



[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 93108136.X

[51]Int.Cl⁵

C07C235 / 46

[43]公开日 1994年1月26日

[22]申请日 93.6.30

[30]优先权

[32]92.6.30 [33]FR[31]9208290

[71]申请人 罗纳-普朗克农业化学公司

地址 法国里昂69263

[72]发明人 玛丽·巴斯卡·拉托斯

克里斯蒂娜·施米茨

[74]专利代理机构 上海专利事务所

代理人 吴惠中

C07D295 / 192 A01N 37 / 38

A01N 43 / 84

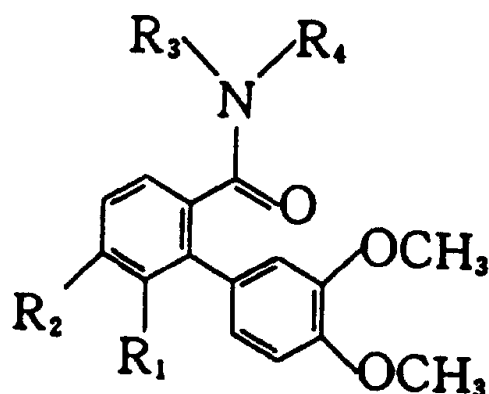
说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 杀真菌药物苯基苯甲酰胺及其制备方法

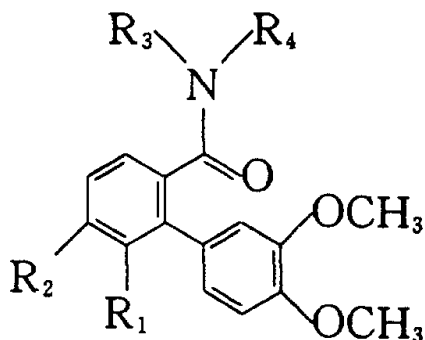
[57]摘要

本发明涉及一种上式(I)的苯基苯甲酰胺类化合物,其中R₁和R₂相同或不同,各自是氢或卤素原子或任意取代的烷基,R₃和R₄可相同或不同,各自是含1—4个碳原子的烷,或它们与N原子一起形成吗啉代环;该化合物可单独或配成组合物用于农业上的杀真菌剂。



权 利 要 求 书

1. 一种式(I) 化合物



—R₁和 R₂ 相同或不同, 为氢或卤素原子或任意卤代的含 1—4 个碳原子的烷基,

—R₃和 R₄ 相同或不同, 为含 1—4 个碳原子的烷基, 或和带有它们的氮原子联在一起形成吗啉代环。

2. 根据权利要求 1 所述的化合物, 其特征在于式中 R₁ 和 R₂ 相同或不同, 为氢或氯原子或三氟甲基。

3. 根据权利要求 1 所述的化合物, 其特征在于式中 R₁ 和 R₂ 的一个为氢原子, 另一个为三氟甲基。

4. 根据权利要求 1 所述的化合物, 其特征在于式中 R₁ 和 R₂ 各自为氯原子。

5. 根据权利要求 1 所述的化合物, 其特征在于式中 R₃ 和 R₄ 相同或不同, 为甲基或乙基。

6. 根据权利要求 1 所述的化合物, 其特征在于式中 R₃ 和 R₄ 与氮原子一起形成吗啉代环。

7. 一种保护植物的杀真菌组合物, 其特征在于它含有权利要求 1—6 所述之一化合物作为活性物质。

8. 一种保护植物抵抗真菌病的方法, 其特征在于它施用权利要求 1—6 所述 2—的化合物。

9. 根据权利要求 8 所述的方法, 其特征在于该方法是进行治疗处理。

10. 一种制备式(I)化合物的方法, 其特征在于有机或无机碱存在于有机溶剂中, 用一能活化酸官能团的试剂来处理式(I)化合物, 所得的产物再与胺 HNR_3R_4 反应以得到式(I)化合物。

11. 根据权利要求 10 所述的方法, 其特征在于其中活化的官能团的试剂是选自由亚硫酸氯(SOCl_2)、磷酰氯(POCl_3)、三氯化磷或五氯化磷($\text{PCl}_3, \text{PCl}_5$), 二环己基碳化二亚胺、羰基二咪唑、氯甲酸烷酯及三氟乙酸酐所组成的组, 与胺 MNR_3R_4 的反应是在选自包括氯代或芳族溶剂及诸如 THF 的醚所组成组的溶剂中进行。

12. 一种制备式(II)化合物的方法, 其特征在于, 水及诸如氢氧化钾或氢氧化钠的无机碱存在下, 在室温和反应混合物的回流温度范围内在诸如乙醇的醇类中, 使式(III)化合物皂化, 然后将反应混合物用诸如盐酸等无机酸或有机酸处理, 以得到式(II)化合物。

