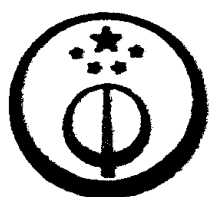


[19]中华人民共和国专利局

[11]授权公告号

CN 1021010C



[12] 发明专利说明书

[21] 专利号 ZL 89109774

[51]Int.Cl³

A01N 43/78

[45]授权公告日 1993年6月2日

[24]颁证日 93.3.26

[21]申请号 89109774.0

[22]申请日 89.11.28

[30]优先权

[32]88.11.29 [33]US [31]277,375

[32]89.10.3 [33]US [31]414,667

[73]专利权人 孟山都公司

地 址 美国密苏里州

[72]发明人 格哈德·霍斯特·阿尔特

温德尔·加里·菲利普斯

约翰·肯尼迪·普拉特

加布里埃尔·汉纳·斯劳治

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 罗才希

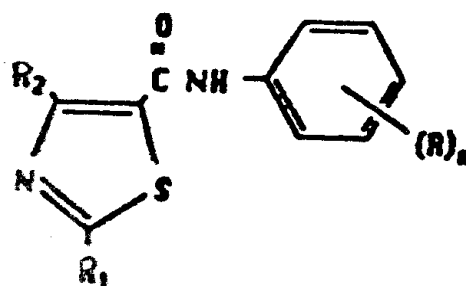
C07D 277 / 32

说明书页数: 附图页数:

[54]发明名称 含取代噻唑的组合物及其杀真菌剂用途

[57]摘要

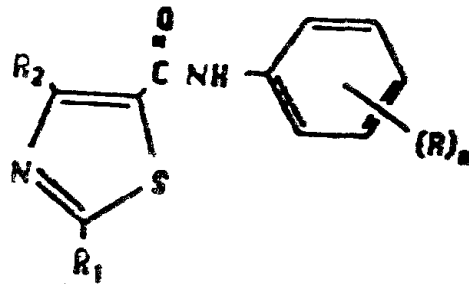
本发明涉及包含下式化合物的组合物及其杀真菌用途。式中每一个 R 独立地为硝基、氰基、乙酰基、卤素、卤代甲基、卤代甲氧基或五氟硫；R₁ 和 R₂ 独立地为甲基、乙基或卤代甲基，各件是 R₁ 和 R₂ 中至少有一个二卤代甲基或三卤代甲基；n 是 3-5 的整数。



10

权 利 要 求 书

1. 一种包含0.1 至95%(重量) 下式所示的杀真菌化合物和 5至99.9% 惰性成分的组合物,



其中每一个 R独立地为硝基、氟基、乙酰基、卤素、卤代甲基、卤代甲氧基或五氟硫基; R₁和R₂独立地为甲基、乙基或卤代甲基,条件是R₁和R₂中至少有一个二卤代甲基或三卤代甲基; n是3-5 的整数。

2. 按照权利要求 1 的组合物, 其中R₁是甲基。

3. 按照权利要求 2 的组合物, 其中R₂是三卤甲基。

4. 按照权利要求 3 的组合物, 其中R₂是三氟甲基。

5. 按照权利要求 4 的组合物, 其中 R是氯、溴、三氟甲基或三氟甲氧基。

6. 按照权利要求 5 的组合物, 其中的 n是 3或 4。

7. 一种包含0.1 至95%(重量) 2-甲基-4-三氟甲基-5-(2',6'-二溴-4-三氟甲氧基苯氨基羰基) 噻唑和 5至99%(重量) 惰性成分的组合物。

8. 按照权利要求1-7 中任一项的组合物的应用, 该应用是将所述组合物施于植物场所, 以防治植物上真菌病害的生长。

含取代噻唑的组合物及其杀真菌剂用途

本发明涉及某些取代5-苯氨基羰基噻唑及其作为杀真菌剂的用途。

在本技术领域内已知多种取代苯氨基羰基噻唑杀真菌剂。已知的市售的杀真菌剂2-氨基-4-甲基-5-(苯氨基羰基)噻唑的商标为Seedvax。欧洲专利公开0276177披露了作为杀真菌剂的某些N-(2,3-二氢化茛基)-羰酰氨基噻唑，其中包括2-甲基-4-三氟甲基-5-(N-[1,1,3-三甲基-2,3-二氢化茛-4-基]-羰酰氨基)噻唑。然而，本领域仍需要具有下述诸优点的杀真菌剂：对农作物无损伤，在其低的施用比例时是有效的以降低成本和减少周围环境的农药负荷。

本发明涉及某些取代的5-苯氨基羰基噻唑及其作为控制诸如担子菌之类的植物真菌病的用途。本发明的苯氨基羰基噻唑是在噻唑环的下列位置(环上的硫原子为1位)上进行取代的：(i)在噻唑环的2位上，取代基为 C_{1-2} 卤代烷基或低级烷基，优选 C_{1-2} 烷基，最好为甲基；(ii)在噻唑环4位上，取代基如 C_{1-2} 之类低级烷基或 C_{1-2} 卤代烷基，优选卤甲基，较优选全卤甲基，最好为三氟甲基，而其条件是此噻唑环的2或4位上至少有一个 C_{1-2} 卤代烷基取代基，优选卤代甲基；(iii)在噻唑环5位上，仅仅在苯氨基羰基的苯环上具有至少一个吸引电子取代基，优选2-4个吸引电子基团，最好有3-4个吸引电子基团。所说电子吸引基团选自下述基团较好：卤素(优选氯、碘或溴)、低级卤代烷基(优选 C_{1-2} 卤代烷基、更优选全卤甲

基或三氟甲基)或低级卤代烷氧基(优选 C_{1-2} 卤代烷氧基、更优选全卤甲氧基或三氟甲氧基)。本发明化合物环上的其他适宜的吸引电子的取代基团有:硝基、氰基、五卤硫基、优选五氟硫基、卤代甲硫基、卤代乙硫基、(C_{1-2} 烷基或 C_{1-2} 卤代烷基)亚磺酰基或(C_{1-2} 烷基或 C_{1-2} 卤代烷基)磺酰基。卤代乙基、卤代乙氧基、卤代乙硫基、卤代乙基亚磺酰基或卤代乙基磺酰基吸引电子取代基优选在1位碳原子上至少带有一个卤素取代基,最好在此碳原子上带有2个卤素取代基。吸引电子取代基的优选位置为邻或对位,最好在邻位。对位取代基(如果有的话)也优选具有亲油特性的。作为对位取代基,硝基和氰基不是最适宜的。

