



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111087345 B

(45) 授权公告日 2024.10.15

(21) 申请号 201911382960.8

A01P 3/00 (2006.01)

(22) 申请日 2019.12.27

(56) 对比文件

(65) 同一申请的已公布的文献号

CH 508697 A, 1971.06.15

申请公布号 CN 111087345 A

CN 109232469 A, 2019.01.18

(43) 申请公布日 2020.05.01

审查员 郭晓赟

(73) 专利权人 华东理工大学

地址 200237 上海市徐汇区梅陇路130号

(72) 发明人 邵旭升 李忠 付稳 程家高

徐晓勇 须志平

(74) 专利代理机构 上海一平知识产权代理有限公司

31266

专利代理师 徐迅 马思敏

(51) Int. Cl.

C07D 231/14 (2006.01)

A01N 43/56 (2006.01)

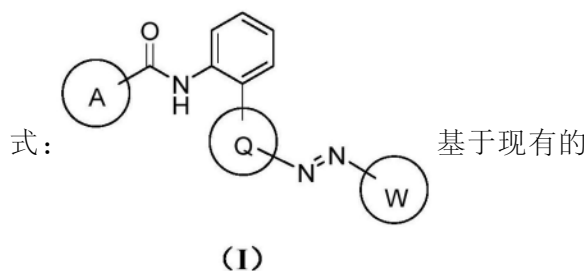
权利要求书18页 说明书39页

(54) 发明名称

偶氮苯类杂环酰胺衍生物及其制备方法和应用

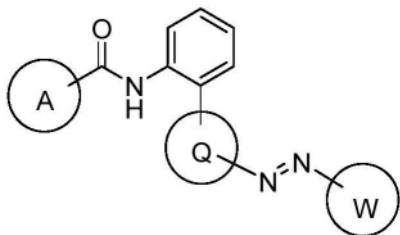
(57) 摘要

本发明涉及一种偶氮苯类杂环酰胺衍生物及其制备方法与应用,该类衍生物具有如下通



琥珀酸脱氢酶抑制剂类杀菌剂的结构,通过引入偶氮苯,合成了一种结构新颖的偶氮苯类杂环酰胺衍生物,该类衍生物具有显著的抑制植物病原菌活性。

1. 式 (I) 所示的化合物或其农药学上可接受的盐:



(I)

式中,

环A选自取代或未取代的吡唑环,其中,所述取代是指被选自下组中的一个或多个基团取代:卤素、羟基、硝基、氰基、 $C_1-C_6$ 烷基、 $C_1-C_6$ 卤代烷基;

环Q为取代或未取代的下组基团:苯基,其中,所述取代是指被选自下组中的一个或多个基团取代:氢、卤素、羟基、硝基、氰基、 $C_1-C_8$ 烷基、 $C_1-C_6$ 烷氧基、 $C_1-C_8$ 卤代烷基、 $C_1-C_6$ 卤代烷氧基;

环W为取代或未取代的下组基团:苯基或5-6元杂芳基,其中,所述取代是指被选自下组中的一个或多个基团取代:氢、卤素、羟基、硝基、氰基、 $C_1-C_8$ 烷基、 $C_2-C_6$ 烯基、 $C_2-C_6$ 炔基、 $C_1-C_6$ 烷氧基、 $C_1-C_8$ 卤代烷基、 $C_2-C_6$ 卤代烯基、 $C_2-C_6$ 卤代炔基、 $C_1-C_6$ 卤代烷氧基、 $C_3-C_8$ 环烷基、 $C_5-C_7$ 环烯基、3-8元杂环基、 $C_6-C_{10}$ 芳基、5-14元杂芳基;

其中,所述 $C_1-C_8$ 烷基、 $C_2-C_6$ 烯基、 $C_2-C_6$ 炔基、 $C_1-C_6$ 烷氧基、 $C_3-C_8$ 环烷基、 $C_5-C_7$ 环烯基、3-8元杂环基、 $C_6-C_{10}$ 芳基、5-14元杂芳基可进一步任选地被选自下组的一个或多个基团取代:卤素、羟基、硝基、氰基;

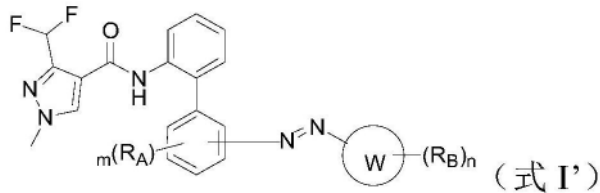
其中,所述杂环基包含1、2或3个选自N、O或S的杂原子。

2. 如权利要求1所述的化合物、或其农药学上可接受的盐,其特征在于,环A选自取代或未取代的吡唑基;其中,所述取代是指被选自下组的一个或多个基团取代:卤素、 $C_1-C_3$ 烷基、 $C_1-C_3$ 卤代烷基。

3. 如权利要求1所述的化合物或其农药学上可接受的盐,其特征在于,环Q选自取代的或未取代苯基;其中,所述取代是指被选自下组中的一个或多个基团取代:氢、卤素、羟基、硝基、氰基、 $C_1-C_8$ 烷基、 $C_1-C_6$ 烷氧基、 $C_1-C_8$ 卤代烷基、 $C_1-C_6$ 卤代烷氧基。

4. 如权利要求1所述的化合物或其农药学上可接受的盐,其特征在于,环W选自取代的或未取代的下组基团:苯基、吡唑基、吡啶基、嘧啶基、噻唑基、呋喃基、吡嗪基或噻吩基,其中,所述取代是指被选自下组中的一个或多个基团取代:氢、卤素、羟基、硝基、氰基、 $C_1-C_8$ 烷基、 $C_2-C_6$ 烯基、 $C_2-C_6$ 炔基、 $C_1-C_6$ 烷氧基、 $C_1-C_8$ 卤代烷基、 $C_2-C_6$ 卤代烯基、 $C_2-C_6$ 卤代炔基、 $C_1-C_6$ 卤代烷氧基、 $C_3-C_6$ 环烷基、 $C_5-C_7$ 环烯基、5-7元杂环基、 $C_6-C_{10}$ 芳基、8-14元杂芳基;其中,所述 $C_1-C_8$ 烷基、 $C_2-C_6$ 烯基、 $C_2-C_6$ 炔基、 $C_1-C_6$ 烷氧基、 $C_3-C_6$ 环烷基、 $C_5-C_7$ 环烯基、5-7元杂环基、 $C_6-C_{10}$ 芳基、8-14元杂芳基可进一步任选地被选自下组的一个或多个基团取代:卤素、羟基、硝基、氰基。

5. 如权利要求1所述的化合物或其农药学上可接受的盐,其特征在于,其具有式I'所示的结构:



式中,

环W为苯基或5-6元杂芳基,

各 $R_A$ 独立地选自下组:氢、卤素、羟基、硝基、氰基、 $C_1$ - $C_8$ 烷基、 $C_1$ - $C_6$ 烷氧基、 $C_1$ - $C_8$ 卤代烷基、 $C_1$ - $C_6$ 卤代烷氧基;

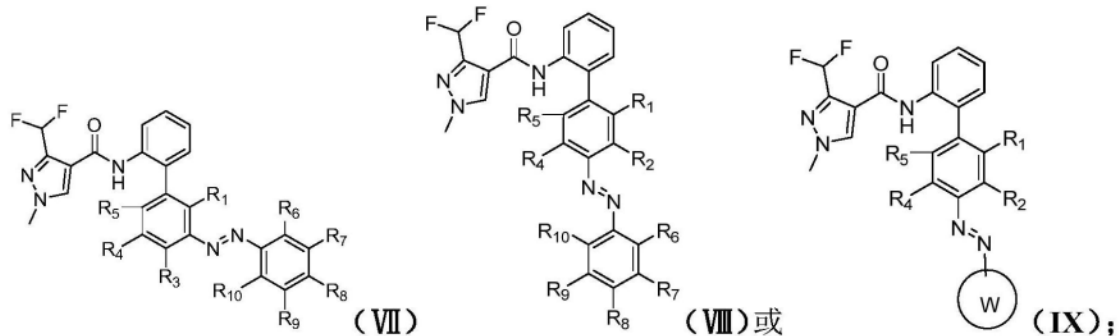
各 $R_B$ 独立地选自下组:氢、卤素、羟基、硝基、氰基、 $C_1$ - $C_8$ 烷基、 $C_2$ - $C_6$ 烯基、 $C_2$ - $C_6$ 炔基、 $C_1$ - $C_6$ 烷氧基、 $C_1$ - $C_8$ 卤代烷基、 $C_2$ - $C_6$ 卤代烯基、 $C_2$ - $C_6$ 卤代炔基、 $C_1$ - $C_6$ 卤代烷氧基、 $C_3$ - $C_6$ 环烷基、 $C_5$ - $C_7$ 环烯基、5-7元杂环基、 $C_6$ - $C_{10}$ 芳基、8-14元杂芳基;

其中,所述 $C_1$ - $C_8$ 烷基、 $C_2$ - $C_6$ 烯基、 $C_2$ - $C_6$ 炔基、 $C_1$ - $C_6$ 烷氧基、 $C_3$ - $C_6$ 环烷基、 $C_5$ - $C_7$ 环烯基、5-7元杂环基、 $C_6$ - $C_{10}$ 芳基、8-14元杂芳基可进一步任选地被选自下组的一个或多个基团取代:卤素、羟基、硝基、氰基;

m为1、2、3或4的整数;

n为1、2、3、4或5的整数。

6. 如权利要求1所述的化合物、其光学异构体、顺反异构体、或其农药学上可接受的盐,其特征在于,其具有式(VII)、式(VIII)或式(IX)所示的结构:



式中,

环W为5-6元杂芳基,

$R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 各自独立地选自下组:氢、卤素、羟基、硝基、氰基、 $C_1$ - $C_8$ 烷基、 $C_1$ - $C_6$ 烷氧基、 $C_1$ - $C_8$ 卤代烷基、 $C_1$ - $C_6$ 卤代烷氧基;

$R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$ 、 $R_9$ 、 $R_{10}$ 各自独立地选自下组:氢、卤素、羟基、硝基、氰基、 $C_1$ - $C_8$ 烷基、 $C_2$ - $C_6$ 烯基、 $C_2$ - $C_6$ 炔基、 $C_1$ - $C_6$ 烷氧基、 $C_1$ - $C_8$ 卤代烷基、 $C_2$ - $C_6$ 卤代烯基、 $C_2$ - $C_6$ 卤代炔基、 $C_1$ - $C_6$ 卤代烷氧基、 $C_3$ - $C_6$ 环烷基、 $C_5$ - $C_7$ 环烯基、5-7元杂环基、 $C_6$ - $C_{10}$ 芳基或8-14元杂芳基;

其中,所述 $C_1$ - $C_8$ 烷基、 $C_2$ - $C_6$ 烯基、 $C_2$ - $C_6$ 炔基、 $C_1$ - $C_6$ 烷氧基、 $C_3$ - $C_6$ 环烷基、 $C_5$ - $C_7$ 环烯基、5-7元杂环基、 $C_6$ - $C_{10}$ 芳基、8-14元杂芳基可进一步任选地被选自下组的一个或多个基团取代:卤素、羟基、硝基、氰基。

7. 如权利要求1所述的化合物或其农药学上可接受的盐,其特征在于,所述化合物选自下组:

通式										
	编号	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	R <sub>6</sub>	R <sub>7</sub>	R <sub>8</sub>	R <sub>9</sub>	R <sub>10</sub>
I-1	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H
I-2	F	H	H	H	H	H	H	H	H	H
I-3	Cl	H	H	H	H	H	H	H	H	H
I-4	H	F	F	H	H	H	H	H	H	H
I-5	H	Cl	Cl	H	H	H	H	H	H	H
I-6	H	H	H	H	F	F	F	F	F	F
I-7	F	H	H	H	F	F	F	F	F	F
I-8	Cl	H	H	H	F	F	F	F	F	F
I-9	H	F	F	H	F	F	F	F	F	F
I-10	H	Cl	Cl	H	F	F	F	F	F	F
I-11	H	H	H	H	Cl	Cl	Cl	Cl	Cl	Cl
I-12	F	H	H	H	Cl	Cl	Cl	Cl	Cl	Cl
I-13	Cl	H	H	H	Cl	Cl	Cl	Cl	Cl	Cl
I-14	H	F	F	H	Cl	Cl	Cl	Cl	Cl	Cl
I-15	H	Cl	Cl	H	Cl	Cl	Cl	Cl	Cl	Cl

I-16	H	H	H	H	F	H	H	H	H
I-17	F	H	H	H	F	H	H	H	H
I-18	Cl	H	H	H	F	H	H	H	H
I-19	H	F	F	H	F	H	H	H	H
I-20	H	Cl	Cl	H	F	H	H	H	H
I-21	H	H	H	H	Cl	H	H	H	H
I-22	F	H	H	H	Cl	H	H	H	H
I-23	Cl	H	H	H	Cl	H	H	H	H
I-24	H	F	F	H	Cl	H	H	H	H
I-25	H	Cl	Cl	H	Cl	H	H	H	H
I-26	H	H	H	H	Br	H	H	H	H
I-27	F	H	H	H	Br	H	H	H	H
I-28	Cl	H	H	H	Br	H	H	H	H
I-29	H	F	F	H	Br	H	H	H	H
I-30	H	Cl	Cl	H	Br	H	H	H	H
I-31	H	H	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H
I-32	F	H	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H
I-33	Cl	H	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H
I-34	H	F	F	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H
I-35	H	Cl	Cl	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H
I-36	H	H	H	H	CF <sub>3</sub>	H	H	H	H
I-37	F	H	H	H	CF <sub>3</sub>	H	H	H	H
I-38	Cl	H	H	H	CF <sub>3</sub>	H	H	H	H
I-39	H	F	F	H	CF <sub>3</sub>	H	H	H	H
I-40	H	Cl	Cl	H	CF <sub>3</sub>	H	H	H	H
I-41	H	H	H	H	CN	H	H	H	H
I-42	F	H	H	H	CN	H	H	H	H
I-43	Cl	H	H	H	CN	H	H	H	H
I-44	H	F	F	H	CN	H	H	H	H
I-45	H	Cl	Cl	H	CN	H	H	H	H
I-46	H	H	H	H	H	F	H	H	H
I-47	F	H	H	H	H	F	H	H	H
I-48	Cl	H	H	H	H	F	H	H	H
I-49	H	F	F	H	H	F	H	H	H
I-50	H	Cl	Cl	H	H	F	H	H	H
I-51	H	H	H	H	H	Cl	H	H	H
I-52	F	H	H	H	H	Cl	H	H	H
I-53	Cl	H	H	H	H	Cl	H	H	H
I-54	H	F	F	H	H	Cl	H	H	H

I-55	H	Cl	Cl	H	H	Cl	H	H	H
I-56	H	H	H	H	H	Br	H	H	H
I-57	F	H	H	H	H	Br	H	H	H
I-58	Cl	H	H	H	H	Br	H	H	H
I-59	H	F	F	H	H	Br	H	H	H
I-60	H	Cl	Cl	H	H	Br	H	H	H
I-61	H	H	H	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H
I-62	F	H	H	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H
I-63	Cl	H	H	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H
I-64	H	F	F	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H
I-65	H	Cl	Cl	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H
I-66	H	H	H	H	H	CF <sub>3</sub>	H	H	H
I-67	F	H	H	H	H	CF <sub>3</sub>	H	H	H
I-68	Cl	H	H	H	H	CF <sub>3</sub>	H	H	H
I-69	H	F	F	H	H	CF <sub>3</sub>	H	H	H
I-70	H	Cl	Cl	H	H	CF <sub>3</sub>	H	H	H
I-71	H	H	H	H	H	CN	H	H	H
I-72	F	H	H	H	H	CN	H	H	H
I-73	Cl	H	H	H	H	CN	H	H	H
I-74	H	F	F	H	H	CN	H	H	H
I-75	H	Cl	Cl	H	H	CN	H	H	H
I-76	H	H	H	H	H	H	F	H	H
I-77	F	H	H	H	H	H	F	H	H
I-78	Cl	H	H	H	H	H	F	H	H
I-79	H	F	F	H	H	H	F	H	H
I-80	H	Cl	Cl	H	H	H	F	H	H
I-81	H	H	H	H	H	H	Cl	H	H
I-82	F	H	H	H	H	H	Cl	H	H
I-83	Cl	H	H	H	H	H	Cl	H	H
I-84	H	F	F	H	H	H	Cl	H	H
I-85	H	Cl	Cl	H	H	H	Cl	H	H
I-86	H	H	H	H	H	H	Br	H	H
I-87	F	H	H	H	H	H	Br	H	H
I-88	Cl	H	H	H	H	H	Br	H	H
I-89	H	F	F	H	H	H	Br	H	H
I-90	H	Cl	Cl	H	H	H	Br	H	H
I-91	H	H	H	H	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H
I-92	F	H	H	H	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H
I-93	Cl	H	H	H	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H

I-94	H	F	F	H	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H
I-95	H	Cl	Cl	H	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H
I-96	H	H	H	H	H	H	CF <sub>3</sub>	H	H
I-97	F	H	H	H	H	H	CF <sub>3</sub>	H	H
I-98	Cl	H	H	H	H	H	CF <sub>3</sub>	H	H
I-99	H	F	F	H	H	H	CF <sub>3</sub>	H	H
I-100	H	Cl	Cl	H	H	H	CF <sub>3</sub>	H	H
I-101	H	H	H	H	H	H	CN	H	H
I-102	F	H	H	H	H	H	CN	H	H
I-103	Cl	H	H	H	H	H	CN	H	H
I-104	H	F	F	H	H	H	CN	H	H
I-105	H	Cl	Cl	H	H	H	CN	H	H
I-106	H	H	H	H	F	H	H	H	F
I-107	F	H	H	H	F	H	H	H	F
I-108	Cl	H	H	H	F	H	H	H	F
I-109	H	F	F	H	F	H	H	H	F
I-110	H	Cl	Cl	H	F	H	H	H	F
I-111	H	H	H	H	Cl	H	H	H	Cl
I-112	F	H	H	H	Cl	H	H	H	Cl
I-113	Cl	H	H	H	Cl	H	H	H	Cl
I-114	H	F	F	H	Cl	H	H	H	Cl
I-115	H	Cl	Cl	H	Cl	H	H	H	Cl
I-116	H	H	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	CH <sub>3</sub>
I-117	F	H	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	CH <sub>3</sub>
I-118	Cl	H	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	CH <sub>3</sub>
I-119	H	F	F	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	CH <sub>3</sub>
I-120	H	Cl	Cl	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	CH <sub>3</sub>
I-121	H	H	H	H	CF <sub>3</sub>	H	H	H	CF <sub>3</sub>
I-122	F	H	H	H	CF <sub>3</sub>	H	H	H	CF <sub>3</sub>
I-123	Cl	H	H	H	CF <sub>3</sub>	H	H	H	CF <sub>3</sub>
I-124	H	F	F	H	CF <sub>3</sub>	H	H	H	CF <sub>3</sub>
I-125	H	Cl	Cl	H	CF <sub>3</sub>	H	H	H	CF <sub>3</sub>
I-126	H	H	H	H	CN	H	H	H	CN
I-127	F	H	H	H	CN	H	H	H	CN
I-128	Cl	H	H	H	CN	H	H	H	CN
I-129	H	F	F	H	CN	H	H	H	CN
I-130	H	Cl	Cl	H	CN	H	H	H	CN
I-131	H	H	H	H	H	F	F	H	H
I-132	F	H	H	H	H	F	F	H	H

I-133	Cl	H	H	H	H	F	F	H	H
I-134	H	F	F	H	H	F	F	H	H
I-135	H	Cl	Cl	H	H	F	F	H	H
I-136	H	H	H	H	H	Cl	Cl	H	H
I-137	F	H	H	H	H	Cl	Cl	H	H
I-138	Cl	H	H	H	H	Cl	Cl	H	H
I-139	H	F	F	H	H	Cl	Cl	H	H
I-140	H	Cl	Cl	H	H	Cl	Cl	H	H
I-141	H	H	H	H	H	F	F	F	H
I-142	F	H	H	H	H	F	F	F	H
I-143	Cl	H	H	H	H	F	F	F	H
I-144	H	F	F	H	H	F	F	F	H
I-145	H	Cl	Cl	H	H	F	F	F	H
I-146	H	H	H	H	H	Cl	Cl	Cl	H
I-147	F	H	H	H	H	Cl	Cl	Cl	H
I-148	Cl	H	H	H	H	Cl	Cl	Cl	H
I-149	H	F	F	H	H	Cl	Cl	Cl	H
I-150	H	Cl	Cl	H	H	Cl	Cl	Cl	H

通式									
编号	R <sub>1</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	R <sub>6</sub>	R <sub>7</sub>	R <sub>8</sub>	R <sub>9</sub>	R <sub>10</sub>
I-1	H	H	H	H	H	H	H	H	H
I-2	F	F	H	H	H	H	H	H	H
I-3	Cl	Cl	H	H	H	H	H	H	H
I-4	H	F	F	H	H	H	H	H	H
I-5	H	Cl	Cl	H	H	H	H	H	H
I-6	H	H	H	H	F	F	F	F	F
I-7	F	F	H	H	F	F	F	F	F
I-8	Cl	Cl	H	H	F	F	F	F	F
I-9	H	F	F	H	F	F	F	F	F
I-10	H	Cl	Cl	H	F	F	F	F	F
I-11	H	H	H	H	Cl	Cl	Cl	Cl	Cl



I-12	F	F	H	H	Cl	Cl	Cl	Cl	Cl
I-13	Cl	Cl	H	H	Cl	Cl	Cl	Cl	Cl
I-14	H	F	F	H	Cl	Cl	Cl	Cl	Cl
I-15	H	Cl	Cl	H	Cl	Cl	Cl	Cl	Cl
I-16	H	H	H	H	F	H	H	H	H
I-17	F	F	H	H	F	H	H	H	H
I-18	Cl	Cl	H	H	F	H	H	H	H
I-19	H	F	F	H	F	H	H	H	H
I-20	H	Cl	Cl	H	F	H	H	H	H
I-21	H	H	H	H	Cl	H	H	H	H
I-22	F	F	H	H	Cl	H	H	H	H
I-23	Cl	Cl	H	H	Cl	H	H	H	H
I-24	H	F	F	H	Cl	H	H	H	H
I-25	H	Cl	Cl	H	Cl	H	H	H	H
I-26	H	H	H	H	Br	H	H	H	H
I-27	F	F	H	H	Br	H	H	H	H
I-28	Cl	Cl	H	H	Br	H	H	H	H
I-29	H	F	F	H	Br	H	H	H	H
I-30	H	Cl	Cl	H	Br	H	H	H	H
I-31	H	H	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H
I-32	F	F	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H
I-33	Cl	Cl	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H
I-34	H	F	F	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H
I-35	H	Cl	Cl	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H
I-36	H	H	H	H	CF <sub>3</sub>	H	H	H	H
I-37	F	F	H	H	CF <sub>3</sub>	H	H	H	H
I-38	Cl	Cl	H	H	CF <sub>3</sub>	H	H	H	H
I-39	H	F	F	H	CF <sub>3</sub>	H	H	H	H
I-40	H	Cl	Cl	H	CF <sub>3</sub>	H	H	H	H
I-41	H	H	H	H	CN	H	H	H	H
I-42	F	F	H	H	CN	H	H	H	H
I-43	Cl	Cl	H	H	CN	H	H	H	H
I-44	H	F	F	H	CN	H	H	H	H
I-45	H	Cl	Cl	H	CN	H	H	H	H
I-46	H	H	H	H	H	F	H	H	H
I-47	F	F	H	H	H	F	H	H	H
I-48	Cl	Cl	H	H	H	F	H	H	H
I-49	H	F	F	H	H	F	H	H	H
I-50	H	Cl	Cl	H	H	F	H	H	H

