

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C07D405/06

A01N 43/653



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 98810520.9

[45] 授权公告日 2004 年 6 月 9 日

[11] 授权公告号 CN 1152875C

[22] 申请日 1998. 10. 12 [21] 申请号 98810520.9

[30] 优先权

[32] 1997. 10. 24 [33] DE [31] 19746993.0

[32] 1998. 5. 28 [33] DE [31] 19823861.4

[86] 国际申请 PCT/EP1998/006449 1998. 10. 12

[87] 国际公布 WO1999/021853 德 1999. 5. 6

[85] 进入国家阶段日期 2000. 4. 24

[71] 专利权人 拜尔公司

地址 德国莱沃库森

[72] 发明人 S·希勒布兰德 M·尧特拉特

A·毛勒-马赫尼克 K·斯滕策尔

M·库格勒 O·埃克斯纳

审查员 韩 涛

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

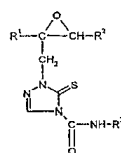
代理人 王景朝 温宏艳

权利要求书 3 页 说明书 50 页

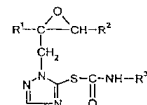
[54] 发明名称 环氧乙烷基三唑啉硫酮及其作为杀微生物剂的用途

[57] 摘要

本发明公开了式(I)和式(Ia)的新的环氧乙烷基-三唑啉硫酮, 其中 R¹, R²和 R³具有说明书中给出的定义, 以及这些新的物质的制备方法和它们作为用于植物和材料保护的杀微生物剂的用途。



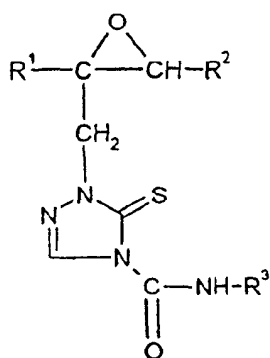
(I)



(Ia)

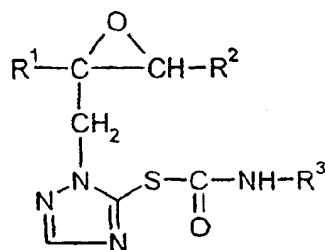
I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 下式的环氧乙烷基-三唑啉硫酮



(I)

或



(Ia)

5 其中

R^1 代表苯基,其被相同或不同的选自下面的取代基——至三取代: 氟,氯,溴,硝基,苯基,苯氧基,甲基,乙基,叔丁基,甲氧基,乙氧基,三氟甲基,三氯甲基,二氟甲基,二氟氯代甲基,三氟甲氧基,二氟甲氧基和三氟甲硫基,

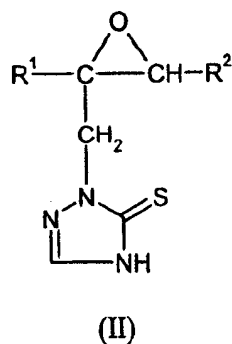
10 R^2 代表苯基,其被相同或不同的选自下面的取代基——至三取代: 氟,氯,溴,甲基,乙基,异丙基,叔丁基,甲氧基,乙氧基,三氟甲基,三氯甲基,二氟甲基,二氟氯代甲基,三氟甲氧基,二氟甲氧基和三氟甲硫基, 和

15 R^3 代表烷氧基部分中具有 1-6 个碳原子和在烷基部分中具有 1-6 个碳原子的烷氧基烷基并且还代表异丙基或正十二烷基。

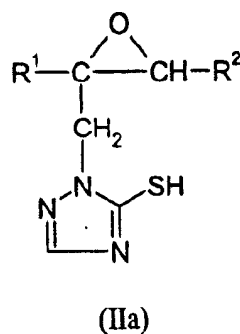
2. 制备权利要求 1 的式(I)或(Ia)的环氧乙烷基-三唑啉硫酮的方法,特征在于

在催化剂存在下和在稀释剂存在下,使式(II)或(IIa)的环氧乙烷衍生物与式(III)的异氰酸酯反应,

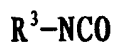
20



或



其中

 R^1 和 R^2 各自如权利要求 1 中所定义,

(III)

5 其中

 R^3 如权利要求 1 中所定义。

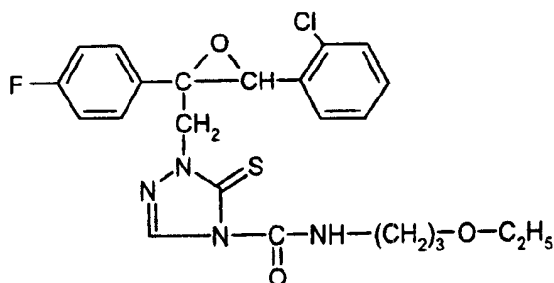
3. 杀微生物组合物, 特征在于其含有至少一种权利要求 1 的式 (I) 或 (Ia) 的环氧乙烷基-三唑啉硫酮和扩充剂和/或表面活性剂。

4. 权利要求 1 的式 (I) 或 (Ia) 的环氧乙烷基-三唑啉硫酮作为农作物保护和材料保护中的杀微生物剂的用途。

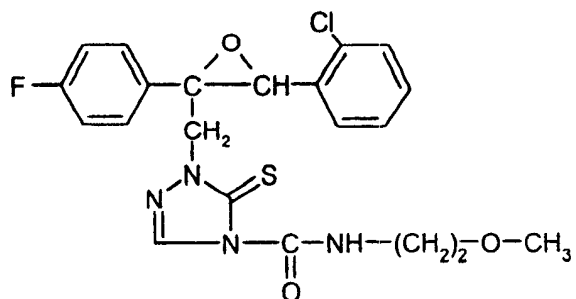
5. 防治农作物保护和材料保护中的不期望微生物的方法, 特征在于对微生物和/或其栖生地施用权利要求 1 的式 (I) 或 (Ia) 的环氧乙烷基-三唑啉硫酮。

6. 制备杀微生物组合物的方法, 特征在于将权利要求 1 的式 (I) 或 (Ia) 的环氧乙烷基-三唑啉硫酮和扩充剂和/或表面活性剂混合。

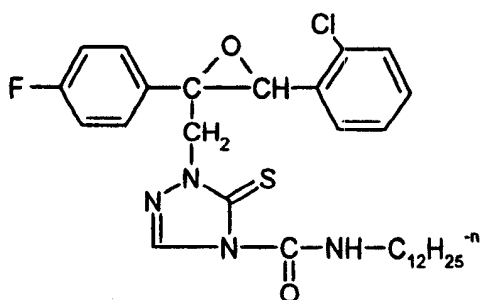
7. 权利要求 1 的环氧乙烷基-三唑啉硫酮, 特征在于具有下式结构:



8. 权利要求1的环氧乙烷基-三唑啉硫酮, 特征在于具有下式结构:



9. 权利要求1的环氧乙烷基-三唑啉硫酮, 特征在于具有下式结构:



环氧乙烷基三唑啉硫酮及其作为杀 微生物剂的用途

技术领域

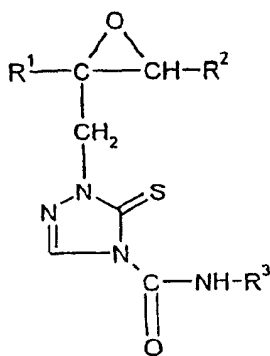
- 5 本发明涉及新的环氧乙烷基-三唑啉硫酮类, 它们的制备方法和它们作为杀微生物剂的用途。

背景技术

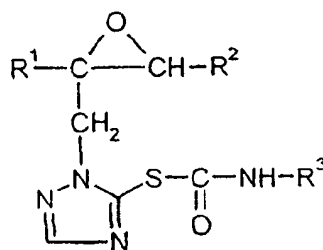
- 已知多种唑基甲基-环氧乙烷衍生物具有杀真菌性能(参见 EP-A0094564, EP-A0196038 和 WO-A96-38440)。因此, 例如, 3-(2-氯-苯基)-2-(4-氟-苯基)-2-[(4, 5-二氢-5-硫羰-1, 2, 4-三唑-1-基)-甲基]-环氧乙烷可以用来防治真菌。该物质的活性是好的; 然而其有时在低施用比例下不令人满意。

发明内容

因此, 本发明提供下式新的环氧乙烷基-三唑啉硫酮



(I)



(Ia)

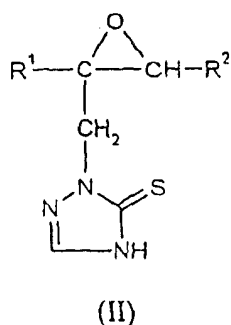
- 15 其中

- R^1 代表具有 1-4 个碳原子的烷基, 具有 1-4 个碳原子和 1-5 个卤原子的卤代烷基, 任选被卤素取代的具有 3-7 个碳原子的环烷基, 萘基或任选被相同或不同的选自下面的取代基——至三取代的苯基: 卤素, 硝基, 苯基, 苯氧基, 具有 1-4 个碳原子的烷基, 具有 1-4 个碳原子的烷氧基, 具有 1-4 个碳原子和 1-5 个卤原子的卤代烷基, 具有 1-4 个碳原子和 1-5 个卤原子的卤代烷氧基和具有 1-4 个碳原子和 1-5 个卤原子的卤代烷硫基,
- 20 R^2 代表任选被相同或不同的选自下面的取代基——至三取代的苯基: 卤素, 具有 1-4 个碳原子的烷基, 具有 1-4 个碳原子的烷氧基, 具有 1-4 个碳

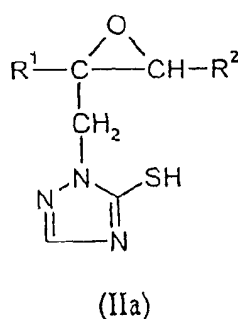
原子和 1-5 个卤原子的卤代烷基, 具有 1-4 个碳原子和 1-5 个卤原子的卤代烷氧基和具有 1-4 个碳原子和 1-5 个卤原子的卤代烷硫基, 和 R^3 代表烷氧基烷基, 异丙基或正十二烷基。

5 本发明的物质包含两个不对称取代的碳原子, 因此可以以非对映体或对映体形式获得。本发明既涉及各个异构体又涉及它们的混合物。

此外, 发现当如果适当在催化剂存在下和如果适当在稀释剂存在下, 式(II)或(IIa)的环氧乙烷衍生物与式(III)的异氰酸酯反应时, 得到了式(I)或(Ia)的环氧乙烷基-三唑啉硫酮



或



10

其中

R^1 和 R^2 各自如上定义,



其中

15 R^3 如上定义。

最后, 发现式(I)或(Ia)的新的环氧乙烷基-三唑啉硫酮具有非常好的杀微生物性能并且可以在农作物保护和在材料保护中用来防治不期望的微生物。

20 出人意料地, 本发明的式(I)或(Ia)的环氧乙烷基-三唑啉硫酮比具有相同的作用方向的结构最类似的现有技术化合物具有更好的杀微生物活性, 特别是杀真菌活性。因此本发明的物质在杀微生物性能方面超过 3-(2-氯-苯基)-2-(4-氯-苯基)-2-[(4,5-二氢-5-硫羧-1,2,4-三唑-1-基)-甲基]-环氧乙烷。

25 式(I)或(Ia)提供了本发明的环氧乙烷基-三唑啉硫酮的一般定义。

R^1 优选代表甲基, 乙基, 正丙基, 异丙基, 正丁基, 仲丁基, 异丁基, 叔丁基,

氟代叔丁基,二氟叔丁基,具有 3-6 个碳原子的任选被相同或不同的选自氟,氯和溴的取代基--至三取代的环烷基,优选代表萘基或者优选代表苯基,其可以被相同或不同的选自下面的取代基--至三取代:氟,氯,溴,硝基,苯基,苯氧基,甲基,乙基,叔丁基,甲氧基,乙氧基,三氟甲基,三氯甲基,二氟甲基,二氟氯代甲基,三氟甲氧基,二氟甲氧基和三氟甲硫基,

