

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200510047150.9

[51] Int. Cl.

C07D 213/40 (2006.01)

A01N 43/40 (2006.01)

[43] 公开日 2007年3月14日

[11] 公开号 CN 1927838A

[22] 申请日 2005.9.8

[21] 申请号 200510047150.9

[71] 申请人 沈阳化工研究院

地址 110021 辽宁省沈阳市铁西区沈辽东路8号

[72] 发明人 刘长令 迟会伟 李志念 欧阳津  
罗艳梅

[74] 专利代理机构 沈阳科威专利代理有限责任公司  
代理人 丛凤兰

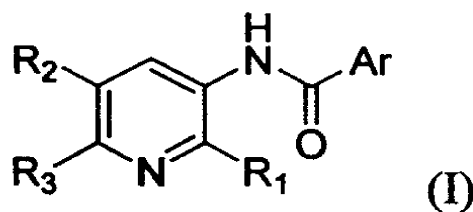
权利要求书2页 说明书16页

[54] 发明名称

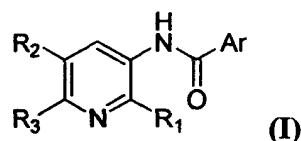
N - (取代的吡啶) 酰胺类化合物及其制备与应用

[57] 摘要

本发明属农用杀菌剂领域，具体公开了一种 N - (取代的吡啶) 酰胺类化合物及其制备与应用。本发明的 N - (取代的吡啶) 酰胺类化合物如通式 (I) 所示，本发明的通式 (I) 化合物具有广谱活性——该类化合物对水稻稻瘟病、小麦白粉病、黄瓜白粉病、黄瓜霜霉病、黄瓜灰霉病等病害都有很好的防效，尤其对白粉病具有优异的活性。



1、一种 *N*-(取代的吡啶)酰胺类化合物，如通式(I)所示：



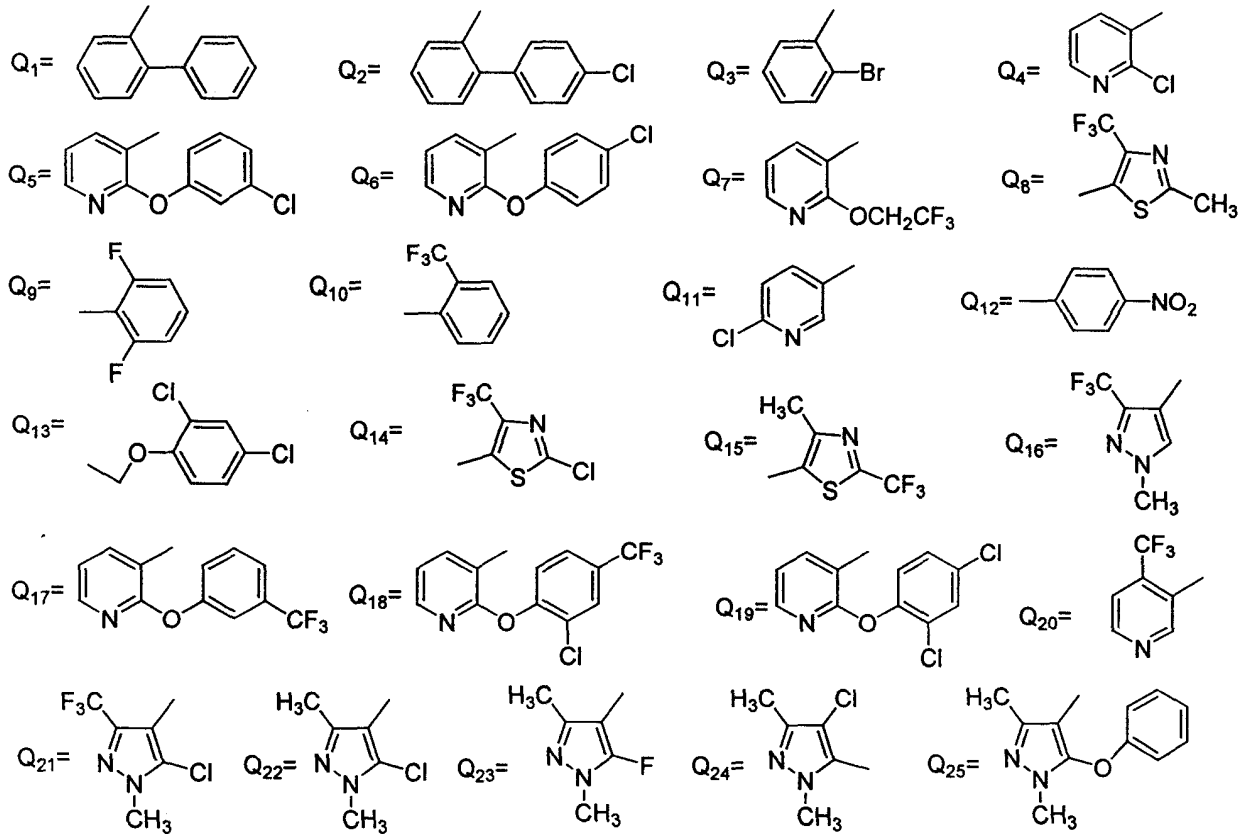
式中： $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 可相同或不同，分别选自氢、卤素、氰基、硝基、 $C_1$ — $C_{12}$ 烷基、 $C_2$ — $C_{12}$ 烯基、 $C_2$ — $C_{12}$ 炔基、 $C_1$ — $C_{12}$ 卤代烷基、 $C_1$ — $C_{12}$ 烷氧基、 $C_1$ — $C_{12}$ 卤代烷氧基、 $C_1$ — $C_{12}$ 烷硫基、 $C_1$ — $C_{12}$ 烷磺酰基、 $C_1$ — $C_{12}$ 烷基羰基、 $C_1$ — $C_{12}$ 烷氧基  $C_1$ — $C_{12}$ 烷基、 $C_1$ — $C_{12}$ 烷氧基羰基、 $C_1$ — $C_{12}$ 烷氧基羰基  $C_1$ — $C_{12}$ 烷基、 $C_1$ — $C_{12}$ 卤代烷氧基  $C_1$ — $C_{12}$ 烷基、任意取代或未取代的下述基团之一：胺基  $C_1$ — $C_{12}$ 烷基、芳基、杂芳基、芳氧基、芳基  $C_1$ — $C_{12}$ 烷基、芳基  $C_1$ — $C_{12}$ 烷氧基、杂芳基  $C_1$ — $C_{12}$ 烷基、杂芳基  $C_1$ — $C_{12}$ 烷氧基；Ar选自任意取代或未取代的芳基、杂芳基或芳氧基  $C_1$ — $C_{12}$ 烷基；

及其立体异构体。

2、根据权利要求1所述的化合物，其特征在于：通式(I)中  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 可相同或不同，分别选自氢、卤素、氰基、硝基、 $C_1$ — $C_6$ 烷基、 $C_2$ — $C_6$ 烯基、 $C_2$ — $C_6$ 炔基、 $C_1$ — $C_6$ 卤代烷基、 $C_1$ — $C_6$ 烷氧基、 $C_1$ — $C_6$ 卤代烷氧基、 $C_1$ — $C_6$ 烷硫基、 $C_1$ — $C_6$ 烷磺酰基、 $C_1$ — $C_6$ 烷基羰基、 $C_1$ — $C_6$ 烷氧基  $C_1$ — $C_6$ 烷基、 $C_1$ — $C_6$ 烷氧基羰基、 $C_1$ — $C_6$ 烷氧基羰基  $C_1$ — $C_6$ 烷基、 $C_1$ — $C_6$ 卤代烷氧基  $C_1$ — $C_6$ 烷基；可以被烷基、烷氧基、卤代烷基、卤代烷氧基、卤素、硝基或氰基取代的或未取代下下述基团之一：胺基  $C_1$ — $C_6$ 烷基、芳基、杂芳基、芳氧基、芳基  $C_1$ — $C_6$ 烷基、芳基  $C_1$ — $C_6$ 烷氧基、杂芳基  $C_1$ — $C_6$ 烷基、杂芳基  $C_1$ — $C_6$ 烷氧基；Ar选自取代或未取代的芳基、杂芳基或芳氧基  $C_1$ — $C_6$ 烷基。

