



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 93121741.5

[51]Int.Cl<sup>5</sup>

C07D275 / 03

[43]公开日 1994 年 11 月 16 日

[22]申请日 93.12.29

[30]优先权

[32]92.12.30[33]JP[31]360826 / 92

[71]申请人 日本农药株式会社

地址 日本东京

[72]发明人 池田健一 上山伸一

远藤胜利 加藤千明

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商  
标事务所

代理人 李 瑛

A01N 43 / 80 B27K 3 / 00

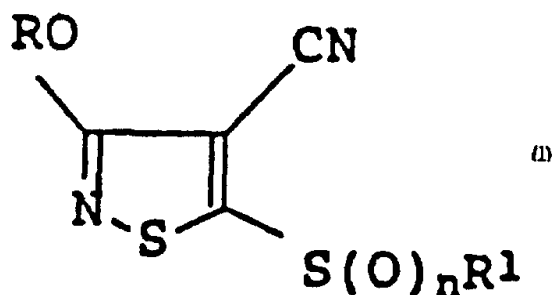
说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 异噻唑衍生物,其制备方法和用途

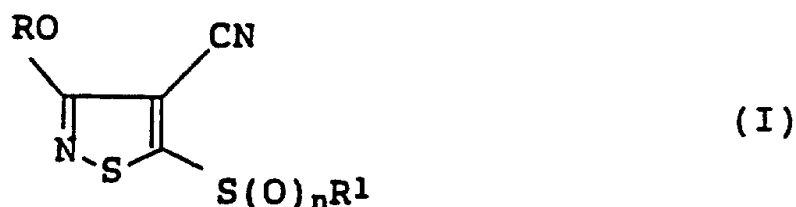
[57]摘要

通式 (I) 代表的异噻唑衍生物, (其中 R 和 R<sup>1</sup> 定义如说明书所述, n 为整数 1 或 2), 其生产方法, 及其使用。



# 权 利 要 求 书

## 1、通式(I)代表的异噻唑衍生物

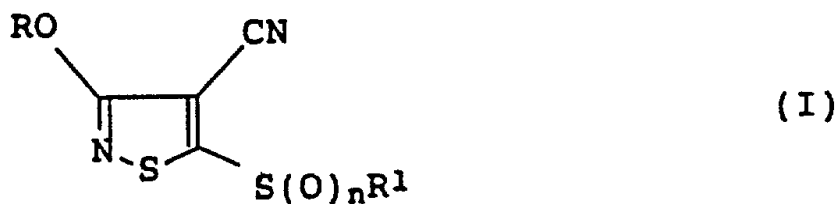


其中 R 为氢原子；C<sub>1-12</sub>烷基；C<sub>2-7</sub>链烯基；C<sub>3-7</sub>炔基；C<sub>3-7</sub>环烷基；选自下列 1 或 2 个原子或基团作为取代基的取代烷基，这些基团包括卤原子，C<sub>1-6</sub>烷氧基，氰基，C<sub>2-7</sub>烷氧羰基，苯基，苯氧基，苯氧基苯基，杂芳基，三烷基甲硅烷基，C<sub>2-7</sub>烷基羰基，以及由式 —A—N(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub> (其中 R<sup>2</sup> 为 C<sub>1-6</sub>烷基或通过两个 R<sup>2</sup> 相互链连形成 C<sub>2-6</sub>亚烷基，A 为羰基或 C<sub>2-6</sub>亚烷基) 代表的基团；或以卤原子或苯基为取代基取代的 C<sub>2-7</sub>链烯基，R<sup>1</sup> 为 C<sub>1-12</sub>烷基；C<sub>2-7</sub>链烯基；C<sub>3-7</sub>炔基；C<sub>3-7</sub>环烷基；杂芳烷基；以选自苯基，以一个或二个卤原子为取代基的取代苯氧基，苯氧基苯基等基团为取代基的取代的 C<sub>1-6</sub>烷基；或芳基，当 R 为氢原子，n 为整数 1 或 2 时，R<sup>1</sup> 为芳基。

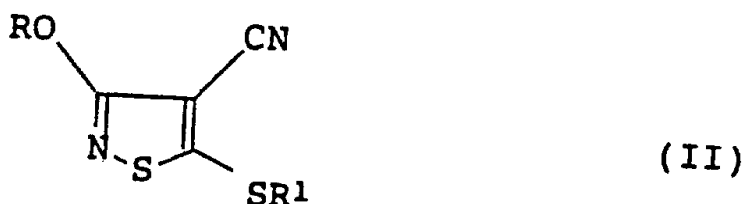
2、根据权利要求 1 的异噻唑衍生物，其中 R 为 C<sub>1-4</sub>烷基，C<sub>3-5</sub>链烯基，C<sub>3-5</sub>炔基或 C<sub>1-4</sub>卤代烷基，R<sup>1</sup> 为 C<sub>1-4</sub>烷基，C<sub>3-5</sub>链烯基，C<sub>3-5</sub>炔基或 C<sub>1-4</sub>卤代烷基。

3、根据权利要求 1 或 2 的异噻唑衍生物，其中 R 为 C<sub>1-3</sub>烷基或二氟甲基，R<sup>1</sup> 为甲基或二氟甲基。

4、制备通式(I)代表的异噻唑衍生物的方法：

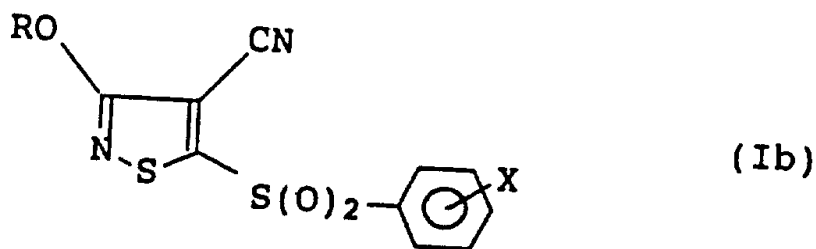


[其中 R 为氢原子; C<sub>1-12</sub>烷基; C<sub>2-7</sub>链烯基; C<sub>3-7</sub>炔基; C<sub>3-7</sub>环烷基; 选自下列 1 或 2 个原子或基团作为取代基的取代烷基, 这些基团包括卤原子, C<sub>1-6</sub>烷氧基, 氰基, C<sub>2-7</sub>烷氧羰基, 苯基, 苯氧基, 苯氧基苯基, 杂芳基, 三烷基甲硅烷基, C<sub>2-7</sub>烷基羰基, 以及由式—A—N(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>(其中 R<sup>2</sup> 为 C<sub>1-6</sub>烷基或通过两个 R<sup>2</sup> 相互链连形成 C<sub>2-6</sub>亚烷基, A 为羰基或 C<sub>2-6</sub>亚烷基)代表的基团; 或以卤原子或苯基为取代基取代的 C<sub>2-7</sub>链烯基, R<sup>1</sup> 为 C<sub>1-12</sub>烷基; C<sub>2-7</sub>链烯基; C<sub>3-7</sub>炔基; C<sub>3-7</sub>环烷基; 杂芳烷基; 以选自苯基, 以一个或二个卤原子为取代基的取代苯氧基, 苯氧基苯基等基团为取代基的取代的 C<sub>1-6</sub>烷基; 或芳基, 当 R 为氢原子, n 为整数 1 或 2 时, R<sup>1</sup> 为芳基], 包括将通式 (II) 代表的化合物氧化

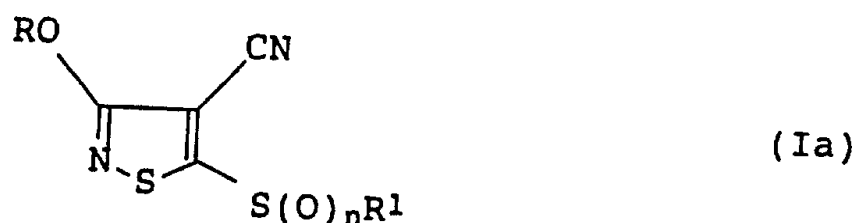


(其中 R 和 R<sup>1</sup> 的定义同上)。

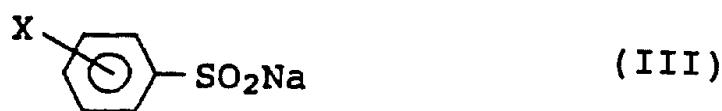
5、制备通式 (Ib) 代表的异噻唑衍生物的方法:



[其中 R 为氢原子; C<sub>1-12</sub>烷基; C<sub>2-7</sub>链烯基; C<sub>3-7</sub>炔基; C<sub>3-7</sub>环烷基; 选自下列 1 或 2 个原子或基团作为取代基的取代烷基, 这些基团包括卤原子, C<sub>1-6</sub>烷氧基, 氰基, C<sub>2-7</sub>烷氧羰基, 苯基, 苯氧基, 苯氧基苯基, 杂芳基, 三烷基甲硅烷基, C<sub>2-7</sub>烷基羰基, 以及由式—A—N(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>(其中 R<sup>2</sup> 为 C<sub>1-6</sub>烷基或通过两个 R<sup>2</sup> 相互链连形成 C<sub>2-6</sub>亚烷基, A 为羰基或 C<sub>2-6</sub>亚烷基)代表的基团; 或以卤原子或苯基为取代基取代的 C<sub>2-7</sub>链烯基, X 为卤原子, C<sub>1-6</sub>烷基, C<sub>1-6</sub>烷氧基, 羟基, 硝基, 氨基或 C<sub>2-7</sub>烷氧羰基], 包括以通式 (Ia) 代表的化合物

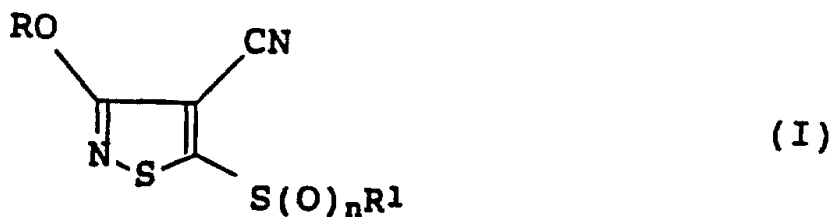


(其中 R 定义同上, R<sup>3</sup> 为 C<sub>1-6</sub>烷基, n 为 1 或 2 整数) 与通式 (III) 的化合物反应



(其中 Z 定义同上)。

6、含有通式 (I) 代表的异噻唑衍生物为活性组分的木材防腐剂:

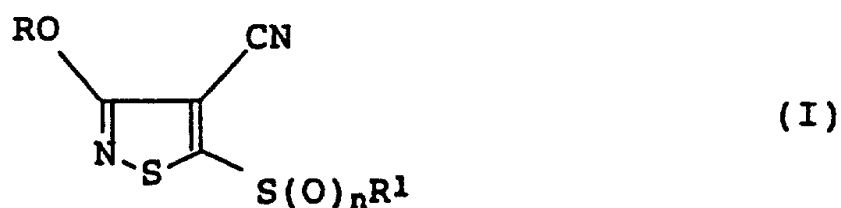


其中 R 为氢原子；C<sub>1-12</sub>烷基；C<sub>2-7</sub>链烯基；C<sub>3-7</sub>炔基；C<sub>3-7</sub>环烷基；选自下列 1 或 2 个原子或基团作为取代基的取代烷基，这些基团包括卤原子，C<sub>1-6</sub>烷氧基，氰基，C<sub>2-7</sub>烷氧羰基，苯基，苯氧基，苯氧基苯基，杂芳基，三烷基甲硅烷基，C<sub>2-7</sub>烷基羰基，以及由式 —A—N(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub> (其中 R<sup>2</sup> 为 C<sub>1-6</sub>烷基或通过两个 R<sup>2</sup> 相互链连形成 C<sub>2-6</sub>亚烷基，A 为羰基或 C<sub>2-6</sub>亚烷基) 代表的基团；或以卤原子或苯基为取代基取代的 C<sub>2-7</sub>链烯基，R<sup>1</sup> 为 C<sub>1-12</sub>烷基；C<sub>2-7</sub>链烯基；C<sub>3-7</sub>炔基；C<sub>3-7</sub>环烷基；杂芳烷基；以选自苯基，以一个或二个卤原子为取代基的取代苯氧基，苯氧基苯基等基团为取代基的取代的 C<sub>1-6</sub>烷基；或芳基，当 R 为氢原子，n 为整数 1 或 2 时，R<sup>1</sup> 为芳基。

7、根据权利要求 6 的木材防腐剂，其中 R 为 C<sub>1-C<sub>4</sub></sub> 烷基，C<sub>3-C<sub>5</sub></sub> 链烯基，C<sub>3-C<sub>5</sub></sub> 炔基或 C<sub>1-C<sub>4</sub></sub> 卤代烷基，R 为 C<sub>1-C<sub>4</sub></sub> 烷基，C<sub>3-C<sub>5</sub></sub> 链烯基，C<sub>3-C<sub>5</sub></sub> 炔基或 C<sub>1-C<sub>4</sub></sub> 卤代烷基。

8、根据权利要求 6 或 7 的木材防腐剂，其中 R 为 C<sub>1-C<sub>3</sub></sub> 烷基或二氟甲基，R<sup>1</sup> 为甲基或二氟甲基。

9、含有通式(I)代表的异噻唑衍生物作为活性组分的农业和园艺杀菌剂：



其中 R 为氢原子；C<sub>1-12</sub>烷基；C<sub>2-7</sub>链烯基；C<sub>3-7</sub>炔基；C<sub>3-7</sub>环烷基；选自下列 1 或 2 个原子或基团作为取代基的取代烷基，这些基团包括卤原子，C<sub>1-6</sub>烷氧基，氰基，C<sub>2-7</sub>烷氧羰基，苯基，苯氧基，苯氧基苯基，杂芳基，三烷基甲硅烷基，C<sub>2-7</sub>烷基羰基，以及由式

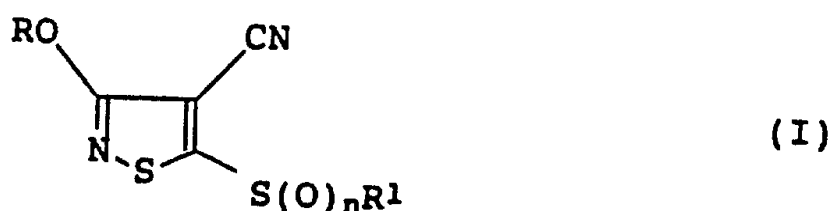
$\text{—A—N(R}^2\text{)}_2$  (其中  $\text{R}^2$  为  $\text{C}_{1-6}$  烷基或通过两个  $\text{R}^2$  相互链连形成  $\text{C}_{2-6}$  亚烷基, A 为羰基或  $\text{C}_{2-6}$  亚烷基) 代表的基团, 或以卤原子或苯基为取代基取代的  $\text{C}_{2-7}$  链烯基,  $\text{R}^1$  为  $\text{C}_{1-12}$  烷基;  $\text{C}_{2-7}$  链烯基;  $\text{C}_{3-7}$  炔基;  $\text{C}_{3-7}$  环烷基; 杂芳烷基; 以选自苯基, 以一个或二个卤原子为取代基的取代苯氧基, 苯氧基苯基等基团为取代基的取代的  $\text{C}_{1-6}$  烷基; 或芳基, 当 R 为氢原子, n 为整数 1 或 2 时,  $\text{R}^1$  为芳基。

10、根据权利要求 9 的农业和园艺杀菌剂, 其中 R 为  $\text{C}_1\text{—C}_4$  烷基,  $\text{C}_3\text{—C}_5$  链烯基,  $\text{C}_3\text{—C}_5$  炔基或  $\text{C}_1\text{—C}_4$  卤代烷基,  $\text{R}^1$  为  $\text{C}_1\text{—C}_4$  烷基,  $\text{C}_3\text{—C}_5$  链烯基,  $\text{C}_3\text{—C}_5$  炔基或  $\text{C}_1\text{—C}_4$  卤代烷基。

11、根据权利要求 9 或 10 的农业和园艺杀菌剂, 其中 R 为  $\text{C}_1\text{—C}_3$  烷基或二氟甲基,  $\text{R}^1$  为甲基或二氟甲基。

