

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



# [12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200710173706.8

[51] Int. Cl.

C07D 277/64 (2006.01)

C07D 417/12 (2006.01)

A01N 43/30 (2006.01)

A01N 43/40 (2006.01)

A01N 43/84 (2006.01)

A01P 3/00 (2006.01)

[43] 公开日 2008年7月9日

[11] 公开号 CN 101215270A

[51] Int. Cl. (续)

A01P 7/00 (2006.01)

A01P 13/00 (2006.01)

[22] 申请日 2007.12.28

[21] 申请号 200710173706.8

[71] 申请人 中国科学院上海有机化学研究所

地址 200032 上海市徐汇区枫林路 354 号

[72] 发明人 肖吉昌 张 忠 陈庆云 田伟生

[74] 专利代理机构 上海新天专利代理有限公司

代理人 郭震中

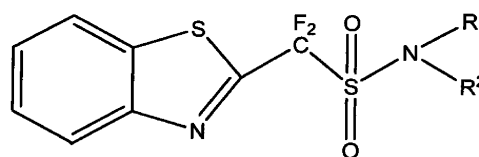
权利要求书 3 页 说明书 13 页

## [54] 发明名称

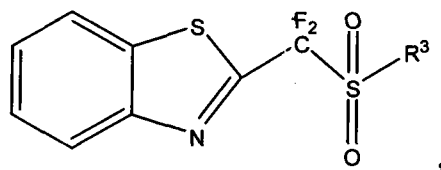
一类含氟苯并噻唑磺酰类化合物、制备及应用

## [57] 摘要

本发明涉及一种新型含氟苯并噻唑磺酰类化合物、合成方法以及作为杀菌、杀虫、除草剂等的用途。其结构式例如如下：该化合物是以邻氨基苯磺酰与磺酸内酯为起始原料，先合成含氟苯并噻唑磺酰氟，然后再与一系列的有机胺反应，最终合成一类含氟苯并噻唑磺酰胺化合物。本发明的合成方法简便，旨在寻找一类新型含氟苯并噻唑磺酰类农药及其合成方法。



1. 一类含氟苯并噻唑磺酰类化合物，其特征是具有如下结构式：



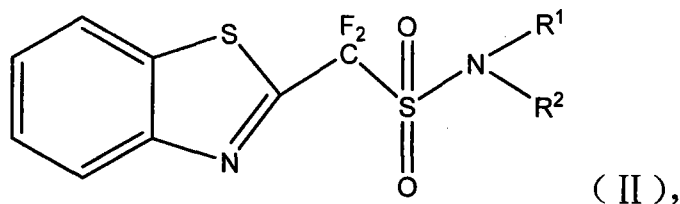
其中： $R^3$ 代表  $\begin{matrix} & R^1 \\ & / \\ X & \\ & \backslash \\ & R^2 \end{matrix}$ ，X代表N、S或O，并且当X代表S或O时， $R^2$ 不存在；

当X代表N时， $R^1$ 代表H、 $C_1-C_8$ 烷基、苯基或苄基； $R^2$ 代表H、 $C_1-C_8$

烷基、苯基或苄基；或者  $\begin{matrix} & R^1 \\ & / \\ N & \\ & \backslash \\ & R^2 \end{matrix}$ 代表含N的五到七元杂环基；

当X代表S或O时， $R^1$ 代表H、 $C_1-C_8$ 烷基、苯基或苄基； $R^2$ 不存在。

2. 根据权利要求1所述的化合物，其特征是具有如下结构式：

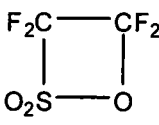


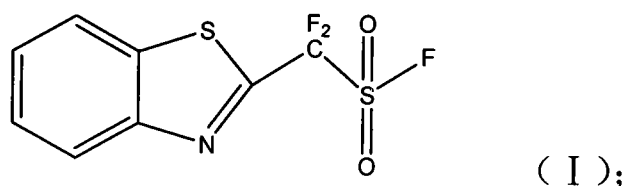
其中： $R^1$ 代表H、 $C_1-C_8$ 烷基、苯基或苄基； $R^2$ 代表H、 $C_1-C_8$ 烷基、苯

基或苄基；或者  $\begin{matrix} & R^1 \\ & / \\ N & \\ & \backslash \\ & R^2 \end{matrix}$ 代表含N的五到七元杂环基。

