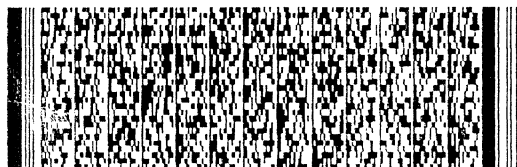


申請日期：	案號：
類別：	

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、 發明名稱	中文	基於醯胺化合物及嗎啉或六氫吡啶衍生物之殺真菌混合物
	英文	FUNGICIDAL MIXTURES BASED ON AMIDE COMPOUNDS AND MORPHOLINE OR PIPERIDINE DERIVATIVES
二、 發明人	姓名 (中文)	1. 克勞士 雪柏格 2. 瑪利亞 雪兒 3. 克爾 伊肯 4. 曼弗德 海佩
	姓名 (英文)	1. KLAUS SCHELBERGER 2. MARIA SCHERER 3. KARL EICKEN 4. MANFRED HAMPEL
	國籍	1. 奧地利 2. 德國 3. 德國 4. 德國
	住、居所	1. 德國高翰市屈米那路2號 2. 德國蘭道市荷曼-哲根士街30號 3. 德國威程翰市艾姆 荷頓溫格街12號 4. 德國那斯泰德市伊姆 賓卡頓街15號
三、 申請人	姓名 (名稱) (中文)	1. 德商巴地斯顏料化工廠
	姓名 (名稱) (英文)	1. BASF AKTIENGESELLSCHAFT
	國籍	1. 德國
	住、居所 (事務所)	1. 德國萊恩河勞域沙芬市
	代表人 姓名 (中文)	1. 安德瑞斯·拜伯拜奇 2. 維拉·史塔克
	代表人 姓名 (英文)	1. ANDREAS BIEBERBACH 2. VERA STARK



申請日期：	案號：
類別：	

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書		
一、 發明名稱	中 文	
	英 文	
二、 發明人	姓 名 (中文)	5. 伊柏哈德 艾莫曼 6. 吉瑟拉 羅倫茲 7. 西弗德 史翠曼
	姓 名 (英文)	5. EBERHARD AMMERMAN 6. GISELA LORENZ 7. SIEGFRIED STRATHMANN
	國 籍	5. 德國 6. 德國 7. 德國
	住、居所	5. 德國海本翰市芬-高格恩街2號 6. 德國那斯泰德市爾蘭路13號 7. 德國理柏格哈弗市多那柏格街9號
三、 申請人	姓 名 (名稱) (中文)	
	姓 名 (名稱) (英文)	
	國 籍	
	住、居所 (事務所)	
	代表人 姓 名 (中文)	
	代表人 姓 名 (英文)	



本案已向

國(地區)申請專利

德國 DE

申請日期

1997/12/18 19756382.1

案號

主張優先權

有

有關微生物已寄存於

寄存日期

寄存號碼

無



五、發明說明 (1)

本發明係有關一種用以防治有害真菌之殺真菌混合物，亦有關係一種使用此混合物防治有害真菌之方法。

WO 97/08952 描述下式 I 之醯胺化合物與已知為殺菌劑之活性成分芬納唑醯(fenazaquin)之混合物。



其中

A 係芳基或含 1 至 3 個選自 O、N 及 S 之雜原子之芳族或非芳族 5- 或 6- 員雜環；

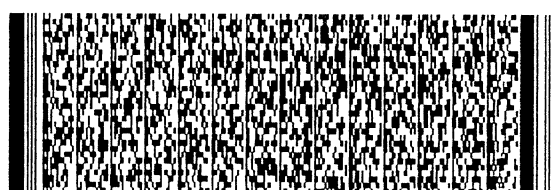
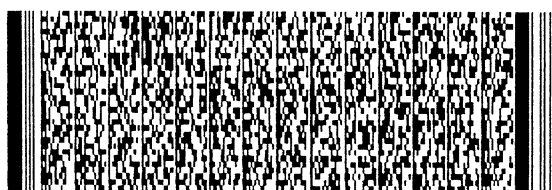
其中芳基或雜環可具有或不具有 1、2 或 3 個彼此獨立選自烷基、鹵素、 CHF_2 、 CF_3 、烷氧基、鹵烷氧基、烷硫基、烷亞磺醯基及烷磺醯基之取代基；

R^1 為氫原子；

R^2 為可具有或不具有 1、2 或 3 個彼此獨立選自烷基、烯基、炔基、烷氧基、烯氧基、炔氧基、環烷基、環烯基、環烷氧基、環烯氧基、苯基及鹵素之取代基之苯基或環烷基，其中脂族及環脂族基可部分或完全鹵化及/或環脂族基可經 1 至 3 個烷基取代且其中苯基可具有 1 至 5 個鹵原子及/或 1 至 3 個彼此獨立選自烷基、鹵烷基、烷氧基、鹵烷氧基、烷硫基及鹵烷硫基之取代基，及其中醯胺苯基可與或不與可經或不經一或多個烷基取代及/或可具有選自 O 及 S 之雜原子之飽和 5- 員環縮合。

該等混合物據描述抗葡萄孢(Botrytis)特別有效。

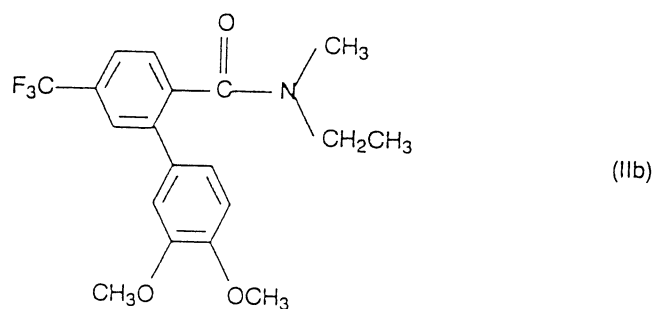
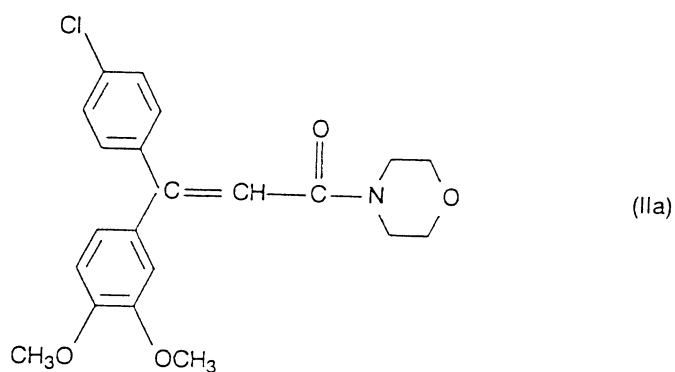
本發明之一目的係提供用以防治有害真菌之特別有效混合物，尤其是對具某種徵候之真菌。



五、發明說明 (2)

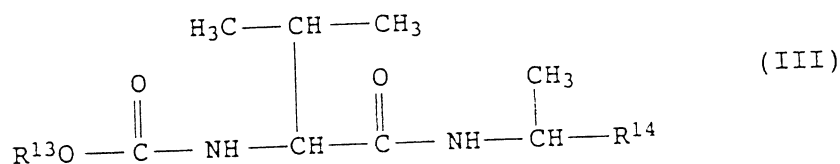
意外地發現此目的可藉包括協同有效量之前述定義之式 I 醯胺化合物作為活性成分及以下列成分為進一步殺真菌活性成分之混合物而達成。

b) 選自化合物 IIa 及 IIb 之組群之甲醯胺 II:



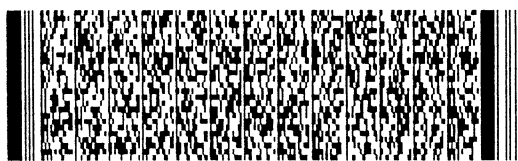
> 及 / 或

c) 式 III 之 纈 氨 醯 胺:



其 中

R^{13} 為 C_{3-4} 烷基，及



五、發明說明 (4)

及 / 或

e) 1-(2- 氟基-2- 甲氧亞胺基乙醯基)-3- 乙基脲(V):



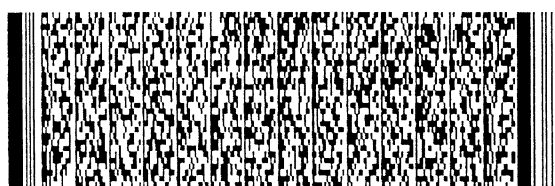
本發明之混合物具協同作用且因此特別適用於防治有害真菌，尤其是蔬菜及葡萄中之粉黴真菌。

就本發明而論，鹵素為氟、氯、溴及碘且尤其為氟、氯及溴。

" 烷基 " 一詞包含直鏈及分支烷基。較好為直鏈或分支 C_{1-12} 烷基，且尤其是 C_{1-6} 烷基。烷基實例為例如甲基、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、正戊基、1- 甲基丁基、2- 甲基丁基、3- 甲基丁基、1, 2- 二甲基丙基、1, 1- 二甲基丙基、2, 2- 二甲基丙基、1- 乙基丙基、正己基、1- 甲基戊基、2- 甲基戊基、3- 甲基戊基、4- 甲基戊基、1, 2- 二甲基丁基、1, 3- 二甲基丁基、2, 3- 二甲基丁基、1, 1- 二甲基丁基、2, 2- 二甲基丁基、3, 3- 二甲基丁基、1, 1, 2- 三甲基丙基、1, 2, 2- 三甲基丙基、1- 乙基丁基、2- 乙基丁基、1- 乙基-2- 甲基丙基、正庚基、1- 甲基己基、1- 乙基戊基、2- 乙基戊基、1- 丙基丁基、辛基、癸基、十二烷基之烷基。

鹵烷基為部分或全部經一或多個鹵原子，尤其是氟及氯鹵化之上述定義之烷基。較好存在有1至3個鹵原子，且以二氟甲基或三氟甲基尤佳。

上述對烷基及鹵烷基之陳述以對烷基及鹵烷基之對應方式應用於烷氧基、鹵烷氧基、烷硫基、鹵烷硫基、烷亞磺



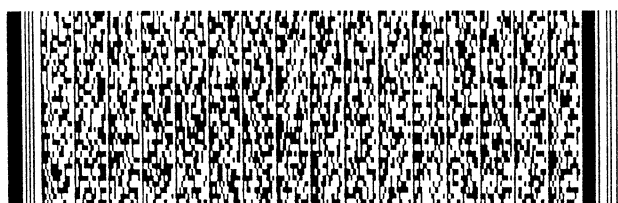
五、發明說明 (5)

醯基及烷磺醯基。

烯基包含直鏈及分支烯基。其較好為直鏈或分支 C_{3-12} 烯基且尤其是 C_{3-6} 烯基。烯基實例為2-丙烯基、2-丁烯基、3-丁烯基、1-甲基-2-丙烯基、2-甲基-2-丙烯基、2-戊烯基、3-戊烯基、4-戊烯基、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-2-丙烯基、1-乙基-2-丙烯基、2-己烯基、3-己烯基、4-己烯基、5-己烯基、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-2-丁烯基、1,2-二甲基-3-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-2-丁烯基、2,3-二甲基-3-丁烯基、1-乙基-2-丁烯基、1-乙基-3-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-丙烯基及1-乙基-2-甲基-2-丙烯基，尤其是2-丙烯基、2-丁烯基、3-甲基-2-丁烯基及3-甲基-2-戊烯基。

烯基可部分或全部經一或多個鹵原子尤其是氟及氯鹵化。烯基較好具有1至3個鹵原子。

炔基包含直鏈及分支炔基。較好為直鏈及分支 C_{3-12} 炔基



五、發明說明 (6)

且尤其是 C_{3-6} 炔基。炔基實例為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-3-丁炔基、2-甲基-3-丁炔基、1-甲基-2-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、1,2-二甲基-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-丁炔基及1-乙基-1-甲基-2-丙炔基。

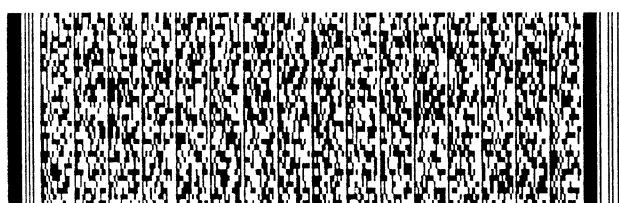
上述對烯基及其鹵素取代基及對炔基之陳述以對應方式應用至烯氧基及炔氧基。

環烷基較好為 C_{3-6} 環烷基，如環丙基、環丁基、環戊基或環己基。若環烷基經取代，則較好具有1至3個 C_{1-4} 烷基作為取代基。

環烯基較好為 C_{4-6} 環烯基如環丁烯基、環戊烯基或環己烯基。若環烯基經取代，則較好具有1至3個 C_{1-4} 烷基作為取代基。

環烷氧基較好為 C_{5-6} 環烷氧基如環戊氧基或環己氧基。若環烷氧基經取代，則較好具有1至3個 C_{1-4} 烷基作為取代基。

環烯氧基較好為 C_{5-6} 環烯氧基如環戊烯氧基或環己烯氧基。若環烯氧基經取代，則較好具有1至3個 C_{1-4} 烷基作為



五、發明說明 (7)

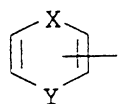
取代基。

芳基較好為苯基。

若A為苯基，其可於任何位置具有1、2或3個上述取代基。該等取代基較好彼此獨立選自烷基、二氟甲基、三氟甲基及鹵素，尤其是氯、溴及碘。尤佳，苯基在2-位置具有取代基。

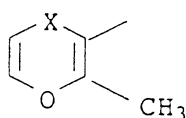
若A為5-員雜環，其尤其為呋喃基、噻唑基、吡唑基、咪唑基、噁唑基、噻吩基、三唑基或噻二唑基或其對應之二氫或四氫衍生物。較佳為噻唑基或吡唑基。

若A為6-員雜環，尤其為吡啶基或下式之基：



其中X及Y基之一為O、S或NR¹²，其中R¹²為H或烷基，及X及Y基之另一個為CH₂、S、SO、SO₂或NR¹²。虛線表示可存在或不存在有雙鍵。

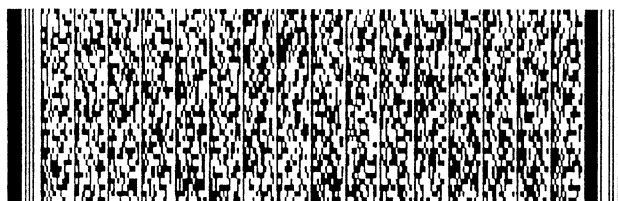
6-員芳族雜環尤佳為吡啶基，尤其是3-吡啶基或下式之基：



(A3)

其中X為CH₂、S、SO或SO₂。

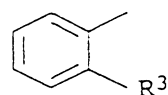
上述雜環基可具有或不具有1、2或3個上述取代基，其



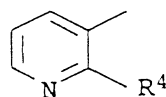
五、發明說明 (8)

中該等取代基較好彼此獨立選自烷基、鹵素、二氟甲基或三氟甲基。

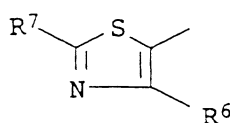
A 尤佳為下式之基：



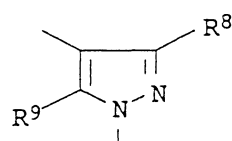
(A1)



(A2)



(A5)

