

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

A01N 57/20

A01N 57/22 C07F 9/32

C07F 9/40



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 97195819.X

[45] 授权公告日 2003 年 11 月 12 日

[11] 授权公告号 CN 1127295C

[22] 申请日 1997. 6. 26 [21] 申请号 97195819.X

[30] 优先权

[32] 1996. 6. 28 [33] GB [31] 9613637.9

[86] 国际申请 PCT/GB97/01738 1997. 6. 26

[87] 国际公布 WO98/00021 英 1998. 1. 8

[85] 进入国家阶段日期 1998. 12. 24

[71] 专利权人 英国阿格里沃有限公司

地址 英国英格兰剑桥

[72] 发明人 H. -J. 克莱纳 M. 马赫

H. 哈格梅斯特 D. 雷格纳特

H. 布施豪斯 H. -P. 詹德

D. 斯托克 G. G. 布里格斯

[56] 参考文献

WO95 - 13702 1995. 05. 26 A01N43/653

审查员 杨 明

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

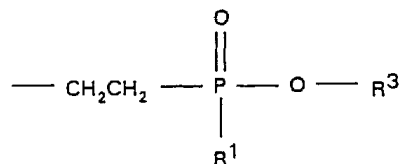
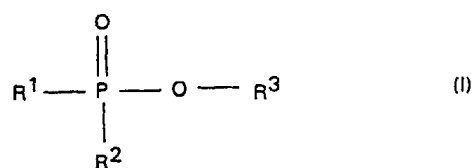
代理人 杨九昌

权利要求书 2 页 说明书 11 页

[54] 发明名称 杀真菌组合物

[57] 摘要

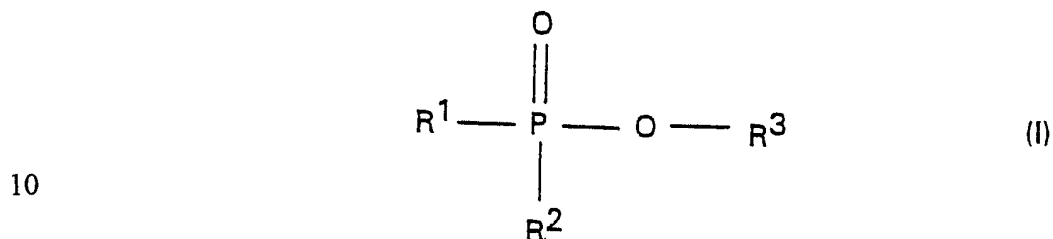
改进的杀真菌组合物, 它包含下列物质的混合物: (a) 用于抗植物致病真菌的杀菌剂和 (b) 至少一种式 I 的磷酸酯或次磷酸酯, 其中 R¹ 为 C₆ - C₂₀ - 烷基、C₆ - C₂₀ - 烷氧基或任选取代的苯基, R² 为苄基、C₆ - C₂₀ - 烷基, 任选被 NH 或 O 间隔, 二 C₆ - C₂₀ - 烷氨基或基团和 R³ 为 C₆ - C₂₀ - 烷基。部分式 I 的化合物是新的化合物。



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

1. 杀真菌(fungicidal)组合物, 该组合物包含下列组分的混合物

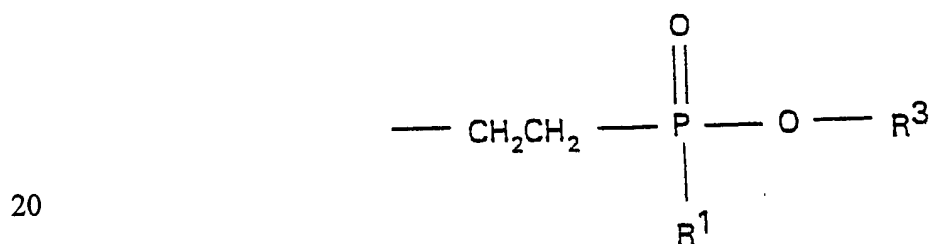
- 5 (a) 一种杀真菌剂, 该杀真菌剂是氟唑唑, 和
(b)至少一种式 I 的磷酸酯或次磷酸酯



