



# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 91105035.3

[51]Int.Cl<sup>6</sup>

A01N 43 / 653

[45]授权公告日 1996年4月10日

[24]颁证日 96.1.7

[21]申请号 91105035.3

[22]申请日 91.6.12

[30]优先权

[32]90.6.12 [33]FR[31]90 07551

[73]专利权人 罗讷-普朗克农业化学公司

地址 法国里昂

[72]发明人 阿尔弗雷德·格赖纳 让·赫特

雅克·米尼亚 雷吉斯·佩潘

C07D249 / 08

[74]专利代理机构 上海专利商标事务所

代理人 张恒康

权利要求书 1 页 说明书 13 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 保护植物繁殖产品及由该产品获得植物的方法

[57]摘要

用防治或预防措施保护植物繁殖产品和由其获得的植物的方法。本发明涉及用防治或预防措施保护植物繁殖产品及由此获得的植物免遭真菌病害的方法，此方法是将含有 2-(4-氯代亚苄基)-5,5-二甲基-1-(1H-1,2,4-三唑-1-基甲基)-1-环戊醇，一种农业上适宜的情性载体，或者还含有某种农业上适宜的表面活性剂的组合物施于所述的繁殖产品。本发明还涉及用杀真菌剂组合物涂覆植物繁殖产品，也涉及杀真菌剂组合物。

# 权 利 要 求 书

---

1. 用治疗或预防措施保护植物繁殖产品及由该产品获得的植物免遭真菌病害侵袭的方法，即将含有 2-(4-氯代亚苄基)-5,5-二甲基-1-(1H-1,2,4-三唑-1-基甲基)-1-环戊醇，一种农业上适宜的惰性载体或者还含有某种农业上适用的表面活性剂的杀真菌剂组合物施于所述的繁殖产品，此时以杀真菌剂组合物的形式施于种子上的活性物质的量是每公担种子 0.1—500g，对于块茎，该施用量相当于把块茎浸渍在每升含 0.1—100g 活性物质的组合物中。

2. 根据权利要求 1 的方法，其中所述的繁殖产品是种子。

3. 根据权利要求 2 的方法，其中所述的种子是从下述植物的种子中选出的：

单子叶植物：硬粒小麦、软粒春小麦、软粒冬小麦、大麦、燕麦、黑麦、玉米和水稻；

双子叶植物：豌豆、黄瓜、甜瓜、棉花、向日葵、油菜、大豆、豆、亚麻和甜菜。

4. 根据权利要求 1 的方法，其中所述的繁殖产品是马铃薯块茎。

# 说明书

---

## 保护植物繁殖产品及由该 产品获得植物的方法

本发明涉及用一种治疗或预防措施，即将含有下述成分的一种杀真菌剂组合物施于植物繁殖产品从而保护植物繁殖产品及由该产品而得到的植物免遭真菌病害的方法，该组合物含有：2-(4-氯代亚苺基)-5,5-二甲基-1-(1H-1,2,4-三唑-1-基甲基)-1-环戊醇(A)，一种农业上适用的惰性载体、或者还含有某种农业上适用的表面活性剂。本发明还涉及用所述杀真菌剂组合物涂覆繁殖产品以及专供实施本发明保护方法用的杀真菌剂组合物。

的确，完全出乎人们意料地发现，所述杀真菌剂组合物除了其杀真菌活性外，还能保护发芽后的作物，并有可能保护作物直至收获，而且在许多场合下，它的主要工业价值在于避免了一叶或多叶处理。

1989年12月27日提交的89420520号欧洲专利申请中介绍了2-(4-氯代亚苺基)-5,5-二甲基-1-(1H-1,2,4-三唑-1-基甲基)-1-环戊醇，但至今仍未公开。

