

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

A01N 37/50

A01N 37/36 A01N 37/18

A01N 37/10

/(A01N37/50,53 : 00,

45 : 02,43 : 00,

37 : 34,37 : 18)

(A01N37/36,



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 99804342.7

[45] 授权公告日 2004 年 5 月 19 日

[11] 授权公告号 CN 1149925C

[22] 申请日 1999.3.22 [21] 申请号 99804342.7

[30] 优先权

[32] 1998.3.24 [33] DE [31] 19812759.6

[86] 国际申请 PCT/EP1999/001911 1999.3.22

[87] 国际公布 WO99/048369 德 1999.9.30

[85] 进入国家阶段日期 2000.9.22

[71] 专利权人 巴斯福股份公司

地址 德国路德维希港

[72] 发明人 K·斯克尔伯格 T·格尔特

H·索特 E·阿莫尔曼

G·罗恩兹 S·斯特瑞斯曼

审查员 刘 建

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 刘金辉 林柏楠

53 : 00,45 : 02,

43 : 00,37 : 34,

37 : 18) (A01N37/18,

53 : 00,45 : 02,37 : 34,

37 : 18) (A01N37/10,

53 : 00,45 : 02,43 : 00,

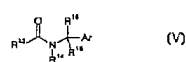
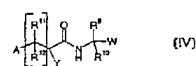
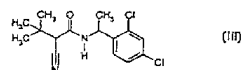
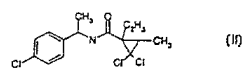
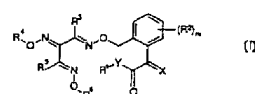
37 : 34,37 : 18)

权利要求书 3 页 说明书 34 页

[54] 发明名称 基于三(脲醚) 衍生物和其它杀真菌剂的杀真菌混合物

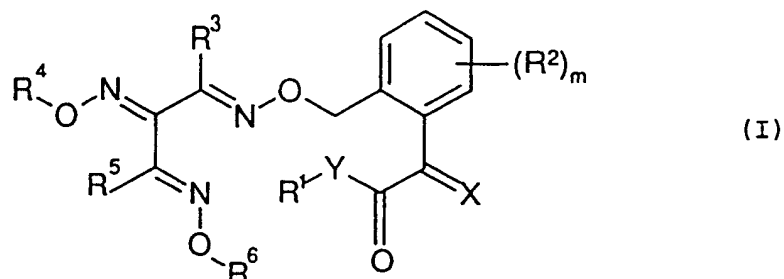
[57] 摘要

本发明提供了一种杀真菌混合物, 包含增效有效量的以下活性组分: a) 具有结构式(I) 的苯基乙酸及其盐, 其中取代基和下标分别如说明书所定义, 和 b) 至少一种化合物(II) - (V), 其中取代基分别如说明书所定义。



1. 一种用于植物保护的混合物, 包含以下活性组分:

a) 式 I 苯乙酸衍生物及其盐:



其中各取代基及下标含义如下:

X 为 NOCH₃, CHOCH₃, CHCH₃;

Y 为 O, NR;

R¹, R 各自彼此独立地为氢或 C₁-C₄-烷基;

R² 为氰基, 硝基, 三氟甲基, 卤素, C₁-C₄-烷基或 C₁-C₄-烷氧基;

m 为 0, 1 或 2, 当 m 为 2 时, 基团 R² 可以是不同的;

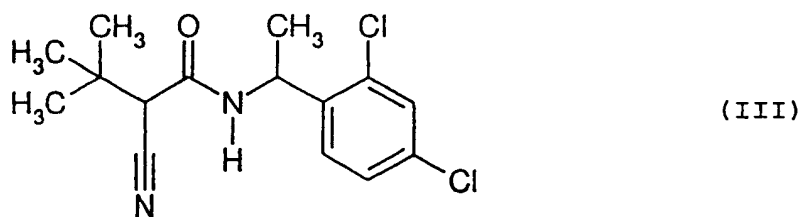
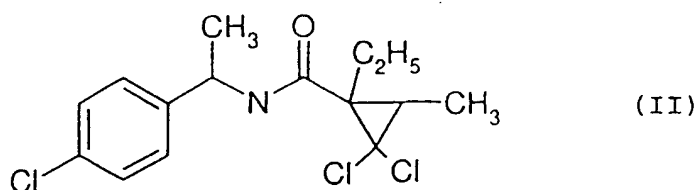
R³ 为氢, 氰基, C₁-C₄-烷基, C₁-C₄-卤代烷基, C₃-C₆-环烷基;

R⁴, R⁶ 各自彼此独立地为氢, C₁-C₁₀-烷基, C₃-C₆-环烷基, C₂-C₁₀-链烯基或 C₂-C₁₀-炔基;

R⁵ 为氢, C₁-C₆-烷基, C₂-C₆-链烯基, C₂-C₆-炔基, C₃-C₆-环烷基或 C₃-C₆-环烯基;

和

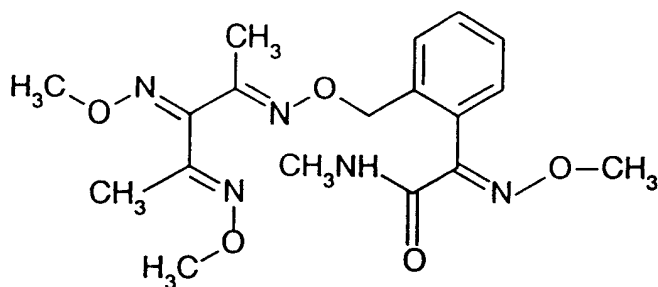
b) 至少一种具有结构式 II 或 III 的化合物:



其中组分 a)与组分 b)的混合比为 1: 500-2500: 1.

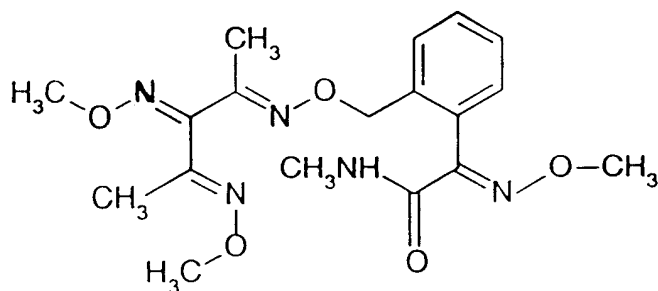
2. 根据权利要求 1 所要求的杀真菌混合物，它被调整成两部分，其中一部分包含在固体或液体载体中的化合物 I，而另一部分则包含在固体或液体载体中的至少一种化合物 II 或 III。

3. 根据权利要求 1 或 2 所要求的杀真菌混合物, 其中组分 a) 为如下的式 I' 化合物



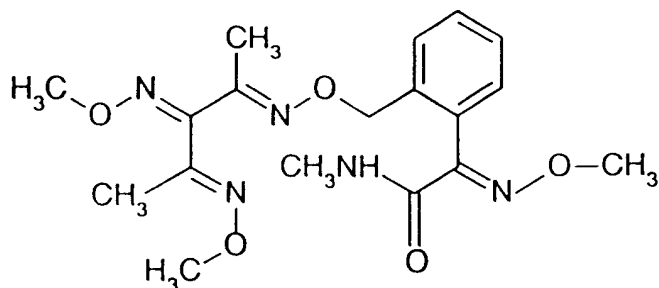
4. 根据权利要求 1 或 2 所要求的杀真菌混合物, 其中组分 b) 为式 II 化合物。

5. 根据权利要求4所要求的杀真菌混合物, 其中式I苯乙酸衍生物具有式I':



6. 根据权利要求1或2所要求的杀真菌混合物,其中组分b)为式III化合物。

7. 根据权利要求6所要求的杀真菌混合物, 其中式I苯乙酸衍生物具有式I':



8. 一种防治有害真菌的方法，该方法包括用权利要求 1 至 7 中任一项的杀真菌混合物处理有害真菌、它们的聚集地、或欲免受它们侵染的材料、植物、种子、土壤、表面或空间，其中化合物 I 和至少一种化合物 II

或 III 可以以 0.01-8kg/ha 的施用量同时，即一起或分别，或先后施用。

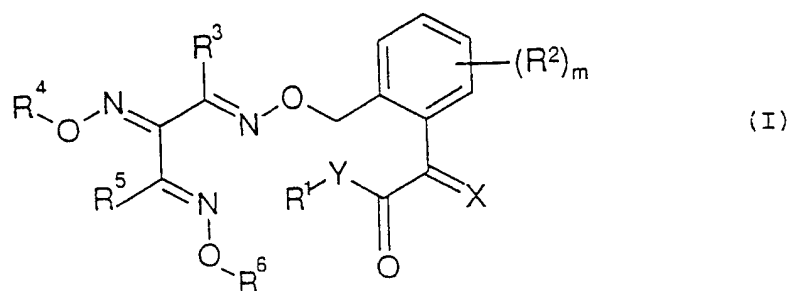
9. 根据权利要求 8 所要求的方法，其中用 0.01-2.5kg/ha 的根据权利要求 1 所述的化合物 I 来处理有害真菌、它们的聚集地、或欲免受它们侵染的材料、植物、种子、土壤、表面或空间。

10. 根据权利要求 8 所要求的方法，其中用 0.01-1kg/ha 的根据权利要求 1 中所述的至少一种化合物 II 或 III 来处理有害真菌、它们的聚集地、或欲免受它们侵染的材料、植物、种子、土壤、表面或空间。

基于三(脞醚)衍生物和其它杀真菌剂的杀真菌混合物

本发明涉及用于防治有害真菌的杀真菌混合物，它包含

a) 式 I 苯乙酸衍生物及其盐：



其中各取代基及下标含义如下：

X 为 NOCH_3 , CHOCH_3 , CHCH_3 ;

Y 为 O, NR;

R^1 , R 各自彼此独立地为氢或 C_1 - C_4 -烷基;

R^2 为氰基, 硝基, 三氟甲基, 卤素, C_1 - C_4 -烷基或 C_1 - C_4 -烷氧基;

m 为 0, 1 或 2, 当 m 为 2 时, 基团 R^2 可以是不同的;

R^3 为氢, 氰基, C_1 - C_4 -烷基, C_1 - C_4 -卤代烷基, C_3 - C_6 -环烷基;

R^4 , R^6 各自彼此独立地为氢,

C_1 - C_{10} -烷基, C_3 - C_6 -环烷基, C_2 - C_{10} -链烯基, C_2 - C_{10} -炔基, C_1 - C_{10} -烷基羰基, C_2 - C_{10} -链烯基羰基, C_3 - C_{10} -炔基羰基或 C_1 - C_{10} -烷基磺酰基, 这些基团可以是部分或全部卤代的, 或者连接有 1-3 个下述基团: 氰基, 硝基, 羟基, 巯基, 氨基, 羧基, 氨基羰基, 氨基硫代羰基, 卤素, C_1 - C_6 -烷基, C_1 - C_6 -卤代烷基, C_1 - C_6 -烷基磺酰基, C_1 - C_6 -烷基亚磺酰基(sulfoxy), C_1 - C_6 -烷氧基, C_1 - C_6 -卤代烷氧基, C_1 - C_6 -烷氧基羰基, C_1 - C_6 -烷硫基, C_1 - C_6 -烷基氨基, 二- C_1 - C_6 -烷基氨基, C_1 - C_6 -烷基氨基羰基, 二- C_1 - C_6 -烷基氨基羰基, C_1 - C_6 -烷基氨基硫代羰基, 二

