



## [12]发明专利申请公开说明书

[21]申请号 93107634.X

[51]Int.Cl<sup>5</sup>

[43]公开日 1994年2月9日

C07D249/08

[22]申请日 93.6.25

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利代理部

[30]优先权

代理人 黄革生

[32]92.6.25 [33]US[31]07 / 904,230

A01N 43 / 653

[71]申请人 罗姆和哈斯公司

地址 美国宾夕法尼亚

[72]发明人 S·H·沙伯

L·T·恩古因

说明书页数: 附图页数:

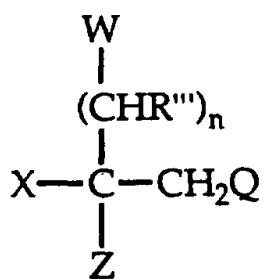
[54]发明名称 杀菌剂1,2,4-三唑化合物

[57]摘要

2-芳基或2-杂环基-2, 2-二取代乙基-1, 2, 4-三唑已显示出具有杀菌作用。

# 权 利 要 求 书

1. 下式的化合物及其农业上可接受的对映体、酸加成盐和金属盐复合物



其中

X为可任意取代的芳基或可任意取代的杂环基；

Q为可任意取代的1-(1,2,4-三唑基)或4-(1,2,4-三唑基)；

Z为( $\text{C}_1-\text{C}_{1,2}$ )烷基、卤代( $\text{C}_1-\text{C}_{1,2}$ )烷基、( $\text{C}_2-\text{C}_8$ )链烯基、卤代( $\text{C}_2-\text{C}_8$ )链烯基、( $\text{C}_2-\text{C}_8$ )链炔基、( $\text{C}_3-\text{C}_8$ )环烷基、( $\text{C}_5-\text{C}_8$ )环烯基、环烷基烷基、芳基、芳烷基、杂环基或杂环烷基，条件是X和Z不能同时为杂环基；

W为 $-\text{O R}$ 、 $-\text{OCOR}'$ 、 $-\text{OCOY}$ 、 $-\text{OCOR}'\text{Y}$ 、 $-\text{OCOR}'\text{OR}'$ 、 $-\text{OR}'\text{OCOR}'$ 、 $-\text{OR}'\text{OR}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NHCOOR}$ 、 $-\text{NHCOOR}'\text{Y}$ 、 $-\text{NHCOY}$ 、 $-\text{OCO}_2\text{NH}_2$ 、 $-\text{OSO}_2\text{A}$ 、 $-\text{SiA}_3$ 、 $-\text{OP(OA)}_2$

或卤素，其中 A 为  $(C_1 - C_6)$  烷基；

R 为  $(C_1 - C_{12})$  烷基、X、Y—烷基、 $(C_3 - C_8)$  链烯基、 $(C_3 - C_8)$  炔基、 $(C_3 - C_8)$  环烷基、氰基烷基或环氧烷基，它们均可被卤代；或为氢；条件是当 Z 为甲基时，R 不为卤代烷基；

$R'$  为  $(-CH(CH_3)-)_p(-CH_2-)_m$  或  $(-CH_2-)_sCH=CH(-CH_2-)_t$ ；

m 为整数 0—6；

p 为 0 或 1，条件是 m 和 p 不能同时为 0；

s 和 t 各自独立地为整数 0—3；

$R''$  为苯基、 $(C_1 - C_6)$  烷基、 $(C_2 - C_4)$  链烯基或  $(C_1 - C_2)$  三烷基甲硅烷基  $(C_1 - C_4)$  烷基，它们均可被卤代；或为氢；

$R'''$  为氢或  $(C_1 - C_6)$  烷基；

n 为整数 1—6；和

Y 为苯基、萘基、哌啶基、三唑基、哌嗪基、嘧啶基、苯二甲酰亚氨基、吗啉基、吡啶基、噻吩基、呋喃基或环烷基，它们均可被取代。

2. 根据权利要求 1 的化合物，其中 Z 选自  $(C_1 - C_8)$  烷基、 $(C_5 - C_7)$  环烷基、苯基、苄基或苯乙基、或芳环被高达两个卤素取代基取代的苯基、苄基或苯乙基； $R'''$  为 H，n 为 1，条件是当 Z 为甲基时，R 不为卤代烷基，且 Z 为 1—(1, 2, 4—三唑基)。

3. 根据权利要求 2 的化合物，其中 X 为苯基，它可被氯、羟

基、乙羧基、甲氧基取代； $Z$ 为( $C_1-C_6$ )烷基、( $C_5-C_6$ )环烷基、苯基、苄基或苯乙基、或单取代的苯基、苄基或苯乙基，条件是当 $X$ 为苯基时， $R$ 不为卤代烷基且 $Z$ 为1-(1,2,4-三唑基)。

4. 根据权利要求3的化合物，其中 $X$ 为苯基，它可被氯、羟基、乙酸基、甲氧基或乙氧基取代，且 $Z$ 为乙基、正丁基、苄基、2-氯苄基或4-氯苯乙基。

5. 根据权利要求4的化合物，其中 $R$ 为( $C_1-C_4$ )烷基、( $C_1-C_4$ )卤代烷基、( $C_3-C_4$ )链烯基、( $C_3-C_4$ )炔基，或可被卤素取代的苯基、苄基或苯乙基，且 $R'$ 为( $C_1-C_4$ )烷基或苯基。

6. 根据权利要求5的化合物，其中 $X$ 为苯基、4-氯苯基、2-羟基苯基、2-乙酸基苯基或2,4-二氯苯基；且 $W$ 为苯甲酰氧基、苯乙基羧氧基、2-呋喃氧基、4-氟苯乙基羧氧基或氯代乙酸基。

7. 根据权利要求5的化合物，其中 $X$ 为苯基、4-氯苯基、2-羟基苯基、2-乙酸基苯基或2,4-二氯苯基； $Z$ 为乙基、正丁基或4-氯苯乙基；且 $W$ 为卤素。

8. 一种杀菌组合物，它包括农学上可接受的载体以及杀菌有效量的权利要求1化合物。

9. 一种控制真菌的方法，它包括施用杀真菌有效量的权利要求1化合物于所要控制的地方。

# 说 明 书

## 杀菌剂 1，2，4—三唑化合物

本发明涉及(2—芳基或2—杂环基—2，2—二取代)—乙基—1，2，4—三唑、其对映体、酸加成盐、金属盐复合物、含有这些化合物的组合物以及这些化合物作为杀菌剂、尤其是抗植物病原性真菌的应用。

美国专利 4，366，165 公开了 1—和 4—芳基氰基烷基—1，2，4—三唑杀菌剂。该专利所公开的化合物仅限于氰基与三唑上烷基取代基的  $\beta$ —碳键合的化合物。

欧洲专利公开号 61，798 公开了 2—乙基三唑衍生物，其乙基的  $\beta$ —碳原子上带有苯基取代基。该专利所公开的所有化合物也带有与  $\beta$ —碳原子相连的氢原子以及一个仲氨基或叔氨基。

欧洲专利公开号 52，424 公开了 2—乙基取代的三唑化合物，其中乙基的  $\beta$ —碳原子带有氯、氰基或氧取代基。

英国专利申请 G B 2 1 0 4 0 6 5 A 公开了微生物的扁桃酸衍生物和扁桃腈。这些化合物一般为 2—乙基三唑，其中乙基的  $\beta$ —碳原子被芳族取代基、氧取代基和羧基或氰基取代。其中所公开的所有化合物均要求乙基的  $\beta$ —碳原子上的取代基中至少一个为氧取代基。

美国专利 U S . 4，672，335 公开了杀菌的羟乙基吡咯基肟衍生物。其中所公开的化合物除了在不对称碳原子上的肟官能度外，所有化合物在同一碳原子还带有羟基。

美国专利 U.S. 4,598,085 公开了将具有杀菌作用的 1-(2-芳基-2-R-乙基)-1H-1,2,4-三唑用作杀菌剂。这里所公开的所有化合物在乙基取代的三唑的  $\beta$ -一碳原子上均具有氢原子，并且还可具有任意取代的苯基和低级烷基、环烷基、低级链烯基、芳甲基和芳乙基取代基。

德国专利公开号 3 408 127 公开了具有杀菌作用的 N-(吡咯基乙基)羧酰胺。据报道，这些化合物带有与三唑的乙基取代基上的  $\beta$ -一碳原子相连的羧酰胺基。

美国专利 4,398,942 公开了具有除草活性的苯基乙腈。这些化合物为取代的乙基三唑，且在乙基取代基的  $\beta$ -一碳原子上带有氟基或乙炔基。

美国专利 4,411,687 公开了具有杀菌作用的吡咯二醇衍生物，它们在 2-乙基三唑的  $\beta$ -一碳原子上带有醚键或酯键，且在  $\alpha$ -一碳原子上有二醇取代基。

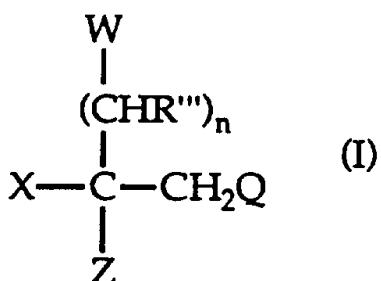
德国专利公开号 3 221 915 公开了具有杀菌作用的酯，它们在 2-乙基三唑的  $\alpha$ -一碳原子上带有氯取代基，且在  $\beta$ -一碳原子上带有烷基酯。

欧洲专利公开号 2 34,242 公开了具有杀菌作用的 2-乙基三唑，其乙基链的  $\beta$ -一碳原子上带有氟烷氧基取代基。

欧洲专利公开号 4 6,658 公开了双三唑酮，其中桥连亚乙基带有低级烷基羰基取代基。

本发明涉及新的(2-芳基或2-杂环基-2,2-二取代)乙基-1,2,4-三唑，其对映体、酸加成盐、金属盐复合物，以及它们作为高效广谱内吸杀菌剂的应用。

本发明涉及式( I )化合物、其农学上可接受的对映体、酸加成盐和金属盐复合物



式( I )中

x为任意取代的芳基或任意取代的杂环基，如吡啶基、嘧啶基、吡嗪基、噻吩基、呋喃基等；

Q为任意取代的1-(1,2,4-三唑基)或4-(1,2,4-三唑基)；

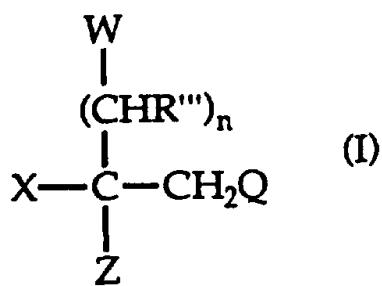
Z为烷基、卤代烷基、链烯基、卤代链烯基、链炔基、环烷基、环烯基、环烷基烷基、芳基、芳烷基、杂环基或杂环烷基，条件是x和z不同时为杂环基；

