



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102471286 A

(43) 申请公布日 2012.05.23

(21) 申请号 201080030661.9

(22) 申请日 2010.06.25

(30) 优先权数据

09164928.5 2009.07.08 EP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2012.01.06

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2010/003908 2010.06.25

(87) PCT申请的公布数据

W02011/003527 DE 2011.01.13

(71) 申请人 拜耳作物科学公司

地址 德国蒙海姆

(72) 发明人 卡尔·弗里德里希·李西恩

克劳斯·孔兹

耶格·尼可·格罗伊尔

亨德里克·赫姆基 戈尔卡·勃里斯

于耳根·本廷 皮特·达赫曼

伊索德·豪斯-哈恩 延斯·海尼曼

克里斯丁娜·保利茨

德克·施穆茨勒

乌利克·沃申道夫-纽曼 土屋知己

克里斯多夫·安德里亚斯·布劳恩

露丝·麦斯纳 托马斯·克诺布洛赫

(74) 专利代理机构 北京路浩知识产权代理有限公司 11002

代理人 谢顺星

(51) Int. Cl.

C07D 239/26 (2006.01)

C07D 213/30 (2006.01)

C07D 213/34 (2006.01)

C07D 249/08 (2006.01)

A01N 43/40 (2006.01)

A01N 43/54 (2006.01)

A01N 43/653 (2006.01)

权利要求书 4 页 说明书 43 页

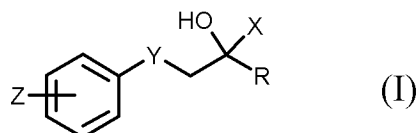
(54) 发明名称

苯基(氧基/硫基)烷醇衍生物

(57) 摘要

本发明涉及新型苯基(氧基/硫基)烷醇衍生物、制备所述化合物的方法、含有所述化合物的制剂及其作为生物活性化合物的应用,特别是在作物保护中和在材料保护中用于控制有害微生物以及作为植物生长调节剂。

1. 式 (I) 的苯基 (氧基 / 硫基) 烷醇衍生物及其农用化学活性盐,



其中

X 表示 5- 嘧啶基、1H-1,2,4- 三唑 -1- 基甲基、3- 吡啶基、1H-1,3- 咪唑 -1- 基甲基或 2,4- 二氢 -3H-1,2,4- 三唑 -3- 亚硫酰 -1- 基甲基,

Y 表示 O、S、SO、SO₂ 或 CH₂,

Z 表示溴或碘,

R 表示叔丁基、异丙基、1- 卤代环丙基、1-(C₁-C₄- 烷基) 环丙基、1-(C₁-C₄- 烷氧基) 环丙基或 1-(C₁-C₄- 烷硫基) 环丙基,

下述化合物除外:

1-(4- 溴苯氧基)-3,3- 二甲基 -2-(吡啶 -3- 基) 丁 -2- 醇

1-(4- 溴苯硫基)-3,3- 二甲基 -2-(吡啶 -3- 基) 丁 -2- 醇

1-(4- 溴苯硫基)-3- 甲基 -2-(吡啶 -3- 基) 丁 -2- 醇

2-(4- 溴苯氧基)-1-(1- 氯环丙基)-1-(吡啶 -3- 基) 乙醇

1-(4- 溴苯氧基)-3,3- 二甲基 -2-(1H-1,2,4- 三唑 -1- 基甲基) 丁 -2- 醇

1-(4- 溴苯基)-4,4- 二甲基 -3-(1H-1,2,4- 三唑 -1- 基甲基) 戊 -3- 醇

4-(4- 溴苯基)-2-(1- 甲基环丙基)-1-(1H-1,2,4- 三唑 -1- 基) 丁 -2- 醇

4-(4- 溴苯基)-2-(1- 氯环丙基)-1-(1H-1,2,4- 三唑 -1- 基) 丁 -2- 醇。

2. 根据权利要求 1 所述的式 (I) 的苯基 (氧基 / 硫基) 烷醇衍生物, 其中

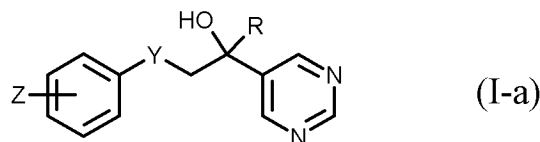
X 表示 5- 嘧啶基、1H-1,2,4- 三唑 -1- 基甲基、3- 吡啶基或 2,4- 二氢 -3H-1,2,4- 三唑 -3- 亚硫酰 -1- 基甲基,

Y 表示 O、S 或 CH₂,

Z 表示位于 4- 位的溴或碘,

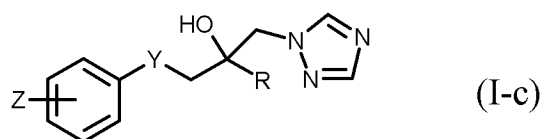
R 表示叔丁基、异丙基、1- 氯环丙基、1- 甲基环丙基、1- 甲氧基环丙基或 1- 甲硫基环丙基。

3. 式 (I-a) 的化合物



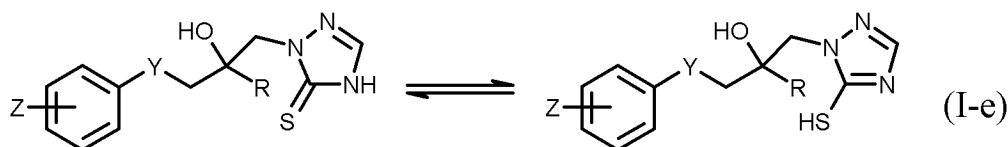
其中 Y、Z 和 R 具有权利要求 1 或 2 中给出的含义。

4. 式 (I-c) 的化合物



其中 Y、Z 和 R 具有权利要求 1 或 2 中给出的含义。

5. 式 (I-e) 的化合物



其中 Y、Z 和 R 具有权利要求 1 或 2 中给出的含义。

6. 用于控制植物病原性有害真菌的方法，其特征在于，将权利要求 1 或 2 所述的式 (I) 的苯基（氧基 / 硫基）烷醇衍生物应用于植物病原性有害真菌和 / 或其生境。

7. 用于控制植物病原性有害真菌的组合物，其特征在于，其包括至少一种权利要求 1 或 2 所述的式 (I) 的苯基（氧基 / 硫基）烷醇衍生物以及延长效用剂和 / 或表面活性剂。

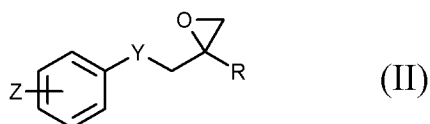
8. 权利要求 1 或 2 所述的式 (I) 的苯基（氧基 / 硫基）烷醇衍生物在控制植物病原性有害真菌中的应用。

9. 制备用于控制植物病原性有害真菌的组合物的方法，其特征在于将权利要求 1 或 2 所述的式 (I) 的苯基（氧基 / 硫基）烷醇衍生物与延长效用剂和 / 或表面活性剂混合。

10. 制备权利要求 1 或 2 所述的式 (I) 的苯基（氧基 / 硫基）烷醇衍生物的方法，其特征在于

(A) 如果 X^1 表示 1-H-1,2,4-三唑 -1-基甲基或 1H-1,3-咪唑 -1-基甲基，

在稀释剂的存在下，将式 (II) 的环氧乙烷衍生物与式 (III) 的 1,2,4-三唑或 1,3-咪唑反应，



其中 Y、Z 和 R 具有权利要求 1 中给出的含义，



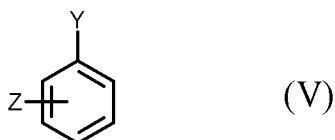
其中 A 表示 CH 或 N；或者

(B) 如果 X^2 表示 1H-1,2,4-三唑 -1-基甲基、1H-1,3-咪唑 -1-基甲基、5-嘧啶基或 3-吡啶基，

在稀释剂的存在下，将式 (IV) 的环氧乙烷衍生物与式 (V) 的（硫代）苯酚反应，



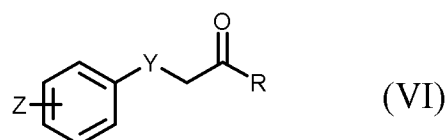
其中 R 具有权利要求 1 中给出的含义，



其中 Y 和 Z 具有权利要求 1 中给出的含义；或者

(C) 如果 X^3 表示 5-嘧啶基或 3-吡啶基，

在稀释剂的存在下和在有机碱金属化合物的存在下，将式 (VI) 的苯基（氧基 / 硫基）酮与式 (VII) 的卤化物反应，



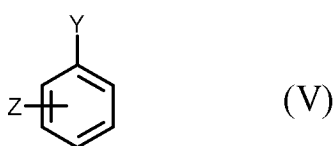
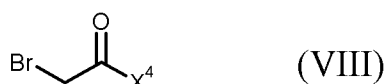
其中 Y、Z 和 R 具有权利要求 1 中给出的含义，



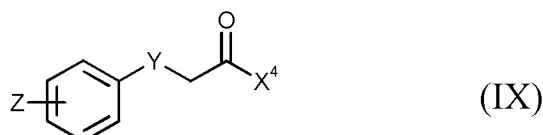
其中 Hal 表示卤素；或者

(D) 如果 X^4 表示 5- 嘧啶基或 3- 吡啶基，

在第一步中，在稀释剂的存在下，将式 (VIII) 的溴化物与式 (V) 的（硫代）苯酚反应，在第二步中，用这种方式得到式 (IX) 的苯基（氧基 / 硫基）酮，在稀释剂和有机碱金属化合物的存在下，与式 (X) 的有机金属化合物反应



其中 Y 和 Z 具有权利要求 1 中给出的含义，

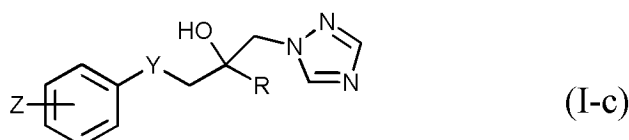


其中 Y 和 Z 具有权利要求 1 中给出的含义，



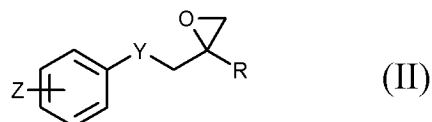
其中 R 具有权利要求 1 中给出的含义，M 表示金属；或者

(E) 将式 (I-c) 的苯基（氧基 / 硫基）烷醇衍生物与硫反应，



其中 Y、Z 和 R 具有上述给出的含义。

11. 式 (II) 的环氧乙烷衍生物



其中 Y、Z 和 R 具有权利要求 1 中给出的含义，化合物 2-[2-(4- 溴苯基) 乙基]-2-(1- 甲基环丙基) 环氧乙烷除外。

12. 式 (IV-a) 的环氧乙烷衍生物

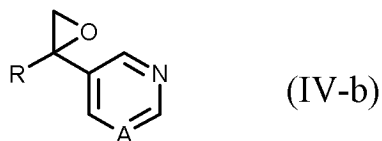


其中

R^a 表示异丙基、1- 卤代环丙基、1-(C_1 - C_4 - 烷基) 环丙基、1-(C_1 - C_4 - 烷氧基) 环丙基或 1-(C_1 - C_4 - 烷硫基) 环丙基，

A 表示 CH 或 N。

13. 式 (IV-b) 的环氧乙烷衍生物



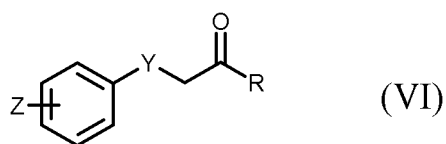
其中

R 具有权利要求 1 中给出的含义, 和

A 表示 CH 或 N,

其中如果 A 表示 CH, R 不表示叔丁基。

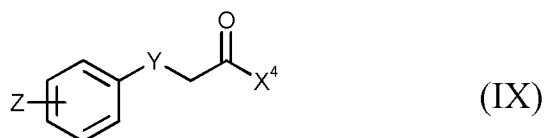
14. 式 (VI) 的苯基 (氧基 / 硫基) 酮



其中 Y、Z 和 R 具有权利要求 1 中给出的含义,

其中如果 Z 为溴, Y 不为 O 或 CH₂。

15. 式 (IX) 的苯基 (氧基 / 硫基) 酮



其中 X⁴ 表示 5- 嘧啶基或 3- 吡啶基, Y 和 Z 具有权利要求 1 中给出的含义,

其中如果 X⁴ 为 3- 吡啶基, Z 不为溴。

苯基（氧基 / 硫基）烷醇衍生物

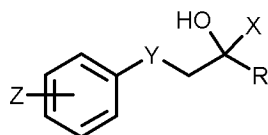
[0001] 本发明涉及新型苯基（氧基 / 硫基）烷醇衍生物、制备这些化合物的方法、包括这些化合物的组合物及其作为生物活性化合物的应用，特别是在作物保护中和在材料保护中用于控制有害微生物以及作为植物生长调节剂。

[0002] 已知某些苯基（氧基 / 硫基）烷醇衍生物可以在作物保护中用作杀真菌剂和 / 或生长调节剂（参见 DE-A 39 05 317、JP-A 58-124772、EP-A 0 298 332、EP-A 0 028 755、EP-A 0 061 835、EP-A 0 040 345、EP-A 0 001 399、EP-A 0 793 657 和 EP-A 0 594 963）。

[0003] 由于对现代的活性化合物例如杀真菌剂在生态上和经济上的要求不断增加，例如关于活性谱、毒性、选择性、应用率、形成的残留物和有利的制备方法方面、以及还有其它的问题，例如具有抗性，因此至少在某些领域需要不断开发比已知的杀真菌剂更具优势的新型杀真菌剂。

[0004] 因此本发明提供新型的式 (I) 的苯基（氧基 / 硫基）烷醇衍生物及其农用化学活性盐，

[0005]



(I)

[0006] 其中

[0007] X 表示 5- 嘧啶基、1H-1,2,4- 三唑 -1- 基甲基、3- 吡啶基、1H-1,3- 咪唑 -1- 基甲基或 2,4- 二氢 -3H-1,2,4- 三唑 -3- 亚硫酰 -1- 基甲基，

[0008] Y 表示 O、S、SO、SO₂ 或 CH₂，

[0009] Z 表示溴或碘，

[0010] R 表示叔丁基、异丙基、1- 卤代环丙基、1-(C₁-C₄- 烷基) 环丙基、1-(C₁-C₄- 烷氧基) 环丙基或 1-(C₁-C₄- 烷硫基) 环丙基，

[0011] 下述化合物除外：

[0012] 1-(4- 溴苯氧基)-3,3- 二甲基 -2-(吡啶 -3- 基) 丁 -2- 醇

[0013] 1-(4- 溴苯硫基)-3,3- 二甲基 -2-(吡啶 -3- 基) 丁 -2- 醇

[0014] 1-(4- 溴苯硫基)-3- 甲基 -2-(吡啶 -3- 基) 丁 -2- 醇

[0015] 2-(4- 溴苯氧基)-1-(1- 氯环丙基)-1-(吡啶 -3- 基) 乙醇

[0016] 1-(4- 溴苯氧基)-3,3- 二甲基 -2-(1H-1,2,4- 三唑 -1- 基甲基) 丁 -2- 醇

[0017] 1-(4- 溴苯基)-4,4- 二甲基 -3-(1H-1,2,4- 三唑 -1- 基甲基) 戊 -3- 醇

[0018] 4-(4- 溴苯基)-2-(1- 甲基环丙基)-1-(1H-1,2,4- 三唑 -1- 基) 丁 -2- 醇

[0019] 4-(4- 溴苯基)-2-(1- 氯环丙基)-1-(1H-1,2,4- 三唑 -1- 基) 丁 -2- 醇。

[0020] 用该方式获得的盐也具有杀真菌的和 / 或植物生长调节特性。

[0021] 式 (I) 提供了本发明所用的苯基（氧基 / 硫基）烷醇衍生物的一般定义。上下文所示的该式中优选的基团的定义如下。这些定义适用于式 (I) 的终产品以及同样适用于所

有中间体（见“方法和中间体的说明”项下）。

[0022] X 优选地表示 5- 嘧啶基、1H-1,2,4- 三唑 -1- 基甲基、3- 吡啶基或 2,4- 二氢 -3H-1,2,4- 三唑 -3- 亚硫酰 -1- 基甲基。

[0023] X 特别优选地表示 5- 嘧啶基。

[0024] X 也特别优选地表示 1H-1,2,4- 三唑 -1- 基甲基。

[0025] X 也特别优选地表示 2,4- 二氢 -3H-1,2,4- 三唑 -3- 亚硫酰 -1- 基甲基。

[0026] X 非常特别优选地表示 5- 嘧啶基。

[0027] X 也非常特别优选地表示 1H-1,2,4- 三唑 -1- 基甲基。

[0028] Y 优选地表示 O、S 或 CH₂。

[0029] Y 特别优选地表示 O 或 CH₂。

[0030] Y 非常特别优选地表示 O。

[0031] Z 优选地表示溴。

[0032] Z 也优选地表示碘。

[0033] Z 特别优选地表示位于 4- 位的溴。

[0034] Z 也特别优选地表示位于 3- 位的溴。

[0035] Z 也特别优选地表示位于 2- 位的溴。

[0036] Z 也特别优选地表示位于 4- 位的碘。

[0037] Z 也特别优选地表示位于 3- 位的碘。

[0038] Z 也特别优选地表示位于 2- 位的碘。

[0039] R 优选地表示叔丁基、异丙基、1- 氯环丙基、1- 氟环丙基、1- 甲基 - 环丙基、1- 甲氧基环丙基或 1- 甲硫基环丙基。

[0040] R 特别优选地表示叔丁基、异丙基、1- 氯环丙基、1- 氟环丙基或 1- 甲基环丙基。

[0041] R 非常特别优选地表示叔丁基。

[0042] R 也非常特别优选地表示异丙基。

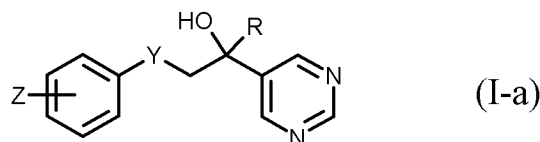
[0043] R 也非常特别优选地表示 1- 氯环丙基。

[0044] R 也非常特别优选地表示 1- 氟环丙基。

[0045] R 也非常特别优选地表示 1- 甲基环丙基。

[0046] 本发明进一步的实施方案涉及式 (I-a) 的化合物

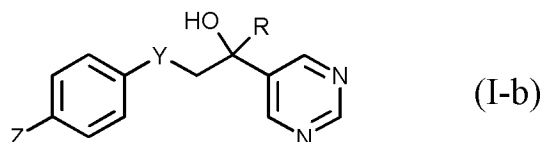
[0047]



[0048] 其中 Y、Z 和 R 具有上述给出的含义。

[0049] 本发明进一步的实施方案涉及式 (I-b) 的化合物

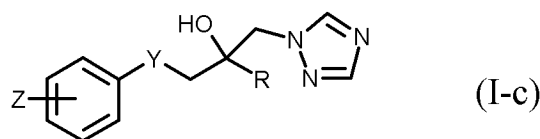
[0050]



[0051] 其中 Y、Z 和 R 具有上述给出的含义。

[0052] 本发明进一步的实施方案涉及式 (I-c) 的化合物

[0053]

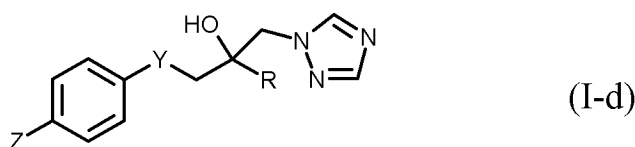


[0054] 其中 Y、Z 和 R 具有上述给出的含义。

[0055] 在该式 (I-c) 中, Z 优选地表示碘。

[0056] 本发明进一步的实施方案涉及式 (I-d) 的化合物

[0057]

