



[12] 发明专利申请公开说明书

[11] CN 87 1 01273 A

[43]公开日 1988年7月6日

[21]申请号 87 1 01273

[22]申请日 87.12.23

[30]优先权

[32]86.12.23 [33]IT [31]22828A / 86

[71]申请人 阿格里孟公司

地址 意大利米兰

[72]发明人 罗伯托·科莱 乔瓦尼·卡马吉

佛朗哥·戈佐 朱塞平娜·拉蒂

卡洛·加拉瓦利亚 路易吉·米伦纳

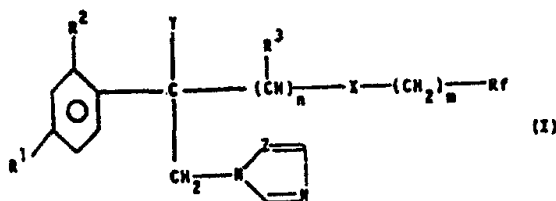
[74]专利代理机构 中国专利代理有限公司

代理人 罗才希 马崇德

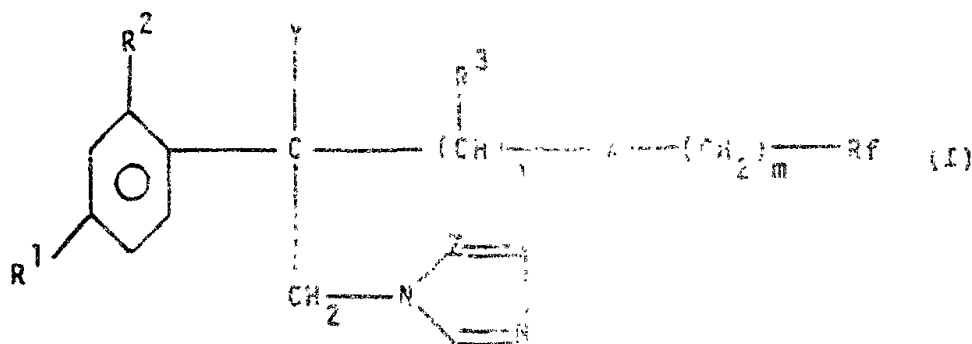
[54]发明名称 杀真菌剂唑基衍生物类的制备方法

[57]摘要

具有通式 I 的化合物式中: R¹ 可以是 F, Cl, Br, CF₃, 苯基, C₁-C₂ 烷氧基, C₁-C₂ 卤代烷氧基, 烷硫基或卤代烷硫基, 其中的卤素是 F, Cl, Br; R² 可以是 H, F, Cl, Br, CF₃; R³ 可以是 H, C₁-C₄ 烷基或 C₃-C₆ 环烷基; Y 可以是 H, CH₃, OH, CN, F; n 是 2, 3, 4 或者 Y 是 OH 时, 也可以是 1; m 是 0 或 1; X 是 O 或是 S; Rf 可以是 C₁-C₅ 多氟烷基, C₂-C₄ 多氟链烯基, 多氟烷氧烷基和多氟烷氧链烯基, 它们中的每一个基团中至少含有两个氟原子, 也可含有其它的卤原子 Cl 和 Br; Z 是 CH 或 N.



1) 具有如下通式的化合物:



其中:

R^1 选自 F、Cl、Br、 CF_3 、苯基、 C_2 烷氧基、 C_2-C_4 卤代烷氧基、烷硫基、卤代烷硫基。上述基团中的卤素是 F、Cl、Br;

R^2 选自 H、F、Cl、Br、 CF_3 ;

R^3 是 H、 C_1-C_4 烷基或是 C_3-C_5 环烷基;

Y 选自 H、 CH_3 、OH、CN、F;

n 是 1、2、3、4, 或者 Y 是 OH 时 n 是 1;

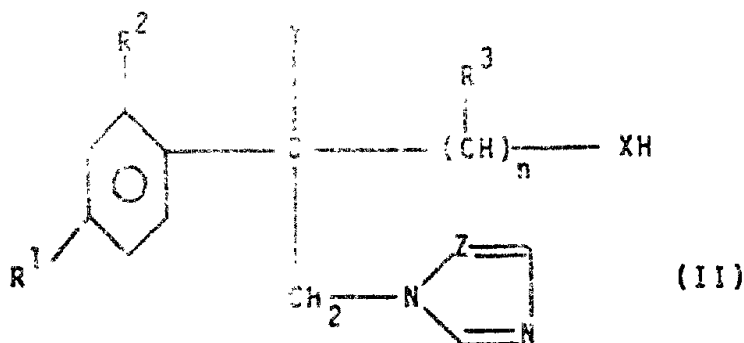
m 是 0 或 1;

X 是 O 或 S;

R_f 选自 C_1-C_5 多氟烷基、 C_2-C_4 多氟链烯基、多氟烷氧基烷基和多氟烷氧基链烯基, 其中每个基团至少含有 2 个氟原子, 也可含有其它卤原子 Cl 和 Br;

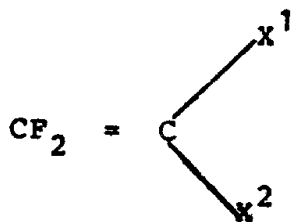
Z 是 CH 或 N。

- 2) 根据权利要求1的化合物, 即1-(1, 2, 4-三唑基)-2-羟基-2-(2, 4-二氯苯基)-4-(1, 1, 2, 2-四氟乙氧基)丁烷。
- 3) 根据权利要求1的化合物, 即1-(1, 2, 4-三唑基)-2-羟基-2-(2, 4-二氯苯基)-3-(1, 1, 2, 2-四氟乙氧基)丙烷。
- 4) 制备权利要求1中所示的具有通式(I)的化合物方法, 其中包括用具有通式(II)的化合物与下式所述的氟烯反应,



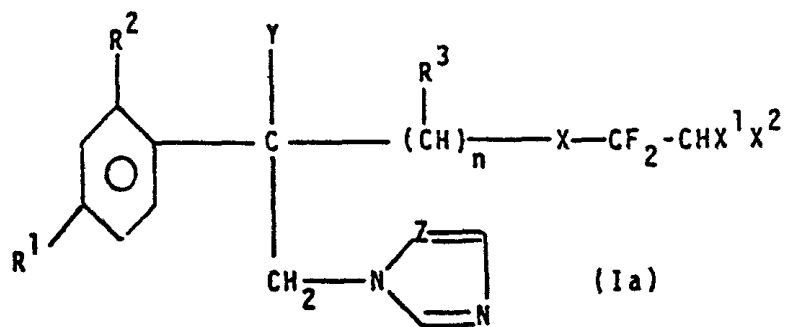
其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 Y 、 X 和 Z 的含义与权利要求1中所述相同,

氟烯的通式为

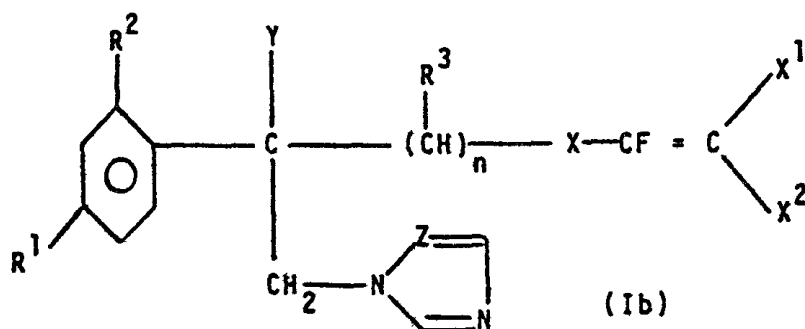


式中: X^1 可以是 F 、 Cl 、 CF_3 ; X^2 是 F 、 Cl 、 CF_3 或 $-OX^3$, 其中 X^3 是具有1-3个碳原子的多氟烷基, 其中至少含有三个氟原子, 也可以含有其它卤原子 Cl 和 Br , 反应在对质子有惰性的溶剂或醇溶剂中, 在催化量或化学计量的强碱存在下, 在

