



[12] 发明专利申请公开说明书

[11] CN 88 1 00137 A

CN 88 1 00137 A

[43] 公开日 1988年8月31日

[21] 申请号 88 1 00137

[22] 申请日 88.1.5

[30] 优先权

[32] 87.1.5 [33] US [31] 000,607

[71] 申请人 斯托弗农业化学公司

地址 美国德拉华州

[72] 发明人 当·罗伯特·巴克

凯恩·哈维·布罗尼尔

查理斯·凯泽里安

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
代理部

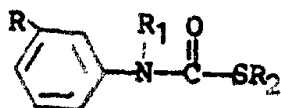
代理人 张元忠 王 杰

[54] 发明名称 苯氨基甲酸酯类杀菌剂

[57] 摘要

通式如下的新的具有杀菌活性的苯胺基甲酸酯类化合物,

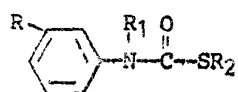
式中 R 是甲氧基或烯丙氧基; R₁ 选自氢, C₂-C₄ 烷氧基烷基和甲酰基, 和 R₂ 是 C₁-C₆ 烷基, 最好是 C₂-C₃ 烷基。



881A04920 / 20-404

权 利 要 求 书

1. 通式如下的化合物



其中 R 是甲氧基或烯丙氧基；R₁ 选自氢，C₂-C₄ 烷氧基烷基和甲酰基；和 R₂ 是 C₁-C₆ 烷基。

2. 权利要求 1 的化合物，其中 R 是 -OCH₂CH=CH₂，R₁ 是 -H 和 R₂ 是 -C₂H₅。

3. 权利要求 1 的化合物，其中 R 是 -OCH₂CH=CH₂，R₁ 是 -H 和 R₂ 是 -CH(CH₃)₂。

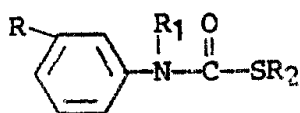
4. 权利要求 1 的化合物，其中 R 是 -OCH₃，R₁ 是 $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{CH} \end{array}$ 和

R₂ 是 -C₂H₅。

5. 权利要求 1 的化合物，其中 R 是 -OCH₃，R₁ 是 $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{CH} \end{array}$ 和 R₂ 是 -CH₃。

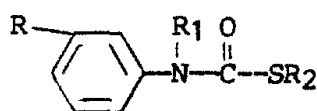
6. 权利要求 1 的化合物，其中 R 是 -OCH₃，R₁ 是 -H 和 R₂ 是 -C₂H₅。

7. 一种杀菌组合物，该组合物含有有效杀菌量的通式如下的化合物和一种惰性稀释剂载体。



式中 R 是甲氧基或烯丙氧基， R_1 选自氢， C_2-C_4 烷氧基烷基和甲酰基，和 R_2 是 C_1-C_6 烷基。

8. 一种防治真菌的方法，该方法包括施用有效杀菌量的通式如下的化合物于要求防治的地域，



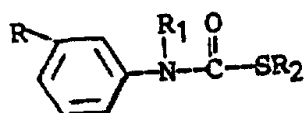
式中 R 是甲氧基或烯丙氧基； R_1 选自氢， C_2-C_4 烷氧基烷基或甲酰基，和 R_2 是 C_1-C_6 烷基。

9. 权利要求 8 的方法，其中 R 是 $-OCH_2CH=CH_2$ ， R_1 是 $-H$ 和 R_2 是 $-C_2H_5$ 。

苯氨基甲酸酯类杀菌剂

生长于主要农作物如大麦、水稻、西红柿、小麦、豆类、玫瑰花、葡萄和其它农作物上的真菌使农作物的质量和产量造成严重的损失。因此，非常急需有预防、防治或消除真菌生长的方法。为了防止真菌在主要农作物上定居和生长，常常采用商品杀菌剂进行预防性喷洒。

