



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102726406 B

(45) 授权公告日 2014. 07. 09

(21) 申请号 201210231226. 3

WO 2006037632 A1, 2006. 04. 13, 第 1-138

(22) 申请日 2008. 04. 23

页.

CA 2454298 A1, 2003. 02. 27, 第 1-25 页.

(30) 优先权数据

07008370. 4 2007. 04. 25 EP

审查员 安欣

(62) 分案原申请数据

200880018361. 1 2008. 04. 23

(73) 专利权人 先正达参股股份有限公司

地址 瑞士巴塞尔

(72) 发明人 H·托布勒 H·沃尔特 U·J·哈斯

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 张敏

(51) Int. Cl.

A01N 43/56 (2006. 01)

A01P 3/00 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1705668 A, 2005. 12. 07, 第 1-51 页.

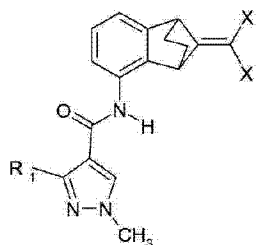
权利要求书1页 说明书78页

(54) 发明名称

杀真菌组合物

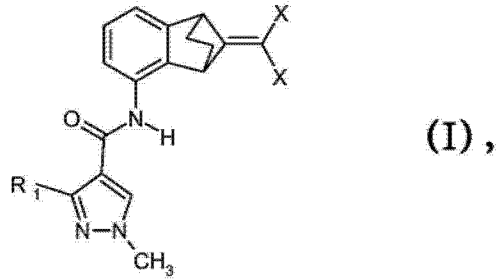
(57) 摘要

适于防治植物病原菌所引起病害的组合物, 包含 (A) 式 I 化合物其中 R₁ 是二氟甲基或三氟甲基和 X 是氯、氟或溴; 和 (B) 至少 1 种选自己知杀真菌活性的化合物的化合物; 和在有用植物上防治病害尤其是大豆植物上的锈病病害的方法。



(I)

1. 适于防治植物病原菌所引起病害的组合物, 包含
(A) 式 I 化合物



其中 R₁ 是二氟甲基和 X 是氯 ; 和

(B) 化合物比沙芬 ;

其中 (A) 与 (B) 的重量比是从 2:1 到 1:4。

2. 在有用植物上或其繁殖材料上防治由植物病原菌引起的病害的方法, 其包含向所述有用植物、其场所或其繁殖材料施用根据权利要求 1 的组合物。

杀真菌组合物

[0001] 本申请是发明名称为“杀真菌组合物”的中国发明专利申请 No. 200880018361.1 的分案申请,其申请日是 2008 年 4 月 23 日,优先权日是 2007 年 4 月 25 日。

[0002] 本发明涉及新型杀真菌组合物,其适合用于防治植物病原菌,特别是致植物病真菌所引起的病害,还涉及防治有用植物上的病害,特别是大豆植物上的锈病的方法。

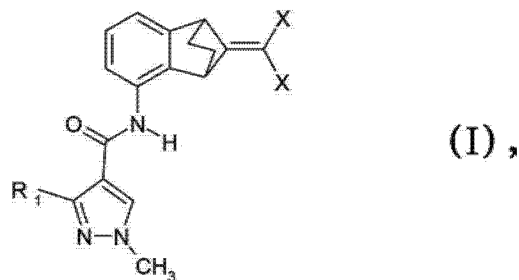
[0003] 从 WO 04/35589 和 WO 06/37632 已知,某些三环胺衍生物和包含所述胺衍生物的混合物具有对抗致植物病真菌的生物活性。另一方面,不同化学类别的各种杀真菌化合物广泛的已知为各种栽培植物作物中施用的植物杀真菌剂。然而,作物耐受性和对抗植物致病性植物真菌的活性在许多事件和方面中并不总是满足农业实践的需要。例如,在最重要的大豆种植区域中过去并不知晓有经济上显著的致植物病真菌。然而,近来在南美有害真菌豆薯层锈菌 (*Phakopsora pachyrhizi*) 引起的大豆作物严重锈病感染有所增加,这导致严重的产量损失。绝大多数常规杀真菌剂都不适于防治大豆中的锈病,或者它们对抗豆薯层锈菌的作用并不令人满意。

[0004] 出于上文所提及对抗致植物病真菌增加作物耐受性和 / 或增加活性的农业实践需要,根据本发明提出适于防治植物病原菌所引起病害的新组合物,包含

[0005] 适于防治植物病原菌所引起病害的组合物,包含

[0006] (A) 式 I 化合物

[0007]



[0008] 其中 R_1 是二氟甲基或三氟甲基和 X 是氯、氟或溴 ;和

[0009] (B) 至少一种化合物,选自

[0010] (B1) 甲氧丙烯酸酯类杀真菌剂,

[0011] (B2) 唑类 (azole) 杀真菌剂,

[0012] (B3) 吗啉类杀真菌剂,

[0013] (B4) 苯胺基嘧啶类杀真菌剂,

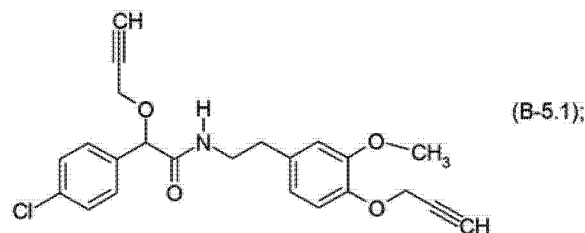
[0014] (B5) 杀真菌剂,选自

[0015] 敌菌灵、砷酸盐、苯霜灵、精苯霜灵、麦锈灵、苯菌灵、苯噻菌胺、苯噻菌胺 - 异丙酯、联苯、联苯三唑醇、灭瘟素 (blasticidin-S)、波尔多液、啉酰菌胺、乙嘧吩磺酸酯、氯化镉、敌菌丹、克菌丹、多菌灵、二硫化碳、萎锈灵、环丙酰菌胺、雪松叶子油、灭螨猛、氯、氯苯甲醚、百菌清、乙菌利、肉桂醛、铜、碳酸铜铵、氢氧化铜、辛酸铜、油酸铜、硫酸铜、氰霜唑、放线菌酮、霜脲氰、苯氟磺胺、二氯萘醌、二氯丙烯、双氯氰菌胺、哒菌酮、氯硝胺、乙霉威、氟嘧菌胺、二甲嘧吩、烯酰吗啉、消螨普、二氰蒽醌、多果定、敌瘟磷、噻唑菌胺、乙嘧吩、土

菌灵、噁唑菌酮、咪唑菌酮、敌磺钠、苯线磷、氯苯嘧啶醇、甲呋酰胺、环酰菌胺、氰菌胺、拌种咯、三苯基乙酸锡、三苯基氯化锡、三苯基氢氧化锡、福美铁、嘧菌腈、氟啶胺、咯菌腈、磺菌胺、磺菌胺、氟酰胺、灭菌丹、甲醛、三乙膦酸铝、四氯苯酞、麦穗宁、呋霜灵、呋吡菌胺、果绿定 (flyodin)、双胍盐 (fuazatine)、六氯苯、恶霉灵、双胍 90 辛胺、iodocarb、异稻瘟净、异菌脲、异丙菌胺、稻瘟灵、春雷霉素、代森锰锌、代森锰、二甲基二硫代氨基甲酸锰、精甲霜灵、灭锈胺、升汞、汞、甲霜灵、磺菌威、代森联、表苯菌酮、代森钠、neem 油 (疏水萃取物)、氯苯嘧啶醇、辛噻酮、呋酰胺、噁霜灵、8- 羟基喹啉铜、喹菌酮、氧化萎锈灵、土霉素、多效唑、液态石蜡、三聚甲醛、戊菌隆、五氯硝基苯、五氯酚、吡噻菌胺 (penthiopyrad)、稻瘟酯 (perfurazoate)、磷酸、多抗霉素、多抗霉素 D 锌盐、碳酸氢钾、烯丙苯噻唑、腐霉利、霜霉威、丙森锌、丙氧喹啉、硫菌威、吡菌磷、啉斑脞、咯喹酮、苯氧喹啉、五氯硝基苯、硅噻菌胺、碳酸氢钠、双乙酸钠、丙酸钠、链霉素、硫、TCMTB、叶枯酞、四氯硝基苯、噻菌灵、噻呋酰胺、硫菌灵、甲基硫菌灵、福美双、甲基立枯磷、甲苯氟磺胺、咪唑嗪、哈茨木霉 (*Trichoderma harzianum*)、三环唑、噻氨灵、氢氧化三苯基锡、有效霉素、乙烯菌核利、代森锌、福美锌、苯酰菌胺、1,1- 双 (4- 氯苯基)-2- 乙氧基乙醇、苯磺酸 2,4- 二氯苯基酯、2- 氟 -N- 甲基 -N-1- 萘基乙酰胺、4- 氯苯基苯基砒,

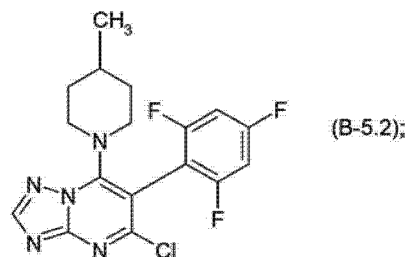
[0016] 式 B-5.1 化合物

[0017]



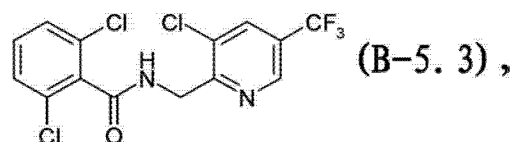
[0018] 式 B-5.2 化合物

[0019]



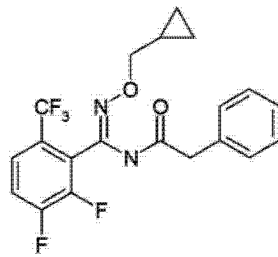
[0020] 式 B-5.3 化合物

[0021]



[0022] 式 B-5.4 化合物

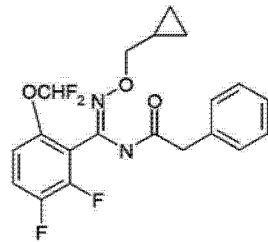
[0023]



(B-5.4),

[0024] 式 B-5.5 化合物

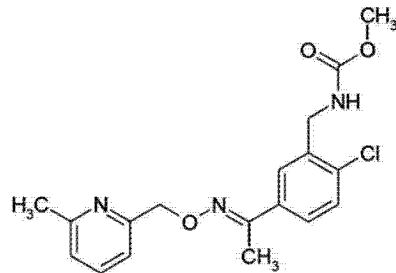
[0025]



(B-5.5),

[0026] 式 B-5.6 化合物

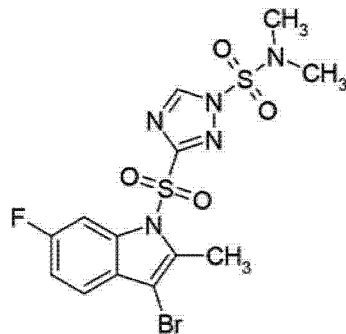
[0027]



(B-5.6),

[0028] 式 B-5.7 化合物

[0029]



(B-5.7),

[0030] 3-二氟甲基-1-甲基-1H-吡唑-4-甲酸(2-二环丙基-2-基-苯基)-酰胺(化合物B-5.8)、3-二氟甲基-1-甲基-1H-吡唑-4-甲酸(9-异丙基-1,2,3,4-四氢-1,4-桥亚甲基-萘-5-基)-酰胺(化合物B-5.9)、1,3-二甲基-5-氟-1H-吡唑-4-甲酸[2-(1,3-二甲基丁基)苯基]-酰胺(化合物B-5.10)、3-二氟甲基-1-甲基-1H-吡唑-4-甲酸(3',4'-二氯-5-氟-1,1'-联苯基-2-基)-酰胺(化合物B-5.11)、N-{2-[3-氯-5-(三氟甲基)吡啶-2-基]乙基}-2-(三氟甲基)苯甲酰胺(化合物B-5.12)、3-二氟甲基-1-甲基-1H-吡唑-4-甲酸N-[2-(1,1,2,2-四氟乙氧基)苯基]-酰胺(化合物B-5.13)、3-二氟甲基-1-甲基-1H-吡唑-4-甲酸N-[2-(1,1,2,3,3,3-六氟丙氧基)苯基]-酰胺(化合物B-5.14)、3-二氟甲基-1-甲基-1H-吡唑-4-甲酸N-[2-(2-氯-1,1,2-三氟乙氧基)苯基]-酰胺(化合物B-5.15)、3-二氟甲基-1-甲基-1H-吡唑-4-甲酸N-(4'-三氟甲基-联

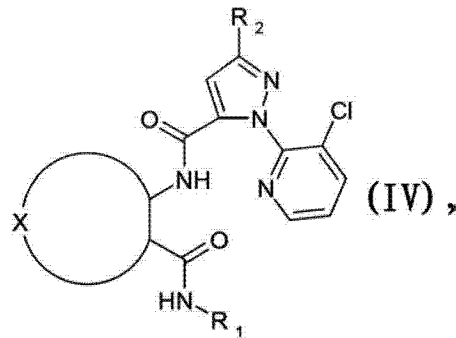
苯-2-基)-酰胺(化合物 B-5.16)、3-二氟甲基-1-甲基-1H-吡唑-4-甲酸 N-(2'-三氟甲基-联苯-2-基)-酰胺(化合物 B-5.17)和 3-二氟甲基-1-甲基-1H-吡唑-4-甲酸 N-(2'-三氟甲基-联苯-2-基)-酰胺(化合物 B-5.18);(B6)植物-生物调节剂,选自活酯、矮壮素、乙烯利、甲哌鎊和抗倒酯;

[0031] (B7) 杀虫剂,选自

[0032] 阿维菌素、噻虫胺、依马霉素苯甲酸盐、吡虫啉、七氟菊酯、噻虫嗪,

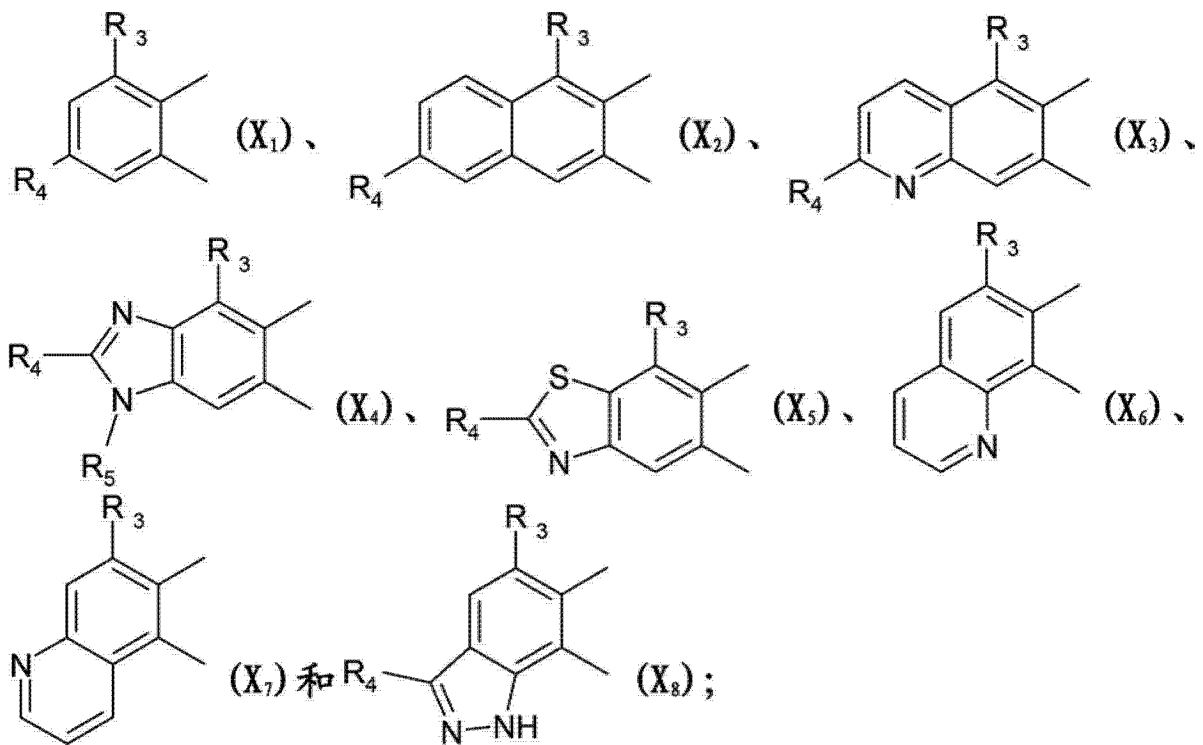
[0033] 和式 IV 化合物

[0034]



[0035] 其中 X 是二价基团,选自

[0036]



[0037] 其中

[0038] a) R₁ 是在 1-位被环丙基取代的环丙基, R₂ 是溴, R₃ 是甲基, R₄ 是 CN 和 X 是 X₁;

[0039] b) R₁ 是被环丙基取代的甲基, R₂ 是 CF₃, R₃ 是甲基, R₄ 是 Cl 和 X 是 X₁;

[0040] c) R₁ 是在 1-位被环丙基取代的环丙基, R₂ 是 CF₃, R₃ 是甲基, R₄ 是 Cl 和 X 是 X₁;

[0041] d) R₁ 是在 1-位被环丙基取代的环丙基, R X 是 CF₃, R₃ 是甲基, R₄ 是 CN 和 X 是 X₁;

[0042] e) R₁ 是在 1-位被环丙基取代的环丙基, R₂ 是 OCH₂CF₃, R₃ 是甲基, R₄ 是 CN 和 X 是

X_1 ;

[0043] f) R_1 是异丙基, R_2 是甲氧基; R_3 是甲基, R_4 是氢和 X 是 X_8 ;

[0044] g) R_1 是异丙基, R_2 是三氟甲基, R_3 是氯, R_4 是氢和 X 是 X_8 ;

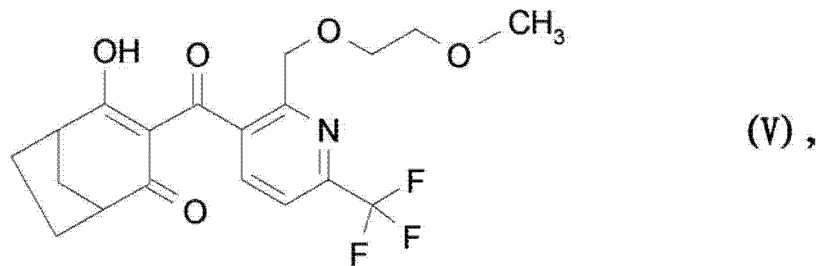
[0045] h) R_1 是异丙基, R_2 是三氟甲基, R_3 是甲基, R_4 是氢和 X 是 X_8 ;

[0046] i) R_1 是甲基, R_2 是溴, R_3 是甲基, R_4 是 CN 和 X 是 X_1 ;

[0047] j) R_1 是甲基, R_2 是溴, R_3 是甲基, R_4 是 Cl 和 X 是 X_1 ;

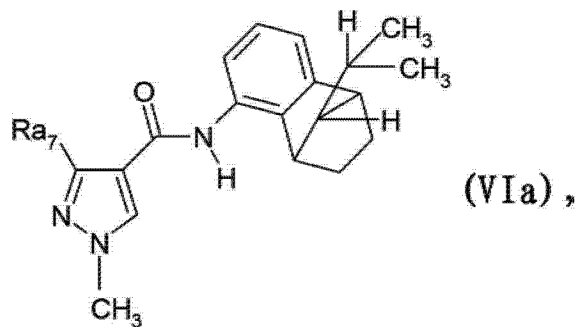
[0048] 和 (B8) 草甘膦, 式 V 化合物

[0049]



[0050] 氟磺胺草醚, 和 (B9) 式 VIa 的外消旋化合物 (顺式)

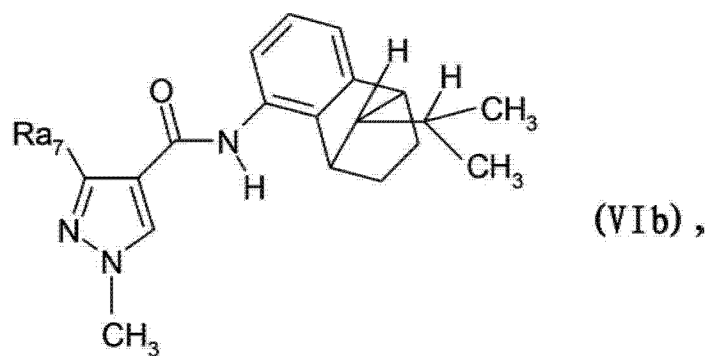
[0051]



[0052] 其中 R_{a7} 是三氟甲基或二氟甲基 ;

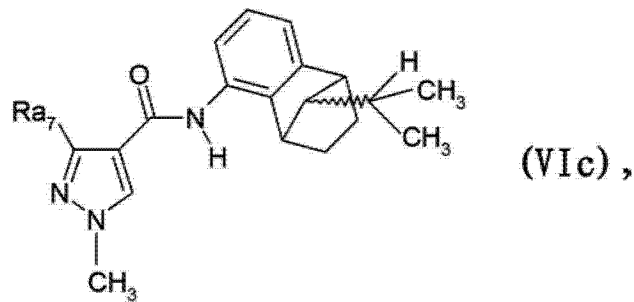
[0053] 式 VIb 的外消旋混合物 (反式)