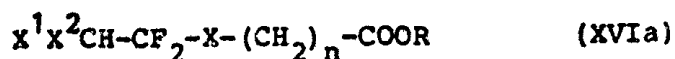
-20°C到100°C之间的温度范围内进行,生成具有如下通式 (Ia) 的化合物:



也可以使具有分子式 (Ia) 的化合物进行脱氟化氢反应生成具有如下通式的不饱和化合物 (Ib) :



5) 具有如下通式 (XVIa) 的化合物:



通式中: X是O或S;

X^1 是F、Cl、 CF_3 ; X^2 可以是F、Cl、 CF_3 或 $-OX^3$, 其中, X^3 是至少含有3个氟原子、也可含其它卤原子Cl和Br的 C_1-C_8 多氟烷基;

n是1, 2, 3, 4;

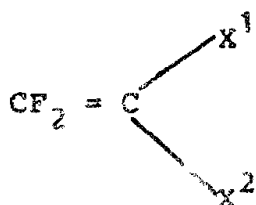
R是一个乙基或甲基。

6) 制备根据权利要求5的具有式 (XVIa) 的化合物的方法, 其中

包括具有式 (XV) 的羟基 (或巯基) 酯和具有下式的氟烯反应,



氟烯的通式如下:



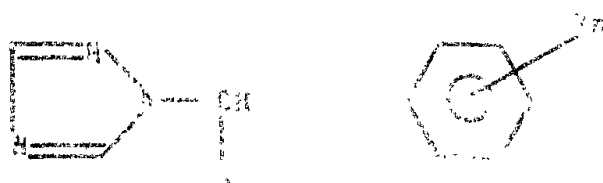
式中: X、X¹、X²、n 和 R 的含义与权利要求 5 所述的相同, 反应在对质子有惰性的溶剂或醇溶剂中, 在催化量或化学计量的强碱存在下, 在 -20°C 到 100°C 的温度范围内进行。

- 7) 防治有用植物中真菌感染的方法, 包括当真菌感染已被预见或已经发生时, 将有效量的权利要求 1-3 中所述的一种或多种化合物本身或其适当的组合物施用于植株上、种子上或靠近植株的区域。
- 8) 一种杀真菌剂组合物, 其中含有权利要求 1-3 中所述的一种或多种化合物作为活性成分, 并且有固态或液态载体, 也可有其它添加剂与活性成分相混合。

杀真菌剂唑基衍生物
类的制备方法

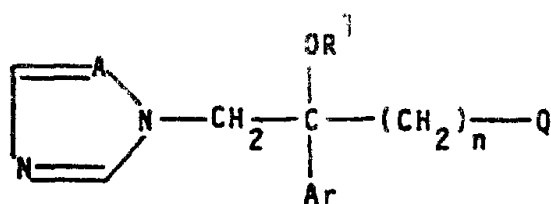
本发明是关于一类具有强杀真菌作用和调节植物生长活性的唑基衍生物类，并涉及到它们的制备方法以及在农业中的使用。

从德国专利 2.654.890 号可知下式的三唑基醇类化合物：



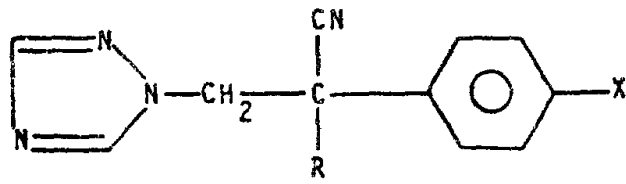
式中： R^1 和 R^2 是 H 或烃基，烃基可以是饱和的或是不饱和的、直链的或有支链的、单环的或稠环的，当烃基是芳基或含有芳基时，芳基可以被取代；例如 Y 可以是一个卤原子。

从欧洲专利 150036 号也可以知道下式的唑基类衍生物：



式中 A_r 是一个取代的芳基；A 是 CH 或 N； $n = 2 - 12$ ； $R^1 =$ 烷基、链烯基、炔基或是苄基； $Q = S(O)_{2-2} - R^2$ 或 OR^3 ，其中， R^2 、 R^3 分别是烷基、环烷基、链烯基或是芳基。

