

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C07D277/30

C07D231/14

A01N 43/56 A01N 43/78

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 97118681.2

[45] 授权公告日 2001 年 6 月 13 日

[11] 授权公告号 CN 1067063C

[22] 申请日 1997.8.15 [24] 颁证日 2001.2.3

[21] 申请号 97118681.2

[30] 优先权

[32] 1996.8.15 [33] JP [31] 215724/1996

[32] 1997.3.13 [33] JP [31] 59106/1997

[73] 专利权人 三井东压化学株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 吉川幸宏 富谷完治 户村直文

胜田裕之 高桥完 稻见俊一

柳濑勇次 贵志淳郎 川岛秀雄

[56] 参考文献

EP - A - 545099 1993. 6. 9 A01N37/22

EP - A - 589301 1994. 3. 30 C07D277/56

审查员 周胡斌

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 周慧敏

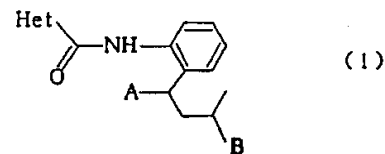
权利要求书 2 页 说明书 36 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 取代的羧酰苯胺衍生物和含其作为活性成分的植物疾病控制剂

[57] 摘要

本发明提供了取代羧酰苯胺衍生物,并由式(1)代表:

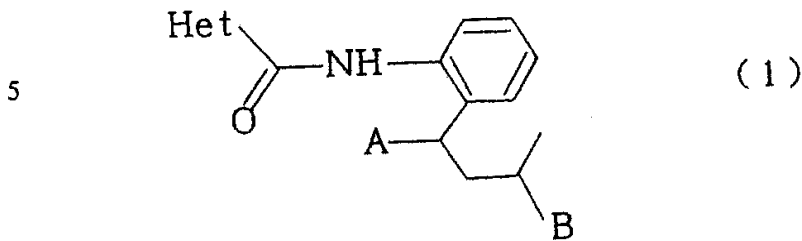
其中 A 是氢原子或甲基, B 是甲基或乙基, Het 是 1-甲基-3-取代的-4-吡啶基或 2-甲基-4-取代-5-三唑基,其表现出抗水稻花腐病(Botrytis cinerea),白粉病,稻瘟病(Pyricularia oryzae)和其它各种植物疾病的疾病控制效果,有优良的残留效果,对传统药品的抗性菌株也具有活性,尤其表现出在与现有技术相比较低剂量时,产生抗花腐病(Botrytis cinerea)的控制效果,对作物也是安全的,因此可用作植物疾病控制剂。



ISSN 1008-4274

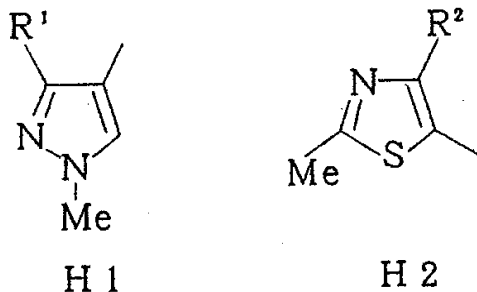
权 利 要 求 书

1) 式 1 代表的取代羧酰胺苯胺衍生物:



其中 A 是氢原子或甲基, B 是甲基或乙基, Het 是由 H1 和 H2 代表的杂环

10 基团:



15 其中 R¹ 是三氟甲基或二氟甲基, R² 是三氟甲基, 二氟甲基或甲基, 前提是排除 A 是甲基和 B 是乙基时的情况。

2) 根据权利要求 1 所述的取代的羧酰胺衍生物, 其中 Het 是 H1。

3) 根据权利要求 2 所述的取代的羧酰胺衍生物, 其中 A 和 B 是甲基, R¹ 是三
20 氟甲基。

4) 根据权利要求 1 所述的取代的羧酰胺衍生物, 其中 Het 是 H2。

5) 根据权利要求 4 所述的取代的羧酰胺衍生物, 其中 A 和 B 是甲基, R² 是
甲基。

6) 含根据权利要求 1 所述的取代羧酰胺苯胺衍生物作为活性组分的植物疾病
25 控制剂。

7) 含根据权利要求 2 所述的取代羧酰胺苯胺衍生物作为活性组分的植物疾病
控制剂。

8) 含根据权利要求 3 所述的取代羧酰胺苯胺衍生物作为活性组分的植物疾病
控制剂。

30 9) 含根据权利要求 4 所述的取代羧酰胺苯胺衍生物作为活性组分的植物疾病

控制剂。

10) 含根据权利要求 5 所述的取代羧酰苯胺衍生物作为活性组分的植物疾病控制剂。

5 11) 含权利要求 1 所述的取代羧酰苯胺衍生物作为活性组分的农业和园艺杀真菌剂。

12) 含权利要求 2 所述的取代羧酰苯胺衍生物作为活性组分的农业和园艺杀真菌剂。

13) 含权利要求 3 所述的取代羧酰苯胺衍生物作为活性组分的农业和园艺杀真菌剂。

10 14) 含权利要求 4 所述的取代羧酰苯胺衍生物作为活性组分的农业和园艺杀真菌剂。

15) 含权利要求 5 所述的取代羧酰苯胺衍生物作为活性组分的农业和园艺杀真菌剂。

取代的羧酰苯胺衍生物和含其作为
活性成分的植物疾病控制剂

5

本发明涉及新的取代的羧酰苯胺衍生物和含其作为活性成分的植物疾病控制剂。

近年来开发的有选择活性的植物疾病控制剂与传统上所用的无选择性的植物疾病控制剂不同，并可在低剂量呈现出稳定的效果。但是，植物疾病控制剂
10 具有导致抗性真菌并使功效降低的问题。

例如，苯并咪唑类杀真菌剂有广泛的杀真菌谱，并对灰霉也有优良的效果。但是，这样的杀真菌剂的效果由于抗性真菌的出现在七十年代导致了功效的剧大的下降。二羧酰亚胺类杀真菌剂作为苯并咪唑类杀真菌剂的取代物质引起了人们的关注。然而，八十年代又出现了抗二羧酰亚胺杀真菌剂的抗性真菌。结
15 果，控制灰霉的抗性真菌的对策在全世界成为严重的问题。

另一方面，吡咯类杀真剂有广泛的杀真菌谱，并且是一个在前所未有的低剂量时对各种农作物的白粉病和锈病以及苹果和梨的疮痂病具有功效的优良的杀菌剂。然而，对这些农药的抗性真菌近来出现了，并也导致了农药效果的急剧下降的问题。杀真菌剂的施用量也受到限制。

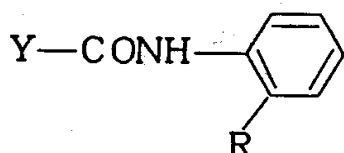
20 于是，杀真菌剂抗性真菌的出现成为选择性植物疾病控制剂的一个不可避免的问题，因此开发新的杀真菌剂是现在的一个急需的主题。

而且，植物常常受到各种疾病的感染。要控制的代表的疾病包括，例如稻的稻瘟病，稻枯斑丝核菌和其它疾病；黄瓜和草莓的灰霉，白粉病和其它疾病；以及对水果树的，黑斑病，疮痂病，锈病，白粉病和其它梨疾病；还有黑斑病
25 (*alternaria leaf spot*)，疮痂病，白粉病 (*podosphaera leucotricha*)
和其它苹果疾病。尽管这些疾病每年代代重复，用杀真菌剂单剂控制这些疾病通常也是很困难的。因此，近年来，有杀真菌活性的化合物在实际施用时常常以混合物使用。结果，尽管在混合物中每个杀真菌活性组分的量是少的，但要用的活性化合物的总量常常是相当的大。可以假设这样的情况，当开发了通过
30 单独使用甚至低剂量时有效的能够控制各种疾病的杀真菌剂，由于优良的效果

和对环境不利影响的降低其施用的领域将会很广。

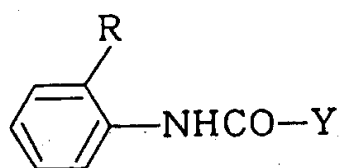
几种芳香羧酰苯胺衍生物已被公知有杀真菌活性。例如，欧洲专利 A-545099 近来公开了下式代表的羧酰苯胺衍生物对花腐病 (Botrytis cinerea) 有效果

5



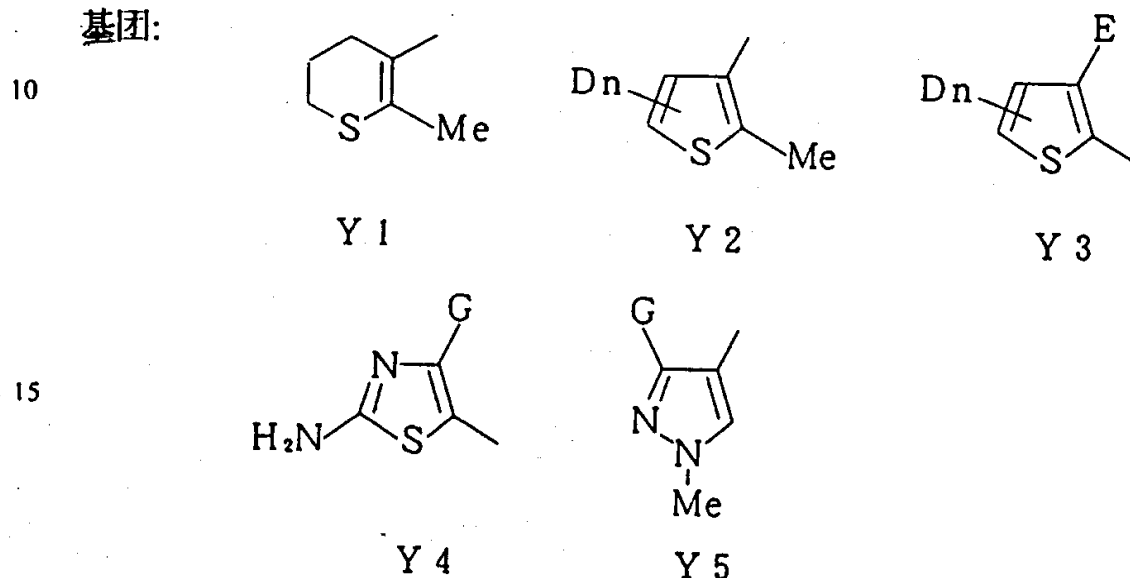
其中，R 是有 2 - 12 个碳原子并能被卤代的烷基、有 3 - 12 个碳原子并能被卤代的链烯基、有 3 - 6 个碳原子并能被卤代的炔基、有 2 - 12 个碳原子并能被卤代的烷氧基、有 3 - 12 个碳原子并能被卤代的链烯氧基、有 3 - 12 个碳原子并能被卤代的炔氧基、有 3 - 6 个碳原子并能被 1 - 4 个碳原子的烷基取代的环烷基、有 4 - 6 个碳原子并能被 1 - 4 个碳原子的烷基取代的环烯基、有 5 - 6 个碳原子并能被 1 - 4 个碳原子的烷基取代的环烷氧基、有 5 - 6 个碳原子并能被 1 - 4 个碳原子的烷基取代的环烯氧基、能被 1 - 4 个碳原子的烷基取代的苯基、1 - 4 个碳原子的烷氧基、1 - 4 个碳原子的烷硫基或卤素，Y 是在 2 位被卤素、甲基、三氟甲基、甲氧基、甲硫基、甲基亚磺酰基或甲基磺酰基取代的吡啶-3-基；在 2 位被甲基、三氟甲基、氯、溴或碘取代的苯基、2-甲基-5, 6-二氢吡喃-3-基、2-甲基-5, 6-二氢-1, 4-氧硫杂环己二烯-3-基、2-甲基-5, 6-二氢-1, 4-氧硫杂环己二烯-4-氧化物、2-甲基-5, 6-二氢-1, 4-氧硫杂环己二烯-3-基-4, 4-二氧化物；在 4 和 5 位被氢或甲基取代的 2-甲基咪喃-3-基；在 2 和 4 位被氢、甲基、氯或三氟甲基取代的噁唑-5-基；在 2 和 5 位由氢、甲基、氯或三氟甲基取代的噁唑-4-基；在 3 和 5 位被甲基、氯、三氟甲基取代的 1-甲基吡唑-4-基；在 2 和 4 位由氢、甲或氯取代的噁唑-5-基。

