



[12] 发明专利申请公开说明书

[11] CN 87 1 06446 A

A01N 43 / 84
// (A01N43 / 84,
43 : 50)
(A01N 43 / 84,
43 : 647.43 : 36)

CN 87 1 06446 A

[43] 公开日 1988 年 4 月 6 日

[21] 申请号 87 1 06446

[22] 申请日 87.9.21

[30] 优先权

[32]86.9.23 [33]GB [31]8622900

[71] 申请人 国际壳牌研究有限公司

地址 荷兰海牙

[72] 发明人 罗格·布鲁斯·彼特曼

保罗·约翰·库恩

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利

代理部

代理人 唐 跃

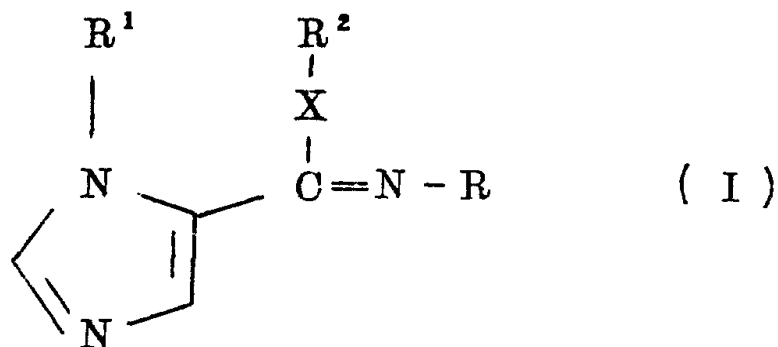
[54] 发明名称 杀菌剂组合物

[57] 摘要

含有至少一种吗啉类杀菌剂和至少一种式(I)的咪唑衍生物或其盐的杀菌组合物。式(I)中 R 为可任意取代的苯基, R¹ 为可任意取代的烷基、环烷基、烯基、芳基或芳烷基, R² 为可任意取代的烷基、环烷基、环烷基烷基、烯基、炔基、芳基或芳烷基, X 为氧或硫原子或-NR³-, R³ 为氢原子或可任意取代的烷基, 或 R² 和 R³ 与接在中间的氮原子一起代表 5 员或 6 员的、饱和或不饱和的杂环, 其上可含有 1 或 2 个其它杂原子。这些组合物在防治小麦叶斑病和白粉病方面特别有用。

881A01956 / 01-40

1. 含有至少一种吗啉类杀菌剂和至少一种通式 (I) 的咪唑衍生物或其盐的组合物:



式 (I) 中 R 代表可任意选择取代的苯基, R^1 代表可以任意选择取代的烷基、环烷基、链烯基、芳基或芳烷基, R^2 代表可以任意选择取代的烷基、环烷基、环烷基烷基、链烯基、炔基、芳基或芳烷基, X 代表氧或硫原子或 $-\text{NR}^3-$ 基团, 其中 R^3 代表氢原子或可以任意选择取代的烷基, 或者 R^2 和 R^3 与接在中间的氮原子一起代表一个 5 员或 6 员的饱和或不饱和的杂环, 其上可任意含有一个或两个其它杂原子。

2. 根据权利要求 1 的组合物, 其中 R 为苯基, 苯基上可任意取代有苯氧基、三氟甲基、甲氧基、硝基和 / 或 1 至 5 个卤原子。

3. 根据权利要求 1 或 2 的组合物, 其中 R^1 为 $\text{C}_1 -_{12}$ 烷基、 $\text{C}_3 -_8$ 环烷基、 $\text{C}_2 -_6$ 链烯基、苯基或苄基。

4. 根据权利要求 1 ~ 3 中任一项的组合物, 其中 R^2 为 $\text{C}_1 -_6$ 烷基或卤代烷基、 $\text{C}_3 -_8$ 环烷基、($\text{C}_3 -_8$ 环烷基) 甲基、 $\text{C}_3 -_8$ 链烯基、苯基或苄基, 而 X 最好是 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 或 $-\text{NR}^3-$, R^3 为氢原子或 $\text{C}_1 -_6$ 烷基, 或 R^2 和 R^3 与接在中间的氮原子一起代表一个三唑环或吡咯烷环。

5. 根据权利要求 1 ~ 4 中任一项的组合物, 其中 R 为 2, 4 - 二氟苯基、2, 4 - 二氯苯基或 4 - 氯 - 2 - 三氟甲基苯基, R^1 为

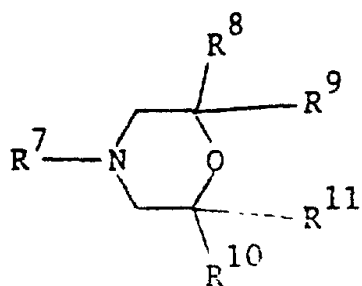
C₁ - 7 烷基，X为 -O-、-S- 或 -NCH₃ -，R² 为 C₁ - 6 烷基或 C₃ - 4 链烯基。

