

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl<sup>6</sup>

# [12] 发明专利申请公开说明书

C07D495/04

C07D491/04 C07D487/04

C07D498/04 C07D513/04

C07D333/38 A01N 43/54

[21] 申请号 97192939.4

[43]公开日 1999年4月7日

[11]公开号 CN 1213373A

[22]申请日 97.3.3 [21]申请号 97192939.4

[30]优先权

[32]96.3.11 [33]CH[31]635/96

[86]国际申请 PCT/EP97/01056 97.3.3

[87]国际公布 WO97/33890 英 97.9.18

[85]进入国家阶段日期 98.9.10

[71]申请人 诺瓦提斯公司

地址 瑞士巴塞尔

[72]发明人 H·沃尔特

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所

代理人 刘金辉

权利要求书 7 页 说明书 50 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 农药用嘧啶-4-酮衍生物

[57]摘要

本发明涉及新颖的式 I 的嘧啶-4-酮衍生物，

其中

$R_1 = C_1 - C_8 - \text{烷基}, C_2 - C_8 - \text{链烯基}, C_2 - C_8 - \text{炔基}, C_3 - C_6 - \text{环烷基}$ ，它们各自是未取代的或由卤素取代， $O - C_1 - C_4 - \text{烷基}, O - C_1 - C_4 - \text{卤代烷基}, O - C_1 - C_4 - \text{烷氧基}, S - C_1 - C_4 - \text{烷基}, SO - C_1 - C_4 - \text{烷基}, SO_2 - C_1 - C_4 - \text{烷基}, CO - C_1 - C_4 - \text{烷基}, N = C_1 - C_4 - \text{烷基}, NH - C_1 - C_4 - \text{烷基}, N(C_1 - C_4 - \text{烷基})_2, COO - C_1 - C_4 - \text{烷基}, COO - \text{芳基}, \text{氰基}, \text{硝基}, Si - (C_1 - C_4 - \text{烷基})_3, \text{苯基}, \text{卤代苯基}, \text{苯氧基苯基}, \text{卤代苯氧基苯基}, \text{萘基}$ ；

$R_2 = OR_5, SR_6, NR_7R_8$ ；

$R_3$ 和 $R_4$ 各相互独立地是氢、卤素、 $C_1 - C_4 - \text{烷基}, C_1 - C_4 - \text{卤代烷基}, C_2 - C_4 - \text{链烯基}, C_2 - C_4 - \text{卤代链烯基}, C_2 - C_4 - \text{炔基}, C_2 - C_4 - \text{卤代炔基}, Si - (C_1 - C_6 - \text{烷基})_3, COO - C_1 - C_4 - \text{烷基}, COO - \text{芳基}, COOH, CH = N - C_1 - C_4 - \text{烷基}, C(CH_3) = N - C_1 - C_4 - \text{烷基}, SO - C_1 - C_4 - \text{烷基}, SO_2 - C_1 - C_4 - \text{烷基}, OR_5, SR_6, NR_7, R_8, COR_9$ ；

$R_9 = \text{氢}, C_1 - C_4 - \text{烷基}, \text{苯基}, \text{苄基}$ ；

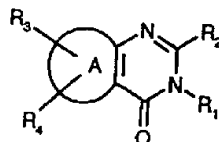
$R_5$ 和 $R_6$ 各相互独立地是 $C_1 - C_6 - \text{烷基}, C_2 - C_6 - \text{链烯基}, C_2 - C_6 - \text{炔基}, C_3 - C_6 - \text{环烷基}$ ，它们各自是未取代的或由卤素取代， $O - C_1 - C_4 - \text{烷基}, O - C_1 - C_4 -$

卤代烷基、 $O - C_1 - C_4 - \text{烷氧基}, S - C_1 - C_4 - \text{烷基}, SO - C_1 - C_4 - \text{烷基}, SO_2 - C_1 - C_4 - \text{烷基}, CO - C_1 - C_4 - \text{烷基}, N = C_1 - C_4 - \text{烷基}, NH - C_1 - C_4 - \text{烷基}, N(C_1 - C_4 - \text{烷基})_2, COO - C_1 - C_4 - \text{烷基}, COO - \text{芳基}, \text{氰基}, \text{硝基}, Si - (C_1 - C_4 - \text{烷基})_3, \text{苯基}, \text{卤代苯基}, \text{苯氧基苯基}, \text{卤代苯氧基苯基}, \text{萘基}$ ；

$R_7$ 和 $R_8$ 各相互独立地是 $C_1 - C_6 - \text{烷基}, C_2 - C_6 - \text{链烯基}, C_2 - C_6 - \text{炔基}, C_3 - C_6 - \text{环烷基}$ ，它们各自是未取代的或由卤素取代， $O - C_1 - C_4 - \text{烷基}, O - C_1 - C_4 - \text{卤代烷基}, O - C_1 - C_4 - \text{烷氧基}, S - C_1 - C_4 - \text{烷基}, SO - C_1 - C_4 - \text{烷基}, SO_2 - C_1 - C_4 - \text{烷基}, CO - C_1 - C_4 - \text{烷基}, N = C_1 - C_4 - \text{烷基}, NH - C_1 - C_4 - \text{烷基}, N(C_1 - C_4 - \text{烷基})_2, COO - C_1 - C_4 - \text{烷基}, COO - \text{芳基}, \text{氰基}, \text{硝基}, Si - (C_1 - C_4 - \text{烷基})_3, \text{苯基}, \text{卤代苯基}, \text{苯氧基苯基}, \text{卤代苯氧基苯基}, \text{萘基}$ ；

A=5元杂环，它可以是饱和或不饱和的，芳族或非芳族的，且可以含有一个或二个杂原子O、S和/或N，

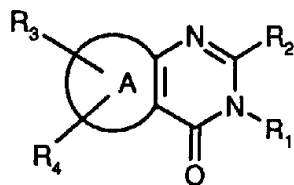
各自为游离形式或盐形式。这些新颖的化合物具有植物保护性能且适于保护植物免受植物病原微生物，特别是真菌的侵染。



ISSN 1008-4274

# 权 利 要 求 书

## 1. 式I化合物



其中

R<sub>1</sub>=C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-烷基、C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-链烯基、C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-炔基、C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-环烷基，它们各自是未取代的或由卤素取代，O-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷基、O-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-卤代烷基、O-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷氧基、S-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷基、SO-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷基、SO<sub>2</sub>-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷基、CO-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷基、N=C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷基、NH-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷基、N(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷基)<sub>2</sub>、COO-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷基、COO-芳基、氰基、硝基、Si-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷基)<sub>3</sub>、苯基、卤代苯基、苯氧基苯基、卤代苯氧基苯基、萘基；

R<sub>2</sub>=OR<sub>5</sub>、SR<sub>6</sub>、NR<sub>7</sub>R<sub>8</sub>；

R<sub>3</sub>和R<sub>4</sub>各相互独立地是氢、卤素、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-卤代烷基、C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-链烯基、C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-卤代链烯基、C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-炔基、C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-卤代炔基、Si-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-烷基)<sub>3</sub>、COO-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷基、COO-芳基、COOH、CH=N-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷基、C(CH<sub>3</sub>)=N-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷基、SO-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷基、SO<sub>2</sub>-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷基、OR<sub>5</sub>、SR<sub>6</sub>、NR<sub>7</sub>R<sub>8</sub>、COR<sub>9</sub>；

R<sub>9</sub>=氢、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷基、苯基、苄基；

R<sub>5</sub>和R<sub>6</sub>各相互独立地是C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-烷基、C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-链烯基、C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-炔基、C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-环烷基，它们各自是未取代的或由卤素取代，O-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷基、O-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-卤代烷基、O-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷氧基、S-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷基、SO-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷基、SO<sub>2</sub>-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷基、CO-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷基、N=C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷基、NH-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷基、N(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷基)<sub>2</sub>、COO-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷基、COO-芳基、氰基、硝基、Si-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷基)<sub>3</sub>、苯基、卤代苯基、苯氧基苯基、卤代苯氧基苯基、萘基；

R<sub>7</sub>和R<sub>8</sub>各相互独立地是C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-烷基、C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-链烯基、C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-炔基、C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-环烷基，它们各自是未取代的或由卤素取代，O-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷

基、O-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-卤代烷基、O-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷氧基、S-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷基、SO-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷基、SO<sub>2</sub>-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷基、CO-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷基、N=C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷基、NH-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷基、N(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷基)<sub>2</sub>、COO-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷基、COO-芳基、氟基、硝基、Si-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷基)<sub>3</sub>、苯基、卤代苯基、苯氧基苯基、卤代苯氧基苯基、萘基；

A=5元杂环，它可以是饱和或不饱和的，芳族或非芳族的，且可以含有一个或二个杂原子O、S和/或N，各自为游离形式或盐形式。

2. 根据权利要求1的式I化合物，其中A=噻吩基。

3. 根据权利要求2的式I化合物，其中

R<sub>1</sub>=C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-烷基、C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-链烯基、C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-炔基、C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-环烷基，它们各自是未取代的或由卤素取代，O-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷基、O-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-卤代烷基、O-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷氧基、S-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷基、N=C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷基、NH-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷基、N(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷基)<sub>2</sub>、COO-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷基、COO-芳基、苯基、卤代苯基、苯氧基苯基；

R<sub>2</sub>=OR<sub>5</sub>、SR<sub>6</sub>、NR<sub>7</sub>R<sub>8</sub>；

R<sub>3</sub>和R<sub>4</sub>各相互独立地是氢、卤素、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-卤代烷基、C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-链烯基、C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-卤代链烯基、C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-炔基、C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-卤代炔基、COO-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷基、COO-芳基、COOH、CH=N-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷基、C(CH<sub>3</sub>)=N-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷基、OR<sub>5</sub>、SR<sub>6</sub>、NR<sub>7</sub>R<sub>8</sub>、COR<sub>9</sub>；

R<sub>9</sub>=氢、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷基、苯基、苄基；

R<sub>5</sub>和R<sub>6</sub>各相互独立地是C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-烷基、C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-链烯基、C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-炔基、C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-环烷基，它们各自是未取代的或由卤素取代，O-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷基、O-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-卤代烷基、O-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷氧基、S-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷基、CO-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷基、N=C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷基、NH-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷基、N(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷基)<sub>2</sub>、COO-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷基、COO-芳基、苯基、卤代苯基、苯氧基苯基；

R7和R8各相互独立地是C1-C6-烷基、C2-C6-链烯基、C2-C6-炔基、C3-C6-环烷基，它们各自是未取代的或由卤素取代，O-C1-C4-烷基、O-C1-C4-卤代烷基、O-C1-C4-烷氧基、S-C1-C4-烷基、CO-C1-C4-烷基、N=C1-C4-烷基、NH-C1-C4-烷基、N(C1-C4-烷基)<sub>2</sub>、COO-C1-C4-烷基、COO-芳基、苯基、卤代苯基、苯氧基苯基。

4. 根据权利要求3的式I化合物，其中  
R1=C1-C6-烷基、C2-C6-链烯基、C2-C6-炔基、C3-C6-环烷基，它们各自是未取代的或由卤素取代，

R2=OR5；

R3和R4各相互独立地是氢、卤素；

R5是未取代或卤素取代的C1-C6-烷基或C3-C6-环烷基。

5. 根据权利要求4的式I化合物，其中

R1=C3-C6-烷基、环丙基、环丁基；

R2=OR5；

R3和R4各相互独立地是氢、氯、溴、碘；

R5是C2-C6-烷基。

6. 根据权利要求5的式I化合物，其中

A=噻吩基[2.3-d]，

R1=C3-C6-烷基；

R2=OR5；

R3和R4各相互独立地是氢、氯、溴、碘和

R5是C2-C6-烷基。

7. 根据权利要求6的化合物，选自

6-氯-2-丙氧基-3-丙基-3H-噻吩并[2.3-d]嘧啶-4-酮，

6-氯-2-丙氧基-3-异丁基-3H-噻吩并[2.3-d]嘧啶-4-酮，

6-氯-2-异丁氧基-3-丙基-3H-噻吩并[2.3-d]嘧啶-4-酮，  
6-氯-2-丙氧基-3-丁基-3H-噻吩并[2.3-d]嘧啶-4-酮，  
6-溴-2-丙氧基-3-丁基-3H-噻吩并[2.3-d]嘧啶-4-酮，  
6-氯-2-丁氧基-3-丙基-3H-噻吩并[2.3-d]嘧啶-4-酮，  
6-溴-2-丁氧基-3-丙基-3H-噻吩并[2.3-d]嘧啶-4-酮，  
6-氯-2-丁氧基-3-丁基-3H-噻吩并[2.3-d]嘧啶-4-酮，  
6-溴-2-丁氧基-3-丁基-3H-噻吩并[2.3-d]嘧啶-4-酮，  
6-氯-2-丁氧基-3-异丁基-3H-噻吩并[2.3-d]嘧啶-4-酮，  
6-溴-2-丁氧基-3-异丁基-3H-噻吩并[2.3-d]嘧啶-4-酮，  
6-溴-2-丙氧基-3-异丁基-3H-噻吩并[2.3-d]嘧啶-4-酮，  
6-氯-2-乙氧基-3-异丁基-3H-噻吩并[2.3-d]嘧啶-4-酮，  
6-溴-2-乙氧基-3-异丁基-3H-噻吩并[2.3-d]嘧啶-4-酮，  
6-溴-2-异丁氧基-3-丙基-3H-噻吩并[2.3-d]嘧啶-4-酮。

8. 一种防治与预防有害生物的组合，其中活性成分是与合适载体一起的权利要求1中所述的化合物。

9. 根据权利要求8的组合，其中活性组分是根据权利要求2至7之一项的式I化合物。

10. 权利要求1的式I化合物保护植物免受植物病原微生物侵染的应用。

11. 根据权利要求10的应用，其中活性成分是根据权利要求2至7之一项的式I化合物。

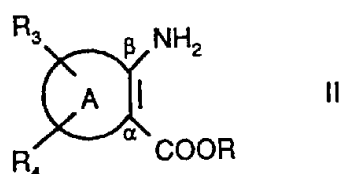
12. 一种防治或预防栽培植物受植物病原微生物侵染的方法，它包含向植物、植物部分或其生长场所施用权利要求1所述的式I化合物。

13. 根据权利要求12的方法，它包含施用作为活性成分的根据权利要求2至7之任一项的式I化合物。

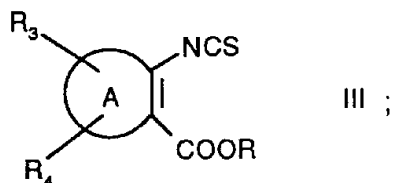
14. 根据权利要求12的方法，其中植物病原微生物是真菌。

15. 一种制备权利要求1的式I化合物的方法，它包含

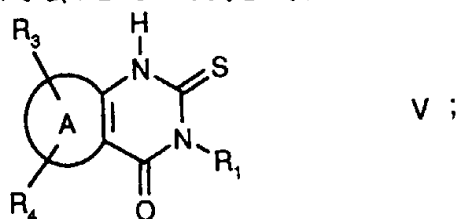
a) 在碱性介质中，在溶剂存在下，将式II的 $\alpha$ -氨基- $\beta$ -羧烷氧基杂环化合物，其中R<sub>3</sub>和R<sub>4</sub>具有对式I指明的含意且R是C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-烷基