5 R^2 优选代表苯基,其可以被相同或不同的选自下面的取代基--至三取代:氟,氯,溴,甲基,乙基,异丙基,叔丁基,甲氧基,乙氧基,三氟甲基,三氯甲基,二氟甲基,二氟氯代甲基,三氟甲氧基,二氟甲氧基和三氟甲硫基,和

10 R^3 优选代表烷氧基部分中具有 1-6 个碳原子和在烷基部分中具有 1-6 个碳原子的烷氧基烷基并且还优选代表异丙基或正十二烷基。

给出特别优选的式 (I) 或 (Ia) 的环氧乙烷基-三唑啉硫酮,其中

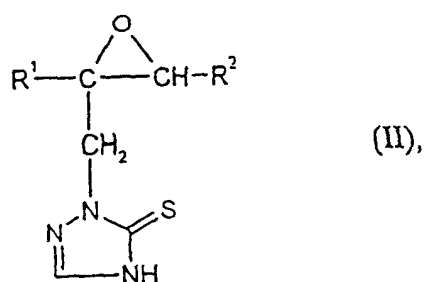
15 R^1 代表苯基,其可以被相同或不同的选自下面的取代基--至三取代:氟,氯,溴,硝基,苯基,苯氧基,甲基,乙基,叔丁基,甲氧基,乙氧基,三氟甲基,三氯甲基,二氟甲基,二氟氯代甲基,三氟甲氧基,二氟甲氧基和三氟甲硫基,

20 R^2 代表苯基,其可以被相同或不同的选自下面的取代基--至三取代:氟,氯,溴,甲基,乙基,异丙基,叔丁基,甲氧基,乙氧基,三氟甲基,三氯甲基,二氟甲基,二氟氯代甲基,三氟甲氧基,二氟甲氧基和三氟甲硫基,和

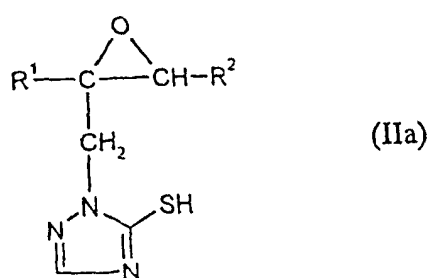
R^3 代表烷氧基部分中具有 1-4 个碳原子和在烷基部分中具有 1-4 个碳原子的烷氧基烷基并且还代表异丙基或正十二烷基。

提到的取代基定义可以根据需要相互组合。此外,单个定义也可以去掉。

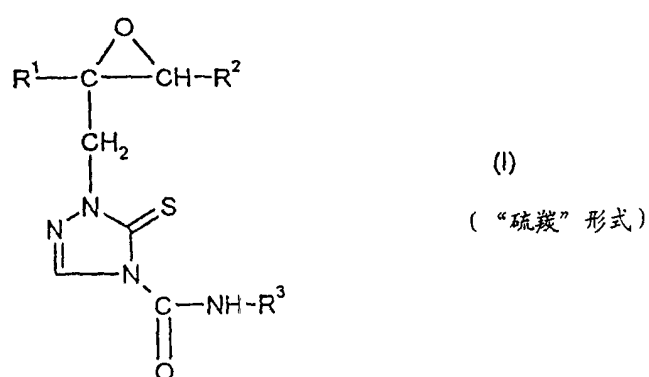
25 需要用作制备本发明物质的起始物的环氧乙烷衍生物可以以下式的“硫羰”形式存在



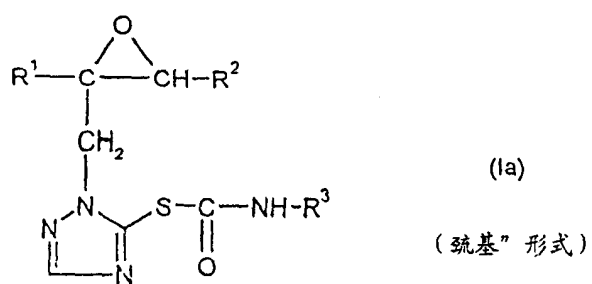
或者以下式互变异构的“巯基”形式存在



- 5 因此,本发明的物质可以从式(II)的“硫羰”形式和从式(IIa)的“巯基”形式两者衍生是可能的。这意味着本发明的物质或者以下式的物质存在



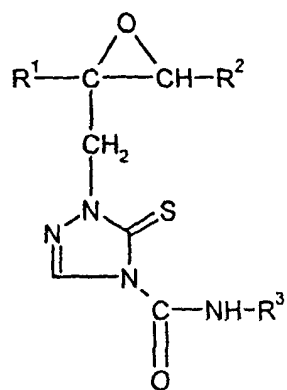
- 10 或者以下式的物质存在



或者作为式(I)和(Ia)的混合物存在。

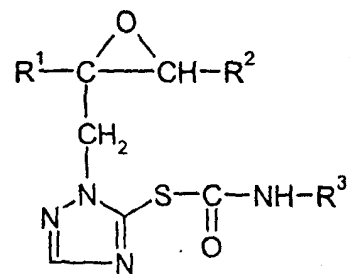
可以提到本发明的物质的例子是下面表中列出的环氧乙烷基-三唑啉硫酮。

表1



(I)

或



(Ia)

5

R ¹	R ²	R ³
		-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₃
		-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₃
		-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₃
		-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₃
		-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₃

表 1 (续)

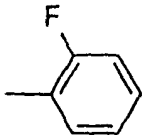
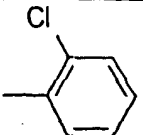
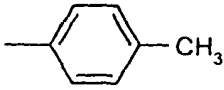
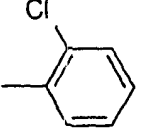
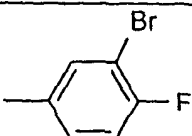
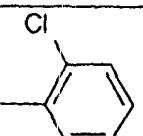
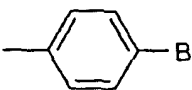
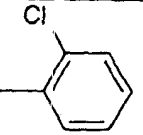
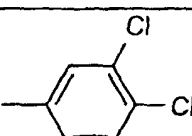
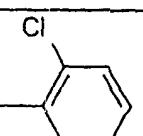
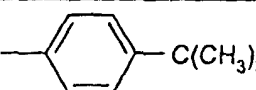
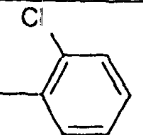
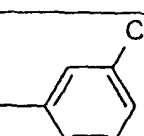
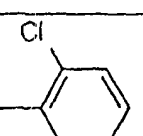
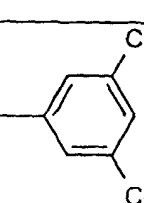
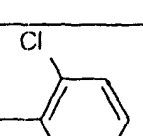
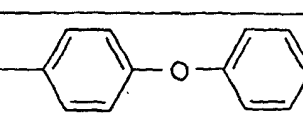
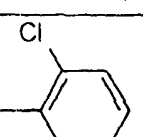
R ¹	R ²	R ³
		-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₃
		-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₃
		-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₃
		-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₃
		-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₃
		-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₃
		-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₃
		-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₃
		-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₃

表1 (续)

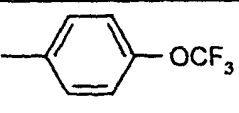
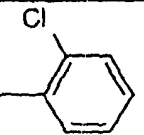
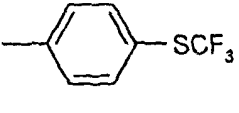
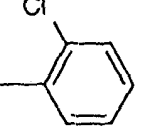
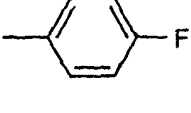
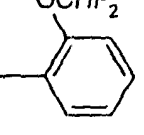
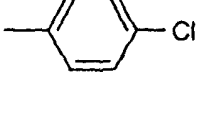
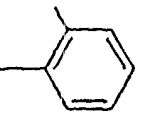
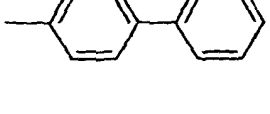
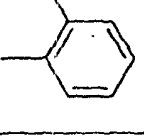
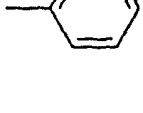
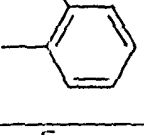
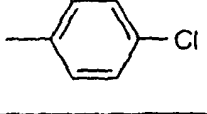
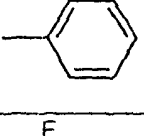
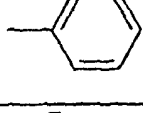
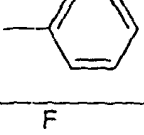
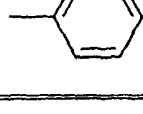
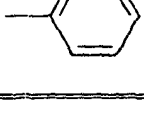
R ¹	R ²	R ³
		-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₃
		-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₃
		-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₃
		-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₃
		-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₃
		-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₃
		-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₃
		-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₃
		-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₃

表1 (续)

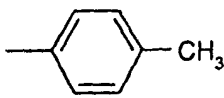
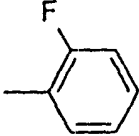
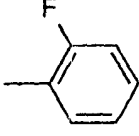
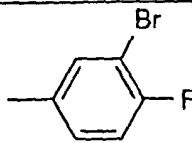
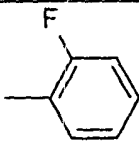
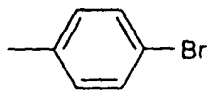
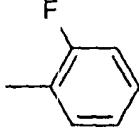
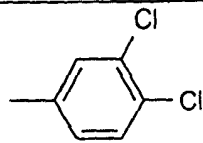
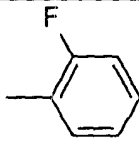
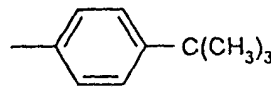
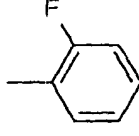
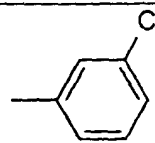
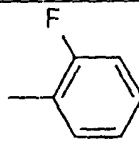
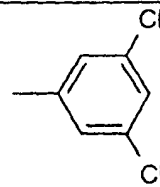
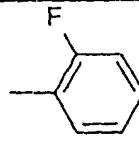
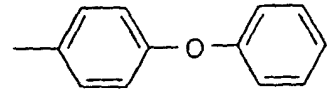
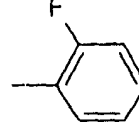
R ¹	R ²	R ³
		-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₃
		-CH ₂ -CH ₂ -O-C ₂ H ₅
		-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₃
		-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₃
		-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₃
		-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₃
		-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₃
		-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₃
		-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₃

表1 (续)

