

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C07D277/28
A01N 43/78

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00128233.6

[43]公开日 2001 年 7 月 11 日

[11]公开号 CN 1302803A

[22]申请日 2000.12.13 [21]申请号 00128233.6

[30]优先权

[32]1999.12.16 [33]US [31]60/171,235

[71]申请人 罗姆和哈斯公司

地址 美国宾夕法尼亚州

[72]发明人 恩瑞克·刘易斯·麦克罗蒂

路易斯·默雷·布雷曼

[74]专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责任公司

代理人 王维玉 王达佐

权利要求书 3 页 说明书 13 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 5-酰苯胺基-卤代烷基噻唑盐

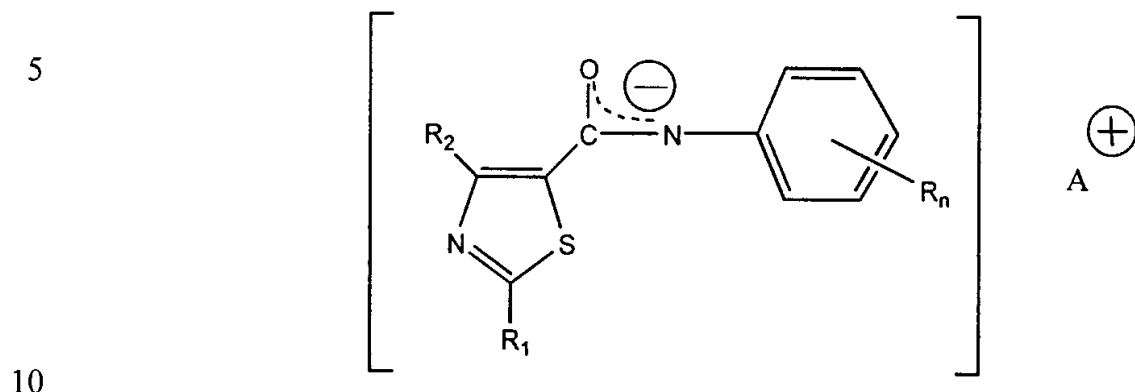
[57]摘要

本发明涉及用作杀菌剂、杀微生物剂、海洋防污剂和杀白蚁剂的 5-酰苯胺基-卤代烷基噻唑类的盐,含有这些化合物的组合物和它们的应用方法。

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

权 利 要 求 书

1. 下式化合物



其中:

A 是碱性阳离子;

R₁ 和 R₂ 各自独立地是(C₁-C₅)烷基或 (C₁-C₂) 卤代烷基, 条件是 R₁ 和 R₂ 中至少有一个是卤代(C₁-C₂)烷基;

15 各个 R 独立地是卤素、卤代(C₁-C₅)烷基、卤代(C₁-C₅)烷氧基、硝基、氰基、五卤硫基、卤代甲硫基、卤代乙硫基、(C₁-C₂)烷基亚磺酰基、卤代(C₁-C₂)烷基亚磺酰基、(C₁-C₂)烷基磺酰基或卤代(C₁-C₂)烷基磺酰基; 和

n 为 1-5。

20

2. 权利要求 1 的化合物, 其中: R₁ 是(C₁-C₂)烷基; R₂ 是卤代甲基; 每个 R 独立地是卤素、卤代(C₁-C₅)烷基、卤代(C₁-C₅)烷氧基; 和 n 为 2、3 和 4。