W为醚、酯、胺、酰胺、磺酸酯、尿烷、二烷基磷酸酯或三烷基甲硅烷氧基，以上所有基团均可被取代；或为卤素或羟基；

R''为氢原子或烷基；

n为整数1—6。

具体地说，本发明涉及式( I )化合物，其农学上可接受的对映体、酸加成盐和金属盐复合物。



其中

$X$ 为任意取代的芳基，如苯基、萘基等，或为任意取代的杂环基，如吡啶基、嘧啶基、吡嗪基、噻吩基或呋喃基；

$Q$ 为任意取代的1-(1,2,4-三唑基)或4-(1,2,4-三唑基)；

$Z$ 为( $\text{C}_1-\text{C}_{1,2}$ )烷基、卤代( $\text{C}_1-\text{C}_{1,2}$ )烷基、( $\text{C}_2-\text{C}_8$ )链烯基、卤代( $\text{C}_2-\text{C}_8$ )链烯基、( $\text{C}_2-\text{C}_8$ )链炔基、( $\text{C}_3-\text{C}_8$ )环烷基、( $\text{C}_5-\text{C}_8$ )环烯基、环烷基烷基、芳基、芳烷基、杂环基或杂环基烷基，条件是 $X$ 和 $Z$ 不同时为杂环基；

$W$ 为 $-\text{OR}$ 、 $-\text{OCOR}'$ 、 $-\text{OCOY}$ 、 $-\text{OCOR}'\text{Y}$ 、 $-\text{OCOR}'\text{OR}'$ 、 $-\text{OR}'\text{OCOR}'$ 、 $-\text{OR}'\text{OR}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NHCOOR}$ 、 $-\text{NHCOR}'\text{Y}$ 、 $-\text{NHCOY}$ 、 $-\text{OCO}_2\text{NH}_2$ 、 $-\text{OSO}_2\text{A}$ 、 $-\text{SiA}_3$ 、 $-\text{PO(OA)}_2$ 或卤素；其中 $A$ 为( $\text{C}_2-\text{C}_6$ )烷基，

$R$ 为( $\text{C}_1-\text{C}_{1,2}$ )烷基、 $x$ 、 $y$ -烷基、( $\text{C}_3-\text{C}_8$ )链烯基、( $\text{C}_3-\text{C}_8$ )链炔基、( $\text{C}_3-\text{C}_8$ )环烷基、氟基烷基或环氧烷基，以上所有基团均可被卤化；或为氢原子，条件是当

$Z$  为甲基时， $R$  不为卤代烷基；

$R'$  为  $(-\text{CH}(\text{CH}_3)-)_p(-\text{CH}_2-)_m$  或  $(-\text{CH}_2-)_s\text{CH}=\text{CH}(-\text{CH}_2-)_t$ ；

$m$  为整数  $0-6$ ；

$p$  为  $0$  或  $1$ ，条件是  $m$  和  $p$  不能都为  $0$ ；

$s$  和  $t$  各自独立地为整数  $0-3$ ；

$R''$  为苯基、 $(\text{C}_1-\text{C}_6)$  烷基、 $(\text{C}_2-\text{C}_4)$  链烯基或  $(\text{C}_1-\text{C}_2-$  三烷基甲硅烷基  $(\text{C}_1-\text{C}_4)$  烷基，所有这些基团均可被卤化，或为氢原子；

$R'''$  为氢原子或  $(\text{C}_1-\text{C}_6)$  烷基；

$n$  为整数  $1-6$ ；

$Y$  为苯基、萘基、哌啶基、三唑基、吡嗪基、嘧啶基、苯二甲酰亚氨基、吗啉基、吡啶基、噻吩基、呋喃基或环烷基，所有这些基团均可被取代。

术语“芳基”意指具有  $6-10$  个碳原子的芳族环结构，较好的是苯基或萘基。该芳基可任意被高达三个、优选高达两个的取代基取代，取代基系选自羟基、卤素、乙酸基、三卤甲基、 $(\text{C}_1-\text{C}_4)$  烷基、 $(\text{C}_1-\text{C}_4)$  烷氧基、 $(\text{C}_1-\text{C}_4)$  烷硫基、 $(\text{C}_1-\text{C}_4)$  烷基亚磺酰基、 $(\text{C}_1-\text{C}_4)$  烷基磺酰基、 $(\text{C}_1-\text{C}_4)$  烷氧基、 $(\text{C}_1-\text{C}_4)$  烷氧基、 $(\text{C}_1-\text{C}_4)$  烷基羧基、 $(\text{C}_2-\text{C}_8)$  链烯基、 $(\text{C}_2-\text{C}_4)$  链烯氧基、 $(\text{C}_2-\text{C}_8)$  炔基、 $(\text{C}_2-\text{C}_4)$  炔氧基、苯基、被卤素、烷基或烷氧基单取代的苯基、苯氧基、被卤素、烷基或烷氧基单取代的苯氧基。典型的芳基包括但不限于：苯基、萘基、4-氯苯基、

4—氟苯基、2—甲氧基苯基、4—苯基苯基、4—(4'—氯苯基)苯基、4—苯氧基苯基、2—氯—4—(4'—氯苯氧基)苯基、2，4—二溴苯基、3，5—二氟苯基、2，4，6—三氯苯基、2，3，4—三溴苯基、3，4—二氯苯基、2—氯—4—碘苯基、3—氯—4—硝基苯基、3，4，5—三甲基苯基、2—氯萘基、2，4—二甲氧基苯基、4—(三氟甲基)苯基、3，5—二(甲硫基)苯基、2—氟基—5—甲基苯基、2，4—二(甲基亚磺酰基)苯基、2，4—二(甲基磺酰基)苯基、2，4—二碘萘基和2—碘—4—甲基苯基。

术语“杂环基”意指五元和六元环，带有高达三个的独立选自氮、氧和硫的杂原子，包括但不限于呋喃、噻吩、三唑、咪唑、吡啶、嘧啶、吡唑、𫫇唑、哌嗪和吗啉，它们均可被高达两个的独立选自烷基和卤素的取代基任意取代。

除非另有说明，术语“烷基”包括具有1—12个碳原子的直链和支链烷基。典型的烷基有甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、新戊基、异戊基、己基、庚基、异辛基、壬基、癸基、异癸基、十一烷基、十二烷基等。烷基可被卤化。

术语“亚烷基”指二价烷基，其中两个游离键可存在于相同或不同碳原子上。

术语“芳烷基”指其中烷基链为有1—4个碳原子直链或支链基团且其中芳基部分定义同前的基团。典型的芳烷基包括但不限于2，4—二氯苄基、2，4—二溴苄基、2，4，6—三氯苄基、3，5—二甲氧基苯乙基、2，5—二(甲基磺酰基)苯乙基。

2, 4, 5—三甲基苯丁基、2, 4—二氟基苯甲基、2, 4—二溴苯甲基、4—氯苯乙基、4—氟苯乙基、4—(三氟甲基)苯乙基等。

术语“链烯基”和“链炔基”包括具有至少一个不饱和键的直链和支链C<sub>2</sub>—C<sub>8</sub>烃。这些取代基可被卤化。

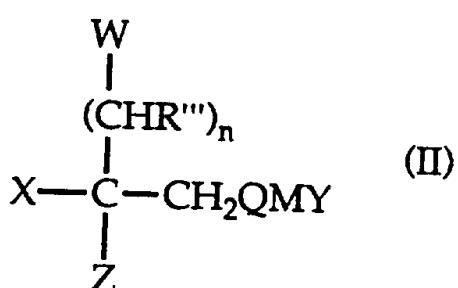
术语“亚烯基”指在不同碳原子上存在两个游离键的二价链烯基。

在Q的定义中，术语“任意取代的1—(1, 2, 4—三唑基)或4—(1, 2, 4—三唑基)”包括未取代的1—和4—(1, 2, 4—三唑基)和被不超过两个选自卤素、(C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>)烷基、硝基、氟基、巯基和(C<sub>1</sub>—C<sub>5</sub>)烷基巯基取代的1—和4—(1, 2, 4—三唑基)。

本说明书及所附权利要求书中所用的符号“OCOR”指其中羰基的碳原子与R键合的基团；符号“COOR”指其中非羰基氧与R键合的基团。

可用于制备“本发明酸加成盐的酸包括盐酸、氢溴酸、硝酸、硫酸、磷酸、氢碘酸、氢氟酸、高氯酸、对一甲苯磺酸、甲磺酸、乙酸、柠檬酸、酒石酸、苹果酸、草酸、富马酸、邻苯二甲酸等。

本发明的另一实施方案是式(Ⅱ)的金属盐复合物：



其中X、Z、Q、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>和W的定义同式(I)，M为选自元素周期表IA、IVA、IB、IIB、VIB、VIB和VII族的阳离子，Y为选择用于中和阳离子M的电荷的阴离子抗衡离子。

本发明典型的阳离子包括镁、锰、铜、镍、锌、铁、钴、钙、锡、镉、汞、铬、钡等。

本发明典型的阴离子为氯、溴、碘、氟、硫酸根、硫酸氢根、高氯酸根、硝酸根、亚硝酸根、磷酸根、碳酸根、碳酸氢根、草酸根、酒石酸根、苹果酸根、马来酸根、富马酸根、对一甲苯磺酸根、甲磺酸根、一或二( $C_1-C_4$ )烷基二硫代氨基甲酸根、( $C_1-C_4$ )亚烷基双二硫代氨基甲酸根等。

本发明优选的是如下的式(I)和(II)化合物、其对映体、盐和复合物，其中X为可被高达三个、优选高达二个的取代基任意取代的苯基，该取代基选自卤素(优选氯)、三卤甲基(优选三氟甲基)、( $C_1-C_4$ )烷基、( $C_1-C_4$ )烷氧基、( $C_1-C_4$ )烷硫基、苯氧基、单卤苯氧基和苯基；Z为( $C_1-C_8$ )烷基、卤代( $C_1-C_{12}$ )烷基、( $C_5-C_7$ )环烷基、( $C_3-C_7$ )环烷基( $C_1-C_5$ )烷基、( $C_2-C_5$ )链烯基、卤代( $C_2-C_5$ )链烯基、( $C_5-C_6$ )环链烯基、( $C_2-C_4$ )链炔基、苯基、苄基和苯乙基，该芳香环被高达两个卤素取代基或三卤甲基取代，R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>为且，且n为1，条件是当Z为甲基时R不为卤代烷基，Q为1-(1,2,4-三唑基)。

本发明更优选的是如下的式(I)和式(II)化合物、其对映体、盐和复合物，其中X为苯基，其4一位被氯、溴、氟、羟基、乙酸基、甲氧基、乙氧基或三氟甲基任意取代；Z为( $C_1-C_6$ )烷基、

( $C_5 - C_8$ ) 环烷基(优选乙基或正丁基)、苯基、苄基、苯乙基或一氯苯基、苄基或苯乙基，如 4-氯苯基、2-氯苄基、4-氯苯乙基；R 为 ( $C_1 - C_4$ ) 烷基、( $C_1 - C_4$ ) 卤代烷基、( $C_3 - C_4$ ) 链烯基、( $C_3 - C_4$ ) 链炔基、或任意被卤素取代的苯基、苄基或苯乙基，且 R' 为 ( $C_1 - C_4$ ) 烷基或苯基，条件是当 X 为苯基时 R 不为卤代烷基，Q 为 1-(1, 2, 4-三唑基)。