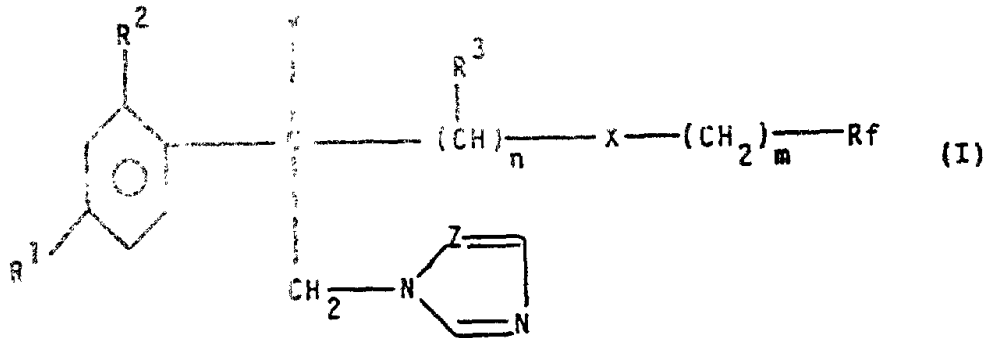
从欧洲专利申请 145.294 中还知道一类化合物，其分子式为：



式中 R 是 C₃ — C₈ 烷基。条件是当 R 是 C₃ — C₆ 的支链烷基时，支链不在 R 基团的 α 碳原子上；X 是卤原子。

我们现在发现一类唑基衍生物，它们不同于已有技术所叙述的化合物，它们具有较高的杀真菌活性及调节植物生长的特性。

本发明的目的之一就涉及一类具有下述通式的化合物：



式中：

R¹ 是 F、Cl、Br、CF₃、苯基，C₁ — C₂ 烷氧基，C₁ — C₂ 卤代烷氧基、烷硫基或卤代烷硫基，其中卤素是指 F、Cl、Br；

R² 是 H、F、Cl、Br、CF₃；

R³ 是 H、C₁ — C₄ 烷基或 C₃ — C₆ 环烷基；

Y 是 H、CH₃、OH、CN、F；

n 可以是 2、3、4，或当 Y 是 OH 时，也可能是 1；

m 是 0 或 1；

X 是 O 或 S；

R_f 可以是 C₁ — C₅ 多氟烷基、C₂ — C₄ 的多氟链烯基多氟烷氧

基烷基或是多氟烷氧链烯基，它们中的每一个至少含两个氟原子，也可以含其它的卤原子 Cl 或 Br。

Z 是 CH 或 N。

如上所述，具有通式 (I) 的化合物，有较高的杀真菌活性和调节植物生长的特性，可应用于农业，医药和兽医领域。

本发明的化合物至少含有一个手性中心，一般获得的是外消旋混合物。

可以用文献中已知的方法从这些混合物中分离出单个对映体。

通过几个手性中心或可能的双键产生的各单独的对映体和可能的非对映异相体或几何异构体，构成了本发明的目的产物。

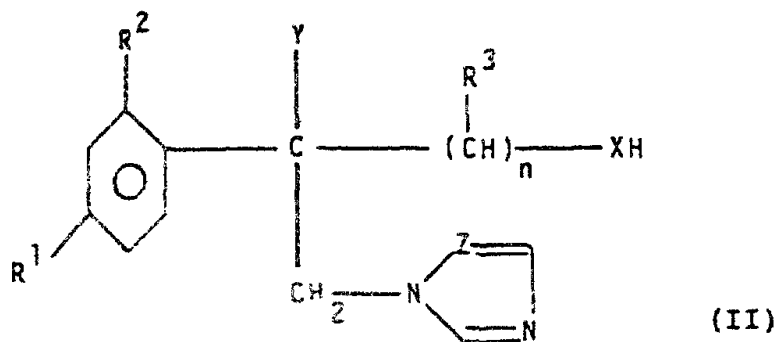
下述化合物也是本发明的目的产物：

一具有式 (I) 的化合物与无机酸或有机酸作用而形成的盐。无机酸可以是氢卤酸 (如氢碘酸、氢溴酸、盐酸、硫酸、硝酸、硫氰酸和磷酸；有机酸可以是醋酸、丙酸、草酸、丙二酸、苯甲酸、甲磺酸、4-甲基苯磺酸等。

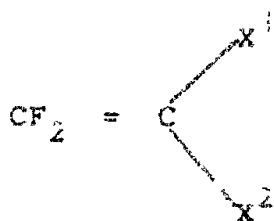
一具有式 (I) 类型的衍生物与无机或有机金属盐通过络合反应得到的金属络合物。金属盐可以是铜、锰、锌或铁的卤化物、硝酸盐、硫酸盐或者磷酸盐。

具有分子式 (I) 的本发明的化合物可以根据 n、m 和 Y 的值由不同的方法得到。

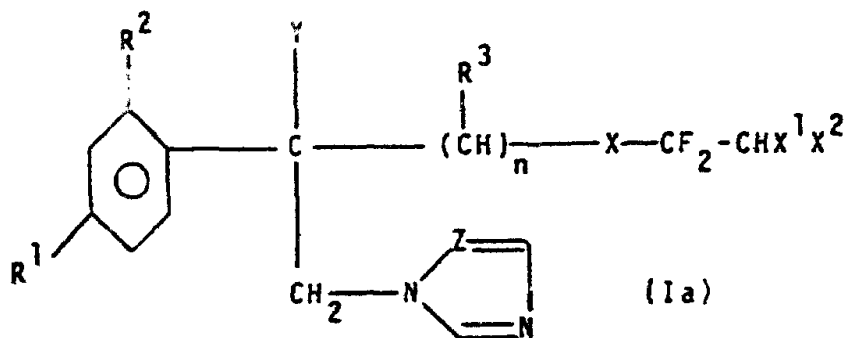
1) 当 m 是 0 时，制备式 (I) 所示化合物的一般方法是通过具有式 (II) 的化合物与下式所示的氟烯烃的加成反应，



其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 Y 、 X 和 Z 的含义与上文所述相同，

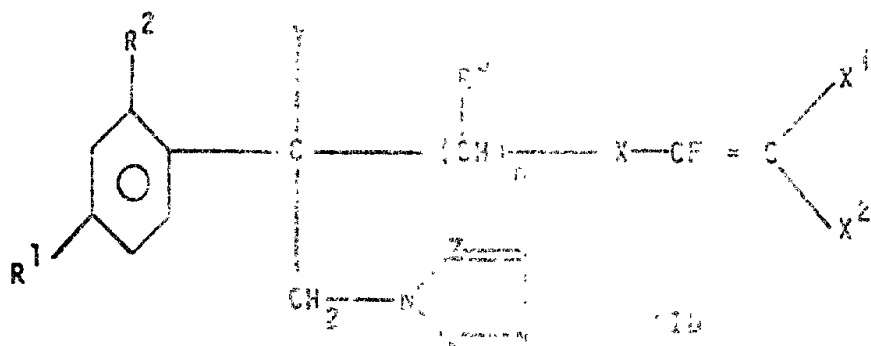


其中 X^1 是 F 、 Cl 、 CF_3 ， X^2 是 F 、 Cl 、 CF_3 或 $-OX^3$ ，其中 X^3 是含有一到三个碳原子的多氟烷基，它至少含有三个氟原子，也可含有其它的卤原子 Cl 或者 Br ，反应要在对质子有惰性的溶剂（例如 DMF 、 $DMSO$ 、 THF 、二氧六环或吡啶）中，或在一个醇溶剂（如叔丁醇）中，在催化剂量的或符合化学计量的强有机碱或强无机碱（如氢氧化钠、叔丁醇钾和氢氧化钾）的存在下，在 $-20^\circ C$ 到 $100^\circ C$ 的温度范围内进行，产生具有如下式 (Ia) 的化合物：

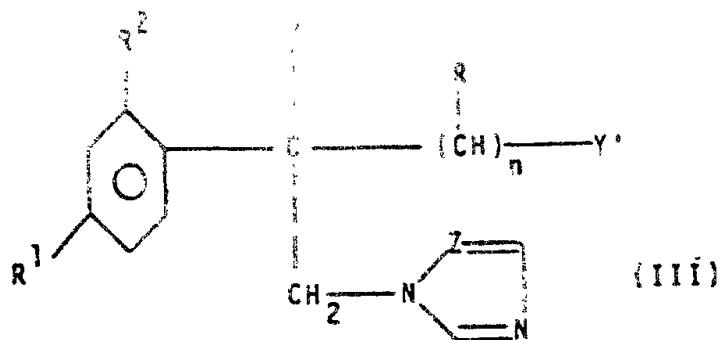


通过随后的化合物 (Ia) 的脱氟化氢反应（这个反应也可与上述

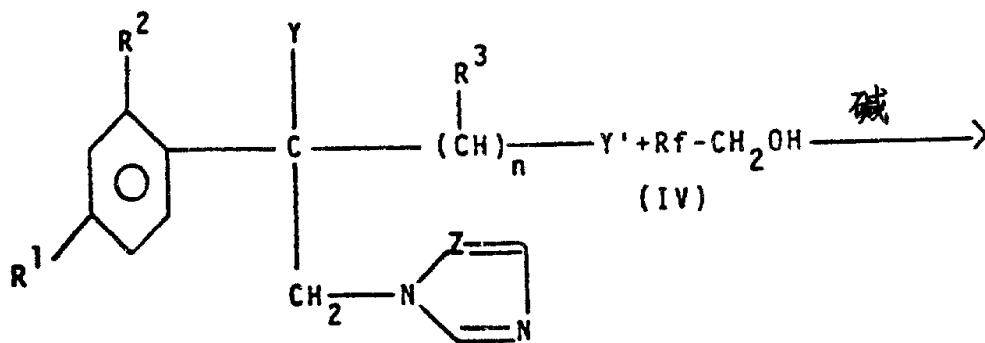
反应同时进行)，可以导致R₁基团的α位的非饱和状态，从而得到具有下式的非饱和化合物。