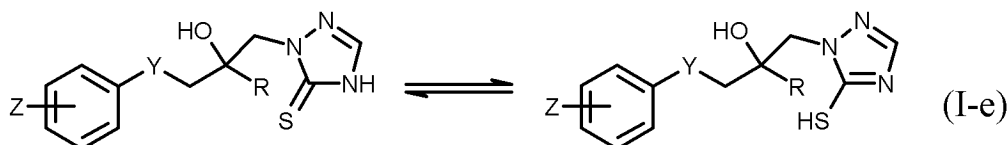


[0058] 其中 Y、Z 和 R 具有上述给出的含义。

[0059] 在该式 (I-d) 中, Z 优选地表示碘。

[0060] 本发明进一步的实施方案涉及式 (I-e) 的化合物

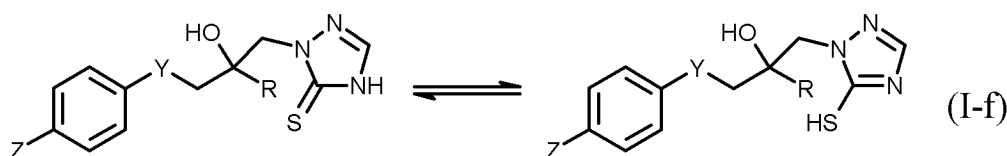
[0061]



[0062] 其中 Y、Z 和 R 具有上述给出的含义。

[0063] 本发明进一步的实施方案涉及式 (I-f) 的化合物

[0064]



[0065] 其中 Y、Z 和 R 具有上述给出的含义。

[0066] 本发明进一步的实施方案为式 (I) 的化合物, 其中 Z 表示溴和 R 表示叔丁基。

[0067] 本发明进一步的实施方案为式 (I) 的化合物, 其中 Z 表示溴和 R 表示异丙基。

[0068] 本发明进一步的实施方案为式 (I) 的化合物, 其中 Z 表示溴和 R 表示 1-氯环丙基。

[0069] 本发明进一步的实施方案为式 (I) 的化合物, 其中 Z 表示溴和 R 表示 1-氟环丙基。

[0070] 本发明进一步的实施方案为式 (I) 的化合物, 其中 Z 表示溴和 R 表示 1-甲基环丙基。

[0071] 本发明进一步的实施方案为式 (I) 的化合物, 其中 Z 表示碘和 R 表示叔丁基。

[0072] 本发明进一步的实施方案为式 (I) 的化合物, 其中 Z 表示碘和 R 表示异丙基。

[0073] 本发明进一步的实施方案为式 (I) 的化合物, 其中 Z 表示碘和 R 表示 1-氯环丙基。

[0074] 本发明进一步的实施方案为式 (I) 的化合物, 其中 Z 表示碘和 R 表示 1-氟环丙基。

[0075] 本发明进一步的实施方案为式 (I) 的化合物, 其中 Z 表示碘和 R 表示 1-甲基环丙基。

[0076] 本发明进一步的实施方案为式 (I) 的化合物,其中 Z 表示溴、R 表示叔丁基、X 表示 5- 嘧啶基。

[0077] 本发明进一步的实施方案为式 (I) 的化合物,其中 Z 表示溴、R 表示叔丁基、X 表示 1H-1,2,4- 三唑 -1- 基甲基。

[0078] 本发明进一步的实施方案为式 (I) 的化合物,其中 Z 表示溴、R 表示叔丁基、X 表示 3- 吡啶基。

[0079] 本发明进一步的实施方案为式 (I) 的化合物,其中 Z 表示溴、R 表示叔丁基、X 表示 2,4- 二氢 -3H-1,2,4- 三唑 -3- 亚硫酰 -1- 基甲基。

[0080] 本发明进一步的实施方案为式 (I) 的化合物,其中 Z 表示溴、R 表示异丙基、X 表示 5- 嘧啶基。

[0081] 本发明进一步的实施方案为式 (I) 的化合物,其中 Z 表示溴、R 表示异丙基、X 表示 1H-1,2,4- 三唑 -1- 基甲基。

[0082] 本发明进一步的实施方案为式 (I) 的化合物,其中 Z 表示溴、R 表示异丙基、X 表示 3- 吡啶基。

[0083] 本发明进一步的实施方案为式 (I) 的化合物,其中 Z 表示溴、R 表示异丙基、X 表示 2,4- 二氢 -3H-1,2,4- 三唑 -3- 亚硫酰 -1- 基甲基。

[0084] 本发明进一步的实施方案为式 (I) 的化合物,其中 Z 表示溴、R 表示 1- 氯环丙基、X 表示 5- 嘧啶基。

[0085] 本发明进一步的实施方案为式 (I) 的化合物,其中 Z 表示溴、R 表示 1- 氯环丙基、X 表示 1H-1,2,4- 三唑 -1- 基甲基。

[0086] 本发明进一步的实施方案为式 (I) 的化合物,其中 Z 表示溴、R 表示 1- 氯环丙基、X 表示 3- 吡啶基。

[0087] 本发明进一步的实施方案为式 (I) 的化合物,其中 Z 表示溴、R 表示 1- 氯环丙基、X 表示 2,4- 二氢 -3H-1,2,4- 三唑 -3- 亚硫酰 -1- 基甲基。

[0088] 本发明进一步的实施方案为式 (I) 的化合物,其中 Z 表示溴、R 表示 1- 氟环丙基、X 表示 5- 嘧啶基。

[0089] 本发明进一步的实施方案为式 (I) 的化合物,其中 Z 表示溴、R 表示 1- 氟环丙基、X 表示 1H-1,2,4- 三唑 -1- 基甲基。

[0090] 本发明进一步的实施方案为式 (I) 的化合物,其中 Z 表示溴、R 表示 1- 氟环丙基、X 表示 3- 吡啶基。

[0091] 本发明进一步的实施方案为式 (I) 的化合物,其中 Z 表示溴、R 表示 1- 氟环丙基、X 表示 2,4- 二氢 -3H-1,2,4- 三唑 -3- 亚硫酰 -1- 基甲基。

[0092] 本发明进一步的实施方案为式 (I) 的化合物,其中 Z 表示碘、R 表示叔丁基、X 表示 5- 嘧啶基。

[0093] 本发明进一步的实施方案为式 (I) 的化合物,其中 Z 表示碘、R 表示叔丁基、X 表示 1H-1,2,4- 三唑 -1- 基甲基。

[0094] 本发明进一步的实施方案为式 (I) 的化合物,其中 Z 表示碘、R 表示叔丁基、X 表示 3- 吡啶基。

[0095] 本发明进一步的实施方案为式 (I) 的化合物,其中 Z 表示碘、R 表示叔丁基、X 表示

2,4-二氢-3H-1,2,4-三唑-3-亚硫酰-1-基甲基。

[0096] 本发明进一步的实施方案为式 (I) 的化合物,其中 Z 表示碘、R 表示异丙基、X 表示 5-嘧啶基。

[0097] 本发明进一步的实施方案为式 (I) 的化合物,其中 Z 表示碘、R 表示异丙基、X 表示 1H-1,2,4-三唑-1-基甲基。

[0098] 本发明进一步的实施方案为式 (I) 的化合物,其中 Z 表示碘、R 表示异丙基、X 表示 3-吡啶基。

[0099] 本发明进一步的实施方案为式 (I) 的化合物,其中 Z 表示碘、R 表示异丙基、X 表示 2,4-二氢-3H-1,2,4-三唑-3-亚硫酰-1-基甲基。

[0100] 本发明进一步的实施方案为式 (I) 的化合物,其中 Z 表示碘、R 表示 1-氯环丙基、X 表示 5-嘧啶基。

[0101] 本发明进一步的实施方案为式 (I) 的化合物,其中 Z 表示碘、R 表示 1-氯环丙基、X 表示 1H-1,2,4-三唑-1-基甲基。

[0102] 本发明进一步的实施方案为式 (I) 的化合物,其中 Z 表示碘、R 表示 1-氯环丙基、X 表示 3-吡啶基。

[0103] 本发明进一步的实施方案为式 (I) 的化合物,其中 Z 表示碘、R 表示 1-氯环丙基、X 表示 2,4-二氢-3H-1,2,4-三唑-3-亚硫酰-1-基甲基。

[0104] 本发明进一步的实施方案为式 (I) 的化合物,其中 Z 表示碘、R 表示 1-氟环丙基、X 表示 5-嘧啶基。

[0105] 本发明进一步的实施方案为式 (I) 的化合物,其中 Z 表示碘、R 表示 1-氟环丙基、X 表示 1H-1,2,4-三唑-1-基甲基。

[0106] 本发明进一步的实施方案为式 (I) 的化合物,其中 Z 表示碘、R 表示 1-氟环丙基、X 表示 3-吡啶基。

[0107] 本发明进一步的实施方案为式 (I) 的化合物,其中 Z 表示碘、R 表示 1-氟环丙基、X 表示 2,4-二氢-3H-1,2,4-三唑-3-亚硫酰-1-基甲基。

[0108] 本发明进一步的实施方案为式 (I) 的化合物,其中 Z 表示溴、R 表示 1-甲基环丙基、X 表示 5-嘧啶基。

[0109] 本发明进一步的实施方案为式 (I) 的化合物,其中 Z 表示溴、R 表示 1-甲基环丙基、X 表示 1H-1,2,4-三唑-1-基甲基。

[0110] 本发明进一步的实施方案为式 (I) 的化合物,其中 Z 表示溴、R 表示 1-甲基环丙基、X 表示 3-吡啶基。

[0111] 本发明进一步的实施方案为式 (I) 的化合物,其中 Z 表示溴、R 表示 1-甲基环丙基、X 表示 2,4-二氢-3H-1,2,4-三唑-3-亚硫酰-1-基甲基。

[0112] 然而,以上概述的或优选的范围内表述的基团定义和说明也可根据需要进行另一个结合,也就是说,在各自的范围和优选的范围之间结合。它们既可以适用于终产物,也可以相应地适用于前体和中间体。此外,不见得适用于个别的定义。

[0113] 优选式 (I) 的化合物,其中所有基团均具有上述优选的含义。

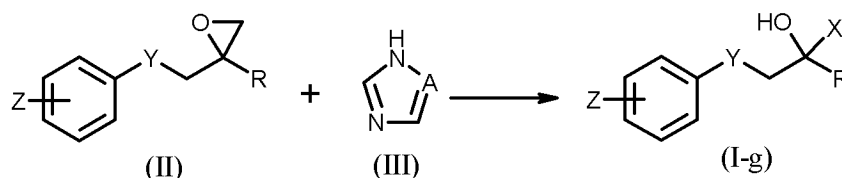
[0114] 特别优选式 (I) 的化合物,其中所有基团均具有上述特别优选的含义。

[0115] 方法和中间体的说明

[0116] 式(I)的苯基(氧基/硫基)烷醇衍生物可以通过各种途径制备。最初,可行的方法图示如下。除非另有说明、基团具有上述给出的含义。

[0117]

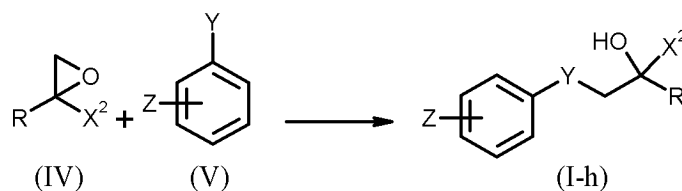
反应路线 1: 方法 A-式(I-g)的苯基(氧基/硫基)烷醇衍生物的制备
($X^1 = 1H-1,2,4-三唑-1-基甲基、1H-1,3-咪唑-1-基甲基$)



A 表示 CH 或 N。

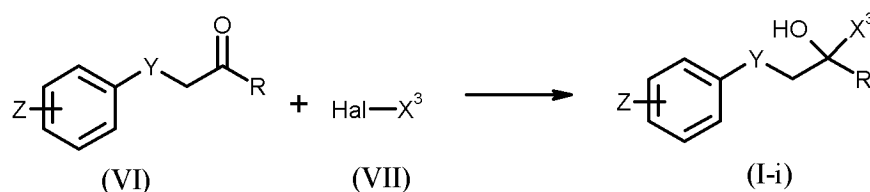
[0118]

反应路线 2: 方法 B-式(I-h)的苯基(氧基/硫基)烷醇衍生物的制备
($X^2 = 1H-1,2,4-三唑-1-基甲基、1H-1,3-咪唑-1-基甲基、5-嘧啶基或 3-吡啶基$)



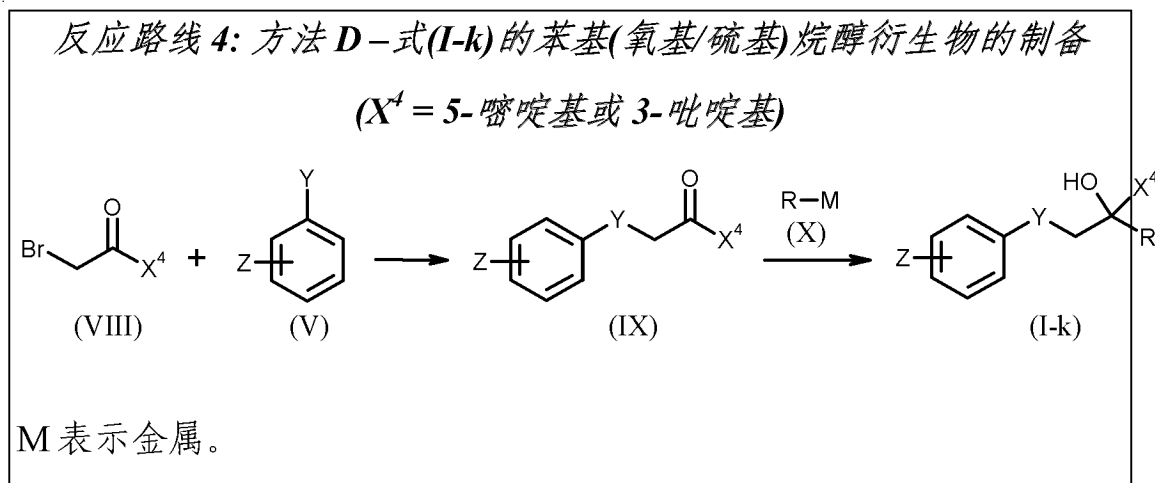
[0119]

反应路线 3: 方法 C-式(I-i)的苯基(氧基/硫基)烷醇衍生物的制备
($X^3 = 5-嘧啶基或 3-吡啶基$)

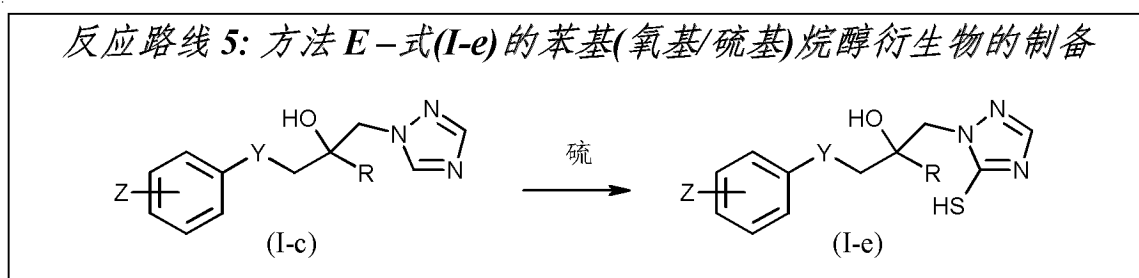


Hal 表示卤素。

[0120]



[0121]



[0122] 上下文所示的化学式和反应路线中优选的基团的定义已经在上文中给出。这些定义不仅适用于式 (I) 的终产品, 还同样适用于所有中间体。

[0123] 方法 A

[0124] 根据本发明, 进行方法 A 所需的作为起始原料的式 (II) 环氧乙烷衍生物为新化合物, 化合物 2-[2-(4-溴苯基)乙基]-2-(1-甲基环丙基)环氧乙烷除外。它们可以通过已知的方法由式 (VI) 的苯基氧基(硫基)酮制备(参见 EP-A 0 040 345)。

[0125] 式 (III) 的 1,2,4-三唑和 1,3-咪唑为已知的。

[0126] 本发明的方法 A 可在稀释剂的存在下以及, 如合适, 在碱的存在下进行。如合适, 然后向得到的式 (I-g) 的化合物加入酸或金属盐(见下文)。

[0127] 用于本发明反应的适当的稀释剂为所有惰性有机溶剂。这些优选地包括醇类, 例如乙醇和甲氧基乙醇; 酮类, 例如 2-丁酮; 腈类, 例如乙腈; 酯类, 例如醋酸乙酯; 醚类, 例如二噁烷; 芳香烃, 例如苯和甲苯; 或酰胺类, 例如二甲基甲酰胺。

[0128] 本发明反应的适当的碱为常规使用的全部有机和无机碱。这些优选地包括碱金属碳酸盐, 例如碳酸钠或碳酸钾; 碱金属氢氧化物, 例如氢氧化钠; 碱金属醇盐, 例如甲醇钠、甲醇钾、乙醇钠、乙醇钾; 碱金属氢化物, 例如氢化钠; 以及低级叔烷胺、环烷胺和芳烷胺, 例如, 特别是三乙胺。

[0129] 当实施本发明的方法时, 反应温度可以在相对较宽的范围内变化。一般地, 实施该方法的温度为 0°C - 200°C , 优选 60°C - 150°C 。

[0130] 如合适, 本发明的反应可以在升高的压力下进行。一般地, 反应在 1-50 巴进行, 优选 1-25 巴。

[0131] 当实施本发明的方法 A 时, 优选地每摩尔通式 (II) 的环氧乙烷使用 1-2mol 式

(III) 的 1,2,4-三唑或 1,3-咪唑, 以及如合适 1-2mol 碱。用一般的常规方法进行终产物的分离。

[0132] 方法 B

[0133] 根据本发明, 实施方法 B 所需的作为起始原料的一些式 (IV) 的环氧乙烷衍生物为新化合物。它们可以通过已知的方法由相应的三唑基酮制备 (参见 DE-A 31 11 238, EP-A 0 157 712)。

[0134] 式 (IV-a) 的环氧乙烷衍生物为新的

[0135]



[0136] 其中

[0137] R^a 表示异丙基、1-卤代环丙基、1-(C_1-C_4 -烷基)环丙基、1-(C_1-C_4 -烷氧基)环丙基或 1-(C_1-C_4 -烷硫基)环丙基,

[0138] A 表示 CH 或 N。

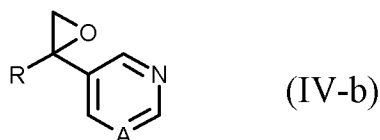
[0139] R^a 优选地表示异丙基、1-氯环丙基、1-甲基环丙基、1-甲氧基环丙基或 1-甲硫基环丙基。

[0140] R^a 特别优选地表示异丙基、1-氯环丙基或 1-甲基环丙基。

[0141] R^a 非常特别优选地表示异丙基。

[0142] 式 (IV-b) 的环氧乙烷衍生物同样为新的

[0143]



[0144] 其中

[0145] R 具有上述给出的含义, 和

[0146] A 表示 CH 或 N,

[0147] 其中如果 A 表示 CH, R 不表示叔丁基。

[0148] R 优选地、特别优选地和非常特别优选地具有上述给出的含义, 其中各种情况下如果 A 表示 CH, R 不表示叔丁基。

[0149] 式 (V) 的 (硫代) 苯酚为已知的。

[0150] 本发明的方法 B 可在稀释剂的存在下, 适当时, 在碱的存在下实施。适当时, 然后向得到的式 (I-h) 的化合物加入酸或金属盐 (见下文)。

[0151] 根据本发明用于反应的适当的稀释剂为所有惰性有机溶剂。这些优选地包括醇类, 例如乙醇和甲氧基乙醇; 酮类, 例如 2-丁酮; 腈类, 例如乙腈; 酯类, 例如乙酸乙酯; 醚类, 例如二噁烷; 芳香烃, 例如苯和甲苯; 或酰胺类, 例如二甲基甲酰胺。

[0152] 本发明反应的适当的碱为常规使用的全部有机和无机碱。这些优选地包括碱金属碳酸盐, 例如碳酸钠或碳酸钾; 碱金属氢氧化物, 例如氢氧化钠; 碱金属醇盐, 例如甲醇钠、甲醇钾、乙醇钠和乙醇钾; 碱金属氢化物, 例如氢化钠; 以及低级叔烷胺、环烷胺和芳烷胺,

例如,特别是三乙胺。特别优选使用氢化钠。

[0153] 当实施本发明的方法时,反应温度可以在相对较宽的范围内变化。一般地,该方法在 0°C -200°C 的温度之间实施,优选地在 60°C -150°C 之间。