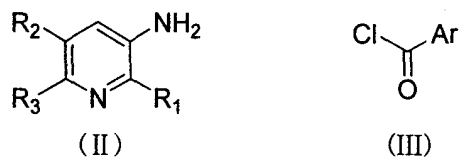
3、根据权利要求2所述的化合物，其特征在于：通式(I)中  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 可相同或不同，分别选自氢、卤素、氰基、硝基、 $C_1$ — $C_6$ 烷基、 $C_2$ — $C_6$ 烯基、 $C_2$ — $C_6$ 炔基、 $C_1$ — $C_6$ 卤代烷基、 $C_1$ — $C_6$ 烷氧基、 $C_1$ — $C_6$ 卤代烷氧基、 $C_1$ — $C_6$ 烷硫基、 $C_1$ — $C_6$ 烷磺酰基、 $C_1$ — $C_6$ 烷基羰基、 $C_1$ — $C_6$ 烷氧基  $C_1$ — $C_6$ 烷基、 $C_1$ — $C_3$ 烷氧基羰基、 $C_1$ — $C_6$ 烷氧基羰基  $C_1$ — $C_3$ 烷基、 $C_1$ — $C_3$ 卤代烷氧基  $C_1$ — $C_3$ 烷基、取代胺基  $C_1$ — $C_3$ 烷基、取代或未取代的下述基团：苯基、苯氧基、苄基或苄氧基；Ar选自取代或未取代的苯基、联苯基、吡啶基、吡啶基、噻唑基或苯氧基烷基。

4、根据权利要求3所述的化合物，其特征在于：通式(I)中  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 可相同或不同，分别选自氢、氯、溴、氟、氰基或  $C_1$ — $C_3$ 烷基、 $C_1$ — $C_3$ 烷氧基、 $C_1$ — $C_3$ 卤代烷氧基、 $C_1$ — $C_3$ 烷硫基、 $C_1$ — $C_3$ 烷磺酰基、 $C_1$ — $C_3$ 烷氧基羰基、0-5个取代的苯基或苯氧基；Ar选自如下所示的  $Q_1$ 、 $Q_2$ 、 $Q_3$ 、 $Q_4$ 、 $Q_5$ 、 $Q_6$ 、 $Q_7$ 、 $Q_8$ 、 $Q_9$ 、 $Q_{10}$ 、 $Q_{11}$ 、 $Q_{12}$ 、 $Q_{13}$ 、 $Q_{14}$ 、 $Q_{15}$ 、 $Q_{16}$ 、 $Q_{17}$ 、 $Q_{18}$ 、 $Q_{19}$ 、 $Q_{20}$ 、 $Q_{21}$ 、 $Q_{22}$ 、 $Q_{23}$ 、 $Q_{24}$ 或  $Q_{25}$ ：



5、根据权利要求4所述的化合物，其特征在于：通式(I)中  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  可相同或不同，分别选自氢、氯、溴、氟、氰基或  $C_1$ — $C_3$  烷基、 $C_1$ — $C_3$  烷氧基、 $C_1$ — $C_3$  卤代烷氧基、0-3 个取代的苯基或苯氧基；Ar 选自  $Q_1$ 、 $Q_2$ 、 $Q_3$ 、 $Q_4$ 、 $Q_5$ 、 $Q_6$ 、 $Q_7$ 、 $Q_8$ 、 $Q_9$ 、 $Q_{10}$ 、 $Q_{11}$ 、 $Q_{12}$ 、 $Q_{13}$ 、 $Q_{14}$ 、 $Q_{15}$  或  $Q_{16}$ 。

6、权利要求1—5中任意一项所述的化合物的制备方法，其特征在于：通式(I)化合物由通式(II)所示的取代的吡啶胺类化合物和通式(III)所示的酰卤在碱性条件下、于有机溶剂中反应制得：



式中， $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  和 Ar 基团的定义同上。

7、权利要求1所述的通式(I)化合物在防治作物上病害的应用。

8、一种杀菌组合物，其特征在于：组合物中含有权利要求1所述的通式(I)化合物，活性组分的重量百分含量为 0.1-99%。

## N-(取代的吡啶)酰胺类化合物及其制备与应用

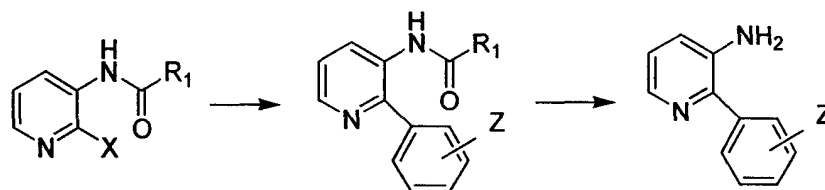
### 技术领域

本发明属农用杀菌剂领域，具体地涉及一种 N-(取代的吡啶)酰胺类化合物及其制备与应用。

### 背景技术

吡啶在农药开发中是十分重要的杂环，由于吡啶环具有良好的内吸性、疏水性、选择性等性质，因此它的引入可使化合物的性能得到改变。尽管有很多含吡啶基团的商品化品种（参见 Clive Tomlin, *The Pesticide Manual*, 13th ed. 2003），仍需要结构新颖的化合物。

专利 US6316632B1 报道有如下通式的化合物的制备工艺，但没有生物活性报道。



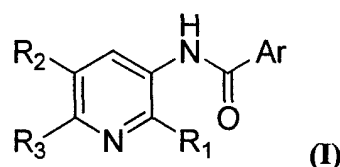
专利 WO9845268A1, WO0023420A1, EP527016A1 等中也报道了有关的吡啶胺类衍生物，但均与本发明有明显的区别，不影响本专利。

### 发明内容

本发明的目的在于提供一种新的 N-(取代的吡啶)酰胺类化合物，它可应用于农业上防治作物的病害。

本发明的技术方案如下：

本发明提供一种 N-(取代的吡啶)酰胺类化合物，如通式(I)所示：



式中：R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>可相同或不同，分别选自氢、卤素、氰基、硝基、C<sub>1</sub>—C<sub>12</sub>烷基、C<sub>2</sub>—C<sub>12</sub>烯基、C<sub>2</sub>—C<sub>12</sub>炔基、C<sub>1</sub>—C<sub>12</sub>卤代烷基、C<sub>1</sub>—C<sub>12</sub>烷氧基、C<sub>1</sub>—C<sub>12</sub>卤代烷氧基、C<sub>1</sub>—C<sub>12</sub>烷硫基、C<sub>1</sub>—C<sub>12</sub>烷磺酰基、C<sub>1</sub>—C<sub>12</sub>烷基羰基、C<sub>1</sub>—C<sub>12</sub>烷氧基 C<sub>1</sub>—C<sub>12</sub>烷基、C<sub>1</sub>—C<sub>12</sub>烷氧基羰基、C<sub>1</sub>—C<sub>12</sub>烷氧基羰基 C<sub>1</sub>—C<sub>12</sub>烷基、C<sub>1</sub>—C<sub>12</sub>卤代烷氧基 C<sub>1</sub>—C<sub>12</sub>烷基、任意取代或未取代的下述基团之一：氨基 C<sub>1</sub>—C<sub>12</sub>烷基、芳基、杂芳基、芳氧基、芳基 C<sub>1</sub>—C<sub>12</sub>烷基、芳基 C<sub>1</sub>—C<sub>12</sub>烷氧基、杂芳基 C<sub>1</sub>—C<sub>12</sub>烷基、杂芳基 C<sub>1</sub>—C<sub>12</sub>烷氧基；Ar 选自任意取代或未取代的芳基、杂芳基或芳氧基 C<sub>1</sub>—C<sub>12</sub>烷基；

