



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101977916 A

(43) 申请公布日 2011. 02. 16

(21) 申请号 200980109827. 3

(22) 申请日 2009. 03. 16

(30) 优先权数据

08153002. 4 2008. 03. 19 EP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 09. 19

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2009/001897 2009. 03. 16

(87) PCT申请的公布数据

W02009/115262 DE 2009. 09. 24

(71) 申请人 拜耳作物科学公司

地址 德国蒙海姆

(72) 发明人 瑞纳·菲舍 罗尔夫·波岑

罗纳德·维米尔

伊娃-玛丽·弗兰肯

奥尔加·玛尔萨姆 莱昂纳多·皮塔

乌多·瑞可曼

(74) 专利代理机构 北京路浩知识产权代理有限公司

11002

代理人 谢顺星

(51) Int. Cl.

C07D 491/113(2006. 01)

A01N 43/90(2006. 01)

权利要求书 8 页 说明书 66 页

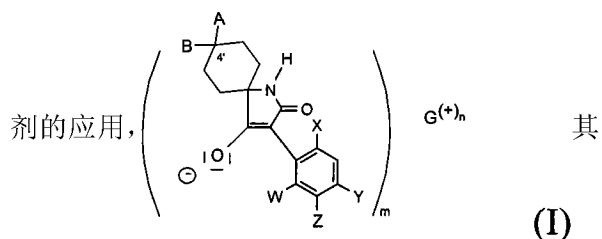
(54) 发明名称

4' 4' - 二氧杂螺 - 螺环取代的特特拉姆
酸化物

(57) 摘要

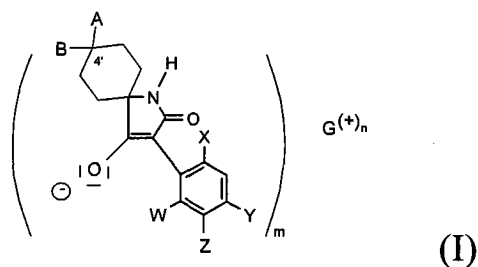
本发明涉及式 (I) 所示的新型 4' 4' - 二氧杂螺 - 螺环取代的特特拉姆酸化物 (4' 4' - dioxaspiro-spirocyclically substituted tetramates) 及其大量制备方法与它们作为杀虫剂和 / 或除草

止无用植物生长在作物保护中的应用。



中 A、B、G、m、n、W、X、Y 和 Z 具有说明书中所述的定义。本发明还提供选择性的除草组合物, 其首先包含 4' 4' - 二氧杂螺 - 螺环取代的特特拉姆酸化物, 其次包含改进作物相容性的化合物。本发明还涉及新型水溶性 4' 4' - 二氧杂螺 - 螺环取代的特特拉姆酸化物浓缩物和它们的烯醇, 制备这些制剂的方法以及它们作为杀虫剂和 / 或除草剂的应用。本发明进一步涉及通过向含有特别是 4' 4' - 二氧杂螺 - 螺环取代的特特拉姆酸化物的作物保护组合物中加入铵盐或磷盐以及适当的渗透剂, 提高相应组合物的活性, 它们的制备方法以及它们作为杀虫剂和 / 或杀螨剂和 / 或用于阻

1. 式 (I) 的化合物



其中,

W 代表氢、烷基、烯基、炔基、卤素、烷氧基、卤代烷基、卤代烷氧基或氰基,

X 代表卤素、烷基、烯基、炔基、烷氧基、卤代烷基、卤代烷氧基、硝基或氰基,

Y 和 Z 彼此独立地代表氢、烷基、烯基、炔基、烷氧基、卤素、卤代烷基、卤代烷氧基、氰基或硝基,

A 和 B 以及它们所连接的碳原子代表五至七元缩酮,在每种情况下任选地被烷基、卤代烷基、烷氧基、烷氧基烷基或任选取代的苯基取代,

G 代表金属离子等价物或铵离子,

m 代表 1 或 2,

n 代表 1 或 2。

2. 根据权利要求 1 所述的式 (I) 化合物,

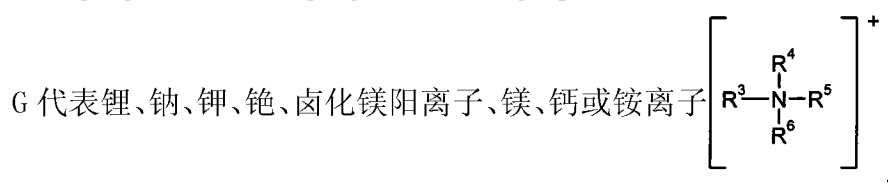
其中

W 代表氢、氯、溴、 C_1-C_4 -烷基、 C_1-C_4 -烷氧基、 C_1-C_2 -卤代烷基或 C_1-C_2 -卤代烷氧基,

X 代表氯、溴、 C_1-C_4 -烷基、 C_1-C_4 -烷氧基、 C_1-C_4 -卤代烷基、 C_1-C_4 -卤代烷氧基或氰基,

Y 和 Z 彼此独立地代表氢、氟、氯、溴、 C_1-C_4 -烷基、 C_1-C_6 -烷氧基、 C_1-C_4 -卤代烷基、 C_1-C_4 -卤代烷氧基或氰基,

A 和 B 以及它们所连接的碳原子代表五或六元缩酮,其任选地被 C_1-C_4 -烷基、 C_1-C_3 -卤代烷基、 C_1-C_4 -烷氧基或 C_1-C_4 -烷氧基- C_1-C_2 烷基单至三取代,



其中, R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 彼此独立地代表氢、 C_1-C_8 -烷基、 C_1-C_4 -烷氧基- C_2-C_4 -烷基、聚- $(C_1-C_4$ -烷氧基)- C_2-C_4 -烷基、 C_3-C_8 -烯基、 C_1-C_8 -烷氧基或任选被卤素-、烷基-或烷氧基-取代的苄基,

m 代表 1 或 2,

n 代表 1 或 2。

3. 根据权利要求 1 所述的式 (I) 化合物,其中

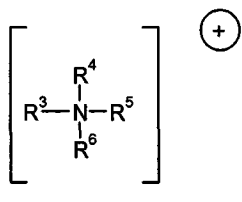
W 代表氢、氯、溴、甲基、乙基、甲氧基、乙氧基或三氟甲基,

X 代表氯、溴、甲基、乙基、甲氧基、乙氧基、三氟甲基、二氟甲氧基、三氟甲氧基或氰基,

Y 和 Z 彼此独立地优选代表氢、氟、氯、溴、甲基、乙基、甲氧基、三氟甲基、三氟甲氧基或氰基,

A 和 B 以及它们所连接的碳原子代表五或六元缩酮,其任选地被甲基、乙基、丙基、三氟甲基、一氯甲基、甲氧基、乙氧基、甲氧基甲基或乙氧基甲基单或双取代,

G 代表锂、钠、钾、铯、氯化镁阳离子、溴化镁阳离子、碘化镁阳离子、镁、钙或铵离子



其中 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 彼此独立地代表氢、 C_1 - C_6 -烷基或苄基,

m 代表 1 或 2,

n 代表 1 或 2。

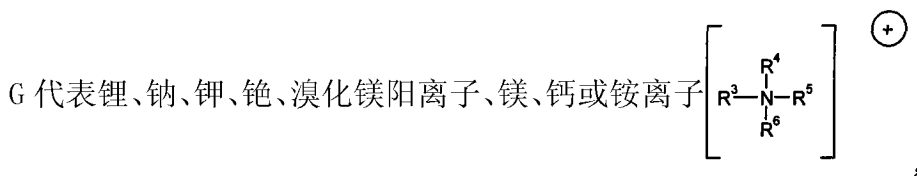
4. 式 (I) 的化合物,其中

W 代表氢、氯、溴、甲基、乙基或甲氧基,

X 代表氯、溴、甲基、乙基、甲氧基或乙氧基,

Y 和 Z 彼此独立地代表氢、氯、溴或甲基,

A 和 B 以及它们所连接的碳原子代表五或六元缩酮,其任选地被甲基、乙基、丙基、一氯甲基或甲氧基甲基单或双取代,

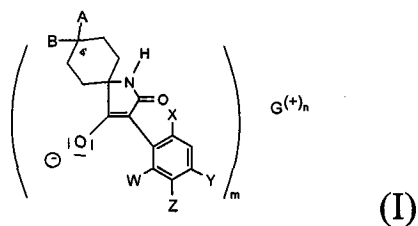


其中 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 彼此独立地代表 C_1 - C_4 -烷基或苄基,

m 代表 1 或 2,

n 代表 1 或 2。

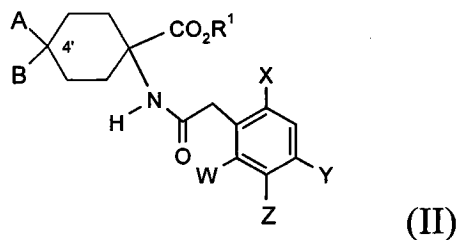
5. 制备权利要求 1 所述的式 (I) 化合物的方法,其特征在于,获得 (A) 式 (I) 的化合物



其中,

A、B、D、G、m、n、W、X、Y 和 Z 具有上述的含义,

式 (II) 的化合物

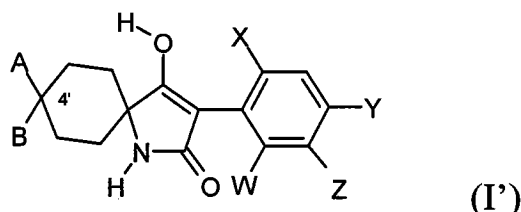


其中, A、B、W、X、Y 和 Z 具有上述的含义,以及

R^1 代表烷基,

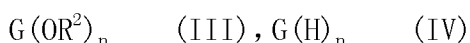
在稀释剂和金属碱基存在的条件下发生分子内缩合,

(B) 上述式 (I) 的化合物, 其中 A、B、G、m、n、W、X、Y 和 Z 具有上述的含义, 式 (I') 的化合物



其中, A、B、W、X、Y 和 Z 具有上述的含义, 在每种反应情况下:

α) 如果存在合适的稀释剂, 与式 (III) 或式 (IV) 的金属化合物反应



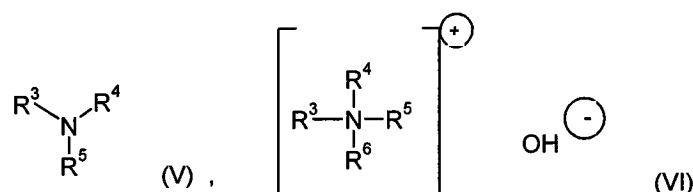
其中, G 代表一价或二价金属,

n 代表 1 或 2 以及

R^2 代表氢或烷基,

或者

β) 如果存在合适的稀释剂, 与式 (V) 的胺或式 (VI) 的铵化合物反应



其中, R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 彼此独立地代表氢、 C_1 - C_8 烷基、 C_1 - C_4 - 烷氧基 - C_2 - C_4 - 烷基、聚 -(C_1 - C_4 - 烷氧基) - C_2 - C_4 - 烷基、 C_3 - C_8 - 烯基、 C_1 - C_8 - 烷氧基或任选被卤素 -、烷基 - 或烷氧基 - 取代的苄基。

6. 控制害虫和 / 或有害植物生长的材料, 其特征在于, 它含有至少一种权利要求 1 所述的式 (I) 化合物。

7. 控制害虫和 / 或有害植物生长的方法, 其特征在于, 将权利要求 1 所述的式 (I) 化合物作用于害虫、有害植物生长和 / 或它们的生活环境。

8. 权利要求 1 所述的式 (I) 化合物在控制害虫和 / 或有害植物生长中的应用。

9. 制备用于控制害虫和 / 或有害植物生长的材料的方法, 其特征在于, 权利要求 1 所述的式 (I) 化合物与膨胀剂和 / 或表面活性剂混合。

10. 权利要求 1 所述的式 (I) 化合物在制备用于控制害虫和 / 或有害植物生长的材料中的应用。

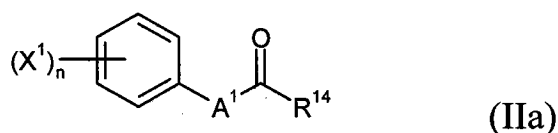
11. 含有有效量的活性化合物组合物的材料, 该化合物组合物包括组分 (a') 至少一种式 (I) 的化合物, 其中 A、B、G、m、n、W、X、Y 和 Z 具有上述的含义, 以及

(b') 至少一种改进作物相容性的下列化合物:

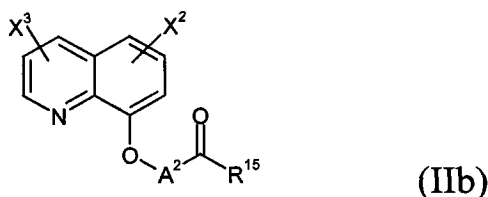
4- 二氯乙酰基 -1- 氧杂 -4- 氮杂螺 [4.5] 癸烷 (AD-67, MON-4660)、1- 二氯乙酰基六氢 -3,3,8a- 三甲基吡咯并 [1,2-a] 嘧啶 -6(2H)- 酮 (dicyclonon, BAS-145138)、4- 二氯乙酰基 -3,4- 二氢 -3- 甲基 -2H-1,4- 苯并噁嗪 (benoxacor)、1- 甲基己基 5- 氯喹啉 -8- 氧乙酯 (解毒喹, 参考 EP-A-86750、EP-A-94349、EP-A-191736、EP-A-492366 中的相关化

合物)、3-(2-氯苄基)-1-(1-甲基-1-苄基)脲(苄草隆)、 α -(氰基甲氧亚胺基)苄乙腈(解草胺腈)、2,4-二氯苯氧乙酸(2,4-D)、4-(2,4-二氯苯氧)丁酸(2,4-DB)、1-(1-甲基-1-苄基)-3-(4-甲苯基)脲(杀草隆, dymron)、3,6-二氯-2-甲氧基苯甲酸(麦草畏)、S-1-甲基-1-苄基吡啶-1-硫代羧酸酯(吡草丹)、2,2-二氯-N-(2-氧代-2-(2-丙烯基氨基)乙基)-N-(2-丙烯基)乙酰胺(DKA-24)、2,2-二氯-N,N-二-2-丙烯基乙酰胺(二氯丙烯胺)、4,6-二氯-2-苯基嘧啶(解草啶)、1-(2,4-二氯苯基)-5-三氯甲基-1H-1,2,4-三唑-3-羧酸乙酯(解草唑, 参考 EP-A-174562 和 EP-A-346620 中的相关化合物)、2-氯-4-三氟甲基三唑-5-羧酸苯甲酯(解草安)、4-氯-N-(1,3-二氧戊环-2-基甲氧基)- α -三氟苯乙酮肟(氟草肟)、3-二氯乙酰基-5-(2-呋喃基)-2,2-二甲基噁唑烷(解草噁唑, MON-13900)、4,5-二氢-5,5-联苯-3-异噁唑羧酸乙酯(双苯噁唑酸, 参考 W0-A-95/07897 中的相关化合物)、3,6-二氯-2-甲氧基苯甲酸 1-(乙氧基羰基)乙酯(lactidichlor)、(4-氯-o-甲苯氧基)乙酸(MCPA)、2-(4-氯-o-甲苯氧基)丙酸(mecoprop)、1-(2,4-二氯苯基)-4,5-二氢-5-甲基-1H-吡唑-3,5-二羧酸二乙酯(吡唑解草酯, 参考 W0-A-91/07874 中的相关化合物)、2-二氯甲基-2-甲基-1,3-二恶茂烷(MG-191)、2-丙烯基-1-氧杂-4-氮杂螺[4.5]癸烷-4-二硫代甲酸酯(MG-838)、1,8-萘二甲酸酐、 α -(1,3-二氧戊环-2-基甲氧亚胺基)苄乙腈(解草腈)、2,2-二氯-N-(1,3-二氧戊环-2-基甲基)-N-(2-丙烯基)乙酰胺(PPG-1292)、3-二氯乙酰基-2,2-二甲基-噁唑烷(R-28725)、3-二氯乙酰基-2,2,5-三甲基噁唑烷(R-29148)、4-(4-氯-o-甲苯基)丁酸、4-(4-氯-苯氧基)丁酸、二苯基甲氧基乙酸、二苯基甲氧基乙酸甲酯、二苯基甲氧基乙酸乙酯、1-(2-氯-苯基)-5-苯基-1H-比唑-3-羧酸甲酯、1-(2,4-二氯苯基)-5-甲基-1H-吡唑-3-羧酸乙酯、1-(2,4-二氯苯基)-5-异丙基-1H-吡唑-3-羧酸乙酯、1-(2,4-二氯苯基)-5-(1,1-二甲乙基)-1H-吡唑-3-羧酸乙酯、1-(2,4-二氯苯基)-5-苯基-1H-吡唑-3-羧酸乙酯(参考 EP-A-269806 和 EP-A-333131 中的相关化合物)、5-(2,4-二氯苄基)-2-异噁唑啉-3-羧酸乙酯、5-苯基-2-异噁唑啉-3-羧酸乙酯、5-(4-氟苯基)-5-苯基-2-异噁唑啉-3-羧酸乙酯(参考 W0-A-91/08202 中的相关化合物)、1,3-二甲基丁-1-基-5-氯喹啉-8-氧乙酸酯、4-烯丙氧基丁基-5-氯喹啉-8-氧乙酸酯、1-烯丙氧基丙-2-基-5-氯喹啉-8-氧乙酸酯、甲基-5-氯喹啉-8-氧乙酸酯、乙基-5-氯喹啉-8-氧乙酸酯、烯丙基-5-氯喹啉-8-氧乙酸酯、2-氧丙-1-基-5-氯喹啉-8-氧乙酸酯、二乙基-5-氯喹啉-8-氧丙二酸酯、二烯丙基-5-氯喹啉-8-氧丙二酸酯、二乙基-5-氯喹啉-8-氧丙二酸酯(参考 EP-A-582198 中的相关化合物)、4-羧基色满-4-基乙酸(AC-304415, 参考 EP-A-613618)、4-氯苯氧乙酸、3,3'-二甲基-4-甲氧基二苯甲酮、1-溴-4-氯甲基磺酰基苯、1-[4-(N-2-甲氧基苯甲酰基氨基磺酰基)苯基]-3-甲脲(又名 N-(2-甲氧基苯甲酰基)-4-[(甲基氨基羰基)氨基]苯磺酰胺)、1-[4-(N-2-甲氧基苯甲酰基氨基磺酰基)苯基]-3,3-二甲脲、1-[4-(N-4,5-二甲基苯甲酰基氨基磺酰基)苯基]-3-甲脲、1-[4-(N-萘基氨基磺酰基)苯基]-3,3-二甲脲、N-(2-甲氧基-5-甲基苯甲酰基)-4-(环丙氨基羰基)苯磺酰胺,

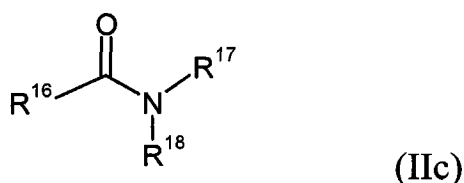
和/或由通式定义的下列化合物中的一种, 通式 (IIa)



