

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C07D231/20

A01N 43/56

C07C 69/716 C07C 69/738

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 94193065.3

[45] 授权公告日 2002 年 4 月 3 日

[11] 授权公告号 CN 1082049C

[22] 申请日 1994.7.29 [24] 颁证日 2002.4.3

[21] 申请号 94193065.3

[30] 优先权

[32] 1993.8.11 [33] DE [31] P4326904.4

[32] 1994.3.31 [33] DE [31] P4411243.2

[86] 国际申请 PCT/EP94/02534 1994.7.29

[87] 国际公布 WO95/04722 德 1995.2.16

[85] 进入国家阶段日期 1996.2.12

[73] 专利权人 拜尔公司

地址 联邦德国莱沃库森

[72] 发明人 L·休尔 P·瓦希勒 M·库格勒

H·施拉格

[56] 参考文献

EP 515934 1992.12.2 C07D231/22

J. AM. CHEM. SOC., VOL. 104, NO. 13 1982. 6.30 R. Tamura
等人, "Palladium(o) - Catalyzed. . . ."

J. CHEM. SOC., CHEM. COMMUN., NO. 21 1974. 11. 6 K.
Yamada 等人, "Total Synthesis. . . ."

J. ORG. CHEM., VOL. 21, NO. 9 1956. 10. 16 N. P. Buu - hoi 等
人, "Benzocouma"

TETRAHEDRON LETTERS, VOL. 34, NO. 52 1993. 12. 24 T.
Ohshima 等人, "Manganese(III) - Based Oxidative. . . ."

审查员 薛俊英

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

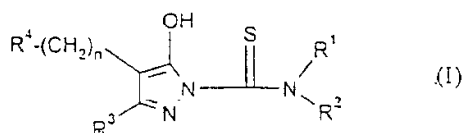
代理人 刘元金 王景朝

权利要求书 2 页 说明书 19 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 硫代氨甲酰化合物

[57] 摘要

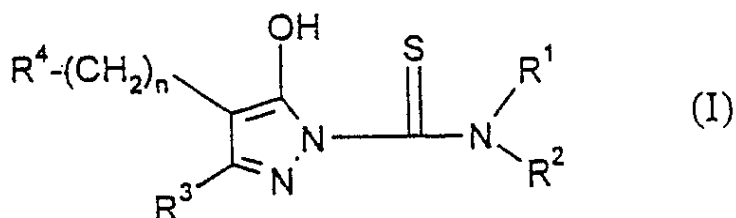
本申请涉及新的式(I)的硫代氨甲酸化合物, 其中
 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 和 n 具有说明书中给出的定义。



ISSN 1008-4274

权利要求书

1. 式 (I) 的硫代氨基甲酰化合物及其金属盐配合物和酸加合物



其中

R^1 、 R^2 和 R^3 各自独立地代表氢或甲基，

R^4 代表环戊基或环戊烯基，

n 代表 0 或 1。

2. 根据权利要求 1 的式 (I) 化合物，其中 R^1 、 R^2 和 R^3 代表氢， n 代表 0。

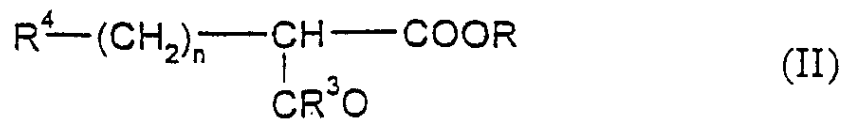
3. 根据权利要求 1 的式 (I) 化合物，其中 R^1 、 R^2 和 R^3 代表氢， n 代表 0， R^4 代表环戊基。

4. 保护工业材料的抗微生物方法，其特征在于把权利要求 1 的式 (I) 化合物施用到要被保护的材料上或与其混合。

5. 用于工业材料的抗微生物组合物，其中至少包含一种权利要求 1 的式 (I) 化合物。

6. 根据权利要求 1 式 (I) 的化合物用于保护材料使其不受有害微生物侵染或破坏的用途。

7. 式 (I) 化合物的制备方法，其特征在于使式 (II) 的甲酸衍生物与式 (III) 的氨基硫脲反应，如果需要，可在稀释剂或溶剂和 / 或碱存在下反应，



其中 n ， R^3 和 R^4 具有权利要求 1 中给定的定义，且 R 代表甲基、乙基、正-，异-丙基或正-、异-、仲-或叔-丁基。



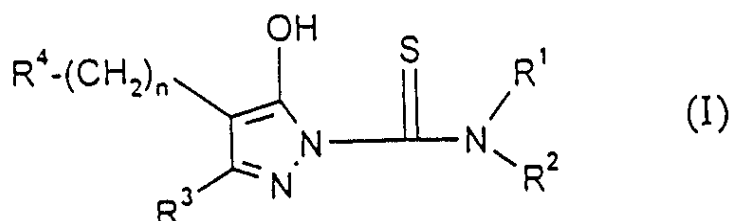
说明书

硫代氨基甲酰化合物

本申请涉及新的硫代氨基甲酰化合物，其制备方法及其用于保护工业材料的用途。

硫代氨基甲酰化合物及其用于材料保护是已知的并已被描述过，例如在 (DE 4 117 385) 中。可是这些化合物有一些缺点，它们不能在所有的情况下对微生物有适当的作用，而且会从被保护的材料上被冲刷掉。结果，这些已知化合物不能确保长期保护。