13. 一种制备式(III)化合物的方法, 其特征在于通过使下述的式(IV)化合物, 其中 R_1 和 R_2 都不是溴或碘原子, 和 3,4-二甲氧基苯基硼酸在催化剂的存在下进行芳基偶联反应而制得式(III)化合物。

14. 一种制备式(I)化合物的方法, 其特征在于使式(VI)化合物, 其中 R_1 和 R_2 都不是溴或碘原子, 与 3,4-二甲氧基苯基硼酸在催化剂存在下进行芳基偶联反应而制得式(I)化合物。

15. 一种制备式(VII)化合物的方法, 其特征在于用一种活化其酸官能团的试剂来处理或(V)化合物, 所得的产物再在无机或有机碱存在于有机溶剂中与胺 HNR_3R_4 反应而制得式(V)化合物。

说明书

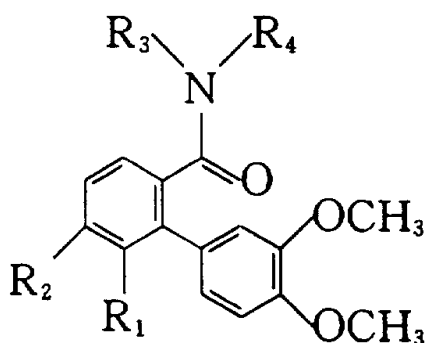
杀真菌药物苯基苯甲酰胺及其制备方法

本发明涉及新颖的苯基苯甲酰胺衍生物，其制备方法及其在杀真菌组合物中用于保护抵抗真菌病的用途。

欧洲专利申请 0.360,701 号揭示了许多酰胺衍生物，特别揭示了苯基苯甲酰胺并用它作为活性物质来控制植物真菌病的用途。实例显示了其对诸如植物霉病的保护活性。

本申请人现发现前述的这些衍生物的选择性很窄，但进一步地且令人惊奇地还发现具有优秀的活性水平及显著的医疗活性。

更精确地说，本发明涉及下式(I)的苯基苯甲酰胺衍生物



其中：

—R₁ 和 R₂ 可相同或不同，为氢或卤素原子或任意卤代的烷基，较好的是含 1~4 个碳原子的烷基，

—R₃ 和 R₄ 可相同或不同，为含 1~4 个碳原子的烷基，或 R₃ 和 R₄ 连同所带有的氮原子，联在一起形成吗啉代环。

可以根据上述申请中所述的方法来制得这些化合物。

也可根据其它两种方法来制得这些化合物。

根据第一种方法，式(I)化合物可从下述的式(II)化合物中制得，通过一种活化剂，较好地选自由亚硫酸氯、磷酸氯、三氯化磷或

五氯化磷、二环己基碳化二亚胺、羰基二咪唑、氯甲酸烷酯及三氟乙酸酐所组成的组中选出的活化剂使其酸性官能团活化后，然后在有机溶剂中，较好的是选自含氯化的溶剂或芳族溶剂或诸如 THF 的醚中选出的一种有机溶剂中，在有机或无机碱存在下与胺 HNR_3R_4 反应，从而从式 (I) 化合物中制得式 (I) 化合物。

通过使下述的式 (II) 化合物 (其中 R 较好地代表含 1~4 个碳原子的烷基) 经皂化可制得式 (I) 化合物。该反应可在水存在下，在醇为乙醇中，以及有诸如氢氧化钾或氢氧化钠的无机碱存在下，在室温和反应混合物的回流温度范围中进行。然后将反应混合物用诸如，较好的盐酸等无机酸或有机酸处理，以得到式 (I) 化合物。

通过使下述的式 (III) 化合物和 3,4-二甲氧基苯基硼酸在催化剂的存在下进行芳基偶联反应而制得式 (II) 化合物。为了有良好的区域选择性，应当明白 R_1 和 R_2 都不能为溴或碘原子。

用文献 (Organic Synthesis, Coll. Vol. 4, Page 68 或在 Journal of Organic Chemistry, 49, p 5237—5243) 所述的类似方法来制备 3,4-二甲氧基苯基硼酸。

通过使下述的式 (IV) 酸酯化可制得式 (III) 酯。该反应在脂族醇 ROH (其中较好地代表含有 1~4 个碳原子的烷基)，如甲醇或乙醇，在 1~20% 的无机酸，如氯化氢气体或浓硫酸存在下，在反应混和物的回流温度下进行。然后用水中沉淀法或用有机溶剂萃取来分离出产物。

根据已知方法，通过使下述的式 (V) 的相应的邻氨基苯甲酸的重氮化而得到通式 (IV) 的酸。

文献中充分地例述了式 (V) 的邻氨基苯甲酸的制备。

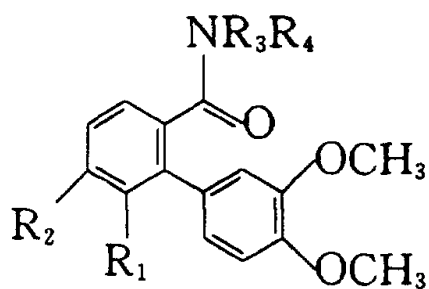
在第二种方法中，通过使下述的式 (VI) 化合物与 3,4-二甲氧基苯基硼酸用上述的从式 (IV) 化合物转化成式 (III) 化合物的各