异噻唑衍生物，其制备方法和用途

本发明涉及通式 (I) 代表的异噻唑衍生物：



[其中 R 为氢原子；C<sub>1-12</sub>烷基；C<sub>2-7</sub>链烯基；C<sub>3-7</sub>炔基；C<sub>3-7</sub>环烷基；选自下列 1 或 2 个原子或基团作为取代基的取代烷基，这些基团包括卤原子，C<sub>1-6</sub>烷氧基，氰基，C<sub>2-7</sub>烷氧羰基，苯基，苯氧基，苯氧基苯基，杂芳基，三烷基甲硅烷基，C<sub>2-7</sub>烷基羰基，以及由式—A—N (R<sup>2</sup>)<sub>2</sub> (其中 R<sup>2</sup> 为 C<sub>1-6</sub>烷基或通过两个 R<sup>2</sup> 相互链连形成 C<sub>2-6</sub>亚烷基，A 为羰基或 C<sub>2-6</sub>亚烷基) 代表的基团；或以卤原子或苯基为取代基取代的 C<sub>2-7</sub>链烯基，R<sup>1</sup> 为 C<sub>1-12</sub>烷基；C<sub>2-7</sub>链烯基；C<sub>3-7</sub>炔基；C<sub>3-7</sub>环烷基；杂芳烷基；以选自苯基，以一个或二个卤原子为取代基的取代苯氧基，苯氧基苯基等基团为取代基的取代的 C<sub>1-6</sub>烷基；或芳基，当 R 为氢原子，n 为整数 1 或 2 时，R<sup>1</sup> 为芳基]，所述衍生物的生产方法，木材防腐剂以及农业和园艺上的杀菌剂，其特征是以所述衍生物作为活性组分。

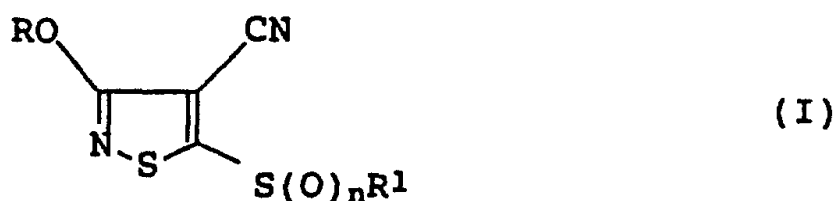
通式 (I) 的化合物为没有在任何文献上已知的新颖化合物。

作为噻唑衍生物，法国专利 No. 1, 555, 414 公开了具有杀菌活性的 3-羟基-4-氰基-5-烷基磺酰基异噻唑和这些化合物的生产方法（用过苯甲酸），但是没有描述这些化合物具有对木材的防腐活性。

本发明要提供一种木材防腐剂 and 农业和园艺上的杀菌剂。

本发明人对异噻唑衍生物进行了研究，结果发现上述通式 (I) 化合物具有极好的木材防腐活性，以及在农业和园艺上使用，有很好的杂菌活性，藉此完成本发明。

本发明涉及通式 (I) 代表的异噻唑衍生物：



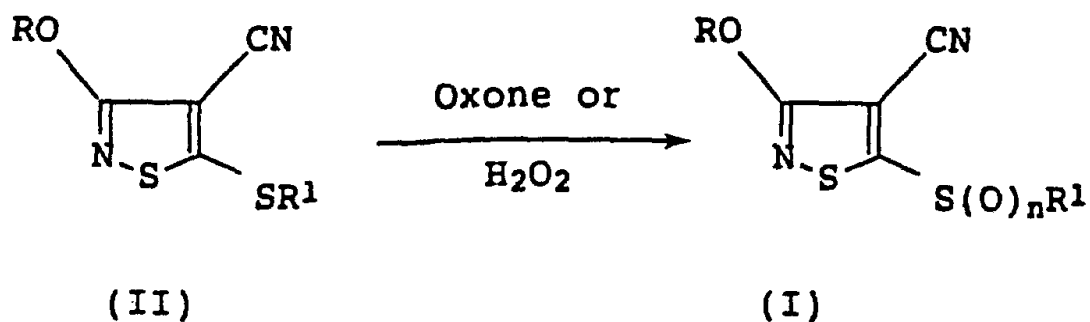
[其中 R 为氢原子；C<sub>1-12</sub>烷基；C<sub>2-7</sub>链烯基；C<sub>3-7</sub>炔基；C<sub>3-7</sub>环烷基；选自下列 1 或 2 个原子或基团作为取代基的取代烷基，这些基团包括卤原子，C<sub>1-6</sub>烷氧基，氰基，C<sub>2-7</sub>烷氧羰基，苯基，苯氧基，苯氧基苯基，杂芳基，三烷基甲硅烷基，C<sub>2-7</sub>烷基羰基，以及由式—A—N (R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>（其中 R<sup>2</sup> 为 C<sub>1-6</sub>烷基或通过两个 R<sup>2</sup> 相互链连形成 C<sub>2-6</sub>亚烷基，A 为羰基或 C<sub>2-6</sub>链烯基）代表的基团；或以卤原子或苯基为取代基取代的 C<sub>2-7</sub>链烯基，R<sup>1</sup> 为 C<sub>1-12</sub>烷基；C<sub>2-7</sub>链烯基；C<sub>3-7</sub>炔基；C<sub>3-7</sub>环烷基；杂芳烷基；以选自苯基，以一个或二个卤原子为取代基的取代苯氧基，苯氧基苯基等基团为取代基的 C<sub>1-6</sub>烷基；或芳基，当 R 为氢原子，n 为整数 1 或 2 时，R<sup>1</sup> 为芳基]，所述衍生物的生产方法，木材防腐剂和农业和园艺杀菌剂，其特征是以含所述的衍生物为活性组分。



在上述通式 (I) R 和 R<sup>1</sup> 的定义中, C<sub>1-12</sub>烷基包括直链或支链的烷基如甲基, 乙基, 异丙基, 正丙基, 正丁基, 异丁基, 仲丁基, 叔丁基, 正戊基, 正己基, 正十二烷基, 正十八烷基, 等; C<sub>2-7</sub>链烯基包括乙烯基, 1-丙烯基, 2-丙烯基, 1-甲基-2-丙烯基, 1, 1-二甲基-2-丙烯基, 丁烯基, 戊烯基, 己烯基, 等; C<sub>3-7</sub>炔基包括 2-丙炔基, 1-甲基-2-丙炔基, 1, 1-二甲基-2-丙炔基, 丁炔基, 戊炔基, 己炔基, 等; 环烷基包括环丙基, 环戊基, 环己基, 等; 卤代链烯基包括 3-氯丙烯基, 2-氯丙烯基, 等; 取代的烷基包括具有取代基选自下述基团的那些, 例如, C<sub>1-6</sub>烷氧基如甲氧基, 乙氧基, 正丙氧基, 正丁氧基, 叔丁氧基, 等; 烷氧羰基如甲氧羰基, 乙氧羰基, 正丙氧羰基, 异丙氧羰基, 等; C<sub>2-7</sub>烷基羰基如甲基羰基, 乙基羰基, 正丙基羰基, 异丙基羰基, 等; C<sub>2-12</sub>二烷基氨基如二甲氨基, 二乙氨基, 二异丙氨基, 等; C<sub>3-13</sub>二烷基氨基羰基如二甲基氨基羰基, 二乙氨基羰基, 二异丙氨基羰基, 等, 氰基卡宾基, 三烷基甲硅; 烷基如三甲基甲硅烷基, 三乙基甲硅烷基, 等; 苯基, 具有对甲苯基, 叔丁基苯基或其类似物为取代基的取代芳基, 氰基, 2, 4-二氯苯氧基, 杂芳基如 1, 2, 4-三唑-2-基, 苯并咪唑基, 3, 5-二甲基噁唑-4-基, 2-氯吡啶-5-基, 等。

在定义 R<sup>1</sup> 中, 芳基包括以 1 到 3 个选自 C<sub>1-6</sub>烷基, 氟原子, 氯原子, 溴原子, 硝基, 氨基, 羟基, 羧基, 烷氧羰基, 烷氧基, 苯氧基, 三氟甲基, 等原子或基团为取代基的取代苯基。

