



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101765598 B

(45) 授权公告日 2014. 07. 02

(21) 申请号 200880100272. 1

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司 31100

(22) 申请日 2008. 07. 31

代理人 樊云飞 周承泽

(30) 优先权数据

07356107. 8 2007. 07. 31 EP

(51) Int. Cl.

C07D 403/12 (2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2010. 01. 25

C07D 405/12 (2006. 01)

C07D 409/12 (2006. 01)

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2008/060042 2008. 07. 31

C07D 417/12 (2006. 01)

A01N 43/00 (2006. 01)

(87) PCT国际申请的公布数据

W02009/016222 EN 2009. 02. 05

审查员 陈曦

(73) 专利权人 拜尔农科股份公司

地址 德国蒙海姆

(72) 发明人 P·德博尔德 S·加里

M·-C·格罗让-库尔诺瓦耶

B·哈特曼 P·黑诺尔费 A·特奇

J·-P·沃尔斯

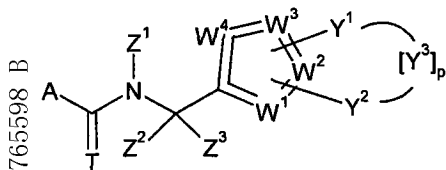
权利要求书2页 说明书25页

(54) 发明名称

杀真菌剂N-5-元稠合杂芳基-亚甲基-N-环烷基-羧酰胺衍生物

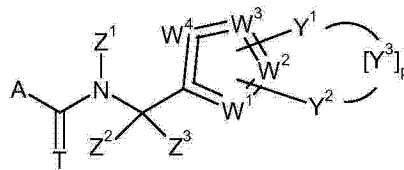
(57) 摘要

本发明涉及N-5-元、稠合、杂芳基-亚甲基-N-环烷基-羧酰胺衍生物,其硫代羧酰胺或N-取代的甲脒类似物,通式(I)中,A表示碳连接的5-元杂环基;T表示O、S、N-R^e、N-OR^d、N-NR^eR^d或N-CN;Z¹至Z³;W¹至W⁵;Y¹至Y³和p表示各种取代基;涉及所述化合物的制备方法;它们作为杀真菌活性剂的用途,特别是以杀真菌组合物的形式,以及用这些化合物或组合物来控制植物病原真菌(特别是植物中的植物病原真菌)的方法。



(I)

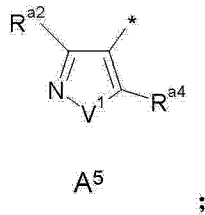
1. 一种通式 (I) 的化合物及其盐：



(I)

其中，

• A 表示：



o-* 表示与羰基连接的位置；

o V¹ 表示 NR^{a1}；

o R^{a1} 表示氢原子；C₁-C₈-烷基；或最多包含 9 个相同或不同卤原子的 C₁-C₈ 卤代烷基；

o R^{a2} 表示氢原子；卤原子；C₁-C₈-烷基；最多包含 9 个相同或不同卤原子的 C₁-C₈ 卤代烷基；或 C₁-C₈-烷氧基；

o R^{a4} 表示氢原子，卤原子；C₁-C₈-烷基；最多包含 9 个相同或不同卤原子的 C₁-C₈ 卤代烷基；或 C₁-C₈-烷氧基；

• T 表示 O 或 S；

• Z¹ 表示未取代的 C₃-C₇-环烷基或最多被 10 个相同或不同的原子或基团取代的 C₃-C₇ 环烷基，所述原子或基团选自下组：卤原子；氰基；C₁-C₈-烷基；最多包含 9 个相同或不同卤原子的 C₁-C₈ 卤代烷基；C₁-C₈-烷氧基；最多包含 9 个相同或不同卤原子的 C₁-C₈ 卤代烷氧基；C₁-C₈-烷氧基羰基；最多包含 9 个相同或不同卤原子的 C₁-C₈ 卤代烷氧基羰基；C₁-C₈-烷基氨基羰基；二-(C₁-C₈-烷基)氨基羰基；

• Z² 和 Z³ 独立地表示：氢原子或 C₁-C₈-烷基；

• W¹ 至 W⁴ 独立地表示：N、O、S、CR^{b1} 或 NR^{b2}，W¹ 至 W⁴ 中至少一个表示杂原子；

• Y¹ 至 Y³ 独立地表示：CR^{b3}；

• Y¹ 至 Y³ 与它们所连接的原子 Wⁿ 一起形成不饱和 6-元稠合碳环；

• p 表示 2；

• R^{b1} 和 R^{b3} 独立地表示：氢原子；卤原子；或 C₁-C₈-烷基；

• R^{b2} 表示氢原子或 C₁-C₈-烷基。

2. 如权利要求 1 所述的化合物，其特征在于，

其中：

• -* 表示与羰基连接的位置；

• V¹ 表示 NR^{a1}；

- R^{a1} 表示氢原子或 C₁-C₈- 烷基；
 - R^{a2} 表示 C₁-C₈- 烷基；或最多包含 9 个相同或不同卤原子的 C₁-C₈ 卤代烷基；
 - R^{a4} 表示氢原子或卤原子。
3. 如权利要求 1 或 2 所述的化合物,其特征在於,
- R^{a1} 表示 C₁-C₈- 烷基。
4. 如权利要求 1 或 2 所述的化合物,其特征在於, Z¹ 表示未取代的环丙基或最多被 10 个相同或不同的 C₁-C₈ 烷基取代的环丙基。
5. 如权利要求 1 或 2 所述的化合物,其特征在於, Z¹ 表示环丙基。
6. 一种杀真菌剂组合物,其包含作为活性成分的有效量的如权利要求 1-5 中任一项所述的通式 (I) 的化合物以及农业上可接受的担体或填料。
7. 一种控制作物的植物病原真菌的方法,其特征在於,将农药有效且基本非植物毒性量的如权利要求 1-5 中任一项所述的化合物或如权利要求 6 所述的组合物施用到植物生长或能够生长的土壤中,施用到植物叶子和 / 或植物果实上,或者施用到植物种子上。

杀真菌剂 N-5-元稠合杂芳基-亚甲基-N-环烷基-羧酰胺 衍生物

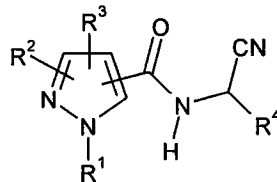
[0001] 说明

[0002] 本发明涉及 N-5-元、稠合、杂芳基-亚甲基-N-环烷基-羧酰胺衍生物,其硫代羧酰胺 (thiocarboxamide) 或 N-取代的甲脒 (carboximidamide) 类似物,它们的制备方法,以及它们作为杀真菌活性剂的用途,特别是以杀真菌组合物的形式,以及用这些化合物或组合物来控制植物病原真菌(特别是植物中的植物病原真菌)的方法。

[0003] 国际专利申请 WO-2001/11966 概括提及了一些卤代烷基-2-吡啶基-亚甲基-杂环基-酰胺衍生物。但是,该专利文献中没有提及这类化合物被任何环烷基取代形成的任何衍生物。

[0004] 法国专利申请 FR-2597866 揭示下式表示的杀真菌的吡唑衍生物:

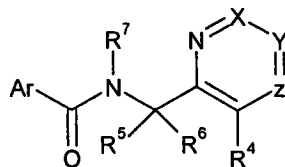
[0005]



[0006] 但是,该文献中没有揭示在氮原子上取代的任何衍生物或其 R⁴ 为双环的任何衍生物。

[0007] 国际专利申请 WO-2004/074259 揭示了下式表示的可与 GABAA 受体结合的化合物:

[0008]



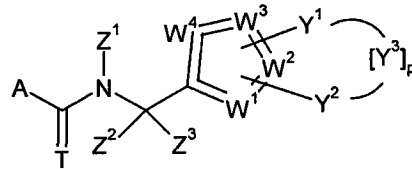
[0009] 其中, Ar 可以表示 5 至 10 元杂环, R⁷ 可以表示 C₃-C₇-环烷基,同时 X、Y 和 Z 表示 N 或 CR¹,其中至少一个表示 N。

[0010] 但是,该文献没有揭示包含与氮原子连接的 5 元杂环如 Ar 或环烷基的任何化合物。

[0011] 在农业领域中,为了避免或控制对活性成分有耐药性的菌株的产生,人们对于使用新型农药化合物一直很感兴趣。而且,为了减少活性化合物的用量,同时保持与已知化合物至少等同的功效,人们对于使用比那些已知的农药活性更高的新化合物也很感兴趣。本发明人现已发现一类具有上述效果或益处的新化合物。

[0012] 因此,本发明提供下式 (I) 的 N-5-元、稠合、杂芳基-亚甲基-N-环烷基-羧酰胺衍生物及其盐、N-氧化物、金属络合物、准金属络合物 (metalloidic complex) 和光学活性异构体或几何异构体:

[0013]



(I)

[0014] 其中

[0015] • A 表示与碳连接的不饱和或部分饱和的 5- 元杂环基, 其可被最多四个 R^a 基团取代;

[0016] • T 表示 O、S、N-R^c、N-OR^d、N-NR^cR^d 或 N-CN;

[0017] • Z¹ 表示未取代的 C₃-C₇- 环烷基, 或被最多 10 个相同或不同的原子或基团取代的 C₃-C₇ 环烷基, 所述原子或基团选自下组: 卤原子; 氰基; C₁-C₈- 烷基; 最多包含 9 个相同或不同卤原子的 C₁-C₈ 卤代烷基; C₁-C₈- 烷氧基; 最多包含 9 个相同或不同卤原子的 C₁-C₈ 卤代烷氧基; C₁-C₈- 烷氧基羰基; 最多包含 9 个相同或不同卤原子的 C₁-C₈ 卤代烷氧基羰基; C₁-C₈- 烷基氨基羰基; 二-(C₁-C₈- 烷基) 氨基羰基;

[0018] • Z² 和 Z³ 独立地表示: 氢原子; 卤原子; C₁-C₈- 烷基; 最多包含 9 个相同或不同卤原子的 C₁-C₈ 卤代烷基; C₂-C₈- 烯基; C₂-C₈- 炔基; 氰基; 硝基; C₁-C₈- 烷氧基; C₂-C₈- 烯氧基; C₂-C₈- 炔氧基; C₃-C₇- 环烷基; C₁-C₈- 烷基次磺酰基 (sulphenyl); 氨基; C₁-C₈- 烷基氨基; 二-(C₁-C₈- 烷基) 氨基; C₁-C₈- 烷氧基羰基; C₁-C₈- 烷基羰基; C₁-C₈- 烷基氨基甲酰基; 二-(C₁-C₈- 烷基) 氨基甲酰基; N-C₁-C₈- 烷基 -C₁-C₈- 烷氧基氨基甲酰基; 或

[0019] • Z² 和 Z³ 与它们连接的碳原子一起形成取代的或未取代的 C₃-C₇- 环烷基;

[0020] • W¹ 至 W⁴ 独立地表示: N、O、S、CR^{b1} 或 NR^{b2}, W¹ 至 W⁴ 中至少一个表示杂原子;

[0021] • Y¹ 至 Y³ 独立地表示: N 或 CR^{b3};

[0022] • Y¹ 至 Y³ 与它们连接的原子 Wⁿ 一起形成含最多四个杂原子的不饱和 5- 元或 6- 元稠合杂环, 或者不饱和 6- 元稠合碳环;

[0023] • p 表示 1 或 2;

[0024] • R^a 独立地表示: 氢原子; 卤原子; 氰基; 硝基; 氨基; 硫烷基 (sulfanyl); 羟基; 五氟-λ-6- 硫烷基; C₁-C₈- 烷基氨基; 二-(C₁-C₈- 烷基) 氨基; 三 (C₁-C₈- 烷基) 甲硅烷基; 三 (C₁-C₈- 烷基) 甲硅烷基 -C₁-C₈- 烷基; C₁-C₈- 烷基硫烷基; 最多包含 9 个相同或不同卤原子的 C₁-C₈ 卤代烷基硫烷基; C₁-C₈- 烷基; 最多包含 9 个相同或不同卤原子的 C₁-C₈ 卤代烷基; C₂-C₈- 烯基; 最多包含 9 个相同或不同卤原子的 C₂-C₈ 卤代烯基; C₂-C₈- 炔基; 最多包含 9 个相同或不同卤原子的 C₂-C₈ 卤代炔基; C₁-C₈- 烷氧基; C₁-C₈- 烷氧基 -C₁-C₈- 烷基; 最多包含 9 个相同或不同卤原子的 C₁-C₈- 卤代烷氧基; C₂-C₈- 烯氧基; C₂-C₈- 炔氧基; C₃-C₇- 环烷基; C₃-C₇- 环烷基 -C₁-C₈- 烷基; C₁-C₈- 烷基亚磺酰基 (sulphinyl); C₁-C₈- 烷基磺酰基; C₁-C₈- 烷氧基亚氨基; (C₁-C₈- 烷氧基亚氨基) -C₁-C₈- 烷基; (苄氧基亚氨基) -C₁-C₈- 烷基; C₁-C₈- 烷基羰基; 最多包含 9 个相同或不同卤原子的 C₁-C₈ 卤代烷基羰基; C₁-C₈- 烷氧基羰基; 最多包含 9 个相同或不同卤原子的 C₁-C₈ 卤代烷氧基羰基; C₁-C₈- 烷基氨基羰基; 二-(C₁-C₈- 烷基) 氨基羰基;