方面类似的方法进行偶联而制得式 (I) 化合物。

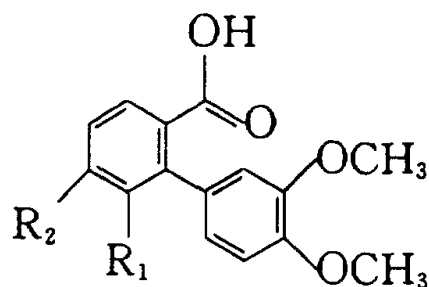
用上述的将式 (I) 化合物转化成式 (I) 化合物的各方面中类似的方法, 从式 (V) 化合物中制得式 (VI) 化合物。

在第一种方法中已述及了从式 (VI) 的邻氨基苯甲酸中制得式 (V) 化合物。

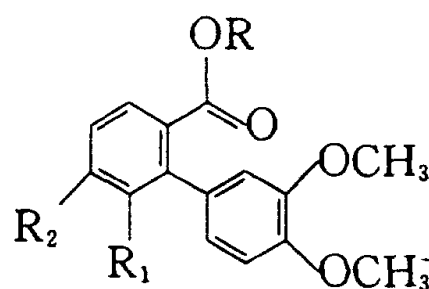
第一种方法中的分子式



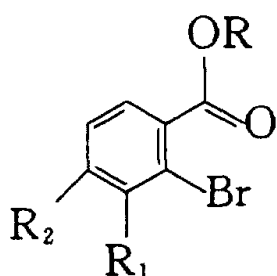
式 I



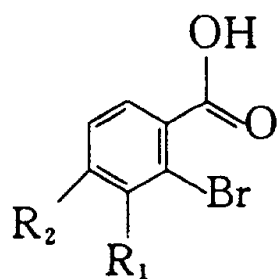
式 I



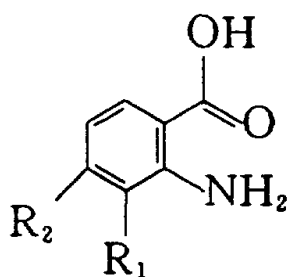
式 III



式 IV

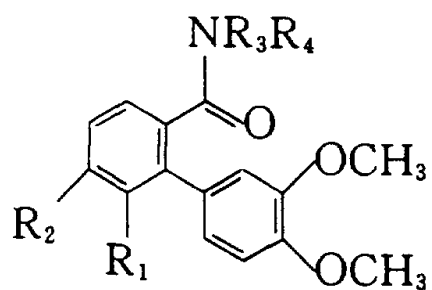


式 V

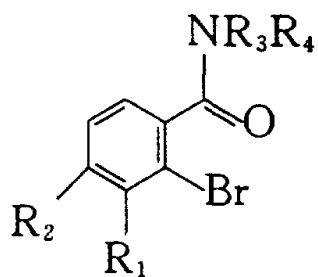


式 VI

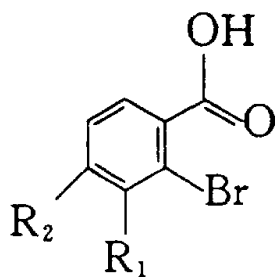
第二种方法中的分子式



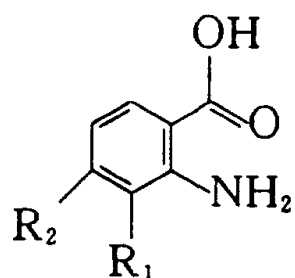
式 I



式 VII



式 V



式 VI

实施例 1

N,N-二乙基-2-(3,4-二甲氧基苯基)-4-(三氟甲基)苯甲酰胺(第 1 号化合物)(式 I 中 $R_1=H, R_2=CF_3, R_3=R_4=C_2H_5$)。

将 500ml 1,2-二氯乙烷、60 克(0.184mol)2-(3,4-二甲氧基苯基)-4-(三氟甲基)苯甲酸及 5ml N,N-二甲基甲酰胺依次引入至 1000ml 的圆底烧瓶中,在搅拌及冷却至 $0^{\circ}C$ 下滴加入 20ml 亚硫酸氯(0.276mol)。加料完成后,在 2 小时内将反应混合物逐渐加热至 $55^{\circ}C$,然后蒸发至干。在保持低于 $10^{\circ}C$ 下将残留物溶入 200ml 四氢呋喃中,然后将它滴加入含 58ml(0.55mol)二乙胺在 200ml 四氢呋喃中。当加料完成时,使反应混和物在室温下搅拌 1 小时,然后蒸发至干。并将残留物溶入二氯甲烷中,并依次用 1N HCl 及蒸馏水洗涤。用硫酸镁干燥后,减压蒸发有机相以得到 62.3 克(得率 89%)的 N,N-二乙基-2-(3,4-二甲氧基苯基)-4-(三氟甲基)苯甲酰胺的白色固体,熔点: $109-110^{\circ}C$ 。