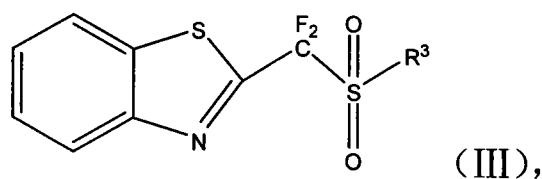
3. 根据权利要求1或2所述的化合物，其特征是所述的含N的五到七元杂环基为环己胺、环戊胺、六氢吡啶、吡咯烷或咪唑基。

4. 一种如权利要求 1 至 3 任一项所述的化合物的合成方法，其特征是包括如下步骤 (2)，或步骤 (1) 和 (2)：

(1): 邻氨基苯硫酚与磺酸内酯  在有机溶剂中，加热 40~80 度反应 2~10 小时得中间产物 (I) 含氟苯并噻唑磺酰氟，



(2): 在或不在有机溶剂中，在室温至溶剂沸点反应温度下，中间产物 (I)、化合物  $\text{HR}^3$  或  $\text{MR}^3$  和碱的摩尔比为 1:1~10:0~10，其中 M 为碱金属 Na 或 K，反应得含氟苯并噻唑磺酰类化合物 (III)，



其中  $\text{R}^3$  如权利要求 1 所述。

5. 如权利要求 4 所述的合成方法，其特征是所述的化合物  $\text{HR}^3$  为胺类化合物  $\text{HNR}^1\text{R}^2$ ，其中中间产物 (I)、胺类化合物  $\text{HNR}^1\text{R}^2$  和碱的摩尔比为 1:3~10:0，所述的中间产物 (I) 如权利要求 4 所述。

6. 如权利要求 4 所述的合成方法，其特征是所述的化合物  $\text{HR}^3$  为胺类化合物  $\text{HNR}^1\text{R}^2$ ，其中中间产物 (I)、化合物  $\text{HNR}^1\text{R}^2$  和碱的摩尔比为 1:1~2:3~10，所述的中间产物 (I) 如权利要求 4 所述；所述的碱是有机碱、一价或二价金属的氢化物、烷氧金属化合物或烃基金属化合物。

7. 如权利要求 4 所述的合成方法，其特征是所述的有机碱是三乙胺或吡啶；所述的一价或二价金属的氢化物是氢化钠、氢化钾或氢化钙；所述的烷氧金属化合物是甲醇钠、甲醇钾、乙醇钠或乙醇钾；所述的烃基金属化合物是丁基锂。

- 
8. 如权利要求 4 所述的合成方法,其特征是所述的有机溶剂是卤代烃、醚、烃类溶剂、二甲亚砜或乙腈。
  9. 如权利要求 4 所述的合成方法,其特征是所述的产物经反应直接获得、或经硅胶柱层析、重结晶、蒸馏获得。
  10. 权利要求 1 至 3 任一项所述的化合物在制备农药中的应用。
  11. 权利要求 1 至 3 任一项所述的化合物在制备杀菌剂、杀虫剂或除草剂上的应用。

## 一类含氟苯并噻唑磺酰类化合物、制备及应用

### 技术领域

本发明涉及的是一类新型含氟苯并噻唑磺酰类化合物及其合成方法和应用。

### 背景技术

目前全球开发并应用的含氟农药近一百五十种左右，尤其是含有  $\text{CF}_3$ 、 $\text{CHF}_2$ 、 $\text{OCF}_3$ 、 $\text{OCH}_2\text{F}_2$ 、 $\text{OCF}_2\text{CHF}_2$ 、 $\text{OCH}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{SOCF}_3$  等结构的农药成为新农药开发热点。

含氟苯并噻唑磺酰胺类化合物可以作为一种新型杀菌、杀虫、除草农药，有可能替代那些低效、高毒、高残留的传统农药，开发新型高效、低毒、低残留的新型农药已成为当今农药研制工作的新方向。

