

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

C07D231/16

A01N 43/56



# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 99810464.7

[45] 授权公告日 2003 年 12 月 10 日

[11] 授权公告号 CN 1130348C

[22] 申请日 1999.8.23 [21] 申请号 99810464.7

[30] 优先权

[32] 1998.9.4 [33] DE [31] 19840322.4

[86] 国际申请 PCT/EP99/06149 1999.8.23

[87] 国际公布 WO00/14071 德 2000.3.16

[85] 进入国家阶段日期 2001.2.28

[71] 专利权人 拜尔公司

地址 德国莱沃库森

[72] 发明人 H·-L·埃尔贝

A·毛勒-马赫尼克 K·斯滕策尔

K·-H·库克 T·杰特施

M·库格勒尔

审查员 姚云

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

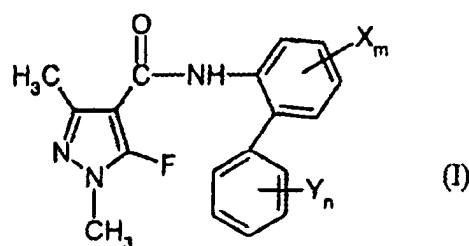
代理人 王景朝 邵红

权利要求书 4 页 说明书 34 页

[54] 发明名称 吡唑甲酰苯胺类杀真菌剂

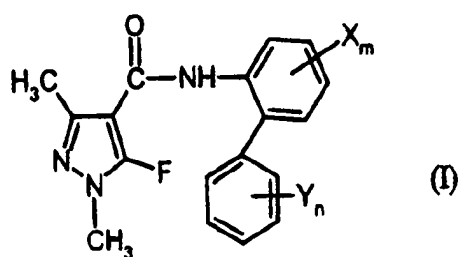
[57] 摘要

本发明涉及新的式(I)的吡唑甲酰苯胺类化合物,其中X、Y、m和n具有说明书中给出的意义。本发明还涉及制备这些物质的方法和它们防治不希望的微生物的用途。



ISSN 1008-4274

## 1. 通式(I)的吡唑甲酰胺类化合物,



5

其中

a)  $m$  代表 0, $n$  代表 1, 和 $Y$  代表 2-氯、2-氟、4-溴、2-甲基、2-三氟甲基、3-三氟甲基,

10     代表硝基、氰基、羟基、羧基、具有 1-6 个碳原子和 1-5 个卤原子的卤代烷氧基、具有 1-6 个碳原子和 1-5 个卤原子的卤代烷硫基、具有 3-8 个碳原子的环烷基,

或

b)  $m$  代表 0,15      $n$  代表 2 或 3, 和

$Y$  代表卤素、硝基、氰基、羟基、羧基、具有 1-8 个碳原子的烷基、具有 1-6 个碳原子和 1-5 个卤原子的卤代烷基、具有 1-8 个碳原子的烷氧基、具有 1-6 个碳原子和 1-5 个卤原子的卤代烷氧基、具有 1-8 个碳原子的烷硫基、具有 1-6 个碳原子和 1-5 个卤原子的卤代烷硫基、

20     具有 3-8 个碳原子的环烷基,

或

c)  $m$  代表 1,

$X$  代表氯、溴、硝基、氰基、羟基、羧基、具有 1-8 个碳原子的烷基、具有 1-6 个碳原子和 1-5 个卤原子的卤代烷基、具有 1-8 个碳原子的烷氧基、具有 1-6 个碳原子和 1-5 个卤原子的卤代烷氧基、具有

25     1-8 个碳原子的烷硫基、具有 1-6 个碳原子和 1-5 个卤原子的卤代烷硫基、具有 3-8 个碳原子的环烷基,

$n$  代表 0-3 的整数, 和

- Y 代表卤素、硝基、氰基、羟基、羧基、具有 1-8 个碳原子的烷基、具有 1-6 个碳原子和 1-5 个卤原子的卤代烷基、具有 1-8 个碳原子的烷氧基、具有 1-6 个碳原子和 1-5 个卤原子的卤代烷氧基、具有 1-8 个碳原子的烷硫基、具有 1-6 个碳原子和 1-5 个卤原子的卤代烷硫基、具有 3-8 个碳原子的环烷基。

2. 根据权利要求 1 通式 (I) 的吡唑甲酰苯胺衍生物, 其中

a)  $m$  代表 0,

$n$  代表 1, 和

- Y 代表 2-氟、2-氯、4-溴、2-甲基、2-三氟甲基、3-三氟甲基,

代表硝基、氰基、羟基、羧基、具有 1 或 2 个碳原子和 1-5 个氟、氯和/或溴原子的卤代烷氧基、具有 1 或 2 个碳原子和 1-5 个氟、氯和/或溴原子的卤代烷硫基、具有 3-7 个碳原子的环烷基,

或

- b)  $m$  代表 0,

$n$  代表 2 或 3, 和

- Y 代表氟、氯、溴、硝基、氰基、羟基、羧基、具有 1-6 个碳原子的烷基、具有 1 或 2 个碳原子和 1-5 个氟、氯和/或溴原子的卤代烷基、具有 1-6 个碳原子的烷氧基、具有 1 或 2 个碳原子和 1-5 个氟、氯和/或溴原子的卤代烷氧基、具有 1-6 个碳原子的烷硫基、具有 1 或 2 个碳原子和 1-5 个氟、氯和/或溴原子的卤代烷硫基、具有 3-7 个碳原子的环烷基,

或

c)  $m$  代表 1,

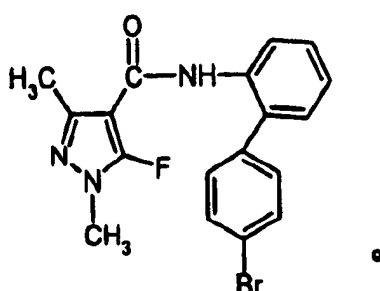
- X 代表氟、氯、溴、硝基、氰基、羟基、羧基、具有 1-6 个碳原子的烷基、具有 1 或 2 个碳原子和 1-5 个氟、氯和/或溴原子的卤代烷基、具有 1-6 个碳原子的烷氧基、具有 1 或 2 个碳原子和 1-5 个氟、氯和/或溴原子的卤代烷氧基、具有 1-6 个碳原子的烷硫基、具有 1 或 2 个碳原子和 1-5 个氟、氯和/或溴原子的卤代烷硫基、具有 3-7 个碳原子的环烷基,

$n$  代表 0-3 的整数, 和

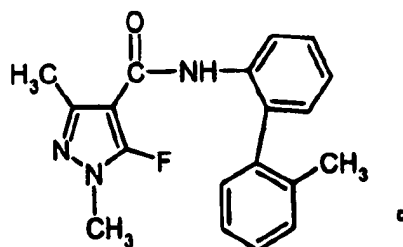
Y 代表氟、氯、溴、硝基、氰基、羟基、羧基、具有 1-6 个碳原子

- 的烷基、具有 1 或 2 个碳原子和 1-5 个氟、氯和/或溴原子的卤代烷基、具有 1-6 个碳原子的烷氧基、具有 1 或 2 个碳原子和 1-5 个氟、氯和/或溴原子的卤代烷氧基、具有 1-6 个碳原子的烷硫基、具有 1 或 2 个碳原子和 1-5 个氟、氯和/或溴原子的卤代烷硫基、具有 3-7 个碳原子的环烷基。

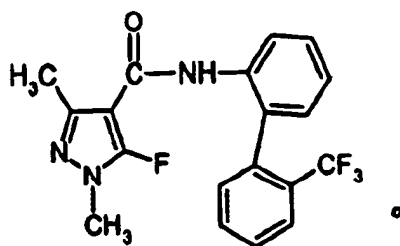
3. 根据权利要求 1 的吡唑甲酰苯胺衍生物，其特征在于具有下式结构：



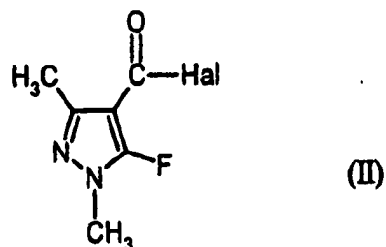
- 10 4. 根据权利要求 1 的吡唑甲酰苯胺衍生物，其特征在于具有下式结构：



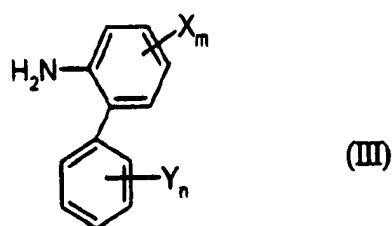
- 15 5. 根据权利要求 1 的吡唑甲酰苯胺衍生物，其特征在于具有下式结构：



6. 制备权利要求 1 通式 (I) 的吡唑甲酰苯胺衍生物的方法, 其特征在于, 使式 (II) 的酰卤与式 (III) 的苯胺衍生物反应,



5 其中  
Hal 代表卤素,



其中

10 X、Y、m 和 n 各如权利要求 1 中所定义。

7. 权利要求 6 的方法, 其中所述反应在酸结合剂存在下进行。

8. 权利要求 6 的方法, 其中所述反应在稀释剂存在下进行。

9. 防治不希望的微生物的组合物, 其特征在于, 除了包含扩充剂和/或表面活性剂之外还含有至少一种权利要求 1 的式 (I) 的吡唑甲酰苯胺衍生物。

10. 权利要求 1 的式 (I) 的吡唑甲酰苯胺衍生物防治植物或材料中不希望的微生物的用途。

11. 防治植物或材料中不希望的微生物的方法, 其特征在于, 将权利要求 1 的式 (I) 的吡唑甲酰苯胺衍生物作用于微生物和/或其栖身地。

12. 制备防治不希望的微生物的组合物的方法, 其特征在于, 将权利要求 1 的式 (I) 的吡唑甲酰苯胺衍生物与扩充剂和/或表面活性剂混合。

## 吡唑甲酰苯胺类杀真菌剂

## 技术领域

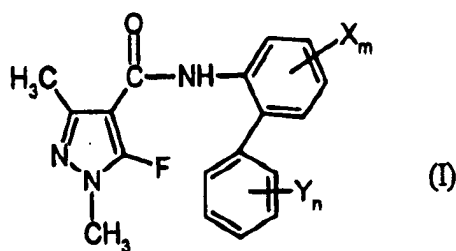
- 5 本发明涉及新的吡唑甲酰苯胺类化合物, 它们的制备方法和它们防治不希望的微生物的用途。