[0054]



[0055] 其中 R_{a7} 是三氟甲基或二氟甲基 ; 式 VIc 化合物

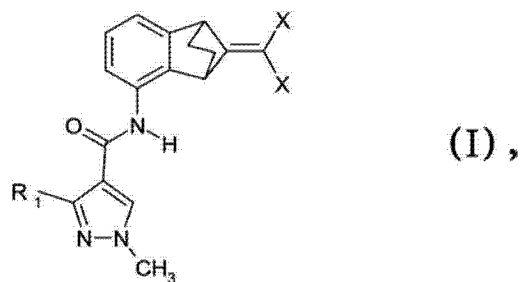
[0056]



[0057] 其是式 F-10(顺式)和 F-11(反式)外消旋化合物的差向异构混合物,其中式 F-10(顺式)外消旋化合物和式 F-11(反式)外消旋化合物的比例为 1000:1 到 1:1000,且其中 R_{a7} 是三氟甲基或二氟甲基。

[0058] 优选的组合物包含 (A) 式 I 化合物

[0059]



[0060] 其中 R_1 是二氟甲基或三氟甲基和 X 是氯、氟或溴;和

[0061] (B) 化合物,选自

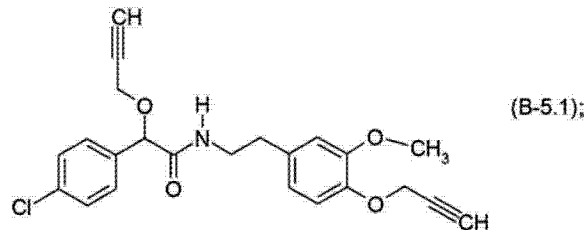
[0062] (B1) 甲氧丙烯酸酯类杀真菌剂, (B2) 唑类杀真菌剂, (B3) 吗啉类杀真菌剂, (B4) 苯胺基嘧啶类杀真菌剂, (B5) 杀真菌剂, 选自

[0063] 敌菌灵 (878)、砷酸盐、苯霜灵 (56)、精苯霜灵、麦锈灵 (896)、苯菌灵 (62)、苯噻菌胺、苯噻菌胺-异丙酯 (68)、联苯 (81)、联苯三唑醇 (84)、灭瘟素 (blasticidin-S) (85)、波尔多液 (87)、啉酰菌胺 (88)、乙嘧吩磺酸酯 (98)、氯化镉、敌菌丹 (113)、克菌丹 (114)、多菌灵 (116)、二硫化碳 (945)、萎锈灵 (120)、环丙酰菌胺 (122)、雪松叶子油、灭螨猛 (126)、氯、氯苯甲醚 (139)、百菌清 (142)、乙菌利 (149)、肉桂醛、铜、碳酸铜铵、氢氧化铜 (169)、辛酸铜 (170)、油酸铜、硫酸铜 (87)、氰霜唑 (185)、放线菌酮 (1022)、霜脲氰 (200)、苯氟磺胺 (230)、二氯萘醌 (1052)、二氯乙烯 (233)、双氯氰菌胺 (237)、啉菌酮 (239)、氯硝胺 (240)、乙霉威 (245)、氟啶菌胺 (253)、二甲嘧吩 (1082)、烯酰吗啉 (263)、消螨普 (270)、二氰葱醌 (279)、多果定 (289)、敌瘟磷 (290)、噻唑菌胺 (304)、乙嘧吩 (1133)、土菌灵 (321)、噁唑菌酮 (322)、咪唑菌酮 (325)、敌磺钠 (1144)、苯线磷 (326)、氯苯嘧啶醇 (327)、甲呋酰胺 (333)、环酰菌胺 (334)、氰菌胺 (338)、拌种咯 (341)、三苯基乙酸锡 (347)、三苯基氯化锡、三苯基氢氧化锡 (347)、福美铁 (350)、嘧菌脲 (351)、氟啶胺 (363)、咯菌腈 (368)、磺菌胺 (394)、氟酰胺 (396)、灭菌丹 (400)、甲醛 (404)、三乙膦酸铝 (407)、四氯苯酞 (643)、麦穗宁 (419)、呋霜灵 (410)、呋吡菌胺 (411)、果绿定 (1205)、双胍盐 (422)、六氯苯 (434)、恶霉灵、双胍辛胺 (459)、iodocarb(3-碘代-2-丙炔基丁基氨基甲酸酯)、异稻瘟净 (IBP) (469)、异菌脲 (470)、异丙菌胺 (471)、稻瘟灵 (474)、春雷霉素 (483)、代森锰锌 (496)、代森锰 (497)、二甲基二硫代氨基甲酸锰、精甲霜灵 (甲霜灵-M) (517)、灭锈胺 (510)、升汞 (511)、汞、甲霜灵 (516)、磺菌威 (528)、代森联 (546)、表苯菌酮、代森钠 (566)、neem 油 (疏

水萃取物)、氟苯嘧啶醇 (587)、辛噻酮 (590)、呋酰胺 (592)、噁霜灵 (601)、8-羟基喹啉铜 (605)、喹菌酮 (606)、氧化萎锈灵 (608)、土霉素 (611)、多效唑 (612)、液态石蜡 (628)、三聚甲醛、戊菌隆 (620)、五氯硝基苯 (716)、五氯酚 (623)、吡噻菌胺、稻瘟酯、磷酸、多抗霉素 (654)、多抗霉素 D 锌盐 (654)、碳酸氢钾、烯丙苯噻唑 (658)、腐霉利 (660)、霜霉威 (668)、丙森锌 (676)、丙氧喹啉 (682)、硫菌威 (1361)、吡菌磷 (693)、啉斑肟 (703)、咯嗪酮 (710)、苯氧喹啉 (715)、五氯硝基苯 (PCNB) (716)、硅噻菌胺 (729)、碳酸氢钠、双乙酸钠、丙酸钠、链霉素 (744)、硫 (754)、TCMTB、叶枯酞、四氯硝基苯 (TCNB) (767)、噻菌灵 (790)、噻呋酰胺 (796)、硫菌灵 (1435)、甲基硫菌灵 (802)、福美双 (804)、甲基立枯磷 (808)、甲苯氟磺胺 (810)、咪唑嗪 (821)、哈茨木霉 (825)、三环唑 (828)、噻氨基灵 (838)、氢氧化三苯基锡 (347)、有效霉素 (846)、乙烯菌核利 (849)、代森锌 (855)、福美锌 (856)、苯酰菌胺 (857)、1,1-双(4-氯苯基)-2-乙氧基乙醇 (IUPAC-名称) (910)、苯磺酸 2,4-二氯苯基酯 (IUPAC- / 化学文摘-名称) (1059)、2-氟-N-甲基-N-1-萘基乙酰胺 (IUPAC-名称) (1295)、4-氯苯基苯基砒 (IUPAC-名称) (981),

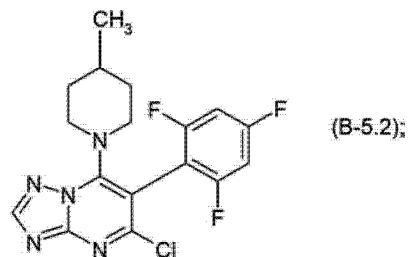
[0064] 式 B-5.1 化合物

[0065]



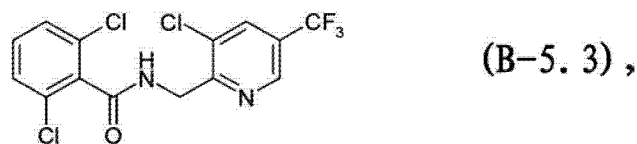
[0066] 式 B-5.2 化合物

[0067]



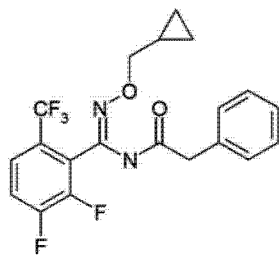
[0068] 式 B-5.3 化合物

[0069]



[0070] 式 B-5.4 化合物

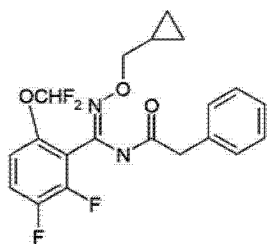
[0071]



(B-5.4),

[0072] 式 B-5.5 化合物

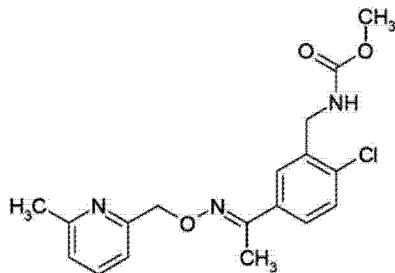
[0073]



(B-5.5),

[0074] 式 B-5.6 化合物

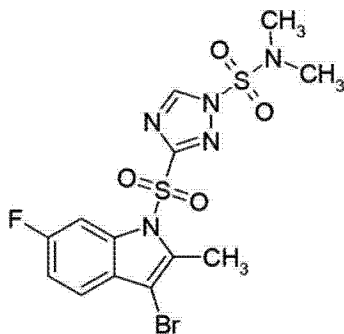
[0075]



(B-5.6),

[0076] 式 B-5.7 化合物

[0077]



(B-5.7),

[0078] 3-二氟甲基-1-甲基-1H-吡唑-4-甲酸(2-二环丙基-2-基-苯基)-酰胺(化合物B-5.8)、3-二氟甲基-1-甲基-1H-吡唑-4-甲酸(9-异丙基-1,2,3,4-四氢-1,4-桥亚甲基-萘-5-基)-酰胺(化合物B-5.9)、1,3-二甲基-5-氟-1H-吡唑-4-甲酸[2-(1,3-二甲基丁基)苯基]-酰胺(化合物B-5.10)、3-二氟甲基-1-甲基-1H-吡唑-4-甲酸(3',4'-二氯-5-氟-1,1'-联苯基-2-基)-酰胺(化合物B-5.11)、N-{2-[3-氯-5-(三氟甲基)吡啶-2-基]乙基}-2-(三氟甲基)苯甲酰胺(化合物B-5.12)、3-二氟甲基-1-甲基-1H-吡唑-4-甲酸N-[2-(1,1,2,2-四氟乙氧基)苯基]-酰胺(化合物B-5.13)、3-二氟甲基-1-甲基-1H-吡唑-4-甲酸N-[2-(1,1,2,3,3,3-六氟丙氧基)苯基]-酰胺(化合物B-5.14)、3-二氟甲基-1-甲基-1H-吡唑-4-甲酸N-[2-(2-氯-1,1,2-三氟乙氧基)苯基]-酰胺(化合物B-5.15)、3-二氟甲基-1-甲基-1H-吡唑-4-甲酸N-(4'-三氟甲基-联

苯-2-基)-酰胺(化合物 B-5.16)、3-二氟甲基-1-甲基-1H-吡唑-4-甲酸 N-(2'-三氟甲基-联苯-2-基)-酰胺(化合物 B-5.17)和 3-二氟甲基-1-甲基-1H-吡唑-4-甲酸 N-(2'-三氟甲基-联苯-2-基)-酰胺(化合物 B-5.18)；

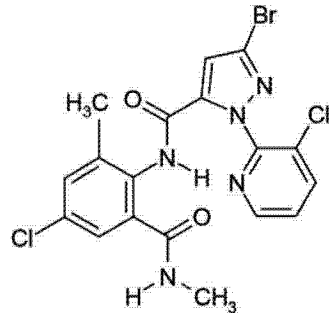
[0079] (B6) 植物-生物调节剂,选自

[0080] 活化酯(6)、矮壮素(137)、乙烯利(307)、甲哌鎗(509)和抗倒酯(841)；

[0081] (B7) 杀虫剂,选自

[0082] 阿维菌素(1)、噻虫胺(165)、依马霉素苯甲酸盐(291)、吡虫啉(458)、七氟菊酯(769)、噻虫嗪(792)、式 B-7.1 化合物

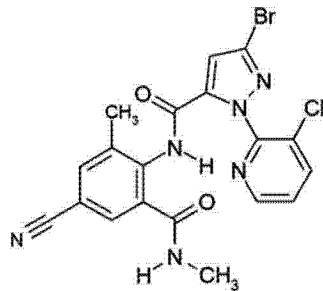
[0083]



(B-7.1)；

[0084] 和式 B-7.2 化合物；

[0085]



(B-7.2)；

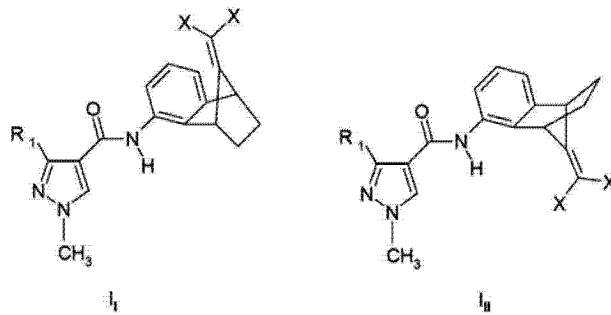
[0086] 以及 (B8) 草甘膦(419)。

[0087] 令人惊讶地发现将组分(B)与组分(A)组合使用大大地增强了后者对抗真菌的效果,反之亦然。此外,与单独使用本方法活性成分可对抗的这些真菌相比,本发明方法对更广谱的真菌有效。

[0088] 本发明的另一方面是在有用植物或其繁殖材料上防治植物病原菌所引起病害的方法,其包含向该有用植物、其所在地或其繁殖材料施用本发明组合物。优选的方式,其包含向有用植物或向其所在地施用本发明组合物,更优选有用植物。还优选的是这样的方法,其包含向有用植物的繁殖材料施用本发明组合物。

[0089] 式 I 化合物有两种不同立体异构体,其描述为式 I_I 和 I_{II} 的单个对映异构体：

[0090]



[0091] 本发明涵盖所有这样的立体异构体和其任意比例的混合物。根据本发明，“式 (I) 外消旋化合物”表示式 I_I 和 I_{II} 化合物的外消旋混合物。

[0092] 本发明的优选实施方式由这些组合物代表，其包含其中 R₁ 是二氟甲基的式 (I) 化合物作为组分 (A)。另外的优选式 (I) 化合物是：

[0093] 3-二氟甲基-1-甲基-1H-吡唑-4-甲酸 (9-二氯亚甲基-苯并降冰片烯-5-基) 酰胺 (化合物 A-1.1)；

[0094] 3-二氟甲基-1-甲基-1H-吡唑-4-甲酸 (9-二氟亚甲基-苯并降冰片烯-5-基) 酰胺 (化合物 A-1.2)；和

[0095] 3-二氟甲基-1-甲基-1H-吡唑-4-甲酸 (9-二溴亚甲基-苯并降冰片烯-5-基) 酰胺 (化合物 A-1.3)。

[0096] 指定取代基 X 为氯、氟或溴表示两个取代基 X 具有相同含义。

[0097] 本发明的优选实施方式由这些组合物代表，其包含其中 R₁ 是三氟甲基的式 (I) 化合物作为组分 (A)。另外的优选式 (I) 化合物是：

[0098] 1-甲基-3-三氟甲基-1H-吡唑-4-甲酸 (9-二氯亚甲基-苯并降冰片烯-5-基) 酰胺 (化合物 A-1.4)；

[0099] 1-甲基-3-三氟甲基-1H-吡唑-4-甲酸 (9-二氟亚甲基-苯并降冰片烯-5-基) 酰胺 (化合物 A-1.5)；和

[0100] 1-甲基-3-三氟甲基-1H-吡唑-4-甲酸 (9-二溴亚甲基-苯并降冰片烯-5-基) 酰胺 (化合物 A-1.6)。

[0101] 另外的优选本发明实施方式由这些组合物代表，其包含选自噁菌酯、啉氧菌酯、咯菌腈、苯锈啉、苯醚甲环唑、啉菌环胺、双炔酰菌胺、百菌清、环丙唑醇、氟环唑、丙环唑和氟环唑的化合物作为组分 (B)。

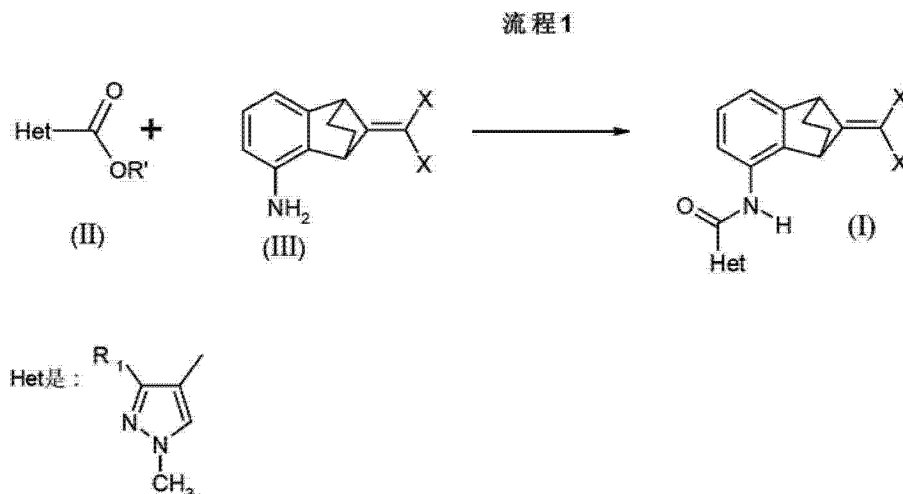
[0102] 特别优选根据本发明的组合物作为组分 (A) 包含选自 3-二氟甲基-1-甲基-1H-吡唑-4-甲酸 (9-二氯亚甲基-苯并降冰片烯-5-基) 酰胺 (化合物 A-1.1) 和 3-二氟甲基-1-甲基-1H-吡唑-4-甲酸 (9-二氟亚甲基-苯并降冰片烯-5-基) 酰胺 (化合物 A-1.2) 的化合物，和作为组分 (B) 包含选自噁菌酯、啉氧菌酯、比沙芬 (bixafen)、咯菌腈、苯锈啉、丁苯吗啉、氟啉胺 (fluopyram)、苯醚甲环唑、戊唑醇、种菌唑、啉菌环胺、双炔酰菌胺、百菌清、环丙唑醇、丙硫菌唑、丙环唑和氟环唑的化合物。

[0103] 还特别优选根据本发明的组合物作为组分 (A) 包含化合物 3-二氟甲基-1-甲基-1H-吡唑-4-甲酸 (9-二氯亚甲基-苯并降冰片烯-5-基) 酰胺 (化合物 A-1.1)，和作为组分 (B) 包含选自噁菌酯、啉氧菌酯、比沙芬、咯菌腈、苯锈啉、苯醚甲环唑、啉菌环胺、双炔酰菌胺、百菌清、丙环唑、环丙唑醇和氟环唑的化合物。

[0104] 还特别优选根据本发明的组合物作为组分 (A) 包含化合物 3- 二氟甲基 -1- 甲基 -1H- 吡唑 -4- 甲酸 (9- 二氟亚甲基 - 苯并降冰片烯 -5- 基) 酰胺 (化合物 A-1.2), 和作为组分 (B) 包含选自嘧菌酯、啉氧菌酯、咯菌腈、苯锈啉、丁苯吗啉、氟啉胺、苯醚甲环唑、种菌唑、丙硫菌唑、戊唑醇、嘧菌环胺、百菌清、氟环唑、丙环唑、环丙唑醇和氟环唑的化合物。

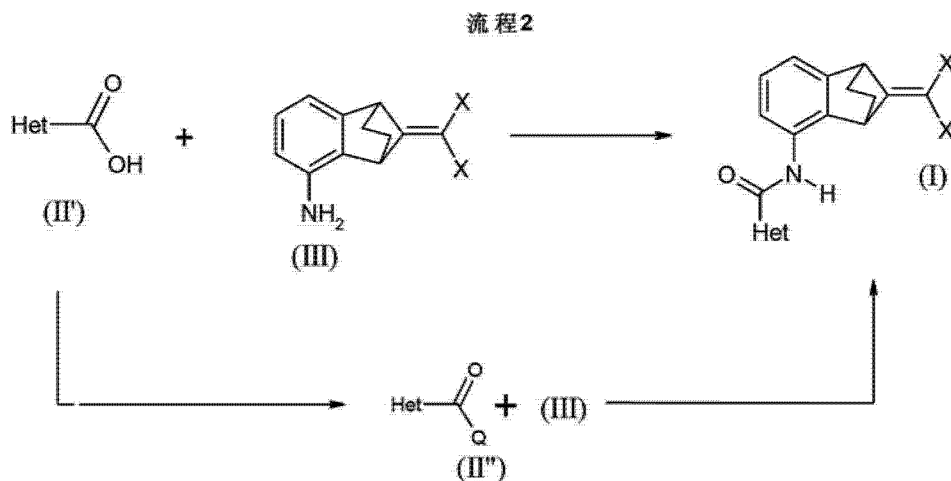
[0105] 式 (I) 化合物可以参照反应流程 1-3 如下所描述来制备。

[0106]



