氧基 C_1 - C_4 烷基、卤代 C_1 - C_4 烷氧基 C_1 - C_4 烷基、 C_1 - C_4 烷硫基 C_1 - C_4 烷基、卤代 C_1 - C_4 烷硫基 C_1 - C_4 烷基、 C_1 - C_4 烷基亚磺酰基、卤代 C_1 - C_4 烷基亚磺酰基、 C_1 - C_4 烷基磺酰基、卤代 C_1 - C_4 烷基磺酰基、 C_1 - C_4 烷基氨基磺酰基、 C_1 - C_4 烷基氨基、卤代 C_1 - C_4 烷基氨基

基、C₂-C₄ 二烷基氨基、C₁-C₄ 烷氧基羰基、CONH₂、C₁-C₄ 烷基氨基羰基、C₂-C₄ 二烷基氨基羰基、氰基 C₁-C₄ 烷氧基、C₁-C₄ 烷氧基羰基 C₁-C₄ 烷基、C₁-C₄ 烷基氨基羰基 C₁-C₄ 烷基或 C₂-C₄ 二烷基氨基羰基 C₁-C₄ 烷基；

[0045] 或通式 I 化合物与盐酸、硫酸、磷酸、三氟乙酸、甲磺酸或对甲苯磺酸形成的盐。

[0046] 本发明更进一步优选的化合物为：通式 (I) 中

[0047] A 选自 -CH₂-、-CH₂CH₂-、-CH₂CH₂CH₂-、-CH(CH₃)- 或 -CH(CH₂CH₃)-；

[0048] R₁ 选自氢或叔丁基氧基羰基；

[0049] R₂、R₃、R₄、R₅ 分别各自独立地选自氢、氟、氯、溴、碘、羟基、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、仲丁氧基、异丁氧基或叔丁氧基；

[0050] Q 选自 R₆；

[0051] R₆ 选自苯基、4-氯苯基、4-三氟甲基苯基、4-氰基苯基、4-甲基苯基、2,4-二氯苯基、3,5-二氯苯基、2-氯-4-三氟甲基苯基、2-硝基-4-三氟甲基苯基、2-氯-4-氰基苯基、2-氟-4-氰基苯基、2-硝基-4-氯苯基、2,4-二硝基苯基、2,6-二氯-4-三氟甲基苯基、2,6-二氯-4-硝基苯基、2-氟-6-氯-4-硝基苯基、2-甲基-3-氯-4-硝基苯基、2-甲基-3-氯-4,6-二硝基苯基、2,6-二硝基-3-氯-4-三氟甲基苯基、2,5-二氰基-3,4,6-三氯苯基、2,3-二氰基-4,5,6-三氯苯基、2,4-二氰基-3,5,6-三氯苯基、苄基、苯乙基、2-甲基苄基、4-甲基苄基、2-氰基苄基、2-氯苄基、2-甲氧基羰基苄基、2,4-二氯苄基、3,4-二氯苄基、2-氟-6-氯苄基、2-氯-5-吡啶甲基、5-氯-2-噻唑甲基、2-吡啶基、3-吡啶基、4-吡啶基、5-三氟甲基-2-吡啶基、5-氯-2-吡啶基、3-硝基-2-吡啶基、3-三氟甲基-2-吡啶基、3-氨基羰基-2-吡啶基、3-甲氧基羰基-2-吡啶基、3-叔丁氧基羰基-2-吡啶基、3-氨基羰基-2-吡啶基、5-氰基-2-吡啶基、5-氨基羰基-2-吡啶基、5-甲氧基羰基-2-吡啶基、5-甲氧基羰基-2-吡啶基、3-氯-5-三氟甲基-2-吡啶基、3,5-二氯-2-吡啶基、2-氯-5-二氟一氯甲基-2-吡啶基、3,5,6-三氯-2-吡啶基、2-嘧啶基、4-嘧啶基、5-嘧啶基、4-氯-2-嘧啶基、5-氯-2-嘧啶基、4-甲基-2-嘧啶基、4-甲氧基-2-嘧啶基、4,6-二氯-2-嘧啶基、4,6-二甲基-2-嘧啶基、4,6-二甲氧基-2-嘧啶基、6-氯-3-哒嗪基、6-三氟甲基-3-哒嗪基、6-三氟甲氧基-3-哒嗪基、4,6-二氯-2-三嗪基、4,6-二甲氧基-2-三嗪基、4-乙氧基羰基-2-噁唑基、4-甲基-5-乙氧基羰基-2-噁唑基、4-氯-5-氰基-2-噁唑基或 4-氯-5-醛基-2-噁唑基；

[0052] 或通式 I 化合物与盐酸、硫酸、磷酸、三氟乙酸、甲磺酸或对甲苯磺酸形成的盐。

[0053] 本发明再进一步优选的化合物为：通式 (I) 中

[0054] A 选自 -CH₂-、-CH₂CH₂-、-CH₂CH₂CH₂-、-CH(CH₃)- 或 -CH(CH₂CH₃)-；

[0055] R₁ 选自氢或叔丁基氧基羰基；

[0056] R₂、R₃、R₄、R₅ 分别各自独立地选自氢、氯、溴、羟基、甲基、乙基、甲氧基或乙氧基；

[0057] Q 选自 R₆；

[0058] R₆ 选自苯基、4-氯苯基、4-三氟甲基苯基、4-氰基苯基、4-甲基苯基、2,4-二氯苯基、3,5-二氯苯基、2-氯-4-三氟甲基苯基、2-氯-4-氰基苯基、2-氟-4-氰基苯基、2-硝基-4-三氟甲基苯基、2-硝基-4-氯苯基、2,4-二硝基苯基、2,6-二氯-4-三氟甲基苯基、2,6-二氯-4-硝基苯基、2-氟-6-氯-4-硝基苯基、2-甲基-3-氯-4-硝基苯基、2-甲

基-3-氯-4,6-二硝基苯基、2,6-二硝基-3-氯-4-三氟甲基苯基、2,5-二氰基-3,4,6-三氯苯基、2,3-二氰基-4,5,6-三氯苯基、2,4-二氰基-3,5,6-三氯苯基、苄基、苯乙基、2-甲基苄基、4-甲基苄基、2-氰基苄基、2-氯苄基、2-甲氧基羰基苄基、2,4-二氯苄基、3,4-二氯苄基、2-氟-6-氯苄基、2-氯-5-吡啶甲基、5-氯-2-噻唑甲基、2-吡啶基、3-吡啶基、4-吡啶基、5-三氟甲基-2-吡啶基、5-氯-2-吡啶基、3-硝基-2-吡啶基、3-三氟甲基-2-吡啶基、3-甲氨基羰基-2-吡啶基、3-甲氧基羰基-2-吡啶基、3-叔丁氧基羰基-2-吡啶基、3-氨基羰基-2-吡啶基、5-氰基-2-吡啶基、5-氨基羰基-2-吡啶基、5-甲氨基羰基-2-吡啶基、5-甲氧基羰基-2-吡啶基、3-氯-5-三氟甲基-2-吡啶基、3,5-二氯-2-吡啶基、2-氯-5-二氟一氯甲基-2-吡啶基、3,5,6-三氯-2-吡啶基、2-嘧啶基、4-嘧啶基、5-嘧啶基、4-氯-2-嘧啶基、5-氯-2-嘧啶基、4-甲基-2-嘧啶基、4-甲氧基-2-嘧啶基、4,6-二氯-2-嘧啶基、4,6-二甲基-2-嘧啶基、4,6-二甲氧基-2-嘧啶基、6-氯-3-哒嗪基、6-三氟甲基-3-哒嗪基、6-三氟甲氧基-3-哒嗪基、4,6-二氯-2-三嗪基、4,6-二甲氧基-2-三嗪基、4-乙氧基羰基-2-噁唑基、4-甲基-5-乙氧基羰基-2-噁唑基、4-氯-5-氰基-2-噁唑基或4-氯-5-醛基-2-噁唑基；

[0059] 或通式 I 化合物与盐酸、硫酸、磷酸、三氟乙酸、甲磺酸或对甲苯磺酸形成的盐。

[0060] 本发明最为优选的化合物为：通式 (I) 中

[0061] A 选自 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 或 $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ ；

[0062] R_1 选自氢或叔丁基氧基羰基；

[0063] R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 均选自氢；

[0064] Q 选自 R_6 ；

[0065] R_6 选自苯基、4-氯苯基、4-三氟甲基苯基、4-氰基苯基、4-甲基苯基、2,4-二氯苯基、3,5-二氯苯基、2-氯-4-三氟甲基苯基、2-氯-4-氰基苯基、2-氟-4-氰基苯基、2-硝基-4-三氟甲基苯基、2-硝基-4-氯苯基、2,4-二硝基苯基、2,6-二氯-4-三氟甲基苯基、2,6-二氯-4-硝基苯基、2-氟-6-氯-4-硝基苯基、2-甲基-3-氯-4-硝基苯基、2-甲基-3-氯-4,6-二硝基苯基、2,6-二硝基-3-氯-4-三氟甲基苯基、2,5-二氰基-3,4,6-三氯苯基、2,3-二氰基-4,5,6-三氯苯基、2,4-二氰基-3,5,6-三氯苯基、苄基、苯乙基、2-甲基苄基、4-甲基苄基、2-氰基苄基、2-氯苄基、2-甲氧基羰基苄基、2,4-二氯苄基、3,4-二氯苄基、2-氟-6-氯苄基、2-氯-5-吡啶甲基、5-氯-2-噻唑甲基、2-吡啶基、3-吡啶基、4-吡啶基、5-三氟甲基-2-吡啶基、5-氯-2-吡啶基、3-硝基-2-吡啶基、3-三氟甲基-2-吡啶基、3-甲氨基羰基-2-吡啶基、3-甲氧基羰基-2-吡啶基、3-叔丁氧基羰基-2-吡啶基、3-氨基羰基-2-吡啶基、5-氰基-2-吡啶基、5-氨基羰基-2-吡啶基、5-甲氨基羰基-2-吡啶基、5-甲氧基羰基-2-吡啶基、3-氯-5-三氟甲基-2-吡啶基、3,5-二氯-2-吡啶基、2-氯-5-二氟一氯甲基-2-吡啶基、3,5,6-三氯-2-吡啶基、2-嘧啶基、4-嘧啶基、5-嘧啶基、4-氯-2-嘧啶基、5-氯-2-嘧啶基、4-甲基-2-嘧啶基、4-甲氧基-2-嘧啶基、4,6-二氯-2-嘧啶基、4,6-二甲基-2-嘧啶基、4,6-二甲氧基-2-嘧啶基、6-氯-3-哒嗪基、6-三氟甲基-3-哒嗪基、6-三氟甲氧基-3-哒嗪基、4,6-二氯-2-三嗪基、4,6-二甲氧基-2-三嗪基、4-乙氧基羰基-2-噁唑基、4-甲基-5-乙氧基羰基-2-噁唑基、4-氯-5-氰基-2-噁唑基或4-氯-5-醛基-2-噁唑基。

[0066] 上面给出的通式 (I) 化合物的定义中，汇集所用术语一般定义如下：

- [0067] 卤素 :指氟、氯、溴或碘。
- [0068] 烷基 :直链或支链烷基,例如甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基或叔丁基。
- [0069] 环烷基 :取代或未取代的环状烷基,例如环丙基、环戊基或环己基。取代基如甲基、卤素等。
- [0070] 卤代烷基 :直链或支链烷基,在这些烷基上的氢原子可部分或全部被卤原子所取代,例如,氯甲基、二氯甲基、三氯甲基、氟甲基、二氟甲基、三氟甲基等。
- [0071] 烷氧基 :直链或支链烷基,经氧原子键连接到结构上。
- [0072] 卤代烷氧基 :直链或支链烷氧基,在这些烷氧基上的氢原子可部分或全部被卤原子所取代。例如,氯甲氧基、二氯甲氧基、三氯甲氧基、氟甲氧基、二氟甲氧基、三氟甲氧基、氯氟甲氧基、三氟乙氧基等。
- [0073] 烷硫基 :直链或支链烷基,经硫原子键连接到结构上。
- [0074] 卤代烷硫基 :直链或支链烷硫基,在这些烷基上的氢原子可部分或全部被卤原子所取代。例如,氯甲硫基、二氯甲硫基、三氯甲硫基、氟甲硫基、二氟甲硫基、三氟甲硫基、氯氟甲硫基等。
- [0075] 氰基烷氧基 :氰基烷基经氧原子键连接到结构上。如 $\text{CNCH}_2\text{O}-$ 。
- [0076] 烷基氨基 :直链或支链烷基,经氮原子键连接到结构上。
- [0077] 卤代烷基氨基 :直链或支链烷基氨基,在这些烷基上的氢原子可部分或全部被卤原子所取代。
- [0078] 二烷基氨基 :如 $(\text{CH}_3)_2\text{N}-$, $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{N}-$ 。
- [0079] 烯基 :直链或支链烯类,例如乙烯基、1- 丙烯基、2- 丙烯基和不同的丁烯基、戊烯基和己烯基异构体。烯基还包括多烯类,如 1, 2- 丙二烯基和 2, 4- 己二烯基。
- [0080] 卤代烯基 :直链或支链烯类,在这些烯基上的氢原子可部分或全部被卤原子所取代。
- [0081] 炔基 :直链或支链炔类,例如乙炔基、1- 丙炔基、2- 丙炔基和不同的丁炔基、戊炔基和己炔基异构体。炔基还包括由多个三键组成的基团,如 2, 5- 己二炔基。
- [0082] 卤代炔基 :直链或支链炔类,在这些炔基上的氢原子可部分或全部被卤原子所取代。
- [0083] 烯氧基 :直链或支链烯类,经氧原子键连接到结构上。
- [0084] 卤代烯氧基 :直链或支链烯氧基,在这些烯氧基上的氢原子可部分或全部被卤原子所取代。
- [0085] 炔氧基 :直链或支链炔类,经氧原子键连接到结构上。
- [0086] 卤代炔氧基 :直链或支链炔氧基,在这些炔氧基上的氢原子可部分或全部被卤原子所取代。
- [0087] 烷氧基烷基 :烷氧基烷基 :烷基 -O- 烷基 -, 例如 CH_3OCH_2- 。
- [0088] 卤代烷氧基烷基 :卤代烷氧基烷基 :烷氧基烷基的烷基上的氢原子可部分或全部被卤原子所取代。如 $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ 。
- [0089] 烷硫基烷基 :烷硫基烷基 :烷基 -S- 烷基 -, 例如 CH_3SCH_2- 。
- [0090] 卤代烷硫基烷基 :卤代烷硫基烷基 :卤代烷硫基经烷基连接到结构上。如 $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2-$ 。