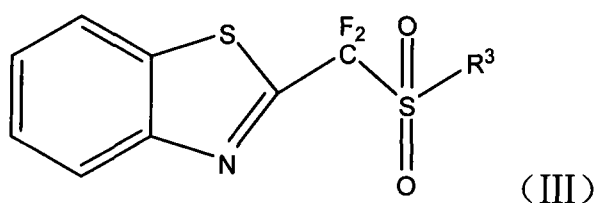
### 发明内容

本发明确要解决的问题是提供一类新型含氟苯并噻唑磺酰类化合物及其合成方法。本发明还要解决的问题是探寻上述化合物作为新型含氟农用杀菌、杀虫、除草剂的应用。

本发明旨在探寻一类新型含氟农用杀菌、杀虫、除草剂。为了获得在比较小的剂量下就可以控制各种病、虫害的有效化合物，我们合成了一种新型含氟苯并噻唑磺酰类化合物，该类化合物具有较好的广谱活性—可用于防治在各种作物上由禾草腐霉菌、麦壳针孢菌、豆锈菌、狗牙根壳针孢菌、麦赤霉病禾谷

镰刀菌等多种病菌引起的病害，而且由于这些化合物对小麦白粉病、小麦颖枯病、小麦赤霉病、水稻立枯病、水稻纹枯病、番茄早疫病、番茄晚疫病、马铃薯晚疫病等有很好的防治效果，我们惊喜的发现，本发明的化合物对多种害虫如棉蚜、小菜蛾幼虫、绿棉铃虫、果蝇等有效，而且也可以去除早熟禾、拟南芥等杂草。

本发明提供的一类新型含氟苯并噻唑磺酰类化合物的结构式如(II)所示：



其中： $R^3$ 代表  $\begin{matrix} R^1 \\ X \\ R^2 \end{matrix}$ ，X代表N、S或O，并且当X代表S或O时， $R^2$ 不存在；

当X代表N时， $R^1$ 代表H、 $C_1-C_8$ 烷基、苯基或苄基； $R^2$ 代表H、 $C_1-C_8$

烷基、苯基或苄基；或者  $\begin{matrix} R^1 \\ N \\ R^2 \end{matrix}$ 代表含N的五到七元杂环基，例如环己胺、环戊胺、六氢吡啶、吡咯烷或咪唑等；

当X代表S或O时， $R^1$ 代表H、 $C_1-C_8$ 烷基、苯基或苄基； $R^2$ 不存在。

本发明所涉及的典型化合物列于表1，但并不限于所列化合物。

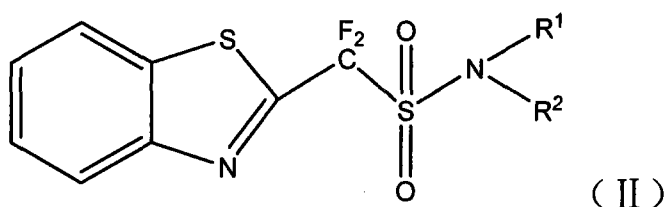


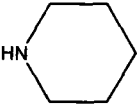
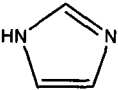
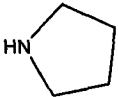
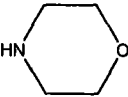
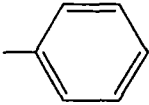
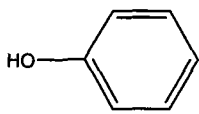
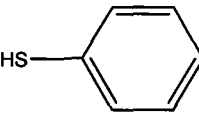


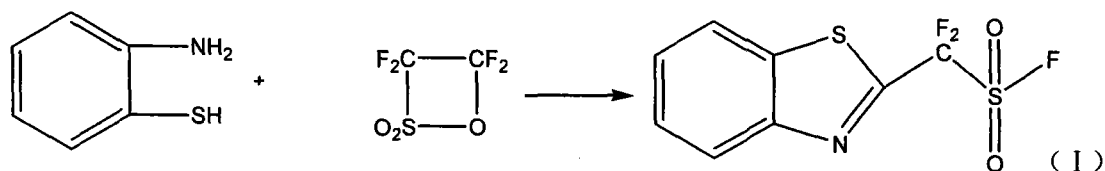
表 1

化合物的编号	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	HR <sup>3</sup>
II-1	H	-Bn	-
II-2	H		-
II-3	H		-
II-4	H	- <sup>n</sup> Bu	
II-5	-	-	
II-6	-	-	
II-7	-	-	
II-8	-	-	
II-9	-Et	-Et	-
II-10	-Me		-
II-11	-H	-iPr	-
II-12	-iPr	-iPr	