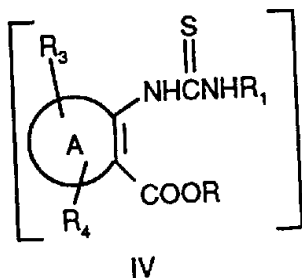
用硫光气转化成式III的异硫氰酸酯



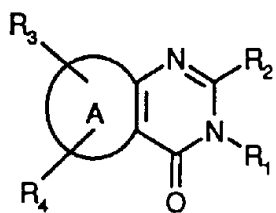
b) 在溶剂存在下，且如果需要在碱存在下，用式NH<sub>2</sub>R<sub>1</sub>的胺，其中R<sub>1</sub>具有对式I指明的含意，处理异硫氰酸酯，并闭环，获得式V的2-硫代嘧啶-4-酮衍生物



c) 在溶剂(醇或二甲基甲酰胺)存在下，用1-异氰酸基链烷处理式II的胺，获得式IV的硫脲基噻吩



d) 在碱存在下，用式R<sub>2</sub>-hal的烷基卤将2-硫代嘧啶-4-酮衍生物转化成式I化合物

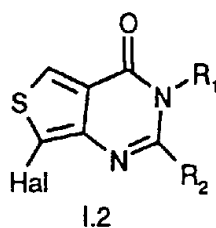
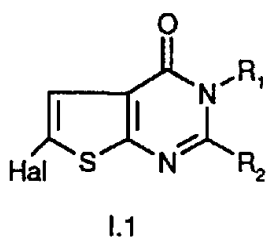


其中R<sub>2</sub>=SR<sub>6</sub>;

e) 如果需要, 在式HOR<sub>5</sub>的醇存在下和任选在溶剂中, 通过与式MOR<sub>5</sub>的金属醇盐反应, 用基团OR<sub>5</sub>来置换基团SR<sub>6</sub>, 且其中R<sub>5</sub>具有对式I指明的含意, 或

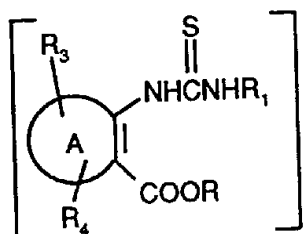
f) 任选在溶剂中, 通过与过量式HNR<sub>7</sub>R<sub>8</sub>的胺反应, 用基团NR<sub>7</sub>R<sub>8</sub>来置换基团SR<sub>6</sub>, 且其中R<sub>7</sub>和R<sub>8</sub>具有对式I指明的含意。

### 16. 一种制备式I.1或I.2化合物的方法



其中R<sub>1</sub>和R<sub>2</sub>具有对式I指明的含意, 且Hal是卤素, 优选是氯或溴, 所述的方法包括在吡啶或在单-、二-或三烷基取代的吡啶中, 在0℃至回流温度下, 用N-氯代琥珀酰亚胺、N-溴代琥珀酰亚胺、Cl<sub>2</sub>和Br<sub>2</sub>卤化噻吩并[2.3-d]吡啶-4-酮或噻吩并[3.4-d]吡啶-4-酮。

### 17. 式IV化合物



其中

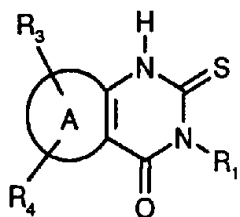
A=噻吩基[2.3-d],

R<sub>1</sub>=C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-烷基,

R<sub>3</sub>=氢、卤素,

R<sub>4</sub>=氢、卤素和  
R=氢、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-烷基。

18. 式V化合物



V

其中

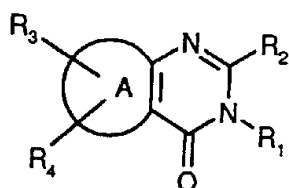
A=噻吩基[2.3-d],  
R<sub>1</sub>=C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-烷基,  
R<sub>3</sub>=氢、卤素, 和  
R<sub>4</sub>=氢、卤素。



# 说明书

## 农药用嘧啶-4-酮衍生物

本发明涉及新颖的式I的嘧啶-4-酮衍生物，它具有农药活性，特别是杀真菌活性，



其中

$R_1$ =C1-C8-烷基、C2-C8-链烯基、C2-C8-炔基、C3-C6-环烷基，它们各自是未取代的或由卤素取代，O-C1-C4-烷基、O-C1-C4-卤代烷基、O-C1-C4-烷氧基、S-C1-C4-烷基、SO-C1-C4-烷基、SO<sub>2</sub>-C1-C4-烷基、CO-C1-C4-烷基、N=C1-C4-烷基、NH-C1-C4-烷基、N(C1-C4-烷基)<sub>2</sub>、COO-C1-C4-烷基、COO-芳基、氟基、硝基、Si-(C1-C4-烷基)<sub>3</sub>、苯基、卤代苯基、苯氧基苯基、卤代苯氧基苯基、萘基；

$R_2$ =OR<sub>5</sub>、SR<sub>6</sub>、NR<sub>7</sub>R<sub>8</sub>；

$R_3$ 和 $R_4$ 各相互独立地是氢、卤素、C1-C4-烷基、C1-C4-卤代烷基、C2-C4-链烯基、C2-C4-卤代链烯基、C2-C4-炔基、C2-C4-卤代炔基、Si-(C1-C6-烷基)<sub>3</sub>、COO-C1-C4-烷基、COO-芳基、COOH、CH=N-C1-C4-烷基、C(CH<sub>3</sub>)=N-C1-C4-烷基、SO-C1-C4-烷基、SO<sub>2</sub>-C1-C4-烷基、OR<sub>5</sub>、SR<sub>6</sub>、NR<sub>7</sub>R<sub>8</sub>、COR<sub>9</sub>；

$R_9$ =氢、C1-C4-烷基、苯基、苄基；

$R_5$ 和 $R_6$ 各相互独立地是C1-C6-烷基、C2-C6-链烯基、C2-C6-炔基、C3-C6-环烷基，它们各自是未取代的或由卤素取代，O-C1-C4-烷基、O-C1-C4-卤代烷基、O-C1-C4-烷氧基、S-C1-C4-烷基、SO-C1-C4-烷基、SO<sub>2</sub>-C1-C4-烷基、CO-C1-C4-烷基、N=C1-C4-烷基、NH-C1-C4-烷基、N(C1-C4-烷基)<sub>2</sub>、COO-C1-C4-烷基、COO-芳基、氟基、硝基、Si-(C1-C4-烷基)<sub>3</sub>、苯基、卤代苯基、苯氧基苯基、卤代苯氧基苯基、萘

基;

R7和R8各相互独立地是C1-C6-烷基、C2-C6-链烯基、C2-C6-炔基、C3-C6-环烷基, 它们各自是未取代的或由卤素取代, O-C1-C4-烷基、O-C1-C4-卤代烷基、O-C1-C4-烷氧基、S-C1-C4-烷基、SO-C1-C4-烷基、SO<sub>2</sub>-C1-C4-烷基、CO-C1-C4-烷基、N=C1-C4-烷基、NH-C1-C4-烷基、N(C1-C4-烷基)<sub>2</sub>、COO-C1-C4-烷基、COO-芳基、氰基、硝基、Si-(C1-C4-烷基)<sub>3</sub>、苯基、卤代苯基、苯氧基苯基、卤代苯氧基苯基、萘基;

A=5元杂环, 它可以是饱和或不饱和的, 芳族或非芳族的, 且可以含有一个或二个杂原子O、S和/或N,

各自为游离形式或盐形式。

杂环基的典型实例是噻吩基、呋喃基、咪唑基、异咪唑基、噻唑基、吡唑基、咪唑基、异噻唑基及其相应的部分或完全氢化的环。

本发明还涉及这些化合物的制备, 涉及包含至少一种这些化合物作为活性成分的农药组合物, 以及这些活性成分或组合物在农业和园艺中防治有害生物的应用, 特别是作为杀真菌剂的应用。

化合物I和任选其互变异构体可以以其盐的形式获得。因为这些化合物I具有至少一个碱性中心, 它们可以例如形成酸加成盐。所述的酸加成盐是例如与无机酸, 典型的是硫酸、磷酸或氢卤酸, 与有机羧酸, 典型的是乙酸、草酸、丙二酸、马来酸、富马酸或邻苯二甲酸, 与羟基羧酸, 典型的是抗坏血酸、乳酸、苹果酸、酒石酸或柠檬酸, 或与苯甲酸, 或与有机磺酸, 典型的是甲磺酸或对甲苯磺酸形成的盐。

带有至少一个酸性基团时, 式I化合物也可以与碱形成盐。适合的与碱形成的盐是例如金属盐, 典型的是碱金属盐或碱土金属盐, 例如钠盐、钾盐或镁盐, 或与氨或有机胺, 例如吗啉、哌啶、吡咯烷、单-、二-或三烷基胺, 典型的是乙胺、二乙胺、三乙胺或二甲基丙胺, 或单-、二-或三羟烷基胺, 典型的是单-、二-或三乙醇胺形成的盐。当适宜时, 也可以形成相应的内盐。在本发明范围内, 优选农药上可接受的盐。

当不对称碳原子存在于式I化合物中时, 这些化合物呈旋光活性。由

于存在双键，此化合物可以以[E]和/或[Z]形获得。也可以存在阻转异构现象(atropisomerism)。本发明涉及纯异构体，如对映体和非对映体，以及异构体的所有可能的混合物，例如，非对映体混合物、外消旋体或外消旋体混合物。

用于上下文中的一般术语具有下列含义，除非另有指明：

烷基，根据碳原子的数目，是直链或支链的且典型的是甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、叔戊基、1-己基或3-己基。

链烯基应理解为直链或支链链烯基如烯丙基、甲代烯丙基、1-甲基乙烯基或丁-2-烯-1-基。优选的链烯基在链中含有3或4个碳原子。

炔基同样根据碳原子的数目可以是直链或支链的且典型的是炔丙基、丁-1-炔-1-基或丁-1-炔-3-基。优选的含义是炔丙基。

卤素和卤代取代基一般应理解为是指氟、氯、溴或碘。氟、氯或溴是优选的含义。

卤代烷基可以含有相同或不同的卤原子，典型的是氟甲基、二氟甲基、二氟一氯甲基、三氟甲基、氯甲基、二氯甲基、三氯甲基、2,2,2-三氟乙基、2-氟乙基、2-氯乙基、2,2,2-三氯乙基、3,3,3-三氟丙基。

烷氧基典型的是甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、异丁氧基、仲丁氧基和叔丁氧基。甲氧基和乙氧基是优选的。

卤代烷氧基典型的是二氟甲氧基、三氟甲氧基、2,2,2-三氟乙氧基、1,1,2,2-四氟乙氧基、2-氟乙氧基、2-氯乙氧基和2,2-二氟乙氧基。

环烷基取决于环的大小是环丙基、环丁基、环戊基、环己基或环庚基。

链烷基，根据所包含的碳原子数目，是直链或支链的。典型的实例是甲酰基、乙酰基、丙酰基、丁酰基或新戊酰基。

芳基是苯基、苄基或萘基。苯基或苄基是优选的。

优选的化合物是这样的式I化合物，其中

A=噻吩基，包括所有的3种异构体(亚组A)。

在所述的亚组A的范围内，这样的式I化合物是优选的，其中

$R_1$ =C1-C8-烷基、C2-C8-链烯基、C2-C8-炔基、C3-C6-环烷基，它们各自是未取代的或由卤素取代，O-C1-C4-烷基、O-C1-C4-卤代烷基、O-C1-C4-烷氧基、S-C1-C4-烷基、N=C1-C4-烷基、NH-C1-C4-烷基、N(C1-C4-烷基)<sub>2</sub>、COO-C1-C4-烷基、COO-芳基、苯基、卤代苯基、苯氧基苯基；

$R_2$ =OR<sub>5</sub>、SR<sub>6</sub>、NR<sub>7</sub>R<sub>8</sub>；

$R_3$ 和 $R_4$ 各相互独立地是氢、卤素、C1-C4-烷基、C1-C4-卤代烷基、C2-C4-链烯基、C2-C4-卤代链烯基、C2-C4-炔基、C2-C4-卤代炔基、COO-C1-C4-烷基、COO-芳基、COOH、CH=N-C1-C4-烷基、C(CH<sub>3</sub>)=N-C1-C4-烷基、OR<sub>5</sub>、SR<sub>6</sub>、NR<sub>7</sub>R<sub>8</sub>、COR<sub>9</sub>；

$R_9$ =氢、C1-C4-烷基、苯基、苄基；

$R_5$ 和 $R_6$ 各相互独立地是C1-C6-烷基、C2-C6-链烯基、C2-C6-炔基、C3-C6-环烷基，它们各自是未取代的或由卤素取代，O-C1-C4-烷基、O-C1-C4-卤代烷基、O-C1-C4-烷氧基、S-C1-C4-烷基、CO-C1-C4-烷基、N=C1-C4-烷基、NH-C1-C4-烷基、N(C1-C4-烷基)<sub>2</sub>、COO-C1-C4-烷基、COO-芳基、苯基、卤代苯基、苯氧基苯基；

$R_7$ 和 $R_8$ 各相互独立地是C1-C6-烷基、C2-C6-链烯基、C2-C6-炔基、C3-C6-环烷基，它们各自是未取代的或由卤素取代，O-C1-C4-烷基、O-C1-C4-卤代烷基、O-C1-C4-烷氧基、S-C1-C4-烷基、CO-C1-C4-烷基、N=C1-C4-烷基、NH-C1-C4-烷基、N(C1-C4-烷基)<sub>2</sub>、COO-C1-C4-烷基、COO-芳基、苯基、卤代苯基、苯氧基苯基(亚组B)。

在亚组B的范围内，这样的式I化合物是特别优选的，其中

$R_1$ =C1-C6-烷基、C2-C6-链烯基、C2-C6-炔基、C3-C6-环烷基，它们各自是未取代的或由卤素取代，

$R_2$ =OR<sub>5</sub>；

$R_3$ 和 $R_4$ 各相互独立地是氢、卤素；

$R_5$ 是未取代或卤素取代的C1-C6-烷基或C3-C6-环烷基(亚组C)。

在亚组C范围内特别的组是这样的式I化合物，其中

$R_1$ =C3-C6-烷基、环丙基、环丁基；

R<sub>2</sub>=OR<sub>5</sub>;

R<sub>3</sub>和R<sub>4</sub>各相互独立地是氢、氯、溴、碘;

R<sub>5</sub>是C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-烷基、环丙基或环丁基(亚组D)。

在亚组D范围内优选的组是这样的式I化合物, 其中

A=噻吩基[2.3-d],

R<sub>1</sub>=C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-烷基;