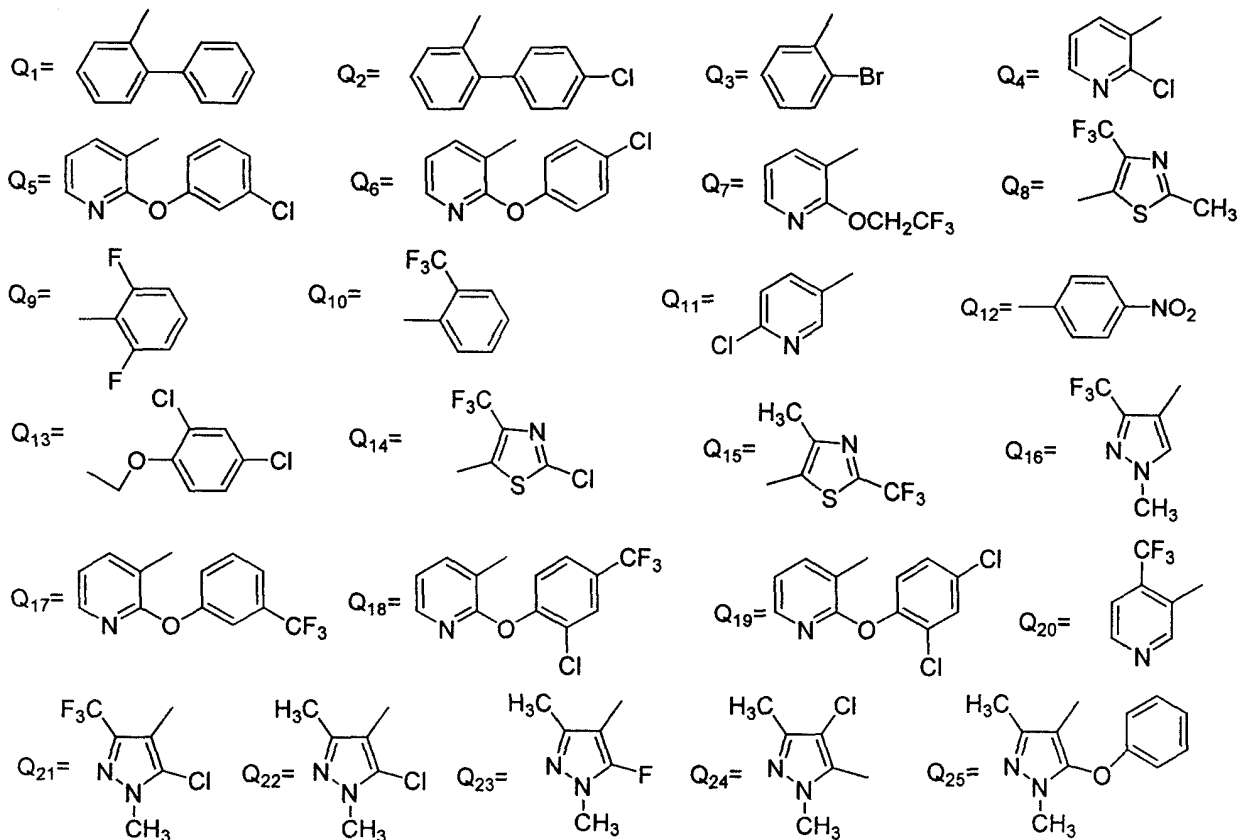
及其立体异构体。

本发明中较为优选的化合物为：通式(I)中 R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>可相同或不同，分别选自氢、卤素、

氰基、硝基、 $C_1-C_6$ 烷基、 $C_2-C_6$ 烯基、 $C_2-C_6$ 炔基、 $C_1-C_6$ 卤代烷基、 $C_1-C_6$ 烷氧基、 $C_1-C_6$ 卤代烷氧基、 $C_1-C_6$ 烷硫基、 $C_1-C_6$ 烷磺酰基、 $C_1-C_6$ 烷基羰基、 $C_1-C_6$ 烷氧基羰基、 $C_1-C_6$ 烷基、 $C_1-C_6$ 烷氧基羰基、 $C_1-C_6$ 烷氧基羰基、 $C_1-C_6$ 烷基、 $C_1-C_6$ 卤代烷氧基、 $C_1-C_6$ 烷基；可以被烷基、烷氧基、卤代烷基、卤代烷氧基、卤素、硝基或氰基取代的或未取代下述基团之一：胺基、 $C_1-C_6$ 烷基、芳基、杂芳基、芳氧基、芳基、 $C_1-C_6$ 烷基、芳基、 $C_1-C_6$ 烷氧基、杂芳基、 $C_1-C_6$ 烷基、杂芳基、 $C_1-C_6$ 烷氧基；Ar选自取代或未取代的芳基、杂芳基或芳氧基、 $C_1-C_6$ 烷基。

进一步优选的化合物为：通式(I)中  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  可相同或不同，分别选自氢、卤素、氰基、硝基、 $C_1-C_6$ 烷基、 $C_2-C_6$ 烯基、 $C_2-C_6$ 炔基、 $C_1-C_6$ 卤代烷基、 $C_1-C_6$ 烷氧基、 $C_1-C_6$ 卤代烷氧基、 $C_1-C_6$ 烷硫基、 $C_1-C_6$ 烷磺酰基、 $C_1-C_6$ 烷基羰基、 $C_1-C_6$ 烷氧基、 $C_1-C_6$ 烷基、 $C_1-C_3$ 烷氧基羰基、 $C_1-C_6$ 烷氧基羰基、 $C_1-C_3$ 烷基、 $C_1-C_3$ 卤代烷氧基、 $C_1-C_3$ 烷基、取代胺基、 $C_1-C_3$ 烷基、取代或未取代的下述基团：苯基、苯氧基、苄基或苄氧基；Ar选自取代或未取代的苯基、联苯基、吡啶基、吡唑基、噁唑基或苯氧基烷基。

更进一步优选的化合物为：通式(I)中  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  可相同或不同，分别选自氢、氯、溴、氟、氰基或  $C_1-C_3$ 烷基、 $C_1-C_3$ 烷氧基、 $C_1-C_3$ 卤代烷氧基、 $C_1-C_3$ 烷硫基、 $C_1-C_3$ 烷磺酰基、 $C_1-C_3$ 烷氧基羰基、0-5个取代的苯基或苯氧基；Ar选自如下所示的  $Q_1$ 、 $Q_2$ 、 $Q_3$ 、 $Q_4$ 、 $Q_5$ 、 $Q_6$ 、 $Q_7$ 、 $Q_8$ 、 $Q_9$ 、 $Q_{10}$ 、 $Q_{11}$ 、 $Q_{12}$ 、 $Q_{13}$ 、 $Q_{14}$ 、 $Q_{15}$ 、 $Q_{16}$ 、 $Q_{17}$ 、 $Q_{18}$ 、 $Q_{19}$ 、 $Q_{20}$ 、 $Q_{21}$ 、 $Q_{22}$ 、 $Q_{23}$ 、 $Q_{24}$  或  $Q_{25}$ ：



更优选的化合物为：通式(I)中  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  可相同或不同，分别选自氢、氯、溴、氟、氰基或  $C_1-C_3$ 烷基、 $C_1-C_3$ 烷氧基、 $C_1-C_3$ 卤代烷氧基、0-3个取代的苯基或苯氧基；Ar选自

自 Q<sub>1</sub>、Q<sub>2</sub>、Q<sub>3</sub>、Q<sub>4</sub>、Q<sub>5</sub>、Q<sub>6</sub>、Q<sub>7</sub>、Q<sub>8</sub>、Q<sub>9</sub>、Q<sub>10</sub>、Q<sub>11</sub>、Q<sub>12</sub>、Q<sub>13</sub>、Q<sub>14</sub>、Q<sub>15</sub> 或 Q<sub>16</sub>。

上面给出的通式(I)化合物的定义中, 汇集所用术语一般代表如下取代基:

(取代的) 苯氧基、(取代的) 苄氧基、(取代的) 苯基、(取代的) 苄基中取代基为氢、烷基、烷氧基、卤代烷基、卤代烷氧基、卤素、硝基、CN 等等, 取代基的数目可为 0~5。

卤: 指氟、氯、溴和碘。

烷基: 直链或支链烷基, 例如甲基、乙基、丙基、异丙基和叔丁基。

卤代烷基: 直链或支链烷基, 在这些烷基上的氢原子可部分或全部被卤原子所取代, 例如, 卤代烷基诸如氯甲基、二氯甲基、三氯甲基、氟甲基、二氟甲基、三氟甲基。

烷氧基: 直链或支链烷基, 经氧原子键连接到结构上。

卤代烷氧基: 直链或支链烷氧基, 在这些烷氧基上的氢原子可部分或全部被卤原子所取代。例如, 卤代烷氧基诸如氯甲氧基、二氯甲氧基、三氯甲氧基、氟甲氧基、二氟甲氧基、三氟甲氧基、氯氟甲氧基。

链烯基: 直链或支链并可在任何位置上存在有双键, 例如乙烯基、烯丙基。取代链烯基包括任意取代的芳基链烯基。

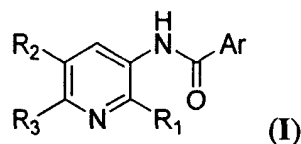
炔基: 直链或支链并可在任何位置上存在有三键, 例如乙炔基、炔丙基。取代炔基包括任意取代的芳炔基。

