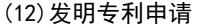
(19) 国家知识产权局







(10) 申请公布号 CN 117440946 A (43) 申请公布日 2024.01.23

(21)申请号 202280036413.8

(22)申请日 2022.05.20

(30) 优先权数据 21175332.2 2021.05.21 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日 2023.11.20

(86) PCT国际申请的申请数据 PCT/EP2022/063743 2022.05.20

(87) PCT国际申请的公布数据 W02022/243523 EN 2022.11.24

(71) 申请人 巴斯夫欧洲公司 地址 德国莱茵河畔路德维希港

(72) **发明人** B•纳韦 A•维瑟迈尔

P•内斯瓦德巴 J•迪克豪特

K·达施纳

(74) **专利代理机构** 北京市中咨律师事务所 11247

专利代理师 张振军 刘金辉

(51) Int.CI.

CO7D 231/20 (2006.01) CO5G 3/90 (2006.01) AO1N 43/56 (2006.01) CO7D 405/06 (2006.01)

权利要求书2页 说明书67页

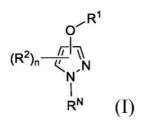
(54) 发明名称

N-官能化的烷氧基吡唑化合物作为硝化抑制剂的用涂

(57) 摘要

本发明涉及具有式I的新颖硝化抑制剂,其为N-官能化的烷氧基吡唑化合物。此外,本发明涉及具有式I的化合物作为硝化抑制剂的用途,即用于降低硝化的用途,以及包含具有式I的硝化抑制剂的农用化学混合物和组合物。

1.具有以下式I的N-官能化的烷氧基吡唑化合物或其盐、立体异构体、互变异构体或N-氧化物作为硝化抑制剂的用途:



其中在所述具有式I的化合物中

 R^1 是H、 C_1 - C_6 -烷基、 C_3 - C_6 -环烷基、苄基、烯丙基、CHR a C(=0)0R b 、CHR a C(=0)NR b R c 或苯基,其中所述苯基是未取代的或被一个或多个相同或不同的取代基 R^x 取代;

 R^2 是卤素、 C_1 - C_6 -烷基、 C_3 - C_6 -环烷基、苄基、烯丙基、炔丙基或苯基,其中所述苯基是未取代的或被一个或多个相同或不同的取代基 R^x 取代;

 R^{N} 是 $C(=0)R^{d}$ 或 $C(=0)OR^{e}$;

并且其中

 R^a 是H、C₁-C₄-烷基、C₁-C₄-卤代烷基、C₃-C₈-环烷基、苯基或苯基-C₁-C₉-烷基;

 R^b 是H、C₁-C₄-烷基、C₁-C₄-卤代烷基、C₃-C₈-环烷基、苯基或苯基-C₁-C₉-烷基;

 R^c 是H、 C_1 - C_4 -烷基、 C_1 - C_4 -卤代烷基或苯基;

 R^{d} 是CH_o(C=0) OR^{f} ;或苯基,其中所述苯基被至少一个卤素取代;

或6元饱和杂环基,其中上述杂环包含一个或多个选自0、N或S的相同或不同的杂原子,其中所述N-和/或S-原子独立地被氧化或未被氧化,并且其中上述杂环中的每个可取代的碳或杂原子独立地是未取代的或被一个或多个相同或不同的取代基R*取代;

R^e是C₅-C₈-烷基;

R^f是C₁-C₃-烷基;

 R^x 是卤素、 C_1 - C_4 -烷基、 C_1 - C_4 -卤代烷基、 C_1 - C_4 -烷氧基或 C_1 - C_4 -卤代烷氧基; n是0、1或2。

2. 如权利要求1所述的用途,其中,在所述具有式I的化合物中

R^a是H;

 R^b 是H或 C_1 - C_4 -烷基;

R^c是H或C₁-C₄-烷基。

3. 如权利要求1或2所述的用途,其中,在所述具有式I的化合物中

 R^{1} 是 C_{1} - C_{6} -烷基、苄基或烯丙基,优选 C_{1} - C_{3} -烷基。

4.如权利要求1至3中任一项所述的用途,其中,在所述具有式I的化合物中 n是1,并且

 R^2 是 C_1 - C_3 -烷基。

5.如权利要求1至4中任一项所述的用途,其中,在所述具有式I的化合物中 R^{N} 是C(=0) R^{d} 或C(=0) R^{0} ;

其中

 R^d 是 $CH_2(C=0)$ OR^f 、被至少一个卤素取代的苯基、或四氢吡喃基;

R^e是C₇-C₈-烷基;并且

Rf是C。-烷基。

- 6.一种用于降低硝化的组合物,该组合物包含至少一种如权利要求1至5中任一项所定义的具有式I的化合物和至少一种载体。
- 7.一种农用化学混合物,其包含(i)至少一种肥料;和(ii)至少一种如权利要求1至5中任一项所定义的具有式I的化合物,或如权利要求6所述的组合物。
- 8.如权利要求1至5中任一项所述的用途,其中,所述具有式I的化合物与肥料组合使用,任选地以如权利要求7所述的农用化学混合物的形式使用。
- 9. 如权利要求1至5或8中任一项所述的用途,其中,所述硝化的降低在植物中或上、在植物的根区中、在土壤或土壤替代物中或上和/或在其中植物正在生长或意欲生长的场所处发生。
- 10.一种用于降低硝化的方法,该方法包括用至少一种如权利要求1至5中任一项所定义的具有式I的化合物或如权利要求6所定义的组合物处理生长在土壤或土壤替代物上的植物和/或其中该植物正在生长或意欲生长的场所或土壤或土壤替代物。
- 11. 如权利要求10所述的方法,其中,额外对该植物和/或其中该植物正在生长或意欲生长的场所或土壤或土壤替代物提供肥料。
- 12.如权利要求10或11所述的方法,其中,所述具有式I的化合物和所述肥料的施用同时或以一定时滞,优选间隔1天、2天、3天、1周、2周或3周进行。
- 13.一种用于处理肥料或组合物的方法,该方法包括施用如权利要求1至5中任一项所定义的硝化抑制剂。
- 14.如权利要求7所述的农用化学混合物、如权利要求8或9所述的用途、或如权利要求11至13中任一项所述的方法,其中,所述肥料是固体或液体含铵无机肥料如NPK肥料、硝酸铵、硝酸铵钙、硫硝酸铵、硫酸铵或磷酸铵;固体或液体有机肥料如液体粪肥、半液体粪肥、沼气肥、厩肥和秸秆肥、蚯蚓粪、堆肥、海藻或海鸟粪,或含尿素肥料如尿素、甲醛尿素、无水铵、尿素硝铵(UAN)溶液、尿素硫、尿素基NPK肥料或尿素硫酸铵。
- 15.如权利要求9或14所述的用途或如权利要求10至12或14中任一项所述的方法,其中,所述植物是农业植物如小麦、大麦、燕麦、黑麦、大豆、玉米、土豆、油籽、油菜、卡诺拉、向日葵、棉花、甘蔗、糖用甜菜、稻,或蔬菜如菠菜、莴苣、芦笋或卷心菜;或高粱;造林植物;观赏植物;或园艺植物,各自呈其天然形式或转基因形式。

N-官能化的烷氧基吡唑化合物作为硝化抑制剂的用途

[0001] 本发明涉及具有式I的新颖硝化抑制剂,其为N-官能化的烷氧基吡唑化合物。此外,本发明涉及具有式I的化合物作为硝化抑制剂的用途,即用于降低硝化的用途,以及包含具有式I的硝化抑制剂的农用化学混合物和组合物。本发明进一步包括:用于降低硝化的方法,所述方法包括用所述硝化抑制剂处理植物、其中植物正在生长或意欲生长的土壤和/或场所;以及用于通过施用所述硝化抑制剂处理肥料或组合物的方法。

[0002] 氮是植物生长和繁殖的必需元素。土壤中约25%的植物可用氮(铵和硝酸盐)来源于有机氮化合物如腐殖质、植物和动物残渣以及有机肥料的分解过程(矿化)。大约5%源自降雨。然而,在全球基础上,最大部分(70%)是由无机氮肥供应给植物的。主要使用的氮肥包括铵化合物或其衍生物,即全世界施用的氮肥中近90%是呈 $\mathrm{NH_4}^+$ 形式(Subbarao等人,2012,Advances in Agronomy[农学进展],114,249-302)。这尤其是由于 $\mathrm{NH_4}^+$ 同化在能量上比其他氮源如 $\mathrm{NO_3}^-$ 的同化更高效这一事实。

[0003] 此外,作为阳离子, NH_4 [†]被带负电的粘土表面和土壤有机物的官能团静电保持。这种结合强到足以限制通过浸出到地下水中的 NH_4 [†]损失。相比之下,带负电的 NO_3 ^T不与土壤结合并且容易从植物的根区浸出。此外,硝酸根可能因反硝化而损失,反硝化是将硝酸根和亚硝酸根 $(NO_9$ ^T) 微生物转化为气态形式的氮如一氧化二氮 $(N_9$ ^T) 和分子氮 $(N_9$ ^T)。

[0004] 然而,铵(NH_4)化合物在已知为硝化的过程中在相对短的时间内被土壤微生物转化为硝酸根(NO_3)。硝化主要由两组化能无机营养菌(亚硝化单胞菌属和硝化杆菌属的氨氧化细菌(AOB),它们是土壤细菌种群的普遍存在组分)进行。主要负责硝化的酶是氨单加氧酶(AMO),其也在氨氧化古菌中发现(Subbarao等人,2012,Advances in Agronomy[农学进展],114,249-302)。

[0005] 硝化过程典型地导致氮泄露和环境污染。由于各种损失,大约50%的施用氮肥在肥料添加后的一年期间损失(参见Nelson和Huber;Nitrification inhibitors for corn production[玉米生产用硝化抑制剂](2001),National Corn Handbook[国家玉米手册],爱荷华州立大学)。

[0006] 作为对策,建议使用硝化抑制剂,大多数情况下与肥料一起使用。合适的硝化抑制剂包括生物硝化抑制剂(BNI),如亚油酸、α-亚麻酸、对香豆酸甲酯、阿魏酸甲酯、MHPP、水黄皮素、臂形草内酯(brachialacton)或对苯醌高粱酮(p-benzoquinone sorgoleone)(Subbarao等人,2012,Advances in Agronomy[农学进展],114,249-302)。其他合适的硝化抑制剂是合成化学抑制剂,如三氯甲基吡啶、双氰胺(DCD)、3,4-二甲基吡唑磷酸盐(DMPP)、4-氨基-1,2,4-三唑盐酸盐(ATC)、1-酰胺基-2-硫脲(ASU)、2-氨基-4-氯-6-甲基嘧啶(AM)、5-乙氧基-3-三氯甲基-1,2,4-噻二唑(氯唑灵)或2-磺胺噻唑(ST)(Slangen和Kerkhoff,1984,Fertilizer research[肥料研究],5(1),1-76)。

[0007] 然而,这些抑制剂中的许多仅起次优作用。此外,预计世界人口在接下来的20-30年显著增长,并且因此,需要足够数量和质量的食品生产。为了实现此,到2050年氮肥的使用将必须翻倍。由于环境原因,这是不可能的,因为饮用水中的硝酸根水平、地表水的富营养化和向空气中的气体排放在许多地方已经达到临界水平,造成了水污染和空气污染。然

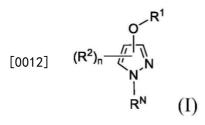
而,如果使用硝化抑制剂,则肥效显著提高并且因此可以施用更少的肥料。因此,显然需要新颖硝化抑制剂以及使用它们的方法。

[0008] Sharma等人(JP Sharma,HK Taneja,SS Tomar Pesticide Research Journal[条有害生物剂研究杂志],2006,18(1),7-11)尤其披露了3-乙氧基-5-甲基吡唑作为硝化抑制剂。然而,已经发现此化合物具有高挥发性并且因此对于长期应用是不利的。

[0009] 本发明的目的是提供改进的硝化抑制剂。特别地,本发明的目的是提供硝化抑制剂,其与现有技术中描述的硝化抑制剂相比具有作为硝化抑制剂的高活性,但同时具有降低的挥发性。

[0010] 此外,本发明的目的是提供硝化抑制剂,其可以成本有效地制备,并且其是环境安全的。

[0011] 已经出人意料地发现,这些目的可以通过以下来实现:根据本发明的硝化抑制剂,其是具有式I的N-官能化的烷氧基吡唑化合物



[0013] 或其盐、立体异构体、互变异构体或N-氧化物作为硝化抑制剂,其中在所述具有式 I的化合物中

[0014] R^1 是H、 C_1 - C_6 -烷基、 C_3 - C_6 -环烷基、苄基、烯丙基、 CHR^aC (=0) OR^b 、 CHR^aC (=0) NR^bR^c 或苯基,其中所述苯基是未取代的或被一个或多个相同或不同的取代基 R^x 取代;

[0015] R^2 是卤素、 C_1 - C_6 -烷基、 C_3 - C_6 -环烷基、苄基、烯丙基、炔丙基或苯基,其中所述苯基是未取代的或被一个或多个相同或不同的取代基 R^x 取代;

[0016] R^{N} 是 $C(=0)R^{d}$ 或 $C(=0)0R^{e}$:

[0017] 并且其中

[0018] R^a 是H、 C_1 - C_4 -烷基、 C_1 - C_4 -卤代烷基、 C_3 - C_8 -环烷基、苯基或苯基- C_1 - C_2 -烷基;

[0019] R^b 是H、 C_1 - C_4 -烷基、 C_1 - C_4 -卤代烷基、 C_3 - C_8 -环烷基、苯基或苯基- C_1 - C_2 -烷基;

[0020] R^c 是H、 C_1 - C_4 -烷基、 C_1 - C_4 -卤代烷基或苯基;

[0021] R^d 是 $CH_2(C=0)0R^f$;或苯基,其中所述苯基被至少一个卤素取代;

[0022] 或6元饱和杂环基,其中上述杂环包含一个或多个选自0、N或S的相同或不同的杂原子,其中所述N-和/或S-原子独立地被氧化或未被氧化,并且其中上述杂环中的每个可取代的碳或杂原子独立地是未取代的或被一个或多个相同或不同的取代基R*取代;

[0023] R^e是C₅-C₈-烷基;

[0024] R^f是C₁-C₃-烷基;

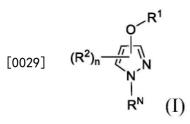
[0025] R^{x} 是卤素、 C_{1} - C_{4} -烷基、 C_{1} - C_{4} -卤代烷基、 C_{1} - C_{4} -烷氧基或 C_{1} - C_{4} -卤代烷氧基;

[0026] n是0、1或2。

[0027] 诸位发明人出人意料地发现,通过施用如上文和下文所定义的具有式I的化合物,可以显著降低铵向硝酸根的硝化。此外,具有式I的化合物出人意料地表现出低挥发性。特别地,本发明的诸位发明人出人意料地发现,与现有技术中描述的硝化抑制剂相比,如上文

和下文所定义的具有式I的化合物在其回收方面表现出改进的稳定性。

[0028] 因此,根据一个实施例,本发明涉及具有以下式I的N-官能化的烷氧基吡唑化合物或其盐、立体异构体、互变异构体或N-氧化物作为硝化抑制剂的用途:



[0030] 其中在所述具有式I的化合物中

[0031] R^1 是H、 C_1 - C_6 -烷基、 C_3 - C_6 -环烷基、苄基、烯丙基、 CHR^aC (=0) OR^b 、 CHR^aC (=0) NR^bR^c 或苯基,其中所述苯基是未取代的或被一个或多个相同或不同的取代基 R^x 取代;

[0032] R^2 是卤素、 C_1 - C_6 -烷基、 C_3 - C_6 -环烷基、苄基、烯丙基、炔丙基或苯基,其中所述苯基是未取代的或被一个或多个相同或不同的取代基 R^x 取代;

[0033] R^{N} 是 $C(=0)R^{d}$ 或 $C(=0)0R^{e}$;

[0034] 并且其中

[0035] R^a 是H、 C_1 - C_4 -烷基、 C_1 - C_4 -卤代烷基、 C_3 - C_8 -环烷基、苯基或苯基- C_1 - C_2 -烷基;

[0036] R^b是H、C₁-C₄-烷基、C₁-C₄-卤代烷基、C₃-C₈-环烷基、苯基或苯基-C₁-C₉-烷基;

[0037] R^c 是H、 C_1 - C_4 -烷基、 C_1 - C_4 -卤代烷基或苯基;

[0038] R^d 是CH₂(C=0) $0R^f$;或苯基,其中所述苯基被至少一个卤素取代;

[0039] 或6元饱和杂环基,其中上述杂环包含一个或多个选自0、N或S的相同或不同的杂原子,其中所述N-和/或S-原子独立地被氧化或未被氧化,并且其中上述杂环中的每个可取代的碳或杂原子独立地是未取代的或被一个或多个相同或不同的取代基R*取代;

[0040] R^e是C₅-C₈-烷基;

[0041] R^f是C₁-C₃-烷基;

[0042] R^{x} 是卤素、 C_{1} - C_{4} -烷基、 C_{1} - C_{4} -卤代烷基、 C_{1} - C_{4} -烷氧基或 C_{1} - C_{4} -卤代烷氧基;

[0043] n是0、1或2。

[0044] 在所述用途的一个优选实施例中,在所述具有式I的化合物中

[0045] R^a是H;

[0046] R^b 是H或 C_1 - C_4 -烷基;

[0047] R^c 是H或 C_1 - C_4 -烷基。

[0048] 在所述用途的另一个优选实施例中,在所述具有式I的化合物中

[0049] R^1 是 C_1 - C_6 -烷基、苄基或烯丙基,优选 C_1 - C_3 -烷基。

[0050] 在所述用途的另一个优选实施例中,在所述具有式I的化合物中

[0051] n是1,并且

[0052] $R^2 \neq C_1 - C_3 - 烷基$ 。

[0053] 在所述用途的另一个优选实施例中,在所述具有式I的化合物中

[0054] R^{N} 是 $C(=0)R^{d}$ 或 $C(=0)0R^{e}$;

[0055] 其中

[0056] R^d 是 $CH_9(C=0)0R^f$ 、被至少一个卤素取代的苯基、或四氢吡喃基;

[0057] R^e是C₇-C₈-烷基;并且

[0058] R^f是C₂-烷基。

[0059] 在另一方面,本发明涉及一种用于降低硝化的组合物,其包含至少一种如上文所定义的具有式I的化合物和至少一种载体。

[0060] 在另一方面,本发明涉及一种农用化学混合物,其包含至少一种肥料和至少一种如上文所定义的具有式I的化合物;或至少一种肥料和如上文所提及的用于降低硝化的组合物。

[0061] 在优选实施例中,如上文所定义的所述具有式I的化合物与肥料组合用于降低硝化。在另一个具体实施例中,如上文所定义的所述具有式I的化合物与肥料组合以如上文所提及的农用化学混合物的形式用于降低硝化。在另一个优选实施例中,如上文所提及的所述硝化的降低在植物中或上、在植物的根区中、在土壤或土壤替代物中或上和/或在其中植物正在生长或意欲生长的场所处发生。

在另一个方面,本发明涉及一种用于降低硝化的方法,该方法包括用至少一种如 上文所定义的具有式I的化合物或用如上文所定义的农用化学组合物处理生长在土壤或土 壤替代物上的植物和/或其中植物正在生长或意欲生长的场所或土壤或土壤替代物。在该 方法的优选实施例中,额外对该植物和/或其中该植物正在生长或意欲生长的场所或土壤 或土壤替代物提供肥料。在该方法的另一个优选实施例中,硝化抑制剂(即具有式I的化合 物)和所述肥料的施用同时或以一定时滞进行。在特别优选的实施例中,所述时滞是间隔1 天、2天、3天、1周、2周或3周。在以一定时滞施用的情况下,可以首先施用硝化抑制剂并且然 后施用肥料。在该方法的另一个优选实施例中,在第一步骤中,将如上文所定义的硝化抑制 剂施用到种子、植物和/或其中植物正在生长或意欲生长的场所,并且在第二步骤中,将肥 料施用到植物和/或其中植物正在生长或意欲生长的场所,其中在第一步骤中的所述硝化 抑制剂的施用和在第二步骤中的肥料的施用以至少1天、2天、3天、4天、5天、6天、1周、2周或 3周的时滞进行。在以一定时滞施用的其他实施例中,可以首先施用肥料并且然后可以施用 如上文所定义的硝化抑制剂。在该方法的另一个优选实施例中,在第一步骤中,将肥料施用 到植物和/或其中植物正在生长或意欲生长的场所,并且在第二步骤中,将如上文所定义的 硝化抑制剂施用到种子、植物和/或其中植物正在生长或意欲生长的场所,其中在第一步骤 中的所述肥料的施用和在第二步骤中的所述硝化抑制剂的施用以至少1天、2天、3天、4天、5 天、6天、1周、2周或3周的时滯进行。

[0063] 在另一个方面,本发明涉及一种用于处理肥料的方法,该方法包括施用如上文所定义的硝化抑制剂;或涉及一种用于处理如上文所定义的组合物的方法,该方法包括施用如上文所定义的硝化抑制剂。

[0064] 在本发明的用途、农用化学混合物或方法的优选实施例中,所述肥料是固体或液体含铵无机肥料如NPK肥料、硝酸铵、硝酸铵钙、硫硝酸铵、硫酸铵或磷酸铵;固体或液体有机肥料如液体粪肥、半液体粪肥、沼气肥、厩肥和秸秆肥、蚯蚓粪、堆肥、海藻或海鸟粪,或含尿素肥料如尿素、甲醛尿素、无水铵、尿素硝铵(UAN)溶液、尿素硫、尿素基NPK肥料或尿素硫酸铵。

[0065] 在本发明的用途或方法的另一个优选实施例中,所述植物是农业植物如小麦、大麦、燕麦、黑麦、大豆、玉米、土豆、油籽、油菜、卡诺拉、向日葵、棉花、甘蔗、糖用甜菜、稻,或

蔬菜如菠菜、莴苣、芦笋或卷心菜;或高粱;造林植物;观赏植物;或园艺植物,各自呈其天然形式或转基因形式。

[0066] 具有式I的化合物可以通过有机化学的标准方法制备。用于制备吡唑化合物的合适方法一般地描述于"Progress in Heterocyclic Chemistry[杂环化学进展]",第27卷, G.W.Gribble,J.A.Joule,爱思唯尔(Elsevier),2015,第5.4.2章中。

[0067] 0R¹基团可以通过选择用于吡唑环形成的合适起始材料来引入。

[0068] 用于合成3-烷氧基-吡唑的一般方法包括肼盐酸盐与各种β-酮酯之间的反应,如例如以下所描述的:a)Sadrine Guillou,Frédéric J.Bonhomme,Yves L.Janin,Synthesis [合成]2008,3504-3508;或b)在W0 2010/015657A2中,并且如下文所示:

[0069]
$$\begin{array}{c} R^{A} \\ O \\ O \end{array} \begin{array}{c} R^{B} \\ O \\ O \end{array} \begin{array}{c} N_{2}H_{4} \times HCI \\ R^{A} \\ N \end{array} \begin{array}{c} R^{B} \\ N \\ N \end{array}$$

[0070] R^A 和 R^B 可以是氢或可以具有上文对于 R^2 提供的任何含义。

[0071] Mazaahir Kidwai, Arti Jain, Roona Poddar, Journal of Organometallic Chemistry [有机金属化学杂志] 696 (2011) 1939-1944示出, 如果在上文反应中使用N-取代的肼衍生物代替肼,则直接获得在N上取代的3-烷氧基-吡唑。

[0072] 此外,3-烷氧基可以通过烷基化合适的羟基吡唑衍生物来引入,如例如以下所描述的:a) D.Piomelli和同事,Synthesis[合成]2016,2739-2756,或b) Sandrine Guillou, Yves L.Janin,Chem.Eur.J.[欧洲化学杂志]2010,16,4669-4677。

[0073] 合成在4位上带有烷氧基的吡唑的各种方法由William F. Vernier, Laurent Gomez, Tetrahedron Letters[四面体通讯]2017,4587-4590进行了描述。

[0074] 如果 R^N 是例如 C_1 - C_6 -烷基,则 R^N -取代基可以根据以下方案通过使具有式II的化合物与具有式III的化合物反应来引入,其中LG表示离去基团。

[0076] 例如,可以使用各种烷基化或酰化试剂 R^N -LG,类似于3-甲氧基-4-硝基-1H-吡唑用甲基碘的N-甲基化,其提供1-甲基-3-甲氧基-4-硝基-1H-吡唑,如W0 2009/153589 A1或W0 2011/048082 A1中所描述。

[0077] CH₂0H基团作为R^N的引入可以通过使吡唑与甲醛反应来进行,如Simona Lupsor, Mircea Iovu和Florin Aonofriesei,Med.Chem.Res.[药物化学研究]2012,3035-3042所描述。

[0078] 类似地,迈克尔加成可以用马来酸衍生物形成取代基R^N来进行。

[0079] 用于制备其中 R^N 是例如甲酰胺的吡唑化合物的方法在DE 10 2011120 098A1和WO 2013/079197 A1中描述。

[0080] 应当理解,在引入取代基 R^N 之前,可以形成不同的互变异构体,导致在引入取代基 R^N 之后形成异构体混合物。在本发明的某些优选实施例中,此类异构体混合物可以用作硝化抑制剂。

[0081] 取代基 R^2 可以通过标准反应 (包括芳族取代反应) 或通过选择用于吡唑环形成的合适起始材料来引入。

[0082] 在详细描述本发明的示例性实施例之前,给出对理解本发明重要的定义。

[0083] 如本说明书和所附权利要求书中所使用的,除非上下文另外明确规定,否则单数 形式的"一个/种(a/an)"也包括相应的复数。在本发明的上下文中,术语"约"和"大约"表示 本领域技术人员将理解仍然确保论述的特征的技术效果的精度区间。该术语典型地指示与 指示数值偏离 ± 20%、优选 ± 15%、更优选 ± 10%、并且甚至更优选 ± 5%。应当理解,术语 "包括"不是限制性的。出于本发明的目的,术语"由…组成"被认为是术语"由…构成"的优 选实施例。如果在下文中组被定义为至少包括一定数量的实施例,则这意味着还包括优选 地仅由这些实施例组成的组。此外,说明书和权利要求中的术语"第一"、"第二"、"第三"或 "(a)"、"(b)"、"(c)"、"(d)"等等用于区分相似的元素并且不一定用于描述相继顺序或时间 顺序。应当理解,如此使用的术语在适当的情况下是可互换的,并且本文所描述的本发明的 实施例能够以除本文所描述或展示之外的其他顺序操作。在术语"第一"、"第二"、"第三"或 "(a)"、"(b)"、"(c)"、"(d)"、"i"、"ii"等涉及方法或用途或试验的步骤的情况下,在这些步 骤之间没有时间或时间间隔相干性,即这些步骤可以同时进行或者在此类步骤之间可以存 在数秒、数分、数小时、数天、数周、数月或甚至数年的时间间隔,除非如在上文或下文所述 的在本申请中另外指示的。应当理解,本发明不限于本文所描述的特定方法、方案、试剂等, 因为这些可以变化。还应当理解,本文所使用的术语仅出于描述特定实施例的目的,并且不 旨在限制将仅由所附权利要求书限制的本发明的范围。除非另外定义,否则本文所使用的 所有技术和科学术语具有如本领域普通技术人员通常理解的相同含义。

[0084] 术语"硝化抑制剂"在本上下文中应当理解为减缓或停止硝化过程的化学物质。因此,硝化抑制剂通过抑制细菌如亚硝化单胞菌属物种的活性来延缓铵向硝酸根的自然转化。如本文所使用的术语"硝化"应当理解为氨 (NH_3) 或铵 (NH_4^+) 被氧生物氧化为亚硝酸根 (NO_2^-) ,然后这些亚硝酸根被微生物氧化为硝酸根 (NO_3^-) 。除硝酸根 (NO_3^-))。除硝酸根 (NO_3^-))之外,通过硝化还产生一氧化二氮。硝化是土壤中氮循环的重要步骤。因此,抑制硝化也可以减少 N_2 0损失。术语硝化抑制剂被认为等同于使用此种化合物用于抑制硝化。

[0085] 术语"根据本发明的化合物"或"具有式I的化合物"包括如本文所定义的化合物及其立体异构体、盐、互变异构体或N-氧化物。术语"本发明的化合物"应当理解为等同于术语"根据本发明的化合物",因此还包括其立体异构体、盐、互变异构体或N-氧化物。

[0086] 取决于取代模式,根据本发明的化合物可以具有一个或多个手性中心,在这种情况下,它们以对映异构体或非对映异构体的混合物形式存在。本发明提供了根据本发明的化合物的单一纯对映异构体或纯非对映异构体及其混合物,以及根据本发明的化合物的纯对映异构体或纯非对映异构体或其混合物的根据本发明的用途。根据本发明的合适的化合物还包括所有可能的几何立体异构体(顺式/反式异构体)及其混合物。顺式/反式异构体可以关于烯烃、碳-氮双键或酰胺基团存在。术语"立体异构体"包括光学异构体,如对映异构体或非对映异构体(后者由于分子中多于一个手性中心而存在),以及几何异构体(顺式/反

式异构体)。本发明涉及具有式I的化合物的每种可能的立体异构体,即单一对映异构体或非对映异构体,及其混合物。

[0087] 具有式I的化合物可以是无定形的或者可以以一种或多种可以具有不同的宏观特性如稳定性或显示出不同的生物特性如活性的不同的结晶状态(多晶型)存在。本发明涉及无定形和结晶的具有式I的化合物,相应化合物I的不同结晶状态的混合物,及其无定形或结晶盐。

[0088] 具有式I的化合物的盐优选为农业上可接受的盐。它们可以以常规方式形成,例如如果具有式I的化合物具有碱性官能团,则通过使化合物与论述的阴离子的酸反应。具有式I的化合物的农业上有用的盐尤其包括其阳离子和阴离子分别对具有式I的化合物的作用模式没有不利影响的那些酸的酸加成盐。有用的酸加成盐的阴离子主要是氯离子、溴离子、氟离子、硫酸氢根、磷酸二氢根、磷酸氢根、磷酸根、硝酸根、碳酸氢根、碳酸根、六氟硅酸根、六氟磷酸根、苯甲酸根,并且优选磷酸根,以及 C_1 - C_4 -链烷酸的阴离子(优选甲酸根、乙酸根、丙酸根和丁酸根)。它们可以优选地通过使具有式I的化合物与相应阴离子的酸(优选盐酸、氢溴酸、硫酸、磷酸或硝酸)反应形成。

[0089] 术语"N-氧化物"包括任何具有式I的化合物,其中叔氮原子被氧化成N-氧化物部分。

[0090] 如果例如芳环上的任何一个取代基具有互变异构形式,则可以存在具有式I的化合物的互变异构体。优选的互变异构体包括酮-烯醇互变异构体。

[0091] 如本文所使用的术语"取代的"意指与指定原子键合的氢原子被特定的取代基代替,前提是取代产生稳定或化学上可行的化合物。除非另外指示,否则取代的原子可以具有一个或多个取代基并且每个取代基是独立选择的。

[0092] 术语"可取代的",当关于指定原子使用时,意指附接到该原子上的是氢,它可以被合适的取代基代替。

[0093] 当提及某些原子或部分被"一个或多个"取代基取代时,术语"一个或多个"旨在覆盖至少一个取代基,例如1至10个取代基,优选1、2、3、4或5个取代基,更优选1、2或3个取代基,最优选1或2个取代基。当关于部分没有明确提及术语"未取代的"和"取代的"时,所述部分被认为是未取代的。

[0094] 在上文对变量的定义中提及的有机部分,像术语卤素,是各基团成员的各清单的统称。前缀C_a-C_a在每种情况下指示基团中的可能的碳原子数。

[0095] 术语"卤素"在每种情况下表示氟、溴、氯或碘,特别是氟、氯或溴。

[0096] 如本文所使用的术语"烷基"在每种情况下表示通常具有1至6个碳原子、优选1至4个碳原子、更优选1至3个碳原子的直链或支链烷基。优选的烷基包括甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、2-丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、1-甲基丁基、2-甲基丁基、3-甲基丁基和2,2-二甲基丙基。甲基、乙基、正丙基和异丙基是特别优选的。关于本发明,如本文所使用的术语"烷基"在每种情况下还表示具有6或更多个碳原子、优选6至8个碳原子、更优选7个碳原子的直链或支链烷基。

[0097] 如本文所使用的术语"卤代烷基"在每种情况下表示通常具有1至4个碳原子、优选1至3个碳原子、尤其是1或2个碳原子的直链或支链烷基,其中此基团的氢原子部分或全部被卤素原子代替。优选的卤代烷基部分选自 C_1 - C_4 -卤代烷基、更优选选自 C_1 - C_3 -卤代烷基或