[0107] 如流程 1 所示, 式 (I) 化合物, 其中 R_1 和 X 如前文所描述, 可以通过在 $\text{NaN}(\text{TMS})_2$ 存在下, 在 -10°C 到环境温度, 优选在无水 THF 中将式 (II) 化合物, R_1 如前文所描述而 R' 是 C_{1-5} 烷基, 与式 (III) 苯胺反应来合成, 其中 X 如前文所描述, 如 J. Wang 等人 Synlett, 2001, 1485 所描述。

[0108]

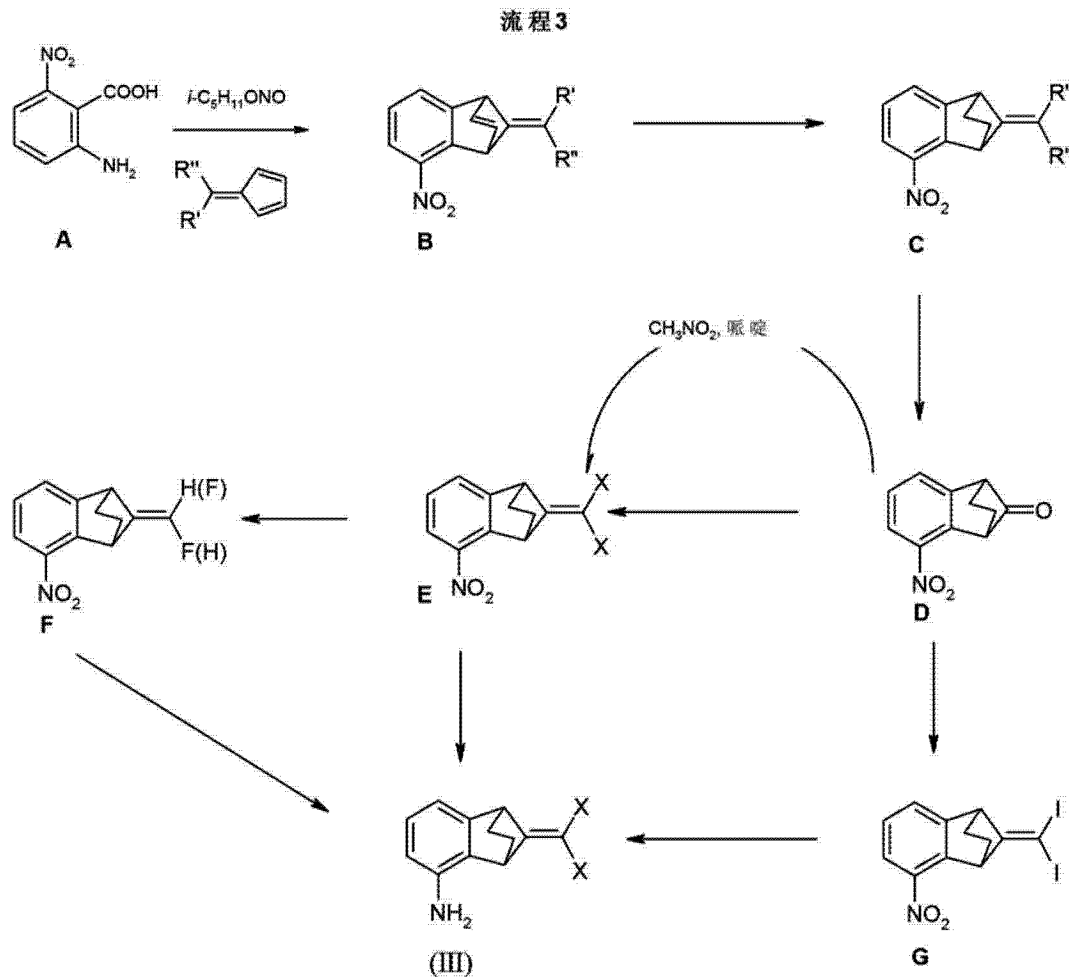


[0109] 另选地, 如所示流程 2, 式 (I) 化合物, 其中 Het 如流程 1 中所定义, R_1 和 X 如前文所定义, 可以通过将式 (II') 化合物, 其中 Het 如前文所描述, 在活化剂比如 BOP-Cl (二-(2-氧代-3-噁唑烷基)-次膦酸), 和 2 当量碱比如三乙胺存在下, 在溶剂比如二氯甲烷中, 与式 (III) 苯胺反应, 其中 X 如前文所描述 (如, 例如, J. Cabré 等人, Synthesis 1984, 413 的描述), 或者通过将式 (II'') 化合物, 其中 Het 如前文所描述且 Q 是氯、氟或溴, 在 1 当量碱比如三乙胺或碳酸或碳酸氢钠或钾存在下, 在溶剂比如二氯甲烷、乙酸乙酯或 N,N-二甲基甲酰胺中, 优选在 $-10-30^\circ\text{C}$ 下, 与式 (III) 苯胺反应来制备, 其中 X 如前文所描述。式 (II'') 化合物通过在溶剂比如甲苯、二氯甲烷或乙腈中用卤化剂

比如亚硫酸氯、亚硫酸溴、草酰氯、碳酰氯、 SF_4/HF 、DAST((二乙基氨基)硫三氟化物)或 Deoxo-Fluor[®] ([二(2-甲氧基乙基)氨基]硫三氟化物)处理,由式(II')化合物制得。

[0110] 化合物(II)和(II')是通常已知的化合物,并且可以按化学文献中的描述制得,或者可从商业来源获得。化合物(III)是新化合物,并且可以参照流程3的描述来制备。

[0111]



[0112] 如所示流程3,式(III)化合物,可以通过Bechamp还原,或者通过其它已确立的方法,例如,通过选择性催化氢化硝基-化合物(E)、(F)和(G)来制备。

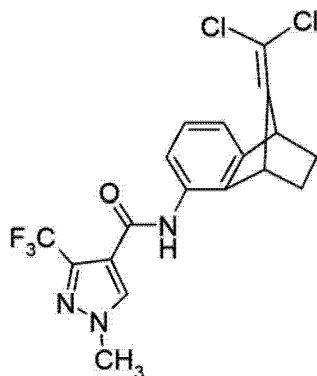
[0113] 9-二卤代亚甲基-5-硝基-苯并降冰片烯(E),其中X是氯、溴或氟,可以按照H-D. Martin等人,Chem. Ber. 118,2514(1985),S. Hayashi等人,Chem. Lett. 1979,983,或M. Suda, Tetrahedron Letters, 22,1421(1981)描述的方法或者与其类似,通过将酮(D)用原位产生的二卤代亚甲基正磷 $\text{R}'''\text{P}=\text{C}(\text{R}^4)\text{R}^5$,其中 R''' 是三苯基、三 C_{1-4} 烷基或三二甲基胺且X是卤代,来Wittig烯化获得。

[0114] 式(I)化合物可以按照实施例H1-H7中的描述来获得。

[0115] 实施例1

[0116] 该实施例举例说明1-甲基-3-三氟甲基-1H-吡唑-4-甲酸(9-二氯亚甲基-苯并降冰片烯-5-基)酰胺(化合物A-1.4)的制备:

[0117]

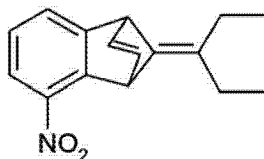


[0118] 将 9-二氯亚甲基-5-氨基-苯并降冰片烯 (175mg, 0.729mmol, 按实施例 6 中的描述制备) 的二氯甲烷 (10ml) 溶液与 1-甲基-3-三氟甲基-1H-吡唑-4-甲酸 (170mg, 0.874mmol, 1.2 当量) 在二-(2-氧代-3-噁唑烷基)-次膦酸氯 (278mg, 1.09mmol, 1.5 当量) 和三乙胺 (184mg, 1.821mmol, 2.5 当量) 存在下, 在环境温度下于搅拌下, 反应 23 小时。反应混合物用饱和碳酸氢钠溶液和饱和盐水萃取, 在 Na_2SO_4 上干燥, 在硅胶上在乙酸乙酯-己烷-(1:1) 中纯化。获得 210mg (69% 理论) 的 1-甲基-3-三氟甲基-1H-吡唑-4-甲酸 (9-二氯亚甲基-苯并降冰片烯-5-基) 酰胺 (化合物 A-1.4, m. p. 179-181°C)。

[0119] 实施例 2

[0120] 该实施例举例说明 9-(3-亚戊基)-5-硝基-苯并降冰片二烯的制备:

[0121]

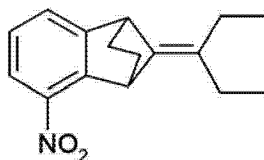


[0122] 向 58°C 下充分搅拌的亚硝酸异戊酯 (2.31ml, 1.3 当量) 的二甲氧基乙烷 (50ml) 溶液, 在 8 分钟内滴加 6-硝基氨基苧酸 (2.76g, 1 当量) 和 6,6-二乙基富烯 (6.45g 的 79% 纯度, 2.5 当量) 溶于 25ml 二甲氧基乙烷的混合物, 温度同时升至 67°C。30 分钟之后, 蒸发深色反应混合物, 在硅胶上在己烷-乙酸乙酯-(20:1) 中纯化, 提供 3.02g (78%) 的希望产物, 是油状物, 其在室温下固化 (m. p. 60-61°C)。

[0123] 实施例 3

[0124] 该实施例举例说明 9-(3-亚戊基)-5-硝基-苯并降冰片烯的制备:

[0125]

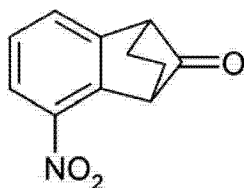


[0126] 在 $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$ (Wilkinson's 催化剂; 0.8g) 存在下, 在 20°C 下, 氢化 9-(3-亚戊基)-5-硝基-苯并降冰片二烯 (7.97g, 按实施例 2 的描述制备) 的 THF (70ml) 溶液。反应在吸收 1 当量氢气之后停止。蒸发, 粗品在硅胶上在乙酸乙酯-己烷-(100:2) 中过滤, 提供希望的产物, 是油状物 (7.90g), 其在室温下放置固化 (m. p. 69-56°C)。

[0127] 实施例 4

[0128] 该实施例举例说明 9-氧代-5-硝基-苯并降冰片烯的制备

[0129]

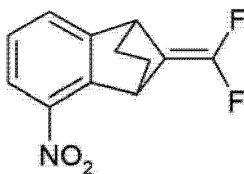


[0130] 在 -70°C 下用臭氧处理 (2.8l O_2/min , 100Watt, 相当于 $9.7\text{gO}_3/\text{h}$), 9-(3-亚戊基)-5-硝基-苯并降冰片烯 (7.0g, 27.2mmol; 按实施例 3 的描述制备) 的二氯甲烷 (300ml)/ 甲醇 (5ml) 溶液, 直到观察到不消失的蓝色 (大约 15 分钟之后)。反应混合物用氮气冲洗。加入三苯基膦 (8.4g, 32.03mmol, 1.18 当量), 使温度温热至 $20-25^{\circ}\text{C}$ 。溶剂蒸发之后, 残余物在硅胶上在己烷-EtOAc-3:1 中纯化, 提供 5.2g 化合物 36.01 (m. p. $112-114^{\circ}\text{C}$)。

[0131] 实施例 5

[0132] 该实施例举例说明 9-二氟亚甲基-5-硝基-苯并降冰片烯的制备

[0133]

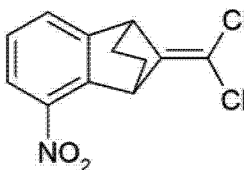


[0134] 向 0°C 的二溴二氟甲烷 (6.30g, 30mmol) 的 THF (50ml) 溶液在 20 分钟内加入三-(二甲基氨基)-膦 (10.1g, 97%, 相当于 11.2ml, 60mmol) 的 THF (30ml) 溶液。在室温下搅拌 1 小时之后, 向所得悬浮液, 在 25 分钟内滴加 9-氧代-5-硝基-苯并降冰片烯 (6.10g, 30mmol; 按实施例 4 中的描述制备) 的 THF (20ml) 溶液, 随后搅拌 21 小时。将悬浮液倾至冰水中, 用乙酸乙酯萃取。在硅胶上在乙酸乙酯-己烷-(1:4) 中纯化, 产生 4.675g 的 9-二氟亚甲基-5-硝基-苯并降冰片烯 (m. p. $99-101^{\circ}\text{C}$)。

[0135] 实施例 6

[0136] 该实施例举例说明 9-二氯亚甲基-5-硝基-苯并降冰片烯的制备

[0137]



[0138] 将无水四氯化碳 (5.9g, 33mmol) 在室温下与三苯基膦 (14.46g, 55.1mmol) 的二氯甲烷 (30ml) 溶液反应 1 小时。滴加 9-氧代-5-硝基-苯并降冰片烯 (5.60g, 27.56mmol; 按实施例 4 中的描述制备) 的二氯甲烷 (10ml) 溶液, 在室温下搅拌 20 小时。用水处理之后 (冰水) 和用二氯甲烷萃取, 粗产物在硅胶上在乙酸乙酯-己烷-(1:4) 中纯化, 获得希望的 9-二氯亚甲基-5-硝基-苯并降冰片烯 (1.83g; m. p. $136-137^{\circ}\text{C}$)。回收一些原料 (4.06g)。

[0139] 实施例 7

[0140] 该实施例举例说明 9-二溴亚甲基-5-硝基-苯并降冰片烯的制备

[0141]

		换, 1H), 7.18 (t, 1H), 7.05 (d, 1H), 4.00 (s, 3H), 3.95 (m, 1H), 3.93 (m, 1H), 2.12 (m, 2H), 1.50 (m, 1H), 1.38 (m, 1H)。
A-1.4	183-188	7.78 (d, 1H), 7.70 (brd, 可与 D ₂ O 交换, 1H), 7.39 (brd s, 1H), 7.16 (t, 1H), 7.01 (d 被 brd s 掩蔽, 2H), 4.00 (m, 1H), 3.94 (m, 1H), 3.72 (s, 3H), 2.10 (m, 2H), 1.51 (m, 1H), 1.38 (m, 1H)。
A-1.5	133-135	7.76 (d, 1H), 7.70 (brd, 可与 D ₂ O 交换, 1H), 7.39 (brd s, 1H), 7.13 (t, 1H), 7.01 (brd s, 1H), 7.00 (d, 1H), 3.98 (m, 1H), 3.93 (m, 1H), 3.72 (s, 3H), 2.04 (m, 2H), 1.49 (m, 1H), 1.36 (m, 1H)。
A-1.6	155-158	7.79 (d, 1H), 7.70 (brd, 可与 D ₂ O 交换, 1H), 7.39 (brd s, 1H), 7.17 (t, 1H), 7.02 (d, 1H), 7.01 (brd s, 1H), 3.98 (m, 1H), 3.91 (m, 1H), 3.72 (s, 3H), 2.11 (m, 2H), 1.50 (m, 1H), 1.39 (m, 1H)。

[0153] 组分 (B) 是已知的。组分 (B) 包括在“农药手册”[The Pesticide Manual—A World Compendium; 十三版; 编辑: C. D. S. Tomlin; The British Crop Protection Council] 中, 其中用上文为特定组分 (B) 给出的圆括号中的编目号来描述它们; 例如, 化合物“阿维菌素”用编目号(1)来描述。上述大多数组分 (B) 是指所谓的“通用名”、相关“ISO 通用名”或个别情况下所用的另一“通用名”。如果命名不是“通用名”, 则在该特定组分 (B) 后面的圆括号中给出该所用命名的类别; 在此情况下, 使用 IUPAC 名、IUPAC/ 化学文摘名、“化学名称”、“传统名”、“化合物名称”或“研发代码”, 如果使用的不是这些名称和“通用名”, 则采用“别名”。

[0154] 下述组分 (B) 登记有 CAS- 登录号:

[0155] 奥涕吗啉 (aldimorph) (CAS91315-15-0); 砷酸盐 (CAS 1327 年 -53-3); 精苯霜灵 (CAS 98243-83-5); 苯噻菌胺 (CAS4 13615-35-7); 氯化镉 (CAS 10108-64-2); 雪松叶子油 (CAS 8007-20-3); 氯 (CAS 7782-50-5); 肉桂醛 (CAS:104-55-2); 碳酸铵铜 (CAS 33113-08-5); 油酸铜 (CAS 1120 年 -44-1); iodocarb(3- 碘 -2- 丙炔基丁基氨基甲酸酯) (CAS 55406-53-6); 恶霉灵 (CAS 10004-44-1); 二硫代氨基二甲酸锰 (CAS 15339-36-3); 汞 (CAS 7487-94-7; 21908-53-2; 7546-30-7); 表苯菌酮 (CAS 220899-03-6); neem 油 (疏水萃取物) (CAS 8002-65-1); 脞醚菌胺 CAS 248593-16-0); 三聚甲醛 (CAS30525-89-4); 吡噻菌胺 (CAS 183675-82-3); 磷酸 (CAS 7664-38-2); 碳酸氢钾 (CAS 298-14-6); 碳酸氢钠 (CAS 144-55-8); 双乙酸钠 (CAS 127-09-3); 丙酸钠 (CAS 137-40-6); TCMTB(CAS 21564-17-0) 和甲苯氟磺胺 (CAS 731-27-1)。

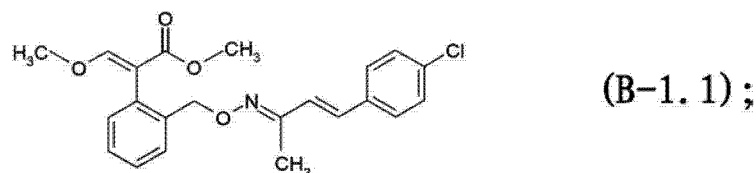
[0156] 化合物 B-1.1 (“烯炔菌酯 (enestrobin)”) 描述于 EP-0-936-213 ; 化合物 B-3.1 (“氟吗啉”) 描述于 US-6,020,332, CN-1-167-568, CN-1-155-977 和描述于 EP-0-860-438 ; 化合物 B-5.1 (“双炔酰菌胺”) 描述于 WO 01/87822 ; 化合物 B-5.2 描述于 W098/46607 ; 化合物 B-5.3 (“氟吡菌胺 (fluopicolide)”) 描述于 WO 99/42447 ; 化合物 B-5.4 (“环氟菌胺”) 描述于 W096/19442 ; 化合物 B-5.5 描述于 W099/14187 ; 化合物 B-5.6 (“pyribencarb”) 登记为 CAS-Reg. No. 325156-49-8 ; 化合物 B-5.7 (“amisulbrom” 或 “ambromdole”) 登记为 CAS-Reg. No. 348635-87-0 ; 化合物 B-5.8 (3-二氟甲基-1-甲基-1H-吡唑-4-甲酸 (2-二环丙基-2-基-苯基)-酰胺) 是描述于 W003/74491 ; 化合物 B-5.9 (3-二氟甲基-1-甲基-1H-吡唑-4-甲酸 (9-异丙基-1,2,3,4-四氢-1,4-桥亚甲基-萘-5-基)-酰胺) 描述于 W004/35589 和 W006/37632 ; 化合物 B-5.10 (1,3-二甲基-5-氟-1H-吡唑-4-甲酸 [2-(1,3-二甲基丁基)苯基]-酰胺) 描述于 W003/10149 ; 化合物 B-5.11 (3-二氟甲基-1-甲基-1H-吡唑-4-甲酸 (3',4'-二氯-5-氟-1,1'-联苯-2-基)-酰胺 ; “比沙芬”) 登记为 CAS-Reg. No. :581809-46-3 和描述于 WO 03/70705 ; 化合物 B-5.12 (N-{2-[3-氯-5-(三氟甲基)吡啶-2-基]乙基}-2-(三氟甲基)苯甲酰胺 ; “氟啶胺”) 登记为 CAS-Reg. No.:658066-35-4 和描述于 WO 04/16088 ; 化合物 B-5.13、B-5.14 和 B-5.15 描述于 WO 07/17450 ; 化合物 B-5.16、B-5.17 和 B-5.18 描述于 WO 06/120219 ; 式 IV 化合物描述于例如 W004/067528、WO 2005/085234、WO 2006/111341、WO 03/015519、W02007/020050、WO 2006/040113 和 WO 2007/093402。式 V 化合物描述于 WO 01/94339。式 VIa、VIb 和 VIc 化合物描述于 WO 04/35589 和描述于 PCT/EP2005/010755。氟磺胺草醚登记为 CAS-Reg. No. 72178-02-0。

[0157] 特别适宜作为组分(B)的化合物的实施例是选自下述组 P 的化合物 :

[0158] 组 P: 本发明组合物中特别适宜作为组分(B)的化合物:

[0159] 甲氧丙烯酸酯类杀真菌剂, 选自嘧菌酯 (47)、醚菌胺 (226)、氟嘧菌酯 (382)、醚菌酯 (485)、苯氧菌胺 (551)、炔醚菌胺、啶氧菌酯 (647)、唑菌胺酯 (690) ; 炔菌酯 (832)、式 B-1.1 化合物 ;

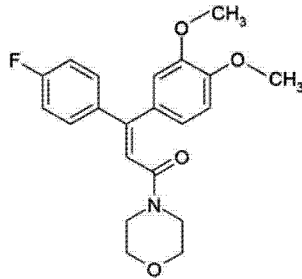
[0160]