(A7) CH₃

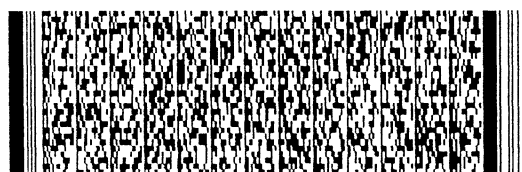
其中 R^3 ， R^4 ， R^6 ， R^7 ， R^8 及 R^9 彼此獨立為氫、烷基，尤其是甲基、鹵素、更尤其是氯、 CHF_2 或 CF_3 。

式I中 R^1 基較好為氫原子。

式I中 R^2 基較好為苯基。 R^2 較好在尤其是2-位置具有至少一個取代基。取代基(或諸取代基)較好選自烷基、環烷基、環烯基、鹵素及苯基之組群。

R^2 基之取代基又可再經取代。脂族或環脂族取代基可部分或完全鹵化，尤其是氟化或氯化。其較好具有1、2或3個氟或氯原子。若 R^2 基之取代基為苯基，此苯基較好經1至3個鹵原子(尤其是氯原子)及/或經較好選自烷基及烷氧基取代。尤佳，苯基在對-位上經鹵原子取代，亦即 R^2 基之特佳取代基為對-鹵素取代之苯基。 R^2 基亦可與飽和5-員環縮合，其中此環部分可具有1至3個烷基取代基。

此例中， R^2 為例如苄基、噻苄基及喹苄基。較佳



五、發明說明 (9)

為尤其是經由4-位置附接至氮原子之茛滿基及2-噤茛滿基。

依據較佳具體例，本發明組合物包括式I中A如下列定義之化合物作為醯胺化合物：

苯基、吡啶基、二氫吡喃基、二氫噤噤喃基、二氫噤噤喃基氧化物、二氫噤噤喃基二氧化物、呋喃基、噤唑基、吡唑基或噤唑基，其中該等基可具有1、2或3個彼此獨立選自烷基、鹵素、二氟甲基及三氟甲基之取代基。

依據進一步較佳具體例，A為：

吡啶-3-基，其可在2-位置經或不經鹵素、甲基、二氟甲基、三氟甲基、甲氧基、甲硫基、甲亞磺醯基或甲磺醯基取代；

苯基，其可在2-位置經或不經甲基、三氟甲基、氯、溴、或碘取代；

2-甲基-5,6-二氫吡喃-3-基；

2-甲基-5,6-二氫-1,4-噤噤喃-3-基或其4-氧化物或4,4-二氧化物；

2-甲基呋喃-3-基，其可在4-及/或5-位置經或不經甲基取代；

噤唑-5-基，其可在2-及/或4-位置經或不經甲基、氯、二氟甲基或三氟甲基取代；

噤唑-4基，其可在2-及/或5-位置經或不經甲基、氯、二氟甲基或三氟甲基取代；

1-甲基吡唑-4-基，其可在3-及/或5-位置經或不經甲



五、發明說明 (10)

基、氯、二氟甲基或三氟甲基取代；

噁唑-5-基，其可在2-及/或4-位置經或不經甲基或氯取代。

依據進一步較佳具體例，本發明組合物包括式I中 R^2 為可經或不經1、2或3個上述取代基取代之苯基之化合物作為醯胺化合物：

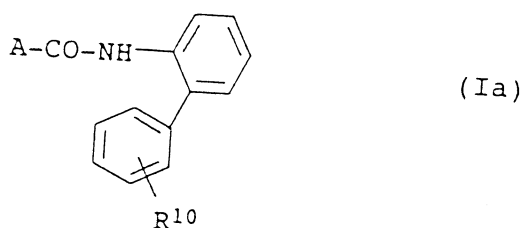
依據進一步較佳具體例，本發明組合物包括式I中 R^2 為在2-位置具下列取代基之苯基之化合物作為醯胺化合物：

C_{3-6} -烷基、 C_{5-6} -環烯基、 C_{5-6} -環烷氧基、環烯氧基，其中該等基可經1、2或3個 C_{1-4} -烷基取代，

苯基，其經1至5個鹵素原子及/或經1至3個彼此獨立選自 C_{1-4} -烷基、 C_{1-4} -鹵烷基、 C_{1-4} -烷氧基、 C_{1-4} -鹵烷氧基、 C_{1-4} -烷硫基及 C_{1-4} -鹵烷硫經之基取代，

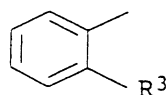
茚滿基或噁茚滿基，其可經或不經1、2或3個 C_{1-4} -烷基取代。

依據進一步較佳具體例，本發明組合物包括式Ia之化合物作為醯胺化合物：

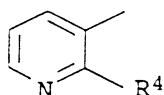


其中A為

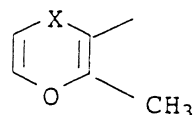
五、發明說明 (11)



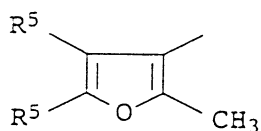
(A1)



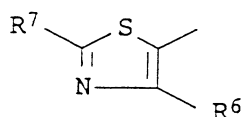
(A2)



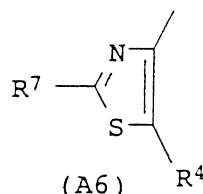
(A3)



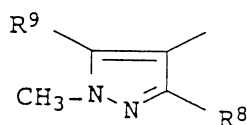
(A4)



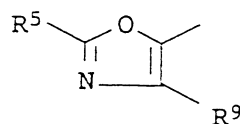
(A5)



(A6)



(A7)



(A8)

X 為伸甲基、硫、亞磺醯基或磺醯基(SO₂)，

R³ 為甲基、二氟甲基、三氟甲基、氯、溴或碘，

R⁴ 為三氟甲基或氯，

R⁵ 為氫或甲基，

R⁶ 為甲基、二氟甲基、三氟甲基或氯，

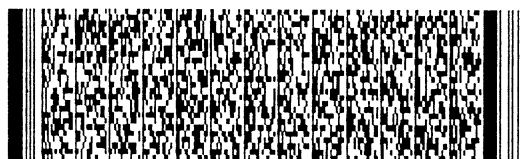
R⁷ 為氫、甲基或氯，

R⁸ 為甲基、二氟甲基或三氟甲基，

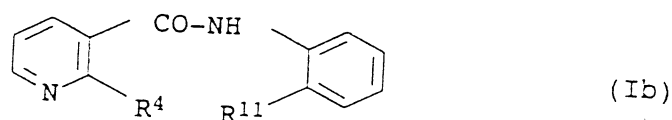
R⁹ 為氫、甲基、二氟甲基、三氟甲基或氯，

R¹⁰ 為C₁₋₄-烷基、C₁₋₄-烷氧基、C₁₋₄-烷硫基或鹵素。

依據特佳具體例，此組合物包括式Ib化合物作為醯胺化合物：



五、發明說明 (12)