25

3. 权利要求 1 的化合物, 其中: R₁ 是甲基; R₂ 是三氟甲基; 每个 R 独立地是溴或三氟甲氧基; 和 n 为 3。

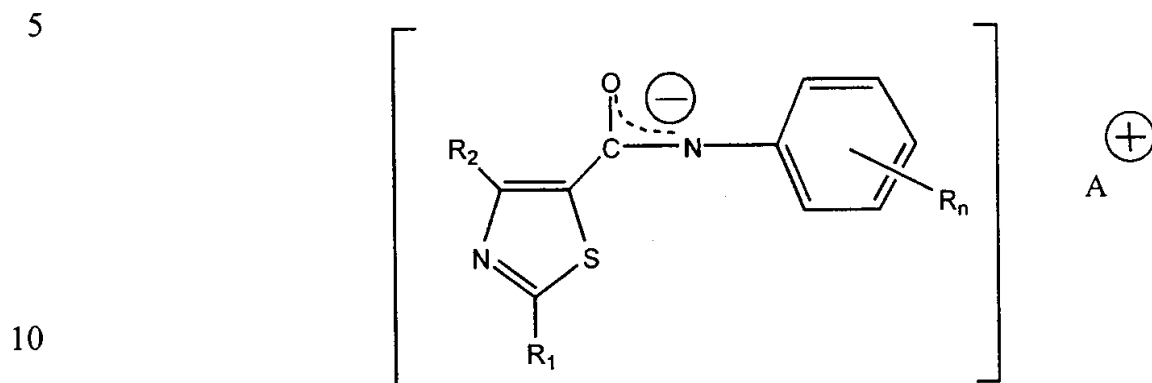
4. 权利要求 1 的化合物, 其中: R₁ 是甲基; R₂ 是三氟甲基; n 为 3; 和 R 基团是 2,5-二溴-4-三氟甲氧基。

30

5. 权利要求 1 的化合物，其中 A 是钠或钾。

6. 杀菌剂组合物，该组合物含有：

a) 下式化合物



其中：

A 是碱性阳离子；

15 R_1 和 R_2 各自独立地是 (C_1-C_5) 烷基或 (C_1-C_2) 卤代烷基，条件是 R_1 和 R_2 中至少有一个是卤代 (C_1-C_2) 烷基；

各个 R 独立地是卤素、卤代 (C_1-C_5) 烷基、卤代 (C_1-C_5) 烷氧基、硝基、氰基、五卤硫基、卤代甲硫基、卤代乙硫基、 (C_1-C_2) 烷基亚磺酰基、卤代 (C_1-C_2) 烷基亚磺酰基、 (C_1-C_2) 烷基磺酰基或卤代 (C_1-C_2) 烷基磺酰基；和

20 n 为 1-5；以及

b) 一种或多种可接受的载体。

7. 防治真菌疾病的方法，该方法包括将杀菌有效量的一种或多种权利要求 6 的组合物施用于有真菌的地方。

25

8. 防治微生物的方法，该方法包括将杀微生物有效量的一种或多种权利要求 6 的组合物施用于受到微生物破坏的部位之上、之内或所处的地方。

30

9. 防治海洋微生物的方法，该方法包括将海洋防污有效量的一

种或多种权利要求 6 的组合物施用于海洋构筑物之上或其内。

10. 防治白蚁的方法，该方法包括将杀白蚁有效量的一种或多种权利要求 6 的组合物施用于有白蚁的地方。

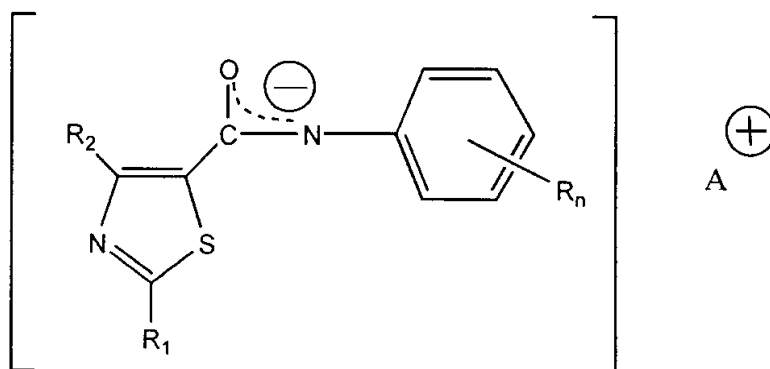
说明书

5-酰苯胺基-卤代烷基噻唑盐

5 本发明涉及用作杀真菌剂、杀微生物剂、海洋防污剂和杀白蚁剂的 5-酰苯胺基-卤代烷基噻唑，含有这些化合物的组合物和它们的使用方法。

10 美国专利 5,045,554 公开了一类取代的 5-酰苯胺基噻唑，当用于正生长的植物，特别是作为叶喷雾剂使用时，用于防治真菌疾病，如担子菌纲 (Basidiomycetes) 的丝核菌属 (Rhizoctonia)、内核菌属 (Sclerotium) 和伏革菌属 (Corticium) 以及链格孢属 (Alternaria) 和 Spirothica。但是，仍有必要改善这些化合物的生物活性和/或为制剂目的所需要的物理/化学性能。我们公开了这些化合物的某些盐，它们的生物活性比美国专利 5,045,554 所列举的性能具有惊人的改善。这为生长物提供了重要的好处，因为在生长的作物上只需要少量的杀真菌剂用来防治真菌疾病。而且，这些盐还可用作杀微生物剂、海洋防污剂和杀白蚁剂。此外，由于这些盐常常是水溶性的，一般易于制备商用制剂，其价格也比已有的酰苯胺基噻唑便宜。