因此，本申请涉及式 (I) 的新的硫代氨基甲酰化合物及其金属盐配合物和酸加成产物



其中

R^1 、 R^2 和 R^3 各自独立地代表氢或甲基，和

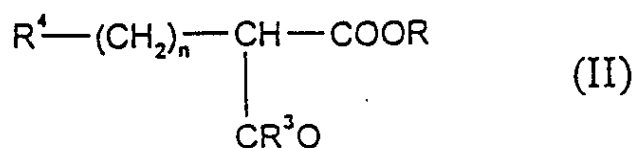
R^4 代表环戊基或环戊烯基，

n 代表 0 或 1。

特别优选的式 (I) 化合物是那些其中 R^1 、 R^2 和 R^3 代表氢， n 代表 0 的化合物，特别是其中 R^1 、 R^2 、 R^3 代表氢， n 代表 0，

R⁴ 代表环戊基的式 (I) 化合物。

式 (I) 化合物是通过式 (II) 的甲酸衍生物



其中 n、R³ 和 R⁴ 具有上述给定的定义，且 R 代表甲基、乙基、正丙基、异丙基或正丁基、异丁基、仲丁基或叔丁基，与式 (III) 的氨基硫脲反应而制备：



如果需要，可在稀释剂或溶剂和 / 或碱存在下反应。

在该反应中，对每摩尔的 α - 甲酰乙酸衍生物优选加入 0.8 至 1.0 摩尔的氨基硫脲。

加入的碱优选为氢氧化钠、氢氧化钾或叔丁醇钾，等摩尔量的碱是优选的。

特别适合的溶剂或稀释剂为醇类如乙醇或芳香烃类，如甲苯。

缩合反应可在相当宽的温度范围下进行。氨基硫脲的形成开始发生于 20 至 110℃，优选 60 至 90℃。加入碱后发生环缩合反应，反应进行的温度为 20 至 100℃，优选为 20 至 40℃。

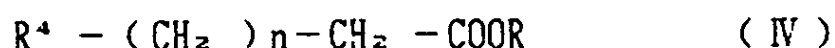
可按已知方法从反应混合物中分离出本发明的式 (I) 1 - 硫代氨基甲酰化合物。一般的方法是从混合物中除去溶剂并用盐酸水溶液处理残留物。将在上述方法中沉淀出的吡唑类物质通过抽吸过滤分离。然而，也可以将反应混合物直接倒入到大量过量的稀盐酸中并过滤使

吡唑类物质以沉淀形式沉积。

式(Ⅲ)的氨基硫脲是已知的化合物或可通过已知的一般制备方法获得的化合物。

式(Ⅱ)的甲酸衍生物是新的，因此同样是本申请的一个主题。

上述化合物的制备是通过式(Ⅳ)的甲酰化酯



其中 R^4 、 n 和 R 具有上述给出的定义，与碱，例如 NaH ，在溶剂或稀释剂中，如环己烷和 DMF 与氨基酸酯，如其甲酯或乙酯反应。

式(Ⅱ)的甲酸衍生物还可通过例如在 $EP-417,597$ 和 $DE-2,643,205$ 中所述的公知的方法，使相应的 α ， β -不饱和酯羰基化而获得。

本发明的式(Ⅰ)活性化合物和组合物具有很强的杀微生物作用，且在实际中可用来消灭有害微生物。本发明的式(Ⅰ)化合物和组合物适用于保护工业材料，对抗有害微生物的侵染和破坏。

在本文中工业材料是已制备好的用于工业的无生命的材料。可用本发明活性化合物对抗微生物产生的变化或破坏而得到保护的工业材料例如可以是：粘着剂、胶料、纸和纸板、纺织品、皮革、木材、涂料组合物和塑料制品、冷却润滑剂或其它可被微生物侵染或分解的材料。在本文中所述及的被保护的材料为工厂的各部分，例如可被大量微生物侵染的冷却水管道。在本发明中，所述及的工业材料优选为粘着剂、胶料、纸和纸板，皮革、木材、涂料组合物、冷却润滑剂和传热流体，特别优选的是涂料组合物。

可导致工业材料降解或改变的微生物例如可以是细菌、真菌、酵母菌、藻类和粘菌。本发明的活性化合物和组合物优选作用于真菌，特别是霉菌，使木材脱色和损害木材的真菌（担子菌纲）和粘菌和藻类。

以例举的方式可述及的是下列各属的微生物：

交链孢属：如细交链孢；

麦霉属：如黑麦霉；

毛壳霉属：如球毛壳霉；

梨孢霉属：如梨孢霉（*Coniophora puetana*）；

香菇属：如香菇（*Lentinus tigrinus*）；

青霉属：如灰绿青霉；

多孔菌属：如变色多孔菌；

Aureobasidium：如*Aureobasidium pullulans*；

Sclerophoma：如*Sclerophoma pityophila*；

木霉属：如绿色木霉；

埃希代杆菌属：如大肠杆菌；

假单孢菌属：铜绿色极毛杆菌；

葡萄球菌属：如金黄色葡萄球菌。

根据其特殊的物理和/或化学性质，式（I）活性化合物可被转化成为常规的制剂，如液剂、乳剂、悬浮剂、粉剂、泡沫剂、糊剂、颗粒剂、气雾剂和在聚合物中的微细胶囊。

这些制剂是以已知方法生产的，例如，通过将活性成分与填充剂，即液体溶剂，加压下为液体的气体，和/或固体载体混合而生产，制剂中可选择的可使用表面活性剂，即乳化剂和/或分散剂，和/或成泡剂。在使用水作为填充剂的情况下，例如，也可使用有机溶剂作为助溶剂。适合的液体溶剂主要有：芳香烃类，如二甲苯，甲苯或烷基苯，氯代芳香烃类或氯代