 C_1 - C_2 -卤代烷基、特别是选自 C_1 - C_2 -氟烷基,如氟甲基、二氟甲基、三氟甲基、1-氟乙基、2-氟乙基、2,2-二氟乙基、2,2-三氟乙基、五氟乙基等。根据本发明,三氟甲基是特别优选的。

[0098] 如本文所使用的术语"烷氧基"在每种情况下表示经由氧基键合、通常具有1至4个碳原子、优选1至3个碳原子、尤其是1或2个碳原子的直链或支链烷基。烷氧基的实例是甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、2-丁氧基、异丁氧基、叔丁氧基等。

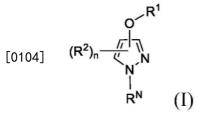
[0099] 如本文所使用的术语"卤代烷氧基"在每种情况下表示通常具有1至4个碳原子、优选1至3个碳原子、尤其是1或2个碳原子的直链或支链烷氧基,其中此基团的氢原子部分或全部被卤素原子、特别是氟原子代替。优选的卤代烷氧基部分包括 C_1 - C_4 -卤代烷氧基、特别是 C_1 - C_2 -氟烷氧基,如氟甲氧基、二氟甲氧基、三氟甲氧基、1-氟乙氧基、2-氟乙氧基、2,2-二氟乙氧基、2,2-二氟乙氧基、2,2-三氟乙氧基、2,2-三氟乙氧基、2,2-三氟乙氧基、2,2-三氟乙氧基、2,2-三氟乙氧基、5-氟乙氧基、6

[0100] 如本文所使用的术语"苯基烷基"表示苯基,其经由烷基、优选C₁-C₂-烷基、特别是甲基(=苯基甲基)与分子的其余部分键合。最优选的苯基烷基是苄基。

[0101] 如本文所使用的术语"环烷基"在每种情况下表示通常具有3至10或3至6个碳原子的单环脂环族基团,如环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基、环壬基和环癸基并且优选环丙基、环丁基、环戊基和环己基。

[0102] 术语"杂环""杂环基"或"杂环的"包括6元单环杂环非芳族基团。杂环非芳族基团通常包含1、2、3、4或5个,优选1、2或3个选自N、0和S的杂原子作为环成员,其中作为环成员的S-原子可以作为S、S0或S0₂存在。5元或6元杂环基团的实例包括饱和或不饱和的非芳族杂环,如环氧乙烷基、氧杂环丁烷基、硫杂环丁烷基、硫杂环丁烷基-S-氧化物(S-氧代硫杂环丁烷基)、吡咯烷基、吡咯啉基、吡唑啉基、四氢呋喃基、二氢呋喃基、1,3-二氧戊环基、四氢噻吩基、S-氧代四氢噻吩基、S-氧代四氢噻吩基、S-氧代四氢噻吩基、聚唑啉基、噻唑啉基、氧杂四氢噻吩基、哌啶基、哌嗪基、吡喃基、二氢吡喃基、四氢吡喃基、1,3-和1,4-二噁烷基、噻喃基、S-氧代噻喃基、S-二氧代噻喃基、S-氧代二氢噻喃基、S-氧代二氢噻喃基、S-氧代二氢噻喃基、S-氧代四氢噻喃基、S-氧代四氢噻喃基、S-氧代二氢噻喃基、S-氧代四氢噻喃基、S-氧代四氢噻喃基、S-氧代四氢噻喃基、S-氧代四氢噻喃基、S-氧代四氢噻喃基、S-氧代四氢噻喃基、S-氧代四氢噻喃基、S-氧代四氢噻喃基、S-氧代四氢噻喃基、G-氧代四氢噻喃基、G-氧代四氢噻喃基、G吗啉基、。

[0103] 如上文所述,本发明在一个方面涉及具有以下式I的N-官能化的烷氧基吡唑化合物或其盐、立体异构体、互变异构体或N-氧化物作为硝化抑制剂的用途:



[0105] 其中在所述具有式I的化合物中

[0106] R^1 是H、 C_1 - C_6 -烷基、 C_3 - C_6 -环烷基、苄基、烯丙基、 CHR^aC (=0) OR^b 、 CHR^aC (=0) NR^bR^c 或苯基,其中所述苯基是未取代的或被一个或多个相同或不同的取代基 R^x 取代;

[0107] R^2 是卤素、 C_1 - C_6 -烷基、 C_3 - C_6 -环烷基、苄基、烯丙基、炔丙基或苯基,其中所述苯基是未取代的或被一个或多个相同或不同的取代基 R^x 取代;

[0108] R^{N} 是 $C(=0)R^{d}$ 或 $C(=0)OR^{e}$;

[0109] 并且其中

[0110] R^a 是H、 C_1 - C_4 -烷基、 C_1 - C_4 -卤代烷基、 C_3 - C_8 -环烷基、苯基或苯基- C_1 - C_2 -烷基;

[0111] R^b 是H、C₁-C₄-烷基、C₁-C₄-卤代烷基、C₃-C₈-环烷基、苯基或苯基-C₁-C₉-烷基;

[0112] R^c 是H、 C_1 - C_4 -烷基、 C_1 - C_4 -卤代烷基或苯基;

[0113] R^d 是CH₂(C=0) $0R^f$; 或苯基, 其中所述苯基被至少一个卤素取代;

[0114] 或6元饱和杂环基,其中上述杂环包含一个或多个选自0、N或S的相同或不同的杂原子,其中所述N-和/或S-原子独立地被氧化或未被氧化,并且其中上述杂环中的每个可取代的碳或杂原子独立地是未取代的或被一个或多个相同或不同的取代基R*取代;

[0115] R^e是C₅-C₈-烷基;

[0116] R^f是C₁-C₃-烷基;

[0117] R^{x} 是卤素、 C_{1} - C_{4} -烷基、 C_{1} - C_{4} -卤代烷基、 C_{1} - C_{4} -烷氧基或 C_{1} - C_{4} -卤代烷氧基;

[0118] n是0、1或2。

[0119] 应当理解,如果n是2,则存在两个 R^2 -取代基,其独立地选自上文对于 R^2 定义的取代基的组。

[0120] 下文中定义了关于与本发明的所有方面相关的具有式I的化合物的

优选实施例

[0121] 在本发明的一个实施例中,具有式I的化合物

$$[0122] \qquad (R^2)_n \frac{\sqrt[r]}{\sqrt[r]} \sqrt[n]{N}$$

$$R^N \qquad (I)$$

[0123] 是具有下式I.1、I.2或I.3中的任一个的化合物

[0124]
$$(R^2)_n$$
 $(R^2)_n$ $(R^2)_n$

[0125] 关于具有式I.1、I.2或I.3的化合物,优选的是n是0或1,即不存在 R^2 或仅存在一个 R^2 。

[0126] 应当理解,取决于具有式I的化合物的合成,在引入N-取代基R^N的步骤之前,例如具有式I.1.的化合物和具有式I.3的化合物的混合物也可能由于互变异构而存在。因此,具有式I的化合物在某些实施例中也可以作为具有式I.1的化合物和具有式I.3的化合物的混合物存在。此外,如果存在至少一个取代基R²,则可以获得式I.2化合物的混合物。

[0127] 此外,应当理解,取决于取代基 R^2 的存在或不存在及其位置,关于具有式I的化合物可以优选不同的结构。

[0128] 因此,在一个特别优选的实施例中,具有式I的化合物,特别是具有式I.1的化合物是如下文所述的具有式I.1(i)、I.1(ii)或I.1(iii)中的任一个的化合物。

[0130] 在另一个特别优选的实施例中,具有式I的化合物,特别是具有式I.2的化合物是如下文所述的具有式I.2(i)、I.2(ii)或I.2(iii)中的任一个的化合物。

[0132] 在另一个特别优选的实施例中,具有式I的化合物,特别是具有式I.3的化合物是如下文所述的具有式I.3(i)、I.3(ii)或I.3(iii)中的任一个的化合物。

[0134] 在本发明的另一个优选的实施例中,在具有式I的化合物中,并且优选在具有式 I.1、I.2或I.3的化合物中,并且特别是在具有式I.1(i)、I.1(ii)或I.1(iii)的化合物中,或在具有式I.2(i)、I.2(iii)或I.2(iii)的化合物中,或在具有式I.3(i)、I.3(ii)或I.3(iii)的化合物中,

[0135] R^1 是H、 C_1 - C_6 -烷基、 C_3 - C_6 -环烷基、苄基、烯丙基、 CHR^aC (=0) OR^b 、 CHR^aC (=0) NR^bR^c 或苯基,其中所述苯基是未取代的或被一个或多个相同或不同的取代基 R^x 取代;

[0136] 并且

[0137] R^2 是卤素、 C_1 - C_6 -烷基、 C_3 - C_6 -环烷基、苄基、烯丙基、炔丙基或苯基,其中所述苯基是未取代的或被一个或多个相同或不同的取代基 R^x 取代;

[0138] 其中 R^a 、 R^b 、 R^c 和 R^x 是如上文所定义的:

[0139] 并目优选

[0140] R^a是H;

[0141] R^b是H或C₁-C₄-烷基;

[0142] R^c是H或C₁-C₄-烷基。

[0143] 在本发明的更优选的实施例中,在具有式I的化合物中,并且优选在具有式I.1、I.2或I.3的化合物中,并且特别是在具有式I.1(i)、I.1(ii)或I.1(iii)的化合物中,或在具有式I.2(i)、I.2(ii)或I.2(iii)的化合物中,或在具有式I.3(i)、I.3(ii)或I.3(iii)的化合物中,

[0144] R^1 是 C_1 - C_6 -烷基、苄基或烯丙基,优选 C_1 - C_3 -烷基;并且

[0145] R^2 如果存在的话是 C_1 - C_2 -烷基。

[0146] 关于上文优选的实施例, R^N 的含义对应于上文关于具有式I的化合物所提供的含义。

[0147] 因此,关于如上文所定义的具有式I.1.1.2或I.3的化合物,特别优选的是 R^2 如果存在的话是 C_1-C_3 -烷基,并且 R^1 是 C_1-C_6 -烷基、苄基或烯丙基。

[0148] 根据本发明的一个优选实施例,具有式I的化合物是具有式I.1的化合物,其中n是 0或1,并且 R^2 如果存在的话是 C_1 - C_3 -烷基,并且 R^1 是 C_1 - C_6 -烷基、苄基或烯丙基。

[0149] 根据本发明的一个优选实施例,具有式I的化合物是具有式I.2的化合物,其中n是 0或1,并且 R^2 如果存在的话是 C_1 - C_3 -烷基,并且 R^1 是 C_1 - C_6 -烷基、苄基或烯丙基。

[0150] 根据本发明的一个优选实施例,具有式I的化合物是具有式I.3的化合物,其中n是 0或1,并且 R^2 如果存在的话是 C_1 - C_3 -烷基,并且 R^1 是 C_1 - C_6 -烷基、苄基或烯丙基。

[0151] 关于上文优选的实施例, R^N 的含义对应于上文关于具有式I的化合物所提供的含义。

[0152] 在本发明的另一个优选实施例中,关于如上文所定义的具有式I.1、I.2或I.3的化合物,特别是关于如上文所定义的根据式I.1(i)、I.1(ii)、I.1(iii)、I.2(i)、I.2(ii)、I.2(ii)、I.2(iii)、I.3(iii)或I.3(iii)的化合物,特别优选的是 R^2 如果存在的话是 C_1 - C_3 -烷基,并且 R^1 是 C_1 - C_3 -烷基。

[0153] 根据一个优选实施例,具有式I的化合物是具有式I.1(i)的化合物,其中 R^1 是 C_1 - C_3 -烷基。

[0154] 根据一个优选实施例,具有式I的化合物是具有式I.1(ii)的化合物,其中 R^2 是 C_1 - C_3 -烷基,并且其中 R^1 是 C_1 - C_3 -烷基。

[0155] 根据一个优选实施例,具有式I的化合物是具有式I.1(iii)的化合物,其中 R^2 是 C_1 - C_3 -烷基,并且其中 R^1 是 C_1 - C_3 -烷基。

[0156] 根据一个优选实施例,具有式I的化合物是具有式I.2(i)的化合物,其中 R^1 是 C_1 - C_2 -烷基。

[0157] 根据一个优选实施例,具有式I的化合物是具有式I.2(ii)的化合物,其中 R^2 是 C_1 - C_3 -烷基,并且其中 R^1 是 C_1 - C_3 -烷基。

[0158] 根据一个优选实施例,具有式I的化合物是具有式I.2(iii)的化合物,其中 R^2 是 C_1 - C_3 -烷基,并且其中 R^1 是 C_1 - C_3 -烷基。

[0159] 根据一个优选实施例,具有式I的化合物是具有式I.3(i)的化合物,其中 R^1 是 C_1 - C_3 -烷基。

[0160] 根据一个优选实施例,具有式I的化合物是具有式I.3(ii)的化合物,其中 R^2 是 C_1 - C_3 -烷基,并且其中 R^1 是 C_1 - C_3 -烷基。

[0161] 根据一个优选实施例,具有式I的化合物是具有式I.3(iii)的化合物,其中 R^2 是 C_1 - C_3 -烷基,并且其中 R^1 是 C_1 - C_3 -烷基。

[0162] 关于上文优选的实施例, R^N 的含义对应于上文关于具有式I的化合物所提供的含义。

[0163] 在本发明的特别优选的实施例中,在具有式I的化合物中n是1。

[0164] 因此,根据本发明的特别优选的实施例,具有式I的化合物是根据式I.1、I.2或I.3 的化合物,其中n是1并且化合物优选对应于具有式I.1(ii)、I.1(iii)、I.2(ii)、I.2(iii)、

I.3(ii)或I.3(iii)的化合物。

[0165] 在这方面,应当理解, R^1 、 R^2 和 R^N 的含义如上文或下文所定义,并且优选

[0166] R^2 是 C_1 - C_3 -烷基。

[0167] 在本发明的另一个实施例中,在具有式I的化合物中,并且优选在具有式I.1、I.2或I.3的化合物中,特别是在具有式I.1(i)、I.1(ii)、I.1(iii)的化合物中,或在具有式I.2(i)、I.2(iii)、I.2(iii)的化合物中,或在具有式I.3(i)、I.3(ii)或I.3(iii)的化合物中,并且甚至更特别是在具有式I.1(ii)、I.1(iii)的化合物中,或在具有式I.2(ii)、I.2(iii)的化合物中,或在具有式I.3(ii)或I.3(iii)的化合物中

[0168] $R^{N} C (=0) R^{d} \overrightarrow{E} C (=0) O R^{e}$

[0169] 其中

[0170] R^d 是 CH_9 (C=0) $0R^f$;或苯基,其中所述苯基被至少一个卤素取代;

[0171] 或6元饱和杂环基,其中上述杂环包含一个或多个选自0、N或S的相同或不同的杂原子,其中所述N-和/或S-原子独立地被氧化或未被氧化,并且其中上述杂环中的每个可取代的碳或杂原子独立地是未取代的或被一个或多个相同或不同的取代基R^x取代;

[0172] R^e是C₅-C₈-烷基;

[0173] R^f是C₁-C₃-烷基;

[0174] 并且优选

[0175] R^{N} 是 $C(=0)R^{d}$ 或 $C(=0)0R^{e}$

[0176] 其中

[0177] R^d 是 $CH_2(C=0)0R^f$ 、被至少一个卤素取代的苯基、或四氢吡喃基;

[0178] R^e是C₇-C₈-烷基;并且

[0179] R^f是C₂-烷基;

[0180] 并且尤其优选

[0181] R^{N} 是 $C(=0) R^{d}$ 或 $C(=0) OR^{e}$

[0182] 其中

[0183] R^d 是 $CH_2(C=0)OR^f$ 、被氟取代的苯基、或四氢吡喃基

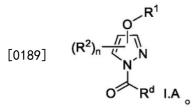
[0184] R^e是C₇-烷基;并且

[0185] R^f是C₂-烷基;

[0186] 在本发明的一个优选实施例中,在具有式I的化合物中

[0187] R^N 是 $C(=0)R^d$,其中 R^d 是 $CH_g(C=0)0R^f$ 、被氟取代的苯基、或四氢吡喃基。

[0188] 此类化合物被称为具有式I.A的化合物



[0190] 关于根据式I.A的化合物,应当理解,上文关于 R^1 、 R^2 (如果存在的话)和 R^f 的优选项也适用于具有式I.A的化合物,其中 R^f 优选地是 C_2 -烷基。

[0191] 在本发明的另一个优选实施例中,在具有式I的化合物中

[0192] R^{N} 是C(=0)0 R^{e} ,其中 R^{e} 是 C_{7} -烷基。

[0193] 此类化合物被称为具有式I.B的化合物

[0195] 关于根据式I.B的化合物,应当理解,上文关于 R^1 和 R^2 (如果存在的话)的优选项也适用于具有式I.B的化合物。

[0196] 因此,本发明的特别优选的化合物是具有式I.1.A或I.1.B的化合物,其在下面描绘。

[0198] R^1 和 R^2 的含义优选地对应于上文关于具有式I的化合物、特别是具有式I.1的化合物所提供的含义。此外,优选的是n是0或1。如果n是1,则吡唑环上的每个位置可以通过 R^2 来实现,如关于具有式I.1(ii)或I.1(iii)的化合物所指示。此外, R^d 、 R^e 和 R^f 的含义优选地对应于上文关于具有式I.A和I.B的化合物所提供的含义。

[0199] 进一步地,本发明的特别优选的化合物是具有式I.2.A或I.2.B的化合物,其在下面描绘。

[0201] R^1 和 R^2 的含义优选地对应于上文关于具有式I的化合物、特别是具有式I.2的化合物所提供的含义。此外,优选的是n是0或1。如果n是1,则吡唑环上的每个位置可以通过 R^2 来实现,如关于具有式I.2(ii)或I.2(iii)的化合物所指示。此外, R^d 、 R^e 和 R^f 的含义优选地对应于上文关于具有式I.A和I.B的化合物所提供的含义。

[0202] 进一步地,本发明的特别优选的化合物是具有式I.3.A或I.3.B的化合物,其在下面描绘。

[0203]
$$R^1 O N N R^1 O N N R^1 O R^2$$
 I.3.B.

[0204] R^1 和 R^2 的含义优选地对应于上文关于具有式I的化合物、特别是具有式I.3的化合物所提供的含义。此外,优选的是n是0或1。如果n是1,则吡唑环上的每个位置可以通过 R^2 来实现,如关于具有式I.3(ii)或I.3(iii)的化合物所指示。此外, R^d 、 R^e 和 R^f 的含义优选地对

应于上文关于具有式I.A和I.B的化合物所提供的含义。

[0205] 因此,特别优选的具有式I的化合物,特别是具有式I.1、I.2或I.3的化合物汇编在下面的实施例中。

[0206] 实施例1

[0207] 具有式I.1(i)的化合物,其中 R^N 是 $C(=0)R^d$ 并且在每种情况下对应于表A(i)的一行。

[0208] 实施例2

[0209] 具有式I.2(i)的化合物,其中 R^N 是 $C(=0)R^d$ 并且在每种情况下对应于表A(i)的一行。

[0210] 实施例3

[0211] 具有式I.3(i)的化合物,其中 R^N 是C(=0) R^d 并且在每种情况下对应于表A(i)的一行。

[0212] 表A(i)

[0213]

编号	$R^{N}(C(=0)R^{d})$
A(i)-1	$C (=0) CH_2 (C=0) OCH_2 CH_3$
A(i)-2	C(=0)-氟苯基
A(i)-3	C(=0)-四氢吡喃基

[0214] 关于实施例1至3的 R^1 的含义优选地对应于上文关于具有式I的化合物,特别是具有式I.1、I.2或I.3的化合物所提供的含义。

[0215] 实施例4

[0216] 具有式I.1(i)的化合物,其中 R^N 是 $C(=0)0R^e$ 并且在每种情况下对应于表A(ii)的一行。

[0217] 实施例5

[0218] 具有式I.2(i) 的化合物,其中 R^N 是C(=0) OR^e 并且在每种情况下对应于表A(ii) 的一行。

[0219] 实施例6

[0220] 具有式I.3(i)的化合物,其中 R^N 是C(=0) $0R^e$ 并且在每种情况下对应于表A(ii)的一行。

[0221] 表A(ii)

[0222] 编号 $R^{N}(C(=0) 0R^{e})$ A(ii)-1 $C(=0) 0C_{7}H_{15}$

[0223] 关于实施例4至6的 R^1 的含义优选地对应于上文关于具有式I的化合物,特别是具有式I.1.1.2或I.3的化合物所提供的含义。

[0224] 关于本发明的方法、用途、组合物和混合物,并且特别是考虑到它们的用途,优选汇编于下表中的具有式I的化合物。此外,表中对于取代基所提及的每个基团本身(独立于提及该基团的组合)是所论述的取代基的特别优选的方面。

[0225] 表1

[0226] 具有式I.1(i)的化合物,其中 R^2 不存在并且 $R^N(C(=0)R^d)$ 和 R^1 的组合在每种情况下对应于表B的一行

[0227] 表2

[0228] 具有式I.2(i)的化合物,其中 R^2 不存在并且 $R^N(C(=0)R^d)$ 和 R^1 的组合在每种情况下对应于表B的一行

[0229] 表3

[0230] 具有式I.3(i)的化合物,其中 R^2 不存在并且 $R^N(C(=0)R^d)$ 和 R^1 的组合在每种情况下对应于表B的一行

[0231] 表4

[0232] 具有式I.1(ii)的化合物,其中 R^2 是 CH_3 并且 $R^N(C(=0)R^d)$ 和 R^1 的组合在每种情况下对应于表B的一行

[0233] 表5

[0234] 具有式I.1(iii)的化合物,其中 R^2 是 CH_3 并且 $R^N(C(=0)R^d)$ 和 R^1 的组合在每种情况下对应于表B的一行

[0235] 表6

[0236] 具有式I.2(ii) 的化合物,其中 R^2 是 CH_3 并且 $R^N(C(=0)R^d)$ 和 R^1 的组合在每种情况下对应于表B的一行

[0237] 表7

[0238] 具有式I.2(iii)的化合物,其中 R^2 是 CH_3 并且 $R^N(C(=0)R^d)$ 和 R^1 的组合在每种情况下对应于表B的一行

[0239] 表8

[0240] 具有式I.3(ii) 的化合物,其中 R^2 是 CH_3 并且 $R^N(C(=0)R^d)$ 和 R^1 的组合在每种情况下对应于表B的一行

[0241] 表9

[0242] 具有式I.3(iii)的化合物,其中 R^2 是 CH_3 并且 $R^N(C(=0)R^d)$ 和 R^1 的组合在每种情况下对应于表B的一行

[0243] 表10

[0244] 具有式I.1(ii)的化合物,其中 R^2 是 CH_2CH_3 并且 $R^N(C(=0)R^d)$ 和 R^1 的组合在每种情况下对应于表B的一行

[0245] 表11

[0246] 具有式I.1(iii)的化合物,其中 R^2 是 CH_2CH_3 并且 $R^N(C(=0)R^d)$ 和 R^1 的组合在每种情况下对应于表B的一行

[0247] 表12

[0248] 具有式I.2(ii)的化合物,其中 R^2 是 CH_2CH_3 并且 $R^N(C(=0)R^d)$ 和 R^1 的组合在每种情况下对应于表B的一行

[0249] 表13

[0250] 具有式I.2(iii)的化合物,其中 R^2 是 CH_2CH_3 并且 $R^N(C(=0)R^d)$ 和 R^1 的组合在每种情况下对应于表B的一行

[0251] 表14

[0252] 具有式I.3(ii) 的化合物,其中 R^2 是 CH_2CH_3 并且 $R^N(C(=0)R^d)$ 和 R^1 的组合在每种情况下对应于表B的一行

[0253] 表15

[0254] 具有式I.3(iii)的化合物,其中 R^2 是 CH_2CH_3 并且 $R^N(C(=0)R^d)$ 和 R^1 的组合在每种情况下对应于表B的一行

[0255] 表16

[0256] 具有式I.1(ii)的化合物,其中 R^2 是 $CH_2CH_2CH_3$ 并且 $R^N(C(=0)R^d)$ 和 R^1 的组合在每种情况下对应于表B的一行

[0257] 表17

[0258] 具有式I.1(ii) 的化合物,其中 R^2 是 $CH(CH_3)_2$ 并且 $R^N(C(=0)R^d)$ 和 R^1 的组合在每种情况下对应于表B的一行

[0259] 表18

[0260] 具有式I.1(iii)的化合物,其中 R^2 是 $CH_2CH_2CH_3$ 并且 R^N (C(=0) R^d)和 R^1 的组合在每种情况下对应于表B的一行

[0261] 表19

[0262] 具有式I.1(iii)的化合物,其中 R^2 是 $CH(CH_3)_2$ 并且 $R^N(C(=0)R^d)$ 和 R^1 的组合在每种情况下对应于表B的一行

[0263] 表20

[0264] 具有式I.2(ii) 的化合物,其中 R^2 是 $CH_2CH_2CH_3$ 并且 $R^N(C(=0)R^d)$ 和 R^1 的组合在每种情况下对应于表B的一行

[0265] 表21

[0266] 具有式I.2(ii) 的化合物,其中 R^2 是 $CH(CH_3)_2$ 并且 $R^N(C(=0)R^d)$ 和 R^1 的组合在每种情况下对应于表B的一行

[0267] 表22

[0268] 具有式I.2(iii)的化合物,其中 R^2 是 $CH_2CH_2CH_3$ 并且 $R^N(C(=0)R^d)$ 和 R^1 的组合在每种情况下对应于表B的一行

[0269] 表23

[0270] 具有式I.2(iii)的化合物,其中 R^2 是 $CH(CH_3)_2$ 并且 $R^N(C(=0)R^d)$ 和 R^1 的组合在每种情况下对应于表B的一行

[0271] 表24

[0272] 具有式I.3(ii) 的化合物,其中 R^2 是 $CH_2CH_2CH_3$ 并且 $R^N(C(=0)R^d)$ 和 R^1 的组合在每种情况下对应于表B的一行

[0273] 表25

[0274] 具有式I.3(ii)的化合物,其中 R^2 是 $CH(CH_3)_2$ 并且 $R^N(C(=0)R^d)$ 和 R^1 的组合在每种情况下对应于表B的一行

[0275] 表26

[0276] 具有式I.3(iii) 的化合物,其中 R^2 是 $CH_2CH_2CH_3$ 并且 $R^N(C(=0)R^d)$ 和 R^1 的组合在每种情况下对应于表B的一行

[0277] 表27

[0278] 具有式I.3(iii) 的化合物,其中 R^2 是 $CH(CH_3)_2$ 并且 $R^N(C(=0)R^d)$ 和 R^1 的组合在每种情况下对应于表B的一行

[0279] 表B

[0280]

编号	\mathbb{R}^1	R^{N} (C(=O) R^{d})

编号	\mathbb{R}^1	R^{N} (C(=O) R^{d})	
B-1	CH ₃	$C(=O)CH_2(C=O)OCH_2CH_3$	
B-2	CH ₂ CH ₃	C(=O)CH ₂ (C=O)OCH ₂ CH ₃	
B-3	CH ₂ CH ₂ CH ₃	C(=O)CH ₂ (C=O)OCH ₂ CH ₃	
B-4	CH(CH ₃) ₂	C(=O)CH ₂ (C=O)OCH ₂ CH ₃	
B-5	CH ₃	C(=O)-氟苯基	
B-6	CH ₂ CH ₃	C(=O)-氟苯基	
B-7	CH ₂ CH ₂ CH ₃	C(=O)-氟苯基	
B-8	CH(CH ₃) ₂	C(=O)-氟苯基	
B-9	CH ₃	C(=O)-四氢吡喃基	
B-10	CH ₂ CH ₃	C(=O)-四氢吡喃基	
B-11	CH ₂ CH ₂ CH ₃	C(=O)-四氢吡喃基	
B-12	CH(CH ₃) ₂	C(=O)-四氢吡喃基	

[0281]

[0282] 表28

[0283] 具有式I.1(i)的化合物,其中 R^2 不存在并且 $R^N(C(=0)0R^e)$ 和 R^1 的组合在每种情况下对应于表C的一行

[0284] 表29

[0285] 具有式I.2(i)的化合物,其中 R^2 不存在并且 $R^N(C(=0)0R^e)$ 和 R^1 的组合在每种情况下对应于表C的一行

[0286] 表30

[0287] 具有式I.3(i)的化合物,其中 R^2 不存在并且 $R^N(C(=0)0R^e)$ 和 R^1 的组合在每种情况下对应于表C的一行

[0288] 表31

[0289] 具有式I.1(ii)的化合物,其中 R^2 是 CH_3 并且 $R^N(C(=0)0R^e)$ 和 R^1 的组合在每种情况下对应于表C的一行

[0290] 表32

[0291] 具有式I.1(iii)的化合物,其中 R^2 是 CH_3 并且 $R^N(C(=0)0R^e)$ 和 R^1 的组合在每种情况下对应于表C的一行

[0292] 表33

[0293] 具有式I.2(ii)的化合物,其中 R^2 是 CH_3 并且 $R^N(C(=0)OR^e)$ 和 R^1 的组合在每种情况

下对应于表C的一行

[0294] 表34

[0295] 具有式I.2(iii)的化合物,其中 R^2 是 CH_3 并且 $R^N(C(=0)0R^e)$ 和 R^1 的组合在每种情况下对应于表C的一行

[0296] 表35

[0297] 具有式I.3(ii) 的化合物,其中 R^2 是 CH_3 并且 $R^N(C(=0)OR^e)$ 和 R^1 的组合在每种情况下对应于表C的一行

[0298] 表36

[0299] 具有式I.3(iii)的化合物,其中 R^2 是 CH_3 并且 $R^N(C(=0)0R^e)$ 和 R^1 的组合在每种情况下对应于表C的一行

[0300] 表37

[0301] 具有式I.1(ii)的化合物,其中 R^2 是 CH_2CH_3 并且 $R^N(C(=0)0R^e)$ 和 R^1 的组合在每种情况下对应于表C的一行

[0302] 表38

[0303] 具有式I.1(iii)的化合物,其中 R^2 是 CH_2CH_3 并且 $R^N(C(=0)0R^e)$ 和 R^1 的组合在每种情况下对应于表C的一行

[0304] 表39

[0305] 具有式I.2(ii)的化合物,其中 R^2 是 CH_2CH_3 并且 $R^N(C(=0)0R^e)$ 和 R^1 的组合在每种情况下对应于表C的一行

[0306] 表40

[0307] 具有式I.2(iii)的化合物,其中 R^2 是 CH_2CH_3 并且 $R^N(C(=0)0R^e)$ 和 R^1 的组合在每种情况下对应于表C的一行

[0308] 表41

[0309] 具有式I.3(ii)的化合物,其中 R^2 是 CH_2CH_3 并且 $R^N(C(=0)0R^e)$ 和 R^1 的组合在每种情况下对应于表C的一行

[0310] 表42

[0311] 具有式I.3(iii)的化合物,其中 R^2 是 CH_2CH_3 并且 $R^N(C(=0)0R^e)$ 和 R^1 的组合在每种情况下对应于表C的一行

[0312] 表43

[0313] 具有式I.1(ii) 的化合物,其中 R^2 是 $CH_2CH_2CH_3$ 并且 $R^N(C(=0)OR^e)$ 和 R^1 的组合在每种情况下对应于表C的一行

[0314] 表44

[0315] 具有式I.1(ii)的化合物,其中 R^2 是 $CH(CH_3)_2$ 并且 $R^N(C(=0)0R^e)$ 和 R^1 的组合在每种情况下对应于表C的一行

[0316] 表45

[0317] 具有式I.1(iii)的化合物,其中 R^2 是 $CH_2CH_2CH_3$ 并且 $R^N(C(=0)OR^e)$ 和 R^1 的组合在每种情况下对应于表C的一行

[0318] 表46

[0319] 具有式I.1(iii)的化合物,其中 R^2 是 $CH(CH_3)_2$ 并且 $R^N(C(=0)0R^e)$ 和 R^1 的组合在每

种情况下对应于表C的一行

[0320] 表47

[0321] 具有式I.2(ii) 的化合物,其中 R^2 是 $CH_2CH_2CH_3$ 并且 $R^N(C(=0)OR^e)$ 和 R^1 的组合在每种情况下对应于表C的一行

[0322] 表48

[0323] 具有式I.2(ii)的化合物,其中 R^2 是 $CH(CH_3)_2$ 并且 $R^N(C(=0)0R^e)$ 和 R^1 的组合在每种情况下对应于表C的一行

[0324] 表49

[0325] 具有式I.2(iii)的化合物,其中 R^2 是 $CH_2CH_2CH_3$ 并且 $R^N(C(=0)OR^e)$ 和 R^1 的组合在每种情况下对应于表C的一行

[0326] 表50

[0327] 具有式I.2(iii) 的化合物,其中 R^2 是 $CH(CH_3)_2$ 并且 $R^N(C(=0)0R^e)$ 和 R^1 的组合在每种情况下对应于表C的一行