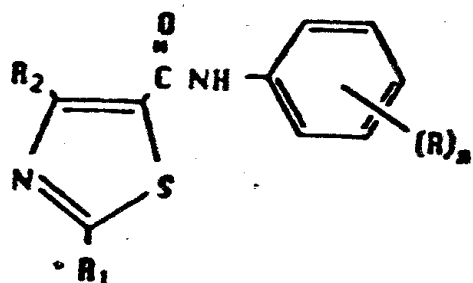
各种其它取代基(但氢化的对其分子的杀真菌活性有不可接受的影响的取代基除外)也可在N原子和苯氨基羰基的苯环的空位上取代。这样的取代基优选间位,包括低级烷基、低级烷氧基、低级烷硫基、低级烷基羰基、低级烷氧基羰基等。本领域的熟练技术人员也知道其他类型的一些合适的取代基。

苯氨基羰基苯环上的取代度为1-5。但是诸如带三硝基取代的或四或五碘取代的不稳定分子不在本发明的范围之内。本发明的化合物在低施用比例情况下具有好的杀真菌活性,尤其对于担子菌特别有效,一般说来,这些化合物对于在施用期间与之接触的宿主植物和鱼之类的动物生命这些周围环境是安全的。在下面的说明书中将对本发明作更详细的披露。

本发明涉及某些取代的5-苯氨基羰基噻唑,及其作防治例如担子菌(如丝核菌属、小菌核属和伏革菌属)之类植物真菌用。

本发明的5-苯氨基羰基噻唑的一组优选例包括式I表示的化合物及其农业上适宜的盐类:

结构式 I



其中各R可独立地为卤素、卤代甲基、1-卤代乙基、卤代甲氧基、1-卤代乙氧基、卤代甲硫基、1-卤代乙硫基、五氟硫基、卤代甲亚磺酰基、1-卤代乙亚磺酰基、卤代甲磺酰基或1-卤代乙磺酰基； R_1 和 R_2 可独立地为甲基、乙基或卤代甲基，条件是 R_1 或 R_2 中至少有一个是卤甲基并且n为1-5。R优先选自氯、溴、碘、三卤甲基（最好三氟甲基）或三卤甲氧基（最好三氟甲氧基）。n优选2-5，更好为3-5，最好为3-4。R取代基优选邻位和/或对位，优选两个邻位上都具有一个R取代基。在一组优选化合物中， R_1 是甲基， R_2 是全卤甲基，最好为三氟甲基。在另一组优选化合物中， R_1 和 R_2 各为全卤甲基，最好为三氟甲基。在另一个组优选化合物中， R_1 是二氟甲基， R_2 是三氟甲基。

术语“苯氨羰基”为 C_6H_5NHCO- 。术语“1-卤代乙基”为 $CX_cH_{3-c}-CX_dH_{2-d}$ ，这里的X是卤素、C为0-3，d是1或2。术语“1-卤乙氧基”为1-卤乙基-O-。术语“1-卤乙基磺酰基”为1-卤乙基-SO₂-。术语“低级烷基”为C₁₋₅烷基。

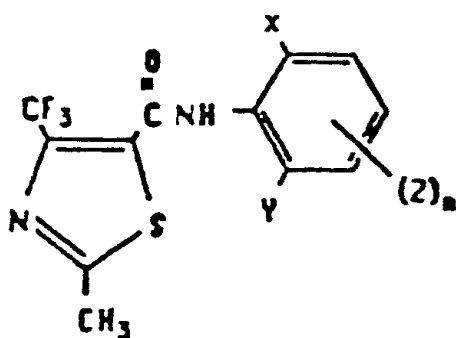
式I的苯环上无R取代基的空位上可以被能提高分子活性或对活性无不可接受的影响的其他取代基取代。具有这种取代基的分子

被认为和要求予以保护的化合物是等同的。这类取代基包括：硝基、氰基、低级烷硫基、 C_{1-2} 烷基亚磺酰基、 C_{1-2} 烷基磺酰基、低级烷基、低级烷氧基、低级烷羰基或低级烷氧基羰基。

本领域的熟练技术人员也可选取其他类型的适宜的取代基。

本发明的另一组优选化合物包括用 II 式表示的5-苯氨基噻唑及其农业上适用的盐：

结构式 II



其中，X为卤素、三卤甲基或三卤甲氧基；Y是卤素、三卤甲基、三卤甲氧基、硝基或氰基；每个Z可独立地为卤素、三卤甲基、三卤甲氧基、硝基或氰基；n为0至3。

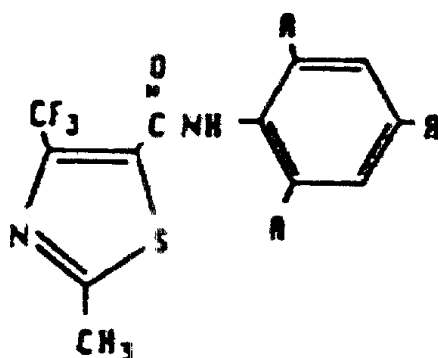
优选的X、Y和Z可独立地为卤素、三氟甲基或三氟甲氧基，尤其对位Z取代基更是如此。X、Y和Z优选的卤素为氯、溴或碘，n优选1或2。

式II 苯环上不带Z取代基的空位可被能提高分子活性或对其活性无不能接受的影响的其他取代基取代，如在此所述的电负性取代基或诸如低级烷基、低级烷氧基、低级烷硫基、

低级烷基羰基或低级烷氧基羰基取代基。具有这类取代基的化合物也被认为与要求予以保护的化合物是等同的。

本发明的另一组优选的5-苯氨基噻唑包括用式Ⅲ表示的化合物及其农业上适用的盐类:

结构式 Ⅲ

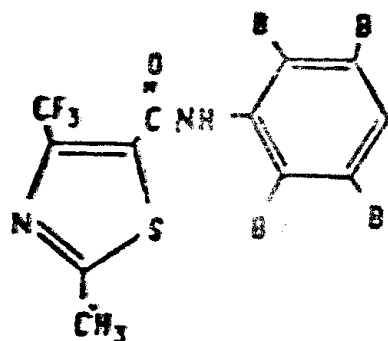


其中每一个A可独立地选自卤素、三氟甲基或三氟甲氧基。A为卤素时，优选氯、溴或碘。

式Ⅲ的苯环空位可被其他提高此分子的活性或对其活性无不可接受的影响的其他取代基所取代，所说取代基为在此所述的电负性取代基或取代基如：低级烷基、低级烷氧基、低级烷硫基、低级烷羰基或低级烷氧基羰基。具有这些取代基的化合物被认为与在此要求保护的化合物是等同的。

本发明的另一组优选的5-苯氨基噻唑包括用式Ⅳ表示的化合物及其农业上适用的盐类:

结构式 Ⅳ



其中每一个B可独立地为卤素、三氟甲基或三氟甲氧基。当B为卤素时，优选氯或溴。

式IV的苯环空位可被其他提高分子活性或对其活性无不可接受的影响的取代基所取代，所说取代基为如在此所述的电负性取代基或诸如低级烷基、低级烷氧基、低级烷硫基、低级烷羰基或低级烷氧基羰基。具有这些取代基的化合物被认为和要求在此保护的化合物是等同的。

农业上适用的本发明的盐包括碱金属盐、碱土金属盐、酸加成盐、碱加成盐和烷基化盐。

下面所介绍的工艺披露了按已知的化学工艺用本领域内已知的和/或容易从市场上得到的化合物来制备本发明化合物的诸种适用方法。下面介绍的这些工艺仅仅用于说明本发明的，本领域内的熟练技术人员也知道各种其他的适宜于制备本发明化合物的工艺。

可在升温下，适宜溶剂中将适当取代的具有5-碳酰氯取代基的噻唑同适当取代的苯胺反应来制备本发明的化合物。适用的溶剂有二甲苯、THF、甲苯、氯代苯、可力丁和2,6-二叔丁基-4-甲基吡啶。有时可用如三元胺和吡啶一类酸受体来加速反应速率。

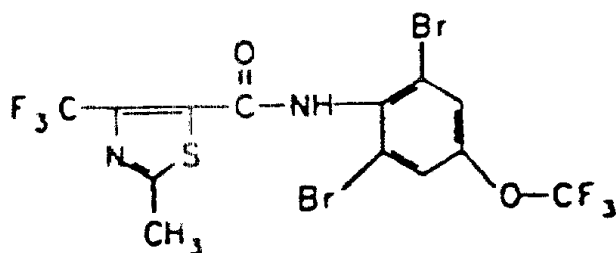
适当取代的苯胺可从市场上买到或采用标准的化学方法来加以制备。如用标准技术通过对苯胺进行卤化来制备卤素取代的苯胺。

所说的噻唑可方便地采用下述方法来制备：在适宜溶剂中（优选二甲基甲酰胺），将4, 4, 4-三氟-2-氯-乙酰乙酸乙酯同硫代乙酰胺反应生成可相继用碱水解及与亚硫酸二氯反应转变为相应的酰氯的2-甲基-4-三氟甲基-5-噻唑羧酸乙酯。

可依次通过下述反应来方便地制备所说的2-卤代烷基噻唑：(i) 将可方便地从市场上得到的酰胺与如Lawesson试剂反应制得相应的硫代酰胺。此硫代酰胺不稳定，最好一般将其冷贮藏并在几天之内就使用；(ii) 在诸如二甲基甲酰胺或THF之类适宜的溶剂中，在碳酸氢钠或碳酸钾之类碱存在下将所说的硫代酰胺同4, 4, 4-三氟甲基-2-氯乙酰乙酸乙酯反应生成2-卤代烷基-4-三氟甲基-5-噻唑羧酸乙酯；(iii) 将上述产物用氢氧化钠进行皂化反应后再与草酰氯进行反应即可将其转化为所说的酰氯。

下面的实施例1-2用以详述本发明某些化合物的制备方法。详述的这些制备方法在上面介绍的制备方法的范围内，通过这些制备方法作为实例进一步披露上面介绍的通用方法。这些实施例仅仅用于说明本发明而决非用于限制本发明的保护范围。

实施例 1



2-甲基-4-三氟甲基-5-(2', 6'-二溴-4'-三氟甲氧基苯氨基)噻唑

(a) 于200ml DMF (二甲基甲酰胺) 中把21.8g (0.1摩尔) 4, 4, 4-三氟-2-氯-乙酰乙酸乙酯同7.5g (0.1摩尔) 硫代乙酰胺混合并回流过夜。然后把此混合物同水混合并用乙醚萃取。乙醚萃取液用水和盐水洗涤后用硫酸镁干燥, 硅胶过滤, 旋转蒸发并蒸馏 (kugelrohr) 得到9.0g (38%) 棕黄色固体2-甲基-4-三氟甲基-5-乙氧基羰基噻唑。

(b) 把(a)步骤制得的9.0g (0.038摩尔) 酯同1.6g (0.04摩尔) 氢氧化钠一道在水 (50ml) 中搅拌过夜。冰水冷却此混合物, 滴加10% HCl 直至PH为1。用乙醚萃取此混合物。乙醚层用水和盐水洗涤, 用硫酸镁干燥, 旋转蒸发得到7.5g (93.5%) 白色固体2-甲基-4-三氟甲基-5-噻唑羧酸。

(c) 把7.5g (0.0355摩尔) (b) 步产品同30ml 亚硫酸(二)氯混合并加热过夜。冷却此混合物, 旋转蒸发, 以除去过量的亚硫酸(二)氯, 蒸馏 (kugelrohr) 得到5g (61%) 黄色油状物2-甲基-4-三氟甲基-5-氯羰基噻唑, 沸点50-52°C (于0.05毛时)。

(d) 把8.85g (0.05摩尔) 4-三氟甲氧基苯胺同8.4g (0.10摩尔) 乙酸钠、90ml 冰醋酸和16g (0.10摩尔) 溴相混合, 于60°C 下加热2小时。室温下搅拌此混合物过夜。向此混合物中加入水, 过滤此混合物得到16.0g 灰白色晶体 (熔点65~67°C) 2, 6-二溴-4-三氟甲氧基苯胺。