[0161] 选自下述的唑类杀真菌剂: 阿扎康唑 (40)、糠菌唑 (96)、环丙唑醇 (207)、苯醚甲环唑 (247)、烯唑醇 (267)、烯唑醇-M (267)、氟环唑 (298)、腈苯唑 (329)、氟啶唑 (385)、氟硅唑 (393)、粉唑醇 (397)、己唑醇 (435)、抑霉唑 (449)、亚胺唑 (457)、种菌唑 (468)、叶菌唑 (525)、腈菌唑 (564)、噁咪唑 (607)、稻瘟酯 (618)、戊菌唑 (619)、咪酰胺 (659)、丙环唑 (675)、丙硫菌唑 (685)、硅氟唑 (731)、戊唑醇 (761)、四氟醚唑 (778)、三唑酮 (814)、三唑醇 (815)、氟菌唑 (834)、灭菌唑 (842)、苜氯三唑醇 (1068)、乙环唑 (1129)、呋菌唑 (1198)、呋醚唑 (1199) 和氯苯康唑 (quinconazole) (1378) ;

[0162] 吗啉类杀真菌剂, 选自奥涕吗啉 (aldimorph)、十二环吗啉 (288)、丁苯吗啉 (344)、十三吗啉 (830)、苯锈啶 (343)、螺环菌胺 (740)、病花灵 (648) 和式 B-3.1 化合物 ;

[0163]



(B-3.1);

[0164] 苯胺基 - 嘧啶杀真菌剂选自嘧菌环胺 (208)、嘧菌胺 (508) 和嘧霉胺 (705) ;

[0165] 杀真菌剂选自

[0166] 敌菌灵 (878)、砷酸盐、苯霜灵 (56)、精苯霜灵、麦锈灵 (896)、苯菌灵 (62)、苯噻菌胺、苯噻菌胺 - 异丙基 (68)、联苯 (81)、联苯三唑醇 (84)、灭瘟素 (blasticidin-S)、波尔多液 (87)、啉酰菌胺 (88)、乙嘧吩磺酸酯 (98)、镉氯化物、敌菌丹 (113)、克菌丹 (114)、多菌灵 (116)、二硫化碳 (945)、萎锈灵 (120)、环丙酰菌胺 (122)、雪松叶子油、灭螨猛 (126)、氯、氯苯甲醚 (139)、百菌清 (142)、乙菌利 (149)、肉桂醛、铜、碳酸铜铵、氢氧化铜 (169)、辛酸铜 (170)、油酸铜、硫酸铜 (87)、氰霜唑 (185)、放线菌酮 (1022)、霜脲氰 (200)、苯氟磺胺 (230)、二氯萘醌 (1052)、二氯丙烯 (233)、双氯氰菌胺 (237)、哒菌酮 (239)、氯硝胺 (240)、乙霉威 (245)、氟嘧菌胺 (253)、二甲嘧吩 (1082)、烯酰吗啉 (263)、消螨普 (270)、二氰萘醌 (279)、多果定 (289)、敌瘟磷 (290)、噻唑菌胺 (304)、乙嘧吩 (1133)、土菌灵 (321)、噁唑菌酮 (322)、咪唑菌酮 (325)、敌磺钠 (1144)、苯线磷 (326)、氯苯嘧啶醇 (327)、甲呋酰胺 (333)、环酰菌胺 (334)、氰菌胺 (338)、拌种咯 (341)、三苯基乙酸锡 (347)、三苯基氯化锡、三苯基氢氧化锡 (347)、福美铁 (350)、嘧菌脲 (351)、氟啶胺 (363)、咯菌腈 (368)、磺菌胺 (394)、氟酰胺 (396)、灭菌丹 (400)、甲醛 (404)、三乙膦酸铝 (407)、四氯苯酞 (643)、麦穗宁 (419)、呋霜灵 (410)、呋吡菌胺 (411)、果绿定 (1205)、双胍盐 (422)、六氯苯 (434)、恶霉灵、双胍辛胺 (459)、iodocarb(3-碘代-2-丙炔基丁基氨基甲酸酯)、异稻瘟净 (IBP) (469)、异菌脲 (470)、异丙菌胺 (471)、稻瘟灵 (474)、春雷霉素 (483)、代森锰锌 (496)、代森锰 (497)、二甲基二硫代氨基甲酸锰、精甲霜灵 (甲霜灵 -M) (517)、灭锈胺 (510)、升汞 (511)、汞、甲霜灵 (516)、磺菌威 (528)、代森联 (546)、表苯菌酮、代森钠 (566)、neem 油 (疏水萃取物)、氟苯嘧啶醇 (587)、辛噻酮 (590)、呋酰胺 (592)、噁霜灵 (601)、8-羟基喹啉铜 (605)、喹菌酮 (606)、氧化萎锈灵 (608)、土霉素 (611)、多效唑 (612)、液态石蜡 (628)、三聚甲醛、戊菌隆 (620)、五氯硝基苯 (716)、五氯酚 (623)、吡噻菌胺、稻瘟酯、磷酸、多抗霉素 (654)、多抗霉素 D 锌盐 (654)、碳酸氢钾、烯丙苯噻唑 (658)、腐霉利 (660)、霜霉威 (668)、丙森锌 (676)、丙氧喹啉 (682)、硫菌威 (1361)、吡菌磷 (693)、啉斑脒 (703)、咯嗉酮 (710)、苯氧喹啉 (715)、五氯硝基苯 (PCNB) (716)、硅噻菌胺 (729)、碳酸氢钠、双乙酸钠、丙酸钠、链霉素 (744)、硫 (754)、TCMTB、叶枯酞、四氯硝基苯 (TCNB) (767)、噻菌灵 (790)、噻呋酰胺 (796)、硫菌灵 (1435)、甲基硫菌灵 (802)、福美双 (804)、甲基立枯磷 (808)、甲苯氟磺胺 (810)、咪唑嗪 (821)、哈茨木霉 (825)、三环唑 (828)、噻氨灵 (838)、氢氧化三苯基锡 (347)、有效霉素 (846)、乙烯菌核利 (849)、代森锌 (855)、福美锌 (856)、苯酰菌胺 (857)、1,1-双(4-氯苯基)-2-乙氧基乙醇 (IUPAC-名称) (910)、苯磺酸 2,4-二氯苯基酯 (IUPAC-/化学文摘-名称) (1059)、2-氟-N-甲基-N-1-萘基乙酰胺 (IUPAC-名称) (1295)、4-氯苯基苯

基砜 (IUPAC- 名称) (981),

[0167] 式 B-5.1 化合物、式 B-5.2 化合物、式 B-5.3 化合物、式 B-5.4 化合物、式 B-5.5 化合物、式 B-5.6 化合物、式 B-5.7 化合物、化合物 B-5.8、化合物 B-5.9、化合物 B-5.10、化合物 B-5.11、化合物 B-5.12、化合物 B-5.13、化合物 B-5.14、化合物 B-5.15、化合物 B-5.16、化合物 B-5.17 和化合物 B-5.18 ;

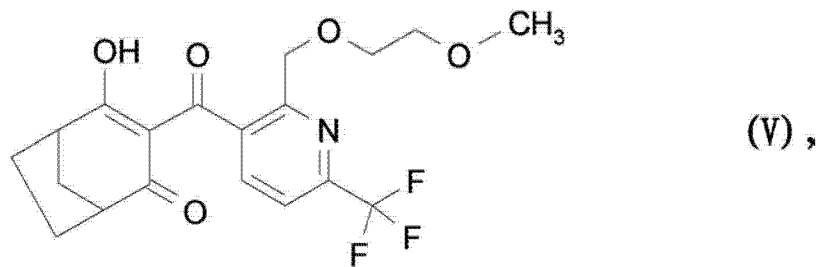
[0168] 植物 - 生物调节剂选自

[0169] 活化酯 (6)、矮壮素 (137)、乙烯利 (307)、甲哌鎗 (509) 和抗倒酯 (841) ;

[0170] 杀虫剂选自

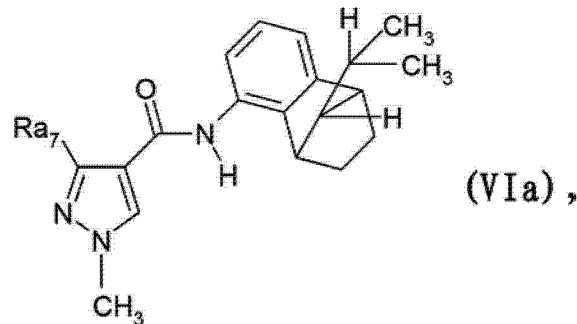
[0171] 阿维菌素 (1)、噻虫胺 (165)、甲氨基阿维菌素苯甲酸盐 (291)、吡虫啉 (458)、七氟菊酯 (769)、噻虫嗪 (792)、和草甘膦 (419)、式 V 化合物

[0172]



[0173] 氟磺胺草醚和 (B9) 式 VIa 外消旋化合物 (顺式)

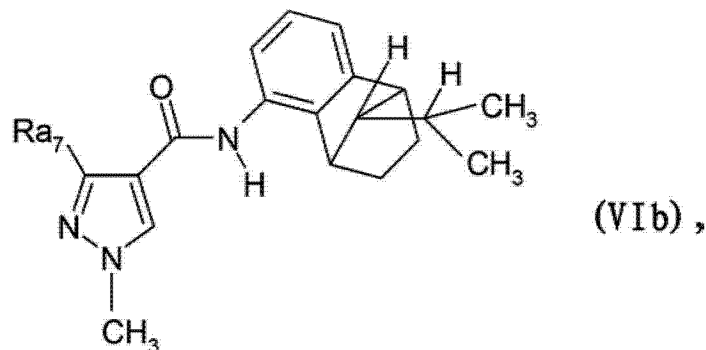
[0174]



[0175] 其中 Ra₇ 是三氟甲基或二氟甲基 ;

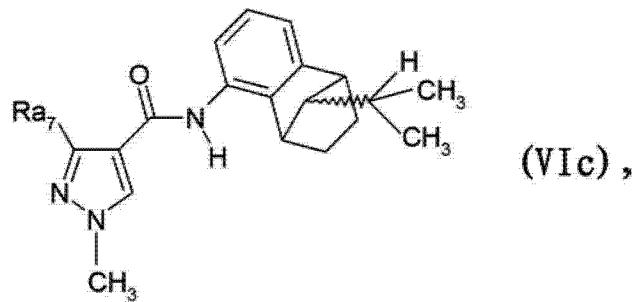
[0176] 式 VIb 的外消旋混合物 (反式)

[0177]



[0178] 其中 Ra₇ 是三氟甲基或二氟甲基 ; 式 VIc 化合物

[0179]



[0180] 其是式 F-10(顺式)和 F-11(反式)外消旋化合物的差向异构混合物,其中式 F-10(顺式)外消旋化合物和式 F-11(反式)外消旋化合物的比例为 1000:1 到 1:1000,且其中 Ra₇ 是三氟甲基或二氟甲基。

[0181] 特别适宜作为组分(B)的化合物的其它实施例是选自下述组 Q 的化合物:

[0182] 组 Q: 本发明组合物中特别适宜作为组分(B)的化合物:

[0183] 甲氧丙烯酸酯类杀真菌剂,选自嘧菌酯、醚菌胺、氟嘧菌酯、醚菌酯-甲酯、苯氧菌胺、肟醚菌胺、啉氧菌酯、唑菌胺酯;肟菌酯和式 B-1.1 化合物;

[0184] 唑类杀真菌剂,选自氧环唑、糠菌唑、环丙唑醇、苯醚甲环唑、烯唑醇、精烯唑醇、氟环唑、腈苯唑、氟唑唑、氟硅唑、粉唑醇、己唑醇、抑霉唑、亚胺唑、种菌唑、叶菌唑、腈菌唑、噁咪唑、稻瘟酯、戊菌唑、咪鲜胺、丙环唑、丙硫菌唑、硅氟唑、戊唑醇、四氟醚唑、三唑酮、三唑醇、氟菌唑、灭菌唑、苜氯三唑醇、乙环唑、呋菌唑、呋菌唑-顺式和氯苯康唑(quinconazole);

[0185] 吗啉类杀真菌剂,选自奥涕吗啉、十二环吗啉、丁苯吗啉、十三吗啉、苯锈啉、螺环菌胺、病花灵和式 B-3.1 化合物;

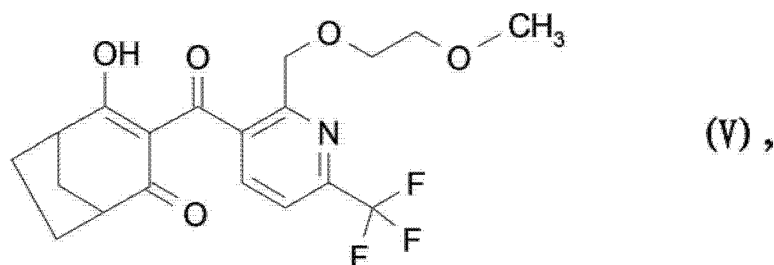
[0186] 苯氨基-嘧啶类杀真菌剂,选自嘧菌环胺、嘧菌胺和嘧霉胺;

[0187] 选自以下的杀真菌剂:苯霜灵、精苯霜灵、苯菌灵、联苯三唑醇、啉酰菌胺、克菌丹、萎锈灵、环丙酰菌胺、百菌清、铜、氰霜唑、霜脲氰、乙霉威、二氰蒽醌、噁唑菌酮、咪唑菌酮、环酰菌胺、苯氧威、拌种咯、氟啉胺、咯菌腈、氟酰胺、灭菌丹、双胍盐、恶霉灵、异菌脲、虱螨脲、代森锰锌、甲霜灵、精甲霜灵、表苯菌酮、氟苯嘧啶醇、多效唑、戊菌隆、吡噻菌胺、腐霉利、丙氧喹啉、咯喹酮、苯氧喹啉、硅噻菌胺、硫、噻菌灵、福美双、咪唑嗪、三环唑、式 B-5.1 化合物、式 B-5.2 化合物、式 B-5.3 化合物、式 B-5.4 化合物、式 B-5.5 化合物、式 B-5.6 化合物、式 B-5.7 化合物、式 B-5.8 化合物、式 B-5.9 化合物、式 B-5.10 化合物和式 B-5.12 化合物;

[0188] 植物-生物调节剂,选自活化酯、矮壮素、乙烯利、甲哌鎗和抗倒酯;

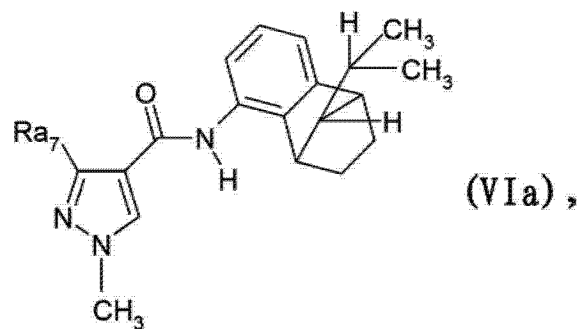
[0189] 杀虫剂,选自阿维菌素、甲氨基阿维菌素苯甲酸酯、七氟菊酯、噻虫嗪和草甘膦、式 V 化合物

[0190]



[0191] 氟磺胺草醚, 和 (B9) 式 VIa 外消旋化合物 (顺式)

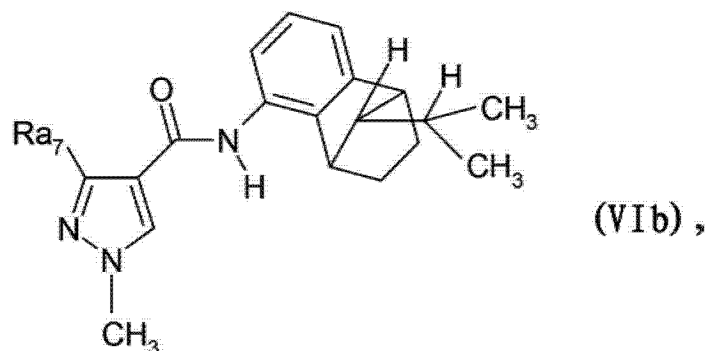
[0192]



[0193] 其中 Ra₇ 是三氟甲基或二氟甲基;

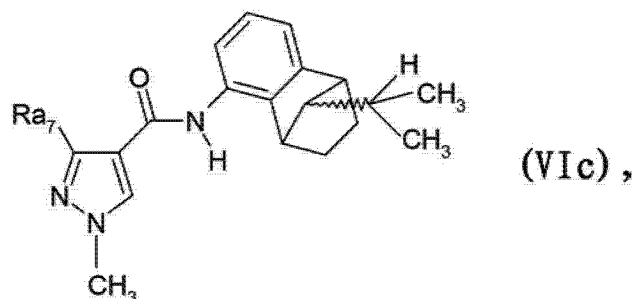
[0194] 式 VIb 的外消旋混合物 (反式)

[0195]



[0196] 其中 Ra₇ 是三氟甲基或二氟甲基; 式 VIc 化合物

[0197]



[0198] 其是式 F-10 (顺式) 和 F-11 (反式) 外消旋化合物的差向异构混合物, 其中式 F-10 (顺式) 外消旋化合物和式 F-11 (反式) 外消旋化合物的比例为 1000:1 到 1:1000, 且其中 Ra₇ 是三氟甲基或二氟甲基。

[0199] 在整个此申请文件中, 措辞“组合物”代表组分 (A) 和 (B) 的各种混合物或组合, 例如单独“即用”形式, 由单独的活性成分分开制剂组成的合并喷雾混合物, 比如“桶混”, 以及以单一活性成分连续施用的联合使用方式施用, 即间隔合理的短周期如几小时或几天依次施用。施用组分 (A) 和 (B) 的顺序不是实施本发明的关键。

[0200] 本发明组合物还可以包含多于一种的活性组分 (B), 如果, 例如, 植物致病病害防治谱的扩大是希望的。例如, 在农业实践中将两种或三种组分 (B) 与组分 (A) 组合可以是有利的。实例是包含式 (I) 化合物、嘧菌酯和环丙唑醇的组合物。

[0201] 根据本发明的包含三种活性成分的组合物其它实例定义为实施方式 E1 和 E2:

[0202] 实施方式 E1：

[0203] 措辞“TX1”表示：“化合物 A-1. 1+ 选自组 P 的化合物”

[0204] 醚菌胺 +TX1、氟嘧菌酯 +TX1、醚菌酯 - 甲酯 +TX1、苯氧菌胺 +TX1、肟醚菌胺 +TX1、啶氧菌酯 +TX1、唑菌胺酯 +TX1、肟菌酯 +TX1、式 B-1. 1 化合物 +TX1、

[0205] 氧环唑 +TX1、糠菌唑 +TX1、环丙唑醇 +TX1、苯醚甲环唑 +TX1、烯唑醇 +TX1、精烯唑醇 +TX1、氟环唑 +TX1、腈苯唑 +TX1、氟唑唑 +TX1、氟硅唑 +TX1、粉唑醇 +TX1、己唑醇 +TX1、抑霉唑 +TX1、亚胺唑 +TX1、种菌唑 +TX1、叶菌唑 +TX1、腈菌唑 +TX1、噁咪唑 +TX1、稻瘟酯 +TX1、戊菌唑 +TX1、咪鲜胺 +TX1、丙环唑 +TX1、丙硫菌唑 +TX1、硅氟唑 +TX1、戊唑醇 +TX1、四氟醚唑 +TX1、三唑酮 +TX1、三唑醇 +TX1、氟菌唑 +TX1、灭菌唑 +TX1、苄氯三唑醇 +TX1、乙环唑 +TX1、呋菌唑 +TX1、呋菌唑 - 顺式 +TX1、氯苯康唑 +TX1、奥涕吗啉 +TX1、十二环吗啉 +TX1、丁苯吗啉 +TX1、十三吗啉 +TX1、苯锈啉 +TX1、螺环菌胺 +TX1、病花灵 +TX1、式 B-3. 1 化合物 +TX1、嘧菌环胺 +TX1、嘧菌胺 +TX1、嘧霉胺 +TX1、苯霜灵 +TX1、精苯霜灵 +TX1、苯菌灵 +TX1、联苯三唑醇 +TX1、啶酰菌胺 +TX1、克菌丹 +TX1、萎锈灵 +TX1、环丙酰菌胺 +TX1、百菌清 +TX1、铜 +TX1、氰霜唑 +TX1、霜脲氰 +TX1、乙霉威 +TX1、二氰蒽醌 +TX1、噁唑菌酮 +TX1、咪唑菌酮 +TX1、环酰菌胺 +TX1、苯氧威 +TX1、拌种咯 +TX1、氟啶胺 +TX1、咯菌腈 +TX1、氟酰胺 +TX1、灭菌丹 +TX1、双胍盐 +TX1、恶霉灵 +TX1、异菌脲 +TX1、虱螨脲 +TX1、代森锰锌 +TX1、甲霜灵 +TX1、精甲霜灵 +TX1、表苯菌酮 +TX1、氟苯嘧啶醇 +TX1、多效唑 +TX1、戊菌隆 +TX1、吡噻菌胺 +TX1、腐霉利 +TX1、丙氧喹啉 +TX1、咯唑酮 +TX1、苯氧喹啉 +TX1、硅噻菌胺 +TX1、硫 +TX1、噻菌灵 +TX1、福美双 +TX1、咪唑嗪 +TX1、三环唑 +TX1、式 B-5. 1 化合物 +TX1、式 B-5. 2 化合物 +TX1、式 B-5. 3 化合物 +TX1、式 B-5. 4 化合物 +TX1、式 B-5. 5 化合物 +TX1、式 B-5. 6 化合物 +TX1、式 B-5. 7 化合物 +TX1、式 B-5. 8 化合物 +TX1、式 B-5. 9 化合物 +TX1、式 B-5. 10 化合物 +TX1、式 B-5. 12 化合物 +TX1、活化酯 +TX1、矮壮素 +TX1、乙烯利 +TX1、甲哌鎗 +TX1、抗倒酯 +TX1、阿维菌素 +TX1、甲氨基阿维菌素苯甲酸酯 +TX1、七氟菊酯 +TX1、噻虫嗪 +TX1 和草甘膦 +TX1。