25 而且，欧洲专利 A-589301 公开了下式代表的羧酰苯胺衍生物对花腐病 (Botrytis cinerea) 具有功效；



30

其中 R 是有 3-12 个碳原子并能被部分或全部卤代的烷基、有 2-12 个碳原子的烷氧基、有 3-12 个碳原子的链烯基、有 3-12 个碳原子的链烯氧基、有 3-6 个碳原子的炔基、有 3-6 个碳原子的炔氧基、有 3-7 个碳原子并且可有一到三个具有 1-4 个碳原子的烷基的环烷基、有 4-7 个碳原子的环烯基、有 3-7 个碳原子的环烷氧基、有 4-7 个碳原子的环烯氧基、以及能带有一到五个卤素和/或一到三个下述基团的苯基：1-4 个碳原子的烷基、1-4 个碳原子的卤代烷基、1-4 个碳原子的烷氧基、1-4 个碳原子的卤代烷氧基、1-4 个碳原子的烷硫基和 1-4 个碳原子的卤代烷硫基；和 Y 是由下式 Y1 到 Y5 之一所代表的环状基团：



其中 D 是氢原子或有 1-4 个碳原子的烷基，E 是卤原子或有 1-4 个碳原子的烷基，G 是有 1-4 个碳原子的烷基或有 1-4 个碳原子的卤代烷基，n 是 1 或 2 的整数。

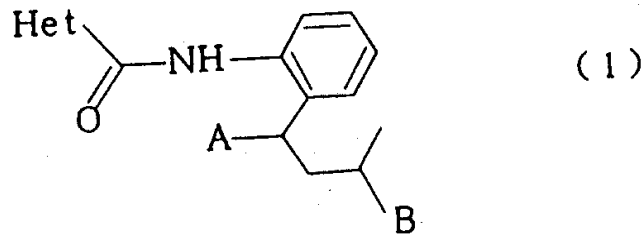
25 欧洲专利 A-545099 和 A-589301 包括了作为上位概念的很广范围的化合物。但是，实施例描述的化合物很有限。例如，在公报中所描述的羧酰苯胺化合物中，在实施例和表中具体描述的作为在苯胺环 2 位上的取代基的烷基被限制为有 3 - 7 个碳原子的直链烷基；异丙基，仲丁基，叔丁基，1 - 甲基丁基，1 - 甲基己基和 α 位有支链的其它烷基；异丁基，2 - 乙基丁基和 β 位有支链的其它烷基。根本未发现描述了 γ 位有支链的烷基。

30 本发明人测定了在这些公报中具体公开的化合物的有关的抗各种植物致病真菌的控制活性。结果，测定的化合物没有抗稻瘟病的控制效果。一些化合物没有抗白粉病和灰霉的功效。即使在化合物具有活性的情况下，效果也很低。

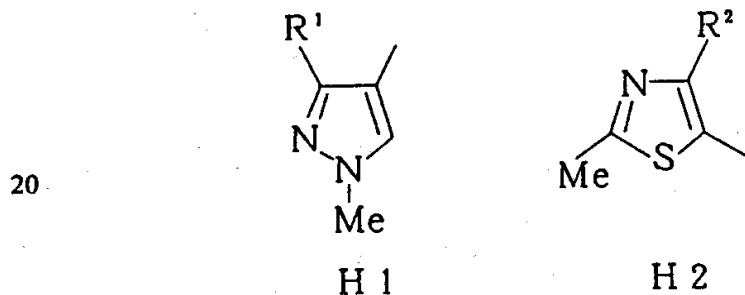
因此，本发明的目的是提供一种新的取代的羧酰苯胺衍生物，其有下列各种性质 1) 通过单剂发挥抗灰霉，白粉病，稻瘟病和其它各种疾病的控制效果， 2) 在低剂量时发挥功效， 3) 有优良的残留活性， 4) 对现存的杀菌剂有抗性的真菌也有效果，和 5) 对植物安全；还提供一种含所述衍生物作为活性组分的植物疾病控制剂；和用于制备所述衍生物的中间体。

本发明对各种羧酰苯胺衍生物的生理活性感兴趣，并且为了解决上述问题着手进行了研究。结果，他们发现其中 γ 位有支链的烷基位于苯胺环的 2 位上的一些新的羧酰苯胺有优良抗花腐病的控制效果和残留效果，并同时进一步呈现出抗白粉病，稻瘟病和其它各种疾病的优良效果。这样就完成了本发明。

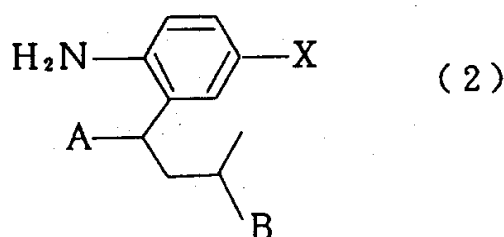
10 即，本发明的一个方面是式 (1) 代表的取代的羧酰苯胺，



15 其中 A 是氢原子或甲基， B 是甲基或乙基，但须排除 A 是甲基和 B 是乙基时的情况， Het 是下式 H1 或 H2 代表的杂环基团；

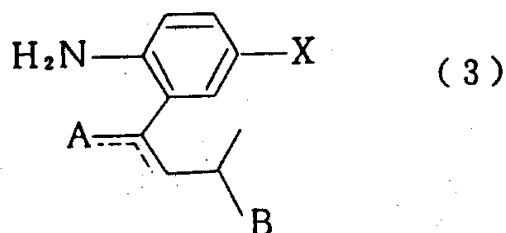


20 其中 R¹ 是三氟甲基或二氟甲基，和 R² 是三氟甲基，二氟甲基或甲基，但须排除 A 是甲基和 B 是乙基时的情况；含所述衍生物作为活性组分的植物疾病控制剂；用作所述羧酰苯胺衍生物制备的中间体，由下式 (2) 和 (3) 表示的取代的苯胺衍生物；



30

其中 A 是氢原子或甲基， B 是甲基或乙基， X 是氢原子或卤原子， 但须排除 A 是甲基和 B 是乙基时的情况；



其中 A 是氢原子或甲基， B 是甲基或乙基， X 是氢原子或卤原子， 虚线表示二者之一是双键， 但须排除 A 是甲基和 B 是乙基时的情况。

10 本发明的化合物特征在于将在 γ 位具有支链的烷基引入羧酰苯胺的苯胺环的 2 位。引入具体的基团是很重要的。本发明的化合物呈现出不能从上述公报的描述中引出的抗灰霉的控制效果和残留效果， 并且还发挥根本不能按常规预料的对白粉病， 稻瘟病和其它各种疾病的优良效果。

15 本发明中由式 I 代表的取代羧酰苯胺衍生物中， 位苯胺环 2 位的取代基具体是 3 - 甲基丁基， 1, 3 - 二甲基丁基， 3 - 甲基戊基和其它在 γ 位有支链的烷基基团。尤其优选 1, 3 二甲基丁基。

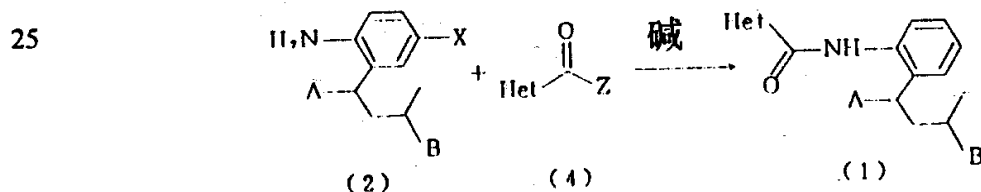
Het 代表的取代基具体是 1-甲基-3-三氟甲基-4-吡唑基、 1-甲基-3 二氟甲基-4-吡唑基、 2-甲基-4-三氟甲基-5-噁唑基、 2-甲基-4-二氟甲基-5-噁唑基和 2, 4-二甲基-5-噁唑基团。尤其优选的基团是 1-甲基-3-三氟甲基-4-吡唑基和 2, 4-二甲基-5-噁唑基团。

20 本发明中由式 I 代表的羧酰苯胺衍生物可由下述的方法 (a) 至 (d) 制备。

方法 a

按照反应式 (1) 所示的步骤， 在碱存在下将式 (2) 代表的取代的苯胺与式 (4) 代表的酰卤反应。

反应式(1)

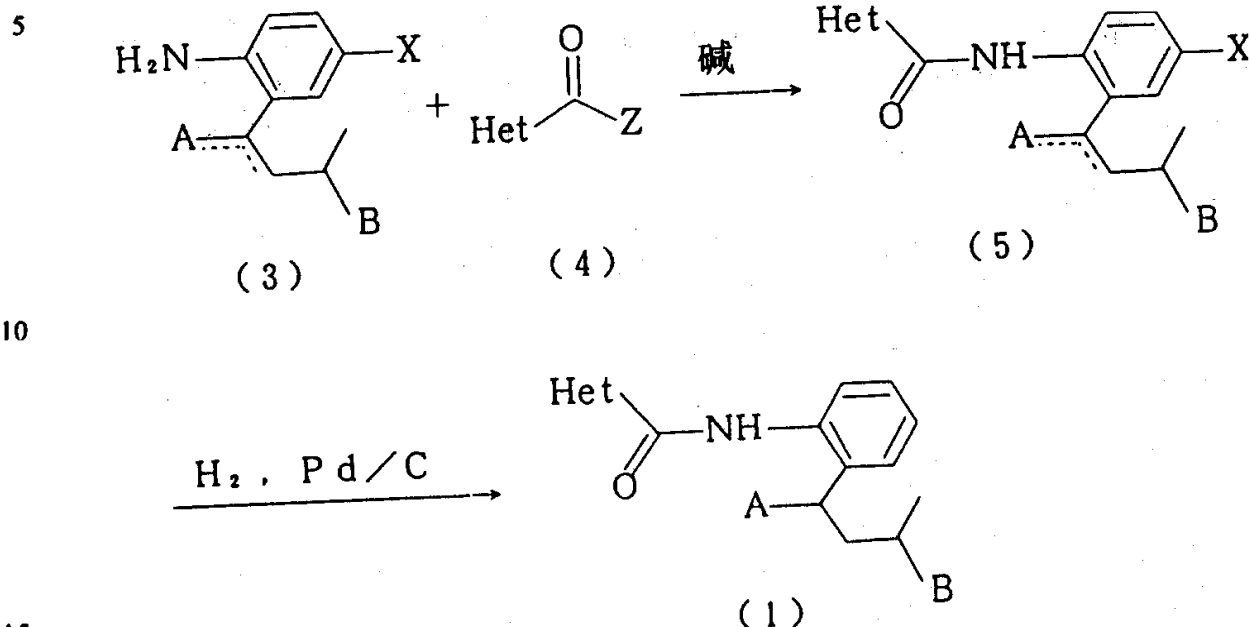


其中 A, B 和 Het 与上述相同， X 是氢原子， Z 是卤原子。

30 方法 b

按照反应式(2)所示的步骤,在碱存在下将式(3)代表的取代的苯胺与式(4)代表的酰卤反应,得到式(5)代表的取代的羧酰苯胺衍生物,接着在催化剂如Pd/碳存在下双键被催化还原原来制备衍生物(1)。

反应式(2)

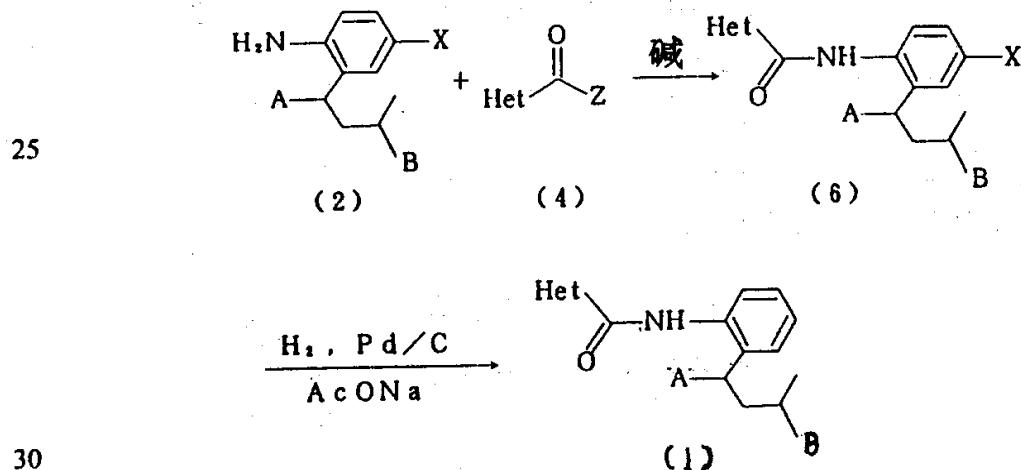


其中A, B, Het与上述相同, X是氢原子, Z是卤原子, 虚线表示任一个是双键。

方法c

按照反应式(3)所示的步骤,在碱存在下将式(2)代表的取代的苯胺与式(4)代表的碳酰卤反应,得到式(6)代表的取代的羧酰苯胺衍生物,接着在Pd/碳催化剂和乙酸钠存在下,在氢气氛中脱卤化制备衍生物(1)。