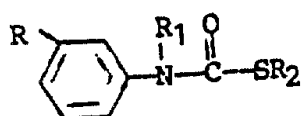
具有如下通式的新的苯氨基甲酸酯类杀菌剂是高效杀菌剂



式中 R 为甲氧基或烯丙氧基， R_1 选自氢， C_2-C_4 烷氧基烷基和甲酰基，和 R_2 是 C_1-C_6 烷基，最好是 C_2-C_3 烷基。

术语“杀菌剂”是指能预防，破坏或抑制真菌生长的化合物。

本发明的新的杀菌化合物是通式如下的苯氨基甲酸酯类化合物，它们都是高效杀菌剂。



式中 R 为甲氧基或烯丙氧基， R_1 选自氢 C_2-C_4 烷氧基烷基和甲酰基，和 R_2 为 C_1-C_6 烷基，最好为 C_2-C_3 烷基。

术语“烷基”包括直链和支链烷基。

一般制备方法

R_1 为氢的通式如上的化合物，通过相应的氯硫代甲酸酯与相应的苯胺在惰性溶剂中与缚酸剂例如吡啶，三乙胺，二甲基苯胺，氢氧化钠，氢

氧化钾，碳酸钠或碳酸钾反应来制备。

R_1 为烷氧基烷基的通式如上的化合物，通过上述 R 为氢的化合物与烷氧基烷基卤化物在适宜的缚酸剂例如氯化钠存在下，在惰性溶剂例如乙醚或四氢呋喃中反应来制备。

R_1 为甲酰基的通式如上的化合物通过相应的氯硫代甲酸酯与 N -甲硅烷基- N 甲酰苯胺在惰性溶剂例如二氯甲烷，氯仿、苯或甲苯等中，在室温或直至约 60°C 下反应来制备。

中间体 N -甲硅烷基- N -甲酰苯胺是由相应的- N -甲酰苯胺和氯代甲硅烷与缚酸剂例如三乙胺，在惰性溶剂例如苯中反应来制备。

实例1

S-乙基3-烯丙氧基硫代苯氨基甲酸酯的制备

于两分钟内将4.4毫升(0.042摩尔)氯硫代甲酸乙酯加到由6.2克(0.0416摩尔)3-烯丙氧基苯胺,100毫升二氯甲烷和4.0毫升(0.05摩尔)吡啶组成的溶液中。冷却下,使反应温度维持于 $20-25^\circ\text{C}$ 。所得溶液被放置过夜,然后,以100毫升水洗,50毫升5%盐酸水溶液洗,再用100毫升水洗。洗涤后的溶液用无水硫酸镁干燥,过滤,真空蒸发,得到一种固体,在乙烷中研磨,最后得到8.8克所要产物,mp. $75-79^\circ\text{C}$ 。

实例2

S-乙基3-甲氧基硫代苯氨基甲酸酯的制备

将由15.0克(0.17摩尔)3-甲氧基苯胺,100毫升二氯甲烷和9.5克(0.17摩尔)吡啶组成的溶液在氮气保护下冷却至约 5°C 。然后,向其中滴加21.2克(0.17摩尔)氯硫代甲酸乙酯。反应温度维持在 $13-15^\circ\text{C}$ 。搅拌过夜,水洗两次每次100毫升,用无水硫酸镁干燥,过滤,真空干燥,得到33.5克所要产物,mp. $39-41^\circ\text{C}$ 。

实例3

N-乙基硫代羰基-3-甲氧基N-甲酰苯胺的制备

在干燥的氩气中，于10℃下将21.6克(0.20摩尔)氯代三甲基硅加到由22克(0.146摩尔)3-甲氧基N-甲酰苯胺与200毫升苯组成的溶液中。于30分钟内向此溶液中加入由20克(0.20摩尔)三乙胺和50毫升苯组成的溶液。反应混合物在室温下搅拌30分钟，过滤。用苯洗涤滤饼两次，每次100毫升。合并滤液，蒸馏，收集102-104℃/0.25-mm Hg的馏份，得到29克N-三甲基硅烷基-3-甲氧基-N-甲酰苯胺。

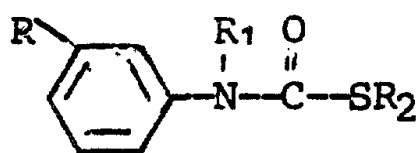
将4.46克(0.02摩尔)N-三甲基硅烷基-3-三甲氧基N-甲酰苯胺加到由3克氯硫代甲酸乙酯和25毫升二氯甲烷组成的溶液中。于室温下放置过夜，于45℃下真空蒸发，得到5.2克残留物。用100毫升己烷析洗涤此残留物，得到3.5所要产物，为透明浆状物，固化后mp. 42-45℃

实例4

S-乙基-N-乙氧基甲基-3-烯丙氧基硫代苯氨基甲酸酯的制备

将3.6克(0.015摩尔)实例1的产物溶解于50毫升无水的四氢呋喃中，在干燥氮气保护和搅拌下，于1小时内向此溶液中加入0.38克(0.016摩尔)氢氧化钠。反应放热并放出氢气。向反应液中加入1.38毫升(0.15摩尔)氯甲基·乙基醚，反应放热升至36℃。搅拌反应混合物2小时直至反应液的pH值降到pH6。反应物用100毫升乙醚和5毫升甲醇稀释，水洗三次，每次100毫升，无水硫酸镁干燥，真空蒸发，得到3.9克所要产物，为油状物。