[0206] 实施方式 E2：

[0207] 措辞“TX2”表示：“化合物 A-1. 2+ 选自组 P 的化合物”。

[0208] 醚菌胺 +TX2、氟嘧菌酯 +TX2、醚菌酯 - 甲酯 +TX2、苯氧菌胺 +TX2、肟醚菌胺 +TX2、啶氧菌酯 +TX2、唑菌胺酯 +TX2、肟菌酯 +TX2、化合物式 B-1. 1+TX2、

[0209] 氧环唑 +TX2、糠菌唑 +TX2、环丙唑醇 +TX2、苯醚甲环唑 +TX2、烯唑醇 +TX2、精烯唑醇 +TX2、氟环唑 +TX2、腈苯唑 +TX2、氟唑唑 +TX2、氟硅唑 +TX2、粉唑醇 +TX2、己唑醇 +TX2、抑霉唑 +TX2、亚胺唑 +TX2、种菌唑 +TX2、叶菌唑 +TX2、腈菌唑 +TX2、噁咪唑 +TX2、稻瘟酯 +TX2、戊菌唑 +TX2、咪鲜胺 +TX2、丙环唑 +TX2、丙硫菌唑 +TX2、硅氟唑 +TX2、戊唑醇 +TX2、四氟醚唑 +TX2、三唑酮 +TX2、三唑醇 +TX2、氟菌唑 +TX2、灭菌唑 +TX2、苄氯三唑醇 +TX2、乙环唑 +TX2、呋菌唑 +TX2、呋菌唑 - 顺式 +TX2、氯苯康唑 +TX2、奥涕吗啉 +TX2、十二环吗啉 +TX2、丁苯吗啉 +TX2、十三吗啉 +TX2、苯锈啉 +TX2、螺环菌胺 +TX2、病花灵 +TX2、式 B-3. 1 化合物 +TX2、嘧菌环胺 +TX2、嘧菌胺 +TX2、嘧霉胺 +TX2、苯霜灵 +TX2、精苯霜灵 +TX2、苯菌灵 +TX2、联苯三唑醇 +TX2、啶酰菌胺 +TX2、克菌丹 +TX2、萎锈灵 +TX2、环丙酰菌胺 +TX2、百菌清 +TX2、铜 +TX2、氰霜唑 +TX2、霜脲氰 +TX2、乙霉威 +TX2、二氰蒽醌 +TX2、噁唑菌酮 +TX2、咪唑菌酮 +TX2、环酰菌胺 +TX2、苯氧威 +TX2、拌种咯 +TX2、氟啶胺 +TX2、咯菌腈 +TX2、氟酰胺

+TX2、灭菌丹 +TX2、双胍盐 +TX2、恶霉灵 +TX2、异菌脲 +TX2、虱螨脲 +TX2、代森锰锌 +TX2、甲霜灵 +TX2、精甲霜灵 +TX2、表苯菌酮 +TX2、氟苯嘧啶醇 +TX2、多效唑 +TX2、戊菌隆 +TX2、吡噻菌胺 +TX2、腐霉利 +TX2、丙氧喹啉 +TX2、咯喹酮 +TX2、苯氧喹啉 +TX2、硅噻菌胺 +TX2、硫 +TX2、噻菌灵 +TX2、福美双 +TX2、咪唑嗪 +TX2、三环唑 +TX2、式 B-5.1 化合物 +TX2、式 B-5.2 化合物 +TX2、式 B-5.3 化合物 +TX2、式 B-5.4 化合物 +TX2、式 B-5.5 化合物 +TX2、式 B-5.6 化合物 +TX2、式 B-5.7 化合物 +TX2、式 B-5.8 化合物 +TX2、式 B-5.9 化合物 +TX2、式 B-5.10 化合物 +TX2、式 B-5.12 化合物 +TX2、活化酯 +TX2、矮壮素 +TX2、乙烯利 +TX2、甲哌鎗 +TX2、抗倒酯 +TX2、阿维菌素 +TX2、甲氨基阿维菌素苯甲酸酯 +TX2、七氟菊酯 +TX2、噻虫嗪 +TX2 和草甘膦 +TX2。

[0210] 实施方式 E1 和 E2 定义的根据本发明的组合物包含 3 种活性成分。在所述实施方式中,选自组 P 的混配物必须不同于其它已描述的混配物。例如,组合物“环丙唑醇 +TX1”表示包含环丙唑醇、化合物 A-1.1+ 选自组 P 的化合物作为活性成分的组合物。在所述组合物中,选自组 P 的化合物不同于环丙唑醇。

[0211] 优选下述组合物:

[0212] 组合物,包含 (A) 化合物 A-1.1 和 (B) 选自组 P 的化合物。这种组合物的实例是包含化合物 A-1.1 和组 P 的第一种化合物,其是嘧菌酯的组合物。

[0213] 组合物,包含 (A) 化合物 A-1.1 和 (B) 选自组 Q 的化合物的。这种组合物的实例是包含化合物 A-1.1 和组 Q 的第二种化合物,其是醚菌胺的组合物。

[0214] 组合物,包含 (A) 化合物 A-1.1 和 (B) 甲氧丙烯酸酯类杀真菌剂。

[0215] 组合物,包含 (A) 化合物 A-1.1 和 (B) 唑类杀真菌剂。

[0216] 组合物,包含 (A) 化合物 A-1.1 和 (B) 吗啉类杀真菌剂。

[0217] 组合物,包含 (A) 化合物 A-1.1 和 (B) 苯胺基嘧啶类杀真菌剂。

[0218] 组合物,包含 (A) 化合物 A-1.1 和式 B-7.1 杀虫剂。

[0219] 组合物,包含 (A) 化合物 A-1.1 和 (B) 草甘膦。

[0220] 组合物,包含 (A) 化合物 A-1.1 和选自嘧菌酯、氟嘧菌酯、啉氧菌酯、唑菌胺酯、肟菌酯、环丙唑醇、苯醚甲环唑、氟环唑、粉唑醇、种菌唑、叶菌唑、腈菌唑、戊菌唑、丙环唑、丙硫菌唑、戊唑醇、四氟醚唑、苯锈啉、嘧菌环胺、百菌清、二氰蒽醌、氟啉胺、咯菌腈、表苯菌酮、化合物 B-5.1 和化合物 B-5.4 的杀真菌剂。

[0221] 组合物,包含 (A) 化合物 A-1.1 和选自嘧菌酯、氟嘧菌酯、啉氧菌酯、唑菌胺酯、肟菌酯、环丙唑醇、氟环唑、粉唑醇、种菌唑、叶菌唑、腈菌唑、丙环唑、丙硫菌唑、戊唑醇、四氟醚唑和百菌清的杀真菌剂。

[0222] 组合物,包含 (A) 化合物 A-1.2 和 (B) 选自组 P 的化合物。

[0223] 组合物,包含 (A) 化合物 A-1.2 和 (B) 选自组 Q 的化合物。

[0224] 组合物,包含 (A) 化合物 A-1.2 和 (B) 甲氧丙烯酸酯类杀真菌剂。

[0225] 组合物,包含 (A) 化合物 A-1.2 和 (B) 唑类杀真菌剂。

[0226] 组合物,包含 (A) 化合物 A-1.2 和 (B) 吗啉类杀真菌剂。

[0227] 组合物,包含 (A) 化合物 A-1.2 和 (B) 苯胺基嘧啶类杀真菌剂。

[0228] 组合物,包含 (A) 化合物 A-1.2 和式 B-7.1 杀虫剂。

[0229] 组合物,包含 (A) 化合物 A-1.2 和 (B) 草甘膦。

[0230] 组合物,包含(A)化合物A-1.2和选自嘧菌酯、氟嘧菌酯、啉氧菌酯、唑菌胺酯、肟菌酯、环丙唑醇、苯醚甲环唑、氟环唑、粉唑醇、种菌唑、叶菌唑、腈菌唑、戊菌唑、丙环唑、丙硫菌唑、戊唑醇、四氟醚唑、苯锈啉、嘧菌环胺、百菌清、二氰蒽醌、氟啉胺、咯菌腈、表苯菌酮、化合物B-5.1和化合物B-5.4杀真菌剂。

[0231] 组合物,包含(A)化合物A-1.2和选自嘧菌酯、氟嘧菌酯、啉氧菌酯、唑菌胺酯、肟菌酯、环丙唑醇、氟环唑、粉唑醇、种菌唑、叶菌唑、腈菌唑、丙环唑、丙硫菌唑、戊唑醇、四氟醚唑和百菌清的杀真菌剂。

[0232] 组合物,包含(A)化合物A-1.3和(B)选自组P的化合物。

[0233] 组合物,包含(A)化合物A-1.3和(B)选自组Q的化合物。

[0234] 组合物,包含(A)化合物A-1.3和(B)甲氧丙烯酸酯类杀真菌剂。

[0235] 组合物,包含(A)化合物A-1.3和(B)唑类杀真菌剂。

[0236] 组合物,包含(A)化合物A-1.3和(B)吗啉类杀真菌剂。

[0237] 组合物,包含(A)化合物A-1.3和(B)苯胺基嘧啶杀真菌剂。

[0238] 组合物,包含(A)化合物A-1.3和式B-7.1杀虫剂。

[0239] 组合物,包含(A)化合物A-1.3和(B)草甘膦。

[0240] 组合物,包含(A)化合物A-1.3和选自嘧菌酯、氟嘧菌酯、啉氧菌酯、唑菌胺酯、肟菌酯、环丙唑醇、苯醚甲环唑、氟环唑、粉唑醇、种菌唑、叶菌唑、腈菌唑、戊菌唑、丙环唑、丙硫菌唑、戊唑醇、四氟醚唑、苯锈啉、嘧菌环胺、百菌清、二氰蒽醌、氟啉胺、咯菌腈、表苯菌酮、化合物B-5.1和化合物B-5.4的杀真菌剂。

[0241] 组合物,包含(A)化合物A-1.3和选自嘧菌酯、氟嘧菌酯、啉氧菌酯、唑菌胺酯、肟菌酯、环丙唑醇、氟环唑、粉唑醇、种菌唑、叶菌唑、腈菌唑、丙环唑、丙硫菌唑、戊唑醇、四氟醚唑和百菌清的杀真菌剂。

[0242] 组合物,包含(A)化合物A-1.4和(B)选自组P的化合物。

[0243] 组合物,包含(A)化合物A-1.5和(B)选自组P的化合物。

[0244] 组合物,包含(A)化合物A-1.6和(B)选自组P的化合物。

[0245] 本发明组合物对抗比如引起植物致病性病害的微生物的有害微生物、特别是对抗致植物病真菌和细菌是特别有效的。

[0246] 本发明组合物特别是对抗属于下述纲的致植物病真菌是有效的:子囊菌纲(Ascomycetes)(例如黑星菌属(*Venturia*)、叉丝单囊壳属(*Podospaera*)、白粉菌属(*Erysiphe*)、链核盘菌属(*Monilinia*)、小球壳属(*Mycosphaerella*)、钩丝壳属(*Uncinula*));担子菌纲(Basidiomycetes)(例如驼孢锈菌属(*Hemileia*)、丝核菌属(*Rhizoctonia*)、层锈菌属(*Phakopsora*)、柄锈菌属(*Puccinia*)、黑粉菌属(*Ustilago*)、腥黑粉菌属(*Tilletia*));不完全菌类(Fungi imperfecti)(也称为半知菌纲(Deuteromycetes);例如葡萄孢属(*Botrytis*)、长蠕孢属(*Helminthosporium*)、喙孢属(*Rhynchosporium*)、镰孢属(*Fusarium*)、壳针孢属(*Septoria*)、尾孢属(*Cercospora*)、链格孢属(*Alternaria*)、梨孢属(*Pyricularia*)和假小尾孢属(*Pseudocercospora*));卵菌纲(Oomycetes)(例如疫霉属(*Phytophthora*)、霜霉属(*Peronospora*)、假霜霉属(*Pseudoperonospora*)、白锈菌属(*Albugo*)、盘梗霉属(*Bremia*)、腐霉属(*Pythium*)、假指梗霉属(*Pseudosclerospora*)、单轴霉属(*Plasmopara*))。

[0247] 按照本发明，“有用植物”通常包含下述植物种：葡萄藤；谷物，比如小麦、大麦、黑麦或燕麦；甜菜，例如糖用甜菜或饲料甜菜；果实，比如梨果、核果或浆果，例如苹果、梨、李、桃、杏、樱桃、草莓、覆盆子或黑莓；豆科植物，比如菜豆、小扁豆、豌豆或大豆；油料植物，比如油菜、芥菜、罌粟、橄榄、向日葵、椰子、蓖麻油植物、可可豆或落花生；黄瓜植物，比如西葫芦、黄瓜或甜瓜；纤维植物，比如棉花、亚麻、大麻或黄麻；柑橘类果实，比如橙、柠檬、葡萄柚或柑；蔬菜，比如菠菜、莴苣、芦笋、卷心菜、胡萝卜、洋葱、西红柿、马铃薯、南瓜或辣椒；樟科，比如鳄梨、肉桂或樟脑；玉米；烟草；坚果；咖啡；甘蔗；茶；葡萄；酒花；榴莲；香蕉；天然橡胶植物；草皮或观赏植物，比如花、灌木、阔叶树或常绿树，例如针叶树。该清单不代表任何限制。

[0248] 术语“有用植物”应理解为还包括由于常规育种方法或基因工程方法使其耐受除草剂如溴苯腈或多类除草剂（比如，例如，HPPD 抑制剂，ALS 抑制剂，例如氟嘧磺隆、氟磺隆和三氟啶磺隆，EPSPS(5-烯醇-丙酮酰-莽草酸-3-磷酸-合成酶)抑制剂，GS(谷氨酰胺合成酶)抑制剂或PPO(原卟啉原氧化酶)抑制剂)的有用植物。已通过常规育种方法（诱变）使其耐受咪唑啉酮类如甲氧咪草烟的作物的实例是**Clearfield®**夏季油菜（芸苔(Canola)）。通过基因工程方法使之耐除草剂或除草剂类的作物的实例包括抗草甘膦和抗草铵膦的玉米，该品种可根据商品名**RoundupReady®**、**Herculex I®**和**LibertyLink®**购得。

[0249] 术语“有用植物”应理解为还包括已通过使用重组DNA技术转化使其能合成一种或多种选择性作用毒素的有用植物，所述毒素如已知来自于毒素产生细菌，特别是芽孢杆菌属的那些细菌。

[0250] 术语“有用植物”应理解为还包括已通过使用重组DNA技术转化使其能合成选择性作用抗病原物质，比如，例如所谓的“致病相关蛋白”(PRPs, 见例如EP-A-0 392 225)的有用植物。所述抗病原物质和能合成所述抗病原物质的转基因植物的实例已知于例如EP-A-0 392 225、WO 95/33818 和 EP-A-0 353 191。所述转基因植物的制造方法是本领域技术人员通常已知的，并且描述于例如上述出版物中。

[0251] 文中使用的术语有用植物的“所在地”意在涵盖有所述用植物生长的地点、所述有用植物的植物繁殖材料播种的地点或所述有用植物的植物繁殖材料将要放入土壤中的地点。这种所在地的实施例是作物植物生长的大田。

[0252] 术语植物“繁殖材料”应理解为表示植物的生殖部分，比如可以用于后者繁殖的种子，以及营养材料，比如插条或块茎，例如马铃薯。可以提及例如种子(严格意义的)、根、果实、块茎、鳞茎、根茎和植物的部分。还可提及，发芽后或从土壤中出苗后要移植的发芽植物和幼苗。在移植前通过整体或部分浸渍处理可以保护这些幼苗。优选地“植物繁殖材料”应理解为表示种子。

[0253] 本发明组合物还可以用在保护贮藏物对抗真菌侵染的领域。按照本发明，术语“贮藏物”应理解为表示取自天然生命循环的且希望长期保护的植物和/或动物来源的天然物质及其经处理的形式。植物来源的贮藏物，比如植物或其部分，例如茎、叶、块茎、种子、果实或谷粒，可以通过新鲜收获状态或者比如预干、润湿、粉碎、磨碎、压榨或烘烤的经处理的形式来保护。木材也属于所定义的贮藏物，无论是如建筑木材、电线杆和栅栏的天然木材形式，或者是如用木材制造的家具或物体的成品形式。动物来源的贮藏物是生皮、皮革、兽

毛、毛发等。本发明的组合物可以预防不利的后果,比如腐坏、变色或发霉。优选地“贮藏物”应理解为表示植物来源的天然物质和/或其经处理的形式,更优选果实及其经处理的形式,比如梨果、核果、浆果和柑橘类果实及其经处理的形式。在本发明的另一个优选实施方式中,“贮藏物”应理解为表示木材。

[0254] 所以本发明的另一个方面是保护贮藏物的方法,其包含向贮藏物施用本发明组合物。

[0255] 本发明组合物还可以用在保护工业材料对抗真菌侵染的领域。按照本发明,术语“工业材料”包括纸;地毯;建筑;制冷或加热系统;墙板;通风或空调系统等;优选地“工业材料”应理解为表示墙板。本发明的组合物可以预防不利的后果,比如腐坏、变色或发霉。

[0256] 本发明化合物可特别有效对抗白粉病、锈病、各种叶斑病、早疫病和霉菌;特别是谷物中的壳针孢属、柄锈菌属 (*Puccinia*)、白粉菌属、核腔菌属 (*Pyrenophora*) 和 *Tapesia*;大豆中的层锈菌属;咖啡中的驼孢锈菌属 (*Hemileia*);玫瑰中的多胞锈菌属 (*Phragmidium*);马铃薯、西红柿和南瓜中的链格孢属 (*Alternaria*);草皮、蔬菜、向日葵和油籽油菜中的核盘菌属 (*Sclerotinia*);葡萄中的黑腐病、葡萄叶斑病、白粉病、灰霉病和蔓割病;果实中的灰葡萄孢 (*Botrytis cinerea*);果实中的链核盘菌属 (*Monilinia* spp.) 和果实中的青霉属 (*Penicillium* spp.)。

[0257] 此外,本发明化合物可特别有效对抗种子传递和土壤传递的病害,比如链格孢属 (*Alternaria* spp.)、壳二孢属 (*Ascochyta* spp.)、灰葡萄孢、尾孢属 (*Cercospora* spp.)、麦角菌 (*Claviceps purpurea*)、禾旋孢腔菌 (*Cochliobolus sativus*)、刺盘孢属 (*Colletotrichum* spp.)、附球菌属 (*Epicoccum* spp.)、禾谷镰孢 (*Fusarium graminearum*)、稻恶苗镰孢 (*Fusarium moniliforme*)、尖孢镰孢菌 (*Fusarium oxysporum*)、增生镰刀霉 (*Fusarium proliferatum*)、茄病镰孢 (*Fusarium solani*)、微胶镰孢 (*Fusarium subglutinans*)、禾顶囊壳菌 (***Gäumannomyces*** *graminis*)、长蠕孢属 (*Helminthosporium* spp.)、雪腐微托菌 (*Microdochium nivale*)、茎点霉属 (*Phoma* spp.)、麦类核腔菌 (*Pyrenophora graminea*)、稻瘟梨孢霉 (*Pyricularia oryzae*)、立枯丝核菌 (*Rhizoctonia solani*)、禾谷丝核菌 (*Rhizoctonia cerealis*)、核盘菌属 (*Sclerotinia* spp.)、壳针孢属 (*Septoria* spp.)、丝轴黑粉菌 (*Sphacelotheca reilliana*)、腥黑粉菌属 (*Tilletia* spp.)、肉孢核瑚菌 (*Typhula incarnata*)、隐条黑粉菌 (*Urocystis occulta*)、黑粉菌属 (*Ustilago* spp.) 或轮枝孢属种 (*Verticillium* spp.);特别是对抗谷物,比如小麦、大麦、黑麦或燕麦,玉米,稻,棉花,大豆,草皮,糖用甜菜,油籽油菜,马铃薯,豆类作物,比如豌豆、小扁豆或鹰嘴豆,以及向日葵中的病原菌。

[0258] 此外,本发明组合物也可特别有效对抗收获后病害,比如灰葡萄孢、芭蕉刺盘孢 (*Colletotrichum musae*)、弯孢 (*Curvularia lunata*)、半裸镰孢 (*Fusarium semitectum*)、白地菌 (*Geotrichum candidum*)、桃褐腐病菌 (*Monilinia fructicola*)、仁果丛梗孢 (*Monilinia fructigena*)、核果褐腐菌 (*Monilinia laxa*)、梨形毛霉 (*Mucor piriformis*)、意大利青霉 (*Penicilium italicum*)、离生青霉 (*Penicilium solitum*)、指状青霉 (*Penicillium digitatum*) 或扩展青霉 (*Penicillium expansum*),特别是对抗果实,比如梨果,例如苹果和梨;核果,例如桃和李;柑橘;甜瓜;木瓜;猕猴桃;芒果;浆果,例如草莓、鳄梨、石榴和香蕉,以及坚果中的病原菌。

