



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 92102153.4

[45]授权公告日 1997年3月19日

[11] 授权公告号 CN 1034255C

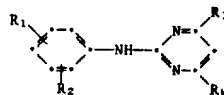
[22]申请日 88.9.28 [24]颁证日 96.12.20
 [21]申请号 92102153.4
 分案原申请号 88106975.2
 [30]优先权
 [32]87.9.28 [33]CH[31]3750 / 87-2
 [32]88.4.11 [33]CH[31]1333 / 88-5
 [73]专利权人 希巴-盖吉股份公司
 地址 瑞士巴塞尔
 [72]发明人 阿道夫·休比尔
 [74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标
 事务所
 代理人 任宗华
 [56]参考文献
 EPA10172786
 EPA20135472
 USA3499898
 审查员 赵霞

权利要求书 3 页 说明书 72 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 控制或预防有害昆虫或微生物侵害的组合物

[57]摘要

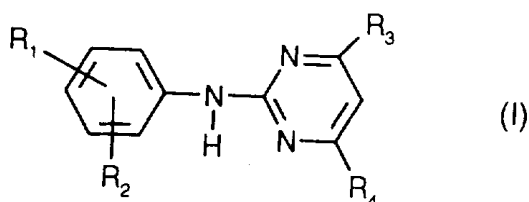
含通式 I 的化合物的组合物, 式中 R₁ 和 R₂ 各自为氢, 卤素, C₁₋₃ 烷基, C₁₋₂ 卤代烷基, C₁₋₃ 烷氧基或 C₁₋₃ 卤代烷氧基; R₃ 是氢, C₁₋₄ 烷基或被卤素、羟基或氰基取代的 C₁₋₄ 烷基, 环丙基或被 1—3 个甲基和 / 或卤素取代的环丙基; R₄ 是 C₃₋₆ 环烷基或被 1—3 个甲基和 / 或卤素取代的 C₃₋₆ 环烷基, 这些化合物具有有价值的杀菌和杀虫性能。这些新的活性组分可用于预防致植物病微生物或有害昆虫对栽培植物的危害, 并控制这些害虫。



(1)

权 利 要 求 书

1.一种控制或预防有害昆虫或微生物侵害的组合物,该组合物含有 0.1-99 % 作为活性组分的通式 I 的化合物和适宜的载体:



通式中 R₁ 和 R₂ 各自为氢, 卤素, C₁-₃ 烷基, C₁-₂ 卤代烷基, C₁-₃ 烷氧基或 C₁-₃ 卤代烷氧基;

R₃ 为氢, C₁-₄ 烷基, 或者由卤素、羟基和/或氟基取代的 C₁-₄ 烷基, 环丙基或者由 1 至 3 个甲基和/或卤素取代的环丙基;

R₄ 为 C₃-₆ 环烷基或者由 1 至 3 个甲基和/或卤素取代的 C₃-₆ 的环烷基;

99.9 - 1 % 固体或液体辅助剂,

和 0 - 25 % 一种表面活性剂。

2.权利要求 1 的组合物, 其中通式 I 化合物中 R₃ 和 R₄ 的定义同权利要求 1, 而 R₁ 和 R₂ 是氢。

3.权利要求 1 的组合物, 其中通式 I 化合物中 R₁ 和 R₂ 各自为氢, 卤素, C₁-₃ 烷基, C₁-₂ 卤代烷基, C₁-₃ 烷氧基或 C₁-₃ 卤代烷

氧基； R_3 是氢， C_{1-4} 烷基或者由卤素或氟基取代的 C_{1-4} 烷基；和 R_4 是 C_{3-6} 环烷基或者由甲基或卤素取代的 C_{3-6} 环烷基。

4. 权利要求 3 的组合物，其中通式 I 化合物中 R_1 和 R_2 各自为氢，氟，氯，溴，甲基，乙基，卤甲基，甲氧基，乙氧基或卤代甲氧基； R_3 是氢，甲基，乙基，正丙基或仲丁基，或者是各自被氟、氯、溴或氟基取代的甲基或乙基；和 R_4 是 C_{3-6} 环烷基或者由甲基、氟、氯或溴取代的 C_{3-6} 环烷基。

5. 权利要求 1 的组合物，其中通式 I 化合物中 R_1 和 R_2 各自为氢，氟，氯，甲基，三氟甲基，甲氧基或二氟甲氧基； R_3 是氢， C_{1-3} 烷基，被卤素或羟基取代的 C_{1-2} 烷基，环丙基或被 1 至 3 个甲基和/或卤素取代的环丙基；和 R_4 是 C_{3-6} 环烷基或者被 1 至 3 个甲基和/或卤素取代的 C_{3-6} 环烷基。

6. 权利要求 1 的组合物，其中通式 I 化合物中 R_1 和 R_2 各自为氢， R_3 是 C_{1-3} 烷基，被氟、氯、溴或羟基取代的甲基，环丙基或者被甲基、氟、氯或溴取代的环丙基；和 R_4 是 C_{3-4} 环烷基或者被 1—3 个甲基和/或氟、氯或溴取代的 C_{3-4} 环烷基。

7. 权利要求 3 的组合物，其中化合物选自：

2-苯基氨基-4-甲基-6-环丙基嘧啶，

2-苯基氨基-4-乙基-6-环丙基嘧啶，

2-苯基氨基-4-甲基-6-(2-甲基环丙基)嘧啶和，

2-(对-氟苯氨基)-4-甲基-6-环丙基嘧啶。

8. 权利要求 1 的组合物, 其中化合物选自:

2-苯基氨基-4,6-二(环丙基)嘧啶,

2-苯基氨基-4-羟甲基-6-环丙基嘧啶,

2-苯基氨基-4-氟甲基-6-环丙基嘧啶,

2-苯基氨基-4-羟甲基-6-(2-甲基环丙基)嘧啶,

2-苯基氨基-4-甲基-6-(2-氟环丙基)嘧啶,

2-苯基氨基-4-甲基-6-(2-氟环丙基)嘧啶,

2-苯基氨基-4-甲基-6-(2-二氟环丙基)嘧啶,

2-苯基氨基-4-氟甲基-6-(2-氟环丙基)嘧啶,

2-苯基氨基-4-氟甲基-6-(2-氟环丙基)嘧啶,

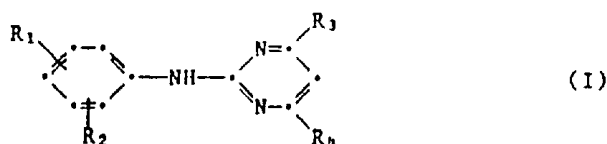
2-苯基氨基-4-氟甲基-6-(2-甲基环丙基)嘧啶, 和 2-苯基氨基-4-乙基-6-(2-甲基环丙基)嘧啶。

说 明 书

控制或预防有害昆虫或微生物侵害的组合物

本发明是关于新的2-苯胺基嘧啶衍生物，如下面式 I 所示。本发明还涉及这类化合物的制法以及至少一种这类化合物作为有效成份的农药组合物。本发明亦涉及上述组合物的制法以及上述有效成份组合物在防治害虫（尤其是有害昆虫）以及对植物有害的微生物（尤其是真菌）方面的用途。

本发明化合物的通式如下：



式中：

R_1 , R_2 各自独立地代表氢、卤素、 C_1 - C_3 烷基、 C_1 - C_2 卤代烷基、 C_1 - C_3 烷氧基或 C_1 - C_3 卤代烷氧基；

R_3 代表氢， C_1 - C_6 烷基，或被卤素、羟基和/或氰基取代的 C_1 - C_6 烷基，环丙基或被甲基和/或卤素一到三取代的环丙基；

R_4 代表 C_3 - C_6 环烷基或被甲基和/或卤素一到三取代的 C_3 - C_6 环烷基，还包括与酸形式的盐以及金属盐络合物。

烷基本身或作为另一类基团例如卤代烷基、烷氧基或卤代烷氧基的一个组成部分的烷基，被其以上给出的碳原子数而定，应理解为例如甲基、乙基、丙基、丁基及其异构体，如异丙基、异丁基、叔丁基或仲丁基。卤素（亦表示为 Ha I）为氟、氯、溴或碘。卤代烷基或卤代烷氧基是一到多卤代的基团，如 $CHCl_2$ 、 CH_2F 、 CCl_3 、 CH_2Cl 、 CHF_2 、 CF_3

$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ 、 C_2Cl_5 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ 、 CH_2BrCl 等，最好是 CF_3 。环烷基视其上述碳原子数而定例如是环丙基、环丁基、环戊基或环己基。

N- 嘧啶基苯胺在化合物是已知化合物。例如，在已公开的欧洲专利申请0224339 以及在GDR(民主德国)专利说明书151404中，都有关于具有N-2- 嘧啶基结构化合物可有效地防治对植物有害的真菌的内容。然而在实际应用中，这些已知化合物迄今都不能完全满足要求。本发明式 I 化合物与已知化合物之间的特征差异在于，本发明化合物是在苯胺基嘧啶结构中引入了至少一个环烷基以及其它取代基，其结果是出乎意料地得到了具有高杀菌活性和杀虫作用的新化合物。

式 I 化合物为油状、树脂状或固体状，室温下稳定，具有十分可贵的杀微生物性质。它们可以预防性或治理性地施用于农作区或有关的地方，以防治对植物有害的微生物。本发明式 I 化合物的特点是，不但在低使用浓度下有良好的杀虫及杀真菌作用，而且植物对它们有特别高的耐受性。

本发明化合物既包括式 I 的游离化合物，也包括其与无机或有机酸形成的盐及与金属盐形成的络合物。

本发明所说的盐尤其是与适宜的无机或有机酸形成的盐。无机酸例如：氢卤酸，如盐酸、氢溴酸或氢碘酸；硫酸；磷酸；亚磷酸；硝酸。有机酸例如：乙酸、三氯乙酸、三氯乙酸、丙酸、乙醇酸、硫氰酸、乳酸、丁二酸、柠檬酸、苯甲酸、肉桂酸、草酸、甲酸、苯磺酸、对甲苯磺酸、甲磺酸、水杨酸、对氨基水杨酸、2-苯氧基苯甲酸、2-乙酰氧基苯甲酸或1,2-萘二磺酸。

式 I 的金属盐络合物由作为络合物主体的有机分子和无机或有机金属盐构成。这类盐例如下述一些元素的卤化物、硝酸盐、硫酸盐、磷酸盐、乙酸盐、三氯乙酸盐、三氯乙酸盐、丙酸盐、酒石酸盐、磺酸盐、水杨酸盐、苯甲酸盐等。这些元素有：第二主族元素，如钙和镁；第三和第四主族元素，如铝、锡和铅；以及第一至第八副族元素，如铬、锰、铁、钴镍、

铜、锌等。优选第四周期的副族元素。这些金属可以不同价态存在，金属络合物可以是单核或多核络合物，也就是说，它们可以含有一个或多个有机分子作配位体。

R_1 、 R_2 是氢的式 I 化合物构成一组重要的杀植物真菌剂和杀虫剂。

下述式 I 化合物构成一组具体的杀植物真菌剂和杀虫剂，在这些式 I 化合物中：

R_1 、 R_2 各独立地代表氢、卤素、 C_1 - C_6 烷基、 C_1 - C_2 卤代烷基、 C_1 - C_3 烷氧基或 C_1 - C_3 卤代烷氧基；