## 背景技术

- 已经知道许多甲酰苯胺类化合物具有杀真菌性质(参见, WO 93/11 117、EP-A-0 545 099 和 EP-A-589 301)。因此, N-(2-环己基)-1, 3-二甲基-5-氟吡唑-4-甲酰苯胺、N-(2-苯基)-1, 3-二甲基吡唑-4-甲酰苯胺和 N-[2-(2-氟苯基)]-1, 3-二甲基吡唑-4-甲酰苯胺可用来防治真菌。这些化合物的活性是好的; 但是, 在低施用率时它们有时并不是让人满意的。

## 发明内容

- 15 因此, 本发明提供了通式(I)的新的吡唑甲酰苯胺类化合物,



其中

a) m 代表 0,

n 代表 1, 和

Y 代表 2-氟、2-氯、4-溴、2-甲基、2-三氟甲基、3-三氟甲基,

- 20 代表硝基、氰基、羟基、羧基、具有 1-6 个碳原子和 1-5 个卤原子的卤代烷氧基、具有 1-6 个碳原子和 1-5 个卤原子的卤代烷硫基、具有 2-8 个碳原子的链烯基氧基、具有 2-8 个碳原子的炔基氧基、具有 3-8 个碳原子的环烷基、在烷氧基部分具有 1-8 个碳原子的烷氧基羰基或在烷氧基部分具有 1-6 个碳原子和在烷基部分具有 1-6 个碳原子的烷氧基亚氨基烷基,

或

b) m 代表 0,

n 代表 2 或 3, 和

Y 代表卤素、硝基、氨基、羟基、羧基、具有 1-8 个碳原子的烷基、具有 1-6 个碳原子和 1-5 个卤原子的卤代烷基、具有 1-8 个碳原子的烷氧基、具有 1-6 个碳原子和 1-5 个卤原子的卤代烷氧基、具有 1-8 个碳原子的烷硫基、具有 1-6 个碳原子和 1-5 个卤原子的卤代烷硫基、具有 2-8 个碳原子的链烯基氧基、具有 2-8 个碳原子的炔基氧基、具有 3-8 个碳原子的环烷基、在烷氧基部分具有 1-8 个碳原子的烷氧基羰基或在烷氧基部分具有 1-6 个碳原子和在烷基部分具有 1-6 个碳原子的烷氧基亚氨基烷基，

或

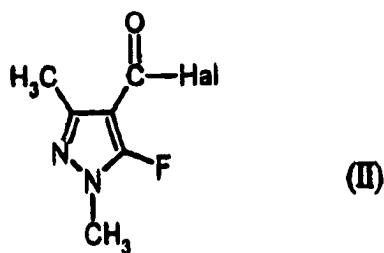
10 c) m 代表 1,

X 代表氯、溴、硝基、氨基、羟基、羧基、具有 1-8 个碳原子的烷基、具有 1-6 个碳原子和 1-5 个卤原子的卤代烷基、具有 1-8 个碳原子的烷氧基、具有 1-6 个碳原子和 1-5 个卤原子的卤代烷氧基、具有 1-8 个碳原子的烷硫基、具有 1-6 个碳原子和 1-5 个卤原子的卤代烷硫基、具有 2-8 个碳原子的链烯基氧基、具有 2-8 个碳原子的炔基氧基、具有 3-8 个碳原子的环烷基、在烷氧基部分具有 1-8 个碳原子的烷氧基羰基或在烷氧基部分具有 1-6 个碳原子和在烷基部分具有 1-6 个碳原子的烷氧基亚氨基烷基，

n 代表 0-3 的整数，和

20 Y 代表卤素、硝基、氨基、羟基、羧基、具有 1-8 个碳原子的烷基、具有 1-6 个碳原子和 1-5 个卤原子的卤代烷基、具有 1-8 个碳原子的烷氧基、具有 1-6 个碳原子和 1-5 个卤原子的卤代烷氧基、具有 1-8 个碳原子的烷硫基、具有 1-6 个碳原子和 1-5 个卤原子的卤代烷硫基、具有 2-8 个碳原子的链烯基氧基、具有 2-8 个碳原子的炔基氧基、具有 3-8 个碳原子的环烷基、在烷氧基部分具有 1-8 个碳原子的烷氧基羰基或在烷氧基部分具有 1-6 个碳原子和在烷基部分具有 1-6 个碳原子的烷氧基亚氨基烷基。

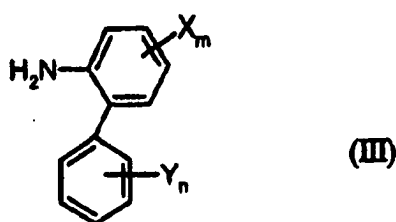
此外，已经发现了通式(I)的吡啶甲酰苯胺类化合物可以如下获得：如果适当在酸结合剂存在下和如果适当在稀释剂存在下使式(II)的酰  
30 卤与式(III)的苯胺衍生物反应，



其中

Hal 代表卤素,

5



其中

X、Y 和 n 各如上所定义。

最后, 已经发现, 通式(I)的新的吡唑甲酰苯胺类化合物具有非常  
10 好的杀微生物性质并且可以在作物保护和材料的保护中用来防治不希望  
的微生物。

令人惊奇的是, 本发明的式(I)的吡唑甲酰苯胺类化合物与现有技术  
中同样作用方向的结构上最相似的化合物 N-(2-环己基)-1,3-二甲基  
-5-氟吡唑-4-甲酰苯胺、N-(2-苯基)-1,3-二甲基吡唑-4-甲酰苯胺和  
15 N-[2-(2-氟苯基)]-1,3-二甲基吡唑-4-甲酰苯胺相比具有好得多的杀  
真菌活性。

式(I)提供了本发明吡唑甲酰苯胺类化合物的一般定义。

优选定义如下的式(I)化合物, 其中

a) m 代表 0,

20 n 代表 1, 和

Y 代表 2-氟、2-氯、4-溴、2-甲基、2-三氟甲基、3-三氟甲基,

代表硝基、氰基、羟基、羧基、具有 1 或 2 个碳原子和 1-5 个氟、  
氯和/或溴原子的卤代烷氧基、具有 1 或 2 个碳原子和 1-5 个氟、氯和



/或溴原子的卤代烷硫基、具有 2-6 个碳原子的链烯基氧基、具有 2-6 个碳原子的炔基氧基、具有 3-7 个碳原子的环烷基、在烷氧基部分具有 1-4 个碳原子的烷氧基羰基或在烷氧基部分具有 1-4 个碳原子和在烷基部分具有 1-4 个碳原子的烷氧基亚氨基烷基,

5 或

b)  $\blacksquare$  代表 0,

$n$  代表 2 或 3, 和

Y 代表氟、氯、溴、硝基、氰基、羟基、羧基、具有 1-6 个碳原子的烷基、具有 1 或 2 个碳原子和 1-5 个氟、氯和/或溴原子的卤代烷基、  
10 具有 1-6 个碳原子的烷氧基、具有 1 或 2 个碳原子和 1-5 个氟、氯和/或溴原子的卤代烷氧基、具有 1-6 个碳原子的烷硫基、具有 1 或 2 个碳原子和 1-5 个氟、氯和/或溴原子的卤代烷硫基、具有 2-6 个碳原子的链烯基氧基、具有 2-6 个碳原子的炔基氧基、具有 3-7 个碳原子的环烷基、在烷氧基部分具有 1-4 个碳原子的烷氧基羰基或在烷氧基部分具有 1-4 个碳原子和在烷基部分具有 1-4 个碳原子的烷氧基亚氨基烷基,  
15 烷基,

或

c)  $\blacksquare$  代表 1,

X 代表氟、溴、硝基、氰基、羟基、羧基、具有 1-6 个碳原子的烷基、具有 1 或 2 个碳原子和 1-5 个氟、氯和/或溴原子的卤代烷基、具有 1-6 个碳原子的烷氧基、具有 1 或 2 个碳原子和 1-5 个氟、氯和/或溴原子的卤代烷氧基、具有 1-6 个碳原子的烷硫基、具有 1 或 2 个碳原子和 1-5 个氟、氯和/或溴原子的卤代烷硫基、具有 2-6 个碳原子的链烯基氧基、具有 2-6 个碳原子的炔基氧基、具有 3-7 个碳原子的环  
20 烷基、在烷氧基部分具有 1-4 个碳原子的烷氧基羰基或在烷氧基部分具有 1-4 个碳原子和在烷基部分具有 1-4 个碳原子的烷氧基亚氨基烷基,  
25 基,

$n$  代表 0-3 的整数, 和

Y 代表氟、氯、溴、硝基、氰基、羟基、羧基、具有 1-6 个碳原子的烷基、具有 1 或 2 个碳原子和 1-5 个氟、氯和/或溴原子的卤代烷基、具有 1-6 个碳原子的烷氧基、具有 1 或 2 个碳原子和 1-5 个氟、氯和/或溴原子的卤代烷氧基、具有 1-6 个碳原子的烷硫基、具有 1 或 2 个  
30 基,

碳原子和 1-5 个氟、氯和/或溴原子的卤代烷硫基、具有 2-6 个碳原子的链烯基氧基、具有 2-6 个碳原子的炔基氧基、具有 3-7 个碳原子的环烷基、在烷氧基部分具有 1-4 个碳原子的烷氧基羰基或在烷氧基部分具有 1-4 个碳原子和在烷基部分具有 1-4 个碳原子的烷氧基亚氨基烷基。

特别优选定义如下的式(I)化合物, 其中

a)  $m$  代表 0,

$n$  代表 1, 和

$Y$  代表 2-氟、2-氯、4-溴、2-甲基、2-三氟甲基、3-三氟甲基,

10 代表硝基、氟基、羟基、羧基、二氟甲氧基、三氟甲氧基、三氟甲硫基、二氟氯甲硫基、烯丙氧基、炔丙氧基、环丙基、环戊基、环己基、环庚基、甲氧基羰基、乙氧基羰基、甲氧基亚氨基甲基、乙氧基亚氨基甲基、甲氧基亚氨基乙基或乙氧基亚氨基乙基,