[0091] 烷基亚磺酰基:直链或支链烷基经亚磺酰基(-SO-)连接到结构上,如甲基亚磺酰基。

[0092] 卤代烷基亚磺酰基:直链或支链烷基亚磺酰基,其烷基上的氢原子可部分或全部被卤原子所取代。

[0093] 烷基磺酰基:直链或支链烷基经磺酰基(-SO₂-)连接到结构上,如甲基磺酰基。

[0094] 卤代烷基磺酰基:直链或支链烷基磺酰基,其烷基上的氢原子可部分或全部被卤原子所取代。

[0095] 烷基羰基:烷基经羰基连接到结构上,如 CH₃CO-, CH₃CH₂CO-。

[0096] 卤代烷基羰基:卤代烷基经羰基连接到结构上,如 CF₃CO-, CCl₃CO-。

[0097] 烷基羰基氧基:如 CH₃COO-, CH₃CH₂NHCOO-。

[0098] 烷基羰基氨基:如 CH₃CONH-, CH₃CH₂NHCONH-。

[0099] 烷氧基羰基:烷氧基经羰基连接到结构上。如 CH₃OCO-, CH₃CH₂OCO-。

[0100] 烷基氨基羰基:如 CH₃NHCO-, CH₃CH₂NHCO-。

[0101] 苯基羰基:如苯甲酰基等。

[0102] 苯基烷基:如苄基,苯乙基等。

[0103] 萘基烷基:如萘甲基,萘乙基等。

[0104] 杂芳基:本发明中所指杂芳基是含 1 个或多个 N、O、S 杂原子的五元环或六元环芳基。

[0105] 例如吡啶基、嘧啶基、吡嗪基、哒嗪基、三嗪基、呋喃基、噻唑基、喹啉基、异噻唑基、恶唑基、异恶唑基、恶二唑基、噻二唑基、吡唑基、吡喃基、三唑基、四唑基、苯并噻唑基、苯并呋喃基等。杂芳氧基:将杂芳环经氧连接到结构上,如吡啶氧基、嘧啶氧基等。

[0106] 杂芳基羰基:杂芳基羰基:杂芳基经羰基连接到结构上,如吡啶甲酰基、嘧啶甲酰基、吡唑甲酰基。

[0107] 杂芳基烷基:杂芳基烷基:将杂芳基经烷基连接到结构上,如呋喃甲基,吡啶乙基等。

[0108] 烷基氨基磺酰基:如 CH₃NHSO₃- 等。

[0109] 二烷基氨基羰基:如 (CH₃)₂NCO-, (CH₃CH₂)₂NCO-。

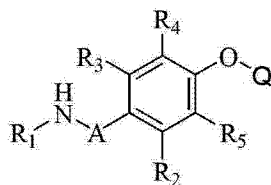
[0110] 烷氧基羰基烷基:如 CH₃OCOCH₂-, CH₃CH₂OCOCH₂-。

[0111] 烷基氨基羰基烷基:如 CH₃NHCOCH₂-, CH₃CH₂NHCOCH₂-。

[0112] 二烷基氨基羰基烷基:如 (CH₃)₂NCOCH₂-, (CH₃CH₂)₂NCOCH₂-。

[0113] 本发明的通式 (I) 化合物

[0114]

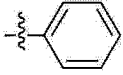
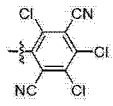


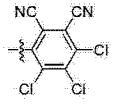

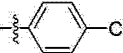
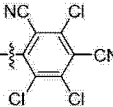

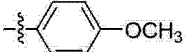
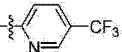
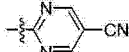
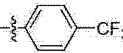
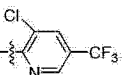


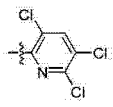
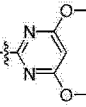
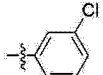
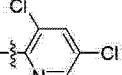

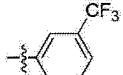
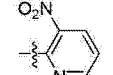

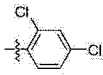
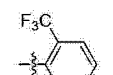

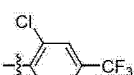
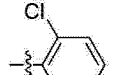



(I)

[0115] 通式 (I) 中,当 R₁=R₂=R₃=R₄=R₅=H, A=-CH₂- 时, Q 为不同的取代基见表 1,但并非仅

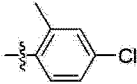
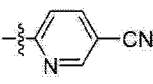
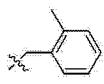
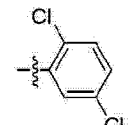
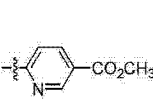
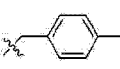
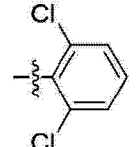
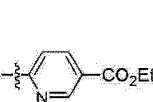
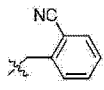
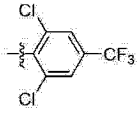
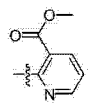
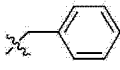
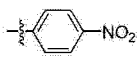
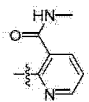
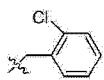
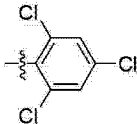
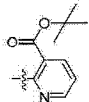
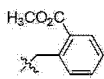
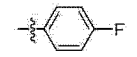
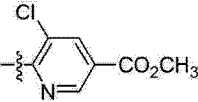
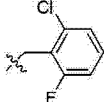
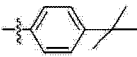
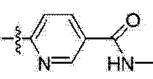
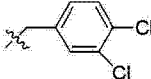
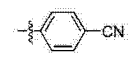
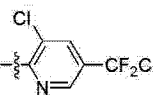
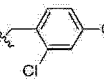
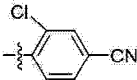
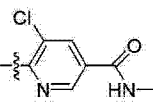
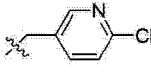
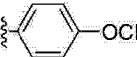
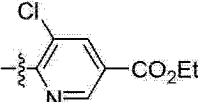
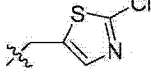
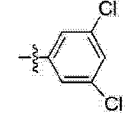
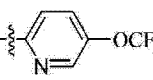
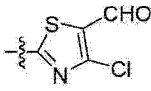
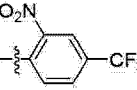
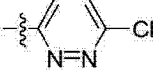
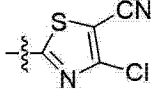
限于这些取代基,代表化合物编号为 1-90。

[0116] 表 1

| 序号 | Q | 序号 | Q | 序号 | Q |
|----|---|----|---|----|---|
| 1 |  | 31 |  | 61 |  |
| 2 |  | 32 |  | 62 |  |
| 3 |  | 33 |  | 63 |  |
| 4 |  | 34 |  | 64 |  |
| 5 |  | 35 |  | 65 |  |
| 6 |  | 36 |  | 66 |  |
| 7 |  | 37 |  | 67 |  |
| 8 |  | 38 |  | 68 |  |
| 9 |  | 39 |  | 69 |  |
| 10 |  | 40 |  | 70 |  |

[0117]

[0118]

| | | | | | |
|----|---|----|---|----|---|
| 11 |  | 41 |  | 71 |  |
| 12 |  | 42 |  | 72 |  |
| 13 |  | 43 |  | 73 |  |
| 14 |  | 44 |  | 74 |  |
| 15 |  | 45 |  | 75 |  |
| 16 |  | 46 |  | 76 |  |
| 17 |  | 47 |  | 77 |  |
| 18 |  | 48 |  | 78 |  |
| 19 |  | 49 |  | 79 |  |
| 20 |  | 50 |  | 80 |  |
| 21 |  | 51 |  | 81 |  |
| 22 |  | 52 |  | 82 |  |
| 23 |  | 53 |  | 83 |  |

[0119]

| | | | | | |
|----|--|----|--|----|--|
| 24 | | 54 | | 84 | |
| 25 | | 55 | | 85 | |
| 26 | | 56 | | 86 | |
| 27 | | 57 | | 87 | |
| 28 | | 58 | | 88 | |
| 29 | | 59 | | 89 | |
| 30 | | 60 | | 90 | |

[0120] 表 2 :通式 (I) 中,当 $R_1=R_2=R_3=R_4=R_5=H$, $A=-(CH_2)_2-$ 时,取代基 Q 与表 1 一致,代表化合物 91-180,分别对应表 1 的 1-90。

[0121] 表 3 :通式 (I) 中,当 $R_1=R_2=R_3=R_4=R_5=H$, $A=-(CH_2)_3-$ 时,取代基 Q 与表 1 一致,代表化合物 181-270,分别对应表 1 的 1-90。

[0122] 表 4 :通式 (I) 中,当 $R_1=R_2=R_3=R_4=R_5=H$, $A=-CH(CH_3)-$ 时,取代基 Q 与表 1 一致,代表化合物 271-360,分别对应表 1 的 1-90。

[0123] 表 5 :通式 (I) 中,当 $R_1=R_2=R_3=R_4=R_5=H$, $A=-C(CH_3)_2-$ 时,取代基 Q 与表 1 一致,代表化合物 361-450,分别对应表 1 的 1-90。

[0124] 表 6 :通式 (I) 中,当 $R_1=R_2=R_3=R_4=R_5=H$, $A=-CH(CH_2CH_3)-$ 时,取代基 Q 与表 1 一致,代表化合物 451-540,分别对应表 1 的 1-90。

[0125] 表 7 :通式 (I) 中,当 $R_1=Boc$, $R_2=R_3=R_4=R_5=H$, $A=-CH_2-$ 时,取代基 Q 与表 1 一致,代表化合物 541-630,分别对应表 1 的 1-90。

[0126] 表 8 :通式 (I) 中,当 $R_1=Boc$, $R_2=R_3=R_4=R_5=H$, $A=-(CH_2)_2-$ 时,取代基 Q 与表 1 一致,代表化合物 631-720,分别对应表 1 的 1-90。

[0127] 表 9 :通式 (I) 中,当 $R_1=Boc$, $R_2=R_3=R_4=R_5=H$, $A=-(CH_2)_3-$ 时,取代基 Q 与表 1 一致,代表化合物 721-810,分别对应表 1 的 1-90。

[0128] 表 10 :通式 (I) 中,当 $R_1=Boc$, $R_2=R_3=R_4=R_5=H$, $A=-CH(CH_3)-$ 时,取代基 Q 与表 1 一致,代表化合物 811-900,分别对应表 1 的 1-90。

[0129] 表 11 :通式 (I) 中,当 $R_1=Boc$, $R_2=R_3=R_4=R_5=H$, $A=-C(CH_3)_2-$ 时,取代基 Q 与表 1 一致,代表化合物 901-990,分别对应表 1 的 1-90。

[0130] 表 12 :通式 (I) 中,当 $R_1=Boc$, $R_2=R_3=R_4=R_5=H$, $A=-CH(CH_2CH_3)-$ 时,取代基 Q 与表 1

一致,代表化合物 991-1080,分别对应表 1 的 1-90。

[0131] 表 13 :通式 (I) 中,当 $R_1=\text{Boc}$, $R_2=R_3=R_5=\text{H}$, $R_4=\text{Cl}$, $A=-\text{CH}_2-$ 时,取代基 Q 与表 1 一致,代表化合物 1081-1170,分别对应表 1 的 1-90。