6. 根据权利要求 1 ~ 5 的组合物，其中 R 为 2, 4 - 二氯苯基，R¹ 为甲基，X 为氧原子，R² 为仲丁基或 3 - 戊基。

7. 根据权利要求 1 ~ 3 中任一项的组合物，其中 R² 为式为 $-(CR^4R^5)_m-C\equiv C-R^6$ 的基团，其中 m 为 1 ~ 4，R⁴、R⁵ 和 R⁶ 各自独立地代表氢原子或可任意选择取代的烷基或链烯基，条件是 m 为 1 时，R⁴ 为氢原子。

8. 根据权利要求 7 的组合物，其中 R 为 2, 4 - 二氯苯基、2, 5 - 二氯苯基、4 - 氯 - 2 - 三氟甲基苯基、4 - 甲氧基苯基或 4 - 氯 - 2 - 硝基苯基，R¹ 为最多含 8 个碳原子的烷基或链烯基或苄基，X 为氧原子或 -NH-，R² 是式为 $-CHR^5-C\equiv C-R^6$ 的基团，R⁵ 和 R⁶ 各自独立地代表氢或甲基。

9. 根据上述任一项权利要求的组合物，其中吗啉类杀菌剂为通式 (V) 的化合物或其盐、N - 氧化物或其复合物，



(V)

式 (V) 中 R⁷ 为可以任意选择取代的烷基、环烷基或芳烷基，R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹ 各选自氢原子和可任意选择取代的烷基。

10. 根据权利要求 9 的组合物，其中 R⁸ 和 R¹⁰ 都是氢原子，R⁹ 和 R¹¹ 都是甲基。

11. 根据权利要求 9 或 10 的组合物，其中 R⁷ 为含有 9 至 18 个

碳原子的直链烷基、含有 6 至 13 个碳原子的环烷基或含有 9 至 18 个碳原子的芳烷基。

12. 根据上述任一权利要求的组合物，其中吗啉类杀菌剂是 2, 6-二甲基-4-十三烷基吗啉或 2, 6-二甲基-4-(2-甲基-3-(4-叔丁基苯基)丙基)吗啉。

13. 根据权利要求 1 的组合物，其中吗啉类杀菌剂是 2, 6-二甲基-4-十三烷基吗啉或 2, 6-二甲基-4-(2-甲基-3-(4-叔丁基苯基))丙基吗啉，咪唑衍生物是(1-甲基丙基)-N-(2,4-二氯苯基)-1-甲基咪唑-5-亚胺酸酯或(1-乙基丙基)-N-(2,4-二氯苯基)-1-甲基咪唑-5-亚胺酸酯。

14. 根据上述任一权利要求的组合物，其中吗啉类杀菌剂与咪唑衍生物之间的比例按有效成分重量的份数计为 0.1 : 1 ~ 5 : 1。

15. 根据权利要求 14 的组合物，其中该重量比为 0.5 : 1 ~ 1.5 : 1。

16. 根据上述任一权利要求的组合物，其中还含有一种载体。

17. 在某部位防治真菌的方法，包括使用前述任一权利要求所述的组合物来处理该部位。

18. 根据权利要求 17 的方法，其中所述的部位包括遭受或遭受过真菌侵袭的植物、这些植物的种子或这些植物正在其中生长或已在其中生长的介质。

杀菌剂组合物

本发明是关于杀菌组合物，具体说，是有关含有吗啉类杀菌剂和某些咪唑衍生物的组合物的制备和使用。

人们已熟知，吗啉类杀菌剂可用以防治大麦白粉病（禾白粉菌）〔见“内吸性杀菌剂”（“Systemic Fungicides”）第二版，1977，作者R. W. Marsh，由Longman出版，和“农药化学”（“Chemistry of Pesticides”），1982，作者K. H. Buchel，由Wiley-Interscience出版〕。吗啉类杀菌剂的实例有2, 6-二甲基-4-三癸基吗啉（“Tridemorph”）（这是一种防治谷物白粉病的内吸、铲除性杀菌剂）、2, 6-二甲基-4-环十二基吗啉（“Dodemorph”）（这是一种防治玫瑰白粉病的内吸性杀菌剂）和2, 6-二甲基-4-〔2-甲基-3-（4-叔丁苯基）〕丙基吗啉（“Fenpropimorph”）（可防治白粉病和锈病）。

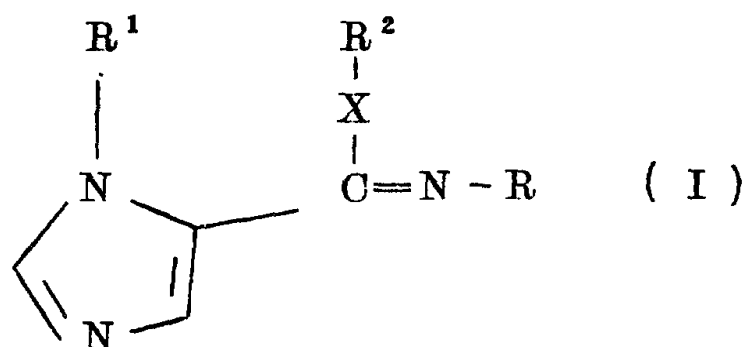
可是，已经发现这些吗啉衍生物杀菌剂的杀菌谱很窄，特别是已发现它们对小麦叶斑病等病害无效。