I-51	H	H	H	H	H	Cl	H	H	H
I-52	F	F	H	H	H	Cl	H	H	H
I-53	Cl	Cl	H	H	H	Cl	H	H	H
I-54	H	F	F	H	H	Cl	H	H	H
I-55	H	Cl	Cl	H	H	Cl	H	H	H
I-56	H	H	H	H	H	Br	H	H	H
I-57	F	F	H	H	H	Br	H	H	H
I-58	Cl	Cl	H	H	H	Br	H	H	H
I-59	H	F	F	H	H	Br	H	H	H
I-60	H	Cl	Cl	H	H	Br	H	H	H
I-61	H	H	H	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H
I-62	F	F	H	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H
I-63	Cl	Cl	H	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H
I-64	H	F	F	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H
I-65	H	Cl	Cl	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H
I-66	H	H	H	H	H	CF <sub>3</sub>	H	H	H
I-67	F	F	H	H	H	CF <sub>3</sub>	H	H	H
I-68	Cl	Cl	H	H	H	CF <sub>3</sub>	H	H	H
I-69	H	F	F	H	H	CF <sub>3</sub>	H	H	H
I-70	H	Cl	Cl	H	H	CF <sub>3</sub>	H	H	H
I-71	H	H	H	H	H	CN	H	H	H
I-72	F	F	H	H	H	CN	H	H	H
I-73	Cl	Cl	H	H	H	CN	H	H	H
I-74	H	F	F	H	H	CN	H	H	H
I-75	H	Cl	Cl	H	H	CN	H	H	H
I-76	H	H	H	H	H	H	F	H	H
I-77	F	F	H	H	H	H	F	H	H
I-78	Cl	Cl	H	H	H	H	F	H	H
I-79	H	F	F	H	H	H	F	H	H
I-80	H	Cl	Cl	H	H	H	F	H	H
I-81	H	H	H	H	H	H	Cl	H	H
I-82	F	F	H	H	H	H	Cl	H	H
I-83	Cl	Cl	H	H	H	H	Cl	H	H
I-84	H	F	F	H	H	H	Cl	H	H
I-85	H	Cl	Cl	H	H	H	Cl	H	H
I-86	H	H	H	H	H	H	Br	H	H
I-87	F	F	H	H	H	H	Br	H	H
I-88	Cl	Cl	H	H	H	H	Br	H	H
I-89	H	F	F	H	H	H	Br	H	H

I-90	H	Cl	Cl	H	H	H	Br	H	H
I-91	H	H	H	H	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H
I-92	F	F	H	H	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H
I-93	Cl	Cl	H	H	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H
I-94	H	F	F	H	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H
I-95	H	Cl	Cl	H	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H
I-96	H	H	H	H	H	H	CF <sub>3</sub>	H	H
I-97	F	F	H	H	H	H	CF <sub>3</sub>	H	H
I-98	Cl	Cl	H	H	H	H	CF <sub>3</sub>	H	H
I-99	H	F	F	H	H	H	CF <sub>3</sub>	H	H
I-100	H	Cl	Cl	H	H	H	CF <sub>3</sub>	H	H
I-101	H	H	H	H	H	H	CN	H	H
I-102	F	F	H	H	H	H	CN	H	H
I-103	Cl	Cl	H	H	H	H	CN	H	H
I-104	H	F	F	H	H	H	CN	H	H
I-105	H	Cl	Cl	H	H	H	CN	H	H
I-106	H	H	H	H	F	H	H	H	F
I-107	F	F	H	H	F	H	H	H	F
I-108	Cl	Cl	H	H	F	H	H	H	F
I-109	H	F	F	H	F	H	H	H	F
I-110	H	Cl	Cl	H	F	H	H	H	F
I-111	H	H	H	H	Cl	H	H	H	Cl
I-112	F	F	H	H	Cl	H	H	H	Cl
I-113	Cl	Cl	H	H	Cl	H	H	H	Cl
I-114	H	F	F	H	Cl	H	H	H	Cl
I-115	H	Cl	Cl	H	Cl	H	H	H	Cl
I-116	H	H	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	CH <sub>3</sub>
I-117	F	F	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	CH <sub>3</sub>
I-118	Cl	Cl	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	CH <sub>3</sub>
I-119	H	F	F	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	CH <sub>3</sub>
I-120	H	Cl	Cl	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	CH <sub>3</sub>
I-121	H	H	H	H	CF <sub>3</sub>	H	H	H	CF <sub>3</sub>
I-122	F	F	H	H	CF <sub>3</sub>	H	H	H	CF <sub>3</sub>
I-123	Cl	Cl	H	H	CF <sub>3</sub>	H	H	H	CF <sub>3</sub>
I-124	H	F	F	H	CF <sub>3</sub>	H	H	H	CF <sub>3</sub>
I-125	H	Cl	Cl	H	CF <sub>3</sub>	H	H	H	CF <sub>3</sub>
I-126	H	H	H	H	CN	H	H	H	CN
I-127	F	F	H	H	CN	H	H	H	CN
I-128	Cl	Cl	H	H	CN	H	H	H	CN

I-129	H	F	F	H	CN	H	H	H	CN
I-130	H	Cl	Cl	H	CN	H	H	H	CN
I-131	H	H	H	H	H	F	F	H	H
I-132	F	F	H	H	H	F	F	H	H
I-133	Cl	Cl	H	H	H	F	F	H	H
I-134	H	F	F	H	H	F	F	H	H
I-135	H	Cl	Cl	H	H	F	F	H	H
I-136	H	H	H	H	H	Cl	Cl	H	H
I-137	F	F	H	H	H	Cl	Cl	H	H
I-138	Cl	Cl	H	H	H	Cl	Cl	H	H
I-139	H	F	F	H	H	Cl	Cl	H	H
I-140	H	Cl	Cl	H	H	Cl	Cl	H	H
I-141	H	H	H	H	H	F	F	F	H
I-142	F	F	H	H	H	F	F	F	H
I-143	Cl	Cl	H	H	H	F	F	F	H
I-144	H	F	F	H	H	F	F	F	H
I-145	H	Cl	Cl	H	H	F	F	F	H
I-146	H	H	H	H	H	Cl	Cl	Cl	H
I-147	F	F	H	H	H	Cl	Cl	Cl	H
I-148	Cl	Cl	H	H	H	Cl	Cl	Cl	H
I-149	H	F	F	H	H	Cl	Cl	Cl	H
I-150	H	Cl	Cl	H	H	Cl	Cl	Cl	H

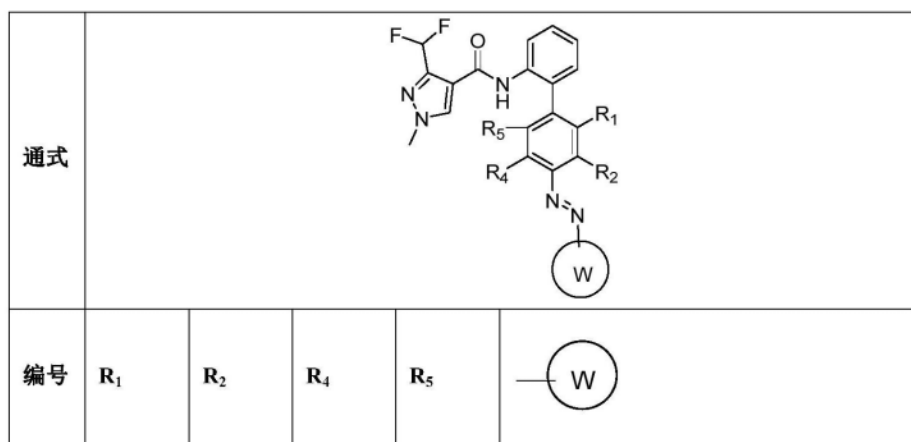
通式									
编号	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	R <sub>6</sub>	R <sub>7</sub>	R <sub>8</sub>	R <sub>9</sub>	R <sub>10</sub>
I-1	H	H	H	H	H	H	H	H	H
I-2	H	F	H	H	H	H	H	H	H
I-3	H	Cl	H	H	H	H	H	H	H
I-4	H	F	F	H	H	H	H	H	H
I-5	H	Cl	Cl	H	H	H	H	H	H
I-6	H	H	H	H	F	F	F	F	F

I-7	H	F	H	H	F	F	F	F	F
I-8	H	Cl	H	H	F	F	F	F	F
I-9	H	F	F	H	F	F	F	F	F
I-10	H	Cl	Cl	H	F	F	F	F	F
I-11	H	H	H	H	Cl	Cl	Cl	Cl	Cl
I-12	H	F	H	H	Cl	Cl	Cl	Cl	Cl
I-13	H	Cl	H	H	Cl	Cl	Cl	Cl	Cl
I-14	H	F	F	H	Cl	Cl	Cl	Cl	Cl
I-15	H	Cl	Cl	H	Cl	Cl	Cl	Cl	Cl
I-16	H	H	H	H	F	H	H	H	H
I-17	H	F	H	H	F	H	H	H	H
I-18	H	Cl	H	H	F	H	H	H	H
I-19	H	F	F	H	F	H	H	H	H
I-20	H	Cl	Cl	H	F	H	H	H	H
I-21	H	H	H	H	Cl	H	H	H	H
I-22	H	F	H	H	Cl	H	H	H	H
I-23	H	Cl	H	H	Cl	H	H	H	H
I-24	H	F	F	H	Cl	H	H	H	H
I-25	H	Cl	Cl	H	Cl	H	H	H	H
I-26	H	H	H	H	Br	H	H	H	H
I-27	H	F	H	H	Br	H	H	H	H
I-28	H	Cl	H	H	Br	H	H	H	H
I-29	H	F	F	H	Br	H	H	H	H
I-30	H	Cl	Cl	H	Br	H	H	H	H
I-31	H	H	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H
I-32	H	F	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H
I-33	H	Cl	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H
I-34	H	F	F	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H
I-35	H	Cl	Cl	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H
I-36	H	H	H	H	CF <sub>3</sub>	H	H	H	H
I-37	H	F	H	H	CF <sub>3</sub>	H	H	H	H
I-38	H	Cl	H	H	CF <sub>3</sub>	H	H	H	H
I-39	H	F	F	H	CF <sub>3</sub>	H	H	H	H
I-40	H	Cl	Cl	H	CF <sub>3</sub>	H	H	H	H
I-41	H	H	H	H	CN	H	H	H	H
I-42	H	F	H	H	CN	H	H	H	H
I-43	H	Cl	H	H	CN	H	H	H	H
I-44	H	F	F	H	CN	H	H	H	H
I-45	H	Cl	Cl	H	CN	H	H	H	H

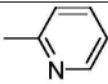
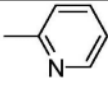
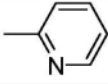
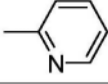
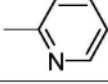
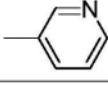
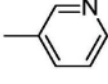
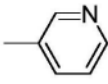
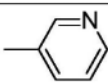
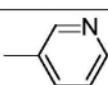
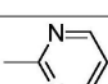
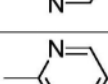
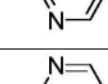
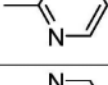
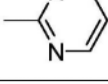
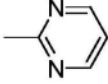
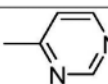
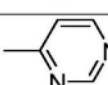
I-46	H	H	H	H	H	F	H	H	H
I-47	H	F	H	H	H	F	H	H	H
I-48	H	Cl	H	H	H	F	H	H	H
I-49	H	F	F	H	H	F	H	H	H
I-50	H	Cl	Cl	H	H	F	H	H	H
I-51	H	H	H	H	H	Cl	H	H	H
I-52	H	F	H	H	H	Cl	H	H	H
I-53	H	Cl	H	H	H	Cl	H	H	H
I-54	H	F	F	H	H	Cl	H	H	H
I-55	H	Cl	Cl	H	H	Cl	H	H	H
I-56	H	H	H	H	H	Br	H	H	H
I-57	H	F	H	H	H	Br	H	H	H
I-58	H	Cl	H	H	H	Br	H	H	H
I-59	H	F	F	H	H	Br	H	H	H
I-60	H	Cl	Cl	H	H	Br	H	H	H
I-61	H	H	H	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H
I-62	H	F	H	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H
I-63	H	Cl	H	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H
I-64	H	F	F	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H
I-65	H	Cl	Cl	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H
I-66	H	H	H	H	H	CF <sub>3</sub>	H	H	H
I-67	H	F	H	H	H	CF <sub>3</sub>	H	H	H
I-68	H	Cl	H	H	H	CF <sub>3</sub>	H	H	H
I-69	H	F	F	H	H	CF <sub>3</sub>	H	H	H
I-70	H	Cl	Cl	H	H	CF <sub>3</sub>	H	H	H
I-71	H	H	H	H	H	CN	H	H	H
I-72	H	F	H	H	H	CN	H	H	H
I-73	H	Cl	H	H	H	CN	H	H	H
I-74	H	F	F	H	H	CN	H	H	H
I-75	H	Cl	Cl	H	H	CN	H	H	H
I-76	H	H	H	H	H	H	F	H	H
I-77	H	F	H	H	H	H	F	H	H
I-78	H	Cl	H	H	H	H	F	H	H
I-79	H	F	F	H	H	H	F	H	H
I-80	H	Cl	Cl	H	H	H	F	H	H
I-81	H	H	H	H	H	H	Cl	H	H
I-82	H	F	H	H	H	H	Cl	H	H
I-83	H	Cl	H	H	H	H	Cl	H	H
I-84	H	F	F	H	H	H	Cl	H	H

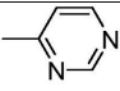
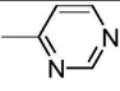
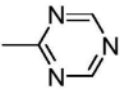
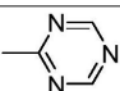
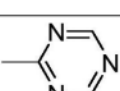
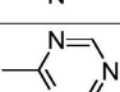
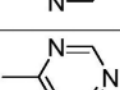
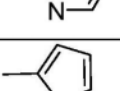
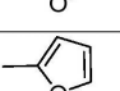
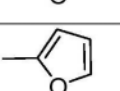
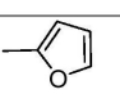
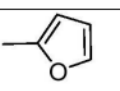
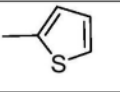
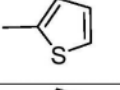
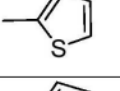
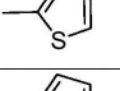
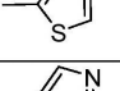
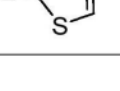
I-85	H	Cl	Cl	H	H	H	Cl	H	H
I-86	H	H	H	H	H	H	Br	H	H
I-87	H	F	H	H	H	H	Br	H	H
I-88	H	Cl	H	H	H	H	Br	H	H
I-89	H	F	F	H	H	H	Br	H	H
I-90	H	Cl	Cl	H	H	H	Br	H	H
I-91	H	H	H	H	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H
I-92	H	F	H	H	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H
I-93	H	Cl	H	H	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H
I-94	H	F	F	H	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H
I-95	H	Cl	Cl	H	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H
I-96	H	H	H	H	H	H	CF <sub>3</sub>	H	H
I-97	H	F	H	H	H	H	CF <sub>3</sub>	H	H
I-98	H	Cl	H	H	H	H	CF <sub>3</sub>	H	H
I-99	H	F	F	H	H	H	CF <sub>3</sub>	H	H
I-100	H	Cl	Cl	H	H	H	CF <sub>3</sub>	H	H
I-101	H	H	H	H	H	H	CN	H	H
I-102	H	F	H	H	H	H	CN	H	H
I-103	H	Cl	H	H	H	H	CN	H	H
I-104	H	F	F	H	H	H	CN	H	H
I-105	H	Cl	Cl	H	H	H	CN	H	H
I-106	H	H	H	H	F	H	H	H	F
I-107	H	F	H	H	F	H	H	H	F
I-108	H	Cl	H	H	F	H	H	H	F
I-109	H	F	F	H	F	H	H	H	F
I-110	H	Cl	Cl	H	F	H	H	H	F
I-111	H	H	H	H	Cl	H	H	H	Cl
I-112	H	F	H	H	Cl	H	H	H	Cl
I-113	H	Cl	H	H	Cl	H	H	H	Cl
I-114	H	F	F	H	Cl	H	H	H	Cl
I-115	H	Cl	Cl	H	Cl	H	H	H	Cl
I-116	H	H	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	CH <sub>3</sub>
I-117	H	F	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	CH <sub>3</sub>
I-118	H	Cl	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	CH <sub>3</sub>
I-119	H	F	F	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	CH <sub>3</sub>
I-120	H	Cl	Cl	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	CH <sub>3</sub>
I-121	H	H	H	H	CF <sub>3</sub>	H	H	H	CF <sub>3</sub>
I-122	H	F	H	H	CF <sub>3</sub>	H	H	H	CF <sub>3</sub>
I-123	H	Cl	H	H	CF <sub>3</sub>	H	H	H	CF <sub>3</sub>

I-124	H	F	F	H	CF <sub>3</sub>	H	H	H	CF <sub>3</sub>
I-125	H	Cl	Cl	H	CF <sub>3</sub>	H	H	H	CF <sub>3</sub>
I-126	H	H	H	H	CN	H	H	H	CN
I-127	H	F	H	H	CN	H	H	H	CN
I-128	H	Cl	H	H	CN	H	H	H	CN
I-129	H	F	F	H	CN	H	H	H	CN
I-130	H	Cl	Cl	H	CN	H	H	H	CN
I-131	H	H	H	H	H	F	F	H	H
I-132	H	F	H	H	H	F	F	H	H
I-133	H	Cl	H	H	H	F	F	H	H
I-134	H	F	F	H	H	F	F	H	H
I-135	H	Cl	Cl	H	H	F	F	H	H
I-136	H	H	H	H	H	Cl	Cl	H	H
I-137	H	F	H	H	H	Cl	Cl	H	H
I-138	H	Cl	H	H	H	Cl	Cl	H	H
I-139	H	F	F	H	H	Cl	Cl	H	H
I-140	H	Cl	Cl	H	H	Cl	Cl	H	H
I-141	H	H	H	H	H	F	F	F	H
I-142	H	F	H	H	H	F	F	F	H
I-143	H	Cl	H	H	H	F	F	F	H
I-144	H	F	F	H	H	F	F	F	H
I-145	H	Cl	Cl	H	H	F	F	F	H
I-146	H	H	H	H	H	Cl	Cl	Cl	H
I-147	H	F	H	H	H	Cl	Cl	Cl	H
I-148	H	Cl	H	H	H	Cl	Cl	Cl	H
I-149	H	F	F	H	H	Cl	Cl	Cl	H
I-150	H	Cl	Cl	H	H	Cl	Cl	Cl	H





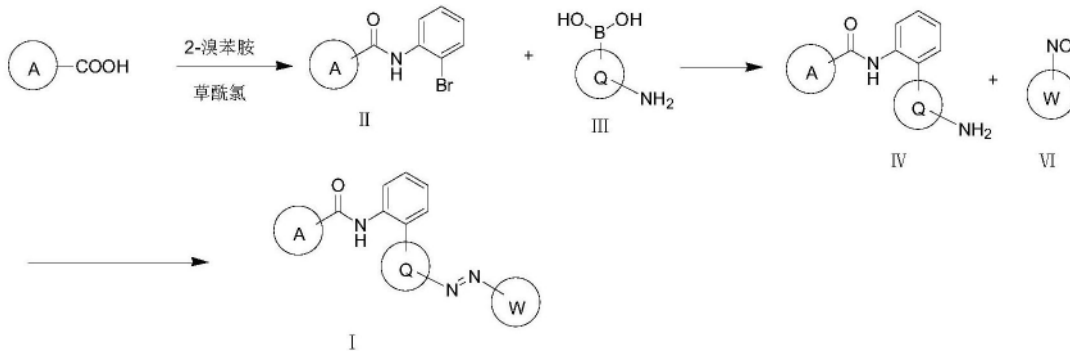
I-1	H	H	H	H	
I-2	H	F	H	H	
I-3	H	Cl	H	H	
I-4	H	F	F	H	
I-5	H	Cl	Cl	H	
I-6	H	H	H	H	
I-7	H	F	H	H	
I-8	H	Cl	H	H	
I-9	H	F	F	H	
I-10	H	Cl	Cl	H	
I-11	H	H	H	H	
I-12	H	F	H	H	
I-13	H	Cl	H	H	
I-14	H	F	F	H	
I-15	H	Cl	Cl	H	
I-16	H	H	H	H	
I-17	H	F	H	H	
I-18	H	Cl	H	H	

I-19	H	F	F	H	
I-20	H	Cl	Cl	H	
I-21	H	H	H	H	
I-22	H	F	H	H	
I-23	H	Cl	H	H	
I-24	H	F	F	H	
I-25	H	Cl	Cl	H	
I-26	H	H	H	H	
I-27	H	F	H	H	
I-28	H	Cl	H	H	
I-29	H	F	F	H	
I-30	H	Cl	Cl	H	
I-31	H	H	H	H	
I-32	H	F	H	H	
I-33	H	Cl	H	H	
I-34	H	F	F	H	
I-35	H	Cl	Cl	H	
I-36	H	H	H	H	

I-37	H	F	H	H	
I-38	H	Cl	H	H	
I-39	H	F	F	H	
I-40	H	Cl	Cl	H	

8. 权利要求1所述式(I)化合物的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

方法一

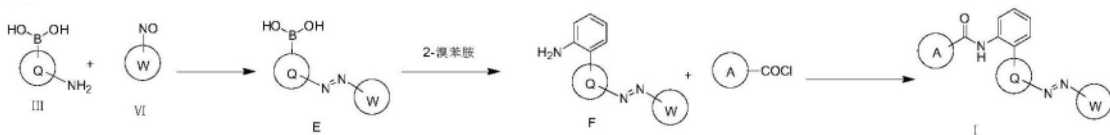


(i) 在惰性溶剂中,  $\text{A}-\text{COOH}$  与草酰氯反应后,与2-溴苯胺反应,得到化合物 II;