用下述方法可制得所述化合物：

例1：制备2-(4-氯代亚苺基)-5,5-二甲基-1-(1H-1,2,4-三唑-1-基甲基)-1-环戊醇。在0℃下，将100ml 10%的氢氧化钠水溶液加到10g 2,2-二甲基环戊酮和13.8g 4-氯代苯甲醛在100ml乙醇中的混合物内。30分钟后，滤出浓浆状物，其固体物经洗涤后干燥。得到12.5g熔点为120℃的2,2-二甲基-5-(4-氯代亚苺基)-1-环戊酮。将溶于50ml THF(四氢呋喃)中的此化合物加到用下述方法制备的

溶液内:1.9g 氢化钠(分散于矿物油中,其浓度为80%)加入至50ml 无水DMSO(二甲基亚砷)中加热至80℃直至该固体完全溶解。用100ml THF 稀释此溶液,然后冷却至-10℃。于10分钟内,把11.5g 碘化三甲基铊在DMSO(80ml)中的溶液加到该混合物内,在-10℃下搅拌此混合物15分钟。再加入11.8g 2,2-二甲基-4-氯-5-(4-氯代亚苄基)-1-环戊酮在100ml THF 中的溶液。

把这样获得的混合物在室温下放置,然后倒入水中,用乙醚萃取、水洗涤、干燥后蒸馏。获得的7-(4-氯代亚苄基)-4,4-二甲基-1-氯化螺[2,4]庚烷直接用于以后的操作步骤中。

在40ml N,N-二甲基甲酰胺中,将上述产品(5g)1,2,4-三唑(2.8g)和碳酸钾(11g)加入、混合、加热4小时。将此混合物倒入水中后用乙酸乙酯萃取。有机相经洗涤、干燥后进行重结晶,得到熔点为143℃的所述产物。

在大部分情况下(>95%),这种化合物的结构是其中的对氯苯基是在带羟基的碳的E位上。

2,2-二甲基环戊酮可用文献上公知的方法制取,或从市场上买到(参见Finc Chemical Directory)。

89420520号欧洲专利申请的实施例14、15和16中描述过涂覆有所述三唑的Talent品种的小麦种子。

术语“繁殖产品”意为植物用于其繁殖的有生殖力的各个部分,例如种子(狭意上的种子)、根、果实、块茎、鳞茎、根茎等植物部分,也可以是发芽后或从土壤中长出后必须移植的发芽植物和幼苗。移植前可采用浸泡的办法进行全部或部分处理来保护这些幼苗植物。

除马铃薯之外的作物,优选的办法是对种子进行保护。

适宜于采用本发明处理方法的繁殖产品中,优选的是下面一些:

双子叶种子:豌豆、黄瓜、甜瓜、大豆、棉花、向日葵、油菜、豆、亚

麻和甜菜。

单子叶种子：谷类(开始分蘖前 Talent 品种除外的小麦、大麦、黑麦、燕麦)、玉米和水稻。

或马铃薯块茎。

优选的办法是，用活性物质涂覆种子，用量为每公担种子 0.1—500g(1—400g 更宜) 活性物质。

如果是块茎，优选涂覆块茎用的活性物质的量相当于把块茎浸于每升含 0.1g—100g 活性物质的组合物内。

本发明的组合物所含的活性物质一般介于 0.5—95% 之间。

在本申请文件中的术语“载体”意指与活性物质结合使用，从而有益于其施用于植物、种子或土壤的天然或合成的有机或无机物。因此，这样的载体一般是惰性的，并且必须是农业上适用的，特别是对被处理植物适宜的。这种载体可以是固体(粘土、天然或合成的硅酸盐、氧化硅、树脂、蜡、固体肥料等) 或液体(水、醇、酮、石油馏份、芳族或脂族烃、氯代烃、液化气等)

离子或非离子型的乳化剂、分散剂或湿润剂均可作表面活性剂，如：聚丙烯酸盐、木质磺酸盐、酚磺酸或萘磺酸盐、环氧乙烷和脂肪醇或脂肪酸或脂肪胺的缩合聚合物、取代酚(尤其是烷基酚或芳基酚)、磺基琥珀酸酯盐、牛磺酸衍生物(尤其是烷基牛磺酸酯)、醇或聚氧代乙基化酚的磷酸酯。如果活性物质和/ 或惰性载体不溶于水，并且所用媒剂是水的话，常常需要采用至少一种表面活性剂。