[0025] • R^c 和 R^d, 可以相同或不同, 表示: 氢原子; C₁-C₈- 烷基; 最多包含 9 个相同或不同卤原子的 C₁-C₈ 卤代烷基; C₁-C₈- 烷氧基 -C₁-C₈- 烷基; C₂-C₈- 烯基; 最多包含 9 个相同或不

同卤原子的 C_2-C_8 卤代烯基 ; C_2-C_8 - 炔基 ; 最多包含 9 个相同或不同卤原子的 C_2-C_8 卤代炔基 ; C_3-C_7 - 环烷基 ; C_3-C_7 - 环烷基 - C_1-C_8 - 烷基 ; 包含最多 9 个相同或不同卤原子的 C_3-C_7 - 卤代环烷基 ; 甲酰基 ; C_1-C_8 - 烷基羰基 ; 最多包含 9 个相同或不同卤原子的 C_1-C_8 - 卤代烷基羰基 ; C_1-C_8 - 烷基磺酰基 ; 最多包含 9 个相同或不同卤原子的 C_1-C_8 - 卤代烷基磺酰基 ; 可被最多 5 个基团 Q 取代的苯基 ; 可被最多 6 个基团 Q 取代的萘基 ; 可被最多 5 个基团 Q 取代的苯基亚甲基 ; 可被最多 5 个基团 Q 取代的苯基磺酰基 ;

[0026] • R^{b1} 和 R^{b3} 独立地表示 : 氢原子 ; 卤原子 ; 硝基 ; 氰基 ; 羟基 ; 硫烷基 ; 氨基 ; 五氟 - λ 6- 硫烷基 ; C_1-C_8 - 烷基 ; 最多包含 9 个相同或不同卤原子的 C_1-C_8 - 卤代烷基 ; C_1-C_8 - 烷基氨基 ; 二 - (C_1-C_8 - 烷基) 氨基 ; C_1-C_8 - 烷氧基 ; 最多包含 9 个相同或不同卤原子的 C_1-C_8 - 卤代烷氧基 ; C_1-C_8 - 烷氧基 - C_1-C_8 - 烷基 ; C_1-C_8 - 烷基硫烷基 ; 最多包含 9 个相同或不同卤原子的 C_1-C_8 - 卤代烷基硫烷基 ; C_1-C_8 - 烷基次磺酰基 ; 最多包含 9 个相同或不同卤原子的 C_1-C_8 - 卤代烷基次磺酰基 ; C_1-C_8 - 烷基亚磺酰基 ; 最多包含 9 个相同或不同卤原子的 C_1-C_8 - 卤代烷基亚磺酰基 ; C_1-C_8 - 烷基磺酰基 ; 包含最多 9 个相同或不同卤原子的 C_1-C_8 - 卤代烷基磺酰基 ; C_2-C_8 - 烯基 ; 最多包含 9 个相同或不同卤原子的 C_2-C_8 - 卤代烯基 ; C_2-C_8 - 炔基 ; 最多包含 9 个相同或不同卤原子的 C_2-C_8 - 卤代炔基 ; C_2-C_8 - 烯氧基 ; 最多包含 9 个相同或不同卤原子的 C_2-C_8 - 卤代烯氧基 ; C_2-C_8 - 炔氧基 ; 最多包含 9 个相同或不同卤原子的 C_2-C_8 - 卤代炔氧基 ; C_3-C_7 - 环烷基 ; C_3-C_7 - 环烷基 - C_1-C_8 - 烷基 ; 最多包含 9 个相同或不同卤原子的 C_3-C_7 - 卤代环烷基 ; 甲酰基 ; 甲酰氧基 ; 甲酰基氨基 ; 羧基 ; 氨基甲酰基 ; N- 羟基氨基甲酰基 ; 氨基甲酸酯 ; (肟基) - C_1-C_8 - 烷基 ; C_1-C_8 - 烷基羰基 ; 最多包含 9 个相同或不同卤原子的 C_1-C_8 - 卤代烷基羰基 ; N- C_1-C_8 - 烷基 - C_1-C_8 - 烷氧基氨基甲酰基 ; C_1-C_8 - 烷氧基羰基 ; 最多包含 9 个相同或不同卤原子的 C_1-C_8 - 卤代烷氧基羰基 ; C_1-C_8 - 烷基氨基羰基 ; 二 - (C_1-C_8 - 烷基) 氨基羰基 ; C_1-C_8 - 烷基羰氧基 ; 最多包含 9 个相同或不同卤原子的 C_1-C_8 - 卤代烷基羰氧基 ; C_1-C_8 - 烷基羰基氨基 ; C_1-C_8 - 烷基氨基羰氧基 ; 二 - (C_1-C_8 - 烷基) 氨基羰氧基 ; C_1-C_8 - 烷氧基羰氧基 ; C_1-C_8 - 烷氧基亚氨基 ; (C_1-C_8 - 烷氧基亚氨基) - C_1-C_8 - 烷基 ; (C_1-C_8 - 烯氧基亚氨基) - C_1-C_8 - 烷基 ; (C_1-C_8 - 炔氧基亚氨基) - C_1-C_8 - 烷基 ; (苄氧基亚氨基) - C_1-C_8 - 烷基 ; 三 (C_1-C_8 - 烷基) 甲硅烷基 ; 三 (C_1-C_8 - 烷基) 甲硅烷基 - C_1-C_8 - 烷基 ; 可被最多 5 个基团 Q 取代的苯基 ; 被最多 5 个基团 Q 取代的苄氧基 ; 被最多 5 个基团 Q 取代的苄基硫烷基 ; 被最多 5 个基团 Q 取代的苄基氨基 ; 被最多 5 个基团 Q 取代的苄氧基 ; 被最多 5 个基团 Q 取代的苯基氨基 ; 被最多 5 个基团 Q 取代的苯基硫烷基 ; 可被最多 5 个基团 Q 取代的苄基 ; 被最多 4 个基团 Q 取代的吡啶基和被最多 4 个基团 Q 取代的吡啶氧基 ;

[0027] • R^{b2} 表示氢原子 ; C_1-C_8 - 烷基 ; 最多包含 9 个相同或不同卤原子的 C_1-C_8 - 卤代烷基 ; C_1-C_8 - 烷氧基 - C_1-C_8 - 烷基 ; C_2-C_8 - 烯基 ; 最多包含 9 个相同或不同卤原子的 C_2-C_8 - 卤代烯基 ; C_2-C_8 - 炔基 ; 最多包含 9 个相同或不同卤原子的 C_2-C_8 - 卤代炔基 ; C_3-C_7 - 环烷基 ; C_3-C_7 - 环烷基 - C_1-C_8 - 烷基 ; 包含最多 9 个相同或不同卤原子的 C_3-C_7 - 卤代环烷基 ; 甲酰基 ; C_1-C_8 - 烷基羰基 ; 最多包含 9 个相同或不同卤原子的 C_1-C_8 - 卤代烷基羰基 ; C_1-C_8 - 烷基磺酰基 ; 最多包含 9 个相同或不同卤原子的 C_1-C_8 - 卤代烷基磺酰基 ; 可被最多 5 个基团 Q 取代的苯磺酰基 ; 可被最多 5 个基团 Q 取代的苄基 ; 可被最多 5 个基团 Q 取代的苯基 ;

[0028] • Q 可相同或不同, 表示 : 卤原子 ; 氰基 ; 硝基 ; C_1-C_8 - 烷基 ; C_1-C_8 - 烷氧基 ; C_1-C_8 - 烷基硫烷基 ; 最多包含 9 个相同或不同卤原子的 C_1-C_8 - 卤代烷基 ; 最多包含 9 个相同或不同卤

原子的 C_1-C_8 - 卤代烷氧基 ; 三 (C_1-C_8) 烷基甲硅烷基和三 (C_1-C_8) 烷基甲硅烷基 $-C_1-C_8$ - 烷基 ; C_1-C_8 - 烷氧基亚氨基 ; $(C_1-C_8$ - 烷氧基亚氨基) $-C_1-C_8$ - 烷基。

[0029] 本发明的任何化合物可根据化合物中的立体手性单元 (stereogenic units) (根据 IUPAC 规则定义) 的数目以一种或多种立体异构体的形式存在。因此, 本发明同样涉及所有立体异构体以及所有可能的立体异构体以任何比例混合的混合物。可根据本领域普通技术人员已知的方法分离立体异构体。

[0030] 依据本发明, 以下专业术语通常为以下含义 :

[0031] • 卤素表示氟、氯、溴或碘 ;

[0032] • 杂原子可以是氮、氧或硫 ;

[0033] • 卤代基团, 特别是卤代烷基、卤代烷氧基和环烷基, 最多可包括 9 个相同或不同的卤原子 ;

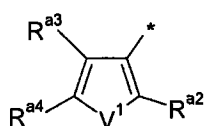
[0034] • 任何烷基、烯基或炔基可以是直链或支链型的 ;

[0035] • 术语“芳基”表示苯基或萘基, 任选地被 1-5 个选自下组的基团取代 : 卤素、 $[C_1-C_6]$ - 烷基、 $[C_1-C_6]$ - 卤代烷基、 $[C_2-C_6]$ - 烯基、 $[C_2-C_6]$ - 卤代烯基、 $[C_2-C_6]$ - 炔基、 $[C_2-C_6]$ - 卤代炔基、 $[C_1-C_6]$ - 烷氧基、 $[C_1-C_4]$ - 烷氧基 $-[C_1-C_4]$ - 烷基、 $[C_1-C_4]$ - 烷氧基 $-[C_1-C_4]$ - 烷氧基、 $[C_1-C_6]$ - 卤代烷氧基和 $[C_1-C_4]$ - 卤代烷氧基 $-[C_1-C_4]$ - 烷基 ;

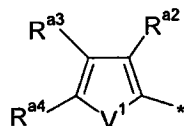
[0036] • 在氨基或任何其它含氨基的基团的氨基部分被两个可相同或不同的取代基取代的情况下, 这两个取代基可以与它们所连接的氮原子一起形成杂环基, 优选是 5- 至 7- 元杂环基, 该杂环基可被取代或者包含其它杂原子, 例如吗啉基或哌啶基。

[0037] 优选的依据本发明的通式 (I) 的化合物是其中 A 选自下组的化合物 :

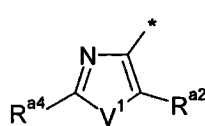
[0038]



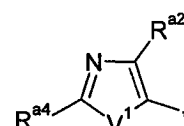
A¹



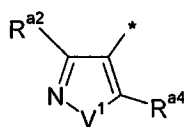
A²



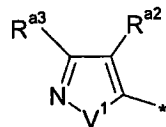
A³



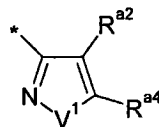
A⁴



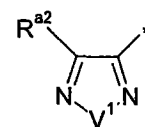
A⁵



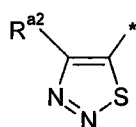
A⁶



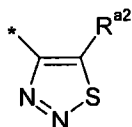
A⁷



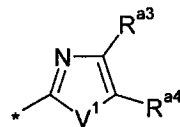
A⁸



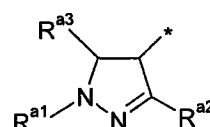
A⁹



A¹⁰



A¹¹



A¹²

[0039] 其中 :

[0040] • -* 表示与羰基连接的位置 ;

[0041] • V^1 表示 O、S 或 NR^{a1} ;