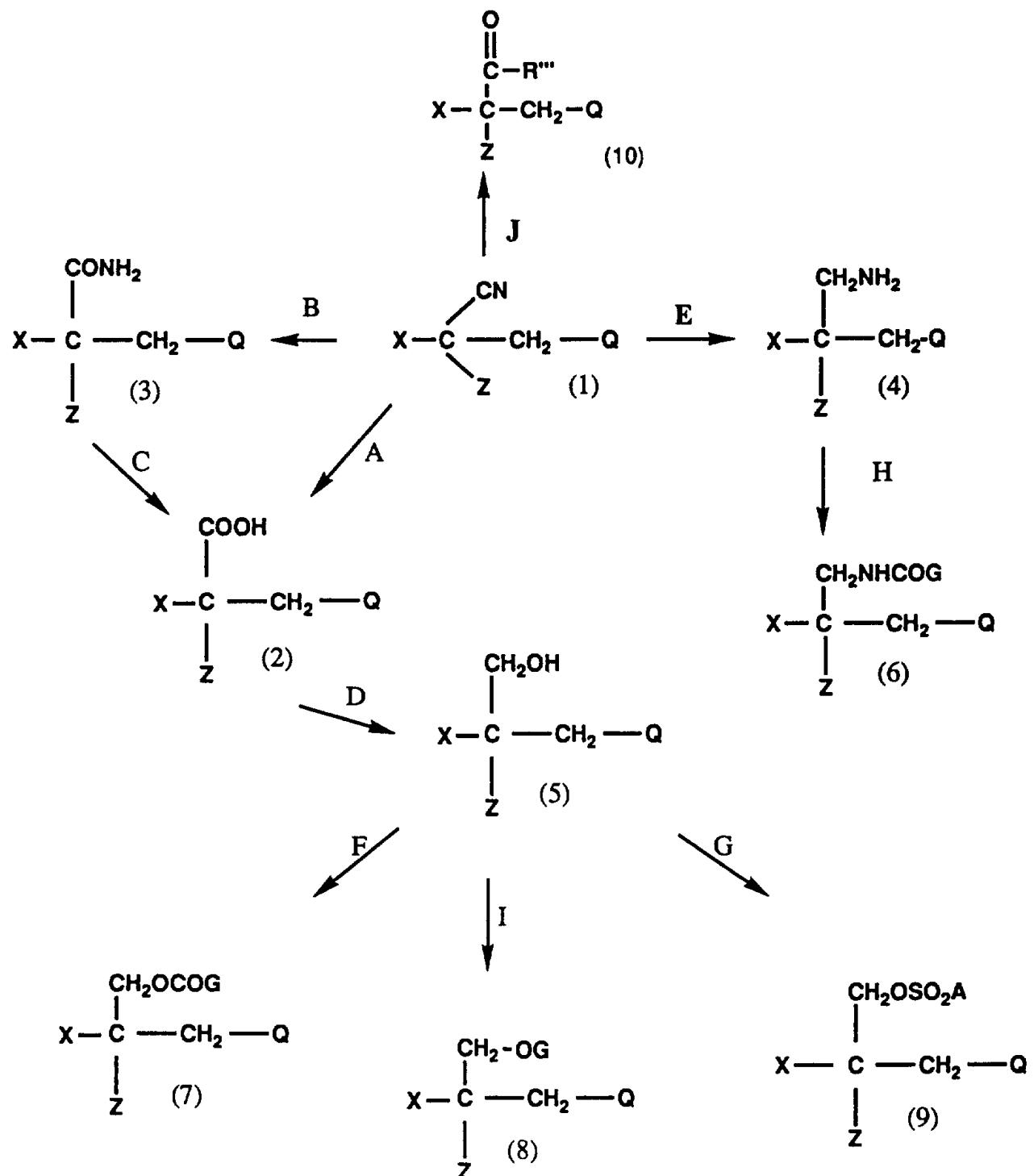
说明书及权利要求书中所述的化合物均由 Miller 的美国专利 U.S. 4,366,165 中的芳基氟基烷基-1, 2, 4-三唑合成，该文献中所公开的内容并入这里以作参考。其一般步骤为：

- A. 水解腈为酸；
- B. 水解腈为酰胺；
- C. 水解酰胺为酸；
- D. 还原酸为羟甲基化合物；
- E. 还原腈为氨甲基化合物；
- F. 酰化羟甲基化合物为酰基甲基化合物；
- G. 形成磺酸酯；
- H. 酰化氨甲基化合物为酰氨基甲基化合物；
- I. 醚化羟甲基化合物为烷氧基甲基化合物；
- J. Grignard 加成腈，形成羰基，然后还原。

将以上步骤施用于其中芳基被取代或未被取代的(2-芳基)乙基-1, 2, 4-三唑。所使用的方法是人们熟知的，并可在合成化学领域的任何普通论文中发现，如 March, Advanced Organic Chemistry Reactions, Mechanism

and Structures, 3rd. Edition, John Wiley & Sons, 1985 (以下简称为“March”)，其中所公开的内容并入这里以作参考。下面的反应流程概述了其串连。在该流程中， $X$ 、 $Q$ 、 $Z$ 、 $R''$  和  $A$  的定义同式 I 中，且  $G$  可为式 I 中所定义的  $R$  或  $R'$ 。

流程 [



#### 步骤 A：水解腈为酸 (March, 第 788 页)

腈衍生物 (1) 水解为羧酸 (2) 是在强酸性条件下用浓盐酸、  
50—96% 硫酸、48% 氢溴酸及浓硝酸等酸完成；优选的是在  
约 100—140°C 的温度下用 48% 氢溴酸或浓盐酸水解最多至  
四天。

#### 步骤 B：水解腈为酰胺 (March, 第 788 页)

利用强酸（如步骤 A 中所用的酸）或强碱可很方便地将腈  
(1) 水解为酰胺 (3)。当使用酸时，优选在约 80—130°C  
更优选在约 90—110°C 的温度下用 95% 硫酸水解最多至 7  
天。

强碱条件可通过选择浓氢氧化钠、氢氧化钾或氢氧化锂等碱获得。除水外，水解也可在另一种溶剂，如二甲基亚砜等偶极非质子传递溶剂存在下进行。优先用浓氢氧化钠水解约 1—3 小时，其温度一般为约 80—130°C，更优选约 90—110°C。

#### 步骤 C：水解酰胺为酸 (March, 第 388 页)

可直接用如步骤 A 的强酸将酰胺 (3) 水解为相应的羧酸  
(2)，或用如步骤 B 的强碱水解为羧酸盐。强酸最好为 45—  
95% 硫酸或约 48% 的氢溴酸。酰胺与合适的酸或碱在约 80—  
160°C，更优选约 80—130°C 的温度下反应，该方法优先适用于邻位取代的苯基衍生物。

#### 步骤 D：还原酸为羟甲基化合物 (March, 第 1099 页)

于 0°C 至室温（优选 5—20°C）在无水四氢呋喃 (THF)  
或乙醚等醚类溶剂中用金属氢化物（优选氢化铝锂）还原羧酸  
(2) 或酯高达约 24 小时可很容易地制备出羟甲基(伯醇)衍生

物(5)。

步骤E：还原腈为氨基化合物(March, 第815页)

于0°C至室温条件下在无水THF或乙醚等醚类溶剂中用金属氢化物(优选氢化铝锂)还原腈(1)至最高达约24小时(一般为1—6小时)可很容易地制备出氨基(伯胺)衍生物(4)。

步骤F：酰化羟甲基化合物为酰甲基化合物(March, 第346—348页)

通过醇解酰基卤或酐或用羟甲基衍生物(5)酯化酸可制备出酰甲基衍生物(7)。可在碱(如三乙胺或吡啶)存在下于合适的溶剂(如THF)中将酰基氯加到羟甲基化合物中。反应温度为室温至60°C，反应时间最高达约24小时。

步骤G：形成磺酸酯(March, 第358页)

由羟甲基化合物(5)和烷基氯或芳基磺酰氯(如一氯甲烷、一氯乙烷、氯苯或甲苯磺酰氯)反应可制备磺酸酯。存在于二氯甲烷或甲苯等溶剂中的羟甲基化合物是在碱(如三乙胺或吡啶存在下与磺酰氯反应)。反应温度为0—50°C，优选约10—30°C，反应时间最高达约24小时。

步骤H：酰化氨基甲基化合物为酰氨基甲基化合物(March, 第370页)

通过用酰基卤、酸酐或羧酸酯酰化氨基甲基化合物(4)可合成酰氨基甲基化合物(N—取代的酰胺)。优选于0—50°C(尤其是10—35°C)在非极性溶剂(如二氯甲烷或甲苯)存在下将酰基氯与氨基甲基化合物反应最高达24小时。或者，于0—50°C(优选约15—35°C)在碱(如吡啶)存在下将酸酐(如乙酸

酐)与氨基甲基化合物反应最高达约 12 小时。

步骤 I：醚化羟甲基化合物为烷氧基甲基化合物 (March, 第 342 页)

通过首先于  $0 - 50^\circ\text{C}$  (优选  $10 - 30^\circ\text{C}$ ) 在偶极非质子传递溶剂 (如 DMF 或四氢呋喃) 中利用强碱 (如碱金属氢化物, 优选氢化钠) 产生羟甲基 (醇) 化合物 (5) 的碱金属盐可制备出烷氧基甲基化合物 (醚) (8)。加入烷基卤、芳烷基卤、链烯基烷基卤或链炔基烷基卤, 于  $0 - 50^\circ\text{C}$  (优选  $10 - 30^\circ\text{C}$ ) 反应最高达 24 小时。

或者, 于  $0 - 50^\circ\text{C}$  在合适的溶剂 (如 THF) 中将磺酸酯 (9) 或卤素衍生物 ( $\text{W} = \text{卤素}$ ) 与醇盐或酚盐 (由醇或酚和碱 (如氢化钠) 在 THF 中反应得到) 反应最高达 24 小时得到。

步骤 J: Grignard 加成腈并还原 (March, 第 828 和 1093 页)

当式 I 中  $\text{R}'$  不为 H 时, 通过将腈 (1) 与有机金属试剂如烷基锂, 或更优选的是 Grignard 试剂 ( $\text{R}'' \text{MgX}$ ) 于回流温度下在 THF 或乙醚中反应可很方便地制备出羟甲基衍生物 (仲醇)。所产生的酮 (10) 可被还原 (步骤 D), 产生仲醇, 它可自步骤 F、G 和 I 衍生。

当式 I 中  $n$  为 2 时, 该衍生物可通过于  $80 - 130^\circ\text{C}$  (优选  $90 - 120^\circ\text{C}$ ) 在 DMF (更优选的是 DMSO) 中将碱金属氟化物 (如氟化钾或氟化钠) 与化合物 (9) 反应最高达约 24 小时制得。然后可按流程 I 将 (1) 的氟基甲基类似物进行反应。可重复该转化, 产生其中  $n$  大于 2 的同系物。

本发明 1，2，4—三唑的酸加成盐可利用本领域熟知的常规技术制备。例如，可将式(I)的 1，2，4—三唑溶解在合适的溶剂(如乙醚、四氢呋喃、乙醇、甲醇及其类似物或其混合物)中，并用等量或过量的无机或有机酸处理，该无机或有机酸可溶于或不溶于合适溶剂。然后冷却或蒸发该混合物，所产生的盐可直接使用或用合适溶剂或其混合物重结晶。