20 本发明提供式 I 化合物：



I

其中 A 是碱性阳离子，优选强碱阳离子，更优选钠、钾、锂、二杂氮双环十一碳烯或二杂氮双环壬烷阳离子，最优选钠、钾或锂阳离子；

5 R_1 是 (C_1-C_2) 卤代烷基或 (C_1-C_5) 烷基, 优选 (C_1-C_2) 烷基, 最优选甲基; R_2 是 (C_1-C_5) 烷基或卤代 (C_1-C_2) 烷基, 优选卤代甲基, 更优选全卤甲基, 最优选三氟甲基, 条件是: R_1 和 R_2 中至少有一个是卤代 (C_1-C_2) 烷基; 每个 R 独立地是卤素(优选氯、溴或碘)、卤代 (C_1-C_5) 烷基(优选卤代 (C_1-C_2) 烷基, 较优选全卤甲基, 最优选三氟甲基)、卤代 (C_1-C_5) 烷氧基(优选卤代 (C_1-C_2) 烷氧基, 较优选全卤甲氧基, 最优选三氟甲氧基)、硝基、氰基、五卤硫基(优选五氟硫基)、卤代甲硫基、卤代乙硫基、 (C_1-C_2) 烷基亚磺酰基、卤代 (C_1-C_2) 烷基亚磺酰基、 (C_1-C_2) 烷基磺酰基或卤代 (C_1-C_2) 烷基磺酰基; n 为 1-5, (优选 2-4, 更优选 3-4, 最优选 3)。R 基团优选处在邻位或对位位置, 存在对位取代基时, 还优选具有亲油性特征的基团。

15 碱性阳离子由碱同式 I 化合物反应得到, 在该反应中, 碱至少从式 I 化合物获取一个质子。优选碱的 pK_a 在 10 或 10 以上, 更优选碱的 pK_a 在 12 或 12 以上。最优选的碱是氢氧化钠、氢氧化钾或氢氧化锂或它们的混合物。

20 术语“酰苯胺基”指 $C_6H_5-NH-CO-$ 。术语“烷基”指直链或支链的 (C_1-C_5) 烷基, 除非另有说明。术语“亲油的”指对有机溶剂有亲合力, 而对水溶剂无亲合力。术语“活性组分”指式 I 化合物。为达本发明的目的, 所有百分数均是重量百分数, 除非另有说明。所有百分数范围都包括在内, 所有比率均是重量比, 所有比率范围都包括在内。

25 本发明的第二个实施方案是式 I 化合物的组合物, 它是通过将该化合物与一种或多种辅剂, 包括稀释剂、增量剂、载体、表面活性剂和为组合物提供具体物形固体、溶液、分散液或乳化液的调节剂混合来制备。例如, 这些组合物包括水溶液、可湿性粉基、颗粒剂、粉剂、乳油和流动剂。

30 式 I 化合物可应用于各种地点, 如土壤、生长着的农作物、观赏

作物、草地、构筑物 and 工业地点。当用作杀真菌剂时，式 I 化合物可用来抑制真菌的生长，其方法是把杀真菌有效量的该化合物引入到其上、引入其内或引入真菌生长的地点，包括但不限于土壤、生长着的农作物、观赏作物和草地。