(ii) 在惰性溶剂中,催化剂作用下,化合物 II 与化合物 III 反应,得到化合物 IV;

(iii) 在惰性溶剂中,化合物 IV 和化合物 VI 反应,得到化合物 I;

方法二



(i') 在惰性溶剂中,化合物 III 和化合物 VI 反应,得到化合物 E;

(ii') 在惰性溶剂中,催化剂作用下,化合物 E 与 2-溴苯胺反应,得到化合物 F;

(iii') 在惰性溶剂中,化合物 F 和化合物  $\text{A}-\text{COCl}$  反应,得到化合物 I;

式中,

A、Q、W 的定义如权利要求 1 所述。

9. 一种农用组合物,其特征在于,所述组合物包含:

(a) 0.001 重量% - 99.99 重量% 的权利要求 1-7 中任一项所述的化合物、或农药学上可接受的盐,或者它们的组合;和

(b) 农药学上可接受的载体和/或赋形剂。

10. 权利要求 1-7 中任一项所述的化合物、或农药学上可接受的盐或权利要求 9 所述的农用组合物的用途,其特征在于,用于防治农业植物病害,或用于制备防治农业植物病害的杀菌剂。

## 偶氮苯类杂环酰胺衍生物及其制备方法和应用

## 技术领域

[0001] 本发明涉及一种偶氮苯类杂环酰胺衍生物及其制备方法和应用。

## 背景技术

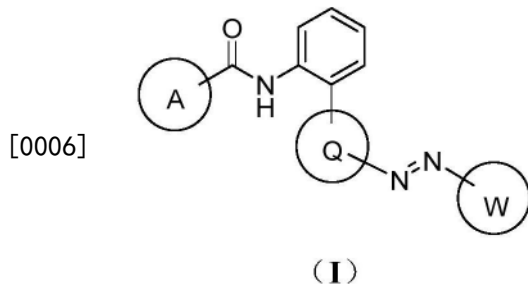
[0002] 吡唑酰胺类杀菌剂通过作用于线粒体呼吸链复合体(II)中的琥珀酸脱氢酶而抑制真菌病原菌的活性,进而抑制真菌病原菌孢子的萌发,芽管和菌丝体的生长。据FRAC等报道,该类杀菌剂具有中高抗性风险,并且对水生生物有害。

[0003] 因此,解决吡唑酰胺类琥珀酸脱氢酶抑制剂类杀菌剂的抗性、水生生物毒性等问题,使其应用于杀菌剂成为本发明需要解决的技术问题。

## 发明内容

[0004] 本发明的目的是通过将偶氮苯引入到吡唑酰胺结构中并进行合理分子设计,从而得到一种高效、低毒和环境相容性好结构新颖的偶氮苯类杂环酰胺衍生物。经测试,该类衍生物具有显著的抑制植物病原菌活性。

[0005] 本发明的第一方面,提供一种式(I)所示的化合物、其光学异构体、顺反异构体、或其农药学上可接受的盐:



[0007] 式中,

[0008] 环A选自取代或未取代的下组基团:5-6元杂环基或5-6元杂芳基,其中,所述取代是指被选自下组中的一个或多个基团取代:卤素、羟基、硝基、氰基、 $C_1-C_6$ 烷基、 $C_1-C_6$ 卤代烷基;

[0009] 环Q为取代或未取代的下组基团:苯基、5-6元杂环基或5-6元杂芳基,其中,所述取代是指被选自下组中的一个或多个基团取代:氢、卤素、羟基、硝基、氰基、 $C_1-C_8$ 烷基、 $C_1-C_6$ 烷氧基、 $C_1-C_8$ 卤代烷基、 $C_1-C_6$ 卤代烷氧基;

[0010] 环W为取代或未取代的下组基团:苯基或5-6元杂环基或5-6元杂芳基,其中,所述取代是指被选自下组中的一个或多个基团取代:氢、卤素、羟基、硝基、氰基、 $C_1-C_8$ 烷基、 $C_2-C_6$ 烯基、 $C_2-C_6$ 炔基、 $C_1-C_6$ 烷氧基、 $C_1-C_8$ 卤代烷基、 $C_2-C_6$ 卤代烯基、 $C_2-C_6$ 卤代炔基、 $C_1-C_6$ 卤代烷氧基、 $C_3-C_8$ 环烷基、 $C_5-C_7$ 环烯基、3-8元杂环基、 $C_6-C_{10}$ 芳基、5-14元杂芳基;

[0011] 其中,所述 $C_1-C_8$ 烷基、 $C_2-C_6$ 烯基、 $C_2-C_6$ 炔基、 $C_1-C_6$ 烷氧基、 $C_3-C_8$ 环烷基、 $C_5-C_7$ 环烯基、3-8元杂环基、 $C_6-C_{10}$ 芳基、5-14元杂芳基可进一步任选地被选自下组的一个或多个基团取代:卤素、羟基、硝基、氰基;

[0012] 其中,所述杂环基包含1、2或3个选自N、O或S的杂原子。

[0013] 在另一优选例中,环A选自取代或未取代的下组基团:5-6元杂环基或5-6元杂芳基,其中,所述取代是指被选自下组中的一个或多个基团取代:卤素、 $C_1-C_3$ 烷基、 $C_1-C_3$ 卤代烷基。

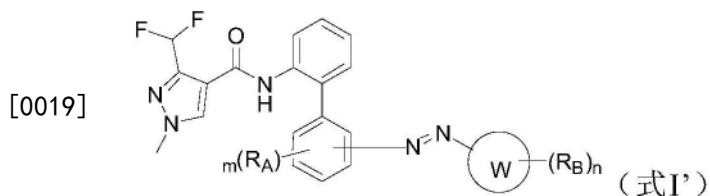
[0014] 在另一优选例中,环W为取代或未取代的下组基团:苯基或5-6元杂环基或5-6元杂芳基,其中,所述取代是指被选自下组中的一个或多个基团取代:氢、卤素、羟基、硝基、氰基、 $C_1-C_8$ 烷基、 $C_2-C_6$ 烯基、 $C_2-C_6$ 炔基、 $C_1-C_6$ 烷氧基、 $C_1-C_8$ 卤代烷基、 $C_2-C_6$ 卤代烯基、 $C_2-C_6$ 卤代炔基、 $C_1-C_6$ 卤代烷氧基、 $C_3-C_6$ 环烷基、 $C_5-C_7$ 环烯基、5-7元杂环基、8-14元杂芳基。

[0015] 在另一优选例中,环A选自取代或未取代的下组基团:吡唑基、吡啶基、噻唑基、咪唑基、吡嗪基或1,4-氧硫环己烷基;其中,所述取代是指被选自下组的一个或多个基团取代:卤素、 $C_1-C_3$ 烷基、 $C_1-C_3$ 卤代烷基。

[0016] 在另一优选例中,环Q选自取代的或未取代的下组基团:苯基、吡唑基、吡啶基、噻唑基、咪唑基、吡嗪基或噻吩基;其中,所述取代是指被选自下组中的一个或多个基团取代:氢、卤素、羟基、硝基、氰基、 $C_1-C_8$ 烷基、 $C_1-C_6$ 烷氧基、 $C_1-C_8$ 卤代烷基、 $C_1-C_6$ 卤代烷氧基。

[0017] 在另一优选例中,环W选自取代的或未取代的下组基团:苯基、吡唑基、吡啶基、噻唑基、咪唑基、吡嗪基或噻吩基,其中,所述取代是指被选自下组中的一个或多个基团取代:氢、卤素、羟基、硝基、氰基、 $C_1-C_8$ 烷基、 $C_2-C_6$ 烯基、 $C_2-C_6$ 炔基、 $C_1-C_6$ 烷氧基、 $C_1-C_8$ 卤代烷基、 $C_2-C_6$ 卤代烯基、 $C_2-C_6$ 卤代炔基、 $C_1-C_6$ 卤代烷氧基、 $C_3-C_6$ 环烷基、 $C_5-C_7$ 环烯基、5-7元杂环基、 $C_6-C_{10}$ 芳基、8-14元杂芳基;其中,所述 $C_1-C_8$ 烷基、 $C_2-C_6$ 烯基、 $C_2-C_6$ 炔基、 $C_1-C_6$ 烷氧基、 $C_3-C_6$ 环烷基、 $C_5-C_7$ 环烯基、5-7元杂环基、 $C_6-C_{10}$ 芳基、8-14元杂芳基可进一步任选地被选自下组的一个或多个基团取代:卤素、羟基、硝基、氰基。

[0018] 在另一优选例中,所述的化合物、其光学异构体、顺反异构体、或其农药学上可接受的盐,其具有式I'所示的结构:



[0020] 式中,

[0021] 环W为苯基、5-6元杂环基或5-6元杂芳基,

[0022] 各 $R_A$ 独立地选自下组:氢、卤素、羟基、硝基、氰基、 $C_1-C_8$ 烷基、 $C_1-C_6$ 烷氧基、 $C_1-C_8$ 卤代烷基、 $C_1-C_6$ 卤代烷氧基;

[0023] 各 $R_B$ 独立地选自下组:氢、卤素、羟基、硝基、氰基、 $C_1-C_8$ 烷基、 $C_2-C_6$ 烯基、 $C_2-C_6$ 炔基、 $C_1-C_6$ 烷氧基、 $C_1-C_8$ 卤代烷基、 $C_2-C_6$ 卤代烯基、 $C_2-C_6$ 卤代炔基、 $C_1-C_6$ 卤代烷氧基、 $C_3-C_6$ 环烷基、 $C_5-C_7$ 环烯基、5-7元杂环基、 $C_6-C_{10}$ 芳基、8-14元杂芳基;

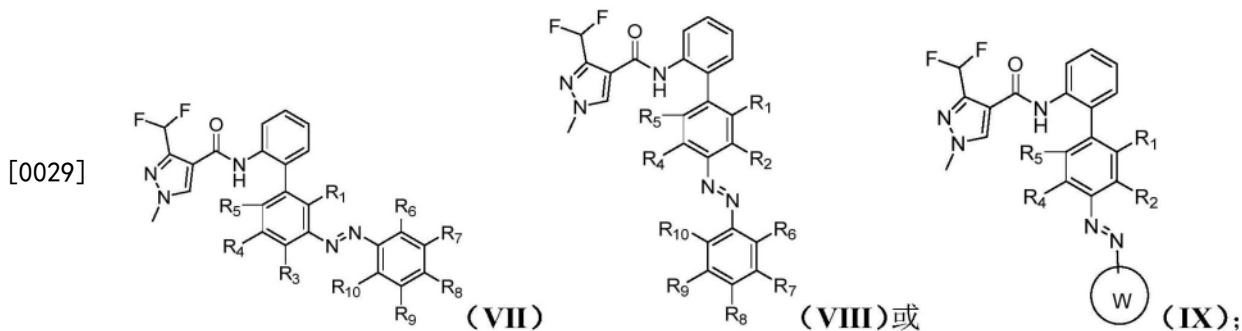
[0024] 其中,所述 $C_1-C_8$ 烷基、 $C_2-C_6$ 烯基、 $C_2-C_6$ 炔基、 $C_1-C_6$ 烷氧基、 $C_3-C_6$ 环烷基、 $C_5-C_7$ 环烯基、5-7元杂环基、 $C_6-C_{10}$ 芳基、8-14元杂芳基可进一步任选地被选自下组的一个或多个基团取代:卤素、羟基、硝基、氰基;

[0025] m为1、2、3或4的整数;

[0026] n为1、2、3、4或5的整数。

[0027] 在另一优选例中,各 $R_B$ 独立地选自下组:氢、卤素、羟基、硝基、氰基、 $C_1$ - $C_2$ 烷基、 $C_1$ - $C_2$ 烷氧基、 $C_1$ - $C_2$ 卤代烷基、 $C_1$ - $C_2$ 卤代烷氧基。在另一优选例中, $\begin{matrix} \text{N} \\ \text{N} \end{matrix} \text{---} \text{W} \text{---} (\text{R}_B)_n$  位于苯环的间位或对位,W、 $R_B$ 、n的定义如上所述。

[0028] 在另一优选例中,所述的化合物、其光学异构体、顺反异构体、或其农药学上可接受的盐,其具有式(VII)、式(VIII)或式(IX)所示的结构:



[0030] 式中,

[0031] 环W为5-6元杂环基或5-6元杂芳基,

[0032]  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 各自独立地选自下组:氢、卤素、羟基、硝基、氰基、 $C_1$ - $C_8$ 烷基、 $C_1$ - $C_6$ 烷氧基、 $C_1$ - $C_8$ 卤代烷基、 $C_1$ - $C_6$ 卤代烷氧基;

[0033]  $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$ 、 $R_9$ 、 $R_{10}$ 各自独立地选自下组:氢、卤素、羟基、硝基、氰基、 $C_1$ - $C_8$ 烷基、 $C_2$ - $C_6$ 烯基、 $C_2$ - $C_6$ 炔基、 $C_1$ - $C_6$ 烷氧基、 $C_1$ - $C_8$ 卤代烷基、 $C_2$ - $C_6$ 卤代烯基、 $C_2$ - $C_6$ 卤代炔基、 $C_1$ - $C_6$ 卤代烷氧基、 $C_3$ - $C_6$ 环烷基、 $C_5$ - $C_7$ 环烯基、5-7元杂环基、 $C_6$ - $C_{10}$ 芳基或8-14元杂芳基;

[0034] 其中,所述 $C_1$ - $C_8$ 烷基、 $C_2$ - $C_6$ 烯基、 $C_2$ - $C_6$ 炔基、 $C_1$ - $C_6$ 烷氧基、 $C_3$ - $C_6$ 环烷基、 $C_5$ - $C_7$ 环烯基、5-7元杂环基、 $C_6$ - $C_{10}$ 芳基、8-14元杂芳基可进一步任选地被选自下组的一个或多个基团取代:卤素、羟基、硝基、氰基。

[0035] 在另一优选例中, $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 各自独立地为氢或卤素。

[0036] 在另一优选例中, $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$ 、 $R_9$ 、 $R_{10}$ 各自独立地选自下组:氢、卤素、羟基、硝基、氰基、 $C_1$ - $C_2$ 烷基、 $C_1$ - $C_2$ 烷氧基、 $C_1$ - $C_2$ 卤代烷基、 $C_1$ - $C_2$ 卤代烷氧基。

[0037] 在另一优选例中,卤素为氟或氯。

[0038] 在另一优选例中,环A、Q、W选自表1-表4中所示基团。

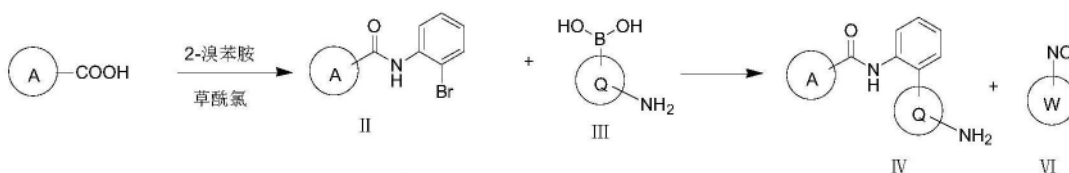
[0039] 在另一优选例中,所述的化合物、其光学异构体、顺反异构体、或其农药学上可接受的盐,所述化合物选自表1、表2、表3或表4所示化合物。

[0040] 在另一优选例中,所述化合物选自表2、表3或表4所示化合物。

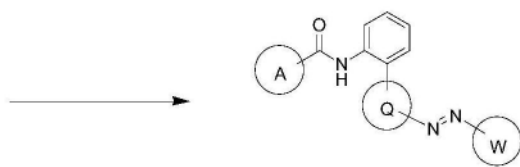
[0041] 在另一优选例中,所述化合物选自表2、表3或表4中S.S.和/或B.C.抑菌率( $\%$ ) $\geq$ 50的化合物。

[0042] 本发明第二方面,提供一种第一方面所述式(I)化合物的制备方法,包括以下步骤:

[0043] 方法一



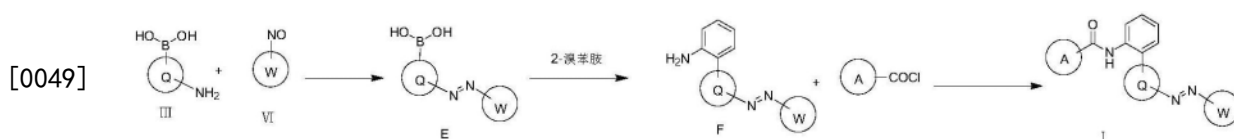
[0044]

[0045] (i) 在惰性溶剂中,  $\text{A}-\text{COOH}$  与草酰氯反应后, 与 2-溴苯胺反应, 得到化合物 II;

[0046] (ii) 在惰性溶剂中, 催化剂作用下, 化合物 II 与化合物 III 反应, 得到化合物 IV;

[0047] (iii) 在惰性溶剂中, 化合物 IV 和化合物 VI 反应, 得到化合物 I;

[0048] 方法二



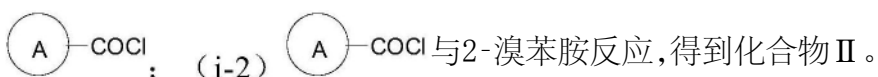
[0050] (i') 在惰性溶剂中, 化合物 III 化合物 VI 反应, 得到化合物 E;

[0051] (ii') 在惰性溶剂中, 催化剂作用下, 化合物 E 与 2-溴苯胺反应, 得到化合物 F;

[0052] (iii') 在惰性溶剂中, 化合物 F 和化合物  $\text{A}-\text{COCl}$  反应, 得到化合物 I;

[0053] 式中,

[0054] A、Q、W 的定义如上所述。

[0055] 在另一优选例中, 步骤 (i) 包含两个阶段, (i-1)  $\text{A}-\text{COOH}$  与草酰氯反应, 得到

[0056] 在另一优选例中, 步骤 (i) 或 (iii') 中, 惰性溶剂选自: 二氯甲烷、1,4-二氧六环、四氢呋喃。

[0057] 在另一优选例中, 步骤 (i-1) 中, 还需加入 N,N-二甲基甲酰胺。

[0058] 在另一优选例中, 步骤 (i-2) 中, 还需加入碱, 碱选自: 吡啶、碳酸钾、碳酸钠、三乙胺、N,N-二异丙基乙胺。

[0059] 在另一优选例中, 步骤 (ii) 或 (ii') 中, 催化剂为钯催化剂。

[0060] 在另一优选例中, 步骤 (ii) 或 (ii') 中, 惰性溶剂选自: 1,4-二氧六环、四氢呋喃、N,N-二甲基甲酰胺。

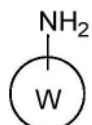
[0061] 在另一优选例中, 步骤 (ii) 或 (ii') 中, 催化剂为 [1,1'-双(二苯基膦)二茂铁] 二氯化钯 (II)、四(三苯基膦)钯、双三苯基磷二氯化钯。

[0062] 在另一优选例中, 步骤 (ii) 或 (ii') 中, 在碱性条件下反应, 所述碱选自: 碳酸钾、碳酸钠。

[0063] 在另一优选例中, 步骤 (ii) 或 (ii') 中, 反应温度为 60-120°C; 优选地为 90-110°C。

[0064] 在另一优选例中, 步骤 (iii) 或 (i') 中, 惰性溶剂为甲苯。

[0065] 在另一优选例中,式(I)化合物的制备方法中,还包括化合物VI的制备:

[0066] (i'') 在惰性溶剂中,  与氧化剂反应,得到化合物VI,其中,W的定义如上所述。

[0067] 在另一优选例中,步骤(i'')中,氧化剂选自:过硫酸氢钾。

[0068] 在另一优选例中,步骤(i'')中,惰性溶剂选自:二氯甲烷。

[0069] 本发明第三方面,提供一种农用组合物,其包含:

[0070] (a) 0.001重量%-99.99重量%的第一方面所述的化合物、其光学异构体、顺反异构体、或农药学上可接受的盐,或者它们的组合;和

[0071] (b) 农药学上可接受的载体和/或赋形剂。

[0072] 在另一优选例中,组分(a)占所述农用组合物的0.01-99.9重量%,优选0.05-90重量%。

[0073] 在另一优选例中,所述农用组合物还包含其它活性物质,所述其它活性物质选自:杀虫剂、饵剂、杀菌剂、杀螨剂、杀线虫剂、杀真菌剂或昆虫生长调节剂。

[0074] 在另一优选例中,提供一种制备农用组合物的方法,包括步骤:将(a)第一方面所述的化合物、其光学异构体、顺反异构体、或农药学上可接受的盐,或者它们的组合;与(b)农药学上可接受的载体和/或赋形剂进行混合,从而形成农用组合物。

[0075] 本发明第四方面,提供一种第一方面所述的化合物、其光学异构体、顺反异构体、或农药学上可接受的盐或第三方面所述的农用组合物的用途,用于防治农业植物病害,或用于制备防治农业植物病害的杀菌剂。

[0076] 在另一优选例中,所述病菌选自下组:子囊菌门、担子菌门、半知菌门、卵菌门,或其组合。

[0077] 在另一优选例中,所述病菌选自下组:核盘菌属、单丝壳属、赤霉属、柄锈菌属、丝核菌属、葡萄孢属、大茎点菌属、疫霉属、霜霉属。

[0078] 在另一优选例中,所述病菌选自下组:油菜菌核病菌、黄瓜白粉病菌、小麦赤霉病菌、小麦条锈、叶锈、秆锈病菌、水稻纹枯病菌、马铃薯晚疫病菌、大豆霜霉病菌。

[0079] 在另一优选例中,提供了一种杀菌方法,所述方法包括将上述化合物、其光学异构体、顺反异构体、或农药学上可接受的盐或农用组合物施加于遭受或可能遭受病菌的植物体、动物体、其周围的土壤或环境中。

[0080] 应理解,在本发明范围内中,本发明的上述各技术特征和在下文(如实施例)中具体描述的各技术特征之间都可以互相组合,从而构成新的或优选的技术方案。限于篇幅,在此不再一一累述。

## 具体实施方式

[0081] 本发明人经过长期而广泛地研究,意外地发现将偶氮苯引入到吡唑酰胺,得到一种高效、低毒和环境相容性好结构新颖的偶氮苯类杂环酰胺衍生物,生物活性结果显示其具有显著的抑制植物病原菌活性。

[0082] 术语

[0083] 在本发明中,除非特别指出,所用术语具有本领域技术人员公知的一般含义。



[0084] 本发明中,术语“C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>烷基”是指具有1、2、3、4、5、6、7或8个碳原子的直链或支链烷基,优选C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷基,烷基的实例包括但不限于甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基或类似基团。本发明中,烷基还包括取代烷基,取代基可以为卤代、羟基、氰基、硝基等。