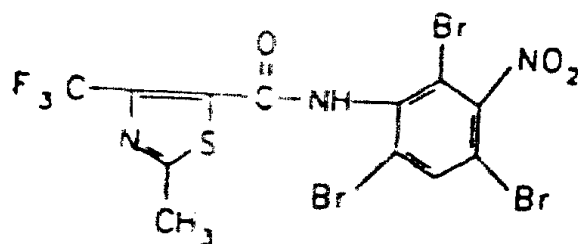
(e) 在100ml 二甲苯中把2.07g (0.009摩尔) (c) 步的产品同2.68g (0.008摩尔) (d) 步的产品加以混合并回流24小时。相继用10% HCl

和水萃取此混合物，用硫酸镁干燥，减压浓缩得固体。用乙酸乙酯/环己烷对此固体进行重结晶得到2.54g (53%) 白色固体，熔点172—173°C。

对 $C_{13}H_6N_2O_2SF_6Br_2$ 的元素分析

	C	H	N
计算值	29.57	1.15	5.30
测量值	29.50	1.15	5.26

实施例 2



2-甲基-4-三氟甲基-5-(2', 4', 6'-三溴-3'-硝基苯氨羰基)噻唑

(a) 把6.9g (0.05摩尔) 间硝基苯胺、12.6g (0.15摩尔) 乙酸钠、24.0g (0.15摩尔) 溴于120ml冰醋酸中一道加热回流6小时。然后把此混合加到水中并过滤得到15.1g浅黄色固体2, 4, 6-三溴-3-硝基苯胺，熔点101—103°C。

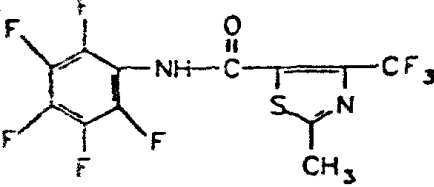
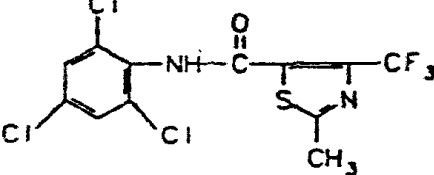
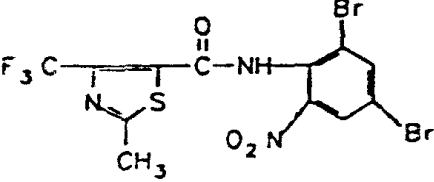
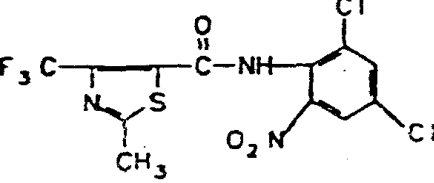
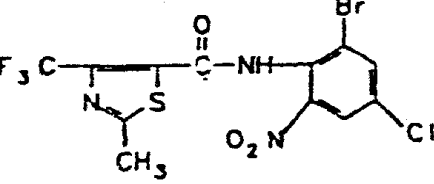
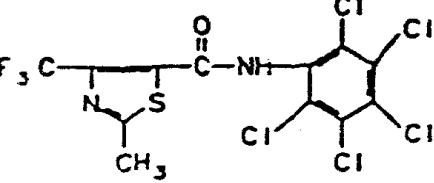
(b) 把3.75g (0.008摩尔) (a) 步产品同2.3g (0.01摩尔) 2-甲基-4-三氟甲基-5-氯羰基噻唑和2.05g (0.01摩尔) 2, 6-二叔丁基-4-甲基吡啶加以混合并在搅拌下加热2小时。然后把此混合

物溶解在乙酸乙酯中，再用10% HCl和水萃取，用MgSO₄干燥，旋转蒸发以除去乙酸乙酯。用乙酸乙酯/己烷对此固体进行重结晶得到3.5g (77%) 褐色固体，熔点244—246°C。

对C₁₂H₅N₃O₃SF₃Br₃的元素分析

	C	H	N
计算值	25.38	0.89	7.40
测量值	25.46	0.92	7.37

用类似以上的详述步骤，还可以制备本发明的其他化合物，这些化合物列于表 I 中。

实施例化合物号	名称	结构
3	5-噻唑甲酰胺, 2-甲基-N-(五氟苯基)-4-(三氟甲基)- MP: 111.0-112.0 nD:	
4	5-噻唑甲酰胺, 2-甲基-N-(2,4,6-三氯苯基)-4-(三氟甲基)- MP: 167.0-169.0 nD:	
5	5-噻唑甲酰胺, N-(2,4-二溴-6-硝基苯基)-2-甲基-4-(三氟甲基)- MP: 203.0-204.0 nD:	
6	5-噻唑甲酰胺, N-(2,4-二氯-6-硝基苯基)-2-甲基-4-(三氟甲基)- MP: 167.0-169.0 nD:	
7	5-噻唑甲酰胺, N-(2-溴-4-氯-6-硝基苯基)-2-甲基-4-(三氟甲基)- MP: 180.0-181.0 nD:	
8	5-噻唑甲酰胺, 2-甲基-N-(五氯苯基)-4-(三氟甲基)- MP: 229.0-231.0 nD:	

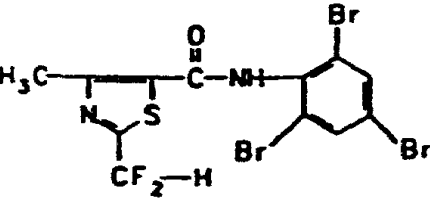
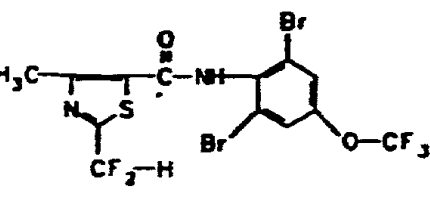
实施例化合物	名称	结构
9	5-噻唑甲酰胺, N-[2,6-二溴-4-氟-3-(三氟甲基)苯基]-2-甲基-4-(三氟甲基)- MP:188.0-190.0 nD:	
10	5-噻唑甲酰胺, 2-甲基-N-(2,4,6-三溴-3-氰基苯基)-4-(三氟甲基)- MP:232.0-234.0 nD:	
11	5-噻唑甲酰胺, N-[2,6-二溴-4-(三氟甲基)苯基]-2-甲基-4-(三氟甲基)- MP:190.0-193.0 nD:	
12	5-噻唑甲酰胺, N-(4,6-二溴-2-氨基-3-氟代苯基)-2-甲基-4-(三氟甲基)- MP:183.0-185.0 nD:	
13	5-噻唑甲酰胺, N-[2-氟-4-(三氟甲基)-6-硝基苯基]-2-甲基-4-(三氟甲基)- MP:179.0-181.0 nD:	
14	5-噻唑甲酰胺, 2-甲基-N-(2,4,6-三溴苯基)-4-(三氟甲基)- MP:208.0-210.0 nD:	