或通式 (IIb)



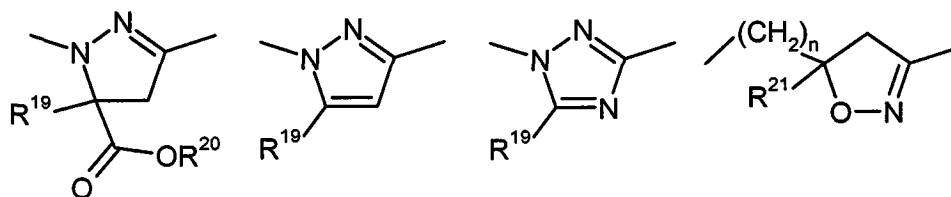
或式 (IIc)



其中,

n 代表 0-5,

A¹ 代表下列二价杂环基团中的一种



n 代表 0-5,

A² 代表任选被 C₁-C₄-烷基-和 / 或 C₁-C₄-烷氧基羰基-取代的具有 1 或 2 个碳原子的烷基二基,

R¹⁴ 代表羟基、巯基、氨基、C₁-C₆-烷氧基、C₁-C₆-硫代烷基、C₁-C₆-烷氨基或二 (C₁-C₄-烷基) 氨基,

R¹⁵ 代表羟基、巯基、氨基、C₁-C₆-烷氧基、C₁-C₆-硫代烷基、C₁-C₆-烷氨基或二 (C₁-C₄-烷基) 氨基,

R¹⁶ 代表在每种情况下任选被氟-、氯-和 / 或溴-取代的 C₁-C₄-烷基,

R¹⁷ 代表氢,在每种情况下任选被氟-、氯-和 / 或溴-取代的 C₁-C₆-烷基, C₂-C₆-烯基或 C₂-C₆-炔基, C₁-C₄-烷氧基-C₁-C₄-烷基, 二氧杂环戊烷基-C₁-C₄-烷基, 呋喃基, 呋喃基-C₁-C₄-烷基, 噻吩基, 噻唑基, 哌啶基或任选被氟-、氯-和 / 或溴-或 C₁-C₄-烷基-取代的苯基,

R¹⁸ 代表氢,在每种情况下任选被氟-、氯-和 / 或溴-取代的 C₁-C₆-烷基, C₂-C₆-烯基或 C₂-C₆-炔基, C₁-C₄-烷氧基-C₁-C₄-烷基, 二氧杂环戊烷基-C₁-C₄-烷基, 呋喃基, 呋喃基-C₁-C₄-烷基, 噻吩基, 噻唑基, 哌啶基或任选被氟-、氯-和 / 或溴-或 C₁-C₄-烷基-取代的苯基, 或与 R¹⁷ 一起代表 C₃-C₆-烷基二基或 C₂-C₅-氧杂烷基二基, 彼此独立地任选被 C₁-C₄-烷基、苯基、呋喃基、稠合的苯环或两个取代基取代, 与其所连接的碳原子一起形成 5- 或 6- 元碳环,

R^{19} 代表氢、氰基、卤素或代表在每种情况下任选被氟-、氯-和/或溴-取代的 C_1-C_4 -烷基, C_3-C_6 -环烷基或苯基,

R^{20} 代表氢,在每种情况下任选被羟基-、氰基-、卤素-或 C_1-C_4 -烷氧基-取代的 C_1-C_6 -烷基, C_3-C_6 -环烷基或三(C_1-C_4 -烷基)甲硅烷基,

R^{21} 代表氢、氰基、卤素或代表在每种情况下任选被氟-、氯-和/或溴-取代的 C_1-C_4 -烷基, C_3-C_6 -环烷基或苯基,

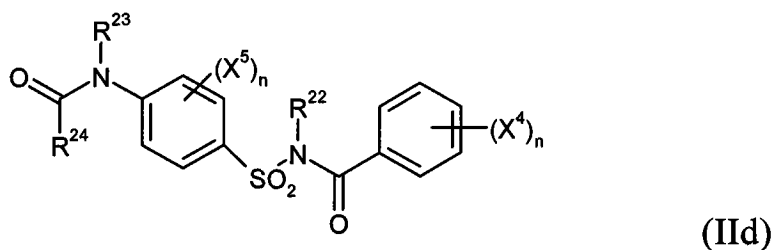
X^1 代表硝基、氰基、卤素、 C_1-C_4 -烷基、 C_1-C_4 -卤代烷基、 C_1-C_4 -烷氧基或 C_1-C_4 -卤代烷氧基,

X^2 代表氢、氰基、硝基、卤素、 C_1-C_4 -烷基、 C_1-C_4 -卤代烷基、 C_1-C_4 -烷氧基或 C_1-C_4 -卤代烷氧基,

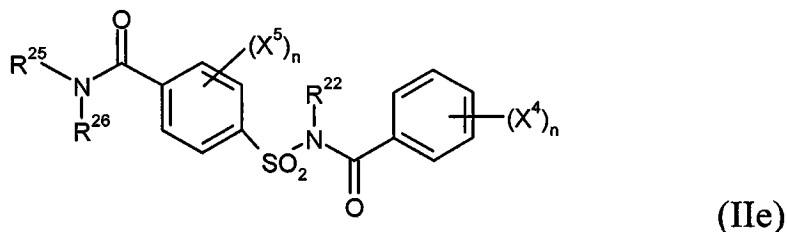
X^3 代表氢、氰基、硝基、卤素、 C_1-C_4 -烷基、 C_1-C_4 -卤代烷基、 C_1-C_4 -烷氧基或 C_1-C_4 -卤代烷氧基,

和/或由通式定义的下列化合物

通式 (IIId)



或通式 (IIe)



其中,

n 代表 0-5,

R^{22} 代表氢或 C_1-C_4 -烷基,

R^{23} 代表氢或 C_1-C_4 -烷基,

R^{24} 代表氢,在每种情况下任选被氰基-、卤素-或 C_1-C_4 -烷氧基-取代的 C_1-C_6 -烷基, C_1-C_6 -烷氧基, C_1-C_6 -硫代烷基, C_1-C_6 -烷基氨基或二(C_1-C_4 -烷基)氨基,或在每种情况下任选被氰基-、卤素-或 C_1-C_4 -烷基-取代的 C_3-C_6 -环烷基, C_3-C_6 -环烷氧基, C_3-C_6 -硫代环烷基或 C_3-C_6 -环烷基氨基,

R^{25} 代表氢,任选被氰基-、羟基-、卤素-或 C_1-C_4 -烷氧基-取代的 C_1-C_6 -烷基,在每种情况下任选被氰基-或卤素-取代的 C_3-C_6 -烯基或 C_3-C_6 -炔基,或任选被氰基-、卤素-或 C_1-C_4 -烷基-取代的 C_3-C_6 -环烷基,

R^{26} 代表氢,任选被氰基-、羟基-、卤素-或 C_1-C_4 -烷氧基-取代的 C_1-C_6 -烷基,在每种情况下任选被氰基-或卤素-取代的 C_3-C_6 -烯基或 C_3-C_6 -炔基,任选被氰基-、卤素-或

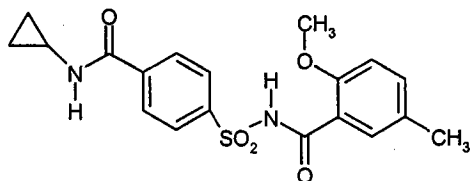
C₁-C₄-烷基-取代的 C₃-C₆-环烷基,或任选被硝基-、氰基-、卤素-、C₁-C₄-烷基-、C₁-C₄-卤代烷基-、C₁-C₄-烷氧基-或 C₁-C₄-卤代烷氧基-取代的苯基,或与 R²⁵ 一起代表在每种情况下任选被 C₁-C₄-烷基-取代的 C₂-C₆-烷基二基或 C₂-C₅-氧杂烷基二基,

X⁴ 代表硝基、氰基、羧基、氨基甲酰基、甲酰基、氨基磺酰基、羟基、氨基、卤素、C₁-C₄ 烷基、C₁-C₄-卤代烷基、C₁-C₄-烷氧基或 C₁-C₄-卤代烷氧基,以及

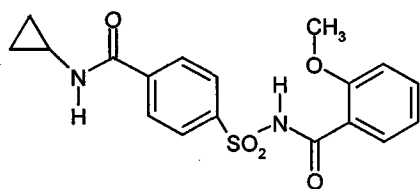
X⁵ 代表硝基、氰基、羧基、氨基甲酰基、甲酰基、氨基磺酰基、羟基、氨基、卤素、C₁-C₄ 烷基、C₁-C₄-卤代烷基、C₁-C₄-烷氧基或 C₁-C₄-卤代烷氧基。

12. 根据权利要求 11 所述的材料,其中改进作物相容性的化合物选自下组化合物:

解毒啉、解草啉、双苯恶唑酸、吡啶解草酯、解草恶唑、解草啉、苄草隆、杀草隆和化合物



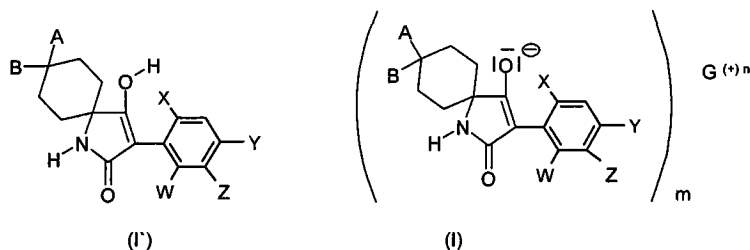
以及



13. 根据权利要求 11 或 12 所述的材料,其中改进作物相容性的化合物为解毒啉。

14. 根据权利要求 11 或 12 所述的材料,其中改进作物相容性的化合物为吡啶解草酯。

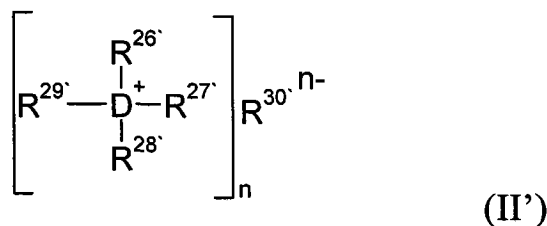
15. 包含至少含有一种溶解的权利要求 1 所述式 (I) 或式 (I') 的活性化合物的相以及至少一种溶剂的组合物,



其中 A、B、G、W、X、Y、Z、m 和 n 具有上述的含义。

16. 根据权利要求 15 所述的组合物,其含有作为溶剂的水。

17. 含有至少一种权利要求 1 所述的式 (I) 化合物或权利要求 11 所述的材料以及至少一种式 (II') 的盐的组合物,



其中, D 代表氮或磷,

R^{26'}、R^{27'}、R^{28'} 和 R^{29'} 彼此独立地代表氢或在每种情况下任选取代的 C₁-C₈-烷基或者单

不饱和的或多不饱和的,任选取代的 C_1-C_8 - 烯基,取代基选自卤素、硝基和氰基,

n 代表 1、2、3 或 4,

$R^{30'}$ 代表有机或无机阴离子。

18. 根据权利要求 17 所述的组合物,其特征在于,它还含有至少一种渗透剂。

19. 提高杀虫剂和 / 或除草剂活性的方法,所述杀虫剂和 / 或除草剂含有权利要求 1 所述的活性化合物或权利要求 11 所述的材料,其特征在于,采用权利要求 17 所述的式 (II') 的盐制备即用材料(喷剂)。

20. 根据权利要求 19 所述的方法,其特征在于,所述喷剂进一步采用渗透剂制备。

21. 控制害虫和 / 或有害植物生长的方法,其特征在于,将有效量的权利要求 11 所述的材料或权利要求 15-18 任一所述的组合物作用于害虫、有害植物和 / 或它们的生活环境。

22. 权利要求 11 所述的材料或权利要求 15-18 任一所述的组合物在控制害虫和 / 或有害植物生长中的应用。

23. 制备用于控制害虫和 / 或有害植物生长的材料的方法,其特征在于,将权利要求 15-18 任一所述的组合物与膨胀剂和 / 或表面活性剂混合。

24. 权利要求 15-18 任一所述的组合物在制备用于控制害虫的材料中的应用。

25. 制备权利要求 15 所述的组合物的方法,其特征在于,将所述组合物的所有必须成分加入水溶性溶剂或水中。

26. 控制有害植物生长和 / 或害虫的方法,其特征在于,将权利要求 1 所述的式 (I) 化合物和权利要求 11 所述的改进作物相容性的化合物分别地、连续地作用于植物或它们周围的环境。

27. 式 A. 1、A. 2、A. 3、A. 4、A. 5、A. 6、A. 7、A. 8 的化合物。

4' 4' - 二氧杂螺 - 螺环取代的特特拉姆酸化物

[0001] 本发明涉及新型 4' 4' - 二氧杂螺 - 螺环取代的特特拉姆酸化物 (tetramate), 它们的大量制备方法以及它们作为杀虫剂和 / 或除草剂的应用。本发明还提供选择性的除草组合物, 其首先包含 4' 4' - 二氧杂螺 - 螺环取代的特特拉姆酸化物, 以及其次包含改进作物相容性的化合物。

[0002] 本发明还涉及新型水溶性 4' 4' - 二氧杂螺 - 螺环取代的特特拉姆酸化物的浓缩物 (SL 制剂) 和它们的烯醇, 制备这些制剂的方法以及它们作为杀虫剂和 / 或除草剂的应用。

[0003] 本发明进一步涉及通过向含有特别是 4' 4' - 二氧杂螺 - 螺环取代的特特拉姆酸化物的作物保护组合物中加入铵盐或磷盐以及任意的渗透剂, 加强相应组合物的作用, 它们的制备方法以及它们作为杀虫剂和 / 或杀螨剂和 / 或用于阻止无用植物生长在作物保护中的应用。

[0004] 3- 酰基吡咯烷 -2,4- 二酮的药学特性之前已有描述 (S. Suzuki 等 Chem. Pharm. Bull. 15 1120 (1967))。此外, N- 苯基吡咯烷 -2,4- 二酮已由 R. Schmierer 和 H. Mildenberger 合成 (Liebigs Ann. Chem. 1985, 1095)。这些化合物的生物学活性还未被描述。

[0005] EP-A-0 262 399 和 GB-A-2 266 888 公开了相似结构的化合物 (3- 芳基吡咯烷 -2,4- 二酮), 然而, 其除草、杀虫或杀螨的作用未被公开。已知具有除草、杀虫或杀螨作用的化合物是未取代的二环 3- 芳基吡咯烷 -2,4- 二酮衍生物 (EP-A-355 599, EP-A-415 211 和 JP-A-12-053 670) 和取代的单环 3- 芳基吡咯烷 -2,4- 二酮衍生物 (EP-A-377 893 和 EP-A-442 077)。

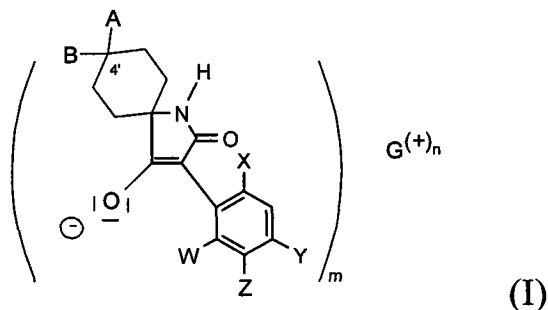
[0006] 此外, 已知的有多环 3- 芳基吡咯烷 -2,4- 二酮衍生物 (EP-A-442 073) 和 1H- 芳基 - 吡咯烷二酮衍生物 (EP-A-456 063, EP-A-521 334, EP-A-596 298, EP-A-613 884, EP-A-613 885, WO 95/01 997, WO 95/26 954, WO 95/20 572, EP-A-0 668 267, WO 96/25 395, WO 96/35 664, WO 97/01 535, WO 97/02 243, WO 97/36 868, WO 97/43275, WO 98/05638, WO 98/06721, WO 98/25928, WO 99/24437, WO 99/43649, WO 99/48869 和 WO 99/55673, WO 01/17972, WO 01/23354, WO 01/74770, WO 03/013249, WO 03/062244, WO 2004/007448, WO 2004/024 688, WO 04/065366, WO 04/080962, WO 04/111042, WO 05/044791, WO 05/044796, WO 05/048710, WO 05/049569, WO 05/066125, WO 05/092897, WO 06/000355, WO 06/029799, WO 06/056281, WO 06/056282, WO 06/089633, WO 07/048545, DE-A-102005059892, WO 07/073856, WO 07/096058, WO 07/121868, WO 07/140881, WO 08/067873, WO 08/067910, WO 08/067911, WO 08/138551, PCT/EP2008/005973 和 EP 07117104)。此外, 已知的有来自 WO 99/16748 的缩酮取代的 1-H- 芳基吡咯烷 -2,4- 二酮和来自 JP-A-14 205 984 和 Ito M. 等, Bioscience, Biotechnology and Biochemistry 67, 1230-1238, (2003) 的 (螺) - 缩酮取代的 N- 烷氧基烷氧基取代的芳基吡咯烷二酮 ((spiro)-ketal-substituted N-alkoxyalkoxy-substituted arylpyrrolidinediones)。向酮烯醇中加入安全剂大体上也从 WO 03/013249 中已知。此外, WO 06/024411 和 PCT/

EP2008/005185 公开了含酮烯醇的除草组合物。

[0007] 然而, 已知化合物的除草和 / 或杀螨和 / 或杀虫活性和 / 或活性谱和 / 或植物的相容性, 特别是针对作物, 总是不令人满意。

[0008] 本发明提供了下式 (I) 的新型化合物

[0009]



[0010] 其中,

[0011] W 代表氢、烷基、烯基、炔基、卤素、烷氧基、卤代烷基、卤代烷氧基或氰基,

[0012] X 代表卤素、烷基、烯基、炔基、烷氧基、卤代烷基、卤代烷氧基、硝基或氰基,

[0013] Y 和 Z 彼此独立地代表氢、烷基、烯基、炔基、烷氧基、卤素、卤代烷基、卤代烷氧基、氰基或硝基,

[0014] A 和 B 以及它们所连接的碳原子代表 5-7 元缩酮, 在每种情况下任选地被烷基、卤代烷基、烷氧基、烷氧基烷基或任选取代的苯基取代,

[0015] G 代表金属离子等价物或铵离子,

[0016] m 代表 1 或 2,

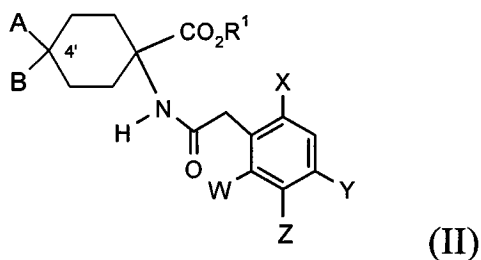
[0017] n 代表 1 或 2。

[0018] 尤其基于所述取代基的性质, 式 (I) 的化合物可存在几何和 / 或光学异构体或不同组成的异构体混合物, 适当情况下可以常规方式进行分离。本发明还提供纯的异构体和互变异构体以及异构体混合物, 它们的制备方法和应用以及包含它们的材料。然而, 为了简化的目的, 下文中仅指式 (I) 的化合物, 尽管所指为纯化合物以及适当的具有不同比例的异构和互变异构化合物的混合物。