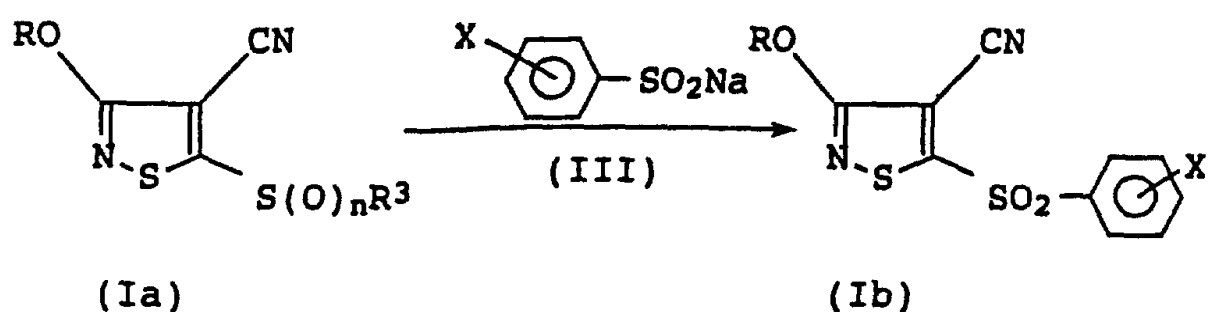
通式 (I) 化合物可通过下述方法合成。



其中 R, R<sup>1</sup> 和 n 的定义同上。

也就是说, 通式 (I) 的异噻唑衍生物可通过以通式 (II) 的化合物与过一硫酸钾 (Oxone) 或过氧化氢反应制得。

在反应中, 任何不阻碍反应的溶剂都可使用。例如可使用醇类如甲醇, 乙醇, 异丙醇, 叔丁醇, 乙二醇, 等; 酮类如丙酮, 甲乙酮, 环己酮, 等; 腈类如乙腈, 等; 水溶性溶剂如乙酸, 四氢呋喃, 二甲基甲酰胺, 二甲亚砜, 等; 以及上述醇类, 酮类或腈类和水溶性溶剂的混合溶剂。当用混合溶剂进行上述反应的两相反应时, 可使用相转移催化剂如三乙基苄基氯化铵, 三辛基甲基氯化铵, 等。



其中 R 和 n 的定义同上, R<sup>3</sup> 为 C<sub>1-6</sub>烷基, X 为卤原子, C<sub>1-6</sub>烷基, C<sub>1-6</sub>烷氧基, 羟基, 硝基, 氨基或 C<sub>2-7</sub>烷氧羰基。

即, 通式 (Ib) 的异噻唑衍生物可由通式 (Ia) 的化合物与

通式 (III) 的芳基亚磺酸盐反应制得。

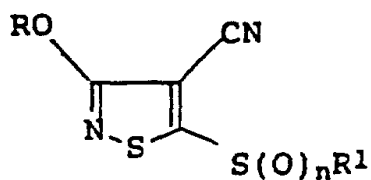
在此反应中，不阻碍反应的任何溶剂都可使用。例如可以使用醇类如甲醇，乙醇，异丙醇，叔丁醇，乙二醇，等；酮类如丙酮，甲乙酮，环己酮，等；醚类如乙醚，异丙醚，二甲氧基乙烷，四氢呋喃，二噁烷，一甘醇二甲醚，二甘醇二甲醚，等；酯类如乙酸甲酯，乙酸乙酯，等；卤代烃类如二氯乙烷，氯仿，四氯化碳，四氯乙烷，等；芳香烃类如苯，氯苯，硝基苯，甲苯，等；腈类如乙腈，等；二甲基甲酰胺；二甲亚砜；水；和由选自上溶剂进行溶剂组合得到的混合溶剂。当使用混合物进行上述反应的两相反应时，可以使用相转移催化剂如三乙基苄基氯化铵，三辛基甲基氯化铵，等。

适宜选择反应温度在 0℃ 到 100℃ 之间。优选为 40℃ 到 60℃。虽然反应时间依赖反应温度和反应程度而改变，但通常选择 30 分钟到 12 小时。

由于此反应是等量反应，所以反应物用等摩尔量则足够，尽管其中之一可用过量。

通式 (I) 化合物的实例列于表 I，但其并不以任何方式限制本发明的范围。



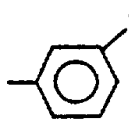
表 1



No.	R	n	R <sup>1</sup>	物理性质 (m.p. °C)
1	H	2		163-164
2	"	"		142-144
3	"	"		117-120
4	"	"		197-198
5	"	"		151-152
6	"	"		161-163
7	"	"		146-147
8	"	"		171-172
9	"	"		165-166
10	"	"		136-137
11	"	"		154-156


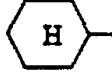
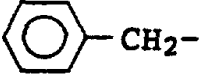
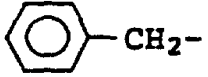
- 续 -

表 1(续)

No.	R	n	R1	物理性质 (m.p. °C)
12	H	2	 OH	171-172
13	"	"	 NO <sub>2</sub>	231-233
14	"	"	 NH <sub>2</sub>	191-192
15	CH <sub>3</sub>	1	CH <sub>3</sub>	123-124
16	CH=C-CH <sub>2</sub> -	"	"	48-50
17	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}_2- \end{array}$	"	"	107-108
18	CH <sub>3</sub>	"	-CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	71-72
19	n-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> -	"	CH <sub>3</sub>	65-67
20	CH <sub>3</sub>	2	CH <sub>3</sub>	167-168
21	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	"	"	134-135
22	CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub> -	"	"	75-76
23	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	"	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	86-87
24	F <sub>2</sub> CH	"	CH <sub>3</sub>	108-109
25	"	"	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	58-59
26	"	"	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	71-72
27	"	"	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	85.8
28	"	"	s-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	42-43


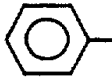
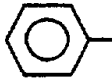
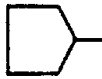
- 续 -

表 1(续)

No.	R	n	R1	物理性质 (m.p. °C)
29	F <sub>2</sub> CH	2	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	89-90
30	"	"		63-64
31	"	"		81-82
32	"	"		101-102
33	"	"	$\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix} \rangle \text{CH}-$	73-74
34	"	"	S-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	67-68
35	CH <sub>3</sub>	"	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	57
36	"	"	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	51-52
37	"	"	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	106.9
38	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	"	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	78-79
39	"	"	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	56-57
40	"	"	n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> -	54-55
41	"	"	n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	49-50
42	"	"	CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> C-CH <sub>2</sub> -	69-70
43	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	"	CH <sub>3</sub>	97-98
44	"	"	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	78-79
45	"	"	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	54-55
46	"	"	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	81-82
47	"	"	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	74-75
48	"	"	n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	61-62
49	"	"		68-69

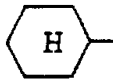
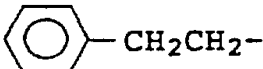
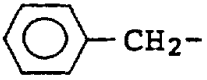
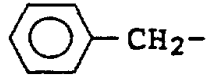
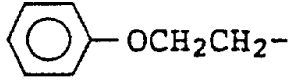
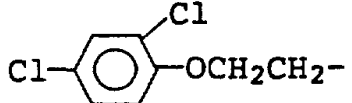
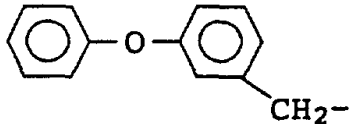
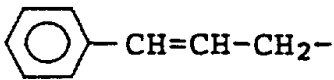
- 续 -

表 1(续)

No.	R	n	R <sup>1</sup>	物理性质 (m.p. °C)
50	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	2	CH <sub>3</sub>	97.1
51	"	"	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	98-99
52	"	"	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	83-84
53	"	"	n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	64-65
54	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	"	CH <sub>3</sub>	74-75
55	"	"	 -CH <sub>2</sub> -	125.7
56	CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub> -	"	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	57-58
57	CH <sub>3</sub> -CH=CH-CH <sub>2</sub> -	"	CH <sub>3</sub>	107-109
58	CH=C-CH <sub>2</sub> -	"	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	97.5
59	ClCH=CH-CH <sub>2</sub> -	"	"	59-60
60	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\   \\ \text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}_2- \end{array}$	"	"	61-62
61	CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub> -	"		157.6
62	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}_2- \end{array}$	"		105-106
63	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> C-CH <sub>2</sub> -	"	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	60-61
64	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ (\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CCH}_2- \end{array}$	"	CH <sub>3</sub>	83-84
65	n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	"	"	91-92
66		"	"	101-102
67	n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	"	"	90-91
68	n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	"	"	80-81

- 续 -



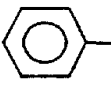

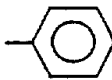
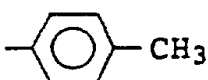
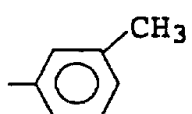
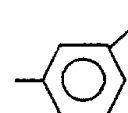
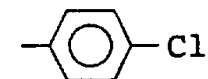
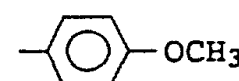
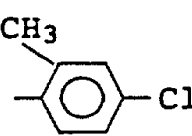
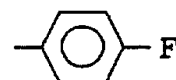
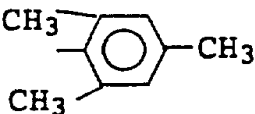
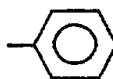
表 1(续)