[0085] 本发明中,术语“C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>烯基”指具有2、3、4、5或6个碳原子的直链或支链的烯基,包括但不限于乙烯基、烯丙基、1-丙烯基、异丙烯基、1-丁烯基、2-丁烯基或类似基团。本发明中,烯基还包括取代烯基,取代基可以为卤代、羟基、氰基、硝基等。

[0086] 本发明中,术语“C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>炔基”是指具有2、3、4、5或6个碳原子的直链或支链的炔基,包括但不限于乙炔基、丙炔基或类似基团。本发明中,炔基还包括取代炔基,取代基可以为卤代、羟基、氰基、硝基等。

[0087] 本发明中,术语“C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>环烷基”指具有3、4、5、6、7或8个碳原子的环状烷基,包括但不限于环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基或类似基团,优选C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>环烷基。本发明中,环烷基还包括取代环烷基,取代基可以为卤代、羟基、氰基、硝基等。

[0088] 本发明中,术语“C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>环烯基”指具有5、6或7个碳原子的、具有一个或多个双键的环状烯基,包括但不限于环戊烯基、环己烯基、环庚烯基、1,3-环己二烯基、1,4-环己二烯基或类似基团。本发明中,环烯基还包括取代环烯基,取代基可以为卤代、羟基、氰基、硝基等。

[0089] 本发明中,术语“C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷氧基”指具有1、2、3、4、5或6个碳原子的直链或支链烷氧基,例如:C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷基-O-或C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>烷基-O-C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>烷基,烷氧基的实例包括但不限于甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、丁氧基、异丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基或类似基团。本发明中,烷氧基还包括取代烷氧基,取代基可以为卤代、羟基、氰基、硝基等。

[0090] 本发明中,术语“卤素”指氟、氯、溴或碘。

[0091] 术语“卤代的”指被相同或不同的一个或多个上述卤原子取代的基团。

[0092] 术语“C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>卤代烷基”是指被一个或多个卤原子取代的烷基,包括但不限于:三氟甲基、五氟乙基、七氟异丙基或类似基团。

[0093] 本发明中,术语“环”或“环系”指碳环或杂环。

[0094] 本发明中,术语“环系”指两个或更多个环并在一起的稠环。

[0095] 术语“杂环基”是指完全饱和的或部分不饱和的的环状基团(包括但不限于如3-7元单环,6-11元双环,或8-16元三环系统),其中至少有一个杂原子存在于至少有一个碳原子的环中。每个含有杂原子的杂环可以带有1、2、3或4个杂原子,这些杂原子选自氮原子、氧原子或硫原子,其中氮原子或硫原子可以被氧化,氮原子也可以被季铵化。杂环基团可以连接到环或环系分子的任何杂原子或碳原子的残基上。本发明中,杂环基优选3-8元杂环基,更优选5-7元杂环基。典型的单环杂环包括但不限于四氢呋喃基、4,5-二氢噻唑-2-基、2-氰基亚胺基-4-氧-1,3-噻唑烷-3-基、2-氰基亚胺基-4-氧-1,3-噻嗪烷-3-基、氮杂环丁烷基、吡咯烷基、氧杂环丁烷基、吡唑啉基、咪唑啉基、咪唑烷基、噁唑烷基、异噁唑烷基、噻唑烷基、异噻唑烷基、哌啶基、哌嗪基、2-氧代哌嗪基、2-氧代哌啶基、2-氧代吡咯烷基、六氢吡啶基、4-哌啶酮基、四氢吡喃基、吗啡啉基、硫代吗啡啉基、硫代吗啡啉亚砷基、硫代吗啡啉砷基、1,3-二噁烷基和四氢-1,1-二氧噻吩等。多环杂环基包括螺环、稠环和桥环的杂环基。本发明中,杂环基包括取代的杂环基,取代基可以为卤代、羟基、氰基、硝基等。

[0096] 术语“杂芳环环系”指环系中的至少一个环为芳族环的环系。

[0097] 如本文所用,术语“杂芳基”是指1-4个杂原子、5-14个环原子的杂芳族体系,包含单环(如“5、6或7元杂芳基”)和多环(如“8-14元杂芳二环或三环环系”或“8-12元杂芳二环环系”),其中,杂原子选自氧、氮和硫,所述杂芳基包括但不限于:吡啶基、噻唑基、异噻唑基、噻吩基、呋喃基、吡咯基、吡唑基、嘧啶基、噁唑基、异噁唑基、1H-四唑基、1H-1,2,3-三唑基、4H-1,2,4-三唑基、1,2,3-噁二唑基、1,2,4-噁二唑基、1,3,4-噁二唑基、1,2,4-噁二唑基、1,2,5-噁二唑基、1,3,4-噁二唑基、四唑基、苯并呋喃、苯并[b]噻吩、吡啶、喹啉、异喹啉、1H-吡啶、1H-苯并[d]咪唑、苯并[d]噻唑、苯并[d]噁唑、苯并[d]异噁唑、苯并[d][1,2,3]噁二唑、2,3-二氢咪唑并[1,2-a]吡啶、喹唑啉、喹喔啉、噌啉、酞嗪、1,8-萘啶、4,5,6,7-四氢苯并[b]噻吩、苯并[b]噻吩-1,1-二氧化烷、8H-茚并[2,1-b]噻吩、7,8-二氢-6H-环戊[4,5]噻吩并[2,3-d]嘧啶、3,5,6,7-四氢-4H-环戊[4,5]噻吩并[2,3-d]嘧啶-4-酮、螺[吡啶-3,2'-[1,3]二氧戊环]-2-酮、螺[吡啶-3,2'-[1,3]二氧六环]-2-酮或吡啶-2,3-二酮等。本发明中,杂芳基包括取代杂芳基,取代基可以为卤代、羟基、氰基、硝基等。

[0098] 除非另外说明,假定任何不满价态的杂原子有足够的氢原子补充其价态。

[0099] 当取代基为非末端取代基时,其为相应基团的亚基,例如烷基对应于亚烷基、环烷基对应于亚环烷基、杂环基对应于亚杂环基、烷氧基对应于亚烷氧基等。

[0100] 在本发明中,术语“取代”指特定的基团上的一个或多个氢原子被特定的取代基所取代。特定的取代基为在前文中相应描述的取代基,或各实施例中所出现的取代基。当特定结构中的多个在位置被多个特定的取代基取代时,取代基每一个位置可以是相同或不同。本文中所使用的术语“取代”包括所有允许有机化合物取代。从广义上讲,允许的取代基包括非环状的、环状的、支链的非支链的、碳环的和杂环的,芳环的和非芳环的有机化合物。在本发明中,如杂原子氮可以有氢取代基或任何允许的上文所述的有机化合物来补充其价态。此外,本发明是无意以任何方式限制允许取代有机化合物。

[0101] 如本文所述,本发明中的化合物可被任何数量的取代基或官能团取代扩大其包涵范围。

[0102] 术语“惰性溶剂”指的是不与原料发生反应的各种溶剂,包括各种直链、支链或环状的醇、醚或酮、卤代烷、1,4-二氧六环、乙腈、四氢呋喃、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、二甲基亚砜(DMSO)等。

[0103] 术语“农药学上可接受的盐”指该盐的阴离子在形成杀菌剂药理学上可接受的盐时为已了解的和可接受的。较佳地,该盐为水溶性的。合适的,由式(I)的化合物形成的酸加成盐包括无机酸形成的盐,例如盐酸盐、磷酸盐、硫酸盐、硝酸盐;及包括有机酸形成的盐,如醋酸盐,苯甲酸盐等。本发明中的化合物可能形成的盐也是属于本发明的范围。除非另有说明,本发明中的化合物被理解为包括其盐类。在此使用的术语“盐”,指用无机或有机酸和碱形成酸式或碱式的盐。

[0104] 特定官能团和化学术语定义都详细介绍如下。对本发明来说,化学元素与Periodic Table of the Elements,CAS version,Handbook of Chemistry and Physics,75<sup>th</sup> Ed.中定义的一致。特定官能团的定义也在其中描述。此外,有机化学的基本原则以及特定官能团和反应性在“Organic Chemistry”,Thomas Sorrell,University Science Books,Sausalito:1999,也有说明,其全部内容纳入参考文献之列。

[0105] 本发明的某些化合物可能存在于特定的几何或立体异构体形式。本发明涵盖所有

的化合物,包括其顺式和反式异构体、R和S对映异构体、非对映体、(D)型异构体、(L)型异构体、外消旋混合物和其它混合物。另外不对称碳原子可表示取代基,如烷基。所有异构体以及它们的混合物,都包涵在本发明中。

[0106] 按照本发明,同分异构体的混合物含有异构体的比率可以是多样的。例如,在只有两个异构体的混合物可以有以下组合:50:50,60:40,70:30,80:20,90:10,95:5,96:4,97:3,98:2,99:1,或100:0,异构体的所有比率都在本发明范围之内。本专业内一般技术人员容易理解的类似的比率,及为更复杂的异构体的混合物的比率也在本发明范围之内。

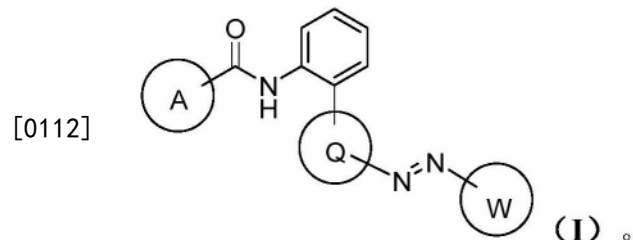
[0107] 本发明还包括同位素标记的化合物,等同于原始化合物在此公开。不过实际上对一个或更多的原子被与其原子量或质量序数不同的原子取代通常会出现。可以列为本发明的化合物同位素的例子包括氢,碳,氮,氧,磷,硫,氟和氯同位素,分别如 $^2\text{H}$ 、 $^3\text{H}$ 、 $^{13}\text{C}$ 、 $^{11}\text{C}$ 、 $^{14}\text{C}$ 、 $^{15}\text{N}$ 、 $^{18}\text{O}$ 、 $^{17}\text{O}$ 、 $^{31}\text{P}$ 、 $^{32}\text{P}$ 、 $^{35}\text{S}$ 、 $^{18}\text{F}$ 和 $^{36}\text{Cl}$ 。本发明中的化合物,或对映体,非对映体,异构体,或药学上可接受的盐或溶剂化物,其中含有上述化合物的同位素或其他同位素原子都在本发明的范围之内。本发明中某些同位素标记化合物,例如 $^3\text{H}$ 和 $^{14}\text{C}$ 的放射性同位素也在其中,在药物和底物的组织分布实验中是有用的。氚,即 $^3\text{H}$ 和碳-14,即 $^{14}\text{C}$ ,它们的制备和检测比较容易。是同位素中的首选。此外,较重同位素取代如氘,即 $^2\text{H}$ ,由于其很好的代谢稳定性在某些疗法中有优势,例如在体内增加半衰期或减少用量,因此,在某些情况下可以优先考虑。同位素标记的化合物可以用一般的方法,通过用易得的同位素标记试剂替换为非同位素的试剂,用批露在示例中的方案可以制备。

[0108] 如果要设计一个本发明的化合物特定的对映体的合成,它可以不对称合成制备,或用手性辅剂衍生化,将所产生的非对映混合物分离,再除去手性辅剂而得到纯的对映体。另外,如果分子中含有一个碱性官能团,如氨基酸,或酸性官能团,如羧基,可以用合适的光学活性的酸或碱的与之形成非对映异构体盐,再通过分离结晶或色谱等常规手段分离,然后就得到了纯的对映体。

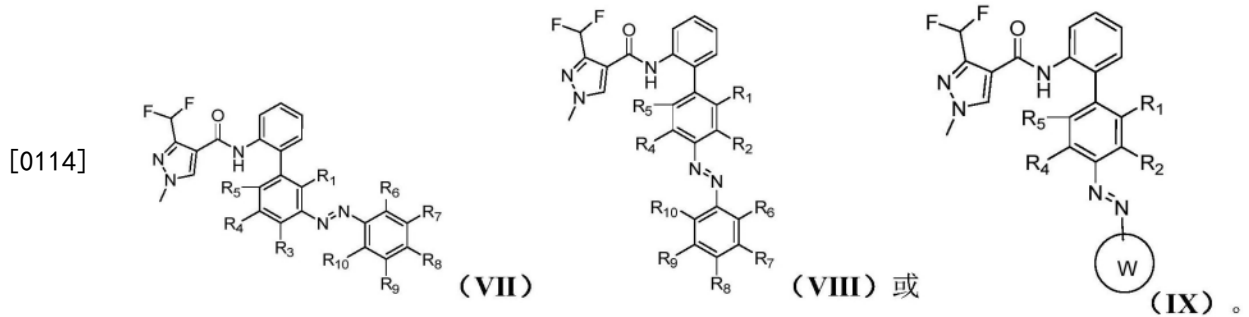
[0109] 本发明活性物质及杀菌剂

[0110] “本发明化合物”“本发明的活性物质”或“本发明的活性化合物”均是指通式(I)所示结构的化合物或其光学异构体、顺反异构体、或其农药学上可接受的盐,其具有显著的抑制植物病原菌活性。

[0111] 具体地,本发明化合物是指具有式(I)所示化合物、其光学异构体、顺反异构体、或其农药学上可接受的盐:



[0113] 一类特别优选的化合物具有下式(VII)、(VIII)或(IX)所示的结构



[0115] 防治病害的例子包括但不限于：霜霉病(黄瓜霜霉病、油菜霜霉病、大豆霜霉病、甜菜霜霉病、甘蔗霜霉病、烟草霜霉病、豌豆霜霉病、丝瓜霜霉病、冬瓜霜霉病、甜瓜霜霉病、白菜霜霉病、菠菜霜霉病、萝卜霜霉病、葡萄霜霉病、葱霜霉病)，白锈菌(油菜白锈菌、白菜类白锈菌)，猝倒病(油菜猝倒病、烟草猝倒病、番茄猝倒病、辣椒猝倒病、茄子猝倒病、黄瓜猝倒病、棉苗猝倒病)、绵腐病(辣椒绵腐病、丝瓜绵腐病、冬瓜绵腐病)，疫病(蚕豆疫病、黄瓜疫病、冬瓜疫病、西瓜疫病、甜瓜疫病、辣椒疫病、韭菜疫病、大蒜疫病、棉花疫病)，晚疫病(马铃薯晚疫病、番茄晚疫病)等；根腐病(辣椒根腐病、茄子根腐病、菜豆根腐病、黄瓜根腐病、苦瓜根腐病、棉花根腐病、蚕豆根腐病)，立枯病(棉苗立枯病、芝麻立枯病、辣椒立枯病、黄瓜立枯病、白菜立枯病)，黄萎病(棉花黄萎病、向日葵黄萎病、番茄黄萎病、辣椒黄萎病、茄子黄萎病)，黑星病(西葫芦黑星病、冬瓜黑星病、甜瓜黑星病)，灰霉病(棉铃黑灰霉病、红麻灰霉病、番茄灰霉病、辣椒灰霉病、菜豆灰霉病、黄瓜灰霉病、大豆灰霉病、猕猴桃灰霉病、草蓴灰霉病、韭菜灰霉病、菠菜灰霉病)，褐斑病(棉花褐斑病、黄麻褐斑病、甜菜褐斑病、花生褐斑病、辣椒褐斑病、冬瓜褐斑病、大豆褐斑病、向日葵褐斑病、豌豆褐斑病、蚕豆褐斑病)，黑斑病(亚麻假黑斑病、油菜黑斑病、芝麻黑斑病、向日葵黑斑病、蓖麻黑斑病、番茄黑斑病、辣椒黑斑病、茄子黑斑病、菜豆黑斑病、黄瓜黑斑病、芹菜黑斑病、胡萝卜黑斑病、苹果黑斑病、花生黑斑病)，斑枯病(番茄斑枯病、辣椒斑枯病、芹菜斑枯病)，早疫病(番茄早疫病、辣椒早疫病、茄子早疫病、马铃薯早疫病、芹菜早疫病)，轮纹病(大豆轮纹病、芝麻轮纹病、菜豆轮纹病)，叶枯病(芝麻叶枯病、向日葵叶枯病、西瓜叶枯病、甜瓜叶枯病)，茎基腐病(番茄茎基腐病、菜豆茎基腐病)，及其他(玉米圆斑病、红麻腰折病、稻瘟病、栗黑鞘病、甘蔗眼斑病、花生冠腐病、大豆茎腐病、大豆黑点病、甜瓜大斑病、花生网斑病、茶赤叶斑病、辣椒白星病、冬瓜叶斑病、芽菜黑腐病、菠菜心腐病、红麻叶霉病、红麻斑点病、黄麻茎斑病、大豆紫斑病、芝麻叶斑病、蓖麻灰斑病、茶褐色叶斑病、茄子褐色圆星病、菜豆红斑病、苦瓜白斑病、西瓜斑点病、黄麻枯腐病、向日葵根茎腐病、菜豆碳腐病、茄子棒叶斑病、黄瓜靶斑病、番茄叶霉病、茄子叶霉病、蚕豆赤斑病)等；担子菌病害,如锈病(小麦条锈病、小麦秆锈病、小麦叶锈病、花生锈病、向日葵锈病、甘鹿锈病、韭菜锈病、葱锈病、栗锈病、大豆锈病)，黑穗病(玉米丝黑穗病、玉米黑粉病、高粱丝黑穗病、高粱散黑穗病、高粱坚黑穗病、高粱柱黑粉病、栗粒黑穗病、甘蔗黑穗病、菜豆锈病)及其他(如小麦纹枯病、水稻纹枯病等)等；子囊菌病害,如白粉病(小麦白粉病、油菜白粉病、芝麻白粉病、向日葵白粉病、甜菜白粉病、茄子白粉病、豌豆白粉病、丝瓜白粉病、南瓜白粉病、西葫芦白粉病、冬瓜白粉病、甜瓜白粉病、葡萄白粉病、蚕豆白粉病)，菌核病(亚麻菌核病、油菜菌核病、大豆菌核病、花生菌核病、烟草菌核病、辣椒菌核病、茄子菌核病、菜豆菌核病、豌豆菌核病、黄瓜菌核病、苦瓜菌核病、冬瓜菌核病、西瓜菌核病、芹菜菌核病)，黑星病(苹果黑星病、梨黑星病)，根肿病(甘蓝根肿病、白菜

根肿病、花椰菜根肿病、板蓝根肿病、芥菜根肿病、萝卜根肿病、芜菁根肿病、油菜根肿病)。

[0116] 含“本发明的活性物质”的杀菌剂组合物

[0117] 可将“本发明的活性物质”以常规的方法制备成杀菌剂组合物。这些活性化合物可做成常规的制剂,例如溶液剂、乳剂、混悬剂、粉剂、泡沫剂、糊剂、颗粒剂、气雾剂、用活性物质浸渍的天然的和合成的材料、在多聚物中的微胶囊、用于种子的包衣复方、和与燃烧装置一块使用的制剂,例如烟熏药筒、烟熏罐和烟熏盘,以及ULV冷雾(Cold mist)和热雾(Warm mist)制剂。

[0118] 这些制剂可用已知的方法生产,例如,将活性化合物与扩充剂混合,这些扩充剂就是液体的或液化气的或固体的稀释剂或载体,并可任意选用表面活性剂即乳化剂和/或分散剂和/或泡沫形成剂。例如在用水作扩充剂时,有机溶剂也可用作助剂。

[0119] 用液体溶剂作稀释剂或载体时,基本上是合适的,如:芳香烃类,例如二甲苯、甲苯或烷基萘;氯化的芳香或氯化的脂肪烃类,例如氯苯、氯乙烯或二氯甲烷;脂肪烃类,例如环己烷或石蜡,例如矿物油馏分;醇类,例如乙醇或乙二醇以及它们的醚和脂类;酮类,例如丙酮、甲乙酮、甲基异丁基酮或环己酮;或不常用的极性溶剂,例如二甲基甲酰胺、二甲基亚砷以及水。

[0120] 液化气的稀释剂或载体,指的是在常温常压下将成为气体的液体,例如气溶胶推进剂,如卤化的烃类以及丁烷、丙烷、氮气和二氧化碳。

[0121] 固体载体可用磨碎的天然的矿物质,例如高岭土、粘土、滑石、石英、活性白土、蒙脱土、或硅藻土;和磨碎的合成的矿物质,例如高度分散的硅酸、氧化铝和硅酸盐。供颗粒用的固体载体是碾碎的和分级的天然锆石,例如方解石、大理石、浮石、海泡石、白云石、无机和有机粗粉合成的颗粒,以及有机材料例如锯木屑、椰子壳、玉米棒子和烟草梗的颗粒等。

[0122] 非离子的和阴离子的乳化剂可用作乳化剂和/或泡沫形成剂。例如聚氧乙烯-脂肪酸酯类,聚氧乙烯-脂肪醇醚类,烷基芳基聚乙二醇醚类,烷基磺酸酯类,烷基硫酸酯类,芳基磺酸酯类以及白蛋白水解产物。分散剂包括木质素亚硫酸盐废液和甲基纤维素。

[0123] 在制剂中可以用粘合剂,例如羧甲基纤维素和以粉末、颗粒或乳液形式的天然和合成的多聚物,例如阿拉伯胶、聚乙烯基醇和聚乙烯醋酸酯。

[0124] 可以用着色剂例如无机染料,如氧化铁、氧化钴和普鲁士蓝;有机染料,如偶氮染料或金属酞菁染料;痕量营养剂,如铁、锰、硼、铜、钴、铝和锌的盐等。

[0125] “本发明的活性化合物”可与其他活性化合物制成一种混合物存在于它们的商品制剂中或从这些制剂制备的使用剂型中,这些其他的活性化合物为杀虫剂、杀菌剂、杀真菌剂、除草剂、生长控制剂等。杀虫剂包括,例如磷酸酯类、氨基甲酸酯类、氯化烃类以及由微生物产生的物质,如阿维菌素等,杀真菌剂包括甲氧基丙烯酸酯类、酰胺类、三唑类等。

[0126] 此外,“本发明的活性化合物”也可与增效剂制成一种混合物存在于它们的商品制剂中或从这些制剂制备的使用剂型中,这些增效剂是提高活性化合物作用的化合物,由于活性化合物本身有活性,也可不必加增效剂。

[0127] 这些制剂通常含有所述杀菌剂组合物总重量的0.001-99.99重量%,优选0.01-99.9重量%,更优选0.05-90重量%的“本发明的活性化合物”。商品制剂或使用剂型中的活性化合物的浓度可在广阔的范围变动。使用剂型中的活性化合物的浓度可从0.0000001-100%(g/v),最好在0.0001与1%(g/v)之间。