[0019] 此外, 已发现下式 (I) 的新型化合物通过下述方法中的一种获得:

[0020] (A) 式 (II) 的 N-酰氨基酸酯在稀释剂和金属碱基的存在下进行分子内缩合, 得到式 (I) 的取代的 4' 4' - 二氧杂螺 - 螺环取代的特特拉姆酸化物:

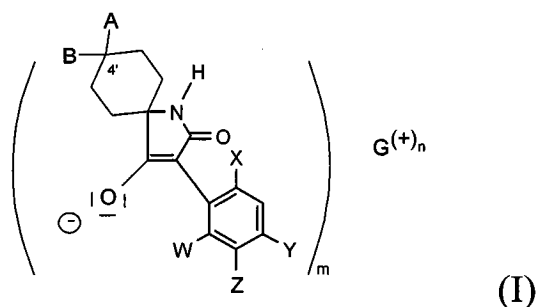
[0021]



[0022] 其中, A、B、W、X、Y 和 Z 具有上述的含义以及

[0023] R¹ 代表烷基 (优选 C₁-C₆ 烷基),

[0024]

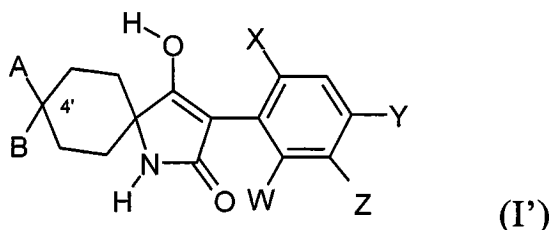


[0025] 其中, A、B、D、G、m、n、W、X、Y 和 Z 具有上述的含义。

[0026] (B) 此外, 已发现当式 (I') 的化合物在每种情况下:

[0027] α) 如果存在适合的稀释剂, 与式 (III) 或式 (IV) 的金属化合物反应

[0028]



[0029] 其中 A、B、W、X、Y 和 Z 具有上述的含义

[0030] $G(OR^2)_n$ (III), $G(H)_n$ (IV)

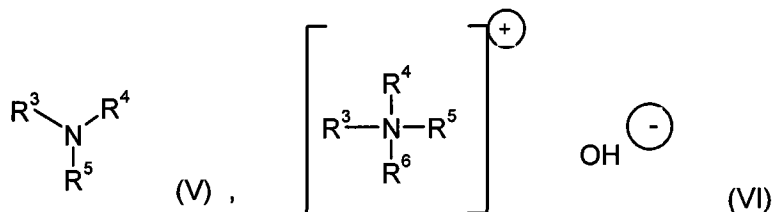
[0031] 其中, G 代表一价或二价金属 (优选碱金属或碱土金属如锂、钠、钾、铯、镁或钙),

[0032] n 代表 1 或 2 以及

[0033] R^2 代表氢或烷基 (优选 C_1 - C_8 烷基), 或

[0034] β) 如果存在适合的稀释剂, 与式 (V) 的胺或式 (VI) 的铵化合物反应

[0035]



[0036] 其中, R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 彼此独立地代表氢、 C_1 - C_8 烷基、 C_1 - C_4 - 烷氧基 - C_2 - C_4 烷基、聚 - (C_1 - C_4 - 烷氧基) - C_2 - C_4 - 烷基、 C_3 - C_8 - 烯基、 C_1 - C_8 - 烷氧基或卤素 -、烷基 - 或烷氧基 - 任选取代的苄基,

[0037] 得到上述式 (I) 的化合物, 其中 A、B、G、m、n、W、X、Y 和 Z 具有上述的含义。

[0038] 此外, 还发现式 (I) 的新型化合物用作杀虫剂, 优选用作杀虫剂、杀螨剂和 / 或除草剂是非常有效的。

[0039] 令人惊讶地, 还发现当 4'-二氧杂螺 - 螺环取代的特特拉姆酸化物与下述的改进作物相容性的化合物 (安全剂 / 解毒剂) 一起施用, 可有效地阻止对作物的损害并以特别有利的方式作为广谱组合制剂用于选择性地控制有用植物的作物, 例如, 谷类, 以及玉米、大豆和水稻中的无用植物。

[0040] 本发明还提供选择性的除草材料, 其含有有效量的活性化合物的组合物, 其含有下述成分:

[0041] (a') 至少一种式(I)的4'4'-二氧杂螺-螺环取代的特特拉姆酸化物,其中A、B、G、m、n、W、X、Y和Z具有上述的含义,以及

[0042] (b') 至少一种改进作物相容性的下列化合物:

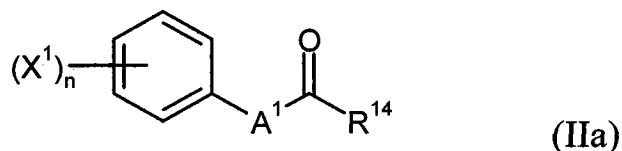
[0043] 4-二氯乙酰基-1-氧杂-4-氮杂螺[4.5]癸烷(AD-67, MON-4660)、1-二氯乙酰基六氢-3,3,8a-三甲基吡咯并[1,2-a]嘧啶-6(2H)-酮(dicyclonon, BAS-145138)、4-二氯乙酰基-3,4-二氢-3-甲基-2H-1,4-苯并噁嗪(benoxacor)、1-甲基己基-5-氯喹啉-8-氧乙酯(解毒喹,参考EP-A-86750、EP-A-94349、EP-A-191736、EP-A-492366中的相关化合物)、3-(2-氯苄基)-1-(1-甲基-1-苯乙基)脲(苄草隆)、 α -(氰基甲氧亚氨基)苯乙腈(解草胺腈)、2,4-二氯苯氧乙酸(2,4-D)、4-(2,4-二氯苯氧)丁酸(2,4-DB)、1-(1-甲基-1-苯乙基)-3-(4-甲基苯基)脲(杀草隆, dymron)、3,6-二氯-2-甲氧基苯甲酸(麦草畏)、S-1-甲基-1-苯乙基哌啶-1-硫代羧酸酯(哌草丹)、2,2-二氯-N-(2-氧代-2-(2-丙烯基氨基)乙基)-N-(2-丙烯基)乙酰胺(DKA-24)、2,2-二氯-N,N-二-2-丙烯基乙酰胺(二氯丙烯胺)、4,6-二氯-2-苯基嘧啶(解草啶)、1-(2,4-二氯苯基)-5-三氯甲基-1H-1,2,4-三唑-3-羧酸乙酯(解草唑,参考EP-A-174562和EP-A-346620中的相关化合物)、2-氯-4-三氟甲基噻唑-5-羧酸苯甲酯(解草安)、4-氯-N-(1,3-二氧戊烷-2-基-甲氧基)- α -三氟苯乙酮肟(氟草肟)、3-二氯乙酰基-5-(2-呋喃基)-2,2-二甲基噁唑烷(解草噁唑, MON-13900)、4,5-二氢-5,5-联苯-3-异噁唑羧酸乙酯(双苯噁唑酸,参考W0-A-95/07897中的相关化合物)、3,6-二氯-2-甲氧基苯甲酸1-(乙氧基羰基)乙酯(lactidichlor)、(4-氯-o-甲苯氧基)乙酸(MCPA)、2-(4-氯-o-甲苯氧基)丙酸(mecoprop)、1-(2,4-二氯苯基)-4,5-二氢-5-甲基-1H-吡唑-3,5-二羧酸二乙酯(吡唑解草酯,参考W0-A-91/07874中的相关化合物)、2-二氯甲基-2-甲基-1,3-二恶茂烷(MG-191)、2-丙烯基-1-氧杂-4-氮杂螺[4.5]癸烷-4-二硫代甲酸酯(MG-838)、1,8-萘二甲酸酐、 α -(1,3-二氧戊烷-2-基甲氧亚胺基)苯乙腈(解草腈)、2,2-二氯-N-(1,3-二氧戊烷-2-基甲基)-N-(2-丙烯基)乙酰胺(PPG-1292)、3-二氯乙酰基-2,2-二甲基-噁唑烷(R-28725)、3-二氯乙酰基-2,2,5-三甲基噁唑烷(R-29148)、4-(4-氯-o-甲苯基)丁酸、4-(4-氯苯氧基)丁酸、二苯基甲氧基乙酸、二苯基甲氧基乙酸甲酯、二苯基甲氧基乙酸乙酯、1-(2-氯-苯基)-5-苯基-1H-吡唑-3-羧酸甲酯、1-(2,4-二氯苯基)-5-甲基-1H-吡唑-3-羧酸乙酯、1-(2,4-二氯苯基)-5-异丙基-1H-吡唑-3-羧酸乙酯、1-(2,4-二氯苯基)-5-(1,1-二甲乙基)-1H-吡唑-3-羧酸乙酯、1-(2,4-二氯苯基)-5-苯基-1H-吡唑-3-羧酸乙酯(参考EP-A-269806和EP-A-333131中的相关化合物)、5-(2,4-二氯苄基)-2-异噁唑啉-3-羧酸乙酯、5-苯基-2-异噁唑啉-3-羧酸乙酯、5-(4-氟苯基)-5-苯基-2-异噁唑啉-3-羧酸乙酯(参考W0-A-91/08202中的相关化合物)、1,3-二甲基丁-1-基-5-氯喹啉-8-氧乙酸酯、4-烯丙氧基丁基-5-氯喹啉-8-氧乙酸酯、1-烯丙氧基丙-2-基-5-氯喹啉-8-氧乙酸酯、甲基-5-氯喹啉-8-氧乙酸酯、乙基-5-氯喹啉-8-氧乙酸酯、烯丙基-5-氯喹啉-8-氧乙酸酯、2-氧丙-1-基-5-氯喹啉-8-氧乙酸酯、二乙基-5-氯喹啉-8-氧丙二酸酯、二烯丙基-5-氯喹啉-8-氧丙二酸酯、二乙基-5-氯喹啉-8-氧丙二酸酯(参考EP-A-582198中的相关化合物)、4-羧基色满-4-基乙酸(AC-304415,参考EP-A-613618)、4-氯苯氧乙酸、3,3'-二甲基-4-甲氧基二苯甲酮、1-溴-4-氯甲基磺酰基苯、1-[4-(N-2-甲氧基苯甲酰基氨基磺酰基)苯基]-3-甲脲(又名N-(2-甲氧基苯甲

酰基)-4-[(甲基甲酰胺基)氨基]苯磺酰胺)、1-[4-(N-2-甲氧基苯甲酰基氨基磺酰基)苯基]-3,3-二甲脲、1-[4-(N-4,5-二甲基苯甲酰基氨基磺酰基)苯基]-3-甲脲、1-[4-(N-萘基氨基磺酰基)苯基]-3,3-二甲脲、N-(2-甲氧基-5-甲基苯甲酰基)-4-(环丙氨基羰基)苯磺酰胺,

[0044] 和/或由下列式定义的化合物中的一种:

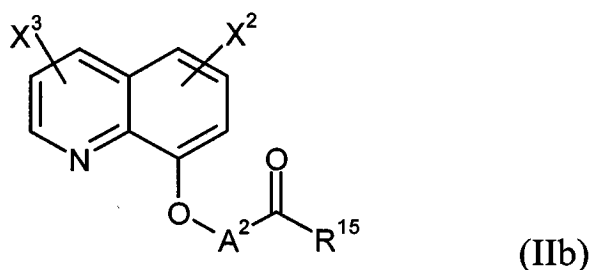
[0045] 式 (IIa)

[0046]



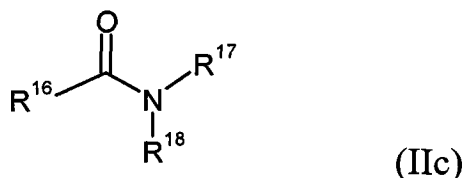
[0047] 或式 (IIb)

[0048]



[0049] 或式 (IIc)

[0050]

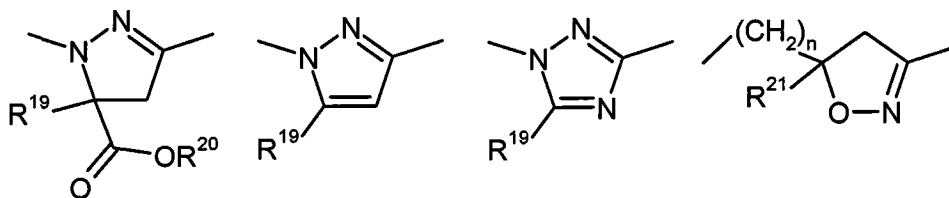


[0051] 其中,

[0052] n 代表 0-5,

[0053] A¹ 代表下列二价杂环基团中的一种,

[0054]



[0055] n 代表 0-5,

[0056] A² 任选代表 C₁-C₄ 烷基-和/或 C₁-C₄-烷氧基羰基-取代的具有 1 或 2 个碳原子的亚烷基 (alkanediyl),

[0057] R¹⁴ 代表羟基、巯基、氨基、C₁-C₆-烷氧基、C₁-C₆-硫代烷基、C₁-C₆-烷基氨基或二(C₁-C₄ 烷基)氨基,

[0058] R¹⁵ 代表羟基、巯基、氨基、C¹-C₆-烷氧基、C₁-C₆-硫代烷基、C₁-C₆-烷基氨基或二

(C₁-C₄ 烷基) 氨基,

[0059] R¹⁶ 在每种情况下任选代表被氟-、氯-和/或溴-取代的 C₁-C₄ 烷基,

[0060] R¹⁷ 代表氢,在每种情况下任选被氟-、氯-和/或溴-取代的 C₁-C₆-烷基, C₂-C₆-烯基或 C₂-C₆-炔基, C₁-C₄-烷氧基-C₁-C₄-烷基, 二氧戊环基-C₁-C₄-烷基, 呋喃基, 呋喃基-C₁-C₄-烷基, 噻吩基, 噻唑基, 哌啶基或任选被氟-、氯-和/或溴-或 C₁-C₄-烷基取代的苯基,

[0061] R¹⁸ 代表氢,在每种情况下任选被氟-、氯-和/或溴-取代的 C₁-C₆-烷基, C₂-C₆-烯基或 C₂-C₆-炔基, C₁-C₄-烷氧基-C₁-C₄-烷基, 二氧戊环基-C₁-C₄-烷基, 呋喃基, 呋喃基-C₁-C₄-烷基, 噻吩基, 噻唑基, 哌啶基或任选被氟-、氯-和/或溴-或 C₁-C₄-烷基取代的苯基,或与 R¹⁷ 一起代表 C₃-C₆-亚烷基 (alkanediyl) 或 C₂-C₅-氧亚烷基,各自任选地被 C₁-C₄-烷基、苯基、呋喃基、稠合的苯环或两个取代基取代,与其所连接的碳原子一起形成五或六元碳环,

[0062] R¹⁹ 代表氢、氰基、卤素或在每种情况下代表任选被氟-、氯-和/或溴-取代的 C₁-C₄-烷基, C₃-C₆-环烷基或苯基,

[0063] R²⁰ 代表氢,在每种情况下任选被羟基-、氰基-、卤素-或和/或 C₁-C₄-烷氧基-取代的 C₁-C₆-烷基, C₃-C₆-环烷基或三 (C₁-C₄-烷基) 甲硅烷基,

[0064] R²¹ 代表氢、氰基、卤素或在每种情况下代表任选被氟-、氯-和/或溴-取代的 C₁-C₄ 烷基, C₃-C₆ 环烷基或苯基,

[0065] X¹ 代表硝基、氰基、卤素、C₁-C₄-烷基、C₁-C₄-卤代烷基、C₁-C₄-烷氧基或 C₁-C₄-卤代烷氧基,

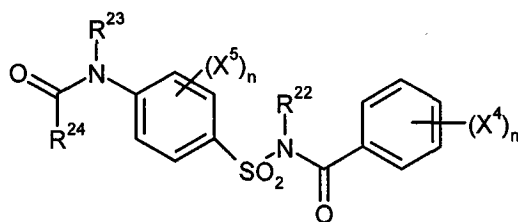
[0066] X² 代表氢、氰基、硝基、卤素、C₁-C₄-烷基、C₁-C₄-卤代烷基、C₁-C₄-烷氧基或 C₁-C₄-卤代烷氧基,

[0067] X³ 代表氢、氰基、硝基、卤素、C₁-C₄-烷基、C₁-C₄-卤代烷基、C₁-C₄-烷氧基或 C₁-C₄-卤代烷氧基,

[0068] 和/或由下列式定义的化合物:

[0069] 式 (IIId)

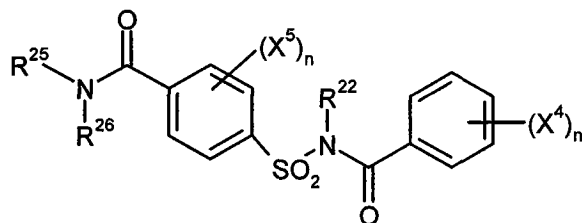
[0070]



(IIId)

[0071] 或式 (IIe)

[0072]



(IIe)

[0073] 其中，

[0074] n 代表 0-5，

[0075] R^{22} 代表氢或 C_1-C_4 -烷基，

[0076] R^{23} 代表氢或 C_1-C_4 -烷基，

[0077] R^{24} 代表氢，在每种情况下任选被氰基-、卤素-或 C_1-C_4 -烷氧基-取代的 C_1-C_6 -烷基， C_1-C_6 -烷氧基， C_1-C_6 -硫代烷基， C_1-C_6 -烷基氨基或二(C_1-C_4 -烷基)氨基，或在每种情况下任选被氰基-、卤素-或 C_1-C_4 -烷基-取代的 C_3-C_6 -环烷基， C_3-C_6 -环烷氧基， C_3-C_6 -硫代环烷基或 C_3-C_6 -环烷基氨基，

[0078] R^{25} 代表氢，任选被氰基-、羟基-、卤素-或 C_1-C_4 -烷氧基-取代的 C_1-C_6 -烷基，在每种情况下任选被氰基-或卤素-取代的 C_3-C_6 -烯基或 C_3-C_6 -炔基，或任选被氰基-、卤素-或 C_1-C_4 -烷基-取代的 C_3-C_6 -环烷基，

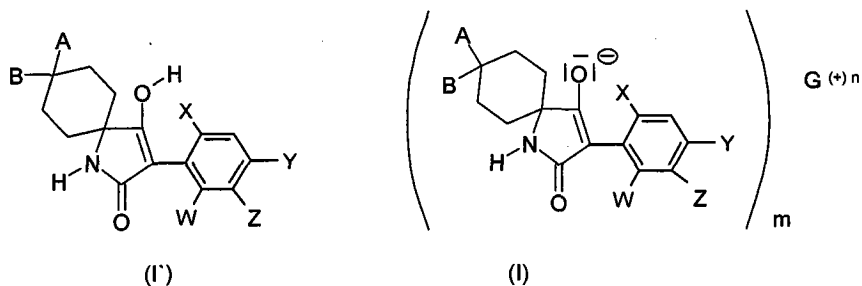
[0079] R^{26} 代表氢，任选被氰基-、羟基-、卤素-或 C_1-C_4 -烷氧基-取代的 C_1-C_6 -烷基，在每种情况下任选被氰基-或卤素-取代的 C_3-C_6 -烯基或 C_3-C_6 -炔基，任选被氰基-、卤素-或 C_1-C_4 -烷基-取代的 C_3-C_6 -环烷基，或任选被硝基-、氰基-、卤素-、 C_1-C_4 -烷基-、 C_1-C_4 -卤代烷基-、 C_1-C_4 -烷氧基-或 C_1-C_4 -卤代烷氧基-取代的苯基，或与 R^{25} 一起代表在每种情况下任选被 C_1-C_4 -烷基-取代的 C_2-C_6 -烷烃二基或 C_2-C_5 -氧杂烷烃二基，