或

15 b)  $m$  代表 0,

$n$  代表 2 或 3, 和

$Y$  代表氟、氯、溴、硝基、氟基、羟基、羧基、甲基、乙基、正-或异-丙基、正-、异-、仲-或叔-丁基、三氟甲基、三氟甲氧基、二氟甲氧基、二氟氯甲氧基、甲氧基、乙氧基、甲硫基、二氟甲氧基、三氟甲氧基、三氟甲硫基、二氟氯甲硫基、烯丙氧基、炔丙氧基、环丙基、环戊基、环己基、环庚基、甲氧基羰基、乙氧基羰基、甲氧基亚氨基甲基、乙氧基亚氨基甲基、甲氧基亚氨基乙基或乙氧基亚氨基乙基,

或

c)  $m$  代表 1,

25  $X$  代表氟、溴、硝基、氟基、羟基、羧基、甲基、乙基、正-或异-丙基、正-、异-、仲-或叔-丁基、三氟甲基、三氟甲氧基、二氟甲氧基、二氟氯甲氧基、甲氧基、乙氧基、甲硫基、二氟甲氧基、三氟甲氧基、三氟甲硫基、二氟氯甲硫基、烯丙氧基、炔丙氧基、环丙基、环戊基、环己基、环庚基、甲氧基羰基、乙氧基羰基、甲氧基亚氨基甲基、乙氧基亚氨基甲基、甲氧基亚氨基乙基或乙氧基亚氨基乙基,

30

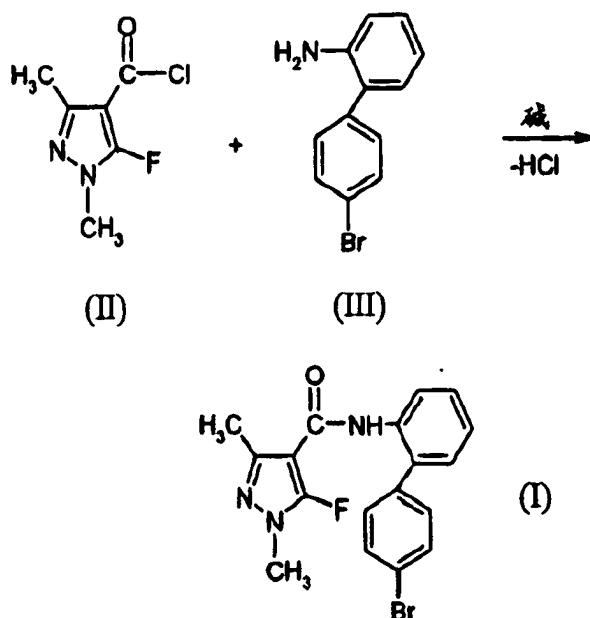
$n$  代表 0-3 的整数, 和

$Y$  代表氟、氯、溴、硝基、氟基、羟基、羧基、甲基、乙基、正-或

异-丙基、正-、异-、仲-或叔-丁基、三氯甲基、三氯甲基、二氯甲基、二氯氯甲基、甲氧基、乙氧基、甲硫基、二氯甲氧基、三氯甲氧基、三氯甲硫基、二氯氯甲硫基、烯丙氧基、炔丙氧基、环丙基、环戊基、环己基、环庚基、甲氧基羰基、乙氧基羰基、甲氧基亚氨基甲基、乙氧基亚氨基甲基、甲氧基亚氨基乙基或乙氧基亚氨基乙基。

上述定义可以按需要相互结合。此外，单个定义可以不用。

使用 1,3-二甲基-5-氟吡唑-4-甲酰氯和 2-(4-溴苯基)苯胺为原料，本发明方法的反应过程可以用下面的反应式具体说明：



10

式 (II) 提供了在进行本发明方法中用作起始原料需要的酰卤的一般定义。在该式中，Hal 优选代表氟、氯或溴。

式 (II) 的酰卤是已知的和 / 或可以通过已知的方法制备 (参见，例如 WO 93/11 117 和 EP-A-0 776 889)。

式 (III) 提供在进行本发明方法中用作反应组分需要的苯胺的一般定义。在该式中，X、Y、m 和 n 各优选具有在上文有关本发明式 (I) 化合物的描述中作为优选对这些基团或指数所提及的那些意义。

式 (III) 的苯胺衍生物是已知的或可以通过已知的方法制备 (参见，例如 EP-A-0 545 099 和 EP-A-0 589 301)。

合适的用于进行本发明方法的酸结合剂是所有的常用于该类反应的无机或有机碱。优选使用碱土金属或碱金属的氢氧化物如氢氧化钠。

氢氧化钙、氢氧化钾或还有氢氧化铵，碱金属碳酸盐如碳酸钠、碳酸钾、碳酸氢钾、碳酸氢钠，碱金属或碱土金属乙酸盐如乙酸钠、乙酸钾、乙酸钙，以及还有叔胺，如，三甲胺、三乙胺、三丁胺、N,N-二甲基苯胺、吡啶、N-甲基吡啶、N,N-二甲基氨基吡啶、二氮杂二环辛烷 (DABCO)、二氮杂二环壬烯 (DBN) 或二氮杂二环十一烯 (DBU)。然而，也可以不使用另外的的酸结合剂来进行所述方法，或者使用过量的胺组分以便它同时用作酸结合剂。

合适的用于进行本发明方法的稀释剂是所有的常规惰性有机溶剂。优选使用任选卤代的脂肪族、脂环族或芳族的烃类如石油醚、己烷、庚烷、环己烷、甲基环己烷、苯、甲苯、二甲苯或十氢萘；氯苯、二氯苯、二氯甲烷、氯仿、四氯化碳、二氯乙烷或三氯乙烷；醚类如乙醚、异丙醚、甲基叔丁基醚、甲基叔戊基醚、二噁烷、四氢呋喃、1,2-二甲氧基乙烷、1,2-二乙氧基乙烷或苯甲醚；腈类如乙腈、丙腈、正-或异-丁腈或苄腈；酰胺类如 N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基-N-甲酰苯胺、N-甲基吡咯烷酮或六甲基磷酰三胺；酯类如乙酸甲酯或乙酸乙酯；亚砷类如二甲基亚砷；砷类如环丁砷。

进行本发明方法时，反应温度可以在较宽的范围内变化。通常，反应是在 0℃ 至 140℃，优选在 10℃ 至 120℃ 间的温度下进行。

本发明的方法一般在常压下进行。然而，也可以在加压或减压下进行。

进行本发明的方法时，每摩尔式(II)的酰卤一般使用 1 摩尔或过量的式(III)的苯胺衍生物和 1-3 摩尔酸结合剂。然而，也可以使用其他比例的反应组分。后处理通过常规方法进行。通常，反应混合物与水混合，分离有机相，干燥后减压浓缩。如果适当的话剩余的残留物可以用常规方法如色谱或重结晶方法除去仍然存在的任何杂质。

本发明的化合物具有强的杀微生物活性，并且可以用来在农作物保护和材料保护中防治不期望的微生物，例如真菌和细菌。

农作物保护中使用杀真菌剂来防治根肿菌 (Plasmodiophoromycetes)，卵孢真菌 (Oomycetes)，壶菌 (Chytridiomycetes)，接合菌亚纲 (Zygomycetes)，子囊菌 (Ascomycetes)，担子菌纲 (Basidiomycetes) 和半知菌纲 (Deuteromycetes)。

农作物保护中使用杀细菌剂来防治假单孢菌科 (Pseudomonadaceae), 根瘤菌科 (Rhizobiaceae), 肠杆菌科 (Enterobacteriaceae), 棒状杆菌科 (Corynebacteriaceae) 和链霉菌科 (Streptomycetaceae).

- 5 作为例子可以提到上述一般名下的真菌病和细菌病的一些病原体, 但是不受此限制:

黄单孢菌属种类 (Xanthomonas), 例如田野稻黄单孢菌变种 (Xanthomonas campestris pv. oryzae);

- 10 假单孢菌属种类 (Pseudomonas), 例如丁香黄瓜角斑病假单孢菌变种 (Pseudomonas syringae pv. lachrymans);

欧文氏杆菌属种类 (Erwinia), 例如解淀粉欧文氏杆菌 (Erwinia amylovora);

腐霉属种类 (Pythium), 例如终极腐霉 (Pythium ultimum);

- 15 疫霉属种类 (Phytophthora), 例如蔓延疫霉 (Phytophthora infestans);

假霜霉属种类 (Pseudoperonospora), 例如律草假霜霉 (Pseudoperonospora humuli) 或古巴假霜霉 (Pseudoperonospora cubensis);

- 20 单轴霉属种类 (Plasmopara), 例如葡萄生单轴霉 (Plasmopara viticola);

盘梗霉属种类 (Bremia), 例如莴苣盘梗霉 (Bremia lactucae);

霜霉属种类 (Peronospora), 例如豌豆霜霉 (Peronospora pisi) 或芸苔霜霉 (Peronospora brassicae);

白粉菌属种类 (Erysiphe), 例如禾白粉菌 (Erysiphe graminis);

- 25 单丝壳菌属种类 (Sphaerotheca), 例如苍耳单丝壳菌 (Sphaerotheca fuliginea);

柄球菌属种类 (Podosphaera), 例如苹果白粉病柄球菌 (Podosphaera leucotricha);

黑星菌属种类 (Venturia), 例如苹果黑星菌 (Venturia inaequalis);

- 30 核腔菌属种类 (Pyrenophora), 例如圆核腔菌 (Pyrenophora teres) 或麦类核腔菌 (Pyrenophora graminea)

(分生孢子形式: 长蠕孢 (Drechslera), 同义词: 长蠕孢

- (*Helminthosporium*));
- 旋孢菌属种类(*Cochliobolus*), 例如禾旋孢菌(*Cochliobolus sativus*)  
(分生孢子形式: 长蠕孢(*Drechslera*), 同义词: 长蠕孢(*Helminthosporium*));
- 5 单胞锈菌属种类(*Uromyces*), 例如疣顶单胞锈菌(*Uromyces appendiculatus*);
- 柄锈菌属种类(*Puccinia*), 例如隐匿柄锈菌(*Puccinia recondita*);
- 核盘菌属种类(*Sclerotinia*), 例如油菜核盘菌(*Sclerotinia Sclerotiorum*);
- 10 腥黑粉菌属种类(*Tilletia*), 例如小麦网腥黑粉菌(*Tilletia caries*);
- 黑粉菌属种类(*Ustilago*), 例如裸黑粉菌(*Ustilago nuda*)或燕麦黑粉菌(*Ustilago avenae*);
- 薄膜革菌属种类(*Pellicularia*), 例如佐佐木氏薄膜革菌
- 15 (*Pellicularia sasakii*);
- Pyricularia* 种类, 例如 *Pyricularia oryzae*;
- 镰孢属种类(*Fusarium*), 例如大刀镰孢(*Fusarium culmorum*);
- 葡萄孢属种类(*Botrytis*), 例如灰色葡萄孢(*Botrytis cinerea*);
- 壳针孢属种类(*Septoria*), 例如颖枯壳针孢(*Septoria nodorum*);
- 20 小球腔菌属种类(*Leptosphaeria*), 例如颖枯小球腔菌(*Leptosphaeria nodorum*);
- 尾孢属种类(*Cercospora*), 例如 *Cercospora canescens*;
- 链格孢属种类(*Alternaria*), 例如甘蓝黑斑病链格孢(*Alternaria brassicae*);
- 25 假尾孢属种类(*Pseudocercospora*), 例如 *Pseudocercospora herpotrichoides*.