下面两种化合物可类似地制得:

2-(3,4-二甲氧基苯基)-4-三氟甲基-1-吗啉代羰基苯: 60g (82.5%), 熔点 $130^{\circ}C$ (第 2 号化合物)(式 I 中, $R_1=H, R_2=CF_3, R_3+R_4=$ 吗啉代基)。

N-乙基-N-甲基-2-(3,4-二甲氧基苯基)-4-(三氟甲基)苯甲酰胺: 71.2g(81%)熔点 $103 \sim 104^{\circ}C$ (第 3 号化合物)(式 I 中 $R_1=H, R_2=CF_3, R_3=CH_3, R_4=C_2H_5$)。

实施例 2

2-(3,4-二甲氧基苯基)-4-(三氟甲基)苯甲酸(式 II 中, $R_1=H,$

$R_2=CF_3$)。

将 1000ml 无水乙醇、290g(0.82ml)2-(3,4-二甲氧苯基)-4-(三氟甲基)苯甲酸乙酯和 170ml(0.164ml)10N 氢氧化钠溶液依次放入至 2 升的圆底烧瓶中，将该反应混合物回流 2 小时，然后减压蒸发至干。将残留物溶于 2.5 升水中并依次用 500ml 乙酸乙酯及 500ml 戊烷萃取。将 500g 压碎的冰加入水相中，然后用过量浓盐酸处理。这样形成的沉淀物在多孔烧结玻璃上过滤，再在空气流下干燥，得到 240.5g(得率:90%)2-(3,4-二甲氧基苯基)-4-(三氟甲基)苯甲酸的浅米色固体，熔点:194℃。

实施例 3

2-(3,4-甲氧苯基)-4-(三氟甲基)苯甲酸乙酯(式 III 中 $R_1=H$, $R_2=CH_3$, $R=C_2H_5$)。

在惰性气氛下，将 263g(0.885mol)2-溴-4-(三氟甲基)苯甲酸乙酯，750ml 1,2-二甲氧基乙烷，4g 四(三苯基磷)钨，177g(0.974mol)3,4-二甲氧苯基硼酸和 1000ml 2M 碳酸钠水溶液依次放入至一 4 升圆底烧瓶中。让反应混合物回流反应 14 小时，然后减压蒸发至 1/3。将反应混合物倒入 2 升水中；将所形成的沉淀物在多孔烧结玻璃上过滤，用水淋洗，然后在空气流下干燥，得到 294g(得率:94%)2-(3,4-二甲氧苯基)-4-(三氟甲基)苯甲酸乙酯的米色固体，熔点:89℃。

实施例 4

2-溴-4-(三氟甲基)苯甲酸乙酯(式 IV 中 $R_1=H$, $R_2=CF_3$, $R=C_2H_5$)。

将 238g(0.885mol)2-溴-4-(三氟甲基)苯甲酸，1000ml 无水乙醇及 100ml 浓硫酸依次加入至 2 升圆底烧瓶中。让反应混合物回流 6 小时，冷却后倒入 2.5 升冰冷却的水中。所形成的油状物用乙酸乙酯萃取。有机相依次用水、1N 氢氧化钠溶液，再用水洗涤，用硫酸

镁干燥后，蒸发溶剂以得到 263g(得率:100%)2-溴-4-(三氟甲基)苯甲酸乙酯的黄色油状物。

实施例 5

2-溴-4-(三氟甲基)苯甲酸(式 V 中 $R_1=H, R_2=CF_3$)

将 205g(1mol)4-(三氟甲基)邻氨基苯甲酸、600ml 冰醋酸及 400ml 47% 氢溴酸依次加至 3 升圆底烧瓶中。溶解后，将反应混合物冷至 $-10\text{ }^\circ\text{C}$ ，用 400ml 水稀释，然后在低于 $0\text{ }^\circ\text{C}$ 以下，用 69g(1mol)亚硝酸钠在 200ml 水中的溶液滴加处理。加料完毕后，使反应混合物在 $0\text{ }^\circ\text{C}$ 下搅拌 2 小时。将该溶液滴加入保温在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 含有 143.5g(1mol)溴化亚铜在 500ml 47% 氢溴酸的 6 升反应器中。当加料完毕后，让反应混合物在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 下搅拌 2 小时，冷至室温，然后倒入 2 升冰冷却的水中。所形成的沉淀经多孔烧结玻璃过滤，用水洗涤并在空气流下干燥，得到 216g(得率:80%)2-溴-4-(三氟甲基)苯甲酸的固体，熔点 $118.5\text{ }^\circ\text{C}$ 。