-C₁-C₆-烷基氨基硫代羰基, C₂-C₆-链烯基, C₂-C₆-链烯氧基, C₃-C₆-环烷基, C₃-C₆-环烷基氧基, 杂环基, 杂环氧基, 苄基, 苄氧基, 芳基, 芳氧基, 芳硫基, 杂芳基, 杂芳氧基和杂芳硫基, 而环状基团本身又可以是部分或全部卤代的, 或者连有 1-3 个下列基团: 氰基, 硝基, 羟基, 巯基, 氨基, 羧基, 氨基羰基, 氨基硫代羰基, 卤素, C₁-C₆-烷基, C₁-C₆-卤代烷基, C₁-C₆-烷基磺酰基, C₁-C₆-烷基亚磺酰基, C₃-C₆-环烷基, C₁-C₆-烷氧基, C₁-C₆-卤代烷氧基, C₁-C₆-烷氧基羰基, C₁-C₆-烷硫基, C₁-C₆-烷基氨基, 二-C₁-C₆-烷基氨基, C₁-C₆-烷基氨基羰基, 二-C₁-C₆-烷基氨基羰基, C₁-C₆-烷基氨基硫代羰基, 二-C₁-C₆-烷基氨基硫代羰基, C₂-C₆-链烯基, C₂-C₆-链烯氧基, 苄基, 苄氧基, 芳基, 芳氧基, 芳硫基, 杂芳基, 杂芳氧基, 杂芳硫基或 C(=NOR⁷)-A_n-R⁸;

芳基, 芳基羰基, 芳基磺酰基, 杂芳基, 杂芳基羰基或杂芳基磺酰基, 这些基团可以是部分或全部卤代的, 或者可带有 1-3 个下列基团: 氰基, 硝基, 羟基, 巯基, 氨基, 羧基, 氨基羰基, 氨基硫代羰基, 卤素, C₁-C₆-烷基, C₁-C₆-卤代烷基, C₁-C₆-烷基羰基, C₁-C₆-烷基磺酰基, C₁-C₆-烷基亚磺酰基, C₃-C₆-环烷基, C₁-C₆-烷氧基, C₁-C₆-卤代烷氧基, C₁-C₆-烷氧基羰基, C₁-C₆-烷硫基, C₁-C₆-烷基氨基, 二-C₁-C₆-烷基氨基, C₁-C₆-烷基氨基羰基, 二-C₁-C₆-烷基氨基羰基, C₁-C₆-烷基氨基硫代羰基, 二-C₁-C₆-烷基氨基硫代羰基, C₂-C₆-链烯基, C₂-C₆-链烯氧基, 苄基, 苄氧基, 芳基, 芳氧基, 杂芳基, 杂芳氧基或 C(=NOR⁷)-A_n-R⁸;

R⁵ 为氢;

C₁-C₆-烷基, C₂-C₆-链烯基, C₂-C₆-炔基, 这些烃基可能被部分或全部卤代, 或者连有 1-3 个下列基团: 氰基, 硝基, 羟基, 巯基, 氨基, 羧基, 氨基羰基, 氨基硫代羰基, 卤素, C₁-C₆-烷基氨基羰基, 二-C₁-C₆-烷基氨基羰基, C₁-C₆-烷基氨基硫代羰基, 二-C₁-C₆-烷基氨基硫代羰基, C₁-C₆-烷基磺酰基, C₁-C₆-烷基亚磺酰基, C₁-C₆-烷氧基, C₁-C₆-

卤代烷氧基, C_1-C_6 -烷氧基羰基, C_1-C_6 -烷硫基, C_1-C_6 -烷基氨基, 二- C_1-C_6 -烷基氨基, C_2-C_6 -链烯氧基, C_3-C_6 -环烷基, C_3-C_6 -环烷基氧基, 杂环基, 杂环氧基, 芳基, 芳氧基, 芳基- C_1-C_4 -烷氧基, 芳硫基, 芳基- C_1-C_4 -烷硫基, 杂芳基, 杂芳氧基, 杂芳基- C_1-C_4 -烷氧基, 杂芳硫基, 杂芳基- C_1-C_4 -烷硫基, 而其中的环状基团本身又可以是部分或全部卤代的和/或连有 1-3 个下列基团: 氰基, 硝基, 羟基, 巯基, 氨基, 羧基, 氨基羰基, 氨基硫代羰基, C_1-C_6 -烷基, C_1-C_6 -卤代烷基, C_1-C_6 -烷基磺酰基, C_1-C_6 -烷基亚磺酰基, C_3-C_6 -环烷基, C_1-C_6 -烷氧基, C_1-C_6 -卤代烷氧基, C_1-C_6 -烷氧基羰基, C_1-C_6 -烷硫基, C_1-C_6 -烷基氨基, 二- C_1-C_6 -烷基氨基, C_1-C_6 -烷基氨基羰基, 二- C_1-C_6 -烷基氨基羰基, C_1-C_6 -烷基氨基硫代羰基, 二- C_1-C_6 -烷基氨基硫代羰基, C_2-C_6 -链烯基, C_2-C_6 -链烯氧基, 苄基, 苄氧基, 芳基, 芳氧基, 芳硫基, 杂芳基, 杂芳氧基, 杂芳硫基和 $C(=NOR^7)-A_n-R^8$;

C_3-C_6 -环烷基, C_3-C_6 -环烯基, 杂环基, 芳基, 杂芳基, 这些环状基团可以被部分或全部卤代或连有 1-3 个下列基团: 氰基, 硝基, 羟基, 巯基, 氨基, 羧基, 氨基羰基, 氨基硫代羰基, 卤素, C_1-C_6 -烷基, C_1-C_6 -卤代烷基, C_1-C_6 -烷基磺酰基, C_1-C_6 -烷基亚磺酰基, C_3-C_6 -环烷基, C_1-C_6 -烷氧基, C_1-C_6 -卤代烷氧基, C_1-C_6 -烷氧基羰基, C_1-C_6 -烷硫基, C_1-C_6 -烷基氨基, 二- C_1-C_6 -烷基氨基, C_1-C_6 -烷基氨基羰基, 二- C_1-C_6 -烷基氨基羰基, C_1-C_6 -烷基氨基硫代羰基, 二- C_1-C_6 -烷基氨基硫代羰基, C_2-C_6 -链烯基, C_2-C_6 -链烯氧基, 苄基, 苄氧基, 芳基, 芳氧基, 杂芳基和杂芳氧基;

其中 A 为氧, 硫或氮, 其中氮连有氢或 C_1-C_6 烷基;

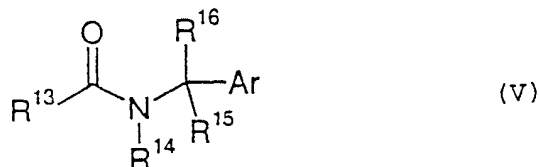
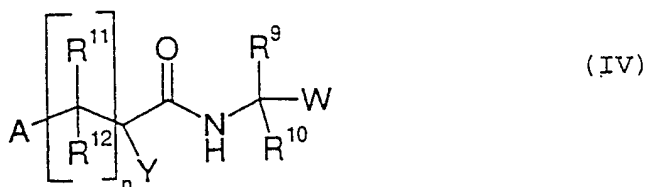
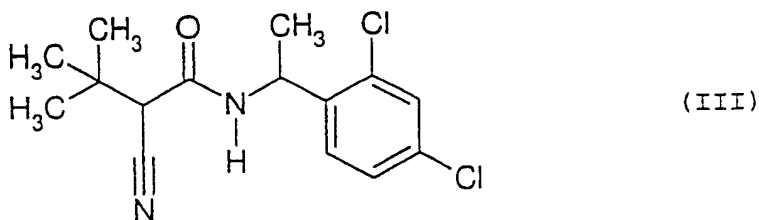
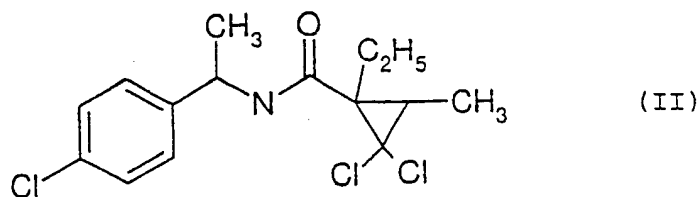
n 为 0 或 1;

R^7 为氢或 C_1-C_6 烷基; 和

R^8 为氢或 C_1-C_6 烷基,

和

b) 至少一种具有结构式 II-V 的化合物:



其中取代基具有以下含义:

A 为可携带 1-3 个选自卤素和 C_1 - C_3 烷基的取代基的 C_3 - C_6 -环烷基;

R^9 为 C_1 - C_6 烷基或 C_2 - C_6 链烯基, 其中这些基团可部分或完全卤代和/或可携带 1 或 2 个以下基团: C_1 - C_4 烷氧基、 C_1 - C_4 卤代烷氧基、 C_1 - C_4 烷硫基、 C_1 - C_4 烷氧基羰基、 C_3 - C_6 环烷基和苯基, 其中所述苯基可部分或完全卤代和/或可携带 1-3 个以下基团: 硝基、氰基、 C_1 - C_4 烷基、 C_1 - C_4 卤代烷基、 C_1 - C_4 烷氧基、 C_1 - C_4 卤代烷氧基、 C_1 - C_4 烷硫基、 C_3 - C_6 环烷基或杂环基;

R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 分别为氢原子或相互独立地具有基团 R^9 的含义之一;

n 为 0 或 1;

Y 为氰基或卤素;

W 为苯基、萘基或杂芳基, 其中这些基团可携带 1-3 个以下基团: 硝基、卤素、氰基、 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_4 卤代烷基、 C_1-C_4 烷氧基、 C_1-C_4 卤代烷氧基、 C_1-C_4 烷硫基、 C_3-C_6 环烷基和 C_1-C_4 烷氧基羰基;

R^{13} 是 C_6-C_{15} -二环烷基或 C_7-C_{15} -二环烯基, 其中这些基团可完全卤代, 而且如果它们没有完全卤代, 这些基团的两个碳原子与 C_3-C_5 -亚烷基一起可形成一种 5-至 7-元饱和碳环和/或可携带一个或相互独立的两个、三个、四个或五个以下基团: 氰基、 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_4 卤代烷基、 C_1-C_4 烷氧基、 C_1-C_4 卤代烷氧基和芳基, 其中所述芳基可部分或完全卤代和/或可携带一个或相互独立的两个或三个以下基团: 硝基、氰基、 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_4 卤代烷基、 C_1-C_4 烷氧基、 C_1-C_4 卤代烷氧基和 C_1-C_4 烷硫基;

R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 相互独立地为氢原子,

为可部分或完全卤代和/或可携带一个或两个以下基团的 C_1-C_8 烷基: C_1-C_4 烷氧基、 C_1-C_4 卤代烷氧基、 C_1-C_4 烷硫基、 C_3-C_7 -环烷基、 C_5-C_7 -环烯基, 其中环状基团本身可携带一个或相互独立的两个或三个卤素原子、 C_1-C_3 烷基和/或 C_1-C_3 烷氧基 和芳基, 其中所述芳基可部分或完全卤代和/或可携带一个或相互独立的两个或三个以下取代基: 硝基、氰基、 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_4 卤代烷基、 C_1-C_4 烷氧基、 C_1-C_4 卤代烷氧基和 C_1-C_4 烷硫基或

为 C_3-C_6 -环烷基、 C_3-C_6 -环烯基或杂环基, 其中这些基团可部分或完全卤代和/或可携带一个或相互独立的两个或三个以下基团: 氰基、 C_1-C_6 烷基、 C_1-C_6 卤代烷基、 C_2-C_6 -链烯基、 C_1-C_6 烷氧基、和 C_1-C_6 烷硫基;

Ar 为芳基或杂芳基, 其中这些基团可携带一个或相互独立的两个或三个以下基团: 卤素、氰基、 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_4 烷氧基烷基、 C_1-C_4 卤代烷基、 C_1-C_4 烷氧基、 C_1-C_4 卤代烷氧基、 C_1-C_4 烷硫基、 C_1-C_4 烷氧基羰基、芳基、芳氧基和杂芳基, 其中在这些基团中的环本身可携带一个或相互独立的两个或三个以下取代基: 卤素、氰基、 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_4

烷氧基烷基、 C_1-C_4 卤代烷基、 C_1-C_4 烷氧基、 C_1-C_4 卤代烷氧基、 C_1-C_4 烷硫基和 C_1-C_4 烷氧基羰基。

本发明的一个目的是提供具有良好杀真菌活性，尤其是针对稻中的真菌疾病的杀真菌混合物，其活性超过该混合物各组分单独的活性。

已经发现，该目的通过按照权利要求 1 的混合物而实现。

具有结构式 I 的化合物本身是已知的且描述于文献(W097/15552)。

具有结构式 II 和 III 的杀真菌剂也是已知的且描述于文献中。此外，它们可按照以下括弧中给出的商品名购得：

II: EP341475, 常用名: carpropamide(商品名: WIN® , 来自 Bayer)