这些组合物也可含多种其他成分，如保护性胶体、粘合剂、增稠剂、触变剂、渗透剂、稳定剂、螯合剂、颜料、着色剂和聚合物。

一般而言，本发明的组合物可与具体用于种子处理的通常配方中的那些固体或液体添加剂结合使用。

关于这点，应注意到在专业技术人员用的术语中，种子处理事实上也包括处理谷物。

对于专业技术人员来说，这些组合物的施用方法是众所周知的，在本发明范围内也可以安全地使用这些方法。例如，可用形成薄膜即涂层的方法。

所述的组合物一般采用固体或液体组合物的形式。

固体组合物例如有：抛撒或分散用的粉剂（其中化合物(A)的含量可高达100%）和粒剂，尤其用挤压、压制、粒化载体的浸渍、粉末粒化（在后者情形下，这些粒剂中所含化合物(A)的量介于1—80%之间）所制得的粒剂。

上述组合物还可以粉形抛撒，可使用含50g活性物质、10g细分散的氧化硅、10g有机颜料和970g滑石粉的组合物。把上述各成分混合、研磨后，以混合物的形式进行撒粉。

如采用液体组合物或施用欲构成液体组合物形式，可使用或配制下述剂形：如溶液、尤其是水溶性的浓缩液、可乳化的浓缩液、乳液、经浓缩的悬浮液、烟雾剂、可湿润的粉剂（或喷粉）、糊剂和可分散的粒剂。

可乳化或溶解的浓缩液一般含10—80%的活性物质，可施用的乳液和溶液则含0.01—20%的活性物质。

例如，该可乳化的浓缩液除含溶剂外，必要时还可含2—20%的适宜添加剂（如上面提到的稳定剂、表面活性剂、渗透剂、防腐剂、着色剂或粘合剂）。

这些浓缩液可用水稀释的办法来配制具体适用于种子处理的任何所需浓度的乳液。

可用喷雾方法施用的浓缩悬浮液，其配制应生成一种不会产生沉淀的稳定液体产物，这样的液体产物一般含有10—75%的活性物质、0.5—15%的表面活性剂、0.1—10%的触变剂、0—10%的适宜的添加剂如颜料、着色剂、防泡剂、防腐剂、稳定剂、渗透剂和粘合剂，并含有活性物质难溶或不溶于水或有机液体作为载体，还会

有某些有机固体物质或无机盐溶入载体中，以防止沉淀或防止冻结。

可用惯常的方法制备可湿性粉剂(或喷粉)，这样的粉剂含 20—95% 的活性物质，除了固体载体外，它们一般还含 0—5% 的湿润剂、3—10% 的分散剂及在必要时，还含 0—10% 的一种或多种稳定剂和/或其他添加剂如颜料、着色剂、渗透剂、粘合剂或抗絮凝剂等。

为获得这些喷雾粉剂或可湿性的粉剂，应在适宜的混合器中将所述活性物质与其他添加物质充分混合，并用球磨机或其他适宜的研磨机将其研磨。这样制得的喷雾粉剂，其可湿性和形成悬浮液的能力均是良好的，它们能以任何所需的浓度悬浮于水中，这些悬浮液施用非常方便，尤其是施用于种子时。

除可湿性粉剂外，还可配制成糊剂。这些糊剂的制备和使用的条件和方法都与可湿性粉剂或喷雾粉剂相类似。

可分散的粒剂一般是在适宜的粒化系统中将可湿性粉末型的组合物进行团聚作用来制备的。

如上所述，分散液及水乳化液(如用水稀释本发明的可湿性粉剂或可乳化浓缩液制得的组合物)也包括在本发明的总的范围内。所说乳化液可以是油包水或水包油型。它们具有的稠度类似“蛋黄酱”。

