

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02825535.6

C07D239/46

C07D239/48

C07D239/42

C07D239/52

C07D403/12

A01N 43/54

[43] 公开日 2005 年 4 月 13 日

[11] 公开号 CN 1606547A

[22] 申请日 2002.11.15 [21] 申请号 02825535.6

[30] 优先权

[32] 2001.11.19 [33] DE [31] 10156279.9

[86] 国际申请 PCT/EP2002/012807 2002.11.15

[87] 国际公布 WO2003/043993 德 2003.5.30

[85] 进入国家阶段日期 2004.6.18

[71] 申请人 巴斯福股份公司

地址 德国路德维希港

[72] 发明人 A·吉普瑟 T·格罗特

A·施沃格勒尔 J·莱茵海默

F·席韦克 J·托尔莫艾布拉斯科

I·罗泽 P·舍费尔 M·格韦尔

W·格拉门奥斯 B·米勒

E·安莫曼 S·斯特瑞斯曼

G·洛伦兹 R·施蒂尔勒

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 林柏楠 刘金辉

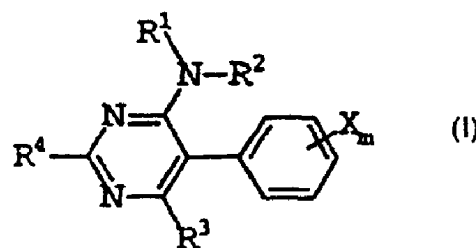
权利要求书 6 页 说明书 51 页

[54] 发明名称 5-苯基嘧啶化合物、包含它们的组合物、其制备方法及其用途

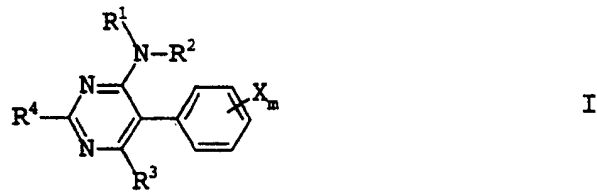
[57] 摘要

本发明描述了式(I)的5-苯基嘧啶：其中各取代基和指数定义如下：R¹、R²是氢、烷基、卤代烷基、环烷基、卤代环烷基、链烯基、卤代链烯基、炔基或者卤代炔基，R¹和R²也可与它们所连接的氮原子一起形成饱和或不饱环，该环可以被醚键、硫代基团、亚磺酰基或磺酰基间隔和/或可被1-4个基团R^a和/或R^b取代；R³是氢、卤素、氰基、烷基、卤代烷基、烷氧基、卤代烷氧基或链烯氧基；R⁴是氢、卤素、氰基、羟基、巯基、叠氮基、烷基、链烯基、炔基、卤代烷基、烷氧基、链烯氧基、炔氧基、卤代烷氧基、烷硫基、链烯硫基、炔硫基、卤代烷硫基、-ON=CR^aR^b、-CR^c=NOR^a、-NR^cN=CR^aR^b、-NR^aR^b、-NR^cNR^aR^b、-NOR^a、-NR^cC(=NR^{c'})NR^aR^b、-NR^cC(=O)NR^aR^b、-NR^aC(=O)R^c、-NR^aC(=NOR^c)R^{c'}、

-OC(=O)R^c、-C(=NOR^c)NR^aR^b、-CR^c(=NNR^aR^b)、-C(=O)NR^aR^b或-C(=O)R^c，其中R^a、R^b和R^c如说明书所定义；X是卤素、烷基、烷氧基或卤代烷基；以及m是1-5之间的整数。本发明还涉及制备这些化合物的方法、包含它们的组合物以及它们在控制有害真菌中的用途。



1、式 I 的 5-苯基嘧啶:



其中各取代基和指数定义如下:

R^1 、 R^2 相互独立地为氢、 C_1 - C_6 -烷基、 C_1 - C_6 -卤代烷基、 C_3 - C_6 -环烷基、 C_3 - C_6 -卤代环烷基、 C_2 - C_6 -链烯基、 C_2 - C_6 -卤代链烯基、 C_2 - C_6 -炔基或者 C_2 - C_6 -卤代炔基,

R^1 和 R^2 也可与它们所连接的氮原子一起形成饱和或不饱和的5-或6-元环,该环可以被醚键(-O-)、硫代基团(-S-)、亚磺酰基(-S[=O]-)或磺酰基(-SO₂-)间隔和/或可被1-4个基团 R^a 和/或 R^b 取代;

R^a 、 R^b 相互独立地为氢、 C_1 - C_6 -烷基、 C_2 - C_8 -链烯基、 C_2 - C_8 -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_3 - C_{10} -环烷基、苯基或含有1-4个选自O、N和S的杂原子的5-10元饱和、部分不饱和或芳族的杂环,其中这些环状基团可以部分或全部被下列基团 R^x 取代:

R^x 相互独立地为氰基、硝基、氨基、氨基羰基、氨基硫羰基、卤素、羟基、 C_1 - C_6 -烷基、 C_1 - C_6 -卤代烷基、 C_1 - C_6 -烷基羰基、 C_1 - C_6 -烷基磺酰基、 C_1 - C_6 -烷基亚磺酰基、 C_3 - C_6 -环烷基、 C_1 - C_6 -烷氧基、 C_1 - C_6 -卤代烷氧基、 C_1 - C_6 -烷氧羰基、 C_1 - C_6 -烷硫基、 C_1 - C_6 -烷基氨基、二- C_1 - C_6 -烷基氨基、 C_1 - C_6 -烷基-氨基羰基、二- C_1 - C_6 -烷基氨基羰基、 C_1 - C_6 -烷基氨基硫羰基、二- C_1 - C_6 -烷基氨基硫羰基、 C_2 - C_6 -链烯基、 C_2 - C_6 -链烯氧基、苯基、苯氧基、苄基、苄氧基、5-或6元杂环基、

5-或6元杂芳基、5-或6元杂芳氧基、 $C(=NOR^{\alpha})-OR^{\beta}$ 或
 $OC(R^{\alpha})_2-C(R^{\beta})=NOR^{\beta}$,

其中这些环状基团部分是未取代的或被1-3个基团 R^y 取代:

R^y 是氰基、硝基、卤素、羟基、氨基、氨基羰基、氨基硫
 羰基、 C_1-C_6 -烷基、 C_1-C_6 -卤代烷基、 C_1-C_6 -烷基磺酰基、
 C_1-C_6 -烷基亚磺酰基、 C_3-C_6 -环烷基、 C_1-C_6 -烷氧基、
 C_1-C_6 -卤代烷氧基、 C_1-C_6 -烷氧基羰基、 C_1-C_6 -烷硫基、
 C_1-C_6 -烷基氨基、二- C_1-C_6 -烷基氨基、 C_1-C_6 -烷基氨基羰
 基、二- C_1-C_6 -烷基氨基羰基、 C_1-C_6 -烷基氨基硫羰基、
 二- C_1-C_6 -烷基氨基硫羰基、 C_2-C_6 -链烯基、 C_2-C_6 -链烯氧
 基、 C_3-C_6 -环烷基、 C_3-C_6 -环烯基、苯基、苯氧基、苯硫
 基、苄基、苄氧基、5-或6元杂环基、5-或6元杂芳基、5-
 或6元杂芳氧基或 $C(=NOR^{\alpha})-OR^{\beta}$;

R^{α} 、 R^{β} 是氢或 C_1-C_6 -烷基;

R^a 和 R^b 一起经由亚烷基或亚链烯基链与桥接原子还可形成饱
 和或不饱和的5-或6元环;

R^c 是在 R^a 和 R^b 下提及的一价基团之一;

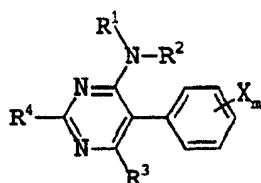
R^3 是氢、卤素、氰基、 C_1-C_6 -烷基、 C_1-C_6 -卤代烷基、 C_1-C_6 -烷氧基、
 C_1-C_6 -卤代烷氧基或 C_3-C_8 -链烯氧基;

R^4 是氢、卤素、氰基、羟基、巯基、叠氨基、 C_1-C_6 -烷基、 C_2-C_8 -链烯
 基、 C_2-C_8 -炔基、 C_1-C_6 -卤代烷基、 C_1-C_6 -烷氧基、 C_3-C_8 -链烯氧基、
 C_3-C_8 -炔氧基、 C_1-C_6 -卤代烷氧基、 C_1-C_6 -烷硫基、 C_3-C_8 -链烯硫基、
 C_3-C_8 -炔硫基、 C_1-C_6 -卤代烷硫基、 $-ON=CR^aR^b$ 、 $-CR^c=NOR^a$ 、
 $-NR^cN=CR^aR^b$ 、 $-NR^aR^b$ 、 $-NR^cNR^aR^b$ 、 $-NOR^a$ 、 $-NR^cC(=NR^c)NR^aR^b$ 、
 $-NR^cC(=O)NR^aR^b$ 、 $-NR^aC(=O)R^c$ 、 $-NR^aC(=NOR^c)R^c$ 、 $-OC(=O)R^c$ 、
 $-C(=NOR^c)NR^aR^b$ 、 $-CR^c(=NNR^aR^b)$ 、 $-C(=O)NR^aR^b$ 或 $-C(=O)R^c$;

X 是卤素、 C_1-C_6 -烷基、 C_1-C_6 -烷氧基或 C_1-C_6 -卤代烷基; 以及

m 是 1-5 之间的整数。

2. 式I的5-苯基嘧啶:



I

其中各取代基和指数定义如下:

R^1 、 R^2 相互独立地为氢、 C_1 - C_6 -烷基、 C_1 - C_6 -卤代烷基、 C_3 - C_6 -环烷基、 C_3 - C_6 -卤代环烷基、 C_2 - C_6 -链烯基、 C_2 - C_6 -卤代链烯基、 C_2 - C_6 -炔基或者 C_2 - C_6 -卤代炔基,

R^1 和 R^2 也可与它们所连接的氮原子一起形成饱和或不饱和的5-或6-元环,该环可以被氧原子间隔,并且可带有 C_1 - C_6 -烷基取代基,或者其中两个相邻碳环成员可通过 C_1 - C_4 -亚烷基桥接;

R^3 是氢、卤素、氰基、 C_1 - C_6 -烷基、 C_1 - C_6 -卤代烷基、 C_1 - C_6 -烷氧基、 C_1 - C_6 -卤代烷氧基或 C_3 - C_8 -链烯氧基;

R^4 是氢、卤素、氰基、羟基、巯基、叠氨基、 C_1 - C_6 -烷基、 C_2 - C_8 -链烯基、 C_2 - C_8 -炔基、 C_1 - C_6 -卤代烷基、 C_1 - C_6 -烷氧基、 C_3 - C_8 -链烯氧基、 C_3 - C_8 -炔氧基、 C_1 - C_6 -卤代烷氧基、 C_1 - C_6 -烷硫基、 C_3 - C_8 -链烯硫基、 C_3 - C_8 -炔硫基、 C_1 - C_6 -卤代烷硫基、 $-ON=CR^aR^b$ 、 $-CR^a=NOR^b$ 、 $-NR^aN=CR^aR^b$ 、 NR^aR^b 、 $-NR^aN^bR^a$ 或 $-NOR^a$;

R^a 、 R^b 相互独立地为氢、 C_1 - C_6 -烷基、 C_2 - C_8 -链烯基、 C_2 - C_8 -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_3 - C_{10} -环烷基、苯基或含有1-4个选自O、N和S的杂原子的5-10元饱和、部分不饱和或芳族的杂环,其中这些环状基团可以部分或全部被下列基团 R^x 取代:

R^x 相互独立地为氰基、硝基、氨基、氨基羰基、氨基硫羰基、卤素、羟基、 C_1 - C_6 -烷基、 C_1 - C_6 -卤代烷基、 C_1 - C_6 -烷基羰基、 C_1 - C_6 -烷基磺酰基、 C_1 - C_6 -烷基亚磺酰基、 C_3 - C_6 -环烷基、 C_1 - C_6 -烷氧基、 C_1 - C_6 -卤代烷氧基、 C_1 - C_6 -烷氧羰基、 C_1 - C_6 -烷硫基、 C_1 - C_6 -烷基氨基、二- C_1 - C_6 -烷基氨基、 C_1 - C_6 -

烷基-氨基羰基、二-C₁-C₆-烷基氨基羰基、C₁-C₆-烷基氨基硫羰基、二-C₁-C₆-烷基氨基硫羰基、C₂-C₆-链烯基、C₂-C₆-链烯氧基、苯基、苯氧基、苄基、苄氧基、5-或6元杂环基、5-或6元杂芳基、5-或6元杂芳氧基、C(=NOR^α)-OR^β或OC(R^α)₂-C(R^β)=NOR^β,

其中这些环状基团部分是未取代的或被1-3个基团R^γ取代:

R^γ是氰基、硝基、卤素、羟基、氨基、氨基羰基、氨基硫羰基、C₁-C₆-烷基、C₁-C₆-卤代烷基、C₁-C₆-烷基磺酰基、C₁-C₆-烷基亚磺酰基、C₃-C₆-环烷基、C₁-C₆-烷氧基、C₁-C₆-卤代烷氧基、C₁-C₆-烷氧基羰基、C₁-C₆-烷硫基、C₁-C₆-烷基氨基、二-C₁-C₆-烷基氨基、C₁-C₆-烷基氨基羰基、二-C₁-C₆-烷基氨基羰基、C₁-C₆-烷基氨基硫羰基、二-C₁-C₆-烷基氨基硫羰基、C₂-C₆-链烯基、C₂-C₆-链烯氧基、C₃-C₆-环烷基、C₃-C₆-环烯基、苯基、苯氧基、苯硫基、苄基、苄氧基、5-或6元杂环基、5-或6元杂芳基、5-或6元杂芳氧基或C(=NOR^α)-OR^β;

R^α、R^β是氢或C₁-C₆-烷基;

X 是卤素、C₁-C₆-烷基、C₁-C₆-烷氧基或C₁-C₆-卤代烷基; 以及

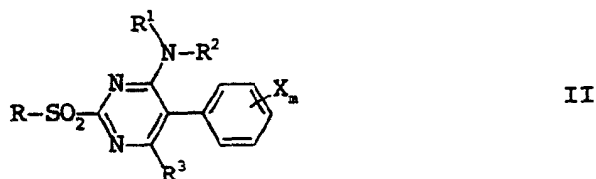
m 是 1-5 之间的整数。

3. 如权利要求1所要求的式I化合物, 其中R⁴是氢、氰基、叠氨基、C₁-C₆-烷基、C₂-C₈-链烯基、C₂-C₈-炔基、C₁-C₆-卤代烷基、-CR^c=NOR^c、-ON=CR^aR^b或-NR^cN=CR^aR^b或-C(=NOR^c)NR^aR^b。

4. 如权利要求1所要求的式I化合物, 其中R⁴是-ON=CR^aR^b。

5. 如权利要求1所要求的式I化合物, 其中R⁴是-CR^c=NOR^a。

6. 一种制备如权利要求1所要求的式I化合物的方法, 其中R⁴是氰基或经由杂原子连接的基团, 该方法包括使式II的砜,



其中R是C₁-C₄-烷基,

与式III化合物在碱性条件下反应,



其中R⁴如上所定义。

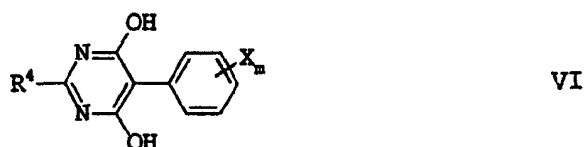
7. 一种制备如权利要求1所要求的式I化合物的方法, 其中R³是卤素且R⁴是氢、烷基、链烯基、炔基或卤代烷基, 该方法包括使式IV的苯基丙二酸酯,



与式V的脒反应,



其中R⁴如上所定义, 并用卤化剂将所得的二羟基嘧啶VI卤化,



得到二卤代嘧啶VII,



其中Hal是溴或氯, 再使二卤代嘧啶VII与式VIII的胺反应,



其中 R^1 和 R^2 具有对式I所给含义，得到化合物I。

8. 一种制备如权利要求1所要求的式I化合物的方法，其中 R^3 是氰基、 C_1-C_6 -烷氧基、 C_1-C_6 -卤代烷氧基或 C_3-C_8 -链烯氧基，该方法包括使其中 R^3 是卤素的式I嘧啶与式IX化合物在碱性条件下反应，



其中 R^3 如上所定义。

9. 一种制备如权利要求1所要求的式I化合物的方法，其中 R^3 是 C_1-C_6 -烷基，该方法包括使其中 R^3 是卤素的式I嘧啶与式X的有机金属化合物反应，



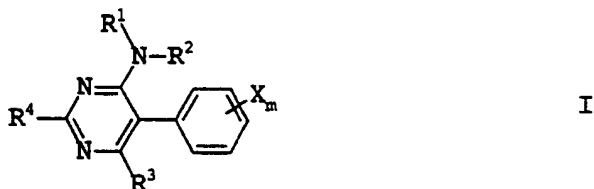
其中M是基团 $Mg-Hal$ 、 $Zn-R^3$ 或 $B(OR)_2$ ，其中Hal是卤素原子，R是氢或 C_1-C_4 -烷基且 R^3 是 C_1-C_6 -烷基。

10. 一种杀真菌组合物，包含固体或液体载体和如权利要求1-5中任一项所要求的式I化合物。

11. 一种控制植物病原性真菌的方法，包括用有效量的如权利要求1-5中任一项所要求的式I化合物处理真菌或想要防止真菌侵染的材料、植物、土壤或种子。

5-苯基嘧啶化合物、包含它们的组合物、其制备方法及其用途

本发明涉及式I的5-苯基嘧啶:



其中各取代基和指数定义如下:

R^1 、 R^2 相互独立地为氢、 C_1 - C_6 -烷基、 C_1 - C_6 -卤代烷基、 C_3 - C_6 -环烷基、 C_3 - C_6 -卤代环烷基、 C_2 - C_6 -链烯基、 C_2 - C_6 -卤代链烯基、 C_2 - C_6 -炔基或者 C_2 - C_6 -卤代炔基,

R^1 和 R^2 也可与它们所连接的氮原子一起形成饱和或不饱和的5-或6-元环,该环可以被醚键(-O-)、硫代基团(-S-)、亚磺酰基(-S[=O]-)或磺酰基(-SO₂-)间隔和/或可被1-4个基团 R^a 和/或 R^b 取代;

R^a 、 R^b 相互独立地为氢、 C_1 - C_6 -烷基、 C_2 - C_8 -链烯基、 C_2 - C_8 -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_3 - C_{10} -环烷基、苯基或含有1-4个选自O、N和S的杂原子的5-10元饱和、部分不饱和或芳族的杂环,其中这些环状基团可以部分或全部被下列基团 R^x 取代:

R^x 相互独立地为氰基、硝基、氨基、氨基羰基、氨基硫羰基、卤素、羟基、 C_1 - C_6 -烷基、 C_1 - C_6 -卤代烷基、 C_1 - C_6 -烷基羰基、 C_1 - C_6 -烷基磺酰基、 C_1 - C_6 -烷基亚磺酰基、 C_3 - C_6 -环烷基、 C_1 - C_6 -烷氧基、 C_1 - C_6 -卤代烷氧基、 C_1 - C_6 -烷氧羰基、 C_1 - C_6 -烷硫基、 C_1 - C_6 -烷基氨基、二- C_1 - C_6 -烷基氨基、 C_1 - C_6 -烷基-氨基羰基、二- C_1 - C_6 -烷基氨基羰基、 C_1 - C_6 -烷基氨基硫羰基、二- C_1 - C_6 -烷基氨基硫羰基、 C_2 - C_6 -链烯基、 C_2 - C_6 -

链烯氧基、苯基、苯氧基、苄基、苄氧基、5-或6元杂环基、5-或6元杂芳基、5-或6元杂芳氧基、 $C(=NOR^{\alpha})-OR^{\beta}$ 或 $OC(R^{\alpha})_2-C(R^{\beta})=NOR^{\beta}$,

其中这些环状基团部分是未取代的或被1-3个基团 R^{γ} 取代:

R^{γ} 是氰基、硝基、卤素、羟基、氨基、氨基羰基、氨基硫羰基、 C_1-C_6 -烷基、 C_1-C_6 -卤代烷基、 C_1-C_6 -烷基磺酰基、 C_1-C_6 -烷基亚磺酰基、 C_3-C_6 -环烷基、 C_1-C_6 -烷氧基、 C_1-C_6 -卤代烷氧基、 C_1-C_6 -烷氧基羰基、 C_1-C_6 -烷硫基、 C_1-C_6 -烷基氨基、二- C_1-C_6 -烷基氨基、 C_1-C_6 -烷基氨基羰基、二- C_1-C_6 -烷基氨基羰基、 C_1-C_6 -烷基氨基硫羰基、二- C_1-C_6 -烷基氨基硫羰基、 C_2-C_6 -链烯基、 C_2-C_6 -链烯氧基、 C_3-C_6 -环烷基、 C_3-C_6 -环烯基、苯基、苯氧基、苯硫基、苄基、苄氧基、5-或6元杂环基、5-或6元杂芳基、5-或6元杂芳氧基或 $C(=NOR^{\alpha})-OR^{\beta}$;

R^{α} 、 R^{β} 是氢或 C_1-C_6 -烷基;

R^a 和 R^b 还可一起经由亚烷基或亚链烯基链与桥接原子形成饱和或不饱和的5-或6元环;

R^3 是氢、卤素、氰基、 C_1-C_6 -烷基、 C_1-C_6 -卤代烷基、 C_1-C_6 -烷氧基、 C_1-C_6 -卤代烷氧基或 C_3-C_8 -链烯氧基;

R^4 是氢、卤素、氰基、羟基、巯基、叠氮基、 C_1-C_6 -烷基、 C_2-C_8 -链烯基、 C_2-C_8 -炔基、 C_1-C_6 -卤代烷基、 C_1-C_6 -烷氧基、 C_3-C_8 -链烯氧基、 C_3-C_8 -炔氧基、 C_1-C_6 -卤代烷氧基、 C_1-C_6 -烷硫基、 C_3-C_8 -链烯硫基、 C_3-C_8 -炔硫基、 C_1-C_6 -卤代烷硫基、 $-ON=CR^aR^b$ 、 $-CR^c=NOR^a$ 、 $-NR^cN=CR^aR^b$ 、 $-NR^aR^b$ 、 $-NR^cNR^aR^b$ 、 $-NOR^a$ 、 $-NR^cC(=NR^c)NR^aR^b$ 、 $-NR^cC(=O)NR^aR^b$ 、 $-NR^aC(=O)R^c$ 、 $-NR^aC(=NOR^c)R^c$ 、 $-OC(=O)R^c$ 、 $-C(=NOR^c)NR^aR^b$ 、 $-CR^c(=NNR^aR^b)$ 、 $-C(=O)NR^aR^b$ 或 $-C(=O)R^c$;

R^c 是在 R^a 和 R^b 下提及的一价基团之一;

X 是卤素、 C_1-C_6 -烷基、 C_1-C_6 -烷氧基或 C_1-C_6 -卤代烷基; 以及

m 是1-5之间的整数。

此外，本发明还涉及制备这些化合物的方法、包含它们的组合物以及它们在控制有害真菌中的用途。

具有杀真菌作用的吡啶基嘧啶衍生物由 EP-A 407 899、DE-A 42 27 811 和 WO-A 92/10490 已知。具有杀真菌作用的四氢嘧啶衍生物由 GB-A 2 277 090 已知。

上述出版物中所述的化合物适合作为对抗有害真菌的作物保护剂。

然而，在许多情况下它们的活性并不令人满意。

因此本发明的目的是提供具有改进活性的化合物。

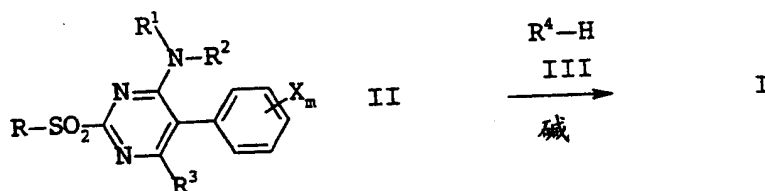
我们发现该目的通过开头所定义的苯基嘧啶衍生物 I 实现。此外，我们还发现了制备它们的方法、包含它们的用于控制有害真菌的组合物及其用于此的用途。

与现有技术化合物相比，式 I 化合物对有害真菌具有改进的活性。

化合物 I 可以通过各种路线得到。

为了制备其中 R⁴ 是氰基或经由杂原子连接的基团的式 I 化合物，所用起始原料有利地为式 II 的砒。在式 II 中，取代基 X_m 和 R¹-R³ 如式 I 所定义，并且 R 是 C₁-C₄-烷基，优选甲基。

使式 II 砒在碱性条件下与式 III 化合物反应。出于实践上的原因，另外可直接使用式 III 化合物的碱金属、碱土金属或铵盐。



该反应经常在 25°C-250°C，优选 40°C-210°C 下在惰性有机溶剂中在碱存在下进行[参见 DE-A 39 01 084; *Chimia*, 50, 525-530(1996); *Khim. Geterotsikl. Soedin*, 12 1696-1697(1998)]。

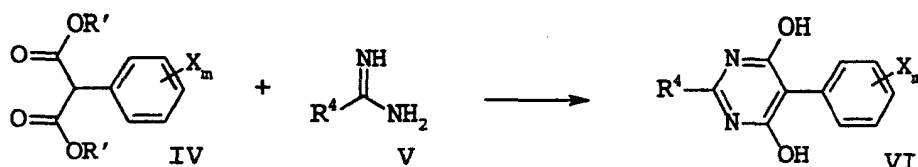
合适的溶剂是卤代烃，醚如乙醚、二丙基醚、叔丁基·甲基醚、1,2-二甲氧基甲烷、二氧六环、茴香醚和四氢呋喃，以及还有二甲亚砒、二甲基

甲酰胺和二甲基乙酰胺。特别优选乙醇、二氯甲烷、乙腈和四氢呋喃。还可使用所述溶剂的混合物。

合适的碱一般而言是无机化合物，如碱金属和碱土金属氢氧化物，如氢氧化锂、氢氧化钠、氢氧化钾和氢氧化钙；碱金属和碱土金属氢化物，如氢化锂、氢化钠、氢化钾和氢化钙；以及碱金属和碱土金属碳酸盐，如碳酸锂、碳酸钾和碳酸钙。碱的用量通常为催化量；然而，它们也可过量使用。

通常使起始原料以等摩尔量相互反应。就产率而言，可有利使用基于II计的至多10倍、尤其至多3倍的III。

其中R⁴是氢、烷基、链烯基、炔基或卤代烷基的式I化合物有利地由式IV的苯基丙二酸酯通过与式V的脒反应而获得。

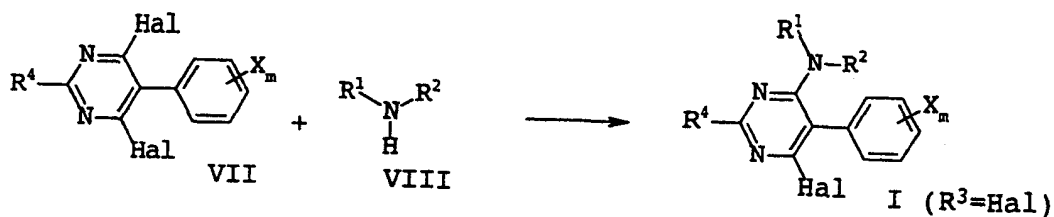


该反应有利地在由J. Chem. Soc.(1943)388和J. Org. Chem. 17(1952), 1320已知的条件下进行。

式IV的苯基丙二酸酯由 EP-A 10 02 788已知。

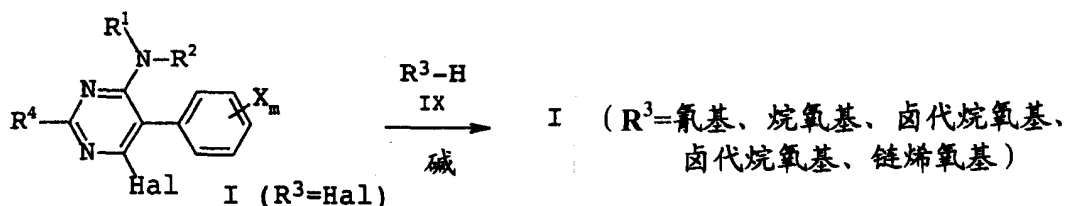
将式VI的羟基嘧啶转化成卤代化合物VII[参见J. Chem. Soc.(1943)383; Helv. Chim. Acta 64(1981), 113-152]。合适的卤化试剂尤其是POCl₃和POBr₃。

卤代嘧啶VII通过与胺VIII反应得到式I化合物。



该反应有利地按J. Chem. Soc.(1943)383和Chem. Eur. J. 5(12)(1999), 3450-3458所述进行。

其中R³是氰基或经氧连接的基团的式I苯基嘧啶有利地由式I的相应卤代化合物通过与化合物IX在碱性条件下反应而获得。出于实践上的原因, 另外还可直接使用式IX化合物的碱金属、碱土金属或铵盐。



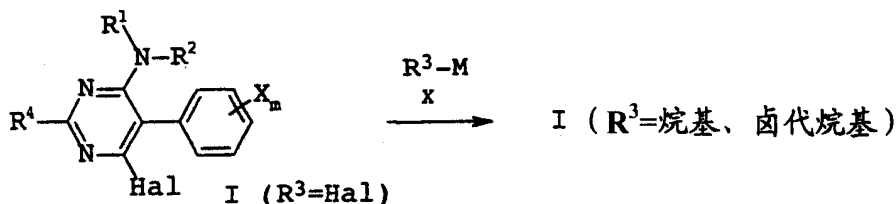
该反应经常在25℃-250℃, 优选40℃-210℃下在惰性有机溶剂中并且需要的话在碱存在下进行[参见Recl. Trav. Chim. Pays-Bas 61(1942), 291; J. Heterocycl. Chem. 30(4)(1993), 993-995]。

合适的溶剂是醚类, 亚砷类, 酰胺类, 特别优选二甲亚砷、N,N-二甲基甲酰胺、N-甲基吡咯烷酮、N,N-二甲基乙酰胺、乙醚、四氢呋喃和1,2-二甲氧基乙烷。还可使用所述溶剂的混合物。

合适的碱通常而言是无机化合物, 如碱金属和碱土金属氢氧化物, 如氢氧化锂、氢氧化钠、氢氧化钾和氢氧化钙; 碱金属和碱土金属氢化物, 如氢化锂、氢化钠、氢化钾和氢化钙; 以及碱金属和碱土金属碳酸盐, 如碳酸锂、碳酸钾和碳酸钙。

碱的用量通常为催化量; 然而, 它们也可过量使用。

其中R³是C₁-C₆-烷基或C₁-C₆-卤代烷基的式I的苯基嘧啶有利地由式I的相应卤代化合物通过与其中M为基团Mg-Hal、Zn-R³或B(OR)₂的式X的有机金属化合物反应而获得, 其中Hal是卤原子, R是氢或C₁-C₄-烷基, 以及R³是C₁-C₆-烷基。



该反应经常在 -25°C 至 250°C ，优选 0°C - 150°C 下在惰性有机溶剂中并且需要的话在过渡金属催化剂存在下进行[参见Chem.和Pharm. Bull. **28**(2)(1980), 571-577; Tetrahedron Lett. **37**(8)(1996), 1309; Tetrahedron Lett. **35**(19)(1994), 3155; Synlett **7**(1999), 1145]。

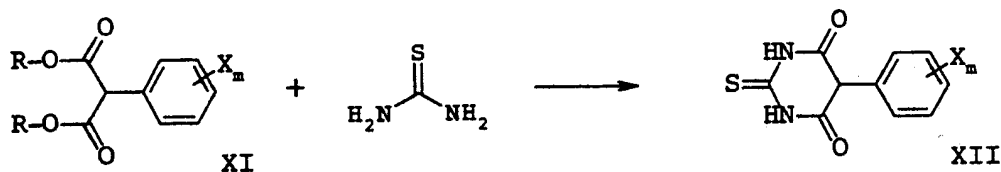
合适的溶剂是脂族烃类，芳族烃类和醚类，特别优选乙醚、四氢呋喃、1,2-二甲氧基乙烷、苯、甲苯和二甲苯。还可使用所述溶剂的混合物。

合适的过渡金属催化剂是铁、钴、镍、铈、铂或钯化合物，尤其是镍(0)，镍(II)，钯(0)和钯(II)化合物。可使用盐，如氯化钯或乙酸钯，或者Pd配合物。唯一的条件是钯配体可在反应条件下被反应物替代。

通常使起始原料以等摩尔量相互反应。就产率而言，可有利使用基于I计的至多10倍、尤其至多3倍的X。

用于制备化合物I所需的式II起始原料可由文献中已知的方法，例如通过下列合成路线而获得：

从式XI的苯基丙二酸烷基酯和硫脲开始，获得式XII化合物，



其中在式XI中，R为 C_1 - C_6 -烷基。该反应通常在质子性溶剂，例如醇、尤其是乙醇中并且需要的话在碱如 Na_2CO_3 或 NaHCO_3 存在下进行。反应温度优选为 70 - 220°C [参见Collect. Czech. Chem. Commun. **48**(1983), 137-143; Heteroat. Chem. **10**(1999), 17-23; Czech. Chem. Commun. **58**(1993), 2215-2221]。

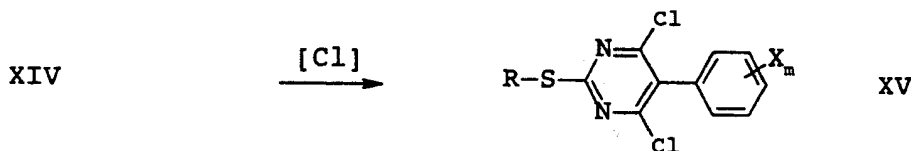
所需的苯基丙二酸酯XI由EP-A 10 02 788已知。

使用烷基化剂XIII，将化合物XII转化成硫代巴比土酸衍生物。在式XIII中，R为 C_1 - C_6 -烷基且X为可以亲核消去的离去基团。式XIII通常代表常规烷基化剂，例如甲基氯和甲基溴，硫酸二甲酯或甲磺酸甲酯。



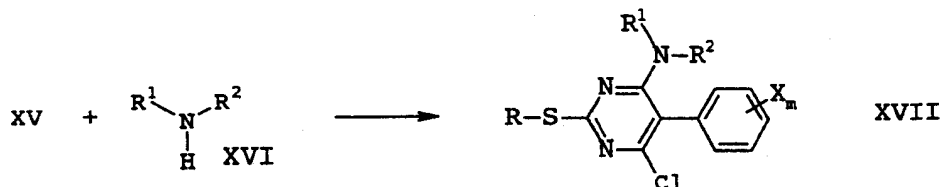
该反应可以在水中或在偶极质子惰性溶剂如N,N-二甲基甲酰胺中进行[参见US 5,250,689]; 该反应优选在碱, 例如KOH、NaOH、NaHCO₃和Na₂CO₃或吡啶存在下进行。反应温度优选为10-60℃。

将化合物XIV转化成式XV的二氯嘧啶[参见EP-A 745 593、WO-A 99/32458; J.Org. Chem. 58(1993), 3785-3786]。