近来，已开发了一类新的咪唑衍生物，发现它们可用作广谱性杀菌剂；其用途包括防治白粉病和防治小麦叶斑病。

意外地发现，这些咪唑化合物与吗啉类杀菌剂混用后，可提高对小麦叶斑病等病害的防治效果。

本发明提供一种含有至少一种吗啉杀菌剂和至少一种通式（I）的

咪唑衍生物或其盐的组合物；或 (I) 中 R 为可任意选择取代的苯基，



R^1 代表可任意选择取代的烷基、环烷基、链烯基、芳基或芳烷基， R^2 代表可任意选择取代的烷基、环烷基、环烷基烷基、链烯基、炔基、芳基或芳烷基，X 代表氧或硫原子或 $-NR^3-$ 基，其中 R^3 代表氢原子或一个可任意选择取代的烷基，或 R^2 和 R^3 与处在中间的氮原子一起形成一个五员或六员饱和或不饱和的杂环，环中可任意地另外杂有一个或二个其它杂原子。

烷基、链烯基和炔基可以是直链，也可以是带支链的，最好有 1 至 8 个碳原子。

可任意选择的取代基例如有卤原子和烷基、烷氧基、卤代烷基、卤代烷氧基、羟基、氰基、硝基、氨基、羧基、烷氧羰基、苯基、苯氧基、苯硫基、烷硫基和烷磺酰基，其中任一个烷基部分最好含 1—4 个碳原子。

R 最好是可任意选择取代有苯氧基、三氟甲基、甲氧基、硝基和 / 或 1 至 5 个卤原子的苯基，更理想的是，R 是被 1 至 3 个卤原子（最好是氯、溴或氟原子）取代的苯基或是被三氟甲基和 1 或 2 个卤原子（最好是氯、溴或氟原子）取代的苯基。

R^1 最好是 C_{1-12} 烷基（适宜的是 C_{1-7} 烷基）、 C_{3-8} 环烷基、 C_{2-6} 链烯基、苯基或苄基。

R^2 最好是 C_{1-6} 烷基或卤代烷基、 C_{3-8} 环烷基、

($C_3 -$, 环烷基) 甲基、 $C_3 -$, 链烯基、苯基或苄基, 而 X 最好是 $-O-$ 、 $-S-$ 或 $-NR^3-$, R^3 为氢原子或 $C_1 -$, 烷基, 或 R^2 和 R^3 与连在中间的氮原子一起形成三唑或吡咯烷环。

或者, R^2 为通式 $(CR^4R^5)_m - C \equiv CR^6$ 的基团, 其中 m 为 1 至 4; R^4 、 R^5 和 R^6 各自独立地代表氢原子或可任意取代的烷基或链烯基, 条件是 m 为 1 时, R^4 为氢原子。

最好是, R^4 、 R^5 和 R^6 为氢原子或含碳数可达 8 的烷基。较好的式 I 化合物的 m 为 1, R^4 为氢, R^5 和 R^6 各为氢或甲基。当 R^2 为炔基时, X 最好为氧原子或 $-NR^3-$ 基, R^3 最好是氢。

特别好的一组通式 I 化合物的 R 为 2, 4 - 二氯苯基、2, 4 - 二氟苯基或 4 - 氯 - 2 - 三氟甲基苯基, R^1 为 $C_1 - 7$ 烷基, X 为 $-O-$ 、 $-S-$ 或 $-NCH_3-$, R^2 为 $C_1 - 8$ 烷基 (例如乙基或异丙基) 或 $C_3 - 4$ 链烯基 (例如烯丙基或 3 - 丁烯基 (3 - but - 1 - enyl))。特别好的化合物 I 的 R^1 为甲基, R 为 2, 4 - 二氯苯基, X 为氧原子, R^2 为仲丁基或 3 - 戊基。

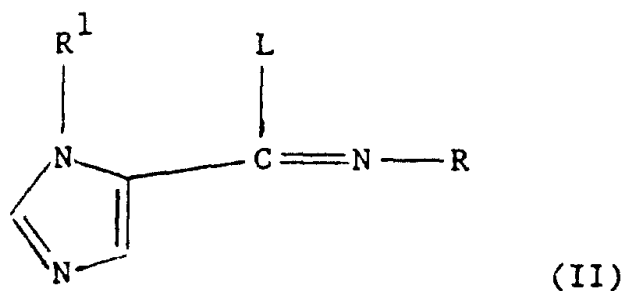
另一组通式 I 化合物的 R 为 2, 4 - 二氯苯基、2, 5 - 二氯苯基、4 - 氯 - 2 - 三氟甲基苯基、4 - 甲氧基苯基或 4 - 氯 - 2 - 硝基苯基, R^1 为含碳数最高为 8 的烷基或链烯基, 或苄基, X 为氧原子或 $-NH-$ 基, R^2 是式为 $-CHR^5 - C \equiv C - R^6$ 的基团, 其中 R^5 和 R^6 各自独立地代表氢或甲基。