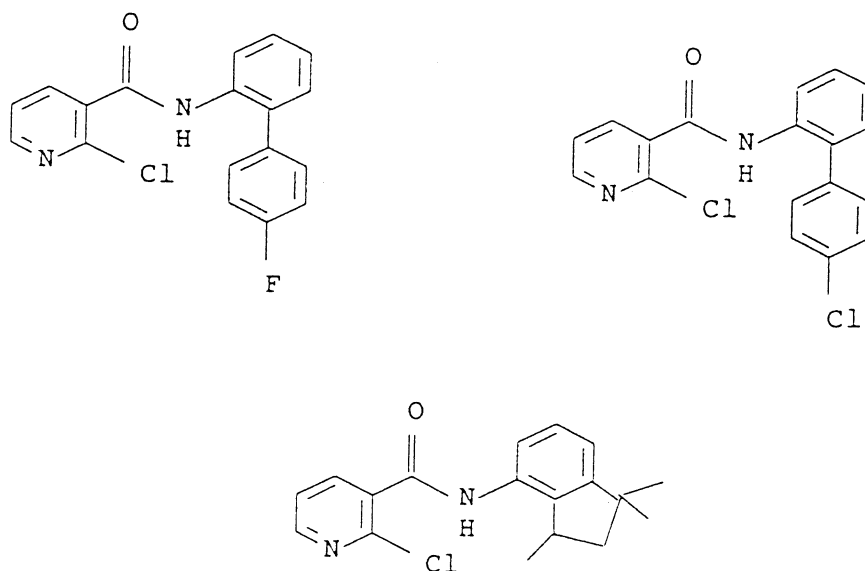


其中

R^4 為鹵素，及

R^{11} 為經鹵素取代之苯基。

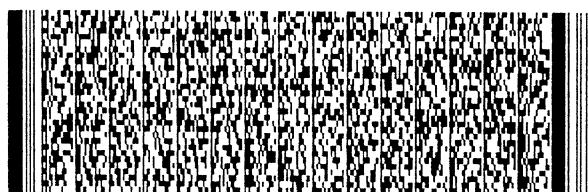
本發明特別偏好的混合物包括下式化合物作為成分I：



有用之式I 醯胺化合物述於EP-A-545 099及589 301，其全部併於本文供參考。

式I 醯胺化合物之製備為已知，例如具於EP-A-545 099或589 301或可依類似方法進行。

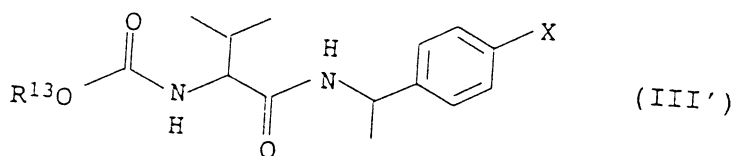
甲 醯胺II [IIa: 俗名: 代滅莫(dimethomorph), EP-A 120 321; IIb: 假設俗名: 氟滅托柏(flumetover), AGROW No. 243, 22(1995)], 其製法及其抗有害真菌之作用亦已



五、發明說明 (13)

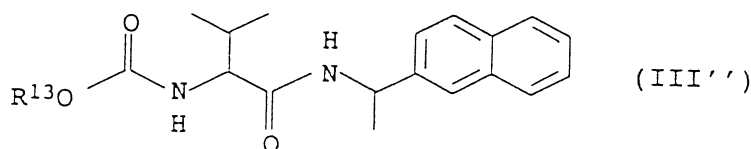
知。

式III化合物本身亦已知。首先較佳類之顯氨醯胺衍生物為式III'化合物：



其中 R^{13} 如前述定義，及X為鹵素、 C_{1-4} -烷基或 C_{1-4} -烷氧基。此類化合物及其製法述於例如EP-A-0 610 764及EP-A-0 398 072，其均併於本文供參考。

更佳之顯氨醯胺衍生物為式III''化合物；



其中 R^{13} 如前述定義。此類化合物及其製法述於例如DE-A-43 21 897及WO-A-96/07638，其併於本文供參考。

較佳為式III中 R^{13} 為異丙基、第二丁基及第三丁基之化合物。

同樣地，式III化合物較好為其中 R^{14} 為 α -萘基、 β -萘基及苯基，該苯基在4-位置經氯、溴、 C_{1-4} -烷基或 C_{1-4} -烷氧基取代者。

尤佳為式III中 R^{14} 為 β -萘基、4-氯苯基、4-甲基苯基及4-甲氧基苯基之化合物。

五、發明說明 (14)

可用於本發明之顯氨醯胺較佳實例概述於下表2。

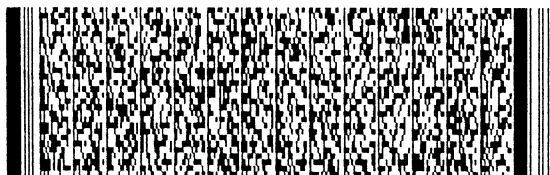
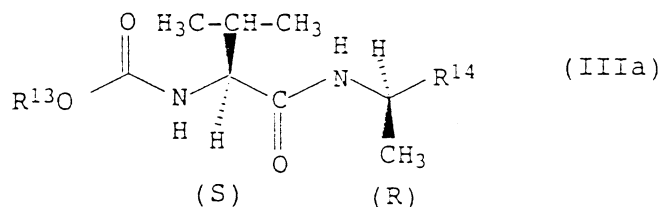
表2

編號	R ¹³	R ¹⁴
III.1	異丙基	β -萘基
III.2	異丙基	4-氯苯基
III.3	異丙基	4-甲基苯基
III.4	異丙基	4-甲氧苯基
III.5	第二丁基	β -萘基
III.6	第二丁基	4-氯苯基
III.7	第二丁基	4-甲基苯基
III.8	第二丁基	4-甲氧苯基
III.9	第三丁基	β -萘基
III.10	第三丁基	4-氯苯基
III.11	第三丁基	4-甲基苯基
III.12	第三丁基	4-甲氧苯基

特佳者為化合物III.2及III.9。

由式III化合物之結構來看，可看出該等化合物具有2個不對稱經取化碳原子。因此此化合物可以不同異構物之混合物或純異構物用於本發明之混合物。

更佳具體例中，可使用其中胺基酸部分係由烷氧羰基-L-顯氨酸(S組態)所形成且苯乙胺部分或萘乙胺部分具有R組態之化合物。此種化合物可以式IIIa表示：



五、發明說明 (16)

如使用光學活性酒石酸分段結晶，或較好利用酵素催化酯化反應且隨後水解(參考例如WO-A-95/08636)。

此方法較好藉由先將胺甲醯基羧酸VI轉化成羧基活化之衍生物，尤其是醯基氯化物或酐(參考Tetrahedron Letters，第18卷，第1595-1598頁(1973)或"Houben-Weyl"，第15/1卷，第28-32頁)，該等衍生物再在鹼存在下與胺VII反應。

適用以製備羧基活化之醯基氯化物為例如胺甲醯基羧酸V與氯膦酸二乙酯反應，尤其是在惰性溶劑如四氫呋喃或甲苯中反應。

羧基活化之酐之製備較好在鹼存在下及若適宜在惰性溶劑如甲苯或四氫呋喃中使胺甲醯基羧酸V與氯甲酸酯如氯甲酸異丁酯反應而進行。

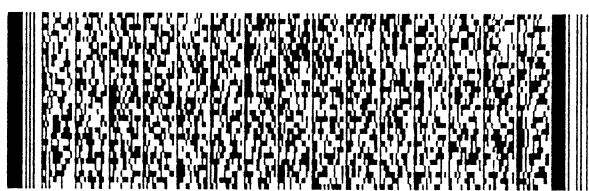
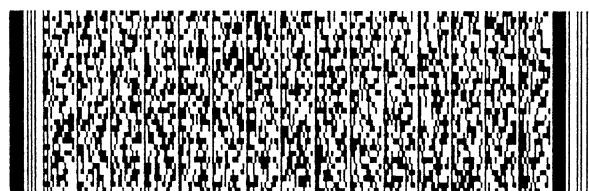
胺VII與羧基活化之胺甲醯基羧酸VI之反應較好在溶劑如二氯甲烷、四氫呋喃或甲基中進行。

胺VII亦可作為鹼，此例中，其通常自粗產物中回收。

此方法步驟較佳具體例中，該胺甲醯基羧酸VI、胺VII、適用於產生胺甲醯基羧酸VI之羧基活化衍生物之試劑及鹼係以單槽(one-pot)製程反應，若適宜則於惰性溶劑中進行，及粗產物隨後以本身已知方法操作單離該胺甲醯基甲醯胺IIIa。

化合物IV.1以俗名苯納拉希(benalaxyl)或商品名嘉苯(Galben™)購得。

化合物IV.2以俗名歐富拉斯(ofurace)或商品名塞田



五、發明說明 (17)