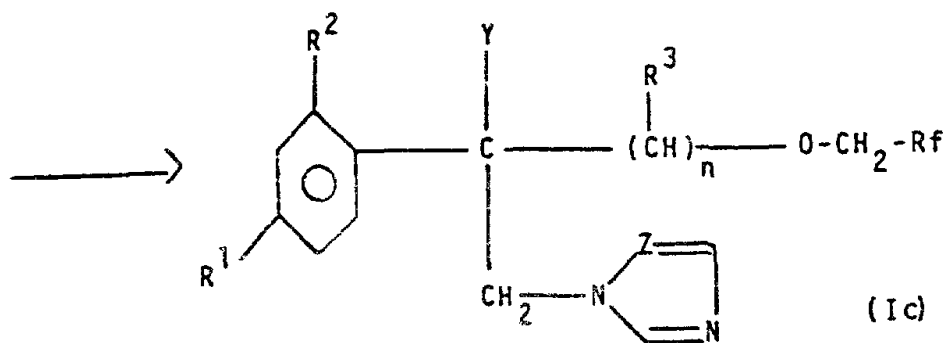


2) 当X是O且n是1时，制备具有(II)类型的化合物的另一方法是，使具有式(IV)的多氟代醇的强碱盐与具有式(III)的活泼酯进行亲核取代反应，



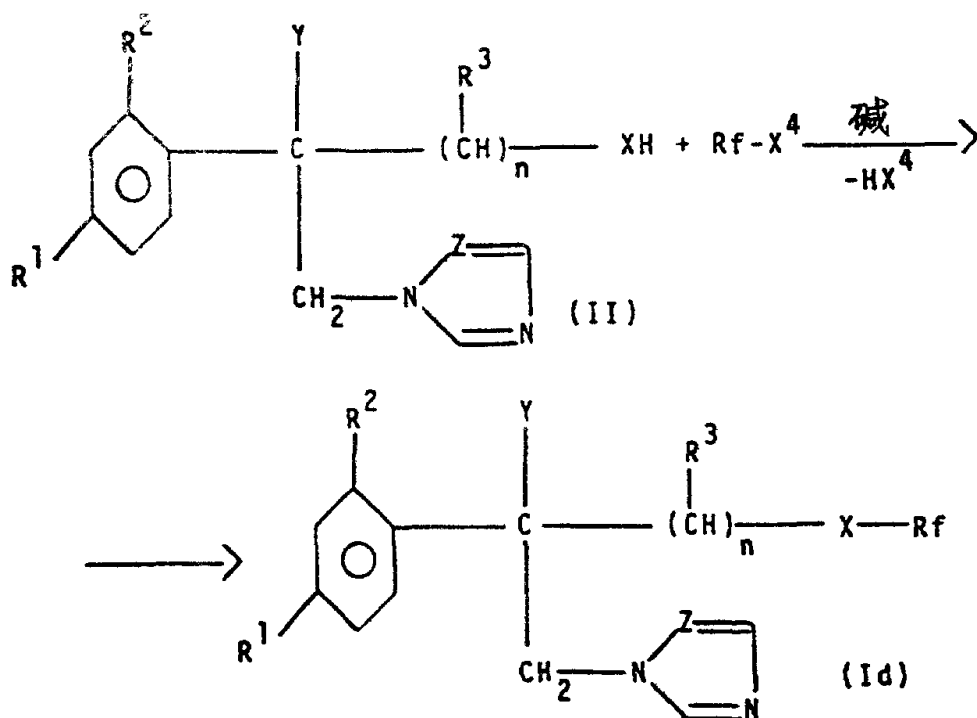
其中Y'代表卤原子或甲磺酰基或甲苯磺酰基，反应式如下：





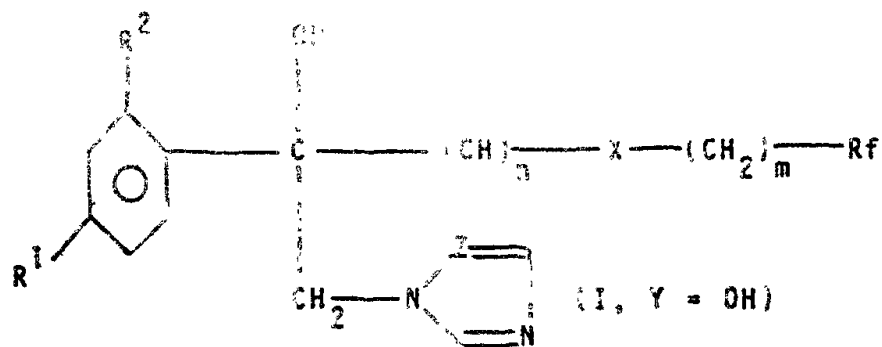
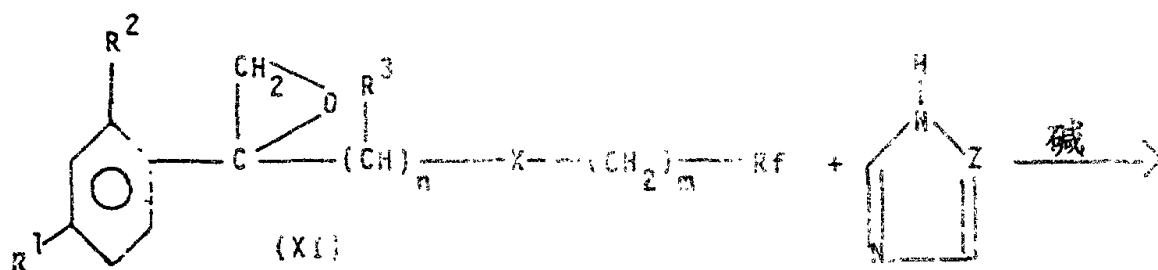
反应最好在对质子有惰性的偶极溶剂（如 DMF、DMSO）中，或在醚类溶剂（如二乙醚、THF 或二氧六环）中，在化学计量的强碱（如氢氧化钠或是叔丁醇钾）存在下进行。用卤化试剂甲磺酰化试剂或甲磺酰化试剂处理相应的具有式（II）（其中 X 是 O）的伯醇，可以很容易地得到具有式（III）的活泼酯。

3) 制备具有式（I）（当 m 是 0 时）的化合物的另一方法是用具有式（II）的化合物的碱盐与一个式为 $R_f - X^4$ 的多氟一烷基一卤化物反应，式中的 X^4 是一个卤原子，如氯、溴或氟，反应式如下：



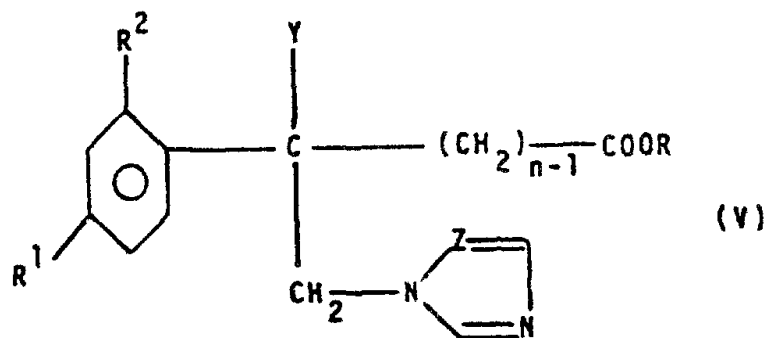
反应条件类似于前面方法 2) 中所叙述的条件。

4) 制备具有式 (I) (当 Y 是 $-\text{OH}$ 时) 的化合物的另一方法是用具有式 (XI) 的多氟化的环氧乙烷化合物与一个唑的碱盐反应, 反应式为:



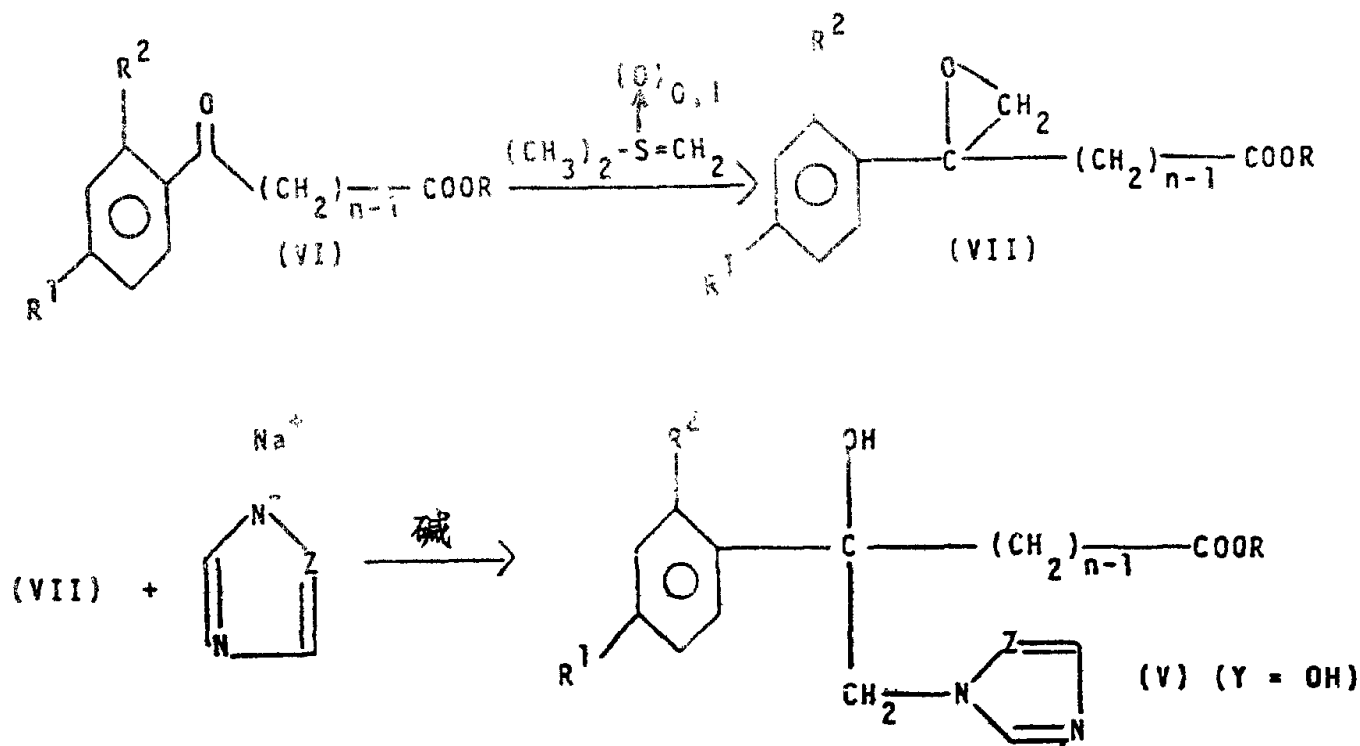
通常在对质子有惰性的偶极溶剂 (如 DMSO 或 DMF) 中, 并有化学计量的强碱 (如氢氧化钠、叔丁醇钾或 KOH) 存在时, 在从室温到使溶剂回流的温度范围内进行反应。

在方法 1) 和 3) 中用的具有式 (II) (R^3 是 H 时) 的中间体化合物可以这样制备: 在醚类溶剂 (如乙醚, 四氢呋喃) 中, 在 0°C - 30°C 的温度范围内, 用混合氢化物 (如 LiAlH_4 , LiBH_4 , NaBH_4) 还原具有式 (V) 的酯:



其中 R^1 、 R^2 、 Y 和 Z 的含义如上文所述， R 代表乙基或甲基。根据 Y 的不同意义和不同的 n 值，可以用不同的方法制备具有式 (V) 的中间体化合物。

a) 在 $Y = OH$ 的情况下，具有式 (V) 的中间体化合物的制备方法是：先将具有式 (VI) 的化合物转化成相应式 (VII) 的环氧乙烷化合物，接着与唑类的强碱盐反应，使式 (VII) 的环氧乙烷化合物转化成醇类化合物 (V) ($Y = OH$)。反应式如下：



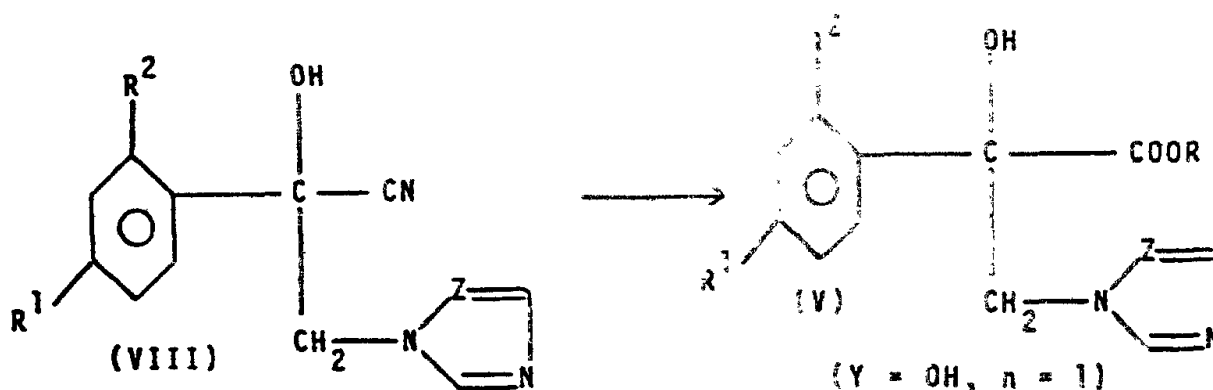
具有式 (V) 的化合物在先有技术中是已知物，例如：Kindler、Metzendorf Chem. Berichte 76 (1943) 308；Johnson, J. C. S. (1946) 895；Jur'ev 等人., 2, Obšč, Chim. 24 (1954) 1568；Dauben, Tilles, J. Org. Chem. 15 (1950) 785；Bertachio, Dreux, Bulletin Soc. Chim. Fr. (1962) 823。

从化合物 (VI) 到环氧乙烷化合物 (VII) 的转化反应是按已知方法进行的, 例如可以参见:

Corey, Chaykovsky, J. A. C. S. 87 (1965) 1353
和 J. A. C. S. 84 (1962) 3782

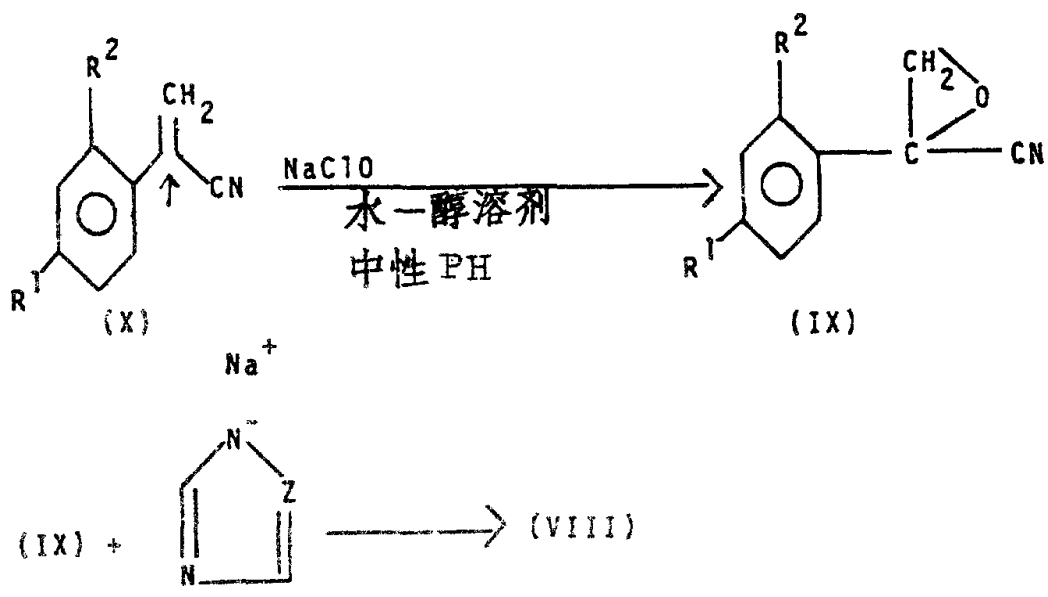
环氧乙烷化合物 (VII) 转化成醇类化合物 (V) 的反应一般是在对质子有惰性的偶极溶剂中进行, 例如: DMSO 或 DMF, 并有化学计量的强碱存在, 例如: 氢化钠, 叔丁醇钾或氢氧化钾, 温度范围为室温到溶剂的回流温度。