植物对在防治植物病害所需要的浓度时的活性化合物具有好的耐受性的事实允许处理植物的地上部分, 植物繁殖根株和种子, 和处理土壤。

- 30 本发明的活性化合物可用于防治葡萄、水果和蔬菜种植中的病害例如抗黑星菌属(*Venturia*)、葡萄孢菌属(*Botrytis*)、核盘菌属(*Sclerotinia*)、丝核菌属(*Rhizoctonia*)、钩丝壳霉属(*Uncinula*)、

单丝壳菌属 (*Sphaerotheca*)、柄球菌属 (*Podosphaera*)、链格孢属 (*Alternaria*)和毛盘孢属 (*Colletotrichum*)种类,同时具有特别好的结果.对于防治稻病害例如 *Pyricularia* 和薄膜革菌属 (*Pellicularia*) 种类同样具有特别好的结果.

- 5 本发明的活性化合物也可以用来提高农作物产量.此外,它们具有低毒性并且为植物所很好耐受.

在材料保护中,本发明化合物可以被用来保护工业材料不受不期望微生物的感染和破坏.

- 10 本说明书中的工业材料理解为是指制备出来用于工业应用的无生命材料.例如,意指受本发明活性化合物保护不受微生物改变或破坏的工业材料可以是粘合剂,胶料,纸张和纸板,纺织品,皮革,木材,涂料组合物和塑料制品,冷却润滑剂和其它能被微生物感染或破坏的材料.要保护的材料的范围内也可以提到生产工厂的部分,例如冷却水循环,其可能受微生物繁殖的不利影响.本发明范围内可以提到的工业材料优选是粘合剂,胶料,纸张和纸板,皮革,木材,涂料,冷却润滑剂和导热液,  
15 特别优选木材.

可以提到的能导致工业材料降解或改变的微生物是例如细菌,真菌,酵母,藻和粘液生物.本发明活性化合物优选作用于真菌,特别是霉菌,使木材退色和使木材遭破坏的真菌(担子菌纲),还杀粘液生物体和藻.

- 20 作为举例,可以提到下面属种:

- 链格孢属 (*Alternaria*),例如纤细链格孢 (*Alternaria tenuis*),  
曲霉属 (*Aspergillus*),例如黑色曲霉 (*Aspergillus niger*),  
毛壳霉属 (*Chaetomium*),例如球毛壳霉 (*Chaetomium globosum*),  
粉孢革菌属 (*Coniophora*),例如单纯粉孢革菌 (*Coniophora puetana*),  
25 香菇属 (*Lentinus*),例如虎皮香菇 (*Lentinus tigrinus*),  
青霉属 (*Penicillium*),例如灰绿青霉 (*Penicillium glaucum*),  
多孔菌属 (*Polyporus*),例如变色多孔菌 (*Polyporus versicolor*),  
短柄霉属 (*Aureobasidium*),例如出芽短柄霉 (*Aureobasidium pullulans*),  
30 *Sclerophoma*,例如 *Sclerophoma pityophila*,  
木霉属 (*Trichoderma*),例如绿色木霉 (*Trichoderma viride*),  
埃希氏杆菌属 (*Escherichia*),例如大肠埃希氏杆菌 (*Escherichia*

coli),

假单孢菌属 (*Pseudomonas*), 例如铜绿假单孢菌 (*Pseudomonas aeruginosa*),

5 葡萄球菌属 (*Staphylococcus*), 例如金黄色葡萄球菌 (*Staphylococcus aureus*).

根据其特殊的物理和/或化学性质, 活性化合物可以配制成常规制剂, 例如溶液、乳剂、悬浮剂、粉剂、泡沫剂、糊剂、颗粒剂、气雾剂和包裹在聚合物中和用于种子的包被组合物中的细微胶囊, 以及 ULV 冷雾和暖雾制剂.

10 这些制剂可以用已知的方式制备, 例如, 将活性化合物与扩充剂即液体溶剂, 加压液化气体和/或固体载体混合, 任选使用表面活性剂, 即乳化剂和/或分散剂和/或起泡剂. 如果使用的扩充剂是水, 则也可以用例如有机溶剂作助溶剂. 下面是主要适合用作液体溶剂的溶剂: 芳香族化合物, 如二甲苯, 甲苯或烷基苯, 氯代芳香族化合物或氯代

15 脂肪烃, 如氯代苯类、氯乙烯类或二氯甲烷, 脂族烃, 如环己烷或石蜡, 例如矿物油馏份, 醇类, 如丁醇或乙二醇以及其醚和酯, 酮类, 如丙酮、甲乙酮、甲基异丁基酮或环己酮, 强极性溶剂, 如二甲基甲酰胺或二甲亚砜, 还有水. 液化气体扩充剂或载体理解为指常温常压下是气体的液体, 例如气雾抛射剂, 例如卤代烃, 或者还有丁烷, 丙烷, 氮

20 和二氧化碳. 合适的固体载体是: 例如磨碎的天然矿物质如高岭土、粘土、滑石、白垩、石英、硅镁土、蒙脱石或硅藻土, 和磨碎的合成矿物质, 如高分散二氧化硅、矾土和硅酸盐. 用于颗粒剂的适合的固体载体是: 例如压碎和破碎的天然矿物质如方解石、大理石、浮石、海泡石和白云石, 或者还有有机和无机粉的合成颗粒, 和如下有机物的

25 颗粒: 例如锯木屑、椰壳、玉米穗轴和烟茎. 适合的乳化剂和/或起泡剂是: 例如非离子和阴离子乳化剂, 如聚氧乙烯脂肪酸酯、聚氧乙烯脂肪醇醚, 例如, 烷基芳基聚乙二醇醚, 烷基磺酸盐, 烷基硫酸盐, 芳基磺酸盐或者还有蛋白质水解产物; 适合的分散剂是: 例如, 木素亚硫酸盐废液和甲基纤维素.

30 制剂中, 可以使用增粘剂, 如羧甲基纤维素和天然和合成的粉状、颗粒或乳胶形式的聚合物, 如阿拉伯胶、聚乙烯醇和聚乙酸乙烯酯, 或者还有天然磷脂, 如脑磷脂和卵磷脂和合成磷脂. 其它的添加剂可



以是矿物油和植物油。

可以使用着色剂，如无机颜料，例如氧化铁、氧化钛和普鲁士蓝，和有机染料，如茜素染料、偶氮染料和金属酞菁染料，和痕量营养素如铁、锰、硼、铜、钴、钼和锌的盐。

- 5 一般情况下，制剂含有 0.1 - 95 % 重量的活性化合物，优选 0.5 - 90%。

本发明活性化合物以本身或者以其制剂也可以与已知的杀真菌剂，杀细菌剂，杀螨剂、杀线虫剂或杀昆虫剂混合使用，例如以扩大作用范围或者防止抗药性产生。在很多情况下实现增效作用，即混合物的活性  
10 超过了各个组分的活性。

混合物中共同成分的例子是下面的化合物：

杀真菌剂：

aldimorph, 氨丙磷酸, 氨丙磷酸钾盐, andoprim, 敌菌灵, 戊环唑, azoxystrobin,

- 15 苯霜灵, 邻碘酰苯胺, 苯菌灵, benzamacril, benzamacryl-isobutyl, 双丙氨酰磷, 乐杀螨, 联苯, 双苯三唑醇, 灭瘟素, 糠菌唑, 乙嘧酚磺酸酯, 丁赛特,

石硫合剂, capsimycin, 敌菌丹, 克菌丹, 多菌灵, 萎锈灵, carvon, 灭螨猛, 灭瘟唑, chlorfenazole, 地茂散, 氯化苦, 百菌消, 乙菌利,  
20 clozylacon, 代森盐, 霜尿氮, 环唑醇, cyprodinil, 醚菌胺,

debacarb, 双氯酚, 苄氯三唑醇, diclofluanid, 哒菌清, 氯硝胺, 乙霉威, 噁唑唑, 二甲嘧吩, 烯酸吗啉, 烯唑醇(diniconazole), 烯唑醇(diniconazole-M), 二硝巴豆酸酯, 二苯胺, 吡菌硫, 灭菌磷, 二噻农, 十二环吗啉, 多果定, 联氨噁唑酮,

- 25 克瘟散, epoxiconazole, 乙环唑, 乙嘧酚, 土菌灵,

famoxadon, 咪菌腈, 氯苯嘧啶醇, fenbuconazole, 甲呋酰苯胺, 种衣酯, 拌种咯, 苯锈啉, 丁苯吗啉, 三苯基醋酸锡, 三苯基氢氧化锡, 福美铁, 噻菌胺, 氟啶胺, flumetover, 氟氯菌核利, fluquinconazole, 调啉醇, 氟硅唑, 磺菌胺, 氟酰胺, 粉唑醇, 灭菌丹, 乙磷铝, 乙磷钠,  
30 四氯苯酞, 麦穗宁, 呋霜灵, furametpyr, 二甲呋酰苯胺, 呋菌唑, 呋唑唑, 拌种胺,