R<sub>2</sub>=OR<sub>5</sub>;

R<sub>3</sub>和R<sub>4</sub>各相互独立地是氢、氯、溴、碘和

R<sub>5</sub>是C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-烷基(亚组E)。

本文中公开的最优选的本发明化合物是下列化合物:

6-氯-2-丙氧基-3-丙基-3H-噻吩并[2.3-d]嘧啶-4-酮(No.2.41),

6-氯-2-丙氧基-3-异丁基-3H-噻吩并[2.3-d]嘧啶-4-酮(No.2.42),

6-氯-2-异丁氧基-3-丙基-3H-噻吩并[2.3-d]嘧啶-4-酮(No.2.83),

6-氯-2-丙氧基-3-丁基-3H-噻吩并[2.3-d]嘧啶-4-酮(No.2.106),

6-溴-2-丙氧基-3-丁基-3H-噻吩并[2.3-d]嘧啶-4-酮(No.2.107),

6-氯-2-丁氧基-3-丙基-3H-噻吩并[2.3-d]嘧啶-4-酮(No.2.112),

6-溴-2-丁氧基-3-丙基-3H-噻吩并[2.3-d]嘧啶-4-酮(No.2.113),

6-氯-2-丁氧基-3-丁基-3H-噻吩并[2.3-d]嘧啶-4-酮(No.2.129),

6-溴-2-丁氧基-3-丁基-3H-噻吩并[2.3-d]嘧啶-4-酮(No.2.130),

6-氯-2-丁氧基-3-异丁基-3H-噻吩并[2.3-d]嘧啶-4-酮(No.2.131),

6-溴-2-丁氧基-3-异丁基-3H-噻吩并[2.3-d]嘧啶-4-酮(No.2.132),

6-溴-2-丙氧基-3-异丁基-3H-噻吩并[2.3-d]嘧啶-4-酮(No.2.133),

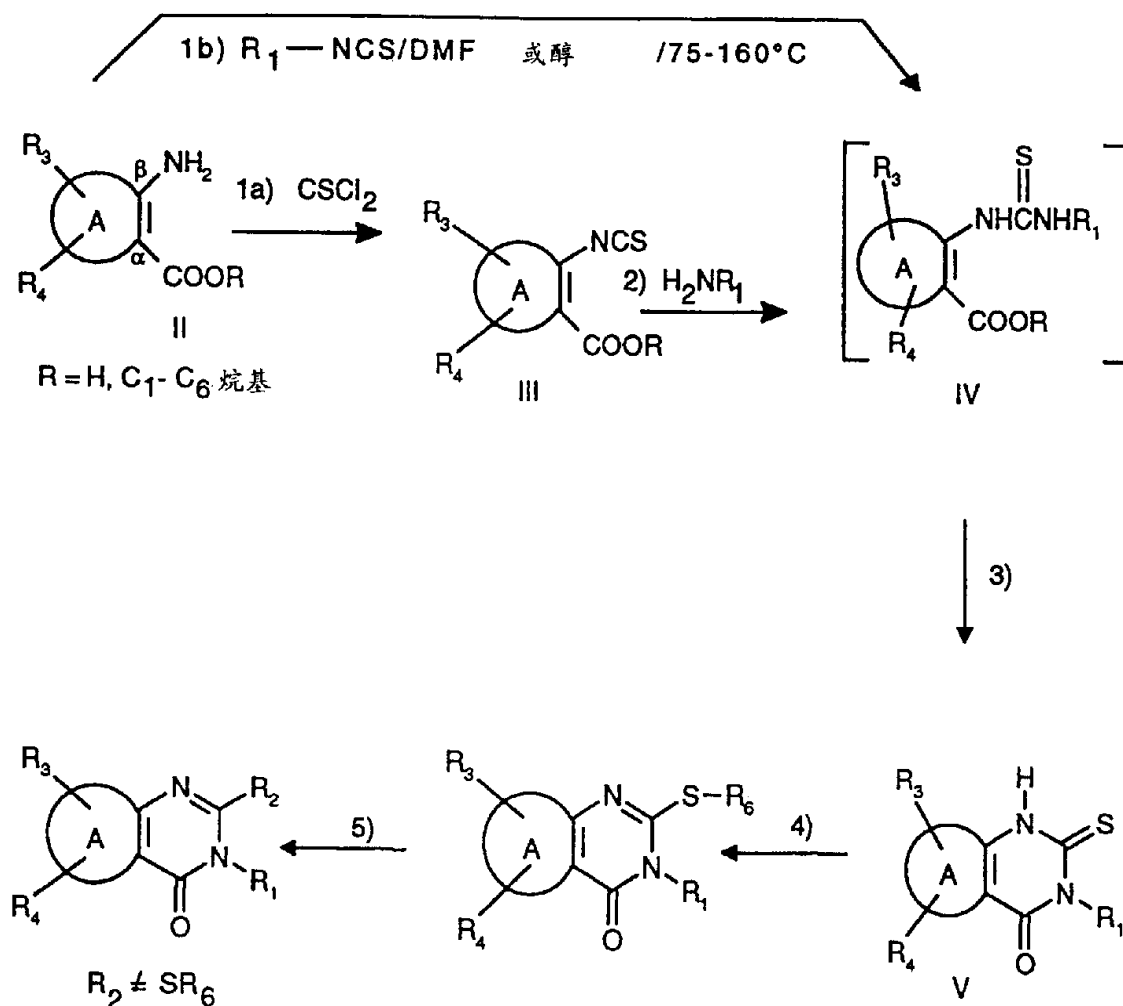
6-氯-2-乙氧基-3-异丁基-3H-噻吩并[2.3-d]嘧啶-4-酮(No.2.134),

6-溴-2-乙氧基-3-异丁基-3H-噻吩并[2.3-d]嘧啶-4-酮(No.2.135),

6-溴-2-异丁氧基-3-丙基-3H-噻吩并[2.3-d]嘧啶-4-酮(No.2.136)。

式I化合物可以如下制备:

## 反应方案1



式I化合物优选以 $\alpha$ -氨基- $\beta$ -羧烷氧基-杂环化合物或 $\alpha$ -氨基- $\beta$ -碳环状酸杂环化合物为原料制备，这些杂环化合物中Het=噻吩基的一些是商业可得的(2个异构体)。噻吩-2-氨基-3-羧酸甲酯可以例如根据S.Gronowitz等人于Suecica药化学学报(*Acta Pharm.Suecica*)1968, Vol.5, p563中描述的方法制备。其它杂环化合物可以根据文献中介绍的方法制备。例如5-氨基噻唑-4-羧酸乙酯和5-氨基-2-甲基噻唑-4-羧酸乙酯的合成由Golankiewicz等人描述于《四面体》1985, 41, 5989中。 $\alpha$ -氨基- $\beta$ -羧烷氧基-杂环化合物或 $\alpha$ -氨基- $\beta$ -碳环状酸杂环化合物与硫光气的反应(反应方案1步骤1a)方便地是在碱如氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钙、碳酸钠、碳酸钾、碳酸氢钠、三乙胺、吡啶等存在下，在溶剂如二氯甲烷、氯仿、乙醚、四氢呋喃等中，也可以在由氯仿/水或二氯甲烷/水或甲苯/水组成

的两相混合物中，在0℃至回流温度下进行。之后，所得的异硫氰酸酯用伯胺如正丁胺、正丙胺、异丙胺、烯丙基胺、炔丙基胺、环丙胺等，在溶剂(乙醚、四氢呋喃、二氯甲烷、氯仿、苯、甲苯、二甲基甲酰胺、二甲亚砜)中，在0℃至回流温度下，转化成硫脲杂环化合物IV(反应方案1步骤2)，它也可以经杂环状胺II与异硫氰酸基链烷如1-异硫氰酸基丙烷、1-异硫氰酸基丁烷等，在乙醇、正丙醇、正丁醇、二甲基甲酰胺或二甲亚砜作为溶剂，在50℃至回流温度的温度下反应而制备(反应方案1步骤1b)。在大多数情况下，硫脲杂环化合物IV即刻环化(反应方案1步骤3)。在一些情况下，环化作用是在强碱如叔丁醇钾、氢氧化钠或氢氧化钾存在下，在溶剂如四氢呋喃、二甲基甲酰胺或二甲亚砜中，在20-140℃下进行的。之后2-硫代嘧啶-4-酮衍生物脱质子(使用碱如氢氧化钠、氢氧化钠、氢氧化钾、正丁基锂、碳酸钠、碳酸钾等)，之后通过加入烷基卤(卤素=Br, I)来S-烷基化(反应方案1中的步骤4)。与甲基碘的反应产生2-甲硫基嘧啶-4-酮衍生物，它是用于合成烷氧基取代的和氨烷基取代的嘧啶-4-酮的重要中间体。用烷氧基置换甲硫基(反应方案1中的步骤5)最优选是通过与金属醇盐，如甲醇钠、乙醇钠、丙醇钠，在相应的醇、四氢呋喃或二甲亚砜作溶剂，在20-150℃下反应进行的。用氨烷基交换甲硫基最好是通过使甲硫基化合物与显著过量(5-10当量)的胺在不加入溶剂情况下，在20-180℃的温度下反应进行的。

上述合成途径第一次公开了怎样制备在本文中的式I结构范围内的3H-噻吩并[2.3-d]嘧啶-4-酮衍生物。

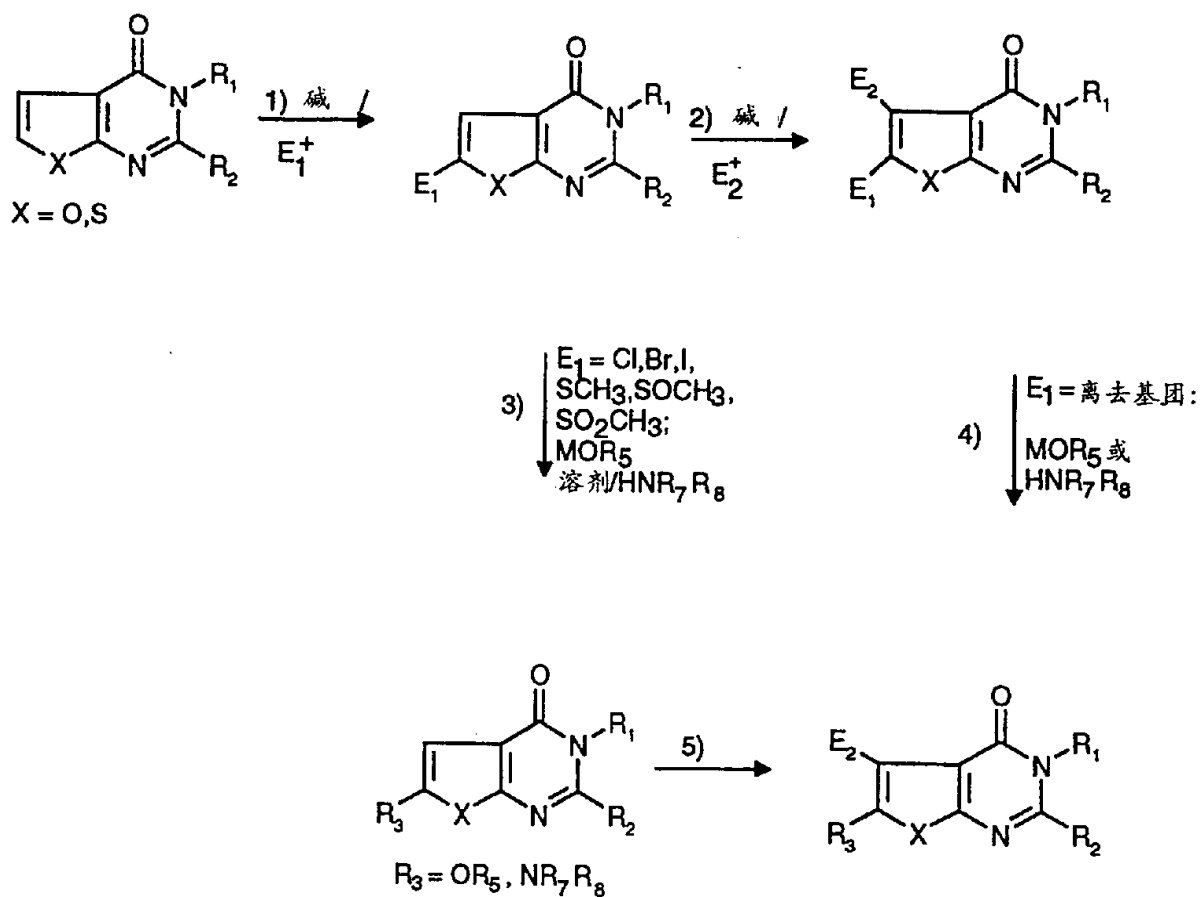
本发明还涉及式IV和V中间体，以及特别是其中A代表噻吩基[2.3-d]的化合物。

将其他取代基引入噻吩并嘧啶-4-酮的5-环也可以方便地使用金属有机法进行。噻吩并[3.2-d]-嘧啶-4-酮和噻吩并[2.3-d]嘧啶-4-酮，例如，可以在6-位上选择性地脱质子。用于此目的的特别适合的碱是二异丙基氨基锂(LDA)，环己基异丙基氨基锂(LICA)、仲丁基锂/TMEDA。许多上文中指明的基团R<sub>3</sub>可以通过将所得的阴离子与亲电试剂反应来引入(反应方案2步骤1)，亲电试剂典型的是Br<sub>2</sub>、NBS、F<sub>2</sub>、ICl、Cl<sub>2</sub>、F<sup>+</sup>试剂、二甲基



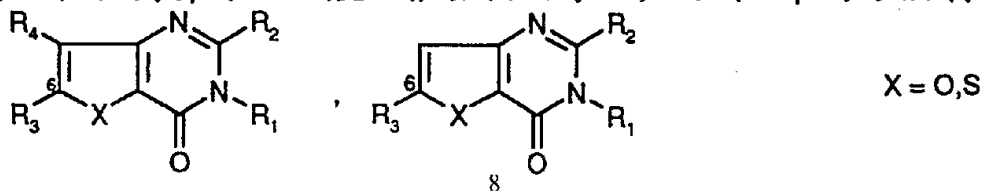
二硫化物、三甲基甲硅烷基氯、二氧化碳、DMF、DMA(二甲基乙酰胺)、ClCOOMe、对甲苯磺酰基叠氮化物、烷基卤(卤素=Br、I)、链烯基卤化物或炔基卤化物(优选: 卤素=I)。烷氧基或苯氧基取代的或氨烷基-取代的化合物的制备最好是通过相应的卤代(I、Br、Cl)、SMe-、SOMe-或SO<sub>2</sub>Me-取代的化合物与钠的醇盐、酚盐或胺在作为溶剂的醇或DMSO中反应来进行的(分别是反应方案2中的步骤3和4)。