芳基以及芳烷基、芳基链烯基、芳炔基、芳氧基和芳氧基烷基中的芳基部分包括苯基和萘基。

本发明中所指杂芳基是含 1 个或多个 N、O、S 杂原子的 5 元环或 6 元环。例如吡啶、咪唑、噻唑、吡嗪、哒嗪、三嗪、喹啉、苯并咪唑。

可以用下面表 1 中列出的化合物来说明本发明, 但并不限定本发明。

表 1 化合物表



化合物编号	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	Ar
1	Cl	H	H	Q <sub>1</sub>
2	Cl	H	H	Q <sub>2</sub>
3	Cl	H	H	Q <sub>3</sub>
4	Cl	H	H	Q <sub>7</sub>
5	Cl	H	H	Q <sub>8</sub>
6	Cl	H	H	Q <sub>9</sub>
7	Cl	H	H	Q <sub>5</sub>
8	Cl	H	H	Q <sub>6</sub>
9	Cl	H	H	Q <sub>16</sub>
10	Cl	H	H	Q <sub>10</sub>
11	Cl	H	H	Q <sub>11</sub>

12	Cl	H	H	Q <sub>12</sub>
13	Cl	H	H	Q <sub>13</sub>
14	Cl	H	H	Q <sub>14</sub>
15	Cl	H	H	Q <sub>15</sub>
16	Cl	H	H	Q <sub>17</sub>
17	Cl	H	H	Q <sub>18</sub>
18	Cl	H	H	Q <sub>19</sub>
19	Cl	Cl	H	Q <sub>2</sub>
20	Cl	H	Cl	Q <sub>2</sub>
21	Cl	Cl	H	Q <sub>1</sub>
22	Cl	Cl	H	Q <sub>5</sub>
23	Cl	Cl	H	Q <sub>6</sub>
24	Cl	Cl	H	Q <sub>7</sub>
25	Cl	Cl	H	Q <sub>8</sub>
26	Cl	Cl	H	Q <sub>9</sub>
27	Cl	Cl	H	Q <sub>10</sub>
28	Cl	Cl	H	Q <sub>15</sub>
29	Cl	Cl	H	Q <sub>17</sub>
30	Cl	Cl	H	Q <sub>18</sub>
31	Cl	Cl	H	Q <sub>19</sub>
32	OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	H	H	Q <sub>1</sub>
33	OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	H	H	Q <sub>4</sub>
34	OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	H	H	Q <sub>5</sub>
35	OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	H	H	Q <sub>6</sub>
36	OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	H	H	Q <sub>2</sub>
37	OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	H	H	Q <sub>3</sub>
38	OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	H	H	Q <sub>7</sub>
40	OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	H	H	Q <sub>8</sub>
41	OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	H	H	Q <sub>9</sub>
42	OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	H	H	Q <sub>10</sub>
43	OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	H	H	Q <sub>11</sub>
44	OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	H	H	Q <sub>12</sub>
45	OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	H	H	Q <sub>13</sub>
46	OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	H	H	Q <sub>14</sub>
47	OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	H	H	Q <sub>15</sub>
48	OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	H	H	Q <sub>16</sub>
49	OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	H	H	Q <sub>17</sub>
50	OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	H	H	Q <sub>18</sub>
51	OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	H	H	Q <sub>19</sub>
52	OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	H	H	Q <sub>20</sub>
53	H	H	Cl	Q <sub>2</sub>
54	H	H	Cl	Q <sub>1</sub>
55	H	Cl	Cl	Q <sub>15</sub>

56	H	H	CN	Q <sub>16</sub>
57	H	Cl	CN	Q <sub>1</sub>
58	H	OCH <sub>3</sub>	H	Q <sub>2</sub>
59	H	H	OCH <sub>3</sub>	Q <sub>1</sub>
60	Ph	H	H	Q <sub>5</sub>
61	Ph	H	H	Q <sub>8</sub>
62	Ph	H	H	Q <sub>6</sub>
63	Ph	H	H	Q <sub>9</sub>
64	Ph	H	H	Q <sub>10</sub>
65	Ph	H	H	Q <sub>4</sub>
66	Ph	H	H	Q <sub>1</sub>
67	Ph	H	H	Q <sub>2</sub>
68	Ph	H	H	Q <sub>3</sub>
69	Ph	H	H	Q <sub>7</sub>
70	Ph	H	H	Q <sub>11</sub>
71	Ph	H	H	Q <sub>12</sub>
72	Ph	H	H	Q <sub>13</sub>
73	Ph	H	H	Q <sub>14</sub>
74	Ph	H	H	Q <sub>15</sub>
75	Ph	H	H	Q <sub>16</sub>
76	Ph	H	H	Q <sub>17</sub>
77	Ph	H	H	Q <sub>18</sub>
78	Ph	H	H	Q <sub>19</sub>
79	Ph	H	H	Q <sub>20</sub>
80	Ph-4-Cl	H	H	Q <sub>7</sub>
81	Ph-4-Cl	H	H	Q <sub>10</sub>
82	Ph-4-Cl	H	H	Q <sub>4</sub>
83	Ph-4-Cl	H	H	Q <sub>9</sub>
84	Ph-4-Cl	H	H	Q <sub>11</sub>
85	Ph-4-Cl	H	H	Q <sub>12</sub>
86	Ph-4-Cl	H	H	Q <sub>13</sub>
87	Ph-4-Cl	H	H	Q <sub>15</sub>
88	Ph-4-Cl	H	H	Q <sub>14</sub>
89	Ph-4-Cl	H	H	Q <sub>8</sub>
90	Ph-4-Cl	H	H	Q <sub>16</sub>
91	Ph-4-Cl	H	H	Q <sub>17</sub>
92	Ph-4-Cl	H	H	Q <sub>18</sub>
93	Ph-4-Cl	H	H	Q <sub>19</sub>
94	Ph-4-Cl	H	H	Q <sub>20</sub>
95	OPh-4-Cl	H	H	Q <sub>10</sub>
96	OPh-4-Cl	H	H	Q <sub>9</sub>
97	OPh-4-Cl	H	H	Q <sub>13</sub>
98	OPh-4-Cl	H	H	Q <sub>11</sub>



99	O <sub>Ph</sub> -4-Cl	H	H	Q <sub>8</sub>
100	O <sub>Ph</sub> -4-Cl	H	H	Q <sub>4</sub>
101	O <sub>Ph</sub> -4-Cl	H	H	Q <sub>14</sub>
102	O <sub>Ph</sub> -4-Cl	H	H	Q <sub>15</sub>
103	O <sub>Ph</sub> -4-Cl	H	H	Q <sub>16</sub>
104	O <sub>Ph</sub> -4-Cl	H	H	Q <sub>20</sub>
105	SC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	H	Q <sub>1</sub>
106	SC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	H	Q <sub>2</sub>
107	SC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	H	Q <sub>15</sub>
108	SC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	H	Q <sub>16</sub>
109	SC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	H	Q <sub>3</sub>
110	SC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	H	Q <sub>4</sub>
111	SC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	H	Q <sub>5</sub>
112	SC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	H	Q <sub>6</sub>
113	SC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	H	Q <sub>7</sub>
114	SC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	H	Q <sub>8</sub>
115	SC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	H	Q <sub>9</sub>
116	SC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	H	Q <sub>10</sub>
117	SC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	H	Q <sub>11</sub>
118	SC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	H	Q <sub>12</sub>
119	SC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	H	Q <sub>13</sub>
120	SC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	H	Q <sub>14</sub>
121	SC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	H	Q <sub>17</sub>
122	SC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	H	Q <sub>18</sub>
123	SC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	H	Q <sub>19</sub>
124	SC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	H	Q <sub>20</sub>
125	SC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	Cl	H	Q <sub>1</sub>
126	SC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CN	Cl	Q <sub>1</sub>
127	SCH <sub>3</sub>	H	H	Q <sub>17</sub>
128	SCH <sub>3</sub>	Cl	H	Q <sub>18</sub>
129	SCH <sub>3</sub>	Cl	Cl	Q <sub>7</sub>
130	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H	Q <sub>1</sub>
131	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H	Q <sub>7</sub>
132	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H	Q <sub>17</sub>
133	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H	Q <sub>2</sub>
134	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H	Q <sub>3</sub>
135	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H	Q <sub>4</sub>
136	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H	Q <sub>5</sub>
137	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H	Q <sub>6</sub>
138	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H	Q <sub>13</sub>
139	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H	Q <sub>8</sub>
140	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H	Q <sub>9</sub>
141	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H	Q <sub>10</sub>