通式 I 化合物可以咪唑盐的形式用于本发明的组合物, 例如适当的无机盐, 如可与无机酸 (如 HCl), 反应的金属的盐。

通式 I 化合物的制备实例在我们的共同未决欧洲申请 0191514 和 87201335.4 号中已经给出。

通式 I 化合物可由通式 II 化合物与通式 III 化合物在碱存在下反应制

得；通式 II 中 R 和 R¹ 如上所述，L 为可解离的基团；通式 III 中 R² 和 X 如上所述。

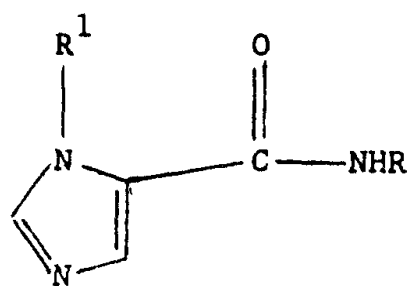


适宜的可解离基团可以是氯或溴原子。

在某些情况下，例如 X 为 -O- 时，通式 III 化合物在与通式 II 化合物混合之前先用碱处理为好。例如，当通式 III 化合物是链烷醇时，只要将金属钠溶解在醇中，或通过醇与氢化钠反应，就可得到通式 III 化合物与碱的混合物。当 X 为 -NR³- 时，碱就可用过量的通式 III 化合物来代替，或可用吡啶作为碱。在 X 为 -S- 时，适宜的碱可以是吡啶。

上述反应无须另加惰性溶剂即可完成。例如，当通式 III 化合物过量时，过量部分就可作为溶剂，或在以吡啶作为碱的情况下，吡啶本身就可作为溶剂。但也可以另加一种惰性溶剂。合适的溶剂有二甲氧基乙烷、二甲亚砜、N, N-二甲基甲酰胺和四氢呋喃。已发现二甲氧基乙烷和二甲亚砜是非常适合的溶剂。

L 为 Cl 或 Br 的通式 II 化合物可通过通式 (IV) 化合物与卤化剂反应而方便地制得；通式 (IV) 中，R 和 R' 均如上所述。

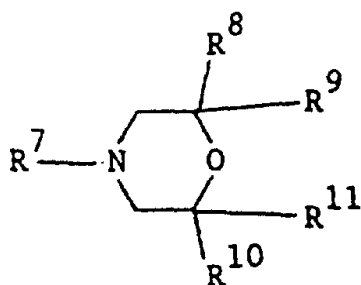


(IV)

适当的卤化剂有亚硫酸氯、五氯化磷、三氯化磷和三溴化磷。需要时，反应可在惰性溶剂，例如甲苯、苯、乙醚或四氢呋喃存在下进行。

通式IV化合物可以是已知的化合物，也可以是通过与已知方法类似的方法制得的化合物，已知方法的记叙于例如R. G. Jones, J Am. Chem. Soc 71 (1949), 644或DE-A-3217094中。

吗啉类杀菌剂最好是通式V的化合物：



(V)

式中R⁷为可任意选择取代的烷基、环烷基或芳烷基，R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹各选自氢原子和可以任意选择取代的烷基。可任意选择的取代基包括对通式I化合物所列出的那些基团。

通式V化合物可以任何适当的形式，例如以盐、N-氧化物或金属络合物的形式用于本发明的组合物中。上述盐可以是与无机酸或有机酸（例如醋酸）形成的盐。

较好的通式V化合物是R⁸和R¹⁰各代表氢原子、R⁹和R¹¹各

代表甲基的式V化合物。R⁷ 最好是具有9至18个碳原子的直链烷基（例如C₁₁H₂₇-）、具有6至13个碳原子的环烷基（例如环十二烷基）或具有9至18个碳原子的芳烷基（例如2-甲基-3-(4-叔丁基苯基)丙基）。特别好的式V化合物是2,6-二甲基-4-三癸基吗啉和2,6-二甲基-4-(2-甲基-3-(4-叔丁基苯基))丙基吗啉。

吗啉类杀菌剂和咪唑衍生物在本发明的组合物中的相对含量可以在宽范围内改变，这取决于所需的用途。此外，也可以采用吗啉类杀菌剂的混合物和/或咪唑衍生物的混合物。但吗啉类杀菌剂与咪唑衍生物的比例通常是0.1:1~5:1（有效成份的重量比），最好是0.5:1~3:1，尤以0.5:1~1.5:1为好。

本发明的一种较好的组合物中含有2,6-二甲基-4-三癸基吗啉和R为2,4-二氯苯基、X为氧原子、R²为仲丁基的通式I的咪唑衍生物，吗啉类化合物与咪唑衍生物的重量比最好是0.5:1~1.5:1。另一种较好的组合物含有2,6-二甲基-4-十三烷基吗啉和R为2,4-二氯苯基、X为氧原子、R²为3-苯基的通式I的咪唑衍生物；吗啉类化合物与咪唑衍生物的重量比最好是0.5:1~3:1。

