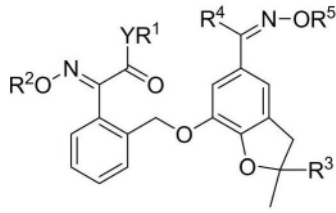


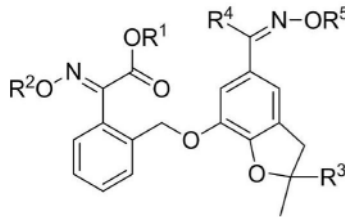
1. 一类如结构式 II 所示的二脲醚类化合物:



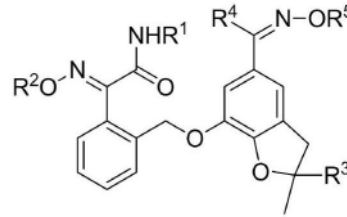
II

其中, $R^1 \sim R^5$ 选自: C1~C2 烷基或 C3~C4 直链烷基; Y 选自: O 或 NH。

2. 权利要求 1 所述的二脲醚类化合物, 其特征在于它选自式 II A 和 II B 所示的化合物:



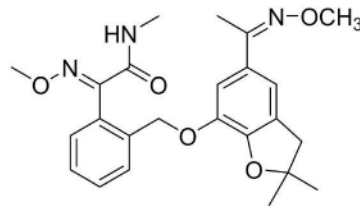
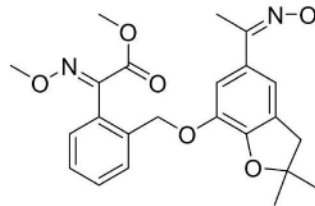
II A



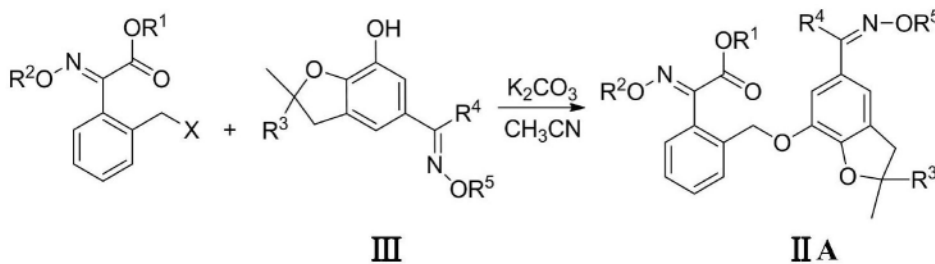
II B

其中, $R^1 \sim R^5$ 的定义如权利要求 1 所述。

3. 权利要求 1 所述的二脲醚类化合物, 其特征在于它选自下列化合物:



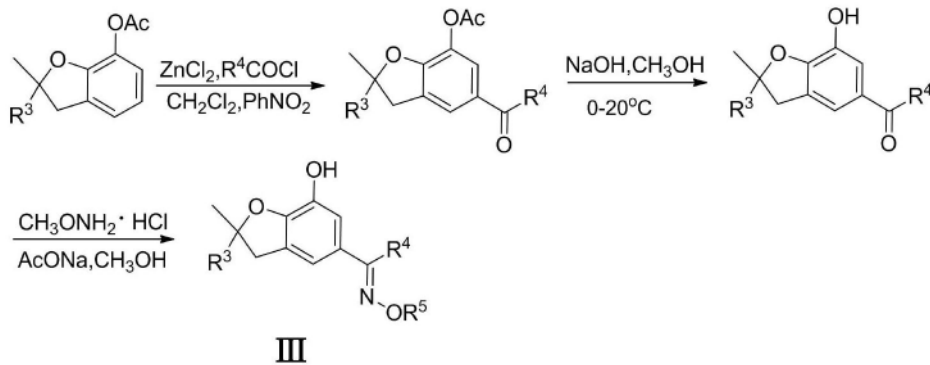
4. 权利要求 2 所述的二脲醚类化合物的制备方法, 其中式 II A 所示的化合物的制备反应如下:



III

II A

式 III 所示的单脲醚类化合物的制备反应如下:



III

其中, $R^1 \sim R^5$ 的定义如权利要求1所述; X选自: 氯、溴或碘。

5. 权利要求1~3中任一项所述的二𧄂醚类化合物在制备杀粘虫的杀虫剂中的应用。

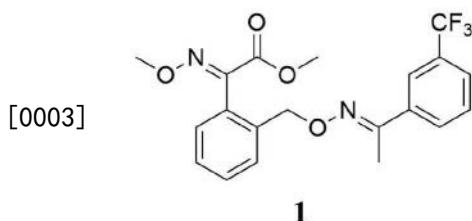
二脞醚类化合物及其制备方法与应用

技术领域

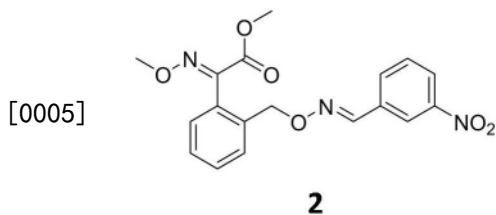
[0001] 本发明涉及新化合物的制备方法与应用,具体是二脞醚类化合物及其在制备杀菌剂和杀虫剂中的应用。

背景技术

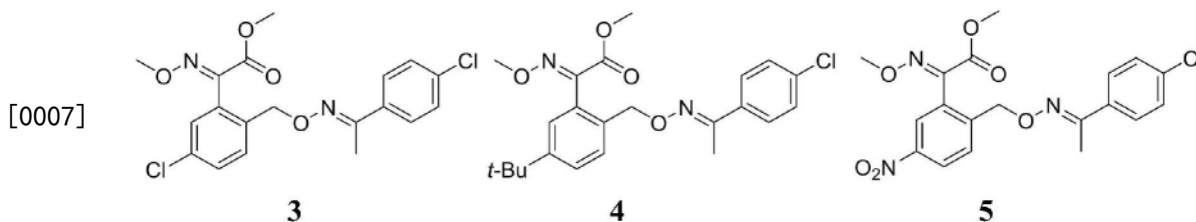
[0002] 已上市的二脞醚类化合物有脞菌酯(trifloxystrobin,商品名Flint,1),化学名:(2Z)-2-甲氧基亚氨基-2-[2-[[1-[3-(三氟甲基)苯基]亚乙基氨基]氧甲基]苯基]乙酸甲酯。



[0004] Li等[Chemical Research in Chinese Universities,2006,22(1):45-50]合成的含苯基侧链的Strobilurin类化合物,活性测试表明该类化合物具有广谱的抗真菌活性,对棉花枯萎病菌、黄瓜灰霉病菌、小麦赤霉病菌、苹果轮纹病菌、玉米小班病菌和水稻纹枯病菌均具有良好的杀菌活性,其中化合物2是二脞醚类化合物。



[0006] 姜文涛等[有机化学,2014,34(4):774-782]合成了一系列侧链为苯环的Strobilurin类化合物,其中化合物3~5对小麦赤霉病菌具有较好的抑制活性,抑制率分别为60.0%、50.0%和56.3%,与阳性对照脞菌酯(53.3%)活性相当。