b) 当 $Y = OH$ 和 $n = 1$ 时, 具有式 (VIII) 的中间化合物可由具有式 (VII) 的氰醇依据下述反应式醇解得到:

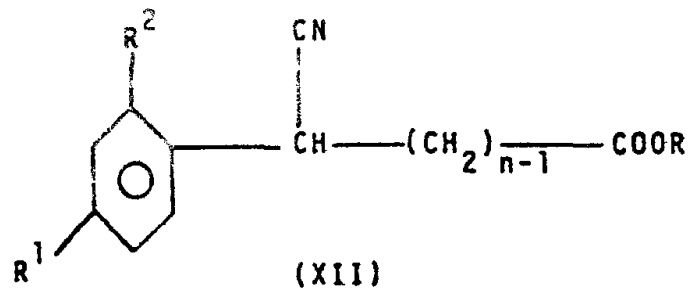


醇解反应一般是在醇溶剂 (如乙醇或甲醇) 中进行, 醇溶剂应用 HCl 气体饱和, 或有另一种无机酸如硫酸存在, 反应温度范围是从 0°C 到溶剂的沸点。

具有式 (VIII) 的氰醇的制备可以由将 HCN 加到合适的唑基乙酰苯中而得到, 也可以从具有式 (X) 的化合物经下述反应得到, 参见 Dreux, Regeand, Bull. Soc. Chem. Fr. (1959) 1244,



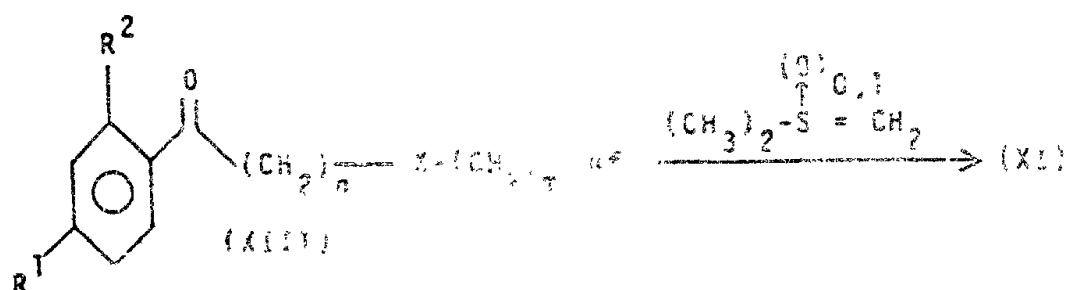
c) 当 Y 不是 OH 时，具有式 (V) 的中间化合物可以用已知的方法制备。例如当 Y = CH 时，可以从具有式 (XI) 的化合物用碱和甲醛在腈基的 α 位羟甲基化，接着甲磺酰化，然后用唑类的强碱盐置换甲磺酸根，



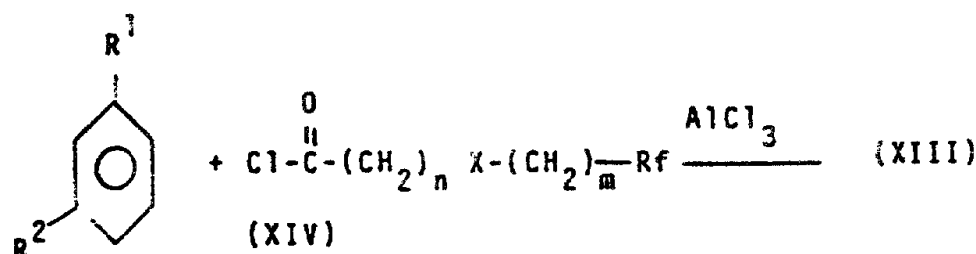
d) 当 Y = F 时，具有式 (V) 的中间化合物可以用二乙胺基硫三氟化物 (DAST) 与式 (V) (Y = OH) 表示的醇类反应得到，反应在惰性溶剂 (如 CH_2Cl_2) 中进行，反应温度范围从 $-70^\circ C$ 到 $0^\circ C$ 。当 Y = H 时，另一种制备具有式 (II) 的化合物的方法是：将式 (V) (Y = OH) 表示的化合物脱水，接着催化氢化上一步所得到的烯产物。在方法 4) 中使用的式 (XI) (R^3 是 H) 的环

氧乙烷中间体化合物可以用酮类 (XII) 与卤硫磺化物或卤氧硫磺化物反应得到。使用的方法例如可参见: Corey, Chaykovsky, J. A. C. S. 87 (1965) 1353 和 J. A. C. S. 84 (1962) 3782。

反应式如下:



具有分子式 (XIII) 的酮类可以用分子式 (XIV) 的酰氯通过 Friedel - Kraft 缩合得到, 按下述反应式进行:

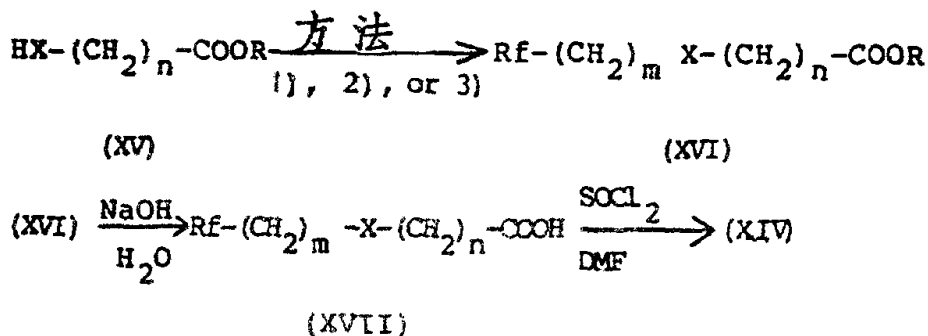


这个反应可以用与起始反应物相同的苯衍生物作为溶剂, 反应温度范围可以从室温到混合物的沸点温度。

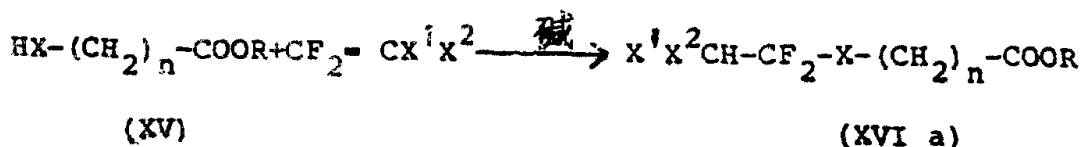
对于合成分子式 (XIV) 所示的酰氯, 可以从式 (XV) 的 ω -羟基 (或巯基) 酯开始, 按照上面方法 1)、2) 和 3) 中所述的制备式 (I) 化合物的反应式, 制得具有式 (XVI) 的氯化酯类。