[0154] 适当时,本发明的反应可以在升高的压力下进行。一般地,反应在 1-50bar 之间进行,优选地在 1-25bar 之间。

[0155] 当实施本发明的方法 B 时,优选地每摩尔通式 (IV) 的环氧乙烷使用 1-2mol 式 (V) 的(硫代)苯酚,以及适当时使用 1-2mol 碱。在一般的常规方法中进行终产物的分离。

[0156] 方法 C

[0157] 根据本发明,实施方法 C 所需的作为起始原料的式 (VI) 的苯基(氧基/硫基)酮为新化合物,其中如果 Z 表示溴, Y 不表示 O 或 CH₂。它们可以通过已知的方法制备(参见 EP-A 0 040 345, EP-A 0001 399)。

[0158] 式 (VII) 的卤化物为已知的。在式 (VII) 中, Hal 优选地为氯或溴。

[0159] 本发明的方法 C 可在稀释剂的存在下和在有机碱金属化合物的存在下实施。适当时,然后向得到的式 (I-i) 的化合物加入酸或金属盐(见下文)。

[0160] 根据本发明用于反应的优选的稀释剂为惰性有机溶剂。这些优选地包括具有低凝固点的那些溶剂例如特别是醚类,如二乙醚或四氢呋喃。优选使用这两种醚的混合物。

[0161] 根据本发明用于反应的优选的有机碱金属化合物为烷基碱金属,如特别是正丁基锂;然而,也可以使用芳基碱金属,如苯基锂。

[0162] 在本发明的方法中,反应温度可以在一定范围内变化。一般地,该方法在 -150°C 至 -50°C 的温度之间实施,优选地在 -120°C 至 -80°C 之间。

[0163] 本发明的反应优选在惰性气体中进行,如特别是氮气或氩气中。

[0164] 当实施本发明的方法时,以大约等摩尔的量使用式 (VI) 的苯基氧基(硫基)酮和式 (VII) 的卤化物;然而,也可以高于或低于这一比率约 20mol%。有机碱金属化合物的使用量以超过 5-75mol%, 优选地 10-50mol% 为宜。

[0165] 此处,可以最初将有机碱金属化合物与式 (VII) 的卤化物进行反应,然后加入式 (VI) 的酮化合物;然而,也可以最初装料酮化合物和卤化物,然后在低温下(例如 -100°C 至 -130°C)加入有机碱金属化合物。用水、反应最初形成的碱金属醇盐(例如醇锂)通过水解分离式 (I-b) 的化合物。然后采用常规方法进行进一步工序。

[0166] 方法 D

[0167] 式 (VIII) 的溴化物为已知的。式 (V) 的(硫代)苯酚同样为已知的。

[0168] 根据本发明,实施方法 D 时产生的中间体式 (IX) 的苯基(氧基/硫基)酮为新化合物,其中如果 X⁴ 表示 3-吡啶基, Z 不表示溴。它们可以通过已知的方法制备(参见 JP-A 62-084061, WO 01/87878)。

[0169] 式 (X) 的有机金属化合物为已知的,其中式 (X) 中 M 优选地表示锂或镁。

[0170] 本发明的方法 D(步骤 1)可在稀释剂的存在下实施,以及适当时在碱的存在下实施。根据本发明用于反应的适当的稀释剂为所有惰性有机溶剂。这些优选地包括醇类,例如乙醇和甲氧基乙醇;酮类,例如 2-丁酮;腈类,例如乙腈;酯类,例如乙酸乙酯;醚类,例如二噁烷;芳香烃,例如苯和甲苯;或酰胺类,例如二甲基甲酰胺。

[0171] 本发明反应的适当的碱为常规使用的全部有机和无机碱。这些优选地包括碱金属

碳酸盐,例如碳酸钠或碳酸钾;碱金属氢氧化物,例如氢氧化钠;碱金属醇盐,例如甲醇钠、甲醇钾、乙醇钠和乙醇钾;碱金属氢化物,例如氢化钠;以及低级叔烷胺、环烷胺和芳烷胺,例如,特别是三乙胺。

[0172] 当实施本发明的方法时,反应温度可以在相对较宽的范围内变化。一般地,该方法在 0°C -200°C 的温度之间实施,优选地在 20°C -100°C 之间。

[0173] 适当时,本发明的反应可以在升高的压力下进行。一般地,反应在 1-50bar 之间进行,优选地在 1-25bar 之间。

[0174] 当实施本发明的方法 D(步骤 1) 时,优选地每摩尔通式 (VIII) 溴代酮使用 1-2mol 式 (V) 的(硫代)苯酚,以及适当时使用 1-3mol 碱。在一般的常规方法中进行终产物的分离。

[0175] 本发明的方法 D(步骤 2) 可在稀释剂的存在下和在有机碱金属化合物的存在下实施。适当时,然后向得到的式 (I-k) 的化合物加入酸或金属盐(见下文)。

[0176] 根据本发明用于将式 (IX) 化合物转化为式 (I-k) 化合物的优选的稀释剂为惰性有机溶剂。这些包括特别是醚类,如二乙醚或四氢呋喃。用于本发明反应的优选的有机碱金属化合物为烷基碱土金属,如特别是叔丁基镁氯化物;然而,也可以使用烷基碱金属,如叔丁基锂。

[0177] 在本发明的方法中,反应温度可以在一定范围内变化。一般地,该方法在 -100°C 至 +20°C 的温度之间实施,优选地在 -78°C 至 0°C 之间。

[0178] 本发明的反应优选地在惰性气体下进行,如特别是氮气或氩气。

[0179] 当实施本发明的方法时,以大约等摩尔的量使用式 (IX) 的酮和式 (X) 的有机金属化合物;然而,也可以高于或低于这一比率约 20mol%。有机金属化合物的使用量超过 5-75mol%,优选地 10-50mol% 为宜。

[0180] 此处,可先加入式 (IX) 的酮,然后在适当的温度下(例如 0°C)加入式 (X) 的有机金属化合物。用水、反应最初形成的金属醇盐(例如醇化镁)通过水解分离式 (I-k) 的化合物。然后采用常规方法进行进一步工序。

[0181] 方法 E

[0182] 可以通过两种不同的途径将式 (I-c) 的苯基(氧基/硫基)烷醇衍生物转化为式 (I-e) 的苯基(氧基/硫基)烷醇衍生物(参见 EP-A 0 793 657)。

[0183] 式 (I-c) 的苯基(氧基/硫基)烷醇衍生物可以为

[0184] (α) 在稀释剂的存在下顺次与强碱和硫反应,然后适当时在酸的存在下用水进行水解,或

[0185] (β) 在高沸点稀释剂的存在下与硫反应,然后必要时用水处理,以及必要时用酸处理。

[0186] 根据本发明实施方法 E 方法变型(α) 的适当的碱为此类反应常规的全部强碱金属碱。优选使用与四甲基乙二胺(= TMEDA) 混合的正丁基锂、二异丙基酰胺锂、氢化钠、酰胺钠以及叔丁醇钾。

[0187] 根据本发明实施方法 E 方法变型(α) 的适当的稀释剂为此类反应常规的全部惰性有机溶剂。优选使用醚类,如四氢呋喃、二噁烷、二乙醚和 1,2-二甲氧基乙烷,以及液体氨或其它强极性溶剂,如二甲基亚砷。

[0188] 优选地以粉末的形式使用硫。根据本发明当实施方法E方法变型(α)时,使用水,适当时在酸的存在下进行水解。适当的酸为此类反应常规的全部无机或有机酸。优选使用乙酸、稀硫酸和稀盐酸。然而,也可以用氯化铵水溶液进行水解。

[0189] 当实施方法变型(α)时,反应温度可以在一定范围内变化。一般地,该方法变型在 -70°C 至 $+20^{\circ}\text{C}$ 的温度之间实施,优选地在 -70°C 至 0°C 之间。

[0190] 本发明的方法E一般在大气压下实施。然而,也可以在加压或减压下操作。因此,当实施方法变型(α)时,可优选在加压下操作。

[0191] 当根据方法变型(α)实施本发明的方法E时,一般每摩尔式(I-c)的苯基(氧基/硫基)烷醇衍生物使用2-3当量、优选2.0-2.5当量的强碱,随后使用等量或过量的硫。反应可以在保护气体气氛下进行,例如在氮气或氩气下。通过常规方法进行工序。

[0192] 根据本发明实施方法E方法变型(β)的适当的稀释剂为此类反应常规的高沸点有机溶剂。优选使用酰胺类,如二甲基甲酰胺和二甲基乙酰胺,及杂环化合物,如N-甲基吡咯烷酮,以及醚类,如二苯醚。

[0193] 根据本发明当实施方法E方法变型(β)时,一般以粉末的形式使用硫。反应后,用水处理,适当时可选地用酸进行处理。这类似于实施方法变型(α)时的水解。

[0194] 根据本发明当实施方法E方法变型(β)时,反应温度可以在相对宽的范围内变化。一般地,该方法变型在 150°C 至 300°C 的温度之间实施,优选地在 180°C 至 250°C 之间。

[0195] 当根据方法变型(β)实施本发明的方法E时,一般每摩尔式(I-c)的苯基(氧基/硫基)烷醇衍生物使用1-5mol、优选1.5-3mol的硫。通过常规方法进行工序。

[0196] 根据本发明的方法A-E得到的通式(I)的化合物可以转化为酸加成盐或金属盐络合物。

[0197] 适用于制备通式(I)化合物的生理上可接受的酸加成盐优选下列酸:氢卤酸,例如盐酸和氢溴酸,特别是盐酸,以及磷酸、硝酸、硫酸、单和双官能团的羧酸和羟基羧酸,例如醋酸、马来酸、琥珀酸、富马酸、酒石酸、柠檬酸、水杨酸、山梨酸、乳酸,以及磺酸,例如对甲苯磺酸和1,5-萘二磺酸。

[0198] 通式(I)化合物的酸加成盐可通过常规的成盐方法用简单的方式得到。例如通过在适当的情性溶剂中溶解通式(I)化合物并加入酸,例如盐酸,用已知的方式分离,例如通过过滤,以及必要时通过用情性有机溶剂洗涤进行纯化。

[0199] 优选地用于制备通式(I)65个化合物的金属盐络合物为元素周期表中第II-IV主族和I、II、IV-VIII过渡族的金属盐,可以提及的实例有铜、锌、锰、镁、锡、铁和镍。

[0200] 适当的盐的阴离子优选地衍生于如下酸:氢卤酸,例如盐酸和氢溴酸,以及磷酸、硝酸和硫酸。

[0201] 通式(I)化合物的金属盐络合物可通过常规方法用简单的方式得到,例如通过将金属盐溶解于醇类如乙醇中,将该溶液加入至通式(I)的化合物中。采用已知的方法分离金属盐络合物,如通过过滤,必要时通过重结晶纯化。

[0202] 本发明还涉及用于控制有害微生物的组合物,其包括本发明的活性化合物。这些优选地为杀真菌组合物,包括农业上适用的助剂、溶剂、载体、表面活性剂或延长效用剂(extender)。

[0203] 此外,本发明涉及用于控制有害微生物的方法,其特征在于将本发明的活性化合

物应用于植物病原性真菌和 / 或其生境。

[0204] 根据本发明,载体为天然的或合成的有机或无机物质,活性化合物与其混合或键合可具有更好的适用性,特别是应用于植物或植物部分或种子。载体可以为固体或液体,通常是惰性的且应当适于农业应用。

[0205] 适用的固体或液体载体为:例如铵盐和研磨的天然矿物,如高岭土、粘土、滑石、白垩、石英、凹凸棒石、蒙脱石或硅藻土,以及研磨的合成矿物,如细磨的二氧化硅、矾土和天然或合成硅酸盐、树脂、蜡、固体肥料、水、醇类特别是丁醇、有机溶剂、矿物和植物油及其衍生物。也可使用这些载体的混合物。适当的用于粒剂的固体载体为:例如粉碎和分异的天然岩石,如方解石、大理石、浮石、海泡石、白云石,及合成的无机和有机粉颗粒,以及有机物质颗粒,如锯末、椰子壳、玉米穗轴和烟草秸秆。

[0206] 适合的液化气态延长效用剂或载体在环境温度及大气压下是气体的液体,例如气溶胶喷射剂,如卤代烃,以及丁烷、丙烷、氮气和二氧化碳。

[0207] 增粘剂为,如羧甲基纤维素,以及粉末、颗粒或胶乳形式的天然及合成的聚合物,如阿拉伯树胶、聚乙烯醇、聚乙酸乙烯酯,或者为天然磷脂,如用于制剂的脑磷脂和卵磷脂以及合成磷脂。其它添加剂可为矿物油和植物油。

[0208] 如果延长效用剂为水,也可用例如有机溶剂作为助溶剂。适宜的液体溶剂基本上为:芳香族化合物,如二甲苯、甲苯或烷基萘;氯化的芳香烃或氯化的脂肪烃,如氯苯、氯乙烯或二氯甲烷;脂肪烃,如环己烷或石蜡,例如矿物油馏分、矿物油和植物油;醇类,如丁醇或乙二醇以及它们的醚或酯,酮类,如丙酮、甲乙酮、甲基异丁酮或环己酮;强极性溶剂,例如二甲基甲酰胺和二甲基亚砷;也包括水。

[0209] 本发明的组合物还进一步包括另外的组分,例如表面活性剂。适宜的表面活性剂为乳化剂和 / 或起泡剂、具有离子或非离子特性的分散剂或润湿剂、或上述表面活性剂的混合物,其实例为聚丙烯酸盐、木质素磺酸盐、酚磺酸或萘磺酸盐、环氧乙烯与脂肪醇或与脂肪酸或与脂肪胺的缩聚物、取代的酚类(优选烷基酚或芳基酚)、磺化琥珀酸酯的盐、牛磺酸衍生物(优选烷基牛磺酸盐)、聚乙氧基醇或酚的磷酸酯、多元醇的脂肪酯,以及含有硫酸、磺酸或磷酸的化合物衍生物,例如烷基芳基聚乙二醇酯、烷基磺酸盐、烷基硫酸盐、芳基磺酸盐、蛋白水解产物、木质素亚硫酸盐的废液和甲基纤维素。如果一种活性成分和 / 或一种惰性载体是不溶于水的,而应用是在水中进行的,则上述表面活性剂的存在是必需的。表面活性剂的比例是本发明组合物重量的 5% -40%。

[0210] 还可以使用着色剂,诸如无机颜料,如氧化铁、氧化钛和普鲁士蓝;有机染料,如茜素染料、偶氮染料和金属酞菁染料;以及微量营养素,如铁、锰、硼、铜、钴、钼以及锌的盐。

[0211] 适当时,还可存在其它附加成分:诸如保护性胶体、粘结剂、粘合剂、增稠剂、触变物质、渗透剂、稳定剂、螯合剂、络合成型剂(complex formers)。总之,活性化合物可以与制剂学上常规使用的任意的固体或液体添加剂联合使用。

[0212] 本发明的组合物和制剂通常含有重量百分比为 0.05-99%,0.01-98%,优选为 0.1-95%,特别优选 0.5-90%,极特别优选 10-70%的活性化合物。

[0213] 根据它们的物理和 / 或化学性质,本发明的活性化合物或组合物可以它们的制剂形式或由其制备的使用形式使用,如气溶胶、胶囊悬浮剂、冷雾化浓缩剂、热雾化浓缩剂、胶囊粒剂、细粒剂、用于种子处理的可流动浓缩剂、即用型溶液、粉剂、浓缩乳剂、水包油型乳

剂、油包水型乳剂、大颗粒粒剂、小颗粒粒剂、油可分散粉末、油可混合可流动浓缩剂、油可混合液体、泡沫剂、糊剂、杀虫剂涂布的种子、悬浮浓缩剂、悬乳浓缩剂、可溶浓缩剂、悬浮剂、可湿性粉剂、可溶性粉剂、粉粒剂、水可溶性粒剂或片剂、用于种子处理的水可溶性粉剂、可湿性粉剂、含有活性化合物的天然产物以及合成物，以及聚合物和种子包埋材料中的微胶囊剂，以及 ULV 冷雾化和热雾化制剂。

[0214] 可以本身已知的方法制备提及的制剂，如将活性化合物与至少一种常规的延长效用剂、溶剂或稀释剂、乳化剂、分散剂和 / 或粘合剂或固定剂、润湿剂、防水剂，如合适，干燥剂和 UV 稳定剂以及如合适，染料和色素、消泡剂、防腐剂、二次增稠剂、粘合剂、赤霉素以及其它加工助剂。

[0215] 本发明的组合物不仅包括可立即使用并可用适合的装置施用到植物或种子上的制剂，也包括使用前必须进行稀释的市售浓缩剂。

[0216] 本发明的活性化合物可以其本身或在其（市售的）制剂中以及在由这些制剂与其它（已知的）活性化合物混合制备的可用形式中存在，所述其它活性化合物为杀虫剂、引诱剂、消毒剂、杀菌剂、杀螨剂、杀线虫剂、杀真菌剂、生长调节剂、除草剂、肥料、安全剂和 / 或化学信息素。

[0217] 用本发明的活性化合物或组合物对植物及植物部位进行的处理，可以通过常规方法直接操作或施用于其环境、生境或贮存空间，所述常规方法为例如浸泡、喷雾、雾化 (atomizing)、灌溉、蒸发、撒粉、雾化 (fogging)、撒播、发泡、涂抹、洒布 (spreading-on)、喷水（喷淋）、滴灌，以及对于繁殖材料，特别是种子来说，其中用粉末进行干种子处理，用溶液进行种子处理，用水溶性粉末进行悬浮液处理，可以进行包壳、进行一层或多层包衣等。此外，还可将活性化合物用超低容量法施用或将活性化合物制剂或单独的活性化合物注射到土壤中。

[0218] 本发明还包括一种处理种子的方法。

[0219] 本发明还涉及使用根据之前的段落中所述的一种方法处理过的种子。本发明的种子用于保护种子免于植物病原有害微生物侵害的方法中。这些方法中，使用被至少一种本发明所述的活性化合物处理的种子。

[0220] 本发明的活性化合物和组合物也适宜处理种子。大部分的作物损害是由于在种子储存期间或播种到土壤后、在植物发芽过程中或发芽后，遭到有害生物体感染引起的。生长期植物的根和嫩枝特别敏感，即使较小的损害也能导致植物的死亡，因此这个阶段是特别关键的。因此使用合适的组合物保护种子和发芽的植物具有重要意义。

[0221] 通过处理种子来防治植物病原性真菌已经为人所知很久了，并且是不断改进的主题。然而，在种子处理中还有一些问题总是不能得到令人满意的解决。因此，就需要开发一种保护种子和发芽植物的方法，该方法在播种后或植物发芽后不需要或至少能显著地降低额外的保护剂施用。此外，还需要优化活性化合物的使用量，以便最好地保护种子和发芽植物免受植物病原性真菌的侵袭，且不会被使用的活性化合物损害。特别是，处理种子的方法还应该考虑到转基因植物的固有杀菌性质，以实现使用最少量的植物保护剂最大化地保护种子和发芽植物。

[0222] 本发明也涉及一种通过使用本发明的组合物来处理种子以防止植物病原性真菌攻击种子或发芽植物的方法。同样的，本发明还涉及本发明的组合物在处理种子以保护种

子和发芽植物免于植物病原性真菌的侵袭中的应用。此外,本发明涉及经本发明的组合物处理以防止植物病原性真菌侵害的种子。

[0223] 通过使用作物保护剂处理土壤和植物的地上部分,危害出芽后植物的植物病原性真菌得到了预先防治。由于作物保护剂可能对环境以及人体和动物健康产生影响,因此需要减少活性化合物的使用量。

[0224] 本发明的一个优势在于本发明活性化合物和组合物的内吸性,用这些活性化合物和组合物处理的种子不仅保护了种子本身免受植物病原性真菌侵袭,而且还保护了出苗后长成的植物免受植物病原性真菌的损害。这样,可以免除播种或播种后的即时处理。

[0225] 同样也能视为优势的是本发明的活性化合物或组合物也可以特别是应用于长成植物后可表达杀虫蛋白的转基因种子。通过使用本发明的活性化合物或组合物处理的种子,可以通过表达如杀虫蛋白,来防治某些害虫。让人意料不到的是,还观察到了更进一步的协同效果:这种蛋白还能增加抗害虫侵袭的效果。