R_3 代表氢、 C_1 - C_4 烷基或由卤素或氟基取代的 C_1 - C_4 烷基；

R_4 为 C_3 - C_6 环烷基或由甲基或卤素取代的 C_3 - C_6 环烷基。

优选以下各组有效成分，因为它们具有突出的杀微生物，尤其是杀植物真菌活性：

1a组：下述式 I 化合物，其中：

R_1 、 R_2 各独立地代表氢、氟、氯、溴、甲基、乙基、卤代甲基、甲氧基、乙氧基或卤代甲氧基；

R_3 代表氢，甲基，由氟、氯、溴或氟基取代的甲基，乙基，由氟、氯、溴或氟基取代的乙基，正丙基或仲丁基；

R_4 代表 C_3 - C_6 环烷基或由甲基、氟、氯或溴取代的 C_3 - C_6 环烷基。

上述化合物中， $R_1 = R_2 =$ 氢的化合物构成特别优选的一组，即 1 aa组。

1b组：下述式 I 化合物，其中：

R_1 、 R_2 各独立地代表氢、氯、溴、甲基、乙基、三氟甲基、甲氧基、乙氧基或二氟甲氧基；

R_3 为氢，甲基，由氟、氯或氟基取代的甲基，乙基或正丙基；

R_4 为 C_3 - C_5 环烷基或由甲基或氯取代的 C_3 - C_5 环烷基。

上述化合物中， $R_1 = R_2 =$ 氢的化合物构成特别优选的一组，即

1bb 组。

1c组：下述式 I 化合物，其中：

R_1 、 R_2 各独立地代表氢、氯、甲基、甲氧基、乙氧基或三氟甲基

R_3 为氢，甲基，乙基或三氟甲基；

R_4 为环丙基或由甲基或氯取代的环丙基。

上述化合物中， $R_1 = R_2 =$ 氢的化合物构成特别优选的一组，即

1cc 组。

1d组：式 I 化合物，其中：

R_1 为氢；

R_2 、 R_3 各独立地代表氢或甲基；

R_4 为环丙基或由甲基取代的环丙基。

2a组：式 I 化合物，其中：

R_1 、 R_2 各独立地代表氢、卤素、 C_1 - C_2 烷基、卤代甲基、 C_1 - C_2 烷氧基或 C_1 - C_2 卤代烷氧基；

R_3 为氢， C_1 - C_4 烷基；由卤素或羟基取代的 C_1 - C_2 烷基，环丙基；或由甲基和/或卤素一到三取代的环丙基；

R_4 为 C_3 - C_6 环烷基或由甲基和/或卤素一到三取代的 C_3 - C_4 环烷基。

上述化合物中， $R_1 = R_2 =$ 氢的化合物构成特别优选的一组，即
2 aa 组。

2b组：式 I 化合物，其中：

R_1 、 R_2 各独立地代表氢、氟、氯、溴、甲基、三氟甲基、甲氧基或二氟甲氧基；

R_3 为氢， C_1 - C_3 烷基；由卤素或羟基取代的 C_1 - C_2 烷基，环丙基；或由甲基和/或卤素一到三取代的环丙基；

R_4 为 C_3 - C_6 环烷基或由甲基和/或卤素一到三取代的 C_3 - C_4 环烷基。

上述化合物中， $R_1 = R_2 =$ 氢的化合物构成特别优选的一组，即 2bb 组。

2c组：下述式 I 化合物，其中：

R_1 、 R_2 各独立地代表氢、氟、氯、甲基、三氟甲基、甲氧基或二氟甲基；

R_3 为氢， C_1 - C_6 烷基；由卤素或羟基取代的 C_1 - C_6 烷基；环丙基；或由甲基和/或卤素一到三取代的环丙基；

R_4 为 C_3 - C_6 环烷基或由甲基和/或卤素一到三取代的 C_3 - C_6 环烷基。

上述化合物中， $R_1 = R_2 =$ 氢的化合物构成特别优选的一组，即 2cc 组。

2d组：式 I 化合物，其中：

R_1 、 R_2 为氢；

R_3 为 C_1 - C_6 烷基；由氟、氯、溴或羟基取代的甲基；环丙基；或由甲基、氟、氯或溴取代的环丙基；

R_4 为 C_3 - C_6 环烷基或由甲基和/或氟、氯或溴一到三取代的 C_3 - C_6 环烷基。

在特别优选的单个化合物中，可以举出如下一些，例如：

2-苯氨基-4-甲基-6-环丙基嘧啶(1.1号化合物)

2-苯氨基-4-乙基-6-环丙基嘧啶(1.6号化合物)

2-苯氨基-4-甲基-6-(2-甲基丙基)嘧啶(1.14号化合物)

2-苯氨基-4.6双(环丙基)嘧啶(1.236号化合物)

2-苯氨基-4-羟甲基-6-环丙基嘧啶(1.48号化合物)

2-苯氨基-4-氟甲基-6-环丙基嘧啶(1.59号化合物)

2-苯氨基-4-羟甲基-6-(2-甲基环丙基)嘧啶(1.13号化合物)

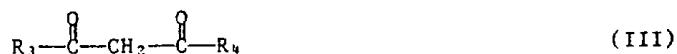
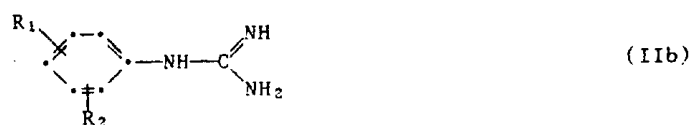
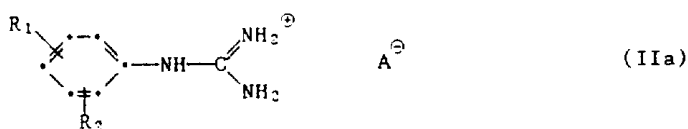
2-苯氨基-4-甲基-6-(2-氟环丙基)嘧啶(1.66号化合物)

2-苯氨基-4-甲基-6-(2-氯环丙基)嘧啶(1.69号化合物)

- 2-苯氨基-4-甲基-6-(2-二氯环丙基)嘧啶(1.84号化合物)
- 2-苯氨基-4-氟甲基-6-(2-氟环丙基)嘧啶(1.87号化合物)
- 2-苯氨基-4-氟甲基-6-(2-氯环丙基)嘧啶(1.94号化合物)
- 2-苯氨基-4-氟甲基-6-(2-甲基环丙基)嘧啶(1.108号化合物)
- 2-苯氨基-4-乙基-6-(2-甲基环丙基)嘧啶(1.131号化合物)
- 2-(对-氟苯氨基)-4-甲基-6-环丙基嘧啶(1.33号化合物)\ \

式 I 化合物可按下述方法制备:

1. 使式 I Ia 的苯基胍盐或式 I Ib 的游离胍碱与式 III 的二酮反应,



反应可不在溶剂或在质子惰性溶剂中进行, 最好在质子溶剂中进行;
反应温度为60-160℃最好是60-110℃, 或者

2. 采用一种多步方法, 即:

2.1 使式 IV 的脲与式 III 的二酮反应:





反应在酸存在下，在惰性溶剂中进行，反应温度为20-140℃，最好是20-40℃；反应中发生环合而得到式V的嘧啶化合物：



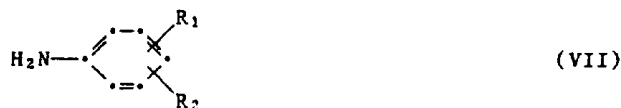
和

2.2. 将所得式V化合物中的OH基团置换为卤素，方法是进一步使式V化合物与过量的 $POH Hal_3$ 反应，反应在溶剂或不在溶剂中进行。反应温度为50-110℃，最好在 $POH Hal_3$ 的回流温度下进行，反应生成式VI化合物：



式中 Hal 为卤素，尤其是氯或溴，和

2.3 进一步使式VI化合物与式VII的苯胺化合物反应：



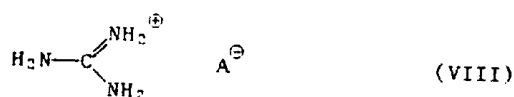
根据反应条件，可以使反应

a) 在质子接受剂，例如过量的式Ⅷ苯胺化合物或无机碱存在下，在有或没有溶剂的条件下反应，或

b) 在酸存在下，在惰性溶剂中进行，在上述两种情况下，反应温度都是60-120℃，最好是80-100℃。或

3. 采用两步法，即：

3.1 使式Ⅷ的胍盐与式Ⅲ的二酮发生环化反应：



此环化反应在下述条件下进行：

a) 反应中不用溶剂，反应温度为100-160℃，最好是120-150℃，或

b) 反应在惰性溶剂中进行，反应温度为30-140℃，最好是60-120℃，得到式Ⅸ的嘧啶化合物：



3.2 使所得式Ⅸ化合物与式(X)化合物反应，将HY脱除：



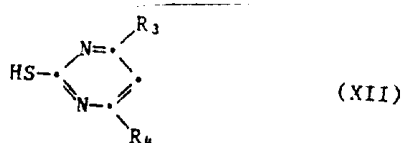
反应在质子接受剂存在下，在质子惰性溶剂中进行，反应温度为30-140℃，最好是60-120℃，式 I I至式 X 中取代基 R₁、R₂的定义和式 I 中这些取代基相同，A[⊖] 为酸的阴离子，Y为卤素，或

4. 采用多步法，即：

4.1a) 使式 XI 的硫脲与式 III 的二酮在酸存在下，在惰性溶剂中反应：



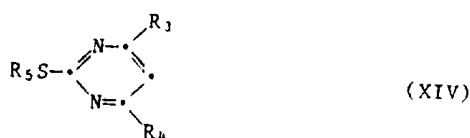
反应温度为20-140℃，最好是20-60℃，发生环化，生成式 XII 化合物：



使式 X I I 化合物的碱金属或碱土金属盐与式 X III 的化合物反应：

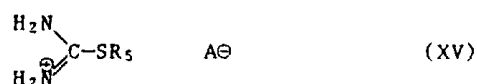


式X III中R₅为C₇-C₈烷基,或未取代或被卤素和/或C₇-C₄烷基取代的苄基,Z为卤素,得到式X IV化合物:



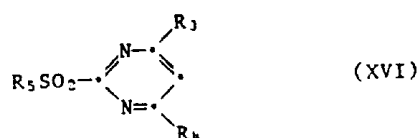
或

b)使式X V的异硫脲鎓盐与式III的二酮反应:

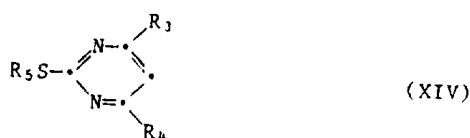


反应最好在质子溶剂中进行,反应温度为20-140℃,最好是20-80℃,同样得到式X IV的嘧啶化合物,和

4.2 用氧化剂,例如过氧酸,将所得式X IV化合物氧化,得式X VI化合物:

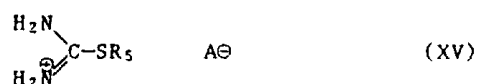


式X III中R₃为C₇-C₈烷基,或未取代或被卤素和/或C₇-C₄烷基取代的苄基,Z为卤素,得到式X IV化合物:



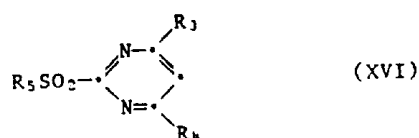
或

b)使式X V的异硫脲鎓盐与式III的二酮反应:



反应最好在质子溶剂中进行,反应温度为20-140℃,最好是20-80℃,同样得到式X IV的嘧啶化合物,和

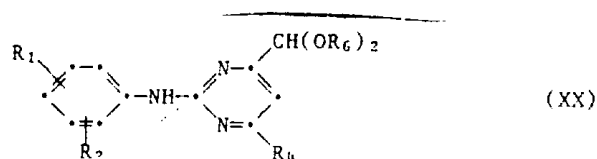
4.2 用氧化剂,例如过氧酸,将所得式X IV化合物氧化,得式X VI化合物:





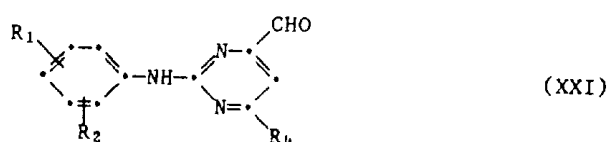
式 XIX 中 R_6 为 C_1 - C_6 烷基,

反应在质子溶剂或不在溶剂中进行; 反应温度为 $40-160^\circ\text{C}$, 最好是 $60-110^\circ\text{C}$; 得式 XX 化合物



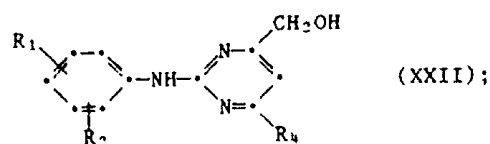
和

A1.2 将所得式 XX 化合物水解; 水解在酸 (例如氢卤素或硫酸) 存在下, 在水或含水混合溶剂 (例如水与醇或二甲基甲酰胺等的混合溶剂) 中进行; 水解温度 $20-100^\circ\text{C}$, 最好是 $30-60^\circ\text{C}$; 得式 XXI 化合物:



和,

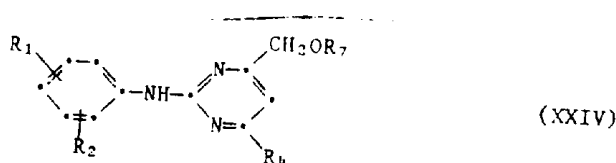
A1.3 在使用催化剂的条件下用元素氢将所得式 XXI 化合物氢化, 或者用还原剂 (如硼氢化钠) 将其还原, 得相应的式 XXII 化合物:



A2.1 使式 I Ia 的胍盐与式 I Ib 的胍与式 XXIII 的二酮反应:



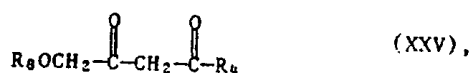
式中 R_7 为未取代的或由卤素或 C_1 - C_4 烷基取代的苄基; 反应在质子溶剂(或无溶剂)中进行; 反应温度为 40 - 60 $^\circ\text{C}$, 最好是 60 - 110 $^\circ\text{C}$; 得到式 XXIV 的嘧啶化合物



和

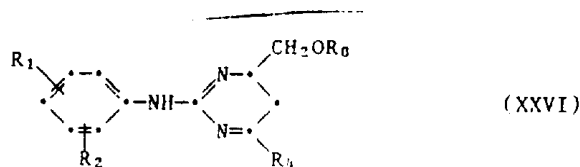
A2.2 将所得式 XXIV 化合物中的 CH_2OR_7 基团通过氢化转变为 CH_2OH ; 氢化在溶剂, 最好是在质子惰性溶剂(例如二噁烷或四氢呋喃)中, 在 20 - 90 $^\circ\text{C}$, 最好是在 50 - 90 $^\circ\text{C}$ 的温度下进行, 使用例如钨-炭, 最好是阮内镍作为催化剂; 或

A3.1 使式 I Ia 的胍盐或式 I Ib 的胍与式 XXV 的二酮反应:



式中 R_6 为 C_1 - C_6 烷基、 C_3 - C_6 链烯基或者未取代的或被卤素或 C_1 - C_4 烷基取代的苄基; 反应中使用质子溶剂或不使用溶剂; 反应温度为 40 - 160 $^\circ\text{C}$,

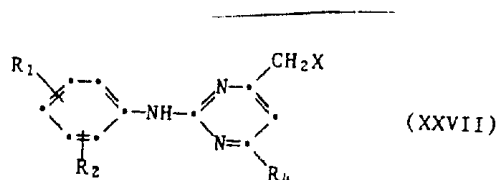
最好是60-110℃；得式XXVI的嘧啶化合物：



A3.2 在下述条件下对所得式XXVI化合物进行醚解离：使用氢卤酸，最好是氢溴酸，或使用路易斯酸，如卤化铝（例如AlCl₃）或卤化硼B(Hal)₃（例如BBr₃或BCl₃），并使用质子惰性溶剂，例如烃或卤代烃，温度为-80℃至30℃，最好是-70℃至20℃。

R₃为CH₂Hal的式I化合物可以这样制备：使式XXII化合物与卤化磷或亚硫酸卤在叔胺，例如吡啶或三乙胺存在下，在惰性溶剂中反应；反应温度为0-110℃，最好是0-80℃。

R₃为CH₂F的式I化合物可以这样制备：使式XXVIII化合物：



式中X为氯或溴，与氯化钾，最好是冻干的氯化钾反应，反应在催化剂量的氯化铯或冠醚（例如18-冠-6）存在下，在质子惰性溶剂，例如乙腈中进行，反应温度为50-160℃，使用压力釜。

制备R₃为CH₂F的式I化合物的另一方法是，在质子惰性溶剂如二氯甲烷、氯仿、四氢呋喃或二噁烷中，用三氯化-N,N-二乙基氨基硫(DAST)对式XXII化合物进行氟化反应；反应温度为0-100℃，最好是10-50℃。

在上面的式XⅧ到式XⅤⅡ中， R_1 、 R_2 及 R_4 的定义也和式I中的相同。

在上面所述的方法中，式I Ia及式VⅢ化合物中的酸阴离子 A^\ominus 宜为例如下列酸根：碳酸根、碳酸氢根、硝酸根、卤离子、硫酸根及硫酸氢根。

在以上方法中，式XⅤ化合物中的酸阴离子 A^\ominus 宜采用例如下列酸根：卤离子、硫酸根及硫酸氢根。

在每种情况下，卤离子都应理解氟离子、氯离子、溴离子或碘离子，最好是溴离子或氯离子。

所用的酸最好是无机酸，例如氢卤酸，如氢氟酸、盐酸或氢溴酸，还有硫酸、磷酸或硝酸，但也可采用适宜的有机酸，例如乙酸及甲苯磺酸。

所用质子接受剂例如有无机或有机碱，例如碱金属或碱土金属的化合物，如锂、钠、钾、镁、钙、锶和钡的氢氧化物、氧化物或碳酸盐，还有氢化物，例如氢化钠。有机碱举例有叔胺，如三乙胺、三亚乙基二胺、吡啶。

在上述各方法中，除已经提到的溶剂外，视具体反应条件而定，还可以使用例如下列溶剂：

卤代烃，特别是氯代烃，如四氯乙烯，四氯乙烷，二氯丙烷，二氯甲烷，氯仿，氯苯，四氯化碳，三氯乙烷，三氯乙烯，五氯乙烷，二氯苯，1,2-二氯乙烷，1,1-二氯乙烷，1,2-顺（式）二氯乙烯，氯苯，氟苯，溴苯，二氯苯，二溴苯，氯代甲苯，三氯甲苯；醚，如乙（基）丙（基）醚，甲基叔丁醚，正丁基乙醚，二正丁醚，二异丁醚，二异戊醚，二异丙醚，苯甲醚，环己基甲醚，乙醚，乙二醇二甲醚，四氢呋喃，二恶烷，茴香硫醚，二氯二乙醚；硝基烃，如硝基甲烷，硝基乙烷，硝基苯，氯硝基苯，邻硝基甲苯；腈，如乙腈，丁腈，异丁腈，苯基腈，间氯苯基腈；脂肪族或脂环族烃，如庚烷，己烷，辛烷，壬烷，癸烷，沸程 $70^\circ\text{C} \sim 190^\circ\text{C}$ 的石

油馏份，环己烷，甲基环己烷，萘烷，石油醚，轻石油，三甲基戊烷，如2,3,3-三甲基戊烷；酯，如乙酸乙酯，乙酰乙酸乙酯，乙酸异丁酯；酰胺，如甲酰胺，甲基甲酰胺，二甲基甲酰胺；酮，如丙酮，甲乙酮；醇，特别是低级脂肪醇，如甲醇，乙醇，正丙醇，异丙醇和丁醇的异构体；在合适的情况下也可用水，也可以采用上述溶剂和稀释剂的混合物。

文献中已经公开了类似于上述制备过程的合成方法。

可以参加的有：

方法1： A. Kreutzberger 和 J. Gillessen, 《杂环化学杂志》 (J. Heterocyclic Chem. 22, 101(1985)。

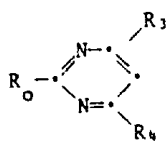
方法2： 步骤2.1： O. Stark, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42, 699(1909); J. Hale, J. Am. Chem. Soc. 36, 104(1914); G. M. Kosolapoff, J. Org. Chem. 26, 1895(1961)。步骤2.2： S t, Angerstein, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34, 3956 (1901); G. M. Kosolapoff, J. Org. Chem. 26, 1895(1961)。步骤2.3： M. P. V. Boarland 和 J. F. W. Mcomie, J. Chem. Soc, 1951, 12 18; T. Matsukawa和K. Shirakuwa, J. Pharm. Soc. Japan 71, 933(1951); 《化学文摘》46, 4549(1952)。

方法3： A. Combes 和 C. Combes, Bull. Soc. Chem. (3), 7, 791(1892); W. J. Hale 和 F. C. Vibrans, J. Am, Chem. Soc. 40, 1046(1918)。

所述的制备方法，包括所有个别步骤，是本发明的部分内容。

下述用于制备式 I 化合物的中间体化合物是新颖的，它是本发明的一部分：

1) 具有下式的化合物



其中 R_0 是卤素或 R_5 SO_2 ; R_3 是氢; $C_1 \sim C_4$ 烷基; 或被卤素, 羟基和/或氰基取代的 $C_1 \sim C_4$ 烷基; 环丙基; 或由甲基和/或卤素一到三取代的环丙基; R_4 是 $C_3 \sim C_6$ 环烷基或由甲基和/或卤素一到三取代的 $C_3 \sim C_6$ 环烷基; R_5 是 $C_1 \sim C_8$ 烷基或被卤素和/或 $C_1 \sim C_4$ 烷基取代(或不取代)的苄基。卤素取代基 R_0 取氯和溴为佳。