反应式(3)

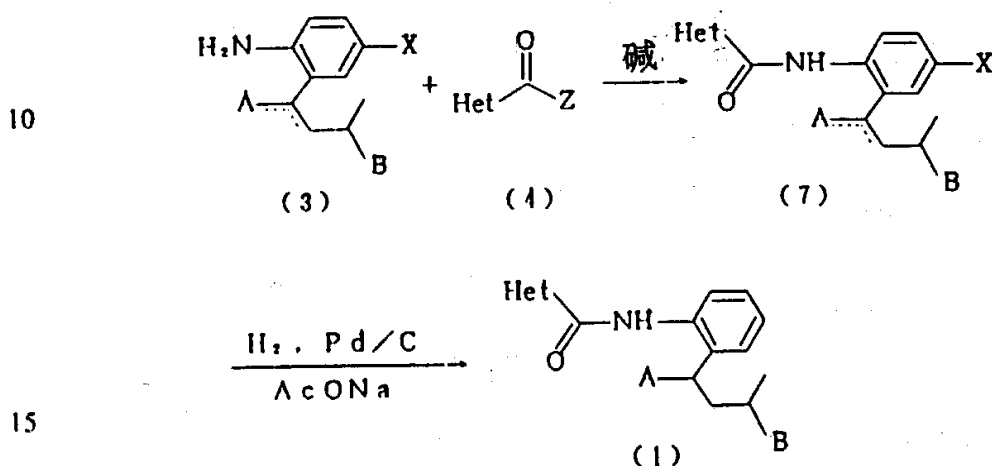


其中 Λ , B, Het 与上述相同, X 和 Z 是卤原子, 并可相同或不同。

方法 d

按照反应式 (4) 所示的步骤, 在碱存在下将式 (3) 代表的取代的苯胺与式 (4) 代表的酰卤反应, 得到式 (7) 代表的取代的羧酰苯胺衍生物, 接着与步骤 c 相似, 在 Pd/碳催化剂和乙酸钠存在下, 在氢气气氛中还原双键和脱卤化制备衍生物 (1)。

反应物式 (4)



其中 Λ , B, Het 与上述相同, X 和 Z 是卤原子, 并可相同或不同, 虚线表示任一个是双键。

20 下面, 将进一步详细描述这些反应。

由式 (4) 代表的酰卤中, Z 具体是氯, 溴或碘原子, 优选氯原子。

方法 (a) 至 (d) 中, 由式 (2) 或式 (3) 代表的取代苯胺与式 (4) 代表的酰卤的反应可在熔融状态或溶液中进行。

25 能用于本发明反应的溶剂在反应中是惰性的, 包括例如己烷、石油醚和其它脂族烃; 苯、甲苯、氯苯、茴香醚和其它芳香化合物; 二 烷、四氢呋喃、乙醚和其它醚类; 乙腈、丙腈和其它腈, 乙酸乙酯和其它酯; 二氯甲烷、氯仿、1, 2-二氯乙烷和其它卤代烃; 二甲基甲酰胺、二甲亚砜和其它质子惰性极性溶剂。也可使用这些溶剂的混合物。

30 可用于反应的碱包括例如氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钙和其它碱金属和碱土金属氢氧化物; 氧化钙、氧化镁和其它碱金属和碱土金属氧化物; 氢化钠、

氯化钙和其它碱金属和碱土金属氢化物; 氯化锂、氯化钠和其它碱金属氯化物; 碳酸钠、碳酸钾、碳酸钙、碳酸镁和其它碱金属和碱土金属碳酸盐; 碳酸氢钠、碳酸氢钾和其它碱金属和碱土金属碳酸氢盐; 甲基锂、丁基锂、苯基锂、氯化甲基镁和其它碱金属和碱土金属的金属烷基化物; 甲醇钠、乙醇钠、叔丁醇钾、二甲醇镁和其它碱金属和碱土金属的醇盐; 乙酸钠、乙酸钾、乙酸镁和其它碱金属和碱土金属的羧酸盐; 和三乙胺、吡啶、N, N二甲基苯胺、N-甲基哌啶、二甲基吡啶、4-甲氨基吡啶和其它各种有机碱。尤其优选三乙胺和吡啶。对于这些碱的量没有特别的限制。这些碱优选以比式 4 代表的酰氯过量 5-20mol% 来使用。

10 上面式 (2) 或 (3) 代表的取代苯胺常常以与式 (4) 代表的酰卤等摩尔量来使用。有时, 为了提高产率, 一种原料比另一种过量 1-20% (摩尔计)。反应温度常常为 -20-150 °C, 优选 0-40 °C。

对反应时间没有特别限制。反应时间常常是 0.5-5 小时。

对方法 b 中的还原方法没有特别限制。可通常采用一般的将双键还原为单键的方法 [例如, Shin Jikkenkagaku koza, Vol. 15, 氧化和还原, (II), Maruzen (1977)]。但是, 在工业中优选催化还原。可用的还原催化剂是常常用于催化还原的金属催化剂, 例如, 镍, 钨, 铂, 铑, 钨, 钴和铜。工业中优选采用钨催化剂。这些催化剂能以金属本身的状态使用。然而, 这些催化剂通常在载体, 如碳, 硫酸钡, 硅胶, 矾土和硅藻土表面上以载体上的状态使用。镍, 钴和铜也能以阮内催化剂的形式使用。可用于催化还原的 Pd/碳催化剂具有 3-20% 的 Pd 含量 (重量计), 并通常以 1 - 30 % (重量计) 的量用于制备式 (5) 代表的取代的羧酰苯胺衍生物。

对方法 (c) 至 (d) 的还原方法没有特别限制。可通常应用通过脱卤的还原方法, 例如, Shin Jikkenkagaku Koza, Vol, 15, 氧化和还原 (II), 1977。但工业中优选的方法是在碱存在下的催化还原和肼还原。可用的还原催化剂通常是与方法 b 的相同的金属催化剂。

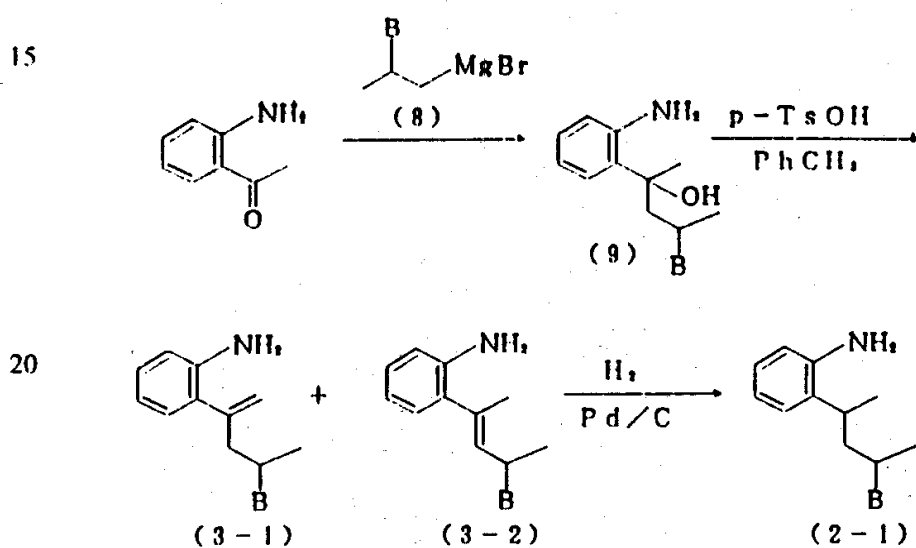
可用于还原的代表性的碱包括, 例如, 氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钙和其它碱金属和碱土金属氢氧化物; 氧化钙、氧化镁和其它碱金属和碱土金属氧化物; 氯化钠、氯化钙和其它碱金属和碱土金属氯化物; 碳酸钠、碳酸钾、碳酸钙、碳酸镁和其它碱金属和碱土金属碳酸盐; 碳酸氢钠、碳酸氢钾和其它碱

金属和碱土金属碳酸氢盐; 甲醇钠、乙醇钠、叔丁醇钾、二甲醇镁和其它碱金属和碱土金属的醇盐; 乙酸钠、乙酸钾、乙酸镁和其它碱金属和碱土金属的羧酸盐; 氨水; 和三乙胺、吡啶、N, N二甲基苯胺、N-甲基哌啶、二甲基吡啶, 4-甲氨基吡啶和其它各种有机碱。尤其优选乙酸钠、氨水和氢氧化钠。对这些碱的量没有特别限制。这些碱优选以比式(6)和式(7)代表的羧酐苯胺过量摩尔比 5 - 20 % (摩尔计) 的量使用。

下面, 将描述为本发明中间体并由式(2)和式(3)表示的取代苯胺衍生物的制备方法。但是, 对式(2)和式(3)代表的这些取代苯胺衍生物的制备方法没有特别限制。

10 当式(2)和式(3)中的 X 是氢原子, A 是甲基时, 取代苯胺衍生物可通过下面反应式(5)所示的方法制备。

反应式(5)



25

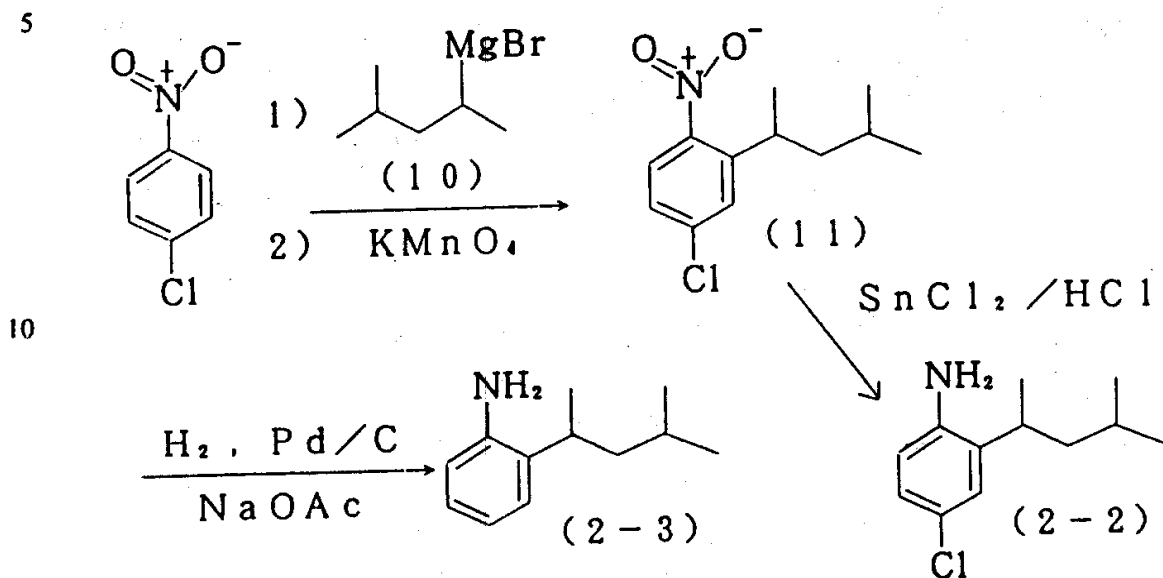
其中 B 与上述相同。

即, 将 2-氨基苯乙酮与式(8)的 Grignard 试剂反应, 得到式(9)的醇, 接着在存在催化量的对甲苯磺酸时在甲苯中共沸脱水得到式(3-1)和式(3-2)的烯烃。烯烃在 Pd/碳存在下, 被催化还原以制备式(2-1)代表的取代苯胺衍生物。

30

另一方面，当式(2)中X是氯原子，A和B是甲基，取代的苯胺衍生物可按G. Bartoli et al. [有机化学杂志, 45, 522(1980)]的方法制备，该方法由下面反应式(6)所示。

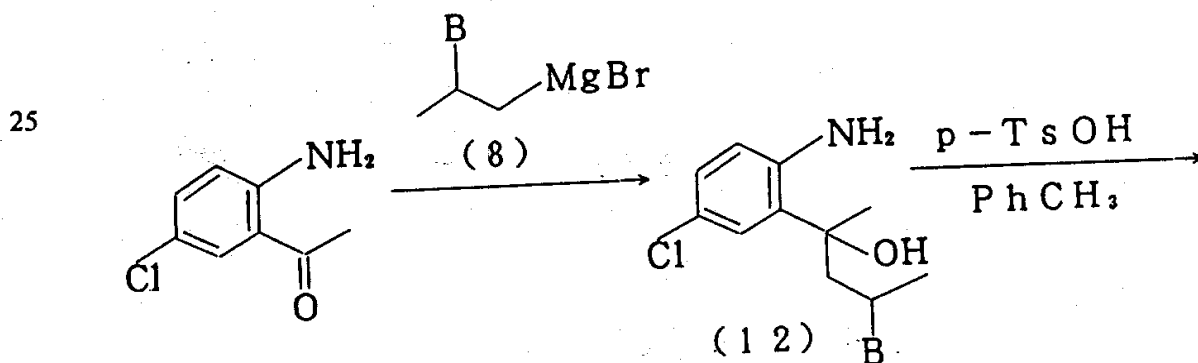
反应式(6)