[0080] X^4 代表硝基、氰基、羧基、氨基甲酰基、甲酰基、氨基磺酰基、羟基、氨基、卤素、 C_1-C_4 -烷基、 C_1-C_4 -卤代烷基、 C_1-C_4 -烷氧基或 C_1-C_4 -卤代烷氧基，以及

[0081] X^5 代表硝基、氰基、羧基、氨基甲酰基、甲酰基、氨基磺酰基、羟基、氨基、卤素、 C_1-C_4 -烷基、 C_1-C_4 -卤代烷基、 C_1-C_4 -烷氧基或 C_1-C_4 -卤代烷氧基。

[0082] 此外，还发现所述组合物所含的相中含有至少一种式 (I) 或式 (I') 的溶解的活性化合物：

[0083]



[0084] 其中 A、B、G、m、n、W、X、Y 和 Z 具有上述的含义，

[0085] 在使用时按照 pH 值 ≥ 5 稀释至适合的浓度，例如与相应的 SC 制剂相比，能够更迅速地发挥作用和 / 或具有更好的作物相容性和 / 或具有更高的活性。

[0086] 特别惊讶地，由于式 (I') 的活性化合物在 pH 值 ≥ 5 时相对高的水溶性，任何剂型用水稀释后达到的浓度要显著低于期望的所述活性化合物在水中的溶解度 - 因此活性不依赖原始剂型。当然，溶解度动力学也是制备喷剂中有关的参数。然而，本领域技术人员期望除了所述活性化合物之外，制剂还包括更高浓度的表面活性剂，具有更高的溶解度动力学。令人惊讶地，这尚未被发现。

[0087] 根据本发明的制剂，式 (I) 的活性化合物即使在浓缩的组合物中，也以溶解的形式存在。

[0088] 因此,本发明提供包含至少一种溶剂和至少一种溶解形式的式(I)或式(I')的化合物。

[0089] 本发明还提供制备包含至少一种式(I)或式(I')化合物的水溶性浓缩物的方法。

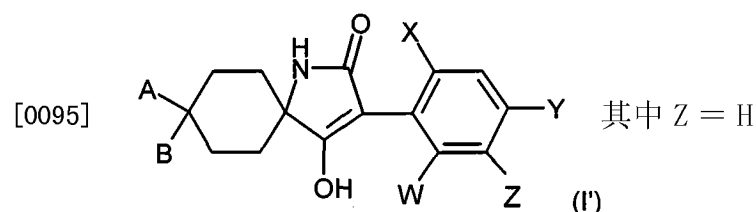
[0090] 而且,本发明提供组合物的应用,所述组合物所含的相中含有至少一种用于控制无用作物生长和/或害虫的溶解形式的式(I)或式(I')的化合物。

[0091] 一般地,根据本发明能够使用以上列举的式(I)或式(I')的化合物。

[0092] 根据本发明优选的式(I)化合物是制备实施例中提及的化合物,其中包括的每种化合物本身都是优选的。

[0093] 根据本发明优选的式(I')化合物列于表A,其中包括的每种化合物本身都是优选的。

[0094] 表A



[0096]

实例编号	W	X	Y	A	B	已知来自 WO 06/089633; 实例编号
I'-1	CH ₃	CH ₃	CH ₃	-O-(CH ₂) ₂ -O-		I-1-a-2
I'-2	CH ₃	CH ₃	Cl	-O-(CH ₂) ₂ -O-		I-1-a-4
I'-3	CH ₃	CH ₃	Br	-O-(CH ₂) ₂ -O-		I-1-a-26
I'-4	CH ₃	CH ₃	CH ₃	-O-(CH ₂) ₃ -O-		I-1-a-18
I'-5	CH ₃	CH ₃	Cl	-O-(CH ₂) ₃ -O-		I-1-a-14
I'-6	CH ₃	CH ₃	Br	-O-(CH ₂) ₃ -O-		I-1-a-19

[0097] 式(I)提供了根据本发明的一般定义。上述及下文提及的式中给出的优选的取代基或自由基的范围实例如下:

[0098] W 优选地代表氢、氯、溴、C₁-C₄-烷基、C₁-C₄-烷氧基、C₁-C₂-卤代烷基或 C₁-C₂-卤代烷氧基,

[0099] X 优选地代表氯、溴、C₁-C₄-烷基、C₁-C₄-烷氧基、C₁-C₄-卤代烷基、C₁-C₄-卤代烷氧基或氰基,

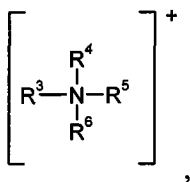
[0100] Y 和 Z 彼此独立地优选地代表氢、氟、氯、溴、C₁-C₄-烷基、C₁-C₆-烷氧基、C₁-C₄-卤代烷基、C₁-C₄-卤代烷氧基或氰基,

[0101] A 和 B 以及它们所连接的碳原子优选地代表五或六元缩酮,其任选地被 C₁-C₄-烷

基、 C_1-C_3 - 卤代烷基、 C_1-C_4 - 烷氧基或 C_1-C_4 - 烷氧基- C_1-C_2 - 烷基单取代或三取代，

[0102] G 优选地代表锂、钠、钾、铯、卤化镁阳离子、镁、钙或铵离子

[0103]



[0104] 其中， R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 具有上述的含义，

[0105] m 优选地代表 1 或 2，

[0106] n 优选地代表 1 或 2。

[0107] 在涉及的自由基的定义中，特别优选地，卤素代表氟、氯和溴，尤其优选氟和氯。

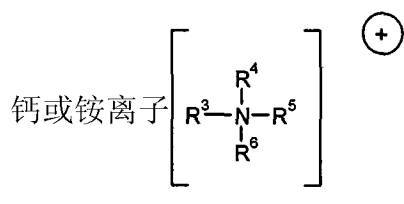
[0108] W 特别优选地代表氢、氯、溴、甲基、乙基、甲氧基、乙氧基或三氟甲基，

[0109] X 特别优选地代表氯、溴、甲基、乙基、甲氧基、乙氧基、三氟甲基、二氟甲氧基、三氟甲氧基或氰基，

[0110] Y 和 Z 彼此独立地特别优选地代表氢、氟、氯、溴、甲基、乙基、甲氧基、三氟甲基、三氟甲氧基或氰基，

[0111] A 和 B 以及它们所连接的碳原子特别优选地代表五或六元缩酮，其任选地被甲基、乙基、丙基、三氟甲基、一氯甲基、甲氧基、乙氧基、甲氧基甲基或乙氧基甲基单取代或双取代，

[0112] G 特别优选地代表锂、钠、钾、铯、卤化镁阳离子、溴化镁阳离子、碘化镁阳离子、镁、



[0113] 其中， R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 彼此独立地特别优选地代表氢、 C_1-C_6 - 烷基或苄基，

[0114] m 特别优选地代表 1 或 2，

[0115] n 特别优选地代表 1 或 2。

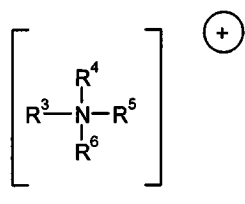
[0116] W 更特别优选地代表氢、氯、溴、甲基、乙基或甲氧基，（特别是甲基），

[0117] X 更特别优选地代表氯、溴、甲基、乙基、甲氧基或乙氧基，（特别是甲基），

[0118] Y 和 Z 彼此独立地更特别优选地代表氢、氯、溴或甲基，（Y 特别代表甲基或氯，Z 特别代表氢），

[0119] A 和 B 以及它们所连接的碳原子更特别优选地代表五或六元缩酮，其任选地被甲基、乙基、丙基、一氯甲基或甲氧基甲基单取代或双取代，（特别是 $-O-(CH_2)_2-O-$ ），

[0120] G 更特别优选地代表锂、钠、钾、铯、溴化镁阳离子、镁、钙或铵离子



[0121] 其中, R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 彼此独立地更特别优选地代表 C_1 - C_4 -烷基或苄基, (G 特别代表锂、钠、钾、镁或钙),

[0122] m 更特别优选地代表 1 或 2,

[0123] n 更特别优选地代表 1 或 2。

[0124] 上述列举的一般的或优选的自由基定义或实例可以根据需要互相组合, 即包括各自范围和优选范围之间的组合。

[0125] 本发明式 (I) 的化合物优选包含上述列举的作为优选的含义的组合 (优选的)。

[0126] 本发明式 (I) 的化合物特别优选包含上述列举的作为特别优选的含义的组合。

[0127] 本发明式 (I) 的化合物更特别优选包含上述列举的作为更特别优选的含义的组合。

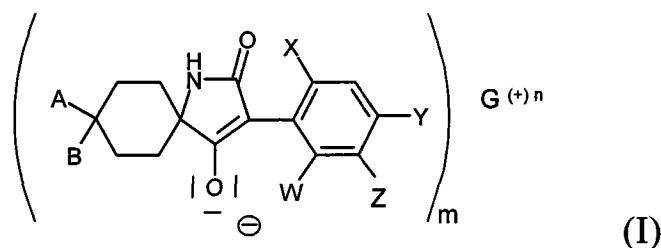
[0128] 本发明式 (I) 的化合物专门优选包含上述列举的作为尤其特别优选的含义的组合。

[0129] 饱和的或不饱和的烃基, 如烷基、烷烃二基或烯基, 在每种情况下, 只要是可能的, 为直链或支链, 包括与杂原子, 如烷氧基结合。

[0130] 除非另有说明, 任选取代的自由基可以是一元或多元取代的, 在多元取代的情况下, 取代基可以相同或不同。

[0131] 除了制备实施例中涉及的化合物之外, 特别提到下面式 (I) 的化合物:

[0132]



[0133] 表 1 : $G^{(+n)} = Na^+$; $m = 1$; $Z = H$

W	X	Y	A	B
CH ₃	CH ₃	CH ₃	-O-(CH ₂) ₂ -O-	
CH ₃	CH ₃	Cl	-O-(CH ₂) ₂ -O-	
CH ₃	CH ₃	Br	-O-(CH ₂) ₂ -O-	
CH ₃	CH ₃	CH ₃	-O-(CH ₂) ₃ -O-	
CH ₃	CH ₃	Cl	-O-(CH ₂) ₃ -O-	
CH ₃	CH ₃	Br	-O-(CH ₂) ₃ -O-	

[0135] 表 2 : A、B、W、X 和 Y 如表 1 所示

[0136] $G^{(+n)} = K^+$; $m = 1$;

[0137] 表 3 : A、B、W、X 和 Y 如表 1 所示

[0138] $G^{(+n)} = Li^+; m = 1;$

[0139] 表 4: A、B、W、X 和 Y 如表 1 所示

[0140] $G^{(+n)} = Mg^{2+}; m = 2$

[0141] 表 5: A、B、W、X 和 Y 如表 1 所示

[0142] $G^{(+n)} = Ca^{2+}; m = 2$

[0143] 表 6: A、B、W、X 和 Y 如表 1 所示

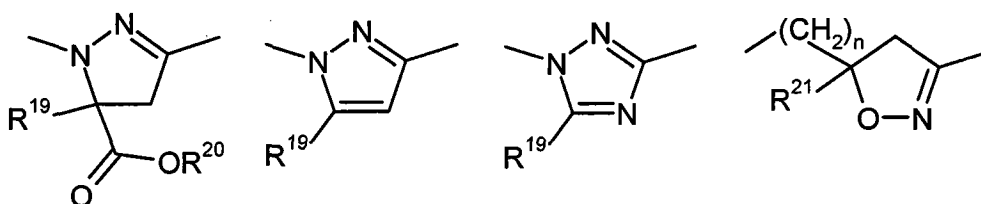
[0144] $G^{(+n)} = [H_2N(CH_3)_2]^+; m = 1$

[0145] 上述列举的与改进作物相容性有关的式 (IIa)、(IIb)、(IIc)、(IId) 和 (IIe) 化合物 (“除草安全剂”) 的基团优选的含义定义如下。

[0146] n 优选地代表 0、1、2、3 或 4。

[0147] A¹ 优选地代表下列二价杂环基团中的一种,

[0148]



[0149] A² 优选地代表在每种情况下任选被甲基 -、乙基 -、甲氧羰基 - 或乙氧羰基 - 取代的甲撑或乙撑。

[0150] R¹⁴ 优选地代表羟基, 巯基, 氨基, 甲氧基, 乙氧基, 正 - 或异 - 丙氧基、正 -、异 -、仲 - 或叔 - 丁氧基, 硫代甲基, 硫代乙基, 正 - 或异 - 硫代丙基, 正 -、异 -、仲 - 或叔 - 硫代丁基, 甲氨基, 乙氨基、正 - 或异 - 丙氨基, 正 -、异 -、仲 - 或叔 - 丁氨基, 二甲氨基或二乙氨基。

[0151] R¹⁵ 优选地代表羟基, 巯基, 氨基, 甲氧基, 乙氧基, 正 - 或异 - 丙氧基、正 -、异 -、仲 - 或叔 - 丁氧基, 硫代甲基, 硫代乙基, 正 - 或异 - 硫代丙基, 正 -、异 -、仲 - 或叔 - 硫代丁基, 甲氨基, 乙氨基、正 - 或异 - 丙氨基, 正 -、异 -、仲 - 或叔 - 丁氨基, 二甲氨基或二乙氨基。

[0152] R¹⁶ 优选地代表在每种情况下任选被氟 -、氯 - 和 / 或溴 - 取代的甲基、乙基、正 - 或异 - 丙基。

[0153] R¹⁷ 优选地代表氢, 在每种情况下任选被氟 - 和 / 或氯 - 取代的甲基, 乙基, 正 - 或异 - 丙基, 正 -、异 -、仲 - 或叔 - 丁基, 丙烯基, 丁烯基, 丙炔基或丁炔基, 甲氧基甲基, 乙氧基甲基, 甲氧基乙基, 乙氧基乙基, 二氧戊环基甲基, 呋喃基, 呋喃基甲基, 噻吩基, 噻唑基, 哌啶基或任选被氟 -, 氯 -, 甲基 -, 乙基 -, 正 - 或异 - 丙基, 正 -、异 -、仲 - 或叔 - 丁基取代的苯基。

[0154] R¹⁸ 优选地代表氢, 在每种情况下任选被氟 - 和 / 或氯 - 取代的甲基, 乙基, 正 - 或异 - 丙基, 正 -、异 -、仲 - 或叔 - 丁基, 丙烯基, 丁烯基, 丙炔基或丁炔基, 甲氧基甲基, 乙氧基甲基, 甲氧基乙基, 乙氧基乙基, 二氧戊环基甲基, 呋喃基, 呋喃基甲基, 噻吩基, 噻唑基, 哌啶基或任选被氟 -, 氯 -, 甲基 -, 乙基 -, 正 - 或异 - 丙基, 正 -、异 -、仲 - 或叔 - 丁基取代的苯基, 或与 R¹⁷ 一起代表 -CH₂-O-CH₂-CH₂- 和 -CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂- 之一的, 其任选被甲基、乙基、呋喃基、苯基、稠合的苯环取代或两个取代基取代, 所述两个取代基与它们所连接的

碳原子一起形成 5 或 6 元碳环。

[0155] R^{19} 优选的代表氢、氰基、氟、氯、溴或在每种情况下,任选被氟-、氯-和/或溴-取代的甲基、乙基、正-或异-丙基、环丙基、环丁基、环戊基、环己基或苯基。

[0156] R^{20} 优选地代表氢,在每种情况下任选被羟基-、氰基-、氟-、氯-、甲氧基-、乙氧基-、正-或异-丙氧基取代的甲基,乙基,正-或异-丙基,正-、异-、仲-或叔-丁基。

[0157] R^{21} 优选地代表氢、氰基、氟、氯、溴或代表在每种情况下,任选被氟-、氯-和/或溴-取代的甲基,乙基,正-或异-丙基,正-、异-、仲-或叔-丁基,环丙基,环丁基,环戊基,环己基或苯基。

[0158] X^1 优选地代表硝基,氰基,氟,氯,溴,甲基,乙基,正-或异-丙基,正-、异-、仲-或叔-丁基,二氟甲基,二氯甲基,三氟甲基,三氯甲基,氯二氟甲基,氟二氯甲基,甲氧基,乙氧基,正-或异-丙氧基,二氟甲氧基或三氟甲氧基。

[0159] X^2 优选地代表氢,硝基,氰基,氟,氯,溴,甲基,乙基,正-或异-丙基,正-、异-、仲-或叔-丁基,二氟甲基,二氯甲基,三氟甲基,三氯甲基,氯二氟甲基,氟二氯甲基,甲氧基,乙氧基,正-或异-丙氧基,二氟甲氧基或三氟甲氧基。

[0160] X^3 优选地代表氢,硝基,氰基,氟,氯,溴,甲基,乙基,正-或异-丙基,正-、异-、仲-或叔-丁基,二氟甲基,二氯甲基,三氟甲基,三氯甲基,氯二氟甲基,氟二氯甲基,甲氧基,乙氧基,正-或异-丙氧基,二氟甲氧基或三氟甲氧基。

[0161] R^{22} 优选地代表氢、甲基、乙基、正-或异-丙基。

[0162] R^{23} 优选地代表氢、甲基、乙基、正-或异-丙基。

[0163] R^{24} 优选地代表氢,在每种情况下任选被氰基-、氟-、氯-、甲氧基-、乙氧基-、正-或异-丙氧基-取代的甲基,乙基,正-或异-丙基,正-、异-、仲-或叔-丁基,甲氧基,乙氧基,正-或异-丙氧基,正-、异-、仲-或叔-丁氧基,硫代甲基,硫代乙基,正-或异-硫代丙基,正-、异-、仲-或叔-硫代丁基,甲氨基,乙氨基,正-或异-丙氨基,正-、异-、仲-或叔-丁氨基,二甲氨基或二乙氨基,或者在每种情况下任选被氰基-、氟-、氯-、溴-、甲基-、乙基-、正-或异-丙基-取代的环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环丙氧基、环丁氧基、环戊氧基、环己氧基、硫代环丙基、硫代环丁基、硫代环戊基、硫代环己基、环丙氨基、环丁氨基、环戊氨基或环己氨基。