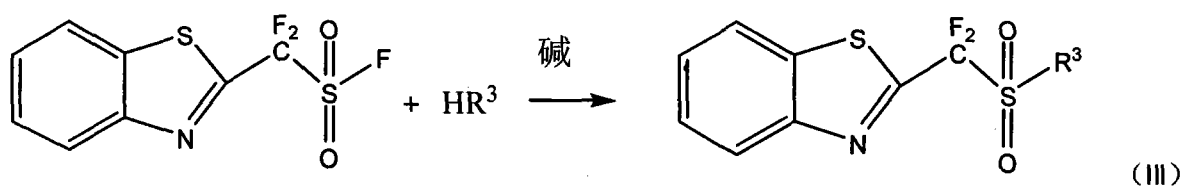
II-13	-nPr	-nPr	
II-14	-nBu	-nBu	
II-15	-	-	
II-16	-	-	

本发明涉及的是新型含氟苯并噻唑磺酰胺类化合物推荐的合成步骤包括如下步骤的第二部分或第一和第二部分：

第一部分：



第二部分：



上述反应式中的 R<sup>3</sup> 如前所述。

第一部分：含氟苯并噻唑磺酰氟的合成。

邻氨基苯硫酚与磺酸内酯在三氯甲烷或四氢呋喃中，加热 40~80℃ 反应 2~10 小时可得中间产物 (I)。



## 第二部分：含氟苯并噻唑磺酰胺类化合物的合成。

中间产物（I）与胺类在碱性条件下，反应得到目标产物含氟苯并噻唑磺酰胺类化合物（II）。

在该反应中，所用的碱可以是有机碱、一价或二价金属的氢化物、烷氧金属化合物、烃基金属化合物。如三乙胺或吡啶；氢化钠、氢化钾或氢化钙；甲醇钠，甲醇钾，乙醇钠或乙醇钾；丁基锂；也可以用过量反应底物自身作为缚酸剂。反应中加入溶剂时，溶剂可以为二氯甲烷、三氯甲烷、二氯乙烷的卤代烃类溶剂；乙醚、四氢呋喃、1,4-二氧六环的醚类溶剂；苯、甲苯的烃类溶剂；也可以用及以上溶剂的混合物或二甲亚砜，乙腈及以上溶剂的混合物或不加溶剂。该反应是最佳反应溶剂为醚类溶剂。反应温度推荐为室温至溶剂沸点，反应时间以4到60小时为宜，尤其推荐为4~56小时。

在反应中，中间产物（I）、化合物HR<sup>3</sup>和碱的摩尔比推荐为1:1~5:0~10。当使用碱时，中间产物（I）、胺类化合物HNR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>和碱的摩尔比推荐为1:1~2:3~10；当不用碱时，中间产物（I）、胺类化合物HNR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>和碱的摩尔比为1:3~5:0。

本发明的化合物可用作农药。

本发明的化合物具有很好的杀菌活性，它们具有内吸活性并可用作叶面和土壤杀菌剂，可应用在防治各种作物上的病害，可以防治下列植物病害：小麦白粉病、小麦颖枯病、小麦赤霉病、水稻立枯病、水稻纹枯病、番茄早疫病、番茄晚疫病、马铃薯晚疫病等。

本发明的化合物还具有杀虫活性，可用于防治各种作物上的害虫。例如可用于防治棉蚜、小菜蛾幼虫、绿棉铃虫、果蝇等害虫。

本发明的化合物还可以去除早熟禾、拟南芥等杂草。

### 具体实施方式：

下面将就部分实例给出详细的反应条件、纯化方法、物理常数和结构确认

所需的分析数据，需要指出的是本发明并不仅仅局限在下述实施例的范围。

### 实施例 0

中间产物 (I) 的合成：将 5g (40mmol) 邻氨基苯磺酰胺溶于干燥的三氯甲烷中，冰水浴下滴入 3.6g (20mmol) 磺酸内酯，滴完加热 60 度反应 4 小时，过滤，重结晶得 3.56g 白色固体，产率为 66.8%。

$^1\text{H-NMR}$  (核磁氢谱) ( $\text{CDCl}_3$ ) (ppm) : 8.30(1H, d), 8.04(1H, d), 7.65(2H, m)。

$^{19}\text{F-NMR}$  (核磁氟谱) ( $\text{CDCl}_3$ ) (ppm) : 37.60(1F, s), -92.72(2F, s)。