[0226] 本发明的组合物适于保护农业、温室、林业或园艺和葡萄栽培中使用的任何植物品种的种子。特别地,其谷类(如小麦、大麦、黑麦、黑小麦、高粱/小米和燕麦)、玉米、棉花、大豆、水稻、土豆、向日葵、黄豆、咖啡、甜菜(例如糖用甜菜和饲用甜菜)、花生、油菜、罂粟、橄榄、椰子、可可、甘蔗、烟草,蔬菜(例如西红柿、黄瓜、洋葱和莴苣)、草坪草以及观赏植物(见下文)的种子。谷类(如小麦、大麦、黑麦、黑小麦和燕麦)、玉米以及水稻的种子的处理是至关重要的。

[0227] 同样如下所述,使用本发明的活性化合物或组合物对转基因种子进行处理至关重要。这涉及含有至少一种可以使具有杀虫特性的多肽或蛋白表达的外源基因的植物种子。在转基因种子中的外源基因源自,如芽孢杆菌菌种、根瘤菌、假单胞菌、沙雷菌属、木霉属、棍状杆菌属、球囊霉(*Glomus*)或粘帚霉的微生物。优选地,外源基因来源于芽孢杆菌属(*Bacillus* sp.),该基因产物具有很强的抗欧洲玉米螟和/或西方玉米根虫的活性。特别优选的外源基因来源于苏云金芽孢杆菌(*Bacillus thuringiensis*)。

[0228] 在本发明的上下文中,本发明的组合物可单独地或以适宜的制剂形式施用于种子,优选地可以在一种足够稳定以避免处理期间的损害的状态下处理种子。通常,种子可在采收和播种之间的任意时间点进行处理。通常使用已从植物体中分离并且除去穗轴、壳、茎、表皮、毛或果肉的种子。因此,可以使用例如,已被采摘、清洁及干燥至含水量低于15%(重量)的种子。或者是,也可以是干燥后又被例如水处理,然后再次干燥的种子。

[0229] 处理种子时,施用于种子的本发明组合物的量和/或其它添加剂的量必须注意选择,以不会不利于种子的发芽,或者不会损害生成的植株为度。对于在一定施用率的情况下可能具有植物毒性效应的活性化合物,这一点尤其要注意。

[0230] 本发明的组合物可以直接施用,换言之无需包含任何其它组分,也无需稀释。通常,优选以适宜的制剂形式将组合物施用于种子。适宜的制剂及种子的处理方法是本领域技术人员公知的,且描述于例如下列文献中:US4272417 A、US4245432 A、US4808430A、US5876739 A、US2003/0176428 A1、W002/080675 A1、W002/028186 A2。

[0231] 本发明可使用的活性化合物可被转化成常规拌种剂,如溶液、乳剂、悬浮液、散剂、泡沫剂、浆液或其它种子包衣材料,以及超低容量喷雾剂(ULV)。

[0232] 这些制剂可以用已知的混合活性化合物与常规添加剂的方式制备,所述常规添加

剂为常规延长效用剂和溶剂或稀释剂、着色剂、润湿剂、分散剂、乳化剂、消泡剂、防腐剂、二次增稠剂、粘合剂、赤霉素以及水。

[0233] 可存在于本发明使用的拌种剂中的着色剂为所有为此目的使用的常规着色剂。本申请上下文中,可使用微溶于水的染料,也可以使用溶于水的染料。可提及的实例包括如下已知的着色剂:玫瑰红(Rhodamine)B、C. I. 颜料红(Pigment Red)112 以及 C. I. 苏丹红(Solvent Red)1。

[0234] 本发明使用的拌种剂中还可以含有适宜的润湿剂,包括能提升湿度且在农用化学活性化合物制剂中常规使用的所有润湿剂,优选为烷基萘-磺酸盐,如二异丙基-或二异丁基萘-磺酸盐。

[0235] 本发明使用的拌种剂中还可以含有适宜的分散剂和/或乳化剂,包括在农用化学活性化合物制剂中常规使用的所有非离子、阴离子及阳离子分散剂。优选使用非离子或阴离子分散剂或非离子或阴离子分散剂的混合物。可特别提及的适合的非离子分散剂是环氧乙烷-环氧丙烷嵌段聚合物、烷基酚聚乙二醇醚和三苯乙烯酚聚乙二醇醚,及它们的磷酸盐或硫酸盐衍生物。特别适合的阴离子分散剂是木质素磺酸盐、聚丙烯酸盐,以及芳基磺酸酯/甲醛缩合物。

[0236] 本发明使用的拌种剂中还可以含有的适宜的消泡剂,包括为此目的的常规用于农用化学活性化合物制剂的所有泡沫抑制物。优选使用硅胶消泡剂和硬脂酸镁。

[0237] 本发明使用的拌种剂中还可以含有适宜的防腐剂,包括为此目的常规用于农用化学组合物的所有物质。作为实例可提及的是二氯酚和苯甲醇半缩甲醛。

[0238] 本发明使用的拌种剂中还可以含有适宜的二次增稠剂,包括为此目的常规用于农用化学品组合物的所有物质。优选纤维素衍生物、丙烯酸衍生物、黄原胶、改性粘土和高度分散的二氧化硅。

[0239] 本发明使用的拌种剂中还含有适宜的粘合剂,包括能用于拌种剂产品的所有常规粘合剂。优选提及聚乙烯吡咯烷酮、聚醋酸乙烯酯、聚乙烯醇和羟乙基纤维素(tylose)。

[0240] 本发明使用的拌种剂中还含有适宜的赤霉素,优选赤霉素 A1、A3(=赤霉酸)、A4 和 A7;特别优选赤霉酸。赤霉素是已知的(参见,“Chemie der Pflanzenschutz-und Schädlingsbekämpfungsmittel”[作物保护剂和害虫防治剂化学(Chemistry of crop protection agents and pesticides)], Vol. 2, Springer Verlag, 1970, pp. 401-412)。

[0241] 本发明使用的拌种剂可以直接使用或预先用水稀释后处理各种类型的种子,包括转基因植物的种子。在本发明中,与通过表达所形成物质的组合还可产生另外的协同效应。

[0242] 适于用本发明使用的拌种剂或对上述拌种剂加水制备的制剂处理种子的混合设备包括所有常规用于包衣的设备。具体的拌种程序为:将种子置于混合器中,加入所需特定用量的拌种制剂本身或事先用水稀释后的制剂,然后进行混合直到制剂均匀分布到种子上。如合适,接着进行干燥。

[0243] 本发明的活性化合物或组合物具有有效的杀微生物活性,可在作物保护和材料保护中控制有害微生物,如真菌和细菌。

[0244] 在作物保护中,可使用杀真菌剂用于控制根肿菌纲(Plasmodiophoromycetes),卵菌纲(Oomycetes),壶菌纲(Chytridiomycetes),接合菌纲(Zygomycetes),子囊菌纲

(Ascomycetes),担子菌纲 (Basidiomycetes) 及半知菌纲 (Deuteromycetes)。

[0245] 在作物保护中,可使用杀细菌剂用于控制假单胞菌科 (Pseudomonadaceae),根瘤菌科 (Rhizobiaceae),肠杆菌科 (Enterobacteriaceae),棒状杆菌科 (Corynebacteriaceae) 以及链霉菌科 (Streptomycetaceae)。

[0246] 本发明的杀真菌组合物可用于治疗和防治植物病原性真菌。因此,本发明还涉及使用本发明的活性化合物或组合物治疗和防治植物病原性真菌的方法,所述化合物或组合物被施用到种子、植物或植物部位、果实或植物生长的土壤中。

[0247] 在作物保护中,用于防治植物病原性真菌的本发明的组合物包含有效的,但无植物毒性的量的本发明的活性化合物,“有效的,但无植物毒性的量”意思是指本发明的组合物以足够以令人满意的方式有效地防治植物真菌病或完全根除真菌病的用量,并且,同时,不会导致明显的植物毒性症状。通常,这种施用率可在相当大的范围内变化。这取决于多种因素,例如,取决于防治的真菌、植物、气候条件以及本发明的活性组合物成分。

[0248] 在控制植物病害的所需浓度下,植物能很好地耐受活性化合物的事实允许对植物的地上部分、繁殖枝和种子以及土壤进行处理。

[0249] 根据本发明,可以处理所有植物及植物部位,在本说明书中,植物应理解为所有植物和植物种群,如无害和有害的野生植物或作物(包括自然生长的作物)。作物可为通过常规育种和优化法或通过生物技术和基因工程方法或通过上述方法的结合而获得的植物,包括转基因植物也包括受多种产权保护或不受产权保护的植物品种。植物部位应理解为指植物的所有地上及地下部分以及植物器官,如茎尖、叶子、花和根,可提及的实例为叶子、针叶、茎、干、花、子实体、果实、种子、根、块茎和根茎。植物部位还包括收割的植物和无性及有性繁殖材料,例如幼苗、块茎、根茎、插条及种子。

[0250] 本发明的活性化合物适合保护植物和植物器官,以增加产量、提高采收作物的质量,而植物能很好地耐受,且对温血物种具有有利的毒性和环境友好。它们优选可用作作物保护剂。它们对常规的敏感和抗性物种以及对于所有或一些发育阶段具有活性。

[0251] 根据本发明可处理的植物可为下面提到的植物:棉花,亚麻,葡萄,果树,蔬菜,如蔷薇科 (Rosaceae sp.) (例如梨果类,如苹果和梨,以及核果类,如杏、樱桃、杏仁和桃,以及浆果类,如草莓), Ribesioideae sp.,胡桃科 (Juglandaceae sp.),桦木科 (Betulaceae sp.),漆树科 (Anacardiaceae sp.),山毛榉科 (Fagaceae sp.),桑科 (Moraceae sp.),木犀科 (Oleaceae sp.),猕猴桃科 (Actinidaceae sp.),樟科 (Lauraceae sp.),芭蕉科 (Musaceae sp.) (如香蕉树和香蕉种植园),茜草科 (Rubiaceae sp.) (例如咖啡),山茶科 (Theaceae sp.),梧桐科 (Sterculiaceae sp.),芸香科 (Rutaceae sp.) (例如柠檬,橘子和葡萄柚),茄科 (Solanaceae sp.) (例如番茄),百合科 (Liliaceae sp.),菊科 (Asteraceae sp.) (例如莴苣),伞形花科 (Umbelliferae sp.),十字花科 (Cruciferae sp.),藜科 (Chenopodiaceae sp.),葫芦科 (Cucurbitaceae sp.) (例如黄瓜),葱科 (Alliaceae sp.) (例如韭菜和洋葱),蝴蝶花科 (Papilionaceae sp.) (例如豌豆);大多数作物,比如禾木科 (Gramineae sp.) (例如玉米,草坪草,谷物如小麦、黑麦、水稻、大麦、燕麦、小米及黑小麦),菊科 (Asteraceae sp.) (例如向日葵),十字花科 (Brassicaceae sp.) (例如包心菜、紫甘蓝、西兰花、白菜花、抱子甘蓝、白菜、大头菜、红萝卜,以及油菜、芥菜、山葵和水芹),豆科 (Fabaceae sp.) (例如黄豆、花生),蝶形花科 (Papilionaceae sp.) (例如大豆),茄科

(Solanaceae sp.) (例如土豆), 藜科 (Chenopodiaceae sp.) (例如糖用甜菜、饲用甜菜、唐菖蒲、甜菜头); 在园艺和林业中的有用植物和观赏植物; 以及所有这些植物的遗传修饰类型。

[0252] 如上所述, 能够处理本发明的所有植物及其部分。在一个优选实施方式中, 处理野生植物物种和植物栽培品种或由传统的生物育种方法诸如杂交或原生质体融合获得的那些植物及其部分。在另一个优选实施方式中, 如合适, 与常规方法 (转基因生物, Genetically Modified Organisms) 结合处理通过基因工程的方法获得的转基因植物和转基因植物栽培品种及其部分。术语“部分”、“植物的部分”和“植物部分”在上文已作出解释。尤其优选地, 本发明能够在各种条件下对市售的或使用中的植物栽培品种进行处理。植物栽培品种应理解为是指具有新颖特性 (“性状”) 的植物, 其通过常规育种、诱变或重组 DNA 技术获得。这些能够是栽培品种、生物型或基因型。

[0253] 本发明的处理方法可以用于处理基因改良的生物体 (GMOs), 例如植物或种子。基因改良的植物 (或转基因植物) 是外源基因稳定的整合到染色体组的植物。术语“外源基因”本质上是一种植株体外提供或重组基因, 当该基因被导入受体植物的细胞核基因组、叶绿体基因组或粒线体基因组中, 其通过表达相关蛋白质或多肽, 或通过使植物体内的其它基因下调表达或者沉默 (应用的实例是: 反义技术、共抑制技术或 RNAi 技术 [RNA 干扰]), 从而赋予转基因植物新的或改良的农艺或其它性状。存在于基因组中的外源基因也称为转移基因。在植物基因组中的特定位置的转移基因被称为基因转化或转基因事件 (event)。

[0254] 根据植物种类或植物品种、其位置及其生长条件 (土壤、气候、生长期、营养), 本发明的处理亦可产生超加性 (“协同”) 效应。因此, 例如, 可能出现下列超过预期的效应: 降低施用率和 / 或扩大活性谱和 / 或提高本发明使用的活性化合物与组合物的活性、改善植物生长、提高对高温或低温的耐受性、提高对干旱、水或土壤盐分的耐受性、增加开花表现、易于收获、加速成熟、提高产量、增大果实、增加植物高度、加深叶子绿色、提早开花、改善收获产品的质量和 / 或提高营养价值、提高果实的糖含量、改善所收获产品的贮存稳定性和 / 或可加工性。

[0255] 在某些施用率下, 本发明的活性化合物还可对植物有强化作用。因此, 它们还适于调动植物对抗有害植物病原性真菌和 / 或微生物和 / 或病毒侵袭的植物防御体系。如合适, 这可能是本发明的组合物活性提高的原因之一, 例如抗真菌。在本发明的上下文中, 强化植物 (抗性诱导) 的物质应理解成可以激活植物的防御体系的那些物质或物质的组合物, 即当接种了有害的植物病原性真菌后, 处理过的植物显示出对这些有害的植物病原性真菌很大程度的抗性。因此, 在处理后的一段时间内, 本发明物质可用于保护植物以免上述病原体的侵袭。产生保护的时间通常在植物用活性化合物处理之后的第 1-10 天, 优选第 1-7 天。

[0256] 本发明优选处理的植物和植物栽培品种包括所有具有能赋予其特定的有利、有用性状的遗传物质的植物 (通过育种和 / 或生物技术方式培育)。

[0257] 本发明还优选处理的植物和植物栽培品种为对一种或多种生物性胁迫因素具有抗性的植物, 也即, 所述植物对动物与微生物病害更具抗性, 如: 抗线虫、昆虫、螨、植物病原性真菌、细菌、病毒和 / 或类病毒。

[0258] 本发明还可处理的植物与植物栽培品种为对一种或多种非生物胁迫因素具有抗性的植物。非生物胁迫的因素包括如干旱、低温、高温、渗透压力、水涝、土壤高盐分、高矿物

浓度、臭氧、强光、氮营养元素利用率受限、磷营养元素利用率受限、避荫。

[0259] 本发明可处理的植物与植物栽培品种为具有增加的产量这一性状特征的植物。所述植物产量的提高可源于如改善植物生理、生长与发育,如水分利用率、保水率、改善氮利用率、提高碳同化作用、改善光合作用、提高发芽率和加快成熟。可通过改善株型(胁迫下与非胁迫条件下)来进一步影响产量,包括但不限于,提早开花、控制开花以产生杂交种子、幼苗长势、植物大小、节间数量与距离、根部生长、种子大小、果实大小、果荚大小、果荚或穗数量、每荚或每穗的种子数量、种子质量、加强种子饱满度、减少种子散落、减少果荚开裂与倒伏抗。其它产量性状包括种子成分,如碳水化合物含量、蛋白质含量、油含量与成分、营养价值、降低不良营养素化合物、改善可加工性和提高贮存稳定性。

[0260] 可本根据发明处理的植物为已表现出异源或杂种优势性状的杂交植物,所述杂交植物一般可为高产量、长势、健康及对生物和非生物胁迫具有抗性。所述植物通常通过将雄性不育自交系亲本(母本)与雄性可育自交系亲本(父本)杂交制得。杂交种子通常收获自雄性不育亲本,然后出售给种植者。雄性不育植物,例如玉米,有时可通过去雄制得,也即通过机械去除雄性繁殖器官或雄花,但更为常见的是基因组中基因决定子造成雄性不育。这种情况下,尤其当杂交植物中收获的种子为所需产物时,其通常可确保杂交植物完全恢复雄性可育性。这样可以确保父本具有适当育性恢复基因,可使含有负责雄性不育的基因决定子的杂交植物恢复雄性可育性。雄性不育基因决定子可能位于细胞质中。细胞质雄性不育(CMS)的实例在如芸苔(*Brassica*)属植物中已有描述。然而,雄性不育基因决定子也可位于细胞核基因组中。雄性不育植物也可采用植物生物技术方法获得,如基因工程。获得雄性不育植物的特别适用的方法公开于W089/10396,其中例如核糖核酸酶,如芽孢杆菌RNA酶(barnase)选择性地雄蕊的绒毡层细胞中进行表达。通过核糖核酸酶抑制子,如芽孢杆菌RNA酶抑制剂(barstar)在绒毡层细胞中的表达即可恢复育性。

[0261] 本发明可处理的植物或者植物品种(可由植物生物技术方法,如基因工程获得)为除草剂耐受性植物,即可以耐受一种或多种特定除草剂的植物。所述植物可采用转基因方法或筛选包含赋予除草剂抗性的突变的植物获得。

[0262] 除草剂-抗性植物例如草甘膦抗性植物,即可以抗草甘膦除草剂或其盐的植物。例如,草甘膦抗性植物可通过在植物中转化编码醇素5-烯醇丙酮酰莽草酸-3-磷酸酯合酶(EPSPS)的基因获得。所述EPSPS基因实例为沙门氏菌(*Salmonella typhimurium*)的AroA基因(突变株CT7)、农杆菌属(*Agrobacterium* sp.)细菌的CP4基因、编码矮牵牛EPSPS、西红柿EPSPS或牛筋草EPSPS(WO 2001/66704)的基因。其也可为突变的EPSPS。草甘膦抗性植物也可通过表达编码草甘膦氧化还原酶的基因获得。草甘膦抗性植物也可通过表达编码草甘膦乙酰基转移酶的基因获得。草甘膦抗性植物还可通过筛选包含上述基因的天然突变的植物获得。

[0263] 其它除草剂抗性植物,如抗抑制谷氨酰胺合成酶的除草剂,如双丙胺膦、草铵膦或草丁膦的植物。所述植物的制备方法为通过表达可解除除草剂毒性的酶或可抗该抑制作用的突变谷氨酰胺合成酶而获得。其中一种有效解除毒性的酶为编码草铵膦乙酰转移酶(如:来自链霉菌(*Streptomyces*)属的bar或pat蛋白)。也描述了表达外源草铵膦乙酰转移酶的植物。

[0264] 其它除草剂抗性植物也可以是抗抑制羟苯基丙酮酸双加氧酶(HPPD)的除草剂的

植物。羟基苯基丙酮酸二氧化碳酶催化对羟基苯基丙酮酸酯 (HPP) 合成黑尿酸。抗 HPPD 抑制剂的植物可通过转化编码天然抗性 HPPD 酶的基因或编码突变的 HPPD 酶的基因而获得。将编码某些酶的基因转化植物,使得尽管在 HPPD 抑制剂抑制天然 HPPD 酶活性情况下,仍可形成黑尿酸,也可获得对 HPPD 抑制剂的抗性。植物对 HPPD 抑制剂的抗性除了用编码 HPPD 抗性酶的基因转化植物外,也可通过用编码预苯酸脱氢酶的基因转化植物得到改良。

[0265] 其它除草剂抗性植物也可以是抗乙酰乳酸合成酶 (ALS) 抑制剂的植物。已知的 ALS- 抑制剂包括例如磺脲类、咪唑啉酮类、三唑并嘧啶类、嘧啶基氧(硫)苯甲酸酯类和/或磺酰基胺基羰基三唑啉酮类除草剂。已知不同 ALS 酶的突变体(也称为乙酰基羟乙酸合成酶, AHAS) 可对不同除草剂和不同类除草剂赋予耐受性。国际公开文本 W01996/033270 公开了磺脲类抗性植物与咪唑啉酮类抗性植物的制备。其它磺脲类与咪唑啉酮类抗性植物也例如在 W0 2007/024782 中公开。