[0132] 表 14 :通式 (I) 中,当 $R_1=\text{Boc}$, $R_2=R_3=R_5=\text{H}$, $R_4=\text{Cl}$, $A=-\text{(CH}_2\text{)}_2-$ 时,取代基 Q 与表 1 一致,代表化合物 1171-1260,分别对应表 1 的 1-90。

[0133] 表 15 :通式 (I) 中,当 $R_1=\text{Boc}$, $R_2=R_3=R_5=\text{H}$, $R_4=\text{Cl}$, $A=-\text{(CH}_2\text{)}_3-$ 时,取代基 Q 与表 1 一致,代表化合物 1261-1350,分别对应表 1 的 1-90。

[0134] 表 16 :通式 (I) 中,当 $R_1=\text{Boc}$, $R_2=R_3=R_5=\text{H}$, $R_4=\text{Cl}$, $A=-\text{CH(CH}_3\text{)}-$ 时,取代基 Q 与表 1 一致,代表化合物 1351-1440,分别对应表 1 的 1-90。

[0135] 表 17 :通式 (I) 中,当 $R_1=\text{Boc}$, $R_2=R_3=R_5=\text{H}$, $R_4=\text{Cl}$, $A=-\text{C(CH}_3\text{)}_2-$ 时,取代基 Q 与表 1 一致,代表化合物 1441-1530,分别对应表 1 的 1-90。

[0136] 表 18 :通式 (I) 中,当 $R_1=\text{Boc}$, $R_2=R_3=R_5=\text{H}$, $R_4=\text{Cl}$, $A=-\text{CH(CH}_2\text{CH}_3\text{)}-$ 时,取代基 Q 与表 1 一致,代表化合物 1531-1620,分别对应表 1 的 1-90。

[0137] 表 19 :通式 (I) 中,当 $R_1=\text{Boc}$, $R_2=R_3=R_5=\text{H}$, $R_4=\text{Br}$, $A=-\text{CH}_2-$ 时,取代基 Q 与表 1 一致,代表化合物 1621-1710,分别对应表 1 的 1-90。

[0138] 表 20 :通式 (I) 中,当 $R_1=\text{Boc}$, $R_2=R_3=R_5=\text{H}$, $R_4=\text{Br}$, $A=-\text{(CH}_2\text{)}_2-$ 时,取代基 Q 与表 1 一致,代表化合物 1711-1800,分别对应表 1 的 1-90。

[0139] 表 21 :通式 (I) 中,当 $R_1=\text{Boc}$, $R_2=R_3=R_5=\text{H}$, $R_4=\text{Br}$, $A=-\text{(CH}_2\text{)}_3-$ 时,取代基 Q 与表 1 一致,代表化合物 1801-1890,分别对应表 1 的 1-90。

[0140] 表 22 :通式 (I) 中,当 $R_1=\text{Boc}$, $R_2=R_3=R_5=\text{H}$, $R_4=\text{Br}$, $A=-\text{CH(CH}_3\text{)}-$ 时,取代基 Q 与表 1 一致,代表化合物 1891-1980,分别对应表 1 的 1-90。

[0141] 表 23 :通式 (I) 中,当 $R_1=\text{Boc}$, $R_2=R_3=R_5=\text{H}$, $R_4=\text{Br}$, $A=-\text{C(CH}_3\text{)}_2-$ 时,取代基 Q 与表 1 一致,代表化合物 1981-2070,分别对应表 1 的 1-90。

[0142] 表 24 :通式 (I) 中,当 $R_1=\text{Boc}$, $R_2=R_3=R_5=\text{H}$, $R_4=\text{OCH}_3$, $A=-\text{CH}_2-$ 时,取代基 Q 与表 1 一致,代表化合物 2071-2160,分别对应表 1 的 1-90。

[0143] 表 25 :通式 (I) 中,当 $R_1=\text{Boc}$, $R_2=R_3=R_5=\text{H}$, $R_4=\text{OCH}_3$, $A=-\text{CH(CN)}-$ 时,取代基 Q 与表 1 一致,代表化合物 2161-2250,分别对应表 1 的 1-90。

[0144] 表 26 :通式 (I) 中,当 $R_1=\text{Boc}$, $R_2=R_3=R_5=\text{H}$, $R_4=\text{OCH}_3$, $A=-\text{(CH}_2\text{)}_2-$ 时,取代基 Q 与表 1 一致,代表化合物 2251-2340,分别对应表 1 的 1-90。

[0145] 表 27 :通式 (I) 中,当 $R_1=\text{Boc}$, $R_2=R_3=R_5=\text{H}$, $R_4=\text{OCH}_3$, $A=-\text{(CH}_2\text{)}_3-$ 时,取代基 Q 与表 1 一致,代表化合物 2341-2430,分别对应表 1 的 1-90。

[0146] 表 28 :通式 (I) 中,当 $R_1=\text{Boc}$, $R_2=R_3=R_5=\text{H}$, $R_4=\text{OCH}_3$, $A=-\text{CH(CH}_3\text{)}-$ 时,取代基 Q 与表 1 一致,代表化合物 2431-2520,分别对应表 1 的 1-90。

[0147] 表 29 :通式 (I) 中,当 $R_1=\text{Boc}$, $R_2=R_3=R_5=\text{H}$, $R_4=\text{OCH}_3$, $A=-\text{C(CH}_3\text{)}_2-$ 时,取代基 Q 与表 1 一致,代表化合物 2521-2610,分别对应表 1 的 1-90。

[0148] 表 30 :通式 (I) 中,当 $R_1=\text{Boc}$, $R_2=R_3=R_5=\text{H}$, $R_4=\text{OCH}_3$, $A=-\text{CH(CH}_2\text{CH}_3\text{)}-$ 时,取代基 Q 与表 1 一致,代表化合物 2611-2700,分别对应表 1 的 1-90。

[0149] 表 31 :通式 (I) 中,当 $R_1=R_2=R_3=R_5=\text{H}$, $R_4=\text{Cl}$, $A=-\text{CH}_2-$ 时,取代基 Q 与表 1 一致,代表化合物 2701-2790,分别对应表 1 的 1-90。

[0150] 表 32 :通式 (I) 中,当 $R_1=R_2=R_3=R_5=H$, $R_4=Cl$, $A=-(CH_2)_2-$ 时,取代基 Q 与表 1 一致,代表化合物 2791-2880,分别对应表 1 的 1-90。

[0151] 表 33 :通式 (I) 中,当 $R_1=R_2=R_3=R_5=H$, $R_4=Cl$, $A=-(CH_2)_3-$ 时,取代基 Q 与表 1 一致,代表化合物 2881-2970,分别对应表 1 的 1-90。

[0152] 表 34 :通式 (I) 中,当 $R_1=R_2=R_3=R_5=H$, $R_4=Cl$, $A=-CH(CH_3)-$ 时,取代基 Q 与表 1 一致,代表化合物 2971-3060,分别对应表 1 的 1-90。

[0153] 表 35 :通式 (I) 中,当 $R_1=R_2=R_3=R_5=H$, $R_4=Cl$, $A=-C(CH_3)_2-$ 时,取代基 Q 与表 1 一致,代表化合物 3061-3150,分别对应表 1 的 1-90。

[0154] 表 36 :通式 (I) 中,当 $R_1=R_2=R_3=R_5=H$, $R_4=Cl$, $A=-CH(CH_2CH_3)-$ 时,取代基 Q 与表 1 一致,代表化合物 3151-3240,分别对应表 1 的 1-90。

[0155] 表 37 :通式 (I) 中,当 $R_1=R_2=R_3=R_5=H$, $R_4=Br$, $A=-CH_2-$ 时,取代基 Q 与表 1 一致,代表化合物 3241-3330,分别对应表 1 的 1-90。

[0156] 表 38 :通式 (I) 中,当 $R_1=R_2=R_3=R_5=H$, $R_4=Br$, $A=-(CH_2)_2-$ 时,取代基 Q 与表 1 一致,代表化合物 3331-3420,分别对应表 1 的 1-90。

[0157] 表 39 :通式 (I) 中,当 $R_1=R_2=R_3=R_5=H$, $R_4=Br$, $A=-(CH_2)_3-$ 时,取代基 Q 与表 1 一致,代表化合物 3421-3510,分别对应表 1 的 1-90。

[0158] 表 40 :通式 (I) 中,当 $R_1=R_2=R_3=R_5=H$, $R_4=Br$, $A=-CH(CH_3)-$ 时,取代基 Q 与表 1 一致,代表化合物 3511-3600,分别对应表 1 的 1-90。

[0159] 表 41 :通式 (I) 中,当 $R_1=R_2=R_3=R_5=H$, $R_4=Br$, $A=-C(CH_3)_2-$ 时,取代基 Q 与表 1 一致,代表化合物 3601-3690,分别对应表 1 的 1-90。

[0160] 表 42 :通式 (I) 中,当 $R_1=R_2=R_3=R_5=H$, $R_4=Br$, $A=-CH(CH_2CH_3)-$ 时,取代基 Q 与表 1 一致,代表化合物 3691-3780,分别对应表 1 的 1-90。

[0161] 表 43 :通式 (I) 中,当 $R_1=R_2=R_3=R_5=H$, $R_4=OCH_3$, $A=-CH_2-$ 时,取代基 Q 与表 1 一致,代表化合物 3781-3870,分别对应表 1 的 1-90。

[0162] 表 44 :通式 (I) 中,当 $R_1=R_2=R_3=R_5=H$, $R_4=OCH_3$, $A=-(CH_2)_2-$ 时,取代基 Q 与表 1 一致,代表化合物 3871-3960,分别对应表 1 的 1-90。

[0163] 表 45 :通式 (I) 中,当 $R_1=R_2=R_3=R_5=H$, $R_4=OCH_3$, $A=-(CH_2)_3-$ 时,取代基 Q 与表 1 一致,代表化合物 3961-4050,分别对应表 1 的 1-90。

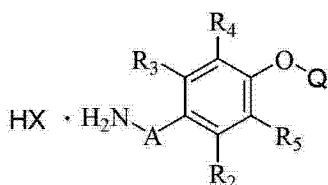
[0164] 表 46 :通式 (I) 中,当 $R_1=R_2=R_3=R_5=H$, $R_4=OCH_3$, $A=-CH(CH_3)-$ 时,取代基 Q 与表 1 一致,代表化合物 4051-4140,分别对应表 1 的 1-90。

[0165] 表 47 :通式 (I) 中,当 $R_1=R_2=R_3=R_5=H$, $R_4=OCH_3$, $A=-C(CH_3)_2-$ 时,取代基 Q 与表 1 一致,代表化合物 4141-4230,分别对应表 1 的 1-90。

[0166] 表 48 :通式 (I) 中,当 $R_1=R_2=R_3=R_5=H$, $R_4=OCH_3$, $A=-CH(CH_2CH_3)-$ 时,取代基 Q 与表 1 一致,代表化合物 4231-4320,分别对应表 1 的 1-90。

[0167] 通式 (I) 部分化合物酸盐 (IA) ($R_1=H$ 时),以盐酸盐为例,但并非仅限于盐酸盐。

[0168]



(IA)

[0169] 当 X=Cl 时,

[0170] 表 49 :通式 (IA) 中,当 $R_2=R_3=R_4=H$, $A=-CH_2-$ 时, Q 为不同的取代基见表 1,代表化合物盐酸盐 4321-4410,分别对应表 1 的 1-90。

[0171] 表 50 :通式 (IA) 中,当 $R_2=R_3=R_4=H$, $A=-(CH_2)_2-$ 时,取代基 Q 与表 1 一致,代表化合物盐酸盐 4411-4500,分别对应表 1 的 1-90。

[0172] 表 51 :通式 (IA) 中,当 $R_2=R_3=R_4=H$, $A=-(CH_2)_3-$ 时,取代基 Q 与表 1 一致,代表化合物盐酸盐 4501-4590,分别对应表 1 的 1-90。

[0173] 表 52 :通式 (IA) 中,当 $R_2=R_3=R_4=H$, $A=-CH(CH_3)-$ 时,取代基 Q 与表 1 一致,代表化合物盐酸盐 4591-4680,分别对应表 1 的 1-90。

[0174] 表 53 :通式 (IA) 中,当 $R_2=R_3=R_4=H$, $A=-C(CH_3)_2-$ 时,取代基 Q 与表 1 一致,代表化合物盐酸盐 4681-4770,分别对应表 1 的 1-90。

[0175] 表 54 :通式 (IA) 中,当 $R_2=R_3=R_4=H$, $A=-CH(CH_2CH_3)-$ 时,取代基 Q 与表 1 一致,代表化合物盐酸盐 4771-4860,分别对应表 1 的 1-90。

[0176] 表 55 :通式 (IA) 中,当 $R_2=R_3=R_5=H$, $R_4=Cl$, $A=-CH_2-$ 时,取代基 Q 与表 1 一致,代表化合物盐酸盐 4861-4950,分别对应表 1 的 1-90。

[0177] 表 56 :通式 (IA) 中,当 $R_2=R_3=H$, $R_4=Cl$, $A=-(CH_2)_2-$ 时,取代基 Q 与表 1 一致,代表化合物盐酸盐 4951-5040,分别对应表 1 的 1-90。