反应方案2: 特殊杂环化合物的合成



$E^{+1,2}$ =NBS(N-溴代琥珀酰亚胺)、NCS(N-氯代琥珀酰亚胺)、Cl<sub>2</sub>、Br、FCI、F<sup>+</sup>试剂、CH<sub>3</sub>S-SCH<sub>3</sub>、TMS和相似的Si试剂、CO<sub>2</sub>、(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NCHO、(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NCOCH<sub>3</sub>、ClCOOR、对甲苯磺酰基叠氮化物、烷基碘、烷基溴、链烯基碘(溴)、炔丙基碘(溴)、PhCHO、CH<sub>3</sub>CHO、PhCH<sub>2</sub>Br。

下列化合物同样可以一般地根据描述于反应方案2中的方法制备:

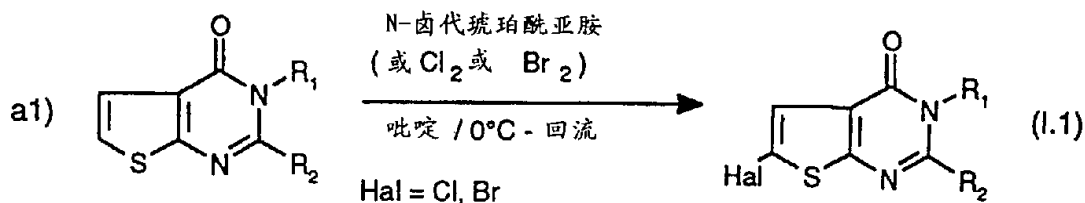






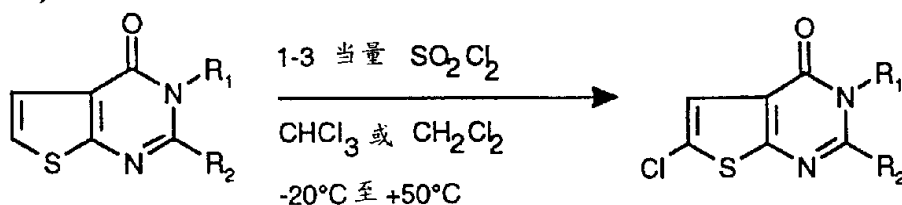
### 反应方案3: 特殊噻吩并嘧啶-4-酮的合成(将卤素引入噻吩环的特殊方法)

#### a) 噻吩并[2.3-d]嘧啶-4-酮:

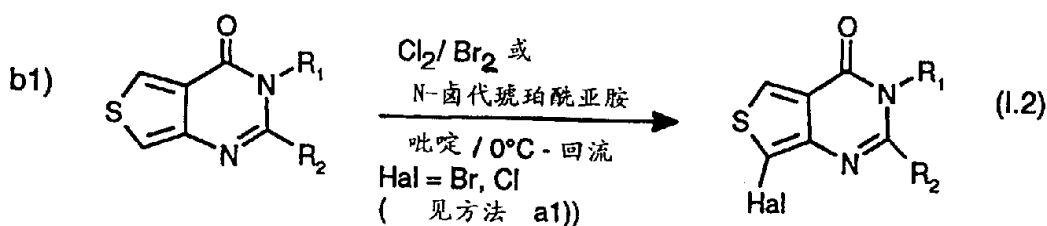


用1-3摩尔当量的N-溴代琥珀酰亚胺或N-氯代琥珀酰亚胺(或氯气或溴)来卤化。所用的溶剂例如为吡啶, 反应温度为0℃至回流温度。反应时间是1至24小时。

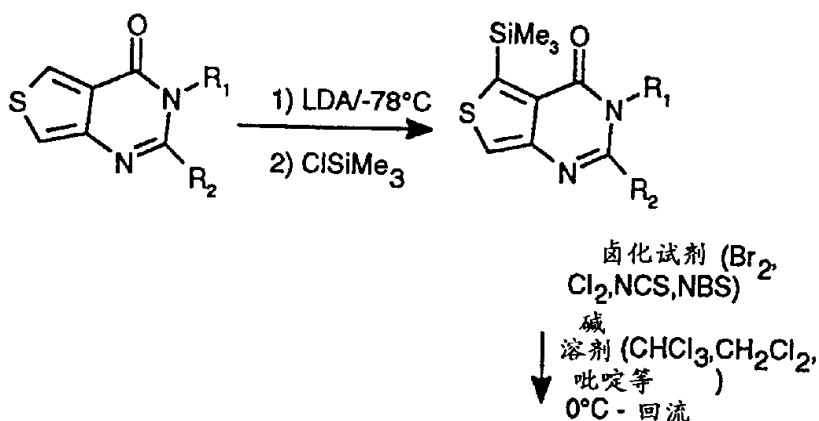
#### a2) “纯”氯化方法:

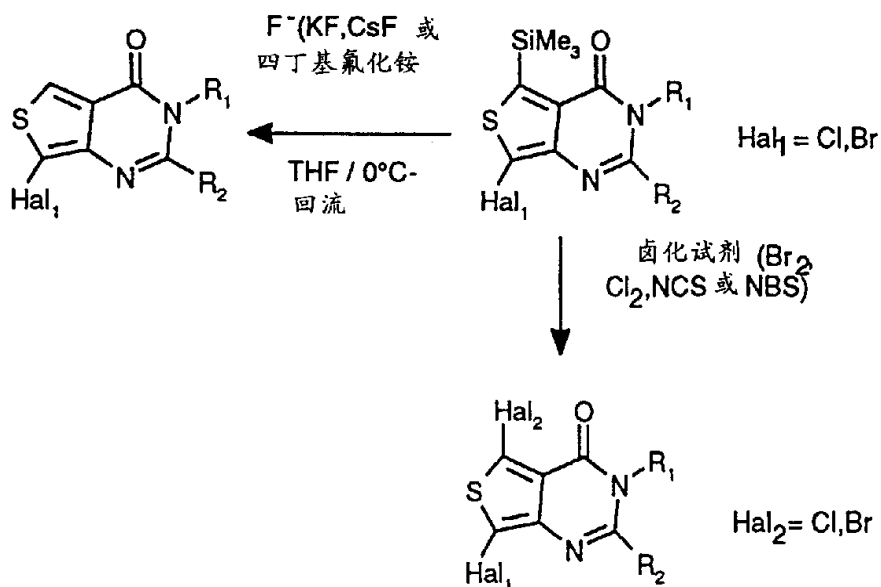


#### b) 噻吩并[3.4-d]吡啶-4-酮:



#### b2)

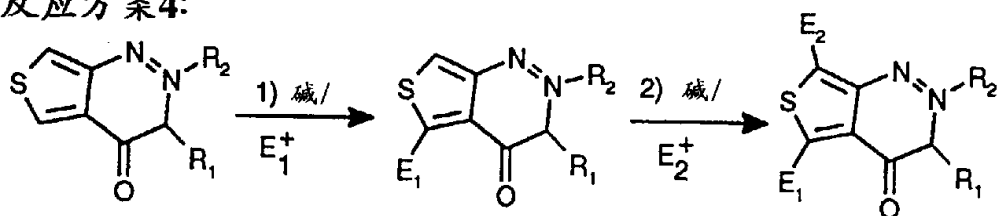




混合的卤代化合物(Hal<sub>1</sub>不同于Hal<sub>2</sub>)同样可以用b2)中指定的方式制备。

本申请的另一个有趣的方面是使用金属有机方法来制备在5-位上取代的噻吩并[3.4-d]咪啉-4-酮:

反应方案4:



E<sub>1</sub>和E<sub>2</sub>如反应方案2中所定义。

所述的反应是用本身已知的方法进行的，例如，在有或无适合的溶剂或稀释剂或其混合物存在下，如果适合在冷却下，在室温或加热下，例如在约-20℃至反应介质的沸点温度下，优选在约-20℃至约+150℃，和如果需要，在封闭的容器中，在加压下，在惰性气氛和/或在无水条件下。

这些溶剂或稀释剂的说明性实例是：芳族、脂族和脂环族烃和卤代烃，典型的是苯、甲苯、二甲苯、氯苯、溴苯、石油醚、己烷、环己烷、二氯甲烷、三氯甲烷、二氯乙烷或三氯乙烷；醚类，典型的是乙醚、叔丁基甲基醚、四氢呋喃或二氧六环；酮类，典型的是丙酮或甲乙



酮；醇类，典型的是甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、乙二醇或丙三醇；酯类，典型的是乙酸乙酯或乙酸丁酯；酰胺类，典型的是N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮或六甲基磷酰三胺；腈类，典型的是乙腈；和亚砷类，典型的是二甲亚砷。过量使用的碱如三乙胺、吡啶、N-甲基吗啉或N,N-二乙基苯胺也可以用作溶剂或稀释剂。

适合的碱是例如碱金属氢氧化物或碱土金属氢氧化物、碱金属氢化物或碱土金属氢化物、碱金属氮化物或碱土金属氮化物、碱金属醇盐或碱土金属醇盐、碱金属碳酸盐或碱土金属碳酸盐、碱金属二烷基氮化物或碱土金属二烷基氮化物，或碱金属烷基甲硅烷基氮化物或碱土金属烷基甲硅烷基氮化物、烷基胺、亚烷基二胺、任选N-烷基化、任选不饱和的环烷基胺、碱性杂环化合物、氢氧化铵和碳环胺。值得一提的实例是氢氧化钠、氯化钠、氨基钠、甲醇钠、碳酸钠、叔丁醇钠、碳酸钾、二异丙基氨基锂、双(三甲基甲硅烷基)氨基钾、氯化钙、三乙胺、三亚乙基二胺、环己胺、N-环己基-N,N-二甲基胺、N,N-二乙基苯胺、吡啶、4-(N,N-二甲基氨基)吡啶、N-甲基吗啉、苄基三甲基氢氧化铵和1,8-二氮杂二环[5.4.0]十一碳-5-烯(DBU)。

具有杀真菌性能的喹唑啉酮衍生物由WO-94/26722或EP-A-276825已知。

出人意外的是，业已发现，式I的新颖化合物在实践中具有非常有利的活性谱，保护植物防治由真菌以及细菌和病毒造成的病害。式I化合物可以作为活性成分使用于农业方面以及相关的领域，防治植物的有害生物。新颖的化合物突出之处在于其在低施用量下具有突出的活性，且能被植物很好地耐受和对环境安全。它们具有非常有用的治疗、预防和内吸性能，且用于保护多种栽培植物。式I化合物可以用来抑制或毁灭出现在不同有用作物的植物或植物部分(果实、花、叶、茎、块茎、根)上的有害生物，同时还保护以后生长的植物部分使其例如免受植物病原微生物的侵害。

也可以使用式I化合物作为拌种剂来处理植物繁殖材料，特别是种子(果实、块茎、谷粒)和植物插条(如水稻)，抵御真菌侵染和土壤中



存在的植物病原性真菌。

化合物I对下列种类的植物病原真菌有效：半知菌类(例如葡萄孢属、梨孢属(*Pyricularia*)、长孺孢属、镰孢属、壳针孢属、尾孢属和链格孢属)和担子菌纲(例如丝核菌属、驼孢锈属、柄锈菌属)。此外，它们也对子囊菌纲(例如，黑星菌属和白粉菌属、叉丝单囊壳属、链核盘菌属、钩丝壳属)和卵菌纲(例如，疫霉属、腐霉属、单轴霉属)有效。再者，新颖的式I化合物对植物病原细菌和病毒(例如黄单胞菌属数种、假单胞菌属数种、解淀粉欧文氏菌以及烟草花叶病毒)有效。

在本发明的范围内，待保护的靶体作物典型地包括下列种类植物：禾谷类(小麦、大麦、黑麦、燕麦、水稻、玉米、高粱和相关的种类)；甜菜(糖用甜菜和饲料甜菜)；梨果、核果和浆果(苹果、梨、李、桃、杏、樱桃、草莓、树莓和黑莓)；豆类植物(菜豆类、扁豆类、豌豆类、大豆类)；油料植物(油菜、芥菜、罌粟、橄榄、向日葵、椰子、蓖麻、可可豆、落花生)；瓜类植物(南瓜、黄瓜、甜瓜)；纤维植物(棉花、亚麻、大麻、黄麻)；桔果(橙、柠檬、葡萄、桔)；蔬菜(菠菜、莴苣、芦笋、圆白菜、胡萝卜、洋葱、蕃茄、马铃薯、红辣椒)；樟科(鳄梨、肉桂、樟脑)或植物如烟草、坚果、咖啡、茄、甘蔗、茶、胡椒、葡萄、忽布、香蕉和天然橡胶植物，以及观赏植物。

式I化合物一般以组合物的形式使用，且可以与另外的化合物同时或依次施用于作物区或意欲处理的植物。这些另外的化合物可以是例如化肥或微量营养元素供体或影响植物生长的其它制剂。它们也可以是选择性的除草剂以及杀虫剂、杀真菌剂、杀细菌剂、杀线虫剂、杀贝剂或几种这些制剂的混合物，如果需要，与其它的载体、表面活性剂或常规用于加工领域的施用促进助剂一起。

式I化合物可以与其它杀真菌剂混合，在一些情况下产生意外的增效活性。

特别优选的混合组分是唑类如丙环唑、醚唑、环唑醇、环氧唑(epoxiconazole)、戊唑醇、氟醚唑、fenbuconazole、metconazole、糠菌唑；以及苯锈啉、丁苯吗啉、cyprodinil、pyrimethanil、苯并-1,2,3-

噻二唑-7-硫代羧酸S-甲基酯；以及strobilurines如azoxystrobine和cresoximemethyl.