2) 式 XX I 化合物:



式中 R_1 和 R_2 各自独立地代表氢, 卤素, $C_1 \sim C_3$ 烷基, $C_1 \sim C_2$ 卤代烷基, $C_1 \sim C_3$ 烷氧基或 $C_1 \sim C_3$ 卤代烷氧基; R_4 是 $C_3 \sim C_6$ 环烷基或由 1 至 3 个甲基和/或卤素取代的 $C_3 \sim C_6$ 环烷基。

令人惊奇的发现是式 I 化合物在田间施用, 对昆虫和致植物病微生物(特别是真菌)具有良好的生物杀伤谱。式 I 化合物有良好的治理和预防性能, 特别是内吸性, 可用于保护多种栽培植物。使用式 I 化合物, 可以抑制或消灭在多种不同有用植物作物的植物中或植物局部(果实, 花, 叶, 茎, 块茎, 根)中出现的害虫, 而且这部分植物在以后生长时也得到保护, 例如防止致植物病微生物的侵害。

例如, 式 I 化合物对属于下述类的致植物病真菌是有效的: 半知菌类(特别是葡萄孢, 以及长蠕孢属, *Helminthosporium*, 镰孢属, 壳针孢属, 尾孢属和链格孢属); 担子菌纲(例如丝核菌属, 驼孢锈菌属, 柄锈菌属)。式 I 化合物对子囊菌纲类菌(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)和卵菌纲类菌(如苎麻疫霉, 腐霉属, 单轴霉属)

也是有效的。式 I 化合物也可以用于保护种子(果实,块茎,谷粒)和植物插枝免受发生在土壤中的真菌感染以及致植物病真菌的侵害,此外,式 I 化合物对虫害也是有效的,例如对谷物(如稻)的害虫。

本发明也涉及以式 I 化合物作为有效成份的组合物,特别是植物保护组合物,及其在农业或相关领域中的应用。

本发明还包括上述组合物的制备方法,该方法包括将上述活性组分与本文所述的一种或多种化合物或一组或多组化合物均匀混合。本发明还涉及治理植物病虫害的方法,该方法包括向植物施用新式 I 化合物或新组合物。

在本发明范围内可被保护的目标作物包括下述种类的植物:谷类(小麦,大麦,裸麦,稻,燕麦,玉米,高粱等),甜菜(制糖用甜菜,饲料甜菜),梨果,核果和软果(苹果,梨,李子,桃,扁桃,樱桃,草莓,木莓和黑莓),豆科植物(菜豆,小扁豆,豌豆,大豆),油料作物(油菜,芥,罌粟,齐墩果,向日葵,椰子,蓖麻油植物,可可豆,落花生),瓜类(黄瓜,葫芦科蔬菜,甜瓜),纤维植物(棉花,亚麻,大麻,黄麻),柑橘属水果(橙,柠檬,葡萄,柑橘),蔬菜(菠菜,莴苣,芦笋,卷心菜,胡萝卜,洋葱,蕃茄,马铃薯,红辣椒),樟类(鳄梨树,樟属植物,樟树),或其它植物,如烟草,坚果,咖啡,甘蔗,茶,胡椒,藤本植物,蛇麻草,香蕉,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。使用时可施于待处理作物表面或植物上,可同时或相继使用其它活性物质。这类活性物质可以是肥料,微量元素供体或其它能影响植物生长的制剂,也可以是选择性除莠剂,杀虫剂,杀真菌剂,杀细菌剂,杀线虫剂,杀软体动物剂或这几种制剂的混合物。需要时,还可一起使用制剂技术中常用的载体,表面活性剂,或施用促进助剂。

合适的载体和助剂可以是固体或液体,可采用制剂技术中常用的物质,

例如天然或再生的无机物质，溶剂，分散剂，润湿剂，增粘剂，增稠剂，粘合剂或肥料。

在施用式 I 化合物或至少含一种该化合物的农用组合物时，一种较好的方法是叶上施用。施用次数和施用量取决于被病原体感染的程度。然而如果用液体制剂浸渍植物的所在地，或该化合物以固体形式（如颗粒剂）施用在土壤中（土壤施用法），式 I 化合物也能通过土壤由根部进入植物（内吸作用）。对于水稻作物，可以将计量过的颗粒剂施用于充水的稻田中。也可以对种子施用（涂敷）式 I 化合物，方法是用含式 I 化合物的液体制剂浸渍种子或用固体制剂给种子涂层。

式 I 化合物可以以不改性的形式使用，但最好与制剂领域中常用的助剂一起使用；在后一种情况下，最好按已知方法制成制剂，例如制成可乳化浓缩物，可涂敷糊，可直接喷洒或可稀释的溶液，稀乳液，可湿性粉末，可溶粉末，粉剂和粒剂，也可以用如聚合物等包上胶囊。根据施用目的及当时环境，选择施用方法（如喷洒，雾化，粉尘化，播撒，涂敷或浇灌）以及适当形式的组合物。有利的施用量一般为 50g ~ 50kg 有效成分（简记为 a.i.）/公顷，较好为 100g ~ 2kg a.i./公顷，更好为 200g ~ 600g a.i./公顷。

按已知方法制备制剂，即含式 I 化合物（有效成分）以及（如需要的话）固体或液体辅剂的组合物、配剂或混合物。例如，将有效成分与补充剂（如溶剂，固体载体，需要时可以是表面活性化合物，即表面活性剂）均匀混合和/或研磨。

合适的溶剂有芳烃，含 8 ~ 12 个碳原子较好，如二甲苯混合物或被取代的苯，或苯甲酸酯（如苯二甲酸二丁酯或二辛酯），脂肪烃，如环己烷或链烷烃，醇，二醇或它们的醚和酯，如乙醇，乙二醇，乙二醇单甲或单乙醚，酮，如环己酮，强极性溶剂，如 N-甲基-2-吡咯烷酮，二甲亚砜或二甲基甲酰胺，以及植物油或环氧化植物油，如环氧化椰子油或大豆油；

或水。

用于例如粉剂和可分散粉末的固体载体一般为天然无机填充剂，如方解石，滑石，高岭土，蒙脱土或硅酸铝铁载体。为了改善物理性质，也可以加入高度分散的硅酸或高度分散的吸附剂聚合物。合适的粒状吸附载体是多孔型的，如浮石，碎砖，海泡石或膨润土；合适的非吸附性载体的例子有方解石或砂子。此外，可以使用很多种有无机性质的预先制成粒状的材料，特别是如白云石或粉碎的植物残体。

能够显著降低施用量的特别有利的施用促进助剂还有脑磷脂和卵磷脂系列的天然（动物或蔬菜）或合成磷脂，它们例如可从大豆中得到。

根据待配制的式 I 化合物的性质，合适的表面活性化合物是具有良好的乳化，分散和润湿性能的非离子型，阳离子型和/或阴离子型表面活性剂。

“表面活性剂”一词的意思也包括表面活性剂的混合物。

所谓水溶性皂类和水溶性合成表面活性化合物是合适的阴离子表面活性剂。

合适的皂类包括高级脂肪酸（ $C_{10} \sim C_{22}$ ）的碱金属盐、碱土金属盐或取代（或未取代）的铵盐，例如油酸或硬脂酸的钠盐或钾盐，天然脂肪酸混合物（例如可从椰子油或脂油获得）的钠盐或钾盐，以及脂肪酸甲基月桂精盐。

更常用的是所谓合成表面活性剂，特别是链烷磺酸盐，脂肪醇磺酸盐，磺化的苯并咪唑衍生物或烷基磺酸盐。

脂肪醇磺酸盐或硫酸盐通常呈碱金属盐，碱土金属盐或取代（或不被取代）的铵盐形式，并且含有包括有酰基的烷基部分在内的 $C_9 \sim C_{22}$ 烷基，例如木素磺酸，十二烷基硫酸盐或从天然脂肪酸中得到的脂肪醇硫酸盐混合物的钠盐或钙盐。这些化合物也包括硫酸化和磺化的脂肪醇/氧化乙烯的加合物的盐。磺化苯并咪唑衍生物较好含 2 个磺酸根和一个 8 至 22 个碳原子的脂肪酸根。烷基芳基磺酸盐的例子有十二烷基苯磺酸，二丁基

萘磺酸或萘磺酸与甲醛缩合物的钠盐，钙盐或三乙醇胺盐。

合适的磷酸盐还有，例如对壬基苯酚与4至14摩尔氧化乙烯加合物的磷酸酯的盐。

非离子型表面活性剂较好是脂肪或脂环醇，或饱和或不饱和脂肪酸和烷基苯酚的聚乙二醇醚衍生物。该衍生物含3至30个乙二醇醚基，脂肪烃部分含8至20个碳原子，烷基酚的烷基部分含6至18个碳原子。

合适的非离子型表面活性剂还有聚环氧乙烷与聚丙二醇，亚乙基二氨基聚丙二醇和烷基链长为1至10个碳原子的烷基聚丙二醇的水溶性加合物，该加合物含20~250个乙二醇醚基和10~100个丙二醇醚基。通常这些化合物中每一个丙二醇单元含1~5个乙二醇单元。

有代表性的非离子型表面活性剂的例子是壬基苯酚聚乙氧基乙醇，蓖麻油聚二醇醚，聚环氧丙烷/聚环氧乙烷加合物，三丁基苯氧基聚亚乙基乙醇，聚乙二醇和辛基苯氧基聚乙氧基乙醇。

聚氧基亚乙基脱水山梨醇的脂肪酸酯，如聚氧基亚乙基脱水山梨醇三油酸酯也是合适的非离子型表面活性剂。

阳离子型表面活性剂较好是季铵盐，其中至少一个N-取代基是C₈~C₁₂烷基，其它取代基是未被取代的或卤代的低级烷基，苄基或含羟基的低级烷基。较好的盐是卤化物，甲基硫酸盐或乙基硫酸盐，如氯化十八烷基三甲基铵或溴化苄基二(2-氯乙基)铵。

其它常用于制剂领域中的表面活性剂对本领域的技术人员是已知的，可从有关专业文献中得知。

农业化学品组合物一般含0.1~99%，较好为0.1~95%的式I化合物，含99.9~1%，较好为99.9~5%的固体或液体助剂，以及0~25%，较好为0.1~25%的表面活性剂。

商业品较好是配制成浓缩物，使用者则一般使用稀释的制剂

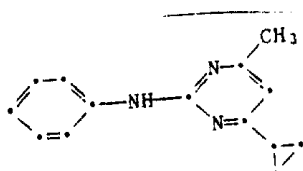
该组合物也可以含其它辅剂，如稳定剂，消泡剂，粘度调节剂，粘合

剂，增粘剂，肥料或其它有特殊作用的活性成份。

下面例子将更详细地说明(但不是限定)本发明

1. 制备实施例

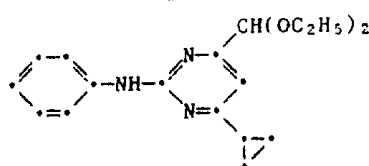
实施例1.1: 2-苯胺基-4-甲基-6-环丙基嘧啶(1.1号化合物)的制备



[第1.1 号化合物]