(Celtan™)P 呈與西莫寧(cymoxanil)及氟配(folpet)之混合物購得。

化合物IV.3 以俗名美它拉希(metalaxyl)或商品名利多蜜(Ridomil™)購得。

化合物IV.4 以俗名氟拉拉希(furalaxyl)或商品名逢嘉來(Fongaride™)購得。

化合物IV.5 以俗名氧地希(oxadixyl)或以商品名山多芬(Sandofan™)C 呈與銅鹽之混合物購得。

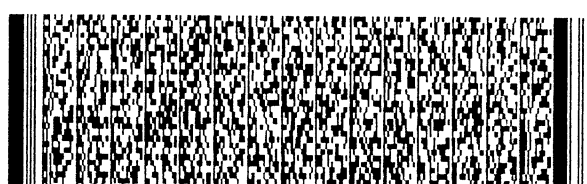
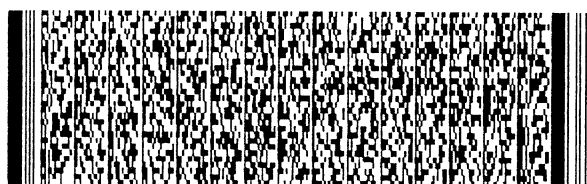
製備式IV 化合物之方法為本技藝悉知者且因此毋需再詳述。

化合物V(US-A-3,957,847 ; 俗名:西莫寧),其製法及其抗有害真菌之活性亦已知。

為了顯現協同活性,甚至少量之式I 醃胺化合物即已足夠,較好使用醃胺化合物與化合物II 及/或化合物III 至V 之重量比為20:1 至1:20 之範圍,尤其是10:1 至1:10 。

當製備此混合物時,較好使用純活性成分I 及II 及/或III 至V,於其中又可混合其他抗有害真菌或其他害蟲之活性成分,如殺蟲劑、殺**蚜**劑或殺線蟲劑,或其他除草或生長調節活性成分或肥料。

化合物I 及II 及/或III 至V 之混合物,或同時(一起或分別)使用之化合物I 及II 及/或III 至V 對廣範圍之植物致病性真菌呈現顯著之活性,尤其是對囊子菌綱(Ascomycetes)、擔子菌綱(Basidiomycetes)、藻菌綱(Phycomycetes)及不完全菌綱(Deuteromycetes)類。其有

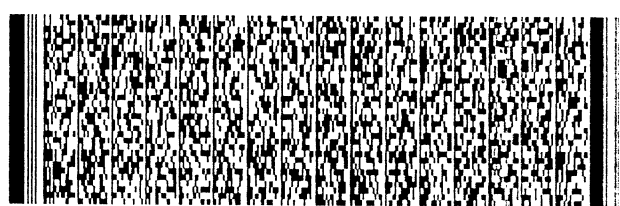
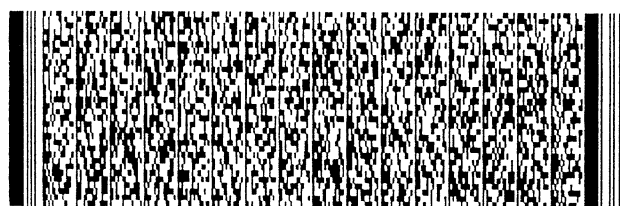


五、發明說明 (18)

些係系統性作用且因此亦可作為葉面-及土壤-作用之殺真菌劑。

其對各種農作物如棉花、蔬菜物種(如胡瓜、菜豆、蕃茄、馬鈴薯及葫蘆)、大麥、牧草、橡樹、香蕉、咖啡、玉米、水果物種、稻、裸麥、大豆、葡萄、小麥、裝飾性植物、甘蔗及各種種子中之大量真菌之防治尤具重要性。

其特別適用於防治下列植物致病性真菌: 穀類之禾白粉菌(*Erysiphe graminis*), 葫蘆之二孢白粉菌(*Erysiphe cichoracearum*)及單絲殼(*Sphaerotheca fuliginea*), 蘋果之白叉絲單囊殼(*Podosphaera leucotricha*), 葡萄之葡萄鉤絲殼(*Uncinula necator*), 穀類之柄銹菌(*Puccinia*)物種, 棉花、稻及草地之絲殼菌(*Rhizoctonia*)物種, 穀類及甘蔗之黑粉菌(*Ustilago*)物種, 蘋果之蘋果黑星菌(*Venturia inaequalis*)(瘡痂病), 穀類之長蠕孢(*Helminthosporium*)物種, 小麥之穎枯殼針孢(*Septoria nodorum*), 草莓、蔬菜、裝飾性植物及葡萄之灰葡萄孢(*Botrytis cinerea*)(灰黴), 落花生之落花生尾孢(*Cercospora arachidicola*), 小麥及大麥之假小尾孢(*Pseudocercospora herpotrichoides*), 稻之稻瘟菌(*Pyricularia oryzae*), 馬鈴薯及蕃茄之致病疫黴(*Phytophthora infestans*), 葡萄之葡萄生單軸黴(*Plasmopara viticola*), 蛇麻草及胡瓜之假霜黴(*Pseudoperonospora*)物種, 蔬菜及水果之鏈格孢(*Alternaria*)物種, 香蕉之球腔菌(*Mycosphaerella*)物種

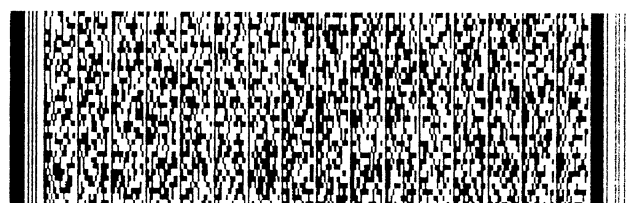
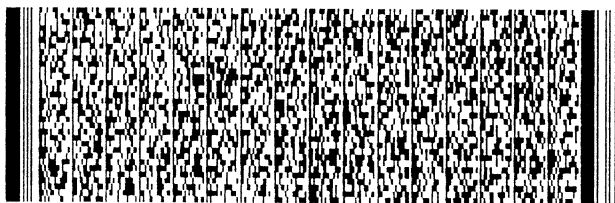


五、發明說明 (20)

液、糊膏、粉劑、供散播之物質或顆粒態，並藉噴霧、霧化、撒粉、散播或撒水施用。使用狀態視所欲目的而異；任何例中，須儘可能確使本發明混合物分佈細密及均勻。

該配方係依已知方式製備，例如以溶劑及/或載體及若需要則使用乳化劑及分散劑稀釋該活性成分，若使用水作為稀釋劑則亦可使用其他溶劑作為輔助溶劑。此目的之適宜輔助劑基本上如下：溶劑如芳族(如二甲苯)、氯化芳族(如氯苯)、鏈烷(礦油餘份)、醇類(如甲醇、丁醇)、酮類(如環己酮)、胺類(如乙醇胺、二甲基甲醯胺)及水；載劑如研磨天然礦物(如高嶺土、黏土、滑石、白堊)及研磨合成礦物(如細粒氧化矽、矽酸鹽)；乳化劑如非離子性及陰離子性乳化劑(如聚氧乙烯脂肪醇醚、烷磺酸酯及芳磺酸酯)及分散劑如木質亞硫酸鹽廢液及甲基纖維素。

適宜之界面活性劑為芳族磺酸如木質-、酚-、萘-及二丁基萘磺酸之鹼金屬鹽、鹼土金屬鹽及銨鹽、脂肪酸、烷基-及烷芳基磺酸之鹼金屬鹽、鹼土金屬鹽及銨鹽，烷基月桂醚及脂肪醇硫酸鹽，及硫酸化十六-、十七-及十八烷醇之鹽，或脂肪醇二醇醚之鹽，磺酸化萘及其衍生物與甲醛之縮合物、萘或萘磺酸與酚及甲醛之縮合物，聚氧乙烯辛基酚醚、乙氧化異辛基-、辛基或壬基-酚、烷基酚聚二醇醚、三丁基苯基聚二醇醚、烷芳基聚醚醇、異十三烷醇、脂肪醇/環氧乙烷縮合物、乙氧化蓖麻油、聚氧乙烯烷基醚或聚氧丙烷烷基醚、月桂醇聚二醇醚乙酸酯、山梨糖醇酯、木質亞硫酸廢液或甲基纖維素。