[0266] 其它抗咪唑啉酮类和/或磺脲类的植物可通过诱变、在除草剂存在情况下进行细胞培养选择,或者诱变育种获得。

[0267] 本发明还可处理的植物或植物品种(由植物生物技术方法,如:基因工程获得)为抗虫转基因植物,即对某些目标昆虫侵害具有抗性的植物。所述植物可利用转基因方法,或筛选能抗虫的突变植物得到。

[0268] 本文所用的“抗虫转基因植物”包括任何包含至少一种转移基因的植物,所述转基因包含编码下述的编码序列:

[0269] 1) 来自苏云金芽孢杆菌的杀虫结晶蛋白或其杀虫部分,如记载于网址:http://www.lifesci.sussex.ac.uk/Home/Neil_Crickmore/Bt/的杀虫结晶蛋白,或其杀虫部分,例如:Cry 蛋白类 Cry1Ab、Cry1Ac、Cry1F、Cry2Ab、Cry3Ae 或 Cry3Bb 蛋白或其杀虫部分;或

[0270] 2) 来自苏云金芽孢杆菌的结晶蛋白或其部分,其在来自苏云金芽孢杆菌的第二种其它结晶蛋白或其部分的存在下具有杀虫性,如由 Cry34 与 Cry35 结晶蛋白组成的二元毒素;或

[0271] 3) 包含来自苏云金芽孢杆菌的两种杀虫结晶蛋白的部分的杂种杀虫蛋白,如上述 1) 的杂种蛋白或上述 2) 的杂种蛋白,例如由玉米品种(event)MON98034(WO 2007/027777)产生的 Cry1A.105 蛋白;或

[0272] 4) 上述 1) 至 3) 中任一蛋白质,其中有些氨基酸,特别是 1-10 氨基酸已被另一个氨基酸替换,可对目标昆虫物种产生更高杀虫活性和/或可扩大受影响的目标昆虫物种的范围和/或由于在克隆或转化过程中,将改变编码的 DNA,如:玉米品种 MON863 或 MON88017 的 Cry3Bb1 蛋白,或玉米品种 MIR604 的 Cry3A 蛋白;或

[0273] 5) 来自苏云金芽孢杆菌或蜡状芽孢杆菌(*Bacillus cereus*)的杀虫分泌蛋白质,或其杀虫部分,如:营养期杀虫蛋白(VIP),其列于:http://www.lifesci.sussex.ac.uk/Home/Neil_Crickmore/Bt/vip.html,如:来自 VIP3Aa 蛋白类的蛋白;或

[0274] 6) 来自苏云金芽孢杆菌或蜡状芽孢杆菌的分泌蛋白质,其在来自苏云金芽孢杆菌或蜡状芽孢杆菌的第二分泌蛋白的存在下具有杀虫性,如:由 VIP1A 与 VIP2A 蛋白组成的二元毒素;或

[0275] 7) 包含来自苏云金芽孢杆菌或蜡状芽孢杆菌的不同分泌蛋白的部分组成的杂种杀虫蛋白,如:上述 1) 的杂种蛋白或上述 2) 的杂种蛋白;或

[0276] 8) 上述 1) 至 3) 中任一蛋白质,其中有些氨基酸,特别是 1-10 氨基酸已被另一个氨基酸替换,可对目标昆虫物种产生更高杀虫活性和 / 或可扩大受影响的目标昆虫物种范围和 / 或在克隆或转化过程中改变编码的 DNA(但仍可编码杀虫蛋白),如:棉花品种 COT102 的 VIP3Aa 蛋白。

[0277] 当然,本文所述的抗虫转基因植物也包括任何含有编码上述 1-8 类任一种蛋白的基因组合的植物。在一个具体实施方案中,抗虫转基因植物含有多种编码上述 1-8 类任一种蛋白的转移基因,通过对具有不同作用模式如结合到昆虫中不同受体结合位点的相同目标昆虫使用不同杀虫蛋白,可以扩大受影响的目标昆虫物种范围,或可以推迟昆虫对植物抗性的发展。

[0278] 本发明还可处理的植物或植物品种(由植物生物技术方法,如基因工程获得)可以抗非生物胁迫因素。所述植物可通过转基因的方法或筛选具有抗上述胁迫的突变体而获得。特别有用的抗胁迫的植物包括如下植物:

[0279] a. 包含可以降低聚(ADP-核糖)聚合酶(PARP)基因在植物细胞或植物中的表达 / 或活性的转基因的植物;

[0280] b. 包含可以降低植物或植物细胞的 PARP 编码基因的表达和 / 或活性的抗胁迫能力增强的转基因的植物;

[0281] c. 包含编码烟酰胺腺嘌呤二核苷酸补救合成途径的植物功能性酶,包括烟酰胺酶、烟酸酯核糖磷酸转化酶、烟酸单核苷酸腺嘌呤基转化酶、烟酰胺腺嘌呤二核苷酸合成酶或烟碱酰胺核糖磷酸转化酶的抗胁迫的能力增强的转基因的植物。

[0282] 本发明还可处理的植物或植物品种(由植物生物技术方法制得,如基因工程获得)所收获的产品表现出产量、质量和 / 或贮存稳定性得到改变和 / 或改变所收获的产品特定成分的性状,如:

[0283] 1) 合成改性淀粉的转基因植物,其相对于野生型植物细胞或植物所合成的淀粉,已在物理化学特性上,特别是直链淀粉含量或直链淀粉 / 支链淀粉比例、分支程度、平均链长、侧链分布、黏度表现、胶凝阻力、淀粉粒大小和 / 或淀粉粒形态等方面均已改变,因此更适于特定用途。

[0284] 2) 合成非淀粉碳水化合物聚合物或合成与未经基因改良的野生型植物相比性状改变的非淀粉碳水化合物聚合物的转基因植物。其实例为产生聚果糖的植物,尤指菊糖型与果聚糖型,产生 α -1,4 葡聚糖的植物,产生 α -1,6 分支 α -1,4 葡聚糖的植物,产生交替糖(alternan)的植物。

[0285] 3) 产生玻尿酸(hyaluronan)的转基因植物。

[0286] 还可根据本发明处理的植物或植物品种(通过植物生物技术,例如遗传工程而获得)为具有改变的纤维性质的植物,例如棉花植物。所述植物可通过遗传转化或通过筛选含有能赋予所述改变的纤维性质的突变植物而获得,所述植物包括:

[0287] a) 含有形式改变的纤维素合酶基因的植物,例如棉花植物,

[0288] b) 含有形式改变的 rsw2 或 rsw3 同源核苷酸的植物,例如棉花植物;

[0289] c) 蔗糖磷酸合酶表达增强的植物,例如棉花植物,

[0290] d) 蔗糖合成酶表达增强的植物,例如棉花植物;

[0291] e) 如通过下调纤维选择性 β -1,3-葡聚糖酶而改变纤维细胞基部胞间连丝门控

时间的植物,例如棉花植物;

[0292] f) 如通过包括 nodC 的 N-乙酰葡萄糖胺转移酶基因和几丁质合成酶基因的表达而改变了纤维反应性的植物,如棉花植物。

[0293] 还可根据本发明处理的植物或植物品种(通过植物生物技术,例如遗传工程而获得)为具有改变的油成分的性质的植物,例如油菜或有关的芸苔属植物。所述植物可通过遗传转化或通过筛选含有能给予所述改变的油性质的突变植物而获得,所述植物包括:

[0294] a) 产生具有高油酸含量的油的植物,例如油菜植物;

[0295] b) 产生具有低亚麻酸含量的油的植物,例如油菜植物;

[0296] c) 产生具有低水平的饱和脂肪酸的油的植物,例如油菜植物。

[0297] 可根据本发明处理的特别有用的转基因植物为含有一种或多种编码一种或多种毒素的基因的植物,所述植物为例如以下述的商品名市售的转基因植物:YIELD GARD®(例如玉米、棉花、大豆)、Knockout®(例如玉米)、BiteGard®(例如玉米)、BT-Xtra®(例如玉米)、StarLink®(例如玉米)、Bollgard®(棉花)、Nucotn®(棉花)、Nucotn 33B®(棉花)、NatureGard®(例如玉米)、Protecta®和NewLeaf®(马铃薯)。可提及的除草剂耐受性植物的实例有下述市售的商品名为 Roundup Ready®(对草甘膦具有耐受性,例如玉米、棉花、大豆)、Liberty Link®(对草丁膦具有耐受性,例如油菜)、IMI®(对咪唑啉酮具有耐受性)和SCS®(对磺酰脲具有耐受性,例如玉米)的玉米品种、棉花品种和大豆品种。可提及的除草剂抗性植物(以常规的除草剂耐受性方式育种的植物)包括市售的商品名为Clearfield®(例如玉米)的品种。

[0298] 可根据本发明处理的特别有用的转基因植物为含有转化事件(event)或转化事件(events)组合的植物,所述植物列于例如多个国家或地区管理机构的数据库中(参见,例如 http://gmoinfo.jrc.it/gmp_browse.aspx 和 <http://www.agbios.com/dbase.php>)。

[0299] 此外,在材料保护方面,本发明的活性化合物或组合物可用于保护工业材料免受有害微生物,例如真菌的侵袭和破坏。

[0300] 此外,本发明的混合物可单独使用或与其它作为防污组合物的活性混合物组合使用。

[0301] 在本发明的上下文中,工业材料应理解为工业中适于使用的无生命的材料。例如,受本发明的活性化合物保护免受微生物改变或破坏的工业材料可以为:粘合剂、胶料、纸张、壁纸、和板材、织品、皮革、木材、油漆和塑料制品、冷却的润滑剂以及其它可被微生物侵袭或破坏的材料。在要保护的材料中,还可提及生产设备和建筑物的部件,例如可因微生物的繁殖而受到损坏的冷却水回路、冷却和加热系统以及通风和空调机组。在本发明中,可优选提及的工业材料为粘合剂、胶料、纸张和板材、皮革、木材、油漆、冷却润滑剂和传热流体,特别优选木材。本发明的活性化合物或组合物能够阻止可不利效果如腐败、腐朽、变色、褪色以及霉变的发生。此外,本发明的混合物可用于保护与盐水或微成水接触的物体,防止其污垢的形成,特别是外壳、屏幕、网、建筑物、锚泊和信号传导系统。

[0302] 本发明防治有害真菌的方法可用于保护仓储物。此处,仓储物应理解为需要长期保护的自然的植物源或动物源,或其自然来源的物质的加工产品。可保护刚收割的或通过干燥、润湿、粉碎、研磨、压榨或烧烤加工后的植物源仓储物质,如植物或植物部位,如茎、叶、块茎、种子、果实、谷物。仓储物质还包括木材,既包括未加工的木材,如建筑木材、电线

杆和栅栏,也包括制成品,如家具。动物源的仓储物质,例如兽皮、皮革制品、毛皮以及头发。本发明的活性化合物能够防止不利效果如腐败、腐朽、变色、褪色或霉变的发生。

[0303] 根据本发明可治疗的真菌病害的一些病原体包括但不限于如下的实例:

[0304] 由白粉病病原体引起的病害,所述病原体诸如:布氏白粉菌 (*Blumeria*),例如禾本科布氏白粉菌 (*Blumeria graminis*);叉丝单囊壳属 (*Podosphaera*) 菌种,例如苹果白粉病属 (*Podosphaera leucotricha*);单丝壳属 (*Sphaerotheca*) 菌种,如黄瓜种质白粉病 (*Sphaerotheca fuliginea*);钩丝壳属 (*Uncinula species*) 菌种,例如葡萄白粉病 (*Uncinula necator*)。

[0305] 由锈病病原体引起的病害,所述病原体诸如:胶锈菌属 (*Gymnosporangium*) 菌种,例如褐色胶锈菌 (*Gymnosporangium sabinae*);驼孢锈属 (*Hemileia*) 菌种,例如咖啡驼孢锈菌 (*Hemileia vastatrix*);层锈菌属 (*Phakopsora*) 菌种,例如豆薯层锈菌 (*Phakopsora pachyrhizi*) 和山马蝗层锈菌 (*Phakopsora meibomia*);柄锈菌 (*Puccinia*) 菌种,例如小麦叶锈病 (*Puccinia recondita*) 或小麦叶锈菌 (*Puccinia triticina*);单胞锈菌属 (*Uromyces*) 菌种,例如菜豆锈病菌 (*Uromyces appendiculatus*);

[0306] 由卵菌纲 (*Oomycetes*) 群病原体引起的病害,所述病原体诸如:盘梗霉属 (*Bremia*) 菌种,例如莴苣盘梗霉 (*Bremia lactucae*);霜霉属 (*Peronospora*) 菌种,例如真菌豌豆霜霉 (*Peronospora pisi*) 或紫菜薹霜霉病菌 (*P. brassicae*);疫霉属 (*Phytophthora*) 菌种,例如马铃薯晚疫病病菌 (*Phytophthora infestans*);单轴霉属 (*Plasmopara*) 菌种,例如葡萄单轴霉 (*Plasmopara viticola*);假霜霉属 (*Pseudoperonospora*) 菌种,例如律草假霜霉 (*Pseudoperonospora humuli*) 或黄瓜霜霉病菌 (*Pseudoperonospora cubensis*);腐霉属 (*Pythium*) 菌种,例如终极腐霉 (*Pythium ultimum*);

[0307] 由以下病原体引起的叶斑枯病和叶萎蔫病病害,诸如,链格孢属 (*Alternaria*) 菌种,例如番茄早疫病病菌 (*Alternaria solani*);尾孢属 (*Cercospora*) 菌种,例如甜菜褐斑病菌 (*Cercospora beticola*);枝孢属 (*Cladosporium*) 菌种,例如黄瓜黑星病菌 (*Cladosporium cucumerinum*);旋孢腔菌属 (*Cochliobolus*) 菌种,例如禾旋孢腔菌 (*Cochliobolus sativus*) (分生孢子形式:内脐蠕孢属 (*Drechslera*),类似的:长蠕孢菌 (*Helminthosporium*));炭疽菌属 (*Colletotrichum*) 菌种,例如菜豆炭疽菌 (*Colletotrichum lindemuthianum*);Cycloconium 菌种,例如油橄榄孔雀斑病菌 (*Cycloconium oleaginum*);间座壳属 (*Diaporthe*) 菌种,例如柑橘黑点病菌 (*Diaporthe citri*);痂囊腔菌属 (*Elsinoe*) 菌种,例如痂囊腔菌 (*Elsinoe fawcettii*);盘长孢属 (*Gloeosporium*) 菌种,例如桃炭疽病盘长孢菌 (*Gloeosporium laeticolor*);小丛壳属 (*Glomerella*) 菌种,例如围小丛壳菌 (*Glomerella cinogulata*);球座菌属 (*Guignardia*) 菌种,例如葡萄球座菌 (*Guignardia bidwelli*);小球腔菌属 (*Leptosphaeria*) 菌种,例如油菜茎基溃疡病菌 (*Leptosphaeria maculans*);大毁壳属 (*Magnaporthe*) 菌种,例如稻瘟病菌 (*Magnaporthe grisea*);微结节菌属 (*Microdochium*) 菌种,例如雪霉叶枯菌 (*Microdochium nivale*);球腔菌属 (*Mycosphaerella*) 菌种,例如禾生球腔菌 (*Mycosphaerella graminicola*) 和斐济球腔菌 (*M. fijiensis*);Phaeosphaeria 菌种,例如小麦叶枯病菌 (*Phaeosphaeria nodorum*);核腔菌属 (*Pyrenophora*) 菌种,例如圆核腔

菌 (*Pyrenophora teres*) ;柱隔孢属 (*Ramularia*) 菌种,例如 *Ramularia collo-cygni* ;喙孢属 (*Rhynchosporium*) 菌种,例如大麦云纹病菌 (*Rhynchosporium secalis*) ;壳针孢属 (*Septoria*) 菌种,例如芹菜斑枯病菌 (*Septoria apii*) ;雪腐病属 (*Typhula*) 菌种,例如雪腐褐色小粒菌核病菌 (*Typhula incarnata*) ;黑星菌属 (*Venturia*) 菌种,例如苹果黑星病菌 (*Venturia in-aequalis*) ;

[0308] 由例如以下病原体引起的根和茎病害,诸如:伏革菌属 (*Corticium*) 菌种,例如 *Corticium graminearum* ;镰刀菌属 (*Fusarium*) 菌种,例如尖孢镰刀菌 (*Fusarium oxysporum*) ;顶囊壳菌 (*Gaeumannomyces*) 菌种,例如小麦全蚀病菌 (*Gaeumannomyces graminis*) ;丝核菌属 (*Rhizoctonia*) 菌种,例如立枯丝核菌 (*Rhizoctonia solani*) ;*Tapesia* 菌种,例如 *Tapesia acuformis* ;根串珠霉属 (*Thielaviopsis*) 菌种,例如烟草根黑腐病菌 (*Thielaviopsis basicola*) ;

[0309] 由以下病原体引起的穗和圆锥花序(包括玉米穗轴)病害,诸如:链格孢属 (*Alternaria*) 菌种,例如菌链格孢 (*Alternaria* spp.) ;曲霉属 (*Aspergillus*) 菌种,例如黄曲霉 (*Aspergillus flavus*) ;枝孢属 (*Cladosporium*) 菌种,例如芽枝状枝孢菌 (*Cladosporium cladosporioides*) ;麦角菌属 (*Claviceps*) 菌种,例如麦角菌 (*Claviceps purpurea*) ;镰刀菌属 (*Fusarium*) 菌种,例如黄色镰刀菌 (*Fusarium culmorum*) ;赤霉菌属 (*Gibberella*) 菌种,例如玉蜀赤霉菌 (*Gibberella zeae*) ;*Monographella* 菌种,例如小麦雪霉叶枯病 (*Monographella nivalis*) ;壳针孢属 (*Septoria*) 菌种,例如颖枯壳针孢 (*Septoria nodorum*) ;

[0310] 由黑粉菌引起的病害,所述黑粉菌诸如:轴黑粉菌属 (*Sphacelotheca*) 菌种,例如玉米丝黑穗病菌 (*Sphacelotheca reiliana*) ;腥黑粉菌属 (*Tilletia*) 菌种,例如小麦网腥黑穗病菌 (*Tilletia caries*) 或小麦矮化腥黑穗病菌 (*T. controversa*) ;条黑粉菌属 (*Urocystis*) 菌种,例如隐条黑粉菌 (*Urocystis occulta*) ;黑粉菌属 (*Ustilago*) 菌种,例如裸麦黑粉菌 (*Ustilago nuda*)、小麦黑粉菌 (*U. nuda tritici*) ;

[0311] 由以下病原体引起的果实腐烂,诸如:曲霉属 (*Aspergillus*) 菌种,例如黄曲霉 (*Aspergillus flavus*) ;葡萄孢属 (*Botrytis*) 菌种,例如灰葡萄孢菌 (*Botrytis cinerea*) ;青霉菌属 (*Penicillium*) 菌种,例如扩展青霉菌 (*Penicillium expansum*) 或产紫青霉菌 (*P. purpurogenum*) ;核盘菌属 (*Sclerotinia*) 菌种,例如核盘菌 (*Sclerotinia sclerotiorum*) ;轮枝孢属 (*Verticillium*) 菌种,例如黑白轮枝孢菌 (*Verticillium albo-atrum*) ;

[0312] 由以下病原体引起的种子传播的和土壤传播的腐烂和萎蔫病的病害以及幼苗病害,诸如:镰刀菌属 (*Fusarium*) 菌种,例如黄色镰刀菌 (*Fusarium culmorum*) ;疫霉属 (*Phytophthora*) 菌种,例如恶疫霉 (*Phytophthora cactorum*) ;腐霉属 (*Pythium*) 菌种,例如终极腐霉菌 (*Pythium ultimum*) ;丝核菌属 (*Rhizoctonia*) 菌种,例如立枯丝核菌 (*Rhizoctonia solani*) ;小核菌属 (*Sclerotium*) 菌种,例如齐整小核菌 (*Sclerotium rolfsii*) ;

[0313] 由以下病原体引起的癌性病害、菌瘿和丛枝病,诸如:丛赤壳属 (*Nectria*) 菌种,例如仁果癌丛赤壳菌 (*Nectria galligena*) ;