脂肪烃类，如氯苯，二氯乙烷或二氯甲烷，脂肪烃类，如环己烷或烷属烃，例如矿物油馏份，醇类，如丁醇或乙二醇及其醚和酯类，酮类，如丙酮，甲基乙基酮，甲基异丁基酮或环己酮，强极性溶剂，如二甲基甲酰胺和二甲基亚砷，以及水；液化气体填充剂或载体意为在室温下是气体的加压液体，例如气雾推进剂，如卤代烃类以及丁烷，丙烷，氮和二氧化碳；适合的固体载体有：例如，天然矿物粉末，如高岭土，粘土，滑石，白垩，石英，硅镁土，蒙脱土或硅藻土，和合成矿物粉末，如高分散硅酸，氧化铝和硅酸盐；适合颗粒剂的固体载体有：例如，粉碎和分级的天然岩石，如方解石，大理石，浮石，海泡石和白云石，以及无机的合成颗粒的有机粉末，和有机材料的颗粒如锯末，坚果壳，玉米穗茎和烟草茎；适合的乳化剂和/或成泡剂有：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，芳基磺酸盐以及蛋白水解产物。适合的分散剂有：例如木质素亚磺酸废液和甲基纤维素。

在制剂中还可使用粘着剂如羧甲基纤维素和粉末，颗粒或胶乳状的天然和合成聚合物，如阿拉伯树胶，聚乙烯醇和聚乙酸乙烯酯，以及天然磷脂如脑磷脂和卵磷脂，和合成磷脂。其它的粘着剂可以是矿物油和植物油。

可能使用的着色剂如无机颜料，例如氧化铁，氧化钛和普鲁士兰，和有机染料，如茜素染料，偶氮染料金属酞菁染料，和痕量营养物如金属盐，例如，铁，锰，硼，铜，钼和锌盐。

优选使用根据本发明的式（I）活性化合物保护涂料不受有害微生物的侵染和破坏。

在本文中，可将涂料理解为涂料在基质上形成的涂层。涂料可在或大或小的程度上渗入基质。它可包含一层或多层，且可通过如刷涂、喷布、浸渍、流涂等方法制备。

可通过常规方法将式（I）化合物混入涂料组合物或制备涂料组合物的中间体中，例如通过活性化合物与其它成分混合。

因而本发明涂料组合物除了至少含有一种式（I）杀真菌活性化合物外，还含有常规的液体、糊状或粉末状的涂料成分，实例为：

——着色剂：如颜料或染料，优选颜料。实例为二氧化钛、氧化锌和氧化铁。

——粘着剂：例如氧化干燥的醇酸树脂、乙烯基聚合物和乙烯基共聚物、丙烯酸类聚合物和丙烯酸类共聚物、聚合物粉末、酚醛清漆、氨基树脂、聚酯树脂、环氧树脂、硅氧烷树脂、异氰酸酯树脂，优选乙烯基聚合物和乙烯基共聚物、丙烯酸类聚合物和丙烯酸类共聚物和其它可用水稀释的涂料粘着剂。

另外，如果需要，涂料中可含有下述成分：

——填料：例如重晶石、方解石、白云石和滑石粉。

——溶剂：例如醇类、酮类、酯类、乙二醇醚类和脂族和芳香烃类，

——增稠剂和触变剂、分散剂和湿润剂、干燥剂、抗脱皮剂、均化剂、防泡剂、防腐剂、紫外吸收剂、香料、抗静电剂、防冻剂。

可优选提及的是下述涂料组合物或制备涂料组合物的中间体：

——以已知动物、植物或合成原材料为基础的胶料和粘着剂。

——聚合物分散液，如胶乳分散液或基于其它聚合物的分散液。

——淀粉溶液，淀粉分散液或淀粉浆或以淀粉为基础的其它产品，例如印刷增稠剂。

- 其它原材料的浆液如着色颜料（例如：氧化铁颜料、碳黑颜料、二氧化钛颜料）或填料的浆液如高岭土或碳酸钙。
- 混合添加剂，例如，以糖蜜或木质素磺酸盐为基础的。
- 沥清乳液。
- 化工的前体和中间体，例如在染料的生产 and 贮藏中的。
- 墨水和水彩。
- 涂料工业中的油漆乳液。
- 漆层和末道漆。

如果需要，式（I）活性化合物和/或组合物、前体或从中生产的常用的制剂的有效性和活性谱可通过进一步加入能够扩大活性谱或获得特定效果的抗微生物活性化合物、杀真菌剂、杀细菌剂、除草剂、杀虫剂或其它活性化合物而增加，例如，加入防治昆虫的保护剂。与本发明的化合物相比上述混合物具有较宽的活性谱。

在本文中，可在许多情况下获得增效作用，即，混合物的活性大于单个成分的活性。特别优越的混用成分的实例为下述化合物：

三唑类如：

杀草强、唑环锡、BAS 480F、双苯三唑醇、difenoconazole、fenbuconazole、解草唑、fenethanil、fluquinconazole、氟硅唑、粉唑醇、酰胺唑、isozofos、腈菌唑、metconazole、epoxyconazole、多效唑、戊菌唑、丙环唑、（±）-顺-1-（4-氯苯基）-2-（1H-1,2,4-三唑-1-基）-环庚醇、氟醚唑、唑菌酮、唑菌醇、抑芽唑、氟菌唑、triticonazole、烯效唑和其金属盐和酸加合物。