No.	R	n	R <sup>1</sup>	物理性质 (m.p. °C)
69	n-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	2	CH <sub>3</sub>	82-83
70	n-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	1	"	65-66
71	"	2	"	72-73
72		"	"	132-133
73	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	"	"	70-71
74	 -CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	"	"	112-113
75	NCCH <sub>2</sub> -	"	"	126-127
76	 -CH <sub>2</sub> -	"	 -CH <sub>2</sub> -	134.8
77	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SiCH <sub>2</sub> -	"	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	98-99
78	 -OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	"	CH <sub>3</sub>	106-107
79	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{CH}_3\text{CCH}_2- \end{array}$	"	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	91-92
80	CH <sub>3</sub>	"		134-135
81	"	"	CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> C-CH <sub>2</sub> -	75-76
82	CH≡C-CH <sub>2</sub> -	"	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	66-67
83	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	"		91-92
84	 -CH=CH-CH <sub>2</sub> -	"	CH <sub>3</sub>	114-115
85	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ (\text{CH}_3)_2\text{NC-CH}_2- \end{array}$	"	"	141-143

- 续 -

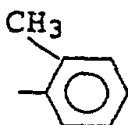
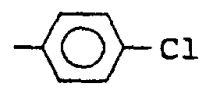
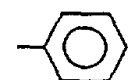
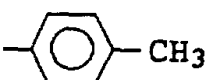
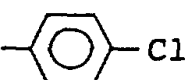
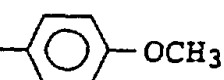
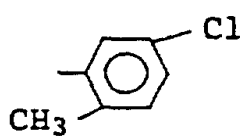
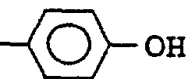


表 1(续)

No.	R	n	R <sup>1</sup>	物理性质 (m.p. °C)
86	 -N-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	2	CH <sub>3</sub>	112-114
87	(  ) <sub>2</sub> CH-	"	"	88-89
88	 -O-  -CH <sub>2</sub> -	"	"	91-92
89	CH <sub>3</sub>	"		63-64
90	"	"		108-109
91	"	"		80-81
92	"	"		109-110
93	"	"		120-121
94	"	"		119-120
95	"	"		106-108
96	"	"		101-102
97	"	"		111-113
98	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	"		84.7

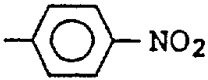
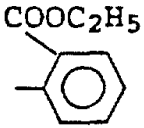
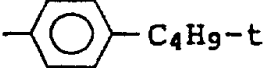
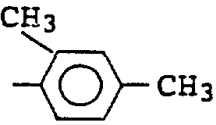
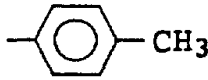
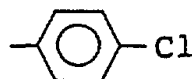
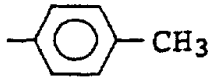
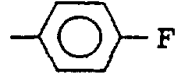
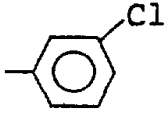
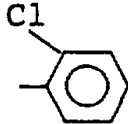
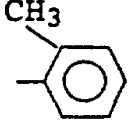
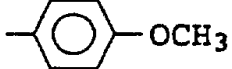
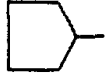
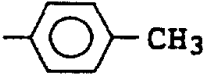
- 续 -

表 1(续)

No.	R	n	R <sup>1</sup>	物理性质 (m.p. °C)
99	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2		107-108
100	"	"		92-93
101	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	"		72-73
102	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	"	"	96-97
103	CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub> -	"	"	72-73
104	CH≡C-CH <sub>2</sub> -	"	"	118-119
105	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	"	"	62-63
106	F <sub>2</sub> CH-	"	"	65-66
107	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	"	"	63-64
108	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{C}-\text{CH}- \end{array}$	"	"	94-95
109	CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> C-CH <sub>2</sub> -	"	"	103-104
110	F <sub>2</sub> CH-	"		115-116
111	"	"		137-138
112	"	"		114-115
113	"	"		93-94
114	"	"		110-111

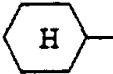

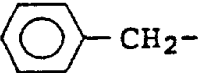
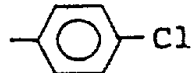
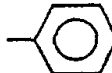
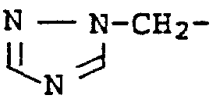
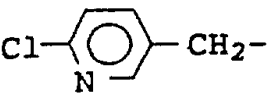
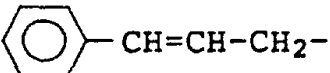
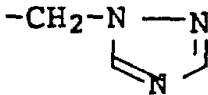
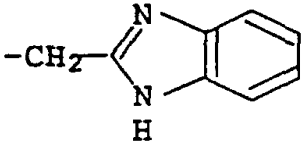
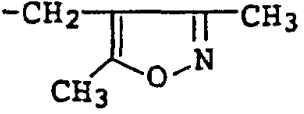
- 续 -

表 1(续)

No.	R	n	R1	物理性质 (m.p. °C)
115	F <sub>2</sub> CH-	2		161-163
116	"	"		131-132
117	"	"		62-63
118	"	"		91-92
119	CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub> -	"		67-68
120	HC≡C-CH <sub>2</sub> -	"		98-99
121	Cl-CH=CH-CH <sub>2</sub> -	"		56-57
122	CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> CCH <sub>2</sub> -	"		117-118
123	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> Si-CH <sub>2</sub> -	"		91-92
124	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{CH}_3\text{CCH}_2- \end{array}$	"		103-104
125	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	"		111-113
126	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	"		74-75
127		"		90-92

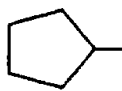
- 续 -

表 1(续)

No.	R	n	R <sup>1</sup>	物理性质 (m.p. °C)
128		2		101-102
129		"		121-123
130	n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	"		81-82
131		"	CH <sub>3</sub>	224-225
132		"	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	182-183
133		"	CH <sub>3</sub>	132-133
134	CH <sub>3</sub>	"	-CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	86-87
135	"	"	-CH <sub>2</sub> CH=CHCl	83-84
136	"	"	-CH <sub>2</sub> C≡CH	91-92
137	"	"		164-165
138	"	"		250 (decomp.)
138	"	"		123-125
140	CH <sub>3</sub>	"	CHF <sub>2</sub>	83-84
141	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	"	"	61-62

- 续 -

表 1(续)

No.	R	n	R1	物理性质 (m.p. °C)
143	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	2	CHF <sub>2</sub>	56-57
144	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	"	"	60-61
145	s-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	"	"	51-53
146	s-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	"	"	60-62
147	CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub> -	"	"	48-49
148	CH≡C-CH <sub>2</sub> -	"	"	52-53
149		"	"	71-72
150	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	"	"	68-69

### 实施例

以下描述本发明的实施例，任其不能演绎为对本发明范围的限制。

#### 实施例 1

##### 3-羟基-4-氰基-5-甲基磺酰基异噻唑的合成

将 1.54g(0.025mol)的 Oxone(2KHSO<sub>5</sub> · KHSO<sub>4</sub> · K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), 以及 20ml 水与 1.72g(0.01mol)3-羟基-4-氰基-5-甲硫基-1,2-噻唑混合。搅拌下,滴加 4ml 浓硫酸,继续搅拌 15 小时。将水加到反应混合物中,过滤收集析出的结晶,以水洗涤。结晶用乙酸乙酯洗涤,从丙酮中重结晶得 1.5g(产率 79%)白色晶体,熔点(分解)225℃。

#### 实施例 2

### 3-羟基-4-氰基-5-苄基磺酰基异噻唑的合成

在 30ml 水中悬浮 2.48g(0.01mol)3-羟基-4-氰基-5-苄基磺基异噻唑,向其中加入 10g(0.016mol)Oxone,然后搅拌 2 天。向反应混合物中加入水,过滤收集析出的结晶,水洗,干燥,然后以乙酸乙酯重结晶得 2.4g(产率 85%)的白色晶体,熔点 181—183℃。