[0008] 本发明拟开发二脞醚类化合物杀菌剂或杀虫剂。

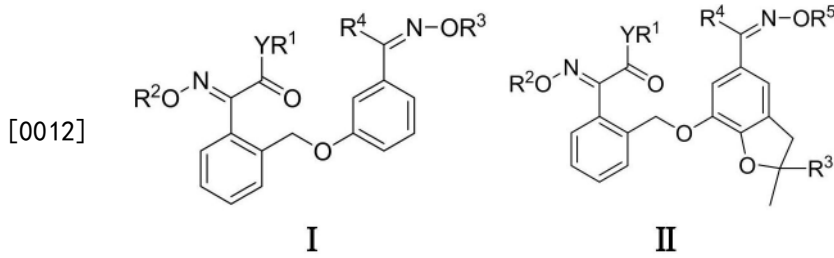
发明内容

[0009] 本发明解决的技术问题是提供一类二脞醚类化合物及其制备方法与作为杀菌剂或杀虫剂的用途。

[0010] 为解决本发明的技术问题,本发明提供如下技术方案:

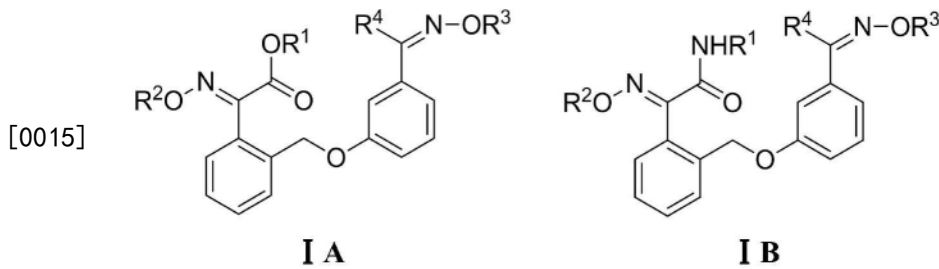
[0011] 本发明技术方案的第一方面是提供了一类如结构式I或II所示的二脞醚类化合

物:



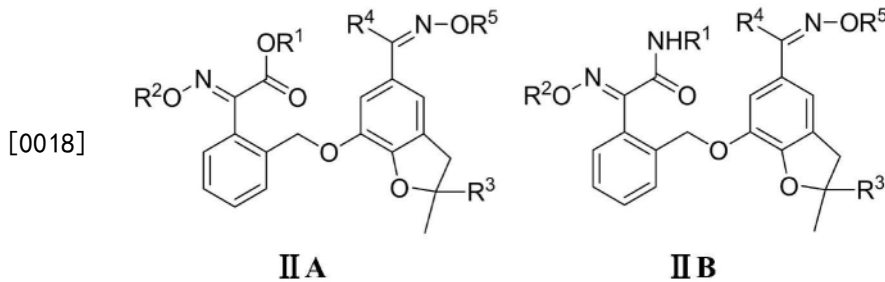
[0013] 其中, $R^1 \sim R^5$ 选自: C1~C2烷基、C3~C4直链烷基或C3~C5烯丙基; Y选自: O或NH。

[0014] 本发明技术方案的第一方面还提供的式I所示的二酞醚类化合物选自式IA和IB所示的化合物:



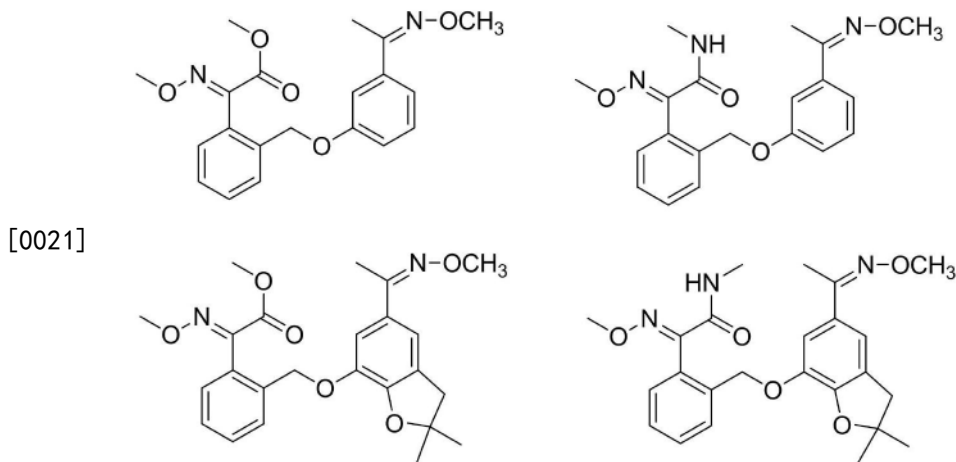
[0016] 其中, $R^1 \sim R^4$ 选自: C1~C2烷基、C3~C4直链烷基或C3~C5烯丙基。

[0017] 本发明技术方案的第一方面还提供的式II所示的二酞醚类化合物选自式IIA和IIB所示的化合物:

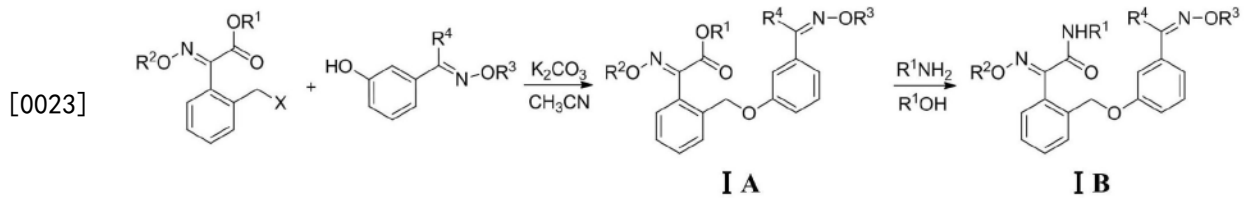


[0019] 其中, $R^1 \sim R^5$ 选自: C1~C2烷基、C3~C4直链烷基或C3~C5烯丙基。

[0020] 本发明技术方案的第一方面还提供的一类二酞醚类化合物选自下列化合物:

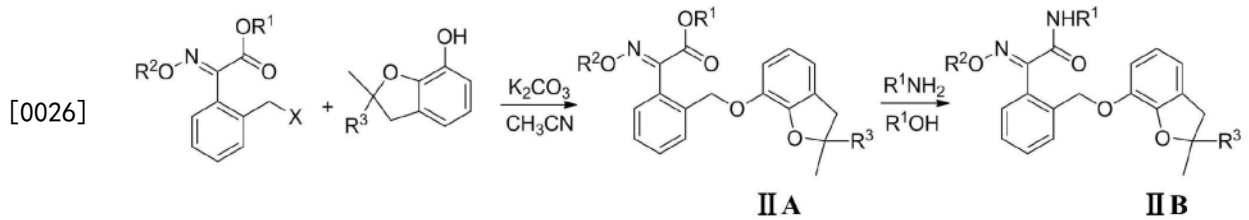


[0022] 本发明技术方案的第二方面是提供了二酞醚类化合物的制备方法, 其中式IA和IB所示的化合物的制备反应如下:



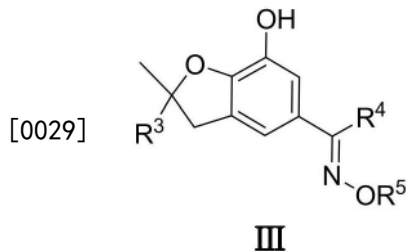
[0024] 其中, $R^1 \sim R^4$ 选自: C1~C2烷基、C3~C4直链烷基或C3~C5烯丙基; X选自: 氯、溴或碘。