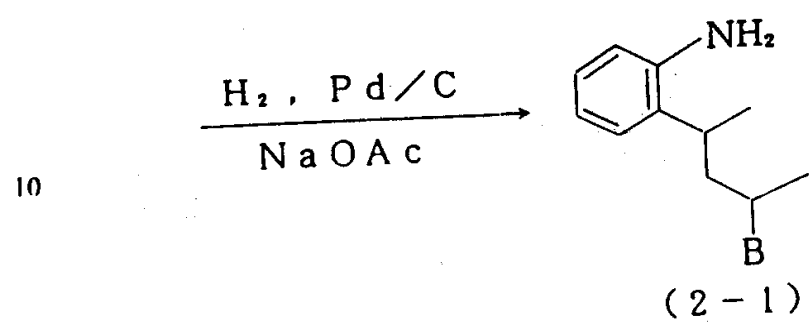
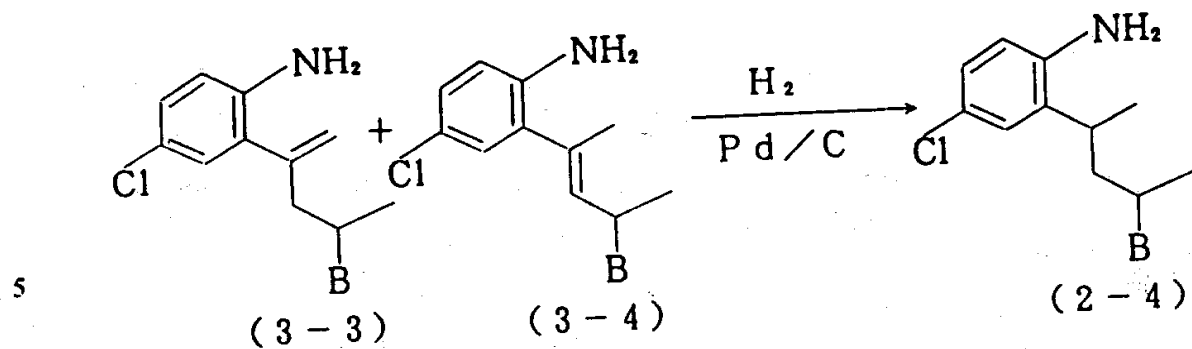


即，将对氯硝基苯与式(10)的格利雅试剂反应，接着用高锰酸钾氧化得到式(11)的硝基化合物。硝基化合物用氯化亚锡和盐酸还原，制备式(2-2)代表的取代的苯胺衍生物。在Pd/碳和乙酸钠存在下，催化还原式(11)的硝基化合物以制备式2-3代表的取代的苯胺衍生物。

20 而且，当式(3)中X是氯原子，A是甲基时，取代的苯胺衍生物可按下面反应式(7)所示方法制备。

反应式(7)



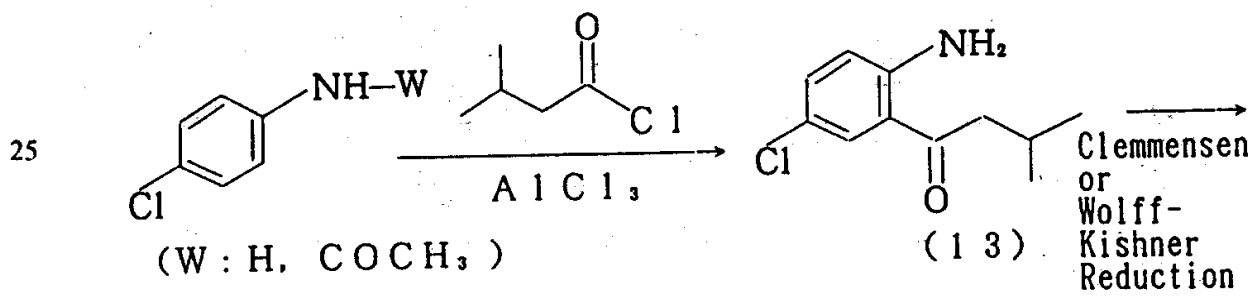


其中 B 与上述相同。

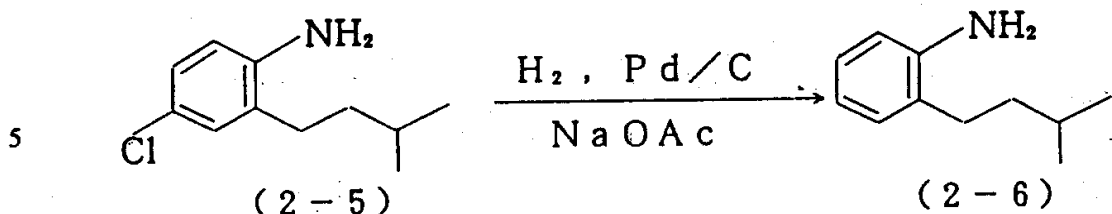
15 即，将 2-氨基-5-氯苯乙酮与式(8)的格利雅试剂反应，得到式(12)的醇。在存在催化量的对甲苯磺酸时，将醇在甲苯中共沸脱水得到式(3-3)和式(3-4)的烯烃。将烯烃中仅有的双键在 Pd/碳存在下催化还原成式(2-4)的取代苯胺衍生物，其进一步在碱如乙酸钠存在下被催化还原以制备式(2-1)代表的取代的苯胺衍生物。

20 而且，当式(2)中 A 是氢原子，B 是甲基，X 是氢原子或氯原子时，取代的苯胺衍生物可按下面反应式(8)所示的方法制备。

反应式(8)



30

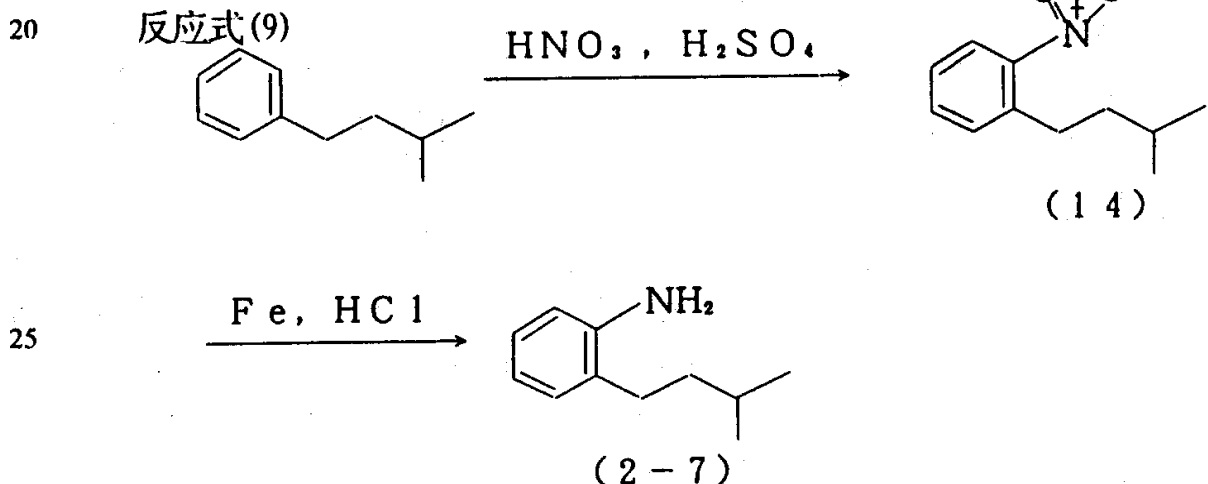


其中 W 是氢原子或乙酰基。

10 即，将它的 4 - 氯苯胺或 N - 乙酰衍生物在催化剂如氯化铝存在下，使用 3 - 甲基丁酰氯进行弗瑞德-克来福酰化反应，得到式 (13) 的酰化的化合物。接着，酰化物的羰基通过克莱门逊还原或 Woff-Kischner 还原 [例如，Shin Jikkenkagaku Koza, Vol 15, 氧化和还原(II), Maruzen(1977)] 得到式 (2 - 5) 的取代的苯胺衍生物，其进一步在 Pd/碳和乙酸钠催化剂存在下被催化

15 还原成式 (2 - 6) 代表的取代的苯胺衍生物。

还有，当式 (2) 中 A 是氢原子，B 是甲基，X 是氢原子时，上面式 (2 - 7) 代表的取代苯胺衍生物也可通过在浓硝酸和浓硫酸混合物中硝化 (3 - 甲基丁基) 苯得到式 (14) 的硝基化合物，接着用铁在浓盐酸中还原硝基化合物，如下面反应式 (9) 所示。



本发明式 1 代表的化合物和含有其作为活性成分的植物疾病控制剂对下述疾病通常显示出优良活性：稻的稻瘟病 (*Pyricularia oryzae*)，葫芦的白粉病

30 (*Sphaerotheca fuliginea*)，菜豆，黄瓜，西红柿，草莓，葡萄，土豆，

大豆, 洋白菜, 茄子和莴苣的花腐病 (Botrytis cinerea)。而且, 化合物和植物疾病控制剂对下述疾病呈现活性: 稻的稻枯斑丝核菌 (Rhizoctonia solani), 小麦的白粉病 (Erysiphe graminis f. sp. hordei; f. sp. tritici) 和条锈病 (Puccinia striiformis P. graminis; P. recondita: P. hordei), 5 葡萄的锈病 (Phakopsora ampelopsidis), 苹果的黑星病 (Venturia inaequalis), 黑斑病 (Alternaria mali), 锈病 (Gymnosporangium yamadae) 和 blossom blight (Sclerotinia mali), 梨的黑斑病 (Alternaria kikuchiana), 黑星病 (Venturia nashicola) 和锈病 (Gymnosporangium haraeum), 桃的褐腐病 (Sclerotinia cinerea), 葱锈病 (Puccinia allii), 10 草莓的白粉病 (Sphaerotheca humuli), 菜豆, 黄瓜, 西红柿, 草莓, 葡萄, 土豆, 大豆, 洋白菜, 茄子和莴苣的菌核病 (Sclerotinia sclerotiorum)。即, 本发明的式(1)代表的取代羧酰苯胺对葡萄孢菌属, 核盘菌属, Rhizoctonia, 柄锈菌属, 胶锈菌属, Pyricularia, 单囊壳菌属, 链格孢属和黑星菌属显示出功效。

15 用本发明的式 1 的化合物和含相同成分作为活性成分的植物疾病控制剂可能有效的其它疾病包括稻的稻胡麻斑病 (Cochliobolus miyabeanus) 和稻恶苗病 (Gibberella fujikuroi), 谷物类的叶条纹病 (Pyrenophora graminea), 网斑病 (Pyrenophora teres), 玉蜀黍赤霉 (Gibberella zeae), 核瑚菌 (Typhula sp.; Micronectriella nivalis), 散黑穗病 20 (Ustilago tritici; U. nuda), 眼斑病 (Pseudocercospora herpotrichoides), 黑麦喙孢 (Rhynchosporium secalis), 叶斑枯病 (Septoria tritici) 和 glume blotch (Leptosphaeria nodorum), 葡萄的白粉病 (Uncinula necator), 炭疽病 (Elsinoe ampelina) 和成熟腐烂病 (Glomerella cingulata), 柑桔沙皮病 (Diporthe citri), 苹果白粉 25 病 (Podosphaera leucotricha) 和溃疡病 (Valsa mali), 梨的梨生囊孢壳 (Physalospora piricola), 桃疮痂病 (Cladosporium carpophilum) 和拟茎点霉属 (Phomopsis sp.), 柿子的炭疽病 (Gloeosporium kaki), 角斑病 (Cercospora kaki; Mycosphaerella nawae) 和白粉病 (Phyllactinia kakikora), 葫芦的炭疽病 (Colletotrichum lagenarium) 和甜瓜球腔菌 30 (Mycosphaerella melonis), 西红柿的早疫病 (Alternaria solani) 和

叶霉病 (Cladosporium fulvam) , 茄子的白粉病 (Erysiphe cichoracearum) , 芸苔的黑斑病 (Alternaria japonica) 和白斑病 (Cercospora barassicae) , 葱黑斑病 (Alternaria porri) , 大豆的紫斑病 (Cercospora kikuchii) , sphaceloma scab (Elsinoe glycines)
5 和 pod and stem blight (Diaporthe phaseololum) , 菜豆的炭疽病 (Colletotrichum lindemuthianum) , 花生叶斑病 (Mycosphaerella personatum) 和落花生尾孢 (Cercospora arachidicola) , 豌豆白粉病 (Erysiphepisi) , 土豆的早疫病 (Alternaria solani) 和黑痣病 (Rhizoctonia solani) , 茶的 net blister blight (Exobasidium
10 reticulatum) , white scab (Elsinoe leucospila) 和炭疽病 (colletotrichum theae-sinensis) , 西红柿的褐斑病 (Alternaria longipes) , 白粉病 (Erysiphe cichoracearum) 和炭疽病 (Colletotrichum tabacum) , 甜菜褐斑病 (Cercospora beticola) , 玫瑰黑斑病 (Diplocarpon rosae) 和白粉病 (Sphaerotheca pannosa) , 菊花叶斑枯病 (Septoria chrysanthemi-indici) 和锈病 (Puccinia horiana) , 大白菜的白斑病 (Cercospora brassicae) , 胡萝卜大斑病 (Alternaria dauci) .