将得到的式 (XVI) 所示的酯类, 在强碱性水介质中水解, 得到相应的酸 (XVII), 然后通过氯化试剂例如亚硫酸二氯转化成具有式 (XIV) 的酰氯, 反应也可以在催化剂 (如 DMF) 的存在下进行,

温度范围是 20°C - 60°C, 反应式如下:

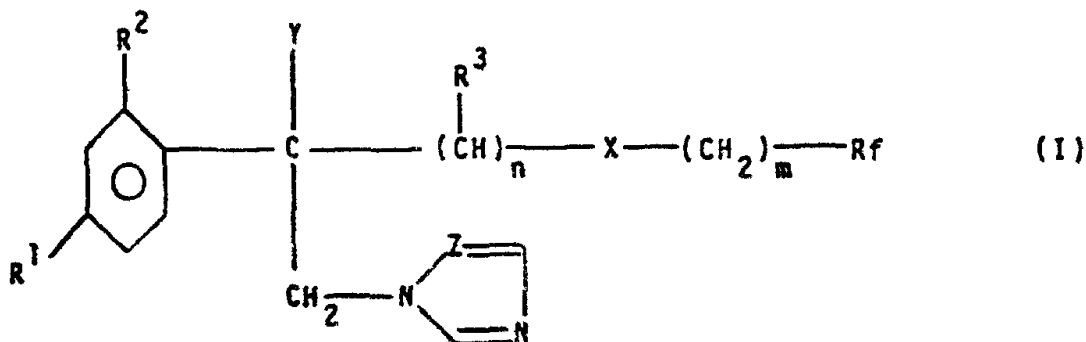


尤其是当 $m=0$, $\text{Rf} = \text{X}^1 \text{X}^2 \text{CH} - \text{CF}_2 -$ 时 (其中 X^1 和 X^2 的含义前已指出, 式 (XVI) 所示的化合物可以通过酯类 (XV) 和具有分子式 $\text{CF}_2 = \text{CX}^1 \text{X}^2$ 的氟烯烃反应得到, 反应在对质子有惰性的溶剂 (如 DMF、DMSO、THF、二氧六环或吡啶) 中或在醇溶剂 (如叔丁醇) 中, 在催化量或化学计量的强有机碱或强无机碱 (如氢氧化钠、叔丁醇钾) 的存在下进行, 温度范围为 -20°C - 100°C, 反应式如下:



根据本发明, 具有通式 (I) 的化合物的例子列于表 1 中。

表 1



化合物	N.	Y	R ¹	R ³	R ²	Z	X	n	m	Rf
1	1	-OH	Cl	H	Cl	N	O	1	0	-CF ₂ -CF ₂ H
2	2	-OH	Cl	H	Cl	N	O	2	0	-CF ₂ -CF ₂ H

具有通式 (I) 的化合物具有杀真菌活性和调节植物生长的活性，应用于农业和医药—兽医领域都很有利。

已经证明，对那些危害谷物种植、水果生长、工业和园艺栽培的植物真菌，上述化合物的抗真菌活性特别高。

下面是可以用本发明的化合物防治的某些植物病害的例子。

- 谷物的禾白粉菌
 - 葫芦科(例如黄瓜)的单丝壳
 - 谷物的柄锈菌
 - 谷物的壳针孢
 - 谷物的长蠕孢
 - 谷物的喙孢
 - 苹果树的苹果白粉病菌
 - 葡萄的葡萄钩丝壳菌
 - 苹果树的苹果黑星菌
 - 稻子的稻瘟病菌 (稻梨孢)
 - 灰葡萄孢菌
 - 谷物的镰孢菌
- 并且还能防治其他病害。

具有式 (I) 的化合物还有其他优点，例如它们的杀真菌作用具有防和治两种特性，并且完全适合于那些必须防止真菌感染的植物。

除了具有高的杀真菌活性外，由于在防病和治疗方面的应用，具有式 (I) 的这类化合物还有被植物内吸收的性质。

这种性质可使这类化合物进入植物的导管系统，在远离这种化合物的施用部位 (如根部) 的某处 (如叶子) 起作用。

在农业中实际使用时，利用含有一种或多种具有式(I)的化合物作为活性物质的杀真菌组合物常常有许多优点。

这种组合物可以施用于植物的每一个部位，例如叶子、叶柄、支干和根部或者是播种前的种子本身，或者是靠近植物的土壤中，这种组合物可以多种形式使用，如干粉、可湿性粉末、乳油、膏剂、颗粒剂、溶液、悬浮液等。要根据特定的用途选择组合物形式，可用已知的方法制备该组合物，如用溶剂和或固体稀释剂来稀释或溶解活性物质，也可以添加表面活性剂。下列化合物可以作为固体稀释剂或载体：二氧化硅、高岭土、膨润土、滑石、硅藻土、石灰岩、碳酸钙、氧化镁、石膏、粘土、合成的硅酸盐、活性白土、海泡石，当然除了水以外，还有几种溶剂可以作为液体稀释剂，如芳香族溶剂（苯、二甲苯或烷基苯的混合物），氯代芳香族溶剂（氯苯），煤油（石油馏分），醇类（甲醇、丙醇、丁醇），胺类、酰胺类（二甲基甲酰胺），酮类（环己酮、苯乙酮、异佛尔酮、乙基-戊基-酮），酯类（乙酸异丁酯）……，表面活性剂可以使用：烷基硫酸/烷基磺酸、钠盐、钙盐、或三乙醇胺盐，烷基-芳基-磺酸盐、聚乙氧基化烷基酚、用环氧乙烷缩合的脂肪醇、脂肪酸聚氧乙烯酯、聚氧乙烯化山梨糖醇酯、聚氧乙烯化脂肪，木素磺酸盐。因特殊的用途，组合物也可以含有特殊的添加剂，例如：作为添加剂而用的粘合剂有阿拉伯胶、聚乙烯醇、聚乙烯基吡咯烷酮。

如果需要，组合物中也可添加与本发明产物兼容的其他活性物质，例如：杀真菌剂、植物药剂、植物生长调节剂、除草剂、杀虫剂、肥料。

上面提到的组合物中的活性物质的浓度可以根据使用的活性化合

物、植物的栽培方法、病原体、环境情况以及所使用的制剂形式的不同在较大的范围内变动，活性物质的浓度范围一般在0·1%到95%之间，最好在0·5%到90%（重量）范围内。

现以下述例子说明本发明。

例 1

制备 1 - (1, 2, 4 - 三唑基) - 2 - 羟基 - 2 - (2, 4 - 二氯苯基) - 4 - (1, 1, 2, 2 - 四氟乙氧基) 丁烷 (化合物 2)。

在 -10°C，在氮气氛下，将 1·9 克 1 - (1, 2, 4 - 三唑基) - 2 - (2, 4 - 二氯苯基) - 2, 4 - 二羟基丁烷溶解于 10 毫升无水 THF、20 毫升无水 DMSO、20 毫升无水叔丁醇中，再加入 0·2 克叔丁醇钾。

容器装置内产生真空后，往容器中引入四氟乙烯，并维持整个容器内充满这种气体，室温下过夜。

然后将反应混合物倒入水中，用乙酸乙酯萃取。

萃取液经用水洗涤，无水硫酸钠干燥，蒸发，得到的粗品用硅胶层析分离，洗脱剂为 1: 1 的正己烷 - 乙酸乙酯溶液。

分离得到 0·8 克发白的固体，熔点为 70 - 71°C，基于下列光谱数据说明上述化合物与标题指出的结构一致。

I.R. (ν , cm^{-1}) 3150, 1590, 1520, 1280, 1200, 1120,

N.M.R. ^1H (90 MHz) TMS in CDCl_3 , δ :

2.10-2.45 (m, 1H); 2.55-2.95 (m, 1H); 3.80-4.30 (m, 2H);

4.55 (d, 1H); 5.20 (d, 1H); 5.20 (s, 1H); 5.60 (tt, 1H);

7.30 (dd, 1H); 7.40 (m, 1H); 7.75 (d, 1H); 7.90 (s, 1H);

8.10 (s, 1H).