5

当用作杀微生物剂时，式 I 化合物可用来抑制微生物的生长，其方法是将抗微生物有效量的一种或多种药剂引入到其上、引入其内或引入在遭受微生物破坏的地点。适宜的地点包括但不限于：冷却塔，空气净气器，锅炉，矿物浆，废水处理，装饰性喷泉，反渗透过滤器，超滤器，镇船水，蒸发冷凝器，热交换器，纸浆和纸张加工液、塑料，乳液和分散液，颜料，橡胶浆，涂料如清漆，建筑产品如胶粘剂、填隙剂和密封剂，建筑粘合剂如水泥粘合剂、毡层基础粘合剂和层压粘合剂，工业和家用粘合剂，照相化学药品，印刷液、家庭用品如浴室消毒剂或卫生消毒剂，化妆品和盥洗用品，洗发水，肥皂，洗涤剂，工业消毒剂或工业卫生消毒剂如低温灭菌剂，硬表面消毒剂，楼扳抛光剂，洗衣房循环水，金属加工液，输送机润滑油，水力流体，皮革和皮革产品，织物，织物产品，木材和木材产品如胶合板、刨花板、压缩板、层压杆、定向绞合板、硬木板和微粒板，石油加工液，燃料，油田用液如注射水、断裂流体和钻孔浆，农业辅剂防腐剂，表面剂防腐剂，医疗器械，诊断剂防腐剂，食品防腐剂如食品的塑料或纸包装，水池和温泉。优选的地点是木材和木材产品、冷却塔、空气净气器、锅炉、矿物浆、水处理、装饰性喷泉、反渗透过滤器、超滤器、镇船水、蒸发冷凝器、热交换器、纸浆和纸张加工液、塑料、乳液和分散液、颜料、橡胶浆和涂料。依据使用地点的不同，本发明的化合物可直接掺合到该地点、直接应用于该地点或掺合到涂料中而后用于该地点。

10

15

20

25

30

当用作海洋防污剂时，本发明的化合物可以用来防治或抑制海洋微生物的生长，方法是通过把有效量的本发明组合物应用到或应用在海洋构筑物上。依要保护的具具体海洋构筑物，本发明的组合物可直接

掺合海洋构筑物中，直接应用到海洋构筑物上，或掺合到涂料中而后用于海洋构筑物。适用的海洋构筑物包括但不限于：舟、船、石油平台、桥墩、桩基、船坞、合成橡胶物、鱼网和网线。本发明的组合物一般是在制造过程中直接掺合到合成橡胶或鱼网纤维这样的构筑物中。对鱼网和木桩这样的构筑物，本发明的组合物一般是直接应用。本发明的组合物还可掺合到海洋涂料中，如海洋颜料或清漆。

某些式 I 化合物，特别是 R_1 和 R_2 都是三氟甲基的化合物，可用于防治土壤、作物、草地、森林和其它纤维素基材料上的白蚁。为此目的，这些化合物可在技术级或制备的纯净形式或作为制剂组合物使用。

例如，固体组合物包括可湿性粉剂，它们一般含有活性组分 10-90%，优选 50-90%、分散剂 2-10%、最好 10% 以内的稳定剂和/或其它添加剂如渗透剂、粘着剂、表面活性剂，以及固体惰性载体如粘土、二氧化硅或天然的或合成的载体；通常作为浓缩物配制的粉剂，组成与可湿性粉剂类似，但不含分散剂，一般含有活性组分 0.5-10%；颗粒剂，例如含有 0.01-80% 活性组分和最好 10% 以内的添加剂，如稳定剂、表面活性剂、缓释改性剂和粘合剂，它们可通过例如由团聚作用或注入技术制备，其大小大于可湿粉剂，最大可达到 1-2mm；包含有效组分 0.01-25% 的食饵，它由活性组分结合纤维素基材料和其他添加剂制备。液体组合物包括水基或溶剂基溶液、乳油、乳液、悬浮浓缩液和流动剂，它们一般含有 0.01-99.9% 的活性组分、可接受的载体以及一种或多种辅剂。比较典型的这样的液体组合物含有 1.0-85% 的活性组分。

根据农业生产实践，一般希望，特别是在可喷雾制剂的情况下希望包含一种或多种辅剂，所说的辅剂如湿润剂、扩展剂、分散剂、粘着剂、粘合剂、乳化剂等。在该技术中常用的这些辅剂，可在由 MC Publishing Company(New Jersey)的 McCutcheon Division 按年度出版的

McCutcheon' s Emulsifiers and Detergents, McCutcheon' s Emulsifiers and Detergents/Functional Materials 和 McCutcheon' s Functional Materials 中和由 Meister Publishing Company(Ohio)出版的 Farm Chemicals Handbook 中查到。

5

10

15

提供防治真菌疾病、微生物、海洋阻塞生物或白蚁所需水平的化合物的有效量将取决于下述一种或多种因素：生长或环境条件；植物对被防治的真菌疾病的敏感性；被防治的微生物或海洋阻塞生物的环境；所使用的组合物；该组合物对植物的植物毒性影响；和所使用的具体的化合物或组合物。以被保护的构筑物的重量或以掺入应用于海洋构筑物的涂料的化合物的重量为基础，在一般的条件下，防治真菌病的施用率是 30-500g/ha，防治微生物的施用率是在被保护的地点提供 0.5-2500ppm 的化合物；防治海洋阻塞生物的施用率是 0.1-30%；以应用于白蚁所处地点的组合物的总重量为基础，防治白蚁的化合物有效剂量是 0.0001-2.0%。本领域内的专业技术人员，能够根据上述诸因素很容易地确定所需化合物或组合物的最佳量。