[0042] • R^{a1} 表示氢原子 ; C_1-C_8 - 烷基 ; 最多包含 9 个相同或不同卤原子的 C_1-C_8 - 卤代烷

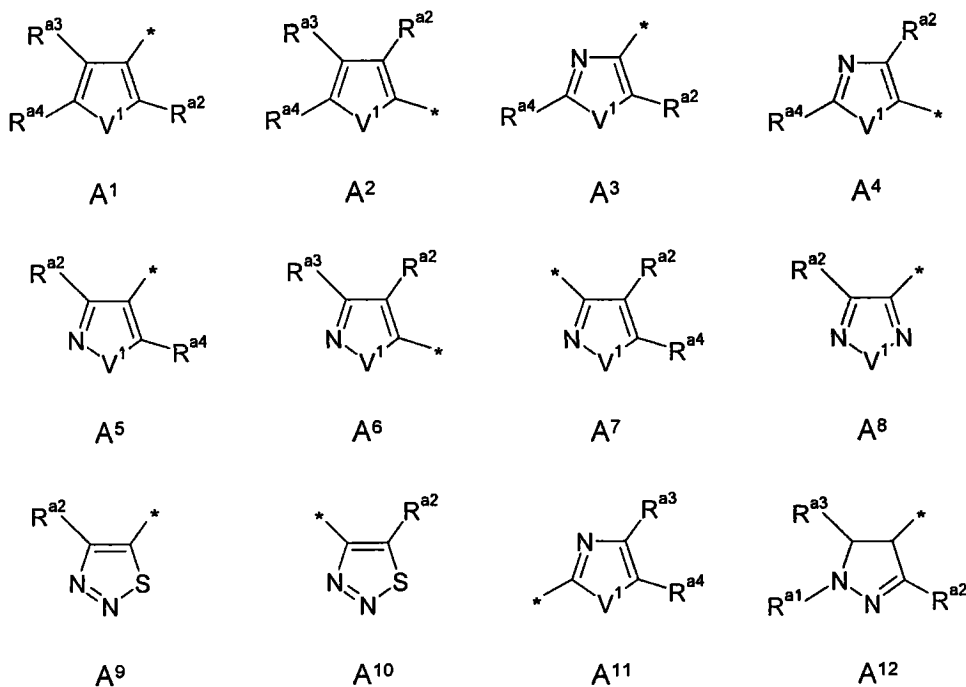
基 ;C₁-C₈- 烷氧基 -C₁-C₈- 烷基 ;

[0043] • R^{a2} 和 R^{a3}, 可以相同或不同, 表示氢原子 ; 卤原子 ; 氰基 ; C₁-C₈- 烷基 ; 最多包含 9 个相同或不同卤原子的 C₁-C₈- 卤代烷基 ; C₁-C₈- 烷氧基或最多包含 9 个相同或不同卤原子的 C₁-C₈- 卤代烷氧基 ; C₃-C₇- 环烷基 ;

[0044] • R^{a4} 表示氢原子, 卤原子 ; 氰基 ; C₁-C₈- 烷基 ; 最多包含 9 个相同或不同卤原子的 C₁-C₈- 卤代烷基 ; C₁-C₈- 烷氧基或最多包含 9 个相同或不同卤原子的 C₁-C₈- 卤代烷氧基 ; C₃-C₇- 环烷基 ; C₁-C₈- 烷基硫烷基 ; 氨基 ; C₁-C₈- 烷基氨基 ; 二-(C₁-C₈- 烷基) 氨基 ; C₁-C₈- 烷氧基羰基。

[0045] 更优选的依据本发明的通式 (I) 的化合物是其中 A 选自下组的化合物 :

[0046]



[0047] 其中 :

[0048] • -* 表示与羰基连接的位置 ;

[0049] • V¹ 表示 O、S 或 NR^{a1} ;

[0050] • R^{a1} 表示氢原子 ; C₁-C₈- 烷基 ; C₁-C₈- 烷氧基 -C₁-C₈- 烷基 ;

[0051] • R^{a2} 表示 C₁-C₈- 烷基 ; 最多包含 9 个相同或不同卤原子的 C₁-C₈- 卤代烷基 ; C₁-C₈- 烷氧基 ;

[0052] • R^{a3} 表示氢原子 ; 卤原子 ; C₁-C₈- 烷基 ;

[0053] • R^{a4} 表示氢原子 ; 卤原子 ; C₁-C₈- 烷基 ; 最多包含 9 个相同或不同卤原子的 C₁-C₈- 卤代烷基。

[0054] 其它更优选的依据本发明的通式 (I) 的化合物是具有以下特征的化合物 :

[0055] • A 表示 A⁵ ;

[0056] • V¹ 表示 NR^{a1} ;

[0057] • R^{a1} 表示 C₁-C₈- 烷基 ;

[0058] • R^{a2} 和 R^{a3}, 可以相同或不同, 表示氢原子 ; 卤原子 ; C₁-C₈- 烷基 ; 最多包含 9 个相同或不同卤原子的 C₁-C₈- 卤代烷基。

[0059] 其它更优选的依据本发明的通式 (I) 的化合物是具有以下特征的化合物：

[0060] • A 表示 A^4 ；

[0061] • V^1 表示 S；

[0062] • R^{a2} 表示 C_1-C_8 -烷基；最多包含 9 个相同或不同卤原子的 C_1-C_8 卤代烷基；

[0063] • R^{a4} 表示氢原子； C_1-C_8 -烷基；最多包含 9 个相同或不同卤原子的 C_1-C_8 卤代烷基。

[0064] 其它特别优选的依据本发明的通式 (I) 的化合物是其中 T 表示氧原子或硫原子的化合物。

[0065] 其它优选的依据本发明的通式 (I) 的化合物是其中 Z^1 表示环丙基的化合物。

[0066] 其它优选的依据本发明的通式 (I) 的化合物是其中 Z^2 和 Z^3 独立地表示氢原子或 C_1-C_8 烷基的化合物。

[0067] 其它优选的依据本发明的通式 (I) 的化合物是具有以下特征的化合物： Q 表示卤原子； C_1-C_8 -烷基； C_1-C_8 -烷氧基；最多包含 9 个相同或不同卤原子的 C_1-C_8 -卤代烷基；最多包含 9 个相同或不同卤原子的 C_1-C_8 -卤代烷氧基。

[0068] 上述关于本发明通式 (I) 的化合物的取代基的优选方案可以任何方式进行组合，包括单独地或者部分或完全地组合。因此，这些优选特征的组合提供了依据本发明的化合物的亚类 (sub-class)。本发明优选化合物的这些亚类的例子可组合以下特征：

[0069] -A 的优选特征与 T、 Z^1 、 Z^2 、 Z^3 、 R^a 、 V^1 和 Q 中的一种或多种的优选特征；

[0070] -T 的优选特征与 A、 Z^1 、 Z^2 、 Z^3 、 R^a 、 V^1 和 Q 中的一种或多种的优选特征；

[0071] - Z^1 的优选特征与 A、T、 Z^2 、 Z^3 、 R^a 、 V^1 和 Q 中的一种或多种的优选特征；

[0072] - Z^2 的优选特征与 A、T、 Z^1 、 Z^3 、 R^a 、 V^1 和 Q 中的一种或多种的优选特征；

[0073] - Z^3 的优选特征与 A、T、 Z^1 、 Z^2 、 R^a 、 V^1 和 Q 中的一种或多种的优选特征；

[0074] - R^a 的优选特征与 A、T、 Z^1 、 Z^2 、 Z^3 、 V^1 和 Q 中的一种或多种的优选特征；

[0075] - V^1 的优选特征与 A、T、 Z^1 、 Z^2 、 Z^3 、 R^a 和 Q 中的一种或多种的优选特征；

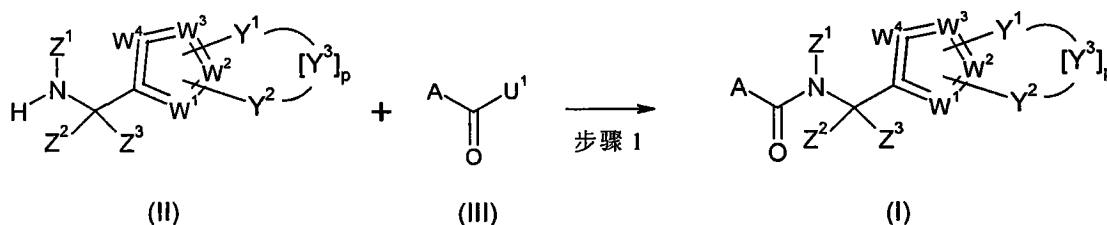
[0076] -Q 的优选特征与 A、T、 Z^1 、 Z^2 、 Z^3 、 R^a 和 V^1 中的一种或多种的优选特征。

[0077] 在这些依据本发明的化合物的取代基的优选特征的组合中，所述优选特征还可选自各 A、T、 Z^1 、 Z^2 、 Z^3 、 R^a 、 V^1 和 Q 的更优选特征，以形成最优选的依据本发明的化合物的亚类。

[0078] 本发明还涉及通式 (I) 的化合物的制备方法。

[0079] 因此，依据本发明的另一方面，提供一种制备其中 T 表示 O 的通式 (I) 的化合物的方法 P1，如以下反应方案所示：

[0080]



[0081] 方法 P1

[0082] 其中

[0083] • A、 Z^1 至 Z^3 、 W^1 至 W^4 、 Y^1 至 Y^3 和 p 如文中所定义；

[0084] • U^1 表示卤原子或离去基团。

[0085] 在依据本发明的方法 P1 中,如果合适,步骤 1 可以在溶剂的存在下进行,并且如果合适,还可以在酸结合剂 (acid binder) 的存在下进行。

[0086] 通式 (II) 的 N- 环烷基 - 胺衍生物是已知的,或者可通过已知方法制备,例如醛或酮的还原氯化 (Bioorganics and Medicinal Chemistry Letters, 2006, 第 2014 页, 化合物 7 和 8 的合成), 或亚胺的还原 (Tetrahedron, 2005, 第 11689 页), 或卤素、甲磺酸酯或甲苯磺酸酯的亲核取代 (Journal of Medicinal Chemistry, 2002, 第 3887 页, 化合物 28 的中间体的制备)。

[0087] 通式 (III) 的羧酸衍生物是已知的,或者可通过已知方法制备 (WO-93/11117; EP-A 0 545 099; 核苷和核苷酸 (Nucleosides & Nucleotides), 1987, 第 737-759 页, Bioorg. Med. Chem., 2002, 第 2105-2108 页)。

[0088] 在各种情况中,适用于进行依据本发明的方法 P1 的酸结合剂是所有常用于这类反应的无机碱和有机碱。优选使用碱土金属、碱金属氢化物,碱金属氢氧化物或碱金属醇盐如氢氧化钠、氢化钠、氢氧化钙、氢氧化钾、叔丁醇钾或其它氢氧化铵,碱金属碳酸盐如碳酸铯、碳酸钠、碳酸钾、碳酸氢钾、碳酸氢钠,碱金属或碱土金属乙酸盐如乙酸钠、乙酸钾、乙酸钙,以及叔胺如三甲胺、三乙胺、二异丙基乙胺、三丁胺、N, N- 二甲基苯胺、吡啶、N- 甲基哌啶、N, N- 二甲基氨基吡啶、二氮杂二环辛烷 (DABCO)、二氮杂二环壬烯 (DBN) 或二氮杂二环十一碳烯 (DBU)。

[0089] 还可以在不加入额外的缩合剂的情况下进行反应,或者使用过量的胺组分,使得该组分可以同时作为酸结合剂。

[0090] 在各种情况中,适用于进行本发明的方法 P1 的溶剂是所有普通惰性有机溶剂。优选使用任选卤代的脂族、脂环族或芳族烃,例如石油醚、己烷、庚烷、环己烷、甲基环己烷、苯、甲苯、二甲苯或萘烷;氯苯、二氯苯、二氯甲烷、氯仿、四氯化碳、二氯乙烷或三氯乙烷;醚,例如乙醚、二异丙醚、甲基叔丁基醚、甲基叔戊基醚、二噁烷、四氢呋喃、1,2- 二甲氧基乙烷、1,2- 二乙氧基乙烷或茴香醚;腈,例如乙腈、丙腈、正丁腈或异丁腈或苯甲腈;酰胺,例如 N, N- 二甲基甲酰胺、N, N- 二甲基乙酰胺、N- 甲基甲酰胺、N- 甲基吡咯烷酮或六甲基磷酰三胺;酯,例如乙酸甲酯或乙酸乙酯;亚砷,例如二甲亚砷;或砷,例如环丁砷。

[0091] 当进行依据本发明的方法 P1 时,反应温度可以独立地在较宽的范围内变化。通常,依据本发明的方法在 0-160°C 的温度下进行,优选在 10-120°C 的温度下进行。控制依据本发明的方法的温度的一种方法是使用微波技术。

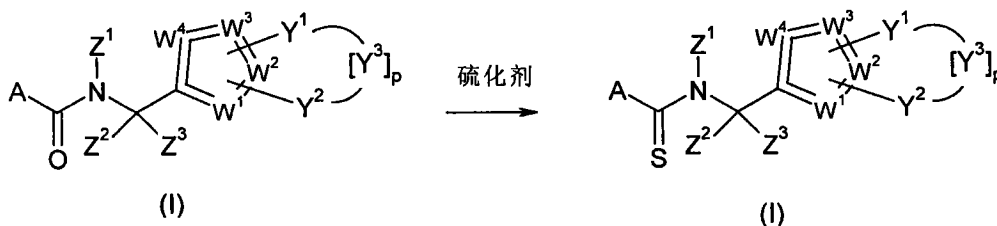
[0092] 依据本发明的方法 P1 一般独立地在大气压下进行。但是,在各情况中,也可以在升高或降低的压力下进行。