其中

R^1 为 C_6 - C_{20} -烷氧基或苯基,

15 R^2 为 C_6 - C_{20} -烷基, 任选地被 NH 或 O 间隔, 二 C_6 - C_{20} -烷氨基或基团:



和

R^3 为 C_6 - C_{20} -烷基,

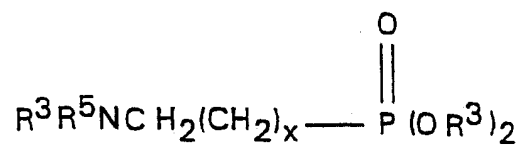
其中组分(a)与组分(b)之间的重量比是 10/1 至 1/10。

25 2. 权利要求 1 的杀真菌组合物, 其中组分(a)与组分(b)之间的重量比是 3/1 至 1/5。

3. 权利要求 1 所示的式 I 磷酸酯, 其中 R^1 为 C_6 - C_{20} -烷氧基, R^2 为基团



4. 具有下式的烷基-或二烷基氨基烷基膦酸二烷基酯



5

其中 R^3 与权利要求 1 中定义相同, R^5 为 R^3 或氢, x 为 0 或 1。

杀真菌组合物

5 本发明的领域

本发明涉及新的杀真菌(fungicidal)组合物。

先有技术

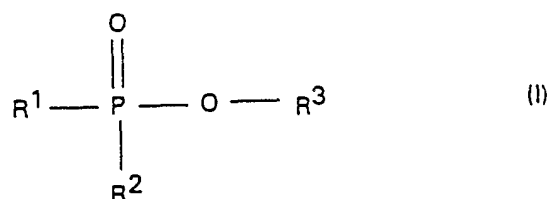
US 专利 2927014 号公开具有除草活性的膦酸酯(phosphonate)和次
 10 膦酸酯(phosphinate)。在 WO 9418837 和 WO 9304585 中公开某些膦酸
 酯可以增强特定的除草剂的活性。我们现已发现此类化合物在与某些
 抗植物致病真菌的杀菌剂一起使用时也具有优势。

描述

本发明提供杀真菌组合物，它含有下列物质的混合物

(a) 氟啶唑或 azoxystrobin，和

15 (b)至少一种式 I 的膦酸酯或次膦酸酯



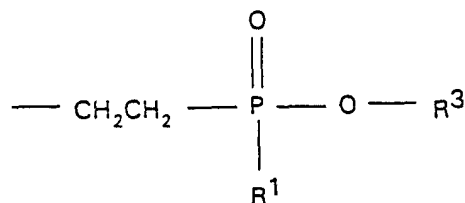
20

其中

R^1 为 C_6 - C_{20} -烷基、 C_6 - C_{20} -烷氧基或任选取代的苯基，

R^2 为苄基、 C_6 - C_{20} -烷基，任选被 NH 或 O 间隔，二- C_6 - C_{20} -烷氨
 基或基团

25



和

R^3 为 C_6-C_{20} -烷基。

其中 R^1 为 C_6-C_{20} -烷氧基和 R^2 为 C_6-C_{20} -烷基的式 I 膦酸酯是已知的。它们是例如根据 DE 1963014 的公开内容制备的。

5 其中 R^1 为 C_6-C_{20} -烷基和 R^2 为苯基的式 I 次膦酸酯可以通过催化诱导烯烃加成到苯基-烷基亚膦酸酯(phosphonite)(优选根据 DE 专利 19604195 制备)上制备。

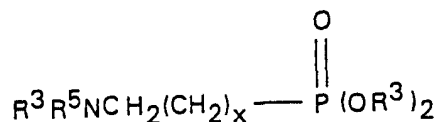
其中 R^1 为 C_6-C_{20} -烷氧基, R^2 为基团



的式 I 乙烷-1,2-二膦酸四烷基酯可以在碱性催化剂例如甲醇钠或氢化钠的存在下, 通过将适当的膦酸酯加到乙烯基膦酸二烷基酯上制备。

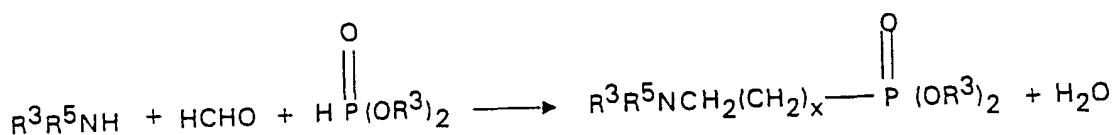
具有下式的烷基-或二烷基氨基烷基膦酸二烷基酯

15



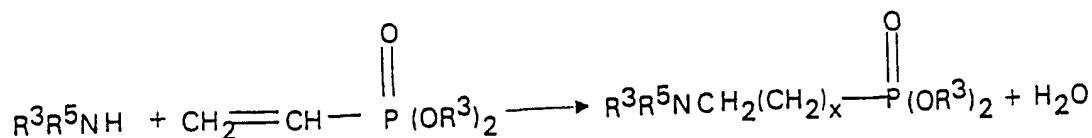
20

其中 R^3 与上述定义相同, R^5 为 R^3 或氢, x 为 0 或 1, 可以通过两种不同的方法制备。其中 x 为 0 的化合物可以根据下列反应式制备:



其中 x 为 1 的化合物可以根据下列反应式制备:

25



(R^5 优选为氢)

所述胺的加成反应可以根据 A. N. Pudovik 等[Doklady Akad. S. S. S. R. 80365 (1951); A 50,4143 (1956)]所述方法, 在碱性催化剂例如甲醇钠或氢化钠存在下进行。

5 Azoxystrobin 为杀菌剂(E)-2-{2-[6-(2-氟基苯氧基)嘧啶-4-基氧基]苯基}-3-甲氧基丙烯酸甲酯的通用名, 氟啶唑为杀菌剂 3-(2,4-二氯苯基)-6-氟代-2-(1H-1,2,4-三唑-1-基)-4(3H)-喹啉酮(quinazolinone))的通用名。

我们发现式 I 的膦酸酯(其本身有一点或无活性)可以显著增加氟啶唑和 azoxystrobin 的杀真菌活性。

10 组分 a)与 b)的重量比例一般为 10:1-1:10, 优选 3:1-1:5。

可以将式 I 化合物加至组分 a)的常规制剂中。也需要加入少量的溶剂和/或表面活性剂, 特别是非离子表面活性剂和其它的添加剂例如脂肪酸以提高式 I 化合物的乳化性。

15 下列实施例说明本发明。实施例 1 - 6 描述认为新的膦酸酯和次膦酸酯化合物的制备, 它们也可以与 azoxystrobin 或氟啶唑混合使用。

实施例 1

20 向加热至 100 °C、配有回流冷凝器(-15 °C)的反应器中同时加入甲醛水溶液(12.17g, 37%的溶液)以及二(2-乙基己基)胺(36.22g)和二(2-乙基己基)膦酸酯(45.96g)的混合物。在搅拌下将该混合物加热 1 小时, 然后冷却至 20 °C。减压蒸馏去除水得到二(2-乙基己基){[二(2-乙基己基)氨基]甲基}膦酸酯, 为无色液体($n_D^{20} = 1.4563$)。

实施例 2

25 于 130 °C, 将乙烯基膦酸 2-乙基己酯、2-乙基己胺(66.50g)和氢化钠(0.10g)的混合物搅拌 6 小时。又加入一定量的氢化钠(0.10g)并搅拌 9 小时后, 得到二(2-乙基己基){[(2-乙基己基)氨基]甲基}膦酸酯, 为无色液体($n_D^{20} = 1.4537$)。

实施例 3

于 20 ℃、搅拌下，向乙烯基膦酸 2-乙基己酯(49.9g)、二(2-乙基己基)膦酸酯(45.9g)和 THF (80ml)的混合物中加入甲醇钠的甲醇溶液至该混合物的 pH 为 8-9。将该混合物搅拌 12 小时，加入水(100ml)和乙酸乙酯(200ml)。分离有机相，经硫酸钠干燥，过滤并减压去除溶剂，得到四(2-乙基己基)乙烷-1,2-二膦酸酯，为无色液体， $n_D^{20} = 1.4488$ 。

实施例 4

于 140 ℃，将乙烯基膦酸 2-乙基己酯(49.90g)、十八胺(40.43g)和氯化钠 0.10g 的混合物搅拌 6 小时。加入水(100ml)和乙酸乙酯(200ml)。分离有机相，经硫酸钠干燥，过滤并减压去除溶剂，得到二(2-乙基己基)[2-(十八烷基氨基)乙基]膦酸酯，为无色液体， $n_D^{40} = 1.4541$ 。

实施例 5

于 160 ℃、搅拌下，将十四碳-1-烯(30.05g)和过氧化苯甲酰(0.3g)滴加至苯基膦酸 2-乙基己酯(38.95g)中。将产生的混合物搅拌 6 小时，得到十四烷基次膦酸 2-乙基己基苯酯，为无色液体， $n_D^{20} = 1.4813$ 。