适合的载体和助剂可以是固体或液体，且是可用于加工技术中的物质，例如天然或再生矿物质、溶剂、分散剂、润湿剂、增粘剂、增稠剂、粘合剂或化肥。

施用式I化合物或包含至少一种所述化合物的农药组合物的优选方法是叶面施用。施用的次数和施用量取决于相应病原的侵害危险度。然而，式I化合物也可以通过用液体制剂浸湿植物的生长地，经土壤通过根渗透到植物(内吸作用)，或通过将固体形式例如颗粒形式的化合物施用于土壤(土壤施用)。在水稻作物中，颗粒可以施用于灌水的稻田。也可以通过用杀真菌剂的液体制剂浸渍种子或块茎，或用固体制剂包涂它们，将式I化合物施用于种子(包衣)。

式I化合物可以以未修饰的形式，或优选与常用于加工领域的助剂一起使用。对于此目的，它们用已知方式方便地加工成乳油、可涂膏剂、可直接喷雾或可稀释溶液、稀乳剂、可湿性粉剂、可溶性粉剂、粉剂、颗粒剂，以及胶囊化，例如用聚合物胶囊化。正如组合物的类型一样，根据意欲的目的和流行的环境选择施用的方法，如喷雾、弥雾、喷粉、撒施、涂敷或浇泼。

有利的施用量一般是每公顷(ha)5克至2千克活性成分(a.i.)，优选的是10克至1千克a.i./ha，最优选的是20克至600克a.i./ha。当用作浸种剂时，有利的剂量是每千克种子10毫克至1克活性物质。

制剂，即含有式I化合物和如果需要还含有固体或液体助剂的组合物，是用已知的方式制备，典型的是将化合物与填充剂例如溶剂、固体载体和任选的表面活性化合物(表面活性剂)彻底混合和/或研磨。

适合的溶剂典型的是：芳族烃，优选含有8至12个碳原子的馏份如二甲苯混合物或取代的萘；邻苯二甲酸酯如邻苯二甲酸二丁酯或二辛酯；脂族烃如环己烷或链烷烃；醇类和甘醇类及其醚和酯类如乙醇、二甘醇、2-甲氧基乙醇或2-乙氧基乙醇；酮类如环己酮；强极性溶剂如N-甲基-2-吡咯烷酮、二甲基亚砷或二甲基甲酰胺；以及植物油或环氧化植物

油如环氧化椰子油或大豆油；和水。

典型的用于粉剂和可分散粉剂的固体载体通常是天然矿物如方解石、滑石、高岭土、蒙脱石或硅镁土。为改善物理性能，也可以加入高度分散的硅酸或高度分散的吸附性聚合物。适合的颗粒状吸附性载体是多孔型的，包括浮石、碎砖、海泡石或膨润土；和适合的非吸附性载体是方解石或砂。此外，可以使用无数的无机或有机来源的预造粒材料，典型的特别是白云石或研碎的植物残渣。

取决于意欲加工的式I化合物，适合的表面活性剂是具有良好乳化、分散和湿润性能的非离子、阳离子和/或阴离子表面活性剂。表面活性剂还应理解包括表面活性剂混合物。

适合的阴离子表面活性剂也称作水溶性皂以及水溶性合成表面活性化合物。

非离子表面活性剂的代表实例是壬基苯酚聚乙氧基乙醇、蓖麻油聚乙二醇醚、聚环氧丙烷与聚环氧乙烷的加聚物、三丁基苯氧基聚乙氧基乙醇、聚乙二醇和辛基苯氧基聚乙氧基乙醇。同样适合的还有聚氧乙烯脱水山梨醇的脂肪酸酯，如聚氧乙烯脱水山梨醇三油酸酯。

阳离子表面活性剂优选是带有至少一个C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-烷基作N-取代基和任选卤代的低级烷基、苄基或羟基-低级烷基作为另外的取代基的季铵盐。

常用于加工领域的另外的表面活性剂是技术人员已知的或可以见于相关的文献中。

农药制剂通常含有按重量计0.1至99%，优选按重量计0.1至95%的式I化合物，按重量计99.9至1%，优选按重量计99.8至5%的固体或液体助剂，和按重量计0至25%，优选按重量计0.1至25%的表面活性剂。

虽然优选将商品化产品加工成浓缩物，但最终使用者通常使用稀释的制剂。

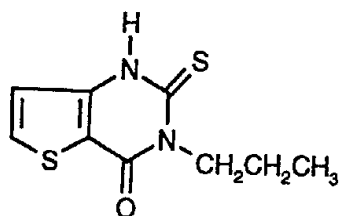
组合物也可以含有另外的助剂如稳定剂、消泡剂、粘度调节剂、粘合剂或增粘剂以及化肥、微量营养元素供体或其它获得特定效果的制剂。

下列非限定性实施例更详细说明本发明。温度以摄氏度给出。使用下列缩写：Et=乙基；i-propyl=异丙基；Me=甲基；m.p.=熔点。

“NMR”指核磁共振光谱。MS = 质谱。“%”是重量百分数，除非以其他单位来表示相应浓度。

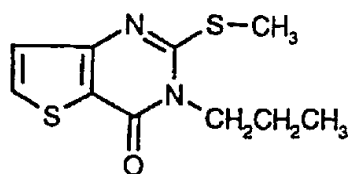
### 制备实施例

#### 实施例P-1 3-丙基-2-硫代-2,3-二氢-1H-噻吩并[3.2-d]嘧啶-4-酮



在磺化烧瓶中，将1.7克(0.028摩尔)正丙胺滴加入30毫升四氢呋喃中，并滴加入溶解于30毫升四氢呋喃中的5.2克(0.026摩尔)3-异硫氰酸基噻吩-2-羧酸甲酯，使内部温度不高于35℃。之后反应混合物在回流温度下搅拌16小时，用水喷射真空泵去除四氢呋喃。残留物用乙酸乙酯吸收，用水萃取三次。有机相经硫酸钠干燥，溶剂用水喷射真空泵去除，给出3-丙基-2-硫代-2,3-二氢-1H-噻吩并[3.2-d]嘧啶-4-酮粗制产物，它可以用叔丁基甲基醚消化来纯化。微棕色的粉末(5.3克)具有>230℃的熔点。

#### 实施例P-2 2-甲硫基-3-丙基-3H-噻吩并[3.2-d]嘧啶-4-酮

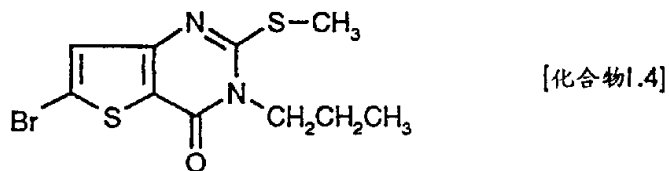


[化合物1.2]

在磺化烧瓶中，将0.84克(0.021摩尔)的约60%氯化钠分散液加入到20毫升无水四氢呋喃中，之后滴加入溶解于80毫升四氢呋喃中的4.8克(0.021摩尔)3-丙基-2-硫代-2,3-二氢-1H-噻吩并[3.2-d]嘧啶-4-酮，滴加时使内部温度保持恒定在约25℃。混合物在室温下搅拌1小时，之后一次加入4.3克(0.03摩尔)甲基碘。混合物回流4小时，之后用水喷射真空泵去除四氢呋喃。残留物用乙酸乙酯吸收，用水萃取有机相三次。有机相经硫酸钠干燥，溶剂用水喷射真空泵去除，给出粗制产物，它通过硅胶柱色谱(洗脱液：乙酸乙酯/己烷1:3)纯化。获得实际定量收率的2-甲硫基-3-

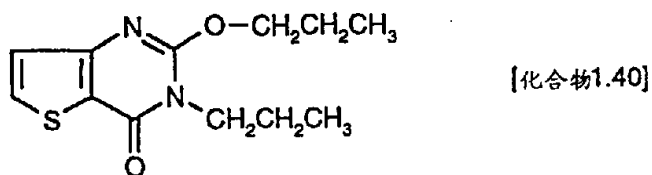
丙基-3H-噻吩并[3.2-d]嘧啶-4-酮，熔点142-144℃。

### 实施例P-3 6-溴-2-甲硫基-3-丙基-3H-噻吩并[3.2-d]嘧啶-4-酮



在磺化烧瓶中，将9.6克(0.04摩尔)2-甲硫基-3-丙基-3H-噻吩并[3.2-d]嘧啶-4-酮加入到200毫升无水四氢呋喃中，之后在N<sub>2</sub>下，滴加入溶解于50毫升无水四氢呋喃中的4.07克(0.042摩尔)二异丙基氨基锂，滴加时使内部温度保持恒定在约-78℃。混合物在-78℃下搅拌1小时，之后滴加入8.5克(0.048摩尔)N-溴代琥珀酰亚胺的40毫升无水四氢呋喃溶液，滴加时使内部温度保持恒定在约-78℃。移开冷凝器，将混合物缓慢温热到室温。用水喷射真空泵去除四氢呋喃。残留物用乙酸乙酯溶解。有机相用水洗涤，经硫酸钠干燥，之后用水喷射真空泵去除乙酸乙酯。粗制产物通过硅胶柱色谱(洗脱液：乙酸乙酯/己烷1: 5)纯化，给出3.8克6-溴-2-甲硫基-3-丙基-3H-噻吩并[3.2-d]嘧啶-4-酮，为黄色粉末，熔点138-141℃。

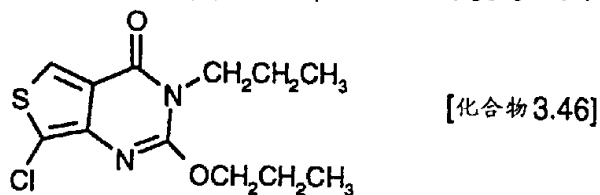
### 实施例P-4 2-丙氧基-3-丙基-3H-噻吩并[3.2-d]嘧啶-4-酮



在磺化烧瓶中，将1.66克(0.02摩尔)丙醇钠和1.5克(0.00625摩尔)2-甲硫基-3-丙基-3H-噻吩并[3.2-d]嘧啶-4-酮在50毫升无水正丙醇中在N<sub>2</sub>和回流温度下搅拌3小时。用水喷射真空泵去除正丙醇。残留物用乙酸乙酯/水吸收，并用水萃取三次。有机相经硫酸钠干燥，溶剂用水喷射真空泵去除，给出粗制产物，它通过硅胶柱色谱(洗脱液：乙酸乙酯/己烷1: 3)纯化。获得1.22克2-丙氧基-3-丙基-3H-噻吩并[3.2-d]嘧啶-4-酮，为米色粉末，熔点42-45℃。

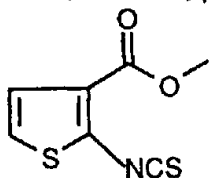


### 实施例P-5 7-氯-2-丙氧基-3-丙基噻吩并[3.4-d]嘧啶-4-酮



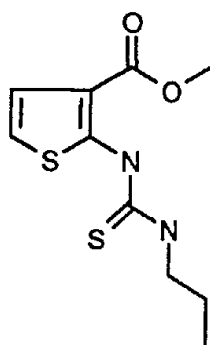
在磺化烧瓶中，将2.02克(0.008摩尔) 2-丙氧基-3-丙基噻吩并[3.2-d]嘧啶-4-酮在搅拌下加入到10毫升无水吡啶中。之后内部温度升到70℃，用5分钟的时间分小批量加入1.60克(0.012摩尔)N-氯代琥珀酰亚胺(NCS)。在70-75℃下搅拌1小时后，用水喷射真空泵去除吡啶。残留物用乙酸乙酯吸收。混合物用稀盐酸水溶液反复洗涤，经硫酸钠干燥，溶剂用水喷射真空泵去除。所得的粗制产物通过硅胶柱色谱(洗脱液：正己烷/乙酸乙酯=9: 1)纯化。给出2.2克7-氯-2-丙氧基-3-丙基噻吩并[3.4-d]嘧啶-4-酮，为绿色粉末，熔点93-95℃。

### 实施例P-6 2-异硫氰酸基噻吩-3-羧酸甲酯



在磺化烧瓶中，将50.2克(0.32摩尔)2-氨基-噻吩-3-羧酸甲酯加入到480毫升氯仿和320毫升水中。之后在搅拌下用40分钟同时加入40.5克(0.35摩尔)硫光气和1000毫升饱和碳酸氢钠水溶液。在室温下搅拌继续1小时，之后分离有机相。水相用氯仿萃取二次，有机相经硫酸钠干燥。氯仿用水喷射真空泵去除，获得61.3克深色油，它通过硅胶柱色谱(洗脱液：乙酸乙酯/己烷1: 5)纯化。获得41.5克2-异硫氰酸基噻吩-3-羧酸甲酯，为棕色粉末，熔点63-65℃。

### 实施例P-7(方法1) 2-(3-丙基硫脒基)噻吩-3-羧酸甲酯



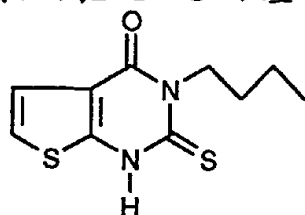
[化合物 9.1]

在磺化烧瓶中，将13.5克(0.023摩尔)正丙胺滴加入350毫升四氢呋喃和41.3克(0.021摩尔)2-异硫氰酸基噻吩-3-羧酸甲酯中，使内部温度不升至超过40℃。反应混合物在回流温度下搅拌4小时，用水喷射真空泵去除四氢呋喃。残留物用乙酸乙酯吸收，用水萃取三次。有机相经硫酸钠干燥，之后用水喷射真空泵去除溶剂，给出粗制产物，它通过硅胶柱色谱(洗脱液：乙酸乙酯/己烷=1: 3)纯化。获得32.4克2-(3-丙基硫脒基)噻吩-3-羧酸甲酯，为米色粉末，熔点123-126℃。

#### 实施例P-7(方法2) 2-(3-丙基硫脒基)噻吩-3-羧酸甲酯

在磺化烧瓶中，将2.02克(0.02摩尔)1-异硫氰酸基丙烷滴加入30毫升二甲基甲酰胺和3.0克(0.019摩尔)2-氨基噻吩-3-羧酸甲酯中。反应混合物在130-135℃下搅拌12小时，冷却后加入到120毫升水中。所得的混合物用乙酸乙酯萃取三次，分离出的有机相经硫酸钠干燥。之后用水喷射真空泵去除溶剂，给出粗制产物，为深色油，它通过硅胶柱色谱(洗脱液：叔丁基甲基醚/己烷=2: 3)纯化。获得2.0克2-(3-丙基硫脒基)噻吩-3-羧酸甲酯，为黄色粉末，熔点122-124℃。

#### 实施例P-8 3-丁基-2-硫代-2,3-二氢-1H-噻吩并[2.3-d]嘧啶-4-酮

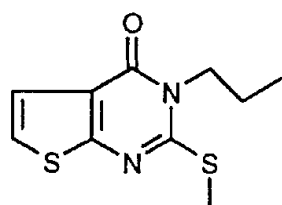


[化合物 10.4]

在磺化烧瓶中，将0.2克(0.0049摩尔)的约60%氯化钠分散液加入到20毫升无水四氢呋喃中，之后滴加入溶解于10毫升无水四氢呋喃中的1.29

克(0.0047摩尔)2-(3-丁基硫脲基)噻吩-3-羧酸甲酯，滴加时使内部温度保持恒定在约25℃。混合物在回流温度下搅拌3小时，之后用水喷射真空泵去除溶剂。残留物用乙酸乙酯/水吸收。加入乙酸后，混合物用乙酸乙酯萃取三次。有机相经硫酸钠干燥。溶剂用水喷射真空泵去除后，获得1.06克 3-丁基-2-硫代-2,3-二氢-1H-噻吩并[2.3-d]嘧啶-4-酮，为棕色粉末，熔点200-203℃。

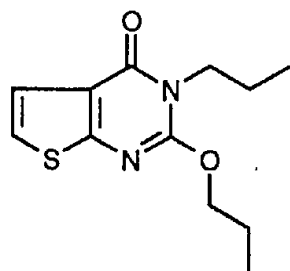
#### 实施例P-9 2-甲硫基-3-丙基-3H-噻吩并[2.3-d]嘧啶-4-酮



[化合物2.2]