[0259] 本发明组合在防治下述作物上的下述病害是特别有用的：

[0260] 果实和植物中的链格孢属；豆类作物中的壳二孢属；草莓、西红柿、向日葵、豆类作物、植物和葡萄中的灰葡萄孢，比如葡萄上的灰葡萄孢；花生中的落花生尾孢 (*Cercospora arachidicola*)；谷物中的禾旋孢腔菌 (*Cochliobolus sativus*)；

[0261] 豆类作物中的刺盘孢属；谷物中的白粉菌属；比如小麦中的禾白粉菌 (*Erysiphe graminis*) 和大麦中的禾白粉菌；南瓜中的二孢白粉菌 (*Erysiphe cichoracearum*) 和单丝壳 (*Sphaerotheca fuliginea*)；谷物和玉米中的镰孢属；谷物和草地中的禾顶囊壳菌；玉米、稻和马铃薯中的长蠕孢属；咖啡上的咖啡驼孢锈菌 (*Hemileia vastatrix*)；小麦和黑麦中的微托菌属 (*Microdochium*)；香蕉中的斐济球腔菌 (*Mycosphaerella fijiensis*)；大豆中的层锈菌属，比如大豆中的豆薯层锈菌 (*Phakopsora pachyrhizi*)；谷物、阔叶作物和多年生植物中的柄锈菌属；比如小麦上的隐匿柄锈菌 (*Puccinia recondita*)、小麦上的条形柄锈菌 (*Puccinia striiformis*) 和大麦上的隐匿柄锈病；谷物中的假小尾孢属，比如小麦中的小麦基腐病菌 (*Pseudocercospora herpotrichoides*)；玫瑰中的短尖多胞锈菌 (*Phragmidium mucronatum*)；果实中的叉丝单囊壳属；大麦中的核腔菌属 (*Pyrenophora*)，比如大麦上的圆核腔菌 (*Pyrenophora teres*)；稻中的稻瘟梨孢霉；大麦中的 *Ramularia collo-cygni*；棉花、大豆、谷物、玉米、马铃薯、稻和草地中的丝核菌属，比如马铃薯、稻、草皮和棉花上的立枯丝核菌；大麦上的黑麦喙孢 (*Rhynchosporium secalis*)、黑麦上的黑麦喙孢 (*Rhynchosporium secalis*)；草地、莴苣、植物和油籽油菜中的核盘菌属，比如油籽油菜上的核盘菌 (*Sclerotinia sclerotiorum*) 和草皮上的同果核盘菌 (*Sclerotinia homeocarpa*)；谷物、大豆和植物中的壳针孢属，比如小麦上的小麦壳针孢 (*Septoria tritici*)、小麦上的颖枯壳针孢 (*Septoria nodorum*) 和大豆上的大豆壳针孢 (*Septoria glycines*)；玉米中的丝轴黑粉菌；谷物中的腥黑粉菌属；葡萄中的葡萄钩丝壳 (*Uncinula necator*)、葡萄球座菌 (*Guignardia bidwellii*) 和葡萄拟茎点霉菌 (*Phomopsis viticola*)；黑麦中的隐条黑粉菌；菜豆中的单孢锈菌属 (*Uromyces*)；谷物和玉米中的黑粉菌属；果实中的黑星菌属，比如苹果上的苹果黑星菌 (*Venturia inaequalis*)；果实上的链核盘菌属 (*Monilinia*)；柑橘和苹果上的青霉属。

[0262] 通常，组分(A)和组分(B)的重量比是从 2000:1 到 1:1000。该重量比的非限制性实例是，式 I 化合物：式 B-2 化合物是 10:1。组分(A)和组分(B)的重量比优选是从 100:1 到 1:100；更优选从 20:1 到 1:50。

[0263] 令人惊讶的发现，组分(A)和组分(B)的某些重量比可以引起协同活性。因此，本发明的另一个方面是组合物，其中组分(A)和组分(B)以产生协同效应的量存在于组合物中。因为以下事实该协同效应是明显的：包含组分(A)和组分(B)的组合物杀真菌活性大于组分(A)和组分(B)的杀真菌活性的加合。该协同活性以两种方式扩大了组分(A)和组分(B)的作用范围。首先，组分(A)和组分(B)的施用率变低但作用保持同样良好，意思是即使两种独立组分在这种低施用率范围内变得完全失效时，活性成分混合物仍实现高水平的植物病原菌防治。其次，大大扩大了可防治的植物病原菌谱。

[0264] 只要活性成分组合的作用大于单个组分的作用的加合，即存在协同效应。给定活性成分组合的预期作用 E 遵守所谓的 COLBY 公式，并可计算如下 (COLBY, S. R. "Calculating synergistic and antagonistic responses of herbicide combination". Weeds, 15

卷, 20-22 页; 1967) :

[0265] ppm= 毫克活性成分 (=a. i.) 每升喷雾混合物

[0266] X= 活性成分 A) 的作用 %, 使用 p ppm 的活性成分。

[0267] Y= 活性成分 B) 的作用 %, 使用 q ppm 的活性成分。

[0268] 按照 COLBY, 使用 p+q ppm 活性成分的活性成分 A)+B) 的预期(加合)作用是

$$E = X + Y - \frac{X \cdot Y}{100}$$

[0269] 如果实际观察到的作用(O) 大于预期作用(E), 那么该组合的作用就是超-加合的, 即存在协同作用。在数学术语中, 协同作用相应于(O-E) 差额的正值。在完全互补的活性加合(预期活性) 情况中, 所述(O-E) 差额为零。所述(O-E) 差额的负值表示相对预期活性的活性损失。

[0270] 然而, 除了杀真菌活性方面的实际协同作用, 本发明组合物还可具有其它令人惊讶的有利性质。可提及的这种有利性质的实例是: 更有利的降解度; 改善的毒理学和/或环境毒理学行为或者改善的有用植物的特征, 后者包括: 出苗、作物产量、更发达的根系、分蘖增加、植株高度增加、更大的叶片、减少的枯萎基叶、更强壮的分蘖、更绿的叶色、减少的肥料需求、减少的种子需求、更能生产的分蘖、更早开花、谷物早熟、减少的植物倾倒(verse) (倒伏)、增加的茎枝生长、改善的植株活力和早发芽。

[0271] 本发明的一些组合物具有内吸作用并可用作叶面、土壤和种子处理杀真菌剂。

[0272] 使用本发明组合物, 可以在不同的有用植物中抑制或消灭发生在植物或植物部分(果实、花、叶、茎、块茎、根) 中的植物致病微生物, 与此同时后续生长的植物部分也被保护不受植物致病微生物的侵袭。

[0273] 本发明组合物可以施用至植物致病微生物、有用植物、其所在地、其繁殖材料、受微生物侵袭威胁的贮藏物或工业材料。

[0274] 本发明组合物可以在有用植物、其繁殖材料、贮藏物或工业材料被微生物侵染之前或之后施用。

[0275] 本发明组合物的施用量, 取决于各种因素, 比如采用的化合物; 处理对象, 比如, 例如植物、土壤或种子; 处理类型, 比如, 例如喷雾、喷粉或拌种; 处理目的, 比如, 例如预防或治疗; 要防治的真菌类型或者施用时间。

[0276] 向有用植物施用, 组分(A) 通常以 5 到 2000g a. i. /ha, 特别是 10 到 1000g a. i. /ha, 例如 50、75、100 或 200g a. i. /ha, 通常和 1 到 5000g a. i. /ha, 特别是 2 到 2000g a. i. /ha, 例如 100、250、500、800、1000、1500g a. i. /ha 的组分(B) 一起的比率施用。

[0277] 在农业实践中, 本发明组合物的施用率取决于希望的效果类型, 通常在 20 到 4000g 总组合物每公顷的范围内。

[0278] 当本发明组合物用于处理种子时, 0.001 到 50g 组分(A) 化合物每 kg 种子, 优选 0.01 到 10g 每 kg 种子, 以及 0.001 到 50g 组分(B) 化合物, 每 kg 种子, 优选 0.01 到 10g 每 kg 种子的比率通常是足够的。

[0279] 本发明的组合物可以任何惯用的形式使用, 例如以如下形式: 成对包装、用于种子处理的干粉剂(DS)、用于种子处理的乳剂(ES)、用于种子处理的浓悬浮剂(FS)、用于种子处理的液剂(LS)、用于种子处理的水分散性粉剂(WS)、用于种子处理的微囊悬浮剂(CF)、

用于种子处理的胶剂(GF)、乳油(EC)、浓悬浮剂(SC)、悬乳剂(SE)、微胶囊悬浮剂(CS)、水分散性粒剂(WG)、乳粒剂(EG)、油乳剂(EO)、水乳剂(EW)、微乳剂(ME)、油分散剂(OD)、可流动浓油剂(OF)、油剂(OL)、可溶浓剂(SL)、超低容量悬浮液(SU)、超低容量液剂(UL)、母液(TK)、可分散浓剂(DC)、可湿性粉剂(WP) 或任何与可农用的助剂联合的技术上可行的制剂。

[0280] 这种组合物可以通过惯用的方式生产,例如通过将活性成分与至少一种合适的惰性制剂助剂混合(例如,稀释剂、溶剂、填充剂和可选的其它制剂成分如表面活性剂、杀生物剂、防冻剂、粘着剂、增稠剂以及提供辅助效果的化合物)。若需长期效应,还可以采用惯用的缓释制剂。以喷雾剂形式施用的特别制剂,比如水可分散性浓剂(例如 EC、SC、DC、OD、SE、EW、EO 等)、可湿性粉剂和颗粒剂,可以包括如湿润和分散试剂的表面活性剂以及其它提供辅助效果的化合物,例如甲醛和萘磺酸盐的缩聚产物、烷基芳基磺酸盐、木质素磺酸盐、脂肪烷基硫酸盐和乙氧化烷基苯酚以及乙氧化脂肪醇。

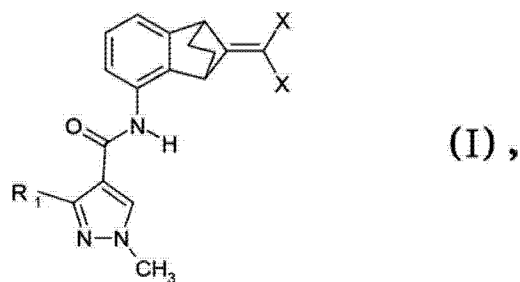
[0281] 本发明组合物还可以包含其它农药,比如,例如杀真菌剂、杀虫剂或除草剂。

[0282] 使用本发明组合物和适宜的拌种剂型中的稀释剂,将拌种制剂以本身已知的方式施用于种子,该适宜的拌种剂型如具有良好种子附着性的水性悬剂或干粉剂形式。所述拌种剂型是本领域已知的。拌种制剂可包含例如作为缓释胶囊或微胶囊的包封形式中的单一活性成分或活性成分的组合。

[0283] 通常,制剂包括 0.01 到 90% 重量的活性试剂,0 到 20% 的农业上可接受的表面活性剂和 10 到 99.99% 的固态或液态制剂惰性剂和助剂,该活性试剂至少包含组分(A)化合物和组分(B)化合物,以及可选的其它活性试剂,特别是杀微生物剂或防腐剂等。组合物的浓缩形式通常包括约 2 到 80%,优选约 5 到 70% 重量的活性试剂。制剂的施用形式可以例如包含 0.01 到 20% 重量,优选 0.01 到 5% 重量的活性试剂。虽然商业产品优选制剂为浓缩剂,但终端用户通常采用稀释的制剂。

[0284] 令人惊讶地发现式 (I) 化合物

[0285]



[0286] 其中 R₁ 是二氟甲基或三氟甲基和 X 是氯, 氟或溴;

[0287] 具有对抗大豆锈病,比如豆薯层锈菌 (*Phakopsora pachyrhizi*) 和 / 或山水蛭层锈 (*P. meibomia*) 引起的病害的良好活性。

[0288] 因此,本发明的另一方面是防治大豆植物上的锈病的方法,其包括向所述大豆植物、其场所或者其繁殖材料施用包含式 (I) 化合物的组合物。

[0289] 优选方法,其包括向大豆植物或者向其场所,优选向大豆植物,施用包含式 (I) 化合物的组合物。

[0290] 还优选方法,其包括向大豆植物的繁殖材料施用包含式 (I) 化合物的组合物。

[0291] 按照本发明的方法,尤其是如上所述当式(I)化合物与至少1种化合物(B)组合时,也使得可以对在大豆植物中频繁遭遇的其它有害真菌具有良好的防治。大豆中最重要真菌病害是豆薯层锈菌(*Phakopsora pachyrhizi*)、*Microsphaera diffusa*、菊池尾孢(*Cercospora kikuchi*)、大豆尾孢(*Cercospora sojina*)、大豆壳针孢(*Septoria glycines*)和平头刺盘孢(*Colletotrichum truncatum*),其中某些包含所谓的“晚季病害复合体”,还有立枯丝核菌(*Rhizoctonia solani*)、山扁豆生棒孢(*Corynespora cassiicola*)、核盘菌(*Sclerotinia sclerotiorum*)和齐整小核菌(*Sclerosium rolfsii*)。

[0292] 包含式(I)化合物的组合物的其它特征、它们向大豆的施用方法和它们的用量如同前文对包含式(I)化合物和另外至少1种组分(B)的组合物的描述。它们的施用可以在真菌侵染大豆植物或其部分之前或之后进行。处理优选在侵染之前进行。当单独使用式(I)化合物时,根据本发明的方法的施用率如前文所描述,例如,通常用量是5-2000ga. i. /ha,特别是10-1000g a. i. /ha,例如50, 75, 100或200ga. i. /ha。式(I)化合物可以在生长季节中一次或多于一次地施用至大豆植物。为在本发明方法中使用,可以将式(I)化合物转化为上面描述的惯用制剂,例如,溶液剂、乳剂、悬浮剂、粉尘剂(dusts)、粉剂(powders)、膏剂和颗粒剂。使用形式取决于具体的希望目的;在所有情况下,使用形式应保证式(I)化合物的精确和均匀的分布。

[0293] 如同前文对措辞“有用植物”的描述,措辞“大豆植物”包括全部大豆植物和全部变种,包括转基因植物。措辞“大豆植物”尤其包括耐受草甘膦的大豆植物。

[0294] “耐受草甘膦”表示所述方法中所使用的植物对草甘膦施用有抗性或对草甘膦是耐受的。耐受草甘膦的植物通过常规育种使得对草甘膦是耐受的,或者具有提供草甘膦抗性的转基因事件。这种具有赋予草甘膦抗性的转基因事件的优选转基因植物的一些实例描述于美国专利Nos. 5,914,451; 5,866,775; 5,804,425; 5,776,760; 5,633,435; 5,627,061; 5,463,175; 5,312,910; 5,310,667; 5,188,642; 5,145,783; 4,971,908和4,940,835中。还考虑使用植物中的“叠加的”转基因事件。

[0295] 叠加的转基因事件包括其它除草剂抗性特征,比如对HPPD-抑制剂、磺酰脲、草甘膦和溴苯腈的抗性,这在获取方便的来源中已广泛地使用和描述。叠加的转基因事件还可以涉及其它农药抗性特征,比如杀虫剂、杀线虫剂、杀真菌剂等抗性,其可以通过常规育种或引入转基因事件造成。

[0296] 考虑在本发明方法中使用的转基因耐受草甘膦植物系包括,例如, Roundup **Ready**® Soybean 40-3-2。

[0297] “转基因植物”是指包含在同种、变种或栽培品种的野生型植物中不存在(即,“外源性”)的遗传材料的植物。遗传材料可以包括转基因、插入性诱变事件(比如通过转位子或T-DNA插入性诱变)、活化标记序列、突变的序列、同源重组事件或通过嵌合修复术(chimeroplasty)修饰的序列。通常,外源性遗传材料通过人工操作引入植物,但是可以使用本领域技术人员所知的任何方法。转基因植物可以包含表达载体或盒。表达盒通常包含多肽-编码的序列,它可操作地连接(即,受其调节控制)于合适的允许该多肽表达的可诱导或组成性调节序列。表达盒可以通过转化或者通过在母体植物转化之后育种引入植物。如上文所述,植物是指整株植物,包括秧苗和成熟植物,还指植物部分,比如种子、果实、叶或根,植物组织,植物细胞或任何其它植物材料,例如,植物外植体,还指其后代,还指模拟

细胞中的生化或细胞组分或过程的体外系统。

[0298] 如果所述大豆植物是草甘膦耐受性的,那么尤其优选使用式(I)化合物和草甘膦的组合。前文已经提供了一般草甘膦施用率的大致指导,因为草甘膦是化合物(B)之一,但是所用的最优用量取决于许多因素,包括环境,应就实际使用条件来确定。优选,根据本发明的方法,草甘膦化合物的施用率是约400g酸当量(ae)/ha到约3400gae/ha的草甘膦,可有效地防治、预防或处理大豆锈病病原菌,比如豆薯层锈菌。更优选是施用率是约800g ae/ha到1700g ae/ha。通常,包含草甘膦的组合物,如果仅施用一次,以960g ae/ha的比率施用;如果施用两次,所述比率可为1200-1680g ae/ha。当进行多于一次将包含草甘膦的组合物施用至大豆植物时,不必全部包含草甘膦的组合物都包含式(I)化合物。草甘膦的比率和施用次数可以根据具体条件变化。优选地,包含草甘膦的组合物以各自960、720和400gae/ha的施用率施用三次。在本发明的所述实施方式中,本发明还提供防治不希望植物,比如有害杂草,和在草甘膦耐受大豆植物的田间中防治、预防或处理大豆锈病病害的方法。优选地,按时间施用以在经处理的大豆植物中用于有效的杂草防治和有效的大豆锈病防治、预防或处理。例如,不受限制地,包含草甘膦的组合物的施用时间是当施用防治在田间的杂草之时;第二个包含草甘膦的组合物的施用时间是当草甘膦耐受的大豆植物有被侵染风险或者已经被大豆锈病病害侵染之时,所述第二包含草甘膦的组合物另外包含至少1种式(I)化合物。还可以考虑再次施用第二个包含草甘膦的组合物以进一步预防侵染。

[0299] 下述实施例用来举例说明本发明,“活性成分”表示特定混合比例的组分(A)和组分(B)的混合物。相同的制剂可以用于仅包含式(I)化合物作为活性成分的组合物。

[0300] 制剂实施例

	<u>可湿性粉剂</u>	a)	b)
	活性成分[A]: B) = 1: 3(a), 1: 1(b)]	25 %	75 %
	木质素磺酸钠	5 %	-
[0301]	月桂基硫酸钠	3 %	5 %
	二异丁基萘磺酸钠 (7-8 mol 环氧乙烷)	-	10 %
	高分散硅酸	5 %	10 %
	高岭土	62 %	-

[0302] 将该活性成分与其它制剂组分充分混合,所述混合物在合适的磨机中充分研磨,得到可湿性粉剂,其可加水稀释得到所需浓度的悬浮剂。

<u>种子处理干粉剂</u>		a)	b)
[0303]	活性成分 [A]:B) = 1:3 (a), 1:1 (b)]	25 %	75 %
	轻矿物质油	5 %	5 %
	高分散硅酸	5 %	-
	高岭土	65 %	-
	滑石	-	20

[0304] 将活性成分与其它制剂组分充分混合,所述混合物在合适的磨机中充分研磨,得到可直接用于种子处理的粉剂。

乳油

[0305]	活性成分 (A):B) = 1:6)	10 %
	辛基苯酚聚乙二醇醚 (4-5 mol 环氧乙烷)	3 %
	十二烷基苯磺酸钙	3 %
	蓖麻油聚乙二醇醚 (35 mol 环氧乙烷)	4 %
	环己酮	30 %
	二甲苯混合物	50 %

[0306] 可通过用水稀释上述浓缩物,得到可用于植物保护的任意所需稀释度的乳液。

<u>粉剂</u>		a)	b)
[0307]	活性成分 [A]:B) = 1:6 (a), 1:10 (b)]	5 %	6 %
	滑石	95 %	-
	高岭土	-	94 %

[0308] 通过混合活性成分和载体并在合适的磨机中研磨此混合物获得即用粉剂。所述粉剂还可以用于种子的干敷。

<u>挤出颗粒剂</u>		<u>%重量</u>
[0309]	活性成分 (A):B) = 2:1)	15 %
	木质素磺酸钠	2 %
	烷基萘磺酸钠	1 %
	高岭土	82 %

[0310] 用其它制剂组分与活性成分混合并研磨,用水润湿此混合物。混合物挤出后在气流中干燥。

浓悬浮剂

	活性成分 (A):B) = 1:8)	40 %
	丙二醇	10 %
[0311]	壬基苯酚聚乙二醇醚 (15 mol 环氧乙烷)	6 %
	木质素磺酸钠	10 %
	羧甲基纤维素	1 %
	硅油 (75%的水乳液形式)	1 %
	水	32 %