实施例 6

用与实施例 5 相似的方法，用十八碳-1-烯作原料得到十八烷基次膦酸 2-乙基己基苯酯，为无色液体， $n_D^{20} = 1.4729$ 。

实施例 7

用禾白粉菌(*Erysiphe graminis*)接种小麦植物。接种一天后，给它们喷洒氟啶唑(用水将其稀释至所需浓度)，悬浮液的浓缩液含有 50% (重量)的活性成分，以 50g 氟啶唑/公顷的比例单独或与各种以 0.1% (v/v)浓度加入的无活性的膦酸酯或次膦酸酯混合并含有适当的乳化剂喷洒。

喷洒一周后，评价对小麦疾病的控制。

结果如下：

加入的膦酸酯/次膦酸酯	控制%
辛基膦酸二己酯	97.2

辛基膦酸二辛酯	100
二(2-乙基己基)己基膦酸酯	100
二(2-乙基己基)辛基膦酸酯	100
二(2-乙基己基)癸基膦酸酯	100
二(2-乙基己基)十二烷基膦酸酯	100
二(2-乙基己基)十四烷基膦酸酯	100
2-乙基己基苯基十四烷基次膦酸酯(实施例 5)	100
四(2-乙基己基)乙烷-1,2-二膦酸酯(实施例 3)	100
2-乙基己基苯基十八烷基次膦酸酯(实施例 6)	100
二(2-乙基己基){[二(2-乙基己基)氨基]甲基}膦酸酯(实施例 1)	85.2
二(2-乙基己基)[2-(十八烷基氨基)乙基]-膦酸酯(实施例 4)	93.5
无	0

实施例 8

以相似的方法, 用部分膦酸酯并用 azoxystrobin 代替氟啶唑重复实施例 7。其结果如下:

活性成分	喷洒比例(g/公顷)	膦酸酯	比例 (%v/v)	控制(%)
azoxystrobin	62.5	-	-	29
azoxystrobin	125	-	-	30
azoxystrobin	250	-	-	94
azoxystrobin	62.5	二(2-乙基己基)辛基膦酸酯	0.2	98
azoxystrobin	125	二(2-乙基己基)辛基膦酸酯	0.2	100
azoxystrobin	250	二(2-乙基己基)辛基膦酸酯	0.2	100
azoxystrobin	62.5	实施例 4 的化合物	0.2	100

azoxystrobin	125	实施例 4 的化合物	0.2	100
azoxystrobin	250	实施例 4 的化合物	0.2	100

实施例 9

重复实施例 7，试验 azoxystrobin 的抗隐匿柄锈菌(*Puccinia recondita*)能力。

结果如下：

活性成分	喷洒比例(g/公顷)	磷酸酯	比例 (%v/v)	控制(%)
azoxystrobin	1	-	-	8
azoxystrobin	5	-	-	9
azoxystrobin	20	-	-	23
azoxystrobin	1	二(2-乙基己基)辛基磷酸酯	0.2	29
azoxystrobin	5	二(2-乙基己基)辛基磷酸酯	0.2	85
azoxystrobin	20	二(2-乙基己基)辛基磷酸酯	0.2	91
azoxystrobin	1	实施例 4 的化合物	0.2	79
azoxystrobin	5	实施例 4 的化合物	0.2	90
azoxystrobin	20	实施例 4 的化合物	0.2	93

实施例 10

下列为加入氟喹唑和本发明优选的磷酸酯的一般制剂。

a) 用下列组分制备 SC 制剂

组分	g/L
氟啶唑	100
二(2-乙基己基)辛基膦酸酯	320
乳化剂	190
缓冲剂	10
填充剂(structuring agent)	30
加植物油至体积	327

b) 按下列组成制备悬浮乳化剂(suspoemulsion)

组分	g/L
氟啶唑	54
咪鲜胺	174
分散剂	25
乳化剂	180
缓冲剂	10
结晶生长抑制剂	38
二(2-乙基己基)辛基膦酸酯	174
芳香烃溶剂	192
丙二醇	40
消泡剂	2
杀虫剂	2
填充剂	7.5
加水至体积	176

实施例 6

用与实施例 5 相似的方法, 用十八碳-1-烯作原料得到十八烷基次磷酸 2-乙基己基苯酯, 为无色液体, $n_D^{20} = 1.4729$ 。

实施例 7

- 5 用禾白粉菌(*Erysiphe graminis*)接种小麦植物。接种一天后, 给它们喷洒氟啶唑(用水将其稀释至所需浓度), 悬浮液的浓缩液含有 50 % (重量)的活性成分, 以 50g 氟啶唑/公顷的比例单独或与各种以 0.1% (v/v)浓度加入的无活性的磷酸酯或次磷酸酯混合并含有适当的乳化剂喷洒。