[0328] 表51

[0329] 具有式I.3(ii) 的化合物,其中 R^2 是 $CH_2CH_2CH_3$ 并且 $R^N(C(=0)OR^e)$ 和 R^1 的组合在每种情况下对应于表C的一行

[0330] 表52

[0331] 具有式I.3(ii)的化合物,其中 R^2 是 $CH(CH_3)_2$ 并且 $R^N(C(=0)0R^e)$ 和 R^1 的组合在每种情况下对应于表C的一行

[0332] 表53

[0333] 具有式I.3(iii)的化合物,其中 R^2 是 $CH_2CH_2CH_3$ 并且 $R^N(C(=0)OR^e)$ 和 R^1 的组合在每种情况下对应于表C的一行

[0334] 表54

[0335] 具有式I.3(iii)的化合物,其中 R^2 是 $CH(CH_3)_2$ 并且 $R^N(C(=0)0R^e)$ 和 R^1 的组合在每种情况下对应于表C的一行

[0336] 表C

[0337]

编号	\mathbb{R}^1	$R^{N}(C(=0) OR^{e})$
C-1	CH ₃	$C (=0) OC_7 H_{15}$
C-2	CH ₂ CH ₃	$C (=0) OC_7 H_{15}$
C-3		$C (=0) 0C_7H_{15}$
C-4	CH (CH ₃) ₂	$C (=0) 0C_7H_{15}$

[0338] 已经发现,如上文表中所定义的化合物不仅在降低硝化方面是有利的,而且考虑到它们具有有利的特性(例如就它们的低挥发性和/或环境安全性而言)的事实也是有利的。此外,根据本发明的化合物可以成本高效地制备。此外,根据本发明的化合物在其稳定性方面是有利的。

[0339] 应当理解,上文化合物的组合也可以用作根据本发明的硝化抑制剂,特别是在如上文所述引入N-取代基之后作为异构体混合物获得的化合物的组合。

[0340] 在中心方面,本发明因此涉及如本文所定义的具有式I的化合物作为硝化抑制剂的用途,或涉及包含如本文所定义的所述具有式I的化合物的组合物用于降低硝化的用途。

如本文所定义的具有式I的化合物或其衍生物或盐,特别是具有式I的化合物和/或其盐或合适的衍生物,以及包含所述具有式I的化合物的组合物,或包含所述具有式I的化合物的农用化学混合物可用于降低硝化。

该用途可以基于将如本文所定义的硝化抑制剂、组合物或农用化学混合物施用于 生长在土壤上的植物和/或其中植物正在生长或意欲生长的场所,或该用途可以基于将如 本文所定义的硝化抑制剂、组合物或农用化学混合物施用于其中植物正在生长或意欲生长 的土壤或土壤替代物。在具体实施例中,硝化抑制剂可以在不存在植物的情况下用于降低 硝化,例如作为后续农业活动的准备活动,或在与农业无关的其他工业区域用于降低硝化, 例如用于环境、水保护、能源生产或类似目的。在具体实施例中,根据本发明的硝化抑制剂 或包含所述硝化抑制剂的组合物可用于在污水、泥浆、粪肥或动物粪便例如猪或牛粪中降 低硝化。例如,根据本发明的硝化抑制剂或包含所述硝化抑制剂的组合物可用于在污水处 理厂、沼气厂、牛棚、液体粪肥罐或容器等中降低硝化。此外,硝化抑制剂或包含所述硝化抑 制剂的组合物可用于排气系统,优选用于马厩或牛棚的排气系统。因此,本发明还涉及具有 式I的化合物用于处理排气、优选马厩和牛棚的排气的用途。在另外实施例中,根据本发明 的硝化抑制剂或包含所述硝化抑制剂的组合物可用于在动物中,例如在生产性牲畜中原位 降低硝化。因此,可以将根据本发明的硝化抑制剂或包含所述硝化抑制剂的组合物喂给动 物,例如哺乳动物,例如与合适的饲料一起,并且从而在动物的胃肠道中导致硝化的降低, 这进而导致来自胃肠道的排放的降低。该活动,即喂入根据本发明的硝化抑制剂或包含所 述硝化抑制剂的组合物,可以重复一次至几次,例如每第2天、第3天、第4天、第5天、第6天、 第7天,或每周、2周、3周,或每月、2个月等。

[0342] 该用途可以进一步包括将如上文所定义的硝化抑制剂或其衍生物或盐,特别是具有式I的化合物和/或其盐或合适的衍生物,以及包含所述硝化抑制剂的组合物,或包含如上文所定义的所述硝化抑制剂的农用化学混合物施用于其中发生硝化或假定或预期发生硝化的环境、地区或区域。此类环境、地区或区域可以不包括植物或土壤。例如,抑制剂可用于实验室环境中的硝化抑制,例如基于酶促反应等。还设想在温室或类似的室内设施中使用。

[0343] 如本文所使用的术语"降低硝化"或"硝化的降低"是指减缓或停止硝化过程,例如通过延缓或消除铵向硝酸根的自然转化。此种降低可以是在其中施用抑制剂或包含所述抑制剂的组合物的植物或场所处的硝化的完全或部分消除。例如,与其中不使用硝化抑制剂的对照情形相比,部分消除可导致植物上或中、或其中植物生长或意欲生长的土壤或土壤替代物中或上的残留硝化为约90%至1%,例如90%、85%、80%、70%、60%、50%、40%、30%、20%、10%或小于10%,例如5%或小于5%。在某些实施例中,与其中不使用硝化抑制剂的对照情形相比,部分消除可导致植物上或中或其中植物生长或意欲生长的土壤或土壤替代物中或上的残留硝化为低于1%,例如为0.5%、0.1%或更低。

[0344] 如上文所定义的硝化抑制剂或如本文所定义的组合物用于降低硝化的用途可以是单次使用,或其可以是重复使用。作为单次使用,可以将硝化抑制剂或相应的组合物仅以生理上相关的时间间隔提供给它们的目标位置(例如土壤或场所)或目标物(例如植物)一次,例如一年一次,或每2至5年一次,或在植物的寿命期内一次。

[0345] 在其他实施例中,该用途可以在每个时间周期重复至少一次,例如可以将如上文

所定义的硝化抑制剂或如本文所定义的组合物用于在它们的目标位置或目标物处以数天、数周或数月的时间间隔降低硝化两次。如在硝化抑制剂的用途的上下文中使用的术语"至少一次"意指抑制剂可以使用两次或几次,即可以设想重复或多次重复施用硝化抑制剂或用硝化抑制剂处理。此种重复可以是2次、3次、4次、5次、6次、7次、8次、9次、10次或更多次频繁重复使用。

[0346] 根据本发明的硝化抑制剂可以以任何合适的形式使用。例如,它可以作为涂覆或未涂覆的颗粒、以液体或半液体形式、作为可喷雾实体使用,或用于灌溉方法中等。在具体实施例中,如本文所定义的硝化抑制剂可以原样施用或使用,即在没有配制剂、肥料、额外的水、涂层或任何另外成分的情况下。

[0347] 如本文所使用的术语"灌溉"是指对植物或其中植物生长或意欲生长的场所或土壤或土壤替代物进行浇水,其中所述浇水包括将根据本发明的硝化抑制剂与水一起提供。

[0348] 在另一个方面,本发明涉及一种用于降低硝化的组合物,其包含:至少一种硝化抑制剂,其中所述硝化抑制剂是如上文所定义的具有式I的化合物或衍生物;以及至少一种载体。

[0349] 如本文所使用的术语"用于降低硝化的组合物"是指适合用于在其中可能发生硝化的任何情况或环境中降低硝化的组合物,例如包含有效浓度和量的成分如硝化抑制剂,特别是如本文所定义的具有式I的化合物或衍生物。在一个实施例中,可以在植物中或上或其场所处降低硝化。典型地,可以在植物的根区中降低硝化。然而,其中可能发生此种硝化的降低的区域不限于植物及其环境,而是也可以包括硝化细菌的任何其他栖息地或可以发现硝化酶促活动或硝化酶促活动可以以一般方式发挥作用的任何位置,例如污水处理厂、沼气厂、来自生产性牲畜如奶牛、猪等的动物排泄物(effluent)。如本文所定义的硝化抑制剂的"有效量"或"有效浓度"可以根据技术人员已知的合适的体外和体内测试来确定。这些量和浓度可以根据场所、植物、土壤、气候条件或可能对硝化过程产生影响的任何其他合适参数进行调整。

[0350] 如本文所使用的"载体"是有助于将成分递送和/或释放到目的地或目标场所的物质或组合物。例如,该术语包括有助于农用化学品在其使用田,特别是在植物上或中递送和/或释放的农用化学载体。

[0351] 合适载体的实例包括固体载体如植物凝胶,或水凝胶,或矿土,例如硅酸盐、硅胶、滑石、高岭土、石灰石、石灰、白垩、红玄武土、黄土、粘土、白云石、硅藻土、硫酸钙、硫酸镁、氧化镁,磨碎的合成材料,肥料,例如像固体或液体含铵无机肥料如NPK肥料、硝酸铵、硝酸铵、硫酸铵、硫酸铵或磷酸铵;固体或液体有机肥料如液体粪肥、半液体粪肥、厩肥、沼气肥和秸秆肥、蚯蚓粪肥、堆肥、海藻或海鸟粪,或含尿素肥料如尿素、甲醛尿素、无水铵、尿素硝铵(UAN)溶液、尿素硫、稳定化尿素、尿素基NPK肥料或尿素硫酸铵,以及植物来源的产品,如谷粉、树皮粉、木粉和坚果壳粉,纤维素粉和其他固体载体。载体的另外合适实例包括气相二氧化硅或沉淀二氧化硅,其例如可以作为流动助剂、抗结块助剂、研磨助剂用于固体配制剂中以及作为载体用于液体活性成分。合适载体的额外实例是微颗粒,例如粘着于植物叶子并在一定时间段内释放其内容物的微颗粒。在具体实施例中,可以使用农用化学载体如可用于递送植物保护活性成分的复合凝胶微颗粒,例如如US 6,180,141中所描述;或包含至少一种植物活性化合物和包封辅助剂的组合物,其中该辅助剂包含真菌细胞或其片

段,例如如WO 2005/102045中所描述;或在表面上涂覆有亲脂性增粘剂的载体颗粒,其中载体颗粒附着于植物、禾草和杂草的表面,例如如US2007/0280981中所披露。在另外具体实施例中,此类载体可以包括特殊的强结合分子,其确保载体粘着于植物、种子和/或其中植物正在生长或意欲生长的场所,直到其内容物完全递送。例如,载体可以是或包含纤维素结合域(CBD),其被描述为使分子物种附着到纤维素上的有用试剂(参见US 6,124,117);或CBD与酶之间的直接融合;或可用于递送被包封试剂的多功能融合蛋白,其中多功能融合蛋白可以由为碳水化合物结合域的第一结合域和第二结合域组成,其中第一结合域或第二结合域可以与微颗粒结合(也参见WO 03/031477)。载体的另外合适实例包括由CBD和与微颗粒结合的抗-RR6抗体片段组成的双功能融合蛋白,该配合物可以沉积到梯面或割下的草上(也参见WO 03/031477)。在另一个具体实施例中,载体可以是活性成分载体颗粒,其使用例如包括阿拉伯树胶、瓜尔豆胶、梧桐树胶、黄蓍胶和刺槐豆胶的水分活性涂层附着于例如植物、禾草、杂草、种子和/或其中植物正在生长或意欲生长的场所等的表面。在将本发明颗粒施用于植物表面上时,来自沉淀、灌溉、露水、由特殊施用设备共同施用颗粒的水,或来自植物本身的吐出水可以为颗粒附着于植物表面提供足够的水分(也参见US2007/0280981)。

[0352] 在另一个具体实施例中,载体,例如农用化学载体,可以是或包含聚氨基酸。聚氨基酸可以根据任何合适的方法得到,例如通过聚合单一或多种氨基酸,如甘氨酸、丙氨酸、缬氨酸、亮氨酸、异亮氨酸、苯丙氨酸、脯氨酸、色氨酸、丝氨酸、酪氨酸、半胱氨酸、蛋氨酸、天门冬酰胺、谷氨酰胺、苏氨酸、天冬氨酸、谷氨酸、赖氨酸、精氨酸、组氨酸和/或鸟氨酸。聚氨基酸可以与根据本发明的硝化抑制剂组合以及在某些实施例中还与如上文所提及的另外载体或如本文所提及的其他硝化抑制剂以任何合适比率组合。例如,聚氨基酸可以与根据本发明的硝化抑制剂以1至10(聚氨基酸)对0.5至2(根据本发明的硝化抑制剂)的比率组合。

[0353] 包含至少一种如本文所定义的硝化抑制剂的用于降低硝化的组合物可以进一步包含额外成分,例如至少一种杀有害生物化合物。例如,该组合物可以额外包含至少一种除草化合物和/或至少一种杀真菌化合物和/或至少一种杀昆虫化合物和/或至少一种杀线虫剂和/或至少一种生物杀有害生物剂和/或至少一种生物刺激素。

[0354] 在另外实施例中,除了上文指示的成分之外,特别是除了具有式I的化合物的硝化抑制剂之外,该组合物可以进一步包含一种或多种替代的或额外的硝化抑制剂。设想的替代的或额外的硝化抑制剂的实例是亚油酸、α-亚麻酸、对香豆酸甲酯、阿魏酸甲酯、3-(4-羟基苯基) 丙酸甲酯 (MHPP)、水黄皮素、臂形草内酯、对苯醌高粱酮、2-氯-6-(三氯甲基)-吡啶(三氯甲基吡啶或N-serve)、双氰胺(DCD,DIDIN)、3,4-二甲基吡唑磷酸盐 (DMPP,ENTEC)、4-氨基-1,2,4-三唑盐酸盐 (ATC)、1-酰胺基-2-硫脲 (ASU)、2-氨基-4-氯-6-甲基嘧啶 (AM)、2-巯基-苯并噻唑 (MBT)、5-乙氧基-3-三氯甲基-1,2,4-噻二唑 (氯唑灵,土菌灵)、2-磺胺噻唑 (ST)、硫代硫酸铵 (ATU)、3-甲基吡唑 (3-MP)、3,5-二甲基吡唑 (DMP)、1,2,4-三唑硫脲 (TU)、N-(1H-吡唑基-甲基) 乙酰胺如N-((3(5)-甲基-1H-吡唑-1-基)甲基) 乙酰胺以及N-(1H-吡唑基-甲基) 甲酰胺如N-((3(5)-甲基-1H-吡唑-1-基)甲基甲酰胺、N-(4-氯-3(5)-甲基-吡唑-1-基甲基)-甲酰胺、N-(4-氯-3(5)-甲基-吡唑-1-基甲基)-甲酰胺、D种(neem)、基于印楝的成分的产品、氰胺、三聚氰胺、沸石粉、儿茶酚、苯醌、四硼酸钠、硫酸锌。

[0355] 在优选实施例中,根据本发明的组合物可以包含具有式I的化合物的硝化抑制剂

和2-氯-6-(三氯甲基)-吡啶(三氯甲基吡啶或N-serve)的组合。

[0356] 在另一个优选实施例中,根据本发明的组合物可以包含具有式I的化合物的硝化抑制剂和5-乙氧基-3-三氯甲基-1,2,4-噻二唑(氯唑灵,土菌灵)的组合。

[0357] 在另一个优选实施例中,根据本发明的组合物可以包含具有式I的化合物的硝化抑制剂和双氰胺(DCD,DIDIN)的组合。

[0358] 在另一个优选实施例中,根据本发明的组合物可以包含具有式I的化合物的硝化抑制剂和3,4-二甲基吡唑磷酸盐(DMPP,ENTEC)的组合。

[0359] 在另一个优选实施例中,根据本发明的组合物可以包含具有式I的化合物的硝化抑制剂和2-氨基-4-氯-6-甲基嘧啶(AM)的组合。

[0360] 在另一个优选实施例中,根据本发明的组合物可以包含具有式I的化合物的硝化抑制剂和2-巯基-苯并噻唑(MBT)的组合。

[0361] 在另一个优选实施例中,根据本发明的组合物可以包含具有式I的化合物的硝化抑制剂和2-磺胺噻唑(ST)的组合。

[0362] 在另一个优选实施例中,根据本发明的组合物可以包含具有式I的化合物的硝化抑制剂和硫代硫酸铵(ATU)的组合。

[0363] 在另一个优选实施例中,根据本发明的组合物可以包含具有式I的化合物的硝化抑制剂和3-甲基吡唑(3-MP)的组合。

[0364] 在另一个优选实施例中,根据本发明的组合物可以包含具有式I的化合物的硝化抑制剂和3,5-二甲基吡唑(DMP)的组合。

[0365] 在另一个优选实施例中,根据本发明的组合物可以包含具有式I的化合物的硝化抑制剂和1,2,4-三唑的组合。

[0366] 在另一个优选实施例中,根据本发明的组合物可以包含具有式I的化合物的硝化抑制剂和硫脲(TU)的组合。

[0367] 在又另一个优选实施例中,根据本发明的组合物可以包含具有式I的化合物的硝化抑制剂和亚油酸的组合。

[0368] 在又另一个优选实施例中,根据本发明的组合物可以包含具有式I的化合物的硝化抑制剂和 α -亚麻酸的组合。

[0369] 在又另一个优选实施例中,根据本发明的组合物可以包含具有式I的化合物的硝化抑制剂和对香豆酸甲酯的组合。

[0370] 在又另一个优选实施例中,根据本发明的组合物可以包含具有式I的化合物的硝化抑制剂和3-(4-羟基苯基)丙酸甲酯(MHPP)的组合。

[0371] 在又另一个优选实施例中,根据本发明的组合物可以包含具有式I的化合物的硝化抑制剂和阿魏酸甲酯的组合。

[0372] 在又另一个优选实施例中,根据本发明的组合物可以包含具有式I的化合物的硝化抑制剂和水黄皮素的组合。

[0373] 在又另一个优选实施例中,根据本发明的组合物可以包含具有式I的化合物的硝化抑制剂和臂形草内酯的组合。

[0374] 在又另一个优选实施例中,根据本发明的组合物可以包含具有式I的化合物的硝化抑制剂和对苯醌高粱酮的组合。

[0375] 在又另一个优选实施例中,根据本发明的组合物可以包含具有式I的化合物的硝化抑制剂和4-氨基-1,2,4-三唑盐酸盐(ATC)的组合。

[0376] 在又另一个优选实施例中,根据本发明的组合物可以包含具有式I的化合物的硝化抑制剂和1-酰胺基-2-硫脲(ASU)的组合。

[0377] 在又另一个优选实施例中,根据本发明的组合物可以包含具有式I的化合物的硝化抑制剂和N-((3(5)-甲基-1H-吡唑-1-基)甲基)乙酰胺的组合。

[0378] 在又另一个优选实施例中,根据本发明的组合物可以包含具有式I的化合物的硝化抑制剂和N-((3(5)-甲基-1H-吡唑-1-基)甲基甲酰胺的组合。

[0379] 在又另一个优选实施例中,根据本发明的组合物可以包含具有式I的化合物的硝化抑制剂和N-(4-氯-3(5)-甲基-吡唑-1-基甲基)-甲酰胺的组合。

[0380] 在又另一个优选实施例中,根据本发明的组合物可以包含具有式I的化合物的硝化抑制剂和N-(3(5),4-二甲基-吡唑-1-基甲基)-甲酰胺的组合。

[0381] 在又另一个优选实施例中,根据本发明的组合物可以包含具有式I的化合物的硝化抑制剂和印楝或基于印楝的成分的产品的组合。

[0382] 在又另一个优选实施例中,根据本发明的组合物可以包含具有式I的化合物的硝化抑制剂和氰胺的组合。

[0383] 在又另一个优选实施例中,根据本发明的组合物可以包含具有式I的化合物的硝化抑制剂和三聚氰胺的组合。

[0384] 在又另一个优选实施例中,根据本发明的组合物可以包含具有式I的化合物的硝化抑制剂和沸石粉的组合。

[0385] 在又另一个优选实施例中,根据本发明的组合物可以包含具有式I的化合物的硝化抑制剂和儿茶酚的组合。

[0386] 在又另一个优选实施例中,根据本发明的组合物可以包含具有式I的化合物的硝化抑制剂和苯醌的组合。

[0387] 在又另一个优选实施例中,根据本发明的组合物可以包含具有式I的化合物的硝化抑制剂和四硼酸钠的组合。

[0388] 在又另一个优选实施例中,根据本发明的组合物可以包含具有式I的化合物的硝化抑制剂和硫酸锌的组合。

[0389] 在另外实施例中,根据本发明的组合物可以包含具有式I的化合物的硝化抑制剂和选自包括以下的组的两种实体的组合:亚油酸、α-亚麻酸、对香豆酸甲酯、阿魏酸甲酯、3-(4-羟基苯基) 丙酸甲酯 (MHPP)、水黄皮素、臂形草内酯、对苯醌高粱酮、2-氯-6-(三氯甲基)-吡啶(三氯甲基吡啶或N-serve)、双氰胺(DCD,DIDIN)、3,4-二甲基吡唑磷酸盐(DMPP,ENTEC)、4-氨基-1,2,4-三唑盐酸盐(ATC)、1-酰胺基-2-硫脲(ASU)、2-氨基-4-氯-6-甲基嘧啶(AM)、2-巯基-苯并噻唑(MBT)、5-乙氧基-3-三氯甲基-1,2,4-噻二唑(氯唑灵,土菌灵)、2-磺胺噻唑(ST)、硫代硫酸铵(ATU)、3-甲基吡唑(3-MP)、3,5-二甲基吡唑(DMP)、1,2,4-三唑和硫脲(TU)、N-(1H-吡唑基-甲基)乙酰胺如N-((3(5)-甲基-1H-吡唑-1-基)甲基)乙酰胺以及N-(1H-吡唑基-甲基)甲酰胺如N-((3(5)-甲基-1H-吡唑-1-基)甲基甲酰胺、N-(4-氯-3(5)-甲基-吡唑-1-基甲基)-甲酰胺、或N-(3(5),4-二甲基-吡唑-1-基甲基)-甲酰胺、印楝、基于印楝的成分的产品、氰胺、三聚氰胺、沸石粉、儿茶酚、苯醌、四硼酸钠、硫酸锌。

[0390] 在又另一组实施例中,根据本发明的组合物可以包含具有式I的化合物的硝化抑制剂和选自包括以下的组的三种、四种或更多种实体的组合:亚油酸、α-亚麻酸、对香豆酸甲酯、阿魏酸甲酯、3-(4-羟基苯基)丙酸甲酯(MHPP)、水黄皮素、臂形草内酯、对苯醌高粱酮、2-氯-6-(三氯甲基)-吡啶(三氯甲基吡啶或N-serve)、双氰胺(DCD,DIDIN)、3,4-二甲基吡唑磷酸盐(DMPP,ENTEC)、4-氨基-1,2,4-三唑盐酸盐(ATC)、1-酰胺基-2-硫脲(ASU)、2-氨基-4-氯-6-甲基嘧啶(AM)、2-巯基-苯并噻唑(MBT)、5-乙氧基-3-三氯甲基-1,2,4-噻二唑(氯唑灵,土菌灵)、2-磺胺噻唑(ST)、硫代硫酸铵(ATU)、3-甲基吡唑(3-MP)、3,5-二甲基吡唑(DMP)、1,2,4-三唑和硫脲(TU)、N-(1H-吡唑基-甲基)乙酰胺如N-((3(5)-甲基-1H-吡唑-1-基)甲基)甲基)乙酰胺以及N-(1H-吡唑基-甲基)甲酰胺、N-(4-氯-3(5)-甲基-吡唑-1-基甲基)甲酰胺、或N-(3(5),4-二甲基-吡唑-1-基甲基)-甲酰胺、印楝、基于印楝的成分的产品、氰胺、三聚氰胺、沸石粉、儿茶酚、苯醌、四硼酸钠、硫酸锌。

[0391] 在另外实施例中,除了上文指示的成分之外,特别是除了具有式I的化合物的硝化抑制剂之外,该组合物可以进一步包含一种或多种尿素酶抑制剂。设想的尿素酶抑制剂的实例包括N-(正丁基)硫代磷酸三酰胺(NBPT,Agrotain)、N-(正丙基)硫代磷酸三酰胺(NPPT)、2-硝基苯基磷酰三胺(2-NPT)、技术人员已知的另外NXPT、苯基磷二酰胺(PPD/PPDA)、氢醌、硫代硫酸铵以及NBPT和NPPT的混合物(参见例如US 8,075,659)。此类NBPT和NPPT的混合物可以包含基于活性物质的总量40至95%wt.-%并且优选60至80%wt.-%的量的NBPT。此类混合物作为LIMUS销售,其是包含约16.9wt.-%NBPT和约5.6wt.-%NPPT和约77.5wt.-%其他成分(包括溶剂和辅助剂)的组合物。

[0392] 在优选实施例中,根据本发明的组合物可以包含具有式I的化合物的硝化抑制剂和N-(正丁基)硫代磷酸三酰胺(NBPT,Agrotain)的组合。

[0393] 在另一个优选实施例中,根据本发明的组合物可以包含具有式I的化合物的硝化抑制剂和苯基磷二酰胺(PPD/PPDA)的组合。

[0394] 在另一个优选实施例中,根据本发明的组合物可以包含具有式I的化合物的硝化抑制剂和N-(正丙基)硫代磷酸三酰胺(NPPT)的组合。

[0395] 在另一个优选实施例中,根据本发明的组合物可以包含具有式I的化合物的硝化抑制剂和2-硝基苯基磷酰三胺(2-NPT)的组合。

[0396] 在另一个优选实施例中,根据本发明的组合物可以包含具有式I的化合物的硝化抑制剂和氢醌的组合。

[0397] 在另一个优选实施例中,根据本发明的组合物可以包含具有式I的化合物的硝化抑制剂和硫代硫酸铵的组合。

[0398] 在又另一个优选实施例中,根据本发明的组合物可以包含具有式I的化合物的硝化抑制剂和印楝的组合。

[0399] 在又另一个优选实施例中,根据本发明的组合物可以包含具有式I的化合物的硝化抑制剂和氰胺的组合。

[0400] 在又另一个优选实施例中,根据本发明的组合物可以包含具有式I的化合物的硝化抑制剂和三聚氰胺的组合。

[0401] 在另一个优选实施例中,根据本发明的组合物可以包含具有式I的化合物的硝化

抑制剂和NBPT和NPPT的混合物如LIMUS的组合。

[0402] 在另外实施例中,根据本发明的组合物可以包含具有式I的化合物的硝化抑制剂和选自包括以下的组的两种或更多种实体的组合:N-(正丁基)硫代磷酸三酰胺(NBPT, Agrotain)、N-(正丙基)硫代磷酸三酰胺(NPPT)、2-硝基苯基磷酰三胺(2-NPT)、技术人员已知的另外NXPT、苯基磷二酰胺(PPD/PPDA)、氢醌、硫代硫酸铵和LIMUS。

[0403] 在另外实施例中,除了上文指示的成分中的一种、多种或所有之外,特别是除了具有式I的化合物的硝化抑制剂之外,该组合物可以进一步包含一种或多种植物生长调节剂。设想的植物生长调节剂的实例是抗生长素、植物生长素、细胞分裂素、脱叶剂、乙烯调节剂、乙烯释放剂、赤霉素类、生长抑制剂、形态素、生长延缓剂、生长刺激素和另外未分类的植物生长调节剂。

[0404] 待用于根据本发明的组合物中的抗生长素的合适实例是降固醇酸或2,3,5-三-碘苯甲酸。

[0405] 待用于根据本发明的组合物中的植物生长素的合适实例是4-CPA、2,4-D、2,4-DB、2,4-DEP、2,4-商丙酸、2,4,5-涕丙酸、IAA(吲哚-3-乙酸)、IBA、萘乙酰胺、 α -萘乙酸、1-萘酚、萘氧基乙酸、环烷酸钾、环烷酸钠或2,4,5-T。

[0406] 待用于根据本发明的组合物中的细胞分裂素的合适实例是2iP、6-苄基氨基嘌呤(6-BA)(=N-6苄基腺嘌呤)、2,6-二甲基吡啶(N-氧化物-2,6-卢剔啶)、2,6-二甲基吡啶、激动素或玉米素。

[0407] 待用于根据本发明的组合物中的脱叶剂的合适实例是氰氨化钙、噻节因、草多索、脱叶亚磷、甲氧降、五氯苯酚、噻苯降、脱叶磷或三硫代磷酸三丁酯。

[0408] 待用于根据本发明的组合物中的乙烯调节剂的合适实例是艾维激素 (aviglycine)、1-甲基环丙烯(1-MCP)、调环酸(调环酸钙)或抗倒酯(trinexapac)(抗倒酯(Trinexapac-ethyl))。

[0409] 待用于根据本发明的组合物中的乙烯释放剂的合适实例是ACC、乙烯硅、乙烯利或乙二醛肟。

[0410] 待用于根据本发明的组合物中的赤霉素类的合适实例是赤霉素或赤霉酸。

[0411] 待用于根据本发明的组合物中的生长抑制剂的合适实例是脱落酸、S-脱落酸、嘧啶醇、地乐胺、甲奈威、氯化磷(chlorphonium)、氯苯胺灵、敌草克、氟节胺、氟磺胺素、膦铵素、草甘二膦、苯嘧苯醇(isopyrimol)、茉莉酸、马来酰肼、缩节胺(助壮素,五硼酸缩节胺)、哌壮素、茉莉酸丙酯、苯胺灵或2,3,5-三-碘苯甲酸。

[0412] 待用于根据本发明的组合物中的形态素的合适实例是氯芴素(chlorfluren)、氯甲丹、二氯羟芴酸(dichlorflurenol)或抑草丁。

[0413] 待用于根据本发明的组合物中的生长延缓剂的合适实例是矮壮素阳离子(矮壮素)、丁酰肼、呋嘧醇、氟草磺、多效唑、四环唑、烯效唑、叶菌唑。

[0414] 待用于根据本发明的组合物中的生长刺激素的合适实例是油菜素内酯、氯吡脲或噁霉灵。

[0415] 待用于根据本发明的组合物中的另外未分类的植物生长调节剂的合适实例是乙酰氨草胺(amidochlor)、氟磺胺草(benzofluor)、特克草(buminafos)、香芹酮、氯化胆碱、苯氰丁酰胺(ciobutide)、苯哒嗪酸(clofencet)、座果酸(cloxyfonac)、氰胺、环丙酰草胺

(cyclanilide)、环己酰亚胺、环丙磺酰胺、丙酰芸苔素内酯、吲熟酯、乙烯、哒嗪酮酸、呋嘧醇 (fluprimidol)、嗪草酸、增产肟、2-氯乙基亚磺酸 (holosulf)、抗倒胺、玉雄杀 (karetazan)、砷酸铅、磺菌威、比达农 (pydanon)、杀雄啉、氟吡草腙或抑芽唑。

[0416] 在优选实施例中,根据本发明的组合物可以包含具有式I的化合物的硝化抑制剂和至少一种选自包括以下的组的化合物的组合:脱落酸、乙酰氨草胺、嘧啶醇、6-苄基氨基嘌呤(=N-6苄基腺嘌呤)、油菜素内酯、地乐胺、矮壮素阳离子(矮壮素)、氯化胆碱、环丙酰草胺、丁酰肼、氟吡草腙、敌草克、噻节因、2,6-二甲基吡啶、乙烯利、氟节胺、呋嘧醇、嗪草酸、氯吡脲、赤霉酸、抗倒胺、吲哚-3-乙酸、马来酰肼、氟草磺、缩节胺(助壮素)、1-甲基环丙烯(1-MCP)、萘乙酸、N-6苄基腺嘌呤、多效唑、调环酸(调环酸钙)、茉莉酸丙酯、噻苯隆、抑芽唑、三硫代磷酸三丁酯、2,3,5-三-碘苯甲酸、抗倒酯和烯效唑。