[0314] 由以下病原体引起的萎蔫病害,诸如:褐腐病属 (*Monilinia*) 菌种,例如核果褐腐

病菌 (*Monilinia laxa*) ;

[0315] 由以下病原体引起的叶、花和果实的畸形, 诸如: 外囊菌属 (*Taphrina*) 菌种, 例如畸形外囊菌 (*Taphrina deformans*) ;

[0316] 由以下病原体引起的木本植物的退化病害, 诸如: 埃斯卡 (*Esca*) 菌种, 例如 *Phaemoniella chlamydospora*、*Phaeoacremonium aleophilum* 及 *Fomitiporia mediterranea* ;

[0317] 由以下病原体引起的花和种子的病害, 诸如: 葡萄孢属 (*Botrytis*) 菌种, 例如灰葡萄孢菌 (*Botrytis cinerea*) ;

[0318] 由以下病原体引起的植物块茎病害, 诸如: 丝核菌属 (*Rhizoctonia*) 菌种, 例如立枯丝核菌 (*Rhizoctonia solani*) ; 长蠕孢属 (*Helminthosporium*) 菌种, 例如云南马铃薯银腐病菌 (*Helminthosporium solani*) ;

[0319] 由细菌性病原体引起的病害, 诸如黄单胞菌属 (*Xanthomonas*) 菌种, 例如野油菜假单胞菌水稻变种菌 (*Xanthomonas campestris* pv. *oryzae*) ; 假单胞菌 (*Pseudomonas*) 菌种, 例如甜瓜细菌性叶斑病菌 (*Pseudomonas syringae* pv. *lachrymans*) ; 欧文菌属 (*Erwinia*) 菌种, 例如梨火疫病欧文菌 (*Erwinia amylovora*) 。

[0320] 优选地控制下列大豆病害:

[0321] 由以下病原体引起的叶、茎、荚和种子的真菌病害, 诸如: 斑点落叶病菌 (轮纹叶斑病菌 (*alternaria spec. atrans tenuissima*))、炭疽病菌 (*Colletotrichum gloeosporoides dematium* var. *truncatum*)、褐斑病菌 (大豆褐纹壳针孢 (*Septoria glycines*))、白斑和叶枯病菌 (大豆紫斑病菌 (*Cercospora kikuchii*))、笄霉叶枯病菌 (*Choanephora infundibulifera trispora* (Syn.))、疏毛核菌霉叶斑病菌 (*Dactuliophora glycines*)、霜霉病菌 (毛豆露菌病 (*Peronospora manshurica*))、德斯霉叶枯病菌 (*Drechslera glycini*)、灰斑病菌 (大豆抗灰斑病菌 (*Cercospora sojina*))、枯斑病菌 (三叶草胡麻斑病菌 (*Leptosphaerulina trifolii*))、叶点霉叶斑病菌 (大豆叶点霉菌 (*Phyllosticta sojaecola*))、荚和茎枯萎病菌 (大豆荚杆枯腐病 (*Phomopsis sojae*))、白粉病菌 (大豆白粉病菌 (*Microsphaera diffusa*))、叶斑病菌 (大豆红叶斑病菌 (*Pyrenochaeta glycines*))、立枯丝核菌叶枯病菌 (立枯丝核菌 (*Rhizoctonia solani*))、锈病菌 (豆薯层锈菌 (*Phakopsora pachyrhizi*))、黑星病菌 (黑痘病菌 (*Sphaceloma gly-cines*))、匍柄霉叶枯病菌 (葱叶枯病菌 (*Stemphylium botryosum*))、靶斑病菌 (茎枯病菌 (*Corynespora cassiicola*))。

[0322] 由以下病原体引起的根和茎的真菌病害, 诸如: 黑色根腐病菌 (丽赤壳菌 (*Calonectria crotalariae*))、炭腐病菌 (大豆炭腐病菌 (*Macrophomina phaseolina*))、镰孢枯萎病菌或萎蔫、根腐以及荚和根颈腐烂 (尖镰孢 (*Fusarium oxysporum*)、直喙镰孢 (*Fusarium ortho-ceras*)、半裸镰孢 (*Fusarium semitectum*)、木贼镰孢 (*Fusarium equi-seti*))、*mycoleptodiscus* 根腐菌 (大豆褐红坏死病菌 (*Mycoleptodiscus terrestris*))、根腐菌 (*neocosmospora*) (菌丝束衣领腐烂菌 (*Neocosmopora vasinfecta*))、荚和茎枯萎病菌 (大豆茎溃疡病菌 (*Diaporthe phaseolorum*))、茎溃疡菌 (大豆北方茎溃疡病菌 (*Diaporthe phaseolorum* var. *caulivora*))、疫霉腐病菌 (大豆疫病菌 (*Phytophthora megasperma*))、褐茎腐病菌 (大豆茎褐腐病菌 (*Phialophora*

gregata))、腐霉病菌(瓜果腐霉(*Pythium aphanidermatum*)、畸雌腐霉(*Pythium ir-regulare*)、德巴利腐霉(*Pythium debaryanum*)、群结腐霉(*Pythium myriotylum*)、终极腐霉(*Pythium ultimum*))、丝核菌根腐、茎腐和枯萎病菌(立枯丝核菌(*Rhizoctonia solani*))、核盘菌茎腐病菌(核盘菌(*Sclerotinia sclerotiorum*))、核盘菌白绢病菌(*Sclerotinia rolfisii*)、根串珠霉根腐病菌(根串珠霉(*Thielaviopsis basicola*))。

[0323] 可提及的会引起工业材料降解或改变的微生物为,诸如:细菌、真菌、酵母菌、藻类及粘液微生物(*slime organism*)。本发明的活性化合物优选抑制真菌,特别是霉菌、使木材变色和毁坏木材的真菌(担子菌)以及粘液微生物和藻类。下述提到的微生物作为实例,诸如:链格孢属(*Alternaria*),例如链格孢(*Alternaria tenuis*);曲霉属(*Aspergillus*),例如黑曲霉(*Aspergillus niger*);毛壳菌属(*Chaetomium*),例如球毛壳菌(*Chaetomium globosum*);粉革菌属(*Coniophora*),例如 *Coniophora puetana*;香菇属(*Lentinus*),例如虎皮香菇菌(*Lentinus tigrinus*);青霉属(*Penicillium*),例如灰绿青霉(*Penicillium glaucum*);多孔菌属(*Polyporus*),例如杂色多孔菌(*Polyporus versicolor*);短梗霉属(*Aureobasidium*),例如出芽短梗霉(*Aureobasidium pullulans*);*Sclerophoma* 属,例如 *Sclerophoma pityo-phil*;木霉属(*Trichoderma*),例如绿色木霉(*Trichoderma viride*);埃希氏菌属(*Escherichia*),例如大肠埃希氏菌(*Escherichia coli*);假单胞菌属(*Pseudomonas*),例如铜绿假单胞菌(*Pseudomonas aeruginosa*);葡萄球菌属(*Staphylococcus*),例如金黄色葡萄球菌(*Staphylococcus aureus*)。

[0324] 另外,本发明式的活性化合物具有很好的杀菌活性。它们具有非常光谱的抗菌活性,特别是抗皮肤真菌和酵母菌,霉菌和双相真菌(例如抗念珠菌,如白色念珠菌(*Candida albicans*)、光滑念珠菌(*Candida glabrata*))及絮状表皮癣菌(*Epidermophyton floccosum*),曲霉属菌种,如黑曲霉(*Aspergillus niger*)和烟曲霉(*Aspergillus fumigatus*),发癣菌属(*Trichophyton*)菌种如须发癣菌(*Trichophyton mentagrophytes*),小孢子菌属(*Microsporon*)菌种,如犬小芽孢菌(*Microsporon canis*)和奥杜盎小孢子菌(*Microsporon audouinii*),所列举的这些真菌仅用作说明之用。

[0325] 因此,本发明式的活性化合物可以作为医疗和非医疗应用。

[0326] 当使用本发明的活性化合物用作杀真菌剂时,施用率可依据施用类型在较宽范围内变化。本发明活性化合物的施用率为:

[0327] 处理植物部位,比如树叶时,施用率为 0.1-10000g/ha,优选为 10-1000g/ha,特别优选 50-300g/ha(当通过浇灌或滴注施用,甚至可以更多的降低施用率,尤其是使用惰性物质如石棉或珍珠岩时);

[0328] 处理种子时,施用率为 2-200g/100kg 种子,优选为 3-150g/100kg 种子,特别优选为 2.5-25g/100kg 种子,更特别优选 2.5-12.5g/100kg 种子。

[0329] 处理土壤时,施用率为 0.1-10000g/ha,优选 1-5000g/ha。

[0330] 上述施用率仅是典型的方法,而不应该限制本发明的目的。

[0331] 根据本发明,活性化合物或组合物还可用于保护植物在处理的一段期间内免于所述病原物的侵袭。提供保护的周期通常为植物接受活性化合物处理之后延长 1-28 天,优选为 1-14 天,更优选为 1-10 天,特别优选为 1-7 天,或为处理种子之后高达 200 天。

[0332] 此外,通过本发明的处理,可降低收获的材料和食物以及由其制备的饲料中霉菌

毒素的含量。本申请中,特别但不限于此,可提及下述霉菌毒素:脱氧萎镰菌醇(DON)、瓜萎镰菌醇、15-Ac-DON、3-Ac-DON、T2-和HT2-毒素、伏马镰孢毒素(Fumonisin)、玉米赤霉烯酮、串珠镰刀菌素、镰刀菌素、蛇形菌素(DAS)、白僵菌素、恩镰孢菌素、fusaroproliferin、fusarenol、赭曲霉素、展青霉素、麦角生物碱和例如由下述真菌生产的黄曲霉毒素:镰刀菌属,如锐顶镰刀菌(*Fusarium acuminatum*)、燕麦镰刀菌(*F. avenaceum*)、*F. crookwellense*、大刀镰刀菌(*F. culmorum*)、禾谷镰孢菌(*F. graminearum*) (玉米赤霉(*Gibberella zeae*))、水贼镰刀菌(*F. equiseti*)、*F. fuji-koroi*、*F. musarum*、尖孢镰刀菌(*F. oxysporum*)、层生镰刀菌(*F. proliferatum*)、早熟禾镰刀菌(*F. poae*)、小麦冠腐病菌(*Fusarium pseudo-graminearum*)、接骨木镰刀菌(*F. sambucinum*)、麩草镰刀菌(*F. scirpi*)、半裸镰刀菌(*F. semitectum*)、腐皮镰刀菌(*F. solani*)、*F. sporotrichoides*、*F. langsethiae*、亚粘团镰孢霉(*F. subglutinans*)、三线镰刀菌(*F. tricinctum*)、轮枝样镰刀菌(*F. verticillioides*),还包括曲霉属、青霉属、麦角菌(*Claviceps purpurea*)、葡萄穗霉属等。

[0333] 适当时,本发明的化合物在某一浓度和施用率下还可用作除草剂、安全剂、生长调节剂或提高植物特性的助剂,或用作杀微生物剂,例如用于杀真菌剂、抗霉菌剂、杀细菌剂、杀病毒剂(包括抗类病毒剂)或作为抗MLO(类支原体生物体, *Mycoplasma-like organisms*)剂以及抗RLO(类立克次体, *Rickettsia-like organisms*)剂。适当时,它们还可作为其它活性化合物合成中的中间体或前体。

[0334] 本发明的活性化合物干扰植物的代谢,因此可用作生长调节剂。

[0335] 植物生长调节剂对植物有各种作用。化合物的作用基本上取决于基于植物发育阶段的施用时机、施用到植物或它们的环境中的活性化合物的量以及施用类型。在不同情况下,生长调节剂应当对作物有一定的预期效果。

[0336] 可使用植物生长调节物用于如抑制植物的营养生长。这种生长的抑制是有经济上的益处的,如草的这种情况,可减少在观赏植物花园、公园、运动场所、路边、机场或水果栽培中割草的频率。抑制路边、管道或架空电缆附近或相当普遍地不想让植物旺盛生长的区域的草本和木本植物的生长也是重要的。

[0337] 使用生长调节剂抑制谷类的纵向生长也是很重要的。这样,可降低或完全消除植物在收获前倒伏的风险。此外,在谷类中,生长调节剂可增强茎秆强度,这也可抗倒伏。施用生长调节剂稳固和强化茎秆可允许提高肥料的施用量,从而增加谷类的产量且无倒伏的风险。

[0338] 在许多作物中,抑制营养生长可使株型更紧凑,因此可提高基于土壤表面的产量。这种方式获得的较小的植物的另一个优点是作物更易于栽培和收获。

[0339] 抑制植物的营养生长还由于营养和同化物提供给花朵和果实的形成的比提供给植物营养器官的多,从而增加产量。

[0340] 经常,生长调节剂还可用于促进营养生长。这当收获的是植物的营养部分时是有极大好处的。然而,促进营养生长还可促进生殖生长,在营养生长中形成更多的同化物从而生成更多或更大的果实。

[0341] 在某些情况下,可通过控制植物代谢,且检测不到任何营养生长的改变而实现产量的增加。此外,生长调节剂还可用于改变植物的组成,从而可导致收获的产品的质量提

高。因而,例如可增加糖用甜菜、甘蔗、菠萝以及柑桔类果实中的糖含量,或增加大豆或谷类中的蛋白质含量。例如,还可用生长调节剂抑制所需组分的降解,如采前或采后的糖用甜菜或甘蔗中的糖。此外,对次生植物组分的生成或消除有积极作用。作为实例可提及的是橡胶树的乳胶流。

[0342] 在生长调节剂的影响下,可形成单性果实。此外,它还可影响花朵的性别。它还可生成不育花粉,这对培育和生产杂交种子是特别重要的。

[0343] 通过使用生长调节剂,可控制植物的分枝性。一方面,通过去除顶端优势,可促进侧枝的发育,这对于观赏植物的培育是尤其高度需要的,还可以抑制生长。然而,另一方面,可抑制侧枝的生长。该作用有助于如烟草或番茄的栽培。

[0344] 在生长调节剂的影响下,可控制植物叶片的数量,从而可实现植物在所需的时间点进行落叶。这种落叶在机械收获棉花中特别重要,但也有助于方便其它作物的收获,如葡萄栽培中。还可在移植前使植物落叶以降低植物的蒸腾作用。

[0345] 生长调节剂还可用于调节果实开裂。一方面,可防止早熟的果实开裂。另一方面可促进果实开裂或花朵凋落来达到所需的质量(“减重”)从而打破交替。交替应理解为一些果实类物种的特征,由于内在的因素,年与年之间的产量变化极大。最终,在收获时用生长调节剂,可减小果实采摘所需要的力度,可实现机械化收获或方便手工收获。

[0346] 生长调节剂还可用于实现采前或采后加速或延迟收获的材料成熟。由于这可最佳地适应市场的需求,因此是特别有益的。此外,某些情况下,生长调节剂还可改良果实的着色。此外,生长调节剂还可用于实现在特定的时间段内集中成熟。这使得可在一次操作中实现完全机械或手工收获,例如对于烟草、番茄或咖啡的情况。

[0347] 通过使用生长调节剂,它还可以影响植物剩下的种子或芽,所以植物,如苗圃中的菠萝或观赏植物可在它们通常不会萌发、长芽或开花的时候萌发、长芽或开花。在一些有霜冻危险的地方,在生长调节剂的帮助下,有望延迟种子出芽或萌发从而避免晚霜造成的损害。

[0348] 最终,生长调节剂可诱导植物对霜冻、干旱或高盐度土壤的抗性。这使得植物可栽培于通常不适于栽培的区域。

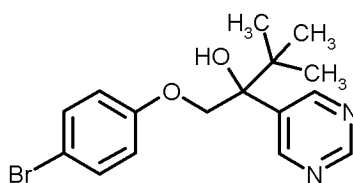
[0349] 根据本发明,可以特别有益的方式用本发明式(I)的化合物和/或组合物处理列举的植物。上述活性化合物或组合物的优选范围也可适于处理这些植物。特别优选本申请中特别提及的化合物或组合物处理植物。

[0350] 用下述的实施例对本发明进行举例说明。然而,本发明不限于这些实施例。

[0351] 制备实施例

[0352] 编号 11 的化合物的制备(方法 C)

[0353]

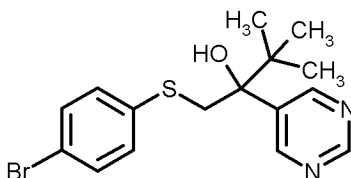


[0354] 在氩气氛下,将于 20ml 干燥四氢呋喃中的 2.0g(7.4mmol) 1-(4-溴苯氧基)-3,3-二甲基丁烷-2-酮和 1.35g(8.5mmol) 5-溴嘧啶的混合物冷却至 -120℃。然后在搅拌下

缓慢加入正丁基锂 (3.54ml, 2.5M, 8.9mmol)。添加结束后,将反应化合物缓慢升至室温过夜。向反应混合物中加入 20ml 10%浓度的氯化铵溶液,除去有机相。然后用 1N 盐酸及饱和氯化钠水溶液洗涤有机相,用硫酸钠干燥,过滤,浓缩滤液。然后通过柱层析纯化粗产物(环己烷/乙酸乙酯 1:1)。得到 1.89g(73%)所需产物。

[0355] 编号 13 的化合物的制备 (方法 B)

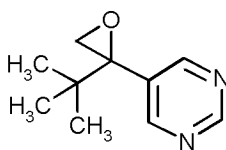
[0356]



[0357] 在室温和氩气气氛下,将 0.19g(60%, 4.9mmol) 氢化钠加入到溶于 25ml N,N-二甲基甲酰胺的 0.93g(4.9mmol) 4-溴代苯硫酚,在室温下搅拌反应混合物 1h。然后加入 0.8g(4.5mmol) 5-(2-叔丁基环氧乙烷-2-基)吡啶,在 100°C 下搅拌反应混合物 12h。冷却至室温后,减压除去溶剂,向残余物中加入饱和氯化钠水溶液和乙酸乙酯。分离有机相,用硫酸钠干燥,过滤并浓缩。然后通过柱层析纯化粗产物(环己烷/乙酸乙酯 1:1)。得到 0.50g(29%)所需产物。

[0358] 5-(2-叔丁基环氧乙烷-2-基)吡啶的制备

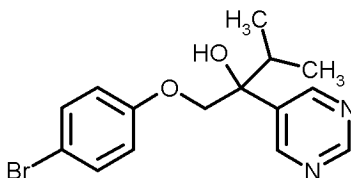
[0359]



[0360] 在氩气气氛下,将 10ml 二甲基亚砷缓慢滴加到 0.96g(4.3mmol) 三甲基碘化亚砷和 0.17g 氢化钠 (60%, 4.3mmol) 中。然后在室温下搅拌反应混合物 15min,加入溶于 2ml 四氢呋喃的 0.65g(3.9mmol) 2,2-二甲基-1-(5-吡啶基)-1-丙酮。在 50°C 下搅拌反应混合物 90min。然后减压浓缩反应混合物,向残余物中加入饱和氯化钠水溶液和乙酸乙酯。分离有机相,用硫酸钠干燥,过滤并浓缩。得到 0.70g(99%)所需产物,其无需进一步纯化即可进行反应。

[0361] 编号 21 的化合物的制备 (方法 B)

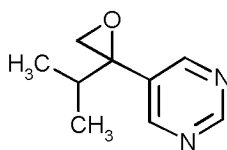
[0362]



[0363] 在室温和氩气气氛下,将 78mg(60%, 1.9mmol) 氢化钠加入到溶于 15ml N,N-二甲基甲酰胺的 0.34g(1.9mmol) 4-溴苯酚中,将反应混合物在室温下搅拌 1h。然后加入 0.29g(1.8mmol) 5-(2-异丙基环氧乙烷-2-基)吡啶,将反应混合物在 100°C 下搅拌 12h。冷却至室温后,减压除去溶剂,向残余物中加入饱和氯化钠水溶液和乙酸乙酯。分离有机相,用硫酸钠干燥,过滤并浓缩。然后通过柱层析纯化粗产物(环己烷/乙酸乙酯 1:1)。得到 82mg(13%)所需产物。

[0364] 5-(2-异丙基环氧乙烷-2-基)嘧啶的制备

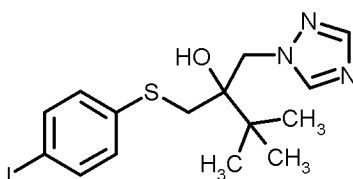
[0365]