- 10 喷洒一周后, 评价小麦疾病的控制。

结果如下。

加入的磷酸酯/次磷酸酯	控制%
辛基磷酸二己酯	97.2
辛基磷酸二辛酯	100
二(2-乙基己基)己基磷酸酯	100
二(2-乙基己基)辛基磷酸酯	100
二(2-乙基己基)癸基磷酸酯	100
二(2-乙基己基)十二烷基磷酸酯	100
二(2-乙基己基)十四烷基磷酸酯	100
2-乙基己基苯基十四烷基次磷酸酯(实施例 5)	100
四(2-乙基己基)乙烷-1,2-二磷酸酯(实施例 3)	100
2-乙基己基苯基十八烷基次磷酸酯(实施例 6)	100
二(2-乙基己基){[二(2-乙基己基)氨基]甲基}磷酸酯(实施例 1)	85.2
二(2-乙基己基)[2-(十八烷基氨基)乙基]-磷酸酯(实施例 4)	93.5
无	0

实施例 8

以相似的方法, 用部分磷酸酯并用其它的杀菌剂代替氟啶唑重复

实施例 7。

其结果如下:

活性成分	喷洒比例(g/ 公顷)	磷酸酯	比例 (%v/v)	控制(%)
多菌灵	100	-	-	0
多菌灵	200	-	-	0
多菌灵	400	-	-	0
多菌灵	100	二(2-乙基己基) 辛基膦酸酯	0.2	32
多菌灵	200	二(2-乙基己基) 辛基膦酸酯	0.2	46
多菌灵	400	二(2-乙基己基) 辛基膦酸酯	0.2	62
azoxystrobin	62.5	-	-	29
azoxystrobin	125	-	-	30
azoxystrobin	250	-	-	94
azoxystrobin	62.5	二(2-乙基己基) 辛基膦酸酯	0.2	98
azoxystrobin	125	二(2-乙基己基) 辛基膦酸酯	0.2	100
azoxystrobin	250	二(2-乙基己基) 辛基膦酸酯	0.2	100
azoxystrobin	62.5	实施例 4 的化合 物	0.2	100
azoxystrobin	125	实施例 4 的化合 物	0.2	100
azoxystrobin	250	实施例 4 的化合 物	0.2	100
苯锈啉	40	-	-	30
苯锈啉	80	-	-	63

苯锈啶	40	二(2-乙基己基) 辛基膦酸酯	0.1	70
苯锈啶	80	二(2-乙基己基) 辛基膦酸酯	0.1	86

实施例 8

重复实施例 7，以试验 azoxystrobin 的抗隐匿柄锈菌(*Puccinia recondita*)能力。

结果如下：

活性成分	喷洒比例(g/ 公顷)	膦酸酯	比例 (%v/v)	控制(%)
azoxystrobin	1	-	-	8
azoxystrobin	5	-	-	9
azoxystrobin	20	-	-	23
azoxystrobin	1	二(2-乙基己基) 辛基膦酸酯	0.2	29
azoxystrobin	5	二(2-乙基己基) 辛基膦酸酯	0.2	85
azoxystrobin	20	二(2-乙基己基) 辛基膦酸酯	0.2	91
azoxystrobin	1	实施例 4 的化合 物	0.2	79
azoxystrobin	5	实施例 4 的化合 物	0.2	90
azoxystrobin	20	实施例 4 的化合 物	0.2	93

5

实施例 9

下列为加入氟喹唑和本发明优选的膦酸酯的一般制剂。

a) 用下列组分制备 SC 制剂

组分	g/L
氟喹唑	100

二(2-乙基己基)辛基膦酸酯	320
乳化剂	190
缓冲剂	10
填充剂(structuring agent)	30
加植物油至体积	327

b) 按下列组成制备悬浮乳化剂(suspoemulsion):

组分	g/L
氟啶唑	54
咪鲜胺	174
分散剂	25
乳化剂	180
缓冲剂	10
结晶生长抑制剂	38
二(2-乙基己基)辛基膦酸酯	174
芳香烃溶剂	192
丙二醇	40
消泡剂	2
杀虫剂	2
填充剂	7.5
加水至体积	176