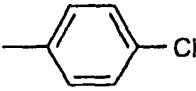
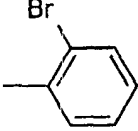
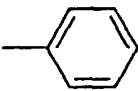
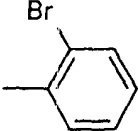
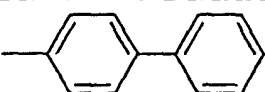
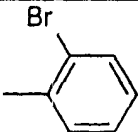
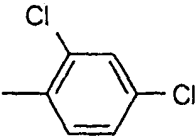
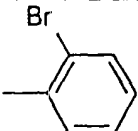
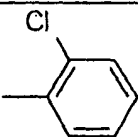
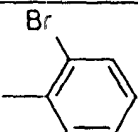
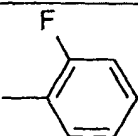
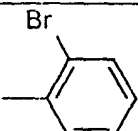
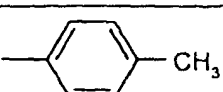
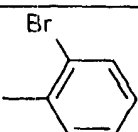
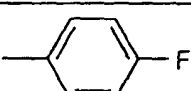
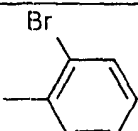
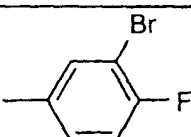
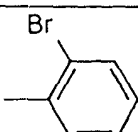
R ¹	R ²	R ³
		-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₃
		-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₃
		-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₃
		-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₃
		-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₃
		-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₃
		-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₃
		-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₃
		-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₃

表1 (续)

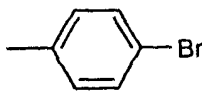
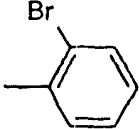
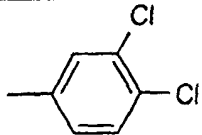
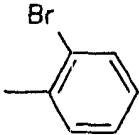
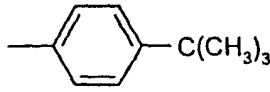
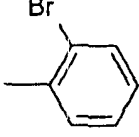
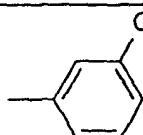
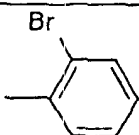
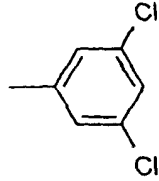
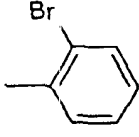
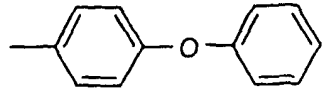
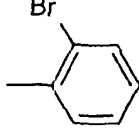
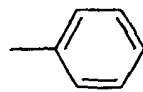
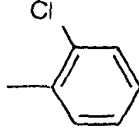
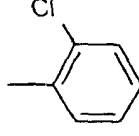
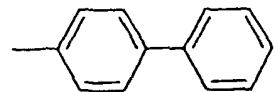
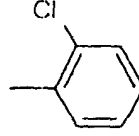
R ¹	R ²	R ³
		-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₃
		-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₃
		-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₃
		-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₃
		-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₃
		-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₃
		-(CH ₂) ₃ -O-C ₂ H ₅
		-(CH ₂) ₃ -O-C ₂ H ₅
		-(CH ₂) ₃ -O-C ₂ H ₅

表1 (续)

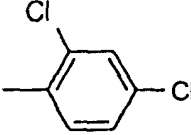
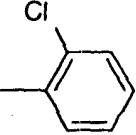
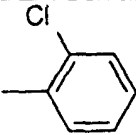
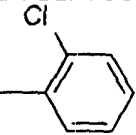
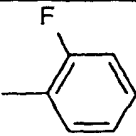
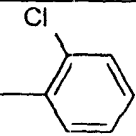
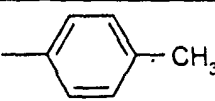
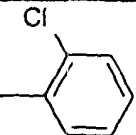
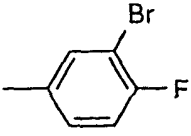
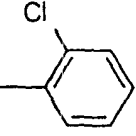
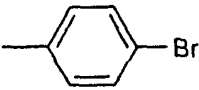
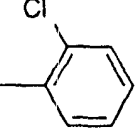
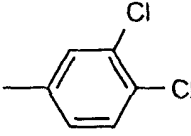
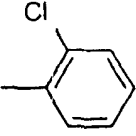
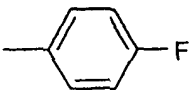
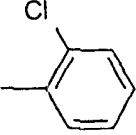
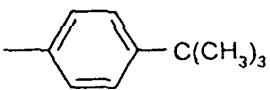
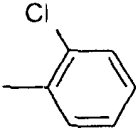
R ¹	R ²	R ³
		$-(CH_2)_3-O-C_2H_5$
		$-(CH_2)_3-O-C_2H_5$
		$-(CH_2)_3-O-C_2H_5$
		$-(CH_2)_3-O-C_2H_5$
		$-(CH_2)_3-O-C_2H_5$
		$-(CH_2)_3-O-C_2H_5$
		$-(CH_2)_3-O-C_2H_5$
		$-(CH_2)_3-O-CH_3$
		$-(CH_2)_3-O-C_2H_5$

表1 (续)

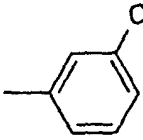
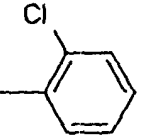
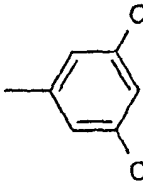
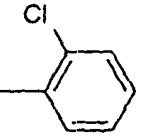
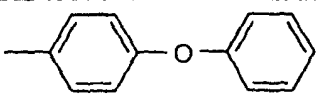
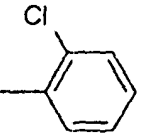
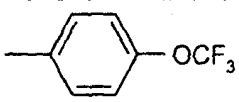
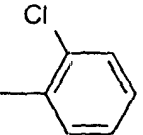
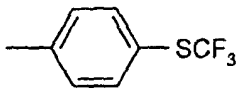
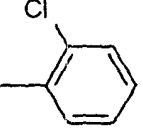
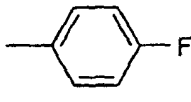
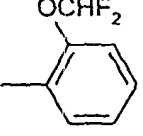
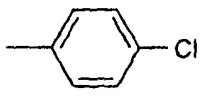
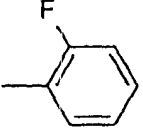
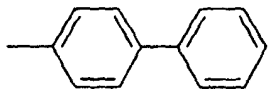
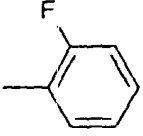
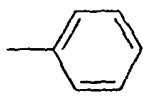
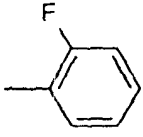
R ¹	R ²	R ³
		$-(\text{CH}_2)_3-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$
		$-(\text{CH}_2)_3-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$
		$-(\text{CH}_2)_3-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$
		$-(\text{CH}_2)_3-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$
		$-(\text{CH}_2)_3-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$
		$-(\text{CH}_2)_3-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$
		$-(\text{CH}_2)_3-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$
		$-(\text{CH}_2)_3-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$
		$-(\text{CH}_2)_3-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$

表 1 (续)

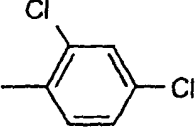
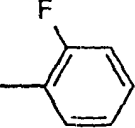
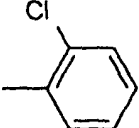
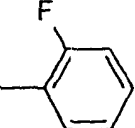
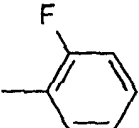
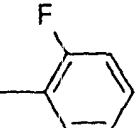
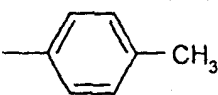
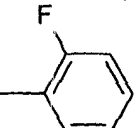
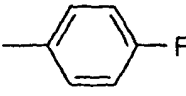
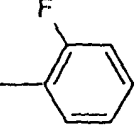
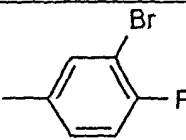
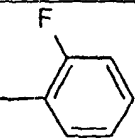
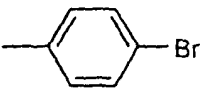
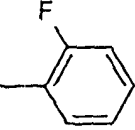
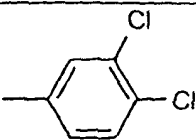
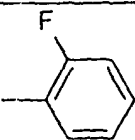
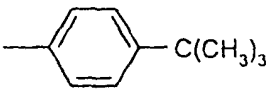
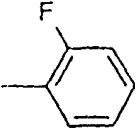
R ¹	R ²	R ³
		$-(CH_2)_3-O-C_2H_5$
		$-(CH_2)_3-O-C_2H_5$
		$-(CH_2)_3-O-C_2H_5$
		$-(CH_2)_3-O-C_2H_5$
		$-(CH_2)_3-O-C_2H_5$
		$-(CH_2)_3-O-C_2H_5$
		$-(CH_2)_3-O-C_2H_5$
		$-(CH_2)_3-O-C_2H_5$
		$-(CH_2)_3-O-C_2H_5$

表 1 (续)

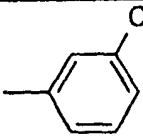
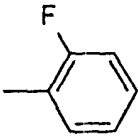
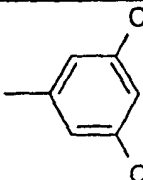
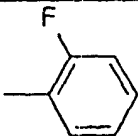
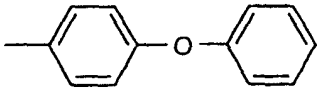
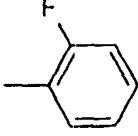
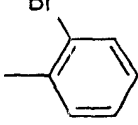
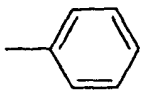
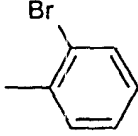
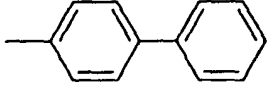
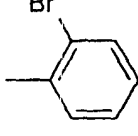
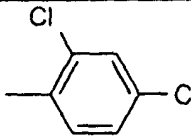
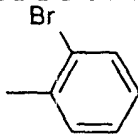
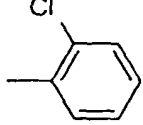
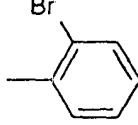
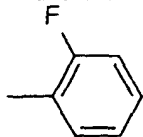
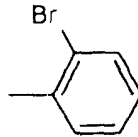
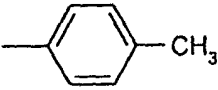
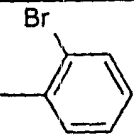
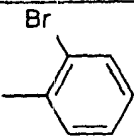
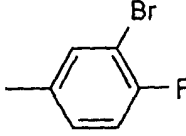
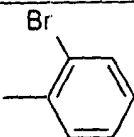
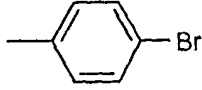
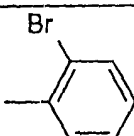
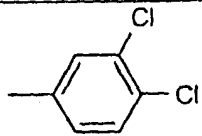
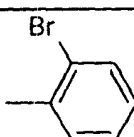
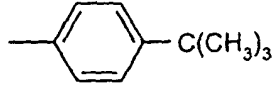
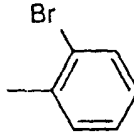
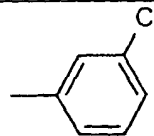
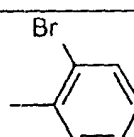
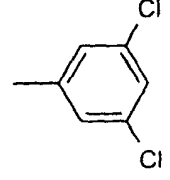
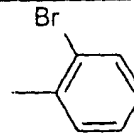
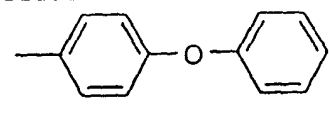
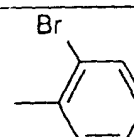
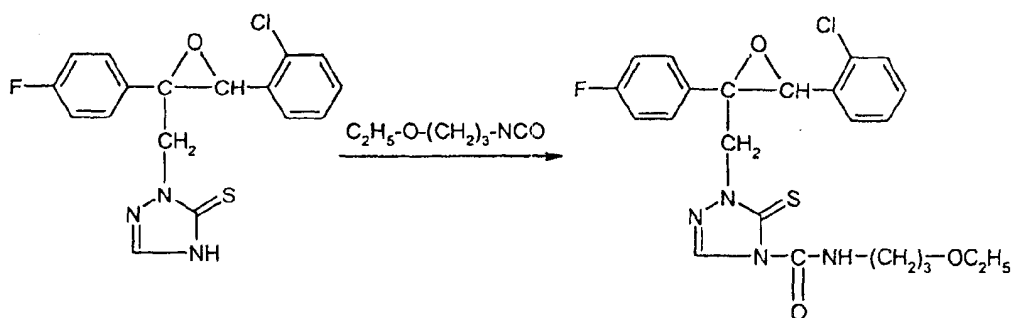
R ¹	R ²	R ³
		$-(CH_2)_3-O-C_2H_5$
		$-(CH_2)_3-O-C_2H_5$
		$-(CH_2)_3-O-C_2H_5$
		$-(CH_2)_3-O-C_2H_5$
		$-(CH_2)_3-O-C_2H_5$
		$-(CH_2)_3-O-C_2H_5$
		$-(CH_2)_3-O-C_2H_5$
		$-(CH_2)_3-O-C_2H_5$
		$-(CH_2)_3-O-C_2H_5$