[0025] 本发明技术方案的第二方面是提供了二脲醚类化合物的制备方法, 其中式 II A和 II B所示的化合物的制备反应如下:

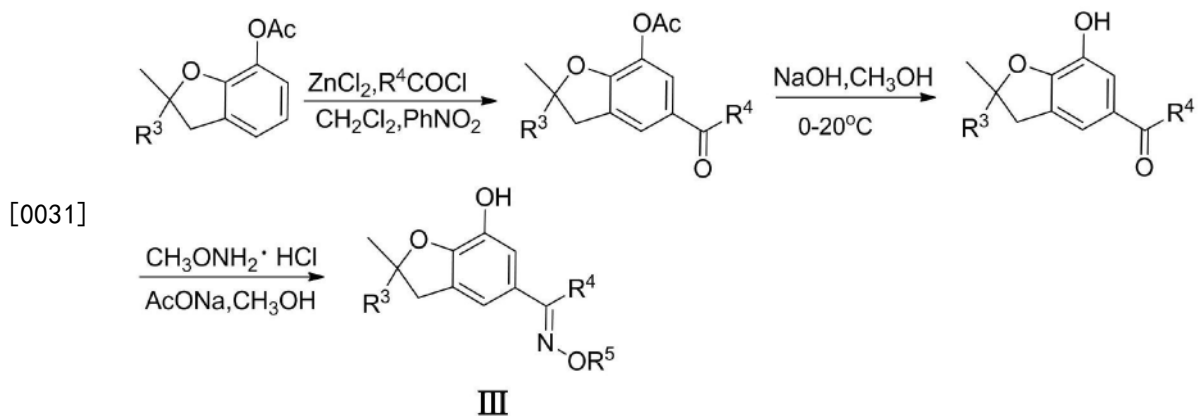


[0027] 其中, $R^1 \sim R^5$ 选自: C1~C2烷基、C3~C4直链烷基或C3~C5烯丙基; X选自: 氯、溴或碘。

[0028] 本发明技术方案的第三方面是提供了一类如结构式 III 所示的单脲醚类化合物:

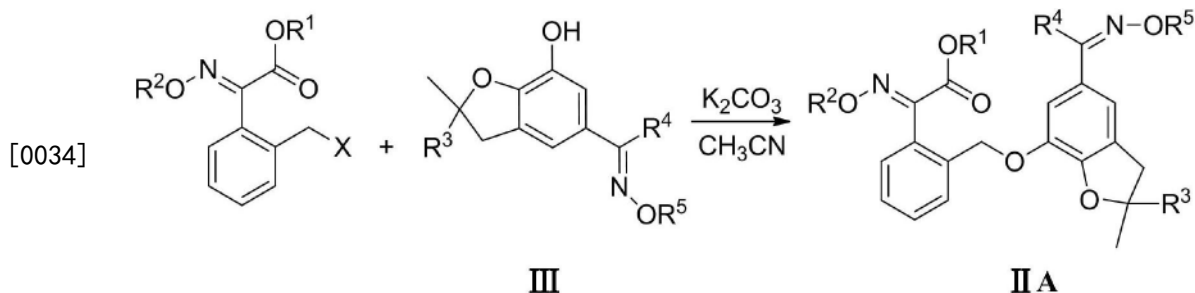


[0030] 本发明技术方案的第四方面是提供了单脲醚类化合物的制备方法, 其特征在于它的制备反应如下:



[0032] 其中, $R^3 \sim R^5$ 选自: C1~C2烷基、C3~C4直链烷基或C3~C5烯丙基。

[0033] 本发明技术方案的第五方面是提供本发明所述单脲醚类化合物在制备式 II A所示的二脲醚类化合物中的应用; 制备反应如下:

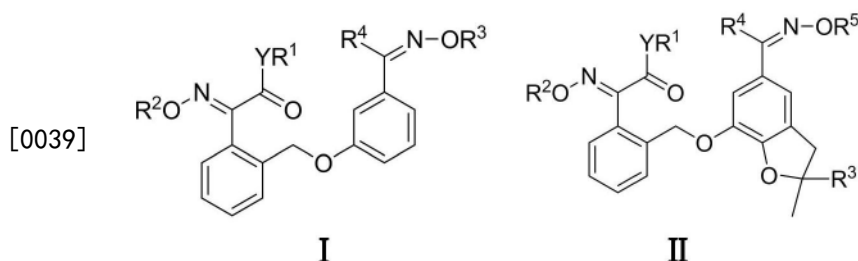


[0035] 其中, $R^1 \sim R^5$ 选自: C1~C2烷基、C3~C4直链烷基或C3~C5烯丙基; X选自: 氯、溴或碘。

[0036] 本发明技术方案的第六方面是提供本发明所述二脲醚类化合物在制备杀菌剂或杀虫剂方面的应用。

[0037] 有益技术效果:

[0038] 本发明的二脲醚类化合物是一类具有杀菌活性或杀虫活性的化合物。

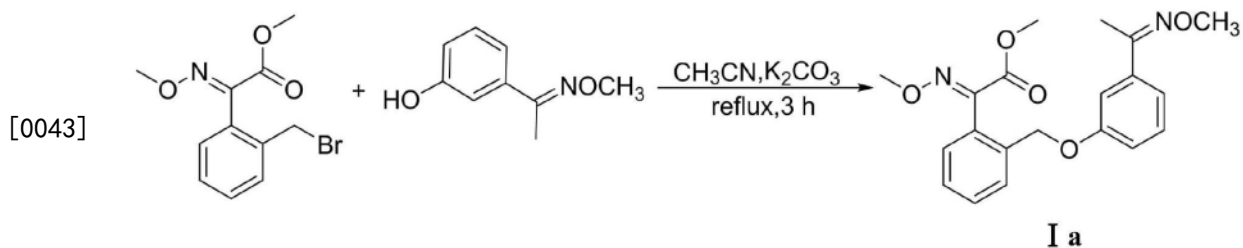


具体实施方式

[0040] 以下实施例旨在说明本发明而不是对本发明的进一步限定。

[0041] 实施例1

[0042] (E)-2-(甲氧基亚氨基)-2-(2-(2-((3-(E)-1-(甲氧基亚氨基)乙基)苯氧基)甲基)苯基)乙酸甲酯 (Ia) 的制备

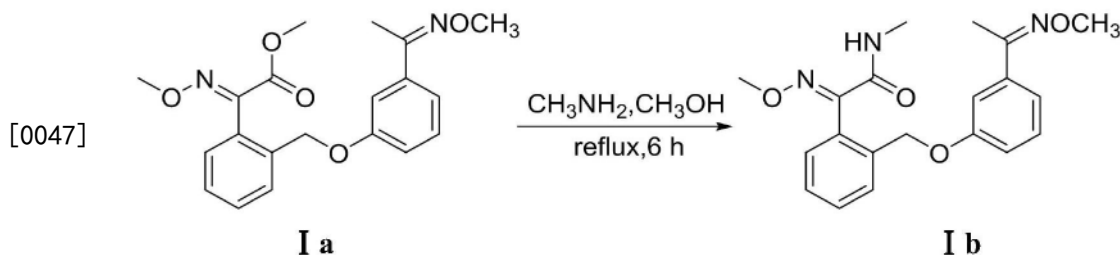


[0044] 1.0mmol (E)-1-(3-羟基苯基)乙酮脲甲醚, 1.1mmol 碳酸钾, 5mL 乙腈, 0.6mmol 碘化钾, 室温搅拌下分批加入 1.05mmol (E)-2-溴甲基- α -甲氧亚胺基苯乙酸甲酯, 升温至回流, 反应 3h, 减压脱溶, 乙酸乙酯萃取, 水洗, 无水硫酸钠干燥, 脱溶, 柱层析分离 ($V_{\text{石油醚}}:V_{\text{乙酸乙酯}}=8:1$) 得 (E)-2-(甲氧基亚氨基)-2-(2-(2-((3-(E)-1-(甲氧基亚氨基)乙基)苯氧基)甲基)苯基)乙酸甲酯 (Ia), 粘稠液体, 收率 82.6%; $^1\text{H NMR}$ (400MHz, CDCl_3) δ : 7.56~6.82 (m, 8H, 芳香氢), 4.98 (s, 2H, OCH_2), 4.04 (s, 3H, NOCH_3), 4.00 (s, 3H, NOCH_3), 3.85 (s, 3H, OCH_3), 2.20 (s, 3H, CH_3)。

[0045] 实施例2

[0046] (E)-2-(甲氧基亚氨基)-2-(2-(2-((3-(E)-1-(甲氧基亚氨基)乙基)苯氧基)甲基)

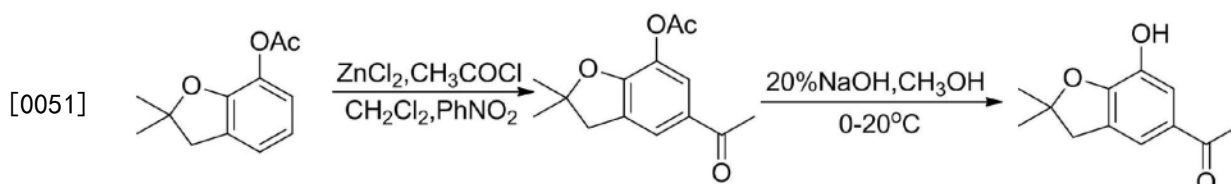
苯基)乙酰甲胺(Ib)的制备



[0048] 0.5mmol化合物Ia,5mmol甲胺水溶液,5mL甲醇,回流下反应6h,脱溶,柱层析分离得(E)-2-(甲氧基亚氨基)-2-(2-((3-(E)-1-(甲氧基亚氨基)乙基)苯氧基)甲基)苯基)乙酰甲胺(Ib),粘稠液体,收率91.5%。¹H NMR (400MHz,CDCl₃) δ:7.56~6.82(m,8H,芳香氢),4.96(s,2H,OCH₂),3.99(s,3H,NOCH₃),3.93(s,3H,NOCH₃),2.89(d,J=4.9Hz,2H,NCH₃),2.20(s,3H,CH₃);¹³C NMR (101MHz,CDCl₃) δ:162.89,158.63,154.45,151.17,138.04,135.23,129.44,129.36,129.26,128.90,128.01,127.74,118.86,115.28,112.57,68.62,63.31,61.93,26.20,12.70。

[0049] 实施例3

[0050] 5-乙酰基-7-羟基-2,2-二甲基-2,3-二氢苯并呋喃的制备

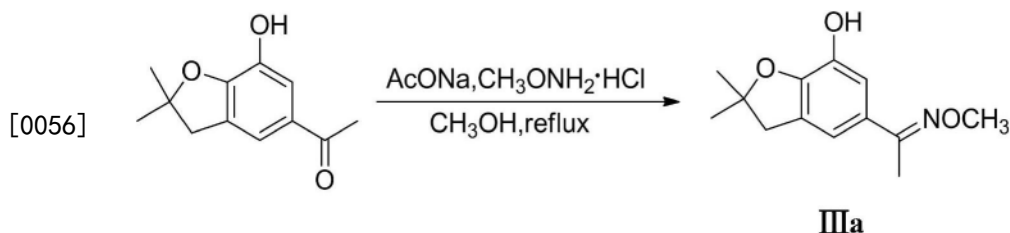


[0052] 3.75mmol无水氯化锌,5mL二氯甲烷,在冰水浴条件下(10℃以下)搅拌,将2.5mmol 2,2-二甲基-2,3-二氢苯并呋喃-7-乙酸酯加至三口瓶,再缓慢滴加3.5mmol乙酰氯,冰浴下反应1h。随后加入20%的碳酸氢钠溶液调节pH至中性,水洗,脱溶,柱层析分离得5-乙酰基-2,2-二甲基-2,3-二氢苯并呋喃-7-乙酸酯,直接用于下一步。

[0053] 5mmol 5-乙酰基-2,2-二甲基-2,3-二氢苯并呋喃-7-乙酸酯和10mL甲醇,随后加入5.4mL 20%氢氧化钠,室温下搅拌0.5h,真空浓缩,并冷却至0℃,用10%盐酸调pH至3~4,过滤,洗涤,干燥,得5-乙酰基-7-羟基-2,2-二甲基-2,3-二氢苯并呋喃,¹H NMR (400MHz,CDCl₃) δ7.44(s,1H,苯环氢),7.41(s,1H,苯环氢),5.42(s,1H,OH),3.07(s,2H,CH₂),2.52(s,3H,CH₃),1.52(s,6H,2×CH₃)。用于实施例4制备(E)-1-(7-羟基-2,2-二甲基-2,3-二氢苯并呋喃-5-基)乙酮肟甲醚。

[0054] 实施例4

[0055] (E)-1-(7-羟基-2,2-二甲基-2,3-二氢苯并呋喃-5-基)乙酮肟甲醚(IIIa)的制备

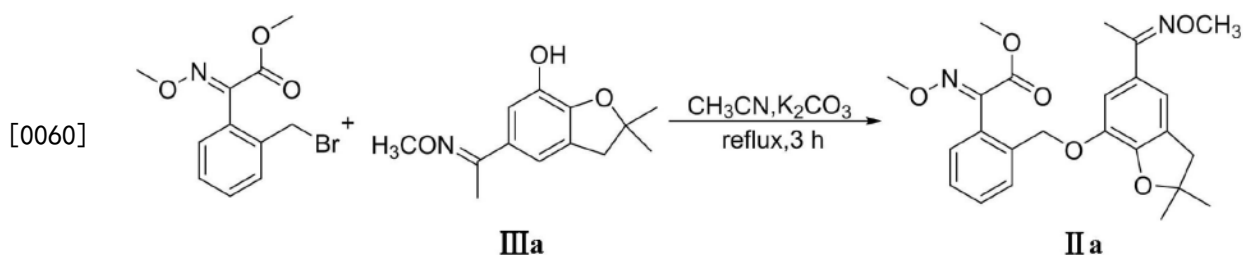


[0057] 0.412g(2.0mmol)5-乙酰基-7-羟基-2,2-二甲基-2,3-二氢苯并呋喃(实施例3),0.334g(4.0mmol)甲氧胺基盐酸盐,0.328g(4.0mmol)无水乙酸钠,10mL乙醇,加热至回流反