当本发明式 1 代表的化合物用作植物疾病控制剂时, 未加工的工业产品可用来处理植物。但是, 工业产品可与惰性液体或固体载体混合, 以粉剂, 可湿性粉剂, 可流动制剂, 浓乳剂, 颗粒剂和其它常用的制剂形式作使用。另外,
20 必要时可采用助剂。

本文称作载体的术语指合成或天然的无机或有机物质, 其为了帮助活性成分到达作用部位和便于活性成分贮藏, 运输和使用而被制备。可使用固体或液体载体, 只要该载体通常用于农业和园艺化学。对载体没有特殊的限制。

可用的固体载体的实例包括, 例如, 蒙脱石, 高岭土和其它种类的粘土, 硅藻土, 粘土, 滑石粉, 蛭石, 石膏, 碳酸钙, 硅胶, 硫酸铵和其它无机物质;
25 和大豆粉, 木屑, 小麦粉和其它植物有机物质和尿素。

液体载体的代表包括, 例如, 甲苯, 二甲苯, 异丙基苯和其它芳烃; 煤油, 矿物油和其它链烷烃; 丙酮, 甲乙酮和其它酮; 二 烷, 二甘醇二甲基醚和其它醚; 甲醇, 乙醇, 丙醇, 乙二醇和其它醇; 二甲基甲酰胺, 二甲亚砷和其它
30 质子惰性极性溶剂和水。

而且，为提高本发明化合物的活性，下面的助剂按照制剂和施用地点的不同也可单独使用或混用。

可加入的助剂是通常用于农业和园艺化学的表面活性剂；粘合剂如木素磺酸，藻酸，聚乙烯醇，阿拉伯树胶和 CMC-Na；稳定剂如酚类化合物，硫醇化合物，高级脂肪酸酯和其它抗氧化剂；磷酸盐作为 pH 控制剂；还有光稳定剂。如需要，这些助剂可单独或混合使用。而且，为了控制植物免于细菌和真菌的侵害，也可加入杀菌剂或工业杀真菌剂。

下面将详细描述助剂。

能用于乳化，分散，铺展，湿润，粘合和稳定的典型的助剂包括木素磺酸盐，烷基苯磺酸盐，烷基硫酸酯盐，聚氧化烯烷基硫酸盐，聚氧化烯烷基磷酸盐和其它阴离子表面活性剂；聚氧化烯烷基醚，聚氧化烯烷基芳基醚，聚氧化烯烷基胺，聚氧化烯烷基酰胺，聚氧化烯烷基硫醚，脂肪酸聚氧化烯酯，脂肪酸甘油酯，脂肪酸脱水山梨糖酯，脂肪酸聚氧化烯脱水山梨糖酯，聚氧丙烯聚氧乙

烯嵌段共聚物，和其它非离子表面活性剂；硬脂酸钙，蜡和其它润滑剂；异丙基磷酸氢盐或其它稳定剂；还有其它材料如甲基纤维素，羧甲基纤维素，酪蛋白和阿拉伯树胶。然而，对助剂没有特殊的限制。

本发明中植物疾病控制剂中式 1 代表的化合物的量根据制剂类型不同而不同，常常粉剂为 0.05-20wt%，可湿性粉剂为 0.1-80wt%，颗粒剂为 0.1-20 wt%，浓乳剂为 1-50 wt%，悬浮剂为 1-50 wt%，干悬浮剂为 1-80 wt%，优选粉剂为 0.5-5 wt%，可湿性粉剂为 5-80wt%，颗粒剂为 0.5-8 wt%，浓乳剂为 5-20wt%，悬浮剂为 5-50wt%，干悬浮剂为 5-50wt%。

助剂含量是 0 - 80%，载体含量是从 100wt%中减去活性成分和助剂的量。本发明的植物疾病控制剂的施用方法包括种子消毒和叶面施用。用本领域技术人员通常采用的任何方法能得到满意的效果。施用试剂的量和浓度随靶作物，靶疾病，疾病发展的水平，化合物的制剂，施用方法和各种环境条件不同而不同。当喷雾时，合适的活性组分的量是 50 - 1000g/ha，优选 100 - 500g/ha，当用水稀释后，喷雾可湿性粉剂，悬浮剂或浓乳剂时，合适的稀释倍数是 200 - 20000 倍，优选 1000 - 5000 倍。

本发明的植物疾病控制剂当然可与其它杀真菌剂，杀虫剂，除草剂，植物生长调节剂和其它农药，土壤调节剂或具有肥料效果的物质混用，另外，其也

能与这些化合物以一种剂型施用。

杀真菌剂包括例如，三唑酮，已唑醇，咪鲜安，氟菌唑和其它吡咯类杀菌剂；甲霜灵，恶霜灵和其它酰丙氨酸类杀真菌剂；甲基硫菌灵，苯菌灵和其它苯并咪唑类杀真菌剂；代森锰锌和其它二硫代氨基甲酸盐类杀菌剂；百菌清和
5 硫黄。

可用的杀虫剂包括例如，fenitrothion，二嗪磷，哒嗪硫磷，chlorpyrifos，氨基丙氟灵，稻丰散，乐果，methyl thiometon，丙硫磷，敌敌畏，p-acephate，蔬果磷，苯硫磷和其它有机磷酸酯类杀虫剂；甲萘威，速灭威，仲丁威，抗蚜威，丁硫克百威，灭多威，和其它碳酸酯类杀虫剂；
10 菊酯，氯菊酯，氰戊菊酯和其它菊酯类杀虫剂。然而，对这些农药没有特殊限制。

实施例

下面将通过实施例进一步详细描述本发明化合物。

实施例 1

15 N-[2-(1, 3-二甲基丁基)苯基]-2, 4-二甲基噻唑-5-羧酰胺(化合物 7)的制备

(1) 方法 a: 直接法

室温搅拌下将 0.47g (2.7mmol) 的 2, 4-二甲基噻唑-5-酰氯滴加到含 0.43g (2.45mmol) 2-(1, 3-二甲基丁基)苯胺的 2ml 吡啶溶液中。

20 搅拌 1 小时后，反应混合物倒入 5% 盐酸水溶液中并用乙酸乙酯萃取。有机层依次用饱和碳酸氢钠水溶液和饱和氯化钠水溶液洗涤，并用无水硫酸钠干燥。减压蒸去溶剂后，残余物用硅胶柱层析纯化，使用混合物正己烷/乙酸乙酯=1:1 作为洗脱剂，从己烷结晶得到无色结晶终产物 0.58g。产率 75%。熔点 130.5 °C (分解)。

25

¹NMR (270MHz, CDCl₃, δ ppm): 0.86 (6H, d, J=4.4Hz), 1.23 (3H, d, J=6.6Hz), 1.40-1.53 (3H, m), 2.72 (3H, s), 2.73 (3H, s), 2.96 (1H, m), 7.21-7.30 (4H, m), 7.70 (1H, brs)

30 实施例 2

N-[2-(1, 3-二甲基丁基)苯基]-3-三氟甲基-1-甲基吡唑-4-羧酰胺 (化合物 1) 的制备

(1) 方法 (a): 直接法

室温搅拌下将 0.28g (1.32mmol) 的 3-三氟甲基-1-甲基-4-吡唑酰氯滴加到含 0.23g (1.30mmol) 2-(1, 3-二甲基丁基) 苯胺的 2ml 吡啶溶液中。

搅拌 1 小时后, 将反应混合物倒入 5% 盐酸水溶液中, 并用乙酸乙酯萃取。有机层依次用饱和碳酸氢钠水溶液和饱和氯化钠水溶液洗涤, 用无水硫酸钠干燥。减压蒸去溶剂后, 残余物用硅胶柱层析纯化, 使用混合物正己烷/乙酸乙酯=1:1 作为洗脱剂, 从已烷结晶由此得到的所需产物为 0.32g。产率 73%。产物为无色结晶, 熔点为 111-113 °C (分解)。

^1NMR (270MHz, CDCl_3 , δ ppm): 0.82 (6H, d, $J=4.9\text{Hz}$), 1.18 (3H, d, $J=6.6\text{Hz}$), 1.40-1.59 (3H, m), 2.96 (1H, sext, $J=6.6\text{Hz}$), 3.99 (3H, s), 7.20-7.31 (3H, m), 7.57 (1H, brs), 7.64-7.68 (1H, m), 8.04 (1H, s)

(2) 方法 (b)

N-[2-(4-甲基-1-戊烯-2-基)苯基]-3-三氟甲基-1-甲基吡唑-4-羧酰胺和 N-[2-(1, 3-二甲基-1-丁烯基)苯基]-3-三氟甲基-1-甲基吡唑-4-羧酰胺混合物的制备和催化还原。

按实施例 2 (1) 所述相同的步骤进行, 除了用 1:1 的 2-(4-甲基-1-戊烯-2-基) 苯胺和 2-(1, 3-二甲基-1-丁烯基) 苯胺的混合物代替 2-(1, 3-二甲基丁基) 苯胺。得到 N-[2-(4-甲基-1-戊烯-2-基)苯基]-3-三氟甲基-1-甲基吡唑-4-羧酰胺和 N-[2-(1, 3-二甲基-1-丁烯基)苯基]-3-三氟甲基-1-甲基吡唑-4-羧酰胺的混合物的黄色结晶。产率 68%。熔点 66-74 °C。

^1NMR (270MHz, CDCl_3 , δ ppm): 0.86-1.01 (6H, m), 1.58-1.67 (0.5H, m), 1.93 (1.5H, s), 2.20 (1H, d, $J=7.3\text{Hz}$), 2.62-2.76 (0.5H, m), 3.99 (3H, s), 5.09 (0.5H, d, $J=1.5\text{Hz}$), 5.28 (0.5H, d, $J=8.1\text{Hz}$), 5.34 (0.5H, s), 7.11-7.13 (2H, m), 7.24-7.33 (1H, m), 7.91-8.02 (2H,

m), 8.23-8.29 (1H, m)

将 5%Pd/碳催化剂 (50%wet) 加入到由此获得的混合物中, 并在室温下, 在氢气气氛中搅拌 3 小时。得到 N-[2-(1, 3-二甲基丁基) 苯基]-3-三氟甲基-1-甲基吡唑-4-羧酰胺的无色结晶。产率 70%。

(3) 方法 (c)

N-[4-氯-2-(1, 3-二甲基丁基) 苯基]-3-三氟甲基-1-甲基吡唑-4-羧酰胺的制备和脱氯。

室温搅拌下将 0.35g (1.63mmol) 的 3-三氟甲基-1-甲基吡唑-4-酰氯滴加到含 0.33g (1.55mmol) 4-氯-2-(1, 3-二甲基丁基) 苯胺的 3ml 吡啶溶液中。

搅拌 1 小时后, 反应混合物倒入 5% 盐酸水溶液中并用乙酸乙酯萃取。有机层依次用 5% 盐酸水溶液, 饱和碳酸氢钠水溶液和饱和氯化钠水溶液洗涤, 用无水硫酸钠干燥。减压蒸去溶剂, 残余物用硅胶柱层析纯化, 用混合物正己烷/乙酸乙酯=1:1 作为洗脱剂, 从己烷结晶得到 N-[4-氯-2-(1, 3-二甲基丁基) 苯基]-3-三氟甲基-1-甲基吡唑-4-羧酰胺的无色结晶 0.41g。产率 68%。熔点 155.8-156.9 °C。

¹H NMR (270MHz, CDCl₃, δ ppm): 0.82-0.84 (6H, m), 1.17 (3H, d, J=6.6),
1.40-1.57 (3H, m), 2.94 (1H, sext, J=6.6Hz), 4.00 (3H, s),
7.18-7.26 (2H, m),
7.52 (1H, brs), 7.67 (1H, d, J=8.1Hz), 8.02 (1H, s)

在将由此获得的氯代化合物溶解在 20ml 乙醇后, 加入 0.2g 5%Pd/碳催化剂 (50%wet) 和 0.3g 乙酸钠, 并在氢气气氛中, 室温下搅拌 3 小时。过滤反应混合物去除 Pd/碳催化剂, 从滤液中减压蒸去溶剂, 残余物与饱和碳酸氢钠水溶液混合, 并用乙酸乙酯萃取。有机层用饱和氯化钠水溶液洗涤, 用无水硫酸钠干燥。减压蒸去溶剂, 得到褐色油状所需产物, 产率 79%。

实施例 3

N-[2-(1, 3-二甲基丁基) 苯基]-3-二氟甲基-1-甲基吡唑-4-羧酰胺 (化

合物 2) 的制备

(1) 步骤(a): 直接法

通过进行与实施例 2(1) 描述的相同的步骤, 得到标题化合物, 除了用 3-二氟甲基-1-甲基吡唑-4-酰氯代替 3-三氟甲基-1-甲基吡唑-4-酰氯, 熔点
5 106-108 °C.