表 I



化合物 No.	R	R ₁	R ₂	n _D ³⁰ 或熔点 °C
1	-OCH ₂ -CH=CH ₂	-H	-C ₂ H ₅	75.0 - 79.0
2	-OCH ₂ -CH=CH ₂	-H	-CH(CH ₃) ₂	34.0 - 36.0
3	-OCH ₂ -CH=CH ₂	-CH ₂ OC ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	棕色油状物
4	-OCH ₂ -CH=CH ₂	-CH ₂ OC ₂ H ₅	-CH(CH ₃) ₂	棕色油状物
5	-OCH ₃	-CH ₂ OC ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	1.5452
6	-OCH ₃	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{CH} \end{array}$	-C ₂ H ₅	42.0 - 45.0
7	-OCH ₃	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{CH} \end{array}$	-CH ₃	57.0 - 59.0
8	-OCH ₃	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{CH} \end{array}$	-C ₃ H ₇	41.0 - 43.0
9	-OCH ₃	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{CH} \end{array}$	-C ₄ H ₉	1.5680
10	-OCH ₃	-H	-C ₂ H ₅	39.0 - 41.0

实例5

预防喷洒评价方法

大麦白粉病(B P M)

试验前七天将 Northrup King Sunder 401 大麦种籽种于砂壤土(12 粒/2" 盆) 中。为了得到从750ppm浓度开始递减的溶液, 用50/50 丙酮/ 水溶液稀释试验化合物。用弥雾器将12毫升试验溶液喷到大麦苗上。二十四小时后, 将试验植物放到装有循环扇的接种箱中。为了传播和扩散孢子, 将受到禾白粉菌孢子严重伤害的大麦苗放到循环扇前。两分钟后关掉风扇, 关闭接种箱5 分钟使孢子沉降。然后, 把接种后的植物放到自动地下灌溉的温室平台上。

接种后七天记录病害控制百分率, 防治百分率是与未处理的对照植物比较伤害面积减少的百分比。提供90% 病害防治(E C90) 的化合物浓度从剂量/ 稀释曲线可获得。

叶锈病 (LR)

试验前12天将七粒 Anza 小麦种子种到2"盆的砂壤土中。受试化合物用50/50 丙酮/ 水溶液稀释成从750ppm开始递减的浓度。用弥雾器将12毫升试验溶液喷到小麦苗上。

由来自小麦叶的真菌孢子和夏孢子堆制备隐匿柄锈菌夏孢子的悬浮液，并在每毫升加有0.5 % Tween 20 的无离子水中悬浮10⁷ 孢子。用该孢子悬浮液喷雾处理至药液淋流后24小时，给植株接种。待叶子干后再喷洒孢子悬浮液至淋流，然后，把这些植物放到暗雾箱中。在暗雾箱中放48小时后，再把植物移到地下灌溉的温室平台上。

记录接种后十天病害防治百分率，病害防治百分率是与未处理对照植物比较伤害面积减少的百分比。从剂量/ 稀释度曲线可得到提供90% 病害防治 (EC90) 的化合物浓度。

玫瑰花霉菌 (RM)

将两片白玫瑰花瓣放在衬着湿滤纸的培替氏培养皿中。受试化合物用50/50 丙酮/ 水溶液稀释至从750 ppm 开始递减的浓度。喷半毫升试验溶液于花瓣上，放干。

从生长在埃利奥特的 V-8琼脂培养基上的灰葡萄孢培养物中取两个5mm 塞子大小的培养物，加到10毫升加有0.5 % 葡萄汁的无菌蒸馏水中制备得接种物。每片花瓣上放20微升这种接种物悬浮液。将放有接种过的花瓣的培养皿放到密封的塑料箱中，维持饱和湿度。

记录接种后四天的结果，以与丙酮/ 水对照组比较计算坏死面积减少百分比。从剂量/ 稀释度曲线得到提供90% 病害防治 (EC90) 的化合物

任何其它已知的剂型。予放性或治疗性杀菌应用的最好剂型是可湿性粉剂，乳油和颗粒剂。这些剂型中，有效成分含量可以小到约0.5%（重量），大到约95%（重量），或更大。有效杀菌量取决于要防治的病害的性质，施用量从每英亩约0.05磅到25磅左右，最好以每英亩约0.1磅至约10磅。