应2小时,脱溶,并加入30mL乙酸乙酯稀释、萃取,柱层析分离得(E)-1-(7-羟基-2,2-二甲基-2,3-二氢苯并呋喃-5-基)乙酮肟甲醚,¹H NMR (400MHz,CDCl₃) δ7.06 (s,1H,苯环氢),7.03 (s,1H,苯环氢),3.96 (s,3H,NOCH₃),3.03 (s,2H,CH₂),2.16 (s,3H,CH₃),1.49 (s,6H,2×CH₃);¹³C NMR (101MHz,CDCl₃) δ154.75,146.88,139.94,129.86,128.04,115.11,113.15,88.90,61.74,43.34,28.19,12.87。用于实施例5制备(2E)-2-(甲氧基亚氨基)-2-(2-((5-(1-(甲氧基亚氨基)乙基)-2,2-二甲基-2,3-二氢苯并呋喃-7-基)氧基)甲基)苯基)乙酸甲酯。

[0058] 实施例5

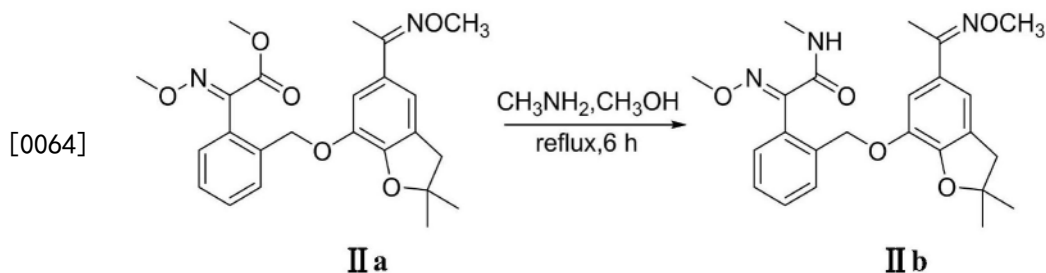
[0059] (2E)-2-(甲氧基亚氨基)-2-(2-((5-(1-(甲氧基亚氨基)乙基)-2,2-二甲基-2,3-二氢苯并呋喃-7-基)氧基)甲基)苯基)乙酸甲酯(II a)的制备



[0061] 选择实施例4得到的化合物III a为原料,按照实施例1方法制备,得到(2E)-2-(甲氧基亚氨基)-2-(2-((5-(1-(甲氧基亚氨基)乙基)-2,2-二甲基-2,3-二氢苯并呋喃-7-基)氧基)甲基)苯基)乙酸甲酯(II a),白色固体,收率85.9%;m.p.79~81℃;¹H NMR (400MHz,CDCl₃) δ:7.60~7.15 (m,4H,C₆H₄),7.09 (s,1H,C₆H₂),6.94 (s,1H,C₆H₂),5.04 (s,2H,CH₂O),4.04 (s,3H,NOCH₃),3.94 (s,3H,NOCH₃),3.85 (s,3H,OCH₃),3.01 (s,2H,CH₂),2.10 (s,3H,CH₃),1.50 (s,6H,2×CH₃);¹³C NMR (101MHz,CDCl₃) δ:163.23,154.72,149.29,149.08,142.88,135.55,129.50,129.39,129.15,128.73,128.28,127.81,127.53,116.28,112.74,88.20,69.40,63.79,61.70,52.95,43.10,28.20,12.84。

[0062] 实施例6

[0063] (2E)-2-(甲氧基亚氨基)-2-(2-((5-(1-(甲氧基亚氨基)乙基)-2,2-二甲基-2,3-二氢苯并呋喃-7-基)氧基)甲基)苯基)乙酰胺(II b)的制备

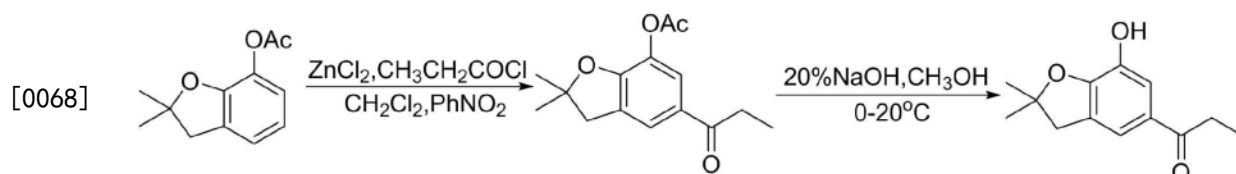


[0065] 选择实施例5得到的化合物II a为原料,按照实施例2方法制备,得到(2E)-2-(甲氧基亚氨基)-2-(2-((5-(1-(甲氧基亚氨基)乙基)-2,2-二甲基-2,3-二氢苯并呋喃-7-基)氧基)甲基)苯基)乙酰胺(II b),粘稠液体,收率94.8%;¹H NMR (400MHz,CDCl₃) δ:7.54~7.21 (m,4H,C₆H₄),7.09 (s,1H,C₆H₂),6.97 (s,1H,C₆H₂),6.79 (d,J=2.8Hz,1H,NH),5.05 (s,2H,CH₂O),3.95 (s,3H,NOCH₃),3.94 (s,3H,NOCH₃),3.01 (s,2H,CH₂),2.87 (d,J=4.9Hz,3H,NCH₃),2.11 (s,3H,CH₃),1.50 (s,6H,2×CH₃);¹³C NMR (101MHz,CDCl₃) δ:163.10,154.88,

151.26, 148.97, 142.90, 135.46, 129.48, 129.40, 129.05, 128.87, 128.59, 127.99, 127.59, 116.22, 112.64, 88.20, 69.83, 63.19, 61.74, 43.11, 28.24, 26.30, 12.91。

[0066] 实施例7

[0067] 5-丙酰基-7-羟基-2,2-二甲基-2,3-二氢苯并呋喃的制备

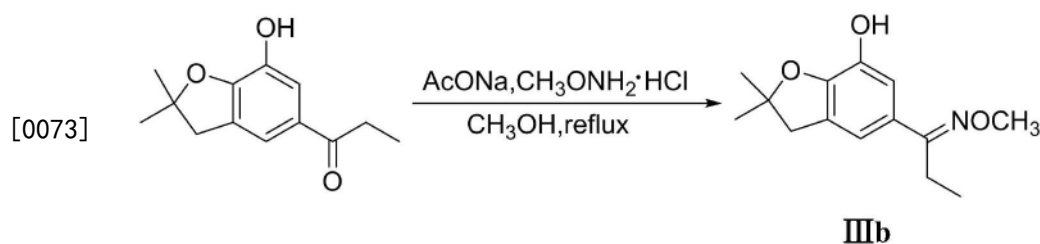


[0069] 3.75mmol无水氯化锌, 5mL二氯甲烷, 在冰水浴条件下(10℃以下)搅拌, 将2.5mmol 2,2-二甲基-2,3-二氢苯并呋喃-7-乙酸酯加至三口瓶, 再缓慢滴加3.5mmol丙酰氯, 冰浴下反应1h。随后加入20%的碳酸氢钠溶液调节pH至中性, 水洗, 脱溶, 柱层析分离得5-丙酰基-2,2-二甲基-2,3-二氢苯并呋喃-7-乙酸酯, 直接用于下一步。