例2

制备1-(1, 2, 4-三唑基)-2-羟基-2-(2, 4-二氯苯基)-3-(1, 1, 2, 2-四氟乙氧基)-丙烷(化合物1)

此化合物的制备方法类似于例1所述的过程, 起始物是1-(1, 2, 4-三唑基)-2-(2, 4-二氯苯基)-2, 3-二羟基-丙烷。

下列光谱数据说明该化合物的性质。

NMR ^1H (60 MHz) TMS in CDCl_3 δ :

4.10 (s.broad, 2H); 4.85 (s. broad, 2H) 5.10 (s, 1H); 5.55

(tt, 1H); 7.35-7.70 (m, 3H); 7.90 (s, 1H); 8.10 (s, 1H).

例3

防治黄瓜粉孢〔单丝壳 (Schlech) Salmon〕的杀真菌活性测定

预防活性:

使黄瓜植株 (C. v. Marketer) 生长在盆内的特定环境中, 将待测产品溶解于含有20%丙酮(体积/体积)的水-丙酮溶液中, 并喷洒于上述黄瓜植株的下部叶面上, 然后使该植株维持在特定环境下一天, 再在植株或上部叶面上喷洒悬浮有单丝壳的分生孢子(200,000分生孢子/毫升)的水悬液, 然后, 再把植株放回特定的环境中。

在真菌培育期(8天)末, 按照用一个数值范围100(=健康植株)到0(=完全受感染的植株)确定的指标对植株的感染程度进行评价。

医治特性：

生长在盆内的特定环境中的黄瓜植株 (CV. Marketer)，在其上部的叶面上喷洒含有悬浮的单丝壳的分生孢子 (200,000 分生孢子/毫升) 的水悬液，24 小时后，用含有 20% 丙酮 (体积/体积) 的水-丙酮溶剂溶解待测产品，并将其喷洒在受感染的植株的两边叶面上进行处理。

维持植株在一个合适的特定环境下直到真菌培育期 (8 天) 末，按照用一个数值范围 100 (= 健康植株) 到 0 (= 完全受感染的植株) 确定的指标对植株的感染程度进行评价。

结果记录于表 2 中。

例 4

防治小麦粉孢 (禾白粉菌) 的杀真菌活性的测定。

预防活性：

将待测产品溶解在含有 20% 丙酮 (体积/体积) 的水-丙酮溶液中，并将其喷洒在生长于室内特定环境中的小麦 (CV. Irnerio) 的两边叶面上。

植株在温度为 20℃、相对湿度为 70% 的特定环境下放置一天后，用含有悬浮的禾白粉菌 (200,000 分生孢子/毫升) 的水悬液喷洒于叶子的正反面，在 20℃ 及湿气饱和的环境下放置 24 小时后，把植株放置在适宜的特定环境中培育真菌。

在培育期 (12 天) 末，按照用一个数值范围 100 (= 健康植株) 到 0 (= 完全受感染的植株) 确定的指标对植株的感染程度进行评价。

医治活性：

将含有悬浮的禾白粉菌（200,000 分生孢子/毫升）的水悬液喷洒在生长于盆内特定环境中的小麦（Cv. Irnerio）的叶子的正反面上，在湿气饱和及21℃的特定环境下放置24小时后，将待测产品溶解在含有20%丙酮（体积/体积）的水-丙酮溶液中，并将其喷洒在叶子的正反面。

在培育期（12天）末，马上按照用一个数值范围100（=健康植株）到0（=完全受感染的植株）确定的指标对植株的感染程度进行评价。

结果记录在表2中。

例5

防治小麦条锈病（小麦秆锈菌）的杀真菌活性的测定。

预防活性：

将待测产品溶解在含有20%丙酮（体积/体积）的水-丙酮溶液中，并将其喷洒在生长于盆内特定环境中的小麦（Cv. Irnerio）的叶子两面上，在23℃，相对湿度70%的环境下放置一天后，将滑石粉和小麦秆锈病菌孢子的混合物（100毫克孢子/5毫克滑石粉）喷洒在植株的叶子的正反面。

在21℃和饱和湿气环境下放置48小时后，植株放置在适宜的特定环境中培育真菌。

在培育期（14天）末，立即按照用一个数值范围100（=健康植株）到0（=完全受感染的植株）确定的指标对植株的感染程度进行评价。

医治活性：

将滑石粉和小麦秆锈病菌孢子的混合物（100毫克孢子/5毫

克滑石粉)喷洒在生长于盆内特定环境中的(CV. Irnerio)小麦的叶子的正反面上,上述植株在21℃及湿气饱和的环境下放置48小时后,将待测产品溶解在含有20%丙酮(体积/体积)的水-丙酮溶液中,并将其喷洒在叶子的正反面。

在潜伏期(14天)末,马上按照用一个数值范围100(=健康植株)到0(=完全受感染的植株)确定的指标对植株的感染程度进行评价。

结果记录在表2中。

例6

防治苹果树*Tiechiolasura*(苹果黑星菌)的杀真菌活性的测定。

预防活性:

将待测产品溶解在含有20%丙酮(体积/体积)的水-丙酮溶液中,并将其喷洒在生长于盆内特定环境中的苹果树(CV. Starking)的叶子的正反面上,在20℃和相对湿度79%的特定环境下放置1天后,在上述植株上均匀地喷洒含有悬浮的苹果黑星菌的分生孢子(200,000分生孢子/毫升)的水悬液,在21℃、湿气饱和的特定环境下放置2天后,将植株置于适合于真菌培育的特定环境中。

在培育期(14天)末,立即按照用一个数值范围100(=健康植株)到0(=完全受感染的植株)确定的指标对植株的感染程度进行评价。

医治活性:

对于生长在置于暖房子中的盆内的苹果树(CV. Starking),

将悬浮有苹果黑星菌的分生孢子（200,000 分生孢子/毫升）的水悬液均匀地喷洒在上述苹果树的叶子的正反面上。在湿气饱和的特定环境中放置2天后，将待测产品溶解在含有20%丙酮（体积/体积）的水—丙酮溶液中，并将此溶液喷洒在叶子的正反面，在培育期（14天）末，立即按照用一个数值范围100（=健康植株）到0（=完全受感染的植株）确定的指标对植株的感染程度进行评价。

结果记录于表2中。

表 2

化合物 号	剂量 克/升	单丝壳/黄瓜		禾白粉菌/小麦		小麦杆锈菌 /小麦		苹果黑星菌 /苹果树	
		预防活性	医治活性	预防活性	医治活性	预防活性	医治活性	预防活性	医治活性
1	0.5	100	100	100	100	100	100	100	100
	0.25	100	100	100	100	100	100	100	100
	0.125	100	100	100	100	100	100	100	100
2	0.5	100	100	100	100	100	100	100	100
	0.25	100	100	100	100	100	100	100	100
	0.125	100	100	100	100	100	100	100	100