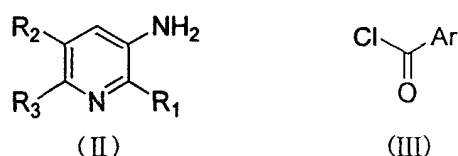
142	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H	Q <sub>11</sub>
143	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H	Q <sub>12</sub>
144	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H	Q <sub>14</sub>
145	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H	Q <sub>15</sub>
146	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H	Q <sub>16</sub>
147	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H	Q <sub>18</sub>
148	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H	Q <sub>19</sub>
149	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H	Q <sub>20</sub>
150	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	H	Q <sub>1</sub>
151	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	H	Q <sub>2</sub>
152	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	H	Q <sub>3</sub>
153	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	H	Q <sub>4</sub>
154	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	H	Q <sub>5</sub>
155	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	H	Q <sub>6</sub>
156	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	H	Q <sub>7</sub>
157	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	H	Q <sub>8</sub>
158	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	H	Q <sub>9</sub>
159	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	H	Q <sub>10</sub>
160	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	H	Q <sub>11</sub>
161	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	H	Q <sub>12</sub>
162	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	H	Q <sub>13</sub>
163	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	H	Q <sub>14</sub>
164	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	H	Q <sub>15</sub>
165	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	H	Q <sub>16</sub>
166	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	H	Q <sub>17</sub>
167	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	H	Q <sub>18</sub>
168	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	H	Q <sub>19</sub>
169	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	H	Q <sub>20</sub>
170	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	H	Q <sub>1</sub>
171	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	H	Q <sub>2</sub>
172	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	H	Q <sub>3</sub>
173	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	H	Q <sub>4</sub>
174	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	H	Q <sub>5</sub>
175	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	H	Q <sub>6</sub>
176	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	H	Q <sub>7</sub>
177	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	H	Q <sub>8</sub>
178	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	H	Q <sub>9</sub>
179	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	H	Q <sub>10</sub>
180	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	H	Q <sub>11</sub>
181	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	H	Q <sub>12</sub>
182	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	H	Q <sub>13</sub>
183	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	H	Q <sub>14</sub>
184	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	H	Q <sub>15</sub>

185	$N(CH_3)_2$	H	H	Q <sub>16</sub>
186	$N(CH_3)_2$	H	H	Q <sub>17</sub>
187	$N(CH_3)_2$	H	H	Q <sub>18</sub>
188	$N(CH_3)_2$	H	H	Q <sub>19</sub>
189	$N(CH_3)_2$	H	H	Q <sub>20</sub>
190	O <sub>Ph</sub>	H	H	Q <sub>1</sub>
191	O <sub>Ph</sub>	H	H	Q <sub>7</sub>
192	O <sub>Ph</sub>	H	H	Q <sub>17</sub>
194	O <sub>Ph</sub>	H	H	Q <sub>9</sub>
195	O <sub>Ph</sub> -3-CF <sub>3</sub>	H	H	Q <sub>1</sub>
196	O <sub>Ph</sub> -3-CF <sub>3</sub>	H	H	Q <sub>2</sub>
197	O <sub>Ph</sub> -3-CF <sub>3</sub>	H	H	Q <sub>3</sub>
198	O <sub>Ph</sub> -3-CF <sub>3</sub>	H	H	Q <sub>4</sub>
199	O <sub>Ph</sub> -3-CF <sub>3</sub>	H	H	Q <sub>5</sub>
200	O <sub>Ph</sub> -3-CF <sub>3</sub>	H	H	Q <sub>6</sub>
201	O <sub>Ph</sub> -3-CF <sub>3</sub>	H	H	Q <sub>7</sub>
202	O <sub>Ph</sub> -3-CF <sub>3</sub>	H	H	Q <sub>8</sub>
203	O <sub>Ph</sub> -3-CF <sub>3</sub>	H	H	Q <sub>9</sub>
204	O <sub>Ph</sub> -3-CF <sub>3</sub>	H	H	Q <sub>10</sub>
205	O <sub>Ph</sub> -3-CF <sub>3</sub>	H	H	Q <sub>11</sub>
206	O <sub>Ph</sub> -3-CF <sub>3</sub>	H	H	Q <sub>12</sub>
207	O <sub>Ph</sub> -3-CF <sub>3</sub>	H	H	Q <sub>13</sub>
208	O <sub>Ph</sub> -3-CF <sub>3</sub>	H	H	Q <sub>14</sub>
209	O <sub>Ph</sub> -3-CF <sub>3</sub>	H	H	Q <sub>15</sub>
210	O <sub>Ph</sub> -3-CF <sub>3</sub>	H	H	Q <sub>16</sub>
211	O <sub>Ph</sub> -3-CF <sub>3</sub>	H	H	Q <sub>17</sub>
212	O <sub>Ph</sub> -3-CF <sub>3</sub>	H	H	Q <sub>18</sub>
213	O <sub>Ph</sub> -3-CF <sub>3</sub>	H	H	Q <sub>19</sub>
214	O <sub>Ph</sub> -3-CF <sub>3</sub>	H	H	Q <sub>20</sub>
215	O <sub>Ph</sub> -4-CF <sub>3</sub>	H	H	Q <sub>1</sub>
216	O <sub>Ph</sub> -4-CF <sub>3</sub>	H	H	Q <sub>7</sub>
217	O <sub>Ph</sub> -4-CF <sub>3</sub>	H	H	Q <sub>9</sub>
218	O <sub>Ph</sub> -4-CF <sub>3</sub>	H	H	Q <sub>17</sub>
219	O <sub>Ph</sub> -3,4-(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	H	Q <sub>2</sub>
220	O <sub>Ph</sub> -3,4-(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	H	Q <sub>5</sub>
221	O <sub>Ph</sub> -3,4-(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	H	Q <sub>15</sub>
222	O <sub>Ph</sub> -3,4-(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	H	Q <sub>20</sub>
223	O <sub>Ph</sub> -2,4-Cl <sub>2</sub>	H	H	Q <sub>1</sub>
224	O <sub>Ph</sub> -2,4-Cl <sub>2</sub>	H	H	Q <sub>6</sub>
225	O <sub>Ph</sub> -2,4-Cl <sub>2</sub>	H	H	Q <sub>7</sub>
226	O <sub>Ph</sub> -2,4-Cl <sub>2</sub>	H	H	Q <sub>19</sub>
227	Ph-4-CF <sub>3</sub>	H	H	Q <sub>4</sub>
228	Ph-4-CF <sub>3</sub>	H	H	Q <sub>5</sub>

229	Ph-4-CF <sub>3</sub>	H	H	Q16
230	Ph-4-CF <sub>3</sub>	H	H	Q20
231	Ph-2,4-Cl <sub>2</sub>	H	H	Q4
231	Ph-2,4-Cl <sub>2</sub>	H	H	Q7
232	Ph-2,4-Cl <sub>2</sub>	H	H	Q8
233	Ph-2,4-Cl <sub>2</sub>	H	H	Q9
234	Ph-2,4-Cl <sub>2</sub>	H	H	Q14
235	Ph-3,4-(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	H	Q4
236	Ph-3,4-(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	H	Q7
237	Ph-3,4-(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	H	Q8
238	Ph-3,4-(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	H	Q9
239	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H	Q1
240	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H	Q2
241	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H	Q3
242	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H	Q4
243	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H	Q5
244	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H	Q6
245	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H	Q7
246	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H	Q8
247	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H	Q9
248	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H	Q10
249	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H	Q11
250	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H	Q12
251	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H	Q13
252	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H	Q14
262	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H	Q15
263	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H	Q16
264	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H	Q17
265	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H	Q18
266	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H	Q19
267	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H	Q20
268	CN	H	H	Q1
269	CN	H	H	Q2
270	CN	H	H	Q3
271	CN	H	H	Q4
272	CN	H	H	Q5
273	CN	H	H	Q6
274	CN	H	H	Q7
275	CN	H	H	Q8
276	CN	H	H	Q9
277	CN	H	H	Q10
278	CN	H	H	Q11
279	CN	H	H	Q12

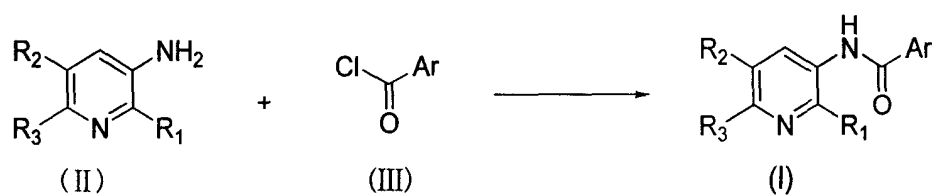
280	CN	H	H	Q13
281	CN	H	H	Q14
282	CN	H	H	Q15
283	CN	H	H	Q16
284	CN	H	H	Q17
285	CN	H	H	Q18
286	CN	H	H	Q19
287	CN	H	H	Q20
288	Cl	H	H	Q21
289	Cl	H	H	Q22
290	Cl	H	H	Q23
291	Cl	H	H	Q24
292	Cl	H	H	Q25
293	OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	H	H	Q21
294	OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	H	H	Q22
295	OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	H	H	Q23
296	OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	H	H	Q24
297	OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	H	H	Q25
298	Ph-4-Cl	H	H	Q21
299	Ph-4-Cl	H	H	Q22
300	Ph-4-Cl	H	H	Q23
301	Ph-4-Cl	H	H	Q24
302	OPh-4-Cl	H	H	Q25