通过在搅拌下滴加溶于合适溶剂或其混合物中的化学计算量的金属盐可制备出上述 1，2，4—三唑的金属盐复合物。稍稍搅拌反应混合物并减压除去溶剂后，得到式(II)的 1，2，4—三唑的金属盐复合物。

也可在刚要喷洒植物之前将化学计算量或过量的金属盐和式(I)三唑在含有合适助剂的所需量溶剂中混合来制备金属盐复合物。可包括在该原位制备法中的助剂可以是除垢剂、乳化剂、湿润剂、铺展剂、分散剂、粘着剂、吸附剂、以及可应用于农业的其它试剂。

可用于这些方法中的溶剂包括任何极性溶剂，如水、甲醇、乙醇、异丙醇或乙二醇；和任何非质子传递偶极溶剂，如二甲基亚砜、乙腈、二甲基甲酰胺、硝基甲烷或丙酮。

可用于这些方法中的金属盐阳离子可选自钙、镁、锰、铜、镍、锌、铁、钴、锡、镉、汞、铬、铝、钡等。

可用作金属盐的抗衡离子的阴离子有氯化物、溴化物、碘化物、硫酸根、硫酸氢根、磷酸根、硝酸根、高氯酸根、碳酸根、碳酸氢根、氢硫根、氢氧根、乙酸根、草酸根、苹果酸根、柠檬酸根等。

当代替金属盐使用时含金属杀菌剂也可用作安全剂。可用于这

些方法中的典型含金属杀菌剂有：(a)二硫代氨基甲酸酯及其衍生物，如福美铁、福美锌、代森锰、mancozeb和代森锌；(b)含铜杀菌剂，如氧化亚铜、氯氧化铜、环烷酸铜和Bordeaux混合物以及(c)杂杀菌剂，如乙酸苯汞、N—乙基汞—1，2，3，6—四氢—3，6—桥亚甲基—3，4，5，6，7，7—六氯邻苯二甲酰亚胺、苯汞单乙醇乳酸铵、含镍化合物和氰氯化钙。

本发明化合物具有不对称碳原子，因此存在外消旋混合物。该外消旋混合物中的d和l对映体可利用常规技术分离，如用d—酒石酸、l—酒石酸、l—奎尼酸分级结晶，接着碱化并萃取d或l对映体游离碱。

#### 实施例A(方法A)

2—(4—氯苯基)—2—[(1，2，4—三唑—1—基)甲基]己酸

向500ml烧瓶中加入60.0g(0.208mol)α—正丁基—α—(4—氯苯基)—1H—1，2，4—三唑—1—丙腈，接着加入200ml 48%氢溴酸。将混合物在回流温度下搅拌96小时，此后气液色谱(GLC)显示起始物的消失。用乙醚稀释反应物，并用水萃取至pH中性。用足量的10%氢氧化钠萃取至pH14，用35%盐酸分离，形成白色固体沉淀。过滤收集该固体，并用水洗涤至水洗液中性。真空干燥产物，得到49.0g(产率76.5%)白色固体，熔点169—171℃。

#### 实施例B—1(方法B)

2—(2，4—二氯苯基)—2—[(1，2，4—三唑—1—

### 基)甲基]己酰胺

向 250 mL 烧瓶中加入 38.16 g (0.119 mol)  $\alpha$ -正丁基- $\alpha$ -(2,4-二氯苯基)-1H-1,2,4-三唑-1-丙腈，再加入 100 mL (0.63 mol) 48% 氢溴酸。回流搅拌混合物 48 小时后，通过 GLC 测得起始物已消失。将反应物冷却至室温并用浓氢氧化铵 (100 mL) 中和至 pH 8，然后用浓盐酸中和至中性，形成的胶质油用 100 mL 水洗 (3x)。干燥并浓缩有机相后得到的褐色固体用乙醚重结晶。过滤产物，得到 22.78 g (56.3%) 固体，熔点为 170—172°C。

### 实施例 B-2 (方法 B)

#### 2-(4-氯苯基)-2-[ (1,2,4-三唑-1-基)甲基]己酰胺

向 500 mL 烧瓶中加入 75.0 g (0.24 mol)  $\alpha$ -正丁基- $\alpha$ -(4-氯苯基)-1H-1,2,4-三唑-1-丙腈，以及 300 mL 95% 硫酸。混合物于 90°C 搅拌 7 天后冷却至室温，用冰稀释并用氢氧化铵中和至碱性 (pH 8)。产物经二氯乙烷萃取及水洗涤后于硫酸镁上干燥。浓缩溶剂后得到 45 g (56.5%) 固体，熔点 197—199°C。

### 实施例 B-3 (方法 B)

#### 2-(4-氯苯基)-2-[ (1,2,4-三唑-1-基)甲基]丁酰胺

向 500 mL 烧瓶中加入 100.0 g (0.38 mol)  $\alpha$ -(4-氯苯基)- $\alpha$ -乙基-1H-1,2,4-三唑-1-

丙腈和 100 mL 二甲基亚砜。再向该搅拌溶液中加入 100 g (1.25 mol) 50% 氢氧化钠。反应混合物于 100°C 加热 1 小时后通过 GLC 测得起始物被消耗。反应产物倒入水中，用乙酸乙酯萃取。盐水洗涤后的有机相于硫酸镁上干燥，并在不加热情况下真空浓缩。除去溶剂后得到多泡透明固体，经己烷研磨和过滤后，得到 97 g (91%) 白色固体，熔点 139—140°C。

#### 实施例 B—4 (方法 B)

2-(2,4-二氯苯基)-2-[[(1,2,4-三唑-1-基)甲基]丁酰胺

向 1 L 烧瓶中加入 206.5 g (0.7 mol) α-(2,4-二氯苯基)-α-乙基-1H-1,2,4-三唑-1-丙腈、500 mL 二甲基亚砜和 200 mL 水。再向该搅拌溶液中加入 67.2 g (0.84 mol) 50% 氢氧化钠。于 91°C (蒸汽浴) 加热反应混合物 3 小时后，通过 GLC 测得起始物已被消耗。冷却至 30°C 后倒入水中并用乙酸乙酯萃取，干燥后用活性炭处理乙酸乙酯，并用 Celite® 过滤。除去溶剂后得到泡沫状油，经搅拌和用乙酸乙酯稀释后，用己烷处理至混浊，1 小时内形成固体，将其冷却至 0°C。过滤产物并用乙醚和己烷混合物洗涤，干燥后得到 172 g (79%) 白色固体，熔点 164—165°C。

#### 实施例 B—5 (方法 B)

4-(4-氯苯基)-2-苯基-2-[[(1,2,4-三唑-1-基)甲基]丁酰胺

向 2 L 烧瓶中装入 320.0 g (0.95 mol) α-

(2,4-二氯苯基)-乙基- $\alpha$ -苯基-1H-1,2,4-三唑-1-丙腈、68.5 mL二甲基亚砜和27.5 mL水。再向该搅拌溶液中加入91.3 g(1.14 mol)50%氢氧化钠。反应混合物于95°C加热3小时后，通过GLC测得起始物已被消耗。冷却至20°C后将混合物转移到5升的分液漏斗中，并加入1000 mL乙酸乙酯和3000 mL水。分离出固体并除去水相。再加入1000 mL乙酸乙酯并将混合物加热至55°C以溶解固体，分离水相并用500 mL乙酸乙酯萃取。合并有机相并用1升热水和500 mL盐水洗涤。于硫酸镁上干燥并除去溶剂后得到37.2 g固体，它含有10%乙酸乙酯。除去残余溶剂后得到固体，熔点169—171°C。

#### 实施例C-1(方法C)

2-(4-氯苯基)-2-[[(1,2,4-三唑-1-基)甲基]丁酸

向500 mL烧瓶中加入95 g(0.34 mol)2-(4-氯苯基)-2-[[(1,2,4-三唑-1-基)甲基]丁酰胺、95 g(0.97 mol)95%硫酸和95 g冰。反应混合物回流搅拌5.5小时后冷却至10°C，并在乙酸乙酯和水之间分配。用200 g 10%氢氧化钠处理混合物，产生pH 10的水相。有机相用200 g水、200 g 10%氢氧化钠及200 mL水依次萃取。合并水相，用乙醚洗涤，然后酸化至形成固体的pH 5。过滤固体，水洗，干燥后得到73 g(77%)白色固体，熔点182—184°C。

### 实施例 C—2 (方法 C)

2-(2,4-二氯苯基)-2-[[(1,2,4-三唑-1-基)甲基]丁酸

向1升烧瓶中加入170g(0.54mol)2-(2,4-二氯苯基)-2-[[(1,2,4-三唑-1-基)甲基]丁酰胺、170g(1.73mol)95%硫酸和170g冰。于113°C(回流)搅拌14天后将反应混合物冷却至10°C，并在乙酸乙酯和水之间分配。用915ml 14%氢氧化钠处理混合物，产生pH为10的水相。搅拌混合物10分钟，除去水层，并用乙酸乙酯萃取。合并乙酸乙酯，水洗，干燥及浓缩后得到固体，用己烷研磨，95g(55.8%)起始酰胺被回收。

酸化水相至pH2，加入1000ml乙酸乙酯，并加热至50°C。过滤所形成的不溶性固体，得到28.5g酸。分离两相，有机相经盐水洗涤、干燥及浓缩后产生另一固体，经用己烷研磨和过滤后得到36.2g酸。产物总产率为38%，熔点206—208°C。

### 实施例 C—3 (方法 C)

4-(4-氯苯基)-2-苯基-2-[[(1,2,4-三唑-1-基)甲基]丁酸

向2L烧瓶中加入220g(0.62mol)2-(4-氯苯基)-2-苯基-2-[[(1,2,4-三唑-1-基)甲基]丁酰胺、1000ml(6.3mol)48%氢溴酸。反应混合物于80—85°C加热6天后冷却至室温，并倒入4升冰水。用2×1000ml水和饱和氯化钠溶液(盐水)萃取溶液。

于硫酸镁上干燥后用活性炭处理，**Celite**⑤过滤并浓缩。固体残余物在乙醚中淤浆化，再经过滤和干燥后得到 139 g (63%) 产物，熔点 188—190 °C。

### 实施例 2 (方法 D)

2-(4-氯苯基)-2-[ (1,2,4-三唑-1-基)甲基]己-1-醇

于氮气环境及搅拌条件下向装有机械搅拌器的 3 升烧瓶中加入 10.2 g (0.325 mol) 氢化铝锂的 400 mL 无水四氢呋喃溶液。45 分钟内向该淤浆中加入 100 g (0.325 mol) 2-(4-氯苯基)-2-[ (1,2,4-三唑-1-基)甲基]己酸的 1600 mL 无水四氢呋喃溶液。加完之后，析出氢气并将淤浆搅拌 2 小时。过夜放置混合物，通过加入浓硫酸钠溶液终止反应，过滤，浓缩并再次水洗。溶剂经干燥、过滤、浓缩后得到 63 g (66.3%) 浅黄色半固体，经用乙醚研磨使其固化，熔点 113—115 °C。