[0417] 在优选实施例中,根据本发明的组合物可以包含具有式I的化合物的硝化抑制剂和降固醇酸的组合。

[0418] 在另一个优选实施例中,根据本发明的组合物可以包含具有式I的化合物的硝化抑制剂和2,3,5-三-碘苯甲酸的组合。

[0419] 在另一个优选实施例中,根据本发明的组合物可以包含具有式I的化合物的硝化抑制剂和4-CPA的组合。

[0420] 在另一个优选实施例中,根据本发明的组合物可以包含具有式I的化合物的硝化抑制剂和2,4-D的组合。

[0421] 在另一个优选实施例中,根据本发明的组合物可以包含具有式I的化合物的硝化抑制剂和2,4-DB的组合。

[0422] 在另一个优选实施例中,根据本发明的组合物可以包含具有式I的化合物的硝化抑制剂和2,4-DEP的组合。

[0423] 在另一个优选实施例中,根据本发明的组合物可以包含具有式I的化合物的硝化抑制剂和2,4-滴丙酸的组合。

[0424] 在另一个优选实施例中,根据本发明的组合物可以包含具有式I的化合物的硝化抑制剂和2,4,5-涕丙酸的组合。

[0425] 在另一个优选实施例中,根据本发明的组合物可以包含具有式I的化合物的硝化抑制剂和IAA(吲哚-3-乙酸)的组合。

[0426] 在另一个优选实施例中,根据本发明的组合物可以包含具有式I的化合物的硝化抑制剂和IBA的组合。

[0427] 在另一个优选实施例中,根据本发明的组合物可以包含具有式I的化合物的硝化抑制剂和萘乙酰胺的组合。

[0428] 在另一个优选实施例中,根据本发明的组合物可以包含具有式I的化合物的硝化抑制剂和 α -萘乙酸的组合。

[0429] 在另一个优选实施例中,根据本发明的组合物可以包含具有式I的化合物的硝化抑制剂和1-萘酚的组合。

[0430] 在另一个优选实施例中,根据本发明的组合物可以包含具有式I的化合物的硝化抑制剂和萘氧基乙酸的组合。

[0431] 在另一个优选实施例中,根据本发明的组合物可以包含具有式I的化合物的硝化

抑制剂和环烷酸钾的组合。

[0432] 在另一个优选实施例中,根据本发明的组合物可以包含具有式I的化合物的硝化抑制剂和环烷酸钠的组合。

[0433] 在另一个优选实施例中,根据本发明的组合物可以包含具有式I的化合物的硝化抑制剂和2,4,5-T的组合。

[0434] 在另一个优选实施例中,根据本发明的组合物可以包含具有式I的化合物的硝化抑制剂和2iP的组合。

[0435] 在另一个优选实施例中,根据本发明的组合物可以包含具有式I的化合物的硝化抑制剂和6-苄基氨基嘌呤(6-BA)(=N-6苄基腺嘌呤)的组合。

[0436] 在另一个优选实施例中,根据本发明的组合物可以包含具有式I的化合物的硝化抑制剂和2,6-二甲基吡啶(N-氧化物-2,6-卢剔啶)的组合。

[0437] 在另一个优选实施例中,根据本发明的组合物可以包含具有式I的化合物的硝化抑制剂和玉米素的组合。

[0438] 在另一个优选实施例中,根据本发明的组合物可以包含具有式I的化合物的硝化抑制剂和激动素的组合。

[0439] 在另一个优选实施例中,根据本发明的组合物可以包含具有式I的化合物的硝化抑制剂和氰氨化钙的组合。

[0440] 在另一个优选实施例中,根据本发明的组合物可以包含具有式I的化合物的硝化抑制剂和噻节因的组合。

[0441] 在另一个优选实施例中,根据本发明的组合物可以包含具有式I的化合物的硝化抑制剂和草多索的组合。

[0442] 在另一个优选实施例中,根据本发明的组合物可以包含具有式I的化合物的硝化抑制剂和脱叶亚磷的组合。

[0443] 在另一个优选实施例中,根据本发明的组合物可以包含具有式I的化合物的硝化抑制剂和甲氧隆的组合。

[0444] 在另一个优选实施例中,根据本发明的组合物可以包含具有式I的化合物的硝化抑制剂和五氯苯酚的组合。

[0445] 在另一个优选实施例中,根据本发明的组合物可以包含具有式I的化合物的硝化抑制剂和噻苯降的组合。

[0446] 在另一个优选实施例中,根据本发明的组合物可以包含具有式I的化合物的硝化抑制剂和脱叶磷的组合。

[0447] 在另一个优选实施例中,根据本发明的组合物可以包含具有式I的化合物的硝化抑制剂和三硫代磷酸三丁酯的组合。

[0448] 在另一个优选实施例中,根据本发明的组合物可以包含具有式I的化合物的硝化抑制剂和艾维激素的组合。

[0449] 在另一个优选实施例中,根据本发明的组合物可以包含具有式I的化合物的硝化抑制剂和1-甲基环丙烯的组合。

[0450] 如本文所定义的组合物、特别是包含如本文所定义的硝化抑制剂和如本文所定义的植物生长调节剂的组合物可用于增强植物健康。

[0451] 如本文所使用的术语"植物健康"旨在意指由几个方面单独或相互组合确定的植 物状况。植物状况的一种迹象(迹象1)是作物产量。"作物"和"果实"应当理解为在收获之后 进一步利用的任何植物产品,例如合适意义上的果实、蔬菜、坚果、谷粒、种子、木材(例如在 造林植物的情况下)、花卉(例如在园艺植物、观赏植物的情况下)等,其为由植物产生的有 经济价值的任何东西。植物状况的另一种迹象(迹象2)是植物活力。植物活力也表现在几个 方面,其中一些是视觉外观,例如叶色,果实颜色和外形,死基叶的量和/或叶片的长度,植 物重量,植物高度,植物节的长度(倒伏),分蘖的数目、壮实和生产率,穗长度,根系的长度, 根的壮实,结节、特别是根瘤结节的长度,萌发、出苗、开花、谷粒成熟和/或衰老的时间点, 蛋白质含量,糖含量等。增强植物健康的另一种迹象(迹象3)是生物或非生物胁迫因素的降 低。植物健康状况的三种上述迹象可以相互依存并且可以相互影响。例如,生物或非生物胁 迫的降低可能导致更好的植物活力,例如更好和更大的作物,并且因此导致增加的产量。生 物胁迫,尤其是在较长时期内,可能对植物具有有害影响。如在本发明的上下文中所使用的 术语"牛物胁迫"特别是指由活的牛物体引起的胁迫。结果是,受胁迫的植物、其作物和果实 的数量和质量下降。就质量而言,繁殖发育通常受到严重影响,对果实或种子重要的作物具 有影响。生长可能因胁迫而减缓;多糖合成在结构和储存上都可能降低或改变;这些影响可 能导致生物质降低以及产品的营养价值改变。非生物胁迫包括干旱、冷、增加的UV、增加的 热量或植物环境中的其他变化,这导致次优生长条件。如本文所使用的术语植物的"增加的 产量"意指相应植物的产品的产量相对于在相同条件下但不施用本发明的组合物生产的植 物的相同产品的产量以可测量的量增加。根据本发明,优选产量增加至少0.5%、更优选至 少1%、甚至更优选至少2%、还更优选至少4%。增加的产量例如可能是由于硝化的降低以 及氮营养物吸收的相应改善。如本文所使用的术语"改善的植物活力"意指某些作物特征相 对于在相同条件下但不施用本发明的组合物生产的植物的相同因素以可测量或显著的量 增加或改善。改善的植物活力尤其可以由植物的以下改善特性表征:

[0452] (a) 改善的植物生命力,

[0453] (b) 改善的植物和/或植物产品的质量,例如

[0454] (b) 提高的蛋白质含量,

[0455] (c) 改善的视觉外观,

[0456] (d) 衰老的延缓,

[0457] (e) 增强的根生长和/或更发育的根系(例如通过根的干质量确定),

[0458] (f)提高的结节,尤其是根瘤结节,

[0459] (g) 更长的穗,

[0460] (h) 更大的叶片,

[0461] (i) 更少的死基叶,

[0462] (j) 增加的叶绿素含量

[0463] (k) 延长的光合有效期

[0464] (1) 改善的植物内的氮供应

[0465] 根据本发明的植物活力的改善特别意指上述植物特征中的任一种或几种或全部的改善得到改善。其进一步意指如果不是上文特征全部得到改善,则未改善的那些与未根据本发明处理的植物相比没有恶化或者至少没有恶化到负面效果超出改善特征的正面效

果的程度(即总是存在优选导致改善的作物产量的总体正面效果)。改善的植物活力例如可能是由于硝化的降低以及例如植物生长的调节。

[0466] 在另外实施例中,除了上文指示的成分之外,特别是除了具有式I的化合物的硝化抑制剂之外,该组合物可以进一步包含一种或多种杀有害生物剂。

[0467] 杀有害生物剂通常是通过其效果将有害生物阻止、失能、杀灭或在其他方面受挫的化学或生物药剂(如杀有害生物活性成分、化合物、组合物、病毒、细菌、抗微生物剂或消毒剂)。目标有害生物可以包括破坏财产、引起妨害、传播疾病或为疾病的媒介的昆虫、植物病原体、杂草、软体动物、鸟、哺乳动物、鱼、线虫(蛔虫)和微生物。术语"杀有害生物剂"还包括改变植物的预期生长、开花或繁殖率的植物生长调节剂;引起叶子或其他枝叶从植物脱落的落叶剂,通常促进收获;促进活体组织,如不想要的植物地上部分的干燥的干燥剂;活化植物生理机能以防御某些有害生物的植物活化剂;降低杀有害生物剂对作物植物的不想要的除草作用的安全剂;以及影响植物生理机能例如以增强植物生长、生物质、产量或作物植物的可收获物品的任何其他质量参数的植物生长促进剂。

[0468] 生物杀有害生物剂被定义为基于微生物(细菌、真菌、病毒、线虫等)的杀有害生物剂或天然产品(化合物,如代谢物、蛋白质或来自生物或其他天然来源的提取物)的形式(美国环境保护署(U.S.Environmental Protection Agency):http://www.epa.gov/pesticides/biopesticides/)。生物杀有害生物剂落入两个主要类别,微生物和生物化学杀有害生物剂:

[0469] (1)微生物杀有害生物剂由细菌、真菌或病毒组成(并且通常包括细菌和真菌产生的代谢物)。昆虫病原线虫也被分类为微生物杀有害生物剂,尽管它们是多细胞的。

[0470] (2) 生物化学杀有害生物剂是防治有害生物或提供如下文所定义的其他作物保护用途,但对哺乳动物相对无毒的天然存在的物质。

[0471] 根据一个实施例,根据本发明的组合物的各种组分如试剂盒的各部分或者二元或三元混合物的各部分可以由用户自己在喷雾罐或任何其他种类的用于施用的容器(例如种子处理机转鼓、种子造粒机、背包式喷雾器)中混合并且在适当情况下可以添加另外的辅助剂。

[0472] 当活的微生物,如来自组L1)、L3)和L5)的微生物杀有害生物剂,形成此种试剂盒的一部分时,必须小心的是组分(例如化学杀有害生物剂)和另外的辅助剂的选择和量不应影响微生物杀有害生物剂在用户所混合的组合物中的活力。尤其对于杀细菌剂和溶剂,必须考虑相应微生物杀有害生物剂的相容性。

[0473] 因此,本发明的一个实施例是一种用于制备可用的杀有害生物组合物的试剂盒,该试剂盒包含a)包含如本文所定义的组分1)和至少一种辅助剂的组合物;和b)包含如本文所定义的组分2)和至少一种辅助剂的组合物;以及任选地c)包含至少一种辅助剂和任选地如本文所定义的另一种活性组分3)的组合物。

[0474] 化合物I可以与其一起使用的以下杀有害生物剂I(例如杀有害生物活性物质和生物杀有害生物剂)清单旨在说明可能的组合,但不限制它们:

[0475] A) 呼吸抑制剂

[0476] -在Q。位点的配合物III抑制剂:嘧菌酯(A.1.1)、甲香菌酯(A.1.2)、丁香菌酯(A.1.3)、醚菌胺(A.1.4)、烯肟菌酯(A.1.5)、烯肟菌胺(A.1.6)、氟菌螨酯(fenoxystrobin/

flufenoxystrobin) (A.1.7)、氟嘧菌酯 (A.1.8)、醚菌酯 (A.1.9)、甲苯醚菌酯 (mandestrobin) (A.1.10)、苯氧菌胺 (A.1.11)、肟醚菌胺 (A.1.12)、啶氧菌酯 (A.1.13)、唑菌胺酯 (A.1.14)、唑胺菌酯 (A.1.15)、唑菌酯 (A.1.16)、肟菌酯 (A.1.17)、2- (2- (3- (2,6-二氯苯基)-1-甲基-亚烯丙基氨基氧基甲基)-苯基)-2-甲氧亚氨基-N-甲基-乙酰胺 (A.1.18)、吡菌苯威 (A.1.19)、氯啶菌酯 (triclopyricarb/chlorodincarb) (A.1.20)、噁唑酮菌 (A.1.21)、咪唑菌酮 (A.1.21)、甲基-N-[2-[(1,4-二甲基-5-苯基-吡唑-3-基)氧基甲基]苯基]-N-甲氧基-氨基甲酸酯 (A.1.22)、1-[2-[[1-(4-氯苯基)吡唑-3-基]氧基甲基]-3-甲基-苯基]-4-甲基-四唑-5-酮 (A.1.25)、(Z,2E)-5-[1-(2,4-二氯苯基)吡唑-3-基]氧基-2-甲氧亚氨基-N,3-二甲基-戊-3-烯酰胺 (A.1.34)、(Z,2E)-5-[1-(4-氯苯基)吡唑-3-基]氧基-2-甲氧亚氨基-N,3-二甲基-戊-3-烯酰胺 (A.1.35)、嘧螨胺 (A.1.36)、吡氟菌酯 (A.1.37)、2-(邻-((2,5-二甲基苯基-氧基亚甲基)苯基)-3-甲氧基-丙烯酸甲酯 (A.1.38);[0477] -在 Q_i 位点的配合物III抑制剂:氰霜唑 (A.2.1)、吲唑磺菌胺 (A.2.2)、2-甲基丙酸 [(6S,7R,8R)-8-苄基-3-[(3-羟基-4-甲氧基-吡啶-2-羰基) 氨基]-6-甲基-4,9-二氧代-1,5-二氧壬环-7-基]酯 (A.2.3)、吡啶菌胺 (fenpicoxamid) (A.2.4);

-配合物II抑制剂:麦锈灵(A.3.1)、苯并烯氟菌唑(A.3.2)、联苯吡菌胺(A.3.3)、 啶酰菌胺(A.3.4)、萎锈灵(A.3.5)、甲呋酰胺(A.3.6)、氟吡菌酰胺(A.3.7)、氟酰胺 (A.3.8)、氟唑菌酰胺(A.3.9)、呋吡菌胺(A.3.10)、异丙噻菌胺(A.3.11)、吡唑萘菌胺 (A.3.12)、灭锈胺(A.3.13)、氧化萎锈灵(A.3.14)、氟唑菌苯胺(A.3.15)、吡噻菌胺 (A.3.16)、氟唑菌酰羟胺(A.3.17)、联苯吡嗪菌胺(A.3.18)、氟唑环菌胺(A.3.19)、叶枯酞 (A.3.20)、噻呋酰胺(A.3.21)、茚吡菌胺(inpyrfluxam)(A.3.22)、吡炔虫酰胺 (pyrapropoyne) (A.3.23)、氟茚唑菌胺(A.3.28)、(E)-2-[2-[(5-氰基-2-甲基-苯氧基)甲 基]苯基]-3-甲氧基-丙-2-烯酸甲酯(A.3.30)、异丙氟吡菌胺(isoflucypram)(A.3.31)、2-(二氟甲基)-N-(1,1,3-三甲基-茚满-4-基)吡啶-3-甲酰胺(A.3.32)、2-(二氟甲基)-N-[(3R)-1,1,3-三甲基茚满-4-基]吡啶-3-甲酰胺(A.3.33)、2-(二氟甲基)-N-(3-乙基-1,1-二甲基-茚满-4-基) 吡啶-3-甲酰胺(A.3.34)、2-(二氟甲基)-N-[(3R)-3-乙基-1,1-二甲 基-茚满-4-基]吡啶-3-甲酰胺(A.3.35)、2-(二氟甲基)-N-(1,1-二甲基-3-丙基-茚满-4-基) 吡啶-3-甲酰胺(A.3.36)、2-(二氟甲基)-N-[(3R)-1,1-二甲基-3-丙基-茚满-4-基]吡 啶-3-甲酰胺(A.3.37)、2-(二氟甲基)-N-(3-异丁基-1,1-二甲基-茚满-4-基)吡啶-3-甲酰 胺(A.3.38)、2-(二氟甲基)-N-[(3R)-3-异丁基-1,1-二甲基-茚满-4-基]吡啶-3-甲酰胺 (A.3.39);

[0479] -其他呼吸抑制剂:二氟林(A.4.1);硝基苯基衍生物:乐杀螨(A.4.2)、敌螨通(A.4.3)、敌螨普(A.4.4)、氟啶胺(A.4.5)、消螨多(A.4.6)、嘧菌腙(A.4.7);有机金属化合物:三苯锡盐,例如三苯基乙酸锡(A.4.8)、三苯基氯化锡(A.4.9)或三苯基氢氧化锡(A.4.10);哗嘧菌胺(A.4.11);硅噻菌胺(A.4.12);

[0480] B) 甾醇生物合成抑制剂(SBI杀真菌剂)

[0481] -C14脱甲基酶抑制剂:三唑类:戊环唑(B.1.1)、联苯三唑醇(B.1.2)、糠菌唑(B.1.3)、环唑醇(B.1.4)、噁醚唑(B.1.5)、烯唑醇(B.1.6)、烯唑醇-M(B.1.7)、氟环唑(B.1.8)、腈苯唑(B.1.9)、氟喹唑(B.1.10)、氟硅唑(B.1.11)、粉唑醇(B.1.12)、己唑醇(B.1.13)、酰胺唑(B.1.14)、种菌唑(B.1.15)、叶菌唑(B.1.17)、腈菌唑(B.1.18)、噁咪唑

(B.1.19)、多效唑 (B.1.20)、戊菌唑 (B.1.21)、丙环唑 (B.1.22)、丙硫菌唑 (B.1.23)、硅氟唑 (B.1.24)、戊唑醇 (B.1.25)、氟醚唑 (B.1.26)、三唑酮 (B.1.27)、唑菌醇 (B.1.28)、灭菌唑 (B.1.29)、烯效唑 (B.1.30)、2-(2,4-二氟苯基)-1,1-二氟-3-(四唑-1-基)-1-[5-[4-(2,2,2)-三氟乙氧基) 苯基]-2-吡啶基]丙-2-醇 (B.1.31)、2-(2,4-二氟苯基)-1,1-二氟-3-(四唑-1-基)-1-[5-[4-(三氟甲氧基) 苯基]-2-吡啶基]丙-2-醇 (B.1.32)、伊芬三氟康唑 (ipfentrifluconazole) (B.1.37)、氯氟醚菌唑 (B.1.38)、2-(氯甲基)-2-甲基-5-(对甲苯基甲基)-1-(1,2,4-三唑-1-基甲基) 环戊醇 (B.1.43);咪唑类:抑霉唑 (B.1.44)、稻瘟酯 (B.1.45)、咪鲜胺 (B.1.46)、氟菌唑 (B.1.47);嘧啶类、吡啶类、哌嗪类:氯苯嘧啶醇 (B.1.49)、啶斑肟 (B.1.50)、嗪氨灵 (B.1.51)、(3-(4-氯-2-氟-苯基)-5-(2,4-二氟苯基) 异噁唑-4-基]-(3-吡啶基)甲醇 (B.1.52);

[0482] $-\delta$ 14-还原酶抑制剂:4-十二烷基-2,6-二甲基吗啉 (aldimorph) (B.2.1)、吗菌灵 (B.2.2)、吗菌灵乙酸酯 (B.2.3)、丁苯吗啉 (B.2.4)、克啉菌 (B.2.5)、苯锈啶 (B.2.6)、粉病 灵 (B.2.7)、螺环菌胺 (B.2.8);

[0483] -3-酮基还原酶抑制剂:环酰菌胺(B.3.1);

[0484] -其他甾醇生物合成抑制剂:氯苯肟唑(B.4.1);

[0485] C)核酸合成抑制剂

[0486] -苯基酰胺类或酰基氨基酸杀真菌剂:苯霜灵(C.1.1)、精苯霜灵(benalaxyl-M)(C.1.2)、精苯霜灵(kiralaxyl)(C.1.3)、甲霜灵(C.1.4)、精甲霜灵(C.1.5)、呋酰胺(C.1.6)、噁霜灵(C.1.7);

[0487] -其他核酸合成抑制剂:噁霉灵(C.2.1)、辛噻酮(C.2.2)、噁喹酸(C.2.3)、乙嘧酚磺酸酯(C.2.4)、5-氟胞嘧啶(C.2.5)、5-氟-2-(对甲苯基甲氧基)嘧啶-4-胺(C.2.6)、5-氟-2-(4-氟苯基甲氧基)嘧啶-4-胺(C.2.8);

[0488] D)细胞分裂和细胞骨架抑制剂

[0489] -微管蛋白抑制剂:苯菌灵(D.1.1)、多菌灵(D.1.2)、麦穗宁(D1.3)、涕必灵(D.1.4)、甲基托布津(D.1.5)、3-氯-4-(2,6-二氟苯基)-6-甲基-5-苯基-哒嗪(D.1.6)、3-氯-6-甲基-5-苯基-4-(2,4,6-三氟苯基) 哒嗪(D.1.7)、N-乙基-2-[(3-乙炔基-8-甲基-6-喹啉基) 氧基]丁酰胺(D.1.8)、N-乙基-2-[(3-乙炔基-8-甲基-6-喹啉基) 氧基]-N-(2-氟乙基)丁酰胺(D.1.9)、2-[(3-乙炔基-8-甲基-6-喹啉基) 氧基]-N-(2-氟乙基)丁酰胺(D.1.10)、2-[(3-乙炔基-8-甲基-6-喹啉基) 氧基]-N-(2-氟乙基)-2-甲氧基-乙酰胺(D.1.11)、2-[(3-乙炔基-8-甲基-6-喹啉基) 氧基]-N-丙基-丁酰胺(D.1.12)、2-[(3-乙炔基-8-甲基-6-喹啉基) 氧基]-N-丙基-丁酰胺(D.1.13)、2-[(3-乙炔基-8-甲基-6-喹啉基) 氧基]-2-甲氧基-N-丙基-乙酰胺(D.1.13)、2-[(3-乙炔基-8-甲基-6-喹啉基) 氧基]-2-甲基硫烷基-N-丙基-乙酰胺(D.1.14)、2-[(3-乙炔基-8-甲基-6-喹啉基) 氧基]-N-(2-氟乙基)-2-甲基硫烷基-乙酰胺(D.1.15)、4-(2-溴-4-氟-苯基)-N-(2-氯-6-氟-苯基)-2,5-二甲基-吡唑-3-胺(D.1.16);

[0490] -其他细胞分裂抑制剂:乙霉威(D.2.1)、噻唑菌胺(D.2.2)、戊菌隆(D.2.3)、氟吡菌胺(D.2.4)、苯酰菌胺(D.2.5)、苯菌酮(D.2.6)、苯啶菌酮(pyriofenone)(D.2.7);

[0491] E) 氨基酸和蛋白质合成抑制剂

[0492] -蛋氨酸合成抑制剂:嘧菌环胺(E.1.1)、嘧菌胺(E.1.2)、嘧霉胺(E.1.3);

[0493] -蛋白质合成抑制剂:杀稻瘟菌素-S(E.2.1)、春雷霉素(E.2.2)、春雷霉素盐酸盐

水合物(E.2.3)、米多霉素(E.2.4)、链霉素(E.2.5)、土霉素(E.2.6);

[0494] F) 信号转导抑制剂

[0495] -MAP/组氨酸激酶抑制剂:氟氯菌核利(fluoroimid)(F.1.1)、异菌脲(F.1.2)、腐霉利(F.1.3)、乙烯菌核利(F.1.4)、咯菌腈(F.1.5);

[0496] -G蛋白抑制剂:喹氧灵(F.2.1);

[0497] G) 类脂和膜合成抑制剂

[0498] -磷脂生物合成抑制剂:克瘟散(G.1.1)、异稻瘟净(G.1.2)、定菌磷(G.1.3)、稻瘟灵(G.1.4);

[0499] -脂质过氧化:氯硝胺(G.2.1)、五氯硝基苯(G.2.2)、四氯硝基苯(G.2.3)、甲基立 枯磷(G.2.4)、联苯(G.2.5)、地茂散(G.2.6)、氯唑灵(G.2.7);

[0500] -磷脂生物合成和细胞壁沉积:烯酰吗啉(G.3.1)、氟吗啉(G.3.2)、双炔酰菌胺(G.3.3)、丁吡吗啉(G.3.4)、苯噻菌胺(G.3.5)、异丙菌胺(G.3.6)、缬菌胺(G.3.7);

[0501] -影响细胞膜渗透性的化合物和脂肪酸:霜霉威(G.4.1);

[0502] -氧化甾醇结合蛋白抑制剂:氟噻唑吡乙酮(6.5.1)、甲磺酸2-{3-[2-(1-{[3,5-双(二氟甲基-1H-吡唑-1-基]乙酰基}、哌啶-4-基)-1,3-噻唑-4-基]-4,5-二氢-1,2-噁唑-5-基} 苯基酯(6.5.2)、甲磺酸2-{3-[2-(1-{[3,5-双(二氟甲基)-1H-吡唑-1-基]乙酰基}、哌啶-4-基)-1,3-噻唑-4-基]-4,5-二氢-1,2-噁唑-5-基}-3-氯苯基酯(6.5.3)、4-[1-[2-[3-二氟甲基-5-甲基-吡唑-1-基]乙酰基]-4-哌啶基]-N-四氢萘-1-基-吡啶-2-甲酰胺(6.5.4)、4-[1-[2-[3,5-双(二氟甲基) 吡唑-1-基]乙酰基]-4-哌啶基]-N-四氢萘-1-基-吡啶-2-甲酰胺(6.5.5)、4-[1-[2-[3-(二氟甲基)-5-(三氟甲基) 吡唑-1-基]乙酰基]-4-哌啶基]-N-四氢萘-1-基-吡啶-1-基]乙酰基]-4-哌啶基]-N-四氢萘-1-基-吡啶-2-甲酰胺(6.5.6)、4-[1-[2-[5-环丙基-3-(二氟甲基) 吡唑-1-基]乙酰基]-4-哌啶基]-N-四氢萘-1-基-吡啶-2-甲酰胺(6.5.8)、4-[1-[2-[5-(二氟甲基)-3-(三氟甲基) 吡唑-1-基]乙酰基]-4-哌啶基]-N-四氢萘-1-基-吡啶-2-甲酰胺(6.5.8)、4-[1-[2-[5-(二氟甲基)-3-(三氟甲基) 吡唑-1-基]乙酰基]-4-哌啶基]-N-四氢萘-1-基-吡啶-2-甲酰胺(6.5.8)、4-[1-[2-[5-(二氟甲基)-3-(三氟甲基) 吡唑-1-基]乙酰基]-4-哌啶基]-N-四氢萘-1-基-吡啶-2-甲酰胺(6.5.9)、4-[1-[2-[3,5-双(三氟甲基) 吡唑-1-基]乙酰基]-4-哌啶基]-N-四氢萘-1-基-吡啶-2-甲酰胺(6.5.10)、(4-[1-[2-[5-环丙基-3-(三氟甲基) 吡唑-1-基]乙酰基]-4-哌啶基]-N-四氢萘-1-基-吡啶-2-甲酰胺(6.5.10)、(4-[1-[2-[5-环丙基-3-(三氟甲基) 吡唑-1-基]乙酰基]-4-哌啶基]-N-四氢萘-1-基-吡啶-2-甲酰胺(6.5.10)、(4-[1-[2-[5-环丙基-3-(三氟甲基) 吡唑-1-基]乙酰基]-4-哌啶基]-N-四氢萘-1-基-吡啶-2-甲酰胺(6.5.10)、(4-[1-[2-[5-环丙基-3-(三氟甲基) 吡唑-1-基]乙酰基]-4-哌啶基]-N-四氢萘-1-基-吡啶-2-甲酰胺(6.5.10)、(4-[1-[2-[5-环丙基-3-(三氟甲基) 吡唑-1-基]乙酰基]-4-哌啶基]-N-四氢萘-1-基-吡啶-2-甲酰胺(6.5.10)、(4-[1-[2-[5-环丙基-3-(三氟甲基) 吡唑-1-基]乙酰基]-4-哌啶基]-N-四氢萘-1-基-吡啶-2-甲酰胺(6.5.10) 、(4-[1-[2-[5-环丙基-3-(三氟甲基) 吡唑-1-基]-

[0503] H) 具有多位点作用的抑制剂

[0504] -无机活性物质:波尔多混合剂(H.1.1)、铜(H.1.2)、乙酸铜(H.1.3)、氢氧化铜(H.1.4)、氯氧化铜(H.1.5)、碱式硫酸铜(H.1.6)、硫(H.1.7);

[0505] - 硫代-和二硫代氨基甲酸酯类: 福美铁(H.2.1)、代森锰锌(H.2.2)、代森锰(H.2.3)、威百亩(H.2.4)、代森联(H.2.5)、甲基代森锌(H.2.6)、福美双(H.2.7)、代森锌(H.2.8)、福美锌(H.2.9);

[0506] -有机氯化合物:敌菌灵(H.3.1)、百菌清(H.3.2)、敌菌丹(H.3.3)、克菌丹(H.3.4)、灭菌丹(H.3.5)、抑菌灵(H.3.6)、双氯酚(H.3.7)、六氯苯(H.3.8)、五氯酚(H.3.9)及其盐、四氯苯酞(H.3.10)、对甲抑菌灵(H.3.11);

[0507] - 胍类及其他: 胍(H.4.1)、多果定(H.4.2)、多果定游离碱(H.4.3)、双胍辛盐(guazatine)(H.4.4)、双胍辛乙酸盐(guazatine-acetate)(H.4.5)、双胍辛胺(H.4.6)、双胍辛胺三乙酸盐(H.4.7)、双胍三辛烷基苯磺酸盐(H.4.8)、二噻农(H.4.9)、2,6-二甲基-

1H,5H-[1,4]二噻英并[2,3-c:5,6-c']二吡咯-1,3,5,7(2H,6H)-四酮(H.4.10);

[0508] I)细胞壁合成抑制剂

[0509] - 葡聚糖合成抑制剂: 有效霉素 (I.1.1)、多氧菌素 (I.1.2);

[0510] -黑色素合成抑制剂:咯喹酮(I.2.1)、三环唑(I.2.2)、环丙酰菌胺(I.2.3)、双氯氰菌胺(dicyclomet)(I.2.4)、稻瘟酰胺(I.2.5);

[0511] J) 植物防御诱导剂

[0512] -阿拉酸式苯-S-甲基(J.1.1)、噻菌灵(J.1.2)、异噻菌胺(J.1.3)、噻酰菌胺(J.1.4)、调环酸-钙(J.1.5);膦酸酯类:乙膦酸(J.1.6)、乙膦铝(J.1.7)、亚磷酸及其盐(J.1.8)、膦酸钙(J.1.11)、膦酸钾(J.1.12)、碳酸氢钾或钠(J.1.9)、4-环丙基-N-(2,4-二甲氧基苯基) 噻二唑-5-甲酰胺(J.1.10);

[0513] K) 未知作用模式

- 溴硝醇(K.1.1)、灭螨蜢(K.1.2)、环氟菌胺(K.1.3)、霜脲氰(K.1.4)、棉隆 [0514] (K.1.5)、咪菌威(K.1.6)、双氯氰菌胺(K.1.7)、哒菌清(K.1.8)、野燕枯(K.1.9)、野燕枯-甲 基硫酸盐(K.1.10)、二苯胺(K.1.11)、种衣酯(K.1.12)、胺苯吡菌酮(K.1.13)、氟联苯菌 (flumetover)(K.1.14)、磺菌胺(K.1.15)、氟噻唑菌腈(K.1.16)、超敏蛋白(K.1.17)、磺菌 威(K.1.18)、三氯甲基吡啶(K.1.19)、酞菌酯(K.1.20)、三氟甲氧威(tolprocarb) (K.1.21)、喹啉铜(K.1.22)、丙氧喹啉(K.1.23)、异丁乙氧喹啉(tebufloquin)(K.1.24)、叶 枯酞 (K.1.25)、哗菌嗪 (K.1.26)、N'-(4-(4-氯-3-三氟甲基-苯氧基)-2,5-二甲基-苯基)-N-乙基-N-甲基甲脒 (K.1.27)、N'-(4-(4-氟-3-三氟甲基-苯氧基)-2,5-二甲基-苯基)-N-乙基-N-甲基甲脒(K.1.28)、N'-[4-[[3-[(4-氯苯基)甲基]-1,2,4-噻二唑-5-基]氧基]-2, 5-二甲基-苯基]-N-乙基-N-甲基-甲脒(K.1.29)、N'-(5-溴-6-茚满-2-基氧基-2-甲基-3-吡啶基) -N-乙基-N-甲基-甲脒(K.1.30)、N'-[5-溴-6-[1-(3,5-二氟苯基)乙氧基]-2-甲 基-3-吡啶基]-N-乙基-N-甲基-甲脒(K.1.31)、N'-[5-溴-6-(4-异丙基环己氧基)-2-甲基-3-吡啶基]-N-乙基-N-甲基-甲脒(K.1.32)、N'-[5-溴-2-甲基-6-(1-苯基乙氧基)-3-吡啶 基]-N-乙基-N-甲基-甲脒(K.1.33)、N'-(2-甲基-5-三氟甲基-4-(3-三甲基硅烷基-丙氧 基) 苯基) -N-乙基-N-甲基甲脒 (K.1.34) 、N' - (5-二氟甲基-2-甲基-4-(3-三甲基硅烷基-丙 氧基)-苯基)-N-乙基-N-甲基甲脒(K.1.35)、2-(4-氯-苯基)-N-[4-(3,4-二甲氧基-苯基) 异噁唑-5-基]-2-丙-2-炔氧基-乙酰胺(K.1.36)、3-[5-(4-氯-苯基)-2,3-二甲基-异噁唑 烷-3-基]-吡啶(啶菌噁唑)(K.1.37)、3-[5-(4-甲基苯基)-2,3-二甲基-异噁唑烷-3-基]-吡啶(K.1.38)、5-氯-1-(4,6-二甲氧基-嘧啶-2-基)-2-甲基-1H-苯并咪唑(K.1.39)、(Z)-3-氨基-2-氰基-3-苯基-丙-2-烯酸乙酯(K.1.40)、四唑吡氨酯(K.1.41)、N-[6-[[(Z)-[(1-甲基四唑-5-基)-苯基-亚甲基]氨基]氧基甲基]-2-吡啶基]氨基甲酸戊酯(K.1.42)、N-[6-[[(Z)-[(1-甲基四唑-5-基)-苯基-亚甲基]氨基]氧基甲基]-2-吡啶基]氨基甲酸丁-3-炔 基酯(K.1.43)、2-[2-[(7,8-二氟-2-甲基-3-喹啉基)氧基]-6-氟-苯基]丙-2-醇(K.1.44)、 2-[2-氟-6-[(8-氟-2-甲基-3-喹啉基)氧基]苯基]丙-2-醇(K.1.45)、氟菌喹啉 (quinofumelin) (K.1.47)、9-氟-2,2-二甲基-5-(3-喹啉基)-3H-1,4-苯并氧氮杂卓 (K.1.49)、2-(6-苄基-2-吡啶基)喹唑啉(K.1.50)、2-[6-(3-氟-4-甲氧基-苯基)-5-甲基-2-吡啶基]喹唑啉(K.1.51)、二氯菌噻(dichlobentiazox)(K.1.52)、N'-(2,5-二甲基-4-苯 氧基-苯基) N-乙基-N-甲基-甲脒 (K.1.53)、派若芬胺 (pyrifenamine) (K.1.54)。