表1 (续)

R ¹	R ²	R ³
		$-(CH_2)_3-O-C_2H_5$
		$-(CH_2)_3-O-C_2H_5$
		$-(CH_2)_3-O-C_2H_5$
		$-(CH_2)_3-O-C_2H_5$
		$-(CH_2)_3-O-C_2H_5$
		$-(CH_2)_3-O-C_2H_5$
		$-(CH_2)_3-O-C_2H_5$
		$-(CH_2)_3-O-C_2H_5$
		$-(CH_2)_3-O-C_2H_5$

使用 3-(2-氯-苯基)-2-(4-氟-苯基)-2-[(4,5-二氢-5-硫羰-1,2,4-三唑-1-基)-甲基]-环氧乙烷为起始物和异氰酸 3-乙氧基-丙酯为反应组分,则根据本发明的方法的过程可以通过下面的反应式来说明:

5



式(II)或(IIa)提供了需要用作进行本发明方法的起始物的环氧乙烷衍生物的一般定义。在该式中, R^1 和 R^2 优选具有已经提到的与描述本发明(I)或(Ia)的物质相关的作为优选的这些基团的那些定义。

10 式(II)或(IIa)的环氧乙烷衍生物是已知的(参见 WO-A96-38440)。

式(III)提供了需要用作进行本发明方法的反应组分的异氰酸酯的一般定义。在该式中, R^3 优选具有已经提到的与描述本发明(I)的物质相关的作为优选的这些基团的那些定义。

式(III)的异氰酸酯是已知的或者可以通过已知的方法制备。

15 用于进行本发明方法的合适的催化剂是常规用于这样的反应的所有反应促进剂。优选使用胺类,例如三乙胺,吡啶,二甲基氨基吡啶和二氮杂双环-十一烯(DBU)。

20 用于进行本发明方法的合适的稀释剂是常规用于这样的反应的所有惰性有机溶剂。优选使用芳香烃,例如甲苯,二甲苯或萘烷,还有卤代烃,例如二氯甲烷,氯仿,四氯化碳,二氯乙烷或三氯乙烷,此外还有醚类,例如乙醚,二异丙基醚,甲基叔丁基醚,甲基叔戊基醚,二噁烷或四氢呋喃,和还有腈类,例如乙腈,丙腈,正-或异-丁腈。

25 当进行本发明方法时,反应温度可以在一定范围内变化。一般情况下,该方法在 -20°C 和 $+100^\circ\text{C}$ 之间的温度下,优选在 0°C 和 $+80^\circ\text{C}$ 之间的温度下进行。

本发明方法一般在大气压下进行,但是也可以在高压下进行,或者没

有高挥发性组分参与反应的情况下,也可以在减压下进行。

当进行本发明方法时,对于每摩尔式(II)或(IIa)的环氧乙烷衍生物一般使用 1-1.5 摩尔式(III)的异氰酸酯和少量催化剂。通过常规方法进行后处理。一般情况下,在减压下浓缩反应混合物,得到的产物通过常规方法例如重结晶或者色谱法除去可能仍然存在的任何杂质。

本发明化合物具有强的杀微生物活性,并且可以用来在农作物保护和材料保护中防治不期望的微生物,例如真菌和细菌。

农作物保护中使用杀真菌剂来防治根肿菌(Plasmodiophoromycetes),卵孢真菌(Oomycetes),壶菌(Chytridiomycetes),接合菌亚纲(Zygomycetes),子囊菌(Ascomycetes),担子菌纲(Basidiomycetes)和半知菌纲(Deuteromycetes)。

农作物保护中使用杀细菌剂来防治假单孢菌科(Pseudomonadaceae),根瘤菌科(Rhizobiaceae),肠杆菌科(Enterobacteriaceae),棒状杆菌科(Corynebacteriaceae)和链霉菌科(Streptomycetaceae)。

作为例子可以提到上述属名下的真菌病和细菌病的一些病原体,但是不受此限制:

黄单孢菌属种类(Xanthomonas),例如田野稻黄单孢菌变种(Xanthomonas campestris pv. oryzae);

假单孢菌属种类(Pseudomonas),例如丁香黄瓜角斑病假单孢菌变种(Pseudomonas syringae pv. lachrymans);

欧文氏杆菌属种类(Erwinia),例如解淀粉欧文氏杆菌(Erwinia amylovora);

腐霉属种类(Pythium),例如终极腐霉(Pythium ultimum);

疫霉属种类(Phytophthora),例如蔓延疫霉(Phytophthora infestans);

假霜霉属种类(Pseudoperonospora),例如律草假霜霉(Pseudoperonospora humuli)或古巴假霜霉(Pseudoperonospora cubensis);

单轴霉属种类(Plasmopara),例如葡萄生单轴霉(Plasmopara viticola);

盘梗霉属种类(Bremia),例如莴苣盘梗霉(Bremia lactucae);

霜霉属种类(Peronospora),例如豌豆霜霉(Peronospora pisi)或芸苔

- 霜霉(*Peronospora brassicae*);
- 白粉菌属种类(*Erysiphe*), 例如禾白粉菌(*Erysiphe graminis*);
- 单丝壳菌属种类(*Sphaerotheca*), 例如苍耳单丝壳菌(*Sphaerotheca fuliginea*);
- 5 柄球菌属种类(*Podosphaera*), 例如苹果白粉病柄球菌(*Podosphaera leucotricha*);
- 黑星菌属种类(*Venturia*), 例如苹果黑星菌(*Venturia inaequalis*);
- 核腔菌属种类(*Pyrenophora*), 例如圆核腔菌(*Pyrenophora teres*)或麦类核腔菌(*Pyrenophora graminea*)
- 10 (分生孢子形式:长蠕孢(*Drechslera*), 同义词:长蠕孢(*Helminthosporium*));
- 旋孢菌属种类(*Cochliobolus*), 例如禾旋孢菌(*Cochliobolus sativus*)
- (分生孢子形式:长蠕孢(*Drechslera*), 同义词:长蠕孢(*Helminthosporium*));
- 15 单胞锈菌属种类(*Uromyces*), 例如疣顶单胞锈菌(*Uromyces appendiculatus*);
- 柄锈菌属种类(*Puccinia*), 例如隐匿柄锈菌(*Puccinia recondita*);
- 核盘菌属种类(*Sclerotinia*), 例如油菜核盘菌(*Sclerotinia Sclerotiorum*);
- 20 腥黑粉菌属种类(*Tilletia*), 例如小麦网腥黑粉菌(*Tilletia caries*);
- 黑粉菌属种类(*Ustilago*), 例如裸黑粉菌(*Ustilago nuda*)或燕麦黑粉菌(*Ustilago avenae*);
- 薄膜革菌属种类(*Pellicularia*), 例如佐佐木氏薄膜革菌
- 25 (*Pellicularia sasakii*);
- Pyricularia* 种类, 例如 *Pyricularia oryzae*;
- 镰孢属种类(*Fusarium*), 例如大刀镰孢(*Fusarium culmorum*);
- 葡萄孢属种类(*Botrytis*), 例如灰色葡萄孢(*Botrytis cinerea*);
- 壳针孢属种类(*Septoria*), 例如颖枯壳针孢(*Septoria nodorum*);
- 30 小球腔菌属种类(*Leptosphaeria*), 例如颖枯小球腔菌(*Leptosphaeria nodorum*);
- 尾孢属种类(*Cercospora*), 例如 *Cercospora canescens*;

链格孢属种类 (*Alternaria*), 例如甘蓝黑斑病链格孢 (*Alternaria brassicae*);

假尾孢属种类 (*Pseudocercospora*), 例如 *Pseudocercospora herpotrichoides*.

- 5 植物对在防治植物病害所需要的浓度时的活性化合物具有好的耐受性的事实允许处理植物的地上部分, 植物繁殖根株和种子, 和处理土壤。

本发明活性化合物特别用于防治稻上的 *Pyricularia oryzae* 和防治谷物病害, 例如柄锈菌属种类 (*Puccinia*), 白粉菌属种类 (*Erysiphe*)
10 和镰孢属种类 (*Fusarium*)。此外, 本发明的物质成功地用来抗黑星菌属种类 (*Venturia*), 柄球菌属种类 (*Podospheera*) 和单丝壳菌属种类 (*Sphaerotheca*)。它们还具有非常好的体外作用。

本发明活性化合物也可以用来提高农作物产量。此外, 它们具有低毒性并且为植物所很好耐受。

- 15 在材料保护中, 本发明化合物可以被用来保护工业材料不受不期望微生物的感染和破坏。

本说明书中的工业材料理解为是指制备出来用于工业应用的无生命材料。例如, 意指受本发明活性化合物保护不受微生物改变或破坏的工业材料可以是粘合剂, 胶料, 纸张和纸板, 纺织品, 皮革, 木材, 涂料组合
20 物和塑料制品, 冷却润滑剂和其它能被微生物感染或破坏的材料。要保护的材料的范围内也可以提到生产工厂的部分, 例如冷却水循环, 其可能受微生物繁殖的不利影响。本发明范围内可以提到的工业材料优选是粘合剂, 胶料, 纸张和纸板, 皮革, 木材, 涂料, 冷却润滑剂和导热液, 特别优选木材。

- 25 可以提到的能导致工业材料降解或改变的微生物是例如细菌, 真菌, 酵母, 藻和粘液生物。本发明活性化合物优选作用于真菌, 特别是霉菌, 使木材退色和使木材遭破坏的真菌 (担子菌纲), 还杀粘液生物体和藻。

为了举例, 可以提到下面属种:

- 链格孢属 (*Alternaria*), 例如纤细链格孢 (*Alternaria tenuis*),
30 曲霉属 (*Aspergillus*), 例如黑色曲霉 (*Aspergillus niger*),
毛壳霉属 (*Chaetomium*), 例如球毛壳霉 (*Chaetomium globosum*),
粉孢革菌属 (*Coniophora*), 例如单纯粉孢革菌 (*Coniophora puetana*),

- 香菇属 (*Lentinus*), 例如虎皮香菇 (*Lentinus tigrinus*),
青霉属 (*Penicillium*), 例如灰绿青霉 (*Penicillium glaucum*),
多孔菌属 (*Polyorus*), 例如变色多孔菌 (*Polyorus versicolor*),
短柄霉属 (*Aureobasidium*), 例如出芽短柄霉 (*Aureobasidium*
5 *pullulans*),
Sclerophoma, 例如 *Sclerophoma pityophila*,
木霉属 (*Trichoderma*), 例如绿色木霉 (*Trichoderma viride*),
埃希氏杆菌属 (*Escherichia*), 例如大肠埃希氏杆菌 (*Escherichia coli*),
10 假单孢菌属 (*Pseudomonas*), 例如铜绿假单孢菌 (*Pseudomonas aeruginosa*),
葡萄球菌属 (*Staphylococcus*), 例如金黄色葡萄球菌 (*Staphylococcus aureus*).