专业技术人员可方便地从上述不同形式的那些组合物中，按使用条件选取一种或多种使用。

根据另一种优选的方法，本发明的组合物还可含有已知能减小三唑植物毒性的颜料。这种组合物适用于高剂量杀真菌剂的情况，特别适用于双子叶植物。

已经发现，本发明的组合物对于水稻也具有杀菌的效果。

本发明的方法可用于预防及治疗，以保护植物繁殖产品免遭真菌，尤其是担子菌、子囊菌、半知菌或非完全真菌类的侵害，特别是

用于对蔬菜和植物、尤其是谷类如小麦、大麦、黑麦、燕麦和它们的杂交品种以及水稻及玉米的锈病、黑穗病、粉孢子、眼斑病、镰刀菌、大豆赤霉病、麦类雪腐病、网斑病、叶斑病、斑枯病和丝核菌病的侵害。

本发明的方法特别适用于防治下面类型的真菌：担子菌、子囊菌、半知菌、或不完全真菌，如甘薯灰霉僵腐病、麦类白粉病、麦类秆锈病、小麦叶锈病、稻瘟病、菠菜褐斑病、麦类条锈病、甜菜白粉病、*Rhinchosporium Secalis*、镰孢属、*Solani*、大豆枯萎病（如 *melonsi*）、燕麦叶枯病、小麦叶枯病、*Septoria avenae*、*Whetzelinia sclerotiorum*、*Mycosphaerella fijiensis*、辣椒白星病、花生黑霉病、花生褐斑病、水稻煤霉病、小麦网腥黑穗病、小麦矮腥黑穗病、大豆赤霉病、麦类雪腐病、水稻胡麻斑病、大麦网斑病、大麦条纹病、麦类根腐病、苹果青霉病、盘多毛孢属、甜菜蛇眼病、*Phoma foveata*、甘兰黑胫病、玉米黑粉病、大麦散黑穗病、大麦坚黑穗病、燕麦散黑穗病、*Verticillium dahliae*、豌豆褐斑病、*Guignardia bidwellii*、水稻白绢病、*Phomopsis viticola*、甘薯菌核病、莠巨小粒菌核病、*Coryneum cardinale*、马铃薯丝菌核病、*Acrostalagmus Koningi*、刺盘孢属、花生茎腐病、*Gaeumannomyces graminis*、水稻恶菌病、*Hormodendron cladosporioides*、*Myrothecium verrucaria*、*Paecylomyces varioti*、水稻纹枯病、*Phellinus megaloporus*、花生白绢病、*Stachybotris atra*、木霉属、*Pseudokoningi*、*Trichothecium roseum*。

采用本发明的方法，便有可能对谷类病害予以有效防治（如粉孢子、锈病、眼斑病、叶斑病、网斑病、斑枯病和 *fusarioses*）。由于它们对灰霉病（葡萄孢属）和叶斑病的活性，所以也可用于多种作物例如藤本植物、商品菜园作物、果树栽培作物和热带作物（如花生类、香蕉类、咖啡类、核桃类等等）的繁殖产品。

这些组合物也适用于为谷类种子杀灭病害：大麦散黑穗病、小麦颖枯病、小麦网腥黑穗病和小麦矮腥黑穗病、*Hemin thosporium*



gramineum 和镰孢属。

本发明的内容还包括涂覆和/或含有 2-(4-氯代亚苜基)-5,5-二甲基-1-(1H-1,2,4-三唑-1-基甲基)-1-环戊醇的组合物的上述定义的连同其优选变体的植物繁殖产品。条件是该繁殖产品不是 Talent 品种的小麦谷粒。

术语“涂覆”和/或“含有”是指在施用期间活性物质主要存在于繁殖产品的表面，虽然活性物质或多或少有一部分会渗透进入产品，视施用方式而异。当所述的繁殖产品一旦再种植时，它就会吸收活性物质。