实施例化合物	名称	结构
15	5-噻唑甲酰胺, N-(2, 6-二氯-4-碘苯基)-2-甲基-4-(三氟甲基)- MP: 197.0-199.0 nD:	
16	5-噻唑甲酰胺, N-(2, 4-二溴-6-氰基苯基)-2-甲基-4-(三氟甲基)- MP: 182.0-184.0 nD:	
17	5-噻唑甲酰胺, N-[2-溴-6-硝基-4-(三氟甲基)苯基]-2-甲基-4-(三氟甲基)- MP: 196.0-197.0 nD:	
18	5-噻唑甲酰胺, N-[2, 4-二溴-6-(三氟甲基)苯基]-2-甲基-4-(三氟甲基)- MP: 202.0-204.0 nD:	
19	5-噻唑甲酰胺, 2-甲基-N-(2, 3, 5, 6-四氯苯基)-4-(三氟甲基)- MP: 232.0-234.0 nD:	
20	5-噻唑甲酰胺, N-(2, 6-溴-4-碘苯基)-2-甲基-4-(三氟甲基)- MP: 221.0-223.0 nD:	

实施例化合物	名称	结构
21	5-噻唑甲酰胺, N-(2,4-二溴-3,6-二氰苯基)-2-甲基-4-(三氟甲基)- MP: 211.0-213.0 nD:	
22	5-噻唑甲酰胺, N-[2,6-二氯-4-(三氟甲基)苯基]-2-甲基-4-(三氟甲基)- MP: 162.0-163.0 nD:	
23	5-噻唑甲酰胺, N-(2-乙酰基-4,6-二溴苯基)-2-甲基-4-(三氟甲基)- MP: 164.0-166.0 nD:	
24	5-噻唑甲酰胺, N-[2,6-二氯-4-(三氟甲氧基)苯基]-2-甲基-4-(三氟甲基)- MP: 151.0-152.0 nD:	
25	5-噻唑甲酰胺, 2-乙基-N-(2,4,6-三氯苯基)-4-(三氟甲基)- MP: 127.0-130.0 nD:	
26	5-噻唑甲酰胺, N-(4-溴-2,6-二氰苯基)-2-甲基-4-(三氟甲基)- MP: 217.0-219.0 nD:	

实施例化合物	名称	结构
27	5-噻唑甲酰胺, 4-(二氟甲基)-2-甲基-N-(2, 4, 6-三溴苯基) MP: 163.0-165.0 nD:	
28	5-噻唑甲酰胺, N-[2, 6-二溴-4-(三氟甲氧基)苯基]-4-(二氟甲基)-2-甲基 MP: 160.0-162.0 nD:	
29	硫, [3, 5-二溴-4-[[[2-甲基-4-(三氟甲基)-5-噻唑基]羰基]氨基]苯基]五氟- MP: 174.0-176.0 nD:	
30	5-噻唑甲酰胺, N-(2, 4, 6-三氯苯基)-2, 4-双(三氟甲基)- MP: 180.0-181.1 nD:	
31	5-噻唑甲酰胺, N-(五氯苯基)-2, 4-双(三氟甲基)- MP: 230.0-231.0 nD:	
32	5-噻唑甲酰胺, N-(2, 4, 6-三溴苯基)-2, 4-双(三氟甲基)- MP: 204.0-205.0 nD:	

实施例化合物	名称	结构
33	5-噻唑甲酰胺, N-(五氟苯基)- 2, 4-双(三氟甲基)- MP: 143.0-145.0 nD:	
34	5-噻唑甲酰胺, N-[2, 6-二溴- 4-(三氟甲氧基)苯基] 2, 4-双(三氟 甲基)- MP: 167.0-168.5 nD:	
35	5-噻唑甲酰胺, 2-(二氟甲基) -N-(2, 4, -6-三溴苯基)-4- (三氟甲基)- MP: 215.0-217.0 nD:	
36	5-噻唑甲酰胺, N-[2, 6-二溴-4- (三氟甲氧基)苯基]-2-(二氟甲基) -4-(三氟甲基)- MP: 196.0-198.0 nD:	
37	5-噻唑甲酰胺, 4-甲基-N-(2, 4, 6-三溴苯基)-2-(三氟甲基)- MP: 200.0-201.0 nD:	
38	5-噻唑甲酰胺, N-[2, 6-二溴- 4-(三氟甲氧基)苯基]-4-甲基-2 -(三氟甲基)- MP: 162.0-169.0 nD:	

实施例化合物	名称	结构
39	5-噻唑甲酰胺, 2-(二氟甲基)- 4-甲基-N-(2, 4, 6-三溴苯基)- MP: 188.0-189.0 nD:	
40	5-噻唑甲酰胺, N-[2, 6-二溴 -4-(三氟甲氧基)苯基]-2-(二 氟甲基)-4-甲基- MP: 150.0-151.0 nD:	

对稻纹枯病活性的初级实验

室温下，暗实验室中稻粒接种物上培育 *Rhizoctonia Solani*，将1份稻粒，1份碎稻粒和1份水加以混合以制备接种物。使用前把此混合物用压热器进行消毒两次，于每一烧瓶中加入麦角菌硬粒，在 *Rhizoctonia solani* 的网状菌丝体在整个培养基中已分枝、新的麦角菌硬粒业已形成（一般大约4~8星期）时再使用接种物。

把16—18粒水稻种子种在7.62cm见方的盆中央并盖上蒸汽消毒的土壤（粉砂壤、红壤和osmocote）。把这些盆放在25—30℃下的温室中并光照14小时。在约11—15天时，种植的水稻为2—3叶龄，准备用于实验。

用丙酮把所说的实验化合物稀释为1%（重量计）的溶液，施用前，将其浓度配制为0.5、0.1和0.02mg/ml的实验溶液使之为含40%丙酮、0.4%吐温—20和59.6%水的制剂。