### 实施例 1

II-1 的合成：将 0.534g (2mmol) 的 (I) 溶于 5ml 二氯甲烷中，滴入 0.214g (2mmol) 苄胺、0.404g (4mmol) 三乙胺、5ml 二氯甲烷的溶液，室温下反应过夜，依次用水洗，饱和  $\text{NaHCO}_3$  溶液洗涤，分液，无水硫酸钠干燥，过滤，重结晶得 0.361g 白色固体，产率为 46%。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) (ppm) : 8.20(1H, d), 8.02(1H, d), 7.59(2H, m), 5.22(1H, s), 4.55(2H, d)。

$^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) (ppm) : -97.03(2F, s)。

### 实施例 2

II-2 的合成：将 0.534g (2mmol) 的 (I) 溶于 5ml 二氯甲烷中，滴入 0.198g (2mmol) 环己胺、0.404g (4mmol) 三乙胺、5ml 二氯甲烷的溶液，室温下反应过夜，依次用水洗，饱和  $\text{NaHCO}_3$  溶液洗涤，分液，无水硫酸钠干燥，过滤，重结晶得 0.323g 白色固体，产率为 51%。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) (ppm) : 8.18(1H, d), 7.97 (1H, d), 7.55(2H, m),

4.78(1H, d), 3.55(1H, s), 2.09(2H, d), 1.73(2H, d), 1.36(4H, q), 1.17(2H, d)。

$^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) (ppm) :-98.09(2F, s)。

### 实施例 3

II-3 的合成: 将 0.534g (2mmol) 的 (I) 溶于 20ml 乙醚中, 加入 0.684g (6mmol) 烯丙胺, 室温下反应过夜, 依次用水洗, 饱和  $\text{NaHCO}_3$  溶液洗涤, 分液, 无水硫酸钠干燥, 过滤, 重结晶得 0.294g 白色固体, 产率为 39.6%。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) (ppm) :8.21(1H, d), 7.99 (1H, d), 7.59(2H, m), 5.91(1H, m), 5.29(2H, q), 5.01(1H, s), 4.01(2H, t)。

$^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) (ppm) :-97.37(2F, s)。

### 实施例 4

II-4 的合成: 将 0.534g (2mmol) 的 (I) 溶于 20ml 乙醚中, 加入 0.488g (6mmol) 正丁胺, 室温下避光反应过夜, 依次用水洗, 饱和  $\text{NaHCO}_3$  溶液洗涤, 分液, 无水硫酸钠干燥, 过滤, 重结晶得 0.341g 白色固体, 产率为 51.4%。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) (ppm) :8.21(1H, d), 8.01 (1H, d), 7.59(2H, m), 4.91(1H, s), 3.40(2H, t), 1.63(2H, t), 1.43(2H, t), 0.96(3H, t)。

$^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) (ppm) :-97.38(2F, s)。

### 实施例 5

II-5 的合成: 将 0.534g (2mmol) 的 (I) 溶于 20ml 四氢呋喃中, 滴入 0.510g (6mmol) 哌啶, 加热  $60^\circ\text{C}$  反应过夜, 依次用水洗, 饱和  $\text{NaHCO}_3$  溶液洗涤, 分液, 无水硫酸钠干燥, 过滤, 重结晶得 0.352g 白色固体, 产率为 34.4%。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) (ppm) :8.19(1H, d), 7.92 (1H, d), 7.52(2H, m),

3.48(4H, s), 1.62(6H, s)。

$^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) (ppm) :-97.68(2F, s)。

### 实施例 6

II-6 的合成: 将 0.534g (2mmol) 的 (I) 溶于 20ml 四氢呋喃中, 加入 0.174g (2mmol) 咪唑钠,  $60^\circ\text{C}$  反应过夜, 依次用水洗, 饱和  $\text{NaHCO}_3$  溶液洗涤, 分液, 无水硫酸钠干燥, 过滤, 柱层吸得 0.431g 白色固体, 产率为 76.6%。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) (ppm) :8.21(1H, d), 8.01 (1H, d), 7.90(1H, s), 7.61(2H, m), 7.34(1H, s), 7.20(1H, s)。

$^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) (ppm) :-96.09(2F, s)。

### 实施例 7

II-7 的合成: 将 0.534g (2mmol) 的 (I) 溶于 20ml 四氢呋喃中, 滴入 0.426g (6mmol) 吡咯烷, 加热  $60^\circ\text{C}$  反应过夜, 依次用水洗, 饱和  $\text{NaHCO}_3$  溶液洗涤, 分液, 无水硫酸钠干燥, 过滤, 重结晶得 0.363g 白色固体, 产率为 38.6%。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) (ppm) :8.16(1H, d), 7.94 (1H, d), 7.50(2H, m), 3.51(4H, t), 1.95(4H, m)。