[0366] 在氩气气氛下,将 50ml 二甲基亚砷缓慢滴加到 8.06g (37mmol) 三甲基碘化亚砷和 1.47g 氢氧化钠 (60%, 37mmol) 中。然后在室温下搅拌反应混合物 15min,加入溶于 10ml 四氢呋喃的 5.00g (33mmol) 2-甲基-1-(5-嘧啶基)-1-丙酮。在 50℃下搅拌反应混合物 90min。然后减压浓缩反应混合物,向残余物中加入饱和氯化钠水溶液和乙酸乙酯。分离有机相,用硫酸钠干燥,过滤并浓缩。得到 1.36g (25%) 所需产物,其无需进一步纯化即可进行反应。

[0367] 编号 3 的化合物的制备 (方法 B)

[0368]

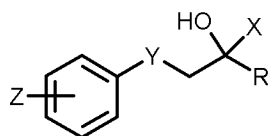


[0369] 在室温和氩气气氛下,将 68mg (60%, 1.7mmol) 氢氧化钠加入到溶于 15ml N,N-二甲基甲酰胺的 0.40g (1.7mmol) 4-碘苯硫酚中,在室温下搅拌反应混合物 1h。然后加入 0.28g (1.5mmol) 1-[[2-(1,1-二甲基乙基)-2-环氧乙烷基]甲基]-1H-1,2,4-三唑 (制备见 DE 3111238),在 100℃下搅拌反应混合物 12h。冷却至室温后,减压除去溶剂,向残余物中加入饱和氯化钠水溶液和乙酸乙酯。分离有机相,用硫酸钠干燥,过滤并浓缩。然后通过柱层析纯化粗产物 (环己烷 / 乙酸乙酯 1 : 1)。得到 0.27g (41%) 所需产物。

[0370] 与上述实施例类似,根据本发明对方法的一般描述,可以得到列于下面表 1 的式 (I) 的化合物。

[0371] 表 1

[0372]



(I)

[0373]

编号	X	Y	Z	R	物理数据
1	1H-1,2,4-三唑-1-基甲基	O	4-I	^t Bu	¹ H-NMR (400 MHz, DMSO-d ₆): δ = 1.02 (s, 9H), 3.57 (d, J = 10 Hz, 1H), 3.88 (d, J = 10 Hz, 1H), 4.36 (d, J = 14 Hz, 1H), 4.56 (d, J = 14 Hz, 1H), 4.66 (s, 1H), 6.71 (m, 2H), 7.56 (m, 2H), 7.84 (s, 1H), 8.34 (s, 1H) ppm.
2	1H-1,2,4-三唑-1-基甲基	S	4-Br	^t Bu	
3	1H-1,2,4-三唑-1-基甲基	S	4-I	^t Bu	¹ H-NMR (400 MHz, DMSO-d ₆): δ = 0.96 (s, 9H), 3.11-3.21 (m, 2H), 4.38-4.41 (m, 2H), 4.72 (s, 1H), 7.06 (dd, J = 6 Hz, 2 Hz, 2H), 7.58 (dd, J = 6 Hz, 2 Hz, 2H), 7.89 (s, 1H), 8.42 (s, 1H) ppm.
4	1H-1,2,4-三唑-1-基甲基	SO	4-Br	^t Bu	
5	1H-1,2,4-三唑-1-基甲基	SO	4-I	^t Bu	
6	1H-1,2,4-三唑-1-基甲基	SO ₂	4-Br	^t Bu	
7	1H-1,2,4-三唑-1-基甲基	SO ₂	4-I	^t Bu	
8	1H-1,2,4-三唑-1-基甲基	CH ₂	4-I	^t Bu	
9	1H-1,2,4-三唑-1-基甲基	O	4-Br	1-Me-cPr	¹ H-NMR (400 MHz, DMSO-d ₆): δ = -0.17 (m, 1H), 0.03 (m, 1H), 0.24 (m, 1H), 0.65 (m, 1H), 1.1 (s, 1H), 3.9 (d, 1H), 4.0 (d, 1H), 4.48 (dd, 2H), 4.9 (s, 1H), 6.9 (dd, 2H), 7.4 (dd, 2H), 7.9 (s, 1H), 8.4 (s, 1H) ppm.
10	1H-1,2,4-三唑-1-基甲基	O	4-I	1-Me-cPr	¹ H-NMR (400 MHz, DMSO-d ₆): δ = -0.17 (m, 1H), 0.02 (m, 1H), 0.21 (m, 1H), 0.64 (m, 1H), 1.1 (s, 1H), 3.9 (d, 1H), 4.0 (d, 1H), 4.48 (dd, 2H), 4.9 (s, 1H), 6.8 (dd, 2H), 7.6 (dd, 2H), 7.9 (s, 1H), 8.4 (s, 1H) ppm.
11	嘧啶-5-基	O	4-Br	^t Bu	¹ H-NMR (400 MHz, DMSO-d ₆): δ = 0.93 (s, 9H), 4.22 (d, J = 10 Hz, 1H), 4.76 (d, J = 10 Hz, 1H), 5.32 (s, 1H), 6.89 (dd, J = 10 Hz, 2 Hz, 2H), 7.39 (dd, J = 10 Hz, 2 Hz, 2H), 8.80 (s, 2H), 9.01 (s, 1H) ppm.

[0374]

编号	X	Y	Z	R	物理数据
12	嘧啶-5-基	O	4-I	^t Bu	¹ H-NMR (400 MHz, DMSO-d ₆): δ = 0.91 (s, 9H), 4.20 (d, J = 10 Hz, 1H), 4.79 (d, J = 10 Hz, 1H), 5.50 (s, 1H), 6.77 (dd, J = 7 Hz, 2 Hz, 2H), 7.55 (dd, J = 7 Hz, 2 Hz, 2H), 8.80 (s, 2H), 9.03 (s, 1H) ppm.
13	嘧啶-5-基	S	4-Br	^t Bu	¹ H-NMR (400 MHz, DMSO-d ₆): δ = 0.91 (s, 9H), 3.47 (d, J = 12 Hz, 1H), 4.05 (d, J = 12 Hz, 1H), 5.49 (s, 1H), 7.27 (m, 2H), 7.44 (m, 2H), 8.80 (s, 2H), 9.03 (s, 1H) ppm.
14	嘧啶-5-基	S	4-I	^t Bu	
15	嘧啶-5-基	SO	4-Br	^t Bu	
16	嘧啶-5-基	SO	4-I	^t Bu	
17	嘧啶-5-基	SO ₂	4-Br	^t Bu	
18	嘧啶-5-基	SO ₂	4-I	^t Bu	
19	嘧啶-5-基	CH ₂	4-Br	^t Bu	
20	嘧啶-5-基	CH ₂	4-I	^t Bu	
21	嘧啶-5-基	O	4-Br	ⁱ Pr	¹ H-NMR (400 MHz, DMSO-d ₆): δ = 0.70 (d, J = 7 Hz, 3H), 0.93 (d, J = 7 Hz, 3H), 2.27 (sept, J = 7 Hz, 1H), 4.11 (d, J = 10 Hz, 1H), 4.36 (d, J = 10 Hz, 1H), 5.52 (s, 1H), 6.89 (dd, J = 7 Hz, 2 Hz, 2H), 7.41 (dd, J = 7 Hz, 2 Hz, 2H), 8.88 (s, 2H), 9.05 (s, 1H) ppm.
22	嘧啶-5-基	O	4-I	ⁱ Pr	¹ H-NMR (400 MHz, DMSO-d ₆): δ = 0.69 (d, J = 7 Hz, 3H), 0.93 (d, J = 7 Hz, 3H), 2.27 (sept, J = 7 Hz, 1H), 4.10 (d, J = 10 Hz, 1H), 4.34 (d, J = 10 Hz, 1H), 5.52 (s, 1H), 6.76 (dd, J = 9 Hz, 3 Hz, 2H), 7.55 (dd, J = 9 Hz, 3 Hz, 2H), 8.88 (s, 2H), 9.05 (s, 1H) ppm.
23	嘧啶-5-基	O	4-Br	1-F-cPr	¹ H-NMR (400 MHz, DMSO-d ₆): δ = 0.9-1.25 (m, 4H), 4.35 (s, 1H), 4.41 (dd, J = 10 Hz, 2 Hz, 1H), 4.54 (dd, J = 10 Hz, 2 Hz, 1H), 6.90 (dd, J = 7 Hz, 2 Hz, 2H), 7.43 (dd, J = 7 Hz, 2 Hz, 2H), 8.95 (s, 2H), 9.11 (s, 1H) ppm.
24	吡啶-3-基	O	4-I	^t Bu	
25	吡啶-3-基	S	4-I	^t Bu	

[0375]

编号	X	Y	Z	R	物理数据
26	吡啶-3-基	SO	4-Br	^t Bu	
27	吡啶-3-基	SO	4-I	^t Bu	
28	吡啶-3-基	SO ₂	4-Br	^t Bu	
29	吡啶-3-基	SO ₂	4-I	^t Bu	
30	吡啶-3-基	CH ₂	4-Br	^t Bu	¹ H-NMR (400 MHz, DMSO-d ₆): δ = 0.84 (s, 9H), 1.91-2.00 (m, 2H), 2.45-2.58 (m, 2H), 4.92 (s, 1H), 7.16 (d, J = 8Hz, 2H), 7.37 (bs, 1H), 7.44 (d, J = 8 Hz, 2H), 7.83 (d, 1H), 8.73 (bs, 1H), 8.68 (bs, 1H) ppm
31	吡啶-3-基	CH ₂	4-I	^t Bu	
32	吡啶-3-基	O	4-Br	1-F-cPr	¹ H-NMR (400 MHz, DMSO-d ₆): δ = 0.75-1.25 (m, 4H), 4.21 (s, 1H), 4.41 (dd, J = 10 Hz, 2Hz, 1H), 4.51 (dd, J = 10 Hz, 2 Hz, 1H), 6.90 (d, J = 9 Hz, 2H), 7.36 (dd, 1H), 7.42 (d, J = 9 Hz, 2H), 7.96 (dd, 1H), 8.52 (dd, 1H), 8.80 (s, 1H) ppm.
33	嘧啶-5-基	O	3-Br	^t Bu	¹ H-NMR (400 MHz, DMSO-d ₆): δ = 0.91 (s, 9H), 4.22 (d, J = 10 Hz, 1H), 4.86 (d, J = 10 Hz, 1H), 5.50 (s, 1H), 6.90 (m, 1H), 7.11 (m, 1H), 7.21 (m, 2H), 8.21 (s, 2H), 9.04 (s, 1H) ppm.
34	嘧啶-5-基	O	3-I	^t Pr	¹ H-NMR (400 MHz, DMSO-d ₆): δ = 0.70 (d, J = 7 Hz, 3H), 0.93 (d, J = 7 Hz, 3H), 2.26 (m, 1H), 4.12 (d, J = 10 Hz, 1H), 4.37 (d, J = 10 Hz, 1H), 5.51 (s, 1H), 6.92 (m, 1H), 7.04 (m, 1H), 7.30 (m, 2H), 8.88 (s, 2H), 9.06 (s, 1H) ppm.
35	嘧啶-5-基	O	3-Br	1-F-cPr	¹ H-NMR (600 MHz, DMSO-d ₆): δ = 0.82-1.25 (m, 4H), 4.43 (d, J = 10 Hz, 1H), 4.53 (s, 1H, OH), 4.55 (d, J = 10 Hz, 1H), 6.93 (dd, J = 8 Hz, 2 Hz, 1H), 6.90 (dd, J = 7 Hz, 2 Hz, 2H), 7.13-7.22 (m, 3H), 8.96 (s, 2H), 9.11 (s, 1H) ppm.

[0376]

编号	X	Y	Z	R	物理数据
36	吡啶-3-基	O	3-Br	1-F-cPr	$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, DMSO- d_6): $\delta = 0.80-1.22$ (m, 4H), 4.18 (s, 1H), 4.43 (d, $J = 10$ Hz, 1H), 4.52 (d, $J = 10$ Hz, 1H), 6.94 (dd, $J = 8$ Hz, $J = 8$ Hz, 2H), 7.13-7.23 (m, 3H), 7.36 (dd, $J = 8$ Hz, 4.5 Hz, 1H), 7.96 (d, $J = 8$ Hz, 1H), 8.53 (dd, $J = 5$ Hz, 1.3 Hz, 1H), 8.80 (s, 1H) ppm.
37	嘧啶-5-基	O	4-I	1-F-cPr	$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, DMSO- d_6): $\delta = 0.81-1.26$ (m, 4H), 4.40 (s, 1H, OH), 4.41 (d, $J = 8$ Hz, 1H), 4.53 (d, $J = 8$ Hz, 1H), 6.89 (d, $J = 9$ Hz, 2H), 7.42 (d, $J = 9$ Hz, 2H), 8.95 (s, 2H), 9.10 (s, 1H) ppm.
38	1H-1,2,4-三唑-1-基甲基	O	3-Br	^tBu	$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6): $\delta = 1.02$ (s, 9H), 3.57 (d, 1H), 3.88 (d, 1H), 4.36 (d, 1H), 4.56 (d, 1H), 4.9 (s, 1H), 6.85 (dd, 1H), 7.05 (brs, 1H), 7.15 (d, 1H), 7.25 (t, 1H), 7.9 (s, 1H), 8.4 (s, 1H), ppm.
39	1H-1,2,4-三唑-1-基甲基	O	3-Br	1-Me-cPr	$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6): $\delta = -0.2$ to -0.14 (m, 1H), 0.01-0.04 (m, 1H), 0.22-0.25 (m, 1H), 0.6-0.65 (m, 1H) 1.1 (s, 3H), 3.9 (d, 1H), 4.1 (d, 1H), 4.45 (ABq, 2H), 4.9 (s, 1H), 6.95 (dd, 1H), 7.0-7.2(m, 2H), 7.25 (t, 1H), 7.9 (s, 1H) 8.4 (s, 1H) ppm.
40	1H-1,2,4-三唑-1-基甲基	O	3-I	^tBu	$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6): $\delta = 1.02$ (s, 9H), 3.55 (d, 1H), 3.9 (d, 1H), 4.4 (d, 1H), 4.6 (d, 1H), 4.8 (brs, 1H), 6.9 (dd, 1H), 7.1 (t, 1H), 7.2 (brs, 1H), 7.3 (d, 1H), 7.9 (s, 1H), 8.4 (s, 1H), ppm.
41	1H-1,2,4-三唑-1-基甲基	O	3-I	1-Me-cPr	$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6): $\delta = -0.2$ to -0.14 (m, 1H), 0.01-0.04 (m, 1H), 0.22-0.25 (m, 1H), 0.6-0.65 (m, 1H) 1.1 (s, 3H), 3.9 (d, 1H), 4.05 (d, 1H), 4.45 (ABq, 2H), 4.9 (s, 1H), 7.0 (dd, 1H), 7.1(t, 1H), 7.25-7.35 (m, 2H), 7.9 (s, 1H) 8.4 (s, 1H) ppm.

[0377]

编号	X	Y	Z	R	物理数据
42	1H-1,2,4-三唑-1-基甲基	O	2-Br	1-Me-cPr	¹ H-NMR (400 MHz, DMSO-d ₆): δ = -0.2 to -0.14 (m, 1H), 0.01-0.04 (m, 1H), 0.29-0.35 (m, 1H), 0.68-0.75 (m, 1H) 1.2 (s, 3H), 3.95 (d, 1H), 4.05 (d, 1H), 4.55 (ABq, 2H), 6.9 (t, 1H), 7.1 (d, 1H), 7.35 (t, 1H), 7.6 (d, 1H), 7.9 (s, 1H) 8.4 (s, 1H) ppm.
43	1H-1,2,4-三唑-1-基甲基	O	2-I	^t Bu	¹ H-NMR (400 MHz, DMSO-d ₆): δ = 1.1 (s, 9H), 3.5 (d, 1H), 4.0 (d, 1H), 4.45 (d, 1H), 4.75 (d, 1H), 4.8 (brs, 1H), 6.8 (t, 1H), 6.9 (d, 1H), 7.45 (t, 1H), 7.8 (d, 1H), 7.95 (s, 1H), 8.35 (s, 1H), ppm.
44	1H-1,2,4-三唑-1-基甲基	O	2-I	1-Me-cPr	¹ H-NMR (400 MHz, DMSO-d ₆): δ = -0.2 to -0.14 (m, 1H), 0.01-0.04 (m, 1H), 0.29-0.32 (m, 1H), 0.71-0.75 (m, 1H) 1.2 (s, 3H), 3.95 (d, 1H), 4.05 (d, 1H), 4.55 (d, 1H), 4.65 (d, 1H), 4.9 (s, 1H), 6.7-6.9 (m, 1H), 7.0 (d, 1H), 7.3-7.4 (m, 1H), 7.8 (d, 1H) 7.9 (s, 1H), 8.4 (s, 1H) ppm.
45	1H-1,2,4-三唑-1-基甲基	O	2-Br	^t Bu	¹ H-NMR (400 MHz, DMSO-d ₆): δ = 1.1 (s, 9H), 3.5 (d, 1H), 3.95 (d, 1H), 4.45 (d, 1H), 4.65 (d, 1H), 4.8 (s, 1H), 6.9 (t, 1H), 6.95 (d, 1H), 7.3 (t, 1H), 7.6 (d, 1H), 7.85 (s, 1H), 8.4 (s, 1H), ppm.
46	1H-1,2,4-三唑-1-基甲基	S	3-Br	^t Bu	¹ H-NMR (400 MHz, DMSO-d ₆): δ = 0.95 (s, 9H), 4.4 (ABq, 2H), 4.95 (brs, 1H), 7.2-7.35 (m, 3H), 7.5 (brs, 1H), 7.95 (s, 1H), 8.5 (s, 1H), ppm. One CH ₂ group is at 3.3 ppm under the DMSO peak..
47	1H-1,2,4-三唑-1-基甲基	S	2-Br	^t Bu	¹ H-NMR (400 MHz, DMSO-d ₆): δ = 1.0 (s, 9H), 4.45 (ABq, 2H), 5.0 (brs, 1H), 7.1 (t, 1H), 7.25-7.35 (m, 2H), 7.6 (d, 1H), 7.9 (s, 1H), 8.5 (s, 1H), ppm. One CH ₂ group is at 3.3 ppm under the DMSO peak..

[0378]

编号	X	Y	Z	R	物理数据
48	1H-1,2,4-三唑-1-基甲基	S	3-Br	1-Me-cPr	$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6): $\delta = -0.2$ to -0.16 (m, 1H), 0.01-0.05 (m, 1H), 0.15-0.18 (m, 1H), 0.71-0.75 (m, 1H) 1.1 (s, 3H), 3.2 (d, 1H), 3.45 (d, 1H), 4.45 (ABq, 2H), 4.9 (s, 1H), 7.25 (dd, 1H), 7.3-7.4 (m, 2H), 7.5 (s, 1H) 7.95 (s 1H), 8.4 (s, 1H) ppm.
49	1H-1,2,4-三唑-1-基甲基	S	2-Br	1-Me-cPr	$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6): $\delta = -0.2$ to -0.16 (m, 1H), 0.01-0.05 (m, 1H), 0.15-0.18 (m, 1H), 0.73-0.8 (m, 1H) 1.1 (s, 3H), 3.15 (d, 1H), 3.4 (d, 1H), 4.4 (ABq, 2H), 5.0 (s, 1H), 7.0-7.15 (m, 1H), 7.3-7.4 (m, 2H), 7.6 (d, 1H) 7.95 (s 1H), 8.45 (s, 1H) ppm.
50	1H-1,2,4-三唑-1-基甲基	S	2-Br	1-Cl-cPr	$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6): $\delta = 0.60$ -0.7 (m, 2H), 0.85-0.92 (m, 1H), 1.2-1.35 (m, 1H) 3.35 (d, 1H), 3.6 (d, 1H), 4.60 (ABq, 2H), 5.7 (s, 1H), 7.0-7.17 (m, 1H), 7.3-7.41 (m, 2H), 7.6 (d, 1H) 7.95 (s 1H), 8.45 (s, 1H) ppm.
51	1H-1,2,4-三唑-1-基甲基	S	3-Br	1-Cl-cPr	$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6): $\delta = 0.60$ -0.7 (m, 2H), 0.83-0.91 (m, 1H), 1.2-1.33 (m, 1H) 3.39 (d, 1H), 3.65 (d, 1H), 4.55 (ABq, 2H), 5.65 (s, 1H), 7.25 (t, 1H), 7.33-7.43 (m, 2H), 7.55 (s, 1H) 8.0 (s 1H), 8.4 (s, 1H) ppm.