[0312] 用其它制剂组分与充分研磨的活性成分密切混合,得到可在水中稀释为任意希望比率的浓悬浮剂。通过喷雾、浇注或浸渍,用该稀释剂可处理活的植物以及植物繁殖材料并保护其对抗微生物侵染。

种子处理浓悬浮剂

	活性成分 (A):B) = 1:8)	40 %
	丙二醇	5 %
[0313]	丁醇 PO/E0 共聚物	2 %
	三苯乙烯苯酚聚氧乙烯醚 (10-20 摩尔 E0)	2 %
	1,2-苯并异噻唑啉-3-酮	0.5 %
	单偶氮色素钙盐	5 %
	硅油 (75%的水乳液形式)	0.2 %
[0314]	水	45.3 %

[0315] 用其它制剂组分与充分研磨的活性成分密切混合,得到可在水中进一步稀释以向种子施用的浓悬浮剂。使用这种稀释剂,可以通过喷雾、浇注或浸渍来处理并保护繁殖材料对抗微生物侵染。

[0316] 生物实施例

[0317] 实施例 B-1:对抗豆薯层锈菌 (Phakopsora pachyrhizi) 的作用 - 叶片圆片试验

[0318] 种植 4 周后,将整株大豆植物 (品种商标 Williams82) 用所描述的活性成分处理。喷雾叶片 1 天之后,从第一片具三小叶的叶片切下叶片圆片。各用量下进行 5 次重复。在处理 1 天之后,将叶片圆片用豆薯层锈菌 (Asian soybean rust) 接种。在接种 14 天之后,进行对叶片圆片的评价,计算 5 次重复的平均侵染百分比。使用标准 EC100 制剂。所用的活性分量示于表 B1,为 g 活性成分 (a. i.)/ha。

[0319] 表 B1:对抗豆薯层锈菌 (亚洲大豆锈病) 的作用

对豆薯层锈菌的防治%			
g. a.i. /ha	Cpd A-1.1	Cpd A-1.2	Cpd A-1.3
250	87	94	93
125	82	44	54
62.5	36	54	36
31.25	36	39	36

[0321] 实施例 B2 :对抗灰葡萄孢 (*Botrytis cinerea*) (灰霉病) 的杀真菌作用 :

[0322] 将来自低温存储器的该真菌分生孢子直接混入营养肉汤中(PDB 马铃薯葡萄糖肉汤)。将测试化合物的(DMSO)溶液放入微滴定板(96-孔规格)中后,加入包括真菌孢子的营养肉汤。在 24°C 下温育上述测试板,4 天后评价生长抑制。

[0323] 预期杀真菌作用按照 Colby 方法来计算。结果示于表 B2:

[0324] 表 B2: 对抗灰葡萄孢的杀真菌作用

[0325] 表 B2.1 :

[0326]

化合物 A-1.1	嘧菌酯		
ppm	ppm	% 活性	
1.0000		90	
0.5000		50	
0.2500		20	
0.1250		20	
	2.0000	0	
	1.0000	0	
	0.5000	0	
	0.2500	0	
	0.1250	0	预期作用 (Colby)
1.0000	2.0000	100	90
1.0000	1.0000	100	90
1.0000	0.5000	100	90
0.5000	2.0000	100	50
0.5000	1.0000	100	50
0.5000	0.5000	100	50
0.5000	0.2500	90	50
0.5000	0.1250	70	50
0.2500	1.0000	100	20
0.2500	0.5000	100	20
0.2500	0.2500	70	20
0.2500	0.1250	50	20
0.1250	0.5000	90	20
0.1250	0.2500	50	20

[0327] 表 B2.2 :

[0328]

化合物 A-1.1	吡啶菌酯		
ppm	ppm	%活性	
0.5000		70	
0.2500		50	
0.1250		20	
0.0625		20	
	2.0000	0	
	1.0000	0	
	0.5000	0	
	0.2500	0	
	0.1250	0	
	0.0625	0	预期作用 (Colby)
0.5000	2.0000	100	70
0.5000	1.0000	100	70
0.5000	0.5000	100	70
0.5000	0.2500	100	70
0.5000	0.1250	100	70
0.2500	1.0000	100	50
0.2500	0.5000	100	50
0.2500	0.2500	100	50
0.2500	0.1250	100	50
0.2500	0.0625	90	50
0.1250	0.5000	100	20
0.1250	0.2500	100	20
0.1250	0.1250	100	20
0.1250	0.0625	70	20
0.0625	0.2500	100	20
0.0625	0.1250	90	20
0.0625	0.0625	50	20

[0329] 表 B2.3:

[0330]

化合物 A-1.1	咯菌腈		
ppm	ppm	%活性	
0.2500		50	
0.1250		20	
0.0625		20	
0.0313		0	
0.0156		0	
	0.1250	90	
	0.0625	20	
	0.0313	0	预期作用 (Colby)
0.2500	0.0625	100	60
0.1250	0.0625	100	36
0.1250	0.0313	50	20
0.0625	0.0625	90	36
0.0625	0.0313	50	20
0.0313	0.1250	100	90
0.0313	0.0625	90	20
0.0156	0.0625	70	20

[0331] 表 B2.4:

[0332]

化合物 A-1.2	噬菌酯		
ppm	ppm	%活性	
2.0000		70	
1.0000		50	
0.5000		20	
0.2500		20	
	2.0000	0	
	1.0000	0	
	0.5000	0	
	0.2500	0	预期作用 (Colby)
2.0000	2.0000	100	70
2.0000	1.0000	100	70
2.0000	0.5000	100	70
1.0000	2.0000	100	50
1.0000	1.0000	100	50
1.0000	0.5000	100	50
1.0000	0.2500	70	50
0.5000	2.0000	100	20
0.5000	1.0000	100	20
0.5000	0.5000	100	20
0.5000	0.2500	50	20
0.2500	1.0000	90	20
0.2500	0.5000	70	20
0.2500	0.2500	50	20

[0333] 表 B2.5:

[0334]

化合物 A-1.2	吡氧菌酯		
ppm	ppm	%活性	
2.0000		70	
1.0000		50	
0.5000		20	
0.2500		20	
0.1250		20	
	2.0000	0	
	1.0000	0	
	0.5000	0	
	0.2500	0	
	0.1250	0	预期作用 (Colby)
2.0000	2.0000	100	70
2.0000	1.0000	100	70
2.0000	0.5000	100	70
1.0000	2.0000	100	50
1.0000	1.0000	100	50
1.0000	0.5000	100	50
1.0000	0.2500	100	50
0.5000	2.0000	100	20
0.5000	1.0000	100	20
0.5000	0.5000	100	20
0.5000	0.2500	100	20
0.5000	0.1250	90	20
0.2500	1.0000	100	20
0.2500	0.5000	100	20
0.2500	0.2500	90	20
0.2500	0.1250	70	20
0.1250	0.5000	90	20
0.1250	0.2500	70	20
0.1250	0.1250	50	20

[0335] 表 B2.6 :

[0336]

化合物 A-1.2	咯菌腈		
ppm	ppm	%活性	
0.2500		20	
0.1250		20	
0.0313		0	
	0.0625	20	预期作用 (Colby)
0.2500	0.0625	50	36
0.1250	0.0625	50	36
0.0313	0.0625	50	20

[0337] 表 B2.7:

[0338]

化合物 A-1.2	苯锈啉		
ppm	ppm	%活性	
2.0000		70	
1.0000		50	
0.5000		20	
	2.0000	0	
	1.0000	0	
	0.5000	0	预期作用 (Colby)
2.0000	2.0000	100	70
1.0000	2.0000	70	50
0.5000	2.0000	50	20
0.5000	1.0000	50	20
0.5000	0.5000	50	20

[0339] 实施例 B3: 对抗小麦壳针孢 (*Septoria tritici*) (叶斑枯病) 的杀真菌作用:

[0340] 将来自低温存储器的该真菌分生孢子直接混入营养肉汤中 (PDB 马铃薯葡萄糖肉汤)。将测试化合物的 (DMSO) 溶液放入微滴定板 (96-孔规格) 中后, 加入包括真菌孢子的营养肉汤。在 24°C 下温育上述测试板, 4 天后评价生长抑制。预期杀真菌作用按照 colby 方法来计算。结果示于表 B3:

[0341] 表 B3: 对抗小麦壳针孢的杀真菌作用:

[0342] 表 B3.1:

[0343]

化合物 A-1.1	噻菌酯		
ppm	ppm	%活性	
0.1250		50	
0.0625		20	
	0.0625	70	预期作用 (Colby)
0.1250	0.0625	100	85
0.0625	0.0625	90	76

[0344] 表 B3.2 :

[0345]

化合物 A-1.1	啶氧菌酯		
ppm	ppm	%活性	
0.1250		50	
0.0625		20	
	0.0313	70	
	0.0156	20	预期作用 (Colby)
0.1250	0.0313	100	85
0.0625	0.0313	90	76
0.0625	0.0156	50	36

[0346] 表 B3.3 :

[0347]

化合物 A-1.2	苯醚甲环唑		
ppm	ppm	%活性	
0.2500		20	
0.0156		0	
0.0078		0	
	0.0625	90	
	0.0313	50	预期作用 (Colby)
0.2500	0.0625	70	92
0.0156	0.0313	70	50
0.0078	0.0313	70	50

[0348] 表 B3.4 :

[0349]

化合物 A-1.1	咯菌腈		
ppm	ppm	%活性	
0.5000		90	
0.2500		70	
	0.1250	0	
	0.0625	0	预期作用 (Colby)
0.5000	0.1250	100	90
0.2500	0.1250	90	70
0.2500	0.0625	90	70

[0350] 表 B3.5:

[0351]

化合物 A-1.1	噻菌环胺		
ppm	ppm	%活性	
0.2500		70	
0.1250		50	
	2.0000	0	
	1.0000	0	
	0.5000	0	
	0.2500	0	
	0.1250	0	预期作用 (Colby)
0.2500	1.0000	100	70
0.2500	0.5000	90	70
0.2500	0.2500	90	70
0.2500	0.1250	90	70
0.1250	0.5000	90	50

[0352] 表 B3.6:

[0353]

化合物 A-1.2	噻菌环胺		
ppm	ppm	%活性	
1.0000		70	
0.5000		50	
0.2500		20	
0.1250		0	
	2.0000	0	

	1.0000	0	
	0.5000	0	预期作用 (Colby)
1.0000	2.0000	100	70
1.0000	1.0000	100	70
1.0000	0.5000	90	70
0.5000	2.0000	100	50
0.5000	1.0000	100	50
0.2500	1.0000	100	20
0.2500	0.5000	70	20
0.1250	0.5000	70	0

[0354] 表 B.3.7:

[0355]

化合物 A-1.1	双炔酰菌胺		
ppm	ppm	%活性	
0.2500		70	
0.1250		50	
	0.5000	0	
	0.2500	0	
	0.1250	0	预期作用 (Colby)
0.2500	0.5000	90	70
0.2500	0.2500	90	70
0.2500	0.1250	90	70
0.1250	0.1250	70	50

[0356] 表 B.3.8:

[0357]

化合物 A-1.1	百菌清		
ppm	ppm	%活性	
0.5000		90	
0.2500		70	
0.1250		50	
	0.1250	0	
	0.0625	0	预期作用 (Colby)
0.5000	0.1250	100	90
0.2500	0.1250	90	70
0.2500	0.0625	90	70
0.1250	0.1250	70	50

[0358] 实施例 B4:对抗茄链格孢 (Alternaria solani) (番茄 / 马铃薯早疫病)的杀真菌作用:

[0359] 将来自低温存储器的该真菌分生孢子直接混入营养肉汤中(PDB 马铃薯葡萄糖肉汤)。将测试化合物的(DMSO)溶液放入微滴定板(96-孔规格)中后,加入包括真菌孢子的营养肉汤。在24°C下温育上述测试板,3天后评价生长抑制。

[0360] 预期杀真菌作用按照 Colby 方法来计算。结果示于表 B4:

[0361] 表 B4:对抗茄链格孢的杀真菌作用:

[0362] 表 B4.1:

[0363]

化合物 A-1.1	噻菌酯		
ppm	ppm	%活性	
0.2500		50	
0.0625		50	
0.0313		20	
0.0156		20	
0.0078		0	
	0.2500	50	
	0.0625	20	
	0.0313	20	
	0.0156	20	预期作用 (Colby)
0.2500	0.2500	90	75
0.0625	0.0625	70	60
0.0313	0.0625	50	36
0.0313	0.0313	50	36
0.0313	0.0156	50	36
0.0156	0.0625	50	36
0.0156	0.0313	50	36
0.0078	0.0313	50	20

[0364] 表 B4.2:

[0365]

化合物 A-1.2	噻菌酯		
ppm	ppm	%活性	
0.5000		50	
0.1250		20	
0.0625		0	
	0.5000	50	
	0.2500	50	
	0.0313	20	预期作用 (Colby)
0.5000	0.5000	90	75
0.1250	0.5000	70	60
0.1250	0.0313	50	36
0.0625	0.2500	70	50
0.0625	0.0313	50	20

[0366] 表 B4.3:

[0367]

化合物 A-1.1	啉氧菌酯		
ppm	ppm	%活性	
0.1250		50	
0.0625		50	
0.0313		20	
0.0156		20	
0.0078		0	
	0.0625	50	
	0.0313	20	
	0.0156	20	
	0.0078	0	预期作用 (Colby)
0.1250	0.0313	70	60
0.0625	0.0313	70	60
0.0625	0.0156	70	60
0.0313	0.0625	70	60
0.0313	0.0313	50	36
0.0313	0.0156	50	36
0.0313	0.0078	50	20
0.0156	0.0313	50	36
0.0078	0.0313	50	20

[0368] 表 B4.4:

[0369]

化合物 A-1.2	啉氧菌酯		
ppm	ppm	%活性	
0.5000		50	
0.1250		20	
0.0625		0	
0.0313		0	
	2.0000	50	
	0.5000	50	
	0.2500	50	
	0.1250	50	
	0.0625	50	预期作用 (Colby)
0.5000	2.0000	90	75
0.1250	0.5000	70	60
0.1250	0.2500	70	60
0.0625	0.1250	70	50
0.0625	0.2500	70	50
0.0313	0.1250	70	50
0.0313	0.0625	70	50

[0370] 表 B4.5:

[0371]

化合物 A-1.1	环丙唑醇		
ppm	ppm	%活性	
0.2500		50	
0.1250		50	
	0.5000	20	
	0.2500	0	
	0.1250	0	预期作用 (Colby)
0.2500	0.5000	70	60
0.2500	0.2500	70	50
0.1250	0.2500	70	50
0.1250	0.1250	70	50

[0372] 表 B4.6:

[0373]

化合物 A-1.1	咯菌腈		
ppm	ppm	%活性	
0.2500		50	
0.1250		50	
0.0625		50	
0.0313		20	
0.0156		20	
	0.2500	50	
	0.1250	50	
	0.0625	20	
	0.0313	0	
	0.0156	0	
	0.0078	0	预期作用 (Colby)
0.2500	0.1250	90	75
0.2500	0.0625	70	60
0.1250	0.2500	90	75
0.1250	0.0625	70	60
0.1250	0.0313	70	50
0.0625	0.0625	70	60
0.0313	0.1250	70	60
0.0313	0.0625	70	36
0.0313	0.0313	50	20
0.0313	0.0156	50	20
0.0313	0.0078	50	20
0.0156	0.0625	50	36

[0374] 表 B4.7:

[0375]

化合物 A-1.2	咯菌腈		
ppm	ppm	%活性	
0.5000		50	
0.2500		50	
0.1250		20	
0.0625		20	
0.0313		0	
	0.5000	70	
	0.2500	50	
	0.1250	20	预期作用 (Colby)
0.5000	0.2500	90	75
0.5000	0.1250	70	60
0.2500	0.2500	90	75
0.2500	0.1250	70	60
0.1250	0.5000	90	76
0.1250	0.2500	90	60
0.1250	0.1250	50	36
0.0625	0.2500	70	60
0.0625	0.1250	50	36
0.0313	0.1250	50	20

[0376] 表 B4.8:

[0377]

化合物 A-1.1	嘧菌环胺		
ppm	ppm	%活性	
0.2500		50	
0.1250		50	
0.0625		50	
	0.2500	50	预期作用 (Colby)
0.2500	0.2500	90	75
0.1250	0.2500	90	75
0.0625	0.2500	90	75

[0378] 表 B4.9:

[0379]

化合物 A-1.1	苯锈啉		
ppm	ppm	%活性	
0.2500		50	
0.1250		50	
0.0313		20	
	1.0000	0	
	0.5000	0	
	0.2500	0	
	0.1250	0	预期作用 (Colby)
0.2500	1.0000	70	50
0.2500	0.5000	70	50
0.2500	0.2500	70	50
0.1250	0.5000	70	50
0.0313	0.1250	50	20

[0380] 实施例 B5: 对抗小麦基腐病菌 (*Pseudocercospora herpotrichoides* (同义词 *Tapesia vallundae*)) (谷物眼斑病) 的杀真菌作用:

[0381] 将来自低温存储器的该真菌分生孢子直接混入营养肉汤中 (PDB 马铃薯葡萄糖肉汤)。将测试化合物的 (DMSO) 溶液放入微滴定板 (96-孔规格) 中后, 加入包括真菌孢子的营养肉汤。在 24°C 下温育上述测试板, 4 天后评价生长抑制。

[0382] 预期杀真菌作用按照 Colby 方法来计算。结果示于表 B5:

[0383] 表 B5: 对抗小麦基腐病菌的杀真菌作用:

[0384] 表 B5.1:

[0385]

化合物 A-1.1	啉氧菌酯		
ppm	ppm	%活性	
0.0625		70	
0.0313		50	
0.0156		20	
0.0078		0	
	0.2500	50	
	0.1250	50	
	0.0625	50	
	0.0313	50	
	0.0156	20	
	0.0078	0	预期作用 (Colby)
0.0625	0.2500	100	85
0.0625	0.1250	100	85
0.0625	0.0156	90	76
0.0313	0.1250	100	75
0.0313	0.0625	90	75
0.0313	0.0313	90	75
0.0313	0.0156	70	60
0.0156	0.0625	90	60
0.0156	0.0313	90	60
0.0156	0.0078	50	20
0.0078	0.0313	70	50
0.0078	0.0156	50	20

[0386] 表 B5.2:

[0387]

化合物 A-1.2	啮氧菌酯		
ppm	ppm	%活性	
0.2500		50	
0.1250		20	
0.0625		0	
0.0313		0	
0.0156		0	
	1.0000	70	
	0.5000	50	
	0.2500	50	
	0.1250	50	
	0.0625	50	预期作用 (Colby)
0.2500	1.0000	100	85
0.2500	0.5000	100	75
0.2500	0.2500	90	75
0.2500	0.1250	100	75
0.2500	0.0625	90	75
0.1250	0.5000	90	60
0.1250	0.2500	90	60
0.1250	0.1250	90	60
0.1250	0.0625	70	60
0.0625	0.2500	90	50
0.0625	0.1250	90	50
0.0625	0.0625	70	50
0.0313	0.1250	70	50
0.0313	0.0625	70	50
0.0156	0.0625	70	50

[0388] 表 B5.3:

[0389]

化合物 A-1.2	苯醚甲环唑		
ppm	ppm	%活性	
0.2500		20	
0.1250		0	
0.0625		0	
	0.1250	50	预期作用 (Colby)
0.2500	0.1250	70	60
0.1250	0.1250	70	50
0.0625	0.1250	70	50

[0390] 表 B5.4:

[0391]

化合物 A-1.2	环丙唑醇		
ppm	ppm	%活性	
0.1250		20	
0.0625		0	
	0.2500	70	预期作用 (Colby)
0.1250	0.2500	90	76
0.0625	0.2500	90	70

[0392] 表 B5.5:

[0393]

化合物 A-1.1	氟环唑		
ppm	ppm	%活性	
0.0313		50	
0.0156		20	
	0.1250	70	
	0.0625	20	
	0.0313	0	预期作用 (Colby)
0.0313	0.1250	100	85
0.0313	0.0625	70	60
0.0156	0.0313	50	20
0.0156	0.0625	70	36

[0394] 表 B5.6:

[0395]

化合物 A-1.2	氟环唑		
ppm	ppm	%活性	
0.0625		0	
0.0313		0	
0.0156		0	
0.0078		0	
0.0039		0	
	0.2500	90	
	0.1250	70	
	0.0625	50	
	0.0313	20	
	0.0156	0	预期作用 (Colby)
0.0625	0.2500	100	90
0.0313	0.1250	100	70
0.0156	0.0625	70	50
0.0078	0.0313	50	20
0.0039	0.0156	50	0

[0396] 表 B5.7:

[0397]

化合物 A-1.1	咯菌腈		
ppm	ppm	%活性	
0.0625		70	
0.0313		20	
	0.2500	20	
	0.0156	0	
	0.0078	0	预期作用 (Colby)
0.0625	0.2500	90	76
0.0625	0.0156	90	70
0.0313	0.0156	50	20
0.0313	0.0078	50	20

[0398] 表 B5.8:

[0399]

化合物 A-1.2	咯菌腈		
ppm	ppm	%活性	
0.5000		70	
0.2500		20	
	2.0000	20	
	1.0000	20	
	0.5000	20	
	0.2500	20	预期作用 (Colby)
0.5000	2.0000	100	76
0.5000	1.0000	100	76
0.5000	0.5000	90	76
0.2500	1.0000	70	36
0.2500	0.5000	70	36
0.2500	0.2500	50	36