### 实施例 77 (方法 D)

2-(2,4-二氯苯基)-2-[ (1,2,4-三唑-1-基)甲基]丁-1-醇

于氮气环境及搅拌条件下向装有机械搅拌器的 2 升烧瓶中加入 14.5 g (0.38 mol) 氢化铝锂的 300 mL 无水四氢呋喃溶液中。于 45 分钟内向该淤浆中加入 60 g (0.19 mol) 2-(2,4-二氯苯基)-2-[ (1,2,4-三唑-1-基)甲基]丁酸的 900 mL 无水四氢呋喃，同时将温度维持在 10 °C。搅拌 16 小时后用饱和硫酸钠终止反应。过滤并用

乙酸乙酯洗涤。浓缩有机相，所得残余物悬浮于 500 mL 乙酸乙酯中，用 500 mL 水、300 mL 饱和碳酸氢钠和 300 mL 盐水洗涤。干燥并除去溶剂后得到一粘性固体，再经用乙醚研磨后得到 15 g 固体。用乙醚研磨母液后得到 2.9 g 产物。重复两次后总共得到 22.1 g (38.7%) 产物，熔点 160—163 °C。

#### 实施例 5.2 (方法 D)

4-(4-氯苯基)-2-[[(1,2,4-三唑-1-基)甲基]丁-1-醇

于氮气环境及搅拌条件下向装有机械搅拌器的 5 升烧瓶中加入 16 g (0.42 mol) 氢化铝锂的 1000 mL 无水四氢呋喃溶液。将该淤浆冷却至 5 °C，并在将温度维持在 5—10 °C 的情况下于 4 小时内滴加 142 g (0.40 mol) 2-(4-氯苯基)-2-[[(1,2,4-三唑-1-基)甲基]丁酸。于室温下搅拌混合物 16 小时，于 5 °C 加入 500 mL 饱和硫酸钠终止反应，并真空除去溶剂。用甲苯过滤凝胶状固体，并用 2 × 1000 mL 水和 1000 mL 盐水洗涤。干燥溶剂，用 Celite® 过滤，浓缩，得到 99 g (72.6%) 缓慢结晶的粘性黄色玻璃，熔点 40—45 °C。

#### 实施例 6.4 (方法 E)

2-苯基-2-[[(1,2,4-三唑-1-基)甲基]-1-己胺

于氮气环境及搅拌条件下向装有机械搅拌器的 5 升烧瓶中加入 21 g (0.55 mol) 氢化铝锂。在 2.5 小时内向氢化铝

锂中加入 127 g (0.50 mol)  $\alpha$ -丁基- $\alpha$ -苯基-1H-1,2,4-三唑-1-丙腈于 2500 mL 无水乙醚的溶液。继续搅拌 5 小时后，通过 GLC 测得反应已完全。用硫酸钠终止反应，过滤并分离有机相。水相用 1000 mL 乙醚萃取，合并有机相，用 3 × 1.5 L 冰水洗涤，干燥，过滤并在不另外加热情况下浓缩，得到 88 g (69.2%) 浅绿色油状物。

#### 实施例 76 (方法 E)

4-(4-氯苯基)-2-[ (1,2,4-三唑-1-基) 甲基]-1-丁胺

于氮气环境及搅拌条件下向装有机械搅拌器的 5 升烧瓶中加入 18 g (0.45 mol) 氢化铝锂的 1000 mL 无水四氢呋喃溶液，然后冷却至 5 °C。在 3 小时内向该淤浆中加入 152 g (0.45 mol)  $\alpha$ -(2-(4-氯苯基)乙基)- $\alpha$ -苯基-1H-1,2,4-三唑-1-丙腈的 2000 mL 无水四氢呋喃。在加料过程中温度维持在 5—10 °C，然后加热至室温并搅拌过夜。于冰浴中冷却反应并通过缓慢加入硫酸钠终止反应。除去溶剂，残余物用乙酸乙酯萃取并用 1000 mL 水和 1000 mL 盐水洗涤。干燥后除去溶剂，产生 137 g (89.5%) 极粘性油状物。

#### 实施例 11 (方法 F)

2-(4-氯苯基)-2-[ (1,2,4-三唑-1-基) 甲基]丙烯酸己酯

于氮气环境及搅拌条件下向 100 mL 烧瓶中加入 2.88 g (0.0098 mol) 2-(4-氯苯基)-2-[ (1,

2, 4—三唑—1—基)甲基]己—1—醇的2.5 ml四氢呋喃溶液。向该混合物中加入2.5 ml吡啶，接着加入1.0 g(0.011 mol)丙烯酰氯，形成沉淀。通过GLC监测反应，1小时后完成60%。再加入1.0 g丙烯酰氯和2.0 ml二甲基甲酰胺。于60°C搅拌反应，直至沉淀溶解，然后于室温下搅拌过夜。用2.0 ml水终止反应，并用1.0 ml乙酸乙酯萃取，用2×1.0 ml水和2×2.0 ml饱和碳酸氢钠洗涤。干燥溶剂并浓缩。残余物在5.0 g硅胶上进行色谱。用1:1的己烷和乙酸乙酯混合物洗脱产物，得到1.72 g(50.4%)油。

#### 实施例29(方法F)

2—(4—氯苯基)—2—[(1, 2, 4—三唑—1—基)甲基]己基4—氯苯基尿烷

向100 ml烧瓶中加入3.0 g 2—(4—氯苯基)—2—[(1, 2, 4—三唑—1—基)甲基]己—1—醇(0.010 mol, 1.0 eq.)的6.0 ml氯仿溶液及0.5 g三乙胺。于室温下搅拌混合物15分钟后滴加1.5 g对—氯苯基异氰酸酯(0.010 mol, 1.0 eq.)。回流搅拌反应24小时用水和二氯甲烷终止反应。浓缩溶剂后得到5.0 g粗产物，经色谱(4:1的乙酸乙酯和己烷混合物)后得到3.0 g(66%)浅黄色透明固体，熔点70—75°C。

#### 实施例66(方法H)

N—{2—苯基—2—[(1, 2, 4—三唑—1—基)甲基]己基}乙酰胺

于氮气环境及搅拌条件下向100 ml烧瓶中加入2.5 g

(0.010 mol) 2-苯基-2-[[(1,2,4-三唑-1-基)甲基]-1-己胺和15 mL乙酸酐。再向该混合物中加入1.5 mL吡啶，并于室温下搅拌3小时。经GLC测得反应完全后，用20 mL水和100 mL乙醚终止反应，并真空除去酸酐和吡啶。残余物溶于乙醚并用2×50 mL水和2×50 mL饱和碳酸氢钠洗涤。干燥有机相，浓缩后得到2.68 g (89.3%) 固体，熔点112—115°C。

#### 实施例2 1(方法I)

1-[2-(4-氯苯基)-2-(甲氧基甲基)己基]-1,2,4-三唑

于氮气环境及搅拌条件下向100 mL三颈烧瓶中加入0.40 g (0.010 mol) 60% 氢化钠(已用己烷预洗)的30 mL二甲基甲酰胺溶液。淤浆冷却至10°C，并在15分钟内加入2.12 g (0.00723 mol) 2-(4-氯苯基)-2-[[(1,2,4-三唑-1-基)甲基]己-1-醇的15 mL二甲基甲酰胺。加热至室温后直接加入1.17 g (0.00812 mol) 甲基碘，并于室温下搅拌过夜。用10 mL水和100 mL乙醚终止反应。用2×25 mL水洗涤有机相，浓缩后得到1.53 g (69%) 油状产物。

#### 实施例6 2(方法I)

1-[4-(4-氯苯基)-2-苯基-2-(炔丙基甲基)丁基]-1,2,4-三唑

于氮气及搅拌条件下向250 mL三颈烧瓶中加入1.1 g (0.022 mol) 60% 氢化钠(已用己烷预洗)的40 mL

二甲基甲酰胺溶液。于室温下搅拌淤浆，并在 5 分钟内加入 5.12 g (0.015 mol) 4-(4-氯苯基)-2-苯基-[ (1,2,4-三唑-1-基) 甲基]丁-1-醇的 30 mL 二甲基甲酰胺溶液。淤浆搅拌 45 分钟后加入 2.45 g (0.0165 mol) 烷丙基溴。4 小时后通过 TLC 测得起始醇被消耗。用 20 mL 水和 75 mL 乙醚终止反应。分离有机相，用 2 × 50 mL 水洗涤，用活性炭脱色，用 Celite® 过滤，浓缩，得到 4.19 g (70.7%) 油状产物。

### 实施例 39 (方法 I)

2-[2-(4-氯苯基)-2-[ (1,2,4-三唑-1-基) 甲基] 己氧基] 嘧啶

将烧瓶中加入 0.15 g (0.0034 mol) 60% 氢化钠（已用 2 × 30 mL 己烷洗涤）的 20 mL 四氢呋喃溶液。于室温搅拌条件下加入 1.0 g (0.0034 mol) 2-(4-氯苯基)-2-[ (1,2,4-三唑-1-基) 甲基] 己-1-醇。于室温下搅拌淤浆，并加入 0.39 g 2-氯嘧啶 (0.0034 mol)。过夜搅拌反应混合物后，利用乙酸乙酯进行 TLC 测得反应已完全。终止反应并水洗后从乙醚中分离出产物。干燥并除去溶剂后得到 1.30 g (100%) 油状物。

### 实施例 9 (方法 G)

2-(4-氯苯基)-2-[ (1,2,4-三唑-1-基) 甲基] 己基甲磺酸酯

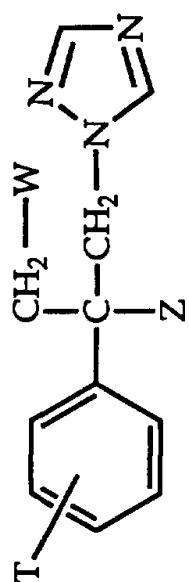
于氮气环境及搅拌条件下向 200 mL 三颈烧瓶中加入 8.76 g (0.030 mol) 2-(4-氯苯基)-2-[ (1,

2，4—三唑—1—基]甲基]—己—1—醇的40m1二氯甲烷溶液。将该溶液冷却至10°C，加入6.3m1(0.045mol)三乙胺及2.5m1(0.033mol)甲磺酰氯。1小时后，另加入3.1m1三乙胺和1.75m1甲磺酰氯。6小时反应完成70%，用15m1水使其终止并用150m1二氯甲烷萃取。经 $2 \times 50$ m1水和50m110%盐酸洗涤后，干燥有机相并浓缩。产物在100g硅胶上色谱，并用1:1的乙醚和乙酸乙酯混合物洗脱，得到6.5g(57.2%收率)油状产物。

表1列出了本发明的部分化合物及其熔点，对于其熔点不能得到的化合物，在表2中给出了元素分析结果，或在表3中给出了NMR移动。

本领域普通技术人员可明显看出，通过取代反应流程1中所示反应中的合适起始物可制备出表1化合物以及本发明的其它化合物。

表 1



实施 例号	方法	T	Z	W	熔点(℃)
1	D	H	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	OH	84-85
2	D	4Cl	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	OH	113-115
3	D	2OH	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	OH	62-65
4	F	H	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Cl	OIL
5	F	H	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	OCOCH <sub>3</sub>	OIL
6	G	H	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	OSO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	OIL
7	F	2OCOCH <sub>3</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	OCOCH <sub>3</sub>	OIL
8	F	4Cl	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	OCOCH <sub>3</sub>	OIL
9	G	4Cl	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	OSO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	OIL
10	F	H	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	OCOCH=CH <sub>2</sub>	OIL
11	F	4Cl	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	OCOCH=CH <sub>2</sub>	OIL
12	I	H	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	OSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )	OIL
13	I	4Cl	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	OSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )	OIL
14	F	H	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	OCOCH <sub>2</sub> Cl	79-80
15	F	4Cl	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	OCOCH <sub>2</sub> Cl	93-94