III: CAS RN 139 920-32-4, 建议常用名: dichlocymet(Sumitomo 的开发产品)

化合物 V 及其制备方法描述于 W097/35838。

化合物 IV 及其制备方法以下以更详细的方式进行解释；相应化合物描述于早期的专利申请 PCT/EP98/01031 或 DE19710618.8。

由于其 $C=C$ 和 $C=N$ 双键，化合物 I 的制备可得到 E/Z 异构体混合物，其可通过常规的方式，例如通过结晶或色谱法分离成单个化合物。

但如果合成出异构体混合物，分离一般不是必须要求的，因为在某些情况下，单个异构体可在准备使用的过程中或在使用时(例如，在光、酸或碱的作用下)相互转化。类似的转化也可发生在使用之后，例如在处理植物时在已处理植物中或待防治的有害真菌或动物害虫中。

关于 $C=X$ 双键，化合物 I 的 E 异构体(根据 $-OCH_3$ 或 $-CH_3$ 基团相对 $-CO_2R^1$ 基团的构型)由于其活性而优选。

关于 $-C(R^3)=NOCH_2-$ 双键，化合物 I 的顺式异构体(根据 R^3 基团相对 $-OCH_2-$ 基团的构型)由于其活性而优选。

其中 m 为 0 的结构式 I 化合物由于其生物活性而优选。

另外，优选其中 R^1 为甲基的结构式 I 化合物。

此外，优选这样的化合物 I，其中 R^3 为氢原子、氰基、环丙基、甲基、乙基、1-甲基乙基或 CF_3 。

此外，优选其中 R^3 为甲基的化合物 I。

另外, 优选其中 R^3 为氰基的化合物 I。

还有, 优选其中 R^3 为环丙基的化合物 I。

另外, 优选其中 R^3 为 CF_3 的化合物 I。

另外, 优选这样的化合物 I, 其中 R^5 为氢原子、环丙基、甲基、乙基、异丙基、取代或未取代芳基或杂芳基。

此外, 优选其中 R^5 为甲基的化合物 I。

另外, 优选其中 R^5 为乙基的化合物 I。

还有, 优选其中 R^5 为异丙基的化合物 I。

此外, 优选其中 R^5 为环丙基的化合物 I。

还有, 优选其中 R^5 为 CF_3 的化合物 I。

另外, 优选这样的化合物 I, 其中 R^5 为取代或未取代芳基或杂芳基。

另外, 优选这样的化合物 I, 其中 R^5 为取代或未取代吡啶基、嘧啶基、吡嗪基、哒嗪基或三嗪基。

另外, 优选这样的化合物 I, 其中 R^5 为取代或未取代呋喃基、噻吩基或吡咯基。

另外, 优选这样的化合物 I, 其中 R^5 为取代或未取代噁唑基、噻唑基、异噁唑基、异噻唑基、吡唑基或咪唑基。

另外, 优选这样的化合物 I, 其中 R^5 为取代或未取代噁二唑基、噻二唑基或三唑基。

另外, 优选这样的化合物 I, 其中 R^5 为未被取代或携带一个或两个以下基团的苯基: 硝基、氰基、羟基、氨基、氨基羧基、氨基硫代羧基、卤素、 C_1 - C_4 烷基、 C_1 - C_4 卤代烷基、 C_1 - C_4 烷氧基、 C_1 - C_4 卤代烷氧基、 C_1 - C_4 烷基氨基、二- C_1 - C_4 烷基氨基、 C_1 - C_4 烷基磺酰基、 C_1 - C_4 烷氧基羧基、 C_1 - C_4 烷基氨基羧基、二- C_1 - C_4 烷基氨基羧基。

此外, 优选这样的化合物 I, 其中 R^4 为氢原子、 C_1 - C_6 烷基、 C_2 - C_6 链烯基、 C_2 - C_6 炔基、烯丙基、芳烷基、杂芳烷基、芳氧基烷基、杂芳氧基烷基、芳基或杂芳基。

另外, 优选其中 R^4 为 C_1 - C_6 烷基的化合物 I。

其它的优选化合物 I 公开于 W097/15552。

关于对有害真菌，例如稻梨孢(*Pyricularia oryzae*)的杀真菌活性，优选具有以下取代基的环烷基链烷羧酰胺 IV，其中在每种情况下优选被看作是对这些取代基单独或其组合的优选：

携带基团 R^9 和 R^{10} 的碳原子优选具有 R 构型。

优选这样的环烷基链烷羧酰胺 IV，其中 R^9 为甲基且 R^{10} 为甲基或氢原子；特别优选其中 R^9 为甲基且 R^{10} 为氢原子的化合物 IV。

此外，优选这样的具有结构式 IV 的环烷基链烷羧酰胺，其中 W 为未取代或取代苯基，尤其是在 2 位或在 2 和 4 位上被取代。特别优选在苯环的 4 位上取代，而且在此优选地被氰基或甲氧基，优选被甲基，尤其是被卤素所取代，其中这时又优选氯。

此外，优选其中 $n=1$ 的环烷基链烷羧酰胺 IV。取代基 R^3 和 R^4 优选为 C_1 - C_4 烷基，尤其是甲基。还优选这样一种组合方式，其中所述两个取代基之一为氢原子且另一个为 C_1 - C_4 烷基，尤其是甲基。

还有，优选 α -氯或 α -溴环烷基链烷羧酰胺 IV ($Y=\text{溴或氯}$)。特别优选 α -氰基环烷基链烷羧酰胺 IV ($Y=\text{氰基}$)。

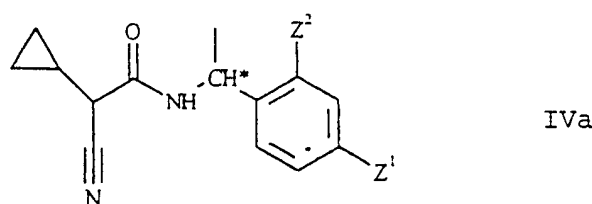
最后，优选其中 A 为未取代或取代环丙基的具有结构式 IV 的环烷基链烷羧酰胺。特别优选携带 1-3 个选自氯和 C_1 - C_3 烷基，尤其是甲基的取代基的环丙基。氯代环丙基优选携带 2 个氯原子，这 2 个氯原子处于环丙烷环的偕位上。烷基化或优选甲基化的环丙基优选在环丙烷环连接到分子剩余部分的位置的碳原子上携带一个烷基(甲基)取代基。

根据用途，特别优选在下表 1-13 中编辑的化合物 I。

表 1

具有结构式 IVa 的羧酰胺 IVa. 001- IVa. 108

(* = 用 “*” 修饰的原子的构型；R=R 构型；S=S 构型；rac.=外消旋)



Nr.	Z ¹	Z ²	*
IVa.001	H	H	R
IVa.002	H	H	S
IVa.003	H	H	rac.
IVa.004	H	Cl	R
IVa.005	H	Cl	S
IVa.006	H	Cl	rac.
IVa.007	H	CH ₃	R
IVa.008	H	CH ₃	S
IVa.009	H	CH ₃	rac.
IVa.010	H	OCH ₃	R
IVa.011	H	OCH ₃	S
IVa.012	H	OCH ₃	rac.
IVa.013	H	F	R
IVa.014	H	F	S
IVa.015	H	F	rac.
IVa.016	H	CN	R
IVa.017	H	CN	S
IVa.018	H	CN	rac.
IVa.019	Cl	H	R
IVa.020	Cl	H	S
IVa.021	Cl	H	rac.
IVa.022	Cl	Cl	R
IVa.023	Cl	Cl	S
IVa.024	Cl	Cl	rac.
IVa.025	Cl	CH ₃	R
IVa.026	Cl	CH ₃	S
IVa.027	Cl	CH ₃	rac.
IVa.028	Cl	OCH ₃	R
IVa.029	Cl	OCH ₃	S
IVa.030	Cl	OCH ₃	rac.
IVa.031	Cl	F	R
IVa.032	Cl	F	S
IVa.033	Cl	F	rac.
IVa.034	Cl	CN	R
IVa.035	Cl	CN	S
IVa.036	Cl	CN	rac.
IVa.037	CH ₃	H	R
IVa.038	CH ₃	H	S
IVa.039	CH ₃	H	rac.

Nr.	Z ¹	Z ²	*
IVa.040	CH ₃	Cl	R
IVa.041	CH ₃	Cl	S
IVa.042	CH ₃	Cl	rac.
IVa.043	CH ₃	CH ₃	R
IVa.044	CH ₃	CH ₃	S
IVa.045	CH ₃	CH ₃	rac.
IVa.046	CH ₃	OCH ₃	R
IVa.047	CH ₃	OCH ₃	S
IVa.048	CH ₃	OCH ₃	rac.
IVa.049	CH ₃	F	R
IVa.050	CH ₃	F	S
IVa.051	CH ₃	F	rac.
IVa.052	CH ₃	CN	R
IVa.053	CH ₃	CN	S
IVa.054	CH ₃	CN	rac.
IVa.055	OCH ₃	H	R
IVa.056	OCH ₃	H	S
IVa.057	OCH ₃	H	rac.
IVa.058	OCH ₃	Cl	R
IVa.059	OCH ₃	Cl	S
IVa.060	OCH ₃	Cl	rac.
IVa.061	OCH ₃	CH ₃	R
IVa.062	OCH ₃	CH ₃	S
IVa.063	OCH ₃	CH ₃	rac.
IVa.064	OCH ₃	OCH ₃	R
IVa.065	OCH ₃	OCH ₃	S
IVa.066	OCH ₃	OCH ₃	rac.
IVa.067	OCH ₃	F	R
IVa.068	OCH ₃	F	S
IVa.069	OCH ₃	F	rac.
IVa.070	OCH ₃	CN	R
IVa.071	OCH ₃	CN	S
IVa.072	OCH ₃	CN	rac.
IVa.073	F	H	R
IVa.074	F	H	S
IVa.075	F	H	rac.
IVa.076	F	Cl	R
IVa.077	F	Cl	S
IVa.078	F	Cl	rac.

Nr.	Z ¹	Z ²	*
IVa.079	F	CH ₃	R
IVa.080	F	CH ₃	S
IVa.081	F	CH ₃	rac.
IVa.082	F	OCH ₃	R
IVa.083	F	OCH ₃	S
IVa.084	F	OCH ₃	rac.
IVa.085	F	F	R
IVa.086	F	F	S
IVa.087	F	F	rac.
IVa.088	F	CN	R
IVa.089	F	CN	S
IVa.090	F	CN	rac.
IVa.091	CN	H	R
IVa.092	CN	H	S
IVa.093	CN	H	rac.
IVa.094	CN	Cl	R
IVa.095	CN	Cl	S
IVa.096	CN	Cl	rac.
IVa.097	CN	CH ₃	R
IVa.098	CN	CH ₃	S
IVa.099	CN	CH ₃	rac.
IVa.100	CN	OCH ₃	R
IVa.101	CN	OCH ₃	S
IVa.102	CN	OCH ₃	rac.
IVa.103	CN	F	R
IVa.104	CN	F	S
IVa.105	CN	F	rac.
IVa.106	CN	CN	R
IVa.107	CN	CN	S
IVa.108	CN	CN	rac.