合适的氯化剂[Cl]例如是POCl₃、PCl₃/Cl₂或PCl₅。该反应在过量氯化剂(POCl₃)或在惰性溶剂中进行。该反应通常在10-180℃下进行。

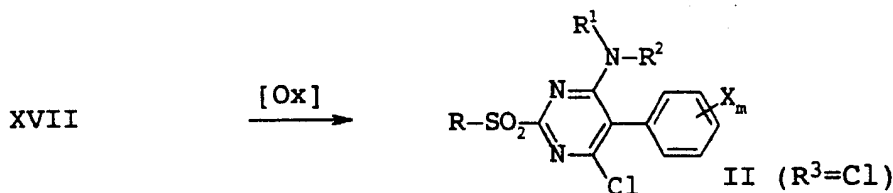
通过用XVI胺化, 将式XV的二氯化合物转化成式XVII化合物。



该反应优选在20-120℃[参见J. Chem. Res. S(7)(1995), 286-287; Liebigs Ann. Chem.(1995), 1703-1705]下在惰性溶剂中并且需要的话在辅助碱如NaHCO₃、Na₂CO₃或叔胺存在下进行。

式XVI的胺可市购或由文献已知, 或者它们可通过已知方法制备。

将式XVII的硫代化合物氧化成式II的砒。

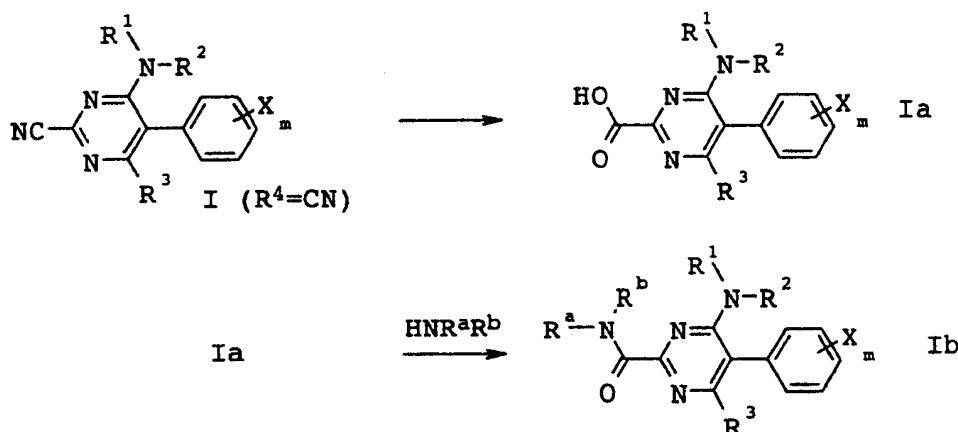


该反应优选在10-50℃下在质子性或质子惰性溶剂存在下进行[参见 B. Kor. Chem. Soc. 16(1995), 489-492; Z. Chem. 17(1977), 63]。合适的氧化剂例如是过氧化氢或3-氯过苯甲酸。

不为氯的基团R³向砒II中的引入可以类似于式I化合物的方式进行。

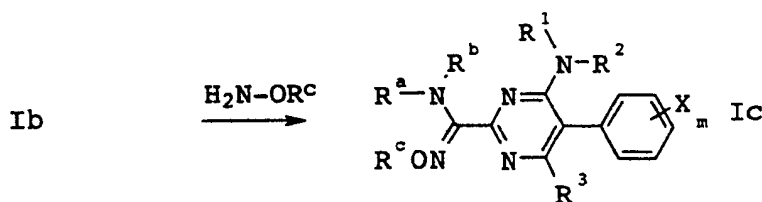
其中R⁴是-C(=O)R^c、-C(=O)NR^aR^b、-C(=NOR^c)NR^aR^b、-C(=NNR^aR^b)R^c或-C(=NOR^a)R^c的式I化合物有利地由其中R⁴为氰基的式I化合物获得。

其中R⁴是-C(=O)NR^aR^b或-C(=NOR^c)NR^aR^b的式I化合物由相应的腈类(R⁴=氰基)通过在酸性或碱性条件下水解得到式Ia羧酸并用胺HNR^aR^b胺化而获得。水解通常在惰性极性溶剂如水或醇中, 优选使用无机碱, 如碱金属或碱土金属氢氧化物, 尤其是NaOH来进行。



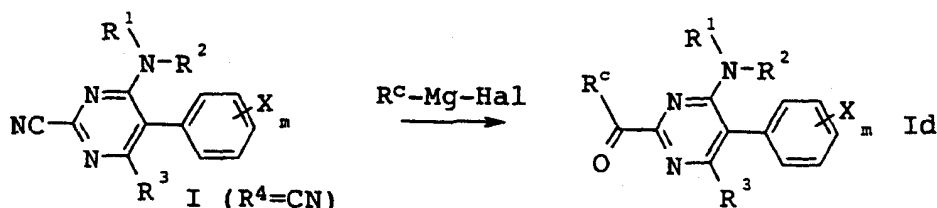
这些转化有利地在由Chem. and Pharm. Bull. 30(12)(1982), 4314已知的条件下进行。

其中R⁴是-C(=NOR^c)NR^aR^b的式I化合物由式Ib的酰胺通过与取代的羟胺H₂N-OR^c在碱性条件下的脎化而获得[参见US 4,876,252]。取代的羟胺可以游离碱形式使用或优选以它们的酸加成盐形式使用。出于实践上的原因, 特别合适的是卤化物如氯化物或硫酸盐。



另外，其中 R^a 和 R^b 是氢的式Ic偕胺肟还由相应的腈类($R^4 = \text{氰基}$)通过与羟胺的反应和随后的烷基化而获得。该反应有利地在由DE-A 198 37 794已知的条件下进行。

其中 R^4 是 $-\text{C}(=\text{O})\text{R}^c$ 的式I化合物可由相应的腈类($R^4 = \text{氰基}$)通过与其中Hal是卤素原子、尤其是氯或溴的格氏试剂 $\text{R}^c\text{-Mg-Hal}$ 反应而获得。



该反应有利地在由J. Heterocycl. Chem. 31(4)(1994), 1041已知的条件下进行。

式Ia、Ib和Ic中的取代基和指数对应于式I中的那些。

其中 R^4 是 $-\text{C}(=\text{NNR}^a\text{R}^b)\text{R}^c$ 的式I化合物可经由羰基化合物Id而获得。它们通过使Id与胍 $\text{H}_2\text{NNR}^a\text{R}^b$ ，优选在由J. Org. Chem. 31(1966), 677已知的条件下反应而获得。

其中 R^4 是 $-\text{C}(=\text{NOR}^a)\text{R}^c$ 的式I化合物可通过将羰基化合物Id肟化而获得。Id的肟化以类似于化合物Ib的肟化方式进行。

反应混合物以常规方式后处理，例如通过与水混合，分离各相并且合适的话，用色谱法提纯粗产物来后处理。一些中间体和终产物以无色或浅棕色粘稠油形式得到，可将它们在减压和温和升高的温度下提纯或除去挥发性成分。若中间体和终产物以固体形式得到，则它们也可通过重结晶或溶解而提纯。

若经由上述路线不能得到各化合物 I，则它们可以通过衍生其它化合物 I 而制备。

在对上面各式中所给符号的定义中，使用通常代表下列取代基的集合性术语：

卤素：氟、氯、溴和碘；

烷基：具有 1-4 或 6 个碳原子的饱和的直链或支化烃基，例如 C₁-C₆-烷基，如甲基、乙基、丙基、1-甲基乙基、丁基、1-甲基丙基、2-甲基丙基、1,1-二甲基乙基、戊基、1-甲基丁基、2-甲基丁基、3-甲基丁基、2,2-二甲基丙基、1-乙基丙基、己基、1,1-二甲基丙基、1,2-二甲基丙基、1-甲基戊基、2-甲基戊基、3-甲基戊基、4-甲基戊基、1,1-二甲基丁基、1,2-二甲基丁基、1,3-二甲基丁基、2,2-二甲基丁基、2,3-二甲基丁基、3,3-二甲基丁基、1-乙基丁基、2-乙基丁基、1,1,2-三甲基丙基、1,2,2-三甲基丙基、1-乙基-1-甲基丙基和 1-乙基-2-甲基丙基；

卤代烷基：具有 1-6 个碳原子的直链或支化烷基(如上所述)，其中这些基团中的部分或全部氢原子可以被上述卤素原子替代，例如 C₁-C₂-卤代烷基，如氯甲基、溴甲基、二氯甲基、三氯甲基、氟甲基、二氟甲基、三氟甲基、氯氟甲基、二氯一氟甲基、一氯二氟甲基、1-氯乙基、1-溴乙基、1-氟乙基、2-氟乙基、2,2-二氟乙基、2,2,2-三氟乙基、2-氯-2-氟乙基、2-氯-2,2-二氟乙基、2,2-二氯-2-氟乙基、2,2,2-三氯乙基和五氟乙基；

烷氧基：经由氧原子(-O-)与骨架连接的具有 1-10 个碳原子的直链或支化烷基(如上所述)；

烷硫基：经由硫原子(-S-)与骨架连接的具有 1-10 个或 1-4 个碳原子的直链或支化烷基(如上所述)；

链烯基：具有 2-4、6 或 8 个碳原子且在任何位置具有双键的不饱和的直链或支化烃基，例如 C₂-C₆-链烯基，如乙烯基、1-丙烯基、2-丙烯基、1-甲基乙烯基、1-丁烯基、2-丁烯基、3-丁烯基、1-甲基-1-丙烯基、2-甲基-1-丙烯基、1-甲基-2-丙烯基、2-甲基-2-丙烯基、1-戊烯基、2-戊烯基、3-戊烯基、4-戊烯基、1-甲基-1-丁烯基、2-甲基-1-丁烯基、3-甲基-1-丁烯基、1-甲基-2-丁烯基、2-甲基-2-丁烯基、3-甲基-2-丁烯基、1-甲基-3-丁烯基、2-甲基-3-丁烯基、3-甲基-3-丁烯基、1,1-二甲基-2-丙烯基、1,2-二甲基-1-丙烯基、1,2-二甲基-2-丙烯基、1-乙基-1-丙烯基、1-乙基-2-丙烯基、1-己烯基、2-己烯基、3-己烯基、4-己烯基、5-己烯基、1-甲基-1-戊烯基、2-甲基-1-戊烯基、3-甲基-1-戊烯基、4-甲基-1-戊烯基、1-甲基-2-戊烯基、2-甲基

-2-戊烯基、3-甲基-2-戊烯基、4-甲基-2-戊烯基、1-甲基-3-戊烯基、2-甲基-3-戊烯基、3-甲基-3-戊烯基、4-甲基-3-戊烯基、1-甲基-4-戊烯基、2-甲基-4-戊烯基、3-甲基-4-戊烯基、4-甲基-4-戊烯基、1,1-二甲基-2-丁烯基、1,1-二甲基-3-丁烯基、1,2-二甲基-1-丁烯基、1,2-二甲基-2-丁烯基、1,2-二甲基-3-丁烯基、1,3-二甲基-1-丁烯基、1,3-二甲基-2-丁烯基、1,3-二甲基-3-丁烯基、2,2-二甲基-3-丁烯基、2,3-二甲基-1-丁烯基、2,3-二甲基-2-丁烯基、2,3-二甲基-3-丁烯基、3,3-二甲基-1-丁烯基、3,3-二甲基-2-丁烯基、1-乙基-1-丁烯基、1-乙基-2-丁烯基、1-乙基-3-丁烯基、2-乙基-1-丁烯基、2-乙基-2-丁烯基、2-乙基-3-丁烯基、1,1,2-三甲基-2-丙烯基、1-乙基-1-甲基-2-丙烯基、1-乙基-2-甲基-1-丙烯基和1-乙基-2-甲基-2-丙烯基；

卤代链烯基：具有 2-8 个碳原子且在任何位置具有双键的不饱和的直链或支化烃基(如上所述)，其中这些基团中的部分或全部氢原子可被如上所述的卤原子替代，尤其是被氟、氯或溴替代；

炔基：具有 2-4、6 或 8 个碳原子且在任何位置具有叁键的直链或支化烃基，例如 C_2 - C_6 -炔基，如乙炔基、1-丙炔基、2-丙炔基、1-丁炔基、2-丁炔基、3-丁炔基、1-甲基-2-丙炔基、1-戊炔基、2-戊炔基、3-戊炔基、4-戊炔基、1-甲基-2-丁炔基、1-甲基-3-丁炔基、2-甲基-3-丁炔基、3-甲基-1-丁炔基、1,1-二甲基-2-丙炔基、1-乙基-2-丙炔基、1-己炔基、2-己炔基、3-己炔基、4-己炔基、5-己炔基、1-甲基-2-戊炔基、1-甲基-3-戊炔基、1-甲基-4-戊炔基、2-甲基-3-戊炔基、2-甲基-4-戊炔基、3-甲基-1-戊炔基、3-甲基-4-戊炔基、4-甲基-1-戊炔基、4-甲基-2-戊炔基、1,1-二甲基-2-丁炔基、1,1-二甲基-3-丁炔基、1,2-二甲基-3-丁炔基、2,2-二甲基-3-丁炔基、3,3-二甲基-1-丁炔基、1-乙基-2-丁炔基、1-乙基-3-丁炔基、2-乙基-3-丁炔基和1-乙基-1-甲基-2-丙炔基；

卤代炔基：具有 2-8 个碳原子且在任何位置具有叁键的不饱和的直链或支化烃基(如上所述)，其中这些基团中的部分或全部氢原子可被如上所述的卤原子替代，尤其是被氟、氯或溴替代；

炔氧基：经由氧原子(-O-)与骨架连接的具有 3-8 个碳原子且在不与杂

原子相邻的任何位置具有叁键的不饱和的直链或支化烃基(如上所述);

环烷基: 具有 3-6、8 或 10 个碳环成员的单环饱和烃基, 例如 C₃-C₈-环烷基如环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基和环辛基;

除碳环成员外还含有 1-3 个氮原子和/或一个氧或硫原子或 1 个或 2 个氧原子和/或硫原子的 5-或 6 元杂环: 例如 2-四氢呋喃基、3-四氢呋喃基、2-四氢噻吩基、3-四氢噻吩基、2-吡咯烷基、3-吡咯烷基、3-异噁唑烷基、4-异噁唑烷基、5-异噁唑烷基、3-异噻唑烷基、4-异噻唑烷基、5-异噻唑烷基、3-吡唑烷基、4-吡唑烷基、5-吡唑烷基、2-噁唑烷基、4-噁唑烷基、5-噁唑烷基、2-噻唑烷基、4-噻唑烷基、5-噻唑烷基、2-咪唑烷基、4-咪唑烷基、1,2,4-噁二唑烷-3-基、1,2,4-噁二唑烷-5-基、1,2,4-噻二唑烷-3-基、1,2,4-噻二唑烷-5-基、1,2,4-三唑烷-3-基、1,3,4-噁二唑烷-2-基、1,3,4-噻二唑烷-2-基、1,3,4-三唑烷-2-基、2,3-二氢呋喃-2-基、2,3-二氢呋喃-3-基、2,4-二氢呋喃-2-基、2,4-二氢呋喃-3-基、2,3-二氢噻吩-2-基、2,3-二氢噻吩-3-基、2,4-二氢噻吩-2-基、2,4-二氢噻吩-3-基、2-吡咯啉-2-基、2-吡咯啉-3-基、3-吡咯啉-2-基、3-吡咯啉-3-基、2-异噁唑啉-3-基、3-异噁唑啉-3-基、4-异噁唑啉-3-基、2-异噁唑啉-4-基、3-异噁唑啉-4-基、4-异噁唑啉-4-基、2-异噁唑啉-5-基、3-异噁唑啉-5-基、4-异噁唑啉-5-基、2-异噻唑啉-3-基、3-异噻唑啉-3-基、4-异噻唑啉-3-基、2-异噻唑啉-4-基、3-异噻唑啉-4-基、4-异噻唑啉-4-基、2-异噻唑啉-5-基、3-异噻唑啉-5-基、4-异噻唑啉-5-基、2,3-二氢吡唑-1-基、2,3-二氢吡唑-2-基、2,3-二氢吡唑-3-基、2,3-二氢吡唑-4-基、2,3-二氢吡唑-5-基、3,4-二氢吡唑-1-基、3,4-二氢吡唑-3-基、3,4-二氢吡唑-4-基、3,4-二氢吡唑-5-基、4,5-二氢吡唑-1-基、4,5-二氢吡唑-3-基、4,5-二氢吡唑-4-基、4,5-二氢吡唑-5-基、2,3-二氢噁唑-2-基、2,3-二氢噁唑-3-基、2,3-二氢噁唑-4-基、2,3-二氢噁唑-5-基、3,4-二氢噁唑-2-基、3,4-二氢噁唑-3-基、3,4-二氢噁唑-4-基、3,4-二氢噁唑-5-基、3,4-二氢噁唑-2-基、3,4-二氢噁唑-3-基、3,4-二氢噁唑-4-基、2-哌啶基、3-哌啶基、4-哌啶基、1,3-二噁烷-5-基、2-四氢吡喃基、4-四氢吡喃基、2-四氢噻吩基、3-六氢吡嗪基、4-六氢吡嗪基、2-六氢嘧啶基、4-六氢嘧啶基、5-六氢嘧啶基、2-哌嗪基、1,3,5-

六氢三嗪-2-基和 1,2,4-六氢三嗪-3-基;