在植物为第2至第3叶龄时对其进行喷药。在盆的土壤中灌以2ml制剂，然后用“Devilbiss152”雾化器以约1.5ml/盆的用药量对叶进行喷雾。每次处理后雾化器均应用丙酮清洗以备下次使用。

于室温下将稻株风干后再放回到温室中。把盆放在一特制的塑料溢流盆中，此塑料溢流盆没有排水孔，这样水便保留在该体系内。

把其中装满水（和其中的土壤线相平）的盆放在溢流盆中后再接种，两天后，在每一盆的稻丛基部约施用2g接种物，然后把溢流盆放在相对湿度100%，温度为25℃的生长暗室内。在暗室中至少24小时后再光照12小时，按这样的时间间隔进行循环，并将植株放置不受干扰4—7天，然后对控制病的情况进行评分，再和对照盆进行比较，根据纹枯病害的存在及严重程度来对病害防治进行评价。

每处理一次(4个盆)进行一次评分。

其评分标准如下:

0=无活性

1=低活性

2=中等活性

3=高活性

对于本发明的化合物杀真菌活性实验测定结果列于下表 II 中:

表 II

实施例	试验溶液浓度 (mg/ml)	活性评分
1	0.5/0.1/0.02	3/3/2
2	0.5/0.1/0.02	3/2/2
4	0.5/0.1/0.02	3/2/1*
8	0.5/0.1/0.02	3/3/3
10	0.5/0.1/0.02	3/3/3
11	0.5/0.1/0.02	3/3/0
14	0.5/0.1/0.02	2.66*/3/3
15	0.5/0.1/0.02	1.66*/1*/0
16	0.5/0.1/0.02	3/2/3
17	0.5/0.1/0.02	1.5*/1/0
19	0.5/0.1/0.02	3/3/3
20	0.5/0.1/0.02	3*/3*/1.5*
21	0.5/0.1/0.02	0/1/0
22	0.1/0.02	3/3
23	0.5/0.1/0.02	3/3/3

*平均2次或2次以上重复实验

表 II (续)

实施例	试验溶液浓度(mg/ml)	活性评分
24	0.5/0.1/0.02	3/3/2
27	0.5/0.1/0.02	3/1/0
28	0.5/0.1/0.02	3/2/0
29	0.5/0.1/0.02	3/0/0
30	0.5/0.1/0.02	3/3/0
31	0.5/0.1/0.02	1/1/1
32	0.5/0.1/0.02	3/3/1
33	0.5/0.1/0.02	+
34	0.5/0.1/0.02	3/3/1
35	0.5/0.1/0.02	2/2/2
36	0.5/0.1/0.02	3/3/3
37	0.5/0.1/0.02	3/3/3
38	0.5/0.1/0.02	3/2/2
39	0.5/0.1/0.02	3/2/2
40	0.5/0.1/0.02	3/3/2

+植物毒性

对水稻纹枯病活性的高级实验

按前面所述的方法播种宿主种子并培养R. Solani。在三叶龄时对宿主植物进行接种。从烧瓶中取出接种物，将其分成小块或单粒于水稻丛基部加入少量(1cm³)接种物以对水稻进行接种。接种后将其移入25℃下的生长暗雾室中。在无光照情况下至少24小时后再按12小时白天/夜晚这样的时间间隔进行循环。

按如初级实验同样的方法制备实验溶液。

在植物第三叶片全部张开，第四叶还未出现时对实验植物的叶进行喷雾施药。在各盆的表面铺一层蛭石后再施药以进行实验，对所有的叶喷药后蛭石立即被除去。用喷枪式喷雾器进行施药。按2ml/盆的施药量就足以能复盖植物的全部表面使之湿润但又不会使所施的药从其叶上滴落下来。喷药后将实验植物移于干燥室中(光照很低)，3—4小时后再将其放置在温室植物台上。如种植植物的当天算作“0”天，一般情况下施药则在第14天进行，病原体接种发生在第16天。对病害的评价在第26至第30天中进行。根据对被诸如水浸湿性、萎黄和坏死之类病症所复盖的茎组织的量的估算来对病害进行评价并将其和对照处理剂进行对照，把所说的病害换算为百分防治率。

除施药方法外，土壤浸透保护实验的步骤和叶保护剂实验的步骤是相同的。把所制备的实验用药液用吸管按1ml/盆的用量比施于土壤表面。处理后30分钟内将植物移入温室，然后立即足够浇水使之升至盆的顶部，将植物在土壤被水饱和的情况下保持2天。按如上述的叶保护实验同样的步骤和方法进行接种、培育和评价。

对于本发明化合物的杀真菌活性的测定结果列于下表Ⅲ中。

表 III

实施例	试验	试验溶液浓度*	防治%
1	叶	0.1	98
		0.05	100
		0.02	59 ⁺
		0.01	32 ⁺
	土	1.00	67
		0.2	37
2	叶	0.1	87
		0.05	97
		0.02	84
	土壤	0.01	64
		1.00	47
		0.20	8
3	叶	0.1	15
		0.02	3
4	叶	0.05	29 ⁺
		0.02	17
		0.01	15
5	叶	0.1	58
		0.02	6
6	叶	0.1	15
		0.02	15
7	叶	0.5	94

		0.1	72
		0.02	27
	土壤	1.00	85
		0.20	10
		0.04	23
8	叶	0.5	100
		0.1	100
		0.05	98
		0.02	97 ⁺
		0.01	86
		0.002	71

★ 叶是mg/ml—土壤浸透是mg/盆

+ 平均2或2次以上实验

表 III (续)

实施例	试验	试验溶液浓度*	防治%
8	土壤	1.00	39
		0.20	65
		0.04	-1
9	叶	0.02	99
		0.01	93
		0.002	95
	土壤	0.04	41
		0.02	11
10	叶	0.1	93
		0.05	98
		0.02	85
	土壤	0.01	45
		1.00	38
		0.20	18
11	叶	0.5	99
		0.1	90
		0.02	43
	土壤	1.00	71
		0.20	57
12	叶	0.04	8
		0.1	42
		0.02	30

13	叶	0.02	21
		0.01	6
14	叶	0.5	91
		0.1	93
		0.05	70
		0.02	10
		0.01	20
16	叶	0.1	84
		0.02	24
		1.00	58
		0.20	20