表 2

具有结构式 IVb 的羧酰胺 IVb. 001- IVb. 108, 其中 Z^1 、 Z^2 和 “*” 的组合形式的含义由表 1 的各行给出。

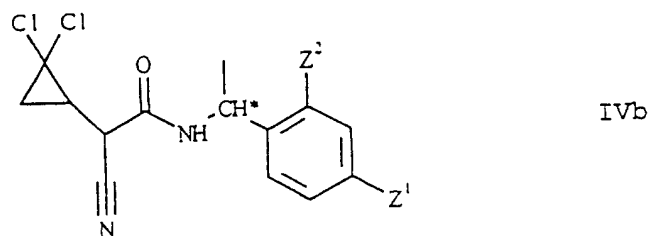


表 3

具有结构式 IVc 的羧酰胺 IVc. 001- IVc. 108, 其中 Z^1 、 Z^2 和 “*” 的组合形式的含义由表 1 的各行给出。

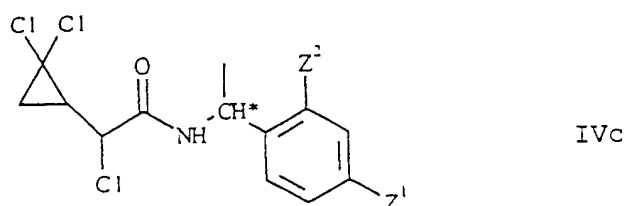


表 4

具有结构式 IVd 的羧酰胺 IVd. 001- IVd. 108, 其中 Z^1 、 Z^2 和 “*” 的组合形式的含义由表 1 的各行给出。

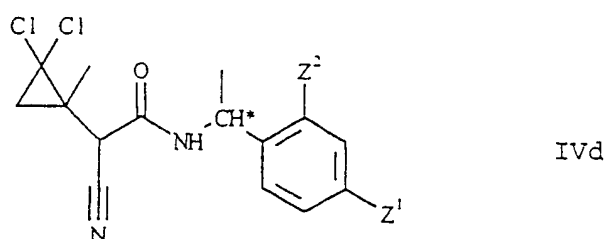


表 5

具有结构式 IVe 的羧酰胺 IVe. 001- IVe. 108, 其中 Z^1 、 Z^2 和 “*” 的组合形式的含义由表 1 的各行给出。

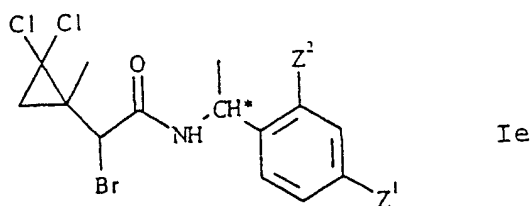


表 6

具有结构式 IVf 的羧酰胺 IVf.001-IVf.108, 其中 Z^1 、 Z^2 和 “*” 的组合形式的含义由表 1 的各行给出。

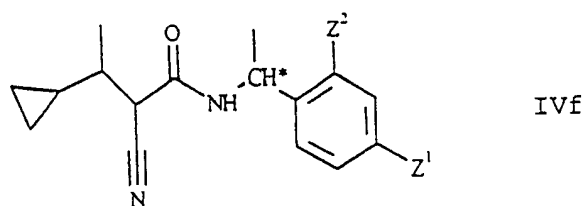


表 7

具有结构式 IVg 的羧酰胺 IVg.001-IVg.108, 其中 Z^1 、 Z^2 和 “*” 的组合形式的含义由表 1 的各行给出。

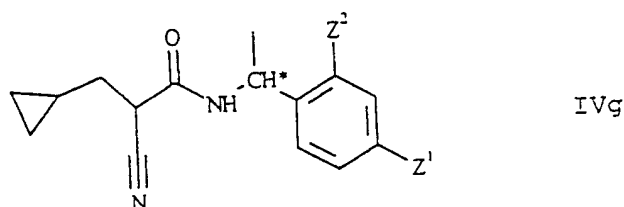


表 8

具有结构式 IVh 的羧酰胺 IVh.001-IVh.108, 其中 Z^1 、 Z^2 和 “*” 的组合形式的含义由表 1 的各行给出。

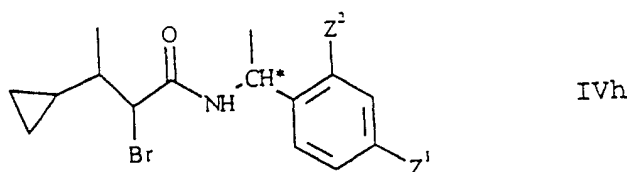


表 9

具有结构式 IVi 的羧酰胺 IVi.001-IVi.108, 其中 Z^1 、 Z^2 和 “*” 的组合形式的含义由表 1 的各行给出。

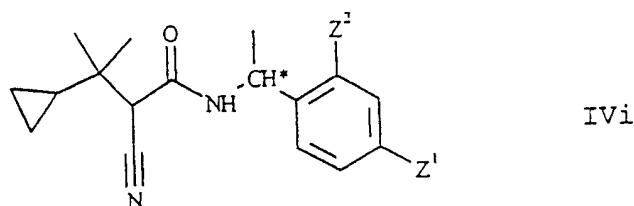


表 10

具有结构式 IVk 的羧酰胺 IVk.001-IVk.108, 其中 Z^1 、 Z^2 和 “*”

的组合形式的含义由表 1 的各行给出。

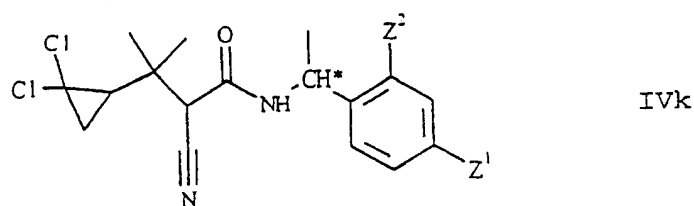


表 11

具有结构式 IVm 的羧酰胺 IVm.001-IVm.108, 其中 Z^1 、 Z^2 和 “*” 的组合形式的含义由表 1 的各行给出。

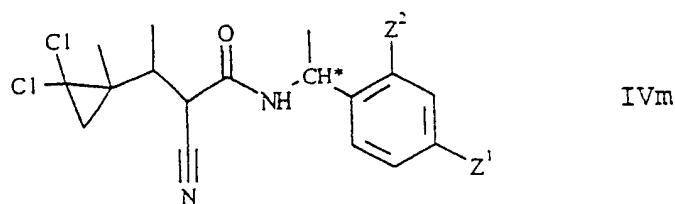


表 12

具有结构式 IVn 的羧酰胺 IVn.001-IVn.108, 其中 Z^1 、 Z^2 和 “*” 的组合形式的含义由表 1 的各行给出。

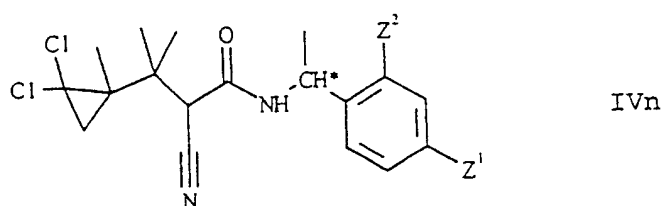
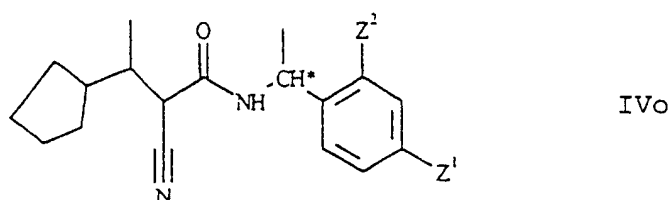


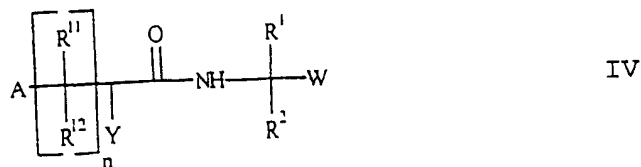
表 13

具有结构式 IVo 的羧酰胺 IVo.001-IVo.108, 其中 Z^1 、 Z^2 和 “*” 的组合形式的含义由表 1 的各行给出。



此外, 已经发现以良好产率制备羧酰胺 IV 的方法。

在一个优选方法中, 羧酰胺 IV:



通过将羧酸衍生物 VI:



与具有结构式 VII 的胺:



进行反应而得到。

酰胺形成是按照文献中的已知方法进行的。其中 Z 为羟基的结构式 VI' 游离羧酸一般首先转化成其中 Z 例如为氯的活化羧酸衍生物 VI。

羧酸 VI' 的活化优选也通过在加入，例如二环己基碳二亚胺、氯甲酸乙酯、氰基膦酸二乙酯、三苯基膦/偶氮二羧酸酯、2-吡啶二硫化物/三苯基膦、羰基二咪唑、亚硫酰氯、三氯化磷、五氯化磷等的同时直接使用羧酸 VI' 而就地进行。一般来说，例如碳二亚胺以基于羧酸 VI' 的等摩尔量加入。

经由酰基氰的羧酸活化，例如通过将羧酸 VI' 与氰基膦酸二乙酯，优选在惰性溶剂如四氢呋喃、甲苯或二氯甲烷中进行反应而进行(参见，四面体通讯 18(1973)，1595-8)。

经由酸酐的活化，例如通过将羧酸 VI' 与碳酰氯如氯甲酸乙酯，一般在碱的存在下，而且如果合适，在惰性溶剂如甲苯或四氢呋喃中进行反应而进行(参见“Houben-Weyl”，第4版(1974)，15/1，28-32页)。

酰胺形成优选在碱，例如三乙胺或二甲基环己基胺之类的叔胺、碱金属碳酸盐、碱金属氢氧化物、吡啶等的存在下进行。反应物和助剂碱有利地以等摩尔量使用。在某些情况下，0.1-0.5 当量的稍微过量的助剂碱可能是有利的。

合适的溶剂是脂族烃如己烷和里格罗因 (Ligroin)、芳族烃如甲苯和二甲苯、氯代烃如二氯甲烷和 1,2-二氯乙烷、醚如甲基叔丁基醚和四氢呋喃、极性非质子传递溶剂, 如乙腈和二甲基羧酰胺或酯如乙酸乙酯、或其混合物。

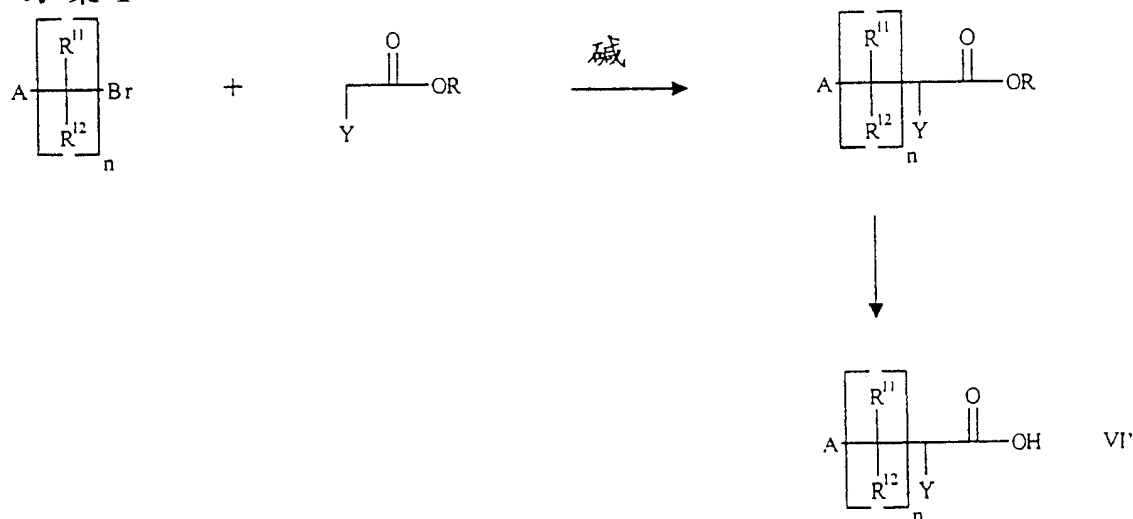
羧酸衍生物 VI 与胺 VII 的摩尔比一般为 0.8-1.5, 优选 0.9-1.1。

反应完成之后, 按照常规进行处理, 例如将反应混合物加入水中, 然后进行酰胺萃取。

具有结构式 VII 的胺是已知的或可容易得到 (参见 有机物 (Organikum) (1993) Barth Verlagsgesellschaft mbH Leipzig, 509 页以下; 印度化学杂志, 10 (1972), 366)。