五、發明說明 (21)

粉末、供散播之物質及粉劑可藉混合或一起研磨化合物 I 或 II、或化合物 I 及 II 之混合物，與固體載體而製備。

顆粒劑(如包衣顆粒、濕潤顆粒或均質顆粒)一般係使活性成分(或諸活性成分)結合至固體載體上而製備。

填料或固體載體為例如礦土如氧化矽、矽膠、矽酸鹽、滑石、高嶺土、石灰石、石灰、白堊、紅玄武土、黃土、黏土、白雲石、矽藻土、硫酸鈣、硫酸鎂、氧化鎂、研磨合成材料及肥料如硫酸銨、磷酸銨、硝酸銨、尿素、及植物來源之產物如穀粉、樹皮粉、木粉及堅果殼粉、纖維素粉末或其他固體載體。

此配方通常包括自 0.1 至 95 重量%，較好 0.5 至 90 重量%之化合物 I 及 II 及/或 III 至 V 之一或化合物 I 與 II 及/或 III 至 V 之混合物。活性成分使用純度自 90% 至 100%，較好 95% 至 100% 者(依 NMR 光譜或 HPLC 測定)。

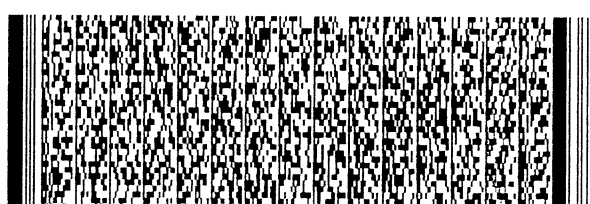
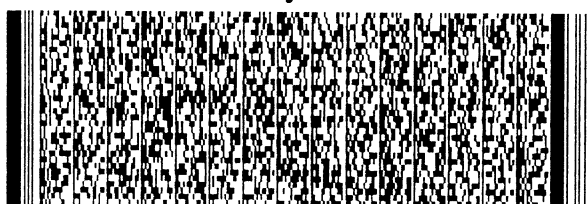
化合物 I 及 II 及/或 III 至 V，混合物或對應配方可以殺真菌有效量之混合物或殺真菌有效量之化合物 I 及 II 及/或 III 至 V(分別施用之例中)處理有害真菌、其棲息處、或欲防治真菌之植物、種子、土壤、區域、材料或空間。

施用可在受有害真菌感染前後進行。

此種包括活性成分之製劑實例為：

I. 含 90 重量份活性成分及 10 重量份 N-甲基吡咯烷酮之溶液；此溶液宜以微滴劑使用；

II. 含 20 重量份活性成分、80 重量份二甲苯、10 重量份之 8 至 10 莫耳環氧乙烷與 1 莫耳油酸 N-單乙醇醯胺之加成



五、發明說明 (22)

物、5重量份十二烷基苯磺酸鈣鹽、5重量份之40莫耳環氧乙烷與1莫耳蓖麻油之加成物之混合物；藉使此溶液微細分佈於水中獲得分散液；

III. 含20重量份活性成份、40重量份環己酮、30重量份異丁醇、20重量份之40莫耳環氧乙烷與1莫耳蓖麻油之加成物之水性分散液；

IV. 含20重量份活性成分、25重量份環己醇、65重量份沸點210至280℃之礦油餾份及10重量份之40莫耳環氧乙烷與1莫耳蓖麻油之加成物之水性分散液；

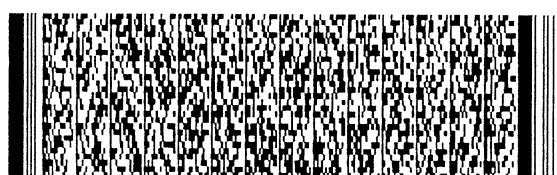
V. 於鍾磨機中研磨之含80重量份活性成分、3重量份二異丁基萘-1-磺酸鈉鹽、10重量份得自亞硫酸鹽廢液之木質磺酸鈉鹽及7重量份粉碎矽膠之混合物；藉微細分佈該混合物於水中獲得噴霧混合物；

VI. 3重量份活性成分及97重量份細粒高嶺土之緊密混合物；此粉塵包括3重量%活性成分；

VII. 30重量活性成分、92重量份粉碎矽膠及8重量份已噴霧至此矽膠表面之石蠟油之緊密混合物；此配方賦與活性成分良好黏著性；

VIII. 40重量份活性成分、10重量份酚磺酸/脲/甲醛縮合物之鈉鹽、2重量份矽膠及48重量份水之安定水性分散液；此分散液可再經稀釋；

IX. 20重量份活性成分、2重量份十二烷基苯磺酸鈣鹽、8重量份脂肪醇聚二醇醚、20重量份酚磺酸/脲/甲醛縮合物之鈉鹽及88重量份石蠟礦油之安定油性分散液。



五、發明說明 (23)

使用實例

本發明之混合物之協同活性依據下列實驗證明：

活性成分(分別或一起)調配成於含63重量%環己酮及27重量%乳化劑之混合物中之10%乳液，並以水稀釋至所需濃度。

藉測定受感染葉片面積百分比進行評估。該等百分比轉化成效率。效率(W)使用亞伯特氏(Abbot's)程式如下計算：

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

α 相當於經處理植物為真菌感染之%，及

β 相當於未處理植物為真菌感染之%。

效率0表示經處理植物受感染程度相當於未處理之對照組植物；效率100表示經處理植物未受感染。

使用柯比(Colby's)程式[R.S. Colby, Weeds 15, 20-22(1967)]測定活性成分混合物之預期效率並與所觀察之效率比較。

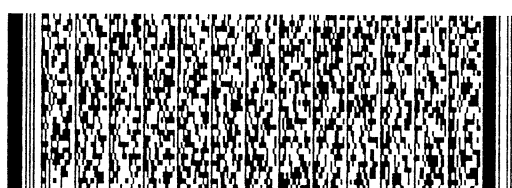
$$\text{柯比程式: } E = x + y - x \cdot y / 100$$

E當使用濃度a及b之活性成分A及B之混合物時，以未處理對照組之%表示之預期效率。

x當使用濃度a之活性成分A時，以未處理對照組之%表示之效率。

y當使用濃度b之活性成分B時，以未處理對照組之%表示之效率。

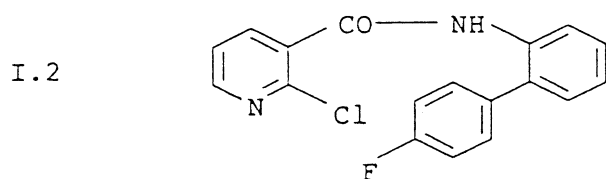
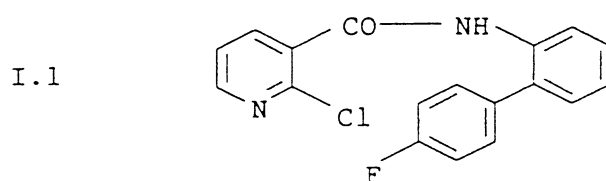
使用實例1-對蕃茄抗致病疫黴之活性



五、發明說明 (24)

以由含10%活性成分、63%環己酮及27%乳化劑之原料溶液製備之水性懸浮液噴霧"Gro ß e Fleischtomate"種之盆栽植物葉片上至滴下之程度。次日，葉片以致病疫黴之游走孢子水性懸浮液感染。植物隨後置於16-18℃之水蒸汽飽和室中。6天後，未處理之蕃茄枯萎但受感染對照植物發展至感染率可以目視測定%之程度。