[0164] R^{25} 优选地代表氢,在每种情况下任选被氰基-、羟基-、氟-、氯-、甲氧基-、乙氧基-、正-或异-丙氧基-取代的甲基,乙基,正-或异-丙基,正-、异或仲-丁基,在每种情况下任选被氰基-、氟-、氯-或溴-取代的丙烯基、丁烯基、丙炔基或丁炔基,或者在每种情况下任选被氰基-、氟-、氯-、溴-、甲基-、乙基-、正-或异-丙基-取代的环丙基、环丁基、环戊基或环己基。

[0165] R^{26} 优选地代表氢,在每种情况下任选被氰基-、羟基-、氟-、氯-、甲氧基-、乙氧基-、正-或异-丙氧基-取代的甲基,乙基,正-或异-丙基,正-、异或仲-丁基,在每种情况下任选被氰基-、氟-、氯-或溴-取代的丙烯基、丁烯基、丙炔基或丁炔基,在每种情况下任选被氰基-、氟-、氯-、溴-、甲基-、乙基-、正-或异-丙基-取代的环丙基、环丁基、环戊基或环己基,或者任选被硝基-,氰基-,氟-,氯-,溴-,甲基-,乙基-,正-或异-丙基,正-、异-、仲-或叔-丁基,三氟甲基,甲氧基,乙氧基,正-或异-丙氧基,二氟甲氧基或三氟甲氧基-取代的苯基,或与 R^{25} 一起代表在每种情况下任选被甲基-或乙基-取代的

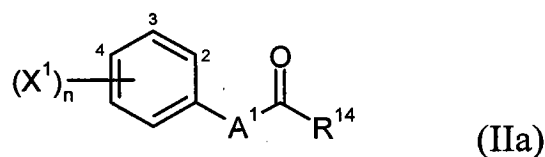
丁烷-1,4-二基(三甲撑)、戊烷-1,5-二基、1-氧杂丁烷-1,4-二基或3-氧杂戊烷-1,5-二基。

[0166] X^4 优选地代表硝基,氰基,羧基,氨基甲酰基,甲酰基,氨基磺酰基,羟基,氨基,氟,氯,溴,甲基,乙基,正-或异-丙基,正-、异-、仲-或叔-丁基,三氟甲基,甲氧基,乙氧基,正-或异-丙氧基,二氟甲氧基或三氟甲氧基。

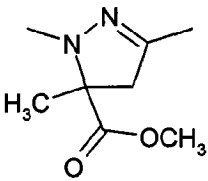
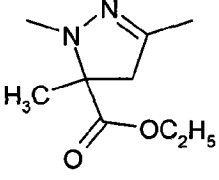
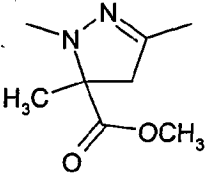
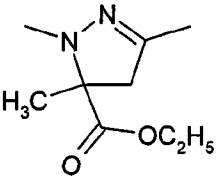
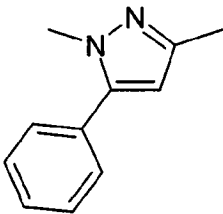
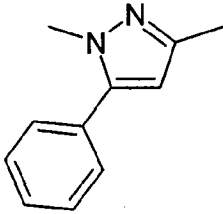
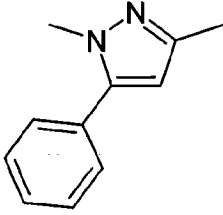
[0167] X^5 优选地代表硝基,氰基,羧基,氨基甲酰基,甲酰基,氨基磺酰基,羟基,氨基,氟,氯,溴,甲基,乙基,正-或异-丙基,正-、异-、仲-或叔-丁基,三氟甲基,甲氧基,乙氧基,正-或异-丙氧基,二氟甲氧基或三氟甲氧基。

[0168] 根据本发明特别优选用作除草安全剂的式(IIa)化合物的实例列于下表。

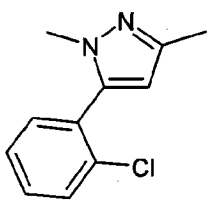
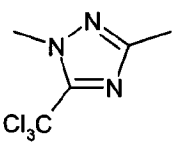
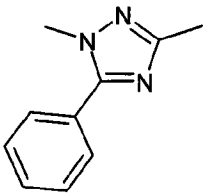
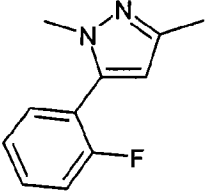
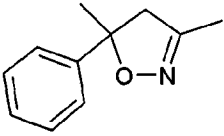
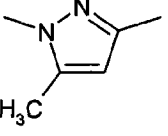
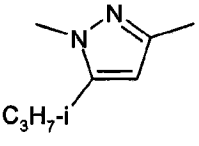
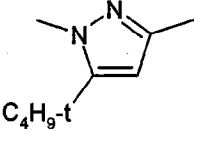
[0169]



[0170] 表 式(IIa)化合物的实例

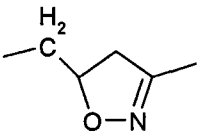
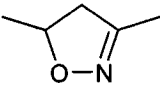
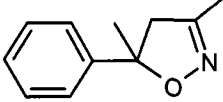
实例编号	(位置) (X ¹) _n	A ¹	R ¹⁴
IIa-1	(2) Cl, (4) Cl		OCH ₃
IIa-2	(2) Cl, (4) Cl		OCH ₃
IIa-3	(2) Cl, (4) Cl		OC ₂ H ₅
IIa-4	(2) Cl, (4) Cl		OC ₂ H ₅
IIa-5	(2) Cl		OCH ₃
IIa-6	(2) Cl, (4) Cl		OCH ₃
IIa-7	(2) F		OCH ₃

[0171]

实例编号	(位置) (X ¹) _n	A ¹	R ¹⁴
IIa-8	(2) F		OCH ₃
IIa-9	(2) Cl, (4) Cl		OC ₂ H ₅
IIa-10	(2) Cl, (4) CF ₃		OCH ₃
IIa-11	(2) Cl		OCH ₃
IIa-12	-		OC ₂ H ₅
IIa-13	(2) Cl, (4) Cl		OC ₂ H ₅
IIa-14	(2) Cl, (4) Cl		OC ₂ H ₅
IIa-15	(2) Cl, (4) Cl		OC ₂ H ₅

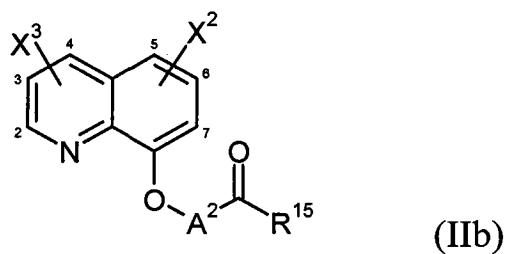
[0172]

[0173]

实例编号	(位置) (X ¹) _n	A ¹	R ¹⁴
IIa-16	(2) Cl, (4) Cl		OC ₂ H ₅
IIa-17	(2) Cl, (4) Cl		OC ₂ H ₅
IIa-18	-		OH

[0174] 根据本发明特别优选用作除草安全剂的式 (IIb) 化合物的实例列于下表。

[0175]



[0176] 表 式 (IIb) 化合物的实例

[0177]

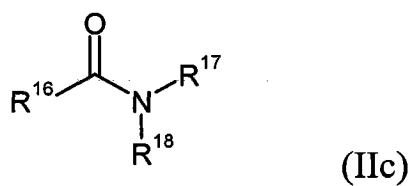
实例编号	(位置) X ²	(位置) X ³	A ²	R ¹⁵
IIb-1	(5) Cl	-	CH ₂	OH
IIb-2	(5) Cl	-	CH ₂	OCH ₃
IIb-3	(5) Cl	-	CH ₂	OC ₂ H ₅
IIb-4	(5) Cl	-	CH ₂	OC ₃ H _{7-n}
IIb-5	(5) Cl	-	CH ₂	OC ₃ H _{7-i}
IIb-6	(5) Cl	-	CH ₂	OC ₄ H _{9-n}
IIb-7	(5) Cl	-	CH ₂	OCH(CH ₃)C ₅ H _{11-n}

[0178]

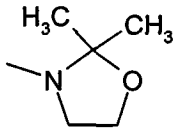
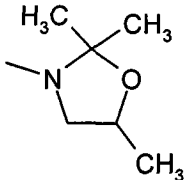
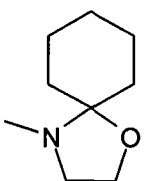
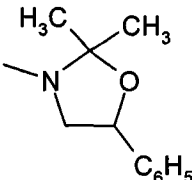
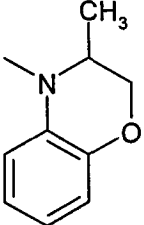
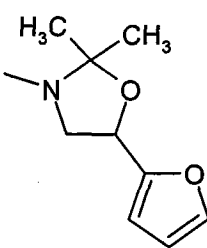
实例编号	(位置) X^2	(位置) X^3	A^2	R^{15}
IIb-8	(5) Cl	(2) F	CH_2	OH
IIb-9	(5) Cl	(2) Cl	CH_2	OH
IIb-10	(5) Cl	-	CH_2	$OCH_2CH=CH_2$
IIb-11	(5) Cl	-	CH_2	OC_4H_9-i
IIb-12	(5) Cl	-	CH_2	
IIb-13	(5) Cl	-		$OCH_2CH=CH_2$
IIb-14	(5) Cl	-		OC_2H_5
IIb-15	(5) Cl	-		OCH_3

[0179] 根据本发明特别优选用作除草安全剂的式 (IIc) 化合物的实例列于下表。

[0180]



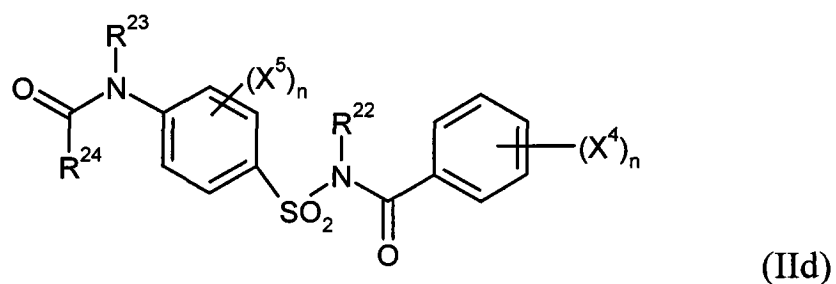
[0181] 表 式 (IIc) 化合物的实例

实例编号	R ¹⁶	N(R ¹⁷ , R ¹⁸)
IIc-1	CHCl ₂	N(CH ₂ CH=CH ₂) ₂
IIc-2	CHCl ₂	
IIc-3	CHCl ₂	
IIc-4	CHCl ₂	
IIc-5	CHCl ₂	
IIc-6	CHCl ₂	
IIc-7	CHCl ₂	

[0182]

[0183] 根据本发明特别优选用作除草安全剂的式 (IIId) 化合物的实例列于下表。

[0184]

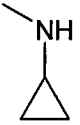


[0185] 表 式 (IIId) 化合物的实例

实例编号	R ²²	R ²³	R ²⁴	(位置) (X ⁴) _n	(位置) (X ⁵) _n
IIId-1	H	H	CH ₃	(2) OCH ₃	-
IIId-2	H	H	C ₂ H ₅	(2) OCH ₃	-
IIId-3	H	H	C ₃ H _{7-n}	(2) OCH ₃	-
IIId-4	H	H	C ₃ H _{7-i}	(2) OCH ₃	-
IIId-5	H	H		(2) OCH ₃	-
IIId-6	H	H	CH ₃	(2) OCH ₃ (5) CH ₃	-
IIId-7	H	H	C ₂ H ₅	(2) OCH ₃ (5) CH ₃	-
IIId-8	H	H	C ₃ H _{7-n}	(2) OCH ₃ (5) CH ₃	-
IIId-9	H	H	C ₃ H _{7-i}	(2) OCH ₃ (5) CH ₃	-
IIId-10	H	H		(2) OCH ₃ (5) CH ₃	-
IIId-11	H	H	OCH ₃	(2) OCH ₃ (5) CH ₃	-
IIId-12	H	H	OC ₂ H ₅	(2) OCH ₃ (5) CH ₃	-
IIId-13	H	H	OC ₃ H _{7-i}	(2) OCH ₃ (5) CH ₃	-

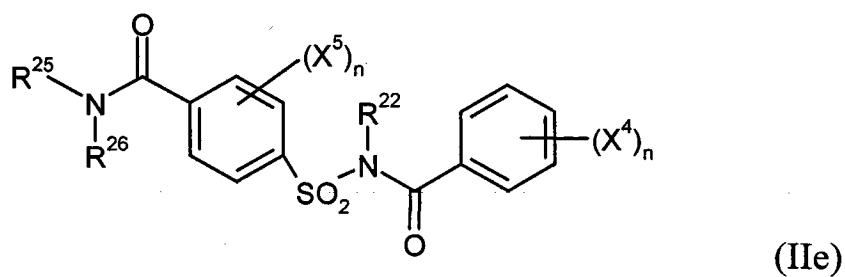
[0186]

[0187]

实例编号	R ²²	R ²³	R ²⁴	(位置) (X ⁴) _n	(位置) (X ⁵) _n
IIId-14	H	H	SCH ₃	(2) OCH ₃ (5) CH ₃	-
IIId-15	H	H	SC ₂ H ₅	(2) OCH ₃ (5) CH ₃	-
IIId-16	H	H	SC ₃ H _{7-i}	(2) OCH ₃ (5) CH ₃	-
IIId-17	H	H	NHCH ₃	(2) OCH ₃ (5) CH ₃	-
IIId-18	H	H	NHC ₂ H ₅	(2) OCH ₃ (5) CH ₃	-
IIId-19	H	H	NHC ₃ H _{7-i}	(2) OCH ₃ (5) CH ₃	-
IIId-20	H	H		(2) OCH ₃ (5) CH ₃	-
IIId-21	H	H	NHCH ₃	(2) OCH ₃	-
IIId-22	H	H	NHC ₃ H _{7-i}	(2) OCH ₃	-
IIId-23	H	H	N(CH ₃) ₂	(2) OCH ₃	-
IIId-24	H	H	N(CH ₃) ₂	(3) CH ₃ (4) CH ₃	-
IIId-25	H	H	CH ₂ -O-CH ₃	(2) OCH ₃	-

[0188] 根据本发明特别优选用作除草安全剂的式 (IIe) 化合物的实例列于下表。

[0189]



[0190] 表 式 (IIe) 化合物的实例

[0191]

实例编号	R ²²	R ²⁵	R ²⁶	(位置) (X ⁴) _n	(位置) (X ⁵) _n
Ile-1	H	H	CH ₃	(2) OCH ₃	-
Ile-2	H	H	C ₂ H ₅	(2) OCH ₃	-
Ile-3	H	H	C ₃ H _{7-n}	(2) OCH ₃	-
Ile-4	H	H	C ₃ H _{7-i}	(2) OCH ₃	-
Ile-5	H	H		(2) OCH ₃	-
Ile-6	H	CH ₃	CH ₃	(2) OCH ₃	-
Ile-7	H	H	CH ₃	(2) OCH ₃ (5) CH ₃	-
Ile-8	H	H	C ₂ H ₅	(2) OCH ₃ (5) CH ₃	-
Ile-9	H	H	C ₃ H _{7-n}	(2) OCH ₃ (5) CH ₃	-
Ile-10	H	H	C ₃ H _{7-i}	(2) OCH ₃ (5) CH ₃	-
Ile-11	H	H		(2) OCH ₃ (5) CH ₃	-
Ile-12	H	CH ₃	CH ₃	(2) OCH ₃ (5) CH ₃	-

[0192] 最优选地用作改进作物相容性的化合物〔成分(b')〕是解毒啞、解草啞、双苯噁啞酸、吡啶解草酯、解草噁啞、解草啞、苄草隆、杀草隆、哌草丹以及化合物 Ile-5 和 Ile-11, 特别强调的是解毒啞和吡啶解草酯。

[0193] 根据本发明用作安全剂的通式 (IIa) 的化合物是已知的和 / 或能够通过已知的方法 (参考 WO-A-91/07874, WO-A-95/07897) 制备。

[0194] 根据本发明用作安全剂的通式 (IIb) 的化合物是已知的和 / 或能够通过已知的方法 (参考 EP-A-191736) 制备。

[0195] 根据本发明用作安全剂的通式 (IIc) 的化合物是已知的和 / 或能够通过已知的方法 (参考 DE-A-2218097, DE-A-2350547) 制备。

[0196] 根据本发明用作安全剂的通式 (IId) 的化合物是已知的和 / 或能够通过已知的方法

法（参考 DE-A-19621522/US-A-6235680）制备。

[0197] 根据本发明用作安全剂的通式 (IIe) 的化合物是已知的且能够通过已知的方法（参考 WO-A-99/66795/US-A-6251827）制备。

[0198] 表 本发明的组合实例

[0199]

式 (I) 的活性化合物	安全剂
A. 1	解毒唑
A. 1	解草唑
A. 1	双苯噁唑酸
A. 1	吡唑解草酯
A. 1	解草噁唑
A. 1	解草啶
A. 1	苄草隆
A. 1	杀草隆
A. 1	哌草丹
A. 1	IIe-11
A. 1	IIe-5
A. 2	解毒唑
A. 2	解草唑
A. 2	双苯噁唑酸
A. 2	吡唑解草酯
A. 2	解草噁唑
A. 2	解草啶
A. 2	苄草隆
A. 2	杀草隆

A. 2	哌草丹
A. 2	Ile-11
式 (I) 的活性化合物	安全剂
A. 2	Ile-5
A. 3	解毒唑
A. 3	解草唑
A. 3	双苯噁唑酸
A. 3	吡唑解草酯
A. 3	解草噁唑
A. 3	解草啶
A. 3	苄草隆
A. 3	杀草隆
A. 3	哌草丹
A. 3	Ile-11
A. 3	Ile-5
A. 4	解毒唑
A. 4	解草唑
A. 4	双苯噁唑酸
A. 4	吡唑解草酯
A. 4	解草噁唑
A. 4	解草啶
A. 4	苄草隆
A. 4	杀草隆

A. 4	哌草丹
A. 4	Ile-11
A. 4	Ile-5
A. 5	解毒唑
A. 5	解草唑
A. 5	双苯噁唑酸
A. 5	吡唑解草酯
A. 5	解草噁唑
A. 5	解草啶
A. 5	苄草隆
式 (I) 的活性化合物	安全剂
A. 5	杀草隆
A. 5	哌草丹
A. 5	Ile-11
A. 5	Ile-5
A. 6	解毒唑
A. 6	解草唑
A. 6	双苯噁唑酸
A. 6	吡唑解草酯
A. 6	解草噁唑
A. 6	解草啶
A. 6	苄草隆
A. 6	杀草隆

A. 6	哌草丹
A. 6	Ile-11
A. 6	Ile-5
A. 7	解毒唑
A. 7	解草唑
A. 7	双苯噁唑酸
A. 7	吡唑解草酯
A. 7	解草噁唑
A. 7	解草啶
A. 7	苄草隆
A. 7	杀草隆
A. 7	哌草丹
A. 7	Ile-11
A. 7	Ile-5
A. 8	解毒唑
A. 8	解草唑
A. 8	双苯噁唑酸
A. 8	吡唑解草酯
式 (I) 的活性化合物	安全剂
A. 8	解草噁唑
A. 8	解草啶
A. 8	苄草隆
A. 8	杀草隆