★ 叶是mg/ml—土壤浸透是mg/盆

+ 平均2或2次以上实验

表 III (续)

实施例	试验	试验溶液浓度*	防治%
17	叶	0.1	81
		0.02	38
18	叶	0.02	71
		0.01	30
19	叶	0.5	100
		0.01	72
		0.02	96
		0.005	44
	土壤	1.00	18
		0.20	11
		0.04	-3
20	叶	0.5	100
		0.1	97
		0.02	41
		0.005	13
	土壤	1.00	36
		0.20	12
		0.04	13
24	叶	0.5	100
		0.1	97
		0.02	59
	土壤	1.00	91

		0.20	52
		0.04	26
25	叶	1.0	87
		0.5	32
		0.1	8
	土壤	2.0	23
		1.0	12
26	叶	0.5	72
		0.1	66
		0.02	40
	土壤	2.0	0
		1.0	60

表 III (续)

实施例	试验	试验溶液浓度*	防治%
30	叶	0.5	98
		0.1	64
		0.02	20
	土壤	1.00	75
		0.20	73
		0.04	27
31	叶	0.5	83
		0.1	87
		0.02	63
	土壤	1.00	40
		0.20	47
		0.04	28
32	叶	0.5	99
		0.1	100
		0.02	79
	土壤	1.00	49
		0.20	20
		0.04	28
34	叶	0.5	99
		0.1	96
		0.02	54
	土壤	1.00	67

		0.20	69
		0.04	14
36	叶	0.1	100
		0.02	97
	土壤	1.00	84
		0.20	71
37	叶	0.5	100
		0.1	96 ⁺
		0.02	68 ⁺
	土壤	1.00	25 ⁺
		0.20	16 ⁺
		0.04	12
38	叶	0.1	85
		0.02	25
	土壤	1.00	48
		0.20	-4

表 III (续)

实施例	试验	试验溶液浓度*	防治%
39	叶	0.1	87
		0.02	30
	土壤	1.00	21
		0.20	21
40	叶	0.1	95
		0.02	21
	土壤	1.00	70
		0.20	21

★ 叶是mg/ml—浸透土壤是mg/盆

+ 平均2或2次以上实验

对褐斑病活性实验

把红顶草种植在12.7cm直径的塑料盆内，放置在温室中生长6周。开始实验前一天把草皮剪至大约1英寸高。把实验化合物配制成可流动形态，把配制的物料溶解在适当量的水中以使最终实验溶液中活性成分的浓度为1、0.2和0.04mg/ml。

对于每次处理用平行的四个盆，对于每一实验盆施试验溶液5ml。用Devilbiss型喷雾器把药液施于所说草皮叶上。将盆放在温度为28°C、湿度为95%的生长室中，并在400UE/米²下光照12小时。

实验前，将实验病原体*Rhizoctonia solani*在消毒的高粱种子上培育三周。经药处理后两天，在每一盆中放入10粒*Rhizoctonia*感染的高粱种子来对其进行接种。把被接种的盆放入生长室，把日长度减至8小时以促进*Rhizoctonia*感染和变褐斑症兆。

接种后10天，把实验盆从生长室中拿出来对病害和植物毒性进行评价。在每一盆中对*Rhizoctonia*褐斑感染百分率进行评价。

实验结果列于下表IV中。

表 IV

实施例	试验溶液浓度 (mg/ml)	防治%
1	1	94
	0.2	87
	0.04	59
2	1	81
	0.2	49
	0.04	0
9	1	97
	0.2	94
	0.04	78
19	1	66
	0.2	50
	0.04	0

对花生白霉菌的活性的温室实验

把实验病原体 *Sclerotium rolfsii* 在经消毒的燕麦种子上培育21天。从培育烧瓶中取出真菌/燕麦种子混合物，风干3天，然后于室温下贮藏到使用(30天内)。遵照上述的实验室操作步骤，把花生植物都放在7.62cm见方的盆中生长12—14天。把实验化合物的丙酮、水和吐温-20溶液2ml施于较低部位的茎、叶和各盆的土壤表面。24小时后，把2g燕麦种子接种物放于各盆土表上。于25—28℃，相对湿度为100%的生长室中，12小时光照/12小时无光照的光周期条件下对盆培育10天。对每一植株的病害程度进行评价，其评分标准如下：

1、无病害

- 2、轻病害—轻菌丝—无伤害
- 3、中等病害—菌丝并小量伤害
- 4、中等/重病害—菌丝和伤害
- 5、重病害—由于病害植物毁坏

表 V

对每次处理(4个盆)进行一次评分

实施例	试验化合物的量(mg/盆)	活性评分
1	1/. 2/. 04	1. 0/1. 0/2. 0
2	1/. 2/. 04	1. 0/2. 5/4. 0
3	1/. 2/. 04	1. 0/3. 5/4. 0
4	1/. 2/. 04	1. 0/2. 25/3. 25
8	1/. 2/. 04	2. 0/2. 25/4. 0
11	1/. 2/. 04	1. 25/1. 0/1. 5
12	1/. 2/. 04	2. 75/4. 5/4. 75
28	1/. 2/. 04	1. 0/1. 75/4. 25
34	1/. 2/. 04	1. 0/1. 0/2. 75
38	1/. 2/. 04	1. 5/1. 0/2. 25
欧洲专利局公开0, 276, 277的实施例10		2. 8/2. 94/4. 66*

★ 平均重复2次或2次以上实验

从上述数据可以看出，本发明的化合物具有良好的杀真菌活性。本发明的某些化合物在低用量比的情况下其杀真菌活性高(例1、2、8、19和36)，从而节省了成本，降低周围环境的农药负荷。一般说来，本发明的化合物对于真菌具有有好的控治效果，而对植物无伤害或仅有轻微暂时伤害。这些化合物对于诸如在使用这些化合物期间可能与之接触的鱼之类动物是安全的。

本发明的杀真菌剂组合物(包括施用前需稀释的浓缩物)可以包括至少一种活性成分和某种液态或固态形式的助剂。可将所说活性成分与某种助剂如稀释剂、填充剂、载体和调节剂混合以制备诸如细分散粒状固体、颗粒、丸剂、溶液、分散液或乳浊剂形式的组合物。这样，可以相信所说的活性成分可与诸如细分散的固体、有机源液体、水、湿润剂、分散剂、乳化剂或任何适宜的这些物质的混合物之类的助剂一道使用。