20

25

本发明的化合物和组合物可被稀释，作为水喷雾剂用通用的方法，如高强液压喷雾、低强喷雾、喷气法和空中喷雾，施于植物叶子和/或土壤。稀释程度和使用比率将取决于使用设备的类型、所希望使用的方法和频次、施用比和要防治的真菌疾病、微生物或白蚁的种类。该组合物在使用前可同肥料或肥料材料混合。该组合物可单独作为农药使用，或同其它的农药，如杀微生物剂、海洋防污剂、杀菌剂、除草剂、杀虫剂和杀螨剂结合使用。

30

应用于木材或树木之上或之中时，可利用通常的技术来完成，如将木材浸入液体组合物，通过喷洒或刷抹、浸渍进行涂复，或将组合物注射或灌输至树木中。对于这些应用，式 I 化合物在组合物中的浓度应足以在树木中或树木表表面提供有效量的化合物。

在本发明中，式 I 化合物通常是按照美国专利 5,045,554(本文引用作为参考)公开的方法合成的，即通过由具有 5-碳酰氯取代基的适当取代的噻唑同适当取代的苯胺在适当的溶剂中高温反应，而后再将该反应的产品与强碱反应转化成盐。第一反应适用的溶剂包括二甲苯、四氢呋喃、甲苯、氯苯、可力丁、2,6-二叔丁基-4-甲基-吡啶。

2,4-双-三氟甲基噻唑-5-酰苯胺由同下述相似的方法制备：

2,4-双-三氟甲基噻唑-5-羧酰氯的制备

步骤 1 三氟硫代乙酰胺的制备：

向装备有机械搅拌器、氮气入口、加料漏斗和温度计的 1L 四颈圆底烧瓶 (RBF) 中加入三氟乙酰胺(56.0 克 ,1.0 当量, 0.495 摩尔)和 100g 路易斯试剂，接着加入 500mL 四氢呋喃。使该反应混合物加热沸腾 2 小时。由旋转蒸发小心地排除溶剂，得到 86g 粗产品。使该产品在高真空度下(<1mmHg)进行库格尔若蒸馏，得到 54g 浅黄色液体三氟硫代乙酰胺(产率 84%)。

步骤 2 氯代三氟乙酰乙酸乙酯的制备：

向装备有磁力搅拌器、氮气入口、温度计和气体鼓泡器的 500mL 三颈圆底烧瓶中加入 200g 三氟乙酰乙酸乙酯。利用丙酮/冰浴使该反应容器冷却到 0-10℃，在该温度下通过气体鼓泡器以足够的速率将氯气加入到反应器中，维持反应温度 5-15℃。氯气一直加到反应混合物持续维持黄色至。使该反应混合物加热到室温，而后加热到 30℃，同时放出气体。当停止放出气体时，所得到的混合物提供 226g 产品(产率 95%)。

步骤 3 2,4-双-三氟甲基-5-噻唑羧酸乙酯的制备：

向装备有机械搅拌器、回流冷凝器、温度计和加料漏斗的 3L 四颈圆底烧瓶中加入 358g 氯代三氟乙酰乙酸酯(1.64 摩尔)、2,2,2-三氟硫代乙酰胺和 1000mL 乙腈。在 2.5 小时内向该混合物滴加 331.9g(2.0 当量, 3.28 摩尔)三乙胺。在滴加过程中，温度维持在 30-38℃，滴加

完成后，使该反应加热回流 2 小时，并在室温下搅拌过夜。过滤该反应混合物，所得滤液由旋转蒸发浓缩，得到油状固体，将其溶解在 1500mL 乙酸乙酯中。用 2×500mL 水、1×500mL 盐水洗涤，并旋转蒸发浓缩，得到 356.6g 蒸馏纯化的 2,4-双-三氟甲基-5-噻唑羧酸乙酯。