[0379] 应用实施例

[0380] 实施例 A :单丝壳菌 (Sphaerotheca) 测试 (黄瓜) / 保护性

[0381] 溶剂 :49 重量份 N, N- 二甲基甲酰胺

[0382] 乳化剂 :1 重量份烷基芳基聚乙二醇醚

[0383] 为生产活性化合物的适合制剂, 1 重量份活性化合物与所述量的溶剂和乳化剂混合, 用水将浓缩液稀释到所需的浓度。为测试保护活性, 将活性化合物的制剂以所述的施用率喷施幼嫩的黄瓜植株。处理后 1 天, 用黄瓜白粉菌 (*Sphaerotheca fuliginea*) 的孢子悬液接种植株。然后, 将植株置于相对空气湿度为 70%, 温度为 23°C 的温室内。接种 7 天后, 进行评价。0% 是对应于对照的效力, 而 100% 是指没有观察到感染。

[0384] 在这一测试中, 本发明的下述编号的化合物 :1、2、3、4、9、10、11、12、13、21、22、23、30、32、33、35、36 和 37, 在 500ppm 的活性化合物浓度下表现出 70% 或更高的效力。

[0385] 实施例 B :颖枯球腔菌 (Leptosphaeria nodorum) 测试 (小麦) / 保护性

[0386] 溶剂 :49 重量份 N, N- 二甲基甲酰胺

[0387] 乳化剂 :1 重量份烷基芳基聚乙二醇醚

[0388] 为生产活性化合物的适合制剂, 1 重量份活性化合物与所述量的溶剂和乳化剂混

合,用水将浓缩液稀释到所需的浓度。为测试保护活性,将活性化合物的制剂以所述的施用率喷施幼嫩小麦植株。处理后1天,用颖枯球腔菌 (*Leptosphaeria nodorum*) 的孢子水悬液接种植株,然后在100%相对空气湿度和22°C保持48小时。然后将植株置于90%相对空气湿度和22°C温度的温室内。接种7-9天后,进行评价。0%是对应于对照的效力,而100%是指没有观察到感染。

[0389] 在这一测试中,本发明的下述编号的化合物:1、2、3、10、11、12、13、21、22、23、30、32、33、35、36和37,在500ppm的活性化合物浓度下表现出70%或更高的效力。

[0390] 实施例C:链格孢属 (*Alternaria*) 测试 (番茄)/保护性

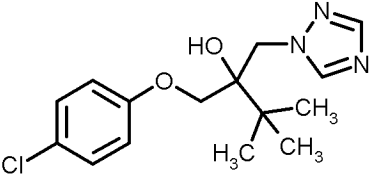
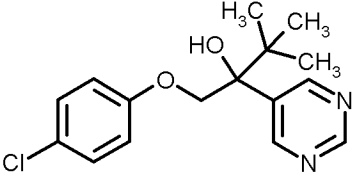
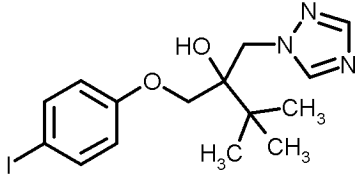
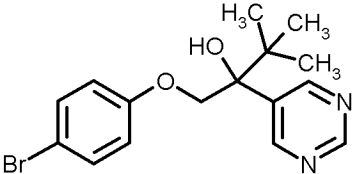
[0391] 溶剂:24.5重量份丙酮

[0392] 24.5重量份二甲基乙酰胺

[0393] 乳化剂:1重量份烷基芳基聚乙二醇醚

[0394] 为生产活性化合物的适合制剂,1重量份活性化合物与所述量的溶剂和乳化剂混合,用水将浓缩液稀释到所需的浓度。为测试保护活性,将活性化合物的制剂以所述的施用率喷施幼嫩植株。在喷雾涂布液干燥后,植株用茄链格孢 (*Alternaria solani*) 的孢子水悬液进行接种。然后将植株置于约20°C、相对空气湿度为100%的保温箱内。接种3天后,进行评价。0%是对应于对照的效力,而100%是指没有观察到感染。

[0395] 结果:链格孢属 (*Alternaria*) 测试 (番茄)/保护性

活性化合物	活性化合物应用率 ppm	效力 %
已知于 EP-A 0 040 345, 实施例 I-1: 	100	45
已知于 EP-A 0 028 755, 实施例 1: 	100	75
根据本发明, 实施例 1: 	100	94
根据本发明, 实施例 11: 	100	99

[0397] 此外,在这一测试中,本发明的下述编号的化合物:2、3、10、9、23、22、12、33 和 37, 在 100ppm 的活性化合物浓度下表现出 70%或更高的效力。

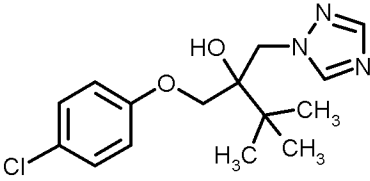
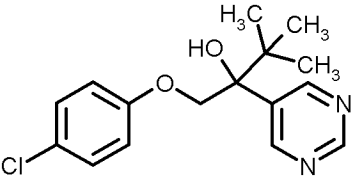
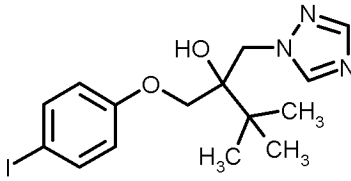
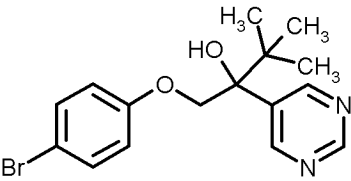
[0398] 实施例 D:圆核腔菌 (Pyrenophora teres) 测试 (大麦)/ 保护性

[0399] 溶剂:49 重量份 N, N- 二甲基乙酰胺

[0400] 乳化剂:1 重量份烷基芳基聚乙二醇醚

[0401] 为生产活性化合物的适合制剂,1 重量份活性化合物与所述量的溶剂和乳化剂混合,用水将浓缩液稀释到所需的浓度。为测试保护活性,将活性化合物的制剂以所述的施用率喷施幼嫩植株。在喷雾涂布液干燥后,用圆核腔菌 (Pyrenophora teres) 的孢子悬液喷施植株。将植株在 20°C 和 100% 相对空气湿度的保温箱内保持 48 小时。将植株置于温度约 22°C 和相对空气湿度约 80% 的温室内。接种 8 天后,进行评价。0% 是对应于对照的效力,而 100% 是指没有观察到感染。

[0402] 结果:圆核腔菌 (Pyrenophora teres) 测试 (大麦)/ 保护性

活性化合物	活性化合物应用率 ppm	效力 %
已知于 EP-A 0 40 345, 实施例 I-1: 	1000	57
已知于 EP-A 0 028 755, 实施例 1: 	500	93
根据本发明, 实施例 1: 	1000	86
根据本发明, 实施例 11: 	500	100

[0404] 实施例 E:黑星菌 (Venturia) 测试 (苹果) / 保护性

[0405] 溶剂:24.5 重量份丙酮

[0406] 24.5 重量份二甲基乙酰胺

[0407] 乳化剂:1 重量份烷基芳基聚乙二醇醚

[0408] 为生产活性化合物的适合制剂,1 重量份活性化合物与所述量的溶剂和乳化剂混合,用水将浓缩液稀释到所需的浓度。为测试保护活性,将活性化合物的制剂以所述的施用率喷施幼嫩植株。在喷雾涂布液干燥后,植株用苹果黑星病的病原苹果黑星菌 (*Venturia in-aequalis*) 的分生孢子水悬液进行接种,然后在约 20°C、相对空气湿度为 100%的保温箱内保持 1 天。然后,将植物置于约 21°C、相对空气湿度约 90%的温室内。接种 10 天后,进行评价。0%是对应于对照的效力,而 100%是指没有观察到感染。

[0409] 在这一测试中,本发明的下述编号的化合物:1、2、3、9、10、11、12、22、23 和 37,在 100ppm 的活性化合物浓度下表现出 70%或以上的效力。

[0410] 实施例 F:禾本科布氏白粉菌 (Blumeria graminis) 测试 (大麦) / 保护性

[0411] 溶剂:49 重量份 N,N-二甲基乙酰胺

[0412] 乳化剂:1 重量份烷基芳基聚乙二醇醚

[0413] 为生产活性化合物的适合制剂,1 重量份活性化合物与所述量的溶剂和乳化剂混

合,用水将浓缩液稀释到所需的浓度。为测试保护活性,将活性化合物的制剂以所述的施用率喷施幼嫩植株。在喷雾涂布液干燥后,对植株撒上大麦白粉菌 (*Blumeria graminis* f. sp. *hordei*) 的孢子。将植株置于温度约 18℃、相对空气湿度约 80% 的温室内以促进霉脓泡的发育。接种 7 天后,进行评价。0% 是对应于对照的效力,而 100% 是指没有观察到感染。

[0414] 在这一测试中,本发明的下述编号的化合物:1、2、3、9、10、11、12、22 和 33,在 500ppm 的活性化合物浓度下表现出 70% 或以上的效力。

[0415] 实施例 G:小麦叶锈菌 (*Puccinia triticina*) 测试 (小麦)/ 保护性

[0416] 溶剂:49 重量份 N,N- 二甲基乙酰胺

[0417] 乳化剂:1 重量份烷基芳基聚乙二醇醚

[0418] 为生产活性化合物的适合制剂,1 重量份活性化合物与所述量的溶剂和乳化剂混合,用水将浓缩液稀释到所需的浓度。为测试保护活性,将活性化合物的制剂以所述的施用率喷施幼嫩植株。在喷雾涂布液干燥后,用小麦叶锈菌 (*Puccinia triticina*) 的孢子悬液喷施植株。将植株在 20℃ 和 100% 相对空气湿度的保温箱内保持 48 小时。将植株置于温度约 22℃ 和相对空气湿度约 80% 的温室内。接种 8 天后,进行评价。0% 是对于应对照的效力,而 100% 是指没有观察到感染。

[0419] 在这一测试中,本发明的下述编号的化合物:1、2、3、9、10、11、12 和 22,在 1000ppm 的活性化合物浓度下表现出 70% 或以上的效力。

[0420] 实施例 H:层出镰刀菌 (*Fusarium proliferatum*) 生产的伏马毒素 FB1

[0421] 在含伏马毒素诱导的液体培养基 (每升含 0.5g 麦芽提取物、1g 酵母提取物、1g 细菌用蛋白胨、20g 果糖、1g KH_2PO_4 、0.3g $\text{MgSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ 、0.3g KCl 、0.05g $\text{ZnSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ 和 0.01g $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$) 和 DMSO (0.5%) 的微滴定板中测试化合物。用终浓度为 2000 个孢子 /ml 的层出镰刀菌 (*Fusarium proliferatum*) 的浓缩孢子悬液进行接种。将平板置于 20℃、高空气湿度下孵育 5 天。在开始以及 5 天后,测定 OD₆₂₀ 的 OD 值 (重复测定:每孔 3×3 次测定),计算生长的抑制。5 天后,取出液体培养基的样品,用 50% 的乙腈以 1:1000 进行稀释。用 HPLC-MS/MS 分析稀释样品的 FB1 的浓度,测定值用于计算与无活性化合物的对照相比,伏马毒素 FB1 生产的抑制。

[0422] 用下述参数实施 HPLC-MS/MS:

[0423] 离子化:ESI 正离子

[0424] 离子喷雾电压:5500V

[0425] 喷雾气体温度:500℃

[0426] 去簇电压:114V

[0427] 碰撞能量:51eV

[0428] 碰撞气体: N_2

[0429] NMR 示踪:722.3 > 352.3;停留时间 100ms

[0430] HPLC 柱:Waters Atlantis T3 (键合相:三官能十八烷基,端基封尾)

[0431] 粒径:3 μm

[0432] 柱尺寸:50×2mm

[0433] 温度:40℃

- [0434] 溶剂 A :水 +0.1% HCOOH(v/v)
 [0435] 溶剂 B :乙腈 +0.1% HCOOH(v/v)
 [0436] 流速 :400 μ l/ 分钟
 [0437] 进样体积 :5 μ l
 [0438] 梯度 :
 [0439]

时间 [min]	A%	B%
0	90	10
2	5	95
4	5	95
4.1	90	10
9	90	10

[0440] 抑制伏马毒素 FB1 生产的实例

[0441] 编号 1、3、9、10、11、12、13、21、22、23 和 32 的化合物实例在 50 μ M 的浓度下表现出抑制伏马毒素 FB1 生产的活性 > 80%。提及的实例在 50 μ M 对层出镰刀菌 (*Fusarium proliferatum*) 的生长抑制率变化范围为 36-100%。

[0442] 实施例 I :通过禾谷镰孢菌 (*Fusarium graminearum*) 生产 DON/ 乙酰基 -DON

[0443] 在含 DON 诱导的液体培养基 (每升含 1g(NH₄)₂HPO₄、0.2g MgSO₄×7H₂O、3g KH₂PO₄、10g 甘油、5g NaCl 和 40g 蔗糖) 和 DMSO(0.5%) 的微滴定板中测试化合物。用终浓度为 2000 个孢子 /ml 的禾谷镰孢菌 (*Fusarium graminearum*) 的浓缩孢子悬液进行接种。将平板置于 28℃、高空气湿度下 7 天。在开始以及 3 天后,测定 OD₆₂₀ 的 OD 值 (重复测定:每孔 3×3 次测定),计算生长的抑制。7 天后,加入 1 体积 84/16 的乙腈 / 水混合物,然后,每孔取出液体培养基的样品,用 10% 的乙腈以 1 : 100 进行稀释。用 HPLC-MS/MS 分析样品的 DON 和乙酰基 -DON 的比例,测定值用于计算与无活性化合物的对照相比,DON/AcDON 生产的抑制。

[0444] 用下述参数实施 HPLC-MS/MS :

[0445] 离子化 :ESI 负离子

[0446] 离子喷雾电压 : -4500V

[0447] 喷雾气体温度 :500℃

[0448] 去簇电压 : -40V

[0449] 碰撞能量 : -22eV

[0450] 碰撞气体 :N₂

[0451] NMR 示踪 :355.0 > 264.9

[0452] HPLC 柱 :Waters Atlantis T3 (键合相 :三官能十八烷基,端基封尾)

[0453] 粒径 :3 μ m

- [0454] 柱尺寸 :50×2mm
 [0455] 温度 :40℃
 [0456] 溶剂 A :水 /2.5mM NH₄OAc+0.05% CH₃COOH(v/v)
 [0457] 溶剂 B :甲醇 /2.5mM NH₄OAc+0.05% CH₃COOH(v/v)
 [0458] 流速 :400 μ l/ 分钟
 [0459] 进样体积 :11 μ l
 [0460] 梯度 :
 [0461]

时间 [min]	A%	B%
0	100	0
0.75	100	0
1.5	5	95
4	5	95
5	100	0
10	100	0

[0462] DON 抑制的实例

[0463] 编号 1、3、9、10、11、12、21、22 和 32 的化合物实例在 50 μ M 的浓度下表现出抑制 DON/AcDON 生产的活性 > 80%。提及的实例在 50 μ M 的禾谷镰孢菌 (*Fusarium graminearum*) 生长抑制率变化范围为 34–99%。

[0464] 实施例 J :通过寄生曲霉 (*Aspergillus parasiticus*) 生产黄曲霉毒素

[0465] 在添加了 20mM Cavasol (羟丙基-β-环糊精) 和 1% DMSO 的黄曲霉毒素诱导的液体培养基 (每升含 20g 蔗糖、4g 酵母提取物、1g KH₂PO₄ 和 0.5g MgSO₄×7H₂O) 的微滴定板 (平的透明底的黑色 96 孔板) 中测试化合物。用终浓度为 1000 个孢子 /ml 的寄生曲霉 (*Aspergillus parasiticus*) 的浓缩孢子悬液进行接种。将平板置于 20℃、高空气湿度下 7 天。7 天后,测定 OD₆₂₀ 的 OD 值 (重复测定 :每孔 4×4 次测定),计算生长的抑制。同时,穿过平板底部在 Em_{360nm} 和 Ex_{426nm} 测定荧光 (重复测定 :每孔 3×3 次测定),用于计算与无活性化合物的对照相比,黄曲霉毒素生产的抑制。

[0466] 抑制黄曲霉毒素生产的实例

[0467] 编号 11 和 32 的化合物实例在 50 μ M 的浓度下表现出抑制黄曲霉毒素生产的活性 > 80%。这些实例在 50 μ M 对寄生曲霉的生长抑制率在 43–69% 的范围内变化。

[0468] 实施例 K :植物调节剂在萌芽前和萌芽后的作用

[0469] 植物调节剂在萌芽前的作用

[0470] 将单子叶或双子叶作物的种子置于木纤维盆中的沙壤土中并用土壤覆盖。然后将制成可湿性粉剂 (WP) 形式的受试化合物,添加 0.2% 润湿剂制成具有 600l/ha (转换的) 的水施用率的水悬液,以不同的剂量施用到覆土的表面。处理以后,将盆置于温室中,保持受

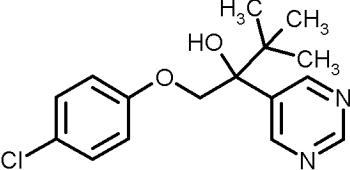
试植物良好的生长条件。在约 3 周的试验期后,通过与未处理的对照进行比较,目测评估受试植物生长的抑制(植物调节活性百分比:100%活性=最大地抑制植物生长,0%活性=植物生长同未处理的对照)。

[0471] 植物调节剂在萌芽后的作用

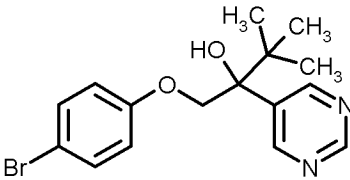
[0472] 将单子叶或双子叶作物的种子置于木纤维盆中的沙壤土中并用土壤覆盖,在良好生长条件的温室中培育。播种后 2-3 周,在一叶期处理受试植株。然后将制成可湿性粉剂(WP)形式的受试化合物,添加 0.2%润湿剂制成具有 600l/ha(转换的)的水施用率的水悬液,以不同的剂量施用到植株的绿色部分。受试植株保存在最佳生长调件的温室内约 3 周后,通过与未处理的对照进行比较,目测评估制剂的活性(植物调节活性百分比:100%活性=最大地抑制植物生长,0%活性=植物生长同未处理的对照)。

[0473] 结果:植物调节剂在萌芽前和萌芽后的作用

[0474]

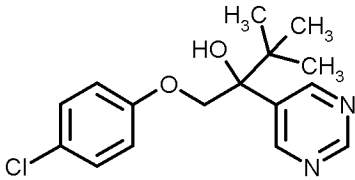
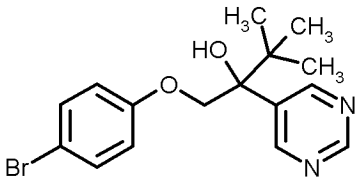
活性化合物	萌芽后剂量 [g a.i./ha]	有用或有害植株生长的抑制率%		
		SETVI	TRZAS	BRSNW
已知于 EP-A 0 028 755, 实施例 1: 	80	50	50	60

[0475]

活性化合物	萌芽后剂量 [g a.i./ha]	有用或有害植株生长的抑制率%		
		SETVI	TRZAS	BRSNW
根据本发明, 实施例 11: 	80	70	70	60

[0476] SETVI = *Setaria viridis*(狗尾草), TRZAS = *Triticum aestivum*(普通小麦), BRSNW = *Brassica napus*(油菜)。

[0477]

活性化合物	萌芽前剂量 [g a.i./ha]	有用或有害植株生长的抑制率%	
		ORYSA	BRSNW
已知于 EP-A 0 028 755, 实施例 1: 	80	40	70
根据本发明, 实施例 11: 	80	60	80

[0478] BRSNW = Brassica napus(油菜), ORYSA = Oryza sativa(水稻)。