适宜的湿润剂包括烷基苯、萘磺酸烷基酯、硫酸化脂肪醇、胺或酰胺、异硫代硫酸钠的长链酸酯、磺基丁二酸钠的酯、硫酸化或磺化脂肪酸酯、石油磺酸酯、磺化植物油、二叔乙炔基乙二醇、烷基苯酚(尤其是异辛基苯酚和壬基苯酚)的聚氧化亚乙基衍生物和己糖醇酐(如脱水山梨糖醇)的一高级脂肪酸酯的聚氧化亚乙基衍生物。

适宜的分散剂有：甲基纤维素、聚乙烯醇、木素磺酸钠、聚萘磺酸烷基酯、萘磺酸钠、聚双萘磺酸亚甲酯和聚氧化乙烯-聚氧化丙烯共聚物。

可湿润的粉剂为含一种或多种活性成分，惰性固体填充剂和一种或多种湿润及分散剂的水可分散的组合物。所说的惰性固体填充剂一般是无机物，如天然粘土、硅藻土及由如氧化硅等合成的无机

物等。高岭土、硅镁土和合成的硅酸镁则是这类填充剂的例子。本发明的可湿性粉末组合物一般含约0.5-60(优选5-20)份重的活性成分,约0.25-25(优选1-15)份重的湿润剂、0.25-25(优选1.0-15)份重的分散剂和5-约95(优选5-50)份重的惰性固体填充剂,各份数均按总的组合物重计。需要时,约0.1-2.0份的所说固体惰性填充剂可由侵蚀抑制剂或抗泡剂或此两种物质来代替。

其他的制剂包括含有0.1-60%(重量计)本发明的活性成分及适宜填充剂的粉剂浓缩物。施用时可将这些粉剂按0.1-10%(重量计)的浓度范围来进行稀释。

水悬浮液或乳液可采用下述方法制备:将水不溶的活性成分和化剂的非水溶液同水一起搅拌直至均匀,然后再匀化便能得到稳定的极细分散的颗粒的乳液。所制得的浓缩水悬浮液的特点是颗粒粒度极小,这样在稀释和喷雾时复盖十分均匀。这些制剂的适宜浓度含约0.1-60%(优选5-50%)(重量计)活性成分,其上限是由活性成分在溶剂中的溶解度极限所决定的。

浓缩物一般为由活性成分和含表面活性剂的水不溶混的或部分水不溶混的溶剂制备的溶液。本发明活性成分的适宜溶剂有二甲基甲酰胺、二甲基亚砷、N-甲基吡咯烷酮、烃和水不溶混的醚类、酯类或酮类。然而,为了喷射浓缩物,也可将所说活性成分溶解在某种溶剂中,然后再予稀释(如用煤油)的办法来配制其他高浓度的液体浓缩物。

所说浓缩组合物一般含约0.1-95(优选5-60)份重活性成分、约0.25-50(优选1-25)份重表面活性剂和需要时含约4-94份重溶剂,各份重均以可乳化的油的总重量为基准来计算的。

粒剂是物理上稳定的颗粒组合物，所说组合物包含粘附到或被分配于惰性基质材料，细分散颗粒填充剂中的活性成分。为了能使活性成分能从此颗粒填充剂中浸出，所说组合物中可以存在有如本说明书中所列出的那些表面活性剂。天然粘土、叶蜡石、伊利石和蛭石则是一类适合的粒状无机填充剂。优选的填充剂有多孔的、吸附性的预成形颗粒，如预成形和经筛选的粒状硅镁土或经热膨胀的粒状蛭石和细分散的粘土(如高岭土)、水合硅镁土或膨润土。将这些填充剂喷一层活性成分或将其与活性成分混合便可制得粒状除莠剂。

本发明的粒状组合物中相对于每100份重粘土含约0.1-30份左右重活性成分，相对于100份重粒状粘土含表面活性剂0—5份左右重。

可乳化的浓缩物、可流动剂、可湿性粉剂、粉剂和粒剂是几类适宜的制剂。适宜的可流动剂配方(31磅/加仑)(0.35公斤/升)如下:

成分	% (重量计)
实施例9化合物	31.14
Xanthan树胶	1.25
氧化丙烯和氧化乙	
烯嵌段共聚物	2.50
硅酸铝镁	1.00
木质磺酸盐分散剂	2.00
去泡剂	0.25
水	61.86
	<hr/>
	100.00

一般说来，当将其喷于叶时，本发明化合物呈现的活性最高。

本发明的组合物还可含有用作助剂的或与其中之一一道使用的其他附加物，例如其他杀真菌剂、化肥、杀虫剂、除莠剂、其他农药、安全剂等。

适宜于与本发明的活性成分一道使用的杀真菌剂有如：

三唑苯噻

pyroquilon

百菌清

氯苯氧基二甲乙基三唑乙醇

Fenpropimorph

多菌灵

三唑二甲肼

Flusilazol

Metalaxyl

本技术领域的熟练技术人员还会知道其他适用的杀真菌剂。

根据本发明方法施用，可以采用任何方便的形式将有效量的本发明化合物施于叶或植物繁殖芽体或施于叶周围的土壤或水中。可用诸如动力喷洒器、吊杆和手动喷雾器及喷雾喷洒器之类方便的方法将液态和粒状固体组合物施于所说的土壤。由于本发明的化合物在低剂量下是有效的，所以可用飞机以喷粉或喷雾的形式来施用本发明的组合物。

使用的活性成分的准确量取决于各种因素，这包括植物的种类和植物及病害的发育期，土壤的类型和条件，雨量及具体所用的化合物。在选择施用于叶时，一般说来其施用剂量为30—500克/公顷

左右(优选60—250克/公顷左右)。如果施于土壤,所用剂量一般为100—1000克/公顷左右,优选250—500克/公顷左右。在某些场合,也需较低或较高的剂量。所属技术领域熟练技术人员可以很容易从本说明书及其上述实施例中找出在任何特殊情况要予施用的最佳剂量。

虽然本发明是就具有的改进来进行描述的,但不能把其中的详细描述理解为本发明的限制,虽然所采取的各种实施方案,变更和改进是不会背离本发明的精神和范围,所以这样的等同的实施方案包括在本发明范围之内。