用于实施例 5 中的 4-(三氟甲基)邻氨基苯甲酸(式 VI 中 $R_1=H, R_2=CF_3$)的制备如文献中所述。

实施例 6: 第二种方法

N-乙基-N-甲基-2-(3,4-二甲氨基苯基)-3,4-二氯苯甲酰胺(第 4 号化合物)(式 I 中, $R_1=R_2=Cl, R_3=CH_3, R_4=C_2H_5$)

在惰性气氛下，将 12.4g(0.040mol)N-乙基-N-甲基-2-溴-3,4-二氯苯甲酰胺、100ml 1,2-二甲氧乙烷，0.5g 四(三苯基膦)钯、8g(0.044mol)3,4-二甲氧苯基硼酸及 60ml 2M 碳酸钠水溶液依次加入至 500ml 圆底烧瓶中，将反应混合物回流 14 小时，然后减压蒸发至 1/3。将反应混合物倒入 2 升水中；所形成的沉淀在多孔玻璃上过滤，用水淋洗，然后在空气流下干燥。色谱层析纯化后得到 10.3g(得率:70%)N-乙基-N-甲基-2-(3,4-二甲氧苯基)-3,4-二氯苯甲酰胺的白色固体，熔点： $102\text{ }^\circ\text{C}$ 。

下列化合物可类似地制得

N,N-二乙基-2-(3,4-二甲氧苯基)-3,4-二氯苯甲酰胺: 6.5g (47.8%), 熔点: 108 °C (第5号化合物)(式 I 中, $R_1=R_2=Cl, R_3=R_4=C_2H_5$)。

实施例 7

N-乙基-N-甲基-2-溴-3,4-二氯苯甲酰胺(式 VI 中, $R_1=R_2=Cl, R_3=CH_3, R_4=C_2H_5$)。

将 200ml 1,2-二氯乙烷, 14g (0.052mol) 2-溴-3,4-二氯苯甲酸及 2ml N,N-二甲基甲酰胺依次放入至 500ml 圆底烧瓶中。在 0 °C 冷却下及搅拌下滴加入 11.5ml 亚硫酸氯(0.078mol)。当加料完成时, 将反应混合物在 2 小时内逐渐加热至 55 °C。然后蒸发至干。将残留物放入 50ml 四氢呋喃中, 然后在低于 10 °C 下滴加至含有 13ml (0.15mol) N-甲乙胺在 50ml 四氢呋喃的溶液中。当加料完成时, 将反应混合物在室温下搅拌 1 小时, 然后蒸发至干。将残留物溶入一氯甲烷中并用 1N HCl 和蒸馏水依次洗涤。用硫酸镁干燥后, 减压蒸发有机相以得到 12.4g (得率: 80%) 的 N-乙基-N-甲基-2-溴-3,4-二氯苯甲酰胺的白色固体, 熔点 71 °C。

类似地可制得下列化合物:

N,N-二乙基-2-溴-3,4-二氯苯甲酰胺(式 VI 中, $R_1=R_2=Cl, R_3=R_4=C_2H_5$): 13.6g (得率: 83.7%)。

用上述实施例 5 的方法可制得实施例 7 中所用的 2-溴-3,4-二氯苯甲酸(式 V 中, $R_1=R_2=Cl$): 产物为米色粉末, 63g (得率: 81%) 熔点: 196 °C。

实施例 8

在玻璃棚下的葡萄绒毛霉 (Plasmopara viticola) 的体内疗效试验。

将 Charolonnag 种类的葡萄秧 (Vitis vinifora) 种于罐中, 当秧

苗长至 2 月龄(8~10 叶状态, 高度为 20~30cm)时, 用约 5ml/秧 (或约 1×10^5 孢子/秧) 的浓度的 Plasmopara viticola 孢子水悬浮液 喷洒使其受侵染而产生葡萄绒毛霉。

侵染后, 将葡萄秧在饱和温度的氛围下及约 18℃ 下孵育 2 天, 然后在 90~100% 相对湿度及 20~22℃ 下培养 5 天。

用被试验物质的水悬浮液或溶液以所需的浓度及含有 20mol 氧化乙烷与山梨醇单油酸酯的最多为活性物质浓度一半的缩合物进行喷洒。每株葡萄秧得到约 5ml 溶液或分散液。每种浓度的被试验物质对两株身进行处理。作为对照, 用不含活性物质但含有以上相同浓度的氧化乙烷与山梨醇单油酸酯的缩合物来处理被污染的秧苗。

干燥 24 小时后, 将用活性物质处理的秧苗结果与对照处理的秧苗结果相比较。

在这些条件下可以观察到, 以 110ppm(0.11g/l) 的剂量, 化合物 1-5 对真菌的发生有至少 95% 的抑制, 即与市售的山英尼尔(cymoxanil)在相同条件下有同等活性。