[0515] L) 生物杀有害生物剂

L1) 具有杀真菌、杀细菌、杀病毒和/或植物防御活化剂活性的微生物杀有害生物 剂:白粉寄生孢、黄曲霉、出芽短梗霉菌、高地芽孢杆菌、解淀粉芽孢杆菌、巨大芽孢杆菌、莫 海威芽孢杆菌、蕈状芽孢杆菌、短小芽孢杆菌、简单芽孢杆菌、盐土芽孢杆菌、枯草芽孢杆 菌、解淀粉枯草芽孢杆菌变种、橄榄假丝酵母、齐藤假丝酵母(C.saitoana)、番茄溃疡病菌 (Clavibacter michiganensis) (噬菌体)、盾壳霉、寄生隐丛赤壳菌、白色隐球菌、秃发双孢 菌(Dilophosphora alopecuri)、尖孢镰刀菌、链孢粘帚霉(Clonostachys rosea f.catenulate)(也称为链孢粘帚菌(Gliocladium catenulatum))、粉红粘帚霉、抗生素溶 杆菌、产霉溶杆菌、核果梅奇酵母、双胞镰孢(Microdochium dimerum)、小球壳孢、白色产气 霉(Muscodor albus)、蜂房芽孢杆菌、附生类芽孢杆菌、多粘类芽孢杆菌、成团泛菌、拜赖青 霉、大伏革菌、假单胞菌属物种、绿镇假单胞菌、絮状假酶菌(Pseudozyma flocculosa)、异 常毕赤酵母、寡雄腐霉、球形孢子菌 (Sphaerodes mycoparasitica)、灰绿链霉菌、利迪链霉 菌、紫黑链霉菌、黄蓝状菌、类棘孢木霉(Trichoderma asperelloides)、棘孢木霉、深绿木 霉、顶孢木霉、盖姆斯木霉、钩状木霉(T.harmatum)、哈茨木霉、多孢木霉(T.polysporum)、 子座木霉(T.stromaticum)、绿木霉(T.virens)、绿色木霉(T.viride)、透根核瑚菌 (Typhula phacorrhiza)、奥德曼细基格孢、大丽轮枝菌、小西葫芦黄花叶病毒(无毒菌株); [0517] L2) 具有杀真菌、杀细菌、杀病毒和/或植物防御活化剂活性的生物化学杀有害生 物剂:超敏蛋白,大虎杖提取物;

[0518] L3) 具有杀昆虫、杀螨、杀螺和/或杀线虫活性的微生物杀有害生物剂:放射形土壤杆菌、蜡样芽孢杆菌、坚强芽孢杆菌、苏云金芽孢杆菌、苏云金芽孢杆菌鲇泽亚种、苏云金芽孢杆菌以色列亚种、苏云金芽孢杆菌蜡螟亚种、苏云金芽孢杆菌库尔斯塔克亚种、苏云金芽孢杆菌拟步行甲亚种、球孢白僵菌、布氏白僵菌、伯克霍尔德氏菌物种、活性紫色细菌(Chromobacterium subtsugae)、苹果蠹蛾颗粒体病毒(CpGV)、伪苹果蠹蛾颗粒体病毒(Cr1eGV)、黄杆菌属物种、棉铃虫核型多角体病毒(HearNPV)、玉米夜蛾核型多角体病毒(HzNPV)、玉米夜蛾单衣壳核型多角体病毒(HzSNPV)、嗜菌异小杆线虫、玫烟色棒束孢、长孢蜡蚧菌(Lecanicillium longisporum)、蝇蚧疥霉(L.muscarium)、金龟子绿僵菌、金龟子绿僵菌小孢变种、金龟子绿僵菌蝗变种、莱氏野村菌、玫烟色拟青霉、淡紫色拟青霉、日本甲虫类芽孢杆菌、巴斯德氏芽菌属物种、拟斯扎瓦巴氏杆菌、穿刺巴氏杆菌、分支巴斯德氏菌(P.ramosa)、李氏巴斯德氏菌(P.thornea)、乌斯巴斯德氏菌(P.usgae)、荧光假单胞菌、灰翅夜蛾核型多角体病毒(SpliNPV)、斯氏小卷蛾线虫、斯氏夜蛾线虫、锯蜂线虫、鲜黄链霉菌、细黄链霉菌;

[0519] L4) 具有杀昆虫、杀螨、杀螺、信息素和/或杀线虫活性的生物化学杀有害生物剂: L-香芹酮、柠檬醛、乙酸(E,Z)-7,9-十二碳二烯-1-基酯、甲酸乙酯、(E,Z)-2,4-癸二烯酸乙酯(梨酯)、(Z,Z,E)-7,11,13-十六碳三烯醛、丁酸庚酯、肉豆蔻酸异丙酯、千里酸熏衣草酯、顺式-茉莉酮、2-甲基1-丁醇、甲基丁香酚、茉莉酮酸甲酯、(E,Z)-2,13-十八碳二烯-1-醇、乙酸(E,Z)-2,13-十八碳二烯-1-醇、(E,Z)-3,13-十八碳二烯-1-醇、(R)-1-辛烯-3-醇、白蚁信息素 (pentatermanone)、乙酸(E,Z,Z)-3,8,11-十四碳三烯基酯、乙酸(Z,E)-9,12-十四碳二烯-1-基酯、(Z)-7-十四碳烯-2-酮、乙酸(Z)-9-十四碳烯-1-基酯、(Z)-11-十四碳烯-1-醇、生荆芥 (Chenopodium ambrosiodes) 提取物、印楝油、皂树

(Quillay) 提取物;

[0520] L5) 具有植物胁迫降低、植物生长调节剂、植物生长促进和/或产量提高活性的微生物杀有害生物剂:无乳固氮螺菌、巴西固氮螺菌、生脂固氮螺菌、伊拉克固氮螺菌、高盐固氮螺菌、慢生根瘤菌属物种、埃氏慢生根瘤菌、大豆慢生根瘤菌、辽宁慢生根瘤菌、慢生羽扇豆根瘤菌、食酸戴尔福特菌、丛枝菌根真菌、中生根瘤菌属物种、豌豆根瘤菌菜豆生物型、豌豆根瘤菌三叶草生物型、豌豆根瘤菌蚕豆生物型、热带根瘤菌和苜蓿中华根瘤菌。

[0521] M) 杀昆虫剂

[0522] M.1) 乙酰胆碱酯酶(AChE) 抑制剂:M.1A氨基甲酸酯类,例如涕灭威、棉铃威、噁虫威、丙硫克百威、丁酮威、丁酮砜威、甲萘威、卡巴呋喃、丁硫克百威、乙硫苯威、仲丁威、伐虫脒、呋线威、异丙威、灭虫威、灭多虫、速灭威、杀线威、抗蚜威、残杀威、硫双威、久效威、混杀威、XMC、灭杀威和唑蚜威;或者M.1B有机磷酸酯类,例如高灭磷、甲基吡啶磷、乙基谷硫磷、谷硫磷、硫线磷、氯氧磷、毒虫畏、氯甲磷、毒死蜱、甲基毒死蜱、蝇毒磷、杀螟腈、内吸磷-S-甲基、二嗪农、敌敌畏/DDVP、百治磷、乐果、甲基毒虫畏、乙拌磷、EPN、乙硫磷、丙线磷、伐灭磷、苯线磷、杀螟松、倍硫磷、噻唑磷、庚烯磷、氰咪唑硫磷、异丙胺磷、0-(甲氧基氨基硫代磷酰基)水杨酸异丙酯、异噁唑磷、马拉硫磷、灭蚜磷、甲胺磷、杀扑磷、速灭磷、久效磷、二溴磷、氧乐果、砜吸磷、对硫磷、甲基对硫磷、稻丰散、甲拌磷、伏杀磷、亚胺硫磷、磷胺、辛硫磷、甲基嘧啶磷、丙溴磷、烯虫磷、丙硫磷、吡唑硫磷、哒嗪硫磷、喹硫磷、治螟磷、丁基嘧啶磷、双硫磷、特丁磷、杀虫畏、甲基乙拌磷、三唑磷、敌百虫和蚜灭磷;

[0523] M.2) GABA门控氯离子通道拮抗剂:M.2A环二烯有机氯化合物,例如硫丹或氯丹;或者M.2B fiproles(苯基吡唑类),例如乙虫腈、氟虫腈、丁烯氟虫腈、啶吡唑虫胺 (pyrafluprole)和吡唑虫啶 (pyriprole);

[0524] M.3)来自M.3A拟除虫菊酯类别的钠通道调节剂,例如氟丙菊酯、丙烯菊酯、右旋-顺式-反式丙烯菊酯、右旋反式丙烯菊酯、联苯菊酯、k-联苯菊酯、生物丙烯菊酯、生物丙烯菊酯S-环戊烯基、生物苄呋菊酯、乙氰菊酯、氟氯氰菊酯、β-氟氯氰菊酯、三氟氯氰菊酯、2-氟氯氰菊酯、γ-三氟氯氰菊酯、氯氰菊酯、α-氯氰菊酯、β-氯氰菊酯、θ-氯氰菊酯、ζ-氯氰菊酯、苯醚氰菊酯、溴氰菊酯、烯炔菊酯、高氰戊菊酯、醚菊酯、甲氰菊酯、杀灭菊酯、氟氰戊菊酯、氟氯苯菊酯、τ-氟胺氰菊酯、溴氟醚菊酯、七氟甲醚菊酯、咪炔菊酯、氯氟醚菊酯、甲氧苄氟菊酯、甲氧氟菊酯、ε-甲氧氟菊酯、氯菊酯、苯醚菊酯、炔丙菊酯、丙氟菊酯、除虫菊酯(除虫菊)、灭虫菊、氟硅菊酯、七氟菊酯、α-七氟菊酯、四氟醚菊酯、胺菊酯、四溴菊酯和四氟苯菊酯;或者M.3B钠通道调节剂如DDT或甲氧滴滴涕;

[0525] M.4)烟碱型乙酰胆碱受体激动剂(nAChR):M.4A新烟碱类,例如啶虫脒、噻虫胺、环氧虫啶、呋虫胺、吡虫啉、烯啶虫胺、噻虫啉和噻虫嗪;或者化合物M.4A.1 4,5-二氢-N-硝基-1-(2-环氧乙烷基甲基)-1H-咪唑-2-胺,M.4A.2:(2E-)-1-[(6-氯吡啶-3-基)甲基]-N'-硝基-2-亚戊基氨基胍;或者M4.A.3:1-[(6-氯吡啶-3-基)甲基]-7-甲基-8-硝基-5-丙氧基-1,2,3,5,6,7-六氢咪唑并[1,2-a]吡啶;或者M.4B烟碱;M.4C氟啶虫胺腈;M.4D氟吡呋喃酮;M.4E三氟苯嘧啶;

[0526] M.5) 烟碱型乙酰胆碱受体变构活化剂:多杀霉素类(spinosyns),例如多杀菌素或乙基多杀菌素;

[0527] M.6)来自阿维菌素和米尔倍霉素类别的氯离子通道活化剂,例如阿巴美丁、甲氨

基阿维菌素苯甲酸盐、伊维菌素、雷皮菌素或弥拜菌素;

[0528] M.7) 保幼激素模拟物,如M.7A保幼激素类似物烯虫乙酯、烯虫炔酯和烯虫酯;或者 M.7B苯氧威,或M.7C蚊蝇醚;

[0529] M.8) 其他非特异性(多位点)抑制剂,例如M.8A烷基卤化物如溴甲烷和其他烷基卤化物,M.8B三氯硝基甲烷,M.8C磺酰氟,M.8D硼砂,或M.8E吐酒石;

[0530] M.9) 弦音器官TRPV通道调节剂,例如M.9B吡蚜酮; 吡氟喹虫唑; M.10螨生长抑制剂,例如M.10A四螨嗪、噻螨酮和氟螨嗪,或M.10B乙螨唑;

[0531] M.10) 螨生长抑制剂,例如M.10A四螨嗪、噻螨酮和氟螨嗪,或M.10B乙螨唑;

[0532] M.11)昆虫中肠膜的微生物干扰剂,例如苏云金芽孢杆菌或球形芽孢杆菌以及它们产生的杀昆虫蛋白如苏云金芽孢杆菌以色列亚种、球形芽孢杆菌、苏云金芽孢杆菌鲇泽亚种、苏云金芽孢杆菌库尔斯塔克亚种和苏云金芽孢杆菌拟步行甲亚种,或Bt作物蛋白:Cry1Ab、Cry1Ac、Cry1Fa、Cry2Ab、mCry3A、Cry3Ab、Cry3Bb和Cry34/35Ab1;

[0533] M.12) 线粒体ATP合成酶抑制剂,例如M.12A丁醚脲,或M.12B有机锡杀螨剂如三唑锡、三环锡或苯丁锡,M.12C克螨特,或M.12D三氯杀螨砜;

[0534] M.13) 经由质子梯度干扰的氧化磷酸化去偶剂,例如溴虫腈、DNOC或氟虫胺;

[0535] M.14)烟碱型乙酰胆碱受体 (nAChR)通道阻断剂,例如沙蚕毒素类似物杀虫磺、杀螟丹、杀虫环或杀虫双;

[0536] M.15) 几丁质生物合成类型0抑制剂,如苯甲酰脲类例如双三氟虫脲、氟啶脲、二氟脲、氟环脲、氟虫脲、氟铃脲、虱螨脲、氟酰脲、多氟脲、氟苯脲或杀铃脲;

[0537] M.16) 几丁质生物合成类型1抑制剂,例如噻嗪酮;

[0538] M.17) 蜕皮干扰剂,双翅目昆虫,例如灭蝇胺;

[0539] M.18) 蜕皮素受体激动剂如二酰肼类,例如甲氧虫酰肼、虫酰肼、氯虫酰肼、呋喃虫酰肼或环虫酰肼;

[0540] M.19) 章鱼胺受体激动剂,例如双甲脒;

[0541] M.20) 线粒体配合物III电子传输抑制剂,例如M.20A氟蚁腙,M.20B灭螨醌,M.20C 嘧螨酯;或M.20D联苯肼酯;

[0542] M.21) 线粒体配合物I电子传输抑制剂,例如M.21A METI杀螨剂和杀昆虫剂,如喹螨醚、唑螨酯、嘧螨醚、哒螨酮、吡螨胺或唑虫酰胺,或M.21B鱼藤酮;

[0543] M.22) 电压依赖性钠通道阻断剂,例如M.22A茚虫威,M.22B氰氟虫腙,或M.22B.1: 2-[2-(4-氰基苯基)-1-[3-(三氟甲基)苯基]亚乙基]-N-[4-(二氟甲氧基)苯基]-肼甲酰胺或M.22B.2:N-(3-氯-2-甲基苯基)-2-[(4-氯苯基)[4-[甲基(甲基磺酰基)氨基]苯基]亚甲基]-肼甲酰胺:

[0544] M.23) 乙酰CoA羧化酶抑制剂,如季酮酸和四氨基酸(Tetramic acid) 衍生物,例如螺螨酯、螺甲螨酯或螺虫乙酯;M.23.1甲氧哌啶乙酯;

[0545] M.24) 线粒体配合物IV电子传输抑制剂,例如M.24A膦类如磷化铝、磷化钙、膦或磷化锌,或M.24B氰化物;

[0546] M. 25) 线粒体配合物II电子传输抑制剂,如 β -酮腈衍生物,例如腈吡螨酯或丁氟螨酯;

[0547] M.28)来自二酰胺类别的鱼尼汀受体调节剂,例如氟虫酰胺、氯虫酰胺、氰虫酰胺、

氟氰虫酰胺,M.28.1:(R)-3-氯-N1-{2-甲基-4-[1,2,2,2-四氟-1-(三氟甲基)乙基]苯基}-N2-(1-甲基-2-甲基磺酰基乙基)邻苯二甲酰胺, M. 28. 2; (S) -3-氯-N1-{2-甲基-4-[1,2,2, 2-四氟-1-(三氟甲基)乙基]苯基}-N2-(1-甲基-2-甲基磺酰基乙基)邻苯二甲酰胺, M.28.3:环溴虫酰胺,或M.28.4:甲基-2-[3,5-二溴-2-({[3-溴-1-(3-氯吡啶-2-基)-1H-吡 唑-5-基]羰基}氨基)苯甲酰基]-1,2-二甲基肼甲酸酯;或者M.28.5a)N-[4,6-二氯-2-[(二 乙基-λ-4-亚硫烷基) 氨基甲酰基] 苯基] -2-(3-氯-2-吡啶基) -5-(三氟甲基) 吡唑-3-甲酰 胺:M.28.5b)N-[4-氯-2-[(二乙基-λ-4-亚硫烷基)氨基甲酰基]-6-甲基-苯基]-2-(3-氯-2-吡啶基) -5-(三氟甲基) 吡唑-3-甲酰胺; M. 28.5c) N-[4-氯-2-[(二-2-丙基-λ-4-亚硫烷 基) 氨基甲酰基]-6-甲基-苯基]-2-(3-氯-2-吡啶基)-5-(三氟甲基) 吡唑-3-甲酰胺; M.28.5d) N-[4,6-二氯-2-[(二-2-丙基-λ-4-亚硫烷基) 氨基甲酰基] 苯基] -2-(3-氯-2-吡 啶基) -5-(三氟甲基) 吡唑-3-甲酰胺; M. 28. 5h) N-[4,6-二溴-2-[(二乙基-λ-4-亚硫烷基) 氨基甲酰基]苯基]-2-(3-氯-2-吡啶基)-5-(三氟甲基)吡唑-3-甲酰胺;M.28.5i)N-[2-(5-氨基-1,3,4-噻二唑-2-基)-4-氯-6-甲基苯基]-3-溴-1-(3-氯-2-吡啶基)-1H-吡唑-5-甲 酰胺;M.28.5j)3-氯-1-(3-氯-2-吡啶基)-N-[2,4-二氯-6-[[(1-氰基-1-甲基乙基)氨基] 羰基] 苯基] -1H-吡唑-5-甲酰胺; M. 28. 5k) 3-溴-N-[2,4-二氯-6-(甲基氨基甲酰基) 苯基] -1-(3,5-二氯-2-吡啶基)-1H-吡唑-5-甲酰胺:M.28.51)N-[4-氯-2-[[(1,1-二甲基乙基)氨 基]羰基]-6-甲基苯基]-1-(3-氯-2-吡啶基)-3-(氟甲氧基)-1H-吡唑-5-甲酰胺;或者 M.28.6: 氯氟氰虫酰胺; 或者

[0548] M. 29) 弦音器官调节剂-未限定的目标位点,例如氟啶虫酰胺;

[0549] M.UN.未知或不确定作用模式的杀昆虫活性化合物,例如双丙环虫酯、阿福拉纳、印楝素、磺胺螨酯、苯螨特、溴虫氟苯双酰胺、溴螨酯、灭螨猛、冰晶石、二氯噻吡嘧啶、三氯杀螨醇、嘧虫胺、氟虫碳酸酯 (flometoquin)、氟噻虫砜、氟己虫腈 (fluhexafon)、氟吡菌酰胺、氟雷拉纳、四聚乙醛、噁虫酮、增效醚、吡唑酰苯胺 (pyflubumide)、啶虫丙醚、线噻吩 (tioxazafen),M.UN.3:11-(4-氯-2,6-二甲基苯基)-12-羟基-1,4-二氧杂-9-氮杂二螺 [4.2.4.2]十四碳-11-烯-10-酮,

[0550] M.UN.4:3-(4'-氟-2,4-二甲基联苯-3-基)-4-羟基-8-氧杂-1-氮杂螺[4.5]癸-3-烯-2-酮,

[0551] M.UN.5:1-[2-氟-4-甲基-5-[(2,2,2-三氟乙基) 亚磺酰基] 苯基] -3-(三氟甲基) -1H-1,2,4-三唑-5-胺,或基于坚强芽孢杆菌的活性物(Votivo,I-1582);

[0552] M.UN.6:氟虫啶胺(flupyrimin);

[0553] M.UN.8:三氟咪啶酰胺; M.UN.9.a): 4-[5-(3,5-二氯苯基)-5-(三氟甲基)-4H-异噁唑-3-基]-2-甲基-N-(1-氧代硫杂环丁烷-3-基)苯甲酰胺; M.UN.9.b): 氟噁唑酰胺; M.UN.10: 5-[3-[2,6-二氯-4-(3,3-二氯烯丙氧基)苯氧基] 丙氧基]-1H-吡唑;

[0554] M.UN.11.i) 4-氰基-N-[2-氰基-5-[[2,6-二溴-4-[1,2,2,3,3,3-六氟-1-(三氟甲基) 丙基] 苯基] 氨基甲酰基] 苯基] -2-甲基-苯甲酰胺; M.UN.11.j) 4-氰基-3-[(4-氰基-2-甲基-苯甲酰基) 氨基] -N-[2,6-二氯-4-[1,2,2,3,3,3-六氟-1-(三氟甲基) 丙基] 苯基] -2-氟-苯甲酰胺; M.UN.11.k) N-[5-[[2-氯-6-氰基-4-[1,2,2,3,3,3-六氟-1-(三氟甲基) 丙基] 苯基] 氨基甲酰基] -2-氰基-苯基] -4-氰基-2-甲基-苯甲酰胺; M.UN.11.1) N-[5-[[2-溴-6-氯-4-[2,2,2-三氟-1-羟基-1-(三氟甲基) 乙基] 苯基] 氨基甲酰基] -2-氰基-苯基] -

4-氰基-2-甲基-苯甲酰胺; M.UN.11.m) N-[5-[[2-溴-6-氯-4-[1,2,2,3,3,3-六氟-1-(三氟甲基) 丙基] 苯基] 氨基甲酰基] -2-氰基-苯基] -4-氰基-2-甲基-苯甲酰胺; M.UN.11.n) 4-氰基-N-[2-氰基-5-[[2,6-二氯-4-[1,2,2,3,3,3-六氟-1-(三氟甲基) 丙基] 苯基] 氨基甲酰基] 苯基] -2-甲基-苯甲酰胺; M.UN.11.o) 4-氰基-N-[2-氰基-5-[[2,6-二氯-4-[1,2,2,2-四氟-1-(三氟甲基) 乙基] 苯基] 氨基甲酰基] 苯基] -2-甲基-苯甲酰胺; M.UN.11.p) N-[5-[[2-溴-6-氯-4-[1,2,2,2-四氟-1-(三氟甲基) 乙基] 苯基] 氨基甲酰基] -2-氰基-苯基] -4-氰基-2-甲基-苯甲酰胺; 或者

[0555] M.UN.12.a) 2-(1,3-二噁烷-2-基)-6-[2-(3-吡啶基)-5-噻唑基]-吡啶; M.UN.12.b) 2-[6-[2-(5-氟-3-吡啶基)-5-噻唑基]-2-吡啶基]-嘧啶; M.UN.12.c) 2-[6-[2-(3-吡啶基)-5-噻唑基]-2-吡啶基]-嘧啶; M.UN.12.d) N-甲基磺酰基-6-[2-(3-吡啶基) 噻唑-5-基] 吡啶-2-甲酰胺; M.UN.12.e) N-甲基磺酰基-6-[2-(3-吡啶基) 噻唑-5-基] 吡啶-2-甲酰胺;

[0556] M.UN.14a) 1-[(6-氯-3-吡啶基) 甲基] -1,2,3,5,6,7- 六氢 -5- 甲氧基 -7- 甲基 -8- 硝基 -8- 平 张 -8- 平 张 -8- 平 基 -8- 平 -8-

[0557] M.UN.16a)1-异丙基-N,5-二甲基-N-哒嗪-4-基-吡唑-4-甲酰胺;或者M.UN.16b)1-(1,2-二甲基丙基)-N-乙基-5-甲基-N-哒嗪-4-基-吡唑-4-甲酰胺;M.UN.16c)N,5-二甲基-N-哒嗪-4-基-1-(2,2,2-三氟-1-甲基-乙基)吡唑-4-甲酰胺;M.UN.16d)1-[1-(1-氰基环丙基)乙基]-N-乙基-5-甲基-N-哒嗪-4-基-吡唑-4-甲酰胺;M.UN.16e)N-乙基-1-(2-氟-1-甲基-丙基)-5-甲基-N-哒嗪-4-基-吡唑-4-甲酰胺;M.UN.16f)1-(1,2-二甲基丙基)-N,5-二甲基-N-哒嗪-4-基-吡唑-4-甲酰胺;M.UN.16g)1-[1-(1-氰基环丙基)乙基]-N,5-二甲基-N-哒嗪-4-基-吡唑-4-甲酰胺;M.UN.16h)N-甲基-1-(2-氟-1-甲基-丙基]-5-甲基-N-哒嗪-4-基-吡唑-4-甲酰胺;M.UN.16i)1-(4,4-二氟环己基)-N-乙基-5-甲基-N-哒嗪-4-基-吡唑-4-甲酰胺;或者M.UN.16j)1-(4,4-二氟环己基)-N-乙基-5-甲基-N-哒嗪-4-基-吡唑-4-甲酰胺;或者M.UN.16j)1-(4,4-二氟环己基)-N,5-二甲基-N-哒嗪-4-基-吡唑-4-甲酰胺;或者M.UN.16j)1-(4,4-二氟环己基)-N,5-二甲基-N-哒嗪-4-基-吡唑-4-甲酰胺;或者M.UN.16j)1-(4,4-二氟环己基)-N,5-二甲基-N-哒嗪-4-基-吡唑-4-甲酰胺;

[0558] M.UN.17a)N-(1-甲基乙基)-2-(3-吡啶基)-2H-吲唑-4-甲酰胺;M.UN.17b)N-环丙基-2-(3-吡啶基)-2H-吲唑-4-甲酰胺;M.UN.17c)N-环己基-2-(3-吡啶基)-2H-吲唑-4-甲酰胺;M.UN.17d)2-(3-吡啶基)-N-(2,2,2-三氟乙基)-2H-吲唑-4-甲酰胺;M.UN.17e)2-(3-吡啶基)-N-[(四氢-2-呋喃基)甲基]-2H-吲唑-5-甲酰胺;M.UN.17f)2-[[2-(3-吡啶基)-2H-吲唑-5-基]羰基]肼甲酸甲酯;M.UN.17g)N-[(2,2-二氟环丙基)甲基]-2-(3-吡啶基)-2H-吲唑-5-甲酰胺;M.UN.17h)N-(2,2-二氟丙基)-2-(3-吡啶基)-2H-吲唑-5-甲酰胺;M.UN.17i)2-(3-吡啶基)-N-(2-嘧啶基甲基)-2H-吲唑-5-甲酰胺;M.UN.17j)N-[(5-甲基-2-吡嗪基)甲基]-2-(3-吡啶基)-2H-吲唑-5-甲酰胺;

[0559] M.UN.18. 氯吡唑虫胺(tyclopyrazoflor);

[0560] M.UN.19沙罗拉纳(sarolaner), M.UN.20洛替拉纳(lotilaner);

[0561] M.UN.21N-[4-氯-3-[[(苯基甲基) 氨基]羰基]苯基]-1-甲基-3-(1,1,2,2,2-五氟乙基)-4-(三氟甲基)-1H-吡唑-5-甲酰胺; M.UN.22a 2-(3-乙基磺酰基-2-吡啶基)-3-甲基-6-(三氟甲基)咪唑并[4,5-b]吡啶,或者M.UN.22b 2-[3-乙基磺酰基-5-(三氟甲基)-2-吡啶基]-3-甲基-6-(三氟甲基)咪唑并[4,5-b]吡啶;

[0562] M.UN.23a) 4-[5-(3,5-二氯苯基)-5-(三氟甲基)-4H-异噁唑-3-基]-N-[(4R)-2-乙基-3-氧代-异噁唑烷-4-基]-2-甲基-苯甲酰胺,或者M.UN.23b) 4-[5-(3,5-二氯-4-氟-苯基)-5-(三氟甲基)-4H-异噁唑-3-基]-N-[(4R)-2-乙基-3-氧代-异噁唑烷-4-基]-2-甲基-苯甲酰胺;

[0563] M.UN.24a)N-[4-氯-3-(环丙基氨基甲酰基)苯基]-2-甲基-5-(1,1,2,2,2-五氟乙基)-4-(三氟甲基)吡唑-3-甲酰胺或者M.UN.24b)N-[4-氯-3-[(1-氰基环丙基)氨基甲酰基]苯基]-2-甲基-5-(1,1,2,2,2-五氟乙基)-4-(三氟甲基)吡唑-3-甲酰胺;M.UN.25氟螨啶(acynonapyr);M.UN.26苯嘧虫噁烷(benzpyrimoxan);M.UN.27 2-氯-N-(1-氰基环丙基)-5-[1-[2-甲基-5-(1,1,2,2,2-五氟乙基)-4-(三氟甲基)吡唑-3-基]吡唑-4-基]苯甲酰胺;M.UN.28噁唑磺酰虫啶(0xazosulfyl);

[0564] M.UN. 29a) N- [4-[1-[4-(三氟甲氧基) 苯基]-1,2,4-三唑-3-基] 苯基] 氨基甲酸 [(2S,3R,4R,5S,6S)-3,5-二甲氧基-6-甲基-4-丙氧基-四氢吡喃-2-基] 酯;M.UN. 29b) N- [4-[1-[4-(三氟甲氧基) 苯基]-1,2,4-三唑-3-基] 苯基] 氨基甲酸 [(2S,3R,4R,5S,6S)-3,4,5-三甲氧基-6-甲基-四氢吡喃-2-基] 酯;M.UN. 29c) N- [4-[1-[4-(1,1,2,2,2-五氟乙氧基) 苯基]-1,2,4-三唑-3-基] 苯基] 氨基甲酸 [(2S,3R,4R,5S,6S)-3,5-二甲氧基-6-甲基-4-丙氧基-四氢吡喃-2-基] 酯;M.UN. 29d) N- [4-[1-[4-(1,1,2,2,2-五氟乙氧基) 苯基]-1,2,4-三唑-3-基] 苯基] 氨基甲酸 [(2S,3R,4R,5S,6S)-3,4,5-三甲氧基-6-甲基-四氢吡喃-2-基] 酯;M.UN. 29.e) (2Z)-3-(2-异丙基苯基)-2-[(E)-[4-[1-[4-(三氟甲氧基) 苯基]-1,2,4-三唑-3-基] 苯基] 亚甲基亚肼基] 噻唑烷-4-酮或者M.UN. 29f) (2Z)-3-(2-异丙基苯基)-2-[(E)-[4-[1-[4-(1,1,2,2,2-五氟乙氧基) 苯基]-1,2,4-三唑-3-基] 苯基] 亚甲基亚肼基则 哪唑烷-4-酮。

[0565] N)除草剂

[0567] 此外,本发明涉及一种农用化学组合物,其包含至少一种具有式I的化合物,即本发明的硝化抑制剂(化合物I或组分I)和至少一种例如选自组A)至N)的可用于植物保护的另外活性物质(组分2),特别是一种选自组N)的另外除草剂的混合物。