A. 8	哌草丹
A. 8	IIf-11
A. 8	IIf-5

[0200]

[0201]

[0202]

[0203] 令人惊讶的,发现上述定义的通式 (I) 的 4' 4' - 二氧杂螺 - 螺环取代的特特拉姆酸化物的活性化合物组合和上述列举的 (b') 组中的安全剂 (解毒剂) 相结合,具有非常好的作物相容性,除草活性特别高,可以用于各种作物中杂草的选择性控制,特别是谷类 (尤其是小麦),也用于大豆、马铃薯、玉米和水稻。

[0204] 本文中令人惊讶的发现,从大量已知的能够抵抗除草剂对作物损伤作用的安全剂或解毒剂中,特别是上述列举的 (b') 组的化合物,其几乎完全地适于补偿 4' 4' - 二氧杂螺 - 螺环取代的特特拉姆酸化物对作物的损伤作用,同时不会对除草剂抗杂草的活性产生任何严重的副作用。

[0205] 这里尤其强调特别优选的和最优选的来自 (b') 组的结合搭配的非常有益的效果,特别是对谷类作物,如小麦、大麦和黑麦的温和处理,还有例如大米和水稻的农作物。

[0206] 本发明所述材料中,所有式 (I) 的活性化合物能通过前述现有技术的方法制备 (见上述参考)。它们的活性较好,然而,特别是利用率和浓度低,不总是令人满意的。此外,这些化合物与作物的相容性并不总是充分的。因此,针对作物的含有所述化合物的作物保护组合物,需要加强作用和 / 或改进与作物的相容性。

[0207] 文献中已描述了如何通过添加铵盐来加强各种活性化合物的作用。然而,所讨论的盐是去污盐 (例如 WO 95/017817) 或具有相对长的烷基取代物和 / 或芳基取代物的盐,其具有渗透作用或能增加所述活性化合物的溶解度 (例如 EP-A 0 453 086, EP-A 0 664 081, FR-A 2 600 494, US 4 844 734, US 5 462 912, US 5 538 937, US-A 03/0224939, US-A 05/0009880, US-A 05/0096386)。此外,现有技术仅描述了特殊活性化合物的作用和 / 或相应组合物的特殊应用。通过硫酸铵加强作用,是通过例如除草剂草甘膦和草胺磷的实施例来描述的 (US 6 645 914, EP-A2 0 036 106)。

[0208] 硫酸铵作为制剂助剂的用途在特定活性化合物和应用中已有描述 (WO 92/16108),但是它在其中的作用是稳定制剂而非加强作用。

[0209] 用于加强作用的具有铵盐或磷盐的环状酮烯醇的除草剂和杀虫剂组合物描述于 WO 07/068427 和 WO 07/068428。

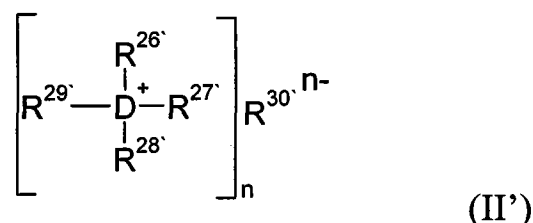
[0210] 令人惊讶地,发现来自 4' 4' - 二氧杂螺 - 螺环取代的特特拉姆酸化物的除草剂和 / 或杀螨剂和 / 或杀虫剂活性可以通过向应用溶液中添加铵盐或磷盐来显著地提高,或通过将盐与含有自 4' 4' - 二氧杂螺 - 螺环取代的特特拉姆酸化物的制剂结合来显著地提高。因此,本发明提供铵盐和 / 或磷盐在增强作物保护组合物活性中的应用,所述作物保护组合物含有杀虫和 / 或杀螨和 / 或杀虫活性的 4' 4' - 二氧杂螺 - 螺环取代的特特拉姆酸化物作为活性化合物。本发明还提供含有杀虫和 / 或杀螨和 / 或杀虫活性的 4' 4' - 二

氧杂螺-螺环取代的特特拉姆酸化物和加强作用的铵盐或磷盐的材料, 不仅包括配制的活性化合物而且包括即用的材料(喷雾液)。最后, 本发明另外提供这些材料在控制昆虫和/或螨虫和/或无用作物生长中的应用。

[0211] 本发明组合物中使用的所述活性化合物浓度范围很广。所述制剂中的活性化合物浓度典型的为 0.1% -50% 重量百分比。

[0212] 创造性地增强含有 4' 4' - 二氧杂螺-螺环取代的特特拉姆酸化物的作物保护组合物活性的铵盐和磷盐如式 (II') 定义:

[0213]



[0214] 其中, D 代表氮或磷,

[0215] D 优选地代表蛋白氮,

[0216] $R^{26'}$ 、 $R^{27'}$ 、 $R^{28'}$ 和 $R^{29'}$ 彼此独立地代表氢或在每种情况下代表被任选取代的 C_1 - C_8 -烷基或单或多不饱和的 C_1 - C_8 -烷基, 被任选取代的 C_1 - C_8 -烯基, 所述取代物选自卤素、硝基和氰基,

[0217] $R^{26'}$ 、 $R^{27'}$ 、 $R^{28'}$ 和 $R^{29'}$ 彼此独立地优选地代表氢或在每种情况下代表被任选取代的 C_1 - C_4 -烷基, 所述取代物选自卤素、硝基和氰基,

[0218] $R^{26'}$ 、 $R^{27'}$ 、 $R^{28'}$ 和 $R^{29'}$ 彼此独立地特别优选地代表氢、甲基、乙基、正-丙基、异丙基、正-丁基、异丁基、仲-丁基或叔-丁基,

[0219] $R^{26'}$ 、 $R^{27'}$ 、 $R^{28'}$ 和 $R^{29'}$ 非常特别优选地代表氢,

[0220] 此外, $R^{26'}$ 、 $R^{27'}$ 、 $R^{28'}$ 和 $R^{29'}$ 非常特别优选地同时代表甲基或同时代表乙基,

[0221] n 代表 1、2、3 或 4,

[0222] n 优选地代表 1 或 2,

[0223] $R^{30'}$ 代表有机的或无机的阴离子,

[0224] $R^{30'}$ 优选地代表碳酸氢盐、四硼酸盐、氟、溴、碘、氯、磷酸一氢盐、磷酸二氢盐、硫酸氢盐、酒石酸盐、硫酸盐、硝酸盐、硫代硫酸盐、硫氰酸盐、甲酸盐、乳酸盐、乙酸盐、丙酸盐、丁酸盐、戊酸盐或草酸盐,

[0225] $R^{30'}$ 更优选地代表碳酸盐、五硼酸盐、亚硫酸盐、苯甲酸盐、草酸氢盐、柠檬酸氢盐、甲基硫酸盐或四氟硼酸盐,

[0226] $R^{30'}$ 特别优选地代表乳酸盐、硫酸盐、硝酸盐、硫代硫酸盐、硫氰酸盐、柠檬酸盐、草酸盐或甲酸盐,

[0227] $R^{30'}$ 更特别优选代表乙酸盐、磷酸一氢盐或磷酸二氢盐以及

[0228] $R^{30'}$ 非常特别优选代表硫酸盐、硫氰酸盐、磷酸二氢盐或磷酸一氢盐。

[0229] 式 (II') 的铵盐和磷盐可以使用较宽的浓度范围以增强含有式 (I) 化合物的作物保护组合物的活性。一般地, 用于即用作物保护组合物的铵盐和磷盐浓度为 0.5-80mmol/l, 优选为 0.75-37.5mmol/l, 更优选为 1.5-25mmol/l。在配制产品时, 将制剂被稀释至所需的

活性化合物浓度后,在所述一般的、优选的或特别优选的范围内选择制剂中铵盐和 / 或磷盐的浓度。制剂中所述盐的浓度典型地为 0.1% -50% 重量百分比。

[0230] 在本发明的一个优选实施例中,活性增强是通过向所述作物保护组合物中不仅添加铵盐和 / 或磷盐,此外,还加入了渗透剂。十分惊奇地观察到在这些情况下大大增强了活性。因此,本发明还提供渗透剂与铵盐和 / 或磷盐的结合在增强含有除草活性的 4',4'-二氧杂螺-螺环取代的特特拉姆酸化物作为活性化合物的作物保护组合物活性中的应用。本发明还提供含有杀虫和 / 或杀螨和 / 或除草活性的 4',4'-二氧杂螺-螺环取代的特特拉姆酸化物、渗透剂与铵盐和 / 或磷盐的材料,不仅特别包括配制的活性化合物还包括即用材料(喷雾液)。最后,本发明另外提供这些材料在控制昆虫和 / 或螨虫和 / 或无用作物生长中的应用。

[0231] 本发明中适合的渗透剂包括所有可以典型地用于增强活性农用化合物对作物渗透性的物质。本文中的渗透剂是根据它们从含水喷剂和 / 或从喷雾涂布渗透至作物角质层的能力,从而增强角质层中活性化合物的流动性来定义的。描述于文献(Baur 等,1997, Pesticide Science 51,131-152) 中的方法可用于测定这一性质。

[0232] 适合的渗透剂,例如烷醇烷氧基化物。本发明的渗透剂为式(III')的烷醇烷氧基化物:

[0233]
$$R-O-(-AO)_v-R' \quad (III')$$

[0234] 其中,R 代表 4-20 个碳原子的直链或支链烷基,

[0235] R' 代表氢、甲基、乙基、正-丙基、异丙基、正-丁基、异丁基、叔-丁基、正-戊基或正-己基,

[0236] AO 代表环氧乙烷自由基、环氧丙烷自由基、环氧丁烷自由基或代表环氧乙烷和环氧丙烷自由基或环氧丁烷自由基的混合物以及,

[0237] v 代表 2-30。

[0238] 此处,R' 代表氢的烷醇烷氧基化物指“开放的”烷醇烷氧基化物。渗透剂优选的基团为式(III'-a)的烷醇烷氧基化物:

[0239]
$$R-O-(-EO)_n-R' \quad (III'-a)$$

[0240] 其中,R 具有上述含义,

[0241] R' 具有上述含义,

[0242] EO 代表 $-CH_2-CH_2-O-$ 以及

[0243] n 代表 2-20。

[0244] 渗透剂进一步优选的基团为式(III'-b)的烷醇烷氧基化物:

[0245]
$$R-O-(-EO)_p-(-PO)_q-R' \quad (III'-b)$$

[0246] 其中,R 具有上述含义,

[0247] R' 具有上述含义,

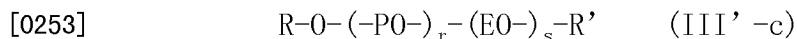
[0248] EO 代表 $-CH_2-CH_2-O-$,

[0249] PO 代表
$$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---O---} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array},$$

[0250] p 代表 1-10 以及,

[0251] q 代表 1-10。

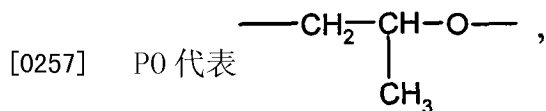
[0252] 渗透剂进一步优选的基团为式 (III' -c) 的烷醇烷氧基化物：



[0254] 其中, R 具有上述含义,

[0255] R' 具有上述含义,

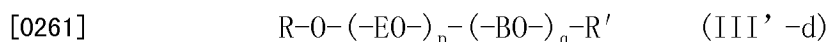
[0256] EO 代表 $-CH_2-CH_2-O-$,



[0258] r 代表 1-10 以及,

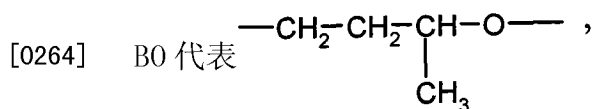
[0259] s 代表 1-10。

[0260] 渗透剂进一步优选的基团为式 (III' -d) 的烷醇烷氧基化物：



[0262] 其中, R 和 $-R'$ 具有上述含义,

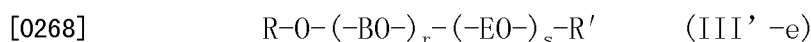
[0263] EO 代表 CH_2-CH_2-O- ,



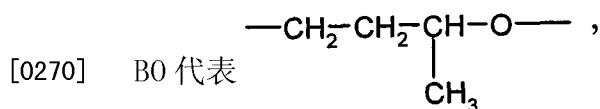
[0265] p 代表 1-10 以及,

[0266] q 代表 1-10。

[0267] 渗透剂进一步优选的基团为式 (III' -e) 的烷醇烷氧基化物：



[0269] 其中, R 和 R' 具有上述含义,

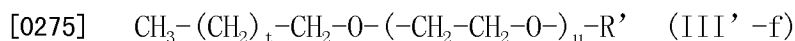


[0271] EO 代表 CH_2-CH_2-O- ,

[0272] r 代表 1-10 以及,

[0273] s 代表 1-10。

[0274] 渗透剂进一步优选的基团为式 (III' -f) 的烷醇烷氧基化物：



[0276] 其中, R' 具有上述含义,

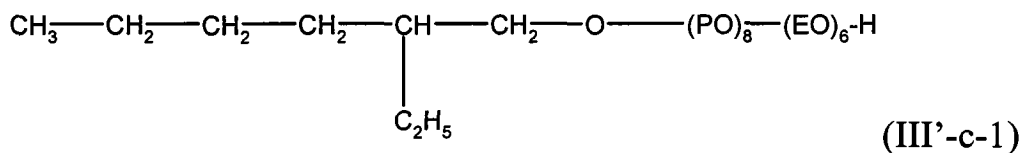
[0277] t 代表 8-13 以及,

[0278] u 代表 6-17。

[0279] 上述式中, R 优选地代表丁基、异丁基、正 - 戊基、异戊基、新戊基、正 - 己基、异己基、正 - 辛基、异辛基、2- 乙基己基、壬基、异壬基、癸基、正 - 十二烷基、异十二烷基、十二烷基、十四烷基、异十三烷基、三甲基壬基、十六烷基、十八烷基或二十烷基。

[0280] 式 (III-c) 的烷醇烷氧基化物可以由式 (III'-c-1) 的 2- 乙基己基烷氧基化物组成：

[0281]



[0282] 其中, EO 代表 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$,

[0283] PO 代表 $\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---O---} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ 以及,

[0284] 数字 8 和 6 代表平均值。

[0285] 式 (III-d) 的烷醇烷氧基化物可由式 (III' -d-1) 组成:

[0286] $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{10}-\text{O}-(-\text{EO}-)_6-(-\text{BO}-)_2-\text{CH}_3 \quad (\text{III}'-\text{d}-1)$

[0287] 其中, EO 代表 $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$,

[0288] BO 代表 $\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---CH---O---} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ 以及,

[0289] 数字 10、6 和 2 代表平均值。

[0290] 特别优选的式 (III' -f) 的烷醇烷氧基化物为

[0291] 式中 t 代表 9-12 和

[0292] u 代表 7-9 的化合物。

[0293] 非常特别优选的式 (III' -f-1) 的烷醇烷氧基化物:

[0294] $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_t-\text{CH}_2-\text{O}-(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-)_u-\text{H} \quad (\text{III}'-\text{f}-1)$

[0295] 其中, t 代表平均值 10.5 以及

[0296] u 代表平均值 8.4。

[0297] 烷醇烷氧基化物的一般定义如上式所述。这些物质是具有不同链长度所述型的化合物的混合物。因此,所述指数的平均值可偏离整数。

[0298] 所述式的烷醇烷氧基化物为已知的,在一些情况下可市售获得或通过已知方法制备(参考 WO 98/35553, WO 00/35278 和 EP-A 0 681 865)。

[0299] 适合的渗透剂还包括,例如,提高喷涂中所述式 (I) 化合物有效性的物质。这些物质包括,例如植物油、矿物油、石蜡油和脂肪酸酯。

[0300] 植物油为一般已知的或市售的。术语植物油理解为包括,例如,来自油料作物品种,如大豆油、油菜籽油、玉米胚油、玉米籽油、向日葵油、棉籽油、亚麻籽油、椰子油、棕榈油、蓖麻油、核桃油、花生油、橄榄油、蓖麻油或菜籽油,特别是大豆油、油菜籽油、玉米胚油或向日葵油及其混合物。所述植物油(甘油三酯)优选 $\text{C}_{10}-\text{C}_{22}$ -, 优选 $\text{C}_{12}-\text{C}_{22}$ -, 甘油的脂肪酸酯。所述 $\text{C}_{10}-\text{C}_{22}$ - 甘油的脂肪酸酯,例如不饱和的或饱和的 $\text{C}_{12}-\text{C}_{22}$ - 脂肪酸酯,特别是那些具有平均碳原子数的脂肪酸酯,例如芥子酸、月桂酸、棕榈酸,以及特别是 C_{18} - 脂肪酸,如油酸、亚油酸或亚麻酸。

[0301] 适合的矿物油为各种市售的矿物油(石油)的馏出物。优选为开链 $\text{C}_{14}-\text{C}_{30}$ - 烃、环烃(环烷烃)和芳香烃的混合物。所述烃可以是直链的或支链的。特别优选具有芳香烃部分不到 8% 重量百分比的混合物。非常特别优选芳香烃部分不到 4% 重量百分比的混合物。

[0302] 适合的石蜡油为直链或支链的 C_{14} - C_{30} - 烃。石蜡油已知作为基础油或白油，可市售获得，例如，Bayol ® 85 (Exxon Mobil, Machelen, 比利时)，Marcol ® 82 (Exxon Mobil, Machelen, 比利时)，BAR 0020 (RA. M. oil S.p.A., Naples, 意大利)，Pionier 0032-20 (Hansen & Rosenthal KG, 德国汉堡) 或例如，Kristol M14 (Carless, Surrey, 英国)。

[0303] 适合的脂肪酸酯为烷基脂肪酸酯，如 C_1 - C_{20} - 烷基 C_{10} - C_{22} - 脂肪酸酯。优选为甲酯、乙酯、丙酯、丁酯、2- 乙基己酯和十二烷酯。特别优选为甲酯和乙酯。合成脂肪酸酯的实施例，例如由具有奇数碳原子数的脂肪酸衍生而来，如 C_{11} - C_{21} - 脂肪酸酯。所述转酯作用可通过已知方法实现，例如 **Römpf** Chemie Lexikon, 9th Edition, Volume 2, page 1343, Thieme Verlag, Stuttgart 中描述的方法。本发明的佐剂组合物中，所述脂肪酸酯可为市售酯，特别是如油菜籽油甲酯，例如 Edenor ® MESU (Cognis, 德国) 或 Agnique ® ME 系列 (Cognis, 德国) 或含有制剂添加剂的市售油，特别是那些基于油菜籽油甲酯或油菜籽油乙酯的油，例如 Hasten ® (Victoria Chemicals, 澳大利亚)，Actirob ® B (Novance, France) 或 Stefes Mero ® (Stefes, 德国)。

[0304] 本发明材料中的渗透剂浓度可以在较宽的范围内变化。在配制的作物保护组合物的情况下，通常为 1% -95%，优选 1% -55%，更优选 15% -40% 重量百分比。在即用材料中（喷雾液），所述浓度通常在 0.1 和 10g/l 之间，优选在 0.5 和 5g/l 之间。