[0070] 5mmol 5-丙酰基-2,2-二甲基-2,3-二氢苯并呋喃-7-乙酸酯和10mL甲醇, 随后加入5.4mL 20%氢氧化钠, 室温下搅拌0.5h, 真空浓缩, 并冷却至0℃, 用10%盐酸调pH至3~4, 过滤, 洗涤, 干燥, 得5-丙酰基-7-羟基-2,2-二甲基-2,3-二氢苯并呋喃。用于实施例8制备(E)-1-(7-羟基-2,2-二甲基-2,3-二氢苯并呋喃-5-基)丙酮肟甲醚。

[0071] 实施例8

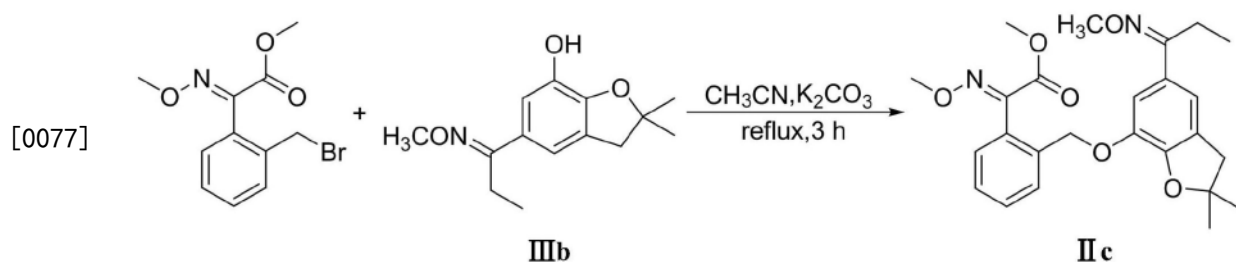
[0072] (E)-1-(7-羟基-2,2-二甲基-2,3-二氢苯并呋喃-5-基)丙酮肟甲醚(IIIb)的制备



[0074] 0.440g (2.0mmol) 5-丙酰基-7-羟基-2,2-二甲基-2,3-二氢苯并呋喃(实施例7), 0.334g (4.0mmol) 甲氧胺基盐酸盐, 0.328g (4.0mmol) 无水乙酸钠, 10mL乙醇, 加热至回流反应2小时, 脱溶, 并加入30mL乙酸乙酯稀释、萃取, 柱层析分离得(E)-1-(7-羟基-2,2-二甲基-2,3-二氢苯并呋喃-5-基)丙酮肟甲醚(IIIb)。用于实施例9制备(E)-2-(甲氧基亚氨基)-2-(2-((5-(E)-1-(甲氧基亚氨基)丙基)-2,2-二甲基-2,3-二氢苯并呋喃-7-基)氧基)甲基)苯基)乙酸甲酯。

[0075] 实施例9

[0076] (E)-2-(甲氧基亚氨基)-2-(2-((5-(E)-1-(甲氧基亚氨基)丙基)-2,2-二甲基-2,3-二氢苯并呋喃-7-基)氧基)甲基)苯基)乙酸甲酯(IIc)的制备

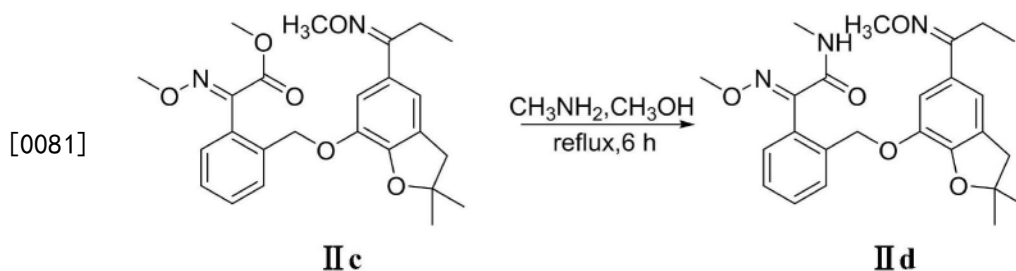


[0078] 选择实施例8得到的化合物IIIb为原料, 按照实施例1方法制备, 得到(E)-2-(甲氧

基亚氨基)-2-(2-(((5-(E)-1-(甲氧基亚氨基)丙基)-2,2-二甲基-2,3-二氢苯并呋喃-7-基)氧基)甲基)苯基)乙酸甲酯(IIc),粘稠液体,收率86.4%;¹H NMR(400MHz,CDCl₃) δ:7.60~7.15(m,4H,C₆H₄),7.09(s,1H,C₆H₂),6.93(s,1H,C₆H₂),5.04(s,2H,OCH₂),4.03(s,3H,NOCH₃),3.92(s,3H,NOCH₃),3.84(s,3H,OCH₃),3.02(s,2H,CH₂),2.61(q,J=7.7Hz,2H,CH₃CH₂),1.51(s,6H,2×CH₃),1.02(t,J=7.5Hz,3H,CH₃);¹³C NMR(101MHz,CDCl₃) δ:163.22,158.77,149.29,149.01,142.83,135.57,129.45,129.15,128.77,128.53,128.29,127.78,127.50,116.55,113.11,88.16,76.73,69.46,63.77,61.60,52.94,43.12,28.61,28.23,20.04,14.20。

[0079] 实施例10

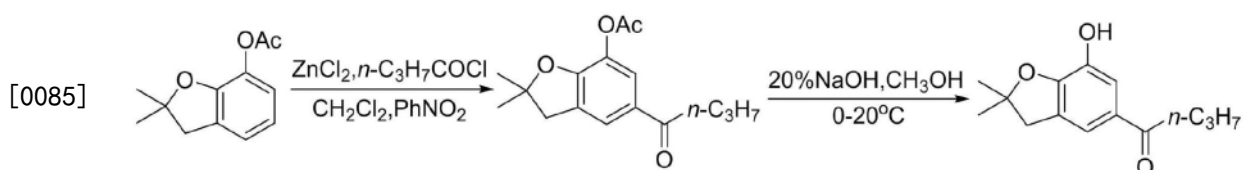
[0080] (E)-2-(甲氧基亚氨基)-2-(2-(((5-(E)-1-(甲氧基亚氨基)丙基)-2,2-二甲基-2,3-二氢苯并呋喃-7-基)氧基)甲基)苯基)乙酰甲胺(II d)的制备



[0082] 选择实施例9得到的化合物IIc为原料,按照实施例2方法制备,得到(E)-2-(甲氧基亚氨基)-2-(2-(((5-(E)-1-(甲氧基亚氨基)丙基)-2,2-二甲基-2,3-二氢苯并呋喃-7-基)氧基)甲基)苯基)乙酰甲胺(II d),粘稠液体,收率93.5%;¹H NMR(400MHz,CDCl₃) δ:7.53~7.22(m,4H,C₆H₄),7.08(s,1H,C₆H₂),6.95(s,1H,C₆H₂),6.79(d,J=4.1Hz,1H,NH),5.05(s,2H,OCH₂),3.94(s,3H,NOCH₃),3.93(s,3H,NOCH₃),3.02(s,2H,CH₂),2.88(d,J=4.9Hz,3H,NCH₃),2.63(q,J=7.5Hz,2H,CH₃CH₂),1.50(s,6H,2×CH₃),1.01(t,J=7.5Hz,3H,CH₃);¹³C NMR(101MHz,CDCl₃) δ:163.11,159.99,151.30,148.96,142.92,135.46,129.37,129.09,128.89,128.66,128.26,128.02,127.57,116.47,112.91,88.16,69.92,63.15,61.68,43.12,28.25,26.27,20.13,11.24。