[0128] 经测试可知,式(I)所示化合物、其光学异构体、顺反异构体、或其在农药学上可接受的盐尤其对黄瓜灰霉病、油菜菌核病有较好的防治效果。

[0129] 所有化合物的立体异构体(例如,那些由于对各种取代可能存在的不对称碳原子),包括其对映体形式和非对映形式,都属于本发明的设想范围。本发明中的化合物独立的立体异构体可能不与其他异构体同时存在(例如,作为一个纯的或者实质上是纯的光学异构体具有特殊的活性),或者也可能是混合物,如消旋体,或与所有其他立体异构体或其中的一部分形成的混合物。本发明的手性中心有S或R两种构型,由理论与应用化学国际联合会(IUPAC)1974年建议定义。外消旋形式可通过物理方法解决,例如分步结晶,或通过衍生为非对映异构体分离结晶,或通过手性柱色谱法分离。单个的光学异构体可通过合适的方法由外消旋体得到,包括但不限于传统的方法,例如与光学活性酸成盐后再结晶。

[0130] 本发明中的化合物,依次通过制备、分离纯化获得的该化合物其重量含量等于或大于90%,例如,等于或大于95%,等于或大于99%("非常纯"的化合物),在正文描述列出。此处这种"非常纯"本发明的化合物也作为本发明的一部分。

[0131] 本发明的化合物所有的构型异构体都在涵盖的范围之内,无论是混合物、纯的或非常纯的形式。在本发明化合物的定义包含顺式(Z)和返式(E)两种烯烃异构体,以及碳环和杂环的顺式和反式异构体。

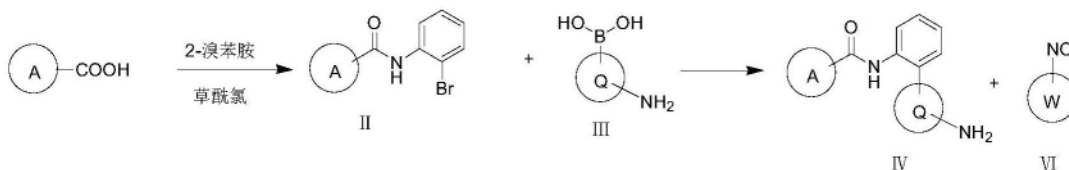
[0132] 在整个说明书中,基团和取代基可以被选择以提供稳定的片段和化合物。

[0133] 制备方法

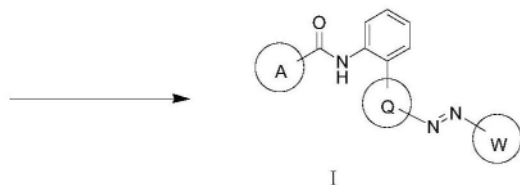
[0134] 本发明通式所示化合物可通过如下的方法制得,然而该方法的条件,例如反应物、溶剂、碱、所用化合物的量、反应温度、反应所需时间等不限于下面的解释。本发明化合物还可以任选将在本说明书中描述的或本领域已知的各种合成方法组合起来而方便的制得,这样的组合可由本发明所属领域的技术人员容易的进行。如果可行,试剂可以通过商业途径购买。

[0135] 本发明化合物的制备方法,包括以下步骤:

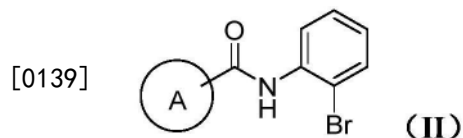
[0136] 方法一



[0137]

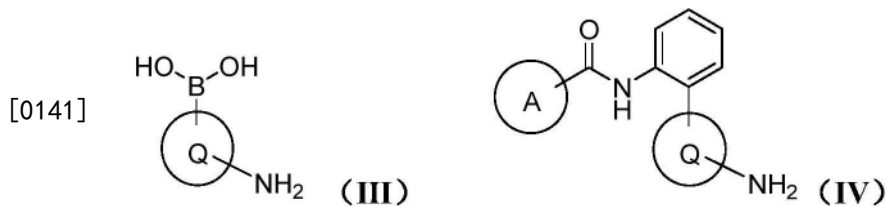


[0138] (1) 五元或六元杂环羧酸与草酰氯反应得到杂环酰氯,不纯化与2-溴苯胺反应得到如下式(II)化合物;

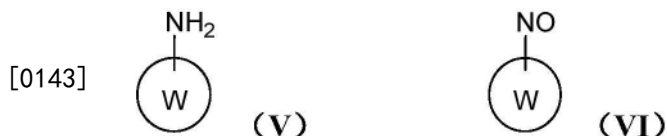


[0140] (2) 在适当的溶剂中和催化剂下,式(II)化合物与如下式(III)化合物在氩气保护

下于60-120℃反应,形成式(IV)化合物;

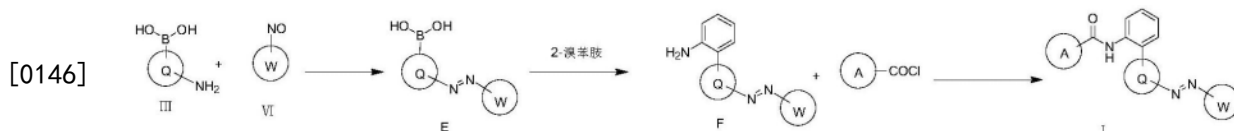


[0142] (3) 将式(V)化合物与过硫酸氢钾复合盐溶于适当的溶剂中,混合搅拌至反应结束后,得到式(VI)化合物,不纯化直接与式(IV)化合物在适当的溶剂中,氩气保护下于20-100℃反应,形成式(I)化合物;



[0144] 当按照以上步骤不能合成相应化合物时,可以依次进行步骤(3)中的偶氮合成反应,步骤(2)中的偶联反应,最后与杂环酰氯反应得到目标化合物。

[0145] 方法二



[0147] 其中,环A、环Q、环W及其取代基的定义如上所述。

[0148] 合成反应参数可以使用,例如,以下的一般方法和程序,从容易获得的起始材料来制备本发明的化合物。将认识到在给出典型或优化方法条件(即,反应温度、时间、反应物的摩尔比、溶剂、催化剂、压力等)的情况下,也可以使用其他的方法条件,除非另外指出。最佳的反应条件可以随所用的特定反应物或溶剂而变化,但是这样的条件可以由本领域技术人员通过常规优化程序来决定。

[0149] 用于以下反应的原料通常是已知的化合物,或可以通过已知的步骤或其显而易见的修饰来制备。例如,很多原料可以通过商业供应者获得,其他的可以通过在标准参考文献正文中描述的步骤或者显而易见的修改来制备,例如,CN 104530037A中所述方法。

[0150] 在本发明的制备方法中,各反应通常在惰性溶剂中,反应温度-20-120℃(优选-10-0℃或20-30℃或80-100℃)下进行。反应时间通常为2~24小时,较佳地为4~18小时,可以根据反应需要适当的延长反应时间,具体反应时间根据反应程度来定。

[0151] 反应中所用的碱包括(但并不限于):三乙胺、二异丙基乙基胺、二乙胺、哌啶、哌嗪、吗啉、N-甲基吗啉、三乙烯二胺(DABCO)、1,8-二氮杂二环[5.4.0]十一碳-7-烯(DBU)、1,5-二氮杂二环[4.3.0]壬-5-烯(DBN)、吡啶、碳酸钾、碳酸氢钾、碳酸钠、碳酸氢钠、碳酸铯、氢氧化钠、氢氧化钾、甲醇钠、乙醇钠,或其组合。

[0152] 本发明具有以下主要优点:

[0153] (1) 本发明提供高效、低毒和环境相容性好、结构新颖的偶氮苯类杂环酰胺衍生物;

[0154] (2) 本发明化合物特别适用于抑制油菜菌核病菌、黄瓜灰霉病菌、黄瓜白粉病菌、小麦赤霉病菌、小麦条锈、叶锈、秆锈病菌、水稻纹枯病菌、马铃薯晚疫病菌、大豆霜霉病菌。

[0155] 下面结合具体实施例,进一步阐述本发明。应理解,这些实施例仅用于说明本发明而并不用于限制本发明的范围。下列实施例中未注明具体条件的实验方法,通常按照常规条件如Sambrook等人,分子克隆:实验室手册(New York:Cold Spring Harbor Laboratory Press,1989)中所述的条件,或按照制造厂商所建议的条件。除非另外说明,否则百分比和份数按重量计算。

[0156] 除非另行定义,文中所使用的所有专业与科学用语与本领域熟练人员所熟悉的意义相同。此外,任何与所记载内容相似或均等的方法及材料皆可应用于本发明方法中。文中所述的较佳实施方法与材料仅作示范之用。

[0157] 本发明的化合物结构是通过核磁共振(NMR)和液质联用色谱(LC-MS)来确定的。

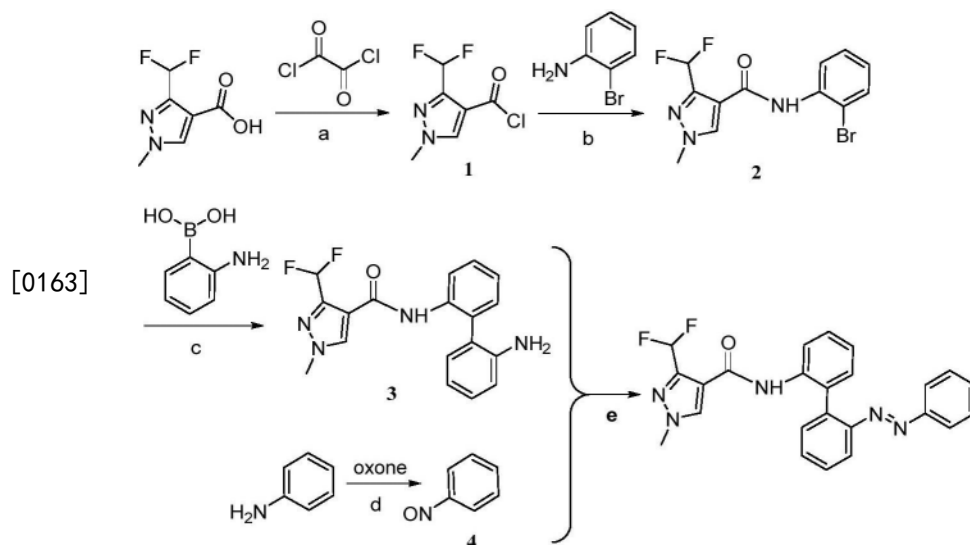
[0158] 本发明实施例中的起始原料都是已知并有市售的,或者可以采用或按照本领域已报道的文献资料合成的。

[0159] 除特殊说明外,本发明所有反应均在干燥的惰性气体(如氮气或氩气)保护下通过连续磁力搅拌进行,反应温度均为摄氏度。

[0160] 实施例

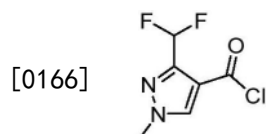
[0161] 实施例1 (E)-3-二氟甲基-1-甲基-N-(2'-苯基偶氮-[1,1'-二苯基]-2-基)-1氢-吡唑-4-甲酰胺的制备

[0162] 流程如下所示:



[0164] 反应试剂和条件:(a)二氯甲烷,N,N-二甲基甲酰胺,室温,0.5小时;(b)二氯甲烷,吡啶,0℃→室温,1小时;(c)1,4-二氧六环,碳酸钾,水,[1,1'-双(二苯基膦)二茂铁]二氯化钡(II),100℃,回流,氩气保护;(d)二氯甲烷,水,室温,1小时;(e)甲苯,醋酸,60℃,回流,氩气保护;

[0165] 中间体1[3-二氟甲基-1-甲基-1氢-吡唑-4-甲酰氯]的合成

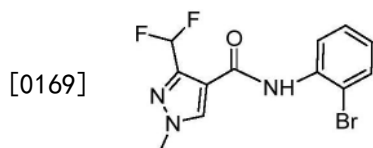


[0167] 50mL茄形瓶中投入3-二氟甲基-1-甲基-1氢-吡唑-4-羧酸(0.707g,4.01mmol),加入二氯甲烷(20mL),加入草酰氯(1.29g,9.96mmol),滴加1滴N,N-二甲基甲酰胺,于室温下



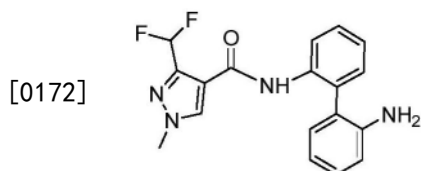
搅拌回流,可以明显的看到反应液逐渐由浑浊变为澄清,TLC跟踪反应,1小时后结束反应。旋干溶剂,得到中间体1,用二氯甲烷(10mL)再次溶解,备用。

[0168] 中间体2[N-2-溴-3-二氟甲基-1-甲基-1氢-吡唑-4-甲酰胺]的合成



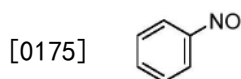
[0170] 100mL茄形瓶中,投入2-溴苯胺(1.860g,10.49mmol),加入二氯甲烷(20mL)使溶解,加入吡啶(1.277g,16.06mmol),于0℃下,边搅拌边逐滴滴加上一步反应得到的中间体1(滴加时间为5min),反应15min后转移至室温继续反应,TLC跟踪反应,1小时后结束反应。分别用水、饱和氯化钠水溶液、0.5%柠檬酸水溶液、饱和碳酸氢钠水溶液、饱和氯化钠水溶液对反应液进行洗涤纯化,收集二氯甲烷,旋干溶剂,得到中间体2(类白色固体,3.042g,87.84%)。<sup>1</sup>H NMR(400MHz,DMSO) δ9.78(s,1H),8.51(s,1H),7.71(dd,J=8.0,1.2Hz,1H),7.54(dd,J=7.9,1.4Hz,1H),7.42(td,J=7.9,1.3Hz,1H),7.31(t,J=54.0Hz,3H),7.21(td,J=7.8,1.5Hz,1H),3.97(s,3H)。

[0171] 中间体3[N-(2'-氨基-[1,1'-二苯基]-2-基)-3-二氟甲基-1-甲基-1氢-吡唑-4-甲酰胺]的合成



[0173] 50mL茄形瓶中投入前一步反应得到的中间体2(0.798g,2.42mmol),投入2-氨基苯硼酸(0.397g,2.81mmol),加入1,4-二氧六环(10mL),投入[1,1'-双(二苯基膦)二茂铁]氯化钨(II)(0.111g,0.15mmol),加入碳酸钾水溶液(10mL,2M),氩气保护,抽真空除氧30min,于100℃下搅拌回流反应,TLC跟踪反应,1.5小时后结束反应。反应液用硅藻土过滤,乙酸乙酯洗涤,旋干溶剂,加入适量乙酸乙酯,加入3g硅胶,混合均匀后旋干,干法上样,硅胶柱层析,石油醚→石油醚:乙酸乙酯=1:1(V:V)→石油醚:乙酸乙酯=1:2(V:V)梯度洗脱,旋干溶剂,得到中间体3(淡黄色固体,0.778g,93.96%)。<sup>1</sup>H NMR(400MHz,DMSO-d<sub>6</sub>) δ9.58(s,1H),8.10(s,1H),7.71(d,J=7.8Hz,1H),7.43-7.37(m,1H),7.33-7.27(m,2H),7.20(t,J=54.1Hz,1H),7.14-7.08(m,1H),6.99(dd,J=7.6,1.5Hz,1H),6.85(dd,J=8.0,0.8Hz,1H),6.70(td,J=7.5,1.0Hz,1H),4.89(s,2H),3.91(s,3H)。

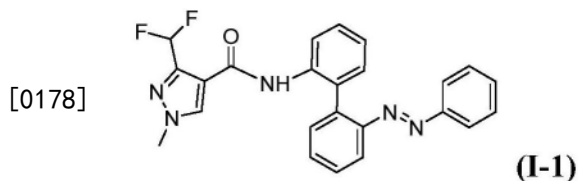
[0174] 中间体4[亚硝基苯]的合成



[0176] 250mL茄形瓶中投入苯胺(2.043g,21.84mmol),加入二氯甲烷(50mL)溶解,过硫酸氢钾复合盐(27.378g,44.48mmol)用水(100mL)溶解并缓慢加入到二氯甲烷反应液中,于室温下搅拌反应,可以看到反应液逐渐变为绿色,TLC跟踪反应,1小时后结束反应。反应液使用二氯甲烷萃取并收集二氯甲烷相,旋干溶剂,得到中间体4(绿色固体)。由于亚硝基苯不稳定所以不经过进一步的分离纯化直接投下一步。

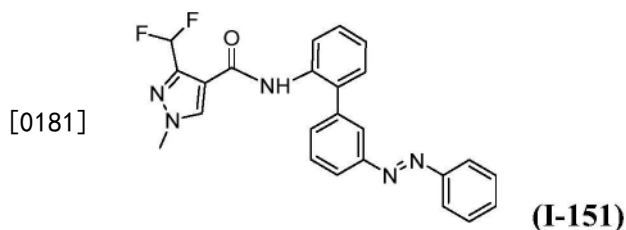
[0177] 化合物I-1[(E)-3-二氟甲基-1-甲基-N-(2'-苯基偶氮-[1,1'-二苯基]-2-基)-1

氢-吡唑-4-甲酰胺]



[0179] 100mL茄形瓶中投入中间体3 (0.755g, 2.21mmol), 加入甲苯 (15mL) 使溶解, 加入醋酸 (1.574g, 26.08mmol), 前一步反应得到的中间体4用甲苯 (5mL) 溶解, 于0°C下缓慢加入到反应液中, 氩气保护, 抽真空30min, 转移至60°C搅拌回流反应, TLC跟踪反应, 48小时后结束反应。反应液旋干, 加入适量二氯甲烷, 加入3g硅胶, 混合均匀后旋干, 干法上样, 硅胶柱层析, 石油醚→石油醚:乙酸乙酯=2:1 (V:V) →石油醚:乙酸乙酯=2:1 (V:V) 梯度洗脱, 旋干溶剂, 得到化合物I-1 (橙黄色固体, 0.228g, 23.90%)。<sup>1</sup>H NMR (400MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ 9.27 (s, 1H), 8.04 (s, 1H), 7.69-7.64 (m, 1H), 7.64-7.47 (m, 9H), 7.47-7.41 (m, 1H), 7.37-7.29 (m, 2H), 6.92 (t, J=54.1Hz, 1H), 3.83 (s, 3H); HRMS (ESI) m/z [M+H]<sup>+</sup> C<sub>24</sub>H<sub>19</sub>F<sub>2</sub>N<sub>5</sub>O, 计算值: 431.1558, 实测值: 432.1559。

[0180] 实施例2 (E) -3-二氟甲基-1-甲基-N-(3'-苯基偶氮-[1,1'-二苯基]-2-基)-1氢-吡唑-4-甲酰胺] (I-151) 的制备

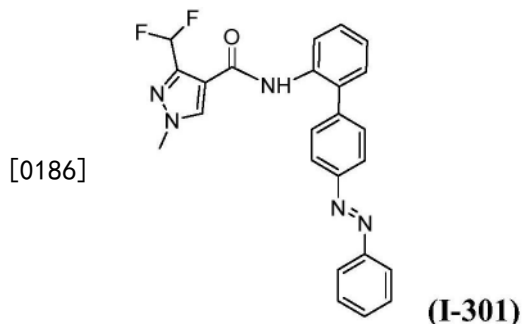


[0182] 以与实施例1类似的合成方法合成化合物I-151, 不同之处在于:

[0183] 步骤(c)中所述的氨基苯硼酸类原料, 采用3-氨基苯硼酸。

[0184] 表征结果如下: <sup>1</sup>H NMR (400MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ 9.75 (s, 1H), 8.21 (s, 1H), 7.88 (s, 1H), 7.87-7.79 (m, 3H), 7.66-7.53 (m, 5H), 7.52-7.38 (m, 4H), 7.20 (t, J=54.1Hz, 1H), 3.85 (s, 3H); HRMS (ESI) m/z [M+H]<sup>+</sup> C<sub>24</sub>H<sub>19</sub>F<sub>2</sub>N<sub>5</sub>O, 计算值: 431.1558, 实测值: 432.1559。

[0185] 实施例3 (E) -3-二氟甲基-1-甲基-N-(4'-苯基偶氮-[1,1'-二苯基]-2-基)-1氢-吡唑-4-甲酰胺] (I-301) 的制备



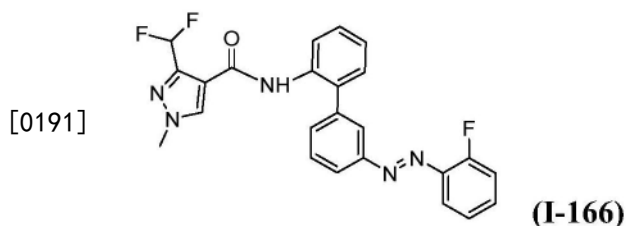
[0187] 采用与实施例1类似的合成方法合成化合物I-301, 不同之处在于:

[0188] 步骤(c)中所述的氨基苯硼酸类原料, 采用4-氨基苯硼酸。

[0189] 表征结果如下: <sup>1</sup>H NMR (400MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ 9.77 (s, 1H), 8.25 (s, 1H), 7.92-7.86 (m, 4H), 7.68-7.55 (m, 5H), 7.51-7.35 (m, 4H), 7.25 (t, J=54.1Hz, 1H), 3.90 (s, 3H); HRMS (ESI)

$m/z$  [M+H]<sup>+</sup>C<sub>24</sub>H<sub>19</sub>F<sub>2</sub>N<sub>5</sub>O, 计算值:431.1558, 实测值:432.1559。

[0190] 实施例4 (E)-3-二氟甲基-1-甲基-N-(3'-(2-氟苯基)偶氮-[1,1'-二苯基]-2-基)-1氢-吡唑-4-甲酰胺 (I-166) 的制备



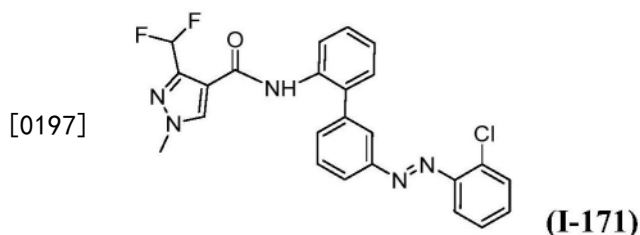
[0192] 采用与实施例1类似的合成方法合成化合物I-166, 不同之处在于:

[0193] 步骤(c)中所述的氨基苯硼酸类原料, 采用3-氨基苯硼酸。

[0194] 步骤(d)中所述的苯胺类原料, 采用2-氟苯胺。

[0195] 表征结果如下:<sup>1</sup>H NMR (400MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ9.76 (s, 1H), 8.18 (s, 1H), 7.93 (s, 1H), 7.91-7.83 (m, 1H), 7.70 (t, J=7.8Hz, 1H), 7.66-7.58 (m, 3H), 7.55-7.38 (m, 5H), 7.35 (t, J=7.7Hz, 1H), 7.18 (t, J=54.1Hz, 1H), 3.84 (s, 3H); HRMS (ESI)  $m/z$  [M+H]<sup>+</sup>C<sub>24</sub>H<sub>18</sub>F<sub>3</sub>N<sub>5</sub>O, 计算值:449.1463, 实测值:432.1462。