$^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) (ppm) :-97.10(2F, s)。

### 实施例 8

II-8 的合成: 将 0.534g (2mmol) 的 (I) 溶于 20ml 四氢呋喃中, 加入 0.180g (2mmol) 吗啡林的钠盐,  $60^\circ\text{C}$  反应过夜, 依次用水洗, 饱和  $\text{NaHCO}_3$  溶液洗涤, 分液, 无水硫酸钠干燥, 过滤, 柱层吸得 0.364g 白色固体, 产率为 54.3%。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) (ppm) :8.21(1H, d), 8.11 (1H, d), 7.52(2H, m), 3.67(4H, t), 3.51(4H, t)。

$^{19}\text{F}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) (ppm) :-96.95(2F, s)。

### 实施例 9

II-9 的合成: 将 0.534g (2mmol) 的 (I) 溶于 20ml 四氢呋喃中, 滴入 0.488g (6mmol) 二乙胺,  $60^\circ\text{C}$  反应过夜, 依次用水洗, 饱和  $\text{NaHCO}_3$  溶液洗涤, 分液, 无水硫酸钠干燥, 过滤, 柱层吸得 0.213g 白色固体, 产率为 33.2%。

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) (ppm) :8.23(1H, d), 8.12 (1H, d), 7.52(2H, m), 2.59(4H, m), 1.08(6H, t)。

$^{19}\text{F}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) (ppm) :-95.08(2F, s)。

### 实施例 10

II-10 的合成: 将 0.534g (2mmol) 的 N-甲基苯胺溶于 20ml 干燥的四氢呋喃中, 冷至  $-78^\circ\text{C}$  慢慢滴入 1.1 当量的丁基锂, 回至室温反应 2 小时, 慢慢滴入中间产物 (I), 滴完后,  $60^\circ\text{C}$  反应 56 小时, 加入氯化铵饱和水溶液淬灭反应后, 乙酸乙酯萃取分液, 有机相用依次用水, 稀盐酸, 饱和  $\text{NaHCO}_3$  溶液洗涤, 分液, 无水硫酸钠干燥, 过滤, 柱层吸得白色固体, 产率为 22.1%。

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) (ppm) :8.23(1H, d), 8.12 (1H, d), 7.52(2H, m), 6.94(3H, m), 6.43(2H, m), 2.78(3H, s)。

$^{19}\text{F}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) (ppm) :-97.01(2F, s)。

### 实施例 11

II-11 的合成: 将 0.534g (2mmol) 的 (I) 溶于 20ml 四氢呋喃中, 冰水浴下滴入 0.355g (6mmol) 异丙胺, 室温反应过夜, 依次用水洗, 饱和  $\text{NaHCO}_3$  溶液洗涤, 分液, 无水硫酸钠干燥, 过滤, 柱层吸得 0.349g 白色固体, 产率为 49.02%。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) (ppm) :8.23(1H, d), 8.12 (1H, d), 7.52(2H, m), 4.56(1H, s), 3.53(1H, m), 1.08(6H, d)。

$^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) (ppm) :-96.08(2F, s)。

### 实施例 12

II-12 的合成: 将 0.534g (2mmol) 的 (I) 溶于 20ml 四氢呋喃中, 加入 0.607g (6mmol) 二异丙胺, 室温反应过夜, 依次用水洗, 饱和  $\text{NaHCO}_3$  溶液洗涤, 分液, 无水硫酸钠干燥, 过滤, 柱层吸得 0.512g 白色固体, 产率为 73.83%。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) (ppm) :8.23(1H, d), 8.12 (1H, d), 7.52(2H, m), 3.17(2H, m), 1.13(12H, d)。

$^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) (ppm) :-96.96(2F, s)。

### 实施例 13

II-13 的合成: 将 0.534g (2mmol) 的 (I) 溶于 20ml 四氢呋喃中, 加入 0.607g (6mmol) 二正丙胺, 室温反应过夜, 依次用水洗, 饱和  $\text{NaHCO}_3$  溶液洗涤, 分液, 无水硫酸钠干燥, 过滤, 柱层吸得 0.546g 白色固体, 产率为 78.93%。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) (ppm) :8.23(1H, d), 8.12 (1H, d), 7.52(2H, m), 2.74(4H, t), 1.53(4H, m), 1.53(6H,t)。