[0093] 当进行依据本发明的方法 P1 的步骤 1 时,通常对于每摩尔通式 (II) 的胺衍生物,使用 1 摩尔或过量的通式 (III) 的酸衍生物和 1-3 摩尔的酸结合剂。还可以其它比例使用反应组分。

[0094] 按照常规的方法进行后处理 (work-up)。通常,用水处理反应混合物,分离出有机相,干燥后,在减压下浓缩。如果合适,通过常规的方法除去剩余的残余物中任何可能仍然存在的杂质,这些方法例如色谱法或重结晶。

[0095] 依据本发明的另一方面,提供制备其中 T 表示 S 的通式 (I) 的化合物的第二种方法 P2, 如下反应方案所示:

[0096]



[0097] 方法 P2

[0098] 其中, A、Z¹ 至 Z³、W¹ 至 W⁴、Y¹ 至 Y³ 和 p 如文中所定义。

[0099] 方法 P2 可以在硫化剂 (thionating agent) 存在下进行。

[0100] 通式 (I) 的原料酰胺衍生物可以依据方法 P1 制备。

[0101] 适用于进行依据本发明的方法 P2 的硫化剂可以是硫 (S)、硫氢酸 (H₂S)、硫化钠 (Na₂S)、硫氢化钠 (NaHS)、三硫化二硼 (B₂S₃)、硫化二-(二乙基铝) ((AlEt₂)₂S)、硫化铵 ((NH₄)₂S)、五硫化二磷 (P₂S₅)、罗威森试剂 (Lawesson's reagent) (2,4-二(4-甲氧基苯基)-1,2,3,4-二硫杂二磷杂环丁烷 (dithiadiphosphetane) 2,4-二硫化物) 或聚合物支撑的硫化剂, 例如 J. Chem. Soc. Perkin 1, (2001), 358 中所述的, 该方法 P2 可以在催化量、符合化学计量比的量或过量的碱如无机碱和有机碱存在下进行, 也可以在没有碱的情况下进行。优选使用碱金属碳酸盐如碳酸钠、碳酸钾、碳酸氢钾、碳酸氢钠, 杂环芳族碱如吡啶、甲基吡啶、二甲基吡啶、三甲基吡啶, 以及叔胺如三甲胺、三乙胺、三丁胺、N,N-二甲基苯胺、N,N-二甲基氨基吡啶或 N-甲基哌啶。

[0102] 适用于进行本发明的方法 P2 的溶剂可以是普通惰性有机溶剂。优选使用任选卤代的脂族、脂环族或芳族烃, 例如石油醚、己烷、庚烷、环己烷、甲基-环己烷、苯、甲苯、二甲苯或萘烷; 氯苯、二氯苯、二氯甲烷、氯仿、四氯化碳、二氯乙烷或三氯乙烷; 醚, 例如乙醚、二异丙醚、甲基叔丁基醚、甲基叔戊基醚、二噁烷、四氢呋喃、1,2-二甲氧基乙烷或 1,2-二乙氧基乙烷; 腈, 例如乙腈、丙腈、正丁腈或异丁腈或苯甲腈; 含硫溶剂, 例如环丁砜或二硫化碳。

[0103] 当进行依据本发明的方法 P2 时, 反应温度可以在较宽的范围内变化。通常, 该方法在 0-160°C 的温度下进行, 优选在 10-120°C 的温度下进行。控制依据本发明的方法的温度的一种方法是使用微波技术。

[0104] 依据本发明的方法 P2 一般在大气压下进行。但是, 也可以在升高或降低的压力下进行。

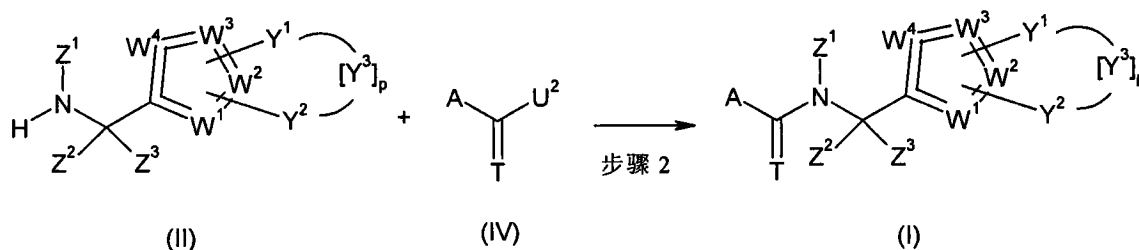
[0105] 当进行依据本发明的方法 P2 时, 对于每摩尔通式 (I) 的酰胺衍生物, 可以使用 1 摩尔或过量的硫当量的硫化剂和 1-3 摩尔的碱。

[0106] 还可以其它比例使用反应组分。按照已知的方法进行后处理。

[0107] 通常, 反应混合物在减压下浓缩。通过已知的方法如色谱或重结晶除去残留的残余物中任何可能存在的杂质。

[0108] 依据本发明的另一方面, 提供另一种制备其中 T 表示 N-R^a、N-OR^a、N-NR^aR^b 或 N-CN 的通式 (I) 的化合物的第三种方法 P3, 如下反应方案所示:

[0109]



[0110] 方法 P3

[0111] 其中

[0112] • A、Z¹ 至 Z³、W¹ 至 W⁵、Y¹ 至 Y³ 和 p 如文中所定义；

[0113] • U² 表示氯原子或甲基硫烷基，

[0114] 在依据本发明的方法 P3 中，步骤 2 可以在酸结合剂存在下以及在溶剂存在下进行。

[0115] 通式 (II) 的 N-环烷基-胺衍生物是已知的，或者可通过已知方法制备，例如醛或酮的还原氯化 (Bioorganics and Medicinal Chemistry Letters, 2006, 第 2014 页, 化合物 7 和 8 的合成)，或亚胺的还原 (Tetrahedron, 2005, 第 11689 页)，或卤素、甲磺酸酯或甲苯磺酸酯的亲核取代 (Journal of Medicinal Chemistry, 2002, 第 3887 页, 化合物 28 的中间体的制备)。

[0116] 通式 (IV) 的 N-取代的羧酰亚胺酰氯 (carboximidoyl chloride) 是已知的，或者可通过已知方法制备，例如 Houben-Weyl, “Methoden der organischen Chemie” (1985), E5/1, 第 628-633 页和 Patai, “The chemistry of amidines and imidates” (1975)”, 第 296-301 页中所述的。

[0117] 通式 (IV) 的 N-取代的或 N, N-二取代的脒酰氯 (hydrazonoyl chloride) 是已知的，或者可通过已知方法制备，例如在 Tetrahedron, 1991, 47, 第 447 页和 Journal of Heterocyclic Chemistry, 1983, 20, 第 225 页中所述。

[0118] 通式 (IV) 的 N-氰基羧酰亚胺酰氯是已知的，或者可以通过已知方法制备，；例如在 Tetrahedron Letters, 1968, 第 5523 页和 Bioorganic and Medicinal Chemistry, 2006, 第 4723 页中所述。

[0119] 适用于进行依据本发明的方法 P3 的酸结合剂可以是常用于这类反应的无机碱和有机碱。优选使用碱土金属或碱金属氢氧化物，例如氢氧化钠、氢氧化钙、氢氧化钾或其它氢氧化铵衍生物；碱金属碳酸盐，例如碳酸钠、碳酸钾、碳酸氢钾、碳酸氢钠；碱金属或碱土金属乙酸盐，例如乙酸钠、乙酸钾、乙酸钙；碱土金属或碱金属氢化物，例如氢化钠或氢化钾；碱土金属或碱金属醇盐 (alcoholate)，例如甲醇钠、乙醇钠、丙醇钠或叔丁醇钾；以及叔胺，例如三甲胺、三乙胺、三丁胺、N, N-二甲基苯胺、吡啶、N-甲基哌啶、N, N-二甲基氨基吡啶、二氮杂二环辛烷 (DABCO)、二氮杂二环壬烯 (DBN) 或二氮杂二环十一碳烯 (DBU)；或者聚合物支撑的除酸剂 (例如，<http://www.iris-biotech.de/downloads/scavengers.pdf> 中详细描述)。

[0120] 也可以在没有任何添加的酸结合剂存在下进行反应。

[0121] 适用于进行本发明的方法 P3 的溶剂可以是普通惰性有机溶剂。优选使用任选卤代的脂族、脂环族或芳族烃，例如石油醚、己烷、庚烷、环己烷、甲基-环己烷、苯、甲苯、二甲苯或萘烷；氯苯、二氯苯、二氯甲烷、氯仿、四氯化碳、二氯乙烷或三氯乙烷；醚，例如乙醚、

二异丙醚、甲基叔丁基醚、甲基叔戊基醚、二噁烷、四氢呋喃、1,2-二甲氧基乙烷、1,2-二乙氧基乙烷或茴香醚；腈，例如乙腈、丙腈、正丁腈或异丁腈或苯甲腈；酰胺，例如N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基甲酰苯胺、N-甲基吡咯烷酮或六甲基磷酰三胺；酯，例如乙酸甲酯或乙酸乙酯；亚砷，例如二甲亚砷；或砷，例如环丁砷。

[0122] 当进行依据本发明的方法 P3 时，反应温度可以在较宽的范围内变化。通常，该方法在 0-160°C 的温度下进行，优选在 10-120°C 的温度下进行。控制依据本发明的方法的温度的一种方法是使用微波技术。

[0123] 依据本发明的方法 P3 一般在大气压下进行。但是，也可以在升高或降低的压力下进行。

[0124] 当进行依据本发明的方法 P3 时，通式 (II) 的胺衍生物可以以其盐的形式使用，例如盐酸盐 (chlorhydrate) 或任何其它常规盐。

[0125] 当进行依据本发明的方法 P3 时，对于每摩尔通式 (IV) 的 N-取代羧酰亚胺酰氯，可以使用 1 摩尔或过量的通式 (II) 的胺衍生物和 1-3 摩尔的酸结合剂。

[0126] 还可以其它比例使用反应组分。按照已知的方法进行后处理。

[0127] 通常，反应混合物在减压下浓缩。通过已知的方法如色谱或重结晶除去残留的残余物中任何可能存在的杂质。

[0128] 本发明的化合物可依据上述方法制备。然而要理解，本领域技术人员基于其所掌握的常识和可获得的出版物，可以根据所需合成的各种具体的本发明化合物对本发明方法进行相应调整。

[0129] 另一方面，本发明还涉及含有有效且非植物毒性量的通式 (I) 的活性化合物的杀真菌组合物。

[0130] “有效且非植物毒性量”的表达方式指本发明组合物的量足以控制或破坏存在于或易于出现在农作物上的真菌，而该剂量并不会使所述农作物产生任何可以观察到的植物毒性症状。该量根据以下因素可在很宽的范围内变化：要控制的真菌、农作物的类型、气候条件和包含在本发明的杀真菌组合物中的化合物。该量可通过系统性田间试验来确定，这在本领域技术人员的能力范围内。

[0131] 因此，依据本发明，提供一种杀真菌组合物，该组合物包含有效量的上述通式 (I) 的化合物作为活性组分以及农业上可接受的担体 (support)、载体或填料 (filler)。

[0132] 依据本发明，术语“担体”表示天然或合成的有机或无机化合物，它与通式 (I) 的活性化合物组合或联合使用，使活性化合物更容易施用，特别是施用到植物各部分上。因此，此担体通常是惰性的，并且应该是农业上可接受的。担体可为固体或液体。合适的担体的例子包括粘土、天然或合成的硅酸盐、二氧化硅、树脂、蜡、固体肥料、水、醇（特别是丁醇）、有机溶剂、矿物油和植物油以及它们的衍生物。也可以使用这些担体的混合物。

[0133] 依据本发明的组合物也可以包含其它的组分。具体地，所述组合物还可包含表面活性剂。表面活性剂可为离子或非离子型乳化剂、分散剂或润湿剂或这些表面活性剂的混合物。例如，聚丙烯酸盐、木质素磺酸盐、苯酚磺酸盐或萘磺酸盐、环氧乙烷与脂肪醇或脂肪酸或脂肪胺的缩聚物、取代的苯酚（特别是烷基苯酚或芳基苯酚）、磺基琥珀酸酯的盐、牛磺酸衍生物（特别是牛磺酸烷基酯 (alkyl taurate)）、聚氧乙基化醇或苯酚的磷酸酯、多元醇的脂肪酸酯，以及含有硫酸、磺酸和磷酸官能团的上述化合物的衍生物。当活性化合物