咪唑类如：

烯菌灵、稻瘟酯、丙氯灵、氟菌唑、2-（1-叔丁基）-1-（2-氯苯基）-3-（1,2,4-三唑-1-基）-丙烷-2-醇、

噻唑N-酰苯胺，如2',6'-二溴-2-甲基-4-三氯甲氧基-4'-三氯甲基-1,3-噻唑-5-N-酰苯胺、1-咪唑基-1-(4'-氯苯氧基)-3,3-二甲基丁-2-酮及其金属盐和酸加合物。

(E)-2-[2-[6-(2-氟基苯氧基)噻啉-4-基氧]苯基]3-甲氧基丙烯酸甲酯、(E)-2-[2-[6-(2-硫代氨基苯氧基)噻啉-4-基氧]苯基]-3-甲氧基丙烯酸甲酯、(E)-2-[2-[6-(2-氟苯氧基)噻啉-4-基氧]苯基]-3-甲氧基丙烯酸甲酯、(E)-2-[2-[6-(2,6-二氟苯氧基)噻啉-4-基氧]苯基]-3-甲氧基丙烯酸甲酯、(E)-2-[2-[3-(噻啉-2-基氧)苯氧基]苯基]-3-甲氧基丙烯酸甲酯、(E)-2-[2-[3-(5-甲基噻啉-2-基氧)-苯氧基]苯基]-3-甲氧基丙烯酸甲酯、(E)-2-[2-[3-(苯基-磺酰氧基)苯氧基]苯基]-3-甲氧基丙烯酸甲酯、(E)-2-[2-[3-(4-硝基苯氧基)苯氧基]苯基]-3-甲氧基丙烯酸甲酯、(E)-2-[2-苯氧苯基]-3-甲氧基丙烯酸甲酯、(E)-2-[2-(3,5-二甲基苯甲酰基)吡咯-1-基]-3-甲氧基丙烯酸甲酯、(E)-2-[2-(3-甲氧基苯氧基)苯基]-3-甲氧基丙烯酸甲酯、(E)-2-[2-(2-苯基乙烯-1-基)-苯基]-3-甲氧基丙烯酸甲酯、(E)-2-[2-(3,5-二氟苯氧基)-吡啉-3-基]-3-甲氧基丙烯酸甲酯、(E)-2-(2-(3-(1,1,2,2-四氟乙氧基)苯氧基)苯基)-3-甲氧基丙烯酸甲酯、(E)-2-(2-[3-(α -羟基苄基)苯氧基]苯基)-3-甲氧基丙烯酸甲酯、(E)-2-(2-(4-苯氧吡啉-2-基氧)苯基)-3-甲氧基丙烯酸甲酯、(E)-2-[2-(3-正丙基苯氧)苯基]-3

- 甲氧基丙烯酸甲酯、(E) - 2 - [2 - (3 - 异丙氧基苯氧基) 苯基] - 3 - 甲氧基丙烯酸甲酯、(E) - 2 - [2 - [3 - (2 - 氟苯氧基) 苯氧基] 苯基] - 3 - 甲氧基丙烯酸甲酯、(E) - 2 - [2 - (3 - 乙氧基苯氧基) 苯基] - 3 - 甲氧基丙烯酸甲酯、(E) - 2 - [2 - (4 - 叔丁基吡啶 - 2 - 基氧) 苯基] - 3 - 甲氧基丙烯酸甲酯、(E) - 2 - [2 - [3 - (3 - 氟基苯氧基) 苯氧基] 苯基] - 3 - 甲氧基丙烯酸甲酯、(E) - 2 - [2 - (3 - 甲基吡啶 - 2 - 基氧甲基) 苯基] - 3 - 甲氧基丙烯酸甲酯、(E) - 2 - [2 - [6 - (2 - 甲基苯氧基) 嘧啶 - 4 - 基氧] 苯基] - 3 - 甲氧基丙烯酸甲酯、(E) - 2 - [2 - (5 - 溴吡啶 - 2 - 基氧甲基) 苯基] - 3 - 甲氧基丙烯酸甲酯、(E) - 2 - [2 - (3 - (3 - 碘吡啶 - 2 - 基氧) 苯氧基) 苯基] - 3 - 甲氧基丙烯酸甲酯、(E) - 2 - [2 - [6 - (2 - 氟吡啶 - 3 - 基氧) 嘧啶 - 4 - 基氧] 苯基] - 3 - 甲氧基丙烯酸甲酯、(E), (E) 甲基 - 2 - [2 - (5,6 - 二甲基吡嗪 - 2 - 基甲基肟基甲基) 苯基] - 3 - 甲氧基丙烯酸甲酯、(E) 甲基 - 2 - { 2 - [6 - (6 - 甲基吡啶 - 2 - 基氧) 嘧啶 - 4 - 基氧] - 苯基 } - 3 - 甲氧基丙烯酸酯、(E), (E) 甲基 - 2 - (2 - (3 - 甲氧苯基) 甲基肟基甲基) 苯基 } - 3 - 甲氧基丙烯酸酯、(E) - 甲基 - 2 - { 2 - (6 - (2 - 叠氮基苯氧基) - 嘧啶 - 4 - 基氧] 苯基 } 3 - 甲氧基丙烯酸酯、(E), (E) 甲基 - 2 - { 2 - [6 - 苯基嘧啶 - 4 - 基) - 甲基肟基甲基] 苯基 } - 3 - 甲氧基丙烯酸甲酯、(E), (E) 甲基 - 2 - { 2 - [(4 - 氟苯基) - 甲基肟基甲基] 苯基 } - 3 - 甲氧基丙烯酸酯、(E) - 甲基 - 2 - { 2 - [6 - (2 - 正丙基苯氧基) - 1,3,5 - 三嗪 - 4 - 基氧] 苯基 } - 3 - 甲氧基丙烯酸酯、(E), (E) 甲基 - 2 - { 2 - [(3