另一组较好的组合物中含有2,6-二甲基-4-(2-甲基-3-(4-叔丁基苯基))丙基吗啉和R为2,4-二氯苯基、X为氧原子、R²为仲丁基或3-苯基的通式I的咪唑衍生物。

本发明的组合物中宜含有一种载体，有效成分占组合物总重量的0.5至95%。

本发明组合物中的载体，可以是任一种能有利于有效成分加工的物质，要便于施用不同的处理对象，例如植物、种子或土壤，或便于贮

存、运输和操作。载体可以是固体，也可以是液体，包括通常为气态但可压缩成液态的物质。在加工杀菌剂组合物时通常采用的任一种载体均可采用。不过，最好是液体载体。

适当的固体载体包括天然硅石，如硅藻土；硅酸镁，例如滑石；硅酸镁铝，例如硅镁土和蛭石；硅酸铝，例如高岭土、蒙脱石和云母；碳酸钙；硫酸钙；合成水合氧化硅和合成硅酸钙或硅酸铝；元素，例如碳和硫；天然的和合成的树脂，例如香豆酮树脂、聚氯乙烯，以及聚苯乙烯聚合物及共聚物；固体的多氯酚；沥青；蜡，例如蜂蜡、石蜡、氯代的矿物蜡；固体肥料，例如过磷酸盐。

适当的液体载体有水；醇，例如异丙醇和乙二醇；酮，例如丙酮、甲乙酮、甲基异丁基酮和环己酮；醚；芳烃和芳脂烃，例如苯、甲苯和二甲苯；石油馏分，例如煤油和轻矿油；氯代烃，例如四氯代碳、全氯乙烯和三氯乙烷。不同液体的混合物常常也是适用的。

杀菌剂组合物常常以浓制剂的形式进行加工和运输，然后在使用前由使用者稀释。作为一种载体组分，少量的表面活性剂的存在对稀释是有利的。因此，在本发明的组合物中，至少一种载体组分应是表面活性剂。例如，某一种组合物至少可含有两种载体组分，至少其中一种是表面活性剂。

表面活性剂可以是乳化剂、分散剂或湿润剂；它可以是非离子型的，也可以是离子型的。适当的表面活性剂例如有聚丙烯酸的钠盐或钙盐，本质素磺酸的钠或钙盐；分子中至少含有 12 个碳原子的脂肪酸或脂肪胺或酰胺与环氧乙烷和/或环氧丙烷的缩合物；脂肪酸的甘油酯、脱水山梨糖醇酯、蔗糖酯或季戊四醇酯；上述酯与环氧乙烷和/或环氧丙烷的缩合物；脂肪醇或烷基酚（例如：对辛基酚或对辛基甲酚）与环氧乙烷和/或环氧丙烷的缩合物；这些缩合产物的硫酸盐或磺酸盐；分

子中至少含有10个碳原子的硫酸酯或磺酸酯的碱金属或碱土金属盐，最好是钠盐，例如十二烷基硫酸钠、仲烷基硫酸钠、磺化蓖麻油的钠盐、烷芳基磺酸钠，例如十二烷基苯磺酸钠；以及环氧乙烷聚合物、环氧乙烷、与环氧丙烷的共聚物。

本发明的组合物例如可加工成可湿性粉剂、粉剂、颗粒剂、溶液、乳油、乳液、流动剂 (S u s p e n s i o n C o n c e n t r a t e s) 和气雾剂。可湿性粉剂通常含有25、50或75% (重) 的有效成分，此外通常除固体惰性载体外，还含有3—10% (重) 的分散剂，必要时，还含有0—10% (重) 的稳定剂和/或其它添加剂，(如渗透剂或粘稠剂)。粉剂通常是先加工成浓粉剂，其组成与可湿性粉剂类似，但没有分散剂。它可在田间用其它固体载体稀释，得到一种通常含有0.5—10% (重) 有效成分的组合物。颗粒剂的大小通常在10和100 BS目 (1.676~0.152毫米) 之间，可以通过捏合技术或浸渍技术制造。一般颗粒剂可以含有0.5~25% (重) 的有效成分、0~10% (重) 的助剂 (例如稳定剂、缓释改进剂和粘结剂)。乳油中通常除了溶剂以及必要时添加的助溶剂之外，还含有1~50% (重量/体积) 的有效成分、2~20% (重量/体积) 的乳化剂和0~20% (重量/体积) 的助剂 (例如稳定剂、渗透剂和腐蚀抑制剂)。流动剂通常应加工成稳定的、无沉积的流动性产品，其中通常含有10~75% 的有效成分 (重)、0.5~15% (重) 的分散剂、0.1~10% (重) 的悬浮剂 (如胶体保护剂和触变剂)、0~10% (重) 的其它助剂 (例如消泡剂、腐蚀抑制剂、稳定剂、渗透剂和粘着剂)，以及水和基本上不能溶解有效成分的有机液液体。也可在制剂中溶入某些有机固体或无机盐，以利于防止沉积或作为水的抗冻剂。