^1NMR (270MHz, CDCl_3 , δ ppm): 0.81 (6H, d, $J=5.9\text{Hz}$), 1.16 (3H, d, $J=6.6\text{Hz}$),

1.39-1.61 (3H, m), 3.01-3.09 (1H, m), 3.92 (3H, s), 6.89 (1H, t, $J=54.2\text{Hz}$),

7.19-7.31 (3H, m), 7.66-7.70 (1H, m), 7.96 (1H, brs), 8.00 (1H, s)

实施例 4

15 N-[2-(3-甲基戊基) 苯基]-3-三氟甲基-1-甲基吡唑-4-羧酰胺 (化合物 3) 的制备

(1) 方法(a): 直接法

通过进行与实施例 2(1) 描述的相同的步骤, 得到标题化合物, 除了用 2-(3-甲基戊基) 苯胺代替 2-(1, 3-二甲丁基) 苯胺, 熔点 166-167 °C.

20

^1NMR (270MHz, CDCl_3 , δ ppm): 0.85 (3H, t, $J=7.3\text{Hz}$), 0.90 (3H, d, $J=7.3\text{Hz}$),

1.12-1.25 (1H, m), 1.32-1.43 (3H, m), 1.55-1.64 (1H, m), 2.53-2.63 (2H, m),

25 3.98 (3H, s), 7.13-7.26 (3H, m), 7.60 (1H, brs), 7.82 (1H, d, $J=7.8$), 8.03 (1H, s)

(2) 方法(c)

30 N-[4-氯-2-(3-二甲基戊基) 苯基]-3-三氟甲基-1-甲基吡唑-4-羧酰胺的制备和脱氯

通过进行与实施例 2 (3) 方法 c 相同的步骤制备 N-[4-氯-2-(3-甲基戊基)苯基]-3-三氟甲基-1-甲基吡唑-4-羧酰胺, 除了 4-氯-2-(3-甲基戊基)苯胺代替 4-氯-2-(1, 3-二甲基丁基)苯胺。熔点为 106 — 107 °C。

5 ^1NMR (270MHz, CDCl_3 , δ ppm): 0.89 (3H, t, $J=7.3\text{Hz}$), 0.91 (3H, d, $J=7.3\text{Hz}$),
1.16-1.21 (1H, m), 1.33-1.39 (3H, m), 1.52-1.59 (1H, m), 2.51-
2.56 (2H, m),
4.00 (3H, s), 7.18-7.22 (2H, m), 7.55 (1H, brs), 7.81 (1H, d,
10 $J=8.1$), 8.05 (1H, s)

在 5%Pd/碳催化剂和乙酸钠存在下, 通过进行与实施例 2 (3) 方法 c 中描述的相同的步骤, 催化还原由此得到的氯代化合物, 以制备 N-[2-(3-甲基戊基)苯基]-3-三氟甲基-1-甲基吡唑-4-羧酰胺。熔点 166-168 °C。

15 实施例 5

N-[2-(1, 3-二甲基丁基)苯基]-2-甲基-4-三氟甲基噁唑-5-羧酰胺 (化合物 5) 的制备

(1) 方法 a: 直接法

通过进行与实施例 1 描述的相同的步骤, 制备标题化合物的黄色油状物,
20 除了用 2-甲基-4-三氟甲基噁唑-5-酰氯代替 2, 4-二甲基噁唑-5-酰氯。

^1NMR (270MHz, CDCl_3 , δ ppm): 0.83 (6H, d, $J=5.9\text{Hz}$), 1.18 (3H, d, $J=7.3\text{Hz}$),
1.40-1.58 (3H, m), 2.77 (3H, s), 2.91 (1H, m), 7.23-7.32 (3H,
25 m), 7.62 (1H, s),
7.67 (1H, m)

实施例 6

N-[2-(1, 3-二甲基丁基)苯基]-2-甲基-4-二氟甲基噁唑-5-羧酰胺 (化合物 6) 的制备
30

(1) 方法(a): 直接法

通过进行与实施例 1 描述的相同的步骤, 制备标题化合物的黄色油状物, 除了用 2-甲基-4-二氟甲基噻唑-5-酰氯代替 2, 4-二甲基噻唑-5-酰氯。

5 ^1NMR (270MHz, CDCl_3 , δ ppm): 0.83 (6H, d, $J=5.9\text{Hz}$), 1.19 (3H, d, $J=6.6\text{Hz}$),
1.40-1.59 (3H, m), 2.77 (3H, s), 2.94-3.01 (1H, m), 7.03-
7.43 (4H, m),
7.67-7.72 (2H, m)

10

实施例 7

N-[2-(3-甲基丁基) 苯基]-3-三氟甲基-1-甲基吡唑-4-羧酰胺 (化合物 4) 的制备

(1) 方法(a): 直接法

15 通过进行与实施例 2 (1) 中描述的相同的步骤, 制备标题化合物的淡黄色油状物, 除了用 2-(3-甲基丁基) 苯胺代替 2-(1, 3-二甲丁基) 苯胺, 产率 88%, 熔点 128-129 $^{\circ}\text{C}$ 。

20 ^1NMR (270MHz, CDCl_3 , δ ppm): 0.92 (6H, d, $J=6.6\text{Hz}$), 1.42-1.48 (2H, m),
1.55-1.64 (1H, m), 2.56-2.62 (2H, m), 3.99 (3H, s), 7.16-
7.27 (3H, m), 7.60 (1H, brs),
7.83 (1H, d, $J=8.1\text{Hz}$), 8.04 (1H, s)

25 取代苯胺中间体的制备方法将在下面详述。

实施例 8

2-(1, 3-二甲丁基) 苯胺的制备 (反应式 5 中, B 是的甲基)

(1) 2-(1-羟基-1, 3-二甲丁基) 苯胺

30 在 30ml 的溶剂混合物: 乙醚/THF=1:1 中溶解 44.4mmol 异丁基溴化镁 (2M 醚溶液) 之后, 保持内部温度 15 $^{\circ}\text{C}$ 或更低, 将含 2.0g (14.8mmol) 2-氨基苯乙酮的

10ml THF 溶液滴加其中。15 °C 下搅拌 1 小时后，反应混合物倒入饱和氯化铵水溶液中并用乙酸乙酯萃取。有机层用无水硫酸钠干燥。减压蒸馏除去溶剂，得到 2.9g 黄色油状终产物。产率是定量的。

5 ^1NMR (270MHz, CDCl_3 , δ ppm): 0.75 (3H, d, $J=6.6\text{Hz}$), 0.98 (3H, d, $J=6.6\text{Hz}$), 1.42–1.98 (7H, m), 6.58–6.70 (2H, m), 6.98–7.09 (2H, m)

(2) 2-(4-甲基-1-戊烯-2-基)苯胺和 2-(1, 3-二甲基-1-丁烯基)苯胺的混合物

10 在将 0.55g (2.85mmol) 上面得到的 2-(1-羟基-1, 3-二甲基丁基)苯胺溶解在 20ml 甲苯中后，加入 0.05g 对甲苯磺酸一水合物。反应容器上放置 Dean-Stark 分离器，回流下，共沸脱水 3 小时。将反应混合物与乙酸乙酯混合，用饱和碳酸氢钠水溶液洗涤，无水硫酸钠干燥。减压下蒸去溶剂，残余物用硅胶柱层析纯化，得到 0.43g 1:1 的所需黄色油状混合物。产率 86%。

15

^1NMR (270MHz, CDCl_3 , δ ppm): 0.86–1.05 (6H, m), 1.60 (0.5H, sept, $J=6.6\text{Hz}$),

1.91–1.95 (1.5H, m), 2.28 (1H, d, $J=6.6\text{Hz}$), 2.63–2.76 (0.5H, m), 3.64 (2H, brs),

20 5.10 (0.5H, d, $J=1.5\text{Hz}$), 5.24–5.33 (1H, m), 6.67–6.75 (2H, m), 6.96–7.08 (2H, m)

(3) 2-(1, 3-二甲基丁基)苯胺

25 在将 0.43g (2.5mmol) 上面得到的混合物溶解在 10ml 甲醇后，加入 0.2g 5% Pd/C 催化剂 (50%wet)，室温下氢气气氛中搅拌 7 小时。过滤反应混合物去除催化剂，减压下从滤液中蒸去溶剂，将残余物溶解在乙酸乙酯中，依次用饱和碳酸氢钠水溶液和饱和氯化钠水溶液洗涤，无水硫酸钠干燥。减压下蒸去溶剂，得到 0.40g 的褐色油状的所需产物。产率 91%。

30 ^1NMR (270MHz, CDCl_3 , δ ppm): 0.88–0.93 (6H, m), 1.21 (3H, d,

J=6.6Hz),

1.36-1.44 (1H, m), 1.51-1.66 (2H, m), 2.85 (1H, sext, J=6.6Hz),
3.64 (2H, brs),
6.66-6.80 (2H, m), 6.98-7.10 (2H, m)

5

实施例 9

2-(3-甲基戊基)苯胺的制备(根据反应式 6 中的方法)

(1) 4-氯 2-(3-甲基戊基)硝基苯

在将 0.66g (27.5mmol) 镁悬浮于 10ml 二乙醚中之后, 加入催化量的碘, 并
10 回流滴加 5.0g (30.3mmol) 的 3-甲基戊基溴。混合物在室温下搅拌 30 分钟得到
溶液 A。

分别制备含 2.2g (13.8mmol) 对氯硝基苯的 40ml 四氢呋喃溶液, 并保持反
应混合物温度-10℃或更少, 将上面得到的溶液 A 滴加至其中。-10℃搅拌 20
分钟后, 保持反应混合物温度-20℃或更少, 将含 1.5g (9.66mmol) KMnO₄ 的 5ml
15 丙酮和 2ml 水的混合溶液滴加至其中。-10℃搅拌 5 分钟后, 反应物倒入饱和
硫酸铵水溶液中, 并用硅藻土过滤。滤液用乙酸乙酯萃取, 用饱和氯化钠水溶
液洗涤, 无水硫酸钠干燥。减压下去除溶剂, 残余物用硅胶柱层析纯化, 使用
混合物: 己烷/甲苯=20:1 作为洗脱剂, 得到 1.26g 黄色油状终产物。产率是 38%。

20 ¹H NMR (270MHz, CDCl₃, δ ppm): 0.87 (3H, t, J=7.3Hz), 1.00 (3H, d,
J=7.3Hz),

1.16-1.68 (5H, m), 2.81-2.92 (2H, m), 7.28-7.34 (2H, m),
7.86 (1H, d, J=8.1Hz)

25 (2) 2-(3-甲基戊基)苯胺

在将 0.8g (3.31mmol) 上面获得的硝基化合物溶于 20ml 乙醇中后, 加入
5% 0.2g Pd/碳催化剂 (50% wet) 和 0.3g (3.64mmol) 乙酸钠, 在室温氢气气氛中搅拌 3
小时。过滤反应物去除 Pd/碳催化剂, 减压从滤液中蒸去溶剂, 残余物与饱和
碳酸氢钠水溶液混合, 并用乙酸乙酯萃取。有机层用饱和氯化钠水溶液洗涤,
30 用无水硫酸钠干燥。减压蒸去溶剂, 得到褐色油状终产物 0.54g, 产率 79%。