5

步骤 4 2,4-双-三氟甲基噻唑-5-羧酸的制备：

向 1L 四颈圆底烧瓶中加入在 100mL THF 和 50mL 水中的 2,4-双-三氟甲基-5-噻唑羧酸乙酯(23.8g, 1.0 当量, 81.2 毫摩尔)。将该反应混合物冷却到 20℃，加入 10% NaOH 溶液(32.5g, 1.0 当量, 81.2 毫摩尔)。5 分钟后撤除冰浴，搅拌反应混合物 4 小时。通过薄层色谱法测定确定反应完成后，加入 100mL 乙醚和 100mL 水。分离水相，用浓 HCl 酸化，乙醚萃取，再用旋转蒸发除去乙醚，得到的固体用水冲洗，真空过滤。该固体在真空炉内干燥，得到 16.5g(产率 76.7%)褐色固体产品，mp=98-101℃。

15

步骤 5 2,4-双-三氟甲基噻唑-5-羧酰氯的制备：

在 N₂ 中向 500mL 单颈圆底烧瓶中加入 25mL 氯仿和 1mL 二甲基甲酰胺(DMF)中的 2,4-双-三氟甲基噻唑-5-羧酸(31.5g, 1.0 当量, 0.119 摩尔)。向该溶液加入硫酰氯(28.3g, 2.0 当量, 0.24 摩尔)。而后使该反应加热回流 6 小时。反应被冷却至室温，在 30℃旋转蒸发浓缩除去溶剂。按 3×25mL 的份额分批加入氯仿，每次都通过旋转蒸发进行浓缩，得到 29.8g(产率 88.4%)褐色油状产品。

20

苯胺偶合反应

25 135,600 N-(2,4,6-三氯苯基)-2,4-双-(三氟甲基)噻唑-5-酰苯胺的制备：

在氮气中向 250mL 单颈圆底烧瓶中加入在 30mL 甲苯中的 2,4-双-(三氟甲基)-噻唑-5-羧酰氯(25.8g, 1.0 当量, 91.0 毫摩尔)，然后加入 2,4,6-三氯苯胺 (17.9g, 1.0 当量, 91.0 毫摩尔)。使该混合物加热回流 6 小时，并用气-液色谱(GLC)检测，反应完成后冷却到室温。在残

30

留甲苯蒸发后经冷却就形成黑色固体。该黑色固体用二氯甲烷冲洗，真空过滤，再用己烷洗涤，得到 33.2g(产率 82.2%)灰白色固体，mp=180-182℃。

5 溴氟唑菌钠盐的制备

将氢氧化钠水溶液(0.32mL,50%溶液)加入到 2.55g (4.8 毫摩尔) 溴氟唑菌(5-(2,6-二溴-4-三氟甲氧基酰苯胺基)-2-甲基-4-三氟甲基-1,3-噻唑)和 10mL 水的混合物中。将所得到的溶液在室温下搅拌 1 小时，而后重力过滤。用真空旋转蒸发除去滤液中的水，留下 2.5g 的钠盐，
10 为浅褐色固体：¹H-NMR (D₂O) δ 2.73(3H,s),7.65(2H,s)。该固体使用前在真空烘箱中低温干燥。

实施例 1-扩散

这个试验的目的是利用真菌 *Sclerotium rolfsii* 考察溴氟唑菌及其
15 钠盐两者在琼脂中扩散速率的差异。

马铃薯葡萄糖琼脂(PDA)板按下述两步法制备：制备四批 PDA，用稀 HCl 调整到 pH5.0，和用稀 NaOH 整到 pH7.0 和 9.0，而后压煮并灌注。将培养板用熔融琼脂填满大约 30%，令其冷却。在琼脂固化后，
20 将一个塑料显微镜盖玻片放置于该板的中央。几小时后，使培养板注满其容量的 70%，用盖玻片档住琼脂板的中央。一天后，将六份真菌 *Sclerotium rolfsii* 的骨质（Sclerotia）以距中央等距离的方式放置在离培养板边缘 1cm 的地方。三天后，该骨质开始在琼脂表面产生菌丝体。使用木栓锥从板的中央移出直径 0.8cm 琼脂堵塞。盖玻片档板
25 保护木栓锥不穿透琼脂深度的中点。

制备溴氟唑菌的钠盐溶液和将溴氟唑菌在无菌蒸馏水中配制成悬浮浓缩液，浓度为 10,000 和 1,000ppm。将大约 0.7mL 的溶液和悬浮液吸移到每个 PDA 板中央孔中。对每次处理都用两个平行试验。

从骨质被置于 PAD 表面 1 和 2 周后, 记录抑制区域直径的测量值。记录三个测量值, 每个都代表从骨质菌丝体增长的边缘彼此相对跨过中央孔间的距离。抑制区域的面积(mm^2)也进行测定。