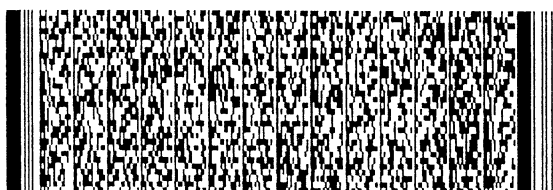
所用化合物I為下列成分：



結果示於下表1及2。

表1

實例	活性成分 (含量為ppm)	噴霧液中活性 成分濃度(ppm)	未處理對照組 之效率%
1C	未處理	0(100%感染)	0
2C	化合物 I.1	3.1	0
3C	化合物 I.2	3.1	0
4C	化合物 IV.3	3.1	0



四、中文發明摘要 (發明之名稱：基於醯胺化合物及嗎啉或六氫吡啶衍生物之殺真菌混合物)

一種殺真菌混合物，包括協同有效量之下列成分作為活性成分：

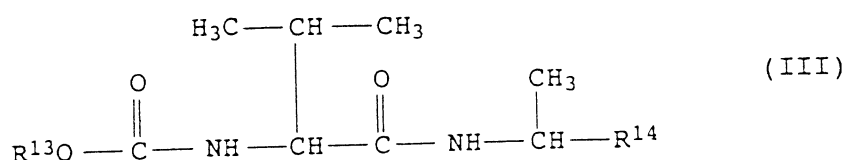
a) 式I之醯胺化合物：



其中A、R¹及R²如說明書中之定義，及

b) 代滅莫(dimethomorph)或氟滅托柏(flumetover)，及/或

c) 式III之纈氨酸醯胺：



英文發明摘要 (發明之名稱：FUNGICIDAL MIXTURES BASED ON AMIDE COMPOUNDS AND MORPHOLINE OR PIPERIDINE DERIVATIVES)

Fungicidal mixtures comprise as active components

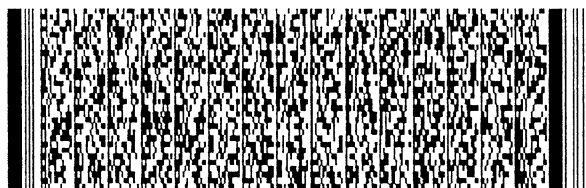
a) an amide compound of the formula I



in which A, R¹ and R² are as defined in the description, and

b) dimethomorph or flumetover, and/or

c) a valinamide of the formula III



四、中文發明摘要 (發明之名稱：基於醯胺化合物及嗎啉或六氫吡啶衍生物之殺真菌混合物)

其中

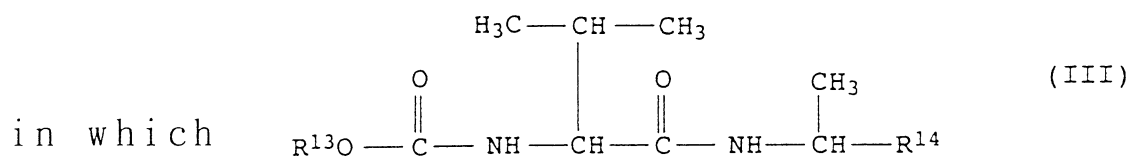
R^{13} 為 C_{3-4} 烷基及

R^{14} 為 萘基或苯基，其中苯基在4-位置經鹵原子、 C_{1-4} 烷基或 C_{1-4} 烷氧基取代，及/或

d) 苯納拉希(benalaxyl)、歐富拉斯(ofurace)、美它拉希(metalaxyl)、氟拉拉希(furalaxyl)或氧地希(oxydixyl)，及/或

e) 1-(2-氰基-2-甲氧亞胺基乙醯基)-3-乙基脲。

英文發明摘要 (發明之名稱：FUNGICIDAL MIXTURES BASED ON AMIDE COMPOUNDS AND MORPHOLINE OR PIPERIDINE DERIVATIVES)

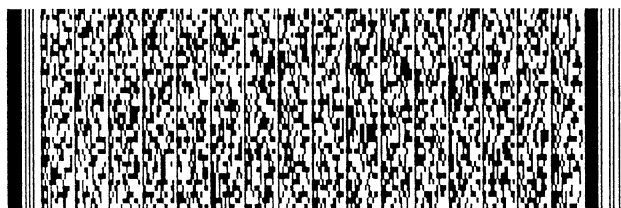


in which R^{13} is C_3-C_4 -alkyl and

R^{14} is naphthyl or phenyl, where the phenyl radical is substituted in the 4-position by a halogen atom, a C_1-C_4 -alkyl or C_1-C_4 -alkoxy group, and/or

d) benalaxyl, ofurace, metalaxyl, furalaxyl or oxydixyl, and/or

e) 1-(2-cyano-2-methoxyiminoacetyl)-3-ethylurea



四、中文發明摘要 (發明之名稱：基於醯胺化合物及嗎啉或六氫吡啶衍生物之殺真菌混合物)

英文發明摘要 (發明之名稱：FUNGICIDAL MIXTURES BASED ON AMIDE COMPOUNDS AND MORPHOLINE OR PIPERIDINE DERIVATIVES)

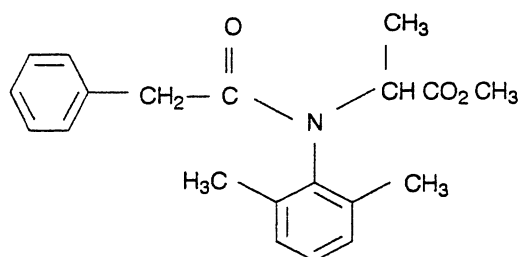
in a synergistically effective amount.



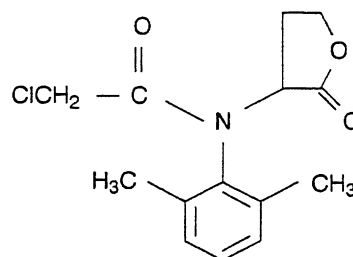
五、發明說明 (3)

R^{14} 為萘基或苯基，其中苯基於4-位置經鹵原子、 C_{1-4} 烷基或 C_{1-4} 烷氧基取代，
及/或

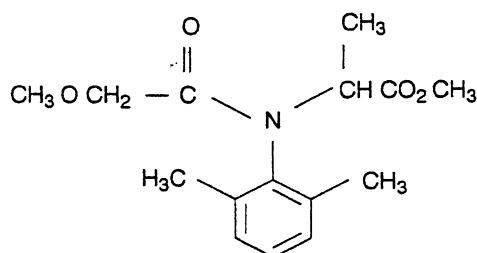
d) 式IV.1至IV.5之至少一種活性成分：



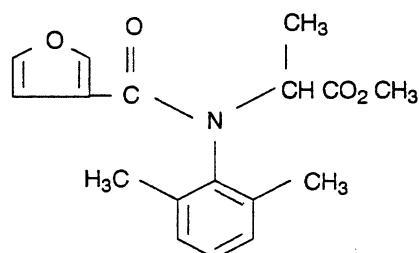
(IV.1)



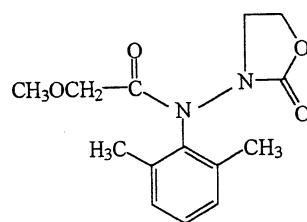
(IV.2.)