- 根据其特殊的物理和/或化学性质, 活性化合物可以配制成常规制剂,
15 例如溶液、乳剂、悬浮剂、粉剂、泡沫剂、糊剂、颗粒剂、气雾剂和包裹在聚合物中和用于种子的包被组合物中的细微胶囊, 以及 ULV 冷雾和暖雾制剂。

- 这些制剂可以用已知的方式制备, 例如, 将活性化合物与扩充剂即液体溶剂, 加压液化气体和/或固体载体混合, 任选使用表面活性剂, 即
20 乳化剂和/或分散剂和/或起泡剂。如果使用的扩充剂是水, 则也可以用例如有机溶剂作助溶剂。下面是主要适合用作液体溶剂的溶剂:
芳香族化合物, 如二甲苯, 甲苯或烷基苯, 氯代芳香族化合物或氯代脂肪烃, 如氯代苯类、氯乙烯类或二氯甲烷, 脂族烃, 如环己烷或石蜡, 例如矿物油馏份, 醇类, 如丁醇或乙二醇以及其醚和酯, 酮类,
25 如丙酮、甲乙酮、甲基异丁基酮或环己酮, 强极性溶剂, 如二甲基甲酰胺或二甲亚砷, 还有水。液化气体扩充剂或载体理解为指常温常压下是气体的液体, 例如气雾抛射剂, 例如卤代烃, 或者还有丁烷, 丙烷, 氮和二氧化碳。合适的固体载体是: 例如磨碎的天然矿物质如高岭土、粘土、滑石、白垩、石英、硅镁土、蒙脱石或硅藻土, 和磨碎的合成
30 矿物质, 如高分散二氧化硅、矾土和硅酸盐。用于颗粒剂的适合的固体载体是: 例如压碎和破碎的天然矿物质如方解石、大理石、浮石、海泡石和白云石, 或者还有有机和无机粉的合成颗粒, 和如下有机物

的颗粒：例如锯木屑、椰壳、玉米穗轴和烟茎。适合的乳化剂和/或起泡剂是：例如非离子和阴离子乳化剂，如聚氧乙烯脂肪酸酯、聚氧乙烯脂肪醇醚，例如，烷基芳基聚乙二醇醚，烷基磺酸盐，烷基硫酸盐，芳基磺酸盐或者还有蛋白质水解产物；适合的分散剂是：例如，木素亚硫酸盐废液和甲基纤维素。

5 制剂中，可以使用增粘剂，如羧甲基纤维素和天然和合成的粉状、颗粒或乳胶形式的聚合物，如阿拉伯胶、聚乙烯醇和聚乙酸乙烯酯，或者还有天然磷脂，如脑磷脂和卵磷脂和合成磷脂。其它的添加剂可以是矿物油和植物油。

10 可以使用着色剂，如无机颜料，例如氧化铁、氧化钛和普鲁士蓝，和有机染料，如茜素染料、偶氮染料和金属酞菁染料，和痕量营养素如铁、锰、硼、铜、钴、钼和锌的盐。

一般情况下，制剂含有 0.1 - 95 % 重量的活性化合物，优选 0.5 - 90%。

15 本发明活性化合物可以以本身使用，或者以其制剂使用，也可以与已知的杀真菌剂，杀细菌剂，杀螨剂、杀线虫剂或杀昆虫剂混合使用，例如以扩大作用范围或者防止抗药性产生。在很多情况下实现增效作用，即混合物的活性超过了各个组分的活性。

混合物中共同成分的例子是下面的化合物：

20 杀真菌剂：

aldimorph, 氯丙磷酸, 氯丙磷酸钾盐, andoprim, 敌菌灵, 戊环唑, azoxystrobin,

苯霜灵, 邻碘酰苯胺, 苯菌灵, benzamacril, benzamacril-isobutyl, 双丙氨酰磷, 乐杀螨, 联苯, 双苯三唑醇, 灭瘟素, 糠菌唑, 乙嘧

25 酚磺酸酯, 丁赛特,

石硫合剂, capsimycin, 敌菌丹, 克菌丹, 多菌灵, 萎锈灵, carvon, 灭螨猛, 灭瘟唑, chlorfenazole, 地茂散, 氯化苦, 百菌消, 乙菌利, clozylacon, 代森盐, 霜脲氰, 环唑醇, cyprodinil, 酯菌胺,

debacarb, 双氯酚, 苄氯三唑醇, diclofluanid, 哒菌清, 氯硝胺, 30 乙霉威, 噁醚唑, 二甲嘧吩, 烯酸吗啉, 烯唑醇(diniconazole), 烯唑醇(diniconazole-M), 二硝巴豆酸酯, 二苯胺, 吡菌硫, 灭菌磷, 二噻农, 十二环吗啉, 多果定, 联氨噁唑酮,

- 克瘟散, epoxyconazole, 乙环唑, 乙嘧酚, 土菌灵,
famoxadon, 咪菌腈, 氟苯嘧啶醇, fenbuconazole, 甲呋酰苯胺, 种
衣酯, 拌种咯, 苯锈啉, 丁苯吗啉, 三苯基醋酸锡, 三苯基氢氧化锡, 福
美铁, 噻菌胺, 氟啶胺, flumetover, 氟菌核利, fluquinconazole,
5 调噻醇, 氟硅唑, 磺菌胺, 氟酰胺, 粉唑醇, 灭菌丹, 乙磷铝, 乙磷钠,
四氯苯酞, 麦穗宁, 呋霜灵, furametpyr, 二甲呋酰苯胺, 呋菌唑, 呋醚
唑, 拌种胺,
谷种定,
六氯苯, 己唑醇, 噁霉灵,
10 抑霉唑, 酰胺唑, 双胍辛醋酸盐(iminoctadine, iminoctadine
albesilate, iminoctadine triacetate), iodocarb, ipconazole, 异
稻瘟净(IBP), 异菌脲, irumamycin, 稻瘟灵, isovaledione,
春雷霉素, kresoxim-methyl, 铜制剂, 例如: 氢氧化铜, 环烷酸铜,
氯化铜, 硫酸铜, 氧化铜, 8-羟基喹啉铜和波尔多液,
15 代森锰铜, 代森锰, 代森锰锌, meferimzone, 噻菌胺, 灭锈胺, 甲
霜灵, metconazole, 磺菌威, 呋菌胺, 代森联, 氟苯咯菌胺, 噻菌胺, 米
多霉素, 腈菌唑, 甲菌利,
二甲基二硫氨基甲酸镍, nitrothal-isopropyl, 氟苯嘧啶醇,
甲呋酰胺, 噁霜灵, oxamocarb, 喹菌酮, 氧化萎锈灵,
20 oxyfenthiin,
稻瘟酯, 戊菌唑, 戊菌隆, 稻瘟磷, 四氯苯酞, 多马霉素, 病花灵,
聚氨基甲酸酯, 多氧霉素, 烯病异噻唑, 味鲜安, 腐霉利, 丙酰胺,
propanosine-sodium, 环丙唑, 丙森锌, 吡啶磷, 啉斑肟, pyrimethanil,
咯嗪酮, 氯吡醚,
25 quinconazole, 五氯硝基苯(PCNB),
硫和硫制剂,
戊唑醇, 叶枯酞, 四氯硝基苯, 调环烯, 氟噻唑, 噻菌灵, 噻菌腈,
thi fluzamide, 甲基硫菌灵, 福美双, tioxymid, 甲基立枯磷, 甲基氟
磺胺, 三唑酮, 三唑醇, triazbutil, 唑菌嗪, 杨菌胺, 三环唑, 十三
30 吗啉, 氟菌唑, 噻菌灵, triticonazole,
烯效唑,
稻纹散, 乙烯菌核利, 烯霜苄唑,

- zarilamide, 代森锌, 福美锌, 还有
Dagger G,
OK-8705,
OK-8801,
- 5 α -(1,1-二甲基乙基)- β -(2-苯氧基乙基)-1H-1,2,4-三唑-1-乙醇,
 α -(2,4-二氯苯基)- β -氟-b-丙基-1H-1,2,4-三唑-1-乙醇,
 α -(2,4-二氯苯基)- β -甲氧基-a-甲基-1H-1,2,4-三唑-1-乙醇,
 α -(5-甲基-1,3-二噁烷-5-基)- β -[[4-(三氟甲基)-苯基]-亚甲基]-1H-1,2,4-三唑-1-乙醇,
- 10 (5RS,6RS)-6-羟基-2,2,7,7-四甲基-5-(1H-1,2,4-三唑-1-基)-3-辛酮,
(E)-a-(甲氧基亚氨基)-N-甲基-2-苯氧基-苯基乙酰胺,
{2-甲基-1-[[[1-(4-甲基苯基)-乙基]-氨基]-羧基]-丙基}-氨基甲酸异丙酯,
- 15 1-(2,4-二氯苯基)-2-(1H-1,2,4-三唑-1-基)-乙酮 O-(苯基甲基)-肟,
1-(2-甲基-1-萘基)-1H-吡咯-2,5-二酮,
1-(3,5-二氯苯基)-3-(2-丙烯基)-2,5-吡咯烷二酮,
1-[(二碘代甲基)-磺酰基]-4-甲基-苯,
- 20 1-[[2-(2,4-二氯苯基)-1,3-二氧戊环-2-基]-甲基]-1H-咪唑,
1-[[2-(4-氯苯基)-3-苯基环氧乙烷基]-甲基]-1H-1,2,4-三唑,
1-[1-[2-[(2,4-二氯苯基)-甲氧基]-苯基]-乙烯基]-1H-咪唑,
1-甲基-5-壬基-2-(苯基甲基)-3-吡咯烷醇,
2',6'-二溴-2-甲基-4'-三氟甲氧基-4'-三氟-甲基-1,3-噻唑-5-N-
- 25 碳酸苯胺,
2,2-二氯-N-[1-(4-氯苯基)-乙基]-1-乙基-3-甲基-环丙烷甲酰胺,
2,6-二氯-5-(甲硫基)-4-嘧啶基-硫代氰酸酯,
2,6-二氯-N-(4-三氟甲基苄基)-苯甲酰胺,
- 30 2,6-二氯-N-[[4-(三氟甲基)-苯基]-甲基]-苯甲酰胺,
2-(2,3,3-三碘代-2-丙烯基)-2H-四唑,
2-[(1-甲基乙基)磺酰基]-5-(三氟甲基)-1,3,4-噻二唑,