$^1\text{HNMR}(\text{CDCl}_3)\delta$ ; 4.58(2H,s),7.25—7.40(5H,m)。

### 实施例 3

#### 3-甲氧基-4-氰基-5-甲磺酰基异噻唑的合成

室温下,将 1.86g(0.01mol)的 3-甲氧基-4-氰基-5-甲磺基异噻唑与 5ml 乙醇,18g(0.029mol)Oxone 和 20ml 水一起搅拌。然后,滴加 1ml 浓硫酸,搅拌 5 小时。加入水,过滤收集析出的结晶,水洗,干燥,然后以乙酸乙酯重结晶得到 1.7g(产率 78%)白色晶体,熔点 167—168℃。

$^1\text{HNMR}(\text{CDCl}_3)\delta$ ; 3.34(3H,s),4.14(3H,s)。

### 实施例 4

#### 3-二氟甲氧基-4-氰基-5-甲磺酰基异噻唑的合成

室温下,将 2.22g(0.01mol)3-二氟甲氧基-4-氰基-5-甲磺基异噻唑与 5ml 四氢呋喃,12.8g(0.021mol)Oxone 和 15ml 水一起搅拌。其后,加入 3ml 50%硫酸,然后搅拌 6 小时。加入水,所要的化合物以乙酸乙酯萃取,水洗,然后干燥。减压蒸馏乙酸乙酯得到 2.5g 粗晶体。粗晶体以乙酸乙酯重结晶得到熔点为 109℃的晶体。

$^1\text{HNMR}(\text{CDCl}_3)\delta$ ; 3.40(3H,s),6.90—7.60(1H,t,J=6.

8Hz)

### 实施例 5

3—三甲基甲硅烷基甲氧基—4—氰基—5—异丙基磺酰基异噻唑的合成

将 2.86g(0.01mol)的 3—三甲基甲硅烷基甲氧基—4—氰基—5—异丙基磺基异噻唑溶于 10ml 乙酸中,接着向其中加入 15ml 水,然后再加入 1.5g(0.025mol)Oxone。所得的混合物室温搅拌 10 小时。加入水,以乙酸乙酯萃取所要的化合物,水洗,然后干燥。减压蒸去乙酸乙酯得到 3.1g 粗结晶。粗结晶以乙醚重结晶得熔点 98—99℃的晶体。

$^1\text{HNMR}(\text{CDCl}_3)\delta; 0.00(9\text{H}, \text{s}), 1.30(6\text{H}, \text{d}), 3.30-3.40(1\text{H}, \text{m}), 4.00(2\text{H}, \text{s})$ 。

### 实施例 6

3—羟基—4—氰基—5—苯磺酰基异噻唑的合成

在 20ml 水中悬浮 2.35g(0.01mol)3—羟基—4—氰基—5—苯磺基异噻唑,接着向其中加入 15g(0.025mol)的 Oxone,然后再加入 10ml 的二甲氧基乙烷。所得混合物搅拌 24 小时。将水加到反应混合物中,过滤收集析出的结晶,水洗,然后干燥得到 2.4g 粗晶体。粗晶体以乙酸乙酯重结晶得到 2.2g(产率 84%)熔点 163—164℃的晶体。

### 实施例 7

3—甲氧基—4—氰基—5—(4—甲苯基)磺酰基异噻唑的合成

在 15ml 的乙酸乙酯中溶解 2.18g(0.01mol)3-甲氧基-4-氰基-5-甲磺酰基异噻唑, 室温搅拌下加入 2.0g(0.011mol)对甲苯亚磺酸钠的 15ml 水的溶液。所得混合物于 60℃ 加热搅拌 30 分钟。向混合物中加入 20ml 乙酸乙酯, 然后加入 50ml 水, 所得混合物充分震荡以分出乙酸乙酯层。以水洗涤乙酸乙酯层, 干燥后, 减压蒸去乙酸乙酯得到 2.5g 粗晶体。粗晶体以异丙醚重结晶得 1.5g 白色结晶, 熔点 109℃。

$^1\text{HNMR}(\text{CDCl}_3)\delta$ ; 2.46(3H, s), 4.06(3H, s), 7.41—7.43(2H, d), 7.99—8.02(2H, d)。

### 实施例 8

3-炔丙氧基-4-氰基-5-甲磺酰基异噻唑的合成

在 10ml 乙酸中悬浮 2.1g(0.01mol)3-炔丙氧基-4-氰基-5-甲磺酰基异噻唑, 接着向其中加入 3.5g(0.0057mol)Oxone, 然后加 10ml 水。所得混合物搅拌 24 小时。向反应混合物中加入水, 以乙酸乙酯萃取所要的化合物。萃取液以水洗涤, 干燥, 然后减压浓缩得到 2.1g 粗晶体。粗晶体于硅胶色谱柱上纯化以除去未反应的原料, 由此得到熔点为 48—50℃ 的 1.6g(产率 66%)晶体。

$^1\text{HNMR}(\text{CDCl}_3)\delta$ ; 2.55—2.65(1H, m), 3.10(3H, s), 5.03—5.13(2H, d)。

### 实施例 9

3-甲氧基-4-氰基-5-甲磺酰基异噻唑的合成

将 1.86g(0.01mol)3-甲氧基-4-氰基-5-甲磺酰基异噻唑充分研磨后, 加入 10ml 乙醇, 4g(0.0065mol)的 Oxone 和 10ml



水。搅拌下，滴加 1ml 浓硫酸，继续搅拌 8 小时。将水加到反应混合物中，过滤收集所沉淀出的结晶，以水洗，干燥，然后进行分级重结晶得到 1.2g(产率 59%)白色晶体，熔点 124℃。

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)\delta$ ; 3.10(3H, s), 4.14(3H, s)。

### 实施例 10

#### 3-甲氧基-4-氰基-5-苯磺酰基异噻唑的合成

在 10ml 乙酸乙酯中溶解 1.2g(0.0059mol)的 3-甲氧基-4-氰基-5-甲磺酰氧基异噻唑，接着向其中加入 1.2g(0.007 mol)苯亚磺酸钠的 10ml 水的溶液，反应在加热回流下进行 1 小时。将水加入反应混合物中，所要的化合物以乙酸乙酯萃取，水洗，然后干燥。其后，减压蒸去乙酸乙酯得到 1.5g 粗晶体。粗晶体从乙酸乙酯中重结晶得到 1.0g(产率 60%)白色晶体，熔点 64℃。

### 实施例 11

#### 3-二氟甲氧基-4-氰基-5-环戊基磺酰基异噻唑的合成

在 10ml 乙酸中溶解 2.76g(0.01mol)3-二氟甲氧基-4-氰基-5-环戊基磺基异噻唑，接着向其中加入 2.4g(0.022mol)过氧化氢，所得混合物搅拌下，从室温加热到 80℃。搅拌继续 2 小时后加入水，过滤收集析出的晶体，以水洗，然后干燥。以乙醚重结晶得 2.0g(产率 64%)的白色晶体，熔点 63—64℃。

### 实施例 12

#### 3-二氟甲氧基-4-氰基-5-s-丁基磺酰基异噻唑的合成

在 7ml 乙酸中溶解 2.64g(0.01mol)3-二氟甲氧基-4-氨基-5-s-丁硫基异噻唑,接着向其中加入 2.75g(0.025mol)31%的过氧化氢,所得混合物加热到 80℃,将反应继续搅拌 1 小时。将水加入到反应混合物中,以乙酸乙酯萃取所要的化合物,以水洗,然后干燥。其后,减压蒸去乙酸乙酯得到粗晶体。粗晶体通过正己烷重结晶得 2.1g(产率 70%)的白色晶体,熔点 42—43℃。

### 实施例 13

3-炔丙氧基-4-氨基-5-二氟甲基磺酰基异噻唑的合成

在 30ml 二恶烷中溶解 2.4g(0.01mol)3-炔丙氧基-4-氨基-5-甲基磺酰基异噻唑,室温搅拌下加入 20 克硫氢化钠(NaSH)和 10ml 水,其后,继续搅拌 20 分钟。然后,加入 20ml 30%KOH,将二氟二氯甲烷鼓泡通入搅拌下的所得混合物中。鼓泡 30 分钟后,向反应混合物中加入水,反应产物以乙酸乙酯萃取。萃取液以水洗,干燥,然后减压浓缩得 2.0g 3-炔丙氧基-4-氨基-5-二氟甲基磺基异噻唑。将此化合物溶于 15ml 乙酸中,接着向其中加入 4.0g 过氧化氢,所得混合物于 70℃下加热搅拌 5 小时。而混合物中加入水,过滤收集析出的晶体,以水洗。从乙醚中重结晶得 1.5g(产率 64%)的白色晶体,熔点 83—84℃。