α -氰基环丙烷乙酸的制备描述于 Org. Prep. Proced. Int. 5 (1973), 25-29. 方案 1 给出了构建结构式 VI' 羧酸的一般路径 (参见 Collect. Czech. Chem. Commun. 48 (1983), 1597-1601 和 聚合物科学杂志, 聚合物化学版 (J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.) 14 (1976), 2357-9)。

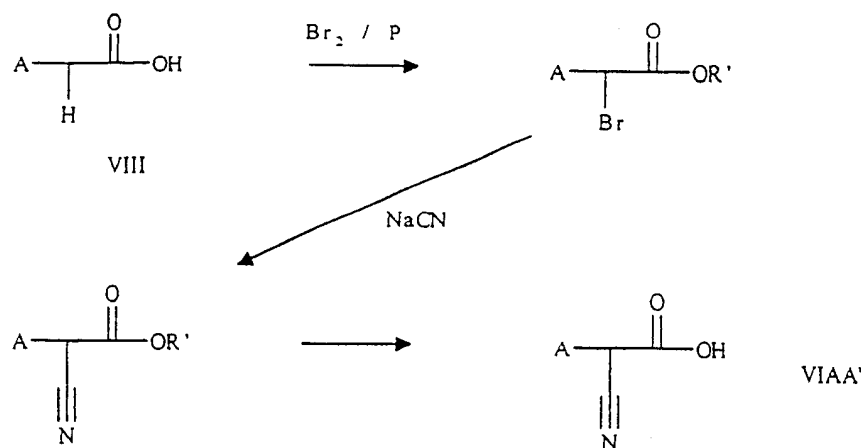
方案 1



具有结构式 VIA 的羧酸衍生物还可按照方案 2 制成。



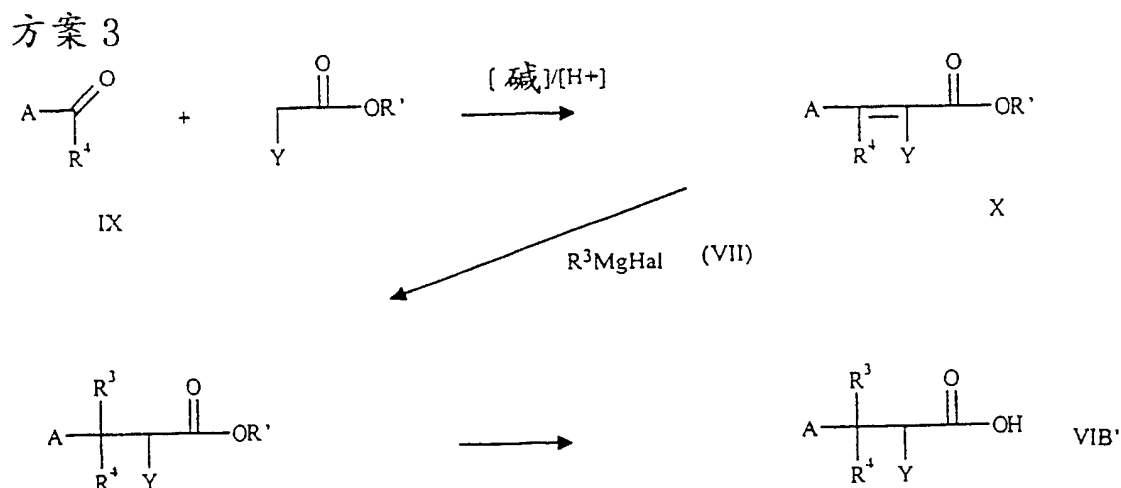
方案 2



其中 A 定义如权利要求 1 的结构式 VIII 环烷基乙酸是已知的。
 (J.Chem.Technol. Biotechnol., Chem. Technol., 33A (1983) 109-15; NL65 06881; 化学通讯 (Chem.Ber.) 41 (1908) 2627; Chem.Ber. 35 (1902) 2688)

环烷基乙酸 VIII 可按照美国化学学会会志 70(1948), 3626-7 的方案, 在 α 位上进行溴化。在 C_1 - C_6 醇存在下的处理直接得到相应的酯。随后的溴/氰基交换按照合成通讯 23(1993), 2323-9 所述进行。由该酯得到羧酸 VIAA' 的水解作用通过标准步骤进行 (Organikum 1993 Barth Verlagsgesellschaft mbH Leipzig, 431 页以下)。

具有结构式 VIB 的羧酸衍生物可例如, 通过方案 3 所示的路径而得到。



起始原料(具有结构式 IX 的酰基-或甲酰基环烷烃)一般是可得到的(尤其参见 J.Chem. Soc, Perkin Trans. I, 6(1994), 739-52)。这些物质与 α -卤代或 α -氰基乙酸 C_1 - C_6 烷基酯在诺文葛尔反应中进行反应形

成 Michael(迈克尔)体系 X(参见杂环化合物化学 24(1988), 860-4)。

缩合一般在与水不混溶的溶剂, 例如己烷、甲苯或二甲苯中进行, 同时去除在反应过程中形成的水。为此, 将反应混合物加热沸腾并回流几小时。

碱如吡啶、吡啶、氨或 β -丙氨酸在酸例如乙酸的存在下用作催化剂。

将其中 R^3 定义如权利要求 1 且 Hal 为氯、溴或碘的结构式 XI 烷基格利雅化合物随后加入结构式 X 的 Michael 体系中, 以得到 VIB 型饱和体系。

反应在溶剂中进行, 所述溶剂在反应条件下是惰性的。特别优选醚如四氢呋喃、二乙醚、二甲氧基乙烷或甲基叔丁基醚。反应温度一般设定为 -10°C 至 80°C , 优选 $10-60^{\circ}\text{C}$ 。

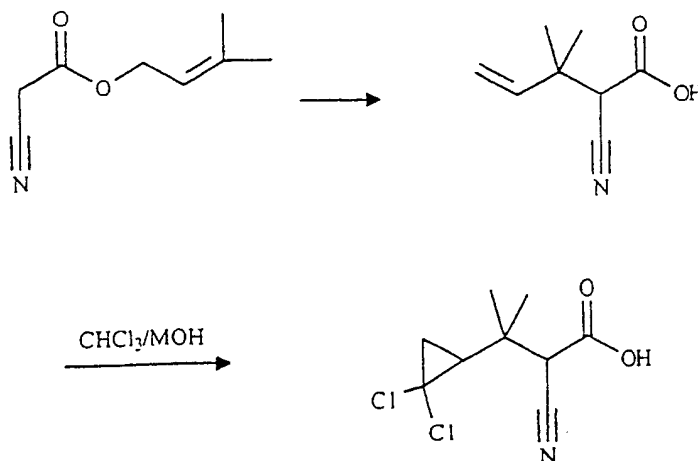
格利雅化合物 XI 一般以基于 Michael 体系 X 的等摩尔量使用。在某些情况下, 采用 0.2-0.5 摩尔当量过量的格利雅化合物证实是有利的。

一般来说, 加成反应通过加入 1-10% 摩尔的例如碘化铜(I)进行铜催化来进行。这样得到相对 1,4-加成较高的 1,2-加成选择性。

游离羧酸 VIB'最后通过将相应酯进行碱水解而制成(Organikum 1993 Barth Verlagsgesellschaft mbH, Leipzig, 431 页以下)。

方案 4 给出了一种得到 2-氰基-3-(2,2-二氯环丙基)-3-甲基丁酸的很好路径。

方案 4



DE2649711 和 Res. Discl. 249(1985), 55 描述了由氰基乙酸的 3-

甲基丁-2-烯基酯制备 2-氰基-3,3-二甲基戊-4-烯酸。通过加入二氯碳烯可直接得到 2-氰基-3-(2,2-二氯环丙基)-3-甲基丁酸,其中前者可按照标准方法由氯仿和碱金属氢氧化物而得到。为了提高产率,在环丙烷化步骤之前保护羧酸官能度是有利的(例如,通过转化成叔丁基酯)。

通过上述方法,可得到适用于,例如制备按照本发明的羧酰胺 IV 的羧酸衍生物 VI。

羧酸衍生物 VI 关于取代基 R^{11} 、 R^{12} 、A 和 Y 的特别优选实施方案对应于羧酰胺 IV 的那些。

Z 为可亲核取代的基团,如羟基、 C_1 - C_4 烷氧基、卤素,例如溴或氯、杂芳基,例如咪唑基或吡啶基、羧酸根,例如乙酸根或三氟乙酸根等。

特别优选其中 n 为 1 和/或 A 为未取代或取代环丙基的具有结构式 VI 的羧酸衍生物。如果 n 为 0,优选这样的结构式 VIA 羧酸衍生物,其中 A 为可携带 1-3 个取代基,例如氯和/或 C_1 - C_3 烷基的环丙基。氯代环丙基优选在环丙烷环的偕位上携带 2 个氯原子。

化合物 V 可由相应的羧酸 XIIa 开始,通过与胺 XIII 的反应而制成:



(参考文献“Houben-Weyl”基于: Houben-Weyl, 有机化学方法, 第 4 版, Thieme Verlag, Stuttgart)。

羧酸 XIIa 从 EP-A653418 中得知。

胺 XIII 一般也是已知的或可通过已知方法(参考 WO-A95/23784)而得到。

反应优选通过首先将羧酸 XIIa 转化成羧基活化衍生物 XII, 尤其是转化成酰基卤-例如酰基氯-、酰基氰或酸酐而进行(参见四面体通讯, 第 18 卷, 1595-1598 页(1973)或“Houben-Weyl”, 15/1 卷, 28-32 页)。这些衍生物 XII 随后与胺 XIII 在碱的存在下反应。

适用于制备酰基氰的方法是, 例如羧酸 XIIa 与氰基膦酸二乙酯, 尤其是在惰性溶剂如四氢呋喃、甲苯或二氯甲烷中的反应。

为了制备羧基活化酸酐, 优选将羧酸 XIIa 与碳酰氯如氯甲酸异丁基酯在碱的存在下, 而且如果适合, 在惰性溶剂如甲苯或四氢呋喃中进行反应。

胺 XIII 与羧基活化羧酸 III 的反应优选在溶剂如二氯甲烷、四氢呋喃或甲苯中进行。

胺 XIII 本身也可用作碱, 而且它们通常由粗品中回收。

在该工艺步骤的一个优选实施方案中, 将羧酸 XII、胺 XIII、适用于制备氨基甲酰基羧酸 XII 的羧基活化衍生物的试剂、和碱在单釜法中, 如果合适在惰性溶剂中进行反应。

将如此得到的反应混合物以常规方式处理得到化合物 V, 例如通过与水进行混合, 进行相分离, 然后如果合适将粗品进行色谱纯化。某些所得最终产物是无色或浅棕色粘稠油的形式, 可在减压和中等高温下去除挥发性组分。如果所得最终产物是固体, 也可通过, 例如重结晶或蒸煮进行纯化。

根据取代基的性质, 具有结构式 V 的化合物可作为几何和/或光学异构体或异构体混合物存在。尤其是, 化合物 V 中携带基团 R^3 和 R^4 的碳原子可具有按照 IUPAC 命名原则的 R 或 S 构型。在此所述的纯异构体以及所述异构体的混合物都具有杀真菌活性。

在化合物 V 中, 涉及到基团 R^{13} , 分子的剩余部分可外-或内-排列。在每种情况下, 两种异构体及其混合物都具有杀真菌活性。

根据对有害真菌的生物作用, 优选这样的化合物 V, 其中携带基团 R^{15} 和 R^{16} 的碳原子具有 R 构型。

此外, 优选这样的化合物 V, 其中 R^{15} 为氢原子且 R^{16} 为 C_1 - C_4 烷基, 尤其是甲基。

此外, 优选这样的化合物 V, 其中 Ar 为视需要取代的苯基, 特别是在 2-位或在 2-和 4-位上, 尤其是在 4-位上进行取代。在 4-位上的优选单一取代基为氰基, 优选甲基, 尤其是卤素, 特别是氯。