本发明还包括通式(I)化合物的制备方法：由通式(II)所示的取代的吡啶胺类化合物和通式(III)所示的酰卤在碱性条件下、于有机溶剂中反应制得。



式中，R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>和Ar各基团的定义如上所述。

制备通式(I)化合物的反应式如下：



反应所用适当的溶剂可选自如二氯甲烷、二氯乙烷、四氢呋喃、乙腈、甲苯、二甲苯或

苯等。

适当的碱可选自如氢氧化钾、氢氧化钠、碳酸钠、碳酸钾、碳酸氢钠、三乙胺或吡啶等。

适当的温度指室温至溶剂沸点温度，通常为 20~100℃。

反应时间为 30 分钟至 10 小时，通常 1~5 小时。

通式(II)所示的取代的吡啶胺类化合物部分有市售，也可以由已知方法制得，例如参见 Tetrahedron Letters, 1987, 28, 5093-5096; US6316632, US6511995, WO9845268A1 等；或者也可由对应的羧酸经酰胺化，再利用霍夫曼降解反应得到对应的胺。

通式(III)所示的化合物部分有市售，也可以由已知方法制备，例如参见 US4618366, US5438070, US5330995, US5589493, WO9845268A1 等；也可由对应羧酸按照常规方法制得酰氯。

本发明的通式(I)化合物具有广谱活性——可用于防治在各种作物上由卵菌纲、担子菌纲、子囊菌和半知菌类等多种病菌引起的病害，而且由于这些化合物具有很高的生物活性使得在很低的剂量下就可以获得很好的效果。该类化合物对水稻纹枯病、水稻稻瘟病、小麦白粉病、黄瓜白粉病、黄瓜霜霉病、黄瓜灰霉病等病害都有很好的防效，尤其对白粉病具有优异的活性。因此本发明的技术方案还包括通式(I)化合物在防治作物上病害的应用。

本发明还提供了一种杀菌组合物，该组合物中含有通式(I)化合物，组合物中活性组分的重量百分含量为 0.1-99%。

本发明的组合物中的活性组分可以是通式(I)化合物中的单一化合物或几种化合物的混合物。组合物中还含有载体。

本发明组合物中的载体系满足下述条件的物质：它与活性成分配制后便于施用于待处理的位点，例如可以是植物、种子或土壤；或者有利于贮存、运输或操作。载体可以是固体或液体，包括通常为气体但已压缩成液体的物质，通常在配制杀菌组合物中所用的载体均可使用。

合适的固体载体包括天然和合成的粘土和硅酸盐，例如硅藻土、滑石、硅镁土、硅酸铝(高岭土)、蒙脱石和云母；碳酸钙；硫酸钙；硫酸铵；合成的氧化硅和合成硅酸钙或硅酸铝；元素如碳和硫；天然的和合成的树脂如苯并呋喃树脂，聚氯乙烯和苯乙烯聚合物和共聚物；固体多氯苯酚；沥青；蜡如蜂蜡，石蜡。

合适的液体载体包括水；醇如异丙醇和乙醇；酮如丙酮、甲基乙基酮、甲基异丙基酮、环己基酮；醚；芳烃如苯、甲苯、二甲苯；石油馏分如煤油和矿物油；氯代烃如四氯化碳、全氯乙烯和三氯乙烯。通常，这些液体的混合物也是合适的。

杀菌组合物通常加工成浓缩物的形式并以此用于运输，在施用之前由使用者将其稀释。少量的表面活性剂载体的存在有助于稀释过程。这样，按照本发明的组合物中至少有一种载体优选是表面活性剂。例如组合物可含有至少两种载体，其中至少一种是表面活性剂。

表面活性剂可以是乳化剂、分散剂或润湿剂；它可以是非离子的或离子的表面活性剂。合适的表面活性剂的例子包括聚丙烯酸和木质素磺酸的钠盐或钙盐；分子中含至少 12 个碳原子的脂肪酸或脂肪胺或酰胺与环氧乙烷和/或环氧丙烷的缩合物。甘醇、山梨醇、蔗糖或季戊四醇脂肪酸酯及这些酯与环氧乙烷和/或环氧丙烷的缩合物；脂肪醇或烷基苯酚如对辛基苯酚或对辛基甲苯酚与环氧乙烷和/或环氧丙烷的缩合物；这些缩合产物的硫酸盐和磺酸盐；在分子中至少含有 10 个碳原子的硫酸或磺酸酯的碱金属或碱土金属盐，优选钠盐，例如硫酸月桂酸酯钠，硫酸仲烷基酯钠，磺化蓖麻油钠盐，磺酸烷基芳基酯钠，如十二烷基苯磺酸钠盐。

本发明的组合物可以按照常规方法加工制成各种剂型，例如可湿性粉剂、粉剂、颗粒剂

或液剂、可乳化的浓缩剂、乳剂、悬浮浓缩剂、气雾剂或烟雾剂。可湿性粉剂通常含 25, 50 或 75%重量活性成分, 且通常除固体惰性载体之外, 还含有 3-10%重量的分散剂, 且若需要可加入 0-10%重量的稳定剂和/或其它添加剂如渗透剂或粘着剂。粉剂通常可成型为具有与可湿性粉剂相似的组成但没有分散剂的粉剂浓缩剂, 再进一步用固体载体稀释, 得到通常含 0.5-10%重量活性组分的组合物。粒剂通常制备成具有 10 至 100 目(1.676-0.152mm)大小, 且可用成团或注入技术制备。通常粒剂含 0.5-75%重量的活性成分和 0-10%重量添加剂如稳定剂、表面活性剂、缓释改良剂。所谓的“可流动干粉”由具有相对高浓度活性成分的相对小的颗粒组成。可乳化浓缩剂除溶剂外, 当需要时通常含有共溶剂, 1-50%W/V 活性成分, 2-20%W/V 乳化剂和 0-20%W/V 其他添加剂如稳定剂、渗透剂和腐蚀抑制剂。悬浮浓缩剂通常含有 10-75%重量的活性成分、0.5-15%重量的分散剂、0.1-10%重量的其它添加剂如消泡剂、腐蚀抑制剂、稳定剂、渗透剂和粘着剂。

水分散剂和乳剂, 例如通过用水稀释按照本发明的可湿性粉剂或浓缩物得到的组合物, 也列入本发明范围。所说的乳剂可具有油包水或水包油两个类型。

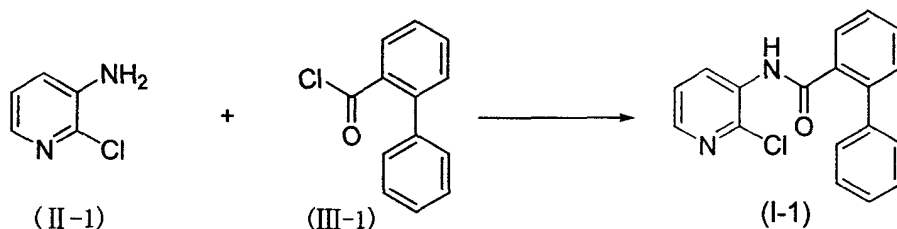
通过在组合物中加入其他的一种或多种杀菌剂, 使其能比单独的通式(I)化合物具有更广谱的活性。此外, 其他杀菌剂可对通式(I)化合物的杀菌活性具有增效作用。