除碳环成员外还可含有选自氧、硫和氮的杂原子的5-或6元杂环: 如上所提及的芳基或单环或二环杂芳基, 例如

- 含有 1-4 个氮原子或 1-3 个氮原子和一个硫原子或氧原子的 5-元杂芳基: 除碳原子外还可含有 1-4 个氮原子或 1-3 个氮原子和一个硫原子或氧原子作为环成员的 5-元杂芳基, 例如 2-咪喃基、3-咪喃基、2-噻吩基、3-噻吩基、2-吡咯基、3-吡咯基、3-异噁唑基、4-异噁唑基、5-异噁唑基、3-异噻唑基、4-异噻唑基、5-异噻唑基、3-吡唑基、4-吡唑基、5-吡唑基、2-噁唑基、4-噁唑基、5-噁唑基、2-噻唑基、4-噻唑基、5-噻唑基、2-咪唑基、4-咪唑基、1,2,4-噁二唑-3-基、1,2,4-噁二唑-5-基、1,2,4-噻二唑-3-基、1,2,4-噻二唑-5-基、1,2,4-三唑-3-基、1,3,4-噁二唑-2-基、1,3,4-噻二唑-2-基和 1,3,4-三唑-2-基;
- 含有 1-3 个氮原子或一个氮原子和一个氧原子或硫原子的苯并稠合的 5-元杂芳基: 除碳原子外还含有 1-4 个氮原子或 1-3 个氮原子和一个硫原子或氧原子作为环成员且其中两个相邻的碳环成员或一个氮和一个相邻的碳环成员可以由丁-1,3-二烯-1,4-二基基团桥接的 5-元杂芳基;
- 含有 1-3 个或 1-4 个氮原子的 6-元杂芳基: 除碳原子外还可含有 1-3 个或 1-4 个氮原子作为环成员的 6-元杂芳基, 例如 2-吡啶基、3-吡啶基、4-吡啶基、3-哒嗪基、4-哒嗪基、2-嘧啶基、4-嘧啶基、5-嘧啶基、2-吡嗪基、1,3,5-三嗪-2-基和 1,2,4-三嗪-3-基;

亚烷基: 具有1-4个CH₂基团的二价未支化链, 例如CH₂、CH₂CH₂、CH₂CH₂CH₂和CH₂CH₂CH₂CH₂;

氧基亚烷基: 其中一个价态经由氧原子与骨架连接的具有2-4个CH₂基团的二价未支化链, 例如OCH₂CH₂、OCH₂CH₂CH₂和OCH₂CH₂CH₂CH₂;

氧基亚烷氧基: 其中两个价态都经由氧原子与骨架连接的具有1-3个CH₂基团的二价未支化链, 例如OCH₂O、OCH₂CH₂O和OCH₂CH₂CH₂O;

亚链烯基: 具有 1-3 个 CH₂ 基团和一个位于任何位置的 CH=CH 基团的二价未支化链, 例如 CH=CHCH₂、CH₂CH=CHCH₂、CH=CHCH₂CH₂、

$\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2$ 和 $\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ 。

对于式 I 的苯基嘧啶的意欲用途，特别优选各取代基的下列含义，这些含义在每种情况下单独或组合出现：

尤其优选其中 R^1 是氢的化合物 I。

同样，特别优选其中 R^1 和 R^2 相互独立地为 C_1 - C_6 -烷基、 C_1 - C_6 -卤代烷基、 C_3 - C_6 -环烷基或 C_2 - C_6 -链烯基的化合物 I。

特别优选其中 R^1 是 C_1 - C_4 -烷基且 R^2 是氢的式 I 化合物。

特别优选其中 R^1 和 R^2 与桥接氮原子一起形成饱和或不饱和 5-或 6 元环的化合物 I，所述环可被醚键(-O-)、硫代基团(-S-)、亚磺酰基(-S[=O]-)或磺酰基(-SO₂-)间隔和/或可被 1 或 2 个甲基或卤代甲基取代，或者其中两个相邻碳原子经亚甲基桥接。特别优选被 1 或 2 个甲基或卤代甲基、尤其是 1 或 2 个甲基取代。

此外，优选其中 R^1 和 R^2 一起形成亚丁基、亚戊基或亚戊烯基链的式 I 化合物，这些基团可被烷基、尤其是甲基取代，或者其中两个相邻碳原子可经亚甲基桥接。

此外，优选其中 R^1 和 R^2 一起形成被甲基取代的亚戊基或亚戊烯基链的式 I 化合物。

特别优选其中 R^1 和 R^2 与桥接氮原子一起形成 3-或 4-甲基-哌啶基或 2-甲基吡咯烷基的化合物 I。

另外，特别优选其中 R^3 是卤素，尤其是氯的化合物 I。

同样，特别优选其中 R^4 是氢、氰基、叠氮基、 C_1 - C_6 -烷基、 C_2 - C_8 -链烯基、 C_2 - C_8 -炔基、 C_1 - C_6 -卤代烷基、 $-\text{ON}=\text{CR}^a\text{R}^b$ 或 $-\text{NR}^c\text{N}=\text{CR}^a\text{R}^b$ 或 $-\text{C}(=\text{NOR}^c)\text{NR}^a\text{R}^b$ 的化合物 I。

特别优选其中 R^4 是氰基、 $-\text{CR}^a\text{NOR}^b$ 或 $-\text{ON}=\text{CR}^a\text{R}^b$ ，尤其是 $-\text{ON}=\text{CR}^a\text{R}^b$ 的化合物 I。

另外，优选其中 R^4 是 $-\text{NH}(=\text{NH})\text{NHR}^c$ 、 $-\text{NHC}(=\text{O})\text{NHR}^a$ 、 $-\text{NHC}(=\text{O})\text{R}^a$ 、 $-\text{OC}(=\text{O})\text{R}^a$ 、 $-\text{C}(=\text{NOR}^c)\text{NH}_2$ 或 $-\text{CR}^c(=\text{NNR}^a\text{R}^b)$ 的化合物 I。

此外，优选其中 R^4 是 $-\text{NR}^c\text{N}=\text{CR}^a\text{R}^b$ 的化合物 I。

同样, 优选其中 R^4 是 $-C(=NOR^c)NR^aR^b$ 、尤其是 $-C(=NOR^c)NH_2$ 的化合物I。

另外, 特别优选其中 R^4 是 C_1 - C_6 -链烯基或叠氮基的化合物I。

此外, 优选如下化合物I, 其中 R^a 和 R^b 相同或不同且为氢、 C_1 - C_6 -烷基、 C_1 - C_4 -烷氧基、苯基或5-或6元芳族杂环基, 其中这些环可被1-3个基团 R^x 取代; 当中特别优选氢、烷基、烷氧基和未取代或取代的苯基。

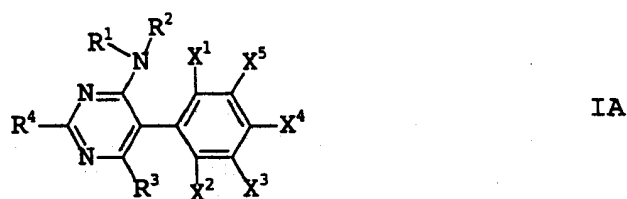
基团 R^a 和 R^b 的特别优选实施方案是 C_1 - C_4 -烷基、 C_1 - C_2 -卤代烷基、 C_1 - C_4 -烷氧基- C_1 - C_2 -烷基、 C_3 - C_6 -链烯基、 C_3 - C_6 -卤代链烯基、 C_1 - C_4 -烷氧基、 C_1 -卤代烷氧基、吡啶基、吡唑基、苯基或苄基, 或者 R^a 和 R^b 一起形成亚丁基或亚戊基链, 其中这些环状基团可被至多4个选自卤素、 C_1 - C_4 -烷基、 C_1 -卤代烷基、 C_1 - C_4 -烷氧基和/或 C_1 - C_4 -烷氧基- C_1 - C_2 -烷基的取代基取代。

R^c 的优选实施方案是氢。

同样, 优选其中X是氟、氯、甲基、三氟甲基或甲氧基的化合物I。

此外, 特别优选其中1或2个取代基X位于与吡啶环的连接点的邻位的化合物。

另外, 特别优选化合物IA,



其中, R^1 - R^4 如式I所定义, 并且 X^1 - X^5 相同或不同, 并且

X^1 是氟、氯、 C_1 - C_4 -烷基、 C_1 - C_2 -卤代烷基或 C_1 - C_4 -烷氧基; 以及
 X^2 、 X^3 、 X^4 、 X^5 是氢或在 X^1 下所提及基团之一。

特别优选如下化合物IA, 其中

X^1 、 X^2 是氟、氯、甲基、三氟甲基或甲氧基;

X^3 、 X^4 、 X^5 是氢或在 X^1 和 X^2 下所提及基团之一。

此外, 特别优选如下化合物I, 其中 X_m 是 F_5 、2-Cl、2-F、2- CH_3 、2- OCH_3 、2,6- Cl_2 、2,6- F_2 、2-Cl-6-F、2-Br-6-F、2- CH_3 -4-Cl、2- CH_3 -4-F、2- CH_3 -5-F、

2-CH₃-6-F、2-CH₃-4-OCH₃、2-CF₃-4-F、2-CF₃-5-F、2-CF₃-6-F、2-CF₃-4-OCH₃、2-OCH₃-6-F、2,4,6-Cl₃、2,3,6-F₃、2,4,6-F₃、2,4,6-(CH₃)₃、2,6-F₂-4-CH₃、2,6-F₂-4-OCH₃、2,4-F₂-6-OCH₃、2,6-(CH₃)₂-4-OCH₃和2,6-(CH₃)₂-4-F。

特别优选如下化合物I，其中X_m是F₅、2,6-Cl₂、2,6-F₂、2-Cl-6-F、2-CH₃-4-F、2-CH₃-6-F、2-CH₃-4-Cl和2,4,6-F₃。

化合物I适于作为杀真菌剂。它们对宽范围的植物病原性真菌具有显著的活性，所述真菌尤其选自子囊菌纲(Ascomycetes)、半知菌纲(Deuteromycetes)、藻菌纲(Phycomycetes)和担子菌纲(Basidiomycetes)真菌。它们中的一些起内吸作用并可以作为叶面和土壤作用杀真菌剂用于作物保护中。

它们对在各种作物如小麦、黑麦、大麦、燕麦、稻、玉米、禾草、香蕉、棉花、大豆、咖啡、甘蔗、葡萄藤、水果品种、观赏植物和蔬菜如黄瓜、豆类、西红柿、土豆和葫芦科植物以及这些植物的种子中控制大量真菌尤其重要。

具体而言，它们适于控制下列植物病害：

- 蔬菜和水果上的链格孢(*Alternaria*)属、叉丝单囊壳(*Podosphaera*)属、核盘菌(*Sclerotinia*)属、*Physalospora* canker,
- 草莓、蔬菜、观赏植物和葡萄藤上的 *Botrytis cinerea*(灰霉病),
- 黄瓜上的山扁豆生棒孢(*Corynespora cassiicola*),
- 水果和蔬菜上的刺盘孢(*Colletotrichum*)属,
- 玫瑰上的蔷薇双壳(*Diplocarpon rosae*),
- 柑桔类水果上的柑桔痂囊腔菌(*Elsinoe fawcetti*)和柑桔间座壳(*Diaporthe citri*),
- 葫芦科植物、草莓和玫瑰上的单丝壳(*Sphaerotheca*)属,
- 花生、糖用甜菜和茄子上的尾孢(*Cercospora*)属,
- 葫芦科植物上的二孢白粉菌(*Erysiphe cichoracearum*),
- 红辣椒、西红柿和茄子上的鞣鞣内丝白粉菌(*Leveillula taurica*),

- 苹果和梅上的球腔菌(*Mycosphaerella*)属,
- 梅上的柿生球针壳(*Phyllactinia kaki*)、柿盘长孢(*Gloeosporium kaki*),
- 苹果上的山田胶锈菌(*Gymnosporangium yamadai*)、仁果细盾霉(*Leptothyrium pomi*)、苹果白粉病菌(*Podosphaera leucotricha*)和仁果粘壳孢(*Gloedes pomigena*),
- 梨和梅上的嗜果枝孢(*Cladosporium carpophilum*),
- 梨上的拟茎点霉(*Phomopsis*)属,
- 柑桔类水果、土豆、洋葱上的疫霉(*Phytophthora*)属, 尤其是土豆和西红柿上的致病疫霉(*Phytophthora infestans*),
- 禾谷类上的 *Blumeria graminis*(白粉病),
- 各种植物上的链孢霉(*Fusarium*)和轮枝孢(*Verticillium*)属,
- 茶上的围小丛壳(*Glomerella cingulata*),
- 禾谷类和稻上的 *Drechslera* 属和 *Bipolaris* 属,
- 香蕉和花生上的球腔菌(*Mycosphaerella*)属,
- 葡萄藤上的葡萄生单轴霉(*Plasmopara viticola*),
- 洋葱、菠菜和菊花上的霜霉(*Peronospora*)属,
- 柚子上的葡萄褐柱丝霉(*Phaeoisariopsis vitis*)和葡萄痂圆孢(*Sphaceloma ampelina*),
- 小麦和大麦上的眼斑病菌(*Pseudocercospora herpotrichoides*),
- 啤酒花和黄瓜上的假霜霉(*Pseudoperonospora*)属,
- 禾谷类和草坪上的柄锈菌(*Puccinia*)属和核瑚菌(*Typhula*)属,
- 稻上的稻瘟病菌(*Pyricularia oryzae*),
- 棉花、稻和草坪上的丝核菌(*Rhizoctonia*)属,
- 小麦上的颖枯壳多孢(*Stagonospora nodorum*)和小麦壳针孢(*Septoria tritici*),
- 葡萄藤上的葡萄钩丝壳(*Uncinula necator*),
- 禾谷类和甘蔗上的黑粉菌(*Ustilago*)属, 以及

· 苹果和梨上的Venturia属(黑星病)。

此外,化合物 I 还适于控制有害真菌如拟青霉(*Paecilomyces variotii*)以保护材料(如木材、纸张、漆分散体、纤维和织物)和保护储藏的产品。

化合物 I 通过用杀真菌有效量的活性化合物处理真菌或需要防止真菌侵染的植物、种子、材料或土壤而施用。施用可以在材料、植物或种子被真菌侵染之前或之后进行。

通常而言,杀真菌组合物包含 0.1-95 重量%,优选 0.5-90 重量%的活性化合物。

当用于作物保护时,施用率取决于所需效果的性质为 0.01-2.0kg 活性化合物/公顷。

在处理种子时,每 kg 种子通常需要的活性化合物量为 0.001-0.1g,优选 0.01-0.05g。

当用于保护材料或储藏产品时,活性化合物的施用率取决于施用场地的性质和所需效果。在保护材料中通常使用的施用率例如为 0.001g 至 2kg,优选 0.005g 至 1kg 活性化合物/m³ 处理材料。

可以将化合物 I 转化成常规配制剂,例如溶液、乳液、悬浮液、粉剂、粉末、糊和粒剂。使用形式取决于意欲的目的;在每种情况下都应确保本发明化合物精细和均匀地分布。

配制剂以已知方式制备,例如通过将活性化合物与溶剂和/或载体混合来制备,需要的话使用乳化剂和分散剂,若使用的稀释剂是水,则还可以使用其它有机溶剂作为辅助溶剂。适合的助剂主要是溶剂如芳族溶剂(如二甲苯),氯代芳族溶剂(如氯苯),链烷烃(如矿物油馏分),醇(如甲醇、丁醇),酮(如环己酮),胺(如乙醇胺、二甲基甲酰胺)和水;载体如磨碎的天然矿物(如高岭土、粘土、滑石、白垩)和磨碎的合成矿物(如高度分散的硅石、硅酸盐);乳化剂如非离子和阴离子乳化剂(如聚氧乙烯脂肪醇醚、烷基磺酸盐和芳基磺酸盐)以及分散剂如木素亚硫酸盐废液和甲基纤维素。

合适的表面活性剂是木质素磺酸、萘磺酸、苯酚磺酸、二丁基萘磺酸的碱金属盐、碱土金属盐和铵盐,烷基芳基磺酸盐,烷基硫酸盐,烷基磺

酸盐，脂肪醇硫酸盐以及脂肪酸及其碱金属和碱土金属盐，硫酸化脂肪醇乙二醇醚的盐，磺化萘和萘衍生物与甲醛的缩合物，萘或萘磺酸与苯酚或甲醛的缩合物，聚氧乙烯辛基苯基醚，乙氧基化的异辛基酚、辛基酚、壬基酚，烷基酚聚乙二醇醚，三丁基苯基聚乙二醇醚，烷基芳基聚醚醇，异十三烷醇，脂肪醇/氧化乙烯缩合物，乙氧基化蓖麻油，聚氧乙烯烷基醚，乙氧基化聚氧丙烯，月桂醇聚乙二醇醚缩醛，山梨醇酯，木素亚硫酸盐废液和甲基纤维素。

适于制备直接可喷雾溶液、乳液、糊或油分散体的物质是中沸点到高沸点的矿物油馏分，如煤油或柴油，此外还有煤焦油和植物或动物来源的油，脂族、环状和芳族烃，例如苯、甲苯、二甲苯、石蜡、四氯化萘、烷基化萘或其衍生物、甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、氯仿、四氯化碳、环己醇、环己酮、氯苯、异佛尔酮，强极性溶剂，例如二甲基甲酰胺、二甲亚砷、N-甲基吡咯烷酮和水。

粉末、撒播用材料和粉剂可以通过将活性物质与固体载体混合或同时研磨而制备。

粒剂如包膜粒剂、浸渍粒剂和均相粒剂可以通过将活性化合物与固体载体粘附而制备。固体载体的实例是矿土如硅石、硅胶、硅酸盐、滑石、高岭土、Attaclay、石灰石、石灰、白垩、红玄武土、黄土、粘土、白云石、硅藻土、硫酸钙、硫酸镁、氧化镁；磨碎的合成材料；肥料如硫酸铵、磷酸铵、硝酸铵、尿素；植物来源的产品如谷粉、树皮粉、木粉和坚果壳粉；纤维素粉和其它固体载体。

通常而言，配制剂包含 0.01-95 重量%，优选 0.1-90 重量%的活性化合物。在这种情况下活性化合物以 90-100%、优选 95-100%的纯度(根据 NMR 光谱)使用。