这些实施例显示出本发明的杀真菌活性。

后者可以有效地用作杀真菌活性物质, 特别可用来控制植物的真菌病, 特别是由于病原真菌, 尤其是 Phytophthora sp 类的族而引起的真菌病, 例如:

Phytophthora infestans (土豆和西红柿晚期枯萎病), Phytophthora citrophthora, Phytophthora capsici, Phytophthora cactorum, Phytophthora palmivora, Phytophthora cinnamoni, Phytophthora megasperma, 或 Phytophthora parasitica, Peronospora sp 型 (特别是烟草绒毛霉) Plasmopara sp 型, 特别 Plasmopara viticola (葡萄绒毛霉) 和 Plasmopara halstedei (葵花绒毛霉), Pseudoperonospora sp 型 (特别是葫芦科的绒毛霉及蛇麻草绒

毛霉)或Bremia lactucae 型(莴苣绒毛霉),及土壤真菌所引起的细菌病。

有利的是以 0.01—5kg/公顷,较好的以 0.02—2kg/公顷的剂量施用。

在实际使用中,本发明化合物很少单独使用,大部分成为组合物形式。这些组合物可用来保护植物防止真菌病,或者用于植物生长调节组合物,它们可含有至少一种上述的本发明化合物作为活性物质并与农业上可接受的固体或液体惰性载体和/或与活性物质能相配并且以农业上可接受的表面活性剂结合在一起使用,特别可用的是常规的惰性载体及常规的表面活性剂。

在本说明书中,术语“载体”表示天然或合成的有机或无机物质,它与活性物质一起使用使它能便利地用于植物、种子或土壤。该载体因而一般是惰性的,且是农业上可接受的,特别是易于处理植物、载体可以是固体(陶土,天然或合成硅藻土、硅胶、树脂、蜡类、固体肥料之类)或是液体(水、醇类、酮类、石油馏份、芳族烃或链烷属烃、氯代烃)或气体。

表面活性剂可以是离子型或非离子型的乳化剂、分散剂或湿润剂。可以例举的是,聚(丙烯酸)盐,木素磺酸盐,苯磺酸盐或萘磺酸盐,环氧乙烷和脂肪醇或脂肪胺的缩聚物,取代苯酚(特别是烷基苯酚或芳基苯酚),磺基琥珀酸酯盐,牛磺酸衍生物(特别是烷基牛磺酸)及环氧乙烷与醇类或酚类聚缩合物的磷酸酯。当活性物质和/或惰性载体不溶于水而用水作为媒介剂时,至少一种表面活性剂是必不可少的。

用于本发明的组合物可是细分散的流体、液体或固体形式。

作为流体组合物形式或流体,特别要提及的是可乳化浓缩物,乳剂,水悬浮浓缩物,糊剂,溶液剂,特别是水溶性浓缩物,在有机介质中的浓缩溶液(ULV 溶液)及气雾剂。

可乳化浓缩物或溶解性浓缩物常包括 10~80% 活性物质，而即刻使用的溶液或乳剂含有 0.001~20% 活性物质。除了活性物质及溶剂外，可乳化的浓缩物可含有适当的共溶剂及 2~20% 诸如稳定剂、渗透剂、防腐蚀剂、染料或粘附剂的适当的添加剂。

通过用水稀释这些浓缩物可得到特别适用于作物的任何所需浓度的乳剂。

例如，下面给出几种可乳化浓缩物的组合物：

EC 实施例 1：

活性组份(第 1 号化合物)	250g/l
环氧化的植物油	25g/l
烷芳基磺酸酯和聚乙二醇和脂肪醇的醚的混合物	100g/l
二甲基甲酰胺	50g/l
二甲苯	575g/l

EC 实施例 2：

活性物质(第 2 号化合物)	400g/l
十二烷基苯磺酸碱金属盐	24g/l
10mol 环氧乙烷与壬基苯酚的缩合物	16g/l
环己酮	200g/l
芳族溶剂	适量加至 1 升

通过用水稀释这些浓缩物可得到任何所需浓度的可特别适用于叶子的乳剂。

悬浮液浓缩物也可通过喷雾来施用，所制得的稳定的悬浮液浓缩物应当不致沉淀出来，一般含有 10~75% 活性物质，0.5~15% 表面活性剂 0.1~10% 摇溶剂，0~10% 适当的添加剂，如消沫剂，防腐蚀剂，稳定剂，渗透剂及粘合剂及作为载体，活性物质在水或

有机液体中不溶或微溶，某些固体有机物质或无机盐可溶于载体中以防止沉淀或作为对水的抗冻剂。

下面给出一些水悬浮液浓缩物的例子：

ASC 实施例 1：

制得包括下列物质的水悬浮液

活性物质(第 3 号化合物)	100g/l
湿润剂(环氧乙烷和烷基苯酚的缩聚物)	5g/l
分散剂(萘磺酸钠)	10g/l
抗结冻剂(丙二醇)	100g/l
增厚剂(多糖)	3g/l
杀生物剂(甲醛)	1g/l
水	适量加至 1 升