在磺化烧瓶中，将2.9克(0.072摩尔)的约60%氢氧化钠分散液加入到50毫升无水四氢呋喃中。之后滴加入溶解于100毫升无水四氢呋喃中的17.7克(0.069摩尔)2-(3-丙基硫脲基)噻吩-3-羧酸甲酯，滴加时使内部温度保持恒定在约25℃。混合物在回流温度下搅拌5小时，之后冷却到室温，滴加入溶解于10毫升四氢呋喃中的10.9克(0.077摩尔)甲基碘。之后混合物在回流温度下再搅拌2小时。反应完毕之后，用水喷射真空泵去除四氢呋喃。残留物用乙酸乙酯吸收。有机层用水洗涤二次，之后经硫酸钠干燥。溶剂用水喷射真空泵去除后，获得粗产物，用正己烷消化而纯化。得到15.1克2-甲硫基-3-丙基-3H-噻吩并[2.3-d]嘧啶-4-酮，为浅黄色粉末，熔点94-96℃。

#### 实施例P-10 2-丙氧基-3-丙基-3H-噻吩并[2.3-d]嘧啶-4-酮

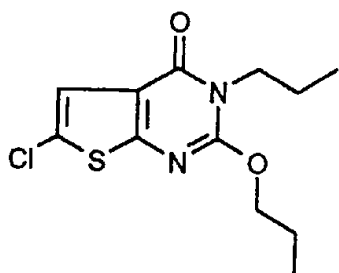


[化合物2.40]

在磺化烧瓶中，将12.5克(0.15摩尔)丙醇钠和12.0克(0.05摩尔)2-甲硫基-3-丙基-3H-噻吩并[2.3-d]嘧啶-4-酮在120毫升无水正丙醇中在N<sub>2</sub>和回

流温度下搅拌4小时。用水喷射真空泵去除正丙醇。残留物用乙酸乙酯/水吸收，有机相用水萃取二次。有机相经硫酸钠干燥，溶剂用水喷射真空泵去除，给出粗制产物，它通过硅胶柱色谱(洗脱液：乙酸乙酯/己烷1: 3)纯化。获得6.7克2-丙氧基-3-丙基-3H-噻吩并[2.3-d]嘧啶-4-酮，为棕色树脂(<sup>1</sup>H-NMR-数据参见表11)。

#### 实施例P-11 6-氯-2-丙氧基-3-丙基-3H-噻吩并[2.3-d]嘧啶-4-酮

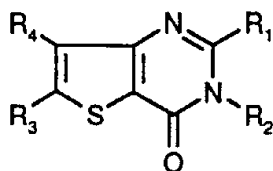


[化合物2.41]

在磺化烧瓶中，在搅拌下将10.1克(0.04摩尔)2-丙氧基-3-丙基-3H-噻吩并[2.3-d]嘧啶-4-酮加入50毫升无水吡啶中。内部温度升至70-75℃，用约10分钟，分小批量加入9.0克(0.07摩尔)N-氯代琥珀酰亚胺(NCS)。在70-75℃搅拌2小时后，用水喷射真空泵去除吡啶。残留物用乙酸乙酯吸收。在冷的稀盐酸水溶液洗涤二次之后，经硫酸钠干燥，溶剂用水喷射真空泵去除，获得粗制产物。粗制产物的纯化是通过硅胶柱色谱(洗脱液：乙酸乙酯/己烷=1: 5)来完成的，给出7.8克6-氯-2-丙氧基-3-丙基-3H-噻吩并[2.3-d]嘧啶-4-酮，为白色粉末，熔点62-65℃。

下列表格中的化合物也可以用类似的方式或通过对应于上文的另一方法制备：

表 1



化合物号	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	物理数据
					m.p. °C
1.1	SMe	Et	H	H	
1.2	SMe	正丙基	H	H	142-144
1.3	SMe	正丙基	Cl	H	118-121
1.4	SMe	正丙基	Br	H	138-141
1.5	SMe	正丙基	SMe	H	92-94
1.6	SMe	正丙基	CHO	H	
1.7	SMe	正丙基	COMe	H	
1.8	SMe	正丙基	SiMe <sub>3</sub>	H	
1.9	SMe	正丙基	Me	H	
1.10	SMe	正丙基	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	H	
1.11	SMe	正丙基	CH <sub>2</sub> C≡CH	H	
1.12	SMe	异丙基	H	H	油状物 <sup>1</sup> H-NMR
1.13	SMe	异丙基	Cl	H	91-93
1.14	SMe	异丙基	Br	H	93-96
1.15	SMe	异丙基	SMe	H	油状物 <sup>1</sup> H-NMR
1.16	SMe	异丙基	Me	H	
1.17	SMe	异丙基	SiMe <sub>3</sub>	H	
1.18	SMe	异丙基	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	H	
1.19	OMe	Et	H	H	
1.20	OMe	正丙基	H	H	

1.21	OMe	正丙基	Cl	H	
1.22	OMe	正丙基	Br	H	
1.23	OMe	正丙基	SMe	H	
1.24	OMe	正丙基	SO <sub>2</sub> Me	H	
1.25	OMe	正丙基	4-F- 苯氧基	H	
1.26	OMe	正丙基	4-Cl- 苯氧基	H	
1.27	OMe	正丙基	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	H	
1.28	OCF <sub>2</sub> H	正丙基	H	H	
1.29	OCF <sub>2</sub> H	正丙基	Cl	H	
1.30	OCF <sub>2</sub> H	正丙基	Br	H	
1.31	OEt	正丙基	H	H	
1.32	OEt	正丙基	Cl	H	
1.33	OEt	正丙基	Br	H	
1.34	OEt	正丙基	SMe	H	
1.35	OEt	正丙基	O- 丙基	H	
1.36	OEt	正丙基	苯氧基	H	
1.37	OEt	正丙基	F	H	
1.38	OEt	正丙基	SiMe <sub>3</sub>	H	
1.39	OEt	正丙基	CF <sub>3</sub>	H	
1.40	O-正丙基	正丙基	H	H	42-45
1.41	O-正丙基	正丙基	Cl	H	84-86
1.42	O-正丙基	正丙基	Br	H	82
1.43	O-正丙基	正丙基	SMe	H	69-73
1.44	O-正丙基	正丙基	SiMe <sub>3</sub>	H	油状物 <sup>1</sup> H-NMR
1.45	O-正丙基	正丙基	CHO	H	
1.46	O-正丙基	正丙基	COMe	H	
1.47	O-正丙基	正丙基	Me	H	
1.48	O-正丙基	正丙基	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	H	
1.49	O-正丙基	正丙基	CH <sub>2</sub> C≡CH	H	
1.50	O-正丙基	异丙基	H	H	油状物 <sup>1</sup> H,NMR

1.51	O-正丙基	异丙基	Cl	H	油状物 <sup>1</sup> H-NMR
1.52	O-正丙基	异丙基	Br	H	油状物 <sup>1</sup> H-NMR
1.53	O-正丙基	异丙基	SMe	H	
1.54	O-正丙基	异丙基	4-F-苯氧基	H	
1.55	O-正丙基	异丙基	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	H	
1.56	O-正丙基	异丙基	CH <sub>2</sub> C≡CH	H	
1.57	O-正丙基	异丙基	SiMe <sub>3</sub>	H	
1.58	O-异丙基	正丙基	H	H	
1.59	O-异丙基	正丙基	Cl	H	
1.60	O-异丙基	正丙基	Br	H	
1.61	O-正丙基	正丁基	H	H	
1.62	O-正丁基	正丁基	H	H	
1.63	O-正己基	正丙基	H	H	
1.64	O-苯基	正丙基	H	H	
1.65	O-苯基	正丙基	Br	H	
1.66	吗啉	正丙基	H	H	
1.67	HN-苯基	正丙基	H	H	
1.68	HN-苯基	异丙基	H	H	
1.69	HNCH <sub>2</sub> -2-吡啶	正丙基	H	H	
1.70	HNCH <sub>2</sub> -2-吡啶	异丙基	H	H	
1.71	SMe	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	H	H	
1.72	SMe	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	Cl	H	
1.73	SMe	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	Br	H	
1.74	SMe	CH <sub>2</sub> C≡CH	H	H	
1.75	SMe	CH <sub>2</sub> C≡CH	Cl	H	
1.76	SMe	CH <sub>2</sub> C≡CH	Br	H	
1.77	SMe	环丙基	H	H	
1.78	SMe	环丙基	Cl	H	

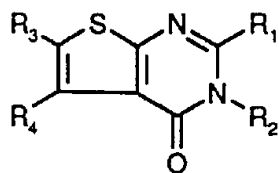
1.79	SMe	环丙基	Br	H	
1.80	SMe	-CH(CH <sub>3</sub> )-2- 萘基	H	H	159-161
1.81	SMe	-CH(CH <sub>3</sub> )-2- 萘基	Cl	H	122-125
1.82	SMe	-CH(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )- 苯基 -O-4-F- 苯基	Cl	H	树脂, <sup>1</sup> H-NMR
1.83	O-正丙基	正丙基	I	H	
1.84	O-正丙基	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	H	H	
1.85	O-正丙基	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	Cl	H	
1.86	O-正丙基	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	Br	H	
1.87	O-正丙基	CH <sub>2</sub> C≡CH	H	H	
1.88	O-正丙基	CH <sub>2</sub> C≡CH	Cl	H	
1.89	O-正丙基	CH <sub>2</sub> C≡CH	Br	H	
1.90	O-正丙基	环丙基	H	H	
1.91	O-正丙基	环丙基	Cl	Br	
1.92	O-正丙基	环丙基	Br	H	
1.93	O-正丙基	-CH(CH <sub>3</sub> )-2- 萘基	H	H	树脂, <sup>1</sup> H-NMR
1.94	O-正丙基	-CH(CH <sub>3</sub> )-2- 萘基	Br	H	130-133
1.95	O-正丙基	-CH(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )- 苯基 -O-4-F- 苯基	H	H	树脂 <sup>1</sup> H-NMR
1.96	O-正丙基	正丁基	Cl	H	
1.97	O-正丁基	正丁基	Cl	H	油状物
1.98	O-正丙基	正戊基	H	H	
1.99	O-正丙基	正戊基	Cl	H	
1.100	O-正丁基	正戊基	H	H	
1.101	O-正丁基	正戊基	Br	H	



1.102	NH-正丙基	正丙基	H	H	
1.103	NH-正丙基	正丙基	Cl	H	油状物
1.104	NH-正丁基	正丁基	H	H	油状物
1.105	NH-正丁基	正丁基	Br	H	
1.106	NH-正丙基	正己基	H	H	

---

表 2



化合物号	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	物理数据
					m.p. °C
2.1	SMe	Et	H	H	
2.2	SMe	正丙基	H	H	94-96
2.3	SMe	正丙基	Cl	H	120-123
2.4	SMe	正丙基	Br	H	油状物
2.5	SMe	正丙基	SMe	H	87-90
2.6	SMe	正丙基	CHO	H	
2.7	SMe	正丙基	COMe	H	
2.8	SMe	正丙基	SiMe <sub>3</sub>	H	66-68
2.9	SMe	正丙基	Me	H	
2.10	SMe	正丙基	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	H	
2.11	SMe	正丙基	CH <sub>2</sub> C≡CH	H	
2.12	SMe	异丙基	H	H	71-73
2.13	SMe	异丙基	Cl	H	
2.14	SMe	异丙基	Br	H	
2.15	SMe	异丙基	SMe	H	
2.16	SMe	异丙基	Me	H	
2.17	SMe	异丙基	SiMe <sub>3</sub>	H	95-98
2.18	SMe	异丙基	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	H	
2.19	OMe	Et	H	H	
2.20	OMe	正丙基	H	H	油状物
					<sup>1</sup> H-NMR
2.21	OMe	正丙基	Cl	H	87-89

2.22	OMe	正丙基	Br	H	
2.23	OMe	正丙基	SMe	H	
2.24	OMe	正丙基	SO <sub>2</sub> Me	H	
2.25	OMe	正丙基	4-F- 苯氧基	H	
2.26	OMe	正丙基	4-Cl- 苯氧基	H	
2.27	OMe	正丙基	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	H	
2.28	OCF <sub>2</sub> H	正丙基	H	H	
2.29	OCF <sub>2</sub> H	正丙基	Cl	H	
2.30	OCF <sub>2</sub> H	正丙基	Br	H	
2.31	OEt	正丙基	H	H	油状物 <sup>1</sup> H-NMR
2.32	OEt	正丙基	Cl	H	68-71
2.33	OEt	正丙基	Br	H	103-107
2.34	OEt	正丙基	SMe	H	
2.35	OEt	正丙基	O-丙基	H	
2.36	OEt	正丙基	苯氧基	H	
2.37	OEt	正丙基	F	H	
2.38	OEt	正丙基	SiMe <sub>3</sub>	H	
2.39	OEt	正丙基	CF <sub>3</sub>	H	
2.40	O- 正丙基	正丙基	H	H	树脂, <sup>1</sup> H-NMR
2.41	O- 正丙基	正丙基	Cl	H	62-65
2.42	O- 正丙基	异丁基	Cl	H	油状物
2.43	O- 正丙基	正丙基	SMe	H	
2.44	O- 正丙基	正丙基	SiMe <sub>3</sub>	H	75-78
2.45	O- 正丙基	正丙基	CHO	H	
2.46	O- 正丙基	正丙基	COMe	H	
2.47	O- 正丙基	正丙基	Me	H	
2.48	O- 正丙基	正丙基	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	H	
2.49	O- 正丙基	正丙基	CH <sub>2</sub> C≡CH	H	
2.50	O- 正丙基	异丙基	H	H	油状物 <sup>1</sup> H-NMR
2.51	O- 正丙基	异丙基	Cl	H	76-78

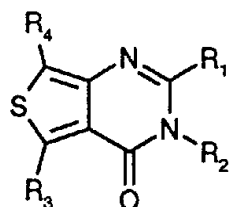
2.52	O-正丙基	异丙基	Br	H	
2.53	O-正丙基	异丙基	SMe	H	油状物 <sup>1</sup> H-NMR
2.54	O-正丙基	异丙基	4-F-苯氧基	H	
2.55	O-正丙基	异丙基	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	H	
2.56	O-正丙基	异丙基	CH <sub>2</sub> C≡CH	H	
2.57	O-正丙基	异丙基	SiMe <sub>3</sub>	H	
2.58	O-异丙基	正丙基	H	H	
2.59	O-异丙基	正丙基	Cl	H	
2.60	O-异丙基	正丙基	Br	H	
2.61	O-正丙基	正丁基	H	H	油状物 <sup>1</sup> H-NMR
2.62	O-正丁基	正丁基	H	H	油状物 <sup>1</sup> H-NMR
2.63	O-正己基	正丙基	H	H	
2.64	O-苯基	正丙基	H	H	
2.65	O-苯基	正丙基	Br	H	
2.66	吗啉	正丙基	H	H	
2.67	HN-苯基	正丙基	H	H	
2.68	HN-苯基	异丙基	H	H	
2.69	HNCH <sub>2</sub> -2-吡啶	正丙基	H	H	
2.70	HNCH <sub>2</sub> -2-吡啶	异丙基	H	H	
2.71	SMe	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	H	H	
2.72	SMe	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	Cl	H	
2.73	SMe	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	Br	H	
2.74	SMe	CH <sub>2</sub> C≡CH	H	H	
2.75	SMe	CH <sub>2</sub> C≡CH	Cl	H	
2.76	SMe	CH <sub>2</sub> C≡CH	Br	H	
2.77	SMe	环丙基	H	H	
2.78	SMe	环丙基	Cl	H	