谷种定,

六氯苯, 己唑醇, 噁霉灵,

抑霉唑, 酰胺唑, 双胍辛醋酸盐(iminoctadine, iminoctadine albesilate, iminoctadine triacetate), iodocarb, ipconazole, 异稻瘟净(IBP), 异菌脲, irumanycin, 稻瘟灵, isovaledione,

5 春雷霉素, kresoxim-methyl, 铜制剂, 例如: 氢氧化铜, 环烷酸铜, 氯氧化铜, 硫酸铜, 氧化铜, 8-羟基喹啉铜和波尔多液,

代森锰铜, 代森锰, 代森锰锌, meferimzone, 噻菌胺, 灭锈胺, 甲霜灵, metconazole, 噻菌威, 吡菌胺, 代森联, 氯苯咯菌胺, 噻菌胺, 米多霉素, 腈菌唑, 甲菌利,

10 二甲基二硫氨基甲酸镍, nitrothal-isopropyl, 氯苯嘧啶醇,

甲呋酰胺, 噁霉灵, oxamocarb, 噻菌酮, 氧化萎锈灵, oxyfenthiin,

稻瘟酯, 戊菌唑, 戊菌隆, 稻瘟磷, 四氯苯酞, 多马霉素, 病花灵, 聚氨基甲酸酯, 多氧霉素, 烯病异噻唑, 味鲜安, 腐霉利, 丙酰胺, 15 propanosine-sodium, 环丙唑, 丙森锌, 吡啶磷, 吡啶肟, pyrimethanil, 咯嗪酮, 氯吡啶唑,

quinconazole, 五氯硝基苯(PCNB), quinoxifen, 硫和硫制剂,

戊唑醇, 叶枯酞, 四氯硝基苯, 调环烯, 氯噻唑, 噻菌灵, 噻菌肟, 20 thifluzamide, 甲基硫菌灵, 福美双, tioxyimid, 甲基立枯磷, 甲基氯磺胺, 三唑酮, 三唑醇, triazbutil, 噻菌嗪, 杨菌胺, 三环唑, 十三吗啉, 氯菌唑, 噻菌灵, triticonazole,

烯效唑,

稻纹散, 乙烯菌核利, 烯霜芽唑,

25 zarilamide, 代森锌, 福美锌, 还有

Dagger G,

OK-8705,

OK-8801,

30  $\alpha$ -(1,1-二甲基乙基)- $\beta$ -(2-苯氧基乙基)-1H-1,2,4-三唑-1-乙醇,  $\alpha$ -(2,4-二氯苯基)- $\beta$ -氯-b-丙基-1H-1,2,4-三唑-1-乙醇,

$\alpha$ -(2,4-二氯苯基)- $\beta$ -甲氧基-a-甲基-1H-1,2,4-三唑-1-乙醇,

$\alpha$ -(5-甲基-1,3-二噁烷-5-基)- $\beta$ -[[4-(三氯甲基)-苯基]-亚甲

- 基]-1H-1, 2, 4-三唑-1-乙醇,  
 (5RS, 6RS)-6-羟基-2, 2, 7, 7-四甲基-5-(1H-1, 2, 4-三唑-1-基)-3-辛酮,  
 (E)- $\alpha$ -(甲氧基亚氨基)-N-甲基-2-苯氧基-苯基乙酰胺,  
 5 {2-甲基-1-[[[1-(4-甲基苯基)-乙基]-氨基]-羧基]-丙基}-氨基甲酸异丙酯,  
 1-(2, 4-二氯苯基)-2-(1H-1, 2, 4-三唑-1-基)-乙酮 O-(苯基甲基)-肟,  
 1-(2-甲基-1-萘基)-1H-吡咯-2, 5-二酮,  
 10 1-(3, 5-二氯苯基)-3-(2-丙烯基)-2, 5-吡咯烷二酮,  
 1-[(二碘代甲基)-磺酰基]-4-甲基-苯,  
 1-[[2-(2, 4-二氯苯基)-1, 3-二氧戊环-2-基]-甲基]-1H-咪唑,  
 1-[[2-(4-氯苯基)-3-苯基环氧乙烷基]-甲基]-1H-1, 2, 4-三唑,  
 1-[1-[2-[(2, 4-二氯苯基)-甲氧基]-苯基]-乙烯基]-1H-咪唑,  
 15 1-甲基-5-壬基-2-(苯基甲基)-3-吡咯烷醇,  
 2', 6'-二溴-2-甲基-4'-三氟甲氧基-4'-三氟-甲基-1, 3-噻唑-5-N-碳酸苯胺,  
 2, 2-二氯-N-[1-(4-氯苯基)-乙基]-1-乙基-3-甲基-环丙烷甲酰胺,  
 胺,  
 20 2, 6-二氯-5-(甲硫基)-4-嘧啶基-硫代氰酸酯,  
 2, 6-二氯-N-(4-三氟甲基苄基)-苯甲酰胺,  
 2, 6-二氯-N-[[4-(三氟甲基)-苯基]-甲基]-苯甲酰胺,  
 2-(2, 3, 3-三碘代-2-丙烯基)-2H-四唑,  
 2-[(1-甲基乙基)磺酰基]-5-(三氟甲基)-1, 3, 4-噻二唑,  
 25 2-[[6-脱氧-4-O-(4-O-甲基- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖基)- $\alpha$ -D-吡喃葡萄糖基]-氨基]-4-甲氧基-1H-吡咯并[2, 3-d]嘧啶-5-脒,  
 2-氨基丁烷,  
 2-溴-2-(溴代甲基)戊烷二脒,  
 2-氯-N-(2, 3-二氯-1, 1, 3-三甲基-1H-茚-4-基)-3-吡啶甲酰胺,  
 2-氯-N-(2, 6-二甲基苯基)-N-(异硫代氰酰甲基)-乙酰胺,  
 30 2-苯基苯酚(OPP),  
 3, 4-二氯-1-[4-(二氟甲氧基)-苯基]-1H-吡咯-2, 5-二酮,

- 3, 5-二氯-N-[氨基-[(1-甲基-2-丙炔基)-氧基]-甲基]-苯甲酰胺,  
3-(1, 1-二甲基丙基-1-氧代-1H-茚-2-腈),  
3-[2-(4-氯苯基)-5-乙氧基-3-异噁唑啉基]-吡啶,  
4-氯-2-氨基-N, N-二甲基-5-(4-甲基苯基)-1H-咪唑-1-磺酰胺,  
5 4-甲基-四唑并[1, 5-a]噻唑啉-5(4H)-酮,  
8-(1, 1-二甲基乙基)-N-乙基-N-丙基-1, 4-二氧杂螺[4. 5]癸烷-2-  
甲烷胺,  
8-羟基噻唑啉硫酸盐,  
9H-咕吨-2-[(苯基氨基)-羰基]-9-羧酸酰胺,  
10 双-(1-甲基乙基)-3-甲基-4-[(3-甲基苯甲酰基)氧基]-2, 5-硫代  
苯二羧酸酯,  
顺-1-(4-氯代苯基)-2-(1H-1, 2, 4-三唑-1-基)-环庚醇,  
顺-4-[3-[4-(1, 1-二甲基丙基)-苯基-2-甲基丙基]-2, 6-二甲基-  
吗啉]盐酸盐,  
15 [(4-氯苯基)-偶氮]-氨基乙酸乙酯,  
碳酸氢钾,  
甲烷四硫醇钠盐,  
1-(2, 3-二氢-2, 2-二甲基-1H-茚-1-基)-1H-咪唑-5-羧酸甲酯,  
N-(2, 6-二甲基苯基)-N-(5-异噁唑基羰基)-DL-丙氨酸甲酯,  
20 N-(氯代乙酰基)-N-(2, 6-二甲基苯基)-DL-丙氨酸甲酯,  
N-(2, 3-二氯-4-羟基苯基)-1-甲基-环己烷甲酰胺,  
N-(2, 6-二甲基苯基)-2-甲氧基-N-(四氢-2-氧代-3-咪唑基)-乙酰  
胺,  
N-(2, 6-二甲基苯基)-2-甲氧基-N-(四氢-2-氧代-3-噻吩基)-乙酰  
25 胺,  
N-(2-氯-4-硝基苯基)-4-甲基-3-硝基-苯磺酰胺,  
N-(4-环己基苯基)-1, 4, 5, 6-四氢-2-嘧啶胺,  
N-(4-己基苯基)-1, 4, 5, 6-四氢-2-嘧啶胺,  
N-(5-氯-2-甲基苯基)-2-甲氧基-N-(2-氧代-3-噁唑啉基)-乙酰  
30 胺,  
N-(6-甲氧基)-3-吡啶基)-环丙烷甲酰胺,  
N-[2, 2, 2-三氯-1-[(氯代乙酰基)-氨基]-乙基]-苯甲酰胺,

N-[3-氯代-4,5-双(2-丙炔基氧基)-苯基]-N'-甲氧基-甲烷亚氨酰胺,

N-甲酰基-N-羟基-DL-丙氨酸钠盐,

0,0-二乙基[2-(二丙基氨基)-2-氧代乙基]-乙基硫代氨基磷酸酯,

5 O-甲基 S-苯基苯基丙基硫代氨基磷酸酯,

S-甲基 1,2,3-苯并噻二唑-7-硫代甲酸酯,

螺[2H]-1-苯并吡喃-2,1'(3'H)-异苯并吡喃-3'-酮,

杀细菌剂:

10 bromopol, 双氯酚, 氯甲基吡啶, 二甲基二硫氨基甲酸镍, 春雷霉素, 异噻唑酮, 吡喃羧酸, oxytetracycline, 烯异丙噻唑, 链霉素, 叶枯酞, 硫酸铜和其它铜制剂.