(IV.3)



(IV.4)



(IV.5)



五、發明說明 (19)

及鐮孢(*Fusarium*)及輪枝孢(*Verticillium*)物種。

本發明混合物尤其可用於防治葡萄及蔬菜之作物以及裝飾性植物之粉黴真菌。

化合物I及II及/或III至V可同時施用，以一起或分別或接續使用，其順序在分別施用之例中，對防治指標之結果並無任何影響。

視所需效果種類而定，本發明混合物之施用率(尤其是農業作物區)自0.01至8公斤/公頃，較好0.1至5公斤/公頃，尤其是0.5至3.0公斤/公頃。

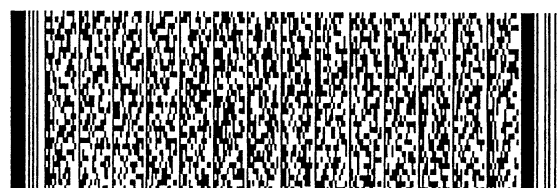
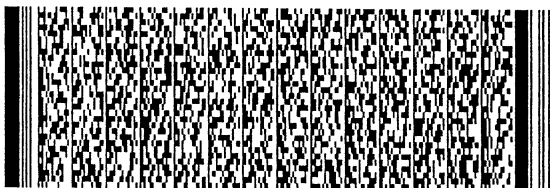
化合物I之施用率為0.01至2.5公斤/公頃，較好0.05至2.5公斤/公頃，尤其是0.1至1.0公斤/公頃。

對應地，化合物II及/或III至V之例中，施用率係自0.01至10公斤/公頃，較好0.05至5公斤/公頃，尤其是0.05至2.0公斤/公頃。

對種子處理而言，混合物之施用率通常自0.001至250克/公斤種子，較好0.01至100克/公斤，尤其是0.01至50克/公斤。

若欲防治植物致病性有害真菌，則化合物I及II及/或III至V之分別或一起施用或化合物I及II及/或III至V之混合物之施用可藉對種子、植物或植物播種前或後之土壤、或植物萌芽前或後，噴霧或撒粉而進行。

本發明之殺真菌協同混合物(或化合物I與II及/或III至V)可調配成立即噴霧之溶液、粉末及懸浮液態或調配成高度濃縮水性、油性或其他懸浮液、分散液、乳液、油分散



五、發明說明 (25)

修正
補充 本10年12月10日

表 2

實例	本發明混合物 (含量為ppm)	觀察效率	計算效率*)
5	3.1 ppm I.1 + 3.1 ppm IV.3	20	0
6	3.1 ppm I.2 + 3.1 ppm IV.3	30	0

*)使用柯比程式計算者

測試結果顯示所有混合比例之觀察效率均比使用柯比程式計算之效率高。



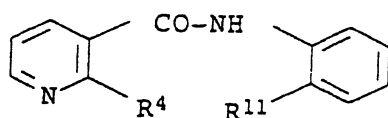
圖式簡單說明

修正
補充 本90年12月10日

六、申請專利範圍

1. 一種殺真菌混合物，包括協同有效量之下列成分作為活性成分：

a) 式Ib之醯胺化合物：



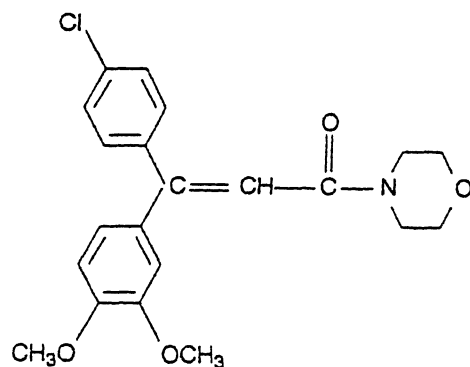
(Ib)

其中

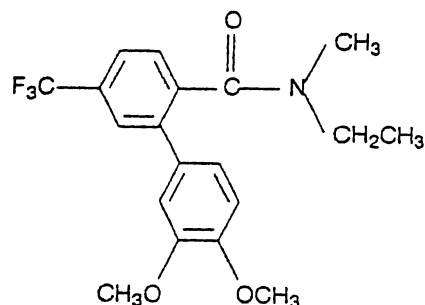
R^4 為鹵素，及

R^{11} 為經鹵素取代之苯基，及

b) 選自化合物IIa及IIb之組群之甲醯胺II：



(IIa)



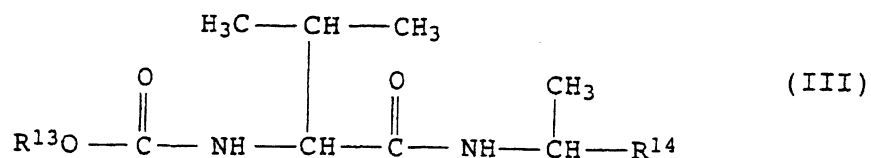
(IIb)



六、申請專利範圍

或

c) 式 III 之 纈 氨 醯 胺:

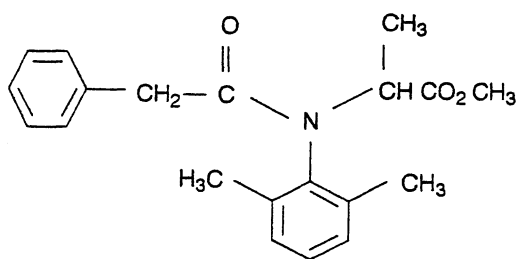


其中

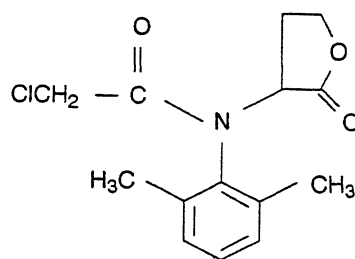
 R^{13} 為 C_{3-4} 烷基，及 R^{14} 為 萘基或苯基，其中苯基於4-位置經鹵原子、 C_{1-4} 烷基或 C_{1-4} 烷氧基取代，

或

d) 式 IV.1 至 IV.5 之至少一種活性成分:



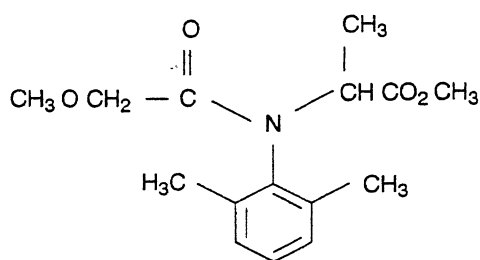
(IV.1)



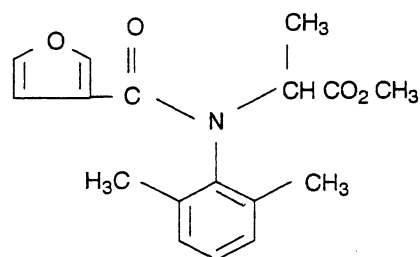
(IV.2.)



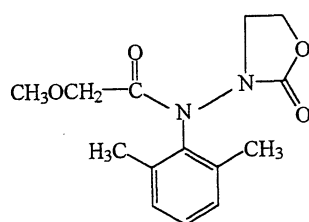
六、申請專利範圍



(IV.3)



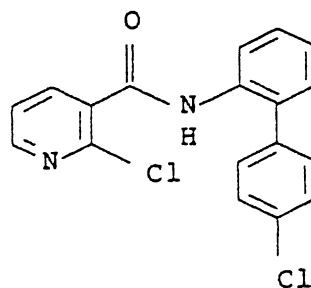
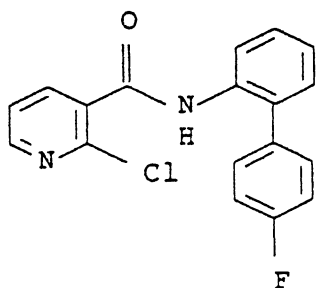
(IV.4)



(IV.5)

其中使用醯胺化合物及一種選自甲醯胺II或式III或式IV.1至IV.5之化合物之重量比為20:1至1:20之範圍。

2. 根據申請專利範圍第1項之殺真菌混合物，其包括下式之化合物作為醯胺化合物；



六、申請專利範圍

3. 根據申請專利範圍第1或2項之殺真菌混合物，係調整成兩部分，其中一部份包括於固體或液體載體中之醯胺化合物I，及另一部分包括於固體或液體載體中之一種選自式IIa、式IIb、式III，及式IV.1至IV.5之化合物。

4. 一種防治有害真菌之方法，包括以根據申請專利範圍第1或2項之殺真菌混合物處理真菌，其棲息處、或欲防治真菌免受其侵害之材料、植物、種子、土壤、區域或空間，其中活性成分醯胺化合物I及一種選自式IIa、式IIb、式III，及式IV.1至IV.5之化合物可同時或接續施用。