ASC 实施例 2：

制得包括下列物质的水悬浮液

活性物质(第 4 号化合物)	250g/l
湿润剂(环氧乙烷与 C13 合成醇的缩聚物)	10g/l
分散剂(木素磺酸钠)	15g/l
抗结冻剂(脲素)	50g/l
增厚剂(多糖)	2.5g/l
杀生物剂(甲醛)	1g/l
水	适量加至 1 升

ASC 实施例 3：

制得包括下列物质的水悬浮液

活性物质(第 5 号化合物)	500g/l
湿润剂(环氧乙烷与 C13 合成醇的缩聚物)	10g/l

分散剂(环氧乙烷与聚芳基苯酚的缩合物的磷酸酯)	50g/l
抗结冻剂(丙二醇)	100g/l
增原剂(多糖)	1.6g/l
杀生物剂(4-羟苯甲酸甲酯的钠盐)	3.3g/l
水	适量加至 1 升

可提及的是作为固体组合物形式有用于粉尘剂的粉末(含有直至 100% 的活性物质)及颗粒剂,特别可提及的是通过挤出、压紧、将颗粒化的载体浸渍或通过使粉末成颗粒化而得的组合物形式(这些颗粒中式(I)化合物的含量为 0.5—80%)。

制得的可湿性粉末(或可喷洒的粉末)一般含 10~95% 活性物质,除了固体载体外,它们一般含有 0~5% 湿润剂, 3~10% 分散剂,需要时 0~10% 一种或多种稳定剂和/或其它添加剂,如渗透剂,粘附剂或抗结块剂,染料之类。

下面给出一些可湿性粉末的例子:

WP 实施例 1:

活性物质(第 1 号化合物)	10%
8-10mol 环氧乙烷与 C13 支链型合成氧代醇的缩合物(湿润剂)	0.75%
中性木质磺酸钙(分散剂)	12%
碳酸钙(惰性填料)	加至 100%

WP 实施例 2:

活性物质(第 2 号化合物)	50%
环氧乙烷与脂肪醇的缩合物(湿润剂)	2.5%
环氧乙烷与苯乙烯基苯酚的缩合物(分散剂)	5%

垩土(惰性载体) 42.5%

WP 实施例 3

以下述比例来使用上述实施例的相同的组份：

活性组份(第 2 号化合物)	75%
湿润剂	1.5%
分散剂	8%
碳酸钙(惰性填料)	加至 100%

WP 实施例 4：

活性组份(第 3 号化合物)	90%
环氧乙烷与脂肪醇的综合剂湿润剂	4%
环氧乙烷与苯乙基苯酚的缩合物(分散剂)	6%

为了得到这些可喷洒的粉末或可湿性粉末，将活性物质与添加物质在合适的混合器中混合。将混合物在研钵或其它适当的研磨器中进行研磨。这样所得的可喷洒粉末其可湿性和可悬浮性都很好；它们可以任何所需的浓度悬浮于水中，该悬浮液可极有利地适用于植物叶子。

式(I)化合物也可以粉末剂形式使用；也可用含 50g 活性组分及 950g 滑石粉的组合物；也可用包括 20g 活性物质，10g 细分散二氧化硅及 970g 滑石粉，将这些组份混合并研磨，使混合物以粉尘形式施用。

用聚结或浸渍的办法来制得粒度为 0.1~2mm 的粉末颗粒。一般来说，颗粒剂含有 0.5—25% 活性物质及 0—10% 诸如稳定剂、缓释调节剂、粘合剂及溶剂的添加剂。

下面给出两种颗粒组合物的例子：

G 实施例 1 和 2:

活性组份(第 4 号化合物)	50g	200g
丙二醇	50g	50g
十六烷基聚乙二醇醚	2.5g	2.5g
聚乙二醇	35g	35g
高岭土(粘度: 0.3—0.8mm)	910g	760g

将本发明化合物配成水分散性颗粒也包括于本发明的范围内。

这些分散性颗粒的表现密度一般为 0.3—0.6, 粒度一般为 150—2000, 较好地 在 300—1500 微米。

这些颗粒剂的活性物质含量一般为 1%—90%, 较好为 25—90%。

颗粒剂的剩余部分基本上以固体填料及任选的表面活性剂所组成, 它在颗粒中有水分散性, 根据所用的填料是否是水溶性的, 这些颗粒可基本分为两种不同的类型; 填料可以是无机的, 但较好的是有机的, 用脲素可得到优秀的结果。对于不溶性填料来说, 后若较好的是无机的, 如高岭土或膨润土。它可伴随着使用表面活性剂(在颗粒中占 2—20%(重量)), 表面活性辅剂, 其中一半是由至少一种阴离子分散剂, 如聚(萘磺酸碱金属或碱土金属盐)或木质磺酸碱金属或碱土金属盐, 余下部分包括非离子或阴离子型湿润剂, 如烷基萘磺酸碱金属或碱土金属盐。