—硝基苯基)甲基肟基甲基]苯基)—3—甲氧基丙烯酸酯。

琥珀酸脱氢酶抑制剂类如：

呋菌胺、呋喃甲酰苯胺、环糠酰胺、拌种胺、拌种灵、嘧菌胺、pyrocarbolid、氧化萎锈灵、防霉胺、灭锈胺、麦锈灵、氟酰胺、萘衍生物如terbinafine、naftifine、butenafine、3—氯—7—(2—氯杂—2,7,7—三甲基—辛—3—烯—5—因)；

亚磺酰胺类如苯氟磺胺、对甲抑菌灵、灭菌丹、氟菌丹、克菌灵、敌菌丹、苯并咪唑类如多菌灵、苯菌灵、吡线威、麦穗宁、甲基托布津、涕必灵或其盐；

吗啉衍生物类如克啉菌、丁苯吗啉、falimorph、烯酰吗啉、十二环吗啉、艾敌吗啉、苯锈啉及其与芳基磺酸例如对甲苯磺酸和十二烷基苯磺酸形成的盐；

二硫代氨基甲酸盐、硫杂灵、福美铁、锰铜混剂、代森锰锌、代森锰、威百亩、代森联、福美双、福美锌；

苯并噻唑类如2—巯基苯并噻唑；

苯甲酰胺类如2,6—二氯—N—(4—三氟甲基苄基)—苯甲酰胺；

硼化合物如硼酸、硼酸酯、硼砂；

甲醛和甲醛供体化合物如苯甲醇、单—(多)—半缩甲醛、噁唑烷类、六氢—S—三嗪类、N—甲醇基氯乙酰胺、多聚甲醛、nitropyrin、1,2,3,4—萘四酮酸，白叶碱。

三—N—(环己基二氮烯鎓二氧基)—铝、N—(环己基二氮烯鎓二氧基)—三丁基锡和钾盐、双—N—(环己基二氮烯鎓二氧基)—铜；

N—甲基异噻唑啉—3—酮、5—氯—N—甲基异噻唑啉—3—

酮、4,5-二氯-N-辛基-异噻唑啉-3-酮、N-辛基-异噻唑啉-3-酮、4,5-三亚甲基-异噻唑啉酮、4,5-苯并异噻唑啉酮、N-羟甲基氯乙酰胺；

醛类如肉桂醛、甲醛、戊二醛、 β -溴肉桂醛；

硫氰酸酯类如氰硫基甲硫基苯并噻唑、亚甲基二硫氰酸酯，等；

季铵盐化合物如氯化苄基二甲基十四烷基铵、氯化苄基二甲基十二烷基铵、氯化二癸基二甲基铵；

碘衍生物如二碘甲基对甲苯基砒、3-碘-2-丙炔醇、4-氯苄基-3-碘炔丙基缩甲醛、3-溴-2,3-二碘-2-丙烯基-乙基氨基甲酸酯、2,3,3-三碘烯丙醇、3-溴-2,3-二碘-2-丙烯醇、正己基氨基甲酸3-碘-2-丙炔酯、环己基氨基甲酸3-碘-2-丙炔酯、苄基氨基甲酸3-碘-2-丙炔酯；

苯酚衍生物如三溴苯酚、四氯苯酚、3-甲基-4-氯苯酚、3,5-二甲基-4-氯苯酚、苯氧基乙醇、二氯芬、邻苯基苯酚、间苯基苯酚、对苯基苯酚、2-苄基-4-氯苯酚和其碱金属盐和碱土金属盐；

带有活化的卤素基团的杀微生物剂：如氯乙酰胺、溴硝丙二醇、bronidox、tectamers 如2-溴-2-硝基-1,3-丙二醇、2-溴-4'-羟基-乙酰苯、2,2-二溴-3-脍丙酰胺、1,2-二溴-2,4-二氟基丁烷、 β -溴- β -硝基苯乙烯；

吡啶类如1-羟基-2-吡啶硫酮（及其Na、Fe、Mn、Zn盐）、四氯-4-甲基磺酰基吡啶、pyrimethanol、噻菌胺、dipyrrithion、1-羟基-4-甲基-6-(2,4,4-三甲基戊基)-2(1H)-吡啶；