2.79	SMe	环丙基	Br	H	
2.80	SMe	-CH(CH <sub>3</sub> )-2- 萘基	H	H	140-144
2.81	SMe	-CH(CH <sub>3</sub> )-2- 萘基	Cl	H	188-189
2.82	SMe	-CH(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )- 苯基-O-4-F- 苯基	Cl	H	树脂, <sup>1</sup> H-NMR
2.83	O-异丁基	正丙基	Cl	H	
2.84	O-正丙基	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	H	H	
2.85	O-正丙基	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	Cl	H	
2.86	O-正丙基	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	Br	H	
2.87	O-正丙基	CH <sub>2</sub> C≡CH	H	H	
2.88	O-正丙基	CH <sub>2</sub> C≡CH	Cl	H	
2.89	O-正丙基	CH <sub>2</sub> C≡CH	Br	H	
2.90	O-正丙基	环丙基	H	H	73-75
2.91	O-正丙基	环丙基	Cl	Br	
2.92	O-正丙基	环丙基	Br	H	128-130
2.93	O-正丙基	-CH(CH <sub>3</sub> )-2- 萘基	H	H	
2.94	O-正丙基	-CH(CH <sub>3</sub> )-2- 萘基	Br	H	
2.95	O-正丙基	-CH(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )- 苯基-O-4-F- 苯基	H	H	树脂, <sup>1</sup> H-NMR
2.96	OMe	正丙基	F	H	
2.97	OMe	正丁基	H	H	
2.98	OMe	正丁基	Cl	H	
2.99	OMe	异丙基	H	H	油状物
2.100	OEt	正丙基	I	H	

2.101	OEt	正丁基	H	H	油状物 <sup>1</sup> H-NMR
2.102	OEt	正丁基	Cl	H	油状物 <sup>1</sup> H-NMR
2.103	OEt	正戊基	H	H	
2.104	OEt	正戊基	Br	H	
2.105	O-正丙基	正丙基	I	H	93-95
2.106	O-正丙基	正丁基	Cl	H	82-84
2.107	O-正丙基	正丁基	Br	H	68-70
2.108	O-正丙基	正丁基	I	H	80-82
2.109	O-正丙基	正丁基	SiMe <sub>3</sub>	H	油状物 <sup>1</sup> H-NMR
2.110	O-正丙基	正丁基	Me	H	
2.111	O-正丁基	正丙基	H	H	油状物 <sup>1</sup> H-NMR
2.112	O-正丁基	正丙基	Cl	H	49-51
2.113	O-正丁基	正丙基	Br	H	59-64
2.114	O-正丁基	正丙基	SiMe <sub>3</sub>	H	
2.115	O-CH <sub>2</sub> -C≡CH	正丙基	H	H	91-93
2.116	O-CH <sub>2</sub> -C≡CH	正丙基	Cl	H	110-112
2.117	O-CH <sub>2</sub> -C≡CH	正丙基	SiMe <sub>3</sub>	H	
2.118	S-Me	正丁基	H	H	油状物 <sup>1</sup> H-NMR
2.119	NH-正丙基	正丙基	H	H	116-118
2.120	NH-正丙基	正丙基	Cl	H	136-138
2.121	NH-正丙基	正丙基	Br	H	
2.122	NH-正丙基	正丁基	H	H	
2.123	NH-正丙基	正丁基	Cl	H	
2.124	NH-正丁基	正丙基	H	H	
2.125	NH-正丁基	正丙基	Cl	H	
2.126	NH-正丁基	正丁基	H	H	油状物

2.127	NH-正丁基	正丁基	Cl	H	61-64
2.128	NH-正丁基	正丁基	Br	H	88-90
2.129	O-正丁基	正丁基	Cl	H	油状物
2.130	O-正丁基	正丁基	Br	H	油状物
2.131	O-正丁基	异丁基	Cl	H	
2.132	O-正丁基	异丁基	Br	H	
2.133	O-正丙基	异丁基	Br	H	
2.134	O-乙基	异丁基	Cl	H	
2.135	O-乙基	异丁基	Br	H	
2.136	O-异丁基	正丙基	Br	H	
2.137	O-正丙基	异丁基	Cl	H	油状物
2.138	O-正丙基	异丁基	Br	H	油状物

表 3



化合物号	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	物理数据
					m.p. °C
3.1	SMe	Et	H	H	
3.2	SMe	正丙基	H	H	130-133
3.3	SMe	异丙基	H	H	
3.4	SMe	正丁基	H	H	
3.5	SMe	正丙基	Cl	Cl	
3.6	SMe	正丙基	Br	Br	
3.7	OMe	正丙基	H	H	
3.8	OMe	正丙基	Cl	Cl	
3.9	OMe	正丙基	Br	Br	
3.10	OEt	正丙基	H	H	
3.11	OEt	正丙基	Cl	Cl	
3.12	O-正丙基	正丙基	H	H	油状物 <sup>1</sup> H-NMR
3.13	O-正丙基	异丙基	H	H	
3.14	O-正丙基	正丙基	Cl	Cl	
3.15	O-正丙基	正丙基	Br	Br	90-93
3.16	O-正丙基	异丙基	Cl	Cl	油状物
3.17	O-正丙基	正丙基	F	F	
3.18	O-正丙基	正丁基	H	H	
3.19	O-异丙基	正丙基	H	H	
3.20	O-异丙基	正丙基	Cl	Cl	
3.21	O-异丙基	正丙基	Br	Br	



:

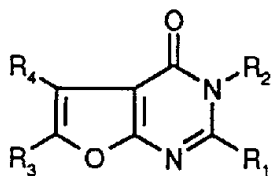
3.22	O-正丁基	正丙基	H	H	
3.23	O-正丁基	异丙基	H	H	
3.24	4-F-苯氧基	正丙基	H	H	
3.25	NH-苯基	正丙基	H	H	
3.26	SMe	正丙基	Cl	H	
3.27	SMe	正丙基	Br	H	
3.28	SMe	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	H	H	
3.29	SMe	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	Br	H	
3.30	SMe	CH <sub>2</sub> C≡CH	H	H	
3.31	SMe	CH <sub>2</sub> C≡CH	Br	H	
3.32	SMe	环丙基	H	H	
3.33	SMe	环丙基	Cl	H	
3.34	SMe	正丙基	CH <sub>3</sub>	H	87-90
3.35	SMe	正丙基	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	H	76-79
3.36	O-正丙基	正丙基	Cl	H	
3.37	O-正丙基	正丙基	Br	H	
3.38	O-正丙基	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	H	H	
3.39	O-正丙基	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	Br	H	
3.40	O-正丙基	CH <sub>2</sub> C≡CH	H	H	
3.41	O-正丙基	CH <sub>2</sub> C≡CH	Br	H	
3.42	O-正丙基	环丙基	H	H	
3.43	O-正丙基	环丙基	Cl	H	
3.44	O-正丙基	正丙基	CH <sub>3</sub>	H	
3.45	O-正丙基	正丙基	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	H	
3.46	O-正丙基	正丙基	H	Cl	93-95
3.47	O-正丙基	正丙基	H	Br	91-93
3.48	O-正丙基	正丙基	SiMe <sub>3</sub>	H	56-58
3.49	O-正丙基	正丙基	SiMe <sub>3</sub>	Cl	油状物
3.50	O-正丙基	正丙基	SiMe <sub>3</sub>	Br	
3.51	O-正丁基	正丙基	H	H	70-71

:

3.52	O-正丁基	正丙基	H	Br
3.53	O-正丁基	正丁基	H	H
3.54	O-正丁基	正丁基	H	Cl
3.55	NH-正丙基	正丙基	H	H
3.56	NH-正丙基	正丙基	H	Cl
3.57	NH-正丙基	正丙基	H	Br
3.58	NH-正丙基	正丁基	H	H
3.59	NH-正丙基	正丁基	H	Cl
3.60	NH-正丁基	正丁基	H	H
3.61	NH-正丁基	正丁基	H	Cl
3.62	NH-正丁基	正丁基	H	Br

---

表 4

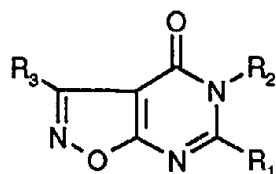


化合物号	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	物理数据
4.1	SMe	正丙基	H	H	油状物
4.2	SMe	正丙基	Cl	H	
4.3	SMe	正丙基	Br	H	
4.4	SMe	正丙基	SMe	H	
4.5	OMe	正丙基	H	H	
4.6	OEt	正丙基	H	H	
4.7	OEt	正丙基	Cl	H	
4.8	OEt	正丙基	Br	H	
4.9	O-正丙基	正丙基	H	H	油状物
4.10	O-正丙基	正丙基	Cl	H	
4.11	O-正丙基	正丙基	H	H	
4.12	O-正丙基	异丙基	Cl	H	
4.13	O-正丙基	异丙基	Br	H	
4.14	O-正丁基	正丙基	H	H	
4.15	OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	正丁基	H	H	
4.16	SMe	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	H	H	
4.17	SMe	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	Cl	H	
4.18	SMe	CH <sub>2</sub> C≡CH	H	H	
4.19	SMe	环丙基	H	H	
4.20	O-正丙基	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	H	H	
4.21	O-正丙基	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	Cl	H	
4.22	O-正丙基	CH <sub>2</sub> C≡CH	H	H	
4.23	O-正丙基	环丙基	Cl	H	

4.24	NH- 正丙基	正丙基	H	H
4.25	NH- 正丙基	正丙基	Cl	H

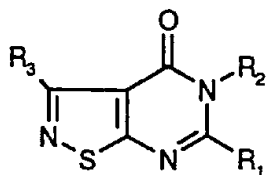
---

表 5



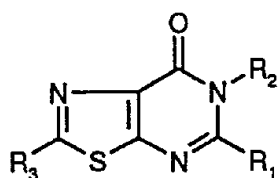
化合物号	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	物理数据
5.1	SMe	正丙基	H	油状物
5.2	SMe	正丙基	Cl	
5.3	SMe	正丙基	Br	
5.4	SMe	异丙基	H	
5.5	OMe	正丙基	H	
5.6	OEt	正丙基	H	
5.7	O-正丙基	正丙基	H	
5.8	O-正丙基	正丙基	Cl	
5.9	O-正丙基	正丙基	Br	
5.10	O-正丙基	异丙基	H	
5.11	O-正丙基	异丙基	Br	
5.12	O-正丙基	正丁基	H	
5.13	O-正丙基	正丁基	Cl	
5.14	O-正丁基	正丙基	H	
5.15	O-正丁基	正丁基	H	
5.16	SMe	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	H	
5.17	SMe	CH <sub>2</sub> C≡CH	H	
5.18	SMe	环丙基	Cl	
5.19	O-正丙基	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	H	
5.20	O-正丙基	CH <sub>2</sub> C≡CH	H	
5.21	O-正丙基	环丙基	Cl	
5.22	NH-正丙基	正丙基	H	

表 6



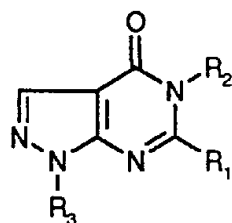
化合物号 No.	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	物理数据
6.1	SMe	正丙基	H	
6.2	SMe	环丙基	H	
6.3	SMe	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	H	
6.4	SMe	CH <sub>2</sub> C≡CH	H	
6.5	S-正丁基	正丙基	H	
6.6	O-正丙基	正丙基	H	
6.7	O-正丙基	环丙基	H	
6.8	O-正丙基	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	H	
6.9	O-正丙基	CH <sub>2</sub> C≡CH	H	
6.10	SMe	正丙基	CH <sub>3</sub>	
6.11	SMe	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	
6.12	O-正丙基	正丙基	CH <sub>3</sub>	
6.13	O-正丙基	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	
6.14	O-正丙基	CH <sub>2</sub> C≡CH	CH <sub>3</sub>	
6.15	O-正丙基	环丙基	CH <sub>3</sub>	
6.16	OEt	正丙基	CH <sub>3</sub>	
6.17	OEt	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	
6.18	OMe	正丙基	CH <sub>3</sub>	
6.19	OMe	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	
6.20	OMe	环丙基	CH <sub>3</sub>	
6.21	NH 正丙基	正丙基	H	
6.22	NH 正丙基	正丙基	CH <sub>3</sub>	

表 7



化合物号	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	物理数据
7.1	SMe	正丙基	H	油状物
7.2	S-正丙基	正丙基	H	
7.3	O-正丙基	正丙基	H	
7.4	O-正丙基	环丙基	H	
7.5	O-正丙基	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	H	
7.6	O-正丙基	CH <sub>2</sub> C≡CH	H	
7.7	SMe	正丙基	CH <sub>3</sub>	
7.8	O-正丙基	正丙基	CH <sub>3</sub>	
7.9	O-正丙基	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	
7.10	O-正丙基	环丙基	CH <sub>3</sub>	
7.11	O-正丙基	正丙基	Cl	
7.12	NH正丙基	正丙基	H	

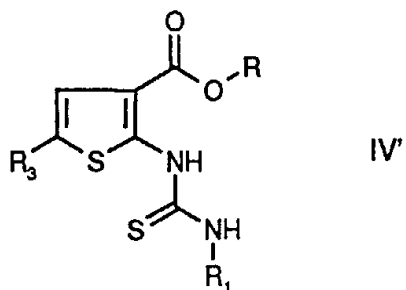
表 8



化合物号	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	物理数据
				m.p. °C
8.1	OMe	正丙基	Me	116-118
8.2	OMe	正丙基	对氟苯基	
8.3	OEt	正丙基	Me	
8.4	OEt	正丙基	对氟苯基	171-173
8.5	O-正丙基	正丙基	Me	81-83
8.6	O-正丙基	正丙基	对氟苯基	120-121
8.7	O-正丁基	正丙基	Me	72-74
8.8	O-正丁基	正丙基	对氟苯基	
8.9	O-正丁基	正丁基	Me	
8.10	OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	正丙基	Me	
8.11	OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	正丙基	对氟苯基	102-103
8.12	SMe	正丙基	Me	128-131
8.13	SMe	正丙基	对氟苯基	140-143
8.14	NH-正丙基	正丙基	Me	
8.15	NH-正丙基	正丁基	Me	