[0196] 实施例5 (E)-3-二氟甲基-1-甲基-N-(3'-(2-氯苯基)偶氮-[1,1'-二苯基]-2-基)-1氢-吡唑-4-甲酰胺 (I-171) 的制备



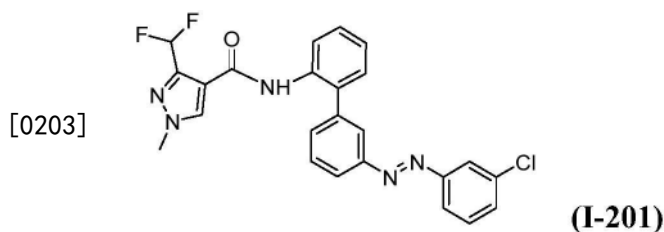
[0198] 采用与实施例1类似的合成方法合成化合物I-171, 不同之处在于:

[0199] 步骤(c)中所述的氨基苯硼酸类原料, 采用3-氨基苯硼酸。

[0200] 步骤(d)中所述的苯胺类原料, 采用2-氯苯胺。

[0201] 表征结果如下:<sup>1</sup>H NMR (400MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ9.75 (s, 1H), 8.19 (s, 1H), 7.94 (s, 1H), 7.92-7.86 (m, 1H), 7.71 (d, J=8.0Hz, 1H), 7.64 (d, J=4.7Hz, 3H), 7.61-7.55 (m, 1H), 7.46 (dddd, J=18.1, 8.6, 5.3, 2.1Hz, 5H), 7.19 (t, J=54.2Hz, 1H), 3.84 (s, 3H); HRMS (ESI)  $m/z$  [M+H]<sup>+</sup>C<sub>24</sub>H<sub>18</sub>ClF<sub>2</sub>N<sub>5</sub>O, 计算值:465.1168, 实测值:465.1166。

[0202] 实施例6 (E)-3-二氟甲基-1-甲基-N-(3'-(3-氯苯基)偶氮-[1,1'-二苯基]-2-基)-1氢-吡唑-4-甲酰胺 (I-201) 的制备



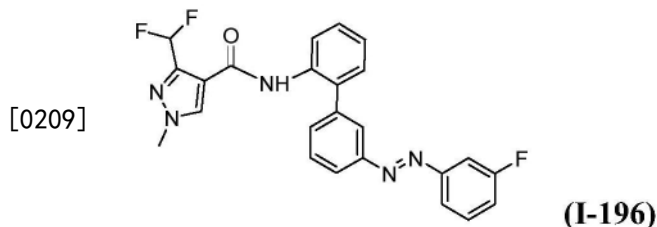
[0204] 采用与实施例1类似的合成方法合成化合物I-201, 不同之处在于:

[0205] 步骤(c)中所述的氨基苯硼酸类原料, 采用3-氨基苯硼酸。

[0206] 步骤(d)中所述的苯胺类原料,采用3-氯苯胺。

[0207] 表征结果如下:<sup>1</sup>H NMR (400MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ9.75 (s, 1H), 8.20 (s, 1H), 7.94 (s, 1H), 7.92-7.86 (m, 1H), 7.86-7.79 (m, 2H), 7.69-7.56 (m, 4H), 7.56-7.37 (m, 4H), 7.19 (t, J=54.1Hz, 1H), 3.84 (s, 3H); HRMS (ESI) m/z [M+H]<sup>+</sup> C<sub>24</sub>H<sub>18</sub>ClF<sub>2</sub>N<sub>5</sub>O, 计算值:465.1168, 实测值:465.1166。

[0208] 实施例7 (E)-3-二氟甲基-1-甲基-N-(3'-(3-氟苯基)偶氮-[1,1'-二苯基]-2-基)-1氢-吡唑-4-甲酰胺 (I-196) 的制备



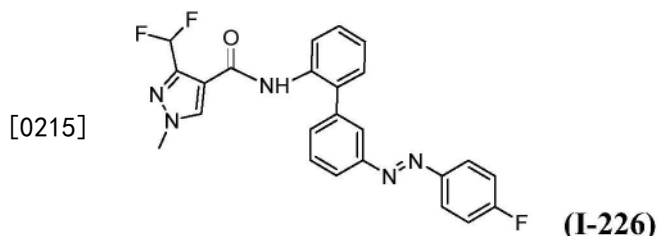
[0210] 采用与实施例1类似的合成方法合成化合物I-196,不同之处在于:

[0211] 步骤(c)中所述的氨基苯硼酸类原料,采用3-氨基苯硼酸。

[0212] 步骤(d)中所述的苯胺类原料,采用3-氟苯胺。

[0213] 表征结果如下:<sup>1</sup>H NMR (400MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ9.75 (s, 1H), 8.19 (s, 1H), 7.94 (s, 1H), 7.91-7.84 (m, 1H), 7.74 (d, J=7.9Hz, 1H), 7.70-7.56 (m, 4H), 7.55-7.38 (m, 5H), 7.19 (t, J=54.1Hz, 1H), 3.84 (s, 3H); HRMS (ESI) m/z [M+H]<sup>+</sup> C<sub>24</sub>H<sub>18</sub>F<sub>3</sub>N<sub>5</sub>O, 计算值:449.1463, 实测值:432.1462。

[0214] 实施例8 (E)-3-二氟甲基-1-甲基-N-(3'-(4-氟苯基)偶氮-[1,1'-二苯基]-2-基)-1氢-吡唑-4-甲酰胺 (I-226) 的制备



[0216] 采用与实施例1类似的合成方法合成化合物I-226,不同之处在于:

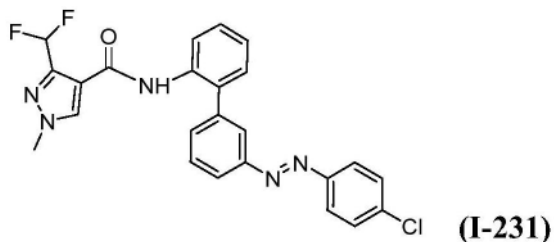
[0217] 步骤(c)中所述的氨基苯硼酸类原料,采用3-氨基苯硼酸。

[0218] 步骤(d)中所述的苯胺类原料,采用4-氟苯胺。

[0219] 表征结果如下:<sup>1</sup>H NMR (400MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ9.74 (s, 1H), 8.19 (s, 1H), 7.96-7.89 (m, 3H), 7.88-7.82 (m, 1H), 7.66-7.57 (m, 2H), 7.54-7.38 (m, 6H), 7.19 (t, J=54.1Hz, 1H), 3.84 (s, 3H); HRMS (ESI) m/z [M+H]<sup>+</sup> C<sub>24</sub>H<sub>18</sub>F<sub>3</sub>N<sub>5</sub>O, 计算值:449.1463, 实测值:432.1462。

[0220] 实施例9 (E)-3-二氟甲基-1-甲基-N-(3'-(4-氯苯基)偶氮-[1,1'-二苯基]-2-基)-1氢-吡唑-4-甲酰胺 (I-231) 的制备

[0221]



[0222] 采用与实施例1类似的合成方法合成化合物I-231,不同之处在于:

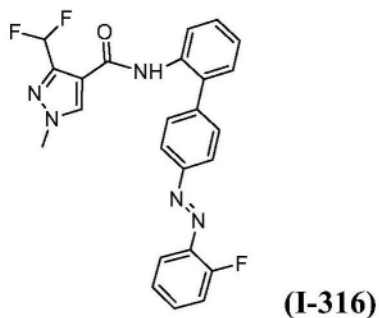
[0223] 步骤(c)中所述的氨基苯硼酸类原料,采用3-氨基苯硼酸。

[0224] 步骤(d)中所述的苯胺类原料,采用4-氯苯胺。

[0225] 表征结果如下:<sup>1</sup>H NMR (400MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ9.75 (s, 1H), 8.19 (s, 1H), 7.93 (s, 1H), 7.86 (d, J=8.4Hz, 3H), 7.66 (d, J=8.6Hz, 2H), 7.61 (d, J=4.7Hz, 2H), 7.55-7.37 (m, 4H), 7.19 (t, J=54.1Hz, 1H), 3.84 (s, 3H); HRMS (ESI) m/z [M+H]<sup>+</sup> C<sub>24</sub>H<sub>18</sub>ClF<sub>2</sub>N<sub>5</sub>O, 计算值: 465.1168, 实测值: 465.1166。

[0226] 实施例10 (E)-3-二氟甲基-1-甲基-N-(4'-(2-氟苯基)偶氮-[1,1'-二苯基]-2-基)-1氢-吡唑-4-甲酰胺 (I-316) 的制备

[0227]



[0228] 采用与实施例1类似的合成方法合成化合物I-316,不同之处在于:

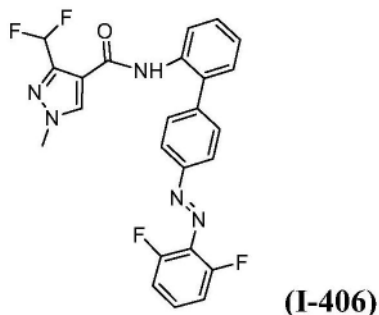
[0229] 步骤(c)中所述的氨基苯硼酸类原料,采用4-氨基苯硼酸。

[0230] 步骤(d)中所述的苯胺类原料,采用2-氟苯胺。

[0231] 表征结果如下:<sup>1</sup>H NMR (400MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ9.77 (s, 1H), 8.26 (s, 1H), 7.92 (d, J=8.3Hz, 2H), 7.73 (t, J=7.7Hz, 1H), 7.68-7.58 (m, 3H), 7.56-7.39 (m, 5H), 7.36 (t, J=6.4Hz, 1H), 7.21 (t, J=52.9Hz, 1H), 3.91 (s, 3H); HRMS (ESI) m/z [M+H]<sup>+</sup> C<sub>24</sub>H<sub>18</sub>F<sub>3</sub>N<sub>5</sub>O, 计算值: 449.1463, 实测值: 432.1462。

[0232] 实施例11 (E)-3-二氟甲基-1-甲基-N-(4'-(2,6-二氟苯基)偶氮-[1,1'-二苯基]-2-基)-1氢-吡唑-4-甲酰胺 (I-406) 的制备

[0233]



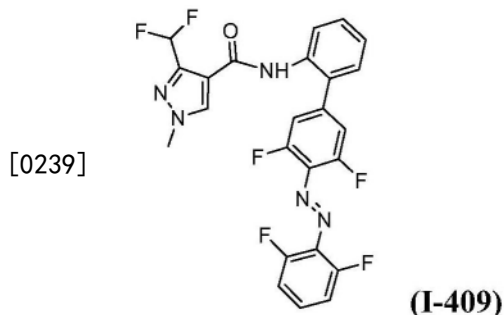
[0234] 采用与实施例1类似的合成方法合成化合物 (I-406),不同之处在于:

[0235] 步骤(c)中所述的氨基苯硼酸类原料,采用4-氨基苯硼酸。

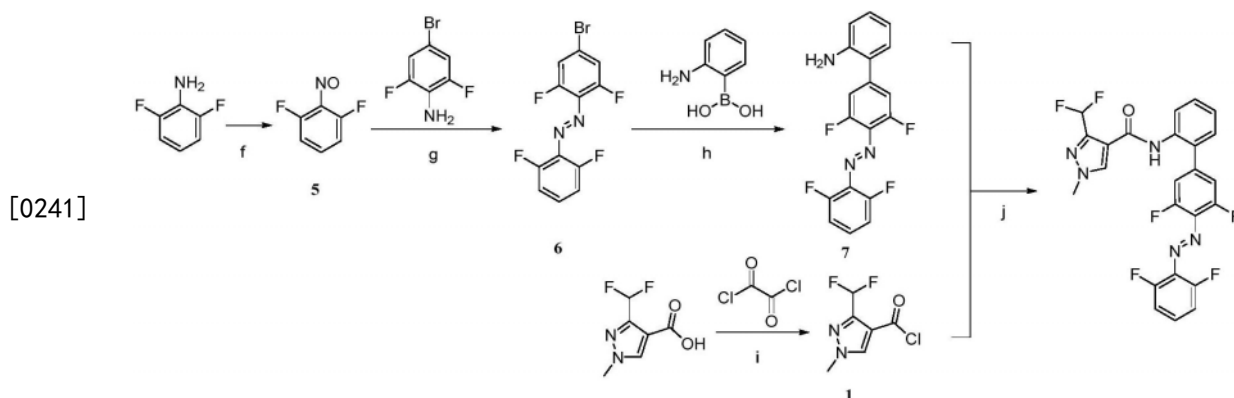
[0236] 步骤(d)中所述的苯胺类原料,采用2,6-二氟苯胺。

[0237] 表征结果如下:<sup>1</sup>H NMR (400MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ9.78 (s, 1H) , 8.28 (s, 1H) , 7.91 (d, J=8.3Hz, 2H) , 7.72 (t, J=7.7Hz, 1H) , 7.66-7.54 (m, 3H) , 7.52-7.41 (m, 4H) , 7.38 (t, J=6.4Hz, 1H) , 7.24 (t, J=52.9Hz, 1H) , 3.95 (s, 3H) ;HRMS (ESI) m/z [M+H]<sup>+</sup> C<sub>24</sub>H<sub>17</sub>F<sub>4</sub>N<sub>5</sub>O, 计算值: 467.1369, 实测值: 467.1371。

[0238] 实施例12[(E)-3-二氟甲基-1-甲基-N-(4'-(2,6-二氟苯基偶氮基)-3',5'-二氟-[1,1'-二苯基]-2-基)-1氢-吡唑-4-甲酰胺](I-409)的制备

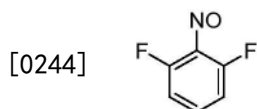


[0240] 流程如下所示:



[0242] 反应试剂和条件:(f)二氯甲烷,水,室温,1小时;(g)甲苯,醋酸,60℃,回流,氩气保护;(h)1,4-二氧六环,碳酸钾,水,[1,1'-双(二苯基膦)二茂铁]二氯化钨(II),100℃,回流,氩气保护;(i)二氯甲烷,N,N-二甲基甲酰胺,室温,0.5小时;(j)二氯甲烷,吡啶,0℃→室温,1小时;

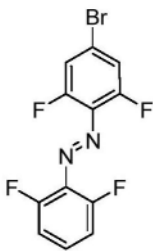
[0243] 中间体5[1,3-二氟-2-亚硝基苯]



[0245] 250mL茄形瓶中投入2,6-二氟苯胺(2mL,18.02mmol),加入二氯甲烷(20mL)溶解,过硫酸氢钾复合盐(23.993g,38.98mmol)用水(100mL)溶解并缓慢加入到二氯甲烷反应液中,于室温下搅拌反应,TLC跟踪反应,5小时后结束反应。反应液使用二氯甲烷萃取并收集二氯甲烷相,旋干溶剂得到中间体5(灰黄色固体)。由于中间体10可能不稳定所以不经过进一步的分离纯化直接投下一步。

[0246] 中间体6[1-(4-溴-2,6-二氟苯基)-2-(2,6-二氟苯基)偶氮]

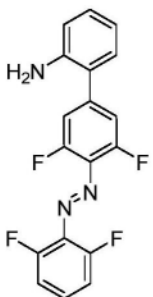
[0247]



[0248] 100mL茄形瓶中,投入4-溴-2,6-二氟苯胺(0.642g,3.02mmol)和上步反应得到的中间体5(1.2g,8.39mmol),分别加入甲苯(15mL)、醋酸(15mL),加入三氟乙酸(2.5mL),氩气保护,于60℃下搅拌回流反应,TLC跟踪反应,24小时后结束反应。反应液旋干,加入适量DCM,加入3g硅胶,旋干;干法上样,硅胶柱层析,石油醚→石油醚:乙酸乙酯=40:1(V:V)→石油醚:乙酸乙酯=20:1(V:V)梯度洗脱;旋干溶剂,得到中间体6(红色固体,0.603g,59.94%)。<sup>1</sup>H NMR(400MHz,DMSO) δ7.77(d,J=8.8Hz,2H),7.65(tt,J=8.3,6.1Hz,1H),7.42-7.31(m,2H)。

[0249] 中间体7[4'-2,6-二氟苯基偶氮基-3',5'-二氟-[1,1'-二苯基]-2-胺]

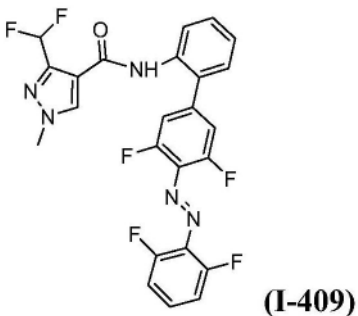
[0250]



[0251] 50mL茄形瓶中投入前一步反应得到的中间体6(0.296g,1mmol),投入2-氨基苯硼酸(0.178g,1.27mmol),加入1,4-二氧六环(6mL),投入[1,1'-双(二苯基膦)二茂铁]二氯化钯(II)(0.053g,0.07mmol),加入碳酸钾水溶液(6mL,2M),氩气保护,抽真空除氧30min,于100℃下搅拌回流反应,TLC跟踪反应,2小时后结束反应。反应液用硅藻土过滤,乙酸乙酯洗涤,旋干溶剂,加入适量乙酸乙酯,加入3g硅胶,混合均匀后旋干,干法上样,硅胶柱层析,石油醚→石油醚:乙酸乙酯=20:1(V:V)→石油醚:乙酸乙酯=10:1(V:V)梯度洗脱,旋干溶剂,得到中间体7(红色固体,0.129g,30.71%)。<sup>1</sup>H NMR(400MHz,DMSO-d<sub>6</sub>) δ7.63(tt,J=8.4,6.1Hz,1H),7.38(dd,J=19.5,9.8Hz,4H),7.11(dd,J=12.0,4.5Hz,2H),6.80(d,J=7.7Hz,1H),6.67(td,J=7.5,1.0Hz,1H),5.22(s,2H)。

[0252] [(E)-3-二氟甲基-1-甲基-N-(4'-(2,6-二氟苯基偶氮基)-3',5'-二氟-[1,1'-二苯基]-2-基)-1H-吡唑-4-甲酰胺](I-409)

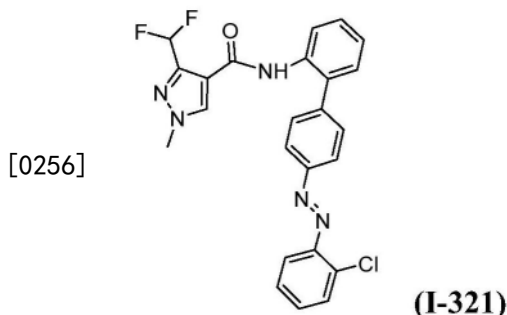
[0253]



[0254] 25mL茄形瓶中投入中间7(0.110g,0.32mmol),加入二氯甲烷(4mL)使溶解,加入吡

啶 (0.1 mL, 1.24 mmol), 中间体1 (约0.9 mmol) 的二氯甲烷溶液于0°C下缓慢加入到反应液中, 滴加结束后转移至室温搅拌回流反应, TLC跟踪反应, 0.5小时后结束反应。反应液用水、饱和NaHCO<sub>3</sub>、饱和NaCl洗涤后收集有机相, 加入3g硅胶, 旋干, 干法胶柱层析, 石油醚→石油醚:乙酸乙酯=2:1 (V:V) →石油醚:乙酸乙酯=1:1 (V:V) 梯度洗脱, 旋干溶剂, 得到化合物 I-409 (红色固体, 0.142 g, 88.20%)。<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 8.12 (d, J=8.1 Hz, 1H), 8.04-7.83 (m, 2H), 7.50-7.42 (m, 1H), 7.38 (tt, J=8.5, 5.8 Hz, 1H), 7.33-7.24 (m, 2H), 7.15-7.02 (m, 4H), 6.73 (t, J=54.2 Hz, 1H), 3.91 (s, 3H); HRMS (ESI) m/z [M+H]<sup>+</sup> C<sub>24</sub>H<sub>15</sub>F<sub>6</sub>N<sub>5</sub>O, 计算值: 503.1181, 实测值: 503.1182。

[0255] 实施例13 (E) -3-二氟甲基-1-甲基-N-(4'-(2-氯苯基)偶氮-[1,1'-二苯基]-2-基)-1氢-吡唑-4-甲酰胺]的制备 (I-321)



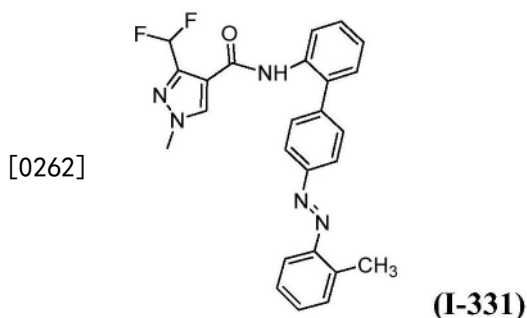
[0257] 采用与实施例1类似的合成方法合成化合物 (I-321), 不同之处在于:

[0258] 步骤(c)中所述的氨基苯硼酸类原料, 采用4-氨基苯硼酸。

[0259] 步骤(d)中所述的苯胺类原料, 采用2-氯苯胺。

[0260] 表征结果如下: <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ 9.78 (s, 1H), 8.22 (s, 1H), 7.91 (d, J=8.3 Hz, 2H), 7.70 (t, J=7.7 Hz, 1H), 7.65-7.52 (m, 3H), 7.50-7.36 (m, 5H), 7.34 (t, J=6.4 Hz, 1H), 7.22 (t, J=52.9 Hz, 1H), 3.88 (s, 3H); HRMS (ESI) m/z [M+H]<sup>+</sup> C<sub>24</sub>H<sub>18</sub>ClF<sub>2</sub>N<sub>5</sub>O, 计算值: 465.1168, 实测值: 465.1167。

[0261] 实施例14 (E) -3-二氟甲基-1-甲基-N-(4'-(2-甲基苯基)偶氮-[1,1'-二苯基]-2-基)-1氢-吡唑-4-甲酰胺]的制备 (I-331)



[0263] 采用与实施例1类似的合成方法合成化合物 I-331, 不同之处在于:

[0264] 步骤(c)中所述的氨基苯硼酸类原料, 采用4-氨基苯硼酸。

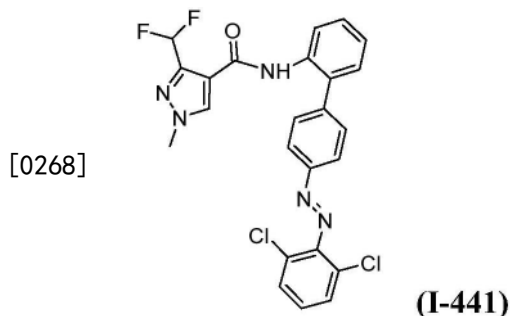
[0265] 步骤(d)中所述的苯胺类原料, 采用2-甲基苯胺。

[0266] 表征结果如下: <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ 9.78 (s, 1H), 8.21 (s, 1H), 7.95 (d, J=8.3 Hz, 2H), 7.73 (t, J=7.7 Hz, 1H), 7.67-7.55 (m, 3H), 7.54-7.39 (m, 5H), 7.36 (t, J=6.4 Hz, 1H), 7.25 (t, J=52.9 Hz, 1H), 3.93 (s, 3H), 2.45 (s, 3H); HRMS (ESI) m/z [M+H]<sup>+</sup>