水分散剂和乳液，例如用水稀释本发明的可湿性粉剂或浓缩液所得到的组合物，也属于本发明的范围。所说的乳液可以是油包水型，也可以是水包油型，它们可以和蛋黄酱一样稠厚。

使用一种能够使杀菌剂化合物缓慢释放到被保护植物所在的环境中的载体，最大的好处是能延长本发明组合物的保护活性的持续时间。这种缓释剂例如可以施入邻近葡萄根部的土壤中，也可以再加入一种粘着的组分，使它们可以直接施到葡萄植株上。

这些组合物也可以含有其它成分，例如具有农药特性，特别是杀虫、杀螨、除草或杀菌特性的其它化合物。

本发明还包括将本发明的组合物用来防治某处真菌的使用方法，该方法包括：用组合物处理某一部位（例如该部位可以是遭受到或遭受过真菌侵袭的植物）、这些植物的种子或这些植物正在其中生长或将要在其中生长的介质中。

本发明在保护农作物免受真菌危害方面具有广泛的适用性。可以保护的典型作物有葡萄、谷物（例如小麦和大麦）、水稻、豆类、苹果、花生和香蕉。保护作用的持续时间通常取决于所选用的化合物，也取决于各种外部因素，例如气候，但其影响通常可以通过采用适当的剂型来消除。典型的施药量是0.1至10公斤有效成分/公顷(Kg/ha)，最好是0.1至1公斤/公顷。

但发现本发明的含有吗啉类杀菌剂的组合物对小麦叶斑病特别有效，可是吗啉类杀菌剂本身对该病基本无效，说明它的存在表现了增效作用，使该组合物对叶斑病的防治效果高于单独使用咪唑衍生物。

现在通过实例进一步说明本发明。

实例1

(1-甲基丙基)-N-(2,4-二氯苯基)-1-甲基咪唑

- 5 - 亚胺酸酯〔 (I) 〕的制备:

(R = 2, 4 - 二氯苯基; R¹ = CH₃; X = O; R² = 仲丁基)

N - (2, 4 - 二氯苯基) - 1 - 甲基咪唑 - 5 - 甲酰胺 (2. 0 克) 在亚硫酸氯 (5 0 毫升) 中回流 2 小时。在减压下蒸去过量的亚硫酸氯, 并将固体残留物悬浮于二甲氧基乙烷 (5 0 毫升) 中。把钠 (0. 4 克) 的仲丁醇 (4 0 毫升) 溶液加到该悬浮液中。反应混合物搅拌、回流 1 2 小时。冷却后减压蒸去溶剂, 残留物用水稀释, 用氯仿萃取。有机萃取液用 MgSO₄ 干燥, 蒸去溶剂, 留下棕色油。通过硅胶柱色谱, 用 2% 甲醇 - 氯仿作洗脱剂, 得到 (1 - 甲基丙基) - N - (2, 4 - 二氯苯基) - 1 - 甲基咪唑 - 5 - 亚胺酸酯 (1. 2 克; 5 0%), 为浅黄色油。

实验值: C, 55. 4, H, 4. 9; N, 12. 9

C₁₅ H₁₇ Cl₂ N₃ O

理论值: C, 53. 3; H, 5. 0; N, 12. 5

实例 2

杀菌剂组合物的制备

将按照实例 1 制备的化合物与 2, 6 - 二甲基 - 4 - 十三烷基吗啉混合, 用于下述的杀菌试验。为了制备本发明的组合物, 可采用以下两种混合方法:

方法 A:

采用乳化剂羟乙基化的蓖麻油 (castor oil ethoxylate) 和异丁醇, 按不同的重量比例, 将实例 1 的咪唑衍生物和 2, 6 - 二甲基 - 4 - 十三烷基吗啉 (Tri demorph - BAS I) 混合在一起, 得到一种浓制剂, 将它加水即可成可喷雾的药

液。

方法 B

实例 1 化合物和“*Tridemorph*”不是事先混合，而是分别加到桶混容器中，再与载体混合而制得可喷雾的组合物。

咪唑衍生物（“*azole*”和“*Tridemorph*”按有效成分的重量计的比例，以及所采用的混合方法列于下面的表 1~4。

实例 3

防治小麦叶斑病（*Leptosphaeria nodorum*；*Ln*）的活性

这是一种采用叶面喷雾的直接抗孢子试验。通过喷雾含有 8×10^5 个孢子/毫升的水悬浮液，给处于单叶期的小麦（*cv Mardler*）叶子接种。接种后的植物在处理前，在高湿度的箱内保持 24 小时。采用每公顷喷浓量 620 升的履带喷雾器（*track sprayer*），以每公顷不同的活性物质剂量给植株喷药，见表 1 和 2。干燥后，将植物保持在普通的温室条件下，处理后 7 天或 10 天进行评价。评价方法是将孢子覆盖的叶面百分数与对照植株叶面上的覆盖百分数进行比较，评价方式是目测，结果分为 0 至 9 级，其中 0 = 0~9% 病害防治（即把病害控制在 0~9% 范围内），1 = 10~19% 病害防治，……依此类推，9 = 90~100% 病害防治。