表 1 (续)

实施 例号	方法	T	Z	W	熔点 (°C)
16	F	H	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	OCOC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	ON
17	F	4Cl	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	OCOC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	ON
18	F	4Cl	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	OCOC <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (2,4Cl)	85-87
19	F	4Cl	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	OCOC <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (3,5Cl)	129-130
20	F	4Cl	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	OCOCH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	ON
21	I	4Cl	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	OCH <sub>3</sub>	ON
22	I	4Cl	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	OCH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (2,4Cl)	ON
23	I	4Cl	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	OCH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	ON
24	I	4Cl	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	OCH <sub>2</sub> OCOC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	ON
25	I	4Cl	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	OCH <sub>2</sub> C≡CH	ON
26	I	H	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	OCH <sub>2</sub> (2PYRIDYL)	ON
27	I	H	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	OCH <sub>2</sub> (4PYRIDYL)	ON
28	I	4Cl	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	ON
29	F	4Cl	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	OCONHC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (4Cl)	70-75
30	F	4Cl	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	OCO-c-C <sub>3</sub> -H <sub>5</sub>	ON
31	I	4Cl	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	ON
32	F	4Cl	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	OCOCH <sub>2</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (4Cl)	ON
33	F	4Cl	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	OCOCH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (4Cl)	ON
34	F	4Cl	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	OCO(2-FURYL)	ON
35	F	4Cl	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	OCOCCl <sub>3</sub>	ON
36	F	4Cl	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	OCH <sub>2</sub> (3PYRIDYL)	ON
37	F	4Cl	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	OCOCH=CHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	ON
38	F	4Cl	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	OCOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (4OCH <sub>3</sub> )	ON

表 1 (续)

实施例号	方法	T	Z	W	熔点(°C)
39	I	4Cl	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	O(2PYRIMIDINYL)	OIL
40	I	4Cl	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	O(2PYRIDYL)	OIL
41	I	4Cl	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	OCH <sub>2</sub> (1H-1,2,4-triazolyl)	OIL
42	I	4Cl	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	O(PYRAZINYL)	OIL
43	F	4Cl	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	OCOCH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (4F)	OIL
44	F	4Cl	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	OCOCH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (4CF <sub>3</sub> )	OIL
45	F	4Cl	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	OCOCH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (2,4Cl)	OIL
46	F	4Cl	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	OCOCH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (4Br)	OIL
47	F	4Cl	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	OCOCF <sub>3</sub>	GLASS
48	F	4Cl	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	OPO(OET) <sub>2</sub>	OIL
49	F	4Cl	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	OPO(OCH <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	OIL
50	F	4Cl	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	OCOCH <sub>2</sub> (2-THIENYL)	OIL
51	F	4Cl	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	OCOCF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	OIL
52	D	H	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (4Cl)	OH	40-45
53	F	H	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (4Cl)	OCOCH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	OIL
54	F	H	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (4Cl)	OCOCH <sub>3</sub>	OIL
55	F	H	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (4Cl)	OCO(2-FURYL)	OIL
56	I	H	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (4Cl)	OCH <sub>3</sub>	OIL
57	F	H	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (4Cl)	OCOC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	OIL
58	I	H	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (4Cl)	OCH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	OIL
59	I	2,4Cl	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OIL
60	I	2,4Cl	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	O(i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> )	RESIN
61	D	2,4Cl	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	OH	220-221

表 1 (续)

实施例号	方法	T	Z	W	熔点(°C)
62	I	H	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(4\text{Cl})$	$\text{OCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$	OIL
63	D	4Cl	$\text{C}_2\text{H}_6$	OH	125-126
64	E	H	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	NH <sub>2</sub>	OIL
65	E	4Cl	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	NH <sub>2</sub>	OIL
66	H	H	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	NHCOCH <sub>3</sub>	112-115
67	H	4Cl	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	NHCOCH <sub>3</sub>	GLASS
68	H	4Cl	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	NHCOCH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	GLASS
69	H	4Cl	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	NHCOC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	GLASS
70	H	4Cl	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	NHCO(2-FURYL)	GLASS
71	H	4Cl	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	NHCO-e-C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	OIL
72	H	4Cl	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	NHCOCH <sub>2</sub> Cl	OIL
73	H	4Cl	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	NHCOC <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub>	OIL
74	H	4Cl	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	NHCOCH=CH <sub>2</sub>	OIL
75	E	4Cl	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	NH <sub>2</sub>	OIL
76	E	H	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(4\text{Cl})$	NH <sub>2</sub>	OIL
77	D	2,4Cl	$\text{C}_2\text{H}_5$	OH	160-163
78	E	2,4Cl	$\text{C}_2\text{H}_6$	NH <sub>2</sub>	OIL

表 2

对 C、H、N、O、Cl 和其它元素的元素分析

实施 例号	分析	C	H	N	O	Cl
4	理论值 实测值	64.83 69.27	7.26 7.37	15.13 15.93		
5	理论值 实测值	67.73 67.31	7.70 7.38	13.95 13.95	10.62 11.56	
6	理论值 实测值	56.93 55.63	6.87 7.37	12.45 11.76	14.23 13.43	
7	理论值 实测值	63.47 63.03	7.01 7.32	11.69 12.09	17.81 17.55	
8	理论值 实测值	60.59 61.27	6.89 6.73	12.48 12.26	9.51 9.43	10.53 10.42
10	理论值 实测值	68.96 67.42	7.40 7.64	13.42 13.65	11.56 10.22	
11	理论值 实测值	62.13 61.61	6.38 6.50	12.09 12.01	9.20 9.30	10.20 10.11
12	理论值 实测值	67.44 67.10	9.45 7.87	11.25 12.40	4.28 10.96	
13	理论值 实测值	61.79 62.24	8.40 8.22	10.30 10.74	3.92 0.76	8.69 8.70

表 2 (续)

实施 例号	分析	G	H	N	O	C1
17	理论值 实测值	66.38 66.64	6.08 6.05	10.57 8.44	8.05 11.20	8.91 7.66
21	理论值 实测值	62.41 62.68	7.29 7.25	13.66 13.14	5.70 5.69	11.52 11.58
22	理论值 实测值	64.74 64.69	7.25 7.25	12.50 11.83	4.80 5.43	10.68 10.47
23	理论值 实测值	58.33 57.09	5.35 5.23	9.28 8.33	3.53 4.27	23.50 25.08
24	理论值 实测值	61.80 61.38	7.42 7.38	10.30 10.22	11.77 11.75	8.70 9.02
25	理论值 实测值	65.12 64.31	6.69 6.74	12.67 12.16	4.82 5.92	10.70 10.63
26	理论值 实测值	71.95 69.98	7.48 7.32	15.99 16.22		
27	理论值 实测值	71.95 68.37	7.48 7.31	15.99 15.37		
28	理论值 实测值	62.86 61.89	6.95 7.31	11.58 11.12	8.82 10.10	9.77 9.72
30	理论值 实测值	63.04 62.06	6.69 6.74	11.62 11.52	8.85 9.97	9.80 9.81
32	理论值 实测值	58.65 58.64	5.60 5.51	9.33 8.77	10.66 10.94	15.75 15.96

表 2(续)

实施 例号	分析	C	H	N	O	Cl
33	理论值 实测值	61.86 61.35	5.65 5.60	9.42 9.07	7.17 7.91	15.89 15.88
34	理论值 实测值	60.69 61.35	5.90 5.76	11.18 10.87	12.77 12.84	9.44 9.22
35	理论值 实测值	46.47 46.44	4.36 4.42	9.53 9.17	7.18 7.87	32.30 32.04
36	理论值 实测值	65.51 64.95	6.55 6.55	14.56 14.31	4.16 5.04	9.22 9.23
37	理论值 实测值	67.98 68.02	6.19 6.31	9.92 9.36	7.55 8.76	8.37 7.75
38	理论值 实测值	64.53 63.87	6.13 6.12	9.83 9.20	11.22 13.27	8.29 7.70
43	理论值 实测值	64.23 64.02	5.87 5.75	9.78 9.52	7.45 8.44	8.25 7.94
44	理论值 实测值	60.64 59.91	5.25 5.21	8.76 8.44	6.67 7.54	7.39 7.09
45	理论值 实测值	57.43 57.35	5.03 4.98	8.74 7.91	6.66 7.97	22.13 21.45
46	理论值 实测值	56.26 56.46	5.14 5.26	8.57 8.19	6.52 7.58	7.22 6.28
47	理论值 实测值	52.15 52.15	4.91 5.39	10.79 10.86	8.21 8.32	9.09 9.49

表 2(续)

实施 例号	分析	C	H	N	O	Cl
48	理论值 实测值	53.06 54.22	6.80 6.84	9.78 10.64	14.89 12.30	8.25 9.06
49	理论值 实测值	59.45 58.35	5.49 5.58	10.41 8.79	7.93 10.98	8.78 7.22
50	理论值 实测值	60.32 60.33	5.79 5.77	10.06 9.59	7.66 9.30	8.49 7.48
51	理论值 实测值	46.56 46.89	3.92 4.07	8.58 8.97	6.54 7.24	
53	理论值 实测值	70.48 70.09	5.70 5.91	9.14 9.19	6.96 7.60	7.71 7.47
54	理论值 实测值	65.68 65.56	5.78 6.13	10.95 10.41	8.34 7.03	9.24 8.83
55	理论值 实测值	66.11 64.82	5.09 5.17	9.64 8.59	11.01 14.57	8.13 6.73
56	理论值 实测值	67.48 66.44	6.23 6.51	11.81 11.79	4.49 5.67	9.97 9.82
57	理论值 实测值	69.85 70.15	5.64 5.74	9.41 9.23	7.16 8.80	7.94 5.90
58	理论值 实测值	69.35 68.49	6.09 6.37	11.04 10.74	4.20 5.04	9.31 9.22
62	理论值 实测值	69.53 69.76	5.84 6.02	11.06 10.59	4.21 5.22	9.34 8.94

表 2(续)

实施 例号	分析	C	H	N	O	C1
64	理论值	69.71	8.59	21.69		
	实测值	68.76	8.86	20.54		
65	理论值	61.51	7.23	19.14		12.11
	实测值	62.59	7.48	17.43		12.03
67	理论值	60.96	6.92	16.34	4.79	10.59
	实测值	61.59	6.91	15.39	5.51	10.27
68	理论值	67.20	6.62	13.64	3.89	8.63
	实测值	67.13	6.61	12.97	4.93	8.61
69	理论值	66.55	6.35	14.72	4.63	8.94
	实测值	66.27	6.25	13.36	5.34	8.60
70	理论值	62.07	5.99	14.49	8.28	9.17
	实测值	62.08	6.29	13.42	8.85	8.67
71	理论值	63.21	6.99	15.53	4.44	9.83
	实测值	63.02	7.06	14.61	6.27	9.14
72	理论值	55.27	6.01	15.18	4.34	
	实测值	53.30	6.55	13.35	9.99	
73	理论值	46.58	4.60	12.19	3.65	32.37
	实测值	47.35	4.72	12.15	4.77	31.00
74	理论值	62.31	6.64	16.16	4.61	10.22
	实测值	61.76	6.93	14.92	6.35	9.89
75	理论值	55.03	6.16	17.12		21.67
	实测值	55.10	5.88	14.40		20.87

表 2 (续)

实施 例号	分析	C	H	N	O	Cl
76	理论值	66.93	6.21	16.44		10.40
	实测值	67.78	6.24	14.22		10.18
78	理论值	52.16	5.39	18.73		23.71
	实测值	53.93	5.49	15.06		23.95

表 2(续)

实施 例号	分析	Si	F	Br	S	P
12	理论值 实测值	7.51 7.02				
13	理论值 实测值	6.88 5.68				
43	理论值 实测值		4.42 4.45			
44	理论值 实测值		11.88 12.28			
46	理论值 实测值			16.29 16.23		
48	理论值 实测值				7.21 5.34	
49	理论值 实测值				7.94 9.92	
50	理论值 实测值				7.68 8.16	
51	理论值 实测值		27.16 25.36			

表 3  
本发明化合物的 N M R 移动

实施例 9

NMR:60MHz (CDCl<sub>3</sub>) 1.0-2.0(m,9H), 3.3(s,3H), 4.4-4.8(ABq,4H),  
7.0-7.6(ABq,4H), 7.8(s,1H), and 8.0(s,1H).