$C_{25}H_{21}F_2N_5O$ , 计算值:445.1714, 实测值:445.1713。

[0267] 实施例15(E)-3-二氟甲基-1-甲基-N-(4'-(2,6-二氯苯基)偶氮-[1,1'-二苯基]-2-基)-1氢-吡唑-4-甲酰胺的制备(I-441)



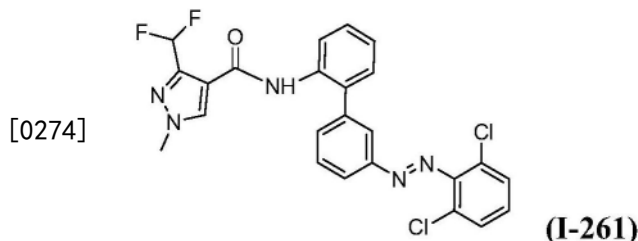
[0269] 采用与实施例1类似的合成方法合成化合物I-441,不同之处在于:

[0270] 步骤(c)中所述的氨基苯硼酸类原料,采用4-氨基苯硼酸。

[0271] 步骤(d)中所述的苯胺类原料,采用2,6-二氯苯胺。

[0272] 表征结果如下: $^1H$  NMR (400MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ 9.78 (s, 1H), 8.21 (s, 1H), 7.90 (d, J=8.3Hz, 2H), 7.72 (t, J=7.7Hz, 1H), 7.65-7.51 (m, 3H), 7.50-7.42 (m, 4H), 7.35 (t, J=6.4Hz, 1H), 7.23 (t, J=52.9Hz, 1H), 3.89 (s, 3H); HRMS (ESI)  $m/z$  [M+H] $^+$   $C_{24}H_{17}Cl_2F_2N_5O$ , 计算值:499.0778, 实测值:499.0778。

[0273] 实施例16(E)-3-二氟甲基-1-甲基-N-(3'-(2,6-二氯苯基)偶氮-[1,1'-二苯基]-2-基)-1氢-吡唑-4-甲酰胺的制备(I-261)



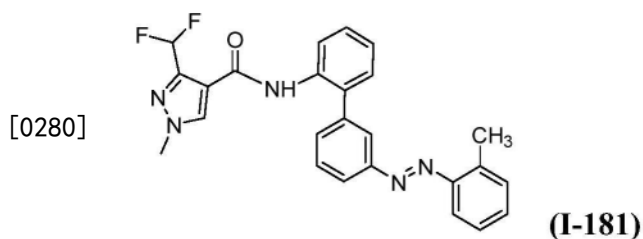
[0275] 采用与实施例1类似的合成方法合成化合物I-261,不同之处在于:

[0276] 步骤(c)中所述的氨基苯硼酸类原料,采用3-氨基苯硼酸。

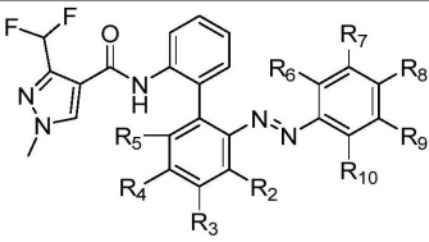
[0277] 步骤(d)中所述的苯胺类原料,采用2,6-二氯苯胺。

[0278] 表征结果如下: $^1H$  NMR (400MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ 9.74 (s, 1H), 8.19 (s, 1H), 7.95 (s, 1H), 7.93-7.87 (m, 1H), 7.74 (d, J=8.0Hz, 1H), 7.65 (d, J=4.7Hz, 2H), 7.63-7.58 (m, 1H), 7.44 (dddd, J=18.1, 8.6, 5.3, 2.1Hz, 5H), 7.20 (t, J=54.2Hz, 1H), 3.86 (s, 3H); HRMS (ESI)  $m/z$  [M+H] $^+$   $C_{24}H_{17}Cl_2F_2N_5O$ , 计算值:499.0778, 实测值:499.0778。

[0279] 实施例17(E)-3-二氟甲基-1-甲基-N-(3'-(2-甲基苯基)偶氮-[1,1'-二苯基]-2-基)-1氢-吡唑-4-甲酰胺的制备(I-181)



- [0281] 采用与实施例1类似的合成方法合成化合物I-181,不同之处在于:
- [0282] 步骤(c)中所述的氨基苯硼酸类原料,采用3-氨基苯硼酸。
- [0283] 步骤(d)中所述的苯胺类原料,采用2-甲基苯胺。
- [0284] 表征结果如下:<sup>1</sup>H NMR(400MHz,DMSO-d<sub>6</sub>) δ9.79(s,1H),8.22(s,1H),7.974(s,1H),7.95-7.87(m,1H),7.71(d,J=8.0Hz,1H),7.63(d,J=4.7Hz,3H),7.62-7.53(m,1H),7.49(dddd,J=18.1,8.6,5.3,2.1Hz,5H),7.23(t,J=54.2Hz,1H),3.89(s,3H),2.44(s,3H); HRMS(ESI)m/z[M+H]<sup>+</sup>C<sub>25</sub>H<sub>21</sub>F<sub>2</sub>N<sub>5</sub>O,计算值:445.1714,实测值:445.1713。
- [0285] 实施例18:表1-表4中其他化合物的制备
- [0286] 重复实施例1-实施例12中的方法,不同点在于,采用不同的起始原料,从而制得表1中所示的其他化合物。
- [0287] 实施例19生物活性实验
- [0288] (1) 供试植物病原真菌的活化培养
- [0289] 用接种针挑取黄瓜灰霉病菌的斜面培养物接入马铃薯葡萄糖琼脂固体培养基平板活化,在(21±1)℃恒温箱中活化培养4天。
- [0290] 用接种针挑取油菜菌核病菌的斜面培养物接入马铃薯葡萄糖琼脂固体培养基(PDA)平板活化,在(25±1)℃恒温箱中活化培养2天。
- [0291] (2) 菌丝生长速率法测定抗菌活性
- [0292] 含有PDA培养基(49mL)的无菌三角瓶置于微波炉中使PDA融化,放置于恒温烘箱中保持培养基温度在55-60℃,于无菌工作台中迅速倒入预先配制好的含药溶液(1mL),充分混合均匀后,分别倒入3个直径为9cm无菌培养皿内制成含药平板,待冷却凝固。
- [0293] 上述预先配制好的含药溶液(1mL)包括含药二甲亚砜(DMSO)溶液(0.5mL)和0.1%吐温80水溶液(0.5mL),其中空白对照使用DMSO(0.5mL)+0.1%吐温80水溶液(0.5mL)。
- [0294] 将活化好的供试植物病原真菌,选取长势相当(生长直径相差1cm以内)的植物病原真菌沿菌落生长外缘借助打孔器打孔得到供试植物病原真菌菌饼(直径为5mm);使用接种针将菌饼转移到之前已制备好的PDA平板圆心位置,使菌饼的菌丝面贴在PDA培养基表面,将接种不同植物病原真菌的平板分别置于25±1℃或21±1℃培养48-96h。
- [0295] 采用十字交叉法测定菌落生长直径,用下述公式计算抑制率:
- [0296] 菌丝生长抑制率(%) =  $\frac{\text{对照菌落直径} - \text{处理菌落直径}}{\text{对照菌落直径} - 5\text{mm}} \times 100$
- [0297] 制备式(I)化合物列表及其抑菌活性(1ppm浓度下油菜菌核病菌和10ppm浓度下对黄瓜灰霉病菌的菌丝生长抑制率)结果见下表1-4:
- [0298] 表中:S.S.表示菌核病菌(*Sclerotinia sclerotiorum*);
- [0299] B.C.表示灰霉病菌(*Botrytis cinerea*)。
- [0300] 表1

通式											抑菌率(%)	
	编号	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	R <sub>6</sub>	R <sub>7</sub>	R <sub>8</sub>	R <sub>9</sub>	R <sub>10</sub>	1 ppm	10 ppm
											S.S.	B.C.
											I-1	H
I-2	F	H	H	H	H	H	H	H	H	30	20	
I-3	Cl	H	H	H	H	H	H	H	H	20	25	
I-4	H	F	F	H	H	H	H	H	H	26	19	
I-5	H	Cl	Cl	H	H	H	H	H	H	28	30	
I-6	H	H	H	H	H	F	F	F	F	25	19	
I-7	F	H	H	H	H	F	F	F	F	16	18	
I-8	Cl	H	H	H	H	F	F	F	F	17	13	
I-9	H	F	F	H	H	F	F	F	F	20	8	
I-10	H	Cl	Cl	H	H	F	F	F	F	12	5	
I-11	H	H	H	H	H	Cl	Cl	Cl	Cl	23	23	
I-12	F	H	H	H	H	Cl	Cl	Cl	Cl	28	29	
I-13	Cl	H	H	H	H	Cl	Cl	Cl	Cl	30	20	
I-14	H	F	F	H	H	Cl	Cl	Cl	Cl	20	25	

[0301]

[0302]

I-15	H	Cl	Cl	H	Cl	Cl	Cl	Cl	Cl	26	19
I-16	H	H	H	H	F	H	H	H	H	20	20
I-17	F	H	H	H	F	H	H	H	H	25	19
I-18	Cl	H	H	H	F	H	H	H	H	16	18
I-19	H	F	F	H	F	H	H	H	H	17	13
I-20	H	Cl	Cl	H	F	H	H	H	H	20	8
I-21	H	H	H	H	Cl	H	H	H	H	20	16
I-22	F	H	H	H	Cl	H	H	H	H	23	23
I-23	Cl	H	H	H	Cl	H	H	H	H	28	29
I-24	H	F	F	H	Cl	H	H	H	H	30	20
I-25	H	Cl	Cl	H	Cl	H	H	H	H	20	25
I-26	H	H	H	H	Br	H	H	H	H	18	20
I-27	F	H	H	H	Br	H	H	H	H	20	20
I-28	Cl	H	H	H	Br	H	H	H	H	25	19
I-29	H	F	F	H	Br	H	H	H	H	16	18
I-30	H	Cl	Cl	H	Br	H	H	H	H	17	13
I-31	H	H	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	24	23
I-32	F	H	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	20	16
I-33	Cl	H	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	23	23
I-34	H	F	F	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	28	29
I-35	H	Cl	Cl	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	30	20
I-36	H	H	H	H	CF <sub>3</sub>	H	H	H	H	20	16
I-37	F	H	H	H	CF <sub>3</sub>	H	H	H	H	18	20
I-38	Cl	H	H	H	CF <sub>3</sub>	H	H	H	H	20	20
I-39	H	F	F	H	CF <sub>3</sub>	H	H	H	H	25	19
I-40	H	Cl	Cl	H	CF <sub>3</sub>	H	H	H	H	16	18
I-41	H	H	H	H	CN	H	H	H	H	20	20
I-42	F	H	H	H	CN	H	H	H	H	24	23
I-43	Cl	H	H	H	CN	H	H	H	H	20	16
I-44	H	F	F	H	CN	H	H	H	H	23	23
I-45	H	Cl	Cl	H	CN	H	H	H	H	28	29
I-46	H	H	H	H	H	F	H	H	H	30	20
I-47	F	H	H	H	H	F	H	H	H	20	16
I-48	Cl	H	H	H	H	F	H	H	H	18	20
I-49	H	F	F	H	H	F	H	H	H	20	20
I-50	H	Cl	Cl	H	H	F	H	H	H	25	19
I-51	H	H	H	H	H	Cl	H	H	H	15	18
I-52	F	H	H	H	H	Cl	H	H	H	20	20
I-53	Cl	H	H	H	H	Cl	H	H	H	24	23

[0303]

I-54	H	F	F	H	H	Cl	H	H	H	20	16
I-55	H	Cl	Cl	H	H	Cl	H	H	H	23	23
I-56	H	H	H	H	H	Br	H	H	H	28	30
I-57	F	H	H	H	H	Br	H	H	H	30	20
I-58	Cl	H	H	H	H	Br	H	H	H	20	16
I-59	H	F	F	H	H	Br	H	H	H	18	20
I-60	H	Cl	Cl	H	H	Br	H	H	H	20	20
I-61	H	H	H	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	12	5
I-62	F	H	H	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	15	18
I-63	Cl	H	H	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	20	20
I-64	H	F	F	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	24	23
I-65	H	Cl	Cl	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	20	16
I-66	H	H	H	H	H	CF <sub>3</sub>	H	H	H	26	19
I-67	F	H	H	H	H	CF <sub>3</sub>	H	H	H	28	30
I-68	Cl	H	H	H	H	CF <sub>3</sub>	H	H	H	30	20
I-69	H	F	F	H	H	CF <sub>3</sub>	H	H	H	20	16
I-70	H	Cl	Cl	H	H	CF <sub>3</sub>	H	H	H	18	20
I-71	H	H	H	H	H	CN	H	H	H	20	8
I-72	F	H	H	H	H	CN	H	H	H	12	5
I-73	Cl	H	H	H	H	CN	H	H	H	15	18
I-74	H	F	F	H	H	CN	H	H	H	20	20
I-75	H	Cl	Cl	H	H	CN	H	H	H	24	23
I-76	H	H	H	H	H	H	F	H	H	20	25
I-77	F	H	H	H	H	H	F	H	H	26	19
I-78	Cl	H	H	H	H	H	F	H	H	28	30
I-79	H	F	F	H	H	H	F	H	H	30	20
I-80	H	Cl	Cl	H	H	H	F	H	H	20	16
I-81	H	H	H	H	H	H	Cl	H	H	17	13
I-82	F	H	H	H	H	H	Cl	H	H	20	8
I-83	Cl	H	H	H	H	H	Cl	H	H	12	5
I-84	H	F	F	H	H	H	Cl	H	H	15	18
I-85	H	Cl	Cl	H	H	H	Cl	H	H	20	20
I-86	H	H	H	H	H	H	Br	H	H	30	20
I-87	F	H	H	H	H	H	Br	H	H	20	25
I-88	Cl	H	H	H	H	H	Br	H	H	26	19
I-89	H	F	F	H	H	H	Br	H	H	28	30
I-90	H	Cl	Cl	H	H	H	Br	H	H	30	20
I-91	H	H	H	H	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	16	18
I-92	F	H	H	H	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	17	13

[0304]

I-93	Cl	H	H	H	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	20	8
I-94	H	F	F	H	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	12	5
I-95	H	Cl	Cl	H	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	15	18
I-96	H	H	H	H	H	H	CF <sub>3</sub>	H	H	28	29
I-97	F	H	H	H	H	H	CF <sub>3</sub>	H	H	30	20
I-98	Cl	H	H	H	H	H	CF <sub>3</sub>	H	H	20	25
I-99	H	F	F	H	H	H	CF <sub>3</sub>	H	H	26	19
I-100	H	Cl	Cl	H	H	H	CF <sub>3</sub>	H	H	28	30
I-101	H	H	H	H	H	H	CN	H	H	25	19
I-102	F	H	H	H	H	H	CN	H	H	16	18
I-103	Cl	H	H	H	H	H	CN	H	H	17	13
I-104	H	F	F	H	H	H	CN	H	H	20	8
I-105	H	Cl	Cl	H	H	H	CN	H	H	12	5
I-106	H	H	H	H	F	H	H	H	F	23	23
I-107	F	H	H	H	F	H	H	H	F	28	29
I-108	Cl	H	H	H	F	H	H	H	F	30	20
I-109	H	F	F	H	F	H	H	H	F	20	25
I-110	H	Cl	Cl	H	F	H	H	H	F	26	19
I-111	H	H	H	H	Cl	H	H	H	Cl	20	20
I-112	F	H	H	H	Cl	H	H	H	Cl	25	19
I-113	Cl	H	H	H	Cl	H	H	H	Cl	16	18
I-114	H	F	F	H	Cl	H	H	H	Cl	17	13
I-115	H	Cl	Cl	H	Cl	H	H	H	Cl	20	8
I-116	H	H	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	CH <sub>3</sub>	20	16
I-117	F	H	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	CH <sub>3</sub>	23	23
I-118	Cl	H	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	CH <sub>3</sub>	28	29
I-119	H	F	F	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	CH <sub>3</sub>	30	20
I-120	H	Cl	Cl	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	CH <sub>3</sub>	20	25
I-121	H	H	H	H	CF <sub>3</sub>	H	H	H	CF <sub>3</sub>	18	20
I-122	F	H	H	H	CF <sub>3</sub>	H	H	H	CF <sub>3</sub>	20	20
I-123	Cl	H	H	H	CF <sub>3</sub>	H	H	H	CF <sub>3</sub>	25	19
I-124	H	F	F	H	CF <sub>3</sub>	H	H	H	CF <sub>3</sub>	16	18
I-125	H	Cl	Cl	H	CF <sub>3</sub>	H	H	H	CF <sub>3</sub>	17	13
I-126	H	H	H	H	CN	H	H	H	CN	24	23
I-127	F	H	H	H	CN	H	H	H	CN	20	16
I-128	Cl	H	H	H	CN	H	H	H	CN	23	23
I-129	H	F	F	H	CN	H	H	H	CN	28	29
I-130	H	Cl	Cl	H	CN	H	H	H	CN	30	20
I-131	H	H	H	H	H	F	F	H	H	20	16

[0305]

I-132	F	H	H	H	H	F	F	H	H	18	20
I-133	Cl	H	H	H	H	F	F	H	H	20	20
I-134	H	F	F	H	H	F	F	H	H	25	19
I-135	H	Cl	Cl	H	H	F	F	H	H	16	18
I-136	H	H	H	H	H	Cl	Cl	H	H	20	20
I-137	F	H	H	H	H	Cl	Cl	H	H	24	23
I-138	Cl	H	H	H	H	Cl	Cl	H	H	20	16
I-139	H	F	F	H	H	Cl	Cl	H	H	23	23
I-140	H	Cl	Cl	H	H	Cl	Cl	H	H	28	29
I-141	H	H	H	H	H	F	F	F	H	30	20
I-142	F	H	H	H	H	F	F	F	H	20	16
I-143	Cl	H	H	H	H	F	F	F	H	18	20
I-144	H	F	F	H	H	F	F	F	H	20	20
I-145	H	Cl	Cl	H	H	F	F	F	H	25	19
I-146	H	H	H	H	H	Cl	Cl	Cl	H	15	18
I-147	F	H	H	H	H	Cl	Cl	Cl	H	20	20
I-148	Cl	H	H	H	H	Cl	Cl	Cl	H	24	23
I-149	H	F	F	H	H	Cl	Cl	Cl	H	20	16
I-150	H	Cl	Cl	H	H	Cl	Cl	Cl	H	23	23

[0306] 表2

[0307]

通式											
编号	R <sub>1</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	R <sub>6</sub>	R <sub>7</sub>	R <sub>8</sub>	R <sub>9</sub>	R <sub>10</sub>	抑菌率(%)	
										1 ppm	10 ppm
										S.S.	B.C.
I-151	H	H	H	H	H	H	H	H	H	71	25
I-152	F	F	H	H	H	H	H	H	H	19	23
I-153	Cl	Cl	H	H	H	H	H	H	H	70	23
I-154	H	F	F	H	H	H	H	H	H	29	18
I-155	H	Cl	Cl	H	H	H	H	H	H	70	20
I-156	H	H	H	H	F	F	F	F	F	19	25
I-157	F	F	H	H	F	F	F	F	F	77	19
I-158	Cl	Cl	H	H	F	F	F	F	F	30	30
I-159	H	F	F	H	F	F	F	F	F	77	20

[0308]

I-160	H	Cl	Cl	H	F	F	F	F	F	20	16
I-161	H	H	H	H	Cl	Cl	Cl	Cl	Cl	72	51
I-162	F	F	H	H	Cl	Cl	Cl	Cl	Cl	20	55
I-163	Cl	Cl	H	H	Cl	Cl	Cl	Cl	Cl	73	57
I-164	H	F	F	H	Cl	Cl	Cl	Cl	Cl	19	59
I-165	H	Cl	Cl	H	Cl	Cl	Cl	Cl	Cl	73	25
I-166	H	H	H	H	F	H	H	H	H	75	28
I-167	F	F	H	H	F	H	H	H	H	71	19
I-168	Cl	Cl	H	H	F	H	H	H	H	72	29
I-169	H	F	F	H	F	H	H	H	H	78	20
I-170	H	Cl	Cl	H	F	H	H	H	H	68	25
I-171	H	H	H	H	Cl	H	H	H	H	74	20
I-172	F	F	H	H	Cl	H	H	H	H	74	20
I-173	Cl	Cl	H	H	Cl	H	H	H	H	75	19
I-174	H	F	F	H	Cl	H	H	H	H	77	18
I-175	H	Cl	Cl	H	Cl	H	H	H	H	71	51
I-176	H	H	H	H	Br	H	H	H	H	69	23
I-177	F	F	H	H	Br	H	H	H	H	70	23
I-178	Cl	Cl	H	H	Br	H	H	H	H	20	18
I-179	H	F	F	H	Br	H	H	H	H	75	20
I-180	H	Cl	Cl	H	Br	H	H	H	H	19	28
I-181	H	H	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	69	19
I-182	F	F	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	20	30
I-183	Cl	Cl	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	77	20
I-184	H	F	F	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	55	16
I-185	H	Cl	Cl	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	78	20
I-186	H	H	H	H	CF <sub>3</sub>	H	H	H	H	23	55
I-187	F	F	H	H	CF <sub>3</sub>	H	H	H	H	73	57
I-188	Cl	Cl	H	H	CF <sub>3</sub>	H	H	H	H	16	59
I-189	H	F	F	H	CF <sub>3</sub>	H	H	H	H	74	25
I-190	H	Cl	Cl	H	CF <sub>3</sub>	H	H	H	H	23	23
I-191	H	H	H	H	CN	H	H	H	H	71	19
I-192	F	F	H	H	CN	H	H	H	H	23	29
I-193	Cl	Cl	H	H	CN	H	H	H	H	75	20
I-194	H	F	F	H	CN	H	H	H	H	25	25
I-195	H	Cl	Cl	H	CN	H	H	H	H	78	19
I-196	H	H	H	H	H	F	H	H	H	72	20
I-197	F	F	H	H	H	F	H	H	H	78	19
I-198	Cl	Cl	H	H	H	F	H	H	H	25	18



[0309]