下列为示例性配制剂：

I. 将 5 重量份本发明化合物与 95 重量份细碎高岭土均匀混合。这得到包含 5 重量%活性化合物的粉剂。

II. 将 30 重量份本发明化合物与 92 重量份粉状硅胶和 8 重量份已喷在

该硅胶表面上的石蜡油的混合物均匀混合。这得到具有良好粘附性能的活性化合物配制剂(包含 23 重量%活性化合物)。

III. 将 10 重量份本发明化合物溶于由 90 重量份二甲苯、6 重量份的 8-10mol 氧化乙烯与 1mol 油酸 N-单乙醇酰胺的加合物、2 重量份十二烷基苯磺酸钙和 2 重量份的 40mol 氧化乙烯与 1mol 蓖麻油的加合物组成的混合物中(包含 9 重量%活性化合物)。

IV. 将 20 重量份本发明化合物溶于由 60 重量份环己酮、30 重量份异丁醇、5 重量份的 7mol 氧化乙烯与 1mol 异辛基苯酚的加合物和 5 重量份的 40mol 氧化乙烯与 1mol 蓖麻油的加合物组成的混合物中(包含 16 重量%活性化合物)。

V. 将 80 重量份本发明化合物与 3 重量份二异丁基萘- α -磺酸钠、10 重量份来自亚硫酸盐废液的木质素磺酸的钠盐和 7 重量份粉状硅胶彻底混合, 并将该混合物(包含 80 重量%活性化合物)在锤磨机中研磨。

VI. 将 90 重量份本发明化合物与 10 重量份 N-甲基- α -吡咯烷酮混合, 得到适于以微滴形式使用的溶液(包含 90 重量%活性化合物)。

VII. 将 20 重量份本发明化合物溶于由 40 重量份环己酮、30 重量份异丁醇、20 重量份的 7mol 氧化乙烯与 1mol 异辛基苯酚的加合物以及 10 重量份的 40mol 氧化乙烯与 1mol 蓖麻油的加合物组成的混合物中。将该溶液倾入 100,000 重量份水中并使其在其中精细分布, 得到包含 0.02 重量%活性化合物的水分散体。

VIII. 将 20 重量份本发明化合物与 3 重量份二异丁基萘- α -磺酸钠、17 重量份来自亚硫酸盐废液的木质素磺酸的钠盐和 60 重量份粉状硅胶彻底混合, 并将该混合物在锤磨机中研磨。将该混合物精细地分布在 20,000 重量份水中, 得到包含 0.1 重量%活性化合物的喷雾混合物。

活性化合物可以通过喷雾、雾化、撒粉、撒播或浇灌直接使用, 以其配制剂形式或由其制备的使用形式使用, 例如以直接可喷溶液、粉末、悬浮液或分散体、乳液、油分散体、糊、粉剂、撒播用材料或粒剂形式使用。使用形式完全取决于意欲的目的; 在各种情况下都应确保本发明的活性化

合物尽可能最精细地分布。

含水使用形式可以通过添加水由乳油、糊或可湿性粉剂(可喷雾粉剂、油分散体)制备。为了制备乳液、糊或油分散体,可以通过湿润剂、增稠剂、分散剂或乳化剂将物质直接或溶于油或溶剂之后在水中均化。作为选择,可以制备由活性物质、湿润剂、增稠剂、分散剂或乳化剂以及合适的话,溶剂或油组成的浓缩物且该类浓缩物适于用水稀释。

活性化合物在即用制剂中的浓度可以在较宽范围内变化。它们通常为0.0001-10%,优选0.01-1%。

活性化合物还可成功地以超低容量方法(ULV)使用,其中可以施用包含超过95重量%活性化合物的配制剂或甚至可以在没有添加剂的情况下施用活性化合物。

可以将各种类型的油、除草剂、杀真菌剂、其它杀虫剂或杀菌剂加入活性化合物中,合适的话在紧临使用之前(桶混合)加入。这些试剂可以与本发明试剂以1:10至10:1的重量比混合。

在作为杀真菌剂的使用形式中,本发明组合物还可与其它活性化合物一起存在,例如与除草剂、杀虫剂、生长调节剂、杀真菌剂或肥料一起存在。将作为杀真菌剂的化合物I或包含它们的组合物与其它杀真菌剂混合通常产生更宽的杀真菌作用谱。

下列本发明化合物可以与其一起使用的杀真菌剂用来阐述可能的组合,而不施以任何限制:

- 硫,二硫代氨基甲酸盐及其衍生物,例如二甲基二硫代氨基甲酸铁(III)、二甲基二硫代氨基甲酸锌、亚乙基双-二硫代氨基甲酸锌、亚乙基双-二硫代氨基甲酸锰、乙二胺双-二硫代氨基甲酸锰锌、二硫化四甲基秋兰姆、(N,N-亚乙基双-二硫代氨基甲酸)锌的氨配合物、(N,N'-亚丙基双-二硫代氨基甲酸)锌的氨配合物、(N,N'-亚丙基双-二硫代氨基甲酸)锌、N,N'-聚亚丙基双(硫代氨基甲酰基)二硫化物;

- 硝基衍生物,例如巴豆酸二硝基(1-甲基庚基)苯基酯、3,3-二甲基丙烯酸2-仲丁基-4,6-二硝基苯基酯、碳酸2-仲丁基-4,6-二硝基苯基异丙基酯、

5-硝基-间苯二甲酸二异丙基酯;

· 杂环物质, 例如乙酸 2-十七烷基-2-咪唑啉酯、2-氯-N-(4'-氯联苯基-2-基)烟酰胺、2,4-二氯-6-(邻氯苯胺基)-s-三嗪、邻苯二甲酰亚胺基硫代膦酸 O,O-二乙基酯、5-氨基-1-[双(二甲基氨基)氧膦基]-3-苯基-1,2,4-三唑、2,3-二氧基-1,4-二硫代蒽醌、2-硫代-1,3-二硫杂环戊二烯并[4,5-b]-喹啉、1-(丁基氨基甲酰基)-2-苯并咪唑氨基甲酸甲酯、2-甲氧基羰基氨基苯并咪唑、2-(2-咪喃基)-苯并咪唑、2-(4-噻唑基)苯并咪唑、N-(1,1,2,2-四氯乙硫基)四氢邻苯二甲酰亚胺、N-三氯甲硫基四氢邻苯二甲酰亚胺、N-三氯甲硫基邻苯二甲酰亚胺;

· N-二氯一氟甲硫基-N',N'-二甲基-N-苯基磺基二酰胺、5-乙氧基-3-三氯甲基-1,2,3-噁二唑、2-氟硫基甲硫基苯并噻唑、1,4-二氯-2,5-二甲氧基苯、4-(2-氯苯基亚胍基)-3-甲基-5-异噻唑酮、吡啶-2-硫醇 1-氧化物、8-羟基喹啉或其铜盐、2,3-二氢-5-甲酰苯胺基-6-甲基-1,4-氧硫杂环己二烯、2,3-二氢-5-甲酰苯胺基-6-甲基-1,4-氧硫杂环己二烯 4,4-二氧化物、2-甲基-5,6-二氢-4H-吡喃-3-甲酰苯胺、2-甲基咪喃-3-甲酰苯胺、2,5-二甲基咪喃-3-甲酰苯胺、2,4,5-三甲基咪喃-3-甲酰苯胺、2,5-二甲基咪喃-3-环己基甲酰胺、N-环己基-N-甲氧基-2,5-二甲基咪喃-3-甲酰胺、2-甲基苯甲酰苯胺、2-碘代苯甲酰苯胺、N-甲酰基-N-吗啉-2,2,2-三氯乙基缩醛、哌嗪-1,4-二基双-1-(2,2,2-三氯乙基)甲酰胺、1-(3,4-二氯苯胺基)-1-甲酰基氨基-2,2,2-三氯乙烷、2,6-二甲基-N-十三烷基吗啉或其盐、2,6-二甲基-N-环十二烷基吗啉或其盐、N-[3-(对叔丁基苯基)-2-甲基丙基]-顺式-2,6-二甲基吗啉、N-[3-(对叔丁基苯基)-2-甲基丙基]哌啶、1-[2-(2,4-二氯苯基)-4-乙基-1,3-二氧戊环-2-基-乙基]-1H-1,2,4-三唑、1-[2-(2,4-二氯苯基)-4-正丙基-1,3-二氧戊环-2-基-乙基]-1H-1,2,4-三唑、N-(正丙基)-N-(2,4,6-三氯苯氧基乙基)-N'-咪唑基脲、1-(4-氯苯氧基)-3,3-二甲基-1-(1H-1,2,4-三唑-1-基)-2-丁酮、1-(4-氯苯氧基)-3,3-二甲基-1-(1H-1,2,4-三唑-1-基)-2-丁醇、(2RS,3RS)-1-[3-(2-氯苯基)-2-(4-氯苯基)-氧化乙烯-2-基甲基]-1H-1,2,4-三唑、 α -(2-氯苯基)- α -(4-氯苯基)-5-嘧啶甲醇、5-丁基-2-二甲基氨基-4-羟基-6-甲基嘧啶、双(对氯苯

基)-3-吡啶甲醇、1,2-双(3-乙氧基羰基-2-硫脲基)苯、1,2-双(3-甲氧基羰基-2-硫脲基)苯;

· 嗜球果伞素, 例如 E-2-{2-[6-(2-氟基苯氧基)-嘧啶-4-基氧基]苯基}-3-甲氧基丙烯酸甲酯、(E)-2-(甲氧基-亚氨基)-N-甲基-2-[α -(2,5-二甲苯基氧基)-邻甲苯基]乙酰胺、{2-[6-(2-氟基苯氧基)-5-氟嘧啶-4-基氧基]苯基}-(5,6-二氢-1,4,2-二氧杂吡嗪-3-基)甲酮 O-甲基脞、(E)-甲氧基亚氨基[α -(邻甲苯基氧基)-邻甲苯基]乙酸甲酯、(E)-2-(甲氧基亚氨基)-N-甲基-2-(2-苯氧基苯基)乙酰胺、(2E)-2-(甲氧基亚氨基)-2-{2-[(3E,5E,6E)-5-(甲氧基亚氨基)-4,6-二甲基-2,8-二氧杂-3,7-二氮杂壬-3,6-二烯-1-基]苯基}-N-甲基乙酰胺、(E)-3-甲氧基-2-{2-[6-(三氟-甲基)-2-吡啶基氧基甲基]苯基}丙烯酸甲酯、N-{2-[1-(4-氟基)-1H-吡唑-3-基氧基甲基]苯基}-(N-甲氧基)氨基甲酸甲酯、(E)-甲氧基亚氨基-{(E)- α -[1-(α,α,α -三氟-间甲苯基)亚乙基氨基氧基]-邻甲苯基}乙酸甲酯;

· 苯胺基嘧啶, 例如 N-(4,6-二甲基嘧啶-2-基)苯胺、N-[4-甲基-6-(1-丙炔基)嘧啶-2-基]苯胺、N-[4-甲基-6-环丙基嘧啶-2-基]苯胺;

· 苯基吡咯, 例如 4-(2,2-二氟-1,3-苯并二氧杂环戊烯-4-基)吡咯-3-甲脞;

· 肉桂酰胺, 例如 3-(4-氟基)-3-(3,4-二甲氧基苯基)丙烯酰基吗啉、3-(4-氟基)-3-(3,4-二甲氧基苯基)丙烯酰基吗啉; 和

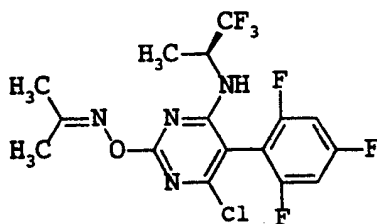
· 各种杀真菌剂, 例如乙酸十二烷基脞、1-(3-溴-6-甲氧基-2-甲基苯基)-1-(2,3,4-三甲氧基-6-甲基苯基)甲酮、3-[3-(3,5-二甲基-2-氧基环己基)-2-羟乙基]戊二酰亚胺、六氟苯、N-(2,6-二甲基苯基)-N-(2-咪喃甲酰基)-DL-丙氨酸甲酯、DL-N-(2,6-二甲基苯基)-N-(2'-甲氧基乙酰基)-丙氨酸甲酯、N-(2,6-二甲基苯基)-N-氯乙酰基-D,L-2-氨基-丁内酯、DL-N-(2,6-二甲基苯基)-N-(苯基乙酰基)-丙氨酸甲酯、5-甲基-5-乙烯基-3-(3,5-二氟基)-2,4-二氧代-1,3-噁唑烷、3-(3,5-二氟基)-5-甲基-5-甲氧基甲基-1,3-噁唑烷-2,4-二酮、3-(3,5-二氟基)-1-异丙基氨基甲酰基乙内酰脲、N-(3,5-二氟基)-1,2-二甲基环丙烷-1,2-二甲酰亚胺、2-氟基-[N-(乙基氨基羰基)-2-甲氧基

氨基]乙酰胺、1-[2-(2,4-二氯苯基)戊基]-1H-1,2,4-三唑、2,4-二氟- α -(1H-1,2,4-三唑基-1-甲基)二苯甲醇、N-(3-氯-2,6-二硝基-4-三氟甲基苯基)-5-三氟甲基-3-氯-2-氨基吡啶、1-((双(4-氟苯基)甲基甲硅烷基)甲基)-1H-1,2,4-三唑-5-氯-2-氟基-4-正甲苯基咪唑-1-磺基二甲基酰胺、3,5-二氯-N-(3-氯-1-乙基-1-甲基-2-氧代丙基)-4-甲基苯甲酰胺。

合成实施例

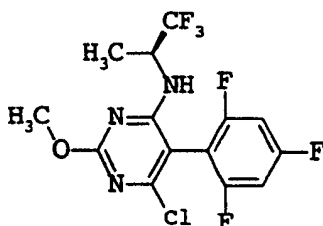
通过适当改变起始化合物，使用下列合成实施例中所示的程序得到其它化合物I。所得化合物与物理数据一起列于下面的表1中。

实施例1: 制备[6-氯-2-(N'-亚异丙基-胍基)-5-(2,4,6-三氟苯基)嘧啶-4-基]-((S)-1-三氟甲基乙基)胺 [I-1]



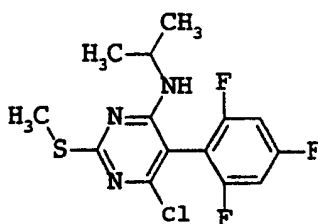
将0.16 g(2.2 mmol)丙酮肟加入在10 ml二甲基甲酰胺(DMF)中的0.065 g(2.4 mmol)氯化钠中。将该混合物在20-25℃下搅拌1小时，之后加入1.0 g(2.2 mmol)[6-氯-2-甲磺酰基-5-(2,4,6-三氟苯基)嘧啶-4-基]-((S)-1-三氟甲基乙基)胺(缩写为矾1)。在于20-25℃下进一步搅拌14小时后，将该混合物倾入水中并用二氯甲烷萃取。合并有机相，用水洗涤，然后干燥，并最后除去溶剂。这得到0.6 g标题化合物，m.p. 157-159℃。

实施例2: 制备[6-氯-2-甲氧基-5-(2,4,6-三氟苯基)嘧啶-4-基]-((S)-1-三氟甲基乙基)胺 [I-24]



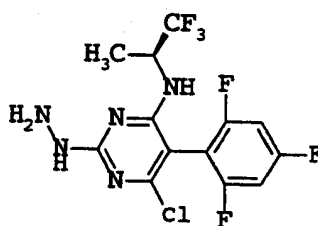
将294 mg(1.30 mmol)甲醇钠(90%甲醇溶液)加入282 mg(0.65 mmol) 砒1在4 ml无水DMF中的溶液中。将该混合物在20-25℃下搅拌16小时，然后用MTBE稀释，用水洗涤并干燥。蒸馏除去溶剂并在硅胶上层析，得到0.14 g标题化合物，m.p. 121-129℃。

实施例3: 制备[6-氯-2-甲硫基-5-(2,4,6-三氟苯基)嘧啶-4-基]异丙基胺[I-30]



将溶解在3 ml无水THF中的70 mg(1.0 mmol)甲硫醇钠加入216 mg(0.5 mmol)[6-氯-2-甲磺酰基-5-(2,4,6-三氟苯基)嘧啶-4-基]异丙基胺(缩写为砒2)在2 ml无水DMF中的溶液中。将该混合物在20-25℃下搅拌16小时，然后用MTBE稀释，用水洗涤并干燥。蒸馏除去溶剂并在硅胶上层析，得到0.21 g标题化合物，m.p. 112-116℃。

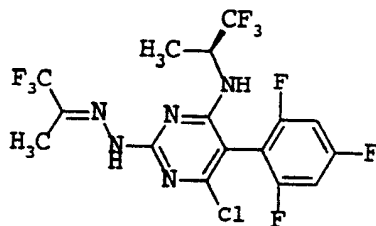
实施例4: 制备[6-氯-2-胍基-5-(2,4,6-三氟苯基)嘧啶-4-基]-((S)-1-三氟甲基乙基)胺



将0.5 g(1.15 mmol) 砒1和0.13 g(2.54 mmol)水合胍的乙醇溶液在20-25℃下搅拌2小时。蒸除溶剂，将残余物用二异丙基醚溶解，然后将残余物滤除，并用二异丙基醚/己烷1:1洗涤。

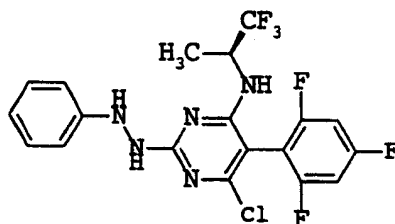
实施例5: 制备[6-氯-2-[N'-(1-三氟甲基亚乙基)胍基]-5-(2,4,6-三氟苯基)嘧