[0568] 通过将化合物I与至少一种来自组A)至N)的活性物质一起施用,可以得到协同植物健康效果,即得到大于单独效果的简单加和(协同混合物)。

[0569] 这可以通过同时,联合(例如作为桶混物)或分开,或依次施用化合物I和至少一种另外活性物质而得到,其中选择单独施用之间的时间间隔以确保最初施用的活性物质在施用另外的活性物质时仍以足够量存在于作用位点。施用顺序对本发明的实施并不重要。

[0570] 当依次施用化合物I和杀有害生物剂I时,两次施用之间的时间可以例如在2小时至7天之间变化。范围为0.25小时至30天、优选0.5小时至14天、特别是1小时至7天或1.5小时至5天、甚至更优选2小时至1天的更宽范围也是可能的。在包含选自组L)的杀有害生物剂II的混合物的情况下,优选的是杀有害生物剂I作为最后处理施用。

[0571] 根据本发明,生物杀有害生物剂(油如印楝油、万寿菊油等除外)的固体材料(干物质)被认为是活性组分(例如在微生物杀有害生物剂的液体配制剂的情况下在干燥或蒸发提取介质或悬浮介质之后得到)。

[0572] 根据本发明,本文对生物提取物如皂树提取物所使用的重量比和百分比基于相应提取物的干含量(固体材料)的总重量。

[0573] 以活微生物细胞形式(包括休眠形式)包含至少一种微生物杀有害生物剂的组合物的总重量比可以使用相应微生物的CFU的量来用以下等式计算相应活性组分的总重量来确定:1×10¹⁰CFU等于一克相应活性组分的总重量。菌落形成单位是活微生物细胞、特别是真菌和细菌细胞的度量。此外,这里的"CFU"在(昆虫病原性)线虫生物杀有害生物剂如斯氏夜蛾线虫的情况下还可以理解为(幼年)个体线虫的数目。

[0574] 在根据本发明的二元混合物和组合物中,组分1)和组分2)的重量比通常取决于所使用的活性组分的特性,通常其在1:100至100:1的范围内、经常在1:50至50:1的范围内、优选在1:20至20:1的范围内、更优选在1:10至10:1的范围内、甚至更优选在1:4至4:1的范围内并且特别是在1:2至2:1的范围内。

[0575] 根据二元混合物和组合物的另外实施例,组分1)和组分2)的重量比通常在1000:1至1:1的范围内、时常在100:1至1:1的范围内、经常在50:1至1:1的范围内、优选在20:1至1:1的范围内、更优选在10:1至1:1的范围内、甚至更优选在4:1至1:1的范围内并且特别是在2:1至1:1的范围内。

[0576] 根据二元混合物和组合物的另外实施例,组分1)和组分2)的重量比通常在1:1至1:1000的范围内、时常在1:1至1:100的范围内、经常在1:1至1:50的范围内、优选在1:1至1:20的范围内、更优选在1:1至1:10的范围内、甚至更优选在1:1至1:4的范围内并且特别是在1:1至1:2的范围内。

[0577] 根据混合物和组合物的另外实施例,组分1)和组分2)的重量比通常取决于所使用的活性组分的特性,通常其在1:10,000至10,000:1的范围内、经常在1:100至10,000:1的范围内、优选在1:100至5,000:1的范围内、更优选在1:1至1,000:1的范围内、甚至更优选在1:1至500:1的范围内并且特别是在10:1至300:1的范围内。

[0578] 根据混合物和组合物的另外实施例,组分1)和组分2)的重量比通常在20,000:1至1:10的范围内、时常在10,000:1至1:1的范围内、经常在5,000:1至5:1的范围内、优选在5,000:1至10:1的范围内、更优选在2,000:1至30:1的范围内、甚至更优选在2,000:1至100:1的范围内并且特别是在1,000:1至100:1的范围内。

[0579] 根据混合物和组合物的另外实施例,组分1)和组分2)的重量比通常在1:20,000至10:1的范围内、时常在1:10,000至1:1的范围内、经常在1:5,000至1:5的范围内、优选在1:5,000至1:10的范围内、更优选在1:2,000至1:30的范围内、甚至更优选在1:2,000至1:100的范围内并且特别是在1:1,000至1:100的范围内。

[0580] 在三元混合物,即包含组分1)和组分2)和化合物III(组分3)的根据本发明的组合

物中,组分1)和组分2)的重量比取决于所使用的活性物质的特性,通常其在1:100至100:1的范围内、经常在1:50至50:1的范围内、优选在1:20至20:1的范围内、更优选在1:10至10:1的范围内并且特别是在1:4至4:1的范围内,并且组分1)和组分3)的重量比通常在1:100至100:1的范围内、经常在1:50至50:1的范围内、优选在1:20至20:1的范围内、更优选在1:10至10:1的范围内并且特别是在1:4至4:1的范围内。

[0581] 如果需要,任何另外活性组分以20:1至1:20的比率添加到组分1)中。

[0582] 这些比率也适合于通过种子处理施用的本发明混合物。

在组A) 至K) 下列出的活性物质、其制备及其例如对有害真菌的活性是已知的(参 [0583] 见:http://www.alanwood.net/pesticides/);这些物质是可商购的。由IUPAC命名法描述 的化合物、其制备及其杀有害生物活性也是已知的(参见Can.J.Plant Sci.[加拿大植物科 学杂志]48(6),587-94,1968;EP-A 141 317;EP-A 152 031;EP-A 226 917;EP-A 243 970; EP-A256 503; EP-A 428 941; EP-A 532 022; EP-A 1 028 125; EP-A 1 035 122; EP-A 1 201 648; EP-A 1 122 244, JP 2002316902; DE 19650197; DE 10021412; DE 102005009458; US 3,296,272; US 3,325,503; WO 98/46608; WO 99/14187; WO 99/24413; WO 99/27783; WO 00/29404; WO 00/46148; WO 00/65913; WO 01/54501; WO 01/56358; WO 02/22583; WO 02/ 40431; WO 03/10149; WO 03/11853; WO 03/14103; WO 03/16286; WO 03/53145; WO 03/ 61388; WO 03/66609; WO 03/74491; WO 04/49804; WO 04/83193; WO 05/120234; WO 05/ 123689; WO 05/123690; WO 05/63721; WO 05/87772; WO 05/87773; WO 06/15866; WO 06/ 87325; WO 06/87343; WO 07/82098; WO 07/90624, WO 10/139271, WO 11/028657, WO 12/ 168188, WO 07/006670, WO 11/77514; WO 13/047749, WO 10/069882, WO 13/047441, WO 03/ 16303, WO 09/90181, WO 13/007767, WO 13/010862, WO 13/127704, WO 13/024009, WO 13/ 24010, WO 13/047441, WO 13/162072, WO 13/092224, WO 11/135833, CN 1907024, CN 1456054, CN 103387541, CN 1309897, WO 12/84812, CN 1907024, WO 09094442, WO 14/ 60177, WO 13/116251, WO 08/013622, WO 15/65922, WO 94/01546, EP 2865265, WO 07/ 129454,W0 12/165511,W0 11/081174,W0 13/47441)。一些化合物通过其CAS登记号来标 识,该登记号被连字符分成三个部分,第一部分由两个至七个数字组成,第二部分由两个数 字组成,并且第三部分由单个数字组成。

[0584] 上文所列的组M的可商购化合物尤其可以在The Pesticide Manual[杀有害生物剂手册],第17版,C.MacBean,British Crop Protection Council[英国作物保护委员会] (2015)出版物中找到。在线杀有害生物剂手册定期更新并且通过http://bcpcdata.com/pesticide-manual.html可获取。

[0585] 提供ISO通用名的杀有害生物剂的另一在线数据库是http://www.alanwood.net/pesticides。

[0586] M.4环氧虫啶由WO 2010/069266和WO 2011/069456已知。M.4A.1由CN 103814937、CN 105367557、CN 105481839已知。M.4A.2,戊吡虫胍,由WO 2013/003977已知,并且M.4A.3(在中国批准为哌虫啶)由WO 2007/101369已知。M.22B.1描述于CN 10171577中并且M.22B.2描述于CN 102126994中。甲氧哌啶乙酯M.23.1由WO 2014/191271已知。M.28.1和M.28.2由WO 2007/101540已知。M.28.3描述于WO2005/077934中。M.28.4描述于WO 2007/043677中。M.28.5a)至M.28.5d)和M.28.5h)描述于WO 2007/006670、WO 2013/024009和WO

2013/024010中, M. 28.5i) 描述于WO 2011/085575中, M. 28.5j) 描述于WO 2008/134969中, M.28.5k) 描述于US2011/046186中并且M.28.51) 描述于WO 2012/034403中。M.28.6可以在 WO 2012/034472中找到。M.UN.3由WO 2006/089633已知并且M.UN.4由WO 2008/067911已 知。M.UN.5描述于WO 2006/043635中并且基于坚强芽孢杆菌的生物控制剂描述于WO 2009/ 124707中。氟虫啶胺描述于WO 2012/029672中。M.UN.8由WO 2013/055584已知。M.UN.9.a) 描述于WO 2013/050317中。M.UN.9.b) 描述于WO 2014/126208中。M.UN.10由WO 2010/ 060379已知。溴虫氟苯双酰胺和M.UN.11.b) 至M.UN.11.h) 描述于WO 2010/018714中,并且 M.UN.11i) 至M.UN.11.p) 描述于WO 2010/127926中。M.UN.12.a) 至M.UN.12.c) 由WO 2010/ 006713已知, M.UN.12.d) 和M.UN.12.e) 由WO 2012/000896已知。M.UN.14a) 和M.UN.14b) 由 WO 2007/101369已知。M.UN.16.a) 至M.UN.16h) 分别描述于WO 2010/034737、WO 2012/ 084670和W0 2012/143317中,并且M.UN.16i)和M.UN.16j)描述于W0 2015/055497中。 M.UN.17a) 至M.UN.17.j) 描述于WO 2015/038503中。M.UN.18氯吡唑虫胺(Tycloprazoflor) 描述于US2014/0213448中。M.UN.19描述于WO 2014/036056中。M.UN.20由WO 2014/090918 已知。M.UN.21由EP 2910126已知。M.UN.22a和M.UN.22b由WO 2015/059039和WO 2015/ 190316已知。M.UN.23a和M.UN.23b由WO 2013/050302已知。M.UN.24a)和M.UN.24b)由WO 2012/126766已知。氟螨啶(Acynonapyr)M.UN.25由WO 2011/105506已知。苯嘧虫噁烷 (Benzpyrimoxan) M.UN.26由WO 2016/104516已知。M.UN.27由WO 2016/174049已知。 M.UN. 28噁唑磺酰虫啶 (Oxazosulfyl) 由WO 2017/104592已知。M.UN. 29a) 至M.UN. 29f) 由WO 2009/102736或W0 2013116053已知。

[0587] 来自组L1)和/或L2)的生物杀有害生物剂还可以具有杀昆虫、杀螨、杀螺、信息素、杀线虫、植物胁迫降低、植物生长调节剂、植物生长促进和/或产量提高活性。来自组L3)和/或L4)的生物杀有害生物剂还可以具有杀真菌、杀细菌、杀病毒、植物防御活化剂、植物胁迫降低、植物生长调节剂、植物生长促进和/或产量提高活性。来自组L5)的生物杀有害生物剂还可以具有杀真菌、杀细菌、杀病毒、植物防御活化剂、杀昆虫、杀螨、杀螺、信息素和/或杀线虫活性。

[0588] 这些生物杀有害生物剂中的许多以本文所提及的保藏号保藏(前缀如ATCC或DSM是指相应培养物保藏的首字母缩写,详情在这里参见例如:http://www.wfcc.info/ccinfo/collection/by_acronym/),在文献中被提及,被注册和/或可商购:出芽短梗霉DSM 14940和DSM 14941的混合物于1989年在德国康斯坦茨分离(例如芽生孢子,来自奥地利bio-ferm公司的BlossomProtect®),巴西固氮螺菌Sp245至少在1980年以前最初在巴西南部(帕苏风杜)的小麦区分离(BR 11005;例如来自巴西巴斯夫农业产品有限公司(BASF Agricultural Specialties Ltd.)的GELFIX®Gramíneas),巴西固氮螺菌菌株Ab-V5和Ab-V6(例如来自巴西夸特鲁巴拉斯Novozymes BioAg Produtos papra Agricultura Ltda.的AzoMax或来自巴西Simbiose-Agro的Simbiose-Maíz®;Plant Soil 331,413-425,2010),解淀粉芽孢杆菌菌株AP-188(NRRL B-50615和B-50331;US 8,445,255);解淀粉芽孢杆菌植物物种D747在日本菊川市由空气分离(US20130236522 A1;FERM BP-8234;例如来自美国Certis LLC的Double Nickel™55WDG),解淀粉芽孢杆菌植物物种FZB24在德国勃兰登堡由土壤分离(也称为SB3615;DSM 96-2;J.Plant Dis.Prot.[植物病害与防治杂志]105,181-197,1998;例如来自美国诺维信生物公司(Novozyme Biologicals,Inc.)的

Taegro®),解淀粉芽孢杆菌植物亚种FZB42在德国勃兰登堡由土壤分离(DSM 23117; J.Plant Dis.Prot.[植物病害与防治杂志]105,181-197,1998;例如来自德国AbiTEP公司 的RhizoVital®42),解淀粉芽孢杆菌植物亚种MBI600至少在1988年以前在英国诺丁汉郡 Sutton Bonington由蚕豆分离(也称为1430;NRRL B-50595;US 2012/0149571 A1;例如来 自美国巴斯夫公司的Integral®),解淀粉芽孢杆菌植物物种QST-713于1995年在美国加利 福尼亚由桃园分离(NRRL B-21661;例如来自美国拜耳作物科学公司(Bayer Crop Science LP)的Serenade®MAX),解淀粉芽孢杆菌植物物种TJ1000于1992在美国南达科他州(South Dakoda) 分离(也称为1BE; ATCC BAA-390; CA 2471555 A1; 例如来自美国南达科他州沃特敦 TJ Technologies的QuickRoots™),坚强芽孢杆菌CNCM I-1582,由以色列中原地区的土壤 分离的亲代菌株EIP-N1的变体(CNCM I-1556)(WO 2009/126473, US 6,406,690;例如来自 美国拜耳作物科学公司的Votivo®),短小芽孢杆菌GHA 180在墨西哥由苹果树根际分离 (IDAC 260707-01;例如来自加拿大魁北克Premier Horticulture的PRO-MIX®BX),另 外称为BU-F22和BU-F33的短小芽孢杆菌INR-7至少在1993年以前由嗜维管束欧文氏菌 (Erwinia tracheiphila) 侵染的黄瓜分离 (NRRL B-50185、NRRL B-50153; US 8,445,255), 短小芽孢杆菌KFP9F至少在2008年以前在南非由禾草根际分离(NRRL B-50754;W0 2014/ 029697;例如来自南非巴斯夫农业产品有限公司(BASF Agricultural Specialities(Pty) Ltd.)的BAC-UP或FUSION-P),短小芽孢杆菌QST 2808于1998年由在密克罗尼西亚联邦波纳 佩(Pohnpei, Federated States of Micronesia)采集的土壤分离(NRRL B-30087;例如来 自美国拜耳作物科学公司的Sonata®或Ballad®Plus),简单芽孢杆菌ABU 288(NRRL B-50304;US 8,445,255),也称为UD 1022或UD10-22的枯草芽孢杆菌FB17在北美由红甜菜根 分离 (ATCC PTA-11857; System. Appl. Microbiol. [系统和应用微生物学] 27,372-379, 2004;US 2010/0260735;W0 2011/109395);苏云金芽孢杆菌鲇泽亚种ABTS-1857于1987年 由取自美国威斯康星州以法莲(Ephraim)草坪的土壤分离(也称为ABG-6346;ATCC SD-1372;例如来自德国明辛根BioFa AG的 XenTari®),苏云金芽孢杆菌库尔斯塔克亚种 ABTS-351等同于在1967年由美国德克萨斯州布朗斯维尔的患病棉红铃虫黑幼虫分离的HD-1(ATCC SD-1275;例如来自美国伊利诺伊州Valent BioSciences的 Dipel® DF),苏云金芽 孢杆菌库尔斯塔克亚种SB4由非洲茎螟(E. saccharina) 幼虫尸体分离(NRRL B-50753;例如 来自南非巴斯夫农业产品有限公司(BASF Agricultural Specialities(Pty)Ltd.)的Beta Pro®), 苏云金芽孢杆菌拟步行甲亚种NB-176-1, 菌株NB-125的突变体, 于1982年由甲虫 大黄粉虫的死蛹分离的野生型菌株 (DSM 5480; EP 585 215B1; 例如来自瑞士Valent BioSciences的**Novodor**®),球孢白僵菌GHA(ATCC 74250;例如来自美国Laverlam Int.Corp.的BotaniGard® 22WGP),球孢白僵菌JW-1 (ATCC 74040;例如来自意大利CBC (Europe) S.r.1.的 Naturalis®),球孢白僵菌PPRI 5339由龟甲虫Conchyloctenia punctata的幼虫分离(NRRL 50757;例如来自南非巴斯夫农业产品有限公司(BASF Agricultural Specialities (Pty) Ltd.) 的 **BroadBand**®),埃氏慢生根瘤菌菌株SEMIA 5019 (也称为29W) 在巴西里约热内卢分离并且SEMIA 587于1967年在南里奥格兰德州

(State of Rio Grande do Sul)分离,来自先前用北美分离物接种的区域,并且自1968年 开始用于商用接种体(Appl.Environ.Microbiol.[应用与环境微生物学]73(8),2635, 2007;例如来自巴西巴斯夫农业产品有限公司(BASF Agricultural Specialties Ltd.)的 GELFIX 5),大豆慢生根瘤菌532c由美国威斯康星州田间分离(Nitragin 61A152; Can. J. Plant. Sci. [加拿大植物科学杂志] 70,661-666,1990; 例如来自加拿大巴斯夫农业 产品有限公司(BASF Agricultural Specialties Ltd.)的Rhizoflo®、 Histick®、Hicoat® Super),菌株USDA 138的大豆慢生根瘤菌E-109变体(INTA E109, SEMIA 5085; Eur. J. Soil Biol. [欧洲土壤生物学杂志] 45,28-35,2009; Biol.Fertil.Soils[土壤的生物学和肥力]47,81-89,2011);由Appl.Environ.Microbiol. [应用与环境微生物学]73(8),2635,2007已知保藏在SEMIA的大豆慢生根瘤菌菌株:SEMIA 5079在巴西塞拉多(Cerrados)区由Embrapa-Cerrados由土壤分离,自1992开始用于商用接 种体(CPAC 15;例如来自巴西巴斯夫农业产品有限公司(BASF Agricultural Specialties Ltd.)的GELFIX 5或ADHERE 60),大豆慢生根瘤菌SEMIA 5080在巴西由Embrapa-Cerrados 在实验室条件下得到并且自1992年开始用于商用接种体,为最初在美国分离的SEMIA 586 的天然变体(CB1809)(CPAC 7;例如来自巴西巴斯夫农业产品有限公司(BASF Agricultural Specialties Ltd.)的GELFIX 5或ADHERE 60);伯克霍尔德氏菌物种A396于 2008年在日本日光由土壤分离(NRRL B-50319; WO 2013/032693; 美国马罗尼生物创新公司 (Marrone Bio Innovations, Inc.)),盾壳霉CON/M/91-08由油籽油菜分离(WO 1996/ 021358;DSM 9660;例如来自德国拜耳作物科学公司的Contans®WG、Intercept®WG),超 敏蛋白 (α-β)蛋白 (Science [科学] 257,85-88,1992; 例如来自英国植物保健公司 (Plant Health Care plc)的Messenger[™]或HARP-N-Tek),棉铃虫核型多角体病毒(HearNPV) (J. Invertebrate Pathol[无脊椎动物病理学杂志].107,112-126,2011;例如来自瑞士 Adermatt Biocontrol的 Helicovex®;来自巴西科伯特(Koppert)的Diplomata®;来自 澳大利亚昆士兰AgBiTech Pty Ltd.的 Vivus® Max), 玉米夜蛾单衣壳核型多角体病毒 (HzSNPV) (例如来自美国Certis LLC的Gemstar®),玉米夜蛾核型多角体病毒ABA-NPV-U (例如来自澳大利亚昆士兰AgBiTech Pty Ltd.的 Heligen®),嗜菌异小杆线虫(例如来自 英国巴斯夫农业产品有限公司(BASF Agricultural Specialities Limited)的 Nemasys®G), 玫烟色棒束孢Apopka-97在美国佛罗里达州阿波普卡由紫背天葵上的粉 蚧分离(ATCC 20874; Biocontrol Science Technol[生物防治科学与技术].22(7),747-761,2012;例如来自美国Certis LLC的PFR-97[™]或**PreFeRal®**),也称为275或V275的金龟 子绿僵菌小孢变种F52在奥地利由苹果蠹蛾分离(DSM 3884,ATCC 90448;例如Met52® Novozymes Biologicals BioAg Group,加拿大),核果梅奇酵母277在以色列中部地区由葡 萄分离(US 6,994,849;NRRL Y-30752;例如以前的来自以色列Agrogreen的**Shemer**®), 淡紫色拟青霉251在菲律宾由感染的线虫卵分离(AGAL 89/030550;W0 1991/02051;Crop Protection[作物保护]27,352-361,2008;例如来自德国拜耳作物科学公司的**BioAct**® 和来自美国Certis的MeloCon®),蜂房芽孢杆菌NAS6G6至少在2008年以前在南非由禾

草根际分离(WO 2014/029697; NRRL B-50755; 例如来自南非巴斯夫农业产品有限公司 (BASF Agricultural Specialities (Pty) Ltd.)的BAC-UP),从各欧洲地区包括德国的土壤 样品中分离的类芽孢杆菌菌株:附生类芽孢杆菌Lu17015(WO 2016/020371;DSM 26971),多 粘类芽孢杆菌植物亚种Lu16774(WO 2016/020371;DSM 26969),多粘类芽孢杆菌植物亚种 菌株Lu17007(WO 2016/020371;DSM 26970);拟斯扎瓦巴氏杆菌Pn1于2000年代中期在美国 伊利诺斯州由大豆田分离(ATCC SD-5833; Federal Register[联邦公报] 76(22),5808, 2011年2月2日;例如来自美国先正达作物保护有限公司(Syngenta Crop Protection,LLC) 的Clariva[™]PN),拜赖青霉(也称为P.bilaii)菌株ATCC 18309(=ATCC 74319)、ATCC 20851 和/或ATCC 22348 (=ATCC 74318) 最初在加拿大亚伯达由土壤分离 (Fertilizer Res[肥料 研究].39,97-103,1994;Can.J.Plant Sci.[加拿大植物科学杂志]78(1),91-102,1998;US 5,026,417,W0 1995/017806;例如来自加拿大Novozymes Biologicals BioAg Group的 Jump Start®、Provide®),大虎杖提取物(EP 0307510 B1;例如来自美国加利福尼亚州戴 维斯马罗尼生物创新公司(Marrone BioInnovations, Davis, CA, USA)的Regalia®SC或来 自德国BioFa AG的 Milsana®),斯氏小卷蛾线虫(例如来自英国巴斯夫农业产品有限公司 (BASF Agricultural Specialities Limited)的 Millenium®),斯氏夜蛾线虫(例如来 自美国BioWorks, Inc.的 Nemashield®;来自英国巴斯夫农业产品有限公司(BASF Agricultural Specialities Limited)的 Nemasys®),细黄链霉菌NRRL B-50550(WO 2014/124369;德国拜耳作物科学公司),类棘孢木霉JM41R在南非分离(NRRL 50759;也称为 顶孢木霉;例如来自南非巴斯夫农业产品有限公司(BASF Agricultural Specialities (Pty)Ltd.)的Trichoplus®),哈茨木霉T-22也称为KRL-AG2(ATCC 20847;BioControl[生 物防治]57,687-696,2012;例如来自美国BioWorks Inc.的Plantshield®或来自美国俄亥 俄州范沃特Advanced Biological Marketing Inc.的SabrEx™)。

[0589] 根据本发明混合物的一个实施例,至少一种杀有害生物剂II选自组L1)至L6):

[0590] L1) 具有杀真菌、杀细菌、杀病毒和/或植物防御活化剂活性的微生物杀有害生物剂: 出芽短梗霉DSM 14940和DSM 14941 (L1.1)、解淀粉芽孢杆菌AP-188 (L.1.2)、解淀粉芽孢杆菌植物亚种D747 (L.1.3)、解淀粉芽孢杆菌植物亚种FZB24 (L.1.4)、解淀粉芽孢杆菌植物亚种FZB42 (L.1.5)、解淀粉芽孢杆菌植物亚种MBI600 (L.1.6)、解淀粉芽孢杆菌植物亚种QST-713 (L.1.7)、解淀粉芽孢杆菌植物亚种TJ1000 (L.1.8)、短小芽孢杆菌GB34 (L.1.9)、短小芽孢杆菌GHA 180 (L.1.10)、短小芽孢杆菌INR-7 (L.1.11)、短小芽孢杆菌QST 2808 (L.1.13)、简单芽孢杆菌ABU 288 (L.1.14)、枯草芽孢杆菌FB17 (L.1.15)、盾壳霉CON/M/91-08 (L.1.16)、核果梅奇酵母NRRL Y-30752 (L.1.17)、拜赖青霉ATCC 22348 (L.1.19)、拜赖青霉ATCC 20851 (L.1.20)、拜赖青霉ATCC 18309 (L.1.21)、细黄链霉菌NRRL B-50550 (L.1.22)、哈茨木霉T-22 (L.1.24);

[0591] L2) 具有杀真菌、杀细菌、杀病毒和/或植物防御活化剂活性的生物化学杀有害生物剂: 超敏蛋白 (L.2.1)、大虎杖提取物 (L.2.2);

[0592] L3) 具有杀昆虫、杀螨、杀螺和/或杀线虫活性的微生物杀有害生物剂:坚强芽孢杆菌I-1582(L.3.1);苏云金芽孢杆菌鲇泽亚种ABTS-1857(L.3.2)、苏云金芽孢杆菌库尔斯塔

克亚种ABTS-351(L.3.3)、苏云金芽孢杆菌拟步行甲亚种NB-176-1(L.3.5)、球孢白僵菌GHA(L.3.6)、球孢白僵菌JW-1(L.3.7)、伯克霍尔德氏菌物种A396(L.3.9)、棉铃虫核型多角体病毒(HearNPV)(L.3.10)、玉米夜蛾核型多角体病毒(HzNPV)ABA-NPV-U(L.3.11)、玉米夜蛾单衣壳核型多角体病毒(HzSNPV)(L.3.12)、嗜菌异小杆线虫(Heterohabditis bacteriophora)(L.3.13)、玫烟色棒束孢Apopka-97(L.3.14)、金龟子绿僵菌小孢变种F52(L.3.15)、淡紫色拟青霉251(L.3.16)、拟斯扎瓦巴氏杆菌Pn1(L.3.17)、斯氏小卷蛾线虫(L.3.18)、斯氏夜蛾线虫(L.3.19);

[0593] L4) 具有杀昆虫、杀螨、杀螺、信息素和/或杀线虫活性的生物化学杀有害生物剂: 顺式-茉莉酮(L.4.1)、茉莉酮酸甲酯(L.4.2)、皂树提取物(L.4.3);

[0594] L5) 具有植物胁迫降低、植物生长调节剂、植物生长促进和/或产量提高活性的微生物系有害生物剂。

[0595] 在另一方面,本发明涉及一种农用化学混合物,其包含至少一种肥料;和至少一种如上文所定义的硝化抑制剂;或至少一种肥料和如上文所提及的组合物。

[0596] 在本发明的术语中,"农用化学混合物"意指至少两种化合物的组合。然而,该术语不限于包含至少两种化合物的物理混合物,而是指至少一种化合物和至少一种另外化合物的任何制剂形式,它们的使用可以与时间和/或场所相关。

[0597] 农用化学混合物例如可以分开配制但以时间关系,即同时或依次施用,随后的施用具有允许化合物的组合作用的时间间隔。

[0598] 此外,根据本发明的农用化学混合物的单独化合物如试剂盒的各部分或者二元混合物的各部分可以由用户自己在合适的混合装置中混合。在具体实施例中,在适当情况下可以添加另外的辅助剂。

[0599] 术语"肥料"应当理解为施用以促进植物和果实生长的化合物。肥料典型地通过土壤(以被植物根吸收)、通过土壤替代物(也以被植物根吸收)或者通过叶面施肥(以通过叶子吸收)施用。该术语还包括一种或多种不同类型的如下文所提及的肥料的混合物。

[0600] 术语"肥料"可以细分为几个类别,包括:a) 有机肥料(由腐烂的植物/动物物质构成)、b) 无机肥料(由化学品和矿物构成)和c) 含尿素肥料。

[0601] 有机肥料包括粪肥,例如液体粪肥、半液体粪肥、沼气肥、厩肥或秸秆肥,浆料,蚯蚓粪肥,泥炭,海藻,堆肥,污水和海鸟粪。经常也种植绿肥作物以为土壤增加营养(尤其是氮)。制造的有机肥料包括堆肥、血粉、骨粉和海藻提取物。另外实例是酶消化蛋白、鱼粉和羽毛粉。来自前些年的分解作物残渣是另一肥力来源。此外,天然存在的矿物如矿岩磷酸盐、钾碱硫酸盐和石灰石也被认为是无机肥料。

[0602] 无机肥料通常通过化学方法(如哈柏法(Haber process))制造,这些方法也使用天然存在的沉积物,但对它们进行化学改性(例如浓三过磷酸钙)。天然存在的无机肥料包括智利硝酸钠、矿岩磷酸盐、石灰石和原钾肥。

[0603] 在具体实施例中,无机肥料可以是NPK肥料。"NPK肥料"是以合适浓度配制的无机肥料以及包含三种主要养分氮(N)、磷(P)和钾(K)以及典型地S、Mg、Ca和痕量元素的组合。

[0604] 在具体实施例中,含尿素肥料可以是尿素、甲醛尿素、无水氨、尿素硝铵(UAN)溶液、尿素硫、尿素基NPK肥料或尿素硫酸铵。还设想将尿素用作肥料。在使用或提供含尿素肥料或尿素的情况下,特别优选可以添加或额外存在如上文所定义的尿素酶抑制剂,或者同

时或与含尿素肥料结合使用它们。

[0605] 肥料可以以任何合适形式,例如作为固体包覆或未包覆颗粒,以液体或半液体形式,作为可喷雾肥料或者经由滴灌施肥等提供。

[0606] 可以对包覆肥料提供宽范围的材料。例如,可以将包衣施用于颗粒状或粒状氮(N) 肥或多养分肥料。典型地,将尿素用作大多数包覆肥料的基础材料。可替代地,将铵或NPK肥料用作包覆肥料的基础材料。然而,本发明还设想用于包覆肥料(本文所定义的肥料材料中的任一种)的其他基础材料的使用。在某些实施例中,可以将元素硫用作肥料包衣。包覆可以通过将熔融S喷雾于尿素颗粒上,然后施加密封蜡以封闭包衣中的裂纹来进行。在另一实施例中,S层可以用有机聚合物层、优选有机聚合物薄层覆盖。

[0607] 进一步设想的包覆肥料可以通过使树脂基聚合物在肥料颗粒的表面上反应来提供。提供包覆肥料的另一实例包括与高渗透性包衣组合使用低渗透性聚乙烯聚合物。

[0608] 在具体实施例中,可以调节肥料包衣的组成和/或厚度以例如对具体应用控制养分释放速率。具体肥料的养分释放的持续时间例如可以从几周到几个月变化。因此,可以适应硝化抑制剂以与包覆肥料的混合物的存在。特别设想养分释放涉及或伴随着根据本发明的硝化抑制剂的释放。

[0609] 包覆肥料可以作为控释肥料(CRF)提供。在具体实施例中,这些控释肥料是完全包覆的尿素或N-P-K肥料,它们是均相的并且典型地显示出预定义的释放长期性。在另外实施例中,CRF可以作为可以含有包覆、未包覆和/或缓释组分的共混控释肥料产品提供。在某些实施例中,这些包覆肥料可以额外包含微量营养物。在具体实施例中,这些肥料可以显示出预定义的长期性,例如在N-P-K肥料的情况下。

[0610] CRF的额外设想实例包括组合释放肥料。这些肥料典型地显示出预定义的释放组合(例如高/标准/低)和预定义的长期性。在示例性实施例中,完全包覆的N-P-K、Mg和微量营养物可以以组合释放方式递送。