^1NMR (270MHz, CDCl_3 , δ ppm): 0.89 (3H, t, $J=7.3\text{Hz}$), 0.95 (3H, d, $J=7.3\text{Hz}$),

1.16-1.29 (1H, m), 1.32-1.49 (2H, m), 1.57-1.68 (2H, m), 2.38-
5 2.58 (2H, m),

3.60 (2H, brs), 6.66-6.76 (2H, m), 6.99-7.06 (2H, m)

实施例 10

10 2-(1, 3-二甲基丁基)苯胺的制备(根据反应式 6 中的方法)

(1) 4-氯 2-(1, 3-二甲基丁基)硝基苯

通过进行与实施例 9 (1) 中描述的相同的步骤制备所需的硝基化合物, 除了
1, 3-二甲基丁基溴代替 3-甲基戊基溴。产率为 24%。

15 ^1NMR (270MHz, CDCl_3 , δ ppm): 0.84-0.88 (6H, m), 1.25 (3H, d, $J=7.3\text{Hz}$),

1.39-1.59 (3H, m), 3.35 (1H, sext, $J=7.3\text{Hz}$), 7.25-.33 (1H, m),
7.39 (1H, d, $J=2.2\text{Hz}$),

7.65 (1H, d, $J=8.8\text{Hz}$)

20

(2) 2-(1, 3-二甲基丁基)苯胺

通过进行与实施例 9 (2) 中描述的相同的步骤制备所需的化合物, 除了 4-
氯-2-(1, 3-二甲基丁基)硝基苯代替 4-氯-2-(3-甲基戊基)硝基苯。

(3) 4-氯 2-(1, 3-二甲基丁基)苯胺

25 将 35% 5ml 氯化氢水溶液加入到 5ml 乙醇和 0.95g (3.93mmol) 实施例 10 (1)
中得到的硝基化合物的混合物, 接着加入 3.1g (16.56mmol) 氯化亚锡, 在 60-
70 $^{\circ}\text{C}$ 加热 1 小时。反应物倒入水中, 用碳酸氢钠中和, 加入硅藻土, 过滤。滤
液用乙酸乙酯萃取。有机层用饱和氯化钠水溶液洗涤, 硫酸镁干燥。用蒸发器
减压浓缩溶液, 用硅胶柱层析提纯, 用混合物: 己烷/乙酸乙酯=10:1 作为洗脱
30 剂, 得到 0.74 黄色油状终产物。产率 89%。

^1NMR (270MHz, CDCl_3 , δ ppm): 0.88–0.93 (6H, m), 1.18 (3H, d, $J=7.3\text{Hz}$),

1.32–1.65 (3H, m), 2.76 (1H, sext, $J=7.3\text{Hz}$), 3.61 (2H, brs),
5 6.59 (1H, d, $J=8.8\text{Hz}$),
6.94–6.97 (1H, m), 7.05 (1H, d, $J=2.2\text{Hz}$)

实施例 11

2-(3-甲基丁基)苯胺的制备(根据反应式 9 的方法)

10 (1) 2-(3-甲基丁基)硝基苯

冷却 6ml 浓硫酸至 0°C , 4.3g (29mmol) 的 3-甲基丁基苯滴加入其中, 接着保持反应物温度 15°C 或更少, 将 2ml 浓硫酸和 2ml 浓硝酸的混合物滴加入其中。 0°C 下搅拌 1 小时后, 反应混合物倒入水中并用乙醚萃取。有机层用饱和氯化钠水溶液洗涤, 无水硫酸钠干燥。减压下蒸去溶剂, 残余物用硅胶柱层析
15 提纯, 用混合物: 己烷/甲苯=20:1 作为洗脱剂, 得到二个化合物的黄色油状终产物。 2-(3-甲基丁基)硝基苯为 0.63g (产率 27%), 4-(3-甲基丁基)硝基苯为 0.9g (产率 36%)。

2-(3-甲基丁基)硝基苯的物理性质

20 ^1NMR (270MHz, CDCl_3 , δ ppm): 0.95 (6H, d, $J=6.6\text{Hz}$), 1.47–1.56 (2H, m),

1.65 (1H, sept, $J=6.6\text{Hz}$), 2.84–2.90 (2H, m), 7.29–7.36 (2H, m),
7.50 (1H, t, $J=8.1\text{Hz}$), 7.87 (1H, t, $J=8.1\text{Hz}$)

25 (2) 2-(3-甲基丁基)苯胺

将 1.4g (25.1mmol) 还原铁分批加入到 10ml 甲醇, 1.3g (6.4mmol) 的上述 2-(3-甲基丁基)硝基苯和 6.4ml 的浓盐酸水溶液的混合物中, 搅拌加热至 60°C , 持续 1 小时。反应物倒入水中, 用饱和碳酸氢钠水溶液中和, 过滤沉淀的氢氧化铁。滤液用乙酸乙酯萃取, 饱和氯化钠水溶液洗涤, 无水硫酸钠干燥。
30 减压下蒸去溶剂, 得到 0.95g 油状终产物。产率 85%。

^1NMR (270MHz, CDCl_3 , δ ppm): 0.96 (6H, d, $J=6.6\text{Hz}$), 1.45-1.54 (2H, m),

1.63 (1H, sept, $J=6.6\text{Hz}$), 2.45-2.51 (2H, m), 3.59 (2H, brs),
5 6.66-6.76 (2H, m),
6.99-7.06 (2H, m)

植物疾病控制剂的制剂实施例和试验实施例将下面详细描述。

制剂实施例 1 (粉剂)

10 通过均匀混合并研磨 2 份化合物 1 号(按重量计)和 98 份粘土(按重量计), 获得含 2%(重量计)活性组分的粉剂。

制剂实施例 2 (可湿性粉剂)

15 通过均匀混合并研磨 10 份化合物 2 号(按重量计), 70 份高岭土(按重量计), 18 份白碳和(按重量计)和 2 份烷基苯磺酸钙(按重量计), 获得有均匀组成, 为被研碎成粉状颗粒, 并含 10%活性组分(按重量计)的可湿性粉剂。

制剂实施例 3 (可湿性粉剂)

通过均匀混合 20 份化合物 3 号(按重量计), 3 份烷基苯磺酸钙(按重量计), 5 份聚氧乙烯壬基苯基醚(按重量计)和 72 份粘土(按重量计), 获得有均匀组成, 为被研碎成粉状颗粒, 并含 20%活性组分(按重量计)的可湿性粉剂。

20 制剂实施例 4 (可湿性粉剂)

通过均匀混合并研磨 50 份化合物 5 号(按重量计), 1 份木素磺酸钠(按重量计), 5 份白碳(按重量计), 和 44 份硅藻土(按重量计), 制备含 50%活性组分(按重量计)的可湿性粉剂。

制剂实施例 5 (悬浮剂)

25 用砂磨机湿磨 5 份化合物 6 号(按重量计), 7 份丙二醇(按重量计), 4 份木素磺酸盐(按重量计), 2 份二辛基磺基琥珀酸钠(按重量计)和 82 份的水(按重量计), 制备含 5%活性组分(按重量计)的悬浮剂。

制剂实施例 6 (悬浮剂)

30 用砂磨机湿磨 10 份化合物 7 号(按重量计), 7 份丙二醇(按重量计), 2 份木素磺酸钠(按重量计), 2 份二辛基磺基琥珀酸钠(按重量计)和 79 份的水(按

重量计), 制备含 10%活性组分(按重量计)的悬浮剂。

制剂实施例 7(悬浮剂)

用砂磨机湿磨 25 份化合物 2 号(按重量计), 5 份丙二醇(按重量计), 5 份油酸聚氧亚乙基酯(按重量计), 5 份聚氧乙烯二烯丙基醚硫酸盐(重量计), 0.2 份聚硅氧烷基的抗泡沫剂(按重量计)和 59.8 份的水(按重量计), 制备含 25% 活性组分(按重量计)的悬浮剂。

试验实施例 1

对稻的稻瘟病(*Pyricularia oryzae*)的控制实验

温室中, 40-50 个大米种苗(种类: Mangetsumochi) 种植在每个罐中到二叶期。将根据制剂实施例 3 制备的可湿性粉剂稀释到规定浓度(50ppm 的活性组分浓度), 喷至种苗上, 每三个罐 50ml。

所喷药物干燥之后, 从在燕麦培养基上培养的稻瘟病菌(*Pyricularia oryzae*) 制备分生孢子悬浮液(4×10^7 孢子/ml), 在种苗整个表面喷雾接种。将处理的种苗保持在植物生长箱中 8 天, 温度 25 °C, 相对湿度 95%或更大。

15 接种 8 天之后, 在下述指数的基础上评估每五个大米种苗的稻瘟病菌的伤害数量, 根据下面描述的公式得到控制值, 结果列在表 1。

损害度	0: 没有伤害
	1: 伤害 1-2
	2: 伤害 3-5
	3: 伤害 6-10
	4: 伤害 11 或更多

每个处理地区和未处理地区的平均值定义为损害度。

控制值(%) = (1-处理地区的损害度/未处理地区的损害度) × 100

试验实施例 2

20 对菜豆的花腐病(*Botrytis Cinerea*) 的控制实验

温室中, 二个菜豆种苗(种类: Vineless top crop) 种植在直径 7.5cm 的每个塑料罐中到子叶期。

将根据制剂实施例 3 制备的可湿性粉剂稀释到规定浓度(50ppm 的活性组分浓度)并喷洒, 每三个罐 50ml。

25 所喷药物干燥之后, 将从预先在 PDA 培养基上培养的从花腐病菌(*Botrytis*

Cinerea) (MBC 抗性品种, RS 菌株) 制备分生孢子悬浮液 (1×10^6 孢子/ml), 喷雾接种在子叶上并将其保持在植物生长箱中 7 天, 温度 20-23 °C 相对湿度 95% 或更大。

5 接种 7 天之后, 在下述指数的基础上评估每叶菜豆的花腐病菌的伤害面积, 损害度用指数表示, 并根据下面的公式计算控制值。结果列在表 1。

损害度	0: 没有伤害
	1: 伤害面积 5%或更少
	2: 伤害面积 5-25%
	3: 伤害面积 25-50%
	4: 伤害面积 50%或更多

每个处理地区和未处理地区的平均值定义为损害度。

控制值 (%) = (1-处理地区的损害度/未处理地区的损害度) * 100

试验实施例 3

对黄瓜的白粉病 (*Sphaerotheca fuliginea*) 的控制实验

10 温室中, 将二个黄瓜种苗 (种类: Sagami semi-white) 种植在直径 7.5cm 的每个塑料罐中到 1.5 叶期。

将根据制剂实施例 3 制备的可湿性粉剂稀释到规定浓度 (25ppm 的活性组分浓度) 并喷洒, 每三个罐 50ml, 在空气中干燥。

15 通过将黄瓜的白粉病菌的分生孢子悬浮在含少量铺展剂的水中制备分生孢子悬浮液 (1×10^6 孢子/ml), 并喷雾接种在种苗上, 将其保持在植物生长箱中 7 天。

接种 7 天之后, 在试验实施例 2 所述指数的基础上评估每叶黄瓜的白粉病菌的伤害面积, 损害度由指数表示并根据下面的公式计算控制值。结果列在表

1

20 控制值 (%) = (1-处理地区的损害度/未处理地区的损害度) × 100

表 1

化合物序号	控制值		
	稻瘟病菌	花腐病菌	百粉病菌
1	100	100	100
2	100	100	100
3	100	100	100
4	100	100	100
5	100	100	100
6	100	100	100
7	100	95	95
参考化合物 1	100	—	—
参考化合物 2	—	100	—
参考化合物 3	—	—	100
参考化合物 4	0	40	0
参考化合物 5	0	70	20
参考化合物 6	0	15	0
参考化合物 7	0	80	20
参考化合物 8	0	0	0
参考化合物 9	0	0	0
参考化合物 10	0	0	0
参考化合物 11	0	0	0
参考化合物 12	0	0	0
参考化合物 13	0	0	0
参考化合物 14	0	0	0

参考化合物 1-3 是购买的化合物。参考化合物 5, 7 和 13 描述在欧洲专利 A-589301 的实施例中。参考化合物 4, 6, 8 在相同专利的表中描述过。参考化合物 9-12 虽未例证, 但被包括在上述公报中较高一级的概念中。参考化合物 14 描述在欧洲专利 A-545099 的实施例中。

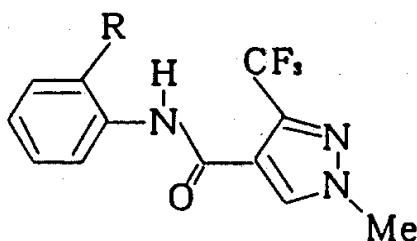
下面描述具体的化合物。

参考化合物 1: 三环唑(5-甲基-1, 2, 4-三唑并[3,4-b] 苯并噻唑)

参考化合物 2: 腐霉利[(N-(3, 5-二氯苯基)-1, 2-二甲基环丙烷-1, 2-二甲酰亚胺]

参考化合物 3: 三唑酮[(1-(4-氯苯氧基)-3, 3-二甲基-1-(1, 2, 4-三唑-1-基)-2-丁酮)]

参考化合物 4-12 由式(15)代表并且 R 为下面所示基团



(15)

参考化合物 4: R 是 1-甲基乙基, 熔点是 115-117 °C.