此外, 虽然这不是必不可少的, 但也可以加入其它辅剂, 如消沫剂等。

本发明的颗粒可通过将所需的组份混合, 然后根据几种已知技术(制成丸剂、流体床粉化、剂出之类)来制粒。一般来说, 先压碎然后捏成上述限定的粒度可以完成制备过程。

较好的是用挤出来制备。通过进行下列实施例所述的制备过程

可制得下列可分散颗粒组合物。

DG 实施例 1

将 90%(重量)活性物质(第 5 号化合物)及 10%(似珠珠状形状)脲素在混合器中混合。然后将混合物在研磨中研磨。将其在多孔圆筒挤出机中挤出得到潮湿粉末。干燥所得的颗粒,然后压碎并捏合以得到粒度为 150 和 2000 微米大小的颗粒。

DG 实施例 2:

将下列组份在混合器中混合

活性物质(第 2 号化合物)	75%
湿润剂(烷基萘磺酸钠)	2%
分散剂(聚萘磺酸钠)	8%
水不溶性惰性填料(高岭土)	15%

DG 实施例 3:

活性物质(第 1 号化合物)	20%
烷基萘磺酸钠	2%
亚甲烷双(萘磺酸钠)	8%
高岭土	70%

将该混合物在流化床中在水存在下制粒,然后干燥,压碎并捏合过筛以产生 0.16~0.40mm 的颗粒。

这些颗粒可单独使用或在溶液或水分散剂中使用制得所需的剂量,它们也可与其它活性物质合并使用,特别与杀真菌剂一起使用,后者可呈可湿性粉末或颗粒剂或水分散液剂形式。

本发明化合物也可配成在胶囊中的有机溶液形式,它可胶囊化,特别通过界面聚合,这些胶囊具有聚合物壁,例如是基于聚酰胺、聚脲或脲素聚酰胺。据发现这些胶囊呈浓缩的水分散液形式,

它可在使用时稀释成喷雾混合物。

如前已述，水分散液及乳液，例如是通过用水稀释本发明的可湿性粉末或可乳化浓缩物所得的组合物也包括本发明中使用的组合物在一股范畴中。乳液可以是水包油或油包水型，它们具有像“蛋黄酱”状的稠厚性。

此外，本发明涉及处理(治疗及预防)由植物缩原真菌所引起的植物病的方法，特别是由Phytophthora sp型的家族，例如Phytophthora infestans (土豆或西红柿后期枯萎病)，Phytophthora racitrophthora，Phytophthora capsici，Phytophthora aactorum，Phytophthora palmivora，Phytophthora cinnamoni，Phytophthora megasperma，或Phytophthora parasitica，Peronospora spgajf (特别是烟草绒毛霉)，Plasmopara sp型，特别是Plasmopara viticola (葡萄戊毛霉)及Plasmopara halstedei (葵花绒毛霉)，Pseudoperonospora sp型(特别是葫芦的绒毛霉及蛇麻草绒毛霉)，或Bremia lactucae型(莴苣绒毛霉)及土壤真菌所引起的植物病，该方法的特征在于使用本发明的一种衍生物。由于本发明化合物可以减少系统防护治疗的数目，同时可控制寄生菌，因而本发明化合物的疗效活性尤为有利。

这些衍生物可用作单独的活性物质或与另一种农业活性物质，特别是杀真菌剂，如硫代氨基甲酸酯或亚乙烷双(二硫代氨基甲酸酯)家族，如福美双、代森锰、代森锌、代森锰锌，如克菌丹，敌菌丹和灭菌丹的邻苯二甲酰胺系列，诸如每塔拉克(metalaxyl)、噁地克(oxadixyl)及苯那拉克(benalaxyl)的酰基氨基丙酸系列，以铜为基础的化合物系列，诸如福赛第尔(fosetyl)铝，二噻农、百菌清、赛莫山尼(cymoxanil)的磷酸衍生物系列，噻二唑系列或N,N'-二烷基-N-苯基磺酰胺(phenylsulphanide)系列。

该方法的特征在于它包括给这些植物施用有效量的含有式(I)

化合物作为活性物质的组合物。“有效量”被理解成所用的量足以控制及破坏真菌存在于这些植物中。但所用的剂量根据抗击的真菌、作物为类型、气候条件及所用的化合物而有很大的不同。

在实践中，剂量范围为 1g/hl—500g/hl，相应的活性组份剂量为 10g/公顷—5000g/公顷一般有良好的结果。

可提及的是，可被使用的处理过程例子为使颗粒剂、粉末剂或混合物进行叶子或土壤喷雾、洒粉、浸入、将颗粒粉末或混合物渗入土壤，洒水或注入树中，涂覆及进行种子处理。