此外, 优选这样的化合物 V, 其中 R^{13} 为具有 6-10 个碳原子的未取代或取代二环烷基。

此外, 优选这样的化合物 V, 其中 R^{13} 为具有 7-10 个碳原子的未取代或取代二环烯基。

根据用途, 特别优选在 WO-A97/35838 表 1-29 中编辑的化合物。

在开头给出的化合物 I、IV 和 V 的定义中, 使用了一般表示以下基团的集合术语:

卤素: 氟、氯、溴和碘;

烷基: 具有 1-4、6 或 10 个碳原子的直链或支链烷基, 例如 C_1 - C_6 -烷基如甲基、乙基、丙基、1-甲基乙基、丁基、1-甲基丙基、2-甲基丙基、1,1-二甲基乙基、戊基、1-甲基丁基、2-甲基丁基、3-甲基丁基、2,2-二甲基丙基、1-乙基丙基、己基、1,1-二甲基丙基、1,2-二甲基丙基、1-甲基戊基、2-甲基戊基、3-甲基戊基、4-甲基戊基、1,1-二甲基丁基、1,2-二甲基丁基、1,3-二甲基丁基、2,2-二甲基丁基、2,3-二甲基丁基、3,3-二甲基丁基、1-乙基丁基、2-乙基丁基、1,1,2-三甲基丙基、1,2,2-三甲基丙基、1-乙基-1-甲基丙基和 1-乙基-2-甲基丙基;

卤代烷基: 具有 1-6 个碳原子的直链或支链烷基, 这些基团中的某些或所有氢原子可被上述卤素原子所取代, 例如 C_1 - C_2 卤代烷基如氯甲基、二氯甲基、三氯甲基、氟甲基、二氟甲基、三氟甲基、氯氟甲基、二氯氟甲基、氯二氟甲基、1-氟乙基、2-氟乙基、2,2-二氟乙基、2,2,2-三氟乙基、2-氯-2-氟乙基、2-氯-2,2-二氟乙基、2,2-二氯-2-氟乙基、2,2,2-三氯乙基和五氟乙基;

C_1 - C_4 烷氧基和 C_1 - C_4 烷氧基羰基的烷氧基部分: 甲氧基、乙氧基、丙氧基、1-甲基乙氧基、丁氧基、1-甲基丙氧基、2-甲基丙氧基和 1,1-二甲基乙氧基;

C_1 - C_4 卤代烷氧基: 被氟、氯、溴和/或碘部分或完全取代的上述 C_1 - C_4 烷氧基, 例如氟甲氧基、二氟甲氧基、三氟甲氧基、氯二氟甲氧基、溴二氟甲氧基、2-氟乙氧基、2-氯乙氧基、2-溴乙氧基、2-碘乙氧基、2,2-二氟乙氧基、2,2,2-三氟乙氧基、2-氯-2-氟乙氧基、2-氯-2,2-二氟乙氧基、2,2-二氯-2-氟乙氧基、2,2,2-三氯乙氧基、五氟乙氧基、

2-氟丙氧基、3-氟丙氧基、2-氯丙氧基、3-氯丙氧基、2-溴丙氧基、3-溴丙氧基、2,2-二氟丙氧基、2,3-二氟丙氧基、2,3-二氯丙氧基、3,3,3-三氟丙氧基、3,3,3-三氯丙氧基、2,2,3,3,3-五氟丙氧基、七氟丙氧基、1-(氟甲基)-2-氟乙氧基、1-(氯甲基)-2-氯乙氧基、1-(溴甲基)-2-溴乙氧基、4-氟丁氧基、4-氯丁氧基、4-溴丁氧基和九氟丁氧基;

环烷基: 具有 3-6 碳环原子的单环烷基, 例如环丙基、环丁基、环戊基和环己基;

链烯基: 具有2-6或10个碳原子和一在任何位置上的双键的直链或支链链烯基, 例如 C_2-C_6 -链烯基, 如乙烯基、1-丙烯基、2-丙烯基、1-甲基乙烯基、1-丁烯基、2-丁烯基、3-丁烯基、1-甲基-1-丙烯基、2-甲基-1-丙烯基、1-甲基-2-丙烯基、2-甲基-2-丙烯基、1-戊烯基、2-戊烯基、3-戊烯基、4-戊烯基、1-甲基-1-丁烯基、2-甲基-1-丁烯基、3-甲基-1-丁烯基、1-甲基-2-丁烯基、2-甲基-2-丁烯基、3-甲基-2-丁烯基、1-甲基-3-丁烯基、2-甲基-3-丁烯基、3-甲基-3-丁烯基、1,1-二甲基-2-丙烯基、1,2-二甲基-1-丙烯基、1,2-二甲基-2-丙烯基、1-乙基-1-丙烯基、1-乙基-2-丙烯基、1-己烯基、2-己烯基、3-己烯基、4-己烯基、5-己烯基、1-甲基-1-戊烯基、2-甲基-1-戊烯基、3-甲基-1-戊烯基、4-甲基-1-戊烯基、1-甲基-2-戊烯基、2-甲基-2-戊烯基、3-甲基-2-戊烯基、4-甲基-2-戊烯基、1-甲基-3-戊烯基、2-甲基-3-戊烯基、3-甲基-3-戊烯基、4-甲基-3-戊烯基、1-甲基-4-戊烯基、2-甲基-4-戊烯基、3-甲基-4-戊烯基、4-甲基-4-戊烯基、1,1-二甲基-2-丁烯基、1,1-二甲基-3-丁烯基、1,2-二甲基-1-丁烯基、1,2-二甲基-2-丁烯基、1,2-二甲基-3-丁烯基、1,3-二甲基-1-丁烯基、1,3-二甲基-2-丁烯基、1,3-二甲基-3-丁烯基、2,2-二甲基-3-丁烯基、2,3-二甲基-1-丁烯基、2,3-二甲基-2-丁烯基、2,3-二甲基-3-丁烯基、3,3-二甲基-1-丁烯基、3,3-二甲基-2-丁烯基、1-乙基-1-丁烯基、1-乙基-2-丁烯基、1-乙基-3-丁烯基、2-乙基-1-丁烯基、2-乙基-2-丁烯基、2-乙基-3-丁烯基、1,1,2-三甲基-2-丙烯基、1-乙基-1-甲基-2-丙烯

基、1-乙基-2-甲基-1-丙烯基、和1-乙基-2-甲基-2-丙烯基;

炔基: 具有 2-10 个碳原子和一在任意位置的三键的直链或支链炔基, 例如 C_2-C_6 炔基, 如乙炔基、2-丙炔基、2-丁炔基、3-丁炔基、1-甲基-2-丙炔基、2-戊炔基、3-戊炔基、4-戊炔基、1-甲基-2-丁炔基、1-甲基-3-丁炔基、2-甲基-3-丁炔基、1,1-二甲基-2-丙炔基、1-乙基-2-丙炔基、2-己炔基、3-己炔基、4-己炔基、5-己炔基、1-甲基-2-戊炔基、1-甲基-3-戊炔基、1-甲基-4-戊炔基、2-甲基-3-戊炔基、2-甲基-4-戊炔基、3-甲基-4-戊炔基、4-甲基-2-戊炔基、1,1-二甲基-2-丁炔基、1,1-二甲基-3-丁炔基、1,2-二甲基-3-丁炔基、2,2-二甲基-3-丁炔基、1-乙基-2-丁炔基、1-乙基-3-丁炔基、2-乙基-3-丁炔基、和 1-乙基-1-甲基-2-丙炔基。

杂环基或杂环氧基、杂环硫基和杂环氨基: 包含 1-3 个选自氧、氮和硫的杂原子且直接或(杂环氧基)经由氧原子或(杂环硫基)经由硫原子或(杂环氨基)经由氮原子连接到骨架上的三-至六-元饱和或部分不饱和单-或多环杂环, 例如 2-四氢呋喃基、环氧乙烷基、3-四氢呋喃基、2-四氢噻吩基、3-四氢噻吩基、2-吡咯烷基、3-吡咯烷基、3-异噁唑烷基、4-异噁唑烷基、5-异噁唑烷基、3-异噻唑烷基、4-异噻唑烷基、5-异噻唑烷基、3-吡唑烷基、4-吡唑烷基、5-吡唑烷基、2-噁唑烷基、4-噁唑烷基、5-噁唑烷基、2-噻唑烷基、4-噻唑烷基、5-噻唑烷基、2-咪唑烷基、4-咪唑烷基、1,2,4-噁二唑烷-3-基、1,2,4-噁二唑烷-5-基、1,2,4-噻二唑烷-3-基、1,2,4-噻二唑烷-5-基、1,2,4-三唑烷-3-基、1,3,4-噁二唑烷-2-基、1,3,4-噻二唑烷-2-基、1,3,4-三唑烷-2-基、2,3-二氢呋喃-2-基、2,3-二氢呋喃-3-基、2,3-二氢呋喃-4-基、2,3-二氢呋喃-5-基、2,5-二氢呋喃-2-基、2,5-二氢呋喃-3-基、2,3-二氢噻吩-2-基、2,3-二氢噻吩-3-基、2,3-二氢噻吩-4-基、2,3-二氢噻吩-5-基、2,5-二氢噻吩-2-基、2,5-二氢噻吩-3-基、2,3-二氢吡咯-2-基、2,3-二氢吡咯-3-基、2,3-二氢吡咯-4-基、2,3-二氢吡咯-5-基、2,5-二氢吡咯-2-基、2,5-二氢吡咯-3-基、2,3-二氢异噁唑-3-基、2,3-二氢异噁唑-4-基、2,3-二氢异噁唑-5-基、4,5-

二氢异噁唑-3-基、4,5-二氢异噁唑-4-基、4,5-二氢异噁唑-5-基、2,5-二氢异噻唑-3-基、2,5-二氢异噻唑-4-基、2,5-二氢异噻唑-5-基、2,3-二氢异吡唑-3-基、2,3-二氢异吡唑-4-基、2,3-二氢异吡唑-5-基、4,5-二氢异吡唑-3-基、4,5-二氢异吡唑-4-基、4,5-二氢异吡唑-5-基、2,5-二氢异吡唑-3-基、2,5-二氢异吡唑-4-基、2,5-二氢异吡唑-5-基、2,3-二氢噁唑-3-基、2,3-二氢噁唑-4-基、2,3-二氢噁唑-5-基、4,5-二氢噁唑-3-基、4,5-二氢噁唑-4-基、4,5-二氢噁唑-5-基、2,5-二氢噁唑-3-基、2,5-二氢噁唑-4-基、2,5-二氢噁唑-5-基、2,3-二氢噻唑-2-基、2,3-二氢噻唑-4-基、2,3-二氢噻唑-5-基、4,5-二氢噻唑-2-基、4,5-二氢噻唑-4-基、4,5-二氢噻唑-5-基、2,5-二氢噻唑-2-基、2,5-二氢噻唑-4-基、2,5-二氢噻唑-5-基、2,3-二氢咪唑-2-基、2,3-二氢咪唑-4-基、2,3-二氢咪唑-5-基、4,5-二氢咪唑-2-基、4,5-二氢咪唑-4-基、4,5-二氢咪唑-5-基、2,5-二氢咪唑-2-基、2,5-二氢咪唑-4-基、2,5-二氢咪唑-5-基、2-吗啉基、3-吗啉基、2-哌啶基、3-哌啶基、4-哌啶基、3-四氢吡嗪基、4-四氢吡嗪基、2-四氢嘧啶基、4-四氢嘧啶基、5-四氢嘧啶基、2-四氢吡嗪基、1,3,5-四氢三嗪-2-基、1,2,4-四氢三嗪-3-基、1,3-二氢噁嗪-2-基、1,3-二噻烷-2-基、2-四氢吡喃基、1,3-二氧戊环-2-基、3,4,5,6-四氢吡啶-2-基、4H-1,3-噻嗪-2-基、4H-3,1-苯并噻嗪-2-基、1,1-二氧代-2,3,4,5-四氢噻酚-2-基、2H-1,4-苯并噻嗪-3-基、2H-1,4-苯并噁嗪-3-基、1,3-二氢噁嗪-2-基、1,3-二噻烷-2-基；