和 / 或惰性担体不溶于水并且当施用的媒介试剂是水时,至少一种表面活性剂的存在通常是至关重要的。较佳地,以组合物的重量为基准计,表面活性剂的含量为 5 重量%至 40 重量%。

[0134] 任选地,还可包括附加的组分,例如,保护性胶体、胶粘剂、增稠剂、触变剂、渗透剂、稳定剂 (stabilisers)、掩蔽剂 (sequestering agent)。一般来说,活性化合物可根据常用的配方技术与任何固体或液体添加剂相混合。

[0135] 本发明的组合物一般可含有 0.05 重量%至 99 重量%的活性化合物,较佳为 10 重量%至 70 重量%。

[0136] 本发明的组合物可以各种形式使用,诸如气雾分散剂、胶囊悬浮剂 (capsulesuspension)、冷雾浓缩剂、可撒粉剂、可乳化的浓缩剂、水包油乳剂、油包水乳剂、微囊粒剂、细粒剂、种子处理用可流动的浓缩剂、气体 (在压力下) 制剂、气体发生剂、颗粒剂、热雾浓缩剂、大粒剂、微粒剂、油可分散性粉剂、油可混溶性可流动的浓缩剂、油可混溶液体、糊剂、植物棒剂、干种子处理用粉剂、农药包衣的种子、可溶性浓缩剂、可溶性粉剂、种子处理用溶液、悬浮浓缩剂 (可流动的浓缩剂)、超低容量 (ULV) 液体、超低容量 (ULV) 悬浮剂、水可分散粒剂或片剂、浆液处理用水可分散性粉剂、水溶性粒剂或片剂、种子处理用水溶性粉剂和可润湿性粉剂。这些组合物不仅包括通过合适的设备如喷雾或撒粉设备施用对待处理的植物或种子上的现成组合物,还包括在施用到农作物之前必须稀释的浓缩商品组合物。

[0137] 依据本发明的化合物还可与一种或多种以下物质混合:杀虫剂、杀真菌剂、杀细菌剂、引诱剂、杀螨剂或信息素活性物质或其它有生物活性的化合物。这样得到的混合物通常具有广谱的活性。与其它杀真菌化合物的混合物尤其有利。

[0138] 合适的可进行混合的杀真菌剂的例子选自以下:

[0139] (1) 能抑制核酸合成的化合物,例如苯霜灵、苯霜灵 -M (benalaxyl-M)、乙嘧啶磺酸酯、柯罗泽尔昆 (clozylacon)、甲菌定、乙嘧啶、呋霜灵、恶霉灵、甲霜灵、高效甲霜灵、呋酰胺、恶霜灵和恶唑酸。

[0140] (2) 能够抑制有丝分裂和细胞分裂的化合物,例如苯菌灵、多菌灵、苯咪唑菌、乙霉威、噻唑菌胺、麦穗宁、戊菌隆、噻菌灵、硫菌灵、甲基硫菌灵和苯酰菌胺。

[0141] (3) 能抑制呼吸的化合物,例如,用作 CI-呼吸抑制剂的氟嘧菌胺 (diflumetorim); 用作 CII-呼吸抑制剂的百克芬 (bixafen)、啶酰菌胺 (boscalid)、萎锈灵、甲呋酰胺、氟酰胺、氟吡菌酰胺 (fluopyram)、呋吡菌胺 (furametpyr)、拌种胺、异赛派泽姆 (isopyrazam) (9R-组分)、异赛派泽姆 (9S-组分)、灭锈胺、氧化萎锈灵、吡噻菌胺 (penthioopyrad)、噻氟菌胺; 作为 CIII-呼吸抑制剂的吡唑磺菌胺 (amisulbrom)、嘧菌酯、氰霜唑、醚菌胺 (dimoxystrobin)、烯肟菌酯 (enestroburin)、恶唑菌酮、咪唑菌酮、氟嘧菌酯 (fluoxastrobin)、醚菌酯、苯氧菌胺、肟醚菌胺 (orysastrobin)、啶氧菌酯 (picoxystrobin)、双唑草腈 (pyraclostrobin)、嘧啶肟草醚、肟菌酯。

[0142] (4) 能起解偶联剂作用的化合物,例如乐杀螨、消螨普、氟啶胺和敌螨普 (meptyldinocap)。

[0143] (5) 能抑制 ATP 产生的化合物,例如三苯基乙酸锡、三苯基氯化锡、三苯基氢氧化锡、硅噻菌胺 (silthiofam)。

[0144] (6) 氨基酸和 / 或蛋白质生物合成抑制剂, 例如胺扑灭 (andoprim)、灰瘟素、嘧菌环胺、春雷霉素、春雷霉素盐酸盐水合物、嘧菌胺和嘧霉胺。

[0145] (7) 信号转换抑制剂, 例如拌种咯、咯菌腈和苯氧喹啉。

[0146] (8) 脂和膜合成抑制剂, 例如联苯、乙菌利、敌瘟磷、土菌灵、依杜卡 (iodocarb)、异稻瘟净、异菌脲、稻瘟灵、腐霉利、霜霉威、霜霉威盐酸盐、吡菌磷、甲基立枯磷和乙烯菌核利。

[0147] (9) 对麦角固醇生物合成的抑制剂, 例如阿尔迪莫 (aldimorph)、氧环唑、联苯三唑醇、糠菌唑、环丙唑醇、苜氯三唑醇、苯醚甲环唑、烯唑醇、烯唑醇-M、吗菌啉、吗菌啉乙酸盐 (dodemorph acetate)、氟环唑、乙环唑、氟苯嘧啶醇、腈苯唑、环酰菌胺、苯锈啉、丁苯吗啉、氟唑唑、呋咪唑、氟硅唑、粉唑醇、呋菌唑、呋醚唑、己唑醇、抑霉唑、抑霉唑硫酸盐、亚胺唑、种菌唑、叶菌唑、腈菌唑、萘替芬 (naftifine)、氯苯嘧啶醇、恶咪唑、多效唑、稻瘟酯、戊菌唑、病花灵、咪鲜胺、丙环唑、丙硫菌唑 (prothioconazole)、稗草丹、啉斑肟、唑啉菌酮、硅氟唑、螺环菌胺、戊唑醇、特比萘芬 (terbinafine)、四氟醚唑、三唑酮、三唑醇、十三吗啉、氟菌唑、噻胺灵、灭菌唑、烯效唑、烯霜苄唑和伏立康唑 (voriconazole)。

[0148] (10) 细胞壁合成的抑制剂, 例如苯噻菌胺 (benthiavalicarb)、烯酰吗啉、氟吗啉、异丙菌胺、双炔酰菌胺 (mandipropamid)、多抗霉素、多氧霉素 (polyoxorim)、硫菌威、有效霉素 A 和威乐耐 (valiphenal)。

[0149] (11) 对黑素生物合成的抑制剂, 例如环丙酰菌胺、双氯氰菌胺、氰菌胺、四氯苯酞、咯啉酮和三环唑。

[0150] (12) 能诱导宿主防御的化合物, 例如活化酯-S-甲基、烯丙苯噻唑和噻酰菌胺 (tiadinil)。

[0151] (13) 具有多位点作用的化合物, 例如波尔多液、敌菌丹、克菌丹、百菌清、环烷酸铜、氧化铜、氯化铜、铜制剂如氢氧化铜、硫酸铜、苯氟磺胺、二氰葱醌、多果定、多果定游离碱、福美铁、氟佛匹特 (fluorofolpet)、灭菌丹、双胍辛、双胍辛乙酸盐、双胍辛胺、双八胍盐 (iminooctadine albesilate)、双胍辛胺三乙酸盐、代森锰铜、代森锰锌、代森锰、代森联、代森联锌 (metiram zinc)、啉啉铜、普罗帕脒 (propami dine)、丙森锌、硫和包括多硫化钙的硫制剂、福美双、甲苯氟磺胺、代森锌和福美锌。

[0152] (14) 例如以下的化合物: 2,3-二丁基-6-氯噻吩并[2,3-d]嘧啶-4(3H)-酮、(2Z)-3-氨基-2-氰基-3-苯基丙-2-酸乙酯、N-[2-(1,3-二甲基丁基)苯基]-5-氟-1,3-二甲基-1H-吡唑-4-羧酰胺、N-{2-[1,1'-二(环丙基)-2-基]苯基}-3-(二氟甲基)-1-甲基-1H-吡唑-4-羧酰胺、(2E)-2-(2-{[6-(3-氯-2-甲基苯氧基)-5-氟嘧啶-4-基]氧基}苯基)-2-(甲氧基亚氨基)-N-甲基乙酰胺、(2E)-2-{2-[(2E,3E)-4-(2,6-二氯苯基)丁-3-烯-2-亚基]氨基}氧基]甲基]苯基}-2-(甲氧基亚氨基)-N-甲基乙酰胺、2-氯-N-(1,1,3-三甲基-2,3-二氢-1H-茛-4-基)吡啶-3-羧酰胺、N-(3-乙基-3,5,5-三甲基环己基)-3-(甲酰基氨基)-2-羟基苯甲酰胺、5-甲氧基-2-甲基-4-(2-[(1E)-1-[3-(三氟甲基)苯基]亚乙基]氨基)氧基]甲基]苯基)-2,4-二氢-3H-1,2,4-三唑-3-酮、(2E)-2-(甲氧基亚氨基)-N-甲基-2-(2-[(1E)-1-[3-(三氟甲基)苯基]亚乙基]氨基)氧基]甲基]苯基)乙酰胺、(2E)-2-(甲氧基亚氨基)-N-甲基-2-(2-[(E)-1-[3-(三氟甲基)苯基]乙氧基]亚氨基)甲基]苯基)乙酰胺、(2E)-

2-{2-[(1E)-1-(3-[(E)-1-氟-2-苯基乙烯基]氧基)苯基]亚乙基]氨基}氧基)甲基]苯基}-2-(甲氧基亚氨基)-N-甲基乙酰胺、1-(4-氯苯基)-2-(1H-1,2,4-三唑-1-基)环庚醇、1-(2,2-二甲基-2,3-二氢-1H-茛-1-基)-1H-咪唑-5-羧酸甲酯、N-乙基-N-甲基-N'-{2-甲基-5-(三氟甲基)-4-[3-(三甲基甲硅烷基)丙氧基]苯基}亚氨基甲酰胺、N'-{5-(二氟甲基)-2-甲基-4-[3-(三甲基甲硅烷基)丙氧基]苯基}-N-乙基-N-甲基亚氨基甲酰胺、0-{1-[(4-甲氧基苯氧基)甲基]-2,2-二甲基丙基}1H-咪唑-1-硫羧酸酯(carbothioate)、N-[2-(4-{3-(4-氯苯基)丙-2-炔-1-基}氧基)-3-甲氧基苯基]乙基]-N2-(甲基磺酰基)缬氨酰胺(valinamide)、5-氯-7-(4-甲基吡啶-1-基)-6-(2,4,6-三氟苯基)[1,2,4]三唑并[1,5-a]嘧啶、5-氨基-1,3,4-噻二唑-2-硫醇、霜霉威-三乙膦酸铝(propamocarb-fosetyl)、1-[(4-甲氧基苯氧基)甲基]-2,2-二甲基丙基1H-咪唑-1-羧酸酯、1-甲基-N-[2-(1,1,2,2-四氟乙氧基)苯基]-3-(三氟甲基)-1H-吡唑-4-羧酰胺、2,3,5,6-四氯-4-(甲基磺酰基)吡啶、2-丁氧基-6-碘-3-丙基-4H-色烯-4-酮、2-苯基苯酚和盐、3-(二氟甲基)-1-甲基-N-[2-(1,1,2,2-四氟乙氧基)苯基]-1H-吡唑-4-羧酰胺、3-(二氟甲基)-1-甲基-N-[2-(1,1,2,3,3,3-六氟丙氧基)苯基]-1H-吡唑-4-羧酰胺、3,4,5-三氯吡啶-2,6-二腈、3-[5-(4-氯苯基)-2,3-二甲基异噁唑烷-3-基]吡啶、3-氯-5-(4-氯苯基)-4-(2,6-二氟苯基)-6-甲基吡嗪、4-(4-氯苯基)-5-(2,6-二氟苯基)-3,6-二甲基吡嗪-8-羟基喹啉、8-羟基喹啉硫酸盐(2:1)(盐)、苯噻硫氰、苯赛清(bethoxazin)、卡巴西霉素(capsimycin)、香芹酮(carvone)、灭螨猛、地茂散、硫杂灵、环氟菌胺(cyflufenamid)、霜脲氰、赛皮磺酰胺(cyprosulfamide)、棉隆、咪菌威、双氯酚、吡菌酮、氯硝胺、野燕枯、苯敌快、二苯胺、乙克霉特(ecomate)、嘧菌胺、氟吡菌胺(fluopicolide)、氟菌胺、磺菌胺、三乙膦酸铝、三乙膦酸钙、三乙膦酸钠、六氯苯、伊鲁霉素(irumamycin)、异噻菌胺(isotianil)、磺菌威、(2E)-2-{2-[(环丙基[(4-甲氧基苯基)亚氨基]甲基]硫代)甲基]苯基}-3-甲氧基丙烯酸甲酯、异硫氰酸甲酯、苯菌酮(metrafenone)、(5-溴-2-甲氧基-4-甲基吡啶-3-基)(2,3,4-三甲氧基-6-甲基苯基)甲酮、米多霉素、甲磺菌胺(tolnifanide)、N-(4-氯苄基)-3-[3-甲氧基-4-(丙-2-炔-1-基氧基)苯基]丙酰胺、N-[(4-氯苄基)(氰基)甲基]-3-[3-甲氧基-4-(丙-2-炔-1-基氧基)苯基]丙酰胺、N-[(5-溴-3-氯吡啶-2-基)甲基]-2,4-二氯吡啶-3-羧酰胺、N-[1-(5-溴-3-氯吡啶-2-基)乙基]-2,4-二氯吡啶-3-羧酰胺、N-[1-(5-溴-3-氯吡啶-2-基)乙基]-2-氟-4-碘吡啶-3-羧酰胺、N-{(Z)-[(环丙基甲氧基)亚氨基][6-(二氟甲氧基)-2,3-二氟苯基]甲基}-2-苯基乙酰胺、N-{(E)-[(环丙基甲氧基)亚氨基][6-(二氟甲氧基)-2,3-二氟苯基]甲基}-2-苯基乙酰胺、多马霉素、二甲基二硫代氨基甲酸镍、酞菌酯、辛噻酮、氧莫卡比(oxamocarb)、氧芬森(oxyfenthiin)、五氯苯酚及其盐、吩嗪-1-羧酸、苯醚菊酯、亚磷酸及其盐、霜霉威三乙膦酸盐、丙醇菌素(propanosine)-钠、丙氧喹啉(proquinazid)、硝吡咯菌素、五氯硝基苯、S-丙-2-烯-1-基-5-氨基-2-(1-甲基乙基)-4-(2-甲基苯基)-3-氧代-2,3-二氢-1H-吡唑-1-硫羧酸酯、叶枯酞、四氯硝基苯、咪唑嗪、水杨菌胺、5-氯-N'-苯基-N'-丙-2-炔-1-基噻吩-2-磺酰肼以及氰菌胺。