- 2-[[6-脱氧-4-O-(4-O-甲基-β-D-吡喃葡萄糖基)-α-D-吡喃葡萄糖基]-氨基]-4-甲氧基-1H-吡咯并[2,3-d]嘧啶-5-腈,
2-氨基丁烷,
2-溴-2-(溴代甲基)戊烷二腈,
5 2-氯-N-(2,3-二氢-1,1,3-三甲基-1H-茛-4-基)-3-吡啶甲酰胺,
2-氯-N-(2,6-二甲基苯基)-N-(异硫代氰酰甲基)-乙酰胺,
2-苯基苯酚(OPP),
3,4-二氯-1-[4-(二氟甲氧基)-苯基]-1H-吡咯-2,5-二酮,
3,5-二氯-N-[氰基-[(1-甲基-2-丙炔基)-氧基]-甲基]-苯甲酰胺,
10 3-(1,1-二甲基丙基-1-氧代-1H-茛-2-腈),
3-[2-(4-氯苯基)-5-乙氧基-3-异噁唑啉基]-吡啶,
4-氯-2-氟基-N,N-二甲基-5-(4-甲基苯基)-1H-咪唑-1-磺酰胺,
4-甲基-四唑并[1,5-a]喹唑啉-5(4H)-酮,
8-(1,1-二甲基乙基)-N-乙基-N-丙基-1,4-二氧杂螺[4.5]癸烷-2-
15 甲烷胺,
8-羟基喹啉硫酸盐,
9H-咕吨-2-[(苯基氨基)-羰基]-9-羧酸酰肼,
双-(1-甲基乙基)-3-甲基-4-[(3-甲基苯甲酰基)氧基]-2,5-硫代
苯二羧酸酯,
20 顺-1-(4-氯代苯基)-2-(1H-1,2,4-三唑-1-基)-环庚醇,
顺-4-[3-[4-(1,1-二甲基丙基)-苯基-2-甲基丙基]-2,6-二甲基-
吗啉]盐酸盐,
[(4-氯苯基)-偶氮]-氰基乙酸乙酯,
碳酸氢钾,
25 甲烷四硫醇钠盐,
1-(2,3-二氢-2,2-二甲基-1H-茛-1-基)-1H-咪唑-5-羧酸甲酯,
N-(2,6-二甲基苯基)-N-(5-异噁唑基羰基)-DL-丙氨酸甲酯,
N-(氯代乙酰基)-N-(2,6-二甲基苯基)-DL-丙氨酸甲酯,
N-(2,3-二氯-4-羟基苯基)-1-甲基-环己烷甲酰胺,
30 N-(2,6-二甲基苯基)-2-甲氧基-N-(四氢-2-氧代-3-咪唑基)-乙酰
胺,
N-(2,6-二甲基苯基)-2-甲氧基-N-(四氢-2-氧代-3-噻吩基)-乙酰

胺,

N-(2-氯-4-硝基苯基)-4-甲基-3-硝基-苯磺酰胺,

N-(4-环己基苯基)-1,4,5,6-四氢-2-嘧啶胺,

N-(4-己基苯基)-1,4,5,6-四氢-2-嘧啶胺,

5 N-(5-氯-2-甲基苯基)-2-甲氧基-N-(2-氧代-3-噁唑啉基)-乙酰胺,

N-(6-甲氧基)-3-吡啶基)-环丙烷甲酰胺,

N-[2,2,2-三氯-1-[(氯代乙酰基)-氨基]-乙基]-苯甲酰胺,

N-[3-氯代-4,5-双(2-丙炔基氧基)-苯基]-N'-甲氧基-甲烷亚氨酰

10 胺,

N-甲酰基-N-羟基-DL-丙氨酸钠盐,

O,O-二乙基[2-(二丙基氨基)-2-氧代乙基]-乙基硫代氨基磷酸酯,

O-甲基 S-苯基苯基丙基硫代氨基磷酸酯,

S-甲基 1,2,3-苯并噻二唑-7-硫代甲酸酯,

15 螺[2H]-1-苯并吡喃-2,1'(3'H)-异苯并呋喃-3'-酮,

杀细菌剂:

bromopol, 双氯酚, 氯甲基吡啶, 二甲基二硫氨基甲酸镍, 春雷霉素, 异噻唑酮, 呋喃羧酸, oxytetracycline, 烯异丙噻唑, 链霉素, 叶枯酞, 硫酸铜和其它铜制剂。

20 杀昆虫剂/杀螨剂/杀线虫剂:

齐墩螨素, 乙酰甲胺磷, 氟酯菊酯, 棉铃威, 涕灭威, 甲体氯菊酯, 双虫脒, 阿凡曼菌素, AZ60541, azadirachtin, azinphos-A, 保棉磷, 三唑锡,

25 苏云金杆菌, 4-溴-2-(4-氯苯基)-1-(乙氧基甲基)-5-(三氟甲基)-1H-吡咯-3-腈, 噁虫威, 丙硫克百威, 杀虫磺, 氟氯菊酯, 氯菊酯, BPMC, brofenprox, 溴硫磷, 合杀威, 噻嗪酮, 丁酮威, butylpyridaben,

30 硫线磷, 甲萘威, 克百威, 三硫磷, 丁硫克百威, 杀螟丹, chloethocarb, chlorethoxyfos, chlorfenapyr, 毒虫畏, 定虫隆, 氯甲硫磷, N-[(6-氯-3-吡啶基)-甲基]-N'-氟基-N-甲基-乙亚胺酰胺, 毒死蜱, 甲基毒死蜱, 顺式-苄呋菊酯, clopythrin, 四螨嗪, 杀螟腈, 乙氟菊酯, 氟氯菊酯-β, cyhalothrin, 三环锡, 氯菊

- 酯, 灭蝇胺,
- 溴氰菊酯, 内吸磷-M, 内吸磷-S, 甲基内吸磷, 杀螨隆, 二嗪磷, 酚线磷, 敌敌畏, dicliphos, 百治磷, 乙硫磷, 除虫脲, 乐果, 甲基毒虫畏, 敌噁磷, 乙拌磷,
- 5 克瘟散, emamectin, 高氰戊菊酯, 乙硫苯威, 乙硫磷, 醚菊酯, 灭线磷, 乙嘧硫磷,
- 虫胺磷, 啮螨醚, 苯丁锡, 杀螟硫磷, 仲丁威, 苯硫威, 双氧威, 氯氰菊酯, fenpyrad, 啮螨酯, 倍硫磷, 氰戊菊酯, fipronil, 吡氟禾草灵, 氟螨脲, 氟氰戊菊酯, 氟虫脲, flufenprox, 氟胺氰菊酯, 地
- 10 虫硫磷, 安果, 噻唑磷, fubfenprox, 吡线威,
- HCH, 庚烯磷, 氟铃脲, 噻螨酮,
- 吡虫啉, 异稻瘟净, 氯唑磷, 异丙胺磷, 叶蝉散, 噁唑磷, 异阿凡曼菌素,
- 氯氟氰菊酯, lufenuron,
- 15 马拉硫磷, 灭蚜婢, 速灭磷, mesulfenphos, 蜗牛敌, 虫螨畏, 甲胺磷, 杀扑磷, 灭梭威, 灭多威, 速灭威, milbemectin, 久效磷, moxidectin,
- 二溴磷, NC184, nitenpyram,
- 氧乐果, 杀线威, 亚砷吸磷, 异砷磷,
- 20 对硫磷-A, 对硫磷-M, 氯菊酯, 稻丰散, 甲拌磷, 伏杀硫磷, 亚胺硫磷, 磷胺, 辛硫磷, 抗芽威, 甲基嘧啶磷, 嘧啶磷-A, 丙溴磷, 猛杀威, 丙虫磷, 残杀威, 丙硫磷, 发果, pymetrozin, 吡啶硫磷, pyradaphenthion, pyresmethrin, 除虫菊酯, 啮螨酮, pyrimidifen, 蚊蝇醚,
- 25 啮硫磷,
- 蔬果磷, sebufos, silafluofen, 治螟硫磷, 甲丙硫磷,
- tebufenozid, tebufenpyrad, tebupirimiphos, 伏草隆, 七氟菊酯, 双硫磷, 特灭威, 特丁磷, 杀虫畏, thiafenox, 硫双威, 久效磷, 二甲硫吸磷, 虫线磷, thuringiensin, 四溴菊酯, 苯噻螨, 三唑磷,
- 30 triazuron, 敌百虫, 杀虫隆, 混灭威,
- 芽灭多, XMC, 灭杀威, zetamethrin.

也可能是与其它已知的活性化合物例如除草剂, 肥料和生长调节物

质的混合物。

5 活性化合物可以使用其自身或者以其制剂形式使用或者以从中制备的使用形式使用,例如即用型溶液,混悬剂,可湿粉剂,糊剂,可溶粉剂,细粉剂和颗粒剂。以常规方法使用,例如通过浇灌,喷雾,弥雾,散播,撒细粉,发泡,刷涂在其上等。此外还能通过超低体积方法施用活性化合物,或者将活性化合物制剂或活性化合物本身注入土壤。也可以处理植物的种子。

10 当使用本发明活性化合物作为杀真菌剂时,施用比例可以在相当宽的范围内变化,取决于施用类型。处理植物部分时,活性化合物施用比例一般是 0.1 和 10000g/ha 之间,优选在 10-1000g/ha 之间。在处理种子时,活性化合物施用比例一般是每千克种子用 0.001-50g,优选 0.01-10g。处理土壤情况下,活性化合物施用比例一般是 0.1 和 10000g/ha 之间,优选在 1 和 5000g/ha 之间。

15 用来保护工业材料的组合物一般以 1-95%重量比的量,优选 10-75%重量比的量含有活性化合物。

本发明活性化合物的使用浓度取决于要控制的物种和微生物的发生,和取决于要保护的材料的组成。最佳施用比例可以通过试验系列确定。一般情况下,使用浓度在以要保护的材料为基础的 0.001-5%重量比范围内,优选 0.05-1.0%重量比。

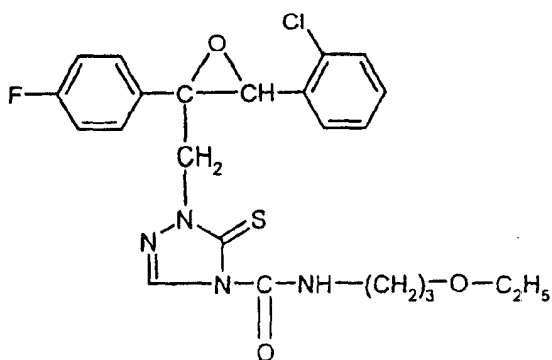
20 如果适当,通过加入其它抗微生物活性化合物,杀真菌剂,杀细菌剂,除草剂,杀昆虫剂或者其它扩大活性范围或者获得特殊效果例如另外的抗昆虫的保护作用的活性化合物,可以提高根据本发明要在材料保护中使用的活性化合物,或组合物,浓缩物或者从中制备的很一般的制剂的活性和活性范围。这些混合物具有比本发明化合物更广范围的活性。

25 具体实施方式

本发明活性化合物的制备和应用通过下面的实施例详细说明。

制备实施例

实施例 1



室温和搅拌下,向 350mg (0.97mmol) 3-(2-氯-苯基)-2-(4-氟-苯基)-2-[(4,5-二氢-5-硫羰-1,2,4-三唑-1-基)-甲基]-环氧乙烷, 0.1ml 三乙胺和 5ml 无水四氢呋喃的混合物中滴加 5ml 无水四氢呋喃中的 110mg (0.97mmol) 异氰酸 3-乙氧基-丙酯的溶液。加完后,反应混合物在 60℃ 下加热 1 小时,然后在减压下浓缩。留下的产物经硅胶进行色谱,使用环己烷/乙酸乙酯=4:1 的混合物。浓缩洗脱液,得到 390mg (理论量的 82%) 上面给出的结构式的物质。

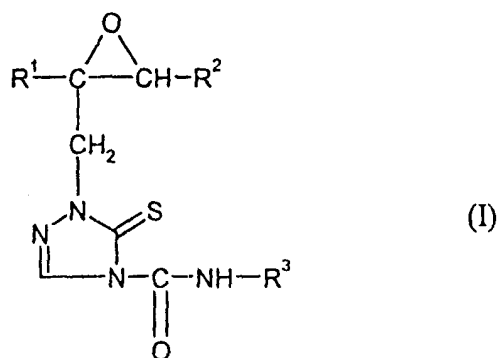
¹H-NMR 谱 (300 MHz, CDCl₃, TMS):

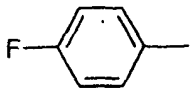
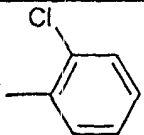
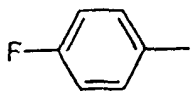
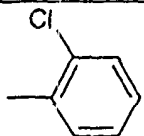
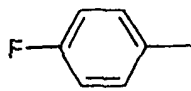
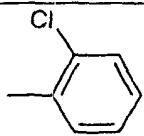
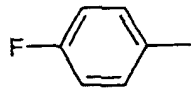
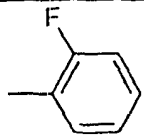
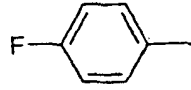
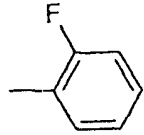
δ = 10.0 (s, 1H); 8.4 (s, 1H); 7.6-7.3 (m, 6H); 7.0 (t, 2H, J=8.7 Hz); 5.1 (d, 1H, J=14.9 Hz); 4.1 (s, 1H); 3.7 (d, 1H, J=14.9 Hz); 3.5-3.4 (m, 6H); 1.9-1.8 (m, 2H); 1.2 (t, 3H, J= 7.0 Hz) ppm.