[0611] 还设想双包覆方法或基于程序化释放的包覆肥料。

[0612] 在另外实施例中,肥料混合物可以作为缓释肥料提供或者可以包含或含有缓释肥料。肥料例如可以在任何合适的时间期间内,例如在1至5个月、优选至多3个月的期间内释放。缓释肥料的成分的典型实例是IBDU(异亚丁基二脲),例如含有约31%-32%氮,其中90%水不可溶;或UF,即含有约38%氮的尿素-甲醛产品,其中约70%可以作为水不可溶性氮提供;或含有约32%氮的CDU(亚巴豆基二脲);或含有约38%至40%氮的MU(亚甲基脲),其中25%-60%典型地是冷水不可溶性氮;或含有约40%氮的MDU(亚甲基二脲),其中少于25%是冷水不可溶性氮;或含有约30%氮的MO(羟甲基脲),其典型地可以用于溶液中;或含有约40%氮的DMTU(二亚甲基三脲),其中少于25%是冷水不可溶性氮;或TMTU(三亚甲基四脲),其可以作为UF产品的组分提供;或TMPU(三亚甲基五脲),其也可以作为UF产品的组分提供;或典型地含有约28%氮的UT(尿素三嗪酮溶液)。肥料混合物还可以是长期携氮肥料,其含有乙炔二脲和至少一种选自亚甲基脲、异亚丁基二脲、亚巴豆基二脲、取代的三嗪酮、缩三脲或其混合物的其他有机携氮肥料的混合物。

[0613] 可以适当地组合任何上述肥料或肥料形式。例如,缓释肥料可以作为包覆肥料提供。它们也可以与其他肥料或肥料类型组合。这同样适用于根据本发明的硝化抑制剂的存在,其可以与肥料的形式和化学性质相适应并且因此提供使得其释放伴随着肥料的释放,

例如在相同时间或以相同频率释放。此外,本发明设想与如上文所定义的硝化抑制剂组合并且进一步与如上文所定义的尿素酶抑制剂组合的如上文所定义的肥料或肥料形式。此类组合可以以包覆或未包覆形式和/或以缓释或快速释放形式提供。优选与包括包衣的缓释肥料的组合。在另外实施例中,还设想不同的释放方案,例如更缓慢或更快速的释放。

[0614] 如本文所使用的术语"滴灌施肥"是指将肥料、任选的土壤改良剂和任选的其他水溶性产品与水一起通过灌溉系统施用于植物或其中植物正在生长或意欲生长的场所或者如下文所定义的土壤替代物。例如,可以将液体肥料或溶解的肥料经由滴灌施肥直接提供给植物或其中植物正在生长或意欲生长的场所。同样,可以将根据本发明的硝化抑制剂,或者与额外的硝化抑制剂组合,经由滴灌施肥提供给植物或其中植物正在生长或意欲生长的场所。根据本发明的肥料和硝化抑制剂,或者与额外的硝化抑制剂组合,可以一起提供,例如溶于相同加料或装料的待灌溉材料(典型地水)中。在另外实施例中,肥料和硝化抑制剂可以在不同的时间点提供。例如,可以首先滴灌施肥肥料,然后滴灌施肥硝化抑制剂,或者优选地,可以首先滴灌施肥硝化抑制剂,然后滴灌施肥肥料。这些活动的时间间隔遵循上文对施用肥料和硝化抑制剂所述的时间间隔。还设想重复滴灌施肥根据本发明的肥料和硝化抑制剂,一起或间歇地,例如每2小时、6小时、12小时、24小时、2天、3天、4天、5天、6天或更长。

[0615] 在特别优选的实施例中,肥料是含铵肥料。

[0616] 根据本发明的农用化学混合物可以包含一种如上文所定义的肥料和一种如上文所定义的具有式I的硝化抑制剂。在另外实施例中,根据本发明的农用化学混合物可以包含至少一种或多于一种如上文所定义的肥料,例如2、3、4、5、6、6、7、8、9、10或更多种不同的肥料(包括无机、有机和含尿素肥料)以及至少一种如上文所定义的具有式I的硝化抑制剂,优选一种选自表1的具有式I的硝化抑制剂。

[0617] 在另一组实施例中,根据本发明的农用化学混合物可以包含至少一种或多于一种如上文所定义的具有式I的硝化抑制剂,优选多于一种选自表1的具有式I的硝化抑制剂,例如2、3、4、5、6、6、7、8、9、10或更多种不同的如上文所定义或如表1所提供的硝化抑制剂和至少一种如上文所定义的肥料。

[0618] 术语"至少一种"应当理解为1、2、3或更多种选自由如上文所定义的肥料(也称为化合物A)和如上文所定义的具有式I的硝化抑制剂(也称为化合物B)组成的组的相应化合物。

[0619] 除了如上文所定义的至少一种肥料和至少一种硝化抑制剂之外,农用化学混合物可以包含另外的成分、化合物、活性化合物或组合物等。例如,农用化学混合物可以额外包含或包括或基于载体,例如农用化学载体,优选如本文所定义的。在另外实施例中,农用化学混合物可以进一步包含至少一种杀有害生物化合物。例如,农用化学混合物可以额外包含至少一种除草化合物和/或至少一种杀真菌化合物和/或至少一种杀昆虫化合物。

[0620] 在另外实施例中,除了上文所指示的成分之外,特别是除了具有式I的化合物的硝化抑制剂和肥料之外,农用化学混合物可以进一步包含替代的或额外的硝化抑制剂如亚油酸、α-亚麻酸、对香豆酸甲酯、阿魏酸甲酯、MHPP、水黄皮素、臂形草内酯、对苯醌高粱酮、三氯甲基吡啶、双氰胺(DCD)、3,4-二甲基吡唑磷酸盐(DMPP)、4-氨基-1,2,4-三唑盐酸盐(ATC)、1-酰胺基-2-硫脲(ASU)、2-氨基-4-氯-6-甲基嘧啶(AM)、5-乙氧基-3-三氯甲基-1,

2,4-噻二唑(氯唑灵)、硫代硫酸铵(ATU)、3-甲基吡唑(3-MP)、3,5-二甲基吡唑(DMP)、1,2,4-三唑和硫脲(TU)和/或磺胺噻唑(ST)、N-(1H-吡唑基-甲基)乙酰胺如N-((3(5)-甲基-1H-吡唑-1-基)甲基)乙酰胺和/或N-(1H-吡唑基-甲基)甲酰胺如N-((3(5)-甲基-1H-吡唑-1-基)甲基甲酰胺、N-(4-氯-3(5)-甲基-吡唑-1-基甲基)-甲酰胺或N-(3(5),4-二甲基-吡唑-1-基甲基)-甲酰胺。

[0621] 此外,本发明涉及一种用于降低硝化的方法,其包括用至少一种如上文所定义的硝化抑制剂,即用为具有式I的化合物的硝化抑制剂,或其衍生物或包含所述硝化抑制剂的组合物处理生长在土壤上的植物和/或其中植物正在生长或意欲生长的场所。

[0622] 术语"植物"应当理解为具有经济重要性的植物和/或人工种植的植物。在某些实施例中,该术语也可以理解为不具有经济重要性或者不具有显著的经济重要性的植物。植物优选选自农业植物、造林植物和园艺(包括观赏)植物。该术语还涉及转基因植物。

[0623] 如本文所使用的术语"植物"进一步包括植物的所有部分,如萌芽种子、出苗秧苗、植物繁殖体、草本植物以及定植的木本植物,包括所有地面下部分(如根)和地面上部分。

[0624] 在用于降低硝化的方法的上下文中,假定植物生长在土壤上。在具体实施例中,植物还可以以不同方式生长,例如在合成实验室环境中或在土壤替代物上,或者通过人工或技术手段补充养分、水等。在此类情形下,本发明设想处理其中向植物提供养分、水等的区域或地区。还设想植物生长在温室或类似的室内设施中。

[0625] 术语"场所"应当理解为其中植物正在生长或意欲生长的任何类型的环境、土壤、土壤替代物、区域或材料。优选地,该术语涉及植物在其上生长的土壤或土壤替代物。

[0626] 在一个实施例中,待根据本发明的方法处理的植物是农业植物。"农业植物"是其部分(例如种子)或全部以商业规模收获或栽培或者用作饲料、食物、纤维(例如棉花、亚麻)、可燃物(例如木材、生物乙醇、生物柴油、生物质)或其他化合物的重要来源的植物。优选的农业植物例如是谷类,例如小麦、黑麦、大麦、黑小麦、燕麦、玉米、高粱或稻,甜菜,例如糖用甜菜或饲料甜菜;果实,如仁果、核果或浆果,例如苹果、梨、李、桃、杏、樱桃、草莓、树莓、黑霉或鹅莓;豆科植物,如扁豆、豌豆、苜蓿或大豆;油料植物,如油菜、油籽油菜、卡诺拉、亚麻籽、芥菜、橄榄、向日葵、椰子、可可豆、蓖麻油植物、油棕、花生或大豆;瓜类,如南瓜、黄瓜或甜瓜;纤维植物,如棉花、亚麻、大麻或黄麻;柑橘类水果,如橙子、柠檬、葡萄柚或柑橘;蔬菜,如菠菜、莴苣、芦笋、卷心菜、胡萝卜、洋葱、西红柿、土豆、瓜类或辣椒;月桂植物,如鳄梨、肉桂或樟脑;能量和原料植物,如玉米、大豆、油菜、卡诺拉、甘蔗或油棕;烟草;坚果;咖啡;茶;香蕉;葡萄藤(食用葡萄和葡萄汁葡萄藤);啤酒花;草坪;天然橡胶植物。

[0627] 在另一实施例中,待根据本发明的方法处理的植物是园艺植物。术语"园艺植物" 应当理解为通常用于园艺中,例如观赏植物、蔬菜和/或果实的栽培中的植物。观赏植物的实例是草坪、老鹳草、天竺葵、矮牵牛、秋海棠和灯笼海棠。蔬菜的实例是土豆、西红柿、胡椒、瓜类、黄瓜、甜瓜、西瓜、大蒜、洋葱、胡萝卜、卷心菜、菜豆、豌豆和莴苣并且更优选西红柿、洋葱、豌豆和莴苣。水果的实例是苹果、梨、樱桃、草莓、柑橘、桃、杏和蓝莓。

[0628] 在另一实施例中,待根据本发明的方法处理的植物是观赏植物。"观赏植物"是通常用于园艺中,例如公园、花园中以及阳台上的植物。实例是草坪、老鹳草、天竺葵、矮牵牛、秋海棠和灯笼海棠。

[0629] 在本发明的另一实施例中,待根据本发明的方法处理的植物是浩林植物。术语"浩

林植物"应当理解为树木,更具体地用于重新造林或工业栽植中的树木。工业栽植通常用于森林产品,如木材、纸浆、纸张、橡胶树、圣诞树或用于园艺目的的幼树的商业生产。造林植物的实例是针叶树,像松树,特别是松属(Pinus)物种,冷杉和云杉,桉树,热带树木,像柚木、橡胶树、油棕,柳树(柳属),特别是柳属物种,杨树(三叶杨),特别是杨属物种,山毛榉,特别是山毛榉属物种,桦树,油棕和栎树。

[0630] 术语"植物繁殖材料"应当理解为表示植物的所有繁殖部分如种子以及可用于繁殖植物的无性植物材料如插条和块茎(例如土豆)。这包括种子、谷粒、根、果实、块茎、鳞茎、根茎、插条、芽孢、分枝、嫩枝、芽和其他植物部分,包括在萌发后或在出苗后由土壤移植的秧苗和幼苗,分生组织、单和多植物细胞以及任何其他可以由其得到完整植物的植物组织。[0631] 术语"转基因植物"应当理解为其遗传物质通过使用重组DNA技术以在自然情况下其可能不易通过杂交、突变或自然重组得到的方式修饰的植物。典型地,将一个或多个基因整合到转基因植物的遗传物质中以便改善植物的某些特性。此类基因修饰还包括但不限于蛋白质、寡肽或多肽的目标翻译后修饰,例如通过糖基化或聚合物加成如异戊二烯化、乙酰化或法呢基化部分或PEG部分。

已经通过育种、诱变或基因工程修饰的植物例如由于常规育种或基因工程方法而 [0632] 使其耐受特殊类别的除草剂的施用,这些除草剂如植物生长素除草剂如麦草畏或2,4-D;漂 白剂除草剂如羟基苯基丙酮酸双加氧酶 (HPPD) 抑制剂或八氢番茄红素去饱和酶 (PDS) 抑制 剂;乙酰乳酸合酶(ALS)抑制剂如磺酰脲或咪唑啉酮;烯醇丙酮酰莽草酸-3-磷酸合酶 (EPSPS) 抑制剂,如草甘膦;谷氨酰胺合成酶(GS) 抑制剂如草铵膦;原卟啉原-IX氧化酶抑制 剂;脂类生物合成抑制剂如乙酰CoA羧化酶(ACCase)抑制剂;或苯腈类(oxyni1)(即溴苯腈 或碘苯腈)除草剂。此外,植物已经通过多次基因修饰而耐受多种类别的除草剂,如耐受草 甘膦和草铵膦二者或耐受草甘膦和来自另一类别如ALS抑制剂、HPPD抑制剂、植物生长素抑 制剂或ACCase抑制剂的除草剂二者。这些除草剂耐受性技术例如描述于Pest Managem.Sci.[有害生物管理科学]61,2005,246;61,2005,258;61,2005,277;61,2005, 269;61,2005,286;64,2008,326;64,2008,332;Weed Sci.[杂草科学]57,2009,108; Austral.J.Agricult.Res.[澳大利亚农业研究杂志]58,2007,708;Science[科学]316, 2007,1185;以及其中引用的参考文献。几种栽培植物已经通过常规育种方法(诱变)而使其 耐受除草剂,例如耐受咪唑啉酮例如甲氧咪草烟的Clearfield®夏播油菜(卡诺拉,德国巴 斯夫公司),或耐受磺酰脲例如苯磺降的ExpressSun®向日葵(美国杜邦公司)。已经使用 基因工程方法来使栽培植物如大豆、棉花、玉米、甜菜和油菜耐受除草剂如草甘膦和草铵 膦,其中一些以商标名RoundupReady®(耐受草甘膦,美国孟山都公司(Monsanto))、

Cultivance[®] (耐受咪唑啉酮,德国巴斯夫公司)和LibertyLink[®] (耐受草铵膦,德国拜耳作物科学公司)可商购。

[0633] 此外,还覆盖通过使用重组DNA技术能够合成一种或多种杀昆虫蛋白的植物,这些杀昆虫蛋白尤其是由芽孢杆菌属细菌,特别是苏云金芽孢杆菌已知的那些,如δ-内毒素,例如CryIA(b)、CryIA(c)、CryIF、CryIF(a2)、CryIIA(b)、CryIIIA、CryIIIB(b1)或Cry9c;无性杀昆虫蛋白(VIP),例如VIP1、VIP2、VIP3或VIP3A;定殖在线虫上的细菌的杀昆虫蛋白,例如发光杆菌属物种或致病杆菌属物种;由动物产生的毒素,如蝎子毒素、蜘蛛毒素、黄蜂毒素

或其他昆虫特异性神经毒素;由真菌产生的毒素,如链霉菌毒素,植物凝集素,如豌豆或大麦凝集素;凝集素;蛋白酶抑制剂,如胰蛋白酶抑制剂、丝氨酸蛋白酶抑制剂、马铃薯糖蛋白、半胱氨酸蛋白酶抑制剂或木瓜蛋白酶抑制剂;核糖体失活蛋白(RIP),如蓖麻蛋白、玉米-RIP、相思豆毒蛋白、丝瓜籽蛋白、皂草素或异株腹泻毒蛋白;类固醇代谢酶,如3-羟基类固醇氧化酶、蜕化类固醇-IDP-糖基-转移酶、胆固醇氧化酶、蜕皮激素抑制剂或HMG-CoA-还原酶;离子通道阻断剂,如钠或钙通道阻断剂;保幼激素酯酶;利尿激素受体(helicokinin受体);茋合酶,联苄合酶,壳多糖酶或葡聚糖酶。在本发明的上下文中,这些杀昆虫蛋白或毒素还应当特别理解为前毒素、杂合蛋白、截短的或其他方面改性的蛋白。杂合蛋白的特征在于蛋白质结构域的新组合(参见,例如WO 02/015701)。此类毒素或能够合成此类毒素的转基因植物的另外实例例如披露于EP-A 374 753、WO 93/007278、WO 95/34656、EP-A 427 529、EP-A 451 878、WO 03/18810和WO 03/52073中。

[0634] 用于生产此类转基因植物的方法通常是本领域技术人员已知的并且例如描述于上述出版物中。转基因植物中包含的这些杀昆虫蛋白赋予产生这些蛋白的植物对来自所有节肢动物分类群的有害的有害生物,尤其是甲虫(鞘翅目)、双翅目昆虫(双翅目)和蛾(鳞翅目)以及线虫(线虫纲)的耐受性。能够合成一种或多种杀昆虫蛋白的转基因植物例如描述于上述出版物中,并且其中一些是可商购的,如YieldGard®(产生Cry1Ab毒素的玉米品种)、YieldGard®Plus(产生Cry1Ab和Cry3Bb1毒素的玉米品种)、Starlink®(产生Cry9c毒素的玉米品种)、Herculex®RW(产生Cry34Ab1、Cry35Ab1和酶膦丝菌素-N-乙酰转移酶[PAT]的玉米品种);NuCOTN®33B(产生Cry1Ac毒素的棉花品种)、Bollgard®I(产生Cry1Ac和Cry2Ab2毒素的棉花品种);VIPCOT®(产生VIP-毒素的棉花品种);NewLeaf®(产生Cry3A毒素的土豆品种);来自法国先正达种子公司(Syngenta Seeds SAS)的

Bt-Xtra®、NatureGard®、KnockOut®、BiteGard®、Protecta®、Bt11(例如

Agrisure®CB)和Bt176(产生Cry1Ab毒素和PAT酶的玉米品种),来自法国先正达种子公司的MIR604(产生Cry3A毒素的修饰形式的玉米品种,参见WO 03/018810),来自比利时孟山都欧洲公司的MON 863(产生Cry3Bb1毒素的玉米品种),来自比利时孟山都欧洲公司的IPC 531(产生Cry1Ac毒素的修饰形式的棉花品种)和来自比利时先锋海外公司(Pioneer Overseas Corporation)的1507(产生Cry1F毒素和PAT酶的玉米品种)。

[0635] 此外,还覆盖通过使用重组DNA技术能够合成一种或多种蛋白质以增强植物对细菌、病毒或真菌病原体的抗性或耐受性的那些植物。此类蛋白质的实例是所谓的"与发病机理相关的蛋白质"(PR蛋白质,参见,例如EP-A 392 225),植物病害抗性基因(例如表达对来自墨西哥野生土豆Solanum bulbocastanum的致病疫霉(Phytophthora infestans)起作用的抗性基因的土豆品种)或T4-溶菌酶(例如能够合成对细菌如解淀粉欧文氏菌(Erwinia amylvora)具有增强的抗性的这些蛋白质的土豆品种)。用于生产此类转基因植物的方法通常是本领域技术人员已知的并且例如描述于上述出版物中。

[0636] 此外,还覆盖通过使用重组DNA技术能够合成一种或多种蛋白质以提高植物的生产力(例如生物质产生、谷粒产量、淀粉含量、油含量或蛋白质含量),对于旱、盐度或其他生

长限制性环境因素的耐受性或对有害生物以及真菌、细菌或病毒病原体的耐受性的那些植物。

[0637] 此外,还覆盖通过使用重组DNA技术而含有改变量的物质含量或新物质含量以尤其改善人类或动物营养的植物,例如产生促进健康的长链 ω -3脂肪酸或不饱和 ω -9脂肪酸的油料作物(例如Nexera®油菜,加拿大陶氏益农农业科技公司(DOW Agro Sciences))。

[0638] 此外,还覆盖通过使用重组DNA技术而含有改变量的物质含量或新物质含量以尤其改善原料生产的植物,例如产生增加量的支链淀粉的土豆(例如Amflora®土豆,德国巴斯夫公司)。

[0639] 如本文所使用的术语"土壤替代物"是指能够允许植物生长且不包含通常的土壤成分的基质。此基质典型地为可以具有惰性介质的功能的无机基质。在某些实施例中,它还可能包含有机元素或部分。土壤替代物例如可以用于溶液栽培或溶液培养方法,即其中植物生长在无土介质和/或水生基环境中。在本发明的上下文中可以使用的合适土壤替代物的实例是珍珠岩,砾石,生物碳,矿棉,椰子壳,页硅酸盐,即片状硅酸盐矿物,其典型地由具有 Si_2O_5 或2:5比率的硅酸盐四面体的平行片形成,或者粘土聚集体,特别是直径为约10至40mm的膨胀粘土聚集体。特别优选使用蛭石,即每一个存在的八面体片具有2个四面体片的页硅酸盐。

[0640] 在具体实施例中,土壤替代物的使用可以与如本文所定义的滴灌施肥或灌溉组合。

[0641] 在具体实施例中,处理可以在如本文所定义的植物的所有合适生长阶段过程中进行。例如,处理可以在BBCH原理生长阶段过程中进行。

[0642] 术语"BBCH原理生长阶段"是指扩展的BBCH-量表,其为统一编码所有单子叶和双子叶植物物种的物候相似生长阶段的系统,其中植物的整个发育循环细分为可清楚识别和区分的更长持续发育阶段。BBCH-量表使用十进制编码系统,其被分成主要和次要生长阶段。缩写BBCH衍生自联邦农林生物研究中心(Federal Biological Research Centre for Agriculture and Forestry)(德国)、品种局(Bundessortenamt)(德国)和化学工业。

[0643] 在一个实施例中,本发明涉及一种用于降低硝化的方法,其包括在植物的GS 00与GS>BBCH 99之间(例如当在秋季收获苹果之后施肥时)并且优选植物的GS 00与GS 65BBCH 之间的生长阶段(GS)用至少一种如上文所定义的硝化抑制剂,即用为具有式I的化合物的硝化抑制剂,或其衍生物处理生长在土壤或土壤替代物上的植物和/或其中植物正在生长或意欲生长的场所。

[0644] 在一个实施例中,本发明涉及一种用于降低硝化的方法,其包括在植物的GS 00至 GS 45之间、优选在GS 00与GS 40BBCH之间的生长阶段 (GS) 用至少一种如上文所定义的硝化抑制剂,即用为具有式I的化合物的硝化抑制剂,或其衍生物处理生长在土壤或土壤替代物上的植物和/或其中植物正在生长或意欲生长的场所。

[0645] 在优选实施例中,本发明涉及一种用于降低硝化的方法,其包括在植物的早期生长阶段(GS),特别是GS 00至GS 05、或GS 00至GS10、或GS 00至GS15、或GS 00至GS20、或GS 00至GS25或GS 00至GS 33BBCH用至少一种如上文所定义的硝化抑制剂,即用为具有式I的化合物的硝化抑制剂,或其衍生物处理生长在土壤或土壤替代物上的植物和/或其中植物正在生长或意欲生长的场所。在特别优选实施例中,用于降低硝化的方法包括在包括GS 00

的生长阶段过程中用至少一种如上文所定义的硝化抑制剂处理生长在土壤或土壤替代物上的植物和/或其中植物正在生长或意欲生长的场所。

[0646] 在本发明的另一具体实施例中,在植物的GS 00与GS 55BBCH之间的生长阶段将至少一种如上文所定义的硝化抑制剂,即为具有式I的化合物的硝化抑制剂,或其衍生物施用于生长在土壤或土壤替代物上的植物和/或其中植物正在生长或意欲生长的场所。

[0647] 在本发明的另一实施例中,在植物的GS 00与GS 47BBCH之间的生长阶段将至少一种如上文所定义的硝化抑制剂,即为具有式I的化合物的硝化抑制剂,或其衍生物施用于生长在土壤或土壤替代物上的植物和/或其中植物正在生长或意欲生长的场所。

[0648] 在本发明的一个实施例中,在播种之前和播种之时、在出苗之前且直到收获(GS 00至GS 89BBCH),或在植物的GS 00与GS 65BBCH之间的生长阶段(GS)将至少一种如上文所定义的硝化抑制剂,即为具有式I的化合物的硝化抑制剂,或其衍生物施用于生长在土壤或土壤替代物上的植物和/或其中植物正在生长或意欲生长的场所。

[0649] 在优选实施例中,本发明涉及一种用于降低硝化的方法,其包括用至少一种如上文所定义的硝化抑制剂,即用为具有式I的化合物的硝化抑制剂,或其衍生物处理生长在土壤或土壤替代物上的植物和/或其中植物正在生长的场所,其中额外对植物和/或其中植物正在生长或意欲生长的场所提供至少一种肥料。肥料可以是任何合适的肥料,优选如上文所定义的肥料。还设想施用多于一种肥料,例如2、3、4、5、6、7、8、9、10种肥料,或者不同肥料种类或类别。

[0650] 在本发明的具体实施例中,在植物的GS 00与GS 33BBCH之间的生长阶段将至少一种如上文所定义的硝化抑制剂,即为具有式I的化合物的硝化抑制剂,或其衍生物和至少一种肥料施用于生长在土壤或土壤替代物上的植物和/或其中植物正在生长或意欲生长的场所。

[0651] 在本发明的具体实施例中,在植物的GS 00与GS 55BBCH之间的生长阶段将至少一种如上文所定义的硝化抑制剂,即为具有式I的化合物的硝化抑制剂,或其衍生物和至少一种肥料施用于生长在土壤或土壤替代物上的植物和/或其中植物正在生长或意欲生长的场所。

[0652] 在本发明的另外具体实施例中,在播种之时、在出苗之前或在植物的GS 00与GS>BBCH 99之间(例如当在秋季收获苹果之后施肥时)并且优选在植物的GS 00与65BBCH之间的生长阶段(GS)将至少一种如上文所定义的硝化抑制剂,即为具有式I的化合物的硝化抑制剂,或其衍生物和至少一种肥料施用于生长在土壤或土壤替代物上的植物和/或其中植物正在生长或意欲生长的场所。

[0653] 根据本发明的优选实施例,如上文所定义的所述硝化抑制剂和所述肥料的施用同时或以一定时滞进行。如本文所使用的术语"时滞"意指在肥料之前将硝化抑制剂施用于生长在土壤或土壤替代物上的植物和/或其中植物正在生长或意欲生长的场所;或者在硝化抑制剂之前将肥料施用于生长在土壤或土壤替代物上的植物和/或其中植物正在生长或意欲生长的场所。这样的时滞可以是在肥料使用的上下文中仍允许提供硝化抑制效果的任何合适时间期间。例如,时滞可以是1天、2天、3天、4天、5天、6天、7天、8天、9天、10天、11天、12天、13天、14天、3周、4周、5周、6周、7周、8周、9周、10周、11周、12周、4个月、5个月、6个月、7个月、8个月、9个月、10个月或更长的时间段或在所提及的时间段之间的任何时间段。优选地、

时滞是间隔1天、2天、3天、1周、2周或3周。时滞优选是指其中在施用如上文所定义的肥料之前1天、2天、3天、4天、5天、6天、7天、8天、9天、10天、11天、12天、13天、14天、3周、4周、5周、6周、7周、8周、9周、10周、11周、12周、4个月、5个月、6个月、7个月、8个月、9个月、10个月或更长或在所提及的时间段之间的任何时间段提供如上文所定义的硝化抑制剂的情形。

[0654] 在本发明的另一具体实施例中,在植物的GS 00至GS 33BBCH之间,或在植物的GS 00与GS 65BBCH之间施用至少一种如上文所定义的硝化抑制剂,即为具有式I的化合物的硝化抑制剂,或其衍生物,前提是至少一种如上文所定义的肥料的施用以至少1天的时滞进行,例如1天、2天、3天、4天、5天、6天、7天、8天、9天、10天、11天、12天、13天、14天、3周、4周、5周、6周、7周、8周、9周、10周或更长或在所提及的时间段之间的任何时间段的时滞进行。优选的是在植物的GS 00至GS 33BBCH之间施用的硝化抑制剂在施用如上文所定义的肥料之前1天、2天、3天、4天、5天、6天、7天、8天、9天、10天、11天、12天、13天、14天、3周、4周、5周、6周、7周、8周、9周、10周、11周或12周提供。

[0655] 在本发明的另一具体实施例中,在植物的GS 00至GS 33BBCH之间或在植物的GS 00与GS 65BBCH之间施用至少一种如上文所定义的肥料,前提是至少一种如上文所定义的硝化抑制剂,即为具有式I的化合物的硝化抑制剂,或其衍生物的施用以至少1天的时滞进行,例如1天、2天、3天、4天、5天、6天、7天、8天、9天、10天、11天、12天、13天、14天、3周、4周、5周、6周、7周、8周、9周、10周或更长或在所提及的时间段之间的任何时间段的时滞进行。

[0656] 根据本发明的具体实施例,将生长在土壤或土壤替代物上的植物和/或其中植物正在生长或意欲生长的场所用如上文所定义的硝化抑制剂,即用为具有式I的化合物的硝化抑制剂,或其衍生物处理至少一次。在本发明的另一具体实施例中,将生长在土壤或土壤替代物上的植物和/或其中植物正在生长或意欲生长的场所用如上文所定义的硝化抑制剂,即用为具有式I的化合物的硝化抑制剂,或其衍生物处理至少一次,以及用如上文所定义的肥料处理至少一次。

[0657] 术语"至少一次"意指施用可以进行一次,或者几次,即可以设想用硝化抑制剂和/或肥料重复处理。此种重复可以是2次、3次、4次、5次、6次、7次、8次、9次、10次或更频繁地重复用硝化抑制剂和/或肥料处理。此外,重复用硝化抑制剂和肥料处理可以是不同的。例如,虽然可以仅施用肥料一次,但可以施用硝化抑制剂2次、3次、4次等。可替代地,虽然可以仅施用硝化抑制剂一次,但可以施用肥料2次、3次、4次等。进一步设想数值不同次数重复施用如上文所定义的硝化抑制剂和肥料的所有组合。

[0658] 此种重复处理可以进一步与如上文所描述的硝化抑制剂和肥料的处理之间的时滞组合。

[0659] 硝化抑制剂和/或肥料的第一次施用与第二次或随后施用之间的时间间隔可以是任何合适间隔。此间隔范围可以为几秒至3个月,例如几秒至1个月,或几秒至2周。在另外实施例中,时间间隔范围可以为几秒至3天或1秒至24小时。

[0660] 在另外具体实施例中,如上文所描述的用于降低硝化的方法通过用至少一种如上文所定义的农用化学混合物或如上文所定义的用于降低硝化的组合物处理生长在土壤或土壤替代物上的植物和/或其中植物正在生长或意欲生长的场所来进行。

[0661] 在本发明的另一实施例中,在播种之前和之时、在出苗之前以及直到植物的GS>BBCH 99(例如当在秋季收获苹果之后施肥时)施用包含含铵或含尿素肥料和至少一种如上

文所定义的硝化抑制剂的农用化学混合物。在农用化学混合物作为各部分的试剂盒或者作为非物理混合物提供的情况下,其可以以施用硝化抑制剂与肥料之间或施用硝化抑制剂第二或另外成分,例如如上文所提及的杀有害生物化合物之间的时滞施用。

[0662] 在另一实施例中,优选同时(一起或分开)或依次处理植物繁殖体。

[0663] 术语"繁殖体"或"植物繁殖体"应当理解为表示能够得到新植物的任何结构,例如种子、芽孢或如果从母体分离,能够独立生长的营养体(vegetative body)部分。在优选实施例中,术语"繁殖体"或"植物繁殖体"表示种子。

[0664] 对于如上文所描述的方法,或者对于根据本发明的用途,特别是对于种子处理和型沟内施用,硝化抑制剂,即具有式I的化合物的施用率取决于不同参数如施用的具体活性成分和被处理的植物物种在0.01g与5kg活性成分/公顷之间、优选在1g与1kg活性成分/公顷之间、尤其优选在50g与300g活性成分/公顷之间。在种子的处理中,可能通常需要硝化抑制剂的量为0.001g至20g/kg种子、优选0.01g至10g/kg种子、更优选0.05g至2g/kg种子。

[0665] 当然,如果使用硝化抑制剂和肥料(或其他成分),或者如果使用其混合物,则这些化合物可以以有效且非植物毒性量使用。这意味着它们以允许得到所希望的效果但不对被处理植物或由被处理繁殖体或被处理土壤或土壤替代物生长的植物引起任何植物毒性症状的量使用。对于根据本发明的用途,肥料的施用率可以被选择为使得施用的N量在10kg与1000kg/公顷之间、优选在50kg与700kg/公顷之间。

[0666] 根据本发明的硝化抑制剂化合物,例如如上文所定义的化合物I,或如上文所定义的其衍生物可以以其生物学活性可能不同的不同结构或化学改性形式存在。它们同样为本发明的主题。

[0667] 根据本发明的硝化抑制剂化合物、其N-氧化物和/或盐等可以转化成常规类型的组合物,例如农用化学或农业组合物如溶液、乳液、悬浮液、粉剂、粉末、糊剂和颗粒剂。