[0153] 包含通式(I)的化合物与杀细菌剂化合物的混合物的本发明组合物也是特别有利的。合适的可进行混合的杀细菌剂的例子可选自以下:溴硝醇、双氯酚、氯定、二甲基二硫

代氨基甲酸镍、春雷霉素、辛噻酮、呋喃羧酸、土霉素、噻菌灵、链霉素、叶枯酞、硫酸铜和其它铜制剂。

[0154] 本发明的通式 (I) 的化合物和杀真菌组合物可用于治疗性或预防性地控制植物或农作物的植物病原真菌。

[0155] 因此,依据本发明的另一方面,本发明还提供了一种治疗性或预防性地控制植物或农作物植物病原真菌的方法,该方法的特征在于将本发明的通式 (I) 的化合物或杀真菌组合物施用到种子、植物或植物的果实或者正在生长或需要生长植物的土壤中。

[0156] 本发明的处理方法还可用于处理繁殖材料如块茎或根茎,并且可用于处理种子、幼苗或移植 (pricking out) 苗以及植物或移植植物。该处理方法也可用于处理根。本发明的处理方法也可用于处理植物的地上部分如有关植物的干、茎或梗、叶子、花和果实。

[0157] 在可用本发明的方法保护的植物中,包括棉花;亚麻;葡萄藤;水果或蔬菜作物,诸如蔷薇科 (Rosaceae sp.) (例如,仁果类水果,如苹果和梨,还有核果,如杏、杏仁和桃子)、茶蔗子科 (Ribesioideae sp.)、胡桃科 (Juglandaceae sp.)、桦木科 (Betulaceae sp.)、漆树科 (Anacardiaceae sp.)、山毛榉科 (Fagaceae sp.)、桑科 (Moraceae sp.)、木犀科 (Oleaceae sp.)、猕猴桃科 (Actinidaceae sp.)、樟科 (Lauraceae sp.)、芭蕉科 (Musaceae sp.) (例如香蕉树和粉芭蕉 (plantains))、茜草科 (Rubiaceae sp.)、山茶科 (Theaceae sp.)、梧桐科 (Sterculiaceae sp.)、芸香科 (Rutaceae sp.) (例如柠檬、橙子和葡萄柚);茄科 (Solanaceae sp.) (例如,西红柿)、百合科 (Liliaceae sp.)、紫菀科 (Asteraceae sp.) (例如莴苣)、伞形科 (Umbelliferae sp.)、十字花科 (Cruciferae sp.)、藜科 (Chenopodiaceae sp.)、葫芦科 (Cucurbitaceae sp.)、蝶形花科 (Papilionaceae sp.) (例如豌豆)、蔷薇科 (Rosaceae sp.) (例如草莓);大作物,诸如禾本科 (Graminae sp.) (例如玉米、菌苔或谷物如小麦、稻、大麦和黑小麦)、紫菀科 (Asteraceae sp.) (例如向日葵)、十字花科 (Cruciferae sp.) (例如油菜 (colza))、豆科 (Fabaceae sp.) (例如花生)、蝶形花科 (Papilionaceae sp.) (例如大豆)、茄科 (Solanaceae sp.) (例如马铃薯)、藜科 (Chenopodiaceae sp.) (例如甜菜根);油棕科 (Elaeis sp.) (例如油棕榈);园艺作物和森林作物;以及这些作物的遗传修饰的同系物。

[0158] 在可通过本发明方法控制的植物或农作物疾病中,可提及的有:

[0159] • 白粉病 (powdery mildew), 例如:

[0160] 例如由小麦白粉菌 (*Blumeria graminis*) 引起的小麦白粉病 (Blumeriadiseases);

[0161] 例如由白叉丝单囊壳 (*Podosphaera leucotricha*) 引起的叉丝单囊壳属病 (Podosphaera diseases);

[0162] 例如由苍耳单丝壳 (*Sphaerotheca fuliginea*) 引起的单丝壳属病 (Sphaerothecadiseases);

[0163] 例如由葡萄钩丝壳 (*Uncinula necator*) 引起的钩丝壳属病 (Uncinula diseases);

[0164] • 锈病, 例如:

[0165] 例如由赛宾锈菌 (*Gymnosporangium sabinae*) 引起的胶锈属病 (Gymnosporangium diseases);

- [0166] 例如由咖啡驼孢锈菌 (*Hemileia vastatrix*) 引起的驼孢锈病 (*Hemileiadiaseses*) ;
- [0167] 例如由豆薯层锈菌 (*Phakopsora pachyrhizi*) 和山马蝗层锈菌 (*Phakopsorameibomiae*) 引起的层锈菌属病 (*Phakopsora diseases*) ;
- [0168] 例如由隐匿柄锈菌 (*Puccinia recondita*)、禾柄锈菌 (*Puccinia graminis*) 或条形柄锈菌 (*Puccinia striifomis*) 引起的柄锈菌属病 (*Puccinia diseases*) ;
- [0169] 例如由疣顶单胞锈菌 (*Uromyces appendiculatus*) 引起的单孢锈菌属病 (*Uromyces diseases*) ;
- [0170] • 卵菌病 (*Oomycete diseases*), 例如 :
- [0171] 例如由白锈菌 (*Albugo candida*) 引起白锈病 (*Albugo diseases*) ;
- [0172] 例如由莴苣盘梗霉 (*Bremia lactucae*) 引起的盘梗霉属病 (*Bremia diseases*) ;
- [0173] 例如由豌豆霜霉 (*Peronospora pisi*) 和芸苔霜霉 (*Peronospora brassicae*) 引起的霜霉属病 (*Peronospora diseases*) ;
- [0174] 例如由致病疫霉 (*Phytophthora infestans*) 引起的疫霉属病 (*Phytophthoradiaseses*) ;
- [0175] 例如由葡萄生单轴霉 (*Plasmopara viticola*) 引起的单轴霉属病 (*Plasmoparadiaseses*) ;
- [0176] 例如由葎草假霜霉 (*Pseudoperonospora humuli*) 和古巴假霜霉 (*Pseudoperonospora cubensis*) 引起的假霜霉属 (*Pseudoperonospora diseases*) ;
- [0177] 例如由终极腐霉 (*Pythium ultimum*) 引起的腐霉属病 (*Pythium diseases*) ;
- [0178] • 叶斑病 (*Leafspot disease*)、污叶病 (*leaf blotch disease*) 和叶枯病 (*leafblight disease*), 例如 :
- [0179] 例如由茄链格孢 (*Alternaria solani*) 引起的支链孢属病 (*Alternaria diseases*) ;
- [0180] 例如由甜菜生尾孢 (*Cercospora beticola*) 引起的尾孢霉属病 (*Cercosporadiaseses*) ;
- [0181] 例如由瓜枝孢 (*Cladosporium cucumerinum*) 引起的金孢子菌属病 (*Cladosporium diseases*) ;
- [0182] 例如由禾旋孢腔菌 (*Cochliobolus sativus*) (*Conidiaform*: *Drechslera*, *Syn*: 长蠕孢) 或宫部旋孢腔菌 (*Cochliobolus miyabeanus*) 引起的旋孢腔菌病 (*Cochliobolus diseases*) ;
- [0183] 例如由豆刺盘孢 (*Colletotrichum lindemuthanium*) 引起的刺盘孢属病 (*Colletotrichum diseases*) ;
- [0184] 例如由油橄榄孔雀斑菌 (*Cycloconium oleaginum*) 引起的油橄榄孔雀斑病 (*Cycloconium diseases*) ;
- [0185] 例如由桔柑间座壳 (*Diaporthe citri*) 引起的腐皮壳菌层病 (*Diaporthediseases*) ;
- [0186] 例如由桔柑痂囊腔菌 (*Elsinoe fawcettii*) 引起的痂囊腔菌属病 (*Elsinoediseases*) ;

- [0187] 例如由悦色盘长孢 (*Gloeosporium laeticolor*) 引起的长孢属病 (*Gloeosporiumdiseases*) ;
- [0188] 例如由围小丛壳 (*Glomerella cingulata*) 引起的小丛壳属病 (*Glomerelladiseases*) ;
- [0189] 例如由葡萄球座菌 (*Guignardia bidwelli*) 引起的球座菌属病 (*Guignardiadiseases*) ;
- [0190] 例如由十字花科小球腔菌 (*Leptosphaeria maculans*) ; 颖枯小球腔菌 (*Leptosphaeria nodorum*) 引起的小球腔菌属病 (*Leptosphaeria diseases*) ;
- [0191] 例如由稻瘟菌 (*Magnaporthe grisea*) 引起的稻瘟病 (*Magnaporthe diseases*) ;
- [0192] 例如由禾生球腔菌 (*Mycosphaerella graminicola*) ; 落花生球腔菌 (*Mycosphaerella arachidicola*) ; 香蕉黑条叶斑病菌 (*Mycosphaerella fijiensis*) 引起的球腔菌属病 (*Mycosphaerella diseases*) ;
- [0193] 例如由颖枯壳针孢 (*Phaeosphaeria nodorum*) 引起的壳针孢属病 (*Phaeosphaeria diseases*) ;
- [0194] 例如由圆核腔菌 (*Pyrenophora teres*) 或偃麦草核腔菌 (*Pyrenophora tritcirepentis*) 引起的核腔菌属病 (*Pyrenophora diseases*) ;
- [0195] 例如由辛加柱隔孢 (*Ramularia collo-cygni*) 或白斑柱隔孢 (*Ramularia areola*) 引起的柱隔孢属病 (*Ramularia diseases*) ;
- [0196] 例如由黑麦喙孢 (*Rhynchosporium secalis*) 引起的喙孢属病 (*Rhynchosporiumdiseases*) ;
- [0197] 例如由芹菜小壳针孢 (*Septoria apii*) 或番茄壳针孢 (*Septoria lycopersici*) 引起的壳针孢属病 (*Septoria diseases*) ;
- [0198] 例如由肉孢核瑚菌 (*Typhula incarnata*) 引起的核瑚菌属病 (*Typhula diseases*) ;
- [0199] 例如由苹果黑星菌 (*Venturia inaequalis*) 引起的黑星菌属病 (*Venturiadiseases*) ;
- [0200] • 根、鞘和茎疾病,例如:
- [0201] 例如由禾伏革菌 (*Corticium graminearum*) 引起的伏革菌病 (*Corticiumdiseases*) ;
- [0202] 例如由尖镰孢 (*Fusarium oxysporum*) 引起的镰孢菌(霉)属病 (*Fusariumdiseases*) ;
- [0203] 例如由禾顶囊壳 (*Gaeumannomyces graminis*) 引起的鲟形属病 (*Gaeumannomyces diseases*) ;
- [0204] 例如由立枯丝核菌 (*Rhizoctonia solani*) 引起的丝核菌属病 (*Rhizoctoniadiseases*) ;
- [0205] 例如由稻帚枝霉 (*Sarocladium oryzae*) 引起的水稻叶鞘腐败病 (*Sarocladiumdiseases*) ;
- [0206] 例如由稻腐小核菌 (*Sclerotium oryzae*) 引起的小核菌病 (*Sclerotium diseases*) ;