金属皂类如锡、铜、锌的环烷酸盐、辛酸盐、2-乙基己酸盐、

油酸盐、磷酸盐、苯甲酸盐；

金属盐如碳酸氢铜、二铬酸钠、二铬酸钾、铬酸钾、硫酸铜、氯化铜、硼酸铜、氟硅酸锌；氟硅酸铜；

氧化物类如氧化三丁基锡、 Cu_2O 、 CuO 、 ZnO ；

二烷基二硫代氨基甲酸盐类如二烷基二硫代氨基甲酸的钠盐和锌盐、四甲基秋兰姆二硫化物、N-甲基-二硫代氨基甲酸钾；

腈类如2,4,5,6-四氯间苯二甲腈、氟基二硫代亚氨基氨基甲酸二钠；

噻啉类如8-羟基噻啉及其铜盐；

粘氯酸，5-羟基-2(5H)-咪喃酮；4,5-二氯二噻唑啉酮、4,5-苯并二噻唑啉酮、4,5-三亚甲基二噻唑啉酮、4,5-二氯-(3H)-1,2-二硫醇-3-酮；3,5-二甲基-四氢-1,3,5-噻二嗪-2-硫酮、氯化N-(2-对氯苯甲酰基乙基)-六铵、N-羟甲基-N'-甲基二硫代氨基甲酸钾、2-氧-2-(4-羟基-苯基)乙羟肟酸氯化物、苯基2-氯-氟基-乙烯基砒、苯基1,2-二氯-2-氟基-乙烯基砒；

仅包含在沸石中或包括在聚合的活性化合物中的Ag、Zn或Cu。

更特别优选的是与下述化合物的混合物：

戊环唑、糠菌唑、环唑醇、苄氯二唑醇、烯唑醇、己唑醇、metaconazole、戊菌唑、丙环唑、戊唑醇、(E)-甲氧亚氨基[α -(O-对甲苯氧基)-O-对甲苯基]乙酸甲酯、(E)-2-{2-[6-(2-氟基苯氧基)噻啉-4-基氧]苯基}-3-甲氧基丙烯酸甲酯、甲咪菌胺、萎锈灵、拌种咯、4-(2,2-二氟-1,3-苯并间二氧杂环戊烯-4-基)-1H-吡咯-3-甲腈、butenafine、烯菌灵、N-甲基-异噻唑啉-3-酮、5-氯-N-

甲基异噻唑啉-3-酮、N-辛基异噻唑啉-3-酮、苯并异噻唑啉酮、N-(2-羟基丙基)-氨基-甲醇、苄基醇(半)-缩甲醛、戊二醛、万亩定、碳酸氢二甲酯。

进一步的，还可与下述活性化合物一起制备高效混合物：

杀真菌剂：

acypetacs、2-氨基丁烷、ampropylfos、敌菌灵、benalaxyl、磺酸丁嘧啶、灭螨猛、地茂散、乙菌利、霜脲氰、棉隆、吡菌清、dichloram、乙霉威、甲菌定、diocab、二嗪农、多果定、敌菌酮、克瘟散、乙菌克、氟唑灵、异噻菌醇、种衣酯、薯瘟锡、毒菌锡、噻菌胺、氟啶胺、氟菌安、磺菌胺、粉唑醇、乙磷铝、四氯苯酞、呋氨丙灵、双胍盐、土菌消、iprobenfos、异丙定、富士一号、氨丙灵、磺菌威、异丙消、环菌灵、甲呋酰胺、噁霜灵、perflurazoate、戊醇隆、phosdiphen、多马霉素、粉病灵、杀菌利、百维灵、甲基代森锌、定菌磷、啉斑肟、毛茛素、五氯硝基酚、焦油、四氯硝基苯、噻菌腈、甲基托布津、甲基立枯磷、唑菌噻、杨菌胺、三环唑、噻氮灵、烯菌酮。

杀虫剂：

磷酸酯类如乙基谷硫磷、谷硫磷、 α -1-(4-氯苯基)-4-(O-乙基、S-丙基)磷酸氧基-吡啶、毒死蜱、蝇毒磷、内吸磷、甲基内吸磷、二嗪农、敌敌畏、禾果、益果、醚菊酯、氯嘧啶磷、杀螟松、倍硫磷、庚虫磷、对硫磷、甲基对硫磷、伏杀磷、辛硫磷、乙基虫螨磷、虫螨磷、溴丙磷、丙硫磷、乙丙硫磷、三唑磷和敌百虫；

氨基甲酸酯类如涕灭威、噁虫威、 α -2-(1-甲基丙基)-苯基甲基氨基甲酸酯、丁叉威、氧丁叉威、西维因、呋喃丹、丁硫克百威、cloethcarb、丙胺磷、灭多威、甲叉丙威、抗蚜威、猛杀威、

残杀威和硫双灭多威；

有机硅化合物，优选二甲基（苯基）甲硅烷基—甲基 3—苯氧苄基醚如二甲基—（4—乙氧基苯基）—甲硅烷基甲基 3—苯氧苄基醚或（二甲基苯基）—甲硅烷基—甲基 2—苯氧基—6—吡啶甲基醚，例如二甲基—（9—乙氧基—苯基）—甲硅烷基甲基 2—苯氧基—6—吡啶甲基醚或〔（苯基）—3—（3—苯氧苄基）—丙基〕（二甲基）—硅烷例如，（4—乙氧基苯基）—〔3—（4—氟—3—苯氧基苯基—丙基）〕二甲基硅烷、silaf luofen；

合成除虫菊酯类如：丙烯除虫菊酯、甲体氯氰菊酯、左旋反灭虫菊酯、byfenthrin、乙氰菊酯、氟氯氰菊酯、溴氰菊酯、三氟氯氰菊酯、氯氰菊酯、溴氰菊酯、 α -氟基—3—苯基—2—甲基苄基、2, 2-二甲基—3—（2—氯—2—三氟甲基乙烯基）环丙烷羧酸酯、分扑菊酯、五氟苯菊酯、氰戊菊酯、氟氰戊菊酯、氟氯苯菊酯、氟胺氰菊酯、二氯苯醚菊酯、苄呋菊酯和四溴菊酯；