[0400] 表 B5.9 :

[0401]

化合物 A-1.1	嘧菌环胺		
ppm	ppm	%活性	
0.0313		50	
0.0156		0	
0.0078		0	
0.0039		0	
	0.0313	70	
	0.0156	20	预期作用 (Colby)
0.0313	0.0156	70	60
0.0156	0.0313	90	70
0.0156	0.0156	50	20
0.0078	0.0156	50	20
0.0039	0.0156	50	20

[0402] 表 B5.10 :

[0403]

化合物 A-1.1	苯锈啉		
ppm	ppm	%活性	
0.0625		70	
0.0313		50	
0.0156		20	
	0.2500	0	
	0.1250	0	
	0.0625	0	
	0.0313	0	
	0.0156	0	预期作用 (Colby)
0.0625	0.2500	90	70
0.0625	0.1250	90	70
0.0625	0.0625	90	70
0.0625	0.0313	90	70
0.0625	0.0156	90	70
0.0313	0.0156	70	50
0.0156	0.0625	50	20
0.0156	0.0313	50	20

[0404] 表 B5.11 :

[0405]

化合物 A-1.1	百菌清		
ppm	ppm	%活性	
0.0313		20	
0.0156		20	
0.0078		0	
	0.0313	50	
	0.0156	0	预期作用 (Colby)
0.0313	0.0313	70	60
0.0313	0.0156	50	20
0.0156	0.0313	70	60
0.0078	0.0313	70	50

[0406] 表 B5.12 :

[0407]

化合物 A-1.2	百菌清		
ppm	ppm	%活性	
0.1250		0	
0.0625		0	
0.0313		0	
0.0156		0	
	0.1250	90	
	0.0313	50	预期作用 (Colby)
0.1250	0.1250	100	90
0.1250	0.0313	90	50
0.0625	0.1250	100	90
0.0625	0.0313	70	50
0.0313	0.1250	100	90
0.0313	0.0313	70	50
0.0156	0.0313	70	50

[0408] 实施例 B6 :对抗圆核腔菌 (Pyrenophora teres) (网斑(net blotch)) 的杀真菌作用

[0409] 将来自低温存储器的该真菌分生孢子直接混入营养肉汤中(PDB 马铃薯葡萄糖肉汤)。将测试化合物的(DMSO)溶液放入微滴定板(96-孔规格)中后,加入包括真菌孢子的营养肉汤。在24°C下温育上述测试板,4天后评价生长抑制。预期杀真菌作用按照 Colby 方法来计算。结果示于表 B6 :

[0410] 表 B6: 对抗圆核腔菌的杀真菌作用 :

[0411] 表 B6.1 :

[0412]

化合物 A-1.1	嘧菌酯		
ppm	ppm	%活性	
0.0625		20	
0.0313		20	
0.0156		0	
0.0078		0	
	0.1250	70	
	0.0625	50	
	0.0313	20	预期作用 (Colby)
0.0625	0.1250	90	76
0.0625	0.0313	50	36
0.0313	0.0625	70	60
0.0313	0.0313	50	36
0.0156	0.0625	70	50
0.0156	0.0313	50	20
0.0313	0.1250	90	76
0.0078	0.0313	50	20

[0413] 表 B6.2:

[0414]

化合物 A-1.2	嘧菌酯		
ppm	ppm	%活性	
0.2500		20	
0.1250		20	
0.0313		0	
0.0156		0	
0.0078		0	
	0.0625	50	
	0.0313	20	预期作用 (Colby)
0.2500	0.0625	70	60
0.1250	0.0313	50	36
0.0313	0.0625	70	50
0.0156	0.0625	70	50
0.0156	0.0313	50	20
0.0078	0.0313	50	20

[0415] 表 B6.3:

[0416]

化合物 A-1.1	吡氧菌酯		
ppm	ppm	%活性	
0.2500		50	
0.1250		20	
0.0625		20	
0.0313		20	
0.0156		20	
	0.0625	70	
	0.0313	50	预期作用 (Co1by)
0.2500	0.0625	100	85
0.1250	0.0625	100	76
0.1250	0.0313	90	60
0.0625	0.0625	100	76
0.0625	0.0313	70	60
0.0313	0.0625	90	76
0.0313	0.0313	70	60
0.0156	0.0625	90	76
0.0156	0.0313	70	60

[0417] 表 B6.4:

[0418]

化合物 A-1.1	苯醚甲环唑		
ppm	ppm	%活性	
1.0000		70	
0.5000		50	
0.2500		50	
0.1250		20	
0.0625		20	
0.0313		20	
0.0156		20	
	1.0000	70	
	0.2500	50	
	0.1250	50	
	0.0625	20	预期作用 (Colby)
1.0000	0.2500	100	85
0.5000	1.0000	100	85
0.5000	0.2500	90	75
0.5000	0.1250	90	75
0.2500	0.2500	90	75
0.2500	0.1250	90	75
0.2500	0.0625	70	60
0.1250	0.2500	90	60
0.1250	0.1250	90	60
0.1250	0.0625	70	36
0.0625	0.2500	70	60
0.0625	0.1250	70	60
0.0625	0.0625	70	36
0.0313	0.1250	70	60
0.0313	0.0625	50	36
0.0156	0.0625	50	36

[0419] 表 B6.5:

[0420]

化合物 A-1.2	苯醚甲环唑		
ppm	ppm	%活性	
0.2500		20	
0.1250		20	
	1.0000	70	
	0.5000	70	
	0.1250	50	
	0.0625	20	预期作用 (Colby)
0.2500	1.0000	90	76
0.2500	0.5000	90	76
0.2500	0.0625	50	36
0.1250	0.1250	70	60

[0421] 表 B6.6 :

[0422]

化合物 A-1.2	丙环唑		
ppm	ppm	%活性	
1.0000		50	
0.5000		50	
0.2500		20	
	2.0000	50	
	1.0000	20	预期作用 (Colby)
1.0000	2.0000	90	75
0.5000	2.0000	90	75
0.5000	1.0000	70	60
0.2500	1.0000	50	36

[0423] 表 B6.7 :

[0424]

化合物 A-1.1	氟环唑		
ppm	ppm	%活性	
0.2500		50	
0.1250		50	
0.0625		20	
0.0313		20	
	0.5000	50	
	0.2500	20	
	0.1250	20	预期作用 (Colby)
0.2500	0.5000	90	75
0.2500	0.2500	70	60
0.1250	0.5000	90	75
0.1250	0.2500	70	60
0.0625	0.2500	70	36
0.0625	0.1250	50	36
0.0313	0.1250	70	36

[0425] 表 B6.8:

[0426]

化合物 A-1.2	氟环唑		
ppm	ppm	%活性	
1.0000		50	
0.5000		50	
0.2500		20	
0.1250		20	
0.0625		0	
	1.0000	70	
	0.5000	50	
	0.2500	50	
	0.1250	20	预期作用 (Colby)
1.0000	0.5000	90	75
0.5000	0.5000	90	75
0.2500	1.0000	90	76
0.2500	0.5000	90	60
0.2500	0.2500	70	60
0.2500	0.1250	50	36
0.1250	0.5000	70	60
0.1250	0.2500	70	60
0.0625	0.2500	70	50

[0427] 表 B6.9:

[0428]

化合物 A-1.1	咯菌腈		
ppm	ppm	%活性	
0.5000		50	
0.2500		50	
0.1250		20	
0.0625		20	
0.0313		20	
0.0156		0	
	0.1250	70	
	0.0625	20	预期作用 (Colby)
0.5000	0.1250	100	85
0.2500	0.1250	100	85
0.1250	0.1250	100	76
0.1250	0.0625	50	36
0.0625	0.1250	90	76
0.0313	0.1250	90	76
0.0313	0.0625	20	36
0.0156	0.0625	90	20

[0429] 表 B6.10 :

[0430]

化合物 A-1.2	咯菌腈		
ppm	ppm	%活性	
0.2500		20	
0.1250		20	
0.0625		20	
0.0313		0	
	0.1250	70	预期作用 (Colby)
0.2500	0.1250	90	76
0.1250	0.1250	90	76
0.0625	0.1250	90	76
0.0313	0.1250	100	70

[0431] 表 B6.11 :

[0432]

化合物 A-1.2	噬菌环胺		
ppm	ppm	%活性	
0.2500		20	
0.1250		20	
0.0625		20	
0.0313		0	
	0.2500	50	
	0.1250	50	
	0.0625	20	
	0.0313	20	预期作用 (Colby)
0.2500	0.0625	50	36
0.1250	0.0625	50	36
0.1250	0.0313	50	36
0.0625	0.2500	70	60
0.0625	0.0625	50	36
0.0313	0.1250	70	50
0.0313	0.0625	50	20

[0433] 表 B6.12.:

[0434]

化合物 A-1.1	苯锈啉		
ppm	ppm	%活性	
2.0000		70	
0.1250		20	
	2.0000	0	
	0.5000	0	
	0.2500	0	
	0.1250	0	
	0.0625	0	预期作用 (Colby)
2.0000	2.0000	90	70
0.1250	0.5000	50	20
0.1250	0.2500	50	20
0.1250	0.1250	50	20
0.1250	0.0625	50	20

[0435] 表 B6.13.:

[0436]

化合物 A-1.1	双炔酰菌胺		
ppm	ppm	%活性	
0.2500		50	
0.1250		20	
	1.0000	0	
	0.5000	0	预期作用 (Colby)
0.2500	1.0000	70	50
0.1250	0.5000	50	20

[0437] 表 B6.14:

[0438]

化合物 A-1.1	百菌清		
ppm	ppm	%活性	
2.0000		70	
1.0000		70	
0.5000		70	
0.2500		50	
0.1250		20	
	0.5000	20	预期作用 (Colby)
2.0000	0.5000	100	76
1.0000	0.5000	100	76
0.5000	0.5000	100	76
0.2500	0.5000	100	60
0.1250	0.5000	100	36

[0439] 表 B6.15:

[0440]

化合物 A-1.2	百菌清		
ppm	ppm	%活性	
2.0000		70	
1.0000		50	
0.5000		50	
0.2500		20	
0.1250		20	
	0.5000	20	
	0.2500	0	预期作用 (Colby)
2.0000	0.5000	90	76
1.0000	0.5000	90	60
0.5000	0.5000	100	60
0.2500	0.5000	100	36
0.2500	0.2500	50	20
0.1250	0.5000	100	36

[0441] 实施例 B7: 对抗禾顶囊壳菌 (*Gaeumannomyces graminis*) (谷类全蚀病) 的杀真菌作用:

[0442] 将来自低温存储器的该真菌菌丝体碎片直接混入营养肉汤中 (PDB 马铃薯葡萄糖肉汤)。将测试化合物的 (DMSO) 溶液放入微滴定板 (96-孔规格) 中后, 加入包括真菌孢子的营养肉汤。在 24°C 下温育上述测试板, 4 天后评价生长抑制。结果示于表 B7:

[0443] 表 B7: 对抗禾顶囊壳菌的杀真菌作用:

[0444] 表 B7.1:

[0445]

化合物 A-1.1	环丙唑醇		
ppm	ppm	%活性	
0.0156		50	
0.0078		20	
	0.0625	20	
	0.0313	0	
	0.0039	0	预期作用 (Colby)
0.0156	0.0625	90	60
0.0156	0.0313	90	50
0.0156	0.0039	90	50
0.0078	0.0039	50	20

[0446] 表 B7.2 :

[0447]

化合物 A-1.1	苯醚甲环唑		
ppm	ppm	%活性	
0.0156		50	
	0.0625	0	
	0.0313	0	
	0.0156	0	
	0.0039	0	预期作用 (Colby)
0.0156	0.0625	70	50
0.0156	0.0313	70	50
0.0156	0.0156	70	50
0.0156	0.0039	90	50

[0448] 表 B7.3 :

[0449]

化合物 A-1.1	丙环唑		
ppm	ppm	% 活性	
0.0156		70	
	0.0625	0	
	0.0078	0	
	0.0039	0	预期作用 (Colby)
0.0156	0.0625	90	70
0.0156	0.0078	90	70
0.0156	0.0039	90	70

[0450] 表 B7.4 :

[0451]

化合物 A-1.1	双炔酰菌胺		
ppm	ppm	% 活性	
0.0156		70	
0.0078		0	
	0.0625	0	
	0.0313	0	
	0.0078	0	
	0.0039	0	预期作用 (Colby)
0.0156	0.0625	90	70
0.0156	0.0313	90	70
0.0156	0.0078	100	70
0.0078	0.0039	100	0

[0452] 表 B7.5 :

[0453]

化合物 A-1.2	丙硫菌唑		
ppm	ppm	% 活性	
0.2500		20	
0.1250		0	
0.0625		0	
0.0156		0	
	0.5000	90	
	0.2500	90	
	0.0625	50	预期作用 (Colby)
0.2500	0.0625	70	60
0.1250	0.5000	100	90
0.1250	0.2500	100	90
0.0625	0.2500	100	90
0.0625	0.0625	90	50
0.0156	0.0625	90	50

[0454] 表 B7.6 :

[0455]

化合物 A-1.2	戊唑醇		
ppm	ppm	% 活性	
0.2500		20	
0.1250		0	
0.0313		0	
	0.1250	50	预期作用 (Colby)
0.2500	0.1250	90	60

0.1250	0.1250	70	50
0.0313	0.1250	90	50

[0456] 表 B7.7 :

[0457]

化合物 A-1.2	丁苯吗啉		
ppm	ppm	% 活性	
0.5000		70	
	2.0000	20	
	1.0000	0	
	0.5000	0	
	0.2500	0	预期作用 (Colby)
0.5000	2.0000	90	76
0.5000	1.0000	90	70
0.5000	0.5000	90	70
0.5000	0.2500	90	70

[0458] 表 B7.8 :

[0459]

化合物 A-1.2	氟啶胺		
ppm	ppm	% 活性	
0.5000		90	
0.2500		0	
	2.0000	0	
	1.0000	0	
	0.5000	0	
	0.2500	0	

	0.1250	0	预期作用 (Colby)
0.5000	2.0000	100	90
0.5000	1.0000	100	90
0.5000	0.5000	100	90
0.5000	0.1250	100	90
0.2500	0.5000	50	0
0.2500	0.2500	90	0

[0460] 表 B7.9 :

[0461]

化合物 A-1.1	氟啶胺		
ppm	ppm	% 活性	
0.0156		70	
	0.0313	0	
	0.0156	0	
	0.0078	0	
	0.0039	0	预期作用 (Colby)
0.0156	0.0313	90	70
0.0156	0.0156	100	70
0.0156	0.0078	90	70
0.0156	0.0039	90	70

[0462] 实施例 B8 :对抗的落花生尾孢 (Gercospora arachidicola) (花生褐斑病)杀真菌作用 :

[0463] 将来自低温存储器的该真菌分生孢子直接混入营养肉汤中 (PDB 马铃薯葡萄糖肉汤)。将测试化合物的 (DMSO) 溶液放入微滴定板 (96- 孔规格) 中后,加入包括真菌孢子的营养肉汤。在 24°C 下温育上述测试板,7 天后评价生长抑制。结果示于表 B8:

[0464] 表 B8: 对抗的落花生尾孢杀真菌作用 :

[0465] 表 B8.1 :

[0466]

化合物 A-1.2	丙环唑		
ppm	ppm	% 活性	
0.1250		20	
0.0313		0	
	0.1250	90	
	0.0625	70	
	0.0313	20	预期作用 (Colby)
0.0313	0.1250	100	90
0.0313	0.0625	90	70
0.1250	0.0313	50	36

[0467] 表 B8.2 :

[0468]

化合物 A-1.1	双炔酰菌胺		
ppm	ppm	% 活性	
0.0156		20	
0.0078		0	
	0.0078	0	
	0.0039	0	预期作用 (Colby)
0.0156	0.0039	50	20
0.0156	0.0078	50	20
0.0078	0.0039	70	0

[0469] 表 B8.3 :

[0470]

化合物 A-1.2	丙硫菌唑		
ppm	ppm	% 活性	
0.0625		0	
0.0313		0	
0.0156		0	
	0.0625	70	预期作用 (Colby)
0.0625	0.0625	90	70
0.0313	0.0625	90	70
0.0156	0.0625	90	70

[0471] 表 B8.4 :

[0472]

化合物 A-1.2	丁苯吗啉		
ppm	ppm	% 活性	
0.2500		70	
0.1250		20	
0.0625		0	
	0.5000	50	
	0.2500	20	
	0.1250	0	
	0.0625	0	预期作用 (Colby)
0.2500	0.0625	90	70
0.1250	0.5000	70	60
0.1250	0.2500	50	36
0.1250	0.1250	50	20

0.2500	0.2500	90	76
0.1250	0.0625	50	20
0.0625	0.2500	50	20

[0473] 表 B8.5 :

[0474]

化合物 A-1.1	比沙芬		
ppm	ppm	% 活性	
0.0313		70	
0.0156		20	
0.0078		0	
0.0039		0	
	0.0313	70	
	0.0156	20	
	0.0078	0	
	0.0039	0	预期作用 (Colby)
0.0313	0.0156	90	76
0.0156	0.0313	90	76
0.0156	0.0156	70	36
0.0156	0.0078	50	20
0.0156	0.0039	50	20
0.0078	0.0156	50	20
0.0039	0.0156	50	20

[0475] 表 B8.6 :

[0476]

化合物 A-1.2	氟啶胺		
ppm	ppm	% 活性	
0.2500		50	
0.1250		20	
	0.2500	20	
	0.1250	20	
	0.0625	0	
	0.0313	0	预期作用 (Colby)
0.2500	0.2500	90	60
0.2500	0.1250	90	60
0.2500	0.0625	90	50
0.1250	0.2500	70	36
0.1250	0.1250	50	36
0.1250	0.0625	50	20
0.1250	0.0313	70	20

[0477] 实施例 B9 :对抗雪腐明梭孢属 (Monographella nivalis)(谷物的雪腐病、根腐病)的杀真菌作用:

[0478] 将来自低温存储器的该真菌分生孢子直接混入营养肉汤中(PDB 马铃薯葡萄糖肉汤)。将测试化合物的(DMSO)溶液放入微滴定板(96-孔规格)中后,加入包括真菌孢子的营养肉汤。在24℃下温育上述测试板,4天后评价生长抑制。结果示于表 B9:

[0479] 表 B9: 对抗雪腐明梭孢属的杀真菌作用:

[0480] 表 B9.1:

[0481]

化合物 A-1.1	丁苯吗啉		
ppm	ppm	% 活性	
0.1250		90	
0.0625		50	

	0.5000	0	
	0.2500	0	
	0.1250	0	
	0.0625	0	预期作用 (Colby)
0.1250	0.5000	100	90
0.1250	0.2500	100	90
0.1250	0.1250	100	90
0.0625	0.2500	70	50
0.0625	0.1250	70	50
0.0625	0.0625	70	50

[0482] 表 B9.2 :

[0483]

化合物 A-1.2	丁苯吗啉		
ppm	ppm	% 活性	
2.0000		70	
1.0000		50	
	2.0000	0	
	1.0000	0	
	0.5000	0	预期作用 (Colby)
2.0000	2.0000	100	70
2.0000	1.0000	90	70
2.0000	0.5000	90	70
1.0000	2.0000	90	50
1.0000	1.0000	70	50

[0484] 表 B9.3 :

[0485]

化合物 A-1.1	比沙芬		
ppm	ppm	% 活性	
0.0625		50	
0.0313		20	
	0.2500	20	
	0.1250	0	
	0.0625	0	
	0.0313	0	预期作用 (Colby)
0.0625	0.2500	90	60
0.0625	0.1250	90	50
0.0625	0.0625	70	50
0.0625	0.0313	70	50
0.0313	0.1250	50	20
0.0313	0.0625	50	20

[0486] 实施例 B10: 对抗葫芦科刺盘孢 (Colletotrichum lagenarium) (葫芦科炭疽病) 的杀真菌作用:

[0487] 将来自低温存储器的该真菌分生孢子直接混入营养肉汤中 (PDB 马铃薯葡萄糖肉汤)。将测试化合物的 (DMSO) 溶液放入微滴定板 (96-孔规格) 中后, 加入包括真菌孢子的营养肉汤。在 24°C 下温育上述测试板, 3 天后评价生长抑制。结果示于表 B10:

[0488] 表 B10: 对抗葫芦科刺盘孢的杀真菌作用:

[0489] 表 B10.1:

[0490]

化合物 A-1.2	丁苯吗啉		
ppm	ppm	% 活性	
1.0000		50	
0.5000		20	

	2.0000	20	
	1.0000	20	
	0.5000	0	
	0.2500	0	预期作用 (Colby)
1.0000	2.0000	70	60
1.0000	1.0000	70	60
1.0000	0.5000	70	50
1.0000	0.2500	70	50
0.5000	2.0000	50	36

[0491] 表 B10.2 :

[0492]

化合物 A-1.2	种菌唑		
ppm	ppm	% 活性	
0.5000		20	
0.1250		0	
0.0625		0	
0.0313		0	
	0.1250	20	预期作用 (Colby)
0.5000	0.1250	50	36
0.1250	0.1250	50	20
0.0625	0.1250	50	20
0.0313	0.1250	50	20