[0178] 表 57 :通式 (IA) 中,当 $R_2=R_3=H$, $R_4=Cl$, $A=-(CH_2)_3-$ 时,取代基 Q 与表 1 一致,代表化合物盐酸盐 5041-5130,分别对应表 1 的 1-90。

[0179] 表 58 :通式 (IA) 中,当 $R_2=R_3=H$, $R_4=Cl$, $A=-CH(CH_3)-$ 时,取代基 Q 与表 1 一致,代表化合物盐酸盐 5131-5220,分别对应表 1 的 1-90。

[0180] 表 59 :通式 (IA) 中,当 $R_2=R_3=R_5=H$, $R_4=Cl$, $A=-C(CH_3)_2-$ 时,取代基 Q 与表 1 一致,代表化合物盐酸盐 5221-5310,分别对应表 1 的 1-90。

[0181] 表 60 :通式 (IA) 中,当 $R_2=R_3=H$, $R_4=Cl$, $A=-CH(CH_2CH_3)-$ 时,取代基 Q 与表 1 一致,代表化合物盐酸盐 5311-5400,分别对应表 1 的 1-90。

[0182] 表 61 :通式 (IA) 中,当 $R_2=R_3=H$, $R_4=Br$, $A=-CH_2-$ 时,取代基 Q 与表 1 一致,代表化合物盐酸盐 5401-5490,分别对应表 1 的 1-90。

[0183] 表 62 :通式 (IA) 中,当 $R_2=R_3=H$, $R_4=Br$, $A=-(CH_2)_2-$ 时,取代基 Q 与表 1 一致,代表化合物盐酸盐 5491-5580,分别对应表 1 的 1-90。

[0184] 表 63 :通式 (IA) 中,当 $R_2=R_3=H$, $R_4=Br$, $A=-(CH_2)_3-$ 时,取代基 Q 与表 1 一致,代表化合物盐酸盐 5581-5670,分别对应表 1 的 1-90。

[0185] 表 64 :通式 (IA) 中,当 $R_2=R_3=H$, $R_4=Br$, $A=-CH(CH_3)-$ 时,取代基 Q 与表 1 一致,代表化合物盐酸盐 5671-5760,分别对应表 1 的 1-90。

[0186] 表 65 :通式 (IA) 中,当 $R_2=R_3=H$, $R_4=Br$, $A=-C(CH_3)_2-$ 时,取代基 Q 与表 1 一致,代表化合物盐酸盐 5761-5850,分别对应表 1 的 1-90。

[0187] 表 66 :通式 (IA) 中,当 $R_2=R_3=H$, $R_4=Br$, $A=-CH(CH_2CH_3)-$ 时,取代基 Q 与表 1 一致,代表化合物盐酸盐 5851-5940,分别对应表 1 的 1-90。

[0188] 表 67 :通式 (IA) 中,当 $R_2=R_3=H$, $R_4=OCH_3$, $A=-CH_2-$ 时,取代基 Q 与表 1 一致,代表化合物盐酸盐 5941-6030,分别对应表 1 的 1-90。

[0189] 表 68 :通式 (IA) 中,当 $R_2=R_3=H$, $R_4=OCH_3$, $A=-(CH_2)_2-$ 时,取代基 Q 与表 1 一致,代表化合物盐酸盐 6031-6120,分别对应表 1 的 1-90。

[0190] 表 69 :通式 (IA) 中,当 $R_2=R_3=H$, $R_4=OCH_3$, $A=-(CH_2)_3-$ 时,取代基 Q 与表 1 一致,代表化合物盐酸盐 6121-6210,分别对应表 1 的 1-90。

[0191] 表 70 :通式 (IA) 中,当 $R_2=R_3=H$, $R_4=OCH_3$, $A=-CH(CH_3)-$ 时,取代基 Q 与表 1 一致,代表化合物盐酸盐 6211-6300,分别对应表 1 的 1-90。

[0192] 表 71 :通式 (IA) 中,当 $R_2=R_3=H$, $R_4=OCH_3$, $A=-C(CH_3)_2-$ 时,取代基 Q 与表 1 一致,代表化合物盐酸盐 6301-6390,分别对应表 1 的 1-90。

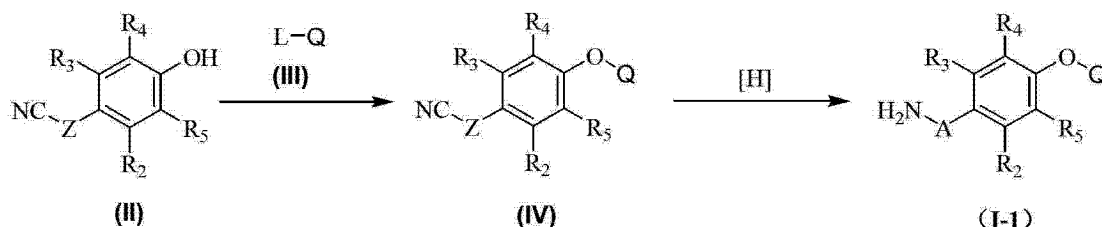
[0193] 表 72 :通式 (IA) 中,当 $R_2=R_3=H$, $R_4=OCH_3$, $A=-CH(CH_2CH_3)-$ 时,取代基 Q 与表 1 一致,代表化合物盐酸盐 6391-6480,分别对应表 1 的 1-90。

[0194] 本发明的通式 (I) 化合物有部分结构已经公开,部分化合物的结构是新的。

[0195] 本发明的通式 (I) 化合物,根据 R_1 和 A 的定义不同,可按照以下两种不同方法制备:

[0196] 第一种情况,1、氰基还原方法制备:当 $R_1=H$, $A=-CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 或 $-CH_2CH_2CH_2-$ 时,按照如下方法制备:

[0197]



[0198] 式中,L 是离去基团,为卤素、甲基磺酸酯或对甲苯磺酸酯, $A=-CH_2-$ 时, $Z=0$,即氰基直接与苯环相连; $A=-CH_2CH_2-$ 时, $Z=-CH_2-$, $A=-CH_2CH_2CH_2-$ 时, $Z=-CH_2CH_2-$,其他各基团定义同前。

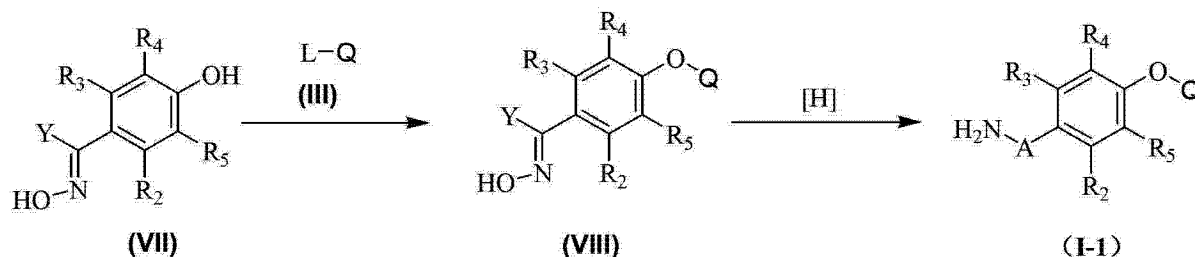
[0199] 在适宜的溶剂中、适宜的碱存在下,通式 (II) 与 (III) 反应,处理即得 (IV)。具体制备可以参照精细化工,2005,22(12):944-960 中描述的方法进行。反应通常在室温至溶剂沸点温度范围内进行,较适宜的反应温度为 $20 \sim 100^\circ\text{C}$ 。反应时间为 30 分钟至 20 小时,通常 $1 \sim 10$ 小时。适当的溶剂可选自如丙酮、丁酮、四氢呋喃、乙腈、甲苯、二甲苯、苯、N,N-二甲基甲酰胺、二甲亚砜、甲醇或乙醇等。适当的碱可选自如氢氧化钾、氢氧化钠、碳酸钠、碳酸钾、碳酸氢钠、三乙胺、吡啶或氢化钠等。

[0200] 在适宜的溶剂中,(IV) 在适宜的催化剂和氨水存在下经加氢还原得到 (I-1)。具体制备可以参照文献 J. Am. Chem. Soc, 70, 3788(1948);82, 681(1960);82, 2386(1960);Can. J. Chem, 49, 2990 (1971);J. Org. Chem, 37, 335(1972);Organic Syntheses, Coll.

Vol. 3, p. 229、p. 720(1955), Vol. 23, p. 71(1943) 或 Vol. 27, p. 18(1947) 中描述的方法进行。反应通常在室温至溶剂沸点温度范围内进行,较适宜的反应温度为 20 ~ 100℃。反应时间为 30 分钟至 20 小时,通常 1 ~ 10 小时。适宜的溶剂可选自甲醇、乙醇、异丙醇、苯、甲苯、二甲苯、丙酮、甲乙酮、甲基异丁酮、氯仿、二氯甲烷、乙酸甲酯、乙酸乙酯、四氢呋喃、二噁烷、N,N-二甲基甲酰胺、N-甲基吡咯烷酮或二甲亚砜等。适宜的催化剂可选自雷尼镍、钨碳或氧化铂等。

[0201] 2、肟还原方法制备:当 $R_1=H$, $A=-CH(CH_3)-$ 或 $-CH(CH_2CH_3)-$ 时,按照如下方法制备:

[0202]



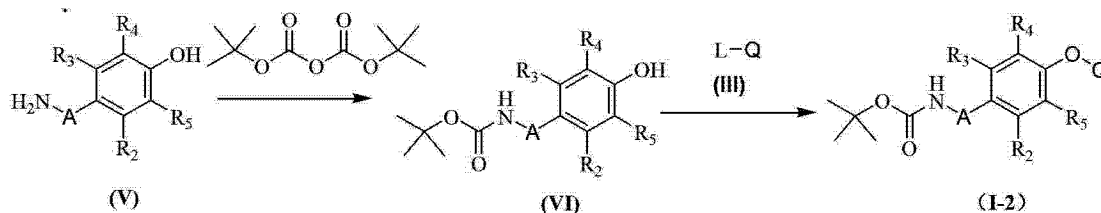
[0203] 式中, L 是离去基团,为卤素、甲基磺酸酯或对甲苯磺酸酯, $A=-CH(CH_3)-$ 时, $Y=-CH_3$; $A=-CH(CH_2CH_3)-$ 时, $Y=-CH_2CH_3$, 其他各基团定义同前。

[0204] 肟 (VII) 和 (III) 发生反应制得 (VIII) 的反应条件及溶剂同于氰基还原方法中由 (II) 与 (III) 反应制得 (IV)。(VIII) 和氢气发生反应制得 (I-1) 的反应条件及溶剂,碱和金属催化剂的选择均同于氰基还原方法中由 (IV) 制得 (I-1)。中间体 (VII) 和 (VIII) 的制备参照已知方法如 W02006105081、W09741097、US5985884、W02001070671A, J. Am. Chem. Soc. 1960, 82:2953, Organic Syntheses, Coll. Vol. 7, p. 149(1990) 或 Organic Syntheses, Vol. 64, p. 19(1986) 等制得。

[0205] 3、当 A = 其他所选取代基时,参考 CN1919838, CN103030574, W02013026914, W02013004290, US8338413, Organic Letters, 15(3), 698-701, 2013, Bioorganic and Medicinal Chemistry 23(4), 1022-1025, 2013 中描述的方法制备。

[0206] 第二种情况,当 R_1 = 叔丁氧基羰基时,采用如下方法制备:

[0207]



[0208] 式中,其他各基团定义同前。

[0209] 首先,在适宜的溶剂中、适宜碱的存在下,二碳酸二叔丁酯与相应的对羟基苯基烷基胺 (V) 于 0 ~ 100℃ 反应,首先制得 Boc(叔丁基氧基羰基)保护的的对羟基苯基烷基胺 (VI)。反应温度优选 0 ~ 50℃;反应时间为 30 分钟至 20 小时,优选 0.5 ~ 10 小时。适宜的溶剂选自苯、甲苯、二甲苯、氯仿、二氯甲烷、四氢呋喃、乙腈、二噁烷、N,N-二甲基甲酰胺、N-甲基吡咯烷酮或二甲亚砜等;适宜的碱选自碱金属碳酸盐例如碳酸钠、碳酸氢钠、碳酸钾或碳酸氢钾。

[0210] 然后,将(VI)与(III)在适宜的溶剂中、适宜碱的存在下,于0~100℃缩合反应得到(I-2)。反应时间30分钟至20小时,优选0.5~10小时。适宜的溶剂选自苯、甲苯、二甲苯、氯仿、二氯甲烷、丙酮、丁酮、四氢呋喃、乙腈、二噁烷、N,N-二甲基甲酰胺、N-甲基吡咯烷酮或二甲亚砜等;适宜的碱选自金属氢化物例如氢氧化钠,碱金属氢氧化物例如氢氧化钠或氢氧化钾,碱金属碳酸盐例如碳酸钠或碳酸钾,有机胺类例如吡啶或三乙胺。