硝基亚胺类和硝基亚甲基类如 1—〔（6—氟—3—吡啶基—甲基）—4, 5-二氢—N—硝基—1H—咪唑—2—胺（咪蚜胺），N—〔（6—氟—3—吡啶基）甲基—〕N²—氟基—N'—甲基乙酰胺（NI-25）；

齐墩螨素、AC303, 630、乙酰甲胺磷、氟酯菊酯、棉铃威、砒灭威、艾代剂、虫螨脒、啶啉磷、；苏云菌杆菌、亚胺硫磷、磷胺、磷化氢、快酮菊酯、丙虫磷、烯虫磷、发果、吡啉硫磷、除虫菊酯、哒螨酮、打杀磷、蚊蝇醚、啉硫磷、啉蚜威、RH-7988、鱼藤酮、氟化钠、六氟硅酸钠、治螟磷、磺酰氟、焦油、伏虫隆、七氟菊酯、双硫磷、特丁磷、杀虫威、高胺菊酯、O—2—叔丁基噻啉—5—基 O—异丙基硫代磷酸酯、硫环杀、特氮义威、甲基乙拌磷、四溴菊酯、

triflumuron、trimethacarb、蚜灭多、轮枝孢菌、二甲威、xylylcarb、丙硫克百威、杀虫磺、氟氯菊酯、反丙烯除虫菊酯、MER反丙烯除虫菊酯(S)-环戊基异构体、溴硫磷、乙基溴硫磷、噻嗪酮、硫线磷、多硫化钙、三硫磷、杀螟丹、灭螨猛、氯丹、毒虫畏、定虫隆、氯甲磷、氯化苦、毒死蜱、杀螟腈、 β -氟氯菊酯、 α -氟氯菊酯、苯醚菊酯、灭蝇胺、棉隆、DOT、甲基谷硫磷、杀螨隆、氯亚磷、百治磷、氟脲杀、地乐酚、deoxabenzofos、diacarb、乙拌磷、二硝甲酚、烯炔菊酯、硫丹、苯硫磷、高氯戊菊酯、苯虫威、乙硫磷、醚菊酯、fenobucarb、双氧威、丰索磷、fipronil、氟螨脲、flufenprox、氟虫脲、地虫磷、伐虫脲、安果、丁苯硫磷、呋线磷、七氯、氟铃脲、伏蚊脲、氰化氢、烯虫乙酯、丰丙磷、并唑磷、丙胺磷、富士一号、异噁唑磷、碘硫磷、噻嗪菊酯、林丹、马拉硫磷、灭蚜磷、地安磷、氯化汞、威百亩、metathiazin、anisopliae、虫螨畏、甲胺磷、杀扑磷、灭虫威、烯虫酯、甲氧滴滴涕、异硫氰酸甲酯、metholcarb、速灭磷、久效磷、二溴磷、neodiprion、sertifer NPV、烟碱、氧化乐果、砒吸磷、五氯苯酚、石油、苯醚菊酯、稻丰散、甲拌磷；

杀软体动物剂：

薯瘟锡、甲醛、灭虫威、贝螺杀、硫双灭多威、三甲威；

杀藻剂：

硫酸酮、双氯酚、草藻灭、薯瘟锡、灭藻酮；

除草剂：

乙基乙草胺、三氟羧草醚、氟唑草醚、金霉素、甲草胺、枯杀达、莠灭净、氨基磺酸、杀草强、氨基磺酸铵、莎稗磷、黄草灵、阿特拉津、叠氮津、草除灵、氟草胺、呋草黄、苄嘧磺隆、bensulphide、灭草松、吡草酮、噻草隆、甲羧除草醚、双丙氨酰膦、焦硼酸钠、

2,4-滴丙酸、高2,4-滴丙酸、禾草灵、安塔、枯莠隆、燕麦枯、吡
氟草胺、dimefuron、嘧草丹、克草胺、戊草津、dimethipin、二甲
脾酸、敌乐胺、地乐酚、地乐酯、除草定、溴丁酰草胺、杀草全、溴
苯胺、丁草胺、草胺磷、fuenachlor、地乐胺、苏达灭、草长灭、
CGA 184927、chlormethoxyfen、草灭平、氟溴隆、氟草灭、
chlorfurenol、杀草敏、氟嘧磺隆、草枯醚、氯乙酸、achloropicrin、
绿麦隆、枯草隆、氟苯胺灵、绿黄隆、敌草索、草克乐、恶庚草烷、
醚黄隆、烯草酮、广灭灵、稗草胺、clopyralid、氨基氟、草净津、
dinoterb、草乃敌、杀草净、敌草快、氟硫草定、敌草隆、二硝甲酚、
PPX-A 788、DPX-E 96361、甲脾钠、草止津、草藻灭、扑草灭、禾
草畏、丁氟消草、噻二唑隆、灭草呋喃、噁唑禾草灵、高噁唑禾草灵、
去草隆、氟燕灵、甲氟燕灵、啉嘧黄隆、吡氟禾草灵、高吡氟禾草灵、
氟消草、伏草隆、乙羧氟草醚、氟草醚、flupropanate、抑草丁、氟
草同、flurochloridone、氟草定、草灭特、噻草酮、2,4-滴、
daimuron、茅草枯、棉隆、2,4-滴丁酸、异苯敌草、敌草净、麦草
畏、dichlorbenil、异丙隆、异恶隆、isoxaben、恶草醚、克阔乐、
环草定、利谷隆、LS 830556、二甲四氯、酚硫杀、二甲四氯丁酸、
二甲四氯丙酸、高二甲四氯丙酸、苯噻草胺、氟草磺、威百亩、苯噻
草、吡草胺、噻唑隆、灭草定、盖草津、methyldymron、氟土灵、秀
谷隆、氟黄胺草醚、麟铵素、氟呋草醚、草铵膦、草甘膦、吡氟乙草
灵、六噻同、咪草酯、灭草烟、灭草啞、普杀特、碘苯腈、异丙灵、
拿草特、苄草丹、吡啶特、吡啶黄隆、苄草啞、稗草畏、啞草特、快
杀稗、啞草酸、灭藻醌、啞禾灵、高啞禾灵、S-23121、稀禾定、
sifuron、西玛津、丙草净、二噻草酮、铬酸钠、噻黄隆、焦油、三
氯醋酸钠、丙草胺、甲氧隆、赛克津、甲黄隆、草达灭、杀草利、绿