事实上，据商业上介绍，大部分活性物质在大部分时间里都在表面。

采用本发明方法进行保护的植物繁殖产品，很适用的是选自下列植物的种子：

双子叶植物：豌豆、黄瓜、大豆、甜瓜、棉花、向日葵、油菜、豆、亚麻和甜菜。

单子叶植物：软粒冬小麦(Talent 品种除外)、软粒春小麦、硬粒小麦、大麦、黑麦、燕麦、苜蓿、玉米和水稻。

最好是将每公担种子涂覆 0.1—500g(1—400g 更宜)活性物质。

另一有利的实施方案是，所述的繁殖产品为马铃薯茎块，用活性物质涂覆，其涂覆量相当于将所述产品浸渍于每升含 0.1—100g 活性物质的溶液中。

本发明还涉及例如在权利要求 12—17 及本说明书上述部分中定义的杀真菌组合物，所用的术语尤其在权利要求 12—14 中的术语表明，要求保护的组合物与目的无关。

另一方面，在权利要求 15—17 中“专用”这一词意味着此种表示(本发明方法的实施)是本发明的特点。

这样，本发明还涉及用于实施本发明方法的杀真菌剂组合物 (Talent 品种小麦除外)，该组合物含有：2-(4-氯代亚苄基)-5,5-二甲基-1-(1H-1,2,4-三唑-1-基甲基)-1-环戊醇，一种农业上适宜的惰性载体或者还含有某种农业上适用的表面活性剂。

更恰当地说，本发明的杀真菌剂组合物的特点在于其所保护的繁殖产品为从下述植物中选择的种子：

双子叶植物：豌豆、黄瓜、大豆、甜瓜、棉花、向日葵、油菜、豆、亚麻和甜菜；

单子叶植物：软粒冬小麦 (Talent 品种小麦除外)、硬粒小麦、软粒春小麦、大麦、黑麦、玉米和水稻。

本发明的杀真菌剂组合物的特点在于它含有 0.5—95% 的活性物质。

本发明还涉及专用于实施本发明方法的杀真菌剂组合物，其特征在于，该组合物适用于软粒冬小麦种子，还在于该组合物含有 2-(4-氯代亚苄基)-5,5-二甲基-1-(1H-1,2,4-三唑-1-基甲基)-1-环戊醇，一种农业上适用的惰性载体或者还含有某种农业上适宜的表面活性剂。

本发明的杀真菌组合物的特点还在于它适用于 Talent 品种的种子。

### 实施例 1

用专业技术人员熟知的技术，配制了 2-(4-氯代亚苄基)-5,5-二甲基-1-(1H-1,2,4-三唑-1-基甲基)-1-环戊醇 (A) 的浓缩悬浮液 (200g/l)。

上述制剂适当稀释后用来处理对麦类黄锈病 (*Puccinia striiformis*) 特别敏感的 Nebraska 品种的小麦种子，使得每公担种子接受的活性物质达到如下表中指出的量，将这些种子播种。表中结果是播种后 192 天所得的数据。

<u>处理</u>	<u>剂量 g/q(公担)</u>	<u>受到侵袭叶面的%</u>
对照组	-	42.5
A	30	18.8
	60	11.0
	90	9.3
	120	3.0

### 实施例 2 对植物的毒性试验

按上述方法处理了大麦种子，播种后 1 个月测定发芽种子的百分率。

所测结果如下表：

<u>处理</u>	<u>剂量 g/q</u>	<u>发芽种子的%</u>
对照组	—	78.5
A	60	76.1
	120	76.3
	180	77.5

未观察到植物的中毒现象。

### 实施例 3

用上述制剂处理了天然被大麦散黑穗病污染的大麦种子，使每公担种子达到下表指出的活性物质的量，经此处理的种子播种后 8 个月，所测得的结果如下：

<u>处理</u>	<u>剂量 g/q</u>	<u>受到侵袭的穗/m<sup>2</sup></u>
对照组	—	30.3
A	5	0
	10	0
	30	0

### 实施例 4

按实施例 2 的方法处理了被小麦颖枯病天然感染的大麦种子。

播种后 1 个月测得的结果如下：

<u>处理</u>	<u>剂量 g/q</u>	<u>效力 %</u>
对照组	—	0
A	5	100
	10	100
	30	100

#### 实施例 5

按实施例 4 的办法处理了大麦种子。

播种后受麦类白粉病的侵害,152 天后测得的结果如下。

<u>处理</u>	<u>剂量 g/q</u>	<u>受到侵袭的叶面 %</u>
对照组	—	35.0
A	30	18.8
	60	11.3
	90	9.0
	120	9.3