芳基或芳氧基、芳硫基、芳基羰基或芳基磺酰基：直接或(芳氧基)经由氧原子(-O-)或(芳硫基)经由硫原子(-S-)或(芳基羰基)经由羰基(-CO-)或(芳基磺酰基)经由磺酰基(-SO₂-)连接到骨架上的芳族单-或多环烃基团，例如苯基、萘基和菲基或苯氧基、萘氧基和菲氧基和相应的羰基和磺酰基基团；

杂芳基或杂芳氧基、杂芳硫基、杂芳基羰基和杂芳基磺酰基：除了碳环原子还可包含1-4个氮原子或1-3个氮原子和1个氧原子或1个硫原子或一个氧原子或一个硫原子且直接或(杂芳氧基)经由氧原子

(-O-)或(杂芳硫基)经由硫原子(-S-)或(杂芳基羰基)经由羰基(-CO-)或(杂芳基磺酰基)经由磺酰基(-SO₂-)连接到骨架上的芳族单-或多环基团, 例如:

-包含1-3个氮原子的5-元杂芳基: 除了碳原子还包含1-3个氮原子作为环原子的5-元杂芳基, 例如2-吡咯基、3-吡咯基、3-吡唑基、4-吡唑基、5-吡唑基、2-咪唑基、4-咪唑基、1,2,4-三唑-3-基和1,3,4-三唑-2-基;

-包含1-4个氮原子或1-3个氮原子和1个硫原子或氧原子或一个氧原子或一个硫原子的5-元杂芳基: 除了碳原子还包含1-4个氮原子或1-3个氮原子和1个硫原子或氧原子或一个氧原子或硫原子作为环原子的5-元杂芳基, 例如2-呋喃基、3-呋喃基、2-噻吩基、3-噻吩基、2-吡咯基、3-吡咯基、3-异噁唑基、4-异噁唑基、5-异噁唑基、3-异噻唑基、4-异噻唑基、5-异噻唑基、3-吡唑基、4-吡唑基、5-吡唑基、2-噁唑基、4-噁唑基、5-噁唑基、2-噻唑基、4-噻唑基、5-噻唑基、2-咪唑基、4-咪唑基、1,2,4-噁二唑-3-基、1,2,4-噁二唑-5-基、1,2,4-噻二唑-3-基、1,2,4-噻二唑-5-基、1,2,4-三唑-3-基、1,3,4-噁二唑-2-基、1,3,4-噻二唑-2-基、1,3,4-三唑-2-基;

-包含1-3个氮原子或1个氮原子和/或1个氧原子或硫原子的苯并稠合5-元杂芳基: 除了碳原子还可包含1-4个氮原子或1-3个氮原子和1个硫原子或氧原子或一个氧原子或硫原子作为环原子且其中两个相邻碳环原子或一个氮原子和一个相邻碳环原子可通过丁-1,3-二烯-1,4-二基桥接的5-元杂芳基;

-经由氮原子键接且包含1-4个氮原子的5-元杂芳基、或经由氮原子键接且包含1-3个氮原子的苯并稠合5-元杂芳基: 除了碳原子可分别包含1-4个氮原子和1-3个氮原子作为环原子且其中两个相邻碳环原子或一个氮原子和一个相邻碳环原子可通过丁-1,3-二烯-1,4-二基桥接的5-元杂芳基, 这些环可经由一个氮环原子连接到骨架上;

-分别包含1-3个氮原子和1-4个氮原子的6-元杂芳基: 除了碳原子还可分别包含1-3个和1-4个氮原子作为环原子的6-元杂芳基,

例如 2-吡啶基、3-吡啶基、4-吡啶基、3-哒嗪基、4-哒嗪基、2-嘧啶基、4-嘧啶基、5-嘧啶基、2-吡嗪基、1,3,5-三嗪-2-基、1,2,4-三嗪-3-基和 1,2,4,5-四嗪-3-基;

-包含 1-4 个氮原子的苯并稠合 6-元杂芳基: 其中两个相邻碳环原子可通过丁-1,3-二烯-1,4-二基桥接的 6-元杂芳基, 例如喹啉、异喹啉、喹唑啉和喹喔啉,

和相应的氧基、硫基、羰基或磺酰基基团。

杂芳基氨基: 除了碳环原子还可包含 1-4 个氮原子或 1-3 个氮原子和一个氧原子或一个硫原子且经由氮原子连接到骨架上的芳族单-或多环基团。

二环烷基: 具有 6-15 个碳环原子的二环烷基, 例如二环[2.1.1]己-5-基、二环[2.2.1]庚-2-基、二环[2.2.2]辛-2-基、二环[3.2.1]辛-6-基、二环[3.2.2]壬-6-基、二环[4.2.2]癸-7-基、二环[3.1.0]己-1-基、二环[4.1.0]庚-1-基、二环[4.3.0]壬-1-基、二环[4.4.0]癸-1-基, 特别优选 5-甲基二环[2.1.1]己-5-基、2-甲基二环[2.2.1]庚-2-基、2-甲基二环[2.2.2]辛-2-基、6-甲基二环[3.2.1]辛-6-基、6-甲基二环[3.2.2]壬-6-基、7-甲基二环[4.2.2]癸-7-基、1-甲基二环[3.1.0]己-1-基、1-甲基二环[4.1.0]庚-1-基、1-甲基二环[4.3.0]壬-1-基、1-甲基二环[4.4.0]癸-1-基、2-甲基二环[3.1.0]己-1-基、2-甲基二环[4.1.0]庚-1-基、2-甲基二环[4.3.0]壬-1-基、2-甲基二环[4.4.0]癸-1-基、金刚烷基;

二环烯基: 具有 7-15 个碳环原子的二环烯基, 例如二环[2.2.1]庚-2-烯-5-基、二环[2.2.2]辛-2-烯-5-基、二环[4.2.2]癸-7-烯-2-基、二环[4.3.0]壬-7-烯-1-基、二环[4.4.0]癸-3-烯-1-基、二环[4.1.0]庚-3-烯-1-基、5-甲基二环[2.2.1]庚-2-烯-5-基、5-甲基二环[2.2.2]辛-2-烯-5-基、2-甲基二环[4.2.2]癸-7-烯-2-基、2-甲基二环[4.3.0]壬-7-烯-1-基、2-甲基二环[4.4.0]癸-3-烯-1-基、2-甲基二环[4.1.0]庚-3-烯-1-基;

亚烷基: 具有 3-5 个碳原子的直链或支链亚烷基, 例如 1,3-亚丙

基、1,4-亚丁基、1-甲基-1,3-亚丙基、2-甲基-1,3-亚丙基、2,2-二甲基-1,3-亚丙基、1,5-亚戊基、1-甲基-1,4-亚丁基;

环烯基: 具有5-7个碳环原子且包含一个或多个双键的单环烷基, 例如C₅-C₇环烯基, 如环戊烯基、环己烯基和环庚烯基;

杂环基: 包含1-3个选自氧、氮和硫的杂原子且连接到骨架上的三至六元饱和或部分不饱和的单-或多环杂环基, 例如2-四氢呋喃基、环氧乙烷基、3-四氢呋喃基、2-四氢噻吩基、3-四氢噻吩基、2-吡咯烷基、3-吡咯烷基、3-异噁唑烷基、4-异噁唑烷基、5-异噁唑烷基、3-异噻唑烷基、4-异噻唑烷基、5-异噻唑烷基、3-吡唑烷基、4-吡唑烷基、5-吡唑烷基、2-噁唑烷基、4-噁唑烷基、5-噁唑烷基、2-噻唑烷基、4-噻唑烷基、5-噻唑烷基、2-咪唑烷基、4-咪唑烷基、1,2,4-噁二唑烷-3-基、1,2,4-噁二唑烷-5-基、1,2,4-噻二唑烷-3-基、1,2,4-噻二唑烷-5-基、1,2,4-三唑烷-3-基、1,3,4-噁二唑烷-2-基、1,3,4-噻二唑烷-2-基、1,3,4-三唑烷-2-基、2,3-二氢呋喃-2-基、2,3-二氢呋喃-3-基、2,3-二氢呋喃-4-基、2,3-二氢呋喃-5-基、2,5-二氢呋喃-2-基、2,5-二氢呋喃-3-基、2,3-二氢噻吩-2-基、2,3-二氢噻吩-3-基、2,3-二氢噻吩-4-基、2,3-二氢噻吩-5-基、2,5-二氢噻吩-2-基、2,5-二氢噻吩-3-基、2,3-二氢吡咯-2-基、2,3-二氢吡咯-3-基、2,3-二氢吡咯-4-基、2,3-二氢吡咯-5-基、2,5-二氢吡咯-2-基、2,5-二氢吡咯-3-基、2,3-二氢异噁唑-3-基、2,3-二氢异噁唑-4-基、2,3-二氢异噁唑-5-基、4,5-二氢异噁唑-3-基、4,5-二氢异噁唑-4-基、4,5-二氢异噁唑-5-基、2,5-二氢异噻唑-3-基、2,5-二氢异噻唑-4-基、2,5-二氢异噻唑-5-基、2,3-二氢异吡唑-3-基、2,3-二氢异吡唑-4-基、2,3-二氢异吡唑-5-基、4,5-二氢异吡唑-3-基、4,5-二氢异吡唑-4-基、4,5-二氢异吡唑-5-基、2,5-二氢异吡唑-3-基、2,5-二氢异吡唑-4-基、2,5-二氢异吡唑-5-基、2,3-二氢噁唑-3-基、2,3-二氢噁唑-4-基、2,3-二氢噁唑-5-基、4,5-二氢噁唑-3-基、4,5-二氢噁唑-4-基、4,5-二氢噁唑-5-基、2,5-二氢噁唑-3-基、2,5-二氢噁唑-4-基、2,5-二氢噁唑-5-基、2,3-二氢噻唑-2-基、2,3-二氢噻唑-4-基、2,3-二氢噻唑-5-

基、4,5-二氢噻唑-2-基、4,5-二氢噻唑-4-基、4,5-二氢噻唑-5-基、2,5-二氢噻唑-2-基、2,5-二氢噻唑-4-基、2,5-二氢噻唑-5-基、2,3-二氢咪唑-2-基、2,3-二氢咪唑-4-基、2,3-二氢咪唑-5-基、4,5-二氢咪唑-2-基、4,5-二氢咪唑-4-基、4,5-二氢咪唑-5-基、2,5-二氢咪唑-2-基、2,5-二氢咪唑-4-基、2,5-二氢咪唑-5-基、2-吗啉基、3-吗啉基、2-哌啶基、3-哌啶基、4-哌啶基、3-四氢吡嗪基、4-四氢吡嗪基、2-四氢嘧啶基、4-四氢嘧啶基、5-四氢嘧啶基、2-四氢吡嗪基、1,3,5-四氢三嗪-2-基、1,2,4-四氢三嗪-3-基、1,3-二氢噁嗪-2-基、1,3-二噻烷-2-基、2-四氢吡喃基、1,3-二氧戊环-2-基、3,4,5,6-四氢吡啶-2-基、4H-1,3-噻嗪-2-基、4H-3,1-苯并噻嗪-2-基、1,1-二氧代-2,3,4,5-四氢噻酚-2-基、2H-1,4-苯并噻嗪-3-基、2H-1,4-苯并噁嗪-3-基、1,3-二氢噁嗪-2-基、1,3-二噻烷-2-基。

术语“部分或完全卤代”是指，如此表征的基团中的某些或所有氢原子可被相同或不同的上述卤素原子所取代。

在制备混合物时，优选采用纯活性成分I和II至V，其中可以混入对有害真菌或其它害虫(如昆虫，蛛形纲动物或线虫)具有活性的其它活性成份，或具有除草活性或植物生长调节活性的成份或肥料。

化合物I与至少一种化合物II-V的混合物可同时，即，一起或分别使用，且表现出对广谱植物病原真菌，特别是属于子囊菌纲、担子菌纲、半知菌纲和藻状菌纲的真菌的优异活性。这些化合物中某些内吸地起作用，因而也适用作叶面和土壤杀真菌剂。

它们对于防治各种作物，如棉花、蔬菜类(如黄瓜，菜豆，番茄，马铃薯和葫芦科)、大麦、牧草、燕麦、香蕉、咖啡、玉米、水果类、稻、黑麦、大豆、葡萄、小麦、观赏植物，甘蔗以及各种种子上的许多真菌特别重要。