啉-4-基]-((S)-1-三氟甲基乙基)胺 [I-56]



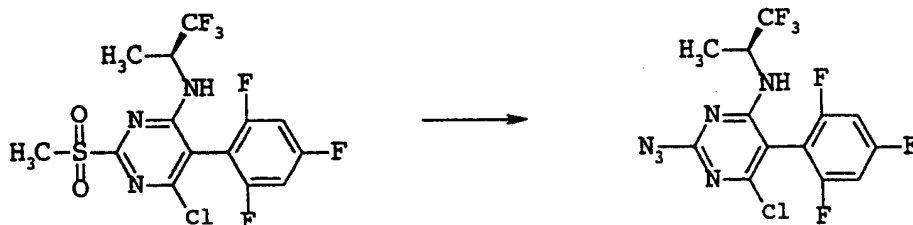
将来自实施例4的0.8 g(2.07 mmol)酰肼和0.28 g(2.49 mmol)1,1,1-三氟丙酮在乙腈中的溶液在20-25℃下搅拌16小时。滤出沉淀；将滤出液在硅胶(CH:MTBE 95:5)上层析，得到0.3 g标题化合物，m.p. 205-207℃。

实施例6: 制备[6-氯-2-(N-苯基胍基)-5-(2,4,6-三氟苯基)嘧啶-4-基]-((S)-1-三氟甲基-乙基)胺 [I-62]



将0.5 g(1.15 mmol)砒1和0.15 g(1.38 mmol)苯基胍的乙醇溶液回流14小时。冷却，蒸馏除去溶剂并在硅胶(环己烷:甲基·叔丁基醚[MTBE] 95:5)上层析，得到0.36 g标题化合物。

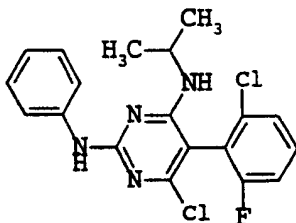
实施例7: 制备[2-叠氮基-6-氯-5-(2,4,6-三氟苯基)嘧啶-4-基]-((S)-1-三氟甲基乙基)胺 [I-66]



将0.5 g(1.15 mmol)砒1和0.11 g(1.62 mmol)叠氮化钠在乙腈中的溶液回流2小时。冷却，蒸馏除去溶剂并将残余物用水溶解，得到0.33 g标题化

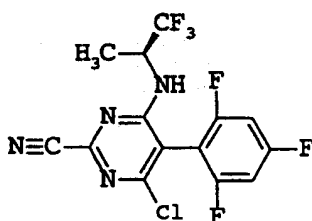
合物, m.p. 152-154°C。

实施例8: 制备6-氯-5-(2-氯-6-氟苯基)-N¹-异丙基-N²-苯基嘧啶-2,4-二胺 [I-69]

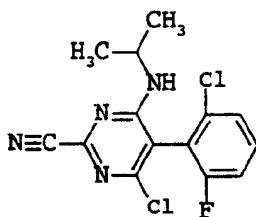


在-70°C下, 将0.62 g(6.6 mmol)苯胺加入2.9 g丁基锂(15%己烷溶液)在15 ml四氢呋喃 [THF]中的悬浮体中, 然后将该混合物在-70°C下搅拌1小时。加入1.0 g(2.64 mmol)[6-氯-5-(2-氯-6-氟苯基)-2-甲磺酰基嘧啶-4-基]异丙基胺(缩写为**砒3**), 然后将该混合物温热至20-25°C。将该反应混合物倾入冰水中并用盐酸酸化。将该混合物用MTBE萃取两次, 每次40 ml, 合并有机相, 在干燥和蒸馏除去溶剂后, 得到1.0 g标题化合物。

实施例9: 制备4-氯-6-((S)-1-三氟甲基乙基-氨基)-5-(2,4,6-三氟苯基)嘧啶-2-甲腈 [I-73]

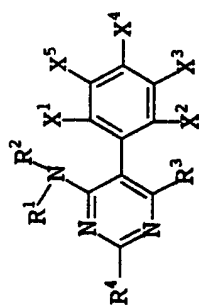


将0.5 g(1.15 mmol)**砒1**和0.36 g(2.31 mmol)四乙基氟化铵在二氯甲烷中的溶液在20-25°C下搅拌20小时。蒸馏除去溶剂并在硅胶(环己烷 [CH]:MTBE=9:1)上层析, 得到0.18 g标题化合物, m.p. 134-136°C。

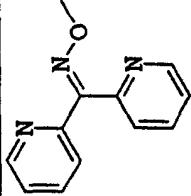
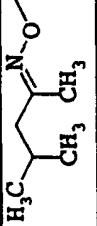
实施例10: 制备4-氯-5-(2-氯-6-氟苯基)-6-异丙基氨基嘧啶-2-甲腈[I-74]

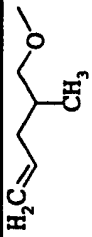
将 1.0 g(2.63 mmol) 碱 3 和 0.21 g(3.16 mmol) 氰化钾在乙腈中的溶液在 20-25℃ 下搅拌 5 天。蒸除溶剂，并将残余物用 MTBE:乙酸乙酯[EA] 9:1 溶解。过滤，并浓缩滤出液，得到 0.61 g 标题化合物，m.p 186-188℃。

表 1

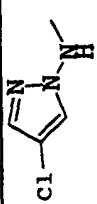
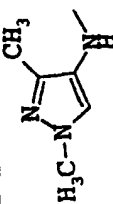


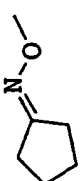
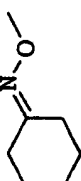
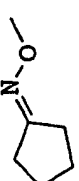
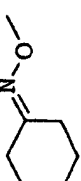
No.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	X ¹	X ²	X ³	X ⁴	X ⁵	物理数据 (m.p. [°C])
I-1	(S)-CH(CF ₃)CH ₃	H	Cl	-O-N=C(CH ₃) ₂	F	F	H	F	H	157-159
I-2	(S)-CH(CF ₃)CH ₃	H	Cl		F	F	H	F	H	88-92
I-3	(S)-CH(CF ₃)CH ₃	H	Cl		F	F	H	F	H	176-179
I-4	(S)-CH(CF ₃)CH ₃	H	Cl	-O-N=C(CH ₃)C ₆ H ₅	F	F	H	F	H	151-155
I-5	(S)-CH(CF ₃)CH ₃	H	Cl	-ON=C(CH ₃)-OCH ₂ CH ₃	F	F	H	F	H	110-112
I-6	(S)-CH(CF ₃)CH ₃	H	Cl	-O-N=CHC ₆ H ₅	F	F	H	F	H	145-146
I-7	(S)-CH(CF ₃)CH ₃	H	Cl	-O-N=CHCH ₃	F	F	H	F	H	139-141
I-8	(S)-CH(CF ₃)CH ₃	H	Cl		F	F	H	F	H	350


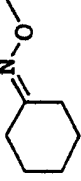

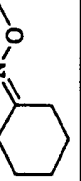
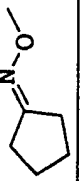
No.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	X ¹	X ²	X ³	X ⁴	X ⁵	物理数据 (m.p. [°C])
I-9	(S)-CH(CF ₃)CH ₃	H	Cl		F	F	H	F	H	84-86
I-10	(S)-CH(CF ₃)CH ₃	H	Cl		F	F	H	F	H	68-70
I-11	(S)-CH(CF ₃)CH ₃	H	Cl	-O-N=CH(2,6-Cl ₂ -C ₆ H ₃)	F	F	H	F	H	87-90
I-12	CH(CH ₃) ₂	H	Cl	-O-CH ₃	F	F	H	F	H	137-139
I-13	CH(CH ₃) ₂	H	Cl	-O-CH ₃	Cl	F	H	H	H	147-149
I-14	CH(CH ₃) ₂	H	Cl	-O-CH ₂ CH ₃	F	F	H	F	H	油
I-15	CH(CH ₃) ₂	H	Cl	-O-CH ₂ CH ₃	Cl	F	H	H	H	165-168
I-16	CH(CH ₃) ₂	H	Cl	-O-CH ₂ CH ₂ CH ₃	F	F	H	F	H	油
I-17	CH(CH ₃) ₂	H	Cl	-O-CH ₂ CH ₂ CH ₃	Cl	F	H	H	H	110-112
I-18	CH(CH ₃) ₂	H	Cl	-O-CH(CH ₃) ₂	Cl	F	H	H	H	125-127
I-19	(S)-CH(CF ₃)CH ₃	H	Cl	-O-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	F	F	H	F	H	116-117
I-20	CH(CH ₃) ₂	H	Cl	-O-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	Cl	F	H	H	H	98-100
I-21	CH(CH ₃) ₂	H	Cl	-O-C(CH ₃) ₃	Cl	F	H	H	H	118-121
I-22	CH(CH ₃) ₂	H	Cl	-O-CH(CH ₃)CH ₂ CH ₃	Cl	F	H	H	H	108-111
I-23	(S)-CH(CF ₃)CH ₃	H	Cl	-O-CH(CH ₃)CH ₂ CH ₃	F	F	H	F	H	129-131
I-24	(S)-CH(CF ₃)CH ₃	H	Cl	-O-CH ₃	F	F	H	F	H	121-129

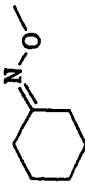
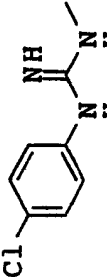

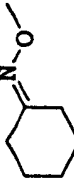

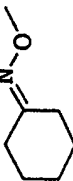
No.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	X ¹	X ²	X ³	X ⁴	X ⁵	物理数据 (m.p. [°C])
I-25	(S)-CH(CF ₃)CH ₃	H	Cl	-O-CH ₂ CH ₃	F	F	H	F	H	147-149
I-26	(S)-CH(CF ₃)CH ₃	H	Cl	-O-CH(CH ₃) ₂	F	F	H	F	H	159-161
I-27	-CH ₂ CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ -		Cl	-HO	Cl	F	H	H	H	164-169
I-28	-CH ₂ CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ -		Cl	-O-CH ₂ CH ₃	F	F	H	F	H	油
I-29	-CH ₂ CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ -		Cl		F	F	H	F	H	油
I-30	CH(CH ₃) ₂	H	Cl	-S-CH ₃	F	F	H	F	H	112-116
I-31	CH(CH ₃) ₂	H	Cl	-S-CH ₃	Cl	F	H	H	H	106-110
I-32	CH(CH ₃) ₂	H	Cl	-S-CH ₂ CH ₃	F	F	H	F	H	油
I-33	CH(CH ₃) ₂	H	Cl	-S-CH ₂ CH ₃	Cl	F	H	H	H	104-108
I-34	CH(CH ₃) ₂	H	Cl	-S-CH ₂ CH ₂ CH ₃	F	F	H	F	H	95-98
I-35	CH(CH ₃) ₂	H	Cl	-S-CH ₂ CH ₂ CH ₃	Cl	F	H	H	H	油
I-36	CH(CH ₃) ₂	H	Cl	-S-CH(CH ₃) ₂	F	F	H	F	H	油
I-37	CH(CH ₃) ₂	H	Cl	-S-CH(CH ₃) ₂	Cl	F	H	H	H	111-113
I-38	CH(CH ₃) ₂	H	Cl	-S-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	Cl	F	H	H	H	油
I-39	CH(CH ₃) ₂	H	Cl	-S-C(CH ₃) ₃	Cl	F	H	H	H	94-96
I-40	CH(CH ₃) ₂	H	Cl	-S-CH(CH ₃)CH ₃ CH ₂	F	F	H	F	H	油
I-41	CH(CH ₃) ₂	H	Cl	-S-CH(CH ₃)CH ₂ CH ₃	Cl	F	H	H	H	114-117
I-42	(S)-CH(CF ₃)CH ₃	H	Cl	-S-CH ₂ CH ₃	F	F	H	F	H	油
I-43	(S)-CH(CF ₃)CH ₃	H	Cl	-S-CH ₂ CH ₂ CH ₃	F	F	H	F	H	68-69


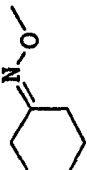
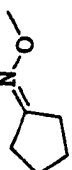
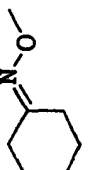
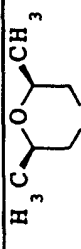
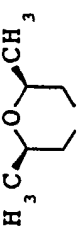
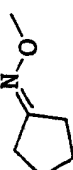
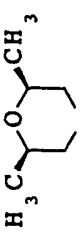
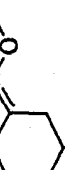
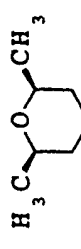
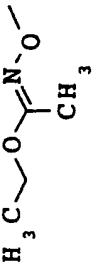
No.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	X ¹	X ²	X ³	X ⁴	X ⁵	物理数据 (m.p. [°C])
I-44	(S)-CH(CF ₃)CH ₃	H	Cl	-S-CH(CH ₃) ₂	F	F	H	F	H	73-76
I-45	(S)-CH(CF ₃)CH ₃	H	Cl	-S-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	F	F	H	F	H	油
I-46	(S)-CH(CF ₃)CH ₃	H	Cl	-S-C(CH ₃) ₃	F	F	H	F	H	油
I-47	(S)-CH(CF ₃)CH ₃	H	Cl	-S-CH(CH ₃)CH ₂ CH ₃	F	F	H	F	H	64-65
I-48	CH ₂ CH=CH ₂	H	Cl	-S-CH ₃	F	H	H	H	H	124-126
I-49	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃	Cl	-S-CH ₃	F	H	H	H	H	油
I-50	-CH ₂ CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ -	CH ₂ CH ₂ -	Cl	-S-CH ₃	F	H	H	H	H	油
I-51	CH(CH ₃) ₂	H	Cl	-S-CH ₃	F	H	H	H	H	油
I-52	-CH ₂ SCH ₂ CH ₂ -		Cl	-S-CH ₃	F	H	H	H	H	oil
I-53	CH ₂ -Ph	H	Cl	-S-CH ₃	F	H	H	H	H	135-137
I-54	(S)-CH(CF ₃)CH ₃	H	Cl	-N(CH ₃)-N=C(CF ₃)CH ₃	F	F	H	F	H	油
I-55	(S)-CH(CF ₃)CH ₃	H	Cl	-N(CH ₃)-N=C(CH ₃)-C ₆ H ₅	F	F	H	F	H	油
I-56	CH(CH ₃) ₂	H	Cl	-NH-N=C(CF ₃)CH ₃	F	F	H	F	H	205-207
I-57	CH(CH ₃) ₂	H	Cl	-NH-N=C(CH ₃)-C ₆ H ₅	F	F	H	F	H	185-187
I-58	CH(CH ₃) ₂	H	Cl	-NH-N=C(CF ₃)-C ₆ H ₅	F	F	H	F	H	84-87
I-59	CH(CH ₃) ₂	H	Cl	-NH-N=CH-C ₆ H ₅	F	F	H	F	H	138-140
I-60	(S)-CH(CF ₃)CH ₃	H	Cl	-N(CH ₃)-N=C(CH ₃) ₂	F	F	H	F	H	205-208
I-61	(S)-CH(CF ₃)CH ₃	H	Cl	-N(CH ₃)-N=CH-C ₆ H ₅	F	F	H	F	H	152-155
I-62	(S)-CH(CF ₃)CH ₃	H	Cl	-NH-NH-C ₆ H ₅	F	F	H	F	H	油

No.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	X ¹	X ²	X ³	X ⁴	X ⁵	物理数据 (m.p. [°C])
I-63	(S)-CH(CF ₃)CH ₃	H	Cl		F	F	H	F	H	132-134
I-64	(S)-CH(CF ₃)CH ₃	H	Cl	-N(CH ₃)-NH ₂	F	F	H	F	H	126-128
I-65	(S)-CH(CF ₃)CH ₃	H	Cl	-NH-NH-CH ₂ CF ₃	F	F	H	F	H	油
I-66	(S)-CH(CF ₃)CH ₃	H	Cl	-N ₃	F	F	H	F	H	152-154
I-67	CH(CH ₃) ₂	H	Cl	-N(CH ₃) ₂	Cl	F	H	H	H	91-94
I-68	CH(CH ₃) ₂	H	Cl	-NH-OCH ₃	Cl	F	H	H	H	151-153
I-69	CH(CH ₃) ₂	H	Cl	-NH-C ₆ H ₅	Cl	F	H	H	H	油
I-70	CH(CH ₃) ₂	H	Cl		Cl	F	H	H	H	油
I-71	-CH ₂ CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ -	-	Cl	-NHCH(CH ₃) ₂	Cl	F	H	H	H	107-109
I-72	-CH ₂ CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ -	-	Cl	-N(CH ₂ CH ₃) ₂	Cl	F	H	H	H	油
I-73	(S)-CH(CF ₃)CH ₃	H	Cl	-CN	F	F	H	F	H	134-136
I-74	CH(CH ₃) ₂	H	Cl	-CN	Cl	F	H	H	H	186-188
I-75	(S)-CH(CF ₃)CH ₃	H	Cl	-CH ₃	F	F	H	F	H	83-85
I-76	(S)-CH(CF ₃)CH ₃	H	Cl	-CH ₃	Cl	F	H	H	H	87-90
I-77	CH(CH ₃) ₂	CH ₃	Cl	-CH ₃	H	H	F	H	H	75-77
I-78	-CH ₂ CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ -	-	Cl	-CH ₂ CH ₃	Cl	F	H	H	H	油
I-79	-CH ₂ CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ -	-	Cl	-CH ₂ CH=CH ₂	Cl	F	H	H	H	油

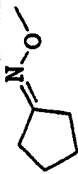
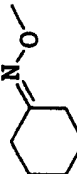