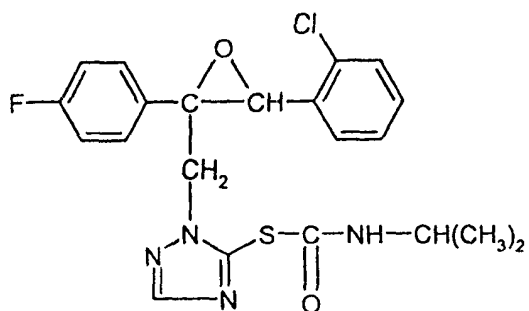
10

通过实施例 1 给出的方法同样制备下面表中列出的化合物

表2



实施例 序号	R ¹	R ²	R ³	熔点 (°C)
2			-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₃	105-107
3			-CH(CH ₃) ₂	104-106
4			-C ₁₂ H ₂₅ -n	53-57
5			-CH(CH ₃) ₂	100-101
6			-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₃	96-98

实施例7

$^1\text{H-NMR}$ 谱 (400 MHz, CDCl_3 , TMS):

5 $\delta =$ 7.8 (s, 1H); 7.3-7.1 (m, 4H); 7.0-6.9 (m, 4H); 6.7 (s, 1H); 5.0 (d, 1H); 4.7 (d, 1H); 4.5 (s, 1H); 3.7 (m, 1H); 1.0 (d, 6H, $J = 6.6$ Hz) ppm.

应用实施例

实施例 A

白粉病(Erysiphe)试验(大麦)/保护性的

溶剂: 25 份重量的 N,N-二甲基乙酰胺

5 乳化剂: 0.6 份重量的烷基芳基聚乙二醇醚

为了制备活性化合物的合适的制剂, 将 1 份重量的活性化合物与所述量的溶剂和乳化剂混合, 用水将乳油稀释到期望的浓度。

为了试验保护活性, 以给定的施用比例, 用活性化合物制剂喷雾幼小植物。

10 喷雾层风干后, 将麦类白粉病(Erysiphe graminis f. sp. hordei)的孢子撒在植物上。

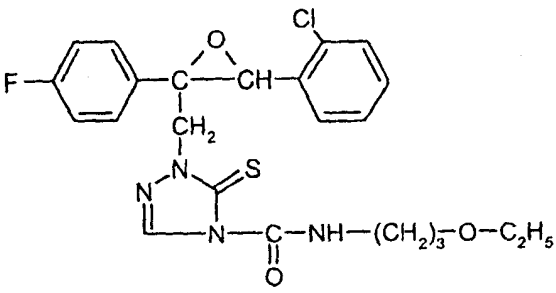
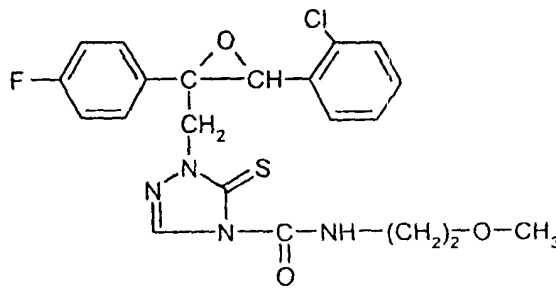
植物放置在温度大约 20℃ 且相对空气湿度是大约 80%的温室中以促进霉色点的生长。

15 接种后 7 天进行评价。0%表示相当于对照物的效力, 而 100%的效力表示没有发现感染。

下面的表中给出了活性化合物, 施用比例和试验结果。

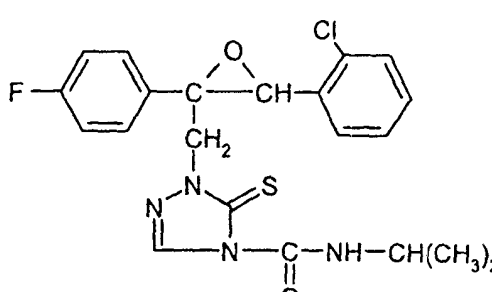
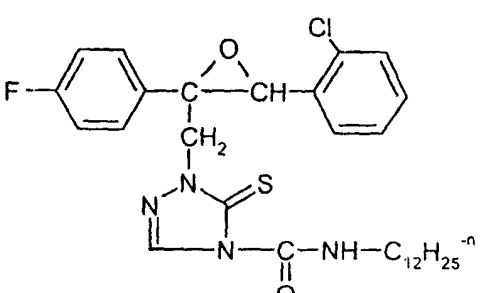
表A

白粉病试验(大麦)/保护性的

活性化合物	活性化合物 施用比例(g/ha)	药效%
<u>本发明化合物</u>  (1)	125	100
 (2)	125	100

表A (续)

白粉病试验(大麦) / 保护性的

活性化合物	活性化合物 施用比例(g/ha)	药效%
 (3)	125	100
 (4)	125	100

实施例 B

白粉病(Erysiphe)试验(大麦)/治愈性的

溶剂: 25 份重量的 N,N-二甲基乙酰胺

乳化剂: 0.6 份重量的烷基芳基聚乙二醇醚

- 5 为了制备活性化合物的合适的制剂, 将 1 份重量的活性化合物与所述量的溶剂和乳化剂混合, 用水将乳油稀释到期望的浓度。

为了试验治病性活性, 用麦类白粉病(Erysiphe graminis f. sp. hordei)的孢子对幼小植物播散细粉。接种后 48 小时, 以所述施用比例, 用活性化合物制剂对植物喷雾。

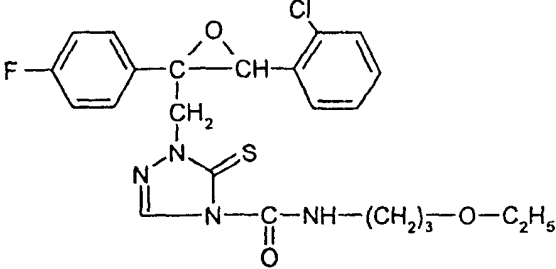
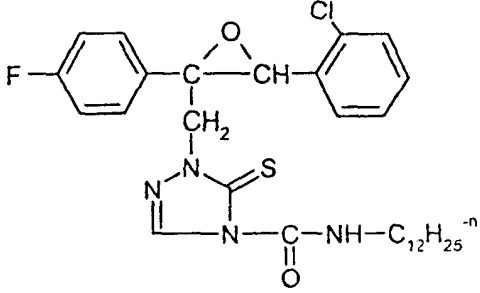
- 10 植物放置在温度大约 20℃且相对空气湿度是大约 80%的温室中以促进霉色点的生长。

接种后 7 天进行评价。0%表示相当于对照物的效力, 而 100%的效力表示没有发现感染。

下面的表中给出了活性化合物, 施用比例和试验结果。

表B

白粉病试验(大麦)/治病性的

活性化合物	活性化合物 施用比例(g/ha)	药效%
<u>本发明化合物</u>  (1)	250	100
 (4)	250	100

实施例 C

白粉病(Erysiphe) 试验(小麦)/保护性的

溶剂: 25 份重量的 N,N-二甲基乙酰胺

乳化剂: 0.6 份重量的烷基芳基聚乙二醇醚

- 5 为了制备活性化合物的合适的制剂, 将 1 份重量的活性化合物与所述量的溶剂和乳化剂混合, 用水将乳油稀释到期望的浓度。

为了试验保护活性, 以给定的施用比例, 用活性化合物制剂喷雾幼小植物。

- 10 喷雾层风干后, 将麦类白粉病(Erysiphe graminis f.sp.tritici) 的孢子撒在植物上。

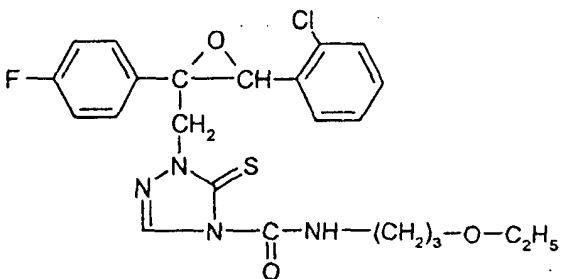
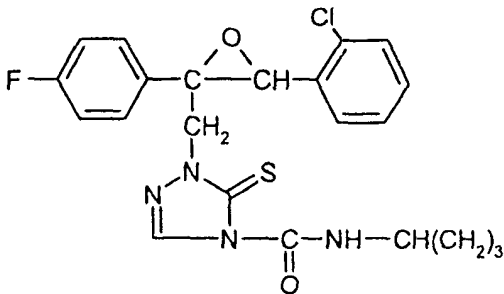
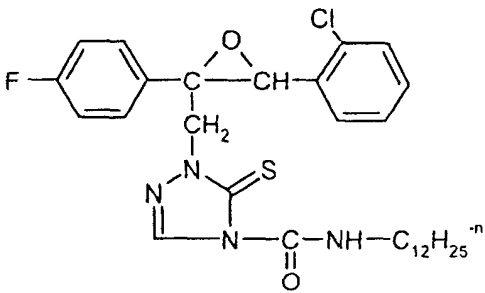
植物放置在温度大约 20℃且相对空气湿度是大约 80%的温室中以促进霉色点的生长。

接种后 7 天进行评价。0%表示相当于对照物的效力, 而 100%的效力表示没有发现感染。

- 15 下面的表中给出了活性化合物, 施用比例和试验结果。

表C

白粉病试验(小麦)/保护性的

活性化合物	活性化合物 施用比例(g/ha)	药效%
<u>本发明化合物</u>  (1)	250	100
 (3)	250	100
 (4)	250	100

实施例 D

颖枯小球腔菌病 (*Leptopharia nodorum*) 试验 (小麦) / 保护性的

溶剂: 25 份重量的 N,N-二甲基乙酰胺

乳化剂: 0.6 份重量的烷基芳基聚乙二醇醚

- 5 为了制备活性化合物的合适的制剂, 将 1 份重量的活性化合物与所述量的溶剂和乳化剂混合, 用水将乳油稀释到期望的浓度。

- 10 为了试验保护活性, 以给定的施用比例, 用活性化合物制剂喷雾幼小植物。喷雾层风干后, 将颖枯小球腔菌 (*Leptopharia nodorum*) 的孢子悬浮液撒在植物上。植物放置在温度 20℃ 且相对空气湿度是 100% 的培养室中 48 小时。