## 具体实施方式

以下具体的实例用来进一步说明本发明, 但并不限制本发明。

## 合成实施例

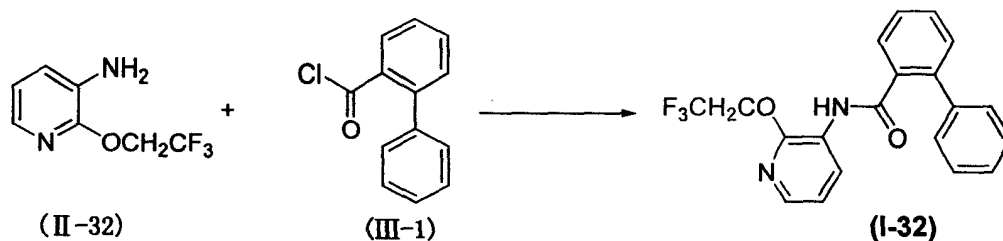
### 实例 1: 化合物 1 的制备



室温下, 向含有 0.6 克三乙胺、0.64 克(II-1)的 20 毫升二氯甲烷溶液中滴加 1.1 克(III-1), 搅拌反应 5 小时。将反应混合物减压浓缩, 向残余物中加入饱和的碳酸氢钠水溶液, 乙酸乙酯萃取 3 次, 合并萃取液, 饱和食盐水洗 3 次, 干燥, 过滤, 减压浓缩, 得淡黄色固体为粗产品。用乙酸乙酯和石油醚的混合液(1: 4)柱层析得到标题化合物 0.98 克, 熔点 82-84°C。收率 70.5%。

核磁数据(<sup>1</sup>HNMR, 300MHz, 内标 TMS, 溶剂 CDCl<sub>3</sub>)如下: δ ppm 7.22(1H,m), 7.40(2H,d), 7.45(3H,m), 7.55(4H,m), 7.86(1H,d), 8.02 (1H,d), 8.83(1H,d)。

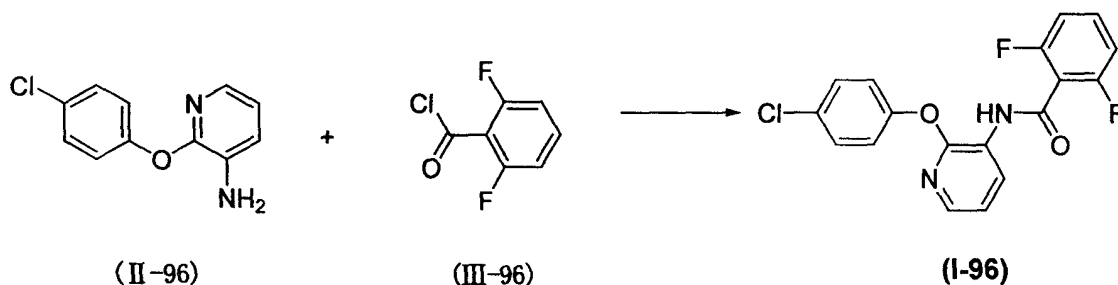
### 实例 2: 化合物 32 的制备



室温下，向含有 0.6 克三乙胺、0.96 克(II-32)的 20 毫升二氯甲烷溶液中滴加 1.1 克(III-1)，搅拌反应 6 小时。将反应混合物减压浓缩，向残余物中加入饱和的碳酸氢钠水溶液，乙酸乙酯萃取 3 次，合并萃取液，饱和食盐水洗 3 次，干燥，过滤，减压浓缩，得淡黄色固体为粗产品。用乙酸乙酯和石油醚的混合液(1: 4)柱层析得到标题化合物 1.28 克，熔点 69-71°C。收率 68.5%。

核磁数据( $^1\text{H}$ NMR, 300MHz, 内标 TMS, 溶剂  $\text{CDCl}_3$ )如下:  $\delta$  ppm 4.61(2H,m), 6.96(1H,m), 7.36(2H,t), 7.42(3H,m), 7.56(4H,m), 7.76(1H,dd), 7.83(1H,dd), 8.75(1H,d)。

### 实例 3: 化合物 96 的制备



室温下，向含有 0.6 克三乙胺、1.11 克(II-96)的 20 毫升二氯甲烷溶液中滴加 0.9 克(III-96)，搅拌反应 8 小时。将反应混合物减压浓缩，向残余物中加入饱和的碳酸氢钠水溶液，乙酸乙酯萃取 3 次，合并萃取液，饱和食盐水洗 3 次，干燥，过滤，减压浓缩，得淡黄色固体为粗产品。用乙酸乙酯和石油醚的混合液(1: 3)柱层析得到标题化合物 1.19 克，熔点 112-114°C。收率 66.2%。

核磁数据( $^1\text{H}$ NMR, 300MHz, 内标 TMS, 溶剂  $\text{CDCl}_3$ )如下:  $\delta$  ppm 7.12(1H,dd), 7.18(2H,d), 7.21(2H,m), 7.44(2H,d), 7.58(1H,m), 7.90(1H,dd), 8.80(1H,dd)。

其他化合物参照上述方法合成。

部分表 1 中所示的通式 (I) 化合物的物性和核磁数据( $^1\text{H}$ NMR, 300MHz, 内标 TMS, 溶剂  $\text{CDCl}_3$ )如下:

化合物 2: 熔点 132-134°C。  $\delta$  ppm 7.26(1H,t), 7.42(5H,m), 7.57(3H,m), 7.84(1H,dd), 8.08(1H,dd), 8.82(1H,d)。

化合物 3: 熔点 118-120°C。  $\delta$  ppm 7.20(1H,t), 7.22(1H,t), 7.32(2H,d), 7.36(1H,m), 7.57(2H,d)。

化合物 4: 熔点 108-110°C。  $\delta$  ppm 5.16(2H,m), 7.26(1H,t), 7.34(1H,m), 8.19(1H,d), 8.36(1H,s), 8.64(1H,d), 8.93(1H,d), 10.00(1H,s)。

化合物 19: 熔点 160-162°C。  $\delta$  ppm 7.34(3H,m), 7.44(1H,dd), 7.54(2H,t), 7.60(1H,m), 7.84(1H,dd), 8.04(1H,d), 8.93(1H,d), 10.20(1H,s)。



化合物 20: 熔点 120-122°C。  $\delta$  ppm 7.26(1H,d), 7.38(3H,t), 7.44(1H,d), 7.54(2H,d), 7.60(1H,t), 7.86(1H,dd), 8.83 (1H,d),10.20(1H,s)。

化合物 33: 熔点 102-104°C。  $\delta$  ppm 4.87(2H,m), 7.08(1H,dd), 7.46(1H,dd), 7.92(1H,dd), 8.38(1H,dd), 8.56(1H,dd), 8.83(1H,dd), 9.15 (1H,s)。

化合物 34: 熔点 140-141°C。  $\delta$  ppm 4.75(2H,m), 7.07(1H,dd), 7.13(1H,m), 7.25(2H,m), 7.33(1H,dd), 7.41(1H,t), 7.88(1H,dd), 8.29 (1H,dd), 8.70(1H,dd),8.95(1H,dd),10.21(1H,s)。

化合物 35: 熔点 127-129°C。  $\delta$  ppm 4.74(2H,m), 7.07(1H,dd), 7.16(2H,d), 7.23(1H,dd), 7.44(2H,d), 7.88(1H,dd), 8.27 (1H,dd), 8.70(1H,dd),8.94(1H,dd),10.23(1H,s)。

化合物 36: 熔点 102-103°C。  $\delta$  ppm 4.70(2H,m), 6.98(1H,m), 7.36(4H,m), 7.40(1H,d), 7.44(1H,d), 7.52(1H,dd), 7.58 (1H,dd), 7.82(2H,m), 10.00(1H,s)。

化合物 53: 熔点 170-172°C。  $\delta$  ppm 6.98(1H,s), 7.42(5H,m), 7.62(2H,m), 7.86(1H, d), 7.96(2H,d), 10.00(1H,s)。

化合物 58: 熔点 142-144°C。  $\delta$  ppm 3.92(3H,s), 6.72(1H,d), 6.95(1H,s), 7.42(4H,d), 7.56(2H,m), 7.74(1H,dd), 7.82 (2H,d),10.00(1H,s)。

化合物 60: 熔点 120-122°C。  $\delta$  ppm 6.88(2H,d), 7.12(1H,t), 7.38(2H,m), 7.40 (8H,m), 8.18(1H,dd),8.60(2H,m),9.27(1H,s)。

化合物 61: 熔点 163-165°C。  $\delta$  ppm 2.71(3H,s), 7.40(4H,m), 7.62(2H,d), 8.20(1H,d), 8.58(1H,d), 9.78(1H,s)。

化合物 62: 熔点 109-112°C。  $\delta$  ppm 6.92(2H,m), 7.14(1H,m), 7.24(2H,t), 7.34(2H,m), 7.46(2H,m), 7.58(2H,m), 8.22(1H,dd), 8.44 (1H,dd), 8.62(1H,dd),8.92(1H,dd),9.80(1H,s)。