No.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	X ¹	X ²	X ³	X ⁴	X ⁵	物理数据 (m.p. [°C])
I-80	-CH ₂ CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ -	CH ₂ CH ₂ -	Cl	-CH(CH ₃) ₂	Cl	F	H	H	H	油
I-81	(S)-CH(CF ₃)CH ₃	H	Cl	-S-CH ₃	F	F	H	F	H	94-96
I-82	C(CH ₃)CH ₂ CH ₃	H	Cl	-O-N=C(CH ₃) ₂	F	F	H	F	H	91
I-83	C(CH ₃)CH ₂ CH ₃	H	Cl		F	F	H	F	H	180
I-84	C(CH ₃)CH ₂ CH ₃	H	Cl		F	F	H	F	H	157
I-85	C(CH ₃)CH ₂ CH ₃	H	Cl	-O-N=CH(2,6-Cl ₂ -C ₆ H ₃)	F	F	H	F	H	159
I-86	C(CH ₃)CH ₂ CH ₃	H	Cl	-CN	F	F	H	F	H	113-118
I-87	(R)-C(CH ₃)CH ₂ CH ₃	H	Cl	-CF ₃	F	F	H	OCH ₃	H	油
I-88	-CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	Cl	-O-N=C(CH ₃) ₂	F	F	H	F	H	油
I-89	-CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	Cl		F	F	H	F	H	油
I-90	-CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	Cl		F	F	H	F	H	油
I-91	-CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	Cl	-NH-C(=NH)CH ₃	F	F	H	F	H	油
I-92	-CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	Cl	-NH-C(=NH)CH ₃	Cl	F	H	H	H	油
I-93	-CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH(CH ₃)-	CH(CH ₃)-	Cl	-NH-C(=NH)CH ₃	F	H	H	CH ₃	H	油
I-94	-CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	Cl	-NH-C(=NH)CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃	H	油
I-95	(R)-C(CH ₃)CH(CH ₃) ₂	H	Cl	-CN	F	F	H	F	H	99-105

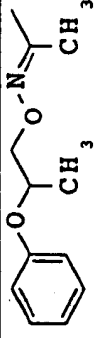
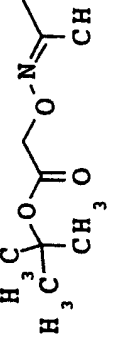
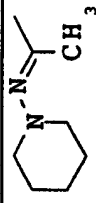
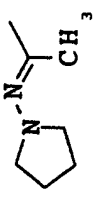
No.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	X ¹	X ²	X ³	X ⁴	X ⁵	物理数据 (m.p. [°C])
I-96	(R)-C(CH ₃)CH(CH ₃) ₂	H	Cl	-O-N=C(CH ₃) ₂	F	F	H	F	H	120-123
I-97	(R)-C(CH ₃)CH(CH ₃) ₂	H	Cl		F	F	H	F	H	106-109
I-98	(R)-C(CH ₃)CH(CH ₃) ₂	H	Cl		F	F	H	F	H	120-123
I-99	(R)-C(CH ₃)CH(CH ₃) ₂	H	Cl	-OH	F	F	H	F	H	84-101
I-100	(R)-C(CH ₃)CH(CH ₃) ₂	H	Cl	-CN	F	F	H	F	H	156-158
I-101	(S)-C(CH ₃)CH(CH ₃) ₂	H	Cl	-NH-C(=NH)CH ₃	F	F	H	F	H	油
I-102	(R)-C(CH ₃)CH(CH ₃) ₂	H	Cl	-O-N=C(CH ₃) ₂	Cl	F	H	H	H	油
I-103	(R)-C(CH ₃)CH(CH ₃) ₂	H	Cl		Cl	F	H	H	H	油
I-104	(R)-C(CH ₃)CH(CH ₃) ₂	H	Cl		Cl	F	H	H	H	油
I-105	(R)-C(CH ₃)CH(CH ₃) ₂	H	Cl	-ON=C(CH ₃)-OCH ₂ CH ₃	Cl	F	H	H	H	油
I-106	(R)-C(CH ₃)CH(CH ₃) ₂	H	Cl	-ON=CH-C ₆ H ₅	Cl	F	H	H	H	油
I-107	(R)-C(CH ₃)CH(CH ₃) ₂	H	Cl	-O-N=CH(2,6-Cl ₂ -C ₆ H ₃)	Cl	H	H	F	H	127
I-108	(R)-C(CH ₃)CH(CH ₃) ₂	H	Cl	-CF ₃	F	F	H	OCH ₃	H	油
I-109	-(CH ₂) ₅ -		Cl	-O-N=C(CH ₃) ₂	F	F	H	F	H	98-102
I-110	-(CH ₂) ₅ -		Cl		F	F	H	F	H	油

No.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	X ¹	X ²	X ³	X ⁴	X ⁵	物理数据 (m.p. [°C])
I-111	-(CH ₂) ₅ -		Cl		F	F	H	F	H	油
I-112	-(CH ₂) ₅ -		Cl		F	F	H	F	H	油
I-113	-(CH ₂) ₅ -		Cl	-NH-C(=O)CH ₃	F	F	H	F	H	123-125
I-114	CH(CH ₂ CH ₃) ₂	H	Cl	-ON=C(CH ₃) ₂	F	F	H	F	H	133
I-115	CH(CH ₂ CH ₃) ₂	H	Cl		F	F	H	F	H	155
I-116	CH(CH ₂ CH ₃) ₂	H	Cl		F	F	H	F	H	146
I-117	CH(CH ₂ CH ₃) ₂	H	Cl	-CN	F	F	H	F	H	126-129
I-118	-(CH ₂) ₃ CH(CH ₃)CH ₂ -		Cl	-O-N=C(CH ₃) ₂	F	F	H	F	H	油
I-119	-(CH ₂) ₃ CH(CH ₃)CH ₂ -		Cl		F	F	H	F	H	油
I-120	-(CH ₂) ₃ CH(CH ₃)CH ₂ -		Cl		F	F	H	F	H	油
I-121	-(CH ₂) ₃ CH(CH ₃)CH ₂ -		Cl	-CN	F	F	H	F	H	107-109
I-122	-(CH ₂) ₃ CH(CH ₃)CH ₂ -		Cl	-CH ₃	F	F	H	F	H	油
I-123	-(CH ₂) ₂ SO ₂ (CH ₂) ₂ -		Cl	-O-N=C(CH ₃) ₂	F	F	H	F	H	141-149

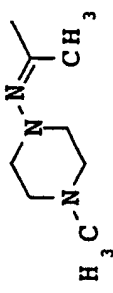
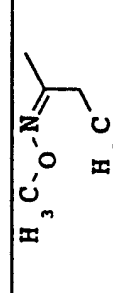
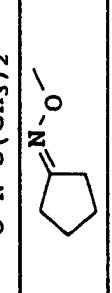
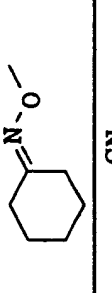
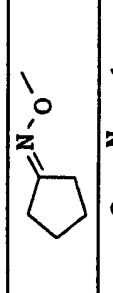
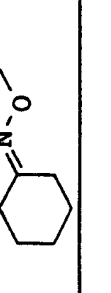
No.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	X ¹	X ²	X ³	X ⁴	X ⁵	物理数据 (m.p. [°C])
I-124	$-(\text{CH}_2)_2\text{SO}_2(\text{CH}_2)_2-$		Cl		F	F	H	F	H	179-188
I-125	$-(\text{CH}_2)_2\text{SO}_2(\text{CH}_2)_2-$		Cl		F	F	H	F	H	181-191
I-126	$-(\text{CH}_2)_2\text{SO}_2(\text{CH}_2)_2-$		Cl	$-\text{NH}-\text{C}(=\text{NH})\text{CH}_3$	F	F	H	F	H	油
I-127	$-(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CHCH}_2-$		Cl	$-\text{ON}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	F	F	H	F	H	油
I-128	$-(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CHCH}_2-$		Cl		F	F	H	F	H	油
I-129	$-(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CHCH}_2-$		Cl		F	F	H	F	H	油
I-130	$-(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CHCH}_2-$		Cl	CN	F	F	H	F	H	89-98
I-131			Cl	$-\text{ON}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	F	F	H	F	H	82-90
I-132			Cl		F	F	H	F	H	油
I-133			Cl		F	F	H	F	H	油
I-134			Cl		F	F	H	F	H	油

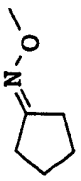

No.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	X ¹	X ²	X ³	X ⁴	X ⁵	物理数据 (m.p. [°C])
I-135			Cl		F	F	H	F	H	96
I-136			Cl		F	F	H	F	H	72
I-137			Cl	-ON=CH-C ₆ H ₅	F	F	H	F	H	125
I-138			Cl	-ON=C(CH ₃)-C ₆ H ₅	F	F	H	F	H	119
I-139			Cl	-O-N=CH(2,6-Cl ₂ -C ₆ H ₃)	F	F	H	F	H	154
I-140	-(CH ₂) ₂ CH(CH ₃)(CH ₂) ₂ -		Cl	-O-N=C(CH ₃) ₂	CH ₃	CH ₃	H	H	H	油
I-141	-(CH ₂) ₂ CH(CH ₃)(CH ₂) ₂ -		Cl	-O-N=C(CH ₃) ₂	F	F	H	F	H	98-102
I-142	-(CH ₂) ₂ CH(CH ₃)(CH ₂) ₂ -		CH ₃	-O-N=C(CH ₃) ₂	F	F	H	F	H	油
I-143	-(CH ₂) ₂ CH(CH ₃)(CH ₂) ₂ -		Cl		F	F	H	F	H	油
I-144	-(CH ₂) ₂ CH(CH ₃)(CH ₂) ₂ -		Cl		F	F	H	F	H	油
I-145	-(CH ₂) ₂ CH(CH ₃)(CH ₂) ₂ -		Cl		F	F	H	F	H	油

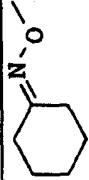
No.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	X ¹	X ²	X ³	X ⁴	X ⁵	物理数据 (m.p. [°C])
I-146	$-(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_2-$		Cl	$-\text{ON}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{OCH}_2\text{CH}_3$	F	F	H	F	H	70
I-147	$-(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_2-$		Cl	$-\text{ON}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$	F	F	H	F	H	油
I-148	$-(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_2-$		Cl	$-\text{ON}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}_6\text{H}_5$	F	F	H	F	H	96
I-149	$-(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_2-$		Cl	$-\text{O}-\text{N}=\text{CH}(2,6-\text{Cl}_2-\text{C}_6\text{H}_3)$	F	H	H	F	H	128
I-150	$-(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_2-$		OCH ₃	$-\text{ON}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{OCH}_2\text{CH}_3$	F	F	H	F	H	油
I-151	$-(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_2-$		OCH ₃		CH ₃	H	H	F	H	105
I-152	$-(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_2-$		OCH ₃		F	F	H	F	H	油
I-153	$-(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_2-$		OCH ₃		F	F	H	F	H	油
I-154	$-(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_2-$		OCH ₃	$-\text{ON}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$	F	F	H	F	H	油
I-155	$-(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_2-$		OCH ₃	$-\text{O}-\text{N}=\text{CH}(2,6-\text{Cl}_2-\text{C}_6\text{H}_3)$	F	H	H	F	H	油
I-156	$-(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_2-$		Cl	-OH	F	F	H	F	H	239-242
I-157	$-(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_2-$		Cl	-CH ₃	F	F	H	F	H	油
I-158	$-(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_2-$		Cl	$-\text{CH}_2\text{CH}_3$	F	F	H	F	H	油
I-159	$-(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_2-$		OCH ₃	-CN	F	F	H	F	H	106-124
I-160	$-(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_2-$		Cl	-CN	F	F	H	F	H	油
I-161	$-(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_2-$		Cl		F	F	H	F	H	油

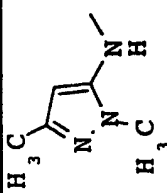
No.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	X ¹	X ²	X ³	X ⁴	X ⁵	物理数据 (m.p. [°C])
I-162	-(CH ₂) ₂ CH(CH ₃)(CH ₂) ₂ -		Cl	-C(CH ₃)=N-OCH ₃	F	F	H	F	H	117
I-163	-(CH ₂) ₂ CH(CH ₃)(CH ₂) ₂ -		Cl	-C(CH ₃)=N-OCH ₂ CH ₃	F	F	H	F	H	油
I-164	-(CH ₂) ₂ CH(CH ₃)(CH ₂) ₂ -		Cl	-C(CH ₃)=N-O(CH ₂) ₂ CH ₃	F	F	H	F	H	油
I-165	-(CH ₂) ₂ CH(CH ₃)(CH ₂) ₂ -		Cl	-C(CH ₃)=N-OCH(CH ₃) ₂	F	F	H	F	H	油
I-166	-(CH ₂) ₂ CH(CH ₃)(CH ₂) ₂ -		Cl	-C(CH ₃)=N-O(CH ₂) ₃ CH ₃	F	F	H	F	H	油
I-167	-(CH ₂) ₂ CH(CH ₃)(CH ₂) ₂ -		Cl	-C(CH ₃)=N-OC(CH ₃) ₃	F	F	H	F	H	油
I-168	-(CH ₂) ₂ CH(CH ₃)(CH ₂) ₂ -		Cl	-C(CH ₃)=N-OCH ₂ CH=CHCl	F	F	H	F	H	油
I-169	-(CH ₂) ₂ CH(CH ₃)(CH ₂) ₂ -		Cl	-C(CH ₃)=N-OCH ₂ CH=CH ₂	F	F	H	F	H	油
I-170	-(CH ₂) ₂ CH(CH ₃)(CH ₂) ₂ -		Cl	-C(CH ₃)=N-OCH ₂ CCl=CH ₂	F	F	H	F	H	油
I-171	-(CH ₂) ₂ CH(CH ₃)(CH ₂) ₂ -		Cl	-C(CH ₃)=N-O(CH ₂) ₂ OCH ₃	F	F	H	F	H	油
I-172	-(CH ₂) ₂ CH(CH ₃)(CH ₂) ₂ -		Cl		F	F	H	F	H	油
I-173	-(CH ₂) ₂ CH(CH ₃)(CH ₂) ₂ -		Cl		F	F	H	F	H	油
I-174	-(CH ₂) ₂ CH(CH ₃)(CH ₂) ₂ -		Cl	-C(CH ₃)=N-NH-C(CH ₃) ₂	F	F	H	F	H	油
I-175	-(CH ₂) ₂ CH(CH ₃)(CH ₂) ₂ -		Cl		F	F	H	F	H	油
I-176	-(CH ₂) ₂ CH(CH ₃)(CH ₂) ₂ -		Cl		F	F	H	F	H	油

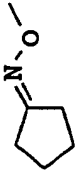
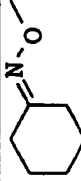
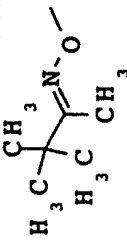
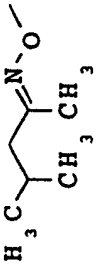
No.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	X ¹	X ²	X ³	X ⁴	X ⁵	物理数据 (m.p. [°C])
I-177	$-(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_2-$		Cl		F	F	H	F	H	油
I-178	$-(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_2-$		Cl		F	F	H	F	H	油
I-179	$-(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_2-$		Cl		F	F	H	F	H	油
I-180	$-(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_2-$		Cl		F	F	H	F	H	油
I-181	$-(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_2-$		Cl	$-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{C}_6\text{H}_5$	F	F	H	F	H	油
I-182	$-(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_2-$		Cl		F	F	H	F	H	油
I-183	$-(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_2-$		Cl		F	F	H	F	H	油

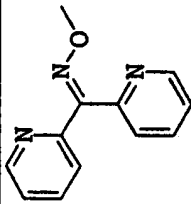
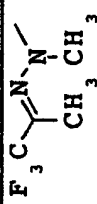
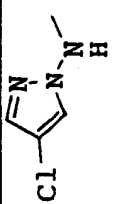
No.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	X ¹	X ²	X ³	X ⁴	X ⁵	物理数据 (m.p. [°C])
I-184	$-(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_2-$		Cl		F	F	H	F	H	油
I-185	$-(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_2-$		Cl	$-\text{C}(\text{NH}_2)=\text{N}-\text{OH}$	F	F	H	F	H	油
I-186	$-(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_2-$		Cl	$-\text{C}(\text{NH}_2)=\text{N}-\text{OCH}_3$	F	F	H	F	H	油
I-187	$-(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_2-$		Cl		F	F	H	F	H	油
I-188	$-(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_2-$		Cl	$-\text{CN}$	CH ₃	CH ₃	H	H	H	油
I-189	$-(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_2-$		Cl	$-\text{O}-\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	F	F	H	OCH ₃	H	油
I-190	$-(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_2-$		Cl		F	F	H	OCH ₃	H	油
I-191	$-(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_2-$		Cl		F	F	H	OCH ₃	H	油
I-192	$-(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_2-$		Cl	$-\text{CN}$	F	F	H	OCH ₃	H	油
I-193	$-(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_2-$		Cl	$-\text{CF}_3$	F	F	H	OCH ₃	H	油
I-194	$-(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_2-$		Cl	$-\text{O}-\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	Cl	F	H	H	H	109
I-195	$-(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_2-$		Cl		Cl	F	H	H	H	油
I-196	$-(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_2-$		Cl		Cl	F	H	H	H	油