5 在骨质放在板上一周后, 将注入钠盐的孔与注入悬浮浓缩液制剂的孔相比, 对于 10,000 和 1,000ppm 的比率, 在中央孔周围的抑制区域的平均直径前者比后者大大约 33%。含钠盐 1,000ppm 的板产生同含溴氟唑菌悬浮浓缩液 10,000ppm 的板相近大小的抑制区域。因而, 在这种琼脂扩散试验中, 可以认为钠盐的活性差不多比溴氟唑菌悬浮
10 浓缩液高出 10 倍。

在 10,000ppm 比率试验两周后, 由钠盐产生的抑制区域比由溴氟唑菌悬浮浓缩液产生的抑制区域, 在 pH9、7 和 5 时, 分别大约大 113%、99%和 36%。

15 琼脂扩散试验表明, 溴氟唑菌的钠盐具有不同于溴氟唑菌本身的性能。在琼脂扩散试验中, 通过保护 *S.rolfsii* 菌落免于徒长区域使钠盐产生较大的抑制区域。根据抑制区域的相近的大小, 1,000ppm 的溴氟唑菌钠盐扩散的区域等于由 10,000ppm 溴氟唑菌产生的区域。因而可以认为钠盐的活性差不多高出 10 倍。
20

实施例 2-生物评价

在下述实施例中, 评价了四种不同的化合物的生物活性: 溴氟唑菌(化合物 1)和它的钠、钾、锂盐(化合物 2、3 和 4)。所测试的化学品都是技术级材料, 活性组分>95%。每一个化合物都用 2:1:1(v/v)的水、
25 丙酮和甲醇的混合物稀释, 以达到适宜的浓度, 开始是 300g/ha。

试验植物在温室条件下种植在泥碳藓和无蛭石土壤的混合物中, 只是稻谷种植在 50%混合土和 50%无菌土壤的混合物中。所有的植物
30 都种植在大约 5cm×5cm 的塑料罐中。

将每种测试溶液都喷洒在植物上，并使其干燥两小时。而后这些植物用真菌孢子接种。每次试验都利用了由溶剂混合物喷洒和接种的对照植物。对于这些保护性试验，由两种白粉病霉接种的植物是在同一天由喷洒接种。所有其它的接种都是在用该化合物喷洒这些植物一天后实施。在喷洒后，将植物在低光照、室温条件下保存，直至接种。

每次试验所用技术的其余部分连同这里所描述的各种化合物的试验结果在下面给出。该结果都是按与未处理的对照相比，以疾病防治的百分数表示，100 表示完全防治，0 表示没有防治。按下述方法将真菌孢子应用于被处理的试验植物以产生下列植物病害：

1. 黄瓜炭疽病 (Anthracnose) (CA)

于黑暗中，将真菌病原体葫芦科毛盘孢 (Colletotrichum lagenarium) 在马铃薯葡萄糖琼脂(PDA)上在 22℃培养 8-14 天。葫芦科毛盘孢的孢子通过用蒸馏水浸没板表面从 PDA 板上移出，用 0.5%(v/w)的酵母提取物修正。用钝圆的工具刮擦真菌群体的上表面，直至大部分孢子进入水中止。通过干酪布过滤该孢子悬浮液，调整孢子数到 3.0×10^6 孢子/mL。

用化学品处理的黄瓜作物是 15 天生长期的，品种为 Bush Champion。将该孢子悬浮液用手持泵喷雾瓶喷洒到植物叶子的上表面。将这些植物放置在荧光雾室中(12 小时亮，12 小时黑)48 小时。在这个感染期后，再把这些作物在 25℃、湿度 90%的生长室中放置 3 天以上。而后对这样处理的植物进行疾病防治评价。

2. 黄瓜白粉病 (CPM)

白粉病苍耳单丝壳菌的培养物保持在温室中的大的黄瓜植株品种 Bush Champion 上。通过把 5-10 片严重霉病的叶子放入含 500mL 包含有 5 滴 Tween™ -80 表面活性剂的水的玻璃瓶中，制备接种物。在振荡液体和叶子释放出孢子后，用干酪布过滤该悬浮液，调整孢子数

到 100,000 孢子/mL。

将该孢子悬浮液用手持泵喷雾瓶喷洒到植物叶子的上表面。将这些植物放置在温室中，以使其感染发病。在接种 7 天后，对这些植物进行疾病防治的百分数评价。

5

3. 稻瘟病(“RB”)