[0083] 实施例11

[0084] 5-丁酰基-7-羟基-2,2-二甲基-2,3-二氢苯并呋喃的制备

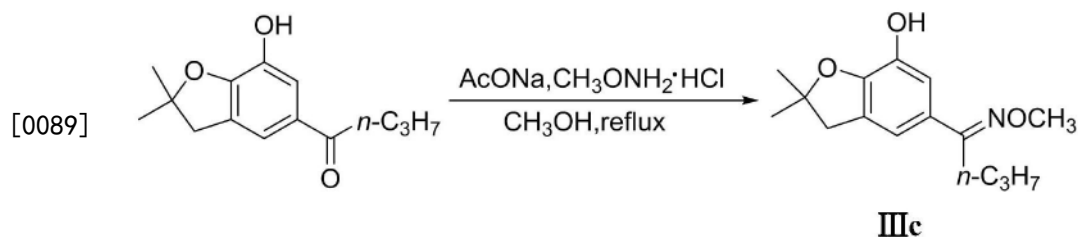


[0086] 3.75mmol无水氯化锌,5mL二氯甲烷,在冰水浴条件下(10℃以下)搅拌,将2.5mmol 2,2-二甲基-2,3-二氢苯并呋喃-7-乙酸酯加至三口瓶,再缓慢滴加3.5mmol丁酰氯,冰浴下反应1h。随后加入20%的碳酸氢钠溶液调节pH至中性,水洗,脱溶,柱层析分离得5-丁酰基-2,2-二甲基-2,3-二氢苯并呋喃-7-乙酸酯,直接用于下一步。5mmol 5-丁酰基-2,2-二甲基-2,3-二氢苯并呋喃-7-乙酸酯和10mL甲醇,随后加入5.4mL 20%氢氧化钠,室温下搅拌0.5h,真空浓缩,并冷却至0℃,用10%盐酸调至pH=3~4,过滤,洗涤,干燥,得5-丁酰基-7-羟基-2,2-二甲基-2,3-二氢苯并呋喃。用于实施例12制备(E)-1-(7-羟基-2,2-二甲基-2,

3-二氢苯并呋喃-5-基)丁酮肟甲醚。

[0087] 实施例12

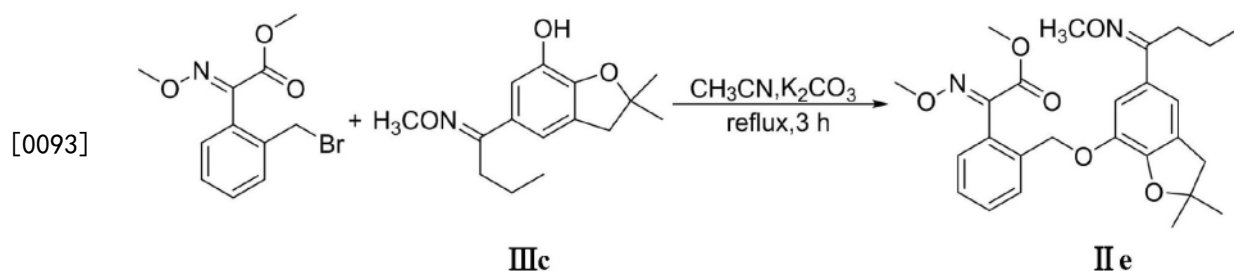
[0088] (E)-1-(7-羟基-2,2-二甲基-2,3-二氢苯并呋喃-5-基)丁酮肟甲醚(IIIc)的制备



[0090] 0.468g (2.0mmol) 5-丁酰基-7-羟基-2,2-二甲基-2,3-二氢苯并呋喃(实施例11), 0.334g (4.0mmol) 甲氧胺基盐酸盐, 0.328g (4.0mmol) 无水乙酸钠, 10mL 乙醇, 加热至回流反应2小时, 脱溶, 并加入30mL 乙酸乙酯稀释、萃取, 柱层析分离得(E)-1-(7-羟基-2,2-二甲基-2,3-二氢苯并呋喃-5-基)丁酮肟甲醚(IIIc)。用于实施例13制备(E)-2-(甲氧基亚氨基)-2-(2-(((5-(E)-1-(甲氧基亚氨基)丁基)-2,2-二甲基-2,3-二氢苯并呋喃-7-基)氧基)甲基)苯基)乙酸甲酯。

[0091] 实施例13

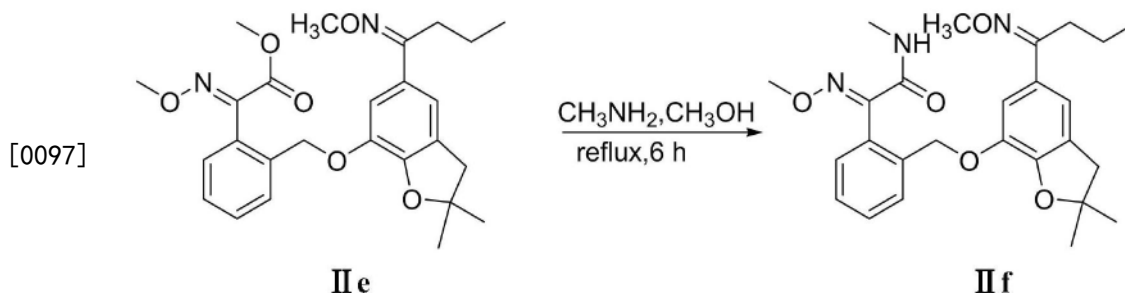
[0092] (E)-2-(甲氧基亚氨基)-2-(2-(((5-(E)-1-(甲氧基亚氨基)丁基)-2,2-二甲基-2,3-二氢苯并呋喃-7-基)氧基)甲基)苯基)乙酸甲酯(IIe)的制备



[0094] 选择实施例12得到的化合物IIIc为原料, 按照实施例1方法制备, 得到(E)-2-(甲氧基亚氨基)-2-(2-(((5-(E)-1-(甲氧基亚氨基)丁基)-2,2-二甲基-2,3-二氢苯并呋喃-7-基)氧基)甲基)苯基)乙酸甲酯(IIe), 白色固体, 收率83.2%; m.p. 102~104°C; ¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δ: 7.58~7.15 (m, 4H, C₆H₄), 7.07 (s, 1H, C₆H₂), 6.90 (s, 1H, C₆H₂), 5.04 (s, 2H, OCH₂), 4.03 (s, 3H, NOCH₃), 3.90 (s, 3H, NOCH₃), 3.85 (s, 3H, OCH₃), 3.01 (s, 2H, CH₂), 2.57 (t, J=7.7Hz, 2H, CH₂), 1.51 (s, 6H, 2×CH₃), 1.40 (m, 2H, CH₃CH₂), 0.87 (t, J=7.3Hz, 3H, CH₃); ¹³C NMR (101MHz, CDCl₃) δ: 163.22, 158.77, 149.29, 149.01, 142.83, 135.57, 129.45, 129.15, 128.77, 128.53, 128.29, 127.78, 127.50, 116.55, 113.11, 88.16, 76.73, 69.46, 63.77, 61.60, 52.94, 43.12, 28.61, 28.23, 20.04, 14.20。