参考化合物 5: R 是 1-甲基丙基, 熔点是 137-138 °C.

参考化合物 6: R 是叔丁基, 油状物.

参考化合物 7: R 是 2-乙基丁基, 熔点是 84-87 °C.

参考化合物 8: R 是 1-甲基己基, 熔点是 119.5-120.5 °C.

参考化合物 9: R 是 1, 4-二甲基戊基, 熔点是 109-110 °C.

参考化合物 10: R 是 1-乙基-3-甲基丁基, 熔点是 121-123 °C.

参考化合物 11: R 是 1, 3-二甲基己基, 熔点是 84-86 °C.

参考化合物 12: R 是 2, 6-二甲基丁-4-基, 熔点是 70-72 °C.

参考化合物 13 和 14 是下面的化合物.

参考化合物 13: N-[2-(1-甲基丙基)苯基]-1, 3-二甲基吡唑-4-甲酰胺, (熔点是 154-156 °C).

参考化合物 14: N-[2-(1-甲基乙基)苯基]-2-甲基-4-三氟甲基噻唑-5-甲酰

30 胺;

(熔点是 114-115 °C)。

试验实施例 4：

对小麦上的条锈病 (*Puccinia recondita*) 的控制

5 温室中，将 15-20 个小麦种苗 (种类: Norin No. 61) 种植在直径 6cm 的每个塑料罐中到 1.5 叶期。将根据制剂实施例 3 从本发明化合物制备的可湿性粉剂稀释到规定浓度 (25ppm 的活性组分浓度) 并喷洒至种苗上，每三个罐 50ml。

所喷药物干燥之后，将小麦上的条锈病菌的夏孢子喷雾接种，并将其保持在湿润条件下 2 天，然后转移至保持在 18 °C 的温室中。

10 接种 10 天之后，评估大麦第一叶上的伤害面积，结果列在表 2。用与试验实施例 2 相同的方法得到损害度和控制值。

表 2

化合物序号	控制值 (%)
1	100
2	100
3	100
4	100
5	100
6	100
7	100

试验实施例 5：

对稻上的稻枯斑丝核菌 (*Rhizoctonia Solani*) 的控制

15 温室中，种植 5 对稻种苗 (种类: Tsukimimochi) 至分蘖期，在面积 1/10000a 的有色罐中每罐种植二个种苗。

将根据制剂实施例 3 从本发明化合物制备的可湿性粉剂稀释到规定浓度 (200ppm 的活性组分浓度) 并喷洒至种苗上，每三个罐 100ml。

20 所喷药物干燥之后，将稻上的稻枯斑丝核菌预先在 PDA 培养基上培养，并且将 PDA 培养基用软木钻孔器切下来。得到的真菌细胞以每罐 5 点接种在叶鞘中，并将其转移至植物生长箱中，保持温度 25 °C，湿度 95% 或更大以刺激疾病生长。通过未处理地区验证疾病发展并测定伤害长度来进行测定。以下述指数为基础测定损害度。控制值通过与试验实施例 1 相同的方式计算。损害度如

下所示。结果见表 3。

损害度	0: 没有伤害
	1: 伤害长度 5%或更少
	2: 伤害长度 5-25%
	3: 伤害长度 25-50%
	4: 伤害长度 50%或更多

每个处理地区和未处理地区的平均值定义为损害度。

表 3

化合物序号	控制值 (%)
1	100
2	100
3	100
4	100
5	100
6	100
7	100

生测实施例 6

5 对苹果上的黑斑病(*Alternaria mali*)的罐试验

三个测定同时进行。

将根据制剂实施例 3 从本发明化合物制备的可湿性粉剂稀释到规定浓度 (50ppm 的活性组分浓度) 并以 50ml 的量用自动喷雾机喷洒至发育不久并且有未硬化叶的三枝苹果种苗(种类: Star king)上。空气干燥喷洒物。Neosterin
10 作为铺展剂加入其中, 得到 3000 倍的稀释液。

将通过在 28 °C 下在 PDA 培养基上培养 10 天而预先获得的苹果上的黑斑病的分生孢子悬浮在含 Tween20 的蒸馏水中以获得稀释 5000 倍的稀释液, 用离心处理洗涤一次, 并再次悬浮在含蒸馏水的 Tween20 中得到 1×10^5 孢子/ml 的孢子浓度。得到的悬浮液以每枝约 2ml 的量喷雾接种。

15 在 28 °C 的接种箱中保持 7 天, 测定每鳞根出条中 6-9 个完全成熟的叶片上的伤害面积。用与试验实施例 2 相同的方法进行损害度判断和控制值的计算。结果如表 4 所示。

表 4

化合物序号	伤害面积	控制值 (%)
1	10.8	84
2	15.3	78
未处理的	68	—

试验实施例 7

对梨上的锈病 (*Gymnosporangium haraeaeum*) 的控制测定

三个测定同时进行。在叶期末 (4 月 24 日)，将根据制剂实施例 3 从本发明
 5 化合物制备的可湿性粉剂稀释到规定浓度 (50ppm 的活性组分浓度)，与作为铺展剂的 Neosterin 混合以获得稀释 5000 倍的稀释液，并用小型喷洒机充分地喷洒至 2-5 年生和直接种植的幼年梨树 (种类: Kosui)。

允许梨的锈病菌自发生长。2 星期后，测定伤害的数目。只计算橙色伤害，排除治愈伤害。梨叶发育和伤害形成的关系如下。

10 4 月 15 日: 叶期。早期分生叶有轻微的伤害。

4 月 25 日: 叶期末，发现少量伤害。

用与试验实施例 1 相同的方法进行损害度判断和控制值的计算。结果如表 5 所示。

表 5

化合物序号	伤害 (数量/叶)	控制值 (%)
1	0.0	100
5	0.2	99.6
7	2.3	95.2
未处理的	48.3	

15 试验实施例 8

对苹果上的黑星病 (*Venturia inaequalis*) 的控制测定

三个测定同时进行。将 3-4 叶期苹果 (种类: Kogyoku) 的种苗移至直径 6cm 的塑料罐中。将根据制剂实施例 3 从本发明化合物制备的可湿性粉剂稀释到规定浓度 (50ppm 的活性组分浓度)，与作为铺展剂的 Neosterin 混合以获得稀
 20 3000 倍的稀释液，并以每三个罐 30ml 的量用自动喷洒机喷洒。所喷的药品空气干燥。

将在苹果病叶上形成的锈病菌的分生孢子悬浮在无菌水中，冰冻保存。使用前化开，得到 5×10^5 孢子/ml 的浓度。喷洒药物之后 24 小时用色谱喷雾器进行喷雾接种。

18 °C 下在接种箱子贮藏 48 小时之后，将苹果种苗于 22 °C 下在放于温室的小室中保持 11 天。接种 13 天后，根据下面标准测定上部两片叶子。结果见表 6。

损害指数	0: 没有伤害
	1: 轻微伤害(伤害能被稍稍发现)
	2: 轻度伤害(伤害能被稍稍发现)
	3: 中度(伤害是明显的)
	4: 重度(由于伤害叶子被毁损)
	5: 严重(由于伤害部分死亡)

损害度为每个处理地区和未处理地区的平均值

损害度 = Σ (指数 × 患病叶子数量) × 100 / (5 × 评价的总叶数)

控制值 (%) = (1 - 处理地区的损害度 / 未处理地区的损害度) × 100

10 表 6

化合物序号	伤害(数量/叶)	控制值(%)
1	0.0	100
2	0.0	100
未处理的	8.0	—

试验实施例 9

抗菜豆上的花腐病(*Botrytis Cinerea*)的残留活性的测定。

温室中，三个菜豆种苗(品种: Veinless top crop)生长至子叶期，每个塑料罐直径 7.5cm。

15 将根据制剂实施例 3 制备的可湿性粉剂稀释到规定浓度(活性组分浓度 62.5ppm)并喷雾，每三罐 80ml。在喷雾规定的天数之后，从每个罐中分别切下子叶。

20 从预先在 PDA 培养基上培养的花腐病菌(MBC 抗性品种, RS strain)制备分生孢子悬浮液，并被直径 8mm 的纸盘吸收。通过将进行了吸收的纸盘放于上述子叶上进行接种。于温度 20 °C 湿度 95% 或更大下保存 4 天，测定伤害面积。

用与试验实施例 2 相同的方法判断损害度。从根据下面描述的公式获得的结果计算控制值。结果列于表 7。

$$\text{控制值}(\%) = (1 - \text{处理面积的损害度} / \text{未处理面积的损害度}) \times 100$$

表 7

化合物序号	控制值 (%)		
	5 天	8 天	12 天
1	100	100	100
参考化合物 1	66	34	10
参考化合物 7	75	52	25
未处理的	10.2	12.8	12.0

5 实施例 10

菌丝伸长抑制测定

将化合物 1 和化合物 7 稀释至活性组分浓度为 50ppm，通过使用 PDA 培养基的琼脂盘稀释方法同时进行三个测定。最终丙酮浓度是 2%。用菌群盘接种方法接种真菌并于 25℃ 培养 4 天。计算未处理的菌群直径并 R_0 表示。测定用
10 每个化合物处理的菌群直径并 R_1 表示。在测定值的基础上根据下式计算菌丝伸长抑制率 (%)。结果如表 8 所示。

表中所示的缩写表示如下真菌。

C. A.: 花生的尾孢菌 (Cercospora arachidicola)

R. S.: 黄瓜的立枯丝核菌 Rhizoctonia solani

15 S. S.: 蚕豆的核盘菌 (Sclerotinia sclerotiorum)

A. K.: 梨的交链孢霉 (Alternaria kikuchiana)

$$\text{菌丝伸长抑制率}(\%) = (R_0 - R_1) / R_0 \times 100$$

表 8

化合物序号	C. A.	R. S.	S. S.	A. K.
1	90	93	90	90
7	90	95	90	94

生测实施例 11

20 孢子萌发抑制测定(玻璃纸方法)

将化合物 1 和化合物 7 稀释到活性组分浓度为 50ppm。将八层纱布放在陪

氏培养皿上，让 20ml 上述药品渗透进去。最终丙酮浓度 2%。培氏培养皿用玻璃纸盖上。每张玻璃纸上放 10 μl 含 5 % 葡萄糖的真菌孢子悬浮液（孢子密度 5×10^7 孢子/ml），于 20 °C 下培养 24 小时。此后在显微镜下观察孢子萌发。

- 5 三个测定同时进行，孢子萌发等级列为 0，1 和 2。2 级的情况被认为萌发。用下式计算萌发抑制率，其中 R_0 是不存在化合物时进行培养的发芽率， R_1 是存在化合物时进行培养的发芽率。结果列于表 9。

表中缩写表示下面真菌。

- M. N.: 茄子的 (Mycovellosiella nattrassii)
 10 P. G.: 小麦的镰孢霉 (Fusarium graminearum)
 S. H.: 草莓的单丝壳菌 (Sphaerotheca humuli)
 V. N.: 梨的黑星菌 (Venturia nashicola)

萌发等级

- 0: 没有发现萌发
 15 1: 萌发管伸长短于孢子长度。
 2: 萌发管伸长等于孢子长度或更长。

$$\text{萌发抑制率 (\%)} = (R_0 - R_1) / R_0 \times 100$$

表 9

化合物序号	M. N.	F. G.	S. H.	V. N.
1	100	93	100	95
7	100	90	100	100

本发明的效果

- 20 本发明的式(1)代表的取代的羧酰胺衍生物单剂表现出优良的抗水稻稻瘟病，甜瓜灰霉和白粉病的效果，也表现出抗水稻的锈病，稻枯斑丝核菌和其它各种植物疾病的效果，因此具有广泛的抗真菌谱。该衍生物具有优良的残留效果。而且，该衍生物在与现有技术相比较低剂量时表现出抗灰霉控制效果，且对于作物是安全的。因此，该衍生物可用作植物疾病控制剂。