实施例 16

NMR:90MHz (CDCl<sub>3</sub>) 0.9-1.9(m,9H), 1.2(br s,9H), 4.2-4.6(ABq,2H), 4.5(br s,2H), 7.1-7.5(m,6H), and 7.9(s,1H).

实施例 20

NMR:90MHz (CDCl<sub>3</sub>) 0.8-1.8(m,9H), 3.7(s,2H), 4.0-4.5(m,4H),  
7.9-8.4(m,10H), and 7.9(s,1H).

实施例 31

NMR:90MHz (CDCl<sub>3</sub>) 0.8-1.8(m,12H), 3.3-3.8(m,4H), 4.5(br s,2H),  
7.0-7.3(ABq,2H), 7.8(s,1H), and 7.9(s,1H).

实施例 39

NMR:90MHz (CDCl<sub>3</sub>) 0.8-2.0(m,9H), 4.2-4.8(ABq,2H), 4.6(s,2H),  
6.9-7.0(t,1H), 7.2-7.4(ABq,4H), 7.8(s,1H), 7.9(s,1H), 8.5(s,1H), and 8.6(s,1H).

实施例 40

NMR:90MHz (CDCl<sub>3</sub>) 0.8-2.0(m,9H), 4.2-4.8(ABq,2H), 4.8(s,2H),  
6.9-7.0(t,1H), 7.4(s,1H), 7.6(m,1H), 7.7(s,1H) 7.8(s,1H), and 8.0-8.2(m,1H).

表 3(续)

实施例 41

NMR:90MHz ( $\text{CDCl}_3$ ) 0.8-2.0(m,9H), 3.6-4.0(ABq,2H), 4.2-4.6(ABq,2H),  
5.6(s,2H), 6.8-7.4(ABq,4H), 7.4(s,1H), 7.8(s,1H), 8.0(s,1H), and 8.3(s,1H).

实施例 42

NMR:90MHz ( $\text{CDCl}_3$ ) 0.8-2.0(m,9H), 4.4-4.8(ABq,2H), 4.6(s,2H),  
7.0-7.4(ABq,2H), 7.6(s,1H), 7.8(s,1H), 8.0-8.2(m,2H), and 8.4(s,1H).

实施例 59

NMR:60MHz ( $\text{CDCl}_3$ ) 1.0-1.3(t,3H), 1.0-2.2(m,9H), 3.3-3.8(two  
overlapping ABq,4H), 4.3-4.5(m,2H), 4.9-5.0(ABq,2H), 6.9-7.5(m,3H),  
7.3(s,1H), and 7.8(s,1H).

实施例 60

NMR:60MHz ( $\text{CDCl}_3$ ) 0.8-2.2(m,9H), 1.2(s,3H), 1.3(s,3H), 4.7-5.2(ABq,2H),  
5.1-5.3(t,1H), 6.8-7.2(d,1H), 7.2-7.4(dd,1H), 7.6(d,1H), 7.4(o,1H), and  
8.0(s,1H).

实施例 61

NMR:60MHz ( $\text{CDCl}_3$ ) 0.9-2.0 (m, 9H), 2.0-2.2 (br 5, 2H), 5.0-5.2 (br 5, 2H),  
7.1-7.5 (m, 2H), 7.9-8.0 (m, 2H).

本发明 1，2，4—三唑、其对映体、酸加成盐和金属盐复合物可用作农业杀菌剂，并可施用于各种场所，如种子、土壤或树叶当作为除草剂使用时，该化合物既可施用于植物本身也可施用于需要控制的植物所生长的位置。为此，可将这些化合物直接使用或组成溶液或配方后使用。通常是将化合物吸附在载体上或制成配方，以便于以后的施洒。例如，可将这些化学剂配制成可湿性粉剂、乳油、粉剂、颗粒配方、烟雾剂或可流动乳油。在这些配方中，这些化合物是与液体或固体载体一起播撒，并根据需要加入合适的表面活性剂。

根据农业实际性情况通常需要在配方中包括助剂，如湿润剂、铺展剂、分散剂、粘着剂、吸附剂，对于叶面喷洒配方尤其如此。本领域所常用的这类助剂可从 John W. McCutcheon, Inc. Publication "Detergents and Emulsifiers Annual" 中查到。

一般来说，可将本发明化合物溶解在某些溶剂（如丙酮、甲醇、乙醇、二甲基甲酰胺、吡啶或二甲基亚砜）中，并可用水稀释该溶液。溶液的浓度范围为约 1%—90%，优选的范围为约 5%—50%。

为了制备乳油，可将化合物与乳化剂一起溶解在合适有机溶剂或溶剂混合物中，增强化合物在水中的分散。乳油中活性成分的浓度通常为 10%—90%，在可流动乳油中这一浓度可高达 75%。

将化合物与细分固体（如粘土、无机硅酸盐和碳酸盐）和硅石混合并向该混合物中加入湿润剂、粘着剂和／或分散剂。可制备出适于喷洒的可湿性粉剂。该配方中活性成分的浓度通常为 20%—

—98%，优选40%—75%。一典型可湿性粉剂是通过混合50份 $1,2,4$ —三唑、45份人工沉淀的水化二氧化硅（如商标为H.I. SILR的产品）和5份木素磺酸钠而制得。在另一制剂中是用高岭型（Barden）粘土代替上述可湿性粉剂中的H.I.SIL，在又一制剂中是用合成的硅铝酸钠（市售商标为Zeotex®7）代替25%的H.I.—SIL。

粉剂是通过将 $1,2,4$ —三唑、其对映体、盐或复合物与有机或无机性质的细分惰性固体混合制得。可用于此处的材料包括植物粉、硅石、硅酸盐、碳酸盐和粘土。一种制备粉剂的简便方法是用细分载体稀释可湿性粉剂。通常是制成含有20%—80%活性成分的粉剂浓缩物，然后稀释至1%—10%的使用浓度。

可利用常规方法，如常规的高加仑量水力喷洒、低加仑量水力喷洒、鼓风喷洒、航空喷洒和撒粉等方法施用作为杀菌剂的 $1,2,4$ —三唑、其对映体、盐和复合物。稀释倍数和施用量取决于所用设备的类型、施用方法、所要处理的植物以及所要控制的疾病。一般可按每英亩0.05磅—50磅活性成分的量施用本发明化合物。

当用作种子保护剂时，施涂在种子上的药物的剂量一般为每百磅种子0.05—20盎司，优选0.05—4盎司，更优选0.1—1盎司。作为土壤杀菌剂使用时，可按每英亩0.02—20磅，优选0.05—10磅、更优选0.1—5磅的量将该化学制剂加到土壤中或施用于土壤表面。作为叶面杀菌剂使用时，施用于生长植物的药量一般为每英亩0.01—10磅，优选0.02—5磅，更优选0.25—1磅。

可与本发明化合物结合使用的杀菌剂包括：

(a) 二硫代氨基甲酸盐及其衍生物，如：福美铁、福美锌、代森锰、代森锰锌、代森锌、甲基代森锌、威百亩、福美双、代森锌与聚乙烯二硫化四烷基秋兰姆的复合物、棉隆、以及它们与铜盐的混合物；

(b) 硝基酚衍生物，如：敌螨普、乐杀螨、和 2—叔丁基—4，6—二硝基苯基碳酸异丙酯；

(c) 杂环结构化合物，如：克菌丹、灭菌丹、果绿宝、敌菌灵、ditalimfos、4—丁基—1，2，4—三唑、5—氨基—1—[双(二甲基氨基)氧膦基]—3—苯基—1，2，4—三唑、etradiazole、二噁农、克杀螨、苯菌灵、涕必灵、4—(2—氯苯基亚肼基)—3—甲基—5—异噁唑酮、vinclozolin、iprodione、procymidone、tribdimenol、triadimefon、bitertanol、prochloraz、fenarimol、双—(对—氯苯基)—3—吡啶甲醇、双—(对—氯苯基)—5—嘧啶甲醇、嘧菌醇、flutriafol、flasazole、propiconazole、ectaconazole、myclobutanil、 $\alpha$ —[2—(4—氯苯基)乙基]— $\alpha$ —苯基—1 H—1，2，4—三唑—1—丙腈、hexaconazole、cyproconazole、tebuconazole、diniconazole、flaorimidide、吡啶—2—硫醇—1—氧化物、8—羟基喹啉硫酸酯及其金属盐、2，3—二氢 5—羧酰苯胺基—6—甲基—1，4—氧硫杂环己二烯—4，4—二氧化物、2，3—二氢—5—羧酰苯胺基—6—甲基—1，4—氧硫杂环己二烯、顺—N—

[ ( 1 , 1 , 2 , 2 - 四氯乙基 ) 硫醇 ] - 4 - 环己烯 - 1 , 2 - 二羧酰亚胺、环己酰亚胺、脱氢乙酸、敌菌丹、乙菌定、灭菌锰、D , L - 甲基 - N - ( 2 , 6 - 二甲基苯基 ) - N - ( 2 ' - 甲氧乙酰基 ) 丙氨酸甲基酯、D , L - 甲基 - N - ( 2 , 6 - 二甲基苯基 ) - N - 氯乙酰基 - D , L - 2 - 氨基丁内酯、D , L - N - ( 2 , 6 - 二甲基苯基 ) - N - ( 苯基乙酰基 ) 丙氨酸甲酯、5 - 甲基 - 5 - 乙烯基 - 3 - ( 3 , 5 - 二氯苯基 ) - 2 , 4 - 二氧 - 1 , 3 - 噻唑烷、3 - ( 3 , 5 - 二氯苯基 ) - 5 - 甲基 - 5 - ( 甲氧基甲基 ) - 1 , 3 - 噻唑烷 - 2 , 4 - 二酮。3 - ( 3 , 5 - 二氯苯基 ) - 1 - 异丙基氨基甲酰基海因、2 - 氟基 - [ N - ( 乙氨基羰基 ) - 2 - 甲氧亚氨基 ] 乙酰胺、fenpropimorph fenpropidine、2 , 6 - 二甲基 - N - 十三烷基吗啉、吗菌灵和嗪氨灵；