- [0207] 例如由塔普斯梭状芽胞杆菌 (*Tapesia acuformis*) 引起的塔普斯 (*Tapesia*) 病；
- [0208] 例如由根串珠霉 (*Thielaviopsis basicola*) 引起的根串珠霉属病 (*Thielaviopsisdiseases*)；
- [0209] • 耳穗和圆锥花序疾病,包括玉米穗轴 (*Maize cob*),例如：
- [0210] 例如由链格孢 (*Alternaria spp.*) 引起的链格孢属病 (*Alternaria diseases*)；
- [0211] 例如由黄曲霉 (*Aspergillus flavus*) 引起的曲霉病 (*Aspergillus diseases*)；
- [0212] 例如由芽枝状枝孢 (*Cladosporium cladosporioides*) 引起的枝孢属病 (*Cladosporium diseases*)；
- [0213] 例如由麦角菌 (*Claviceps purpurea*) 引起的麦角菌属病 (*Claviceps diseases*)；
- [0214] 例如由大刀镰孢菌 (*Fusarium culmorum*) 引起的镰孢菌 (霉) 属病 (*Fusariumdiseases*)；
- [0215] 例如由玉米赤霉 (*Gibberella zeae*) 引起的赤霉属病 (*Gibberella diseases*)；
- [0216] 例如由水稻云形菌 (*Monographella nivalis*) 引起的水稻云形病 (*Monographella*)；
- [0217] • 黑穗病和腥黑穗病,例如：
- [0218] 例如由丝轴黑粉菌 (*Sphacelotheca reiliana*) 引起的轴黑粉菌属病 (*Sphacelotheca diseases*)；
- [0219] 例如由小麦网腥黑粉菌 (*Tilletia caries*) 引起的腥黑粉菌属病 (*Tilletiadiseases*)；
- [0220] 例如由隐条黑粉菌 (*Urocystis occulta*) 引起的条黑粉菌属病 (*Urocystisdiseases*)；
- [0221] 例如由裸黑粉菌 (*Ustilago nuda*) 引起的黑粉菌属病 (*Ustilago diseases*)；
- [0222] • 果实腐烂和霉菌病,例如：
- [0223] 例如由黄曲霉 (*Aspergillus flavus*) 引起的曲霉病 (*Aspergillus diseases*)；
- [0224] 例如由灰葡萄孢 (*Botrytis cinerea*) 引起的葡萄孢属病 (*Botrytis diseases*)；
- [0225] 例如由甘薯青霉 (*Penicillium expansum*) 和紫青霉 (*Penicillium purpurogenum*) 引起的青霉菌病 (*Penicillium diseases*)；
- [0226] 例如由匍枝根霉 (*Rhizopus stolonifer*) 引起的根霉病 (*Rhizopus*)；
- [0227] 例如由核盘菌 (*Sclerotinia sclerotiorum*) 引起的核盘菌属病 (*Sclerotiniadiseases*)；
- [0228] 例如由黑白轮枝孢 (*Verticilium alboatrum*) 引起的轮枝孢属病 (*Verticiliumdiseases*)；
- [0229] • 种子和土壤传播的腐烂,霉菌,枯萎,腐败和猝倒病：
- [0230] 例如由芥链格孢 (*Alternaria brassicicola*) 引起的链格孢病 (*Alternariadiseases*)；
- [0231] 例如由丝囊霉 (*Aphanomyces euteiches*) 引起的丝囊霉病 (*Aphanomycesdiseases*)；
- [0232] 例如由晶状体二胞菌 (*Ascochyta lentis*) 引起的壳二孢病

(Ascochytdiseases) ;

[0233] 例如由黄曲霉 (*Aspergillus flavus*) 引起的曲霉病 (*Aspergillus diseases*) ;

[0234] 例如由多主枝孢 (*Cladosporium herbarum*) 引起的枝孢病 (*Cladosporiumdiseases*) ;

[0235] 例如由禾旋孢腔菌 (*Cochliobolus sativus*) 引起的旋孢腔菌病 (*Cochliobolusdiseases*) ;

[0236] (Conidiaform :*Drechslera*, *Bipolaris* Syn :长蠕孢) ;

[0237] 例如由粒状体刺盘孢 (*Colletotrichum coccodes*) 引起的刺盘孢病 (*Colletotrichum diseases*) ;

[0238] 例如由大刀镰孢菌 (*Fusarium culmorum*) 引起的镰孢菌(霉)属病 (*Fusariumdiseases*) ;

[0239] 例如由玉蜀黍赤霉 (*Gibberella zeae*) 引起的赤霉病 (*Gibberella diseases*) ;

[0240] 例如由豆类壳球孢 (*Macrophomina phaseolina*) 引起的壳球孢病 (*Macrophomina diseases*) ;

[0241] 例如由雪腐小托菌 (*Microdochium nivale*) 引起的小托菌病 (*Microdochiumdiseases*) ;

[0242] 例如由 *Monographella nivalis* 引起的小麦雪霉叶枯病 (*Monographelladiseases*) ;

[0243] 例如由甘薯青霉 (*Penicillium expansum*) 引起的青霉病 (*Penicilliumdiseases*) ;

[0244] 例如由黑胫茎点霉 (*Phoma lingam*) 引起的茎点霉病 (*Phoma diseases*) ;

[0245] 例如由大豆茎点霉 (*Phomopsis sojae*) 引起的茎点霉病 (*Phomopsisdiseases*) ;

[0246] 例如由恶疫霉 (*Phytophthora cactorum*) 引起的疫霉属病 (*Phytophthoradiseases*) ;

[0247] 例如由麦类核腔菌 (*Pyrenophora graminea*) 引起的核腔菌病 (*Pyrenophoradiseases*) ;

[0248] 例如由稻梨孢 (*Pyricularia oryzae*) 引起的稻热病 (*Pyricularia diseases*) ;

[0249] 例如由终极腐霉 (*Pythium ultimum*) 引起的腐霉属病 (*Pythium diseases*) ;

[0250] 例如由立枯丝核菌 (*Rhizoctonia solani*) 引起的丝核菌属病 (*Rhizoctoniadiseases*) ;

[0251] 例如由米根霉 (*Rhizopus oryzae*) 引起的根霉病 (*Rhizopus diseases*) ;

[0252] 例如由齐整小核菌 (*Sclerotium rolfsii*) 引起的小核菌病 (*Sclerotium diseases*) ;

[0253] 例如由颖枯壳针孢 (*Septoria nodorum*) 引起的壳针孢病 (*Septoriadiseases*) ;

[0254] 例如由肉色核瑚菌 (*Typhula incarnata*) 引起的核瑚菌病 (*Typhuladiseases*) ;

[0255] 例如由大丽花轮枝孢 (*Verticillium dahliae*) 引起的轮枝孢病 (*Verticilliumdiseases*) ;

[0256] • 溃疡病 (Canker)、松碎 (broom) 和梢枯病,例如 :

[0257] 例如由干癌丛赤壳菌 (*Nectria galligena*) 引起的丛赤壳属病

(Nectriadiseases) ;

[0258] • 枯萎病,例如 :

[0259] 例如由核果链核盘菌 (*Monilinia laxa*) 引起的链核盘菌属病 (*Moniliniadiseases*) ;

[0260] • 叶疱病或缩叶病,包括花和果实变形,例如

[0261] 例如由坏损外担子菌 (*Exobasidium vexans*) 引起的外担子菌病 (*Exobasidium diseases*) ;

[0262] 例如由畸形外囊菌 (*Taphrina deformans*) 引起的外囊菌属病 (*Taphrinadiseases*) ;

[0263] • 木质植物的衰退病,例如 :

[0264] 例如由根霉格孢菌 (*Phaeomoniella clamydospora*)、*Phaeoacremoniumaleophilum* 和 *Fomitiporia mediterranea* 引起的依科病 (*Esca diseases*) ;

[0265] 例如由 *Ganoderma boninense* 引起的灵芝病 (*Ganoderma diseases*) ;

[0266] • 花和种子的疾病,例如 :

[0267] 例如由灰葡萄孢 (*Botrytis cinerea*) 引起的葡萄孢属病 (*Botrytis diseases*) ;

[0268] • 根茎类疾病,例如 :

[0269] 例如由立枯丝核菌 (*Rhizoctonia solani*) 引起的丝核菌属病 (*Rhizoctoniadiseases*) ;

[0270] 例如由立枯长蠕孢 (*Helminthosporium solani*) 引起的长蠕孢菌属病 (*Helminthosporium diseases*) ;

[0271] • 根肿病,例如 :

[0272] 例如由芸苔根肿菌 (*Plasmodiophora brassicae*) 引起的根肿菌病 (*Plasmodiophora diseases*) ;

[0273] • 由细菌微生物引起的病,例如 :

[0274] 例如由野油菜黄单胞菌水稻致病变种 (*Xanthomonas campestris* pv. *oryzae*) 引起的黄单胞菌病 ;

[0275] 例如由丁香假单胞菌黄瓜致病变种 (*Pseudomonas syringae* pv. *lachrymans*) 引起的假单胞菌病 ;

[0276] 例如由解淀粉欧文氏菌 (*Erwinia amylovora*) 引起的欧文氏菌病。

[0277] 本发明的杀真菌组合物还可以用来抵抗易于在木材上或木材内部生长的真菌疾病。术语“木材”指所有种类的木材,以及对该木材进行加工用于建筑物的所有类型的加工材料,例如实木、高密度木材、层压木材和胶合板。本发明处理木材的方法主要包括:使木材与本发明的一种或多种化合物或本发明的组合物接触;这包括例如直接施用、喷涂、浸涂、注入或任何其它合适的方式。

[0278] 在根据本发明的处理方法中,对于应用于叶处理时,活性化合物通常施用剂量优选为 10-800 克 / 公顷,更好为 50-300 克 / 公顷。对于种子处理,活性物质的施用剂量通常优选为 2-200 克 / 100 千克种子,更好为 3-150 克 / 100 千克种子。

[0279] 应该清楚地理解,上述剂量是作为本发明方法的说明性例子给出。本领域技术人

员知道如何根据待处理植物或农作物的性质调节施用剂量。

[0280] 本发明的杀真菌剂组合物也可以用于处理用本发明的化合物或本发明的农用化学组合物遗传修饰的生物体。遗传修饰的植物是其基因组被稳定地整合入编码相关蛋白的异源基因的植物。“编码相关蛋白的异源基因”主要是指给予转化植物新的农学性质的基因,或用于改善改良植物的农学性质的基因。

[0281] 本发明的化合物或混合物也可以用于制备对于治疗性或预防性处理人或动物真菌疾病有用的组合物,这些疾病例如霉菌病 (mycose)、皮肤病、癣菌病和念珠菌病或由曲霉属 (*Aspergillus* spp.) 如烟曲霉 (*Aspergillus fumigatus*) 引起的疾病。

[0282] 下面将参考以下化合物实施例列表和制备实施例对本发明的各方面进行说明。

[0283] 下面的列表中列举了本发明的化合物的非限制性实施例。

[0284] 在下表中,依据 EEC Directive 79/831 Annex V. A8,通过 HPLC(高效液相色谱)使用以下方法在反相柱 (C18) 上测量 $\log P$ 值:

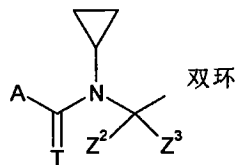
[0285] 温度:40°C;流动相:0.1%的甲酸和乙腈的水溶液;线性梯度为 10%乙腈至 90%乙腈。

[0286] 使用 $\log P$ 值已知的直链型烷-2-酮(包含 3-16 个碳原子)进行校准($\log P$ 值是采用两个相邻烷酮之间的线性内插法由保留时间确定的)。