[0211] 上述通式(I)化合物的制备方法中所涉及的原料来源如下:

[0212] Boc₂O及通式(II)所示的化合物有市售,通式(III)、(V)所示的化合物或有市售或参照文献US4895849、JP10036355、EP665225、US20070093498、W02007046809、US5783522A、W002083647A1、CN1927860A、Organic Syntheses, Coll. Vol. 10, p. 501(2004); Vol. 75, p. 61(1998)或Organic Syntheses, Coll. Vol. 10, p. 102(2004); Vol. 75, p. 53(1998)制备。

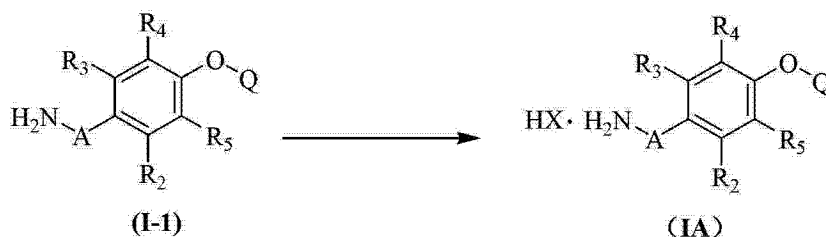
[0213] 通式(I)化合物盐的制备:通式(I)化合物中,胺(NH₂)及吡啶环N上均可成盐。

[0214] 吡啶环N上成盐可参考文献DE19647317、JP2001504473、US5925644、W09822446、ZA9710187等。

[0215] 胺(NH₂)成盐的制备方法如下:

[0216] 通式(I-1)化合物与有机酸或无机酸HX反应得到对应的盐(IA),反应式如下。

[0217]



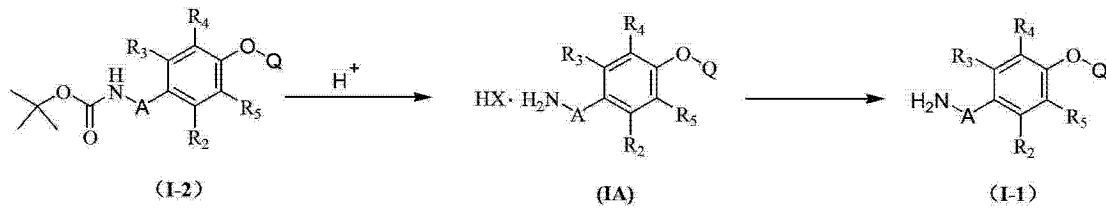
[0218] (I-1)与有机酸或无机酸成盐反应通常在室温至溶剂沸点温度范围内进行,较适宜的反应温度为20~100℃。反应时间为30分钟至20小时,通常1~10小时。适宜的溶剂可选自水、甲醇、乙醇、异丙醇、苯、甲苯、二甲苯、丙酮、甲乙酮、甲基异丁酮、氯仿、二氯甲烷、乙酸甲酯、乙酸乙酯、四氢呋喃、二噁烷、N,N-二甲基甲酰胺、N-甲基吡咯烷酮或二甲亚砜等。

[0219] 可以与本发明的通式(I-1)化合物成盐的酸包括:羧酸例如乙酸、丙酸、丁酸、草酸、己二酸、十二烷二酸、月桂酸、硬脂酸、三氟乙酸、富马酸、马来酸、苯甲酸或苯二甲酸等;磺酸例如甲磺酸、1,3-丙二磺酸、对甲苯磺酸或十二烷基苯磺酸等;以及无机酸例如盐酸、硫酸、硝酸、磷酸或碳酸等;进一步优选的酸包括:盐酸、硫酸、硝酸、磷酸、乙酸、草酸或对甲苯磺酸。

[0220] 或者经过I-2脱Boc保护,也可以制得相应的盐,反应式如下:

[0221] 盐的制备:

[0222]



[0223] (I-2) 在适宜的溶剂中,经适宜的酸脱保护得相应的盐(IA),再碱化得(I-1)。反应温度优选 $0 \sim 50^\circ\text{C}$;反应时间为 30 分钟至 20 小时,优选 0.5 ~ 10 小时。适宜的溶剂选自乙酸乙酯、乙酸甲酯、甲酸甲酯、苯、甲苯、二甲苯、氯仿、二氯甲烷、水、四氢呋喃、乙腈、二噁烷、N,N-二甲基甲酰胺、N-甲基吡咯烷酮或二甲亚砜等;适宜的酸选自盐酸、三氟乙酸、硫酸、乙酸、丙酸、丁酸、草酸、己二酸、十二烷二酸、月桂酸、硬脂酸、富马酸、马来酸、苯甲酸或苯二甲酸等;所述的碱选自金属氢化物例如氢化钠,碱金属氢氧化物例如氢氧化钠或氢氧化钾,碱金属碳酸盐例如碳酸钠或碳酸钾,有机胺类例如吡啶或三乙胺。具体制备方法参见 W02004093800A。

[0224] 研究表明,通式 I 化合物对农业或其他领域中的多种病菌显示出优异的活性。因此,本发明的技术方案为通式 I 化合物在农业或其他领域中用作制备杀菌剂的用途。

[0225] 通式 I 化合物可用于防治下列病害(但并非仅限于此):卵菌纲病害,如霜霉病(黄瓜霜霉病、油菜霜霉病、大豆霜霉病、甜菜霜霉病、甘蔗霜霉病、烟草霜霉病、豌豆霜霉病、丝瓜霜霉病、冬瓜霜霉病、甜瓜霜霉病、白菜类霜霉病、菠菜霜霉病、萝卜霜霉病、葡萄霜霉病、葱霜霉病),白锈菌(油菜白锈病、白菜类白锈病),猝倒病(油菜猝倒病、烟草猝倒病、番茄猝倒病、辣椒猝倒病、茄子猝倒病、黄瓜猝倒病、棉苗猝倒病),绵腐病(辣椒绵腐病、丝瓜绵腐病、冬瓜绵腐病),疫病(蚕豆疫病、黄瓜疫病、南瓜疫病、冬瓜疫病、西瓜疫病、甜瓜疫病、辣椒疫病、韭菜疫病、大蒜疫病、棉花疫病),晚疫病(马铃薯晚疫病、番茄晚疫病)等;半知菌病害,如枯萎病(甘薯枯萎病、棉花枯萎病、芝麻枯萎病、蓖麻枯萎病、番茄枯萎病、菜豆枯萎病、黄瓜枯萎病、丝瓜枯萎病、南瓜枯萎病、冬瓜枯萎病、西瓜枯萎病、甜瓜枯萎病、辣椒枯萎病、蚕豆枯萎病、油菜枯萎病、大豆枯萎病),根腐病(辣椒根腐病、茄子根腐病、菜豆根腐病、黄瓜根腐病、苦瓜根腐病、棉黑根腐病、蚕豆根腐病),立枯病(棉苗立枯病、芝麻立枯病、辣椒立枯病、黄瓜立枯病、白菜立枯病),炭疽病(高粱炭疽病、棉花炭疽病、红麻炭疽病、黄麻炭疽病、亚麻炭疽病、烟草炭疽病、桑炭疽病、辣椒炭疽病、茄子炭疽病、菜豆炭疽病、黄瓜炭疽病、苦瓜炭疽病、西葫芦炭疽病、冬瓜炭疽病、西瓜炭疽病、甜瓜炭疽病、荔枝炭疽病),黄萎病(棉花黄萎病、向日葵黄萎病、番茄黄萎病、辣椒黄萎病、茄子黄萎病),黑星病(西葫芦黑星病、冬瓜黑星病、甜瓜黑星病),灰霉病(棉铃灰霉病、红麻灰霉病、番茄灰霉病、辣椒灰霉病、菜豆灰霉病、芹菜灰霉病、菠菜灰霉病、猕猴桃灰霉病),褐斑病(棉花褐斑病、黄麻褐斑病、甜菜褐斑病、花生褐斑病、辣椒褐斑病、冬瓜褐斑病、大豆褐斑病、向日葵褐斑病、豌豆褐斑病、蚕豆褐斑病),黑斑病(亚麻假黑斑病、油菜黑斑病、芝麻黑斑病、向日葵黑斑病、蓖麻黑斑病、番茄黑斑病、辣椒黑斑病、茄子黑斑病、菜豆黑斑病、黄瓜黑斑病、芹菜黑斑病、胡萝卜黑腐病、胡萝卜黑斑病、苹果黑斑病、花生黑斑病),斑枯病(番茄斑枯病、辣椒斑枯病、芹菜斑枯病),早疫病(番茄早疫病、辣椒早疫病、茄子早疫病、马铃薯早疫病、芹菜早疫病),轮纹病(大豆轮纹病、芝麻轮纹病、菜豆轮纹病),叶枯病(芝麻叶枯病、向日葵叶枯病、西瓜叶枯病、甜瓜叶枯病),茎基腐病(番茄茎基腐病、菜豆茎基腐病),及其他(玉米圆斑病、红麻

腰折病、稻瘟病、栗黑鞘病、甘蔗眼斑病、棉铃曲霉病、花生冠腐病、大豆茎枯病、大豆黑点病、甜瓜大斑病、花生网斑病、茶赤叶斑病、辣椒白星病、冬瓜叶斑病、芹菜黑腐病、菠菜心腐病、红麻叶霉病、红麻斑点病、黄麻茎斑病、大豆紫斑病、芝麻叶斑病、蓖麻灰斑病、茶褐色叶斑病、茄子褐色圆星病、菜豆红斑病、苦瓜白斑病、西瓜斑点病、黄麻枯腐病、向日葵根茎腐病、菜豆炭腐病、大豆靶点病、茄子棒孢叶斑病、黄瓜靶斑病、番茄叶霉病、茄子叶霉病、蚕豆赤斑病等)等;担子菌病害,如锈病(小麦条锈病、小麦秆锈病、小麦叶锈病、花生锈病、向日葵锈病、甘蔗锈病、韭菜锈病、葱锈病、栗锈病、大豆锈病),黑穗病(玉米丝黑穗病、玉米黑粉病、高粱丝黑穗病、高粱散黑穗病、高粱坚黑穗病、高粱柱黑粉病、粟粒黑穗病、甘蔗黑穗病、菜豆锈病)及其他(如小麦纹枯病、水稻纹枯病等)等;子囊菌病害,如白粉病(小麦白粉病、油菜白粉病、芝麻白粉病、向日葵白粉病、甜菜白粉病、茄子白粉病、豌豆白粉病、丝瓜白粉病、南瓜白粉病、西葫芦白粉病、冬瓜白粉病、甜瓜白粉病、葡萄白粉病、蚕豆白粉病),菌核病(亚麻菌核病、油菜菌核病、大豆菌核病、花生菌核病、烟草菌核病、辣椒菌核病、茄子菌核病、菜豆菌核病、豌豆菌核病、黄瓜菌核病、苦瓜菌核病、冬瓜菌核病、西瓜菌核病、芹菜菌核病),黑星病(苹果黑星病、梨黑星病)等。特别地,对玉米锈病、水稻稻瘟病、黄瓜灰霉病和黄瓜霜霉病,在较低剂量下仍具有很好的防治效果。

[0226] 由于其积极的特性,上述化合物可有利地用于保护农业和园艺业重要的作物、家畜和种畜,以及人类常去的环境免于病菌的伤害。

[0227] 为获得理想效果,化合物的用量因各种因素而改变,例如所用化合物、预保护的作物、有害生物的类型、感染程度、气候条件、施药方法、采用的剂型。

[0228] 每公顷 10 克—5 公斤的化合物剂量能提供充分的防治。

[0229] 本发明还包括以通式 I 化合物或其盐作为活性组分的杀菌、杀虫杀螨组合物。该杀菌、杀虫杀螨组合物中活性组分的重量百分含量在 1-99% 之间。该杀菌、杀虫组合物中还包括农业、林业、卫生上可接受的载体。

[0230] 本发明的组合物可以制剂的形式施用。通式 I 化合物作为活性组分溶解或分散于载体中或配制成制剂以便作为杀菌使用时更易于分散。例如:这些化学制剂可被制成可湿性粉剂、乳油、微乳剂、糊剂、颗粒剂、溶液或悬浮剂等。在这些组合物中,至少加入一种液体或固体载体,并且当需要时可以加入适当的表面活性剂。

[0231] 进一步的,将本发明的杀菌组合物施于所述的病菌或其生长介质上。通常选择的较为适宜有效量为每公顷 10 克到 1000 克,优选有效量为每公顷 20 克到 500 克。

[0232] 对于某些应用,例如在农业上可在本发明的杀菌组合物中加入一种或多种其它的杀菌剂、杀虫杀螨剂、除草剂、植物生长调节剂或肥料等,由此可产生附加的优点和效果。