谷隆、甲腓-钠、草萘胺、抑草生、草不隆、烟嘧黄隆、吡氟草胺、达草灭、orbencarb、oaryzalin、恶草灵、氟硝草醚、对草快、克草猛、胺硝草、五氯苯酚、pentaachlor、石油、敌克草、毒莠定、哌草磷、丙草胺、氟嘧黄隆、prodiamine、丙草止津、propmeton、扑草净、毒草安、tebutam、丁唑隆、特草定、甲氧去草津、特丁津、去草净、赛唑隆、赛苯隆、杀草丹、thiocarbazil、tioclorim、脞草酮、野麦畏、醚苯黄隆、苯黄隆、定草酯、tridiphane、草达津、氟乐灵、IBI-C4874、灭草猛、敌稗、噁草酯、扑灭津、苯胺灵。

在上述活性化合物的组合物中活性化合物的重量比可在相当宽的范围内变化。

上述活性化合物的组合物优选包含0.1-99.9%，特别是1-75%，更优选5-50%的式(I)活性化合物，其余部分加至100%，由一种或多种上述混用成分组成。

用于工业材料保护的本杀微生物剂或浓缩物含有浓度为0.01-95%重量，特别为0.1-60%重量的活性化合物或活性化合物的组合物。

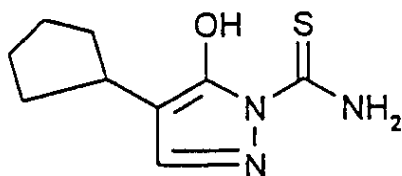
要使用的活性化合物或活性化合物的组合物的施用浓度取决于要被防治的微生物的性质和出现率和要被保护材料的组成。最佳使用量是通过一系列试验确定的。通常，以要被保护的材料为基础，施用浓度在0.001-5%重量，优选0.05-1.0%重量的范围内。

本发明的活性化合物和组合物使得能以优越的方式用更有效的组合物代替迄今为止的杀微生物组合物。它们具有好的稳定性，且更优越的是具有宽广的作用谱。

下述实施例用于说明本发明。但本发明不受下述实施例限制。

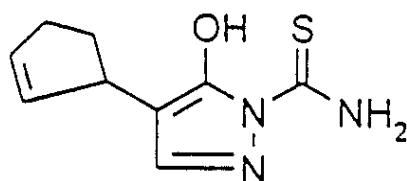
制备实施例

实施例 1



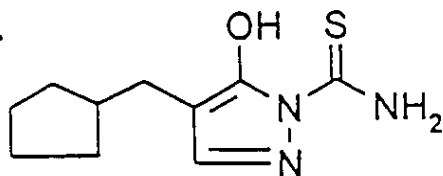
将采用已知方法通过市售 2-环戊烯乙酸的酯化作用和甲酰化作用而制备的 8 g 2-甲酰基-2-环戊基乙酸乙酯，在 70 ml 乙醇中与 3.9 g 氨基硫脲一起回流 4 小时，加入 4.8 g 叔丁醇钾并使混合物静置大约 12 小时，然后倒入到冰 / 10% HCl 中，得到 2.5 g 熔点为 m. p. 160°C 的标题化合物。

实施例 2



与实施例 1 类似，制得熔点 m. p. 152°C 的化合物。

实施例 2



将 40.7 g 的 3-环戊基丙酸乙酯放入 0 至 5 °C 的 400 ml DMF 中，加入 14.4 g 的氢化钠（80% 油溶液）在逐滴加入 200 ml 甲酸乙酯后，

在 25℃ 搅拌混合物 24 小时，在 1.6 升的 10% HCl 中搅拌混合物，用 800ml 的二氯甲烷提取并蒸馏。制得 19.7g (41%) 的 2-甲酰基-3-环戊基丙酸乙酯，沸点 117℃ / 1.2 mm。

在 80 ml 乙醇中，将 9.7g 的制得的油与 4.47g 氨基硫脲一起加热回流 4 小时，在 25℃ 下加入 5.5g 叔丁基钾，并搅拌混合物 24 小时，然后将混合物倒入 250ml 10% HCl 中，从乙醇中重结晶后，得到 5g (45%) 的标题化合物，熔点 157℃。