稻瘟病的培养物保持在马铃薯葡萄糖琼脂(PDA)上两到三周。通过用蒸馏水冲洗板面从 PAD 板上排除稻瘟病孢子，所用蒸馏水是用 Tween™-80 表面活性剂(Fisher Scientific)以每 100mL 1 滴改性的。用钝圆的工具刮擦真菌群体的上表面，直至大部分孢子进入水环境止。在通过两层干酪布过滤后，调整孢子数到 5×10^5 孢子/mL。

10

将该孢子悬浮液用 DeVilbiss 喷雾器喷洒到 12 天的稻谷品种 M-201 上每个稻谷罐含 20-30 颗稻谷，接受大约 1mL 接种物。将接种的植物放在 20℃ 黑暗潮湿的箱中 36 小时，以使其感染。在感染期后，将植物放入温室中。在多于 6 天后，对这些植物进行疾病防治的百分数评价。

15

4. 小麦叶锈病(“WLR”)

真菌病原体的稳匿柄锈菌(*Puccinia recondita* f.sp. *tritici*)通过接种品种为 Fielder，生长期 7 天的小麦作物保存。大约两周后，通过刮擦作物从叶子将孢子收集在收集孢子的铝箔上。通过用 250-微米的筛子筛分清洗这些孢子，并干燥储存。干燥的孢子在一个月内使用。

20

通过向每毫升 Soltrol 非植物毒性油(Phillips Petroleum Co.) 加入 20mg(950 万个孢子)，由夏孢子堆孢子制备孢子悬浮液。将该悬浮液分散到附着于油喷雾器上的明胶胶囊中(容量 0.7mL)。一胶囊用于 20 罐小麦，每个罐含 20-30 颗品种为 Fielder，生长期为 7 天的作物。在至少等待 15 分钟后油从小麦叶子上蒸发，将这些作物放在 20℃ 的暗箱中 24 小时。而后再将作物放入温室中。在经过 12 天后，对所述植物进行疾病防治的百分数评价。

25

30

5. 小麦白粉病(“WPM”)

5 真菌病原体的禾白粉菌 (*Erysiphe graminis*) f.sp. *tritici* 在小麦秧苗上培养, 用生长期 7 天, 品种为 Fielder 的作物接种。在控制温度为 18 °C 的室中放置 8 天后, 小麦白粉病孢子直接从培养作物上振荡到预先用实验化合物处理过的生长 7 天的小麦秧苗上。将这些接种的秧放置在控制温度 18 °C、湿度 80% 的室中, 使其发病。在接种后 7 天, 对这些植物进行疾病防治的百分数评价。

6. 葡萄霜霉病(“GDM”)

10 真菌病原体的葡萄生单轴霉 (*Plasmopara viticola*) 是在由来自品种 Delaware 的作物组织培养的小葡萄作物上培养的。收集产生孢子的感染叶并冷冻, 直到需要这些孢子时止。用包含 200,000 孢子/mL 的孢子水悬浮液喷洒处理过的作物。将这些植物放置 20°C 黑暗潮湿的箱中 24 小时。在这个感染期后, 将作物转移到 18°C 湿度 90% 的生长室中, 以使其感染发病。在接种后 7 天, 对这些植物进行疾病防治的百分数评价。

20 对上面讨论的那些致植物病真菌的抗真菌活性列在下面的表中, 表示为疾病防治百分数。

化合物	比率*	CA	RB	TLB	WLR	WPM	CPM
1	300	0	0	0	100	85	100
	75	0	0	0	99	80	99
	19	0	0	0	95	50	75
2	300	0	0	0	100	85	100
	75	0	0	0	99	75	99
	19	0	0	0	95	50	75
3	300	0	0	0	100	85	100
	75	0	0	0	99	85	95
	19	0	0	0	95	50	80
4	300	0	0	0	100	85	100
	75	0	0	0	99	85	99
	19	0	0	0	90	0	80

*施用比表示为百万分之份额 (ppm)

5 这些数据表明，该化合物的钠盐在低的使用比率时，对防治几种试验生物比化合物本身具有惊人效能。加上盐可溶于水而化合物本身不溶于水的事实，所述盐具有很多优越性，因为它们可配制水剂。此外，由于它们的结晶性和高熔点，在制造过程中盐还具有加工方面的优点。