[0233] 应明确的是,在本发明的权利要求所限定的范围内,可进行各种变换和改动。

具体实施方式

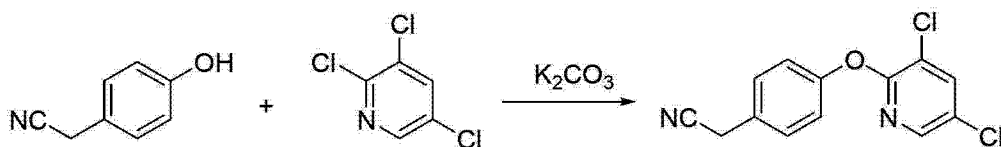
[0234] 以下具体实施例用来进一步说明本发明,但本发明绝非仅限于这些例子。

[0235] 合成实施例

[0236] 实施例 1:2-(4-(3,5-二氯吡啶-2-氧基)苯基)乙胺的制备(化合物 127)

[0237] 1) 2-(4-(3,5-二(氯)吡啶-2-氧基)苯基)乙腈的制备

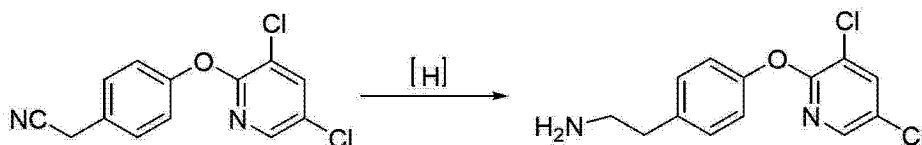
[0238]



[0239] 14.8g (0.1mol) 2-氯-5-三氟甲基吡啶与 15.96g (0.12mol) 对羟基苯乙腈加入 200ml 丁酮中, 加入 27.60g (0.2mol) 碳酸钾, 搅拌下加热至回流, 反应 4-10 小时, TLC 监测反应完毕后, 减压蒸除溶剂, 加入 300ml 乙酸乙酯萃取, 依次用 5% 氢氧化钠水溶液、饱和食盐水各 50ml 洗涤, 脱溶后残余物通过柱层析分离得到白色固体 20.29g, 收率 83.0%, 熔点 165-166°C。

[0240] 2) 化合物 127 (2-(4-(3,5-二氯吡啶-2-氧基)苯基)乙胺) 的制备

[0241]

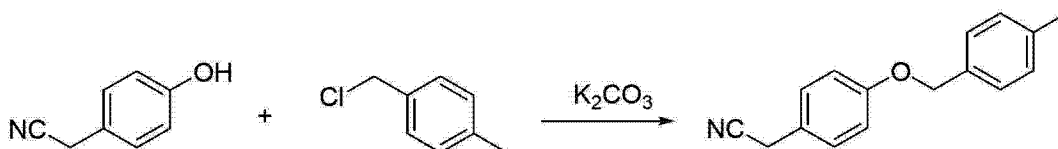


[0242] 将 2.445g (0.01mol) 中间体 2-(4-(5-(三氟甲基)吡啶-2-氧基)苯基)乙腈、Raney 镍 (1.0g)、25% 氨水 10ml 和乙醇 50ml 组成的混合物在氢氛围、室温下搅拌反应 3-15 小时, TLC 监测反应完毕后, 滤除 Raney 镍, 减压蒸除溶剂得粘稠状液体 1.95g, 收率 78.5%。

[0243] 实施例 2: 2-(4-(4-甲基苄氧基)苯基)乙胺的制备 (化合物 162)

[0244] 1) 2-(4-(4-甲基苄氧基)苯基)乙腈的制备

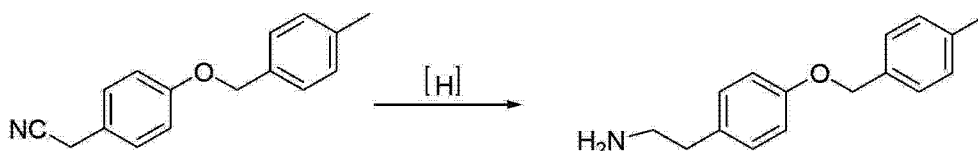
[0245]



[0246] 14.05g (0.1mol) 1-氯甲基-4-甲基苯与 15.96g (0.12mol) 对羟基苯乙腈加入 200ml 丁酮中, 加入 27.60g (0.2mol) 碳酸钾, 搅拌下加热至回流, 反应 4-10 小时, TLC 监测反应完毕后, 减压蒸除溶剂, 加入 300ml 乙酸乙酯萃取, 依次用 5% 氢氧化钠水溶液、饱和食盐水各 50ml 洗涤, 脱溶后残余物通过柱层析分离得到白色固体 18.44g, 收率 77.8%, 熔点 116-117°C。

[0247] 2) (2-(4-(4-甲基苄氧基)苯基)乙胺) 的制备 (化合物 162)

[0248]

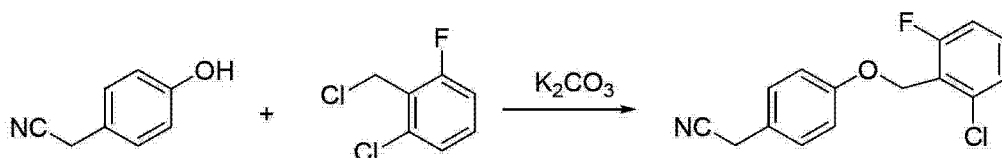


[0249] 将 2.37g (0.01mol) 中间体 2-(4-(4-甲基苄氧基)苯基)乙腈、Raney 镍 (1.0g)、25% 氨水 10ml 和乙醇 50ml 组成的混合物在氢氛围、室温下搅拌反应 3-15 小时, TLC 监测反应完毕后, 滤除 Raney 镍, 减压蒸除溶剂得粘稠状液体, 冷却后得白色固体 1.91g, 收率 79.3%, 熔点 82-83°C。

[0250] 实施例 3: 2-(4-(2-氯-6-氟苄氧基)苯基)乙胺的制备 (化合物 167)

[0251] 1) 2-(4-(2-氯-6-氟苄氧基)苯基)乙腈的制备

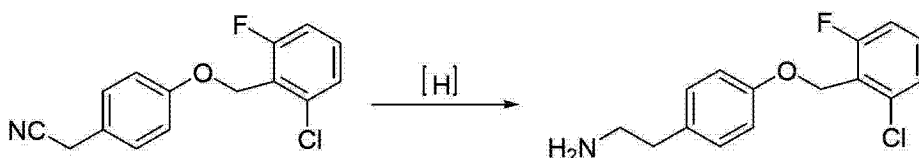
[0252]



[0253] 17.90g (0.1mol) 1-氯-2-(氯甲基)-3-氟苯与 15.96g (0.12mol) 对羟基苯乙腈加入 200ml 丁酮中,加入 27.60g (0.2mol) 碳酸钾,搅拌下加热至回流,反应 4-10 小时, TLC 监测反应完毕后,减压蒸除溶剂,加入 300ml 乙酸乙酯萃取,依次用 5% 氢氧化钠水溶液、饱和食盐水各 50ml 洗涤,脱溶后残余物通过柱层析分离得到白色固体 22.32g,收率 81.0%,熔点 48-49℃。

[0254] 2) (2-(4-(2-氯-6-氟苄氧基)苯基)乙胺)的制备(化合物 167)

[0255]

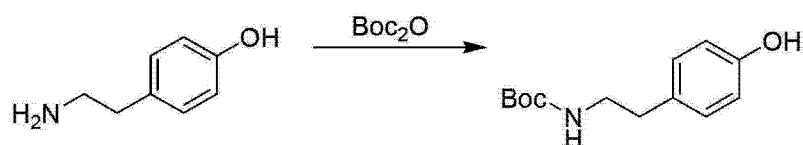


[0256] 将 2.755g (0.01mol) 中间体、Raney 镍 (1.0g)、25% 氨水 10ml 和乙醇 50ml 组成的混合物在氢氛围、室温下搅拌反应 3-15 小时, TLC 监测反应完毕后,滤除 Raney 镍,减压蒸除溶剂得粘稠状液体,冷却后得白色固体 2.17g,收率 77.5%,熔点 82-83℃。

[0257] 实施例 4:2-(4-(3,5,6-三(氯)吡啶-2-氧基)苯基)乙胺盐酸盐的制备(化合物 666 和 4446 的制备)

[0258] 1) N-Boc-4-羟基苯乙胺的制备

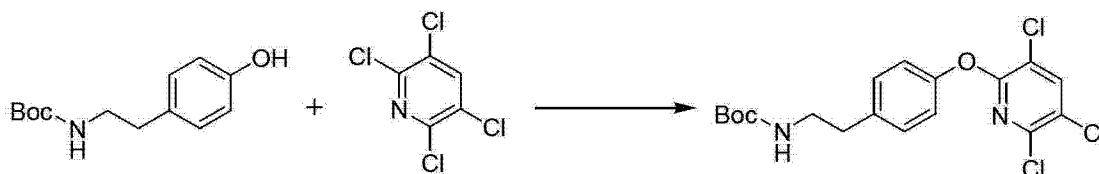
[0259]



[0260] 将 11.3g (0.1mol) 4-羟基苯乙胺溶于 80ml 四氢呋喃中,依次加入 10.08g (0.12mol) 碳酸氢钠,50ml 水,室温搅拌下滴加 21.80g (0.1mol) 二碳酸二叔丁酯,滴毕,继续反应 4-10 小时, TLC 监测反应完毕后,减压蒸除溶剂,(3×50ml) 乙酸乙酯萃取,饱和食盐水 50ml 洗涤,脱溶后残余物通过柱层析分离得到白色固体 17.15g,收率 80.5%,熔点 67-68℃。

[0261] 2) (N-Boc-2-(4-(3,5,6-三(氯)吡啶-2-氧基)苯基)乙胺)的制备(化合物 666)

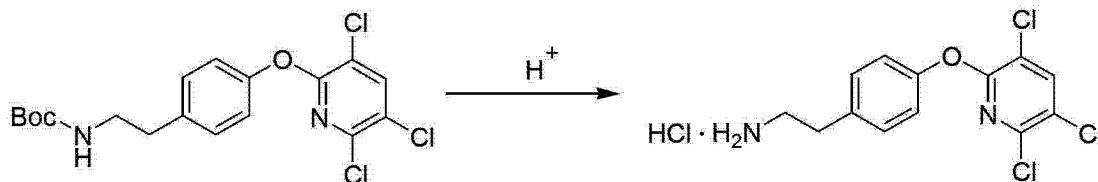
[0262]



[0263] 2.37g (0.01mol) N-Boc-4-羟基苯乙胺与 2.17g (0.01mol) 2,3,5,6-四氯吡啶加入 50ml 丁酮中,加入 2.76g (0.02mol) 碳酸钾,搅拌下加热至回流,反应 4-10 小时,TLC 监测反应完毕后,减压蒸除溶剂,加入 (3×50ml) 乙酸乙酯萃取,有机相用饱和食盐水 50ml 洗涤,脱溶后残余物通过柱层析分离得到白色固体 3.55g,收率 82.0%,熔点 81-82℃。

[0264] 3) (2-(4-(3,5,6-三(氯)吡啶-2-氧基)苯基)乙胺盐酸盐)的制备(化合物 4446)

[0265]

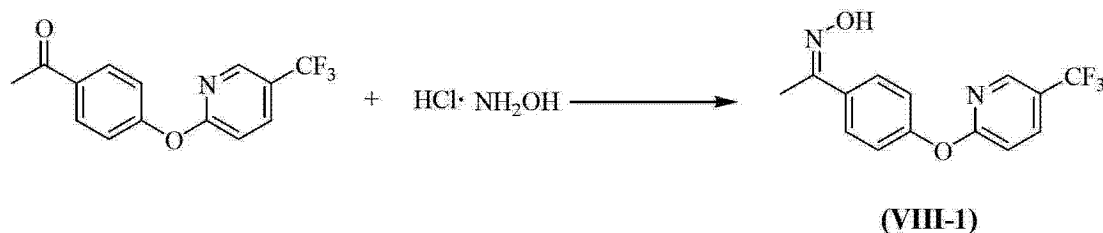


[0266] 4.17g (0.01mol) N-Boc-2-(4-(3,5,6-三(氯)吡啶-2-氧基)苯基)乙胺加入 50ml 乙酸乙酯中,室温搅拌下滴加 15ml 浓盐酸,固体溶解,继续搅拌 4-5 小时后有大量固体析出,抽滤用 10ml 乙酸乙酯洗涤得 3g 白色固体,收率 87.6%,熔点 > 250℃。

[0267] 实施例 5:1-(4-(5-(三氟甲基)吡啶-2-氧基)苯基)乙胺的制备(化合物 304 的制备)

[0268] 1) 肟(VIII-1)的制备

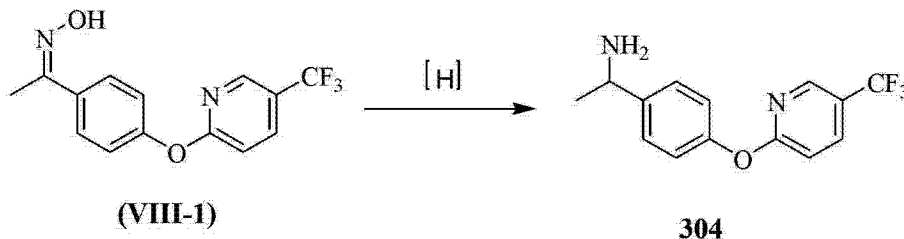
[0269]