[0095] 实施例14

[0096] (2E)-2-(甲氧基亚氨基)-2-(2-(((5-(1-(甲氧基亚氨基)丁基)-2,2-二甲基-2,3-二氢苯并呋喃-7-基)氧基)甲基)苯基)乙酰胺(II f)的制备



[0098] 选择实施例13得到的化合物 II e作原料,按照实施例2方法制备,得到(2E)-2-(甲氧基亚氨基)-2-(2-((5-(1-(甲氧基亚氨基)丁基)-2,2-二甲基-2,3-二氢苯并咪唑-7-基)氧基)甲基)苯基)乙酰甲胺(II f),粘稠液体,收率94.7%;¹H NMR(400MHz,CDCl₃) δ:7.52~7.22(m,4H,C₆H₄),7.07(s,1H,C₆H₂),6.93(s,1H,C₆H₂),6.79(s,1H,NH),5.05(s,2H,OCH₂),3.93(s,3H,NOCH₃),3.91(s,3H,NOCH₃),3.02(s,2H,CH₂),2.88(d,J=4.9Hz,3H,NCH₃),2.59(t,J=7.7Hz,2H,CH₂),1.50(s,6H,2×CH₃),1.41(dd,J=15.1,7.5Hz,2H,CH₃CH₂),0.87(t,J=7.3Hz,3H,CH₃);¹³C NMR(101MHz,CDCl₃) δ:163.10,158.90,151.32,148.90,142.85,135.46,129.35,129.09,128.89,128.63,127.98,127.55,116.49,113.04,88.14,76.72,69.92,63.15,61.61,43.13,28.60,28.26,26.28,20.05,14.21。

[0099] 实施例15

[0100] 二脒醚类化合物的杀菌活性测定

[0101] 1试验目的

[0102] 在室内测定了新化合物在供试浓度下对各种病原菌的毒力,初步评价其杀菌活性。

[0103] 2试验条件

[0104] 2.1供试靶标

[0105] 黄瓜灰霉病菌(*Botrytis cinerea*)、烟草赤星病菌(*Alternaria alternata*)、小麦赤霉病菌(*Gibberella zeae*)、油菜菌核病菌(*Sclerotonia sclerotiorum*)和辣椒疫霉病菌(*Phytophthora capsici*),以上菌种均保存在冰箱(4-8℃)内,试验前2-3天从试管斜面接种到培养皿内,在适宜温度下培养供试验用。实验用培养基均为马铃薯琼脂培养基(PDA)。

[0106] 2.2培养条件

[0107] 供试靶标及试验后靶标的培养条件为温度25±5℃,相对湿度65±5%

[0108] 2.3仪器设备

[0109] 烧杯、移液管、量筒、培养皿、高压灭菌锅、恒温生化培养箱等。

[0110] 3试验设计

[0111] 3.1试验药剂:实施例化合物。

[0112] 3.2试验浓度

[0113] 离体药剂浓度设25mg/L;玉米锈病病菌和小麦白粉病菌药剂浓度设500mg/L。

[0114] 3.3药剂配制

[0115] 原药:用万分之一电子天平称取所需量;溶剂:N,N-二甲基甲酰胺(DMF),0.2%;乳化剂:Tween 80,0.1%;

[0116] 普筛测定:准确称取0.0500g样品,用0.20mLDMF溶解,加入含0.1%Tween80乳化剂

的无菌水98.8mL,搅拌均匀,配制成500mg/L浓度溶液备用。

[0117] 4试验方法

[0118] 参照《农药生物活性评价SOP》。

[0119] 黄瓜灰霉病菌、烟草赤星病菌、小麦赤霉病菌、油菜菌核病菌和辣椒疫霉病菌:参照生测标准方法NY/T1156.2-2006,采用含药培养基法:取各500mg/L化合物药液2mL,加入冷却至45℃的38mL的PDA中,制成终浓度为25mg/L的含药培养基平板。然后从培养好的试验病菌菌落边缘取6.5mm直径菌丝块,移至含药培养基上,每处理4次重复。处理完毕,置于28℃的恒温生化培养箱中培养,4天后测量菌落直径,计算生长抑制率。

[0120] 5杀菌剂活性评价

[0121] 处理后定期观察记录叶片、植株的发病情况和菌丝生长情况,根据病情指数和菌丝直径,计算防效和抑制率。

$$[0122] \text{生长抑制率}(\%) = \frac{\text{对照菌落直径} - \text{处理菌落直径}}{\text{对照菌落直径} - \text{菌饼直径}} \times 100$$

[0123] 二脲醚类化合物的离体杀菌活性和活体杀菌活性如下表所示:

[0124] 化合物	抑制率/%					防效/%	
	辣椒疫霉	烟草赤星	小麦赤霉	黄瓜灰霉	油菜菌核	白粉病菌	锈病菌
I a	47.69	52.50	57.97	36.07	—	90	95
I b	46.15	47.50	59.42	11.48	—	—	—
II c	12.50	4.55	21.74	45.45	17.62	—	—
脲菌酯	33.3	—	53.3	32.8	10.4	100	100

[0126] “—”:未测

[0127] 二脲醚类化合物具有良好的杀菌活性,可作为制备杀菌剂在农业上应用。

[0128] 实施例16

[0129] 二脲醚类化合物杀虫活性测定

[0130] 1供试靶标

[0131] 蚕豆蚜(Aphis fabae)系室内以蚕豆苗饲养多年的敏感品系,试验用虫为3日龄若蚜。粘虫(Mythimna sepatara)系以新鲜玉米叶饲养多年的敏感品系;试验用虫为3龄幼虫。

[0132] 2培养条件

[0133] 供试靶标及试验后靶标的培养条件为温度25±5℃,相对湿度65±5%,光照周期12/12h(L/D)。

[0134] 3试验药剂(原药):二脲醚类化合物。

[0135] 4药剂配制 原药:用万分之一电子天平称取所需量;溶剂:N,N-二甲基甲酰胺(DMF),0.2%;乳化剂:Tween 80,0.2%;加入清水稀释到所需浓度。新化合物杀虫活性普筛:试验浓度为500mg/L。

[0136] 5试验方法参照《农药生物活性评价SOP》。

[0137] 蚕豆蚜普筛采用浸渍法:将带有3日龄蚕豆若蚜的蚕豆苗剪下,在配制好的药液中浸渍10秒后取出,插到吸足水的海绵上,罩上马灯罩,每处理2次重复。处理完毕,放到观察室内培养,定时进行观察,72h后检查并记载死亡情况,计算死亡率。

[0138] 粘虫综合毒力试验方法采用Potter喷雾法,取鲜嫩的玉米叶剪成大小基本一致的片段,放入事先垫有滤纸的培养皿(Φ 90mm)中。然后在皿中接入粘虫3龄幼虫10头,放到Potter喷雾塔下进行定量喷雾,喷药液量1mL,每浓度3次重复。处理完毕,盖上皿盖,置于观察室内培养,定期观察,于72h后检查记录试虫死亡情况。

[0139] 6毒杀活性

[0140] 优选化合物的毒杀活性:在有效成分浓度为500mg/L时,处理72h后,化合物Ia和Ib对蚜虫死亡率均为100.00%;化合物IIa和IIb对粘虫死亡率均为100.00%。

[0141] 二肟醚类化合物具有良好的杀虫活性,可作为制备杀虫剂在农业上应用。