[0305] 创造性地强调下表中列举的活性化合物、盐和渗透剂的组合物。这里“符合检测”表示在角质层渗透试验 (Baur et al., 1997, Pesticide Science 51, 131-152) 中用作渗透剂的任一化合物都是适合的。

[0306]

#	活性化合物	盐	渗透剂
1	A. 1	硫酸铵	符合检测
2	A. 1	乳酸铵	符合检测
3	A. 1	硝酸铵	符合检测
4	A. 1	硫代硫酸铵	符合检测
5	A. 1	硫氰酸铵	符合检测
6	A. 1	柠檬酸铵	符合检测
7	A. 1	草酸铵	符合检测
8	A. 1	甲酸铵	符合检测

9	A. 1	磷酸氢铵	符合检测
10	A. 1	磷酸二氢铵	符合检测
11	A. 1	碳酸铵	符合检测
12	A. 1	苯甲酸铵	符合检测
13	A. 1	亚硫酸铵	符合检测
14	A. 1	苯甲酸铵	符合检测
15	A. 1	草酸氢铵	符合检测
#	活性化合物	盐	渗透剂
16	A. 2	硫酸铵	符合检测
17	A. 2	乳酸铵	符合检测
18	A. 2	硝酸铵	符合检测
19	A. 2	硫代硫酸铵	符合检测
20	A. 2	硫氰酸铵	符合检测
21	A. 2	柠檬酸铵	符合检测
22	A. 2	草酸铵	符合检测
23	A. 2	甲酸铵	符合检测
24	A. 2	磷酸氢铵	符合检测
25	A. 2	磷酸二氢铵	符合检测
26	A. 2	碳酸铵	符合检测
27	A. 2	苯甲酸铵	符合检测
28	A. 2	亚硫酸铵	符合检测

29	A. 2	苯甲酸铵	符合检测
30	A. 2	草酸氢铵	符合检测
31	A. 3	硫酸铵	符合检测
32	A. 3	乳酸铵	符合检测
33	A. 3	硝酸铵	符合检测
34	A. 3	硫代硫酸铵	符合检测
35	A. 3	硫氰酸铵	符合检测
36	A. 3	柠檬酸铵	符合检测
37	A. 3	草酸铵	符合检测
38	A. 3	甲酸铵	符合检测
39	A. 3	磷酸氢铵	符合检测
40	A. 3	磷酸二氢铵	符合检测
41	A. 3	碳酸铵	符合检测
42	A. 3	苯甲酸铵	符合检测
43	A. 3	亚硫酸铵	符合检测
44	A. 3	苯甲酸铵	符合检测
45	A. 3	草酸氢铵	符合检测
46	A. 4	硫酸铵	符合检测
47	A. 4	乳酸铵	符合检测
48	A. 4	硝酸铵	符合检测
49	A. 4	硫代硫酸铵	符合检测

50	A. 4	硫氰酸铵	符合检测
#	活性化合物	盐	渗透剂
51	A. 4	柠檬酸铵	符合检测
52	A. 4	草酸铵	符合检测
53	A. 4	甲酸铵	符合检测
54	A. 4	磷酸氢铵	符合检测
55	A. 4	磷酸二氢铵	符合检测
56	A. 4	碳酸铵	符合检测
57	A. 4	苯甲酸铵	符合检测
58	A. 4	亚硫酸铵	符合检测
59	A. 4	苯甲酸铵	符合检测
60	A. 4	草酸氢铵	符合检测
61	A. 5	硫酸铵	符合检测
62	A. 5	乳酸铵	符合检测
63	A. 5	硝酸铵	符合检测
64	A. 5	硫代硫酸铵	符合检测
65	A. 5	硫氰酸铵	符合检测
66	A. 5	柠檬酸铵	符合检测
67	A. 5	草酸铵	符合检测
68	A. 5	甲酸铵	符合检测
69	A. 5	磷酸氢铵	符合检测

70	A. 5	磷酸二氢铵	符合检测
71	A. 5	碳酸铵	符合检测
72	A. 5	苯甲酸铵	符合检测
73	A. 5	亚硫酸铵	符合检测
74	A. 5	苯甲酸铵	符合检测
75	A. 5	草酸氢铵	符合检测
76	A. 6	硫酸铵	符合检测
77	A. 6	乳酸铵	符合检测
78	A. 6	硝酸铵	符合检测
79	A. 6	硫代硫酸铵	符合检测
80	A. 6	硫氰酸铵	符合检测
81	A. 6	柠檬酸铵	符合检测
82	A. 6	草酸铵	符合检测
83	A. 6	甲酸铵	符合检测
84	A. 6	磷酸氢铵	符合检测
85	A. 6	磷酸二氢铵	符合检测
#	活性化合物	盐	渗透剂
86	A. 6	碳酸铵	符合检测
87	A. 6	苯甲酸铵	符合检测
88	A. 6	亚硫酸铵	符合检测
89	A. 6	苯甲酸铵	符合检测

90	A. 6	草酸氢铵	符合检测
91	A. 7	硫酸铵	符合检测
92	A. 7	乳酸铵	符合检测
93	A. 7	硝酸铵	符合检测
94	A. 7	硫代硫酸铵	符合检测
95	A. 7	硫氰酸铵	符合检测
96	A. 7	柠檬酸铵	符合检测
97	A. 7	草酸铵	符合检测
98	A. 7	甲酸铵	符合检测
99	A. 7	磷酸氢铵	符合检测
100	A. 7	磷酸二氢铵	符合检测
101	A. 7	碳酸铵	符合检测
102	A. 7	苯甲酸铵	符合检测
103	A. 7	亚硫酸铵	符合检测
104	A. 7	苯甲酸铵	符合检测
105	A. 7	草酸氢铵	符合检测
106	A. 8	硫酸铵	符合检测
107	A. 8	乳酸铵	符合检测
108	A. 8	硝酸铵	符合检测
109	A. 8	硫代硫酸铵	符合检测
110	A. 8	硫氰酸铵	符合检测

111	A. 8	柠檬酸铵	符合检测
112	A. 8	草酸铵	符合检测
113	A. 8	甲酸铵	符合检测
114	A. 8	磷酸氢铵	符合检测
115	A. 8	磷酸二氢铵	符合检测
116	A. 8	碳酸铵	符合检测
117	A. 8	苯甲酸铵	符合检测
118	A. 8	亚硫酸铵	符合检测
119	A. 8	苯甲酸铵	符合检测
120	A. 8	草酸氢铵	符合检测

[0307]

[0308]

[0309]

[0310] 本发明适合用作组合物中的溶剂为水溶性溶剂,习惯上称其为农用化学品制剂,式(I)和式(I')的活性化合物在此处所用浓度的溶剂中是可溶的。溶剂的实例可以是水,乙醇,如甲醇、乙醇或异丙醇、醚或聚醚,如1,4-二噁烷、四氢呋喃或二甲氧基乙烷、酰胺如甲酰胺、乙酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺或Hallcomid®(50-60% N,N-二甲基辛酰胺和35-45% N,N-二甲基癸酰胺的混合物)、亚砷/砷,如二甲基亚砷或环丁砷,以及内酯/内酰胺,如N-甲基吡咯烷酮和γ-丁内酯。

[0311] 优选溶剂为水。

[0312] 本发明制备含式(I)化合物的水溶性浓缩物,在制备所述组合物的过程中通过将相应式(I')的化合物与适合的碱发生反应,有利于在原位产生式(I)的化合物。

[0313] 该方法允许制备含有式(I)化合物的组合物,其分离的形式有时稳定性较低。原则上,适合的碱为所有农用的有机或无机碱。

[0314] 碱的实例为:

[0315] a) 金属氢氧化物,例如氢氧化锂、氢氧化钠和氢氧化钾,氢氧化镁和氢氧化钙,氢氧化铝、氢氧化锌或氢氧化铜,

[0316] b) 金属氧化物,例如,氧化锂、氧化钠和氧化钾或氧化铝,

[0317] c) 通式 $\text{NR}^1\text{R}^2\text{R}^3$ 的胺。此处, R^1 、 R^2 和 R^3 可以相同或不同,在每种情况下代表氢、 C_1 - C_5 -烷基、 C_1 - C_5 -异烷基或 C_3 - C_7 -环烷基,在每种情况下它们的部分可被氟、氯、溴、氰基、羟基一元或多元取代,或中间间隔一个或多个氧或硫原子。

[0318] 特殊的实例为铵、甲胺、二甲胺、三甲胺、三乙胺、乙胺、二乙胺、三乙胺、异丙胺、乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、2-二乙氨基乙醇、二异丙胺、环己胺、二环己胺，

[0319] d) 单环、双环或三环胺，例如，吗啉、硫吗啉、哌啶、吡咯烷、1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷(DABCO)或1,5-二氮杂双环[4.3.0]-十一碳-7-烯(DBU)，

[0320] e) 二胺，例如N,N-双(2-羟乙基)-C₈-C₁₈-烷基胺、六亚甲基四胺、N,N,N',N'-四(2-羟丙基)乙二胺、2-二乙氨基乙胺、N,N,N',N'-四乙基乙二胺、N,N,N',N'-四甲基乙二胺、2-(2-氨基乙基)乙醇或赖氨酸，

[0321] f) 芳香胺，例如吡啶、2-甲基吡啶、3-甲基吡啶、4-甲基吡啶、2,4-二甲基吡啶、2,5-二甲基吡啶、2,6-二甲基吡啶、5-乙基-2-甲基吡啶、吡咯、咪唑、喹啉、喹噁啉、1,2-二甲基咪唑、1,3-二甲基咪唑翁硫酸甲基盐，

[0322] g) 碳酸盐，例如碳酸钾、碳酸氢钾、碳酸钠、碳酸氢钠、碳酸镁、碳酸钙、碳酸铜、碳酸锌或碳酸锂，

[0323] h) 亚硫酸盐，例如亚硫酸钠、亚硫酸钾、亚硫酸锂或亚硫酸锌，

[0324] i) 磷酸盐，例如磷酸锂、磷酸钾、磷酸钠、磷酸钙和磷酸镁、磷酸氢锂、磷酸氢钾、磷酸氢钠、磷酸氢钙和磷酸氢镁或磷酸二氢钾和磷酸二氢钠，

[0325] j) 醇盐，例如甲醇锂、甲醇钠和甲醇钾或乙醇锂、乙醇钠和乙醇钾，

[0326] k) 氢氧化铵，例如三甲基氢氧化铵、三乙基氢氧化铵、三丙基氢氧化铵或三丁基氢氧化铵、四甲基氢氧化铵、四乙基氢氧化铵、氢氧化四乙醇铵或甲基三乙基氢氧化铵，

[0327] l) 胺和胍，在每种情况下可被例如乙脒、甲脒、胍、1,1,3,3-四氨基胍、氨基胍或精氨酸取代，

[0328] m) 碱性羧酸盐，优选乙酸盐，例如乙酸盐、乙酸钠或乙酸钾，草酸盐，例如草酸钠或草酸钾，酒石酸盐，例如酒石酸钠或酒石酸钾以及柠檬酸盐，例如柠檬酸或柠檬酸钾，

[0329] n) 带有氢氧根离子的强或弱碱性阴离子交换剂，例如市售的名称为AMBERLITE®、AMBERLYST®、DUOLITE®、DOWEX®或LEWATITE®。

[0330] o) 碱性铵盐(例如磷酸氢二铵)。

[0331] 原则上，所述碱可以是固定形式，在制备本发明所述浓缩物后，载体可以通过例如过滤去除。

[0332] 如果需要，基于所述通式(I')化合物的用量，可以使用0.1~100倍摩尔的碱量，一般地使用0.5~3倍摩尔的碱量。

[0333] 优选的碱性助剂为氢氧化锂、氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化镁、氢氧化钙以及铵，碱性铵盐(例如磷酸氢二铵)、烷基胺和羟基烷基胺。

[0334] 本发明所述制剂任选包括下列的添加剂：消泡剂、防腐剂、增量剂、防冻剂、抗氧化剂和/或染料。

[0335] 适合的防腐剂为所有通常用于该目的的该类型的农用化学材料的物质。可以提及的实例是Preventol®(Bayer AG)和Proxel®。

[0336] 适合的增量剂为所有通常用于该目的的农用化学材料的物质。优选聚醚或有机修饰的聚硅氧烷。

[0337] 适合的防冻剂为所有该类型的通常用作农用化学材料的物质。优选尿素、甘油或丙二醇。

[0338] 适合的消泡剂为所有通常用于该目的的农用化学材料的物质。优选聚二甲基硅氧烷、硅油和硬脂酸镁。

[0339] 适合的抗氧化剂为所有通常用于该目的的农用化学材料的物质。优选二丁基羟基甲苯 (2,6-二-叔-丁基-4-甲酚, BHT)。

[0340] 适合的染料为所有通常用于该目的的农用化学材料的物质。可以提及的实例是二氧化钛、炭黑、氧化锌和蓝颜料, 以及永固红 FGR。

[0341] 本发明制剂中活性化合物的含量通常为 0.1-50% 重量百分比, 优选 1-25% 重量百分比, 特别优选 2-20% 重量百分比。

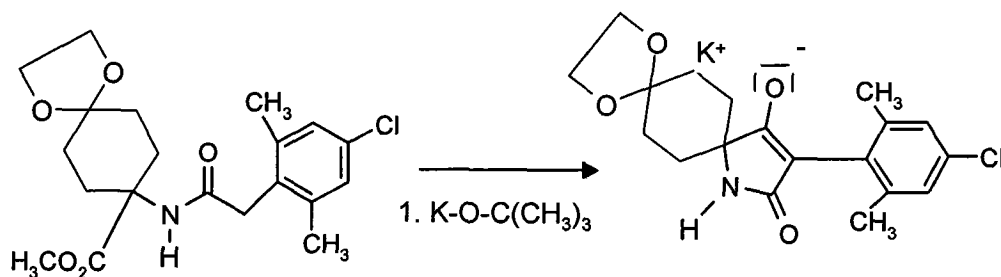
[0342] 本发明制剂中表面活性剂 (活性化合物, 如果适用, 可以用水含量校正) 的含量通常为 5-50% 重量百分比, 优选 10-30% 重量百分比。

[0343] 即用制剂 (喷雾液) 中, 表面活性剂的含量通常为 0.1-10g/l, 优选 0.3-3g/l。

[0344] 通常, 所述表面活性剂使用率为 20-1000g 的 a. i. /ha, 优选 100-300g 的 a. i. /ha。

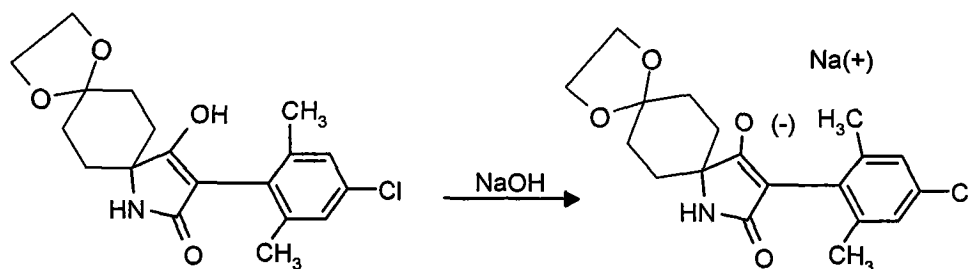
[0345] 例如, 根据方法 (A) 用 N-(2,6-二甲基-4-氯-4,4-乙烯二氧-苯乙酰基)-1-氨基环己烷羧酸乙酯作为起始物, 根据本发明所述方法的反应过程如下述反应方程所示:

[0346]



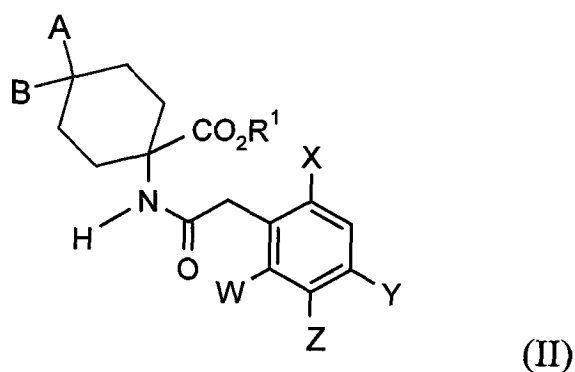
[0347] 例如, 根据方法 (B) 用 8,8'-乙烯二氧-3-[(2,6-二甲基-4-氯)-苯基]-1-氮杂螺[4,5]-癸烷-2,4-二酮和 NaOH 作为组分, 根据本发明所述方法的反应过程如下述反应方程所示:

[0348]



[0349] 已知 WO 06/089633 中公开了本发明方法 (A) 中所需的用作起始物的某些式 (II) 化合物, 或由本发明描述的方法制备得到:

[0350]



[0351] 其中, A、B、W、X、Y、Z 和 R^1 具有上述含义。

[0352] 用以实施本发明所述方法 (B- α) 的用作起始物的所述式 (III) 和式 (IV) 的金属氢氧化物、金属醇盐或金属氢化物为常规的已知无机化合物。

[0353] 用以实施本发明所述方法 (B- β) 的用作起始物的所述式 (V) 的胺或所述式 (VI) 的铵盐化合物为常规的已知有机化合物。

[0354] 此外, 已知式 (I') 和式 (II) 的化合物为本专利申请前面引述的, 和 / 或可由本发明所述的方法制备得到。

[0355] 所述方法 (A) 特征在于其 A、B、W、X、Y、Z 和 R^1 具有上述定义的式 (II) 化合物在碱存在的条件下易发生分子内缩合。

[0356] 用于本发明所述方法 (A) 的合适的稀释剂为所有惰性有机溶剂。优选为烃, 如甲苯和二甲苯, 此外醚, 如二丁基醚、四氢呋喃、二噁烷、乙二醇二甲醚和二乙二醇二甲醚, 还有极性溶剂, 如二甲基亚砜、环丁砜、二甲基酰胺和 N-甲基吡咯烷酮, 以及醇, 如甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、异丁醇和叔丁醇。

[0357] 用于实施本发明所述方法 (A) 的合适的碱 (去质子化剂) 为所有的常规质子受体。优选为碱金属和碱土金属, 氢氧化物和碳酸盐, 如氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化镁、氢氧化钙、碳酸钠、碳酸钾和碳酸钙, 其也可用于相转移催化剂存在的条件下, 例如氯化三乙基苄基铵、溴化三乙基苄基铵、Adogen 464 (= 甲基-三烷基 (C_8-C_{10}) 氯化铵) 或 TDA 1 (= 三(甲氧基乙氧基乙基) 胺)。此外, 可使用碱金属, 如钠或钾。还可使用碱金属和碱土金属的胺化物和氢化物, 如氨基钠、氢化钠和氢化钙, 此外还可以为碱金属醇盐, 如甲醇钠、乙醇钠和叔丁醇钾。

[0358] 实施本发明所述方法 (A) 时, 反应温度可以在较广的范围内变化。一般地, 反应在 0°C - 250°C 下进行, 优选在 50°C - 150°C 下进行。