[0270] 将 1.41g (0.005mol) 中间体 1-(4-(5-(三氟甲基)吡啶-2-氧基)苯基)乙酮、0.63g (0.0075mol) 盐酸羟胺加入 30ml 乙醇中,室温滴加 1.38g (0.01mol) 碳酸钾的 3ml 水溶液,搅拌下加热至回流,反应 4-5 小时,TLC 监测反应完毕,减压蒸除溶剂,加入 30ml 乙酸乙酯,有机层依次用水、饱和食盐水各 20ml 洗涤,无水硫酸镁干燥,减压脱溶后残余物通过柱层析分离得到白色固体得白色固体 1.23g,收率 83.0%。

[0271] 2) 化合物 304 的制备

[0272]



[0273] 室温下,将含有 2.96g (0.01mol) (VIII-1)、Raney 镍(2.0g)、25% 氨水 15ml 和 50ml 乙醇的混合物在氢氛围、搅拌反应 6-7 小时,TLC 监测反应完毕,滤除 Raney 镍,减压蒸除溶剂得粘稠状液体 2.21g,收率 78.5%。

- [0274] 通式(I)的其他化合物可以用本发明提供的制备方法制得。
- [0275] 部分化合物熔点(熔点仪未校正)和核磁数据(^1H NMR, 300MHz, 内标 TMS, 溶剂 CDCl_3) 如下:
- [0276] 化合物 2: 褐色油。 δ ppm 2.33(3H, s), 3.76(2H, s), 6.92(4H, m), 7.12(2H, d), 7.26(2H, m)。
- [0277] 化合物 34: 熔点为 88–89 $^\circ\text{C}$ 。 δ ppm 3.99(2H, s), 7.02(1H, d), 7.15(2H, d), 7.37(2H, d), 7.90(1H, d), 8.44(1H, s)。
- [0278] 化合物 66: 熔点为 73–74 $^\circ\text{C}$ 。 δ ppm 3.84(6H, s), 3.89(2H, s), 5.78(1H, s), 7.19(2H, d), 7.31(2H, d)。
- [0279] 化合物 115: 熔点 156–158 $^\circ\text{C}$ 。 δ ppm 2.19(2H, s), 3.14(2H, t), 3.61–3.75(2H, q), 6.82(1H, d), 7.05(2H, d), 7.32(2H, d), 8.35(1H, d), 8.83(1H, d)。
- [0280] 化合物 116: 熔点为 107–119 $^\circ\text{C}$ 。 δ ppm 1.53(2H, t), 2.72(2H, t), 2.90–3.05(2H, q), 6.76(2H, dd), 7.15(2H, d), 8.30(2H, s)。
- [0281] 化合物 118: 红棕色油。 δ ppm 1.48(2H, t), 2.32(3H, s), 3.06(2H, t), 3.91–4.02(2H, q), 6.87(2H, d), 7.19(2H, d), 7.46(1H, d), 7.93(1H, d)。
- [0282] 化合物 123: 熔点为 198–201 $^\circ\text{C}$ 。 δ ppm 1.62(2H, t), 3.03(2H, t), 4.06–4.20(2H, q), 6.84(2H, d), 7.12(2H, d)。
- [0283] 化合物 124: 熔点为 82–83 $^\circ\text{C}$ 。 δ ppm 2.78(2H, m), 2.99(2H, m), 7.04(3H, m), 7.25(2H, m), 7.89(1H, m), 8.44(1H, s)。
- [0284] 化合物 135: 熔点 >260 $^\circ\text{C}$ 。 δ ppm 1.59(2H, s), 2.99(2H, t), 3.06(3H, d), 3.72–3.84(2H, q), 6.59(1H, s), 7.12(2H, d), 7.15(1H, dd), 7.28(2H, d), 8.20(1H, dd), 8.63(1H, dd)。
- [0285] 化合物 139: 红棕色油。 δ ppm 2.90–3.04(2H, m), 3.14(2H, t), 4.84(2H, s), 7.07(2H, d), 7.26(2H, d), 7.98(1H, s), 8.21(1H, s)。
- [0286] 化合物 552: 熔点 72–74 $^\circ\text{C}$ 。 δ ppm 1.47(9H, s), 4.32(2H, d), 4.96(1H, s), 6.96–7.09(4H, m), 7.30(2H, d), 7.56(2H, d)。
- [0287] 化合物 554: 熔点 61.7 $^\circ\text{C}$ 。 δ ppm 1.45(9H, s), 4.28(2H, d), 4.82(1H, s), 6.78(2H, d), 7.23(2H, d), 7.67(2H, s)。
- [0288] 化合物 566: 熔点 158.8 $^\circ\text{C}$ 。 δ ppm 1.45(9H, s), 4.29(2H, d), 4.89(1H, s), 6.79(2H, d), 7.24(2H, d), 8.31(2H, s)。
- [0289] 化合物 573: 熔点 175.1 $^\circ\text{C}$ 。 δ ppm 1.45(9H, s), 4.33(2H, d), 4.88(1H, s), 6.87(2H, d), 7.30(2H, d)。
- [0290] 化合物 575: 熔点 111–112 $^\circ\text{C}$ 。 δ ppm 1.47(9H, s), 4.35(2H, d), 4.95(1H, s), 7.13(2H, d), 7.37(2H, d), 7.98(1H, s), 8.26(1H, s)。
- [0291] 化合物 576: 熔点 121–122 $^\circ\text{C}$ 。 δ ppm 1.58(9H, s), 4.34(2H, d), 4.86(1H, s), 7.11(2H, d), 7.33(2H, d), 7.84(1H, s)。
- [0292] 化合物 577: 熔点 100–101 $^\circ\text{C}$ 。 δ ppm 1.47(9H, s), 4.33(2H, d), 4.91(1H, s), 7.10(2H, d), 7.34(2H, d), 7.77(1H, d), 7.95(1H, d)。
- [0293] 化合物 591: 熔点为 99–100 $^\circ\text{C}$ 。 δ ppm 1.46(9H, s), 4.35(2H, d), 4.87(1H, t), 7.02(1H, d), 7.11(2H, d), 7.36(2H, d), 7.90(1H, m), 8.43(1H, s)。

- [0294] 化合物 614 :熔点 83.6°C。 δ ppm1.45(9H, s), 4.23(2H, d), 4.78(1H, s), 5.05(2H, s), 6.93(2H, d), 7.20(2H, d), 7.30-7.49(1H, s)。
- [0295] 化合物 639 :熔点 92.8°C。 δ ppm1.44(9H, s), 2.78(2H, t), 3.27-3.44(2H, q), 4.59(1H, s), 6.85-7.02(4H, m), 7.16(2H, d), 7.20-7.37(2H, m)。
- [0296] 化合物 642 :熔点为 68-70°C。 δ ppm1.45(9H, s), 2.80(2H, t), 3.38(2H, q), 4.61(1H, m), 7.01(4H, m), 7.20(2H, d), 7.56(2H, d)。
- [0297] 化合物 652 :熔点 78-80°C。 δ ppm1.44(9H, s), 2.80(2H, t), 3.31-3.48(2H, q), 4.62(1H, s), 6.80(2H, s), 6.99(2H, d), 7.05(1H, s), 7.21(2H, d)。
- [0298] 化合物 655 :熔点 108-110°C。 δ ppm1.44(9H, s), 2.85(2H, t), 3.31-3.45(2H, q), 4.61(1H, s), 7.04(1H, d), 7.08(2H, d), 7.31(2H, d), 8.31(1H, d), 8.84(1H, s)。
- [0299] 化合物 656 :熔点为 149-151°C。 δ ppm1.43(9H, s), 2.76(2H, t), 3.29-3.42(2H, q), 4.58(1H, s), 6.77(2H, d), 7.14(2H, d), 8.29(2H, s)。
- [0300] 化合物 658 :熔点 110-112°C。 δ ppm1.43(9H, s), 2.25(3H, s), 2.75(2H, t), 3.25-3.42(2H, q), 4.58(1H, s), 6.72(2H, d), 7.10(2H, d), 7.40(1H, d), 7.79(1H, d)。
- [0301] 化合物 659 :熔点为 131-133°C。 δ ppm1.59(9H, s), 2.38(3H, s), 2.76(2H, t), 3.35(2H, q), 4.59(1H, m), 6.74(2H, d), 7.14(2H, d), 8.36(1H, s)。
- [0302] 化合物 660 :熔点 122-124°C。 δ ppm1.381(s, 9H,), 2.748-2.768(t, 2H), 3.326-3.328(q, 2H), 6.847-7.159(dd, 4H), 8.518(s, 1H)。
- [0303] 化合物 661 :熔点 182-183°C。 δ ppm1.434(s, 9H,), 2.715-2.758(t, 2H,), 3.327-3.341(q, 2H,)6.806-7.199(dd, 4H,)。
- [0304] 化合物 662 :熔点 143-145°C。 δ ppm1.406(s, 9H), 2.753-2.799(t, 2H), 3.344-3.346(q, 2H), 6.733-7.185(dd, 4H)。
- [0305] 化合物 663 :熔点为 196-198°C。 δ ppm1.43(9H, s), 2.79(2H, t), 3.33-3.38(2H, q), 4.59(1H, s), 6.85(2H, d), 7.20(2H, d)。
- [0306] 化合物 664 :熔点为 114-116°C。 δ ppm1.58(9H, s), 2.83(2H, t), 3.40(2H, q), 4.59(1H, m), 7.00(1H, d), 7.09(2H, d), 7.25(2H, d), 7.90(1H, m), 8.44(1H, s)。
- [0307] 化合物 665 :熔点为 91-93°C。 δ ppm1.46(9H, s), 2.83(2H, t), 3.40(2H, q), 4.60(1H, m), 7.11(2H, d), 7.27(2H, d), 7.97(1H, d), 8.27(1H, d)。
- [0308] 化合物 666 :熔点为 81-82°C。 δ ppm1.45(9H, s), 2.82(2H, t), 3.39(2H, m), 4.60(1H, m), 7.09(2H, d), 7.23(2H, d), 7.84(1H, s)。
- [0309] 化合物 667 :熔点 114.6°C。 δ ppm1.444(s, 9H), 2.795-2.842(t, 2H), 3.388-3.410(q, 2H), 7.069-7.230(dd, 4H), , 7.769(s, 1H), 7.966(s, 1H)。
- [0310] 化合物 675 :熔点为 141-143°C。 δ ppm1.45(9H, s), 2.84(2H, t), 3.05(3H, d), 3.31-3.46(2H, q), 4.64(1H, s), 7.11(2H, d), 7.15(1H, dd), 7.28(2H, d), 7.86(1H, s), 8.20(1H, dd), 8.63(1H, dd)。
- [0311] 化合物 676 :熔点 85-87°C。 δ ppm1.46(9H, s), 1.58(9H, s), 2.80(2H, t), 3.32-3.47(2H, q), 4.59(1H, t), 7.03(1H, d), 7.08(2H, d), 7.21(2H, d), 8.18(1H, dd), 8.26(1H, dd)。
- [0312] 化合物 678 :熔点 116-118°C。 δ ppm1.44(9H, s), 2.80(2H, t), 2.99(3H, d), 3.30-3.44(2H, q), 4.66(1H, s), 6.41(1H, s), 6.92(1H, d), 7.08(2H, d), 7.23(2H, d), 8.12(1H, dd)

, 8.54(1H, s)。

[0313] 化合物 679 :熔点 86–88°C。 δ ppm1.61(9H, s), 2.84(2H, t), 3.36–3.48(2H, q), 4.60(1H, s), 7.11(2H, d), 7.27(2H, d), 7.99(1H, d), 8.28(1H, d)。

[0314] 化合物 701 :熔点为 69–70°C。 δ ppm1.44(9H, s), 2.38(3H, s), 2.74(2H, t), 3.35(2H, q), 5.01(2H, s), 6.93(2H, d), 7.12(2H, d), 7.24(3H, m), 7.39(1H, d)。

[0315] 化合物 703 :熔点为 72–73°C。 δ ppm1.44(9H, s), 2.75(2H, t), 3.35(2H, q), 4.52(1H, m), 5.25(2H, s), 6.95(2H, d), 7.13(2H, d), 7.43(1H, m), 7.67(3H, m)。

[0316] 化合物 704 :熔点 86.9°C。 δ ppm1.43(9H, s), 2.73(2H, t), 3.18–3.44(2H, q), 4.55(1H, s), 5.04(2H, s), 6.92(2H, d), 7.11(2H, d), 7.22–7.61(5H, m)。

[0317] 化合物 705 :熔点 81.0°C。 δ ppm1.43(9H, s), 2.74(2H, t), 3.30–3.43(2H, q), 4.57(1H, s), 5.15(2H, s), 6.93(2H, d), 7.12(2H, d), 7.22–7.35(2H, m), 7.35–7.45(1H, q), 7.56(1H, q)。