在每组试验条件下进行三次试验，所得结果的平均值列于表 1。表 1 列出了处理后 10 天和处理后 7 天的评价结果。试验 21 至 25 都是单独用实例 1 的咪唑衍生物；试验 26 至 30 都是单独用“*Tridemorph*”所用制剂是市面上可以买到的“*Calixin*”（*BASF*）。试验 31 为未处理植物的对照，相应平均值是根据 6 次试验结果而得出的。

表 1

小麦叶斑病防治效果评价

试验号	混合方法	咪唑衍生物 与Tridemorph 的比例	咪唑衍生物 的剂量 (克/公顷)	平均评价结果 (10天)	平均评价结果 (7天)
1	B	1:0.5	1	3.87	3.23
2	B	1:0.5	3	3.53	3.00
3	B	1:0.5	10	2.33	2.90
4	B	1:0.5	30	1.43	2.37
5	B	1:0.5	100	1.43	2.13
6	B	1:1	1	5.23	3.23
7	B	1:1	3	4.43	3.77
8	B	1:1	10	2.67	2.77
9	B	1:1	30	1.57	2.77
10	B	1:1	100	1.10	2.03
11	A	1:0.5	1	3.20	3.10
12	A	1:0.5	3	2.10	2.70
13	A	1:0.5	10	2.47	2.90
14	A	1:0.5	30	1.90	2.00
15	A	1:0.5	100	1.00	1.10
16	A	1:1	1	2.43	2.77
17	A	1:1	3	2.30	2.77
18	A	1:1	10	1.67	2.00
19	A	1:1	30	1.23	1.67
20	A	1:1	100	1.20	0.67

表 1 (续)

试验号	混合方法	咪唑衍生物 与 Tridemorph 的比例	咪唑衍生物的剂量 (克/公顷)	平均评价结果 (10 天)	平均评价结果 (7 天)
21	单用咪唑衍生物	-	1	5.23	5.03
22	"	-	3	4.27	4.70
23	"	-	10	3.73	3.80
24	"	-	30	3.83	3.90
25	"	-	100	3.20	3.50
26	单用 Tridemorph	-	1*	5.77	4.47
27	"	-	3*	5.63	4.23
28	"	-	10*	5.77	3.90
29	"	-	30*	5.23	4.00
30	"	-	100*	4.53	3.97
31	对 照	-	-	7.00	4.97

* 所给出的剂量是“Tridemorph”的剂量 (克/公顷)

由表 1 可见，采用咪唑衍生物和“*Tridemorph*”的混合物所得的结果（试验 1 至 20）和单用咪唑衍生物或“*Tridemorph*”所得结果（试验 21—30）之间有显著的差别，这表明存在增效作用。

实例 4

防治大麦白粉病 (*Erysiphe graminis* f. s. p. *hordei*; Eg) 的活性

这是采用叶面喷雾法进行的直接抗孢子试验。在用试验化合物处理前一天，通过喷撒含白粉病分生孢子的细粉，给大麦幼苗的叶子〔大麦种名 (*Golden Promise*)〕接种。接种后的植株于处理前在温室的温度、湿度条件下过夜。采用可喷药液 620 升/公顷的履带喷雾器给植物喷洒每公顷不同剂量的有效成分。干燥后，将植株放回环境温度、湿度的密闭室内，处理后 6 或 8 天进行评价。评价基础是比较被孢子覆盖叶区的百分数与对照植物叶子上覆盖百分数。

在每组试验条件下进行三次试验，平均值（%覆盖）和总防效（%有效率）列于表 2 和 3。表 2 给出的是处理后 8 天的评价结果，表 3 给出的是处理后 6 天的评价结果。试验 21 至 25 中单独用实例 1 的咪唑衍生物；试验 26 至 30 中单独用“*Tridemorph*”，该药在市面出售的剂型称 *Calixin* (BASF)。试验 31 是用未处理植株进行的对照试验，相应平均值为六次的平均数。

表 2 (续)

试验号	混合方法	咪唑衍生物 与 Tridemo- rph的比例	咪唑衍生物 的剂量 (克/公顷)	平均评价结 果 (%覆盖)	有效率 (%)
21	单用咪唑衍生物	-	1	15.23	52.1
22	"	-	3	9.10	71.4
23	"	-	10	6.83	78.5
24	"	-	30	2.83	91.1
25	"	-	100	0.00	100.0
单用 Tridemo---					
26	rph	-	1*	20.80	34.7
27	"	-	3*	8.20	74.2
28	"	-	10*	3.20	89.9
29	"	-	30*	0.20	99.9
30	"	-	100*	0.00	100.0
31	对 照	-	-	31.83	0.0

* 所列剂量为“Tridemorph”的剂量(克/公顷)