可湿性粉剂是容易分散于水或其它分散剂中的精细粉碎的颗粒。可湿性粉剂或者以干粉或者以在水或其它液体中的分散剂最后施用于植物或土壤。可湿性粉剂的典型载体包括漂白土，高岭土，硅石和其它易湿润的有机或无机稀释剂。可湿性粉剂通常制成含约5%至约95%活性组分，并且往往也含有少量湿润剂，分散剂或乳化剂以促进湿润和分散。

通过抖动造粒或通过流化床将可湿性粉剂团聚成干流动剂或水可分散剂。干流动剂分散于水或其它液体中后施用于土壤。这些剂干的时候是无粉尘的，并可自由流动，在水中稀释时形成均匀分散体系。干流动剂的典型载体包括漂白土，高岭土，硅石和其它易湿的有机或无机稀释剂。干流动剂通常含有约5%至约95%的活性成分，并常常含有少量湿润剂，分散剂或乳化剂以促进湿润和分散。

乳油是可以分散于水或其它分散剂中的均相液体组合物，可以由活性化合物和液体或固体乳化剂组成，也可以含液体载体例如二甲苯，重芳烃石脑油，异佛尔酮和其它不挥发的有机溶剂。作为杀菌剂施用时，这些乳油被分散于水或其它液体载体中，并通常喷洒于要处理的地域。主要活性组分的重量百分比可以按照化合物的施用方式而改变，一般来说，杀菌组合物含有0.5%至95%（重量）活性组分。

有毒物载于较粗颗粒中形成的颗粒剂常常不加稀释剂直接施用于要求防治病害的地域。颗粒剂的典型载体包括沙子，漂白土，膨润土，蛭石，珍珠岩和其它有机或无机吸附材料或可以包衣有毒物的物质。颗粒剂通常制成含约5%至约25%活性组分，并可包括表面活性剂例如湿润剂，分散剂或乳化剂；油，例如重芳烃石脑油，煤油或其它石油馏分或植物油。和

或增稠剂例如糊精，动物胶或合成树脂。

农用制剂的典型湿润剂，分散剂或乳化剂包括例如磺酸烷基酯、磺酸烷基芳基酯，硫酸烷基酯、硫酸烷基芳基酯及其钠盐；多羟基醇和其它类型的表面活性剂，这些物质多数是在市场上可以买到的。当应用表面活性剂时，其用量通常为杀菌组合物的0.1%（重量）。

粉剂是活性组分与用作有毒物的分散剂和载体的精细粉碎的固体例如滑石、粘土、面粉和其它有机或无机固体的可流动混合物，对于土壤掺合施用来说是有用的制剂。

糊剂是精细粉碎的固体有毒物在液体载体例如水或油中的均匀悬浮剂，用于特种施用目的，这种糊剂通常含有约5%至95%（重量）的活性组分，也可以含少量湿润剂，分散剂或乳化剂以促进分散。施用时间，糊剂通常经稀释后喷洒于要处理的地域。

典型的制剂实例

组分	重量%
油	—
———	———
有效物	1
油溶剂—重芳香石脑油	75
———	———
	总计 100

乳 油

化合物2	50
煤油	45
乳化剂(长链乙氧基化聚醚与 长链磺酸酯的混合物)	5
	<hr/>
	总计100

乳 油

化合物3	90
煤油	5
乳化剂(长链乙氧基化聚醚与 长链磺酸酯的混合物)	5
	<hr/>
	总计100

粉 剂

组分	重量%	重量%	重量%
化合物4	9.5	50.0	90.0
硅镁土粉	93.5	44.0	4.0
木质磺酸钠	5.0	5.0	5.0
磺基丁二酸			

二辛酯钠	1.0	1.0	1.0
<hr/>			
总计	100.0	100.0	100.0

施用杀菌剂的其它有用剂型包括活性组分在分散剂中的简单溶液，而在要求浓度下活性组分在分散剂中应是完全溶解的，这样的分散剂有丙酮，烷基萘，二甲苯和其它有机溶剂。可以采用加压喷雾，例如典型的气雾剂，这时由于低沸分散剂溶剂载体例如氟里昂汽化作用的结果，活性组分以极细的形式被分散。

本发明的杀菌组合物以常规方式施用于植物上。粉剂和液体组合物可应用动力喷粉器，臂式和手动式喷雾器和普通喷粉器施于植物上。因为本发明的杀菌组合物在很低的剂量下就有效，所以也可以从飞机上撒粉或喷洒。