将10g [51mmol (毫摩尔)]碳酸氢苯基胍和9.7g (77mmol) 1-环丙基-1,3-丁二酮在110 °C下加热搅拌6小时,随着反应的进行,二氧化碳的逸出减少,将深棕色乳液冷却至室温后,加50ml 二乙醚。用水洗混合物两次,每次20ml,经硫酸钠干燥,过滤并蒸出溶剂。得到的深棕色油(13.1g)经硅胶柱色谱(二乙醚/甲苯:5/3)纯化。蒸出洗脱液混合物后,含该棕色油在30 °C ~ 50 °C下从乙醚/石油醚中结晶和重结晶,得到浅棕色结晶。熔点: 67~69 °C,产量: 8.55g (38mmol) (理论产量的74.5%)。

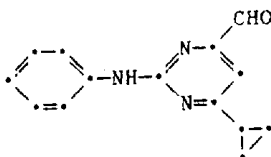
实施例1.2: 2-苯胺基-4-二乙氧基甲基-6-环丙基嘧啶的制备



将11.7g [59.2mmol]碳酸氢苯基胍和13.3g (62.2mmol) 1-环丙基-3-甲酰二乙缩醛-1,3-丙二酮在40ml甲醇中并在搅拌下加热回流5小时,随着反应的进行,二氧化碳释出量减少。冷却深棕色乳液至室温后,加80ml乙醚,并用水洗混合物二次,每次30ml,经硫酸钠干燥后过滤并蒸出溶剂。

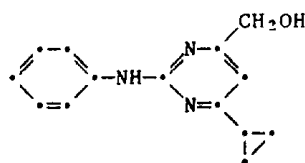
由硅胶柱色谱(甲苯/乙酸乙酯: 5/2)纯化得到的深棕色油(17g),蒸出洗脱液混合物,得到微红色的棕油,折射率 n_D^{25} : 1.5815,产量: 15g (4.8mmol, 理论产量的81.1%)。

实施例1.3: 2-苯胺基-4-甲酰-6-环丙基嘧啶(2.1号化合物)的制备



将12.3g (39.3mmol) 2-苯胺基-4-甲酰二乙缩醛-6-环丙基嘧啶, 4g (39.3mmol) 浓盐酸和75ml水在强烈搅拌和50℃下加热14小时。加入2g (19.6mmol)浓盐酸后,于该温度下再连续搅拌24小时。冷却米色悬浮液至室温后加入50ml乙酸乙酯,用7ml 30% 氢氧化钠溶液使混合物呈中性。然后分出乙酸乙酯溶液,经硫酸钠干燥,过滤,蒸出溶剂,在活性炭存在下,令上述浅棕色固体从20ml异丙醇中重结晶,使其纯化,得到浅黄色晶体在112 ~ 114 °C时熔化。产量7.9g (33mmol, 理论产量的84%)。

实施例1.4: 2-苯胺基-4-羟甲基-6-环丙基嘧啶(1.48号化合物)的制备

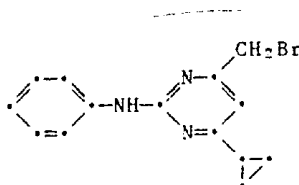


a) 将 2.3g (60mmol) 硼酸氢钠在室温和搅拌下,于15分钟内逐批加入到存在于350ml 无水甲醇中的14.1g (59mmol) 2-苯胺基-4-甲酰-6-环丙基嘧啶中。将反应混合物加热至28℃,有氢气逸出。4小时后滴加10ml 浓盐酸使混合物酸化,再滴加120 ml 10% 的碳酸氢钠溶液,然后用25

0ml 水稀释混合物，滤掉生成的沉淀物，将其干燥，并使其大部分在升高的温度下溶于600ml 乙醚。用活性炭处理后过滤，浓缩清滤液至混浊，用石油醚稀释，并滤出浅黄色晶末，熔点：123 ~ 125 °C，产量：10.8g (44.8mmol，理论产量的75.9%)。

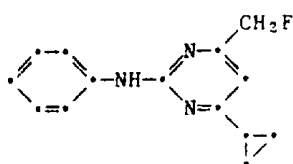
b) 将5.9g (23mmol) 2-苯胺基-4-甲氧基甲基-6-环丙基嘧啶(由苯胍和1-环丙基-4-甲氧基-1,3-丁二酮制备)溶于200ml 二氯甲烷中，冷却溶液至-68 °C。在半小时内及强烈搅拌下，向橙红色溶液中缓缓滴加6.8g (27mmol) 三溴化硼。移开冷却浴后，继续在室温下搅拌2小时。加入150g冰水，滤出沉淀的粗品，用活性炭从甲醇中重结晶。得到的浅黄色晶体在124 ~ 126 °C熔化，产量4.7g (19.5mmol，理论产量的84.7%)。

实施例1.5: 2-苯基胺基-4-溴甲基-6-环丙基嘧啶(1.4号化合物)的制备



在搅拌下，半小时内，将存在于50ml 乙醚中的15.6g (75mmol) 亚硫酸溴滴加到存在于350ml 二乙醚中的12g (50mmol) 2-苯胺基-4-羟甲基-6-环丙基嘧啶和0.4g (50mmol) 嘧啶中。室温下搅拌2小时后，再加入0.4g (50mmol) 吡啶。将混合物在回流下加热5小时，冷却至室温后，加入20ml水，通过滴加140ml 饱和碳酸氢钠溶液调节PH值至7。分离出乙醚相，然后用水洗两次，每次100ml。再经硫酸钠干燥，过滤，蒸出溶剂，得到的棕色油经硅胶色谱[甲苯/氯仿/乙醚/石油醚(沸点：50~70°C):5/3/1/1]纯化。蒸出洗脱液混合物，用乙醚/石油醚(沸点：50~70°C)稀释黄色油，并在低温下结晶，黄色晶粉在77.5~79.5°C熔化。产量9.7g (32mmol，理论产量的64%)。

实施例1.6 2-苯基氨基-4-氟甲基-6-环丙基嘧啶的制备



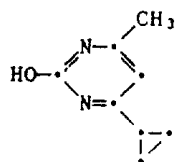
(化合物号1.59)

a) 3.9g (12.8mmol) 2-苯基氨基-4-溴甲基-6-环丙基嘧啶, 1.5g (26mmol) 喷雾干燥的氯化钾和0.3g (1.13mmol) 18-冠-6-醚在50ml 乙腈中回流加热40小时。再加入0.75g (13mmol) 氯化钾后, 再加热此混合物22小时。反应完成后, 再加0.75g (13mmol) 喷雾干燥的氯化钾和0.1g (0.38mmol) 18-冠-6-醚并再回流加热此混合物24小时。悬浮液冷至室温后加150ml 乙醚, 并用水洗此混合物3次, 每次20ml, 硫酸钠干燥, 过滤, 然后, 蒸出溶剂。留下的棕色油状物经硅胶柱色谱提纯[甲苯/ 氯仿/ 乙醚/ 石油醚 (b.p. 50-70 °C) 5/3/1/1]。蒸除洗脱混合物中的溶剂, 用10ml 石油醚 (b.p. 50-70 °C) 稀释所得黄色油状物并在低温下结晶。黄色结晶熔点为48-52 °C, 产量为2.1g (8.6mmol), 理论产量的67.5%。

b) 在搅拌下于1小时内, 慢慢滴加6.1g (37.8mmol) 三氯化二乙氨基硫溶于15ml 二氯甲烷中的溶液到9.1g (37.8mmol) 2-苯基氨基-4-羟甲基-6-环丙基嘧啶与80ml 二氯甲烷的悬浮液中。在加50ml 冰水之后滴加50ml

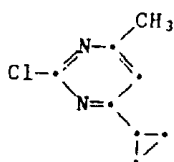
10% 的碳酸氢钠水溶液。当二氧化碳停止放出时, 分出有机相并用二氯甲烷提取水相两次, 每次20ml。合并二氯甲烷溶液, 用15ml 水洗, 硫酸钠干燥, 过滤, 然后蒸除溶剂。留下的黑色油状物经硅胶柱色谱提纯[甲苯/ 氯仿/ 乙醚/ 石油醚 (b.p. 50-70 °C) 5/3/1/1]。该洗提混合物被蒸除溶剂后, 用20ml 石油醚 (b.p. 50-70 °C) 稀释所得黄色油状物, 降温结晶。淡黄色结晶熔点为50-52 °C, 产量4.9g (20.1mmol), 理论产量的53%。

实施例1.7 2-羟基-4-甲基-6-环丙基嘧啶的制备



于室温下将15ml浓盐酸加到6g(100mmol)尿素和12.6g(100 mmol) 1-环丙基-1,3-丁二酮与35ml乙醇的溶液中。此混合物于室温下放置10天后，在浴温不超过45℃下于旋转蒸发中浓缩。将残留物溶解于20ml乙醇中，片刻后沉淀出反应产物的盐酸盐。在搅拌下加20ml乙醚，滤出沉淀出的白色结晶，用乙醇/乙醚混合物洗涤，干燥。浓缩滤液并从乙醇/乙醚混合物(1/2)中重结晶，又得到一部分盐酸盐。此白色结晶熔点> 230℃，盐酸盐的产量为12.6g (67.5 mmol，理论产量的67.5%)

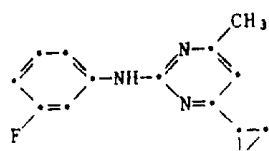
实施例1.8 2-氯-4-甲基-6-环丙基嘧啶的制备



(化合物号3.1)

于室温搅拌下，将52.8g (0.24 mmol) 2-羟基-4-甲基-6-环丙基嘧啶盐酸盐加入100ml(1.1mol) 三氯氧化磷和117g(0.79mol) 二乙基苯胺的混合物中，然后，升温至63℃。于110℃下加热此混合物2小时后，冷却至室温并于搅拌下转移冰水/二氯甲烷混合物中。分出有机相并用饱和碳酸氢钠水溶液洗至中性。蒸除溶剂得到116.4g油状物，该油状物由反应产物和二乙基苯胺组成。用硅胶柱色谱(己烷/乙酸乙酯：3/1)分出二乙基苯胺并纯化反应产物。无色油状物的折光指数 n_D^{25} 为1.5419，数天后成为结晶，产量35.7g (0.21mol，为理论产量的87.5%)，熔点为33-34℃。

实施例1.9 2-(间-氟苯基氨基)-4-甲基-6-环丙基嘧啶的制备



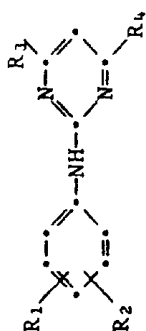
(化合物号1.63)