表 2

处理后8天的防治六麦白粉病效果评价结果

试验号	混合方法	咪唑衍生物 与 Tridemorph 的比例	咪唑衍生物 的剂量 (克/公顷)	平均评价结 果 (%覆盖)	有效率 (%)
1	B	1:0.5	1	6.60	79.3
2	B	1:0.5	3	3.93	87.6
3	B	1:0.5	10	0.20	99.4
4	B	1:0.5	30	0.00	100.
5	B	1:0.5	100	0.00	100.
6	B	1:1	1	5.87	81.6
7	B	1:1	3	2.87	91.0
8	B	1:1	20	2.20	93.1
9	B	1:1	30	0.00	100.0
10	B	1:1	100	0.00	100.0
11	A	1:0.5	1	6.00	81.2
12	A	1:0.5	3	1.27	96.0
13	A	1:0.5	10	0.60	98.1
14	A	1:0.5	30	0.00	100.0
15	A	1:0.5	100	0.00	100.0
16	A	1:1	1	5.47	82.8
17	A	1:1	3	0.87	97.3
18	A	1:1	10	0.13	99.6
19	A	1:1	30	0.00	100.0
20	A	1:1	100	0.00	100.0

表 3

处理后6天防治大麦白粉病效果评价

试验号	混合方法	咪唑衍生物 与Tridemorph的比例	咪唑衍生物 的剂量 (克/公顷)	平均评价结果 (%覆盖)	有效率 (%)
1	B	1:0.5	1	2.00	92.4
2	B	1:0.5	3	1.33	95.0
3	B	1:0.5	10	0.07	99.7
4	B	1:0.5	30	0.07	99.7
5	B	1:0.5	100	0.00	100.0
6	B	1:1	1	1.47	94.5
7	B	1:1	3	0.00	100.0
8	B	1:1	10	0.00	100.0
9	B	1:1	30	0.00	100.0
10	B	1:1	100	0.00	100.0
11	A	1:0.5	1	0.27	99.0
12	A	1:0.5	3	0.00	100.0
13	A	1:0.5	10	0.00	100.0
14	A	1:0.5	30	0.00	100.0
15	A	1:0.5	100	0.00	100.0
16	A	1:1	1	1.60	94.0
17	A	1:1	3	0.00	100.0
18	A	1:1	10	0.00	100.0
19	A	1:1	30	0.00	100.0
20	A	1:1	100	0.00	100.0

表 3 (续)

试验号	混合方法	咪唑衍生物 与 Tridemorph 的比例	咪唑衍生物 的剂量 (克/公顷)	平均评价结果 (%覆盖)	有效率 (%)
21	单用咪唑衍生物	-	1	4.40	83.4
22	"	-	3	4.23	84.0
23	"	-	10	2.07	92.2
24	"	-	30	0.03	99.9
25	"	-	100	0.00	100.0
26	单用 Tridemorph	-	1*	13.60	48.6
27	"	-	3*	1.27	95.2
28	"	-	10*	0.40	98.5
29	"	-	30*	0.00	100.0
30	"	-	100*	0.00	100.0
31	对 照	-	-	26.47	0.0

* 所列剂量为“Tridemorph”的剂量(克/公顷)

实例 5

(1-乙基丙基)-N-(2,4-二氯苯基)-1-甲基咪唑-5-亚胺酸酯的制备

将N-(2,4-二氯苯基)-1-甲基咪唑-5-甲酰胺(2.0克)在亚硫酸氯(50毫升)中回流2小时。蒸去过量的亚硫酸氯；残留物悬浮于二甲氧基乙烷(25毫升)中。将钠(0.4克)的戊醇-3(35毫升)溶液加到上述溶液中，反应混合物回流18小时。冷却后，减压下蒸去溶剂，将残留物溶解于氯仿，水洗，用硫酸镁干燥。减压下蒸去氯仿，得到油状物，经色谱纯化，得到所需产品，为浅黄色油。

分析 实验值 C 56.5; H 5.7; N 12.3

C₁₈ H₁₉ Cl₂ N₃ O 理论值 C 56.5; H 5.6; N 12.3

实例 6

杀菌活性

采用实例4所述的类似方法，但用小麦苗代替大麦苗，试验实例5化合物与2,6-二甲基-4-十三烷基吗啉(“Tridemorph”)和2,6-二甲基-4-(2-甲基-3(4-叔丁基苯基))丙基吗啉(“Fenpropimorph”)的混合物防治小麦白粉病(*Erysiphe graminis*; Eg)的活性。

试验结果列于表4

表 4

处理后9天进行的小麦白粉病防治效果评价

组合物	试验号	咪唑衍生物与 吗啉类的比例	咪唑类衍生物 的剂量 (克/公顷)	覆盖 %	效率 %
实例5化合物 +Tridemorph	1	1:0.5	10	3.4	94.9
	2	1:3	100	0.0	100.0
	3	1:3	200	0.0	100.0
实例5化合物 +Fenpropimorph	4	1:1	10	4.7	92.9
	5	1:1	100	0.0	100.0
	6	1:1	200	0.0	100.0
实例5化合物	7	-	10	2.8	95.8
	8	-	100	1.0	98.5
	9	-	200	0.0	100.0
未处理对照	10	-	-	66.5	0.0