( d ) 杂卤代杀菌剂，如四氯对醌、二氯萘醌、地茂散、杀草畏、TCPN、氯硝胺、2 - 氯 - 1 - 硝基丙烷、多氯代硝基苯如五氯硝基苯 ( PCNB ) 、四氟二氯丙酮；

( e ) 杀菌抗生素，如：灰黄霉素、春雷霉素、多氧霉素、有效霉素和链霉素；

( f ) 含铜杀菌剂，如：氢氧化铜、氧化亚铜、碱性氯化铜、碱性碳酸铜、对苯二酸酮、邻苯二酸铜和 Bordeaux 混合物；和

( g ) 杂杀菌剂，如：多果定、乙酸苯汞、N - 乙基汞 - 1 , 2 , 3 , 6 - 四氢 - 3 , 6 - 桥亚甲基 - 3 , 4 , 5 , 6 , 7 , 7 - 六氯苯邻二甲酰亚胺、苯汞单乙醇乳酸铵、对一二甲基氨基苯磺酸钠、异硫氰酸甲酯、1 - 硫氰基 - 2 , 4 - 二硝基苯、1 - 苯基

氨基硫脲、含镍化合物、氟氯化钙、石硫合剂、甲基托布津、  
flutolanil、edinophos、富士一号、propenazole  
和 tricyclazole。

1，2，4—三唑、其对映体、酸加成盐和金属盐复合物可按各种方式使用。由于这些化合物具有广谱杀菌活性，它们可用于谷物的储存，还可用作小麦、大麦、黑麦、水稻、花生、大豆、葡萄草皮、水果、坚果、植物园以及高尔夫球场的杀菌剂。

可用本发明化合物控制的病害的例子有：玉米和大麦菌核病、小麦和大麦白粉病、小麦叶和柄锈病、番茄早疫病、番茄晚疫病、花生早黑斑病、葡萄白粉病、葡萄黑腐病、苹果黑病、苹果白粉病、黄瓜白粉病、水果黑腐病、僵腐病、大豆白粉病、黄瓜炭疽病、wheat septoria nodorum、水稻酸枯病和稻瘟病。

本发明各种化合物对小麦白粉病（W P W）、小麦柄锈病（W S R）、稻瘟病（R B）、水稻纹枯病（R S B）和小麦叶锈病（W L R）的杀菌活性已进行过体内试验。在对各类（用于试验稻瘟病的水稻植物除外）的试验中，于施用本发明杀菌化合物前 24 小时修剪植株以提供同样高度的植株并有助于化合物的均匀施用，并且接种真菌。化合物溶于水、丙酮和甲醇的 2 : 1 : 1 混合物中，喷洒至植株上，干燥（4—6 小时），然后用真菌接种。每次试验所使用的对照植株上所喷洒的是水、丙酮和甲醇的混合物并接种了真菌。每一试验的其余部分在下面给出。且其结果总结于表 4 中，以病虫害控制百分数（被本发明化合物处理而缺失病害迹象或病状的植株与未处理的对照植株的百分比）表示。

### 小麦白粉病 (W R M)

在温度控制为  $65^{\circ} - 70^{\circ}$  F 条件下于小麦苗上培养禾白粉菌。从培养植株上去掉白粉孢子，并接种到已预先喷洒过杀菌化合物的麦苗上。将接种过的麦苗保持在  $65^{\circ} - 75^{\circ}$  F 的控制温度下，并用地下的水灌溉。接种后 8—10 天评估病害控制百分数。

### 小麦柄锈病 (W S R)

于室温中将禾柄锈菌 (*f. sp. tritici Race 15 B-2*) 在 Wanzer 小麦苗上培养 14 天，制备出感染植株孢子的水悬浮液，并将孢子浓度调至每 ml 去离子水  $2 \times 10^6$  孢子。利用 Devilbirs 喷雾器按每平方英寸 5 磅气压用柄锈菌孢子悬浮接种已预先用杀菌化合物处理过的 Wanzer 小麦植株。接种后，将植株置于约  $75^{\circ}$  F 的湿环境中，在经过连续 12 小时的暗处放置后紧接至少 3—4 小时强度为 500 尺烛光的光照。室内温度不超过  $85^{\circ}$  F。光照期结束后，植物放置在温室内生长 2 周，测定病害控制百分数。

### 稻瘟病 (RB)

通过用喷枪喷洒叶和杆将 Nat。水稻植株接种稻瘟病菌（每 ml 约 20,000 个分生孢子），直至在叶面上观察到一均匀接种物层。接种植物于湿环境 ( $75^{\circ} - 85^{\circ}$  F) 培养 24 小时，然后放置于温室环境下 ( $70^{\circ} - 75^{\circ}$  F)。接种后 7—8 天测定病害控制百分数。

### 水稻纹枯病 (RSB)

于 500 ml 锥形瓶中的高压灭菌的碎稻种和稻种的马铃薯葡萄糖培养液混合物（每 30 ml 马铃薯葡萄糖培养液中含 100 g 稻种）上接种丝核薄膜革菌。10 天后，将培养物在混合器中混合

以产生均匀接种物。将约 1 茶匙接种物播种在每盆（直径 3 英寸）土壤表面的 Lebonnet 稻苗上。接种后的稻苗于湿度室（ $85^{\circ}$ — $90^{\circ}$  F）中培养 5 天。在从该室中取出稻苗后立即测定疾病控制百分数。

#### 小麦叶锈病（WLR）

将小麦叶锈病菌 (*E. s p. tritici* Races PKB 和 PLD) 于温室中 7 天龄的小麦 (Cultivar Fielder) 上培养 14 天。利用气旋真空或铝箔从叶上收集孢子，用  $250 \mu m$  筛清扫孢子，并保存或直接使用。保存所使用的是超低温冷冻机上的密封袋。被保存过的孢子在使用前必须热振荡 2 分钟。通过向每 ml Soltrol 油中加入 20 mg (9.5 百万孢子) 可从夏孢子制备孢子悬液。将该悬液分散至明胶胶囊 (0.7 ml 容量) 中。它与油喷雾器相连。对 20 个平方英寸盆苗床中的每一个上的 7 天龄 Fielder 小麦使用一个胶囊。待油从小麦叶上蒸发至少 15 分钟后，将植物移至暗室 ( $18-20^{\circ}\text{C}$ , 100% 相对湿度) 放置 24 小时。然后在温室中放置潜伏期，并在 10 天后评估病害水平。对于保护和治疗试验，在用杀菌化合物喷洒植物前将植株分别接种 1 天和 2 天。

表 4 本发明化合物的杀菌效力

实施例号 等级		<u>RB<sup>2</sup></u>	<u>RSB<sup>3</sup></u>	<u>WLR<sup>4</sup></u>	<u>WPM<sup>5</sup></u>	<u>WSR<sup>6</sup></u>
1	b	— <sup>7</sup>	—	—	—	—
2	c	0	20	—	100	100
3	c	0	35	—	100	99
4	c	93	0	—	94	99
5	c	100	0	—	100	35
6	c	100	45	—	45	90
7	c	0	45	—	97	90
8	c	0	50	—	100	100
9	c	85	0	—	85	100
10	c	0	0	—	50	90
11	c	20	0	—	100	100
12	c	0	0	—	90	60
13	c	0	0	—	100	95
14	c	90	0	—	100	75
15	c	80	50	—	95	95
16	c	95	0	—	75	80
17	c	85	0	—	100	100
18	c	90	0	—	90	0
19	c	100	—	—	90	0

表 4(续)

实施 例号	等级	<u>RB<sub>2</sub></u>	<u>RSB<sub>3</sub></u>	<u>WLR<sub>4</sub></u>	<u>WPM<sub>5</sub></u>	<u>WSR<sub>6</sub></u>
20	c	100	0	--	100	85
21	b	0	0	--	100	100
22	b	0	85	--	100	100
23	b	0	0	--	90	100
24	b	0	0	--	100	100
25	b	60	40	--	100	100
26	b	0	0	--	90	80
27	b	0	--	--	80	100
28	b	70	0	--	100	100
29	b	0	0	--	90	70
30	b	100	0	--	90	60
31	b	50	50	--	90	90
32	b	0	0	--	100	70
33	b	0	0	--	100	100
34	b	80	0	--	100	100
35	b	0	0	--	60	0
36	b	0	0	--	50	100
37	b	0	0	--	100	100
38	b	0	0	--	100	100
39	b	0	50	--	95	95
40	b	50	0	--	95	--
41	b	0	0	--	95	50

表 4(续)

实施 例号	等级	<u>RB<sup>2</sup></u>	<u>RSB<sup>3</sup></u>	<u>WLR<sup>4</sup></u>	<u>WPM<sup>5</sup></u>	<u>WSR<sup>6</sup></u>
42	b	0	0	—	95	99
43	b	50	95	95	100	—
44	b	0	0	95	95	50
45	b	0	0	—	95	99
46	b	0	0	—	50	95
47	b	80	0	75	100	—
48	a	90	0	50	95	—
49	a	50	0	50	95	—
50	a	90	0	0	75	—
51	a	80	0	0	99	—
52	a	80	0	0	50	—
53	a	0	0	50	85	—
54	a	80	0	50	95	—
55	a	90	0	50	95	—
56	a	90	0	75	100	—
57	a	100	0	0	99	—
58	a	80	0	0	99	—

表 4(续)

实施 例号	等级	<u>RB<sup>2</sup></u>	<u>RSB<sup>3</sup></u>	<u>WLR<sup>4</sup></u>	<u>WPM<sup>5</sup></u>	<u>WSR<sup>6</sup></u>
59	a	0	0	0	99	—
60	a	50	0	95	99	—
61	a	0	0	0	85	—
62	a	—	0	85	95	—
63	a	0	0	0	100	—
64	c	0	0	—	98	80
65	c	0	0	—	99	85
66	c	0	0	—	90	0
67	c	30	0	—	90	0
68	a	0	0	50	85	—
69	a	50	0	50	85	—
70	a	0	0	0	85	—
71	a	0	0	0	95	—
72	a	0	0	0	95	—
73	a	50	0	0	99	—
74	a	0	0	50	85	—
75	a	0	0	85	75	—
76	b	0	0	80	75	—

- <sup>1</sup> 试验等级: a = 1 0 0 p p m; b = 2 0 0 p p m; c = 3 0 0 p p m; d = 6 0.0 p p m;
- <sup>2</sup> 稻瘟病(稻瘟病菌)
- <sup>3</sup> 水稻纹枯病(丝核薄膜革菌 f. s p. Sasiki )
- <sup>4</sup> 小麦叶锈病(小麦叶锈病菌( f. s p. tritici Races PKB 和 PLD ))
- <sup>5</sup> 小麦白粉病(禾白粉菌 f. s p. tritici )
- <sup>6</sup> 小麦柄锈病(禾柄锈菌 f. s p. tritici )
- <sup>7</sup> 表示未测试