杀昆虫剂/杀螨剂/杀线虫剂:

15 齐墩螨素, 乙酰甲胺磷, Acetamiprid, 氟酯菊酯, 棉铃威, 涕灭威, 氧涕灭威, 甲体氯氰菊酯 (Alpha-cypermethrin, Alphamethrin), 双虫脒, avermectin, AZ60541, azadirachtin, 甲基吡啶磷, azinphos-A, 保棉磷, 三唑锡,

日本甲虫芽孢杆菌 (*Bacillus popilliae*), 球形芽孢杆菌 (*Bacillus sphaericus*), 枯草芽孢杆菌 (*Bacillus subtilis*), 苏云金芽孢杆菌 (*Bacillus thuringiensis*), Baculoviren, 委白僵菌 (*Beauveria bassiana*), 纤细白僵菌 (*Beauveria tenella*), 噁虫威, 丙硫克百威, 杀虫磺, 苯螨特, 氯氯氰菊酯, Bifenazate, 氯氯菊酯, Bioethanomethrin, 生物氯菊酯, BPMC, Bromophos A, 溴硫磷, 合  
20 杀威, 噻嗪酮, 丁酮威, butylpyridaben,

硫线磷, 甲基威, 克百威, 三硫磷, 丁硫百克威, 杀螟丹, Chloethocarb Chlorethoxyfos, Chlorfenapyr, 毒虫畏, 定虫隆, 氯甲硫磷, 毒死蜱, 甲基毒死蜱, Chlovaporthrin, 顺式-苄呋菊酯, 顺式氯菊酯, clocythrin, 除线威, 四螨嗪, 杀螟腈, Cycloprene, 乙  
30 氯菊酯, 氯氯氯菊酯- $\beta$ , cyhalothrin, 三环锡, 氯氯菊酯, 灭蝇胺,

溴氯菊酯, 内吸磷-M, 内吸磷-S, 甲基内吸磷, 杀螨隆, 二

- 磷, 敌敌畏, 除虫脲, 乐果, 甲基毒虫畏, diofenolan, 乙拌磷,  
 docusat-sodium, dofenapyn,
- 克瘟散, emamectin, 烯炔菊酯, 硫丹, Entomopftthora spp., 高氯  
 戊菊酯, 乙硫苯威, 乙硫磷, 灭线磷, Etofenprox, 醚菊酯, 乙噻硫磷,
- 5 虫胺磷, 啮螬醚, 苯丁锡, 杀螟硫磷, 苯硫威, Fenoxacrim, 双氧  
 威, 氯菊酯, fenpyrad, Fenpyrithrin, 啮螬酯, 氯戊菊酯, fipronil,  
 氯定胺, Fluazuron, Flubrocycythrinate, 氯螬脲, 氯菊戊菊酯, 氯虫脲,  
 Flutenzine, 氯胺菊酯, 地虫硫磷, 丁苯硫磷, 噻啉磷, fubfenprox,  
 呋线威,
- 10 Granulosis viruses,  
 Halofenozide, HCH, 庚烯磷, 氯铃脲, 噻螬酮, 烯虫乙酯,  
 吡虫啉, 氯啉磷, 异丙胺磷, 噁啉磷, ivermectin,  
 Nuclear polyhedrosis viruses,  
 氯菊菊酯, lufenuron,
- 15 马拉硫磷, 灭蚜唑, 速灭磷, methamidophos, metharhizium  
 anisopliae, metharhizium flavoviride, 蜗牛敌, 虫螬畏, 甲胺磷, 杀  
 扑磷, 灭梭威, 灭多威, 速灭威, milbemectin, 久效磷,  
 二溴磷, nitenpyram, nithiazine, novaluron,  
 氯乐果, 杀线威, 亚砷吸磷,
- 20 玫烟色拟青霉 (Paecilomyces fumosoroseus), 对硫磷-A, 对硫磷-M,  
 氯菊酯, 稻丰散, 甲拌磷, 伏杀硫磷, 亚胺硫磷, 磷胺, 辛硫磷,  
 抗芽威, 啉啉磷-A, 啉啉磷-M, 丙溴磷, 猛杀威, 残杀威, 丙硫磷, 发  
 果, pymetrozine, 吡啉硫磷, pyresmethrin, 除虫菊酯, 啮螬酮,  
 Pyridathion, pyrimidifen, 蚊蝇醚,
- 25 啉硫磷,  
 Ribavirin,  
 蔬果磷, sebufos, silafluofen, Spinosad, 治螟硫磷, 甲丙硫磷,  
 氯胺菊酯, tebufenozid, tebufenpyrad, tebupirimiphos, 伏  
 草隆, 七氯菊酯, 双硫磷, 特灭威, 特丁磷, 杀虫畏,
- 30 thetacypermethrin, 蚊蝇脂, Thiatrithos, Thiocyclam hydrogen  
 oxalate 硫双威, 久效磷, thuringiensin, 二甲硫吸磷, 虫线磷, 四  
 溴菊酯, 苯噻啉, 三啉磷, triazuron, Trichlophenidine, 敌百虫, 杀

- 虫隆, 混天威,  
芽灭多, Vaniliprole, Verticillium lecanii,  
YI5302,  
zeta - cypermethrin, Zolaprofos,
- 5 环丙烷羧酸(1R-顺式)-[5-(苯基甲基)-3-呋喃基]-甲基-3-[(二氢-2-氧代-3(2H)-亚呋喃基)-甲基]-2, 2-二甲酯,  
环丙烷羧酸(3-苯氧基苯基)-甲基-2, 2, 3, 3-四甲酯,  
1-[(2-氧-5-噻唑基)甲基]四氢-3, 5-二甲基-N-硝基-1, 3, 5-三嗪-2(1H)-亚胺,
- 10 2-(2-氧-6-氧代苯基)-4-[4-(1, 1-二甲基乙基)苯基]-4, 5-二氢-噁唑,  
2-(乙酰氧基)-3-十二烷基-1, 4-萘二酮,  
2-氧-N-[[[4-(1-苯基乙氧基)苯基]-氧基]-羰基]-苯甲酰基,  
2-氧-N-[[[4-(2, 2-二氧-1, 1-二氧乙氧基)苯基]-氧基]-羰基]-苯  
15 甲酰基,  
氧基甲酸 3-甲基苯基丙酯,  
4-[4-(4-乙氧基苯基)-4-甲基戊基]-1-氧-2-苯氧基-苯,  
4-氧-2-(1, 1-二甲基乙基)-5-[[2-(2, 6-二甲基-4-苯氧基苯氧基)乙基]硫基]-3(2H)-哒嗪酮,
- 20 4-氧-2-(2-氧-2-甲基丙基)-5-[(6-碘-3-吡啶基)甲氧基]-3(2H)-哒嗪酮,  
4-氧-5-[(6-氧-3-吡啶基)甲氧基]-2-(3, 4-二氧苯基)-3(2H)-哒嗪酮,  
苏云金芽孢杆菌菌株 EG-2348,
- 25 [2-苯甲酰基-1-(1, 1-二甲基乙基)-苯甲酰肼],  
丁酸 2, 2-二甲基-3-(2, 4-二氧苯基)-2-氧代-1-氧杂螺[4.5]十二烷-3-烯-4-酯,  
[3-[(6-氧-3-吡啶基)甲基]-2-亚噻唑烷基]-氧脒,  
二氢-2-(硝基亚甲基)-2H-1, 3-噻嗪-3(4H)-甲醛,
- 30 [2-[[1, 6-二氢-6-氧代-1-(苯基甲基)-4-哒嗪基]氧基]乙基]-氧基甲酸乙酯,  
N-(3, 4, 4-三氧-1-氧代-3-丁烯基)-甘氨酸,

N-(4-氯苯基)-3-[4-(二氯甲氧基)苯基]-4,5-二氢-4-苯基-1H-吡唑-1-甲酰胺,

N-[(2-氯-5-噻唑基)甲基]-N'-甲基-N"-硝基-脒,

N-甲基-N'-(1-甲基-2-丙烯基)-1,2-胂二硫代二甲酰胺,

5 N-甲基-N'-2-丙烯基-1,2-胂二硫代二甲酰胺,

0,0-二乙基[2-(二丙基氨基)-2-氧代乙基]-乙基氨基硫代磷酸酯。

也可能是与其它已知的活性化合物例如除草剂,肥料和生长调节物质的混合物。

10 活性化合物可以使用其自身或者以其制剂形式使用或者以从中制备的使用形式使用,例如即用型溶液,混悬剂,可湿粉剂,糊剂,可溶粉剂,细粉剂和颗粒剂。以常规方法使用,例如通过浇灌,喷雾,弥雾,散播,撒细粉,发泡,刷涂在其上等。此外还能通过超低体积方法施用活性化合物,或者将活性化合物制剂或活性化合物本身注入土壤。也可以处理植物  
15 的种子。

当使用根据本发明可以使用的活性化合物作为杀真菌剂时,施用比例可以在相当宽的范围内变化,取决于施用类型。处理植物部分时,活性化合物施用比例一般是0.1和10000g/ha之间,优选在10-1000g/ha之间。在处理种子时,活性化合物施用比例一般是每千克种子用0.001-  
20 50g,优选0.01-10g。处理土壤情况下,活性化合物施用比例一般是0.1和10000g/ha之间,优选在1和5000g/ha之间。

用来保护工业材料的组合物一般以1-95%重量比的量,优选10-75%重量比的量含有活性化合物。

根据本发明可以使用的活性化合物的使用浓度取决于要控制的物种和微生物的发生,和取决于要保护的材料的组成。最佳施用比例可以  
25 通过试验系列确定。一般情况下,使用浓度在以要保护的 material 为基础的0.001-5%重量比范围内,优选0.05-1.0%重量比。

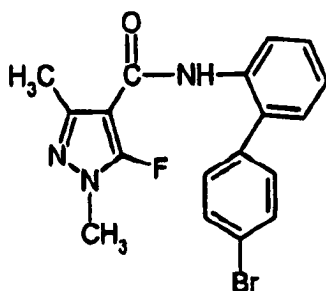
如果适当,通过加入其它抗微生物活性化合物,杀真菌剂,杀细菌剂,除草剂,杀昆虫剂或者其它扩大活性范围或者获得特殊效果例如另外的  
30 抗昆虫的保护作用的活性化合物,可以提高根据本发明要在材料保护中使用的活性化合物,或组合物,浓缩物或者从中制备的很一般的制剂的活性和活性范围。这些混合物具有比本发明化合物更广范围的活性。