化合物 63: 熔点 98-100°C。  $\delta$  ppm 6.78(1H,t), 6.98(3H,m), 7.48(4H,m), 7.90(1H,s), 8.45(1H,dd), 8.86(1H,dd), 9.86(1H,s)。

化合物 64: 熔点 130-134°C。  $\delta$  ppm 7.48(5H,m), 7.60(4H,d), 7.75(1H,d), 8.50(1H,d), 8.82(1H,d), 9.88(1H,s)。

化合物 65: 熔点 161-163°C。  $\delta$  ppm 7.41(5H,m), 7.62(2H,m), 7.94(1H,dd), 8.37 (1H,dd), 8.45 (2H,m), 9.92(1H,s)。

化合物 80: 熔点 116-118°C。  $\delta$  ppm 4.64(2H,m), 7.04(1H, m), 7.26(2H, d), 7.38(2H,m), 7.56 (4H,m), 7.76(1H,dd), 7.83(1H,dd), 9.58(1H,s)。

化合物 81: 熔点 159-161°C。  $\delta$  ppm 7.50(3H,m), 7.72(6H,m), 8.24(1H,d), 8.58(1H,d), 9.60(1H,s)。

化合物 82: 熔点 160-164°C。  $\delta$  ppm 7.36(2H,m), 7.62(4H,d), 8.36(1H,d), 8.40(2H,m), 8.68(1H,d), 9.92(1H,s)。

化合物 83: 熔点 138-140°C。  $\delta$  ppm 7.08(2H,m), 7.52(4H,m), 7.76(2H,d), 8.38 (1H,d), 8.60(1H,d), 9.96(1H,s)。

化合物 84: 熔点 158-160°C。  $\delta$  ppm 7.42(2H,dd), 7.46(1H,s), 7.54(1H,d), 7.70(2H,d), 8.14(1H,dd), 8.24(1H,dd), 8.54(1H,dd), 8.82 (1H, d), 10.02(1H,s)。

化合物 85: 熔点 197-200°C。  $\delta$  ppm 7.42(2H,d), 7.56(1H,d), 7.80(2H,d), 8.18(2H,d), 8.22(1H,d), 8.38(2H,d), 8.62(1H,d), 9.88(1H,s)。

化合物 86: 熔点 159-162°C。  $\delta$  ppm 4.80(2H,s), 7.17(1H,d), 7.35(1H,dd), 7.45(2H,m), 7.52(2H, d), 7.68(2H,d), 8.52(1H,dd), 8.60 (1H,dd), 10.21(1H,s)。

化合物 87: 熔点 175-176°C。  $\delta$  ppm 2.75(3H,s), 7.50(3H,m), 7.70(2H,d), 8.25(1H,d), 8.60(1H, d),9.68(1H,s)。

化合物 88: 熔点 166-170°C。  $\delta$  ppm 7.43(1H,m), 7.51(2H, d), 7.82(2H,d), 8.54(1H,d), 8.71(1H, d), 9.96(1H,s)。

化合物 89: 熔点 138-142°C。  $\delta$  ppm 2.76(3H,s), 7.52(4H,m), 7.86(1H,s), 8.60(1H, d), 8.82(1H,d), 10.21(1H,s)。

化合物 90: 熔点 156-159°C。  $\delta$  ppm 4.09(3H,s), 7.42(1H,m), 7.48(2H,d), 7.72(2H,d), 8.18(1H,dd), 8.27(1H,s), 8.55(1H,dd), 8.80 (1H,s)。

化合物 95: 熔点 137-139°C。  $\delta$  ppm 7.12(3H,m), 7.38(2H, d), 7.70(3H,m), 7.80(1H,d), 7.90(1H, d), 8.18(1H,s), 8.90(1H, d), 9.92(1H,s)。

化合物 96: 熔点 112-114°C。  $\delta$  ppm 7.14(1H,m), 7.20(4H,m), 7.44(2H,d), 7.58(1H,m), 7.90(1H,dd), 8.82(1H,dd), 9.62(1H,s)。

化合物 97: 熔点 181-183°C。  $\delta$  ppm 4.66(2H,s), 6.86(1H,d), 7.06(1H,dd), 7.12(2H,d), 7.26(1H,d), 7.39(3H,m), 7.88(1H,dd), 8.81 (1H,dd), 9.38(1H,s)。

化合物 98: 熔点 110-112°C。  $\delta$  ppm 7.06(1H,m), 7.12(1H, d), 7.41(2H,d), 7.50(1H,d), 7.90(1H,dd), 8.19(1H,dd), 8.44(1H,s), 8.83 (1H,dd), 8.93(1H, d)。

化合物 99: 熔点 136-138°C。  $\delta$  ppm 2.78(3H,s), 7.07(1H,dd), 7.13(2H,d), 7.40(2H,d), 7.91(1H,dd), 8.58(1H,s), 8.77(1H,dd)。

化合物 100: 熔点 93-95°C。  $\delta$  ppm 7.16(1H,m), 7.20(2H, d), 7.44(2H,d), 7.54(1H,dd), 7.90(1H,dd), 8.13(1H,dd), 8.50(1H,dd), 8.78 (1H,dd)。

#### 制剂实施例

(配方中活性组分折百后计量加入, 所示百分含量均为重量百分含量)

##### 实例 4 60%可湿性粉剂

化合物 1 (含量 97.2%)	60%
十二烷基萘磺酸钠	2%
木质素磺酸钠	9%
高岭土	补足至 100%

将化合物 1、十二烷基萘磺酸钠、木质素磺酸钠及高岭土(均为固体)混合在一起, 在粉碎机中粉碎, 直到颗粒达到标准。

##### 实例 5 35%乳油

化合物 4 (含量 98.4%)	35%
亚磷酸	10%
乙氧基化甘油三酸酯	15%
环己酮	补足至 100%

亚磷酸溶解在环己酮中, 然后加入化合物 4 和乙氧基化甘油三酸酯, 得到透明的溶液。

##### 实例 6 30%含水悬浮液

化合物 7 (含量 96.4%)	30%
十二烷基萘磺酸钠	4%
半纤维素	2%
环氧丙烷	8%
水	补足至 100%

将化合物 7 与应加水量的 80%及十二烷基萘磺酸钠在球磨机中(1mm 珠)中一起粉碎。半纤维素和环氧丙烷溶解在其余 20%的水中, 然后搅拌加入上述组分。

**实例 7 25%悬浮—乳剂浓缩物**

化合物 10 (含量 96.2%)	25%
十二烷基醇聚乙二醇磷酸酯	4%
乙氧基甘油三酸酯	2%
十二烷基苯磺酸钙	1.5%
环氧甲乙烷环氧丙烷共聚物	2.5%
环己酮	30%
烷基芳基馏分	补足至 100%

将化合物 10 溶解在 80%的应加入溶剂量中（环己酮和烷基芳基馏分），然后加入乳化剂（十二烷基醇聚乙二醇磷酸酯、乙氧基甘油三酸酯及十二烷基苯磺酸钙）和分散剂（2.5 份环氧甲乙烷环氧丙烷共聚物），将混合物彻底搅拌。混合物在球磨机（1mm 珠）中粉碎，然后再加入其余 20%的溶剂。

**生物活性测定****实例 8 杀菌活性测定**

用本发明化合物对植物的多种真菌病害进行了杀菌活性试验。试验的方法如下：

采用活体盆栽测定方法。待测化合物原药用丙酮溶解（丙酮用量为待测液的 10%），用含有 0.1%吐温 80 的水稀释至所需的浓度。喷雾施药到植物试材上，24 小时后进行病害接种。接种后，将植物放在恒温恒湿培养箱中，使其感病，待对照充分发病后（通常为一周时间）进行评估调查。

部分测试结果如下（所有剂量均以有效成分计）：

400mg/L 时，对小麦白粉病防效为 100%的有化合物 1, 32, 33, 34, 63, 64, 81, 84, 96 等；防效大于 90%的有化合物 61, 86, 87, 99 等。

400mg/L 时，对黄瓜灰霉病防效为 90%的有化合物 34 等；防效为 85%的有化合物 62, 82, 83, 85, 86, 100 等。

400mg/L 时，对黄瓜霜霉病防效为 90%的有化合物 89 等。

400mg/L 时，对水稻稻瘟病防效为 98%的有化合物 61 等。

200mg/L 时，对小麦白粉病防效为 100%的有化合物 32, 33, 84 等；防效大于 90%的有化合物 1, 86, 96 等。

200mg/L 时，对水稻稻瘟病防效为 85%的有化合物 61 等。