它们特别适合于防治下列植物病原真菌：禾谷类上的禾白粉菌(*Erysiphe graminis*) (禾谷白粉病)、葫芦科上的二孢白粉菌(*Erysiphe cichoracearum*)和苍耳单丝壳菌(*Sphaerotheca fuliginea*)、苹果上的苹果白粉病菌(*Podosphaera leucotricha*)、

葡萄上的葡萄钩丝壳 (*Uncinula necator*)，禾谷类上的柄锈菌 (*Puccinia*)、棉花、稻和草坪上的丝核菌 (*Rhizoctonia*)、禾谷类和甘蔗上的黑粉菌 (*Ustilago*)、苹果上的苹果黑星菌 (*Venturia inaequalis*) (苹果黑星病)、禾谷类和稻上的长蠕孢菌 (*Helminthosporium*)、小麦上的颖枯病菌 (*Septoria nodorum*)、草莓、蔬菜、观赏植物和葡萄上的灰葡萄孢 (*Botrytis cinera*) (灰霉病)、花生上的花生尾孢菌 (*Cercospora arachidicola*)、小麦和大麦上的眼斑病菌 (*Pseudocercospora herpotrichoides*)、稻和草坪上的稻梨孢 (*Pyricularia oryzae*)、马铃薯和蕃茄上的致病疫霉 (*Phytophthora infestans*)、葡萄上的葡萄生单轴霉 (*Plasmopara viticola*)、啤酒花和黄瓜上的 *Pseudoperonospora*、蔬菜和水果上的链格孢菌 (*Alternaria*)，香蕉上的球腔菌 (*Mycosphaerella*)，以及镰刀菌 (*Fusarium*) 和轮枝孢菌 (*Verticillium*)。

本发明混合物特别优选地可用于防治稻梨孢 (*Pyricularia oryzae*)。

化合物I和至少一种化合物II-V可以同时，即，一起或分开，或先后施用，在分开施用的情形下，其施用次序一般对防治结果没有任何影响。

本发明混合物的施用量，特别是在大田农作物的情况下，一般为0.01-8kg/ha，优选0.1-5 g/ha[原文如此]，尤为0.5-3.0kg/ha，这取决于所希望的效果。

在化合物I的情况下，施用量为0.01-2.5kg/ha，优选0.05-2.5kg/ha，特别是0.1-1.0kg/ha。

相应地，就化合物II-V来说，施用量一般为0.001-5kg/ha，优选0.005-2kg/ha，特别是0.01-1.0kg/ha。

对于种子的处理，该混合物的施用量一般为0.001-250克/kg种子，优选0.01-100克/kg，特别是0.01-50克/kg。

如果要防治植物病原有害真菌，化合物I与至少一种II-V的分开或一起施用，可在植物播种之前或之后，或者在植物发芽之前或之后，

通过对种子、植物或土壤喷雾或撒粉来进行。

本发明的杀真菌增效混合物可以配制成，例如即可喷雾的溶液、粉剂和悬浮液形式，或高浓度的水性、油性或其它悬浮液、分散液、乳液，油分散体、糊剂、喷粉剂、撒播剂或颗粒剂的形式，并通过喷雾、弥雾、撒粉、撒播或浇泼使用。施用形式主要取决于预定用途；在任何情况下，应确保本发明混合物尽可能细微和均匀地分散。

这些制剂以本身已知的方式，例如通过将活性化合物用溶剂和/或载体进行稀释，如果需要，通过使用乳化剂和分散剂来制备。如果所使用的稀释剂是水，也可以用其它的有机溶剂作助溶剂。合适的助剂基本上是：溶剂，如芳族化合物(例如二甲苯)、氯代芳族化合物(例如氯苯)、石蜡(例如石油馏份)、醇类(例如甲醇、丁醇)、酮类(例如环己酮)、胺类(例如乙醇胺、二甲基羧酰胺)和水；载体如天然磨碎矿物质(例如高岭土、粘土、滑石、白垩)和磨碎合成矿物质(例如细分硅胶、硅酸盐)；乳化剂如非离子和阴离子乳化剂(例如聚氧乙烯脂肪醇醚、烷基磺酸盐和芳基磺酸盐)；和分散剂如木质素亚硫酸盐废液或甲基纤维素。

合适的表面活性剂为下列物质的碱金属盐、碱土金属盐和铵盐：芳族磺酸，如木质素磺酸、苯酚磺酸、萘磺酸和二丁基萘磺酸，和脂肪酸、烷基-和烷芳基磺酸，烷基-、月桂基醚-和脂肪醇硫酸；以及硫酸化十六烷基醇、十七烷基醇和十八烷基醇或脂肪醇乙二醇醚的盐，磺化萘及其衍生物与甲醛的缩合产物；萘或萘磺酸与苯酚和甲醛的缩合产物；聚氧乙烯辛基酚醚、乙氧基化异辛基酚、辛基酚或壬基酚、烷基酚聚乙二醇醚或三丁基苯基聚乙二醇醚、烷芳基聚醚醇、异十三烷基醇、脂肪醇/氧化乙烯缩合物、乙氧基化蓖麻油、聚氧乙烯烷基醚或聚氧丙烯(原文如此)、月桂基醇聚乙二醇醚乙酸盐、山梨醇酯、木质素亚硫酸盐废液或甲基纤维素。

粉剂、撒播剂和喷粉剂可通过将化合物I和至少一种化合物II-V、或化合物I与至少一种化合物II-V的混合物与固体载体进行混合或一同研磨来制备。

颗粒剂(例如, 包衣颗粒, 浸渍颗粒和均质颗粒)通常通过将一种或多种活性成分粘合到固体载体上来制备。

填料或固体载体是, 例如矿质土类, 如硅胶、硅酸、硅胶、硅酸盐、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、磨碎合成物质、和肥料, 如硫酸铵、磷酸铵、硝酸铵、尿素, 以及植物源产物, 如谷类作物粉末、树皮粉末、木材粉末和坚果壳粉, 纤维素粉末或其它固体载体。

制剂通常包含0.1-95%重量, 优选0.5-90%重量的化合物I和至少一种化合物II-V之一、或化合物I与至少一种化合物II-V的混合物。所用活性成分的纯度为90%-100%, 优选95%-100%(根据NMR谱或HPLC测定)。

相应制剂通过用杀真菌有效量的混合物, 或(在分别施用情形下)化合物I与至少一种II-V处理有害真菌、其聚集地、或欲免受它们侵染的植物、种子、土壤、表面, 材料或空间的方式施用。

施用可在有害真菌侵染前或侵染后进行。

含有活性成分的制剂的实例是:

I. 90重量份的活性成分与10重量份的N-甲基吡咯烷酮组成的溶液; 该溶液适合以微小雾滴的形式使用。

II. 20重量份的活性成分、80重量份的二甲苯、10重量份的8-10摩尔环氧乙烷与1摩尔油酸-N-单乙醇酰胺的加成物、5重量份的十二烷基苯磺酸钙盐、5重量份的40摩尔环氧乙烷与1摩尔蓖麻油的加成物的混合物; 将该溶液细分散在水中获得分散液。

III. 20重量份的活性成分、40重量份的环己酮、30重量份的异丁醇、20重量份的40摩尔环氧乙烷与1摩尔蓖麻油的加成物组成的水分散液。

IV. 20重量份的活性成分、25重量份的环己醇、65重量份沸点是210-280℃的矿物油馏份、和10重量份40摩尔环氧乙烷与1摩尔蓖麻油的加成物组成的水分散液。

V. 将80重量份的活性成分、3重量份的二异丁基萘-1-磺酸的钠

盐、10重量份的来源于亚硫酸盐废液的木素磺酸的钠盐和7重量份的粉状硅胶组成的在锤磨中磨碎的混合物；通过将该混合物细分散在水中获得喷雾混合物；

VI. 3重量份的活性成分与97重量份的细分高岭土的均匀混合物；该喷粉剂包含3%重量的活性成分。

VII. 30重量份的活性成分、92重量份的粉状的硅胶和8重量份预先喷涂到硅胶表面上的石蜡油组成的均匀混合物；该制剂赋予活性成分良好粘附性。

VIII. 40重量份的活性成分、10重量份的苯酚磺酸/脲/甲醛缩合物的钠盐、2重量份硅胶和48重量份水组成的稳定水分散液；该分散液可以进一步稀释；

IX. 20重量份的活性成分、2重量份的十二烷基苯磺酸的钙盐、8重量份的脂肪醇聚乙二醇醚、20重量份的苯酚磺酸/脲/甲醛缩合物的钠盐和88重量份的石蜡矿物油组成的稳定油性分散液。

本发明混合物的增效作用可以通过下面的试验来证明：

将活性成分(单独或一起)配制成在63%重量环己酮与27%重量乳化剂的混合物中的10%乳液，然后用水稀释至所需浓度。

通过测定感染叶面面积的百分数进行评价。将这些百分数换算成作用效力。作用效力(W)采用下述Abbot公式计算：

$$W=(1-\alpha/\beta) \cdot 100$$

α 对应于处理植物的真菌感染，以%计，和

β 对应于未处理(对照组)植物的真菌感染，以%计

效力0表示处理植物的感染程度与未处理对照植物感染程度相当；效力100表示处理植物未被感染。

采用Colby公式[R. S. Colby, 杂草(Weeds), 15, 20-22(1967)]计算活性成分混合物的预期作用效力并与观测到的作用效力加以比较。

$$\text{Colby公式: } E=x+y-x \cdot y/100$$

E 表示使用浓度分别为a和b的活性成分A和B的混合物的情况下的预期作用效力，以未处理对照组的%表示

x 表示使用浓度为a的活性成分A的情况下的作用效力，以未处理对照组的%表示

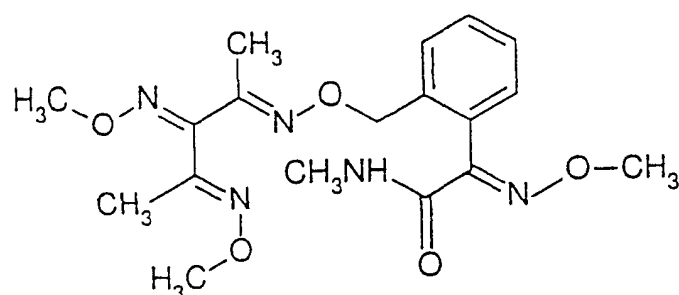
y 表示使用浓度为b的活性成分B的情况下的作用效力，以未处理对照组的%表示。

应用实施例1-抗稻梨孢(Pyricularia oryzae)活性 (保护作用)

使用由 10% 的活性成分、63% 的环己酮和 27% 的乳化剂组成的原液制备的含水制剂喷洒盆栽“TaiNong 67”品种稻秧苗叶面至滴流。第二天，用稻梨孢孢子水悬浮液浸染这些植物。然后将试验植物在 22-24℃ 和 95-99% 相对大气湿度的气候室内放置 6 天，然后目测叶面病害发展程度。

将目测感染叶面积%值转化为以未处理对照组的%表示的效力。效力 0 表示与未处理对照组具有相同的感染程度，效力 100 表示 0% 感染。活性成分组合的预期效力采用 Colby 公式计算(Colby, S. R. “除草剂组合的协同和拮抗效应的计算”，《杂草》(Weeds)，第 15 卷，20-22 页；1967)，并与所观测到的效力加以比较。

采用下列化合物 I' 作为组分 a)：



试验结果示于表 1 和 2 内：

表 1:

实施例	活性成分	浓度(ppm)	效力(未处理对照组的%)
1V	无	(100%感染)	0
2V	化合物 I'	2.0	20
		0.5	0
3V	化合物 II	2.0	20
		0.5	0

表 2:

实施例	本发明混合物(浓度:ppm)	观测到的效力值	计算的效力值*
4	2 ppm I' + 2 ppm II	99	36
5	0.5 ppm I' + 0.5 ppm II	25	0

*)采用Colby公式计算

试验结果表明,对于所有的混合比例,所观察的效力均超过采用Colby公式计算的效力。