$^1\text{HNMR}(\text{CDCl}_3)\delta$ ; 2.64(1H, m), 5.12(2H, d), 6.29—6.64(1H, m)。

通式(I)化合物有效地控制各种植物病害和木材腐菌。这些

植物病害包括,例如稻瘟病(Pyricularia oryzae),黄瓜霜霉病(Pseudoperonospora cubensis),西红柿晚疫病(Phytophthora infestans),其它宿主植物的晚疫病或腐病(Phytophthora rots),葡萄褐斑病(Cladosporium cladosporioides),稻苗绵腐病(Trichoderma viride),苹果黑斑病(Alternaria mali),甘薯萎蔫病(Fusarium oxysporum),甘薯腐病(Rhizopus nigricans),洋葱黑霉病(Aspergillus niger),以及水稻恶苗病(Gibberella fujikuroi),各种宿主植物的白粉病,如大麦和小麦白粉病(Erysiphe graminis),黄瓜白粉病(Sphaerotheca fuliginea),苹果白粉病(Podosphaera leucotricha)以及葡萄白粉病(Uncinula necator);小麦叶锈病(Puccinia recondita),燕麦冠锈病(Puccinia coronate)和其它宿主植物的锈病。木材腐菌包括,例如,褐斑病(Tyromyces palustris),黑腐菌核病(Coriolus versicolor)和干腐病(Selupula lacrymas)。

为将本发明化合配成组合物形式,以化合物和,任意的辅剂与合适的惰性载体以合适的比例掺混,制成适宜的制剂形式如溶液,悬浮液,油剂,浮化浓缩液,粉剂,颗粒剂,可湿性粉剂,片剂,丸剂,糊或通过溶解(dissolution)分散,悬浮,混合,浸渍,吸收或粘着的气溶胶。作为惰性载体,任何固体,液体和气体载体可被使用。作为固体载体,具体例子有豆粉,木材粉,树皮粉,锯末,粉末化的烟草茎,胡桃皮粉,麸,纤维素粉,植物提取残物,合成聚合物或树脂粉末,粘土(如高岭土,膨润土,和酸性粘土),滑石类(如滑石和叶蜡石),硅石粉或絮片体(如硅藻土,石英砂,云母,合成硅酸盐,以及合成的,高分散硅酸),活性碳,粉末硫,粉末浮石,煅烧硅藻土,砖颗粒,飘尘,砂,碳酸钙粉末,磷酸钙粉末以及其它无机或矿物粉末,化学肥料(如硫酸铵、磷酸铵、硝酸铵,氯化铵和尿素),以及堆肥。这些载体可以单独使用或以其混

合物使用。

液体载体本身需有溶解性或没有这样的溶解性但借助于辅剂的作用能分散活性组分。下面是这些载体的例子，它们可单独或以其混合物使用。水；醇类如甲醇，乙醇，异丙醇和乙二醇；酮类如丙酮；甲乙酮和环己酮；醚类如乙醚，二噁烷，四氢呋喃和2-乙氧基乙醇；脂肪烃如汽油和煤油；芳香烃如苯，甲苯，二甲苯，溶剂石脑油，环己酮和甲基萘；卤代烃如二氯乙烷，氯仿，四氯化碳和氯苯；酯类如乙酸乙酯，邻苯二甲酸二异丙酯，邻苯二甲酸二丁酯和邻苯二甲酸二辛酯；酰胺类如二甲基甲酰胺，二乙基甲酰胺和二甲基乙酰胺；腈类如乙腈；以及二甲亚砷。

气体载体包括，例如，氟里昂，丁烷气，甲醚，碳酸气和 LPG（液体石油气）。

作为辅剂，下述的配料是其实例。根据其目的而选用，单独使用或在某些情况下结合使用，或根本不需使用。为乳化，分散，溶解和/或润滑活性组分，可以使用表面活性剂如聚氧乙烯烷基芳基醚，聚氧乙烯烷基醚，聚氧乙烯高级脂肪酸酯，聚氧乙烯树脂酸酯，聚氧乙烯脱水山梨（糖）醇单月桂酸酯，聚氧乙烯脱水山梨（糖）醇单油酸酯，烷基芳基脱水山梨（糖）醇单月桂酸酯，烷基苯磺酸酯烷基萘磺酸酯，木质素磺酸酯以及硫酸盐的高级醇酯。

进而，为稳定活性组分的分散性，而且粘着和/或粘合它，可使用配料如酪蛋白，明胶，淀粉，藻酸，CMC，阿拉伯胶，琼脂，聚乙烯基醇，松节油，糠油，膨润土，木质素和亚硫酸盐废液。

为改进固体产品的流动性，可以使用的辅剂的例子如石蜡，硬脂酸和烷基磷酸酯。

辅剂如萘磺酸缩合产物和磷酸酯可用作胶溶剂以分散产品。

也可加入消泡剂如硅油。

当本发明化合物用作农业和园艺杀菌剂时,活性组分,即本发明化合物的施用量,随诸多因素变化,例如施用目的,处理的植物,植物的生长情况,菌种的发生,天气,环境条件,制剂形式,施用方法,施用位置和施用时间。适宜地选择在每 10 公亩用 0.1g 到 1Kg 范围。

活性组分的含量随需要变化。在粉剂或颗粒剂中,其含量通常为 0.5—20%。而在乳化浓缩液,悬浮液或可湿粉中,其含量为 0.1 到 90%。

含本发明化合物作为活性组分的农业和园艺杀菌剂可和其它农业和园艺杀菌剂混合使用,以扩大控制病害谱和延长作用时间,如果有效施药可能的话,或可减少剂量。含有本发明化合物作为活性组分的农业和园艺杀菌剂对上述所列的病害具有明显的杀菌效果,这些病害对稻田作物,丘陵地作物,果树,蔬菜,其它作物,花类和装饰性植物,等有毁坏作用。所以,本发明农业和园艺杀菌剂的预想效果可通过对稻田中水,果树的茎和叶,蔬菜,其它作物,花类和装饰性植物土壤,等在估计病害要发生的季节,它们发生之前或当其已证实发生时施用杀菌剂。

含本发明化合物作为活性组分的木材防腐剂可用在木材产品中,例如合板,锯木,木屑人造板和纤维板。

作为这样的木材防腐蚀剂,本发明化合物可用来控制木材的霉腐菌,即将本发明化合物以未稀释的化合物或以水等的化合物稀释液特别是通过木料部分等的表面处理(如涂布,喷雾或浸渍)施用于建筑材料,或在压力或真空下,将未稀释的化合物或稀释液注射到木材等中,或将化合物加到合板的粘合剂中。

如此施用的制剂依赖于制剂形式,施用时间,施用位置,施

用方法,需要控制的木材腐菌,损害程度等而变化。通常每立方米木材施用含 0.1g 到 40g 的活性组分的制剂则足够。

当本发明化合物用作木材防腐剂时,它可用其它木材防腐剂,杀虫剂,杀螨剂,白蚁控制剂,杀菌剂和增效剂共同混合使用。其它的木材防腐剂包括,例如,3-碘-2-丙炔基丁基氨基甲酸酯,环烷酸 3-碘炔丙基酯和环烷酸锌。白蚁控制剂包括,例如,毒死蜱,腈肪磷,杀螟松、Permethrin, Cypermethrin 和 Fenvalerate。

通式(I)化合物的制剂实施例由以下描述,但其不作为对本发明范围的限制。在制剂实施例中,份数都指的是重量。

#### 制剂实施例 1

本发明的每种化合物	50 份
二甲苯	40 份
聚氧乙烯壬基苯基醚和烷基苯磺酸的混合物	10 份

通过将上述组分均匀混合使其有效溶解而制得乳化浓缩液。

#### 制剂实施例 2

本发明的每种化合物	0.5 份
二甲苯	0.8 份
照明用煤油	98.7 份

将上述组分均匀混合使其有效溶解而制得油剂。

#### 制剂实施例 3

本发明的每种化合物	3 份
粘土粉	82 份
硅藻土粉	15 份

将上述组分均匀混合和掺混而制得粉剂。

#### 制剂实施例 4

本发明的每种化合物	5 份
澎润土和粘土的混合粉末	90 份
硬脂酸钙	1 份

将上述组分均匀混合,以适量的水与所得的混合物一起捏和,接着成粒和干燥而制得颗粒剂。

#### 制剂实施例 5

本发明的每种化合物	20 份
高岭土和合成高分散硅酸的混合物	75 份
聚氧乙烯壬基苯基醚和烷 基苯磺酸钙的混合物	5 份

将上述组合均匀混合、掺混而制得可湿性粉剂。

下面以试验实施例说明本发明制剂的效果,但这不作为对本发明范围的限制。

#### 试验实施例 1

受试的每种制剂加到麦芽提取琼脂介质中,以调节其浓度到 50ppm,所得的混合物分散于 Petri 碟中。作为接种物,每种试验霉菌的预制备菌丝束(myccerial tuft)借助于 4—mm 直径的软