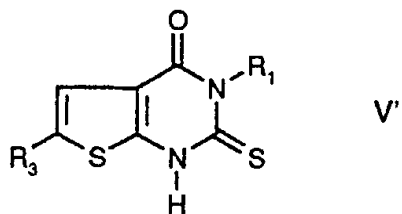
表 9



化合物号	R	R <sub>1</sub>	R <sub>3</sub>	物理数据
				m.p. °C
9.1	Me	正丙基	H	123-126
9.2	Et	正丙基	H	
9.3	正丙基	正丙基	H	
9.4	Me	正丙基	Cl	
9.5	Me	正丙基	Br	
9.6	Me	正丁基	H	109-111
9.7	Et	正丁基	H	
9.8	Me	正丁基	Cl	
9.9	Me	正丁基	Br	
9.10	Me	正戊基	H	80-82
9.11	Me	正己基	H	

:

表 10



化合物号	R <sub>1</sub>	R <sub>3</sub>	物理数据 m.p. °C
10.1	正丙基	H	224-228
10.2	正丙基	Cl	
10.3	正丙基	Br	
10.4	正丁基	H	200-203
10.5	正丁基	Cl	
10.6	正丁基	Br	
10.7	正戊基	H	195-198
10.8	正己基	H	

表 11

实施例号	$^1\text{H-NMR}$ 数据 (ppm/ 多重性 / 质子数); 溶剂: $\text{CDCl}_3$
1.12	1.47/d/6H; 4.06/s/3H; 5.48/m/1H; 6.96/d/1H; 7.34/d/1H
1.15	1.65/d/6H; 2.57/s/3H; 2.61/s/3H; 4.66/m/1H; 6.95/s/1H
1.51	1.08/t/3H; 1.48/d/6H; 1.86/m/2H; 4.38/m/2H; 5.48/m/1H; 6.94/s/1H
1.52	1.07/t/3H; 1.48/d/6H; 1.86/m/2H; 4.48/m/2H; 5.49/m/1H; 7.09/s/1H
2.20	0.97/t/3H; 1.69/m/2H; 4.03/t/2H; 4.07/s/3H; 6.98/d/1H; 7.36/d/1H
2.31	0.96/t/3H; 1.47/t/3H; 1.69/m/2H; 4.04/t/2H; 4.50/q/2H; 6.95/d/1H; 7.34/d/1H
2.40	0.97/t/3H; 1.06/t/3H; 1.70/m/2H; 1.85/m/2H; 4.04/t/2H; 4.40/t/2H; 6.96/d/1H; 7.34/d/1H
2.53	1.07/t/3H; 1.46/d/6H; 2.49/s/3H; 4.39/t/2H; 5.48/m/1H; 7.30/s/1H
2.61	0.96/t/3H; 1.07/t/3H; 1.39/m/2H; 1.70/m/2H; 1.85/m/2H; 4.10/t/2H; 4.39/t/3H; 7.12/d/1H; 7.68/d/1H
2.62	0.93-1.03/2xt/6H; 1.37-1.83/m/8H; 4.07/t/2H; 4.44/t/2H; 6.95/d/1H; 7.33/d/1H
2.99	1.47/d/6H; 4.07/s/3H; 5.48/s/1H; 6.95/d/1H; 7.34/d/1H
2.101	0.96/t/3H; 1.34-1.45/m/5H; 1.65/m/2H; 4.07/t/2H; 4.48/q/2H; 6.95/d/1H; 7.34/d/1H
2.102	0.95/t/3H; 1.33-1.43/m/5H; 1.63/m/2H; 4.05/t/2H; 4.47/q/2H; 7.16/s/1H
2.109	0.35/s/9H; 0.93/t/3H; 1.06/t/3H; 1.38/m/2H; 1.63/m/2H; 1.85/m/2H; 4.09/t/2H; 4.38/t/2H; 7.25/s/1H
2.111	0.93-1.03/2xt/6H; 1.44-1.83/m/6H; 4.04/t/2H; 4.44/t/2H; 6.95/d/1H; 7.34/d/1H
2.118	0.98/t/3H; 1.41/m/2H; 1.75/m/2H; 2.62/s/2H; 4.12/t/2H; 7.05/d/1H; 7.38/d/1H
3.12	0.96/t/3H; 1.05/t/3H; 1.68/q/2H; 1.83/q/2H; 3.99/t/2H; 4.36/t/3H; 7.15/d/1H; 8.17/d/1H

## 式I化合物的制剂实施例

### 实施例F-1.1至F1.3: 乳油

组分	F-1.1	F-1.2	F-1.3
表1-8化合物	25%	40%	50%
十二烷基苯磺酸钙	5%	8%	6%
蓖麻油聚乙二醇醚(36摩尔 亚乙氧基单元)	5%	-	-
三丁基酚聚乙二醇醚(30摩 尔亚乙氧基单元)	-	12%	4%
环己酮	-	15%	20%
二甲苯混合物	65%	25%	20%

所需浓度的乳液可以通过用水稀释这些乳油来制备。

### 实施例F-2: 乳油

组分	F-2
表1-8化合物	10%
辛基酚聚乙二醇醚(4至5摩 尔亚乙氧基单元)	3%
十二烷基苯磺酸钙	3%
蓖麻油聚乙二醇醚(36摩尔 亚乙氧基单元)	4%
环己酮	30%
二甲苯混合物	50%

所需浓度的乳液可以通过用水稀释这些乳油来制备。

### 实施例F3.1-F3.4: 溶液

组分	F-3.1	F-3.2	F-3.3	F-3.4
表1-8化合物	80%	10%	5%	95%
丙二醇单甲基醚	20%	-	-	-
聚乙二醇(相对分子量: 400原子质量单位)	-	70%	-	-
N-甲基吡咯烷-2-酮	-	20%	-	-
环氧化椰子油	-	-	1%	5%
汽油(沸程: 160-190℃)	-	-	94%	-

这些溶液适合于以微滴的形式使用。

### 实施例F4.1-4.4: 颗粒剂

组分	F-4.1	F-4.2	F-4.3	F-4.4
表1-8化合物	5%	10%	8%	21%
高岭土	94%	-	79%	54%
高度分散的硅酸	1%	-	13%	7%
硅镁土	-	90%	-	18%

将新颖的化合物溶解于二氯甲烷中，将溶液喷雾到载体上，之后真空蒸馏去除溶剂。

### 实施例F5.1和F5.2: 粉剂

组分	F-5.1	F-5.2
表1-8化合物	2%	5%
高度分散的硅酸	1%	5%
滑石	97%	-
高岭土	-	90%

直接可用粉剂通过将所有组分充分混合而获得。

### 实施例F-6.1至F-6.3: 可湿性粉剂

组分	F-6.1	F-6.2	F-6.3
表1-8化合物	25%	50%	75%
木素磺酸钠	5%	5%	-
月桂基硫酸钠	3%	-	5%
二异丁基萘磺酸钠	-	6%	10%
辛基酚聚乙二醇醚(7-8摩尔 亚乙氧基单元)	-	2%	-
高度分散的硅酸	5%	10%	10%
高岭土	62%	27%	-

将所有的组合混合，混合物在适合磨中彻底研磨，给出可湿性粉剂，它可以用水稀释而成任何所需浓度的悬浮液。

### 生物实施例: 杀真菌作用

#### B-1: 对小麦秆锈病(*Puccinia graminis*)的作用

##### a) 残留保护作用

播种6天后，将小麦植株用由试验化合物的可湿性粉剂制备出的含水喷雾混合物(0.02%活性成分)喷雾至滴流点，24小时后，用该真菌的夏孢子侵染。培育48小时后(条件：20℃下95至100%相对湿度)，将植株放置在22℃温室中。侵染12天后，评价真菌侵害情况。

#### b) 内吸作用

在播种5天后，将小麦植株用由试验化合物的可湿性粉剂制备出的含水喷雾混合物(0.006% a.i.，以土壤体积为基准)浸湿。小心使喷雾混合物不与植株的生长部分接触。48小时后，将植株用该真菌的夏孢子侵染。培育48小时后(条件：20℃下95至100%相对湿度)，将植株放置在22℃温室中。侵染12天后，评价真菌侵害情况。

表1-8的化合物表现出良好的活性。

#### 实施例B-2: 对黄瓜炭疽病(*Colletotrichum lagenarium*)的作用

在2周生长期之后，将黄瓜植株用由试验化合物的可湿性粉剂制备出的含水喷雾混合物(浓度0.002%)喷雾，2天后用此真菌孢子悬浮液( $1.5 \times 10^5$ 个孢子/毫升)侵染，并在23℃和高湿度下培育36小时。之后在正常湿度与约22℃下继续培育。真菌侵染8天后评价真菌侵害情况。

表1-8的化合物表现出良好的活性。

#### 实施例B-3: 对苹果黑星病(*Venturia inaequalis*)的残留保护作用

将带有10-20厘米长新梢的苹果插枝用由试验化合物的可湿性粉剂制备出的喷雾混合物(0.02% a.i.)喷雾至滴流点。24小时后用此真菌分生孢子悬浮液侵染植株。植株在90-100%相对湿度下培育5天，之后再在20-24℃的温室中放置10天。真菌侵染12天后评价真菌侵害情况。

表1-8的化合物表现出良好的活性。

#### 实施例B-4: 对大麦白粉病(*Erysiphe graminis*)的作用

##### a) 残留保护作用

将约8厘米高的大麦植株用由试验化合物的可湿性粉剂制备出的喷雾混合物(0.02% a.i.)喷雾至滴流点, 3至4小时后, 处理的植株用真菌分生孢子喷粉。侵染的植株放置在22℃温室中。侵染12天后, 评价真菌侵害情况。

#### b) 内吸作用

将约8厘米高的大麦植株用由试验化合物的可湿性粉剂制备出的含水喷雾混合物(0.002% a.i., 以土壤体积为基准)浸湿。小心使喷雾混合物不与植株的生长部分接触。48小时后, 将植株用真菌分生孢子喷粉。将植株放置在22℃温室中。侵染12天后, 评价真菌侵害情况。

与对照植株相比较, 用式I化合物处理的植株的侵害率为20%或更低的有例如下列: 1.2, 1.3, 1.4, 1.5, 1.12, 1.13, 1.14, 1.15, 1.40, 1.41, 1.42, 1.43, 1.44, 1.50, 1.51, 1.52, 1.80, 1.81, 1.82, 1.93, 1.94, 1.95, 1.97, 1.103, 1.104, 2.2, 2.3, 2.4, 2.5, 2.8, 2.12, 2.17, 2.20, 2.21, 2.31, 2.32, 2.33, 2.40, 2.41, 2.42, 2.44, 2.50, 2.51, 2.53, 2.61, 2.62, 2.80, 2.82, 2.83, 2.90, 2.92, 2.95, 2.99, 2.101, 2.102, 2.105, 2.106, 2.107, 2.108, 2.109, 2.111, 2.112, 2.113, 2.115, 2.116, 2.118, 2.119, 2.120, 2.126, 2.127, 2.128, 2.129, 2.130, 2.131, 2.132, 2.133, 2.134, 2.135, 2.136, 3.2, 3.12, 3.15, 3.16, 3.34, 3.35, 3.46, 3.47, 3.48, 3.49, 3.51, 4.1, 4.9, 5.1, 7.1, 8.1, 8.4, 8.5, 8.6, 8.7, 8.11, 8.12和8.13。下列化合物显示出优越的活性(无侵害): 2.41, 2.42, 2.83, 2.106, 2.107, 2.112, 2.113, 2.129, 2.130, 2.131, 2.132, 2.133, 2.134, 2.135, 2.136。

#### 实施例B-5: 对苹果梢白粉病(*Podosphaera leucotricha*)的作用

将带有约15厘米长新梢的苹果插枝用喷雾混合物(0.06% a.i.)喷雾。24小时后, 植株用此真菌分生孢子悬浮液侵染, 并在70%相对湿度和20℃的气候室中放置。真菌侵染12天后评价真菌侵害情况。

表1-8的化合物表现出良好的活性。下列化合物显示出尤其强的效



力: 2.41, 2.42, 2.83, 2.106, 2.107, 2.112, 2.113, 2.129, 2.130, 2.131, 2.132, 2.133, 2.134, 2.135, 2.136(0-5%侵害率)。

#### 实施例B-6: 对葡萄霜霉病(*Plasmopara viticola*)的作用

a) 残留保护作用: 品种为Chasselas的葡萄插条种植于温室中。在10叶期, 将3株植株用喷雾混合物(200ppm a.i.)喷雾。在喷雾液层干后, 植株用该真菌的孢子悬浮液在叶片背面均一地侵染。之后将植株放在保湿室中8天, 在此时间后, 在对照植株上观察到有明显的病害症状。在未处理植株上的感染区数目与大小作为试验化合物的效力指标。

b) 治疗作用: 品种为Chasselas的葡萄插条种植于温室中, 在10叶期, 用葡萄生单轴霉的孢子悬浮液在叶片背面喷雾。在保湿室中24小时后, 植株用喷雾混合物(200ppm a.i.)喷雾。之后将植株在保湿室中再保持7天。在此时间后, 对照植株表现出病害的症状。在未处理植株上的感染区数目与大小作为试验化合物的效力指标。

表1-8化合物显示出良好的效力。

#### 实施例B-7: 对葡萄白粉病(*Uncinula necator*)的作用

将生长5周的葡萄插条用由试验化合物的可湿性粉剂制备出的喷雾混合物(200ppm a.i.)喷雾。植株在24小时之后用从试验植物上振摇下的严重感染的葡萄叶片上得到的分生孢子感染。之后将植株在26℃和60%相对湿度下培育。感染约14天后评价真菌侵害情况。

与对照植株相比较, 用式I化合物处理的植株的侵害率为20%或更低的有例如下列化合物: 1.2, 1.3, 1.4, 1.5, 1.12, 1.13, 1.14, 1.15, 1.40, 1.41, 1.42, 1.43, 1.44, 1.50, 1.51, 1.52, 1.80, 1.81, 1.82, 1.93, 1.94, 1.95, 1.97, 1.103, 1.104, 2.2, 2.3, 2.4, 2.5, 2.8, 2.12, 2.17, 2.20, 2.21, 2.31, 2.32, 2.33, 2.40, 2.41, 2.42, 2.44, 2.50, 2.51, 2.53, 2.61, 2.62, 2.80, 2.82, 2.83, 2.90, 2.92, 2.95, 2.99, 2.101, 2.102, 2.105, 2.106, 2.107, 2.108, 2.109, 2.111, 2.112, 2.113, 2.115, 2.116, 2.118, 2.119, 2.120, 2.126, 2.127, 2.128, 2.129,

2.130, 2.131, 2.132, 2.133, 2.134, 2.135, 2.136, 3.2, 3.12, 3.15, 3.16, 3.34, 3.35, 3.46, 3.47, 3.48, 3.49, 3.51, 4.1, 4.9, 5.1, 7.1, 8.1, 8.4, 8.5, 8.6, 8.7, 8.11, 8.12和8.13. 下列化合物显示出优越的活性(无侵害): 2.41, 2.42, 2.83, 2.106, 2.107, 2.112, 2.113, 2.129, 2.130, 2.131, 2.132, 2.133, 2.134, 2.135, 2.136.