I-199	H	F	F	H	H	F	H	H	H	72	51
I-200	H	Cl	Cl	H	H	F	H	H	H	23	55
I-201	H	H	H	H	H	Cl	H	H	H	73	23
I-202	F	F	H	H	H	Cl	H	H	H	20	18
I-203	Cl	Cl	H	H	H	Cl	H	H	H	76	20
I-204	H	F	F	H	H	Cl	H	H	H	28	28
I-205	H	Cl	Cl	H	H	Cl	H	H	H	72	19
I-206	H	H	H	H	H	Br	H	H	H	29	30
I-207	F	F	H	H	H	Br	H	H	H	70	20
I-208	Cl	Cl	H	H	H	Br	H	H	H	20	16
I-209	H	F	F	H	H	Br	H	H	H	77	20
I-210	H	Cl	Cl	H	H	Br	H	H	H	25	20
I-211	H	H	H	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	77	57
I-212	F	F	H	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	20	59
I-213	Cl	Cl	H	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	78	25
I-214	H	F	F	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	16	23
I-215	H	Cl	Cl	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	72	23
I-216	H	H	H	H	H	CF <sub>3</sub>	H	H	H	19	29
I-217	F	F	H	H	H	CF <sub>3</sub>	H	H	H	73	20
I-218	Cl	Cl	H	H	H	CF <sub>3</sub>	H	H	H	18	25
I-219	H	F	F	H	H	CF <sub>3</sub>	H	H	H	73	19
I-220	H	Cl	Cl	H	H	CF <sub>3</sub>	H	H	H	13	30
I-221	H	H	H	H	H	CN	H	H	H	78	19
I-222	F	F	H	H	H	CN	H	H	H	69	18
I-223	Cl	Cl	H	H	H	CN	H	H	H	78	51
I-224	H	F	F	H	H	CN	H	H	H	68	55
I-225	H	Cl	Cl	H	H	CN	H	H	H	71	57
I-226	H	H	H	H	H	H	F	H	H	73	18
I-227	F	F	H	H	H	H	F	H	H	70	20
I-228	Cl	Cl	H	H	H	H	F	H	H	71	28
I-229	H	F	F	H	H	H	F	H	H	68	19
I-230	H	Cl	Cl	H	H	H	F	H	H	69	29
I-231	H	H	H	H	H	H	Cl	H	H	75	20
I-232	F	F	H	H	H	H	Cl	H	H	19	16
I-233	Cl	Cl	H	H	H	H	Cl	H	H	72	20
I-234	H	F	F	H	H	H	Cl	H	H	18	20
I-235	H	Cl	Cl	H	H	H	Cl	H	H	72	19
I-236	H	H	H	H	H	H	Br	H	H	5	59
I-237	F	F	H	H	H	H	Br	H	H	78	25

[0310]

I-238	Cl	Cl	H	H	H	H	Br	H	H	18	23
I-239	H	F	F	H	H	H	Br	H	H	72	23
I-240	H	Cl	Cl	H	H	H	Br	H	H	20	18
I-241	H	H	H	H	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	74	20
I-242	F	F	H	H	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	23	25
I-243	Cl	Cl	H	H	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	76	19
I-244	H	F	F	H	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	23	30
I-245	H	Cl	Cl	H	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	71	20
I-246	H	H	H	H	H	H	CF <sub>3</sub>	H	H	25	18
I-247	F	F	H	H	H	H	CF <sub>3</sub>	H	H	78	51
I-248	Cl	Cl	H	H	H	H	CF <sub>3</sub>	H	H	23	55
I-249	H	F	F	H	H	H	CF <sub>3</sub>	H	H	69	57
I-250	H	Cl	Cl	H	H	H	CF <sub>3</sub>	H	H	25	59
I-251	H	H	H	H	H	H	CN	H	H	72	20
I-252	F	F	H	H	H	H	CN	H	H	23	28
I-253	Cl	Cl	H	H	H	H	CN	H	H	72	19
I-254	H	F	F	H	H	H	CN	H	H	23	29
I-255	H	Cl	Cl	H	H	H	CN	H	H	73	20
I-256	H	H	H	H	F	H	H	H	F	28	16
I-257	F	F	H	H	F	H	H	H	F	72	20
I-258	Cl	Cl	H	H	F	H	H	H	F	69	20
I-259	H	F	F	H	F	H	H	H	F	71	19
I-260	H	Cl	Cl	H	F	H	H	H	F	69	18
I-261	H	H	H	H	Cl	H	H	H	Cl	77	25
I-262	F	F	H	H	Cl	H	H	H	Cl	69	23
I-263	Cl	Cl	H	H	Cl	H	H	H	Cl	72	23
I-264	H	F	F	H	Cl	H	H	H	Cl	72	18
I-265	H	Cl	Cl	H	Cl	H	H	H	Cl	77	20
I-266	H	H	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	CH <sub>3</sub>	76	25
I-267	F	F	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	CH <sub>3</sub>	72	19
I-268	Cl	Cl	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	CH <sub>3</sub>	70	30
I-269	H	F	F	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	CH <sub>3</sub>	72	20
I-270	H	Cl	Cl	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	CH <sub>3</sub>	20	16
I-271	H	H	H	H	CF <sub>3</sub>	H	H	H	CF <sub>3</sub>	73	51
I-272	F	F	H	H	CF <sub>3</sub>	H	H	H	CF <sub>3</sub>	73	55
I-273	Cl	Cl	H	H	CF <sub>3</sub>	H	H	H	CF <sub>3</sub>	72	57
I-274	H	F	F	H	CF <sub>3</sub>	H	H	H	CF <sub>3</sub>	58	59
I-275	H	Cl	Cl	H	CF <sub>3</sub>	H	H	H	CF <sub>3</sub>	71	25
I-276	H	H	H	H	CN	H	H	H	CN	20	28

[0311]

I-277	F	F	H	H	CN	H	H	H	CN	18	19
I-278	Cl	Cl	H	H	CN	H	H	H	CN	20	29
I-279	H	F	F	H	CN	H	H	H	CN	20	20
I-280	H	Cl	Cl	H	CN	H	H	H	CN	20	25
I-281	H	H	H	H	H	F	F	H	H	17	20
I-282	F	F	H	H	H	F	F	H	H	13	20
I-283	Cl	Cl	H	H	H	F	F	H	H	20	19
I-284	H	F	F	H	H	F	F	H	H	8	18
I-285	H	Cl	Cl	H	H	F	F	H	H	70	51
I-286	H	H	H	H	H	Cl	Cl	H	H	18	23
I-287	F	F	H	H	H	Cl	Cl	H	H	72	23
I-288	Cl	Cl	H	H	H	Cl	Cl	H	H	13	18
I-289	H	F	F	H	H	Cl	Cl	H	H	69	20
I-290	H	Cl	Cl	H	H	Cl	Cl	H	H	48	28
I-291	H	H	H	H	H	F	F	F	H	72	19
I-292	F	F	H	H	H	F	F	F	H	20	30
I-293	Cl	Cl	H	H	H	F	F	F	H	72	20
I-294	H	F	F	H	H	F	F	F	H	23	16
I-295	H	Cl	Cl	H	H	F	F	F	H	73	20
I-296	H	H	H	H	H	Cl	Cl	Cl	H	23	55
I-297	F	F	H	H	H	Cl	Cl	Cl	H	71	57
I-298	Cl	Cl	H	H	H	Cl	Cl	Cl	H	25	59
I-299	H	F	F	H	H	Cl	Cl	Cl	H	71	25
I-300	H	Cl	Cl	H	H	Cl	Cl	Cl	H	23	23

[0312] 表3

[0313]

通式											
编号	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	R <sub>6</sub>	R <sub>7</sub>	R <sub>8</sub>	R <sub>9</sub>	R <sub>10</sub>	抑菌率(%)	
										1 ppm	10 ppm
										S.S.	B.C.
I-301	H	H	H	H	H	H	H	H	H	20	56
I-302	H	F	H	H	H	H	H	H	H	55	50
I-303	H	Cl	H	H	H	H	H	H	H	25	49
I-304	H	F	F	H	H	H	H	H	H	56	53

[0314]

I-305	H	Cl	Cl	H	H	H	H	H	H	16	51
I-306	H	H	H	H	F	F	F	F	F	53	53
I-307	H	F	H	H	F	F	F	F	F	12	52
I-308	H	Cl	H	H	F	F	F	F	F	51	57
I-309	H	F	F	H	F	F	F	F	F	15	51
I-310	H	Cl	Cl	H	F	F	F	F	F	55	55
I-311	H	H	H	H	Cl	Cl	Cl	Cl	Cl	20	56
I-312	H	F	H	H	Cl	Cl	Cl	Cl	Cl	54	53
I-313	H	Cl	H	H	Cl	Cl	Cl	Cl	Cl	12	55
I-314	H	F	F	H	Cl	Cl	Cl	Cl	Cl	53	53
I-315	H	Cl	Cl	H	Cl	Cl	Cl	Cl	Cl	30	51
I-316	H	H	H	H	F	H	H	H	H	51	53
I-317	H	F	H	H	F	H	H	H	H	13	52
I-318	H	Cl	H	H	F	H	H	H	H	55	57
I-319	H	F	F	H	F	H	H	H	H	25	51
I-320	H	Cl	Cl	H	F	H	H	H	H	57	55
I-321	H	H	H	H	Cl	H	H	H	H	25	49
I-322	H	F	H	H	Cl	H	H	H	H	50	53
I-323	H	Cl	H	H	Cl	H	H	H	H	22	52
I-324	H	F	F	H	Cl	H	H	H	H	57	55
I-325	H	Cl	Cl	H	Cl	H	H	H	H	12	50
I-326	H	H	H	H	Br	H	H	H	H	52	57
I-327	H	F	H	H	Br	H	H	H	H	15	51
I-328	H	Cl	H	H	Br	H	H	H	H	57	55
I-329	H	F	F	H	Br	H	H	H	H	30	57
I-330	H	Cl	Cl	H	Br	H	H	H	H	53	52
I-331	H	H	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	20	53
I-332	H	F	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	51	56
I-333	H	Cl	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	25	50
I-334	H	F	F	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	55	49
I-335	H	Cl	Cl	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	16	53
I-336	H	H	H	H	CF <sub>3</sub>	H	H	H	H	23	54
I-337	H	F	H	H	CF <sub>3</sub>	H	H	H	H	12	53
I-338	H	Cl	H	H	CF <sub>3</sub>	H	H	H	H	18	52
I-339	H	F	F	H	CF <sub>3</sub>	H	H	H	H	19	57
I-340	H	Cl	Cl	H	CF <sub>3</sub>	H	H	H	H	20	51
I-341	H	H	H	H	CN	H	H	H	H	28	53
I-342	H	F	H	H	CN	H	H	H	H	29	56
I-343	H	Cl	H	H	CN	H	H	H	H	15	53

[0315]

I-344	H	F	F	H	CN	H	H	H	H	25	55
I-345	H	Cl	Cl	H	CN	H	H	H	H	20	53
I-346	H	H	H	H	H	F	H	H	H	53	54
I-347	H	F	H	H	H	F	H	H	H	17	53
I-348	H	Cl	H	H	H	F	H	H	H	54	52
I-349	H	F	F	H	H	F	H	H	H	20	57
I-350	H	Cl	Cl	H	H	F	H	H	H	51	51
I-351	H	H	H	H	H	Cl	H	H	H	16	58
I-352	H	F	H	H	H	Cl	H	H	H	50	49
I-353	H	Cl	H	H	H	Cl	H	H	H	17	53
I-354	H	F	F	H	H	Cl	H	H	H	49	52
I-355	H	Cl	Cl	H	H	Cl	H	H	H	20	55
I-356	H	H	H	H	H	Br	H	H	H	55	52
I-357	H	F	H	H	H	Br	H	H	H	20	57
I-358	H	Cl	H	H	H	Br	H	H	H	50	51
I-359	H	F	F	H	H	Br	H	H	H	24	55
I-360	H	Cl	Cl	H	H	Br	H	H	H	57	57
I-361	H	H	H	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	30	20
I-362	H	F	H	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	52	23
I-363	H	Cl	H	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	15	56
I-364	H	F	F	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	57	50
I-365	H	Cl	Cl	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	15	49
I-366	H	H	H	H	H	CF <sub>3</sub>	H	H	H	57	57
I-367	H	F	H	H	H	CF <sub>3</sub>	H	H	H	22	54
I-368	H	Cl	H	H	H	CF <sub>3</sub>	H	H	H	59	53
I-369	H	F	F	H	H	CF <sub>3</sub>	H	H	H	13	52
I-370	H	Cl	Cl	H	H	CF <sub>3</sub>	H	H	H	55	57
I-371	H	H	H	H	H	CN	H	H	H	12	20
I-372	H	F	H	H	H	CN	H	H	H	54	53
I-373	H	Cl	H	H	H	CN	H	H	H	19	56
I-374	H	F	F	H	H	CN	H	H	H	53	53
I-375	H	Cl	Cl	H	H	CN	H	H	H	20	55
I-376	H	H	H	H	H	H	F	H	H	53	57
I-377	H	F	H	H	H	H	F	H	H	20	54
I-378	H	Cl	H	H	H	H	F	H	H	52	53
I-379	H	F	F	H	H	H	F	H	H	18	52
I-380	H	Cl	Cl	H	H	H	F	H	H	57	57
I-381	H	H	H	H	H	H	Cl	H	H	16	56
I-382	H	F	H	H	H	H	Cl	H	H	57	58

[0316]

I-383	H	Cl	H	H	H	H	Cl	H	H	17	49
I-384	H	F	F	H	H	H	Cl	H	H	52	53
I-385	H	Cl	Cl	H	H	H	Cl	H	H	22	52
I-386	H	H	H	H	H	H	Br	H	H	20	53
I-387	H	F	H	H	H	H	Br	H	H	20	52
I-388	H	Cl	H	H	H	H	Br	H	H	28	57
I-389	H	F	F	H	H	H	Br	H	H	15	51
I-390	H	Cl	Cl	H	H	H	Br	H	H	19	55
I-391	H	H	H	H	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	20	18
I-392	H	F	H	H	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	50	20
I-393	H	Cl	H	H	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	25	23
I-394	H	F	F	H	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	55	56
I-395	H	Cl	Cl	H	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	16	50
I-396	H	H	H	H	H	H	CF <sub>3</sub>	H	H	51	50
I-397	H	F	H	H	H	H	CF <sub>3</sub>	H	H	20	57
I-398	H	Cl	H	H	H	H	CF <sub>3</sub>	H	H	55	54
I-399	H	F	F	H	H	H	CF <sub>3</sub>	H	H	25	53
I-400	H	Cl	Cl	H	H	H	CF <sub>3</sub>	H	H	56	52
I-401	H	H	H	H	H	H	CN	H	H	20	59
I-402	H	F	H	H	H	H	CN	H	H	53	20
I-403	H	Cl	H	H	H	H	CN	H	H	12	53
I-404	H	F	F	H	H	H	CN	H	H	51	56
I-405	H	Cl	Cl	H	H	H	CN	H	H	15	53
I-406	H	H	H	H	F	H	H	H	F	37	52
I-407	H	F	H	H	F	H	H	H	F	20	57
I-408	H	Cl	H	H	F	H	H	H	F	54	54
I-409	H	F	F	H	F	H	H	H	F	12	53
I-410	H	Cl	Cl	H	F	H	H	H	F	53	52
I-411	H	H	H	H	Cl	H	H	H	Cl	15	52
I-412	H	F	H	H	Cl	H	H	H	Cl	51	56
I-413	H	Cl	H	H	Cl	H	H	H	Cl	13	58
I-414	H	F	F	H	Cl	H	H	H	Cl	55	49
I-415	H	Cl	Cl	H	Cl	H	H	H	Cl	25	53
I-416	H	H	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	CH <sub>3</sub>	55	54
I-417	H	F	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	CH <sub>3</sub>	25	53
I-418	H	Cl	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	CH <sub>3</sub>	50	52
I-419	H	F	F	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	CH <sub>3</sub>	22	57
I-420	H	Cl	Cl	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	CH <sub>3</sub>	57	51
I-421	H	H	H	H	CF <sub>3</sub>	H	H	H	CF <sub>3</sub>	20	5

[0317]

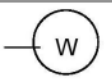
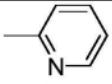
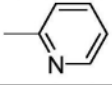
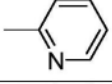
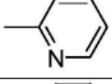
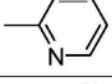
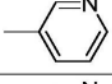
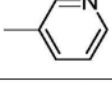
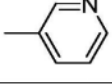
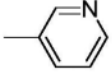
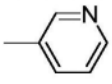
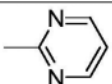
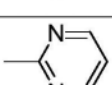
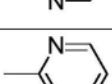
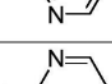
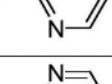
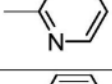
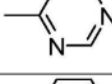
I-422	H	F	H	H	CF <sub>3</sub>	H	H	H	CF <sub>3</sub>	52	18
I-423	H	Cl	H	H	CF <sub>3</sub>	H	H	H	CF <sub>3</sub>	15	20
I-424	H	F	F	H	CF <sub>3</sub>	H	H	H	CF <sub>3</sub>	57	23
I-425	H	Cl	Cl	H	CF <sub>3</sub>	H	H	H	CF <sub>3</sub>	30	56
I-426	H	H	H	H	CN	H	H	H	CN	57	55
I-427	H	F	H	H	CN	H	H	H	CN	20	50
I-428	H	Cl	H	H	CN	H	H	H	CN	51	57
I-429	H	F	F	H	CN	H	H	H	CN	25	54
I-430	H	Cl	Cl	H	CN	H	H	H	CN	55	53
I-431	H	H	H	H	H	F	F	H	H	22	57
I-432	H	F	H	H	H	F	F	H	H	23	59
I-433	H	Cl	H	H	H	F	F	H	H	12	20
I-434	H	F	F	H	H	F	F	H	H	18	53
I-435	H	Cl	Cl	H	H	F	F	H	H	19	56
I-436	H	H	H	H	H	Cl	Cl	H	H	19	55
I-437	H	F	H	H	H	Cl	Cl	H	H	28	50
I-438	H	Cl	H	H	H	Cl	Cl	H	H	29	57
I-439	H	F	F	H	H	Cl	Cl	H	H	15	54
I-440	H	Cl	Cl	H	H	Cl	Cl	H	H	25	53
I-441	H	H	H	H	H	F	F	F	H	16	57
I-442	H	F	H	H	H	F	F	F	H	53	52
I-443	H	Cl	H	H	H	F	F	F	H	17	56
I-444	H	F	F	H	H	F	F	F	H	54	58
I-445	H	Cl	Cl	H	H	F	F	F	H	20	49
I-446	H	H	H	H	H	Cl	Cl	Cl	H	56	51
I-447	H	F	H	H	H	Cl	Cl	Cl	H	16	54
I-448	H	Cl	H	H	H	Cl	Cl	Cl	H	50	53
I-449	H	F	F	H	H	Cl	Cl	Cl	H	17	52
I-450	H	Cl	Cl	H	H	Cl	Cl	Cl	H	49	57

[0318] 表4

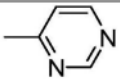
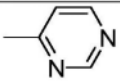
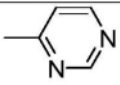
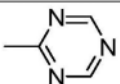
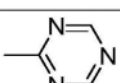
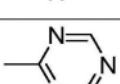
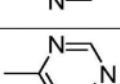
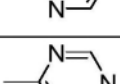
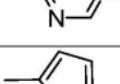
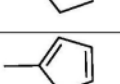
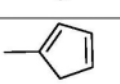
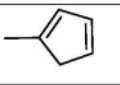
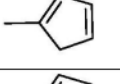
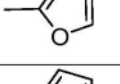
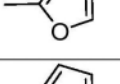
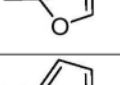
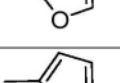
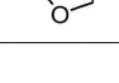
[0319]

通式						抑菌率(%)
编号	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>		抑菌率(%)

[0320]











						1 ppm	10 ppm
						S.S.	B.C.
I-451	H	H	H	H		20	56
I-452	H	F	H	H		55	50
I-453	H	Cl	H	H		25	49
I-454	H	F	F	H		56	53
I-455	H	Cl	Cl	H		16	51
I-456	H	H	H	H		53	58
I-457	H	F	H	H		53	51
I-458	H	Cl	H	H		33	58
I-459	H	F	F	H		27	59
I-460	H	Cl	Cl	H		26	67
I-461	H	H	H	H		25	56
I-462	H	F	H	H		34	61
I-463	H	Cl	H	H		24	49
I-464	H	F	F	H		55	59
I-465	H	Cl	Cl	H		34	48
I-466	H	H	H	H		23	24
I-467	H	F	H	H		25	45



I-468	H	Cl	H	H		21	32
I-469	H	F	F	H		24	35
I-470	H	Cl	Cl	H		36	64
I-471	H	H	H	H		21	65
I-472	H	F	H	H		23	43
I-473	H	Cl	H	H		22	31
I-474	H	F	F	H		23	31
I-475	H	Cl	Cl	H		31	61
I-476	H	H	H	H		20	63
I-477	H	F	H	H		33	45
I-478	H	Cl	H	H		21	38
I-479	H	F	F	H		25	55
I-480	H	Cl	Cl	H		25	26
I-481	H	H	H	H		23	24
I-482	H	F	H	H		25	45
I-483	H	Cl	H	H		21	32
I-484	H	F	F	H		24	35
I-485	H	Cl	Cl	H		36	64

[0321]

[0322]

I-486	H	H	H	H		21	65
I-487	H	F	H	H		43	54
I-488	H	Cl	H	H		35	45
I-489	H	F	F	H		29	52
I-490	H	Cl	Cl	H		14	55
I-491	H	H	H	H		26	63
I-492	H	F	H	H		25	63
I-493	H	Cl	H	H		19	59
I-494	H	F	F	H		33	61
I-495	H	Cl	Cl	H		24	58

[0323] 氟唑菌酰胺 (1 $\mu$ g/mL) 对油菜菌核病菌的抑制率在85-95%，氟唑菌酰胺 (10 $\mu$ g/mL) 对黄瓜灰霉病菌的抑制率在50-60%。

[0324] 因此,可以看出本发明化合物具有与氟唑菌酰胺基本相当甚至优于氟唑菌酰胺的生物活性。例如,表2中 (I-151-300) 大多数化合物对油菜菌核病菌的抑制率>70%，表3中 (I-301-450) 大多数化合物对黄瓜灰霉病菌的抑制率>50%，表4中化合物 (如I-460、I-462、I-470、I-471、I-475、I-476、I-485、I-486、I-491、I-492、I-494) 对黄瓜灰霉病菌的抑制率>60%。

[0325] 在本发明提及的所有文献都在本申请中引用作为参考,就如同每一篇文献被单独引用作为参考那样。此外应理解,在阅读了本发明的上述讲授内容之后,本领域技术人员可以对本发明作各种改动或修改,这些等价形式同样落于本申请所附权利要求书所限定的范围。