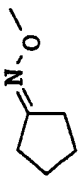
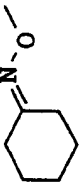
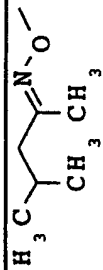
No.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	X ¹	X ²	X ³	X ⁴	X ⁵	物理数据 (m.p. [°C])
I-197	$-(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_2-$	$(\text{CH}_2)_2-$	Cl	$-\text{O}-\text{N}=\text{CH}(2,6-\text{Cl}_2-\text{C}_6\text{H}_3)$	Cl	F	H	H	H	126
I-198	$-(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_2-$	$(\text{CH}_2)_2-$	Cl	-OH	Cl	F	H	H	H	164-169
I-199	$-(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_2-$	$(\text{CH}_2)_2-$	Cl	$-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3$	Cl	F	H	H	H	油
I-200	$-(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_2-$	$(\text{CH}_2)_2-$	Cl	$-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	Cl	F	H	H	H	油
I-201	$-(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_2-$	$(\text{CH}_2)_2-$	Cl	$-\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$	Cl	F	H	H	H	107-109
I-202	$-(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_2-$	$(\text{CH}_2)_2-$	Cl	$-\text{N}(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2$	Cl	F	H	H	H	油
I-203	$-(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_2-$	$(\text{CH}_2)_2-$	Cl	$-\text{CH}_2\text{CH}_3$	Cl	F	H	H	H	油
I-204	$-(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_2-$	$(\text{CH}_2)_2-$	Cl	$-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	Cl	F	H	H	H	油
I-205	$-(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_2-$	$(\text{CH}_2)_2-$	Cl	$-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	Cl	F	H	H	H	油
I-206	$-(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_2-$	$(\text{CH}_2)_2-$	Cl	-CN	Cl	F	H	H	H	油
I-207	$-(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_2-$	$(\text{CH}_2)_2-$	Cl	$-\text{S}-\text{CH}_3$	F	H	H	H	H	油
I-208	$-(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_2-$	$(\text{CH}_2)_2-$	Cl	$-\text{O}-\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	F	H	H	CH ₃	H	油
I-209	$-(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_2-$	$(\text{CH}_2)_2-$	Cl		F	H	H	CH ₃	H	136
I-210	$-(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_2-$	$(\text{CH}_2)_2-$	Cl		F	H	H	CH ₃	H	油
I-211	$-(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_2-$	$(\text{CH}_2)_2-$	Cl	-CN	F	H	H	CH ₃	H	95-97
I-212	$-(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_2-$	$(\text{CH}_2)_2-$	OCH ₃	$-\text{O}-\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	F	H	H	CH ₃	H	油
I-213	$-(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_2-$	$(\text{CH}_2)_2-$	Cl	$-\text{O}-\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	F	H	H	CH ₃	H	油

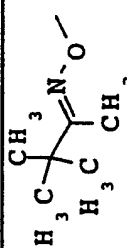
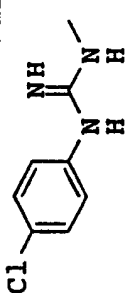
No.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	X ¹	X ²	X ³	X ⁴	X ⁵	物理数据 (m.p. [°C])
I-214	$-(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_2-$		Cl		F	H	H	CH ₃	H	油
I-215	$-(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_2-$		Cl	$-\text{O}-\text{N}=\text{CH}(2,6-\text{Cl}_2-\text{C}_6\text{H}_3)$	F	H	H	CH ₃	H	148
I-216	$-\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2-$		Cl	$-\text{S}-\text{CH}_3$	F	H	H	H	H	油
I-217	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃	Cl	$-\text{S}-\text{CH}_3$	F	H	H	H	H	油
I-218	CH(CH ₃) ₂	CH ₃	Cl	$-\text{CH}_3$	H	H	F	H	H	75-77
I-219	CH(CH ₃) ₂	H	Cl	$-\text{O}-\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CF}_3$	F	F	H	F	H	205-207
I-220	CH(CH ₃) ₂	H	Cl	$-\text{NH}-\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}_6\text{H}_5$	F	F	H	F	H	185-187
I-221	CH(CH ₃) ₂	H	Cl	$-\text{NH}-\text{N}=\text{C}(\text{CF}_3)-\text{C}_6\text{H}_5$	F	F	H	F	H	84-87
I-222	CH(CH ₃) ₂	H	Cl	$-\text{NH}-\text{N}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$	F	F	H	F	H	138-140
I-223	CH(CH ₃) ₂	H	Cl	$-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3$	F	F	H	F	H	油
I-224	CH(CH ₃) ₂	H	Cl	$-\text{O}-\text{CH}_3$	F	F	H	F	H	137-139
I-225	CH(CH ₃) ₂	H	Cl	$-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	F	F	H	F	H	油
I-226	CH(CH ₃) ₂	H	Cl	$-\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}_3$	F	F	H	F	H	油
I-227	CH(CH ₃) ₂	H	Cl	$-\text{S}-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2$	F	F	H	F	H	油
I-228	CH(CH ₃) ₂	H	Cl	$-\text{S}-\text{CH}_3$	F	F	H	F	H	112-116
I-229	CH(CH ₃) ₂	H	Cl	$-\text{S}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	F	F	H	F	H	油
I-230	CH(CH ₃) ₂	H	Cl	$-\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	F	F	H	F	H	95-98
I-231	CH(CH ₃) ₂	H	Cl	$-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	Cl	F	H	H	H	91-94
I-232	CH(CH ₃) ₂	H	Cl	$-\text{NHOCH}_3$	Cl	F	H	H	H	151-153

No.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	X ¹	X ²	X ³	X ⁴	X ⁵	物理数据 (m.p. [°C])
I-233	CH(CH ₃) ₂	H	Cl	-NH-C ₆ H ₅	Cl	F	H	H	H	油
I-234	CH(CH ₃) ₂	H	Cl		Cl	F	H	H	H	油
I-235	CH(CH ₃) ₂	H	Cl	-O-CH ₃	Cl	F	H	H	H	147-149
I-236	CH(CH ₃) ₂	H	Cl	-O-CH ₂ CH ₃	Cl	F	H	H	H	165-168
I-237	CH(CH ₃) ₂	H	Cl	-O-CH ₂ CH ₂ CH ₃	Cl	F	H	H	H	110-112
I-238	CH(CH ₃) ₂	H	Cl	-O-CH(CH ₃) ₂	Cl	F	H	H	H	125-127
I-239	CH(CH ₃) ₂	H	Cl	-O-C(CH ₃) ₃	Cl	F	H	H	H	118-121
I-240	CH(CH ₃) ₂	H	Cl	-O-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	Cl	F	H	H	H	98-100
I-241	CH(CH ₃) ₂	H	Cl	-O-CH(CH ₃)CH ₂ CH ₃	Cl	F	H	H	H	108-111
I-242	CH(CH ₃) ₂	H	Cl	-S-CH ₃	Cl	F	H	H	H	106-110
I-243	CH(CH ₃) ₂	H	Cl	-S-CH ₂ CH ₂ CH ₃	Cl	F	H	H	H	油
I-244	CH(CH ₃) ₂	H	Cl	-S-CH(CH ₃) ₂	Cl	F	H	H	H	111-113
I-245	CH(CH ₃) ₂	H	Cl	-S-C(CH ₃) ₃	Cl	F	H	H	H	94-96
I-246	CH(CH ₃) ₂	H	Cl	-S-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	Cl	F	H	H	H	油
I-247	CH(CH ₃) ₂	H	Cl	-S-CH(CH ₃)CH ₂ CH ₃	Cl	F	H	H	H	114-117
I-248	CH(CH ₃) ₂	H	Cl	-S-CH ₂ CH ₃	Cl	F	H	H	H	104-108
I-249	CH(CH ₃) ₂	H	Cl	-CN	Cl	F	H	H	H	186-188
I-250	CH(CH ₃) ₂	H	Cl	-S-CH ₃	F	H	H	H	H	油

No.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	X ¹	X ²	X ³	X ⁴	X ⁵	物理数据 (m.p. [°C])
I-251	CH ₂ CH=CH ₂	H	Cl	-S-CH ₃	F	H	H	H	H	124-126
I-252	CH ₂ -C ₆ H ₅	H	Cl	-S-CH ₃	F	H	H	H	H	135-137
I-253	(S)-CH(CF ₃)CH ₃	H	Cl	-O-N=CHCH ₃	F	F	H	F	H	139-141
I-254	(S)-CH(CF ₃)CH ₃	H	Cl	-O-N=C(CH ₃) ₂	F	F	H	F	H	157-159
I-255	(S)-CH(CF ₃)CH ₃	H	Cl		F	F	H	F	H	88-92
I-256	(S)-CH(CF ₃)CH ₃	H	Cl		F	F	H	F	H	176-179
I-257	(S)-CH(CF ₃)CH ₃	H	Cl	-ON=C(CH ₃)-OCH ₂ CH ₃	F	F	H	F	H	110-112
I-258	(S)-CH(CF ₃)CH ₃	H	Cl		F	F	H	F	H	350
I-259	(S)-CH(CF ₃)CH ₃	H	Cl		F	F	H	F	H	68-70
I-260	(S)-CH(CF ₃)CH ₃	H	Cl	-ON=CH-C ₆ H ₅	F	F	H	F	H	145-146
I-261	(S)-CH(CF ₃)CH ₃	H	Cl	-ON=C(CH ₃)C ₆ H ₅	F	F	H	F	H	151-155
I-262	(S)-CH(CF ₃)CH ₃	H	Cl	-O-N=CH(2,6-Cl ₂ -C ₆ H ₃)	F	F	H	F	H	87-90

NO.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	X ¹	X ²	X ³	X ⁴	X ⁵	物理数据 (m.p. [°C])
I-263	(S)-CH(CF ₃)CH ₃	H	Cl		F	F	H	F	H	84-86
I-264	(S)-CH(CF ₃)CH ₃	H	Cl		F	F	H	F	H	油
I-265	(S)-CH(CF ₃)CH ₃	H	Cl	-N(CH ₃)-N=C(CH ₃)-C ₆ H ₅	F	F	H	F	H	油
I-266	(S)-CH(CF ₃)CH ₃	H	Cl	-N(CH ₃)-N=CH-C ₆ H ₅	F	F	H	F	H	152-155
I-267	(S)-CH(CF ₃)CH ₃	H	Cl	-N(CH ₃)-N=C(CH ₃) ₂	F	F	H	F	H	205-208
I-268	(S)-CH(CF ₃)CH ₃	H	Cl	-NH-C(=NH)CH ₃	F	F	H	F	H	油
I-269	(S)-CH(CF ₃)CH ₃	H	Cl	-NH-NH-C ₆ H ₅	F	F	H	F	H	油
I-270	(S)-CH(CF ₃)CH ₃	H	Cl		F	F	H	F	H	132-134
I-271	(S)-CH(CF ₃)CH ₃	H	Cl	-N(CH ₃)-NH ₂	F	F	H	F	H	126-128
I-272	(S)-CH(CF ₃)CH ₃	H	Cl	-NH-NH-CH ₂ CF ₃	F	F	H	F	H	油
I-273	(S)-CH(CF ₃)CH ₃	H	Cl	-N ₃	F	F	H	F	H	152-154
I-274	(S)-CH(CF ₃)CH ₃	H	Cl	-OH	F	F	H	F	H	137-146
I-275	(S)-CH(CF ₃)CH ₃	H	Cl	-O-CH ₃	F	F	H	F	H	121-129
I-276	(S)-CH(CF ₃)CH ₃	H	Cl	-O-CH ₂ CH ₃	F	F	H	F	H	147-149

No.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	X ¹	X ²	X ³	X ⁴	X ⁵	物理数据 (m.p. [°C])
I-277	(S)-CH(CF ₃)CH ₃	H	Cl	-O-CH(CH ₃) ₂	F	F	H	F	H	159-161
I-278	(S)-CH(CF ₃)CH ₃	H	Cl	-O-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	F	F	H	F	H	116-117
I-279	(S)-CH(CF ₃)CH ₃	H	Cl	-O-CH(CH ₃)CH ₂ CH ₃	F	F	H	F	H	129-131
I-280	(S)-CH(CF ₃)CH ₃	H	Cl	-S-CH ₂ CH ₃	F	F	H	F	H	油
I-281	(S)-CH(CF ₃)CH ₃	H	Cl	-S-CH ₂ CH ₂ CH ₃	F	F	H	F	H	68-69
I-282	(S)-CH(CF ₃)CH ₃	H	Cl	-S-CH(CH ₃) ₂	F	F	H	F	H	73-76
I-283	(S)-CH(CF ₃)CH ₃	H	Cl	-S-C(CH ₃) ₃	F	F	H	F	H	油
I-284	(S)-CH(CF ₃)CH ₃	H	Cl	-S-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	F	F	H	F	H	油
I-285	(S)-CH(CF ₃)CH ₃	H	Cl	-S-CH(CH ₃)CH ₂ CH ₃	F	F	H	F	H	64-65
I-286	(S)-CH(CF ₃)CH ₃	H	Cl	-CH ₃	F	F	H	F	H	83-85
I-287	(S)-CH(CF ₃)CH ₃	H	Cl	-CN	F	F	H	F	H	134-136
I-288	(S)-CH(CF ₃)CH ₃	H	Cl	-CH ₃	Cl	F	H	H	H	87-90
I-289	(R/S)-CH(CF ₃)CH ₃	H	Cl	-O-N=C(CH ₃) ₂	F	F	H	F	H	82
I-290	(R/S)-CH(CF ₃)CH ₃	H	Cl		F	F	H	F	H	130
I-291	(R/S)-CH(CF ₃)CH ₃	H	Cl		F	F	H	F	H	69
I-292	(R/S)-CH(CF ₃)CH ₃	H	Cl	-ON=C(CH ₃)-OCH ₂ CH ₃	F	F	H	F	H	120
I-293	(R/S)-CH(CF ₃)CH ₃	H	Cl		F	F	H	F	H	87

No.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	X ¹	X ²	X ³	X ⁴	X ⁵	物理数据: (m.p. [°C])
I-294	(R/S)-CH(CF ₃)CH ₃	H	Cl		F	F	H	F	H	97
I-295	(R/S)-CH(CF ₃)CH ₃	H	Cl	-ON=CH-C ₆ H ₅	F	F	H	F	H	140
I-296	(R/S)-CH(CF ₃)CH ₃	H	Cl	-ON=C(CH ₃)-C ₆ H ₅	F	F	H	F	H	175
I-297	(R/S)-CH(CF ₃)CH ₃	H	Cl	-ON=CH-(2,6-Cl ₂ -C ₆ H ₃)	F	F	H	F	H	157
I-298	(R/S)-CH(CF ₃)CH ₃	H	Cl		F	F	H	F	H	油
I-299	(R/S)-CH(CF ₃)CH ₃	H	Cl	-N(CH ₃) ₂	F	F	H	F	H	108-112

R⁴基团经自由价与吡啶骨架连接。由于它们的C=C、C=N和N=N双键，基团R⁴可以E/Z异构体混合物存在。

对有害真菌的活性实施例

通过下列实验证实式 I 化合物的杀真菌活性:

单独或一起将各活性化合物制备成在 70 重量%环己酮、20 重量% Nekanil[®] LN(Lutensol[®] AP6, 具有乳化和分散作用的湿润剂, 基于乙氧基化烷基酚)和 10 重量% Wettol[®] EM(非离子乳化剂, 基于乙氧基化蓖麻油)的混合物中的 10%浓度乳液, 并用水稀释至所需浓度。

应用实施例 1—对小麦壳针孢页斑病(小麦壳针孢)的活性

将栽培品种为“Riband”的小麦秧苗的叶子用活性化合物的含水制剂喷雾至滴流点, 该含水制剂由含有 10%活性化合物、85%环己酮和 5%乳化剂的储备溶液制备。在将喷雾涂层干燥 24 小时后, 将这些秧苗用小麦壳针孢的孢子水悬浮液接种。该悬浮液每升含有 2.0×10^6 个孢子。然后将该试验植物置于温度为 18-22℃且相对大气湿度接近 100%的温室中。2 周后, 以整个叶面面积的侵染百分率目测病害发展程度。

在该试验中, 用 250ppm 表 I 中的活性化合物 1、12-15、18、19、21、24-26、30、32、33、54、55、60、61-65、86、160、223、224、226、228、235-239、248、254、264、265、269、270、271、272 和 275-278 处理的植物显示出最多 7%的侵染, 而未处理植物 90%被侵染。

应用实施例 2—对大麦网斑病(圆核腔菌(*Pyrenophora teres*))的活性

将栽培品种为“Igri”的大麦秧苗的叶子用活性化合物的含水制剂喷雾至滴流点, 该含水制剂由含有 10%活性化合物、85%环己酮和 5%乳化剂的储备溶液制备, 在将喷雾涂层干燥 24 小时后, 将这些秧苗用圆核腔菌 [*syn. Drechslera*]的孢子水悬浮液接种。然后将这些试验植物置于温度为 20-24℃且相对大气湿度为 95-100%的温室中。6 天后, 以整个叶面面积的侵染百分率目测病害发展程度。

在该试验中, 用 250ppm 表 I 中的活性化合物 1、55、60、64、73、88、130、134、160、163、165、168、171、185、186、254、255、265、267、

271、274、276、277、278 和 287 处理的植物显示出不超过 15% 的侵染，而未处理植物 100% 被侵染。

应用实施例 3—对由苍耳单丝壳(*Sphaerotheca fuliginea*)导致的黄瓜灰霉病的活性

将栽培品种为“Chinese Snake”的黄瓜秧苗的叶子在子叶阶段用活性化合物的含水制剂喷雾至滴流点，该含水制剂由含有10%活性化合物、85%环己酮和5%乳化剂的储备溶液制备。在将喷雾涂层干燥20小时后，将这些植物用黄瓜灰霉菌(苍耳单丝壳)的孢子水悬浮液接种。然后将这些植物置于温度为20-24℃且相对大气湿度为60-80%的温室中达7天。以子叶面积的侵染百分率目测灰霉病的发展程度。

在该试验中，用250ppm表I中的活性化合物86、88、100、121、130、141、160、163、168、171、185、186、189、206、220、249、253-261、265、266、271、273、275、276、287和299处理的植物显示出不超过10%的侵染，而未处理植物85%被侵染。