$^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) (ppm) :-96.01(2F, s)。

### 实施例 14

II-14 的合成: 将 0.534g (2mmol) 的 (I) 溶于 20ml 四氢呋喃中, 加入 0.776g (6mmol) 二正丁胺, 室温反应过夜, 依次用水洗, 饱和  $\text{NaHCO}_3$  溶

液洗涤，分液，无水硫酸钠干燥，过滤，柱层吸得 1.012g 白色固体，产率为 79.63%。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) (ppm) :8.23(1H, d), 8.12 (1H, d), 7.52(2H, m), 2.78(4H, t), 1.50(4H, m), 1.23(4H,m), 0.86(6H, t)。

$^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) (ppm) :-95.01(2F, s)。

### 实施例 15

II-15 的合成：将 0.534g (2mmol) 的 (I) 溶于 20ml 四氢呋喃中，加入 0.232g (2mmol) 苯酚钠，室温反应过夜，依次用水洗，饱和  $\text{NaHCO}_3$  溶液洗涤，分液，无水硫酸钠干燥，过滤，柱层吸得 0.521g 白色固体，产率为 71.81%。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) (ppm) :8.23(1H, d), 7.92 (1H, d), 7.52(2H, m), 7.35(5H, m)。

$^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) (ppm) :-94.51(2F, s)。

### 实施例 16

II-16 的合成：将 0.534g (2mmol) 的 (I) 溶于 20ml 四氢呋喃中，加入 0.264g (2mmol) 苯磺酚钠，加热  $60^\circ\text{C}$  反应过夜，依次用水洗，饱和  $\text{NaHCO}_3$  溶液洗涤，分液，无水硫酸钠干燥，过滤，柱层吸得 0.425 g 白色固体，产率为 56.29%。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) (ppm) :8.23(1H, d), 7.92 (1H, d), 7.52(2H, m), 7.29(5H, m)。

$^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) (ppm) :-95.51(2F, s)。

### 生物活性的测定

### 实施例 17 杀菌活性的测定

用本发明的化合物对一系列的植物真菌病原物种进行了菌丝生长实验，实验的程序如下：

用植物试材进行盆栽。待测化合物原药用少量 N,N-二甲基甲酰胺溶解，用水稀释至所需浓度。喷雾施药到植物试材上，24 小时后进行菌丝接种。接种后，将植物放在恒温恒湿培养箱中，使感染继续，4-7 天后，进行检测。

部分测试的效果如下：

20ppm 时，对番茄早疫病防效为 100%的化合物为 II-1、II-3、II-4、II-9、II-13、等；防效为 75%的化合物为 II-5、II-7、II-8 等。

20ppm 时，对禾草腐霉病防效为 100%的化合物为 II-1、II-3、II-5、II-7 等。

20ppm 时，对水稻纹枯病防效为 75%的化合物为 II-1、II-3 等。

20ppm 时，对小麦颖枯病防效为 100%的化合物为 II-1、II-3、II-4 等；

20ppm 时，对小麦赤霉病防效为 100%的化合物为 II-8、II-15、II-16 等；

50ppm 时，对小麦白粉病防效为 75%的化合物为 II-9、II-13、II-14 等；

200ppm 时，对马铃薯晚疫病防效为 100%的化合物为 II-1、II-3、II-4 等；防效为 75%的化合物为 II-7、II-8 等。

### 实施例 18 杀虫活性的测定

用我们发明的化合物配置溶液处理玉米叶，去一定量的幼虫放入饲养皿中，用药物处理过的玉米叶饲养。

部分测试的效果如下：

药液浓度为 10ppm 时，化合物 II-4、II-5 等对供试标靶棉蚜的死亡率为 100%



药液浓度为 50ppm 时，化合物 II-7 对供试标靶棉蚜的死亡率为 100%；化合物 II-4、II-8 等对供试标靶小菜蛾幼虫表现出相当的活性，大于 50%。

药液浓度为 50ppm 时，化合物 II-8、II-15 等对供试标靶绿棉铃虫表现出相当的活性，大于 50%。

### **实施例 19 除草活性的测定**

用我们发明的化合物配置溶液处理早熟禾、拟南芥等杂草，也显示有一定的除草活性。