### 具体实施方式

本发明活性化合物的制备和应用通过下面的实施例详细说明。

#### 制备实施例:

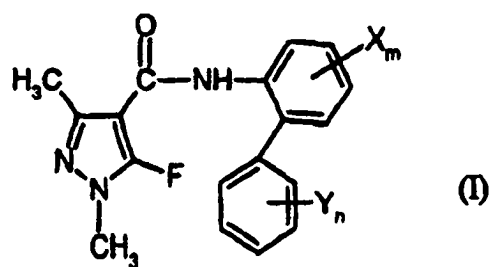


5

- 在室温下，将 2.5g (0.01mol) 的 2-(4-溴苯基)苯胺在 30ml 甲苯中的溶液与 1.0g (0.01mol) 的三乙胺混合。在室温和搅拌下向该混合物中加入 1.8g (0.01mol) 的 1,3-二甲基-5-氟吡唑-4-甲酰氯。加完后，将反应混合物在室温下搅拌 2 小时，然后倒入水中。混合物用氯仿反复萃取。合并有机相，用硫酸钠干燥、过滤并减压浓缩。剩余的残留物与异丙醚一起搅拌。吸滤出产生的结晶产物，干燥。得到 1.6g (理论量的 41.2%) 的 N-[2-(4-溴苯基)]-1,3-二甲基-5-氟吡唑-4-甲酰苯胺，为固体形式，熔点 127℃。

按照上述方法同样制得了下表中列出的式(I)的吡唑甲酰苯胺:

表 1



| 实施例号 |  | 物理常数                                             |
|------|--|--------------------------------------------------|
| 2    |  | m.p. 100°C                                       |
| 3    |  | <sup>1</sup> H-NMR*<br>δ= 2.34 (3H)<br>3.61 (3H) |
| 4    |  | m.p. 103°C                                       |
| 5    |  | m.p. 113°C                                       |
| 6    |  | m.p. 127°C                                       |

表 1 (续)

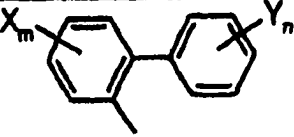
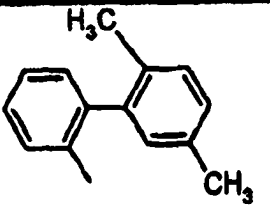
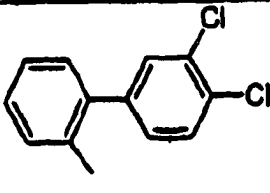
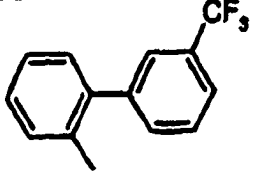
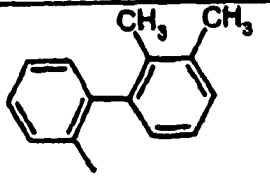
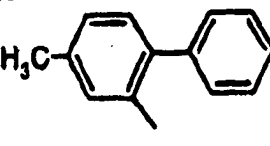
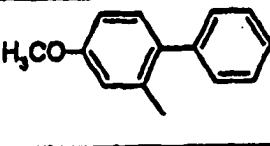
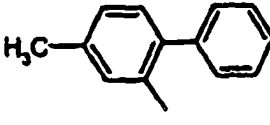
| 实施例号 |    | 物理常数                                                                   |
|------|-------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|
| 7    |    | m.p. 89°C                                                              |
| 8    |    | <sup>1</sup> H-NMR <sup>*</sup><br>$\delta = 2.38$ (3H)<br>$2.45$ (3H) |
| 9    |   | m.p. 116°C                                                             |
| 10   |  | m.p. 145°C                                                             |
| 11   |  | m.p. 151°C                                                             |
| 12   |  | m.p. 154°C                                                             |
| 13   |  | m.p. 176°C                                                             |

表 1 (续)

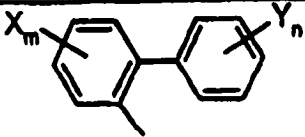
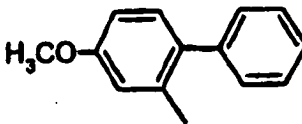
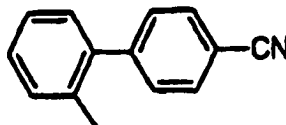
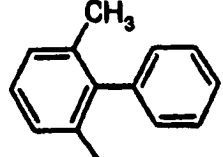
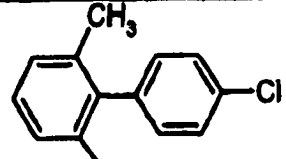
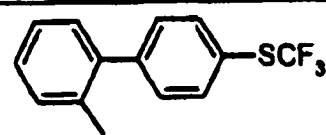
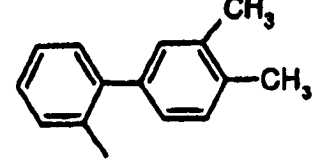
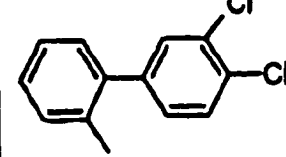
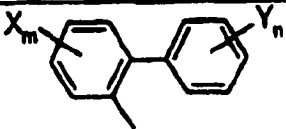
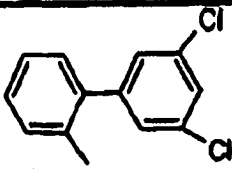
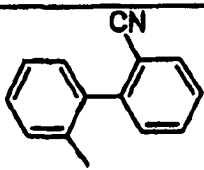
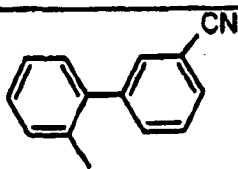
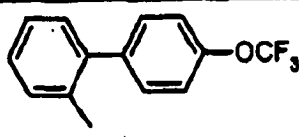
| 实施例号 |    | 物理常数       |
|------|-------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 14   |    | m.p. 153°C |
| 15   |    | m.p. 169°C |
| 16   |    | m.p. 144°C |
| 17   |  | m.p. 177°C |
| 18   |  | m.p. 154°C |
| 19   |  | 油状物        |
| 20   |  | m.p. 168°C |

表 1 (续)

| 实施例号 |    | 物理常数       |
|------|-------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 21   |    | m.p. 169°C |
| 22   |    | m.p. 168°C |
| 23   |   |            |
| 24   |  | m.p. 172°C |

<sup>a)</sup> <sup>1</sup>H-NMR 谱在 CDCl<sub>3</sub> 中用 TMS 为内标记录的。所述的化学位移用以 ppm 表示的  $\delta$  值给出。

5

### 应用实施例

#### 实施例 A:

柄孢菌属 (*Podosphaera*) 试验 (苹果)/保护性的

溶剂: 47 份重量的丙酮

10 乳化剂: 3 份重量的烷基芳基聚乙二醇醚

为了制备活性化合物的合适的制剂, 将 1 份重量的活性化合物与所  
述量的溶剂和乳化剂混合, 用水将乳油稀释到期望的浓度。

15 为了试验保护活性, 以给定的施用比例的活性化合物制剂喷雾幼小  
植物。喷雾层风干后, 用苹果霉病原体 *Podosphaera leucotricha* 的孢  
子水悬浮液接种植物。然后植物放置在温度大约 23°C 且相对空气湿度  
是大约 70% 的温室中。

接种后 10 天进行评价。0%表示相当于对照物的效力,而 100%的效力表示没有发现感染。

下面的表中给出了活性化合物,施用比例和试验结果。

表 A

柄球菌属 (*Podosphaera*) 试验 (苹果) /保护性的

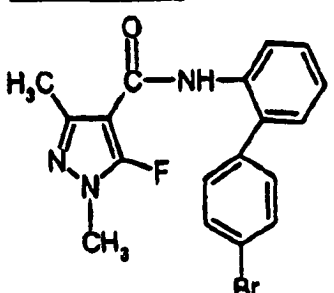
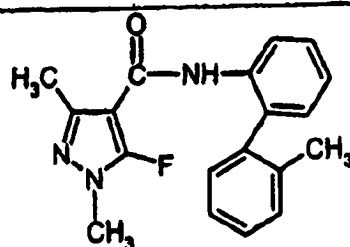
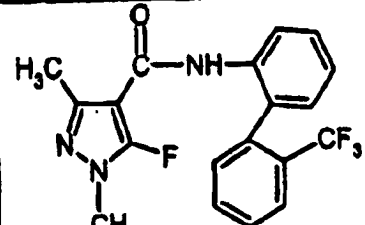
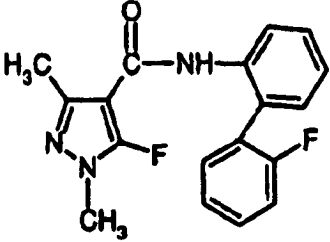
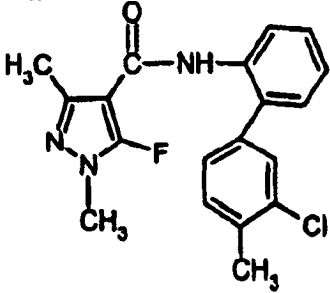
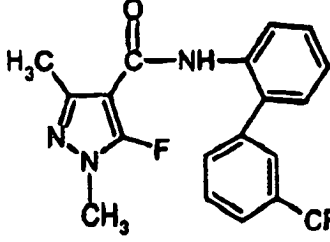
| 活性化合物                                                                                                              | 活性化合物施用比例 (g/ha) | 效力 % |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|------|
| <p><u>根据本发明:</u></p>  <p>(1)</p> | 100              | 100  |
|  <p>(2)</p>                     | 100              | 96   |
|  <p>(4)</p>                     | 100              | 97   |

表 A (续)

柄球菌属 (*Podosphaera*) 试验 (苹果)/保护性的

| 活性化合物                                                                                      | 活性化合物施用<br>比例 (g/ha) | 效力 % |
|--------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------|------|
| <br>(5)   | 100                  | 99   |
| <br>(8)  | 100                  | 98   |
| <br>(9) | 100                  | 100  |

## 实施例 B

单丝壳菌属 (*Sphaerotheca*) 试验 (黄瓜)/保护性的

5

溶剂: 47 份重量的丙酮

乳化剂: 3 份重量的烷基芳基聚乙二醇醚

为了制备活性化合物的合适的制剂, 将 1 份重量的活性化合物与所

述量的溶剂和乳化剂混合,用水将乳油稀释到期望的浓度。

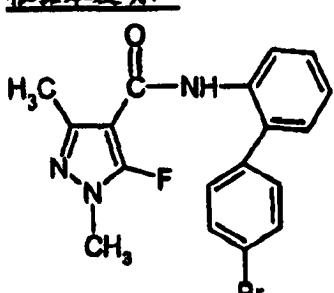
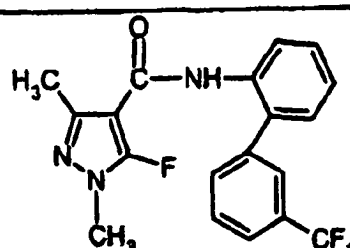
为了试验保护活性,以给定的施用比例的活性化合物制剂喷雾幼小植物。喷雾层风干后,用苍耳单丝壳菌 (*Sphaerotheca fuliginea*) 的孢子水悬浮液接种植物。然后植物放置在温度大约 23℃ 且相对湿度是大约 70% 的温室中。