植物放置在温度大约 15℃ 且相对空气湿度是 80% 的温室中。

接种后 10 天进行评价。0% 表示相当于对照物的效力, 而 100% 的效力表示没有发现感染。

下面的表中给出了活性化合物, 施用比例和试验结果。

表D

颖枯小球腔菌试验（小麦）/保护性的

活性化合物	活性化合物 施用比例(g/ha)	药效%
<chem>Clc1ccc(cc1)C2OC(c3ccc(F)cc3)C2C4=NC(=S)N(C4)C(=O)NCCCO</chem> (1)	250	100

5

实施例 E

锈病(Puccinia)试验(小麦)/治病性的

溶剂: 25 份重量的 N,N-二甲基乙酰胺

乳化剂: 0.6 份重量的烷基芳基聚乙二醇醚

- 5 为了制备活性化合物的合适的制剂, 将 1 份重量的活性化合物与所述量的溶剂和乳化剂混合, 用水将乳油稀释到期望的浓度。

- 10 为了试验治病性活性, 用小麦叶锈病(Puccinia recondita)的分生孢子悬浮液对幼小植物喷雾。植物放置在温度 20℃ 且相对空气湿度是 100%的培养室中 48 小时。然后, 以所述施用比例, 用活性化合物制剂对植物喷雾。

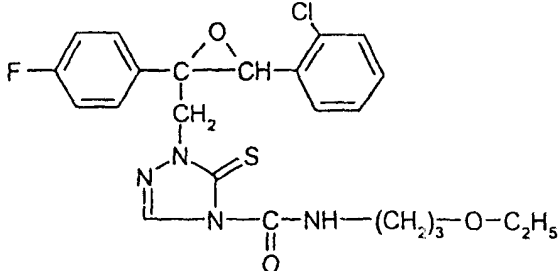
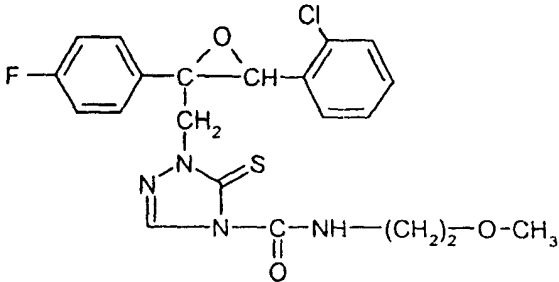
植物放置在温度大约 20℃ 且相对空气湿度是大约 80%的温室中以促进锈斑色点的生长。

接种后 10 天进行评价。0%表示相当于对照物的效力, 而 100%的效力表示没有发现感染。

- 15 下面的表中给出了活性化合物, 施用比例和试验结果。

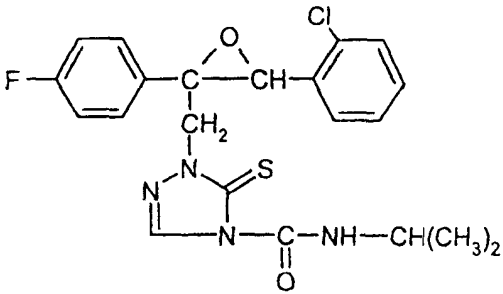
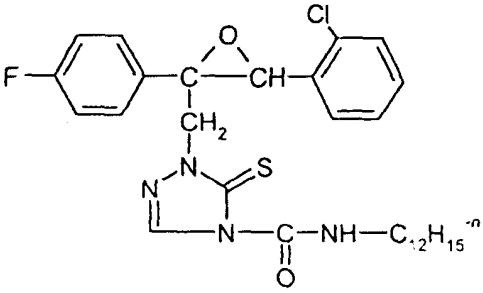
表E

锈病试验(小麦)/治病性的

活性化合物	活性化合物 施用比例(g/ha)	药效%
<u>本发明化合物</u>  (1)	125	100
 (2)	125	100

表E(续)

锈病试验(小麦)/治病性的

活性化合物	活性化合物 施用比例(g/ha)	药效%
<u>本发明化合物</u>  (3)	125	100
 (4)	125	100

实施例 F

锈病 (*Puccinia*) 试验 (小麦)/保护性的

溶剂: 25 份重量的 N,N-二甲基乙酰胺

乳化剂: 0.6 份重量的烷基芳基聚乙二醇醚

- 5 为了制备活性化合物的合适的制剂, 将 1 份重量的活性化合物与所述的溶剂和乳化剂混合, 用水将乳油稀释到期望的浓度。

为了试验保护活性, 以给定的施用比例, 用活性化合物制剂喷雾幼小植物。喷雾层风干后, 将小麦叶锈病 (*Puccinia recondita*) 的分生孢子悬浮液喷雾在植物上。植物放置在温度 20℃ 且相对空气湿度是 100% 的培养室中 48 小时。

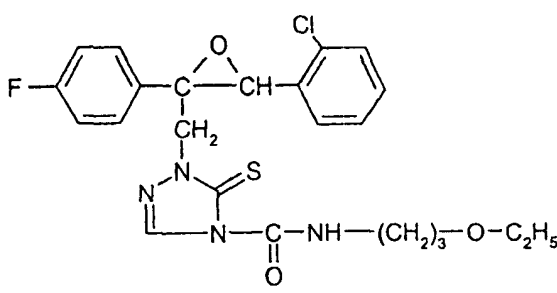
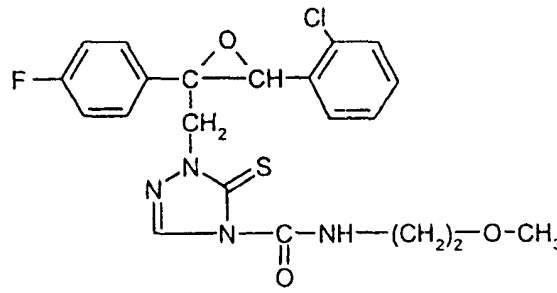
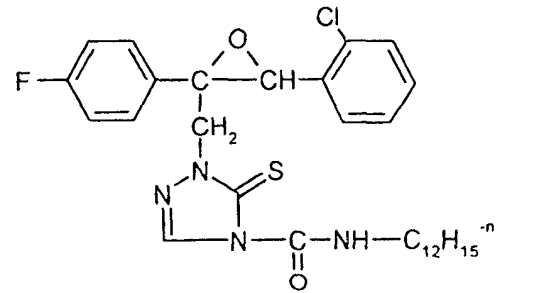
植物放置在温度大约 20℃ 且相对空气湿度是大约 80% 的温室中以促进锈斑色点的生长。

接种后 10 天进行评价。0% 表示相当于对照物的效力, 而 100% 的效力表示没有发现感染。

- 15 下面的表中给出了活性化合物, 施用比例和试验结果。

表F

锈病试验(小麦)/保护性的

活性化合物	活性化合物 施用比例(g/ha)	药效%
<u>本发明化合物</u>  (1)	125	100
 (2)	125	100
 (4)	125	100

实施例 G

白粉病(*Podosphaera*) 试验(苹果)/保护性的

溶剂: 47 份重量的丙酮

乳化剂: 3 份重量的烷基芳基聚乙二醇醚

- 5 为了制备活性化合物的合适的制剂, 将 1 份重量的活性化合物与所述量的溶剂和乳化剂混合, 用水将乳油稀释到期望的浓度。

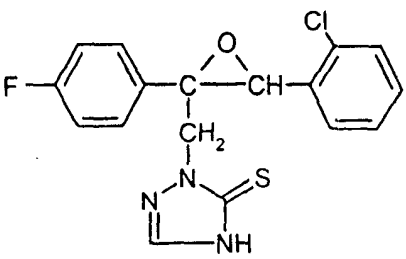
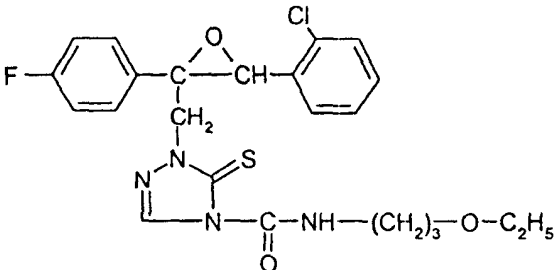
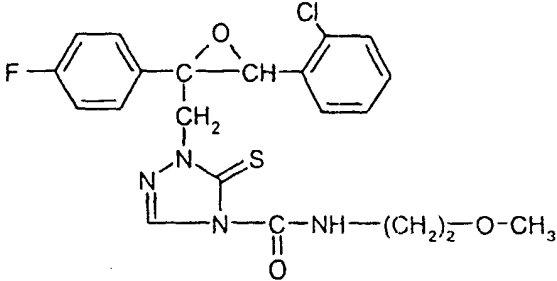
- 10 为了试验保护活性, 以给定的施用比例, 用活性化合物制剂喷雾幼小植物。喷雾层风干后, 用苹果白粉病(*Podosphaera leucotricha*)的致病微生物的孢子水悬浮液接种植物。然后植物放置在温度大约 23℃且相对空气湿度是大约 70%的温室中。

接种后 10 天进行评价。0%表示相当于对照物的效力, 而 100%的效力表示没有发现感染。

下面的表中给出了活性化合物, 施用比例和试验结果。

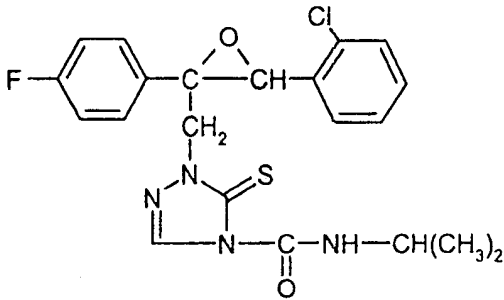
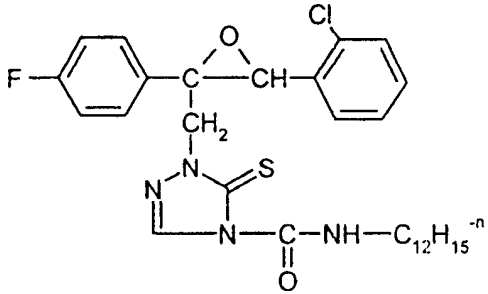
表G

白粉病试验(苹果)/保护性的

活性化合物	活性化合物 施用比例(g/ha)	药效%
<u>WO-A-96-38440 中已知的化合物</u>  (A)	10 1	92 57
<u>本发明的化合物:</u>  (1)	10 1	100 65
 (2)	10 1	100 88

表G (续)

白粉病试验(苹果)/保护性的

活性化合物	活性化合物 施用比例(g/ha)	药效%
(3) 	10 1	100 80
(4) 	10	100

实施例 H

对担子菌纲 (Basidiomycetes) 的巨大菌落的抑制试验

溶剂：二甲亚砜

为了制备活性化合物的合适的制剂, 将 0.2 份重量的活性化合物与
5 99.8 份重量的上述溶剂混合。

通过使用麦芽汁胨制备的琼脂在液体态与具体期望的施用比例的活性化合物制剂混合。固化后, 得到的营养培养基在 26℃ 下与从杂色革盖菌 (*Coriolus versicolor*) 的菌落穿孔得到的菌丝体碎片孵育。

在 26℃ 放存 3 或 7 天后通过测定菌丝体的生长和对与未处理对照
10 物相比较得到的抑制百分率评分来进行评价。

0% 表示相当于未处理对照物的生长的抑制作用, 而 100% 的生长的抑制作用表示没有发现菌丝体的生长。

下面的表中给出了活性化合物, 活性化合物浓度和试验结果。

表H

对担子菌纲的巨大菌落的抑制试验

真菌物种	在6ppm下面实施例中的活性化合物下对巨大菌落 的放射状生长的抑制百分率		
	(1)	(3)	(5)
杂色革盖菌	100	100	100