#### 实施例 6

用实施例 1 的浆液处理了被水稻恶菌病天然感染的玉米种子。

播种后 22 天测得结果如下：

<u>处理</u>	<u>剂量 g/q</u>	<u>播种后 22 天健康植物 的 %</u>
对照组	—	13.5
A	5	24.1
	25	26.2
	50	59.0
	100	70.2

#### 实施例 7

用实施例 1 的浆液处理了被镰刀菌天然感染的水稻种子。

播种后 1 个月测得的结果如下：

<u>处理</u>	<u>剂量 g/q</u>	<u>染病的植物%</u>
对照组	—	98.9
A	5	45.6
	25	3.0
	100	0

未观察到植物中毒现象。

#### 实施例 8

用实施例 1 的浆液处理了受菜豆根腐病天然感染的豌豆种子。

播种后 1 个月测得的结果如下：

<u>处理</u>	<u>剂量 g/q</u>	<u>受到侵袭的茎%</u>
对照组	—	57.3
A	5	27.1
	25	23.2
	50	22.1
	100	10.0

#### 实施例 9

用实施例 1 的浆液处理了黄瓜种子。

播种后受甜菜白粉病侵害, 2 个月后测得的结果如下：

<u>处理</u>	<u>剂量 g/q</u>	<u>受到侵袭的叶面%</u>
对照组	—	36.2
A	25	23.8
	50	19.7
	100	18.3
	200	6.6

#### 实施例 10

用实施例 1 的浆液处理了甜瓜种子。

被 fusarium oxysporum Var-melonis 侵染后 14 天测得的结果如下：

<u>处理</u>	<u>剂量 g/q</u>	<u>效力 %</u>
对照组	—	0
A	3	100
	6	100
	12	100
	25	100

### 实施例 11

用实施例 1 的浆液浸泡天然感染 phoma foveata 马铃薯块茎。

播种后 64 天测得的实验结果如下：

<u>处理</u>	<u>剂量 g(约)/l</u>	<u>播种后 64 天染病的块茎 %</u>
对照组	—	84.8
A	1	4.4
	5	2.0
	10	2.0

还发现该杀真菌剂是有选择性的，在上述同样条件下，对下述植物种子无植物中毒现象：

棉花	在 100g/q 时
向日葵	在 50g/q 时
双子叶植物油菜	在 50g/q 时
豆	在 25g/q 时
亚麻	在 10g/q 时
甜菜	在 50g/q 时
单子叶植物玉米	在 200g/q 时

同样，业已发现在种子处理中，本发明的杀真菌剂对甜菜的甜

菜蛇眼病、马铃薯的 phoma、甜瓜的 Vascular Fusarioses、豆的灰疽病都具有优异的活性。

还发现本发明的杀真菌剂组合物也适用于水稻和香蕉类植物的土壤处理。

### 土壤处理

#### 香蕉类植物—叶斑病

将杀真菌剂 A 施用于象牙海岸香蕉植物的土壤处理，对 *Mycosphaerella musicola* 的防治效果记于下表中。

香蕉植物在其发育的各个阶段均进行了处理。

处理	剂量 / 香蕉植物 (g)	受到侵袭的叶的 %
对照组	—	26
A	0.5	6

杀真菌剂(A) 即 2-(4-氯代亚苈基)-5,5-二甲基-1-(1H-1,2,4-三唑-1-基甲基)-1-环戊醇的结构式如下：