接种后 10 天进行评价。0% 表示相当于对照物的效力,而 100% 的效力表示没有发现感染。

下面的表中给出了活性化合物,施用比例和试验结果。

表 B

10 单丝壳菌属 (*Sphaerotheca*) 试验 (黄瓜) / 保护性的

| 活性化合物                                                                                                               | 活性化合物施用比例 (g/ha) | 效力 % |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|------|
| <p><u>根据本发明:</u></p>  <p>(1)</p> | 100              | 95   |
|  <p>(9)</p>                      | 100              | 94   |



**实施例 C**

**黑星菌属 (*Venturia*) 试验 (苹果) / 保护性的**

**溶剂: 47 份重量的丙酮**

**乳化剂: 3 份重量的烷基芳基聚乙二醇醚**

- 5        为了制备活性化合物的合适的制剂, 将 1 份重量的活性化合物与所述量的溶剂和乳化剂混合, 用水将乳油稀释到期望的浓度。

- 为了试验保护活性, 以给定的施用比例的活性化合物制剂喷雾幼小植物。喷雾层风干后, 用苹果病原菌苹果黑星菌 (*Venturia inaequalis*) 的分生孢子水悬浮液接种植物, 然后将植物保留在大约 20℃ 和 100% 相对空气湿度的培育室中 1 天。
- 10

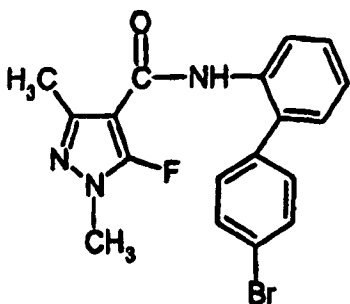
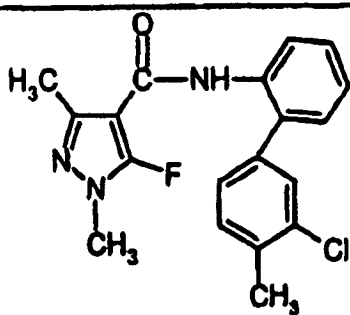
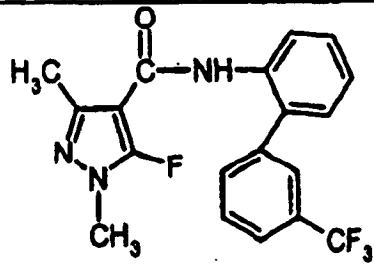
      然后, 将植物放置在温度大约 21℃ 且相对空气湿度是大约 90% 的温室中。

      接种后 12 天进行评价。0% 表示相当于对照物的效力, 而 100% 的效力表示没有发现感染。

- 15        下面的表中给出了活性化合物, 施用比例和试验结果。

表 C

黑星菌 (Venturia) 试验 (苹果) / 保护性的

| 活性化合物                                                                                                     | 活性化合物施用<br>比例 (g/ha) | 效力 % |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------|------|
| <u>根据本发明:</u><br><br>(1) | 100                  | 100  |
| <br>(8)                | 100                  | 100  |
| <br>(9)                | 100                  | 97   |

### 实施例 D

白粉菌属 (*Erysiphe*) 试验 (大麦) / 保护性的

溶剂: 48.8 份重量的 N,N-二甲基甲酰胺

乳化剂: 1.2 份重量的烷基芳基聚乙二醇醚

- 5 为了制备活性化合物的合适的制剂, 将 1 份重量的活性化合物与所述量的溶剂和乳化剂混合, 用水将乳油稀释到期望的浓度。

- 为了试验保护性活性, 以所述施用比例, 用活性化合物制剂对幼小谷类植物喷雾。处理后 1 天, 将植物用麦类白粉病 (*Erysiphe graminis* f. sp. *hordei*) 的孢子接种。然后将植物放置在相对空气湿度是大约 70% 而温度大约 18°C 的温室中。
- 10

接种后 7 天进行评价。0% 表示相当于对照物的效力, 而 100% 的效力表示没有发现感染。

下面的表中给出了活性化合物, 施用比例和试验结果。

表 D

白粉菌(Erysiphe)试验(大麦)/保护性的

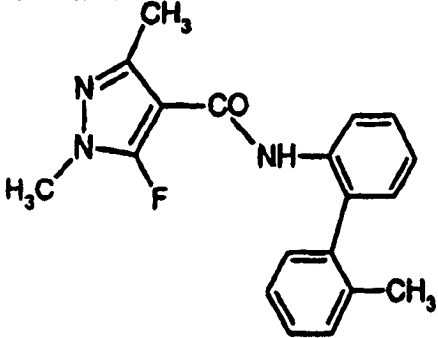
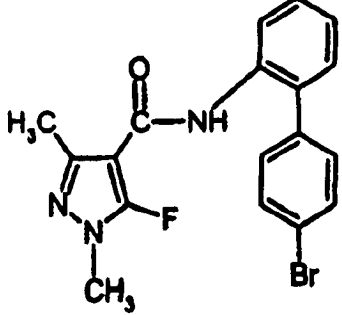
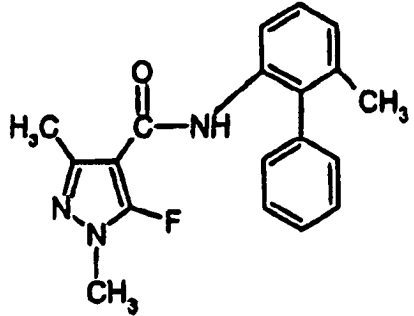
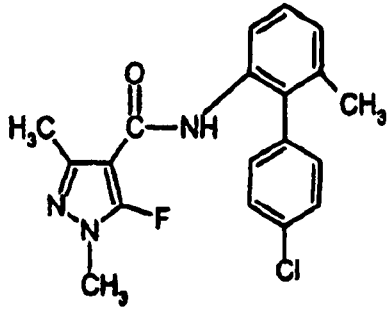
| 活性化合物                                                                                       | 活性化合物施用<br>比例 (g/ha) | 效力 % |
|---------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------|------|
| <br>(2)    | 750                  | 90   |
| <br>(1)  | 750                  | 100  |
| <br>(16) | 750                  | 94   |

表 D (续)

白粉菌 (*Erysiphe*) 试验 (大麦) / 保护性的

| 活性化合物                                                                                     | 活性化合物施用<br>比例 (g/ha) | 效力 % |
|-------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------|------|
| <br>(17) | 750                  | 100  |

## 实施例 E:

5 圆核腔菌 (*Pyrenophora teres*) 试验 (大麦) / 保护性的

溶剂: 25 份重量的 N,N-二甲基乙酰胺

乳化剂: 0.6 份重量的烷基芳基聚乙二醇醚

为了制备活性化合物的合适的制剂, 将 1 份重量的活性化合物与所述量的溶剂和乳化剂混合, 用水将乳油稀释到期望的浓度。

- 10 为了试验保护性活性, 以所述施用比例的活性化合物制剂对幼小植物喷雾。喷雾层风干后, 用圆核腔菌 (*Pyrenophora teres*) 分生孢子悬浮液对植物喷雾。将植物保留在 20℃ 和 100% 相对空气湿度的培育室中 48 小时。

- 15 然后植物放置在温度大约 20℃ 且相对空气湿度是大约 80% 的温室中。

接种后 7 天进行评价。0% 表示相当于对照物的效力, 而 100% 的效力表示没有发现感染。

下面的表中给出了活性化合物, 施用比例和试验结果。

表 E

圓核腔菌 (*Pyrenophora teres*) 試驗 (大麥)/保護性的

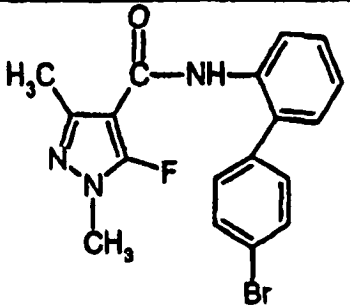
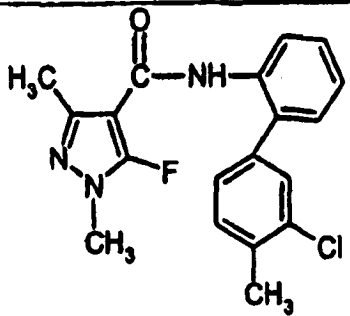
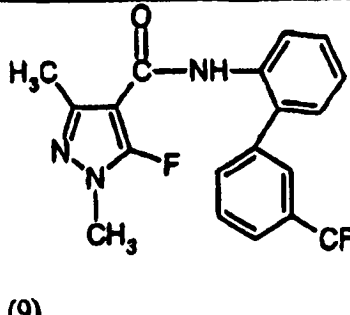
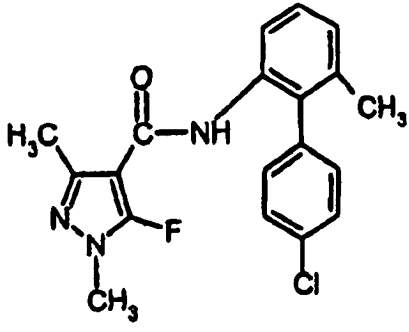
| 活性化合物                                                                                      | 活性化合物施用<br>比例 (g/ha) | 效力 % |
|--------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------|------|
| <br>(1)   | 250                  | 100  |
| <br>(8)  | 250                  | 100  |
| <br>(9) | 250                  | 100  |

表 E (续)

圖核腔菌 (*Pyrenophora teres*) 试验 (大麦) / 保护性的

| 活性化合物                                                                                     | 活性化合物施用<br>比例 (g/ha) | 效力 % |
|-------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------|------|
| <br>(17) | 250                  | 100  |