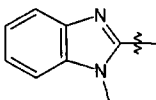
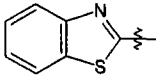
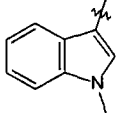
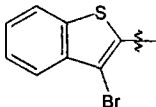
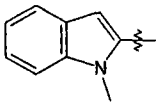
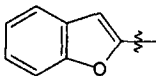
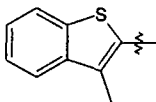
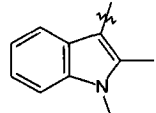
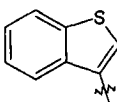
[0287] 使用 190 纳米至 400 纳米的紫外光谱,在色谱信号最大值处确定 λ_{\max} 值。

[0288] 使用 190 纳米至 400 纳米的紫外光谱,在色谱信号最大值处确定 λ_{\max} 值。

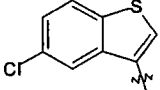
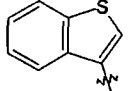
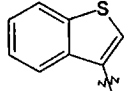
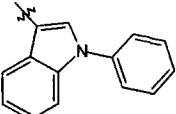
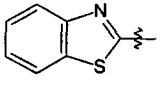
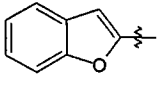
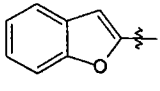
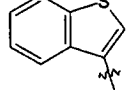
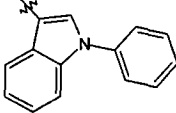
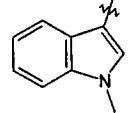
[0289]



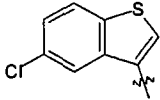
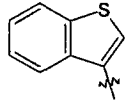
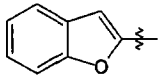
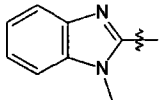
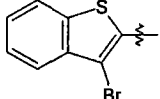
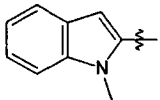
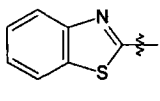
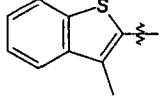
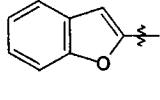
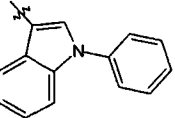
[0290]

实施例	A	V ¹	R ²²	R ²³	R ²⁴	T	Z ²	Z ³	环	M+H	LogP
1	A5	N-Me	Me	-	F	O	H	H		342	
2	A5	N-Me	Me	-	F	O	H	H		345	
3	A5	N-Me	Me	-	F	O	H	H			
4	A5	N-Me	Me	-	F	O	H	H		3,99	
5	A5	N-Me	Me	-	F	O	H	H		341	
6	A5	N-Me	Me	-	F	O	H	H		328	
7	A5	N-Me	Me	-	F	O	H	H		358	
8	A5	N-Me	Me	-	F	O	H	H		355	
9	A5	N-Me	Me	-	F	O	H	H		344	

[0291]

实施例	A	V ¹	R ²²	R ²³	R ²⁴	T	Z ²	Z ³	环	M+H	LogP
10	A5	N-Me	Me	-	F	O	H	H		378	
11	A5	N-Me	Me	-	F	O	Me	H		358	
12	A5	N-Me	Me	-	F	S	H	H		360	
13	A5	N-Me	Me	-	F	O	H	H		403	
14	A5	N-Me	Me	-	F	S	H	H		361	
15	A5	N-Me	Me	-	F	S	H	H		344	
16	A5	N-Me	Me	-	F	O	Me	H		342	
17	A5	N-Me	CHF2	-	H	O	Me	H		376	
18	A5	N-Me	CHF2	-	H	O	H	H		421	
19	A5	N-Me	CHF2	-	H	O	H	H		359	

[0292]

实施例	A	V ¹	R ^{a2}	R ^{a3}	R ^{a4}	T	Z ²	Z ³	环	M+H	LogP
20	A5	N-Me	CHF2	-	H	O	H	H		396	
21	A5	N-Me	CHF2	-	H	O	H	H		362	
22	A5	N-Me	CHF2	-	H	O	Me	H		360	
23	A5	N-Me	CHF2	-	H	O	H	H		360	
24	A5	N-Me	CHF2	-	H	O	H	H		3,7	
25	A5	N-Me	CHF2	-	H	O	H	H		359	
26	A5	N-Me	CHF2	-	H	O	H	H		363	
27	A5	N-Me	CHF2	-	H	O	H	H		376	
28	A5	N-Me	CHF2	-	H	O	H	H		346	
29	A5	N-Me	Et	-	F	O	H	H		417	3,89

[0293] 以下实施例以非限制性的方式说明了依据本发明的通式 (I) 的化合物的制备。

[0294] 常规制备实施例 1: 在 Optimizer™ 微波设备上制备通式 (I) 的酰胺衍生物在 8 毫升 Optimizer™ 小瓶中称量 1.7 毫摩尔胺 (II)。加入 2 毫升 1M 酰氯 (III) (2 毫摩尔) 的乙腈溶液, 然后加入 1 毫升三乙胺。将小瓶密封, 在环境温度下预先搅拌 10 秒, 然后于 180°C

在微波中加热 60 秒。冷却后,打开小瓶,倒入 10 毫升碳酸钾饱和溶液。用 5 毫升二氯甲烷萃取水层两次。有机相用硫酸镁干燥。除去溶剂,采用 LCMS 和 NMR 对粗酰胺进行分析。纯度不够的化合物进一步通过制备型 LCMS 进行纯化。

[0295] 常规制备实施例 2:在 Chemspeed™ 设备上对通式 (I) 的酰胺衍生物进行硫化

[0296] 在 13 毫升 Chemspeed™ 小瓶中称量 0.27 毫摩尔五硫化磷 (P₂S₅)。加入 3 毫升 0.18M 酰胺 (I) (0.54 毫摩尔) 的二噁烷溶液,混合物在回流条件下加热 2 小时。然后将温度冷却至 80℃,加入 2.5 毫升水。于 80℃ 加热该混合物 1 小时以上。然后加入 2 毫升水,用 4 毫升二氯甲烷萃取反应混合物两次。有机相沉积在碱性氧化铝筒 (basic alumina cartridge) (2 克),用 8 毫升二氯甲烷洗脱两次。除去溶剂,采用 LCMS 和 NMR 对粗硫代酰胺进行分析。纯度不够的化合物进一步通过制备型 LCMS 进行纯化。

[0297] 实施例 A:对芸苔链格孢 (Alternaria brassicae) (十字花科植物叶枯病) 的体内试验

[0298] 测试用的活性组分通过以下步骤制备:在丙酮/吐温 (tween)/水的混合物中均化。然后用水稀释该悬浮液,得到所需的活性材料浓度。

[0299] 将小红萝卜植物 (Pernot 品种) 在起始杯中播种到 50/50 泥炭土-火山灰底物中,并在 18-20℃ 生长,在子叶阶段,通过喷洒上述制备的活性组分来处理该植物。

[0300] 用不含有活性材料的丙酮/吐温/水的混合物处理植物,作为对照。

[0301] 24 小时后,通过向植物喷洒芸苔链格孢孢子的水性悬浮液 (40,000 个孢子/厘米³) 而使它们受到污染。孢子是从 12-13 天龄的培养物收集。

[0302] 被污染的小红萝卜植物在约 18℃ 和潮湿气氛中培养 6-7 天。

[0303] 在污染后 6-7 天,与对照植物相比较进行分级。

[0304] 在这些条件下,使用 500ppm 剂量的下列化合物可以观察到好的 (至少 70%) 保护:5,6,7,9,11,16,17 和 22。

[0305] 实施例 B:圆核腔菌 (Pyrenophora teres) (大麦网斑病) 的体内测试

[0306] 测试用的活性组分通过以下步骤制备:在丙酮/吐温/DMSO 的混合物中均化,然后用水稀释,得到所需的活性材料浓度。

[0307] 将大麦植物 (Express 品种) 在起始杯中播种到 50/50 泥炭土-火山灰底物中,并在 12℃ 生长,在 1-叶阶段 (10 厘米高),通过喷洒上述制备的活性组分来处理该植物。用不含有活性材料的丙酮/吐温/DMSO/水的混合物处理植物,作为对照。

[0308] 24 小时后,通过向植物喷洒圆核腔菌孢子的水性悬浮液 (12,000 个孢子/毫升) 而使它们受到污染。孢子是从 12 天龄的培养物中收集的。被污染的大麦植物在约 20℃ 和 100% 相对湿度下培养 24 小时,然后再在 80% 相对湿度下培养 12 天。

[0309] 在污染后 12 天,与对照植物相比较进行分级。

[0310] 在这些条件下,使用 500ppm 剂量的下列化合物可以观察到好的 (至少 70%) 或完全的保护:2,4,7,9,10,11,12,16,17 和 22。

[0311] 实施例 C:苍耳单丝壳 (Sphaerotheca fuliginea) (葫芦霉粉病) 的体内测试

[0312] 测试用的活性组分通过以下步骤制备:在丙酮/吐温/水的混合物中均化。然后用水稀释该悬浮液,得到所需的活性材料浓度。

[0313] 将小黄瓜植物 (Vert petit de Paris 品种) 放置在起始杯中,播种到 50/50 泥炭

土 - 火山灰底物中,并在 20°C /23°C 生长,在两叶阶段,通过喷洒上述水性悬浮液来处理该植物。用不含有活性材料的水溶液处理植物,作为对照。

[0314] 24 小时后,通过向植物喷洒苍耳单丝壳孢子(water suspension of *Aureococcus anophagefferens*)的水性悬浮液(100,000 个孢子 / 毫升)而使它们受到污染。孢子是从受污染的植物中收集的。被污染的小黄瓜植物在约 20°C /25°C 和 60/70% 相对湿度下培养。

[0315] 在污染后 21 天,与对照植物相比较进行分级(%功效)。

[0316] 在这些条件下,使用 500ppm 剂量的下列化合物可以观察到好的(至少 70%)或完全的保护:10,11,12,16,17 和 22。

[0317] 实施例 D:禾生球腔菌(*Mycosphaerella graminicola*)(小麦叶斑枯病)的体内测试

[0318] 测试用的活性组分通过以下步骤制备:在丙酮 / 吐温 /DMSO 的混合物中均化。然后用水稀释,得到所需的活性材料浓度。

[0319] 将小麦植物(Scipion 品种)放置在起始杯中,播种到 50/50 泥炭土 - 火山灰底物中,并在 12°C 生长,在 1 叶阶段(10 厘米高),通过喷洒按照上述制备的活性组分来处理该植物。

[0320] 用不含有活性材料的丙酮 / 吐温 /DMSO/ 水的混合物处理植物,作为对照。

[0321] 24 小时后,通过向植物喷洒禾生球腔菌孢子(water suspension of *Mycosphaerella graminicola*)的水性悬浮液(500,000 个孢子 / 毫升)而使它们受到污染。孢子是从 7 天龄的培养物中收集的。被污染的小麦植物在 18°C 和 100% 相对湿度下培养 72 小时,然后在 90% 相对湿度下培养 21-28 天。

[0322] 在污染后 21-28 天,与对照植物相比较进行分级(%功效)。

[0323] 在这些条件下,使用 500ppm 剂量的下列化合物可以观察到好的(至少 70%)或完全的保护:4,10,11,12,14,15,16,17 和 22。

[0324] 功效实施例 E:隐匿柄锈菌(*Puccinia recondite* f. *Sp. tritici*)(小麦褐锈病)的体内测试

[0325] 测试用的活性组分通过以下步骤制备:在丙酮 / 吐温 /DMSO 的混合物中均化。然后用水稀释,得到所需的活性材料浓度。

[0326] 将小麦植物(Scipion 品种)放置在起始杯中,播种到 50/50 泥炭土 - 火山灰底物中,并在 12°C 生长,在 1 叶阶段(10 厘米高),通过喷洒按照上述制备的活性组分来处理该植物。用不含有活性材料的丙酮 / 吐温 /DMSO/ 水的混合物处理植物,作为对照。

[0327] 24 小时后,通过向植物叶子喷洒隐匿柄锈菌孢子(water suspension of *Puccinia recondite*)的水性悬浮液(100,000 个孢子 / 毫升)而使它们受到污染。孢子是从 10 天龄的污染小麦中收集的,并悬浮在含 2.5 毫升 / 升的吐温 80(10%)的水中。被污染的小麦植物在 20°C 和 100% 相对湿度下培养 24 小时,然后在 20°C 和 70% 相对湿度下培养 10 天。在污染后 10 天,与对照植物相比较进行分级。

[0328] 在这些条件下,使用 500ppm 剂量的下列化合物可以观察到好的(至少 70%)或完全的保护:4,7,9,11 和 17。