木钻孔机与明胶一起钻出,而且在介质中培植。将培养温度调节到  $28 \pm 2^\circ\text{C}$  (或  $18 \pm 2^\circ\text{C}$ , 在 *Selupula lacrymas* 的情况下)。

在培植 2 到 10 天后测量(霉)菌丝束的直径,计算出菌丝生长的抑制率(下列公式)。

生长抑制率(%) =

$$\frac{[\text{未处理菌丝体和直径}] - [\text{实验盘中菌丝体的直径}]}{[\text{未处理菌丝体的直径}]} \times 100$$

根据下列判据评价控制效果。所得结果列于表 2。

生长抑制率(%)	效果
100	A
99—85	B
84—55	C
54 或更少	D



表 2

化合物	控制效果									
	TYP	COV	SEL	CLC	TRV	ALM	FUO	ASN	CHG	RHS
1	C	B	B	C	B	C	C	C	B	B
2	C	B	C	C	B	C	C	C	B	B
11	B	B	C	C	B	C	B	C	B	B
15	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
16	A	B	A	A	A	A	B	A	A	A
17	A	B	A	A	A	A	A	A	A	A
18	A	A	A	A	A	B	B	A	A	A
20	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
22	A	A	A	A	B	B	B	B	C	B
24	A	A	A	A	A	A	B	A	C	B
28	A	A	A	B	A	A	A	B	B	A
29	A	A	B	B	A	B	B	B	A	A
30	A	A	B	B	A	B	B	B	A	A
34	A	A	B	B	A	A	A	A	A	A
43	A	A	A	A	B	B	B	B	B	A
50	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
57	A	A	A	A	B	B	A	B	B	B
59	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
73	A	A	A	B	B	B	A	B	A	A
77	B	A	A	B	A	B	B	B	A	A
81	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
82	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
89	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
93	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
94	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
96	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
97	A	A	A	B	A	A	A	B	A	A
100	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
109	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
111	A	B	B	A	A	A	B	A	A	A
113	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
117	B	A	A	B	A	B	B	A	A	A
119	B	A	A	A	A	B	B	B	A	A
140	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
144	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
148	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A

## 试验菌种

担子菌纲； TVP(Tyromyces Palustris)

COV(Coriolus versicolor)

SEL(Serpula lacrymans)

Deuteromycotina； CLC(芽枝芽枝霉)

TRY(绿色木霉)

ALM(苹果火星病交链孢)

子囊菌纲； FVO(氧孢镰刀霉)

ASN(黑曲霉)

CHG(球毛壳霉)

接合菌亚纲； RHS(黑根霉)

## 试验实施例 2

被水稻恶苗病霉菌 (*Gibberella fujikuroi*) 感染的未去壳稻谷在 25℃ 用浓度为 200ppm 的每个试验制剂中浸渍 24 小时。使水从未去壳的稻谷上慢慢逸出后, 将未去壳稻谷置于 *Fusarium* 选择性介质中。试验以每组 5 粒稻谷进行。在放置 5—7 天后研究菌丝的生长速率, 计算下述指数, 然后以控制级制率表示。得到的结果见表 3。

	菌丝生长指数	速率
无生长	...0	A
轻微生长	...0.1	B
菌丝生长小于未去壳稻谷表面的 1/3	...0.5	C
菌丝生长于去壳稻谷表面的 1/3	...1.0	

菌丝生长于去壳稻谷表面的 2/3

...2.0

D

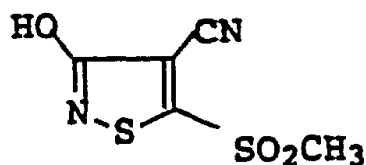
菌丝生长于整个去壳稻谷表面

...3.0

表 3

化合物 No.	控制效果	化合物 No.	控制效果	化合物 No.	控制效果
1	C	30	A	94	A
2	C	34	A	96	A
11	B	43	A	97	A
15	A	50	B	100	A
16	A	57	A	109	C
17	B	59	C	111	A
18	A	73	A	113	A
20	A	77	A	117	A
22	A	81	A	119	B
24	A	82	A		
28	B	89	A	参考 化合物	C
29	A	93	A		

参考化合物:描述于法国专利 No. 1,555,414



### 试验实施例 3

#### 黄瓜白粉病的控制效果

2 叶期的盆栽黄瓜植物以含 200ppm 本发明每种化合物为活性组分的液体化学药剂喷洒。24 小时后,它们通过喷雾用白粉病霉菌(*Pseudoperonospora cubensis*)游动孢子的悬浮液培养。

培植后,植物置于 25℃的潮湿室中 1 天,然后置于温室中 6 天以产生充分的病害。其后,每个叶上病害的产生程度通过与未处理地段上的进行比较,根据下列判据得出效果。

效果	控制程度(%)
A	100—95
B	94—80
C	79—60
D	59—0

所得结果列于表 4 中“Pc”栏。

### 试验实施例 4

#### 西红柿晚疫病的控制效果

4 叶期的盆栽西红柿以含 200ppm 本发明每种化合物为活性组分的液体化学药剂喷雾。24 小时后,它们通过喷雾用晚疫霉菌(*Phytophthora infestans*)的游动孢子悬浮液培植。植物于 25℃的潮湿室中放置 1 天,然后于温室中 6 天以产生充分的病害。其后,研究每片叶上病害产生的程度。然后与未处理地段上的植物比较,根据试验实施例 3 中描述的同样判据得出效果。

所得结果列于表 4“Pi”栏中。

## 试验实施例 5

通过喷雾对稻瘟病的控制效果

5 叶期的盆栽稻苗用含 200ppm 每种本发明化合物作为活性组分的液体化学药剂充分喷雾。空气干燥后,植物通过喷雾以温病霉菌(Pyricularia oryzae)的分生孢子悬浮液培养。

培养后,植物置于 20℃的潮湿室中 1 天,然后置于温室中 6 天以产生充分的病害。然后,数数每叶上的损害情况,与未处理地段上的那些比较,根据试验实施例 3 中描述的同样判据得出效果。

其所得结果列于表 4“Ps”栏中。

## 试验实施例 6

黄瓜灰霉病(cucumber gray mold)的控制效果(治疗效果)

1 叶期盆栽黄瓜植物的子叶摘下,每叶用于 PSA 介质中培养的灰霉菌(Botrytis cinerea)菌丝束培养。将其放置在 15℃下的潮湿室中 24 小时后,子叶以含 200ppm 每种本发明化合物为活性组分的液体化学制剂浸渍。

然后,子叶置于 15℃的潮湿室中 3 天以引起充分病害,其后计算损害的直径,与未处理地段上的植物进行比较,以试验实施例中描述的同样判据得出效果。

所得结果列于表 4“Bc”栏中。

表 4

化合物 No.	控制效果			
	Pc	Pi	Ps	Bc
1	C	C	B	D
5	C	B	C	D
15	A	A	A	C
16	A	A	B	C
20	A	A	A	C
21	A	A	A	C
22	B	A	A	D
23	A	A	A	C
24	A	A	A	D
25	A	A	B	C
27	B	A	A	D
35	A	A	A	D
37	A	A	A	D
38	A	A	A	C
50	A	B	B	D
52	A	A	B	C
58	A	A	B	D
82	A	A	A	C
89	B	A	A	C
90	A	A	A	C
93	A	A	A	C
104	B	A	A	C

120	A	A	A	C
140	A	A	A	A
141	A	A	A	B
144	A	A	A	A
145	A	A	A	D
148	B	A	A	C

**Pc:** 黄瓜白粉病

**Pi:** 西红柿晚疫病

**Ps:** 稻瘟病

**Bc:** 黄瓜灰霉病

本发明化合物对木材腐霉菌,植物病害等具有极好地控制效果,并且用作木材防腐剂 and 农业和园艺杀菌剂。