[0318] 化合物 708 :熔点 77.2°C。 δ ppm1.43(9H, s), 2.74(2H, t), 3.21–3.42(2H, q), 4.52(1H, s), 4.99(2H, s), 6.89(2H, d), 7.12(2H, d), 7.26(1H, d), 7.45(1H, d), 7.53(1H, s)。

[0319] 化合物 709 :熔点 90.8°C。 δ ppm1.43(9H, s), 2.75(2H, t), 3.25–3.42(2H, q), 4.57(1H, s), 5.09(2H, s), 6.91(2H, d), 7.12(2H, d), 7.27(1H, dd), 7.41(1H, d), 7.49(1H, d)。

[0320] 化合物 711 :熔点为 82–84°C。 δ ppm1.43(9H, s), 2.74(2H, t), 3.29–3.42(2H, q), 4.57(1H, s), 5.15(2H, s), 6.87(2H, d), 7.12(2H, d), 7.52(1H, s)。

[0321] 化合物 712 :红棕色油。 δ ppm1.41(9H, s), 2.82(2H, t), 3.21–3.46(2H, q), 4.62(1H, s), 7.10–7.30(4H, m), 9.91(1H, s)。

[0322] 化合物 713 :熔点 109–111°C。 δ ppm1.44(9H, s), 2.84(2H, t), 3.32–3.46(2H, q), 4.59(1H, s), 7.21(2H, d), 7.30(2H, d)。

[0323] 化合物 714 :熔点 82–84°C。 δ ppm1.32(3H, t), 1.44(9H, s), 2.61(3H, s), 2.83(2H, t), 3.32–3.46(2H, q), 4.27(2H, d), 4.62(1H, s), 7.17–7.35(4H, m)。

[0324] 化合物 715 :熔点 93.8°C。 δ ppm1.01–1.59(12H, m), 2.83(2H, t), 3.21–3.45(2H, q), 4.38(2H, dd), 4.62(1H, t), 7.15–7.42(4H, m), 7.71(1H, s)。

[0325] 化合物 718 :熔点 102–104°C。 δ ppm2.712–2.759(t, 2H), 3.322–3.343(q, 2H), 5.292(s, 2H), 6.969–7.143(dd, 4H), 7.333–7.739(m, 3H)。

[0326] 化合物 4332 :熔点 213–215°C。 δ ppm4.00(2H, s), 6.99–7.18(4H, m), 7.61(2H, d), 7.70(2H, d), 8.60(3H, s)。

[0327] 化合物 4333 :熔点 203.3°C。 δ ppm4.12(2H, s), 7.00–7.12(3H, m), 7.43(1H, d), 7.87(1H, s)。

[0328] 化合物 4334 :熔点 209.7°C。 δ ppm4.08(2H, s), 6.82(2H, d), 7.38(2H, d), 7.72(2H, s)。

[0329] 化合物 4346 :熔点 294.4°C。 δ ppm4.09(2H, s), 6.95(2H, d), 7.38(2H, d), 8.42(2H, s)。

[0330] 化合物 4353 :熔点 290°C。 δ ppm4.16(2H, s), 7.09(2H, d), 7.45(2H, d)。

[0331] 化合物 4355 :熔点 263–265°C。 δ ppm4.03(2H, s), 7.16(2H, d), 7.65(2H, d), 8.25(1H, s), 8.37(1H, s), 8.79(3H, s)。

[0332] 化合物 4356 :熔点 $>280^{\circ}\text{C}$ 。 δ ppm4.02 (2H, d), 7.20 (2H, d), 7.62 (2H, d), 8.42 (1H, s), 8.65 (3H, s)。

[0333] 化合物 4357 :熔点 $242-244^{\circ}\text{C}$ 。 δ ppm4.01 (2H, d), 7.14 (2H, d), 7.60 (2H, d), 8.08 (1H, d), 8.17 (1H, d), 8.65 (3H, s)。

[0334] 化合物 4394 :熔点 249.7°C 。 δ ppm3.89 (2H, s), 5.10 (2H, s), 6.99 (2H, d), 7.21-7.55 (7H, m), 8.45 (3H, s)。

[0335] 化合物 4419 :熔点 265.4°C 。 δ ppm2.91 (2H, t), 3.16 (2H, t), 6.90-7.05 (4H, m), 7.23 (2H, d), 7.31 (2H, d)。

[0336] 化合物 4423 :熔点 152.6°C 。 δ ppm2.84-3.19 (4H, m), 6.93-7.11 (3H, m), 7.35 (2H, d), 7.61 (1H, d), 7.88 (1H, s), 8.29 (3H, s)。

[0337] 化合物 4445 :熔点 $>250^{\circ}\text{C}$ 。 δ ppm3.02 (2H, m), 3.21 (2H, m), 7.10 (2H, d), 7.36 (2H, d), 8.32 (5H, m)。

[0338] 化合物 4446 :熔点 $>250^{\circ}\text{C}$ 。 δ ppm2.96 (2H, m), 3.03 (2H, m), 7.15 (2H, d), 7.34 (2H, d), 8.23 (3H, s), 8.49 (1H, d)。

[0339] 化合物 4461 :熔点为 $178-179^{\circ}\text{C}$ 。 δ ppm2.99 (2H, m), 3.02 (2H, m), 7.12 (2H, d), 7.20 (1H, d), 7.35 (2H, d), 8.17 (1H, d), 8.31 (3H, s), 8.49 (1H, s)。

[0340] 化合物 4481 :熔点 $>200^{\circ}\text{C}$ 。 δ ppm2.50 (3H, s), 2.85 (2H, m), 2.91 (2H, m), 5.02 (2H, s), 6.94 (2H, d), 7.19 (5H, m), 7.37 (2H, d), 8.22 (3H, s)。

[0341] 化合物 4483 :熔点为 $161-162^{\circ}\text{C}$ 。 δ ppm2.87 (2H, m), 2.95 (2H, m), 5.20 (2H, s), 6.99 (2H, d), 7.20 (2H, d), 7.55 (1H, d), 7.72 (2H, d), 7.85 (3H, m), 8.17 (3H, m)。

[0342] 化合物 4484 :熔点 227.3°C 。 δ ppm2.81 (2H, t), 3.09 (2H, t), 5.04 (2H, s), 6.93 (2H, d), 7.14 (2H, d), 7.20-7.45 (5H, m)。

[0343] 化合物 4485 :熔点 177.6°C 。 δ ppm2.92 (2H, t), 3.28 (2H, t), 5.28 (2H, s), 7.12 (2H, d), 7.20-7.76 (6H, m)。

[0344] 化合物 4488 :熔点 260.6°C 。 δ ppm2.81 (2H, t), 3.12 (2H, t), 5.02 (2H, s), 6.94 (2H, d), 7.15 (2H, d), 7.25 (1H, d), 7.42 (1H, d), 7.54 (1H, s)。

[0345] 化合物 4489 :熔点 $>300^{\circ}\text{C}$ 。 δ ppm2.87 (2H, t), 3.16 (2H, t), 5.16 (2H, s), 6.99 (2H, d), 7.21 (2H, d), 7.31 (1H, d), 7.42 (1H, d), 7.56 (1H, s)。

[0346] 化合物 4493 :熔点 $191-193^{\circ}\text{C}$ 。 δ ppm2.85-3.17 (4H, m), 7.31-7.51 (4H, m), 8.31 (3H, s)。

[0347] 制剂实施例(各组分加入量均为重量百分含量,活性化合物折百后计量加入)

[0348] 实施例 6 :30%可湿性粉剂

[0349]

| | |
|----------|----------|
| 化合物 127 | 30% |
| 十二烷基硫酸钠 | 2% |
| 木质素磺酸钠 | 3% |
| 萘磺酸甲醛缩合物 | 5% |
| 轻质碳酸钙 | 补足至 100% |

[0350] 将化合物 127 及其他组分充分混合,经超细粉碎机粉碎后,即得到 30%的可湿性粉

剂产品。

[0351] 实施例 7 :20%浓悬浮剂

[0352]

| | |
|-----------|----------|
| 化合物 162 | 20% |
| 乙二醇 | 5% |
| 壬基苯酚聚乙二醇醚 | 3% |
| 木质素磺酸钠 | 5% |
| 羧甲基纤维素 | 1% |
| 75%硅油水乳液 | 0.4% |
| 水 | 补足至 100% |

[0353] 将化合物 162 及其他组分充分混合,由此得到的浓悬浮剂,用水稀释所得悬浮剂可得到任何所需浓度的稀释液。

[0354] 实施例 8 :60%水分散性粒剂

[0355]

| | |
|-----------------|----------|
| 化合物 167 | 60% |
| 萘磺酸钠甲醛缩合物 | 12% |
| N-甲基-N-油酰基-牛磺酸钠 | 8% |
| 聚乙烯吡咯烷酮 | 2% |
| 羧甲基纤维素 | 2% |
| 高岭土 | 补足至 100% |

[0356] 将化合物 167 及其他组分混合粉碎,再加水捏合后,加入 10-100 目筛网的造粒机中进行造粒,然后再经干燥、筛分(按筛网范围)。

[0357] 生物活性测定实施例

[0358] 本发明化合物对农业领域中的多种病菌都表现出很好的活性。

[0359] 杀菌活性测定

[0360] 用本发明化合物样品对植物的多种真菌病害进行了离体抑菌活性或活体保护效果试验。杀菌活性测定结果见以下各实例。

[0361] 实施例 9 :离体杀菌活性测定

[0362] 测定方法如下:采用高通量筛选方法,即将待测化合物样品用适合的溶剂(溶剂的种类如丙酮、甲醇、DMF 等,并且依据其对样品的溶解能力而选择)溶解,配制成所需浓度待测液。在超净工作环境下,将待测液加入到 96 孔培养板的微孔中,再将病原菌繁殖体悬浮液加入其中,处理后的培养板放置在恒温培养箱中培养。24 小时后进行调查,调查时目测病原菌繁殖体萌发或生长情况,并根据对照处理的萌发或生长情况,评价化合物抑菌活性。

[0363] 部分化合物的离体抑菌活性(以抑制率表示)测试结果如下:

[0364] 对水稻稻瘟病菌的抑制率:

[0365] 药液浓度为 25ppm 时,化合物 304、305、679 等的抑制率为 100%,化合物 675、711 等的抑制率为 80%;

[0366] 药液浓度为 8.3ppm 时,化合物 679 对稻瘟病抑制率为 100%;

[0367] 药液浓度为 2.8ppm 时,化合物 679 对稻瘟病抑制率为 80%;

[0368] 对黄瓜灰霉病菌的抑制率：

[0369] 药液浓度为 25ppm 时,化合物 675 等的抑制率为 100%,化合物 304、305、659 等的抑制率为 80%；

[0370] 药液浓度为 8.3ppm 时,675 对黄瓜灰霉病抑制率为 50%。

[0371] 实施例 10 :活体保护活性测定

[0372] 测定方法如下 :采用活体盆栽测定方法,即将待测化合物样品用少量溶剂(溶剂的种类如丙酮、甲醇、DMF 等,并且依据其对样品的溶解能力而选择,溶剂量与喷液量的体积比等于或小于 0.05)溶解,用含有 0.1%吐温 80 的水稀释,配制成所需浓度待测液。在作物喷雾机上,将待测液喷施于病害寄主植物上(寄主植物为在温室内培养的标准盆栽苗),24 小时后进行病害接种。依据病害特点,将需要控温保湿培养的病害植物接种后放在人工气候室中培养,待病害完成侵染后,移入温室培养,将不需要保湿培养的病害植物直接在温室内接种并培养。待对照充分发病后(通常为一周时间)进行化合物防病效果评估。

[0373] 部分化合物的活体保护活性测试结果如下：

[0374] 对黄瓜霜霉病的活体防效：

[0375] 药液浓度为 400ppm 时,化合物 127、132、156、161、166、170、675 等的防效为 100%,化合物 126、134、143、162、167、214、655、659、678 等的防效为 95% 以上,化合物 642、4461 等的防效为 80% 以上；

[0376] 药液浓度为 100ppm 时,化合物 126、162、167 等的防效为 100%,化合物 127、161 等的防效为 95% 以上,化合物 156 等的防效为 85% 以上；

[0377] 药液浓度为 50ppm 时,化合物 162 防效为 100%,化合物 126、127、167 等的防效为 95% 以上,化合物 156、161 等的防效为 85% 以上；

[0378] 药液浓度为 25ppm 时,化合物 162 防效为 100%,化合物 126、127、167 等的防效为 95% 以上,化合物 161 等的防效为 80%；

[0379] 对玉米锈病的活体防效：

[0380] 药液浓度为 400ppm 时,化合物 304、305 等的防效为 100%,化合物 134 的防效为 90%；

[0381] 对小麦白粉病的活体防效：

[0382] 药液浓度为 400ppm 时,化合物 304、305 等的防效为 100%。