5.5g (50mmol) 3-氟苯胺和9.3g (55mmol) 2-氯-4-甲基-6-环丙基嘧啶于100ml 乙醇中的溶液，在搅拌下用5ml 浓盐酸调节 pH为1。然后，回流加热18小时。在将此棕色乳液冷却至室温后，用10ml 30% 氨水使其呈碱性，倾倒入100ml 冰-水中并用乙醚提取两次，每次150ml。合并提取液，用50ml 水洗涤，硫酸钠干燥，过滤，蒸除溶剂。所得淡黄色结晶用二异丙醚/石油醚 (b.p. 50-70 °C) 重结晶而纯化之，得到白色结晶，熔点87-89 °C，产量8.3g (34mmol，为理论产量的68%)。

下列的式 I 化合物可以用此法或上述某一方法制备。

表 1

化合物的通式



化合物号	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	物理常数
1.1	H	H	CH ₃		m.p. 67-69°C
1.2	2-Cl	H	CH ₃		
1.3	H	H	H		m.p. 53-56°C
1.4	H	H	-CH ₂ Br		m.p. 77, 5-79, 5°C
1.5	3-Cl	H	CH ₃		m.p. 104-105°C
1.6	H	H	-C ₂ H ₅		m.p. 42-45°C
1.7	4-Cl	H	-CH ₃		m.p. 86-87°C
1.8	H	H	-CH ₂ Br		
1.9	H	H	-CH ₂ Cl		m.p. 50-52°C

表 1 (续)


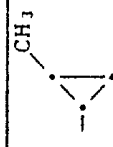

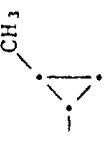
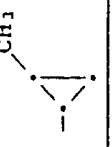

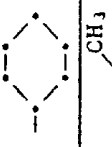



化合物号	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	物理常数
1.10	4-CH ₃	H	-CH ₃		m.p. 53-56°C
1.11	H	H	-CF ₃		
1.12	H	H	-C ₃ H ₇ (正)		m.p. 44-46°C
1.13	H	H	-CH ₂ OH		m.p. 111-113°C
1.14	H	H	-CH ₃		m.p. 73-74°C
1.15	4-OCH ₃	H	CH ₃		m.p. 48-50°C
1.16	H	H	-CH ₂ CH ₂ OH		
1.17	H	H	-CH ₂ Br		
1.18	H	H	-C ₄ H ₉ (正)		暗棕色油状物 n _D ²⁵ : 1.5992
1.19	H	H	-CH ₂ OH		

表 I (续)

化合物号	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	物理常数
1.20	4-OC ₂ H ₅	H	CH ₃		m.p. 33-36°C
1.21	H	H	H		
1.22	H	H	-CH ₂ Br		
1.23	H	H	-CH ₂ Br		
1.24	H	H	H		
1.25	H	H	-C ₄ H ₉ (仲)		油状物 n _D ²⁰ : 1.6002
1.26	H	H	-CH ₂ OH		
1.27	4-Br	H	-CH ₃		m.p. 94-95°C
1.28	H	H	-CH ₃		m.p. 97-98°C
1.29	H	H	-CF ₃		

表 1 (续)

化合物号	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	物理常数
1.30	H	H	-C ₄ H ₉ (叔)		
1.31	H	H	-CH ₃		m.p. 50-52°C
1.32	H	H	-CF ₃		
1.33	4-F	H	-CH ₃		m.p. 89-91°C
1.34	H	H	H		
1.35	H	H	-CH ₂ Cl		m.p. 55-57°C
1.36	H	H	-CF ₃		
1.37	4-OCHF ₂	H	-CH ₃		油状物 n _D ²⁵ : 1.5763
1.38	H	H	-C ₂ H ₅		
1.39	H	H	-CHCl ₂		m.p. 56-58°C

表 I (续)











化合物号	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	物理常数
1.40	3-Cl	5-Cl	-CH ₃		
1.41	H	H	-CHCl ₂		
1.42	H	H	-CH ₃		m.p. 63-65°C
1.43	H	H	-CH ₂ OH		
1.44	3-OC ₂ H ₅	4-OC ₂ H ₅	-CH ₃		油状物 n _D ²⁰ : 1.5498
1.45	H	H	-CF ₃		m.p. 66-69°C
1.46	4-OCF ₃	H	-CH ₃		
1.47	H	H	-CH ₂ OH		
1.48	H	H	-CH ₂ OH		m.p. 123-125°C
1.49	3-CF ₃	4-Cl	-CH ₃		m.p. 128-130°C

表 1 (续)

化合物号	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	物理常数
1.50	H	H	H		
1.51	H	H	H		
1.52	H	H	-CH ₂ CH ₂ OH		
1.53	3-Cl	4-Cl	-CH ₃		m.p. 85-87°C
1.54	H	H	-CH ₃		m.p. 73-74°C
1.55	2-F	H	-CH ₃		
1.56	H	H	-CH ₃		
1.57	H	H	H		

表 1 (续)

化合物号	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	物理常数
1.58	H	H	-CH ₃		m.p. 58-61°C
1.59	H	H	-CH ₂ F		m.p. 48-52°C
1.60	3-Cl	4-CH ₃	-CH ₃		
1.61	H	H	H		
1.62	H	H	-CH ₃		
1.63	3-F	H	-CH ₃		m.p. 87-89°C
1.64	H	H	-CH ₃		
1.65	2-CH ₃	3-Cl	-CH ₃		
1.66	H	H	-CH ₃		m.p. 81-84°C
1.67	H	H	-CH ₂ F		m.p. 63-65°C

表 I (续)

化合物号	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	物理常数
1.68	2-Cl	5-CH ₃	-CH ₃		
1.69	H	H	-CH ₃		m.p. 67-69°C
1.70	2-Br	H	-CH ₃		
1.71	2-CH ₃	4-Cl	-CH ₃		
1.72	H	H	-CH ₃		m.p. 64-66°C
1.73	2-Cl	6-CH ₃	-CH ₃		
1.74	H	H	-CH ₂ F		m.p. 43-45°C
1.75	H	H	-CH ₂ F		
1.76	3-Br	H	-CH ₃		
1.77	H	H			

表 I (续)

化合物号	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	物理常数
1.78	H	H	-CH ₃		m.p. 51-53°C
1.79	2-Cl	4-CH ₃	-CH ₃		
1.80	H	H			油状物 n _D ²⁰ : 1.6101
1.81	H	H	-CH ₂ F		
1.82	3-Cl	4-F	-CH ₃		
1.83	H	H	-C ₃ H ₇ (异)		
1.84	H	H	-CH ₃		m.p. 81-84°C
1.85	H	H	-C ₃ H ₇ (异)		

表 1 (续)

化合物号	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	物理常数
1.86	4-J	H	-CH ₃		
1.87	H	H	-CH ₂ F		m.p. 63-65°C
1.88	H	H	-C _n H _{9-n}		
1.89	2-CH ₃	H	-CH ₃		
1.90	H	H	-C ₃ H ₇ (异)		油状物 n _D ²⁰ : 1.6074
1.91	H	H	-CH ₃		m.p. 65-68°C
1.92	2-CH ₃	5-Cl	-CH ₃		
1.93	H	H	-CH ₃		
1.94	H	H	-CH ₂ F		m.p. 48-50°C

表 1 (续)



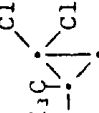
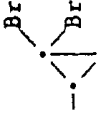



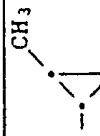
化合物号	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	物理常数
1.95	2-OCH ₃	5-Cl	-CH ₃		
1.96	3-Cl	4-OCH ₃	-CH ₃		
1.97	H	H	-CH ₂ CH ₂ OH		
1.98	H	H	-CH ₃		
1.99	2-Br	4-Br	-CH ₃		
1.100	H	H	-CH ₂ F		m.p. 38-41 °C
1.101	3-CH ₃	H	-CH ₃		
1.102	H	H	-C ₄ H ₉ (正)		

表 1 (续)

化合物号	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	物理常数
1.103	3-CH ₃	4-Br	-CH ₃		
1.104	H	H	-C ₃ H ₇ (正)		
1.105	H	H	-CH ₃		
1.106	H	H	-CH ₂ CH ₂ OH		
1.107	2-C ₂ H ₅	H	-CH ₃		
1.108	H	H	-CH ₂ F		m.p. 55-57°C
1.109	H	H	H		
1.110	H	H	-C ₃ H ₇ (正)		

表 I (续)


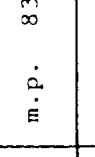
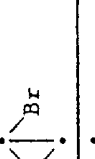

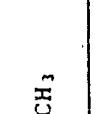
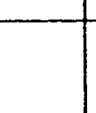
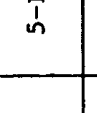
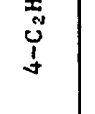
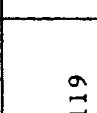
化合物号	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	物理常数
1.111	3-C ₂ H ₅	H	-CH ₃		
1.112	H	H	-CH ₂ F		
1.113	H	H	-CH ₃		m.p. 83-85°C
1.114	2-Br	5-Br	-CH ₃		
1.115	2-CH ₃	4-Br	-CH ₃		
1.116	H	H	-C ₆ H ₉ (仲)		
1.117	2-CH ₃	5-F	-CH ₃		
1.118	4-C ₂ H ₅	H	-CH ₃		
1.119	H	H	H		

表 1 (续)

化合物号	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	物理常数
1.120	H	H	-CH ₃		m.p. 51-54°C
1.121	2-Br	4-CH ₃	-CH ₃		
1.122	H	H	-CH ₂ F		
1.123	H	H	-CF ₃		
1.124	H	H	-CF ₃		
1.125	2-C ₃ H ₇ (异)	H	-CH ₃		
1.126	H	H	-CH ₂ F		m.p. 44-47°C
1.127	H	H	-CH ₃		

表 I (续)


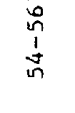
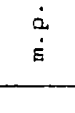

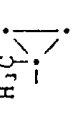


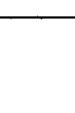
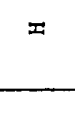

化合物号	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	物理常数
1.128	H	H			m. p. 54-56°C
1.129	2-Cl	4-Br	-CH ₃		
1.130	H _j	H	-C ₆ H ₉ (仲)		
1.131	H	H	-C ₂ H ₅		m. p. 57-59°C
1.132	4-C ₃ H ₇ (异)	H	-CH ₃		
1.133	2-OCH ₃	5-CH ₃	-CH ₃		
1.134	H	H	-CH ₃		
1.135	H	H	-CH ₂ Cl		
1.136	3-CF ₃	5-CF ₃	-CH ₃		

表 I (续)

化合物号	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	物理常数
1.137	H	H	-CF ₃		
1.138	H	H	-C ₂ H ₅		
1.139	2-CF ₃	H	-CH ₃		m. p. 56-58°C
1.140	H	H	H		
1.141	H	H	-CH ₃		
1.142	H	H	-CH ₂ Cl		
1.143	2-Cl	3-Cl	-CH ₃		
1.144	H	H	-C ₄ H ₉ (叔)		

表 1 (续)