[0668] 组合物类型取决于特定预期目的;在每种情况下,应当确保根据本发明的化合物的精细和均匀分布。组合物类型的实例是悬浮液(SC、00、FS)、可乳化浓缩物(EC)、乳液(EW、EO、ES)、微乳液(ME)、糊剂、锭剂、可湿性粉末或粉剂(WP、SP、SS、WS、0P、OS)或可以是水溶性或水可湿性的颗粒剂(GR、FG、GG、MG)、以及用于处理植物繁殖材料如种子的凝胶配制剂(GF)。通常经稀释使用组合物类型(例如SC、00、FS、EC、WG、SG、WP、SP、SS、WS、GF)。通常不经稀释使用组合物类型如0P、OS、GR、FG、GG和MG。

[0669] 组合物以已知方式制备(参见,例如,US 3,060,084,EP 707 445(对于液体浓缩物),Browning: "Agglomeration[附聚]",Chemical Engineering[化学工程],1967年12月4日,147-48,Perry's Chemical Engineer's Handbook[佩里化学工程师手册],第4版,麦格劳希尔公司(McGraw-Hili),纽约,1963,第8-57及随后章节.WO 91/13546,US 4,172,714,US 4,144,050,US 3,920,442,US 5,180,587,US 5,232,701,US 5,208,030,GB 2,095,558,US 3,299,566,Klingman:Weed Control as a Science[杂草控制作为一门科学](约翰威利父子出版公司(J.Wiley&Sons),纽约,1961),Hance等人:Weed Control Handbook[杂草控制手册](第8版,布莱克威尔科学出版社(Blackwell Scientific),牛津,1989)以及Mollet,H.和Grubemann,A.:Formulation technology[配方技术](威利VCH出版社,魏因海姆,2001)。组合物或混合物还可以包含例如在农用化学组合物中常规的辅助剂。所使用的辅助剂分别取决于特定的施用形式和活性物质。

[0670] 合适的辅助剂的实例是溶剂、固体载体、分散剂或乳化剂(如另外的增溶剂、保护性胶体、表面活性剂和粘附剂)、有机和无机增稠剂、杀细菌剂、防冻剂、消泡剂、在适当情况下着色剂和增粘剂或粘合剂(例如用于种子处理配制剂)。合适的溶剂是水,有机溶剂如中至高沸点的矿物油馏分如煤油或柴油,此外煤焦油,以及植物或动物来源的油,脂族、环状和芳族烃,例如甲苯、二甲苯、石蜡、四氢化萘、烷基化萘或其衍生物,醇如甲醇、乙醇、丙醇、丁醇和环己醇,二醇,酮如环己酮和γ-丁内酯,脂肪酸二甲基酰胺,脂肪酸和脂肪酸酯以及强极性溶剂,例如胺如N-甲基吡咯烷酮。

合适的表面活性剂(辅助剂、润湿剂、增粘剂、分散剂或乳化剂)是芳族磺酸如木素 磺酸 (Borresperse®类型,挪威鲍利葛 (Borregard))、苯酚磺酸、萘磺酸 (Morwet®类 型,美国阿克苏诺贝尔公司(Akzo Nobel))、二丁基萘-磺酸(Nekal®类型,德国巴斯夫公 司)和脂肪酸的碱金属、碱土金属和铵盐,烷基磺酸盐,烷基芳基磺酸盐,烷基硫酸盐,月桂 基醚硫酸盐,脂肪醇硫酸盐,以及硫酸化十六-、十七-和十八烷醇盐,硫酸化脂肪醇二醇醚, 此外萘或萘磺酸与苯酚和甲醛的缩合物,聚氧-乙烯辛基苯基醚,乙氧基化异辛基酚,辛基 酚,壬基酚,烷基苯基聚二醇醚,三丁基苯基聚二醇醚,三硬脂基苯基聚二醇醚,烷基芳基聚 醚醇,醇和脂肪醇/氧化乙烯缩合物,乙氧基化蓖麻油,聚氧乙烯烷基醚,乙氧基化聚氧丙 烯,月桂醇聚二醇醚缩醛,山梨糖醇酯,木质素-亚硫酸盐废液以及蛋白质,变性蛋白质,多 糖(例如甲基纤维素),疏水改性淀粉,聚乙烯醇(Mowiol®类型,瑞士科莱恩公司 (Clariant)),聚羧酸盐(Sokolan®类型,德国巴斯夫公司),聚烷氧基化物,聚乙烯胺(Lupasol®类型,德国巴斯夫公司),聚乙烯吡咯烷酮及其共聚物。合适的增稠剂(即赋予组 合物改性的流动性,即在静止条件下的高粘度和在搅动过程中的低粘度的化合物)的实例 是多糖以及有机和无机粘土如黄原胶(Kelzan®,美国斯比凯可公司(CP Kelco))、 Rhodopol® 23 (法国罗地亚公司 (Rhodia))、Veegum® (美国范德比尔特公司 (R.T. Vanderbilt))或Attaclay® (美国新泽西州安格公司(Engelhard Corp.))。

[0672] 在具体实施例中,可以添加杀细菌剂以保存和稳定组合物。合适的杀细菌剂的实例是基于双氯酚和苄醇半缩甲醛的那些(来自ICI公司的Proxel®或来自索尔化工公司 (Thor Chemie)的 Acticide® RS和来自罗门哈斯公司(Rohm&Haas)的 Kathon® MK)以及异噻唑啉酮衍生物如烷基异噻唑啉酮和苯并异噻唑啉酮(来自索尔化工公司的Acticide®MBS)。

[0673] 合适的防冻剂的实例是乙二醇、丙二醇、尿素和甘油。消泡剂的实例是硅酮乳液(例如像 Silikon® SRE,德国瓦克公司 (Wacker) 或 Rhodorsil®,法国罗地亚公司)、长链醇、脂肪酸、脂肪酸盐、有机氟化合物及其混合物。

[0674] 合适的着色剂是低水溶性颜料和水溶性染料,例如罗丹明B、C.I.颜料红112、C.I.溶剂红1、颜料蓝15:4、颜料蓝15:3、颜料蓝15:2、颜料蓝15:1、颜料蓝80、颜料黄1、颜料黄13、颜料红112、颜料红48:2、颜料红48:1、颜料红57:1、颜料红53:1、颜料橙43、颜料橙34、颜料橙5、颜料绿36、颜料绿7、颜料白6、颜料棕25、碱性紫10、碱性紫49、酸性红51、酸性红52、酸性红14、酸性蓝9、酸性黄23、碱性红10、碱性红108。

[0675] 此外,在如上文所定义的组合物中可以存在芳香物质。此类芳香物质包括香茅腈、 柠檬醛、四氢芳樟醇(zertrahydrolinalool)、四氢香叶醇、香叶腈、β-lonon R、香根醇、乙 酸芳樟酯、蘑菇醇和对甲酚甲基醚。

[0676] 增粘剂或粘合剂的实例是聚乙烯吡咯烷酮、聚乙酸乙烯酯、聚乙烯醇和纤维素醚(**Tylose®**,日本信越公司(Shin-Etsu))。

[0677] 粉末、撒播用材料和粉剂可以通过将具有式I的化合物以及在适当情况下另外的活性物质与至少一种固体载体混合或同时研磨来制备。颗粒剂例如涂覆颗粒剂、浸渍颗粒剂和均质颗粒剂可以通过将活性物质与固体载体粘合来制备。此类合适的固体载体的实例是矿土如硅胶、硅酸盐、滑石、高岭土、活性粘土(attaclay)、石灰石、石灰、白垩、红玄武土、黄土、粘土、白云石、硅藻土、硫酸钙、硫酸镁、氧化镁;磨碎的合成材料;肥料例如像硫酸铵、磷酸铵、硝酸铵、尿素;以及植物来源的产品如谷粉、树皮粉、木粉和坚果壳粉,纤维素粉和其他固体载体。

[0678] 组合物类型的实例是:

[0679] i)水溶性浓缩物(SL,LS)将10重量份的根据本发明的硝化抑制剂如具有式I的化合物溶于90重量份的水或水溶性溶剂中。作为替代方案,添加润湿剂或其他辅助剂。活性物质在用水稀释时溶解。以此方式,得到活性物质含量为按重量计10%的组合物。

[0680] ii)可分散性浓缩物 (DC) 将20重量份的根据本发明的硝化抑制剂如具有式I的化合物溶于70重量份的环己酮中并添加10重量份的分散剂,例如聚乙烯吡咯烷酮。用水稀释得到分散体。活性物质含量是按重量计20%。

[0681] iii)可乳化浓缩物(EC)将15重量份的根据本发明的硝化抑制剂如具有式I的化合物溶于75重量份的二甲苯中并添加十二烷基苯磺酸钙和蓖麻油乙氧基化物(在每种情况下5重量份)。用水稀释得到乳液。组合物具有按重量计15%的活性物质含量。

[0682] iv) 乳液 (EW, E0, ES) 将25重量份的根据本发明的硝化抑制剂如具有式I的化合物溶于35重量份的二甲苯中并添加十二烷基苯磺酸钙和蓖麻油乙氧基化物 (在每种情况下5重量份)。借助乳化机 (Ultraturrax) 将此混合物引入30重量份的水中并制成均相乳液。用水稀释得到乳液。组合物具有按重量计25%的活性物质含量。

[0683] v) 悬浮液 (SC,00,FS) 在搅拌的球磨机中,将20重量份的根据本发明的硝化抑制剂如具有式I的化合物粉碎并添加10重量份的分散剂和润湿剂以及70重量份的水或有机溶剂以得到精细活性物质悬浮液。用水稀释得到稳定的活性物质悬浮液。组合物中的活性物质含量是按重量计20%。

[0684] vi)水分散性颗粒剂和水溶性颗粒剂(WG,SG)将50重量份的根据本发明的硝化抑制剂如具有式I的化合物精细研磨并添加50重量份的分散剂和润湿剂并借助技术装置(例如挤出机、喷雾塔、流化床)将其制成水分散性或水溶性颗粒剂。用水稀释得到稳定的活性物质分散体或溶液。组合物具有按重量计50%的活性物质含量。

[0685] vii)水分散性粉末和水溶性粉末(WP,SP,SS,WS)将75重量份的根据本发明的硝化抑制剂如具有式I的化合物在转子-定子磨机中研磨并添加25重量份的分散剂、润湿剂和硅胶。用水稀释得到稳定的活性物质分散体或溶液。组合物的活性物质含量是按重量计75%。

[0686] viii)凝胶(GF)在搅拌的球磨机中,将20重量份的根据本发明的硝化抑制剂如具有式I的化合物粉碎并添加10重量份的分散剂、1重量份的胶凝剂润湿剂和70重量份的水或

有机溶剂以得到活性物质的精细悬浮液。用水稀释得到稳定的活性物质悬浮液,由此获得活性物质为20%(w/w)的组合物。2.不经稀释施用的组合物类型

[0687] ix) 可撒粉粉末 (0P,0S) 将5重量份的根据本发明的硝化抑制剂如具有式I的化合物精细研磨并与95重量份的细分高岭土充分混合。这得到活性物质含量为按重量计5%的可撒粉组合物。

[0688] x) 颗粒剂 (GR,FG,GG,MG) 将0.5重量份的根据本发明的硝化抑制剂如具有式I的化合物精细研磨并与99.5重量份的载体结合。当前方法是挤出、喷雾干燥或流化床。这得到活性物质含量为按重量计0.5%-10%、优选活性物质含量为按重量计0.5%-2%的不经稀释施用的颗粒剂。

[0689] xi)ULV溶液(UL)将10重量份的根据本发明的硝化抑制剂如具有式I的化合物溶于90重量份的有机溶剂例如二甲苯中。这得到活性物质含量为按重量计10%的不经稀释施用的组合物。

[0690] 组合物,例如农用化学或农业组合物,通常包含按重量计在0.01%与95%之间、优选在0.1%与90%之间、最优选在0.5%与90%之间的活性物质。活性物质以90%至100%、优选95%至100%的纯度(根据NMR光谱)使用。

[0691] 通常将水溶性浓缩物(LS)、流动性浓缩物(FS)、干处理用粉末(0S)、浆料处理用水分散性粉末(WS)、水溶性粉末(SS)、乳液(ES)、可乳化浓缩物(EC)和凝胶(GF)用于处理植物繁殖材料、特别是种子的目的。

[0692] 这些组合物可以经稀释或不经稀释施用于植物繁殖材料、特别是种子。

[0693] 所论述的组合物在二至十倍稀释之后在即用制剂中给出按重量计0.01%至60%、优选按重量计0.1%至40%的活性物质浓度。施用可以在播种之前或期间进行。

[0694] 如本文所定义的农用化学或农业化合物或混合物或组合物分别对植物繁殖材料、尤其是种子,植物和/或其中植物正在生长或意欲生长的场所的施用或处理方法是本领域中已知的,并且包括繁殖材料的拌种、包衣、造粒、撒粉、浸泡和犁沟内施用方法。在优选实施例中,通过使得不诱发萌发的方法,例如通过拌种、造粒、包衣和撒粉分别将化合物或其组合物施用于植物繁殖材料上。

[0695] 在优选实施例中,可以使用悬浮液类型 (FS) 组合物。典型地,FS组合物可以包含1-800g/I活性物质、1 200g/I表面活性剂、o至200g/I防冻剂、0至400g/I粘合剂、0至200g/I颜料和最多1升溶剂(优选水)。

[0696] 活性物质可以借助喷雾、雾化、撒粉、撒播、刷涂、浸渍或浇灌原样使用或者以其组合物的形式,例如以直接可喷雾溶液、粉末、悬浮液、分散体、乳液、油分散体、糊剂、可撒粉产品、撒播用材料或颗粒剂的形式使用。

[0697] 施用形式完全取决于预期目的;旨在确保在每种情况下根据本发明的活性物质的最优可能分布。含水施用形式可以通过添加水由乳液浓缩物、糊剂或可湿性粉末(可喷雾粉末、油分散体)制备。

[0698] 为了制备乳液、糊剂或油分散体,可以借助润湿剂、增粘剂、分散剂或乳化剂将物质(原样或溶于油或溶剂中)在水中均化。可替代地,可以制备由活性物质、润湿剂、增粘剂、分散剂或乳化剂以及在适当情况下溶剂或油构成的浓缩物,并且此类浓缩物适于用水稀释。

[0699] 即用制剂中的活性物质浓度可以在相对宽范围内变化。通常,它们是按重量计0.0001%至90%,如30%至80%,例如35%至45%或65%至75%的活性物质。活性物质也可成功用于超低容量法(ULV),可以施用包含按重量计超过95%的活性物质的组合物,或甚至施用不含添加剂的活性物质。

[0700] 可以将各种类型的油、润湿剂、辅助剂、除草剂、杀细菌剂、其他杀真菌剂和/或杀有害生物剂添加到活性物质或包含它们的组合物中,在适当情况下直到紧临使用前才添加(桶混合)。这些试剂可以与根据本发明的组合物以1:100至100:1、优选1:10至10:1的重量比混合。

[0701] 可以使用的辅助剂特别是有机改性的聚硅氧烷如Break Thru S240®;醇烷氧基化物如Atplus 245®、Atplus MBA1303®、Plurafac LF300®和Lutensol ON30®;E0/P0嵌段聚合物,例如Pluronic RPE 2035®和Genapol B®;醇乙氧基化物如Lutensol XP80®;以及磺基琥珀酸二辛酯钠如Leophen RA®。

[0702] 在另一方面,本发明涉及一种用于处理肥料或组合物的方法。此处理包括将硝化抑制剂(其为如上文所定义的具有式I的化合物)施用于肥料或组合物。该处理因此可能导致在肥料或其他组合物的制剂中存在所述硝化抑制剂。此种处理例如可能导致硝化抑制剂均匀分布在肥料制剂上或肥料制剂中。处理方法是技术人员已知的并且例如可以包括拌种、包衣、造粒、撒粉或浸泡。在具体实施例中,该处理可以是用肥料制剂包覆硝化抑制剂,或者用硝化抑制剂包覆肥料。该处理可以基于使用如技术人员已知的造粒方法,例如流化床造粒。在某些实施例中,该处理可以用包含如上文所定义的硝化抑制剂的组合物,例如除了该抑制剂之外包含载体或杀有害生物剂或如上文所提及的任何其他合适的额外化合物的组合物进行。

[0703] 在另一具体实施例中,本发明涉及一种用于处理种子或植物繁殖材料的方法。如本文所使用的术语"种子处理"是指或涉及控制种子上或种子中的生物胁迫和改善植物由种子发芽和发育的步骤。对于种子处理,显而易见的是遭受生物胁迫如真菌或昆虫侵袭或者难以获得足够的合适氮源的植物显示出降低的萌发和出苗,与已经针对相关有害生物进行治疗性或预防性处理且可以在没有由生物胁迫因素引起的损害的情况下生长的植物繁殖材料相比,这导致更差的植物或作物生根和活力,并且因此导致产量降低。因此,根据本发明的用于处理种子或植物繁殖材料的方法除其他优点之外导致植物健康增强,针对生物胁迫的保护更好且植物产量提高。

[0704] 本发明混合物及其组合物,例如如上文所定义的组合物或农用化学组合物并且特别是如上文所定义的硝化抑制剂和次级影响因素如杀有害生物剂,特别是杀真菌剂、杀昆虫剂、杀线虫剂和/或生物杀有害生物剂和/或生物刺激素的组合对植物繁殖材料、尤其是种子的施用或处理的种子处理方法是本领域中已知的,并且包括繁殖材料的拌种、包衣、包膜、造粒和浸泡施用方法。此类方法也适用于根据本发明的组合或组合物。

[0705] 在另外实施例中,种子的处理用除了根据本发明的硝化抑制剂,例如如上文所定义的组合物之外包含杀真菌剂和杀昆虫剂,或者杀真菌剂和杀线虫剂,或者杀真菌剂和生物杀有害生物剂和/或生物刺激素,或者杀昆虫剂和杀线虫剂,或者杀昆虫剂和生物杀有害生物剂和/或生物刺激剂,或者杀线虫剂和生物杀有害生物剂和/或生物刺激剂,或者杀真

菌剂、杀昆虫剂和杀线虫剂的组合,或者杀真菌剂、杀昆虫剂和生物杀有害生物剂和/或生物刺激素的组合,或者杀昆虫剂、杀线虫剂和生物杀有害生物剂的组合等的组合物进行。

[0706] 在优选实施例中,包含根据本发明的硝化抑制剂(例如如上文所定义的)的农业组合物或组合通过使得不负面地影响萌发的方法在植物繁殖材料上施用或处理。因此,施用(或处理)植物繁殖材料(如种子)的合适方法的实例是拌种、种子包衣或种子造粒等。优选的是植物繁殖材料是种子、插条(即茎)或种球。

[0707] 尽管据信本发明方法可以应用于处于任何生理状态的种子,但优选的是种子处于不会在处理方法过程中遭受损害的足够持久的状态。典型地,种子将是由田间收获的种子;由植物取出的种子;以及与任何穗轴、茎、外壳以及周围果肉或其他非种子植物材料分离的种子。种子将优选还生物稳定到处理不会对种子引起生物损害的程度。据信处理可以在种子收获与种子播种之间的任何时间或者在播种过程期间(种子定向施用)施用于种子。种子还可以在处理之前或之后涂色层(prime)。

[0708] 在繁殖材料处理过程中希望成分在如本文所定义的组合物或混合物中均匀分布及其在种子上附着。处理可以从含有组合(例如,活性成分的混合物)的配制剂在植物繁殖材料(如种子)上的薄膜(拌种)(其中原始尺寸和/或形状可辨别)到中间状态(如包衣)并且然后到更厚的膜(如具有许多层不同材料(如载体,例如,粘土;不同配制剂,如其他活性成分的不同配制剂;聚合物;和着色剂)的造粒(其中种子的原始形状和/或尺寸不再可辨别)变化。

[0709] 本发明的方面包括将组合物,例如包含根据本发明的硝化抑制剂(例如如上文所定义的)的农业组合物或组合以目标方式施用于植物繁殖材料上,包括使组合中的成分定位在整个植物繁殖材料上或仅定位在其部分上,包括仅定位在单一侧上或单一侧的一部分上。本领域普通技术人员将理解来自EP 954213B1和W0 06/112700中提供的说明的这些施用方法。

[0710] 组合物,例如包含根据本发明的硝化抑制剂(例如如上文所定义的)的农业组合物或组合还可以以"丸"或"粒料"或合适基质的形式使用并且将被处理丸或基质靠近植物繁殖材料放置或播种。此类技术是本领域中已知的,特别是在EP 1124414、WO 07/67042和WO 07/67044中已知。组合物,例如包含根据本发明的硝化抑制剂(例如如上文所定义的)的农业组合物或组合在植物繁殖材料上的施用还包括通过将一种或多种含杀有害生物剂和硝化抑制剂(NI)的颗粒靠近杀有害生物剂和NI处理的种子放置来保护用本发明的组合处理的植物繁殖材料,其中杀有害生物剂的量使得杀有害生物剂处理的种子和含杀有害生物剂的颗粒一起含有有效剂量的杀有害生物剂并且杀有害生物剂处理的种子中所含的杀有害生物剂剂量小于或等于杀有害生物剂的最大非植物毒性剂量。此类技术是本领域中已知的,特别是在WO 2005/120226中已知。

[0711] 将组合施用于种子上还包括在种子上的控释包衣,其中组合的成分掺入随时间推移释放成分的材料中。控释种子处理技术的实例通常是本领域中已知的并且包括聚合物膜、蜡或其他种子包衣,其中成分可以掺入控释材料中或施用于材料层之间,或者二者。

[0712] 种子可以通过对其施用存在于本发明混合物中的化合物以任何所希望的顺序或同时处理。

[0713] 种子处理对未播种种子进行,并且术语"未播种种子"意指包括在种子收获与种子

播种于土地中以萌发和生长出植物之间的任何时期的种子。

[0714] 对未播种种子的处理并不意指包括其中活性成分施用于土壤或土壤替代物的那些实践,而是将包括在种植过程期间以种子为目标的任何施用实践。

[0715] 优选地,处理在种子播种之前进行,使得已播种种子已经用组合预处理。特别地,在根据本发明的组合的处理中优选种子包衣或种子造粒。作为处理的结果,每个组合中的成分附着在种子上并因此可用于有害生物控制。

[0716] 被处理种子可以以与任何其他活性成分处理的种子相同的方式储存、处置、播种和耕种。

[0717] 通常将种子处理用溶液(LS)、悬浮乳液(SE)、流动性浓缩物(FS)、干处理用粉末(DS)、浆料处理用水分散性粉末(WS)、水溶性粉末(SS)、乳液(ES)、可乳化浓缩物(EC)和凝胶(GF)用于处理植物繁殖材料、特别是种子的目的。种子处理配制剂类型或预混组合物的土壤施用的优选实例是WS、LS、ES、FS、WG或CS类型的。

[0718] 所论述的组合物在二至十倍稀释之后在即用制剂中给出按重量计0.01%至60%、优选0.1%至40%的活性组分浓度。施用可以在播种之前或期间进行。包含根据本发明的硝化抑制剂(例如如上文所定义的)的组合物或组合在植物繁殖材料、尤其是种子上的施用或处理方法包括繁殖材料的拌种、包衣、造粒、撒粉、浸泡和犁沟内施用方法。优选地,通过使得不诱发萌发的方法,例如通过拌种、造粒、包衣和撒粉将包含根据本发明的硝化抑制剂(例如如上文所定义的)的组合物或组合施用于植物繁殖材料上。

[0719] 典型地,用于种子处理施用的预混配制剂包含0.5至99.9百分比、尤其是1至95百分比的所希望成分和99.5至0.1百分比、尤其是99至5百分比的固体或液体辅助剂(例如,包括溶剂如水),其中辅助剂可以是基于预混配制剂0至50百分比、尤其是0.5至40百分比的量的表面活性剂。然而,商业产品将优选配制成浓缩物(例如,预混组合物(配制剂),最终用户将通常使用稀释配制剂(例如桶混组合物)。

[0720] 当用于植物保护时,所施用的活性组分的总量取决于所希望的效果的种类是 0.001至10kg/ha、优选0.005至2kg/ha、更优选0.05至0.9kg/ha、特别是0.1至0.75kg/ha。施用率范围可以为约 1×10^6 至 5×10^{15} (或更大)CFU/ha。优选地,孢子浓度为约 1×10^7 至约 1×10^{11} CFU/ha。在(昆虫病原性)线虫作为微生物杀有害生物剂(例如斯氏夜蛾线虫)的情况下,施用率范围优选为约 1×10^5 至 1×10^{12} (或更大)、更优选 1×10^8 至 1×10^{11} 、甚至更优选 5×10^8 至 1×10^{10} 个个体(例如呈卵、幼虫或任何其他活体阶段形式,优选处于非繁殖性(infetive)幼虫阶段)/ha。

[0721] 当用于通过种子处理的植物保护时,包含根据本发明的硝化抑制剂(例如如上文所定义的)的组合物或组合的量(基于活性组分的总重量)在0.01-10kg、优选0.1-1000g、更优选1-1000g/100kg植物繁殖材料(优选种子)的范围内。对于植物繁殖材料的施用率范围可以优选为约 1×10^6 至 1×10^{12} (或更大)CFU/种子。优选地,浓度为约 1×10^6 至约 1×10^{11} CFU/种子。可替代地,对于植物繁殖材料的施用率范围可以为约 1×10^7 至 1×10^{14} (或更大)CFU/100kg种子、优选 1×10^9 至约 1×10^{11} CFU/100kg种子。

[0722] 通过以下实例进一步说明本发明。

[0723] 实例

[0724] 在硝化的抑制方面如下测试根据通式I的化合物:

[0725] 将100g土壤(具有pH (CaCl₂) 6.8的土壤Limburgerhof;73%的砂土,23%的泥沙,4%的粘土,根据FAO分类为沙壤土)装入500ml塑料瓶中并润湿至50%持水量。在实验之前,将土壤在20℃下温育两周以活化微生物生物质。将1ml含有合适浓度的具有式I的化合物(通常0.3%或1% (w/w) 的施肥的NH₄-N)和10mg呈硫酸铵-N (NH₄-N)形式的氮的测试溶液添加到土壤中并将所有物质充分混合。未施肥的对照接收1ml纯水。将瓶加盖但盖得很松以允许空气交换。然后将瓶在20℃下温育0和14天。

[0726] 为了分析,将300ml的1% K_2SO_4 溶液添加到含有土壤的瓶中并在卧式摇动器中在150rpm下摇动2小时。然后将全部溶液通过过滤器 (Macherey-Nagel过滤器MN 8071/4)过滤。然后使用自动分析器分析滤液中的铵和硝酸根含量。铵经由靛酚蓝染料在660nm下进行定量,并且硝酸根经由偶氮染料在540nm下进行定量。

[0727] 硝化抑制表示为在减去未施肥的对照土壤后,从施肥的 NH_4 -N(100%)中回收的 NH_4 -N的%,并且根据以下公式表示为 NO_3 -N形成的%抑制 (NO_3 产生的%降低):

[0728] 以%计的抑制 =
$$\frac{(\text{NO3-N}_{4 L L af starth 27 NI} - \text{NO3-N}_{4 L L af starth 7 NI})}{(\text{NO3-N}_{4 L L af starth 27 NI} - \text{NO3-N}_{4 L Af starth 17 NO3-N}} x 100$$

[0729] 按照上文方案测试以下具有通式I的化合物。

[0730] 实例1

	相对于 NH ₄ -N 平均回收%		标准偏差	NO ₃ 的平均抑	标准偏差
	的施用剂量	NH ₄ -N DAT14*	(SD)	制% DAT14*	(SD)
[0732]	wt%	(n = 4)		(n = 4)	
	1.0	68	2.9	82	3.7
	0.3	40	4.0	44	3.2

[0733] *DAT14=处理后14天

[0734] 实例2

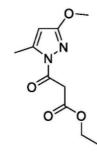
	相对于 NH ₄ -N	平均回收%	标准偏差	NO ₃ 的平均抑	标准偏差
	的施用剂量	NH ₄ -N DAT14*	(SD)	制% DAT14*	(SD)
[0736]	wt%	(n = 4)		(n = 4)	
	1.0	66	1.1	89	1.8
	0.3	55	5.6	60	5.7

[0737]

*DAT14=处理后14天

[0738]

实例3



[0739]

[0740]

相对于 NH ₄ -N	平均回收%	标准偏差	NO ₃ 的平均抑	标准偏差
的施用剂量	NH ₄ -N DAT14*	(SD)	制% DAT14*	(SD)

[0741]

wt%	(n = 4)		(n = 4)	
1.0	71	1.5	90	2.5
0.3	49	2.9	60	1.2

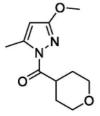
[0742]

*DAT14=处理后14天

[0743]

实例4

[0744]



[0745]

相对于 NH ₄ -N	平均回收%	标准偏差	NO ₃ 的平均抑	标准偏差
的施用剂量	NH ₄ -N DAT14*	(SD)	制% DAT14*	(SD)
wt%	(n = 4)		(n = 4)	
1.0	66	3.3	82	3.5
0.3	40	1.8	33	2.8

[0746]

*DAT14=处理后14天

[0747]

实例5

[0749]

相对于 NH ₄ -N	平均回收%	标准偏差	NO ₃ 的平均抑	标准偏差
的施用剂量	NH ₄ -N DAT14*	(SD)	制% DAT14*	(SD)
wt%	(n = 4)		(n = 4)	
1.0	39	2.1	50	3.2
0.3	25	4.8	20	8.2

[0750] *DAT14=处理后14天

[0751] 实例2和3相对于对比实例1在%NH₄-N回收方面进行了进一步测试。

[0752] 将100g土壤(具有pH(CaCl₂)6.8的土壤Limburgerhof;73%的砂土,23%的泥沙,4%的粘土,根据FAO分类为沙壤土)装入500ml塑料瓶中并润湿至50%持水量。在实验之前,将土壤在20℃下温育两周以活化微生物生物质。将1ml含有合适浓度的具有式I的化合物或对比实例(0.3%或1%(w/w)的施肥的NH₄-N)和10mg呈硫酸铵-N(NH₄-N)形式的氮的测试溶液添加到土壤中并将所有物质充分混合。未施肥的对照接收1ml纯水。将瓶加盖但盖得很松以允许空气交换。然后将瓶在20℃下温育14天。

[0753] 为了分析,将300ml的1% K_2SO_4 溶液添加到含有土壤的瓶中并在卧式摇动器中在150rpm下摇动2小时。然后将全部溶液通过过滤器 (Macherey-Nagel过滤器MN 8071/4)过滤。然后使用自动分析器分析滤液中的铵含量。铵通过靛酚蓝染料在660nm下进行定量。

[0754] 硝化抑制表示为在减去未施肥的对照土壤后,从施肥的 NH_4 -N(100%)中回收的 NH_4 -N的%。

[0755] 为了将来自不同试验的本发明的化合物 (即实例2和3) 与如下文所示的对比实例1的% NH_4 -N回收进行比较,计算了用DMPP (3,4-二甲基吡唑磷酸盐) 的所有试验的共同处理的标准偏差。基于此计算,来自不同试验的数据可以汇集在一起以计算本发明的化合物和如下文所示的对比化合物的平均% NH_4 -N回收。

[0756] 实例2

	相对于 NH4-N 的 wt%	0.3	1
[0758]	在 14 天后的% NH4-N	47	58
	回收		

[0759] 实例3

[0760]

[0761] 相对于NH₄-N的wt.-% 0.3 1 在14天后的%NH₄-N回收 41 64

[0762] 对比实例1

[0763] ONN N

 [0764]
 相对于NH₄-N的wt.-%
 0.3
 1

 在14天后的%NH₄-N回收
 36
 46

[0765] 实例2和3相对于对比实例1在其稳定性方面进行了进一步测试(回收实验)。

[0766] 用实例2和3以及对比实例1的硝化抑制剂(NI)的液体制剂处理硫硝酸铵(ASN)肥料颗粒和磷酸二铵(DAP)肥料颗粒。

[0767] 对于回收实验,将少量(约10g)的每种经处理的肥料样品装入封闭的玻璃小瓶中并在-18℃下储存。将另外250g的每种经处理的肥料样品装入开口的玻璃烧杯中并在20℃和50%相对湿度(rH)下储存。储存四周后,从底部取出50g储存在20℃和50%rH下的样品并通过HPCL分析NI含量,与-18℃样品进行比较。回收作为20℃样品的NI含量除以-18℃样品的NI含量的比率以%计给出。

[0768] 实例2

[0769] NN

[0770] 实例3

[0772] 对比实例1

[0773]

NI	剂量 NI	肥料	NH4-N	初始的肥	在20°C储存4	回收
	%NH4N		含量肥	料颗粒上	周后的肥料	[%]
			料 [%]	的 NI [%]	颗粒上的 NI	
					[%]	
对比实例1	1	ASN	19	0.034	0.000	0
实例3	1	ASN	19	0.116	0.113	97
对比实例1	1	DAP	18	0.110	0.057	52
实例 2	1	DAP	18	0.023	0.015	65

18

0.052

0.044

85

[0774]

实例3

1

DAP