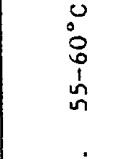


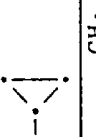





化合物号	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	物理常数
1.145	H	H	-C ₂ H ₅		m.p. 55-60°C
1.146	2-CF ₃	4-Cl	-CH ₃		
1.147	2-Cl	4-Cl	-CH ₃		
1.148	H	H	-CH ₃		
1.149	H	H	-CH ₂ Cl		
1.150	3-CF ₃	H	-CH ₃		m.p. 81-83°C
1.151	H	H	-C ₄ H ₉ (叔)		
1.152	4-CF ₃	H	-CH ₃		m.p. 60-62°C
1.153	2-Cl	5-CF ₃	-CH ₃		

表 1 (续)

化合物号	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	物理常数
1.154	H	H	-CH ₂ Cl		m.p. 63-66°C
1.155	H	H	-CH ₃		m.p. 99-109°C
1.156	2-Cl	5-Cl	-CH ₃		
1.157	4-OC ₃ H ₇ (异)	H	-CH ₃		
1.158	H	H	-C ₂ H ₅		m.p. 58-61°C
1.159	2-Cl	6-Cl	-CH ₃		
1.160	H	H	-C ₂ H ₅		
1.161	H	H	-CH ₃		

表 I (续)

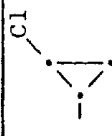


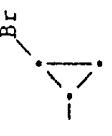


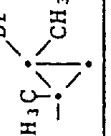
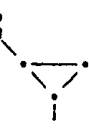
化合物号	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	物理常数
1.162	H	H	-CH ₂ Cl		m.p. 55-57°C
1.163	2-OCH ₃	H	-CH ₃		
1.164	H	H	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ Cl		
1.165	H	H	H		
1.166	2-F	3-F	-CH ₃		
1.167	H	H	-C ₂ H ₅		
1.168	H	H	-CH ₃		
1.169	H	H	-CH ₂ Cl		

表 1 (续)


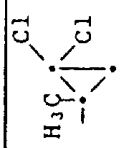


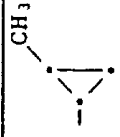
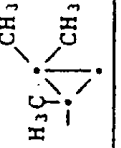
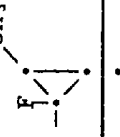

化合物号	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	物理常数
1.170	3-OCH ₃	H	-CH ₃		m.p. 47-50°C
1.171	H	H	-CH ₂ Cl		
1.172	2-CH ₃	4-OCH ₃	-CH ₃		
1.173	2-F	4-F	-CH ₃		
1.174	H	H	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ Cl		
1.175	H	H	-CH ₃		
1.176	H	H	-CH ₂ Cl		
1.177	2-OCHF ₂	H	-CH ₃		

表 1 (续)

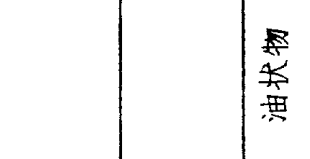



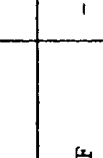

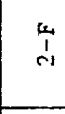
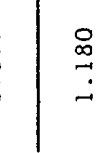
化合物号	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	物理常数
1.178	H	H	-CH ₂ OH		
1.179	H	H	H		
1.180	2-F	5-F	-CH ₃		油状物
1.181	H	H	-CH ₂ OH		
1.182	H	H	-CH ₃		
1.183	H	H	-CHCl ₂		
1.184	4-OCF ₂ CHF ₂	H	-CH ₃		
1.185	H	H	-CH ₂ Cl		

表 1 (续)

化合物号	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	物理常数
1.186	H	H	H		
1.187	H	H			油状物
1.188	H	H			
1.189	H	H	-CH ₃		
1.190	4-OCF ₂ CHClF	H	-CH ₃		
1.191	H	H	-CH ₂ Cl		
1.192	2-F	6-F	-CH ₃		
1.193	H	H			
1.194	4-OC ₃ H ₇ (正)	H	-CH ₃		

表 1 (续)

化合物号	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	物理常数
1.195	H	H			
1.196	H	H	-CH ₃		
1.197	H	H			
1.198	4-OCF ₂ CHCl ₂	H	-CH ₃		
1.199	H	H			
1.200	3-F	4-F	-CH ₃		油状物
1.201	H	H	-CClF ₂		m.p. 68-70°C
1.202	3-OC ₂ H ₅	H	-CH ₃		

表 1 (续)









化合物号	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	物理常数
1.203	H	H	-CH ₃		
1.204	H	H	-CH ₂ Br		
1.205	4-OCF ₂ CFCl ₂	H	-CH ₃		
1.206	2-OCH ₃	5-OCH ₃	-CH ₃		
1.207	H	H	-CH ₂ OH		
1.208	H	H	-CClF ₂		
1.209	H	H	-CH ₂ Br		
1.210	2-OCH ₃	4-OCH ₃	-CH ₃		

表 1 (续)


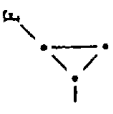

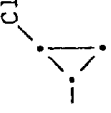

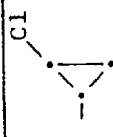
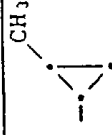
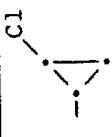

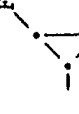
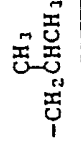

化合物号	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	物理常数
1.211	H	H			油状物
1.212	H	H	-CH ₂ Br		
1.213	H	H			
1.214	H	H	-CH ₂ OH		
1.215	H	H			
1.216	3-OCH ₃	5-OCH ₃	-CH ₃		
1.217	H	H	-CH ₂ Br		
1.218	H	H			m.p. 44-46°C

表 1 (续)

化合物号	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	物理常数
1.219	2-CH ₃	3-CH ₃	-CH ₃		
1.220	H	H	-CH ₂ OH		
1.221	H	H			
1.222	H	H			
1.223	2-CH ₃	4-CH ₃	-CH ₃		
1.224	H	H	-CH ₂ Br		
1.225	H	H			
1.226	2-CH ₃	5-CH ₃	-CH ₃		

表 I (续)







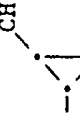
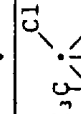

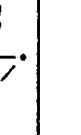
化合物号	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	物理常数
1.227	H	H	-CH ₂ OH		
1.228	H	H	-CF ₂ CF ₃		m.p. 50-52°C
1.229	H	H	-CH ₂ OH		
1.230	H	H			
1.231	2-CH ₃	6-CH ₃	-CH ₃		
1.232	H	H	-CH ₂ Br		
1.233	H	H	-CF ₂ CF ₃		
1.234	H	H			

表 1 (续)

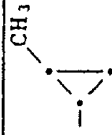
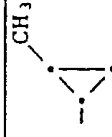






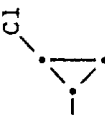


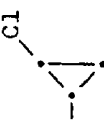

化合物号	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	物理常数
1.235	H	H			m.p. 58-60°C
1.236	H	H			m.p. 75-77°C
1.237	3-CH ₃	4-CH ₃	-CH ₃		
1.238	H	H	-CH ₂ OH		油状物
1.239	H	H	-CH ₂ Br		
1.240	H	H			
1.241	H	H			
1.242	H	H			

表 I (续)

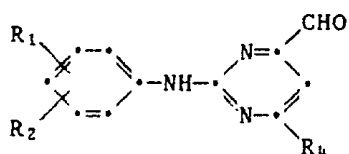
化合物号	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	物理常数
1.243	H	H	-CH ₂ Br		
1.244	H	H			
1.245	3-CH ₃	5-CH ₃	-CH ₃		
1.246	H	H			油状物 n _D ²⁵ : 1,6232
1.247	3-F	4-CH ₃	-CH ₃		
1.248	H	H			
1.249	H	H	-CH ₂ Br		

表 1 (续)

化合物号	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	物理常数
1.250	2-OCHF ₂	4-CH ₃	-CH ₃		m.p. 85-87°C
1.251	3-Cl	4-OCHF	-CH ₃		n _D ²⁵ 1.5898
1.252	3-OCH ₃	4-OCH ₃	-CH ₃		m.p. 74-76°C
1.253	H	H	-CH ₃		m.p. 97-99°C

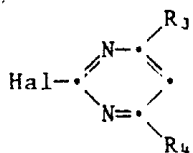
下面表 2, 3 和 4 中列举了本发明的中间体产物。

表 2
化合物的通式



化合物号	R ₁	R ₂	R ₄	物理常数
2.1	H	H		m.p. 112-114°C
2.2	H	H		m.p. 123-127°C
2.3	H	H		m.p. 87-90°C
2.4	4-Cl	H		
2.5	H	H		m.p. 128-132°C
2.6	3-F	H		
2.7	4-F	H		

表 3



化合物号	Hal	R ₃	R ₄	物理常数
3.1	Cl	-CH ₃		m.p. 33-34°C
3.2	Cl	-CH ₃		油状物 n _D ²⁵ : 1.5432
3.3	Cl	-CH ₃		
3.4	Cl	-CH ₃		
3.5	Cl	-CH ₃		
3.6	Cl	-C ₃ H ₇ - (异)		
3.7	Cl			
3.8	Cl			
3.9	Cl			
3.10	Br	-CH ₃		

表 3 (续)











化合物号	Hal	R ₃	R ₄	物理常数
3.11	Cl	H		m. p. 32-35°C
3.12	Cl	-C ₄ H ₉ (正)		
3.13	Cl	-CHCl ₂		
3.14	Cl	-CH ₃		
3.15	Cl	-CH ₃		
3.16	Cl	-CH ₃		
3.17	Cl	-C ₂ H ₅		
3.18	Cl	-CF ₂ CF ₃		
3.19	Cl	-CH ₃		
3.20	Br	-CH ₃		

表 3 (续)






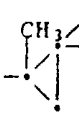
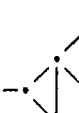
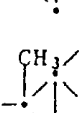
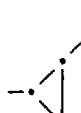
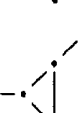

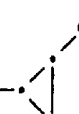
化合物号	Hal	R ₃	R ₄	物理常数
3.21	Cl	-C ₂ H ₅		m.p. 28-31°C
3.22	Cl	-CH ₃		
3.23	Cl	-C ₄ H ₉ (仲)		
3.24	Cl	-CH ₃		m.p. 42-45°C
3.25	Cl			
3.26	Cl	-CH ₃		
3.27	Cl	-CH ₃		
3.28	Cl			
3.29	Br	-CH ₃		
3.30	Br	-CH ₃		

表 3 (续)

化合物号	Hal	R ₃	R ₄	物理常数
3.31	Cl	-C ₃ H ₇ (正)		
3.32	Cl	-CH ₃		
3.33	Br	-C ₂ H ₅		
3.34	Cl	-CF ₃		
3.35	Br	-C ₂ H ₅		
3.36	Cl	-CH ₃		
3.37	Cl	-CH ₃		
3.38	Cl	-CH ₃		
3.39	Cl	-CClF ₂		
3.40	Cl			
3.41	Cl	-CH ₂ Cl		
3.42	Cl	-CH ₂ F		
3.43	Br			
3.44	Br	-CH ₂ F		
3.45	Cl	-CH ₂ OH		

表 3 (续)


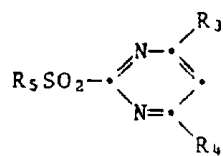
化合物号	Hal	R ₃	R ₄	物理常数
3.46	Br	-CH ₂ OH		

表 4



化合物号	R_5	R_3	R_4	物理常数
4.1	CH ₃	-CH ₃		
4.2	CH ₃	-CH ₃		
4.3	C ₄ H _{9-n}	-CH ₃		
4.4	CH ₃	-CH ₃		
4.5		-CH ₃		
4.6	CH ₃	-CH ₃		
4.7		-CH ₃		
4.8	C ₂ H ₅	-CH ₃		
4.9	CH ₃	-CH ₃		
4.10	CH ₃			m.p. 84-89°C

表 4 (续)


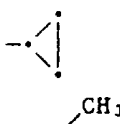
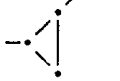
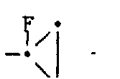
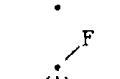
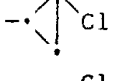
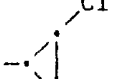
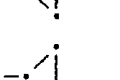
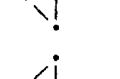
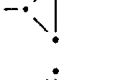
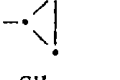
化合物号	R ₅	R ₃	R ₄	物理常数
4.11		-CH ₃		m. p. 64-68°C
4.12	CH ₃	-CH ₃		
4.13	CH ₃	-CH ₃		
4.14	CH ₃	-CH ₃		
4.15	C ₂ H ₅	-CH ₃		
4.16	CH ₃	-C ₂ H ₅		
4.17	C ₂ H ₅	-CH ₃		
4.18	C ₃ H ₇ (n)	-CH ₃		
4.19	CH ₃	-CH ₃		
4.20	C ₃ H ₇ -n	-CH ₃		

表 4 (续)

化合物号	R ₅	R ₃	R ₄	物理常数
4.21	CH ₃	-CH ₃		
4.22	C ₃ H ₇ (正)	-CH ₃		
4.23	CH ₃	-CH ₃		
4.24	CH ₃	-C ₂ H ₅		
4.25	CH ₃	-CH ₃		
4.26	C ₂ H ₅	-CH ₃		
4.27	CH ₃	-CH ₃		
4.28	CH ₃	-CH ₃		
4.29	CH ₃			m.p. 54-58°C
4.30	C ₃ H ₇ (正)	-CH ₃		

2. 通式 I 液体活性组分的配方实施例 (全部为重量百分比)

2.1 乳油	a)	b)	c)
表1 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 (36mol 环氧乙烷)	5%	-	-
三丁基苯酚聚乙二醇醚 (30mole 环氧乙烷)	-	12%	4%
环己酮	-	15%	20%
二甲苯混合物	65%	25	20

用水稀释该浓缩液可以得到任何所需浓度的乳剂。

2.2 溶液	a)	b)	c)	d)
表1 化合物	80%	10%	5%	95%
乙二醇单甲醚	20%	-	-	-
聚乙二醇(分子量400)	-	70%	-	-
N-甲基-2-吡咯烷酮	-	20	-	-
环氧化椰子油	-	-	1%	5%
石油馏分(沸程160-190 °C)-	-	-	94%	-

这些溶液适合于以微滴形式施用。

2.3 颗粒剂	a)	b)
表1 化合物	5%	10%
高岭土	94%	-
高度分散的硅酸	1%	-
硅酸铝铁载体(attapulgate)	-	90%

将活性组分溶解于二氯甲烷，再将此溶液喷到载体上，然后真空下蒸去溶剂。

2.4 粉剂	a)	b)
--------	----	----

表1 化合物	2%	5%
高度分散的硅酸	1%	5%
滑石	97%	-
高岭土	-	90%

通过密切混合载体与活性组分而得可施用的粉剂。

通过 I 的固体活性组分的配方实例 (全部为重量百分比)

2.5 可湿性粉剂	a)	b)	c)
表1 化合物	25%	50%	75%
木素磺酸钠	5%	5%	-
十二烷基硫酸钠	3%	-	5%
二异丁基萘磺酸钠	-	6%	10%
辛基酚聚乙二醇醚 (7-8mole 环氧乙烷)	-	2%	-
高度分散的硅酸	5%	10%	10%
高岭土	62%	27%	-

将活性组分与助剂充分混合并在合适的粉碎机中充分磨细此混合物，所得可湿性粉剂可用水稀释成所需浓度的悬浮剂。

2.6 可乳化浓缩物	a)
表1 化合物	10%
辛基酚聚乙二醇醚 (4-5mole 环氧乙烷)	3%
十二烷基硫酸钙	3%
蓖麻油聚乙二醇醚 (35mole 环氧乙烷)	40%
环己酮	34%
二甲苯混合物	50%

用水稀释此浓缩物可得到任何所需的乳剂。

	a)	b)
表1 化合物	5%	8%
滑石	95%	-
高岭土	-	92%

通过混合活性组分与载体并在合适的粉碎机中磨碎此混合物得到可直接使用的粉剂。

2.8 挤压粉剂

表1 化合物	10%
木质素磺酸钠	2%
羧甲基纤维素	1%
高岭土	87%

混合活性组分与助剂并磨细，接着用水弄湿此混合物，挤压并在气流中干燥。

2.9 涂层粒剂

表1 化合物	3%
聚乙二醇(分子量200)	3%
高岭土	94%

在混合器中将精细粉碎的活性组分均匀地涂在用聚乙二醇弄湿的高岭土上，得到非粉状的涂层粒剂。

2.10 浓悬浮剂

表1 化合物	40%
乙二醇	10%
壬基酚聚乙二醇醚 (15mole环氧乙烷)	6%
木素磺酸钠	10%

羧甲基纤维素	1%
37% 甲醛水溶液	0.2%
水乳剂形式的硅油	0.8%
水	32%

精细粉碎的活性组分与助剂充分混合，得到浓悬浮剂，此浓悬浮剂用水稀释可得任何所要浓度的悬浮剂。

3.生物实例 实施例3.1 对苹果枝上的苹果黑星病(*Venturia inaequalis*)的作用 残留保护作用

10-20cm 长新枝苹果插条用试验化合物的可湿性粉剂制成的喷雾混合物(活性成分0.006 %)喷雾。处理后的植物以真菌的分生孢子悬浮液感染24小时。在90-100% 相对湿度下这些植物被培育5 天并于20-24 °C下在室温中再放置10天。感染15天后评价斑点感染情况。

表1 化合物对黑星病呈现很好的活性(病害小于20%)。例如，化合物1.1, 1.6, 1.13, 1.14, 1.59, 1.66, 1.69, 1.84, 1.87, 1.94, 1.108, 1.126, 1.145, 1.158, 1.180, 1.200和1.236 减少黑星病病害到0-10%。另一方面，未处理而感染的对照植物，黑星病病害为100 %。

实施例3.2 对苹果的灰霉僵腐病的作用
残留的保护作用

通过滴加由试验化合物的可湿性粉剂制备的喷雾混合物(0.002 % 活性组份)于伤害位置来处理人为伤害的苹果。用该真菌的孢子悬浮液接种处理过的苹果并于高湿度和约20°C下培育一周。通过计算腐烂的位置并得出试验化合物的杀真菌活性来进行评价。

表1 所列化合物对灰霉僵腐病显示很好的活性(病害小于20%)。例如，化合物1.1, 1.6, 1.13, 1.14, 1.31, 1.33, 1.35, 1.48, 1.59, 1.66, 1.69, 1.84, 1.87, 1.94, 1.108, 1.126, 1.131, 1.145, 1.158, 1.180和1.236 减小灰霉僵腐病病害至0-10%。另一方面，未处理而感染

的对照植物灰霉僵腐病害为100 %。

实施例3.3 对大麦白粉病的作用

残留保护作用

向约8厘米高的大麦苗喷雾由试验化合物的可湿性粉剂制备的喷雾混合物(0.006%活性组分)。处理过的植物在3-4小时后喷真菌的分生孢子。感染后的大麦苗在约22℃的温室中放置10天后评价真菌病害。

表1所列化合物对白粉病显示很好的活性(病害小于20%)。例如,化合物1.1, 1.6, 1.13, 1.14, 1.35, 1.48, 1.59, 1.66, 1.69, 1.84, 1.87, 1.94, 1.108, 1.131, 1.158和1.236减小白粉病病害到0-10%。另一方面,未处理的和感染的对照植物,白粉病病害是100%。

实施例3.4 对小麦条纹病的作用

以真菌孢子悬浮液污染小麦粒并干燥。污染后的谷粒用由可湿性粉剂制备的试验化合物的悬浮液清洗(基于小麦粒的重量,活性组分为600ppm)。两天后将谷粒放到适宜的琼脂盘中,再过4天后评价谷粒周围真菌落的发展。基于菌落数目和大小来评价试验化合物的效果。表1所列化合物基本上防止了真菌病害(0-10%)。

实施例3.5 对黄瓜灰疽病的作用

向栽培两周的黄瓜苗喷以由试验化合物的可湿性粉剂制备的喷雾混合物(浓度为0.002%)。两天后,以真菌孢子悬浮液(1.5×10^5 孢子/毫升)感染黄瓜苗并于23℃和高湿度下孵化36小时,然后,在正常湿度和约22-23℃下继续孵化。感染后8天评价真菌病害。未处理和染病的对照植物,真菌病害为100%。

表1所列化合物显示很好的活性,抑制了病害的扩散。真菌病害减小到20%或更小。

实施例3.6

a)对黑尾叶蝉和稻褐飞虱(若虫)接触作用

用生长的稻苗进行此试验。为此，每盘移植4株约15厘米高(14-20天苗龄)的稻苗，每个盆的直径为5.5厘米。

这些稻苗在旋转台上被喷洒100ml含400ppm试验化合物的水乳剂。喷洒的涂层干后，每株植物繁殖20只三龄期试验生物的若虫。为了防止蝉逃走，用一个两端开口的玻璃圆筒罩在每株稻苗上，顶部用网封住。这些若虫呆在处理过的稻苗上6天直至成虫期。评价是基于植物繁殖后6天的百分死亡率。试验于约27°C和60%相对湿度下进行。这些稻苗每天光照16小时。

b)对稻褐飞虱的内吸作用(在水中)

将约10天龄(约10厘米高)的稻苗放在塑料杯中，杯中有150ml浓度为100ppm的试验化合物的水乳剂，用一个打孔的塑料盖盖好杯子。每株稻苗的根从一个洞插入塑料盖，一直伸进试验化合物的水乳液中。每株稻苗上繁殖20只 $N_2 - N_3$ 期的稻褐飞虱的若虫并罩一个塑料圆筒。试验于约26°C和60%相对湿度下进行，稻苗每天光照16小时。5天后与未处理对照组比较计算试验生物的死亡数。由此证明是否经根部吸收的试验化合物杀死了在稻苗顶部的试验生物。

表1所列化合物对在试验a)和b)中的水稻害虫均显示出显著的杀伤作用。致死率为80%或更大。用化合物1.1, 1.6, 1.14, 1.59, 1.66, 1.87, 1.94, 1.108和1.236所得的致死率几乎是100%(为98-100%)。