[0359] 本发明所述方法 (A) 通常在大气压下实施。

[0360] 实施本发明所述方法 (A) 时, 式 (II) 中的反应成分和去质子碱通常使用大约两倍摩尔的量。然而, 也可用相对过量的 (高达三摩尔) 的一种成分或其他成分。

[0361] 所述方法 (B) 特征在于, 在合适的稀释剂存在条件下, 将所述式 (I') 的化合物与式 (III) 的金属氢氧化物或金属醇盐或与式 (IV) 的金属氢化物发生反应。

[0362] 本发明所述方法 (B) 优选使用的稀释剂为醚, 如四氢呋喃、二噁烷、二乙醚; 或其他醇, 如甲醇、乙醇、异丙醇, 然而, 还可使用水。

[0363] 本发明所述方法 (B) 通常在大气压下实施。

[0364] 所述反应温度通常为 -20°C ~ 100°C , 优选为 0°C ~ 50°C 。

[0365] 本发明所述活性化合物 / 活性化合物组合物可较好地被植物耐受,对温血品种具有良好的毒性,显示出良好的环境相容性,适合用于保护植物和植物器官,以提高产量,改善收获作物品质,控制发现于农艺、园艺、动物繁育、森林、花园、休闲设施、在贮存产品和原料的保护中以及卫生部门中的害虫,特别是昆虫、蜘蛛、蠕虫、线虫和软体动物。它们优选用作植物保护剂。它们可有效地抵抗敏感和抗性品种,同时可有效地抵抗全部或个别发育阶段。上述害虫包括:

[0366] 来自虱目(虱子),例如毛虱属、血虱属、长颚虱属、虱属、啮毛虱属。

[0367] 来自蛛形纲,例如粗脚粉螨、桔芽螨、皮瘿螨属(*Aculops* spp.)、刺瘿螨属、钝眼蜱属、锐缘蜱属、牛蜱属、短须螨属、首蓓苔螨、皮螨属、鸡刺皮螨、始叶螨属(*Eotetranychus* spp.)、梨上瘿螨、真叶螨属、瘿螨属(*Eriophyes* spp.)、茶半跗线螨属(*Hemitarsonemus* spp.)、璃眼蜱属、璃眼蜱属、璃眼蜱属、硬蜱属、黑寡妇蜘蛛、柑橘瘤叶螨属(*Metatetranychus* spp.)、小爪螨属、钝缘蜱属、全爪螨属(*Panonychus* spp.)、柑桔锈螨、侧多食跗线螨、痒螨属、扇头蜱属、根嗜螨属、疥螨属、中东金蝎、稻细螨属(*Stenotarsonemus* spp.)、跗线属、叶螨属、*Vasates lycopersici*。

[0368] 来自双壳纲,例如饰贝属。

[0369] 来自唇足亚纲,例如地蜈蚣属、蚰蜒属。

[0370] 来自鞘翅目,例如大豆象、喙丽金龟、兰毛臀萤叶甲、金针虫叩甲、马铃薯鳃金龟、家具甲虫(*Anobium punctatum*)、星天牛属、花象属、圆皮蠹属、卜鳃角金龟属(*Apogonia* spp.)、蜣虫属(*Atomaria* spp.)、毛皮蠹属(*Attagenus* spp.)、埃及豌豆象(*Bruchidius obtectus*)、豆象属、*Ceuthorhynchus* spp.、*Cleonus mendicus*、*Conoderus* spp.、香蕉象甲属(*Cosmopolites* spp.)、褐新西兰肋翅鳃金龟(*Costelytra zealandica*)、象虫属、杨干象虫、皮蠹属、黄瓜甲虫(*Diabrotica* spp.)、植瓢虫属、蛀茎象甲、裸蛛甲、非洲独角仙(*Heteronychus arator*)、*Hylamorpha elegans*、家天牛、苜蓿叶象甲、果小蠹、*Lachnosterna consanguinea*、马铃薯甲虫、稻水象甲、*Lixus* spp.、粉蠹属(*Lyctus* spp.)、油菜花露尾甲、大栗鳃角金龟、*Migdolus* spp.、墨天牛属、*Naupactus xanthographus*、黄蛛甲、犀角金龟、锯谷盗、黑葡萄耳象、小青花金龟、叶甲、金龟子、日本金龟子、安第斯马铃薯象属、油菜蚤跳甲、蛛甲属、暗色瓢虫(*Rhizobius ventralis*)、谷蠹、米象属、谷茎象甲属、茎干象属、*Symphyletes* spp.、黄粉虫、拟谷盗属、皮蠹属、籽象甲属、春虎天牛属、距步甲属。

[0371] 来自弹尾目,例如 *Onychiurus armatus*。

[0372] 来自革翅目,例如欧洲球蠹。

[0373] 来自倍足纲,例如千足虫。

[0374] 来自双翅目,例如伊蚊属、按蚊属、全北毛蚊、红头丽蝇、地中海实蝇、金蝇属、锥蝇属、嗜人瘤蝇、库蚊属、黄蝇属、油橄榄实蝇、人肤皮蝇、果蝇属、厕蝇属、胃蝇属、黑蝇属、虱蝇属(*Hyppobosca* spp.)、皮蝇属、斑潜蝇、绿蝇属、家蝇属、绿蝽属(*Nezara* spp.)、狂蝇属、瑞典秆蝇、甜菜潜叶蝇、草种蝇属、刺蝇属、虻属、*Tannia* spp.、大蚊。

[0375] 来自腹足纲,例如阿勇蛞蝓属、扁卷螺属、泡螺属、野蛞蝓属(*Deroceras* spp.)、土蜗螺属、椎实螺属、钉螺属、琥珀螺属。

[0376] 来自蠕虫纲,例如十二指肠钩虫、锡兰钩口线虫、巴西钩口线虫(*Acylostoma braziliensis*)、钩虫属、似蚓蛔线虫、蛔虫属、马来幼丝虫、帝纹布鲁丝虫、肠道钩虫属

(*Bunostomum* spp.)、仰口(线虫)属、夏氏线虫属、支睾吸虫属、古柏线虫属、双腔吸虫属、羊丝状网尾线虫、阔节裂头绦虫、麦地那龙线虫、细粒棘球绦虫、多房棘球绦虫、蛲虫、片形吸虫属(*Faciola* spp.)、血矛线虫属、异刺(线虫)属、微小膜壳绦虫、猪圆形线虫属、罗阿罗阿丝虫、细颈线虫、结节线虫属、后睾吸虫属、旋盘尾丝虫、胃线虫属、并殖吸虫属、血吸虫、费氏类圆线虫、粪类圆线虫、*Strongyloides* spp.、牛肉绦虫、猪肉绦虫、旋毛(线)虫、乡土旋毛虫、布氏旋毛虫、纳氏旋毛虫、伪旋毛虫、毛圆线虫属、毛首鞭形线虫、斑氏线虫。

[0377] 还可控制原生动物,如艾美耳球虫。

[0378] 来自异翅目,例如南瓜缘蝽、*Antestiopsis* spp.、*Blissus* spp.、草盲蝽属(*Calocoris* spp.)、斑腿微刺盲蝽(*Campylomma livida*)、长蝽属(*Cavelerius* spp.)、臭虫属、绿色 mirid(*Creontiades dilutus*)、*Dasynus piperis*、*Dichelops furcatus*、*Diconocoris hewetti*、红蝽属、褐蝽属、扁盾蝽、刺盲虫春、*Horcias nobilellus*、异稻缘蝽属(*Leptocorisa* spp.)、臭虫、盲蝽属、巨股长蝽属(*Macropes excavatus*)、盲蝽科、绿蝽属(*Nezara* spp.)、*Oebalus* spp.、蝽科、蝽象、伊犁壁蝽、棉跳盲蝽、*Pseudacysta perseae*、红猎蝽属、可可褐盲蝽、*Scotinophora* spp.、军配虫、*Tibraca* spp.、锥蝽属。

[0379] 来自同翅目,例如 *Acyrtosipon* spp.、稻褐飞虱(*Aeneolamia* spp.)、*Agonosceana* spp.、*Aleurodes* spp.、甘蔗穴粉虱(*Aleurolobus barodensis*)、丝绒粉虱属(*Aleurothrixus* spp.)、叶蝉属(*Amrasca* spp.)、*Anuraphis cardui*、圆盔蚧属、梨瘤蚜、蚜属、葡萄阿小叶蝉、*Aspidiella* spp.、圆盾蚧属、*Atanus* spp.、茄粗额蚜、*Bemisia* spp.、*Brachycaudus helichrysi*、*Brachycolus* spp.、甘蓝蚜、*Calligypona marginata*、黄头大叶蝉、甘蔗绵蚜、沫蝉科、蜡蚧、草莓钉蚜、*Chionaspis tegalensis*、*Chlorita onukii*、核桃黑斑蚜、黑褐圆盾蚧、梅球颈象、*Coccomytilus halli*、胭脂虫属、*Cryptomyzus ribis*、*Dalbulus* spp.、*Dialeurodes* spp.、*Diaphorina* spp.、*Diaspis* spp.、*Drosicha* spp.、*Dysaphis* spp.、*Dysmicoccus* spp.、微叶蝉属、绵蚜属、斑叶蝉属、*Euscelis bilobatus*、*Geococcus coffeae*、琉璃叶蝉、桃粉蚜、*Icerya* spp.、*Idiocerus* spp.、*Idioscopus* spp.、灰飞虱、蜡蚧属、牡蛎蚧属、萝卜蚜、长管蚜属、*Mahanarva fimbriolata*、高粱蚜、*Metcalfiella* spp.、麦无网长管蚜、*Monellia costalis*、*Monelliopsis pecanis*、瘤额蚜属、莴苣蚜、*Nephotettix* spp.、褐飞虱、*Oncometopia* spp.、*Orthezia praelonga*、烟粉虱、*Paratrioza* spp.、片盾蚧属、瘿绵蚜属、玉米飞虱、绵粉蚧属、杨平翅绵蚜、*Phorodon humuli*、根瘤蚜属、柑橘并盾蚧、动性球菌属、梨形圆棉蚧、桑白蚧、粉蚧属、木虱属、金小蜂属、*Pyrilla* spp.、齿盾蚧属、*Quesada gigas*、*Rastrococcus* spp.、缢管蚜属、盔蚧属、*Scaphoides titanus*、麦二叉蚜、刺盾蚧、*Sogata* spp.、白背飞虱、*Sogatodes* spp.、*Stictocephala festina*、*Tenalaphara malayensis*、*Tinocallis caryaefoliae*、广胸沫蝉属、声蚜属、温室白粉虱、尖翅木虱属、小叶蝉属、矢尖蚧属、葡萄根瘤蚜。

[0380] 来自膜翅目,例如松叶蜂属、实叶蜂属、田蚁属、法老蚁、胡蜂属。

[0381] 来自等足目,例如普通卷甲虫、*Oniscus asellus*、鼠妇虫。

[0382] 来自等翅目,例如散白蚁。

[0383] 来自鳞翅目,例如桑剑纹夜蛾、白斑烦夜蛾、小地老虎、*Alabama argillacea*、*Anticarsia* spp.、甘蓝夜蛾、*Bucculatrix thurberiella*、松尺蠖、*Cacoecia podana*、*Capua reticulana*、苹果蠹蛾、*Cheimatobia brumata*、禾草螟属、云杉色卷蛾、葡萄果蠹蛾、

Cnaphalocerus spp.、棉斑实蛾、地中海斑螟、褐尾蠹、Euxoa spp.、Feltia spp.、蜡螟、棉铃虫、实夜蛾属、褐织叶螟、后黄卷叶蛾、苹果巢蛾、夜蛾属 (Laphygma spp.)、斑幕潜细蛾 (Lithocolletis blancardella)、Lithophane antennata、Loxagrotis albicosta、毒蛾属、黄褐天幕毛虫、甘蓝夜蛾、Mocis repanda、粘虫、Oria spp.、水稻负泥虫、冬夜蛾、棉红铃虫、柑橘潜叶蛾、粉蝶属、小菜蛾、斜纹夜蛾属、伪碾夜蛾属、大豆夜蛾、玉米螟、灰翅夜蛾属、Thermesia gemmatalis、袋衣蛾、衣蛾、栎绿卷蛾、粉纹夜蛾。

[0384] 来自直翅目,例如家蟋蟀、东方蟑螂、德国小蠊、蝼蛄属、蟑螂、飞蝗属、蝗属、美洲大蠊、沙漠蝗。

[0385] 来自蚤目,例如角叶蚤属、鼠蚤。

[0386] 来自综合纲,例如白松虫。

[0387] 来自缨翅目,例如稻蓟马、Enneothrips flavens、花蓟马属、阳蓟马属、温室蓟马、腹突皱针蓟马、硬蓟马属、Taeniothrips cardamoni、蓟马属。

[0388] 来自缨尾目,例如衣鱼。

[0389] 植物寄生线虫包括,例如滑刃线虫属、伞滑刃线虫属、茎线虫、球形胞囊线虫属、异皮线虫属、长针线虫属、根结线虫、柑橘坏死线虫、香蕉穿孔线虫、烟草短根线虫、半穿刺线虫、剑线虫属。

[0390] 任选地,本发明所述化合物 / 活性化合物组合物,可以特定浓度或特定施用量,用作除草剂、安全剂、生长调节剂或用于改良植物特性的试剂,或用作杀微生物剂,例如杀真菌剂、抗真菌药、杀细菌剂、杀病毒剂 (包括抗类病毒剂),或用作抗 MLOs (类支原体生物) 剂以及抗 RLOs (类立克次体生物) 剂。适当地,它们还可用作其它活性化合物合成的中间体或前体。

[0391] 根据本发明,可用于处理所有植物和植物部位。此处植物是指所有植物和植物种群,如有用的和无用的野生植物或作物 (包括天然产生的作物)。作物可以为采用常规繁育方法和优化方法或通过生物技术和遗传工程的方法或这些方法的组合而获得的植物,包括转基因植物以及能或不能通过植物育种证明 (plant breeders' certificates) 的植物品种。植物部位指植物的所有地上部分和地下部分以及植物的器官,如枝条、叶子、花盆根,可以提及的实例为叶、针叶、茎、干、花、果实、果实和种子还有根、块茎和根茎。植物部位还包括收获的植物以及无性和有性繁殖的材料,例如幼苗、块茎、根茎、插条和种子。

[0392] 本发明的以所述活性化合物 / 活性化合物组合物处理植物或植物部位是根据常规处理方法直接实施或通过作用于它们的环境、产地或贮存场所,例如浸渍、喷雾、蒸发、雾化、播撒、粉刷、注射,和在繁殖材料、特别是种子上,通过进一步地一层或多层的涂覆。

[0393] 所述活性化合物 / 活性化合物组合物可制成常规制剂,如溶剂、乳剂可湿性粉末、水基和油基悬浮剂、粉末、粉剂、糊剂、可溶性粉末、可溶性颗粒、播撒用颗粒、悬乳剂、浸渍活性化合物的天然和合成材料、肥料以及多聚物微胶囊。

[0394] 这些制剂通过已知的方式制备,例如通过将所述活性化合物 / 活性化合物组合与增量剂混合,即液体溶剂和 / 或固相载体,任选用表面活性剂,即乳化剂和 / 或分散剂、和 / 或起泡剂。

[0395] 如果增量剂是水,也可以使用例如有机溶剂作为助溶剂。下述物质基本上适合用作液体溶剂:芳香剂如二甲苯、甲苯或烷基萘,氯化芳香剂和氯化芳香烃如氯苯、氯乙烯或

二氯甲烷,芳香烃如环己烷或石蜡,例如矿物油级分、矿物油和植物油,醇如丁醇或乙二醇以及它们的醚和酯,酮如丙酮、甲乙酮、甲基异丁酮或环己酮,极性溶剂如二甲基酰胺和二甲基亚砷或水。

[0396] 合适的固相载体为:

[0397] 例:铵盐和如高岭土、粘土、滑石、白垩、石英、凹凸棒土、蒙脱石或硅藻土的天然矿物,如高分散二氧化硅、氧化铝和硅酸盐的合成矿物;合适的颗粒用载体为:例:压碎或分割的天然岩石,如方解石、大理石、轻石、海泡石和白云石,或合成的无机和有机食物的颗粒,和有机材料的颗粒,如锯屑、椰子壳、玉米芯和马铃薯茎;合适的乳化剂和/或起泡剂为:例:非离子型和阴离子乳化剂,如聚氧乙烯脂肪酸酯,例如烷基芳香基聚乙二醇醚、烷基磺酸盐、烷基硫酸盐、芳基磺酸盐或蛋白水解物;合适的分散剂为:例:亚硫酸废液和甲基纤维素。

[0398] 用于制剂中的增粘剂如羧甲基纤维素,天然和合成的粉末状、颗粒状或乳液状聚合物,如阿拉伯胶、聚乙烯醇和聚醋酸乙烯酯,以及天然磷脂,如脑磷脂和卵磷脂,和合成磷脂。其它可用的添加剂为矿物油和植物油。

[0399] 可使用染料如无机颜料,例如氧化铁、氧化钛和普鲁士蓝,和有机染料,如茜素染料、偶氮染料和金属酞菁染料,以及痕量营养物质,如铁、锰、硼、铜、钴、钼和锌的盐。

[0400] 所述制剂通常含有 0.1 ~ 95% 重量百分比的活性化合物,优选 0.5 ~ 90%。

[0401] 本发明所述活性化合物/活性化合物组合可以为市售制剂,使用时从这些制剂制备得到,作为与其它活性化合物的混合物,其它活性化合物如杀虫剂、引诱剂、杀菌剂、杀细菌剂、杀螨剂、杀线虫剂、杀真菌剂、生长调节物质、除草剂、安全剂、肥料或信息化合物。

[0402] 也可以是与其它已知活性化合物如除草剂、生长调节物质、安全剂、信息化合物的混合物或与改良植物性状的试剂的混合物。

[0403] 当用作杀虫剂时,本发明所述活性化合物/活性化合物组合可以进一步为市售制剂,使用时从这些制剂制备得到,作为与增效剂的混合物。除必须加入增效剂激活其自身外,增效剂为能够增强所述活性化合物功效的化合物。

[0404] 当用作杀虫剂时,本发明所述活性化合物/活性化合物组合可以进一步为市售制剂,使用时从这些制剂制备得到,作为与抑制剂的混合物,其可降低施用于植物所处环境中的、植物部位表面的或植物组织中的所述活性化合物的降解。

[0405] 从市售制剂制备得到的使用形式的所述活性化合物的含量可在较广范围内变化。所述使用形式的活性化合物可为 0.00000001 ~ 95% 重量百分比,优选 0.00001 ~ 1%。

[0406] 以适于该使用形式的常规方式进行应用。

[0407] 如上所述,根据本发明可用于处理所有植物和它们的部位。在优选实施例中,施用于野生植物品种和植物栽培品种;或那些通过常规生物繁育方法,如杂交或原生质体融合得到的植物或它们的部位。在另一个优选实施例中,施用于通过基因工程方法、尤其是与常规方法(遗传修饰生物)相结合得到的转基因植物或植物栽培品种或它们的部位,术语“部位”“植物的部位”和“植物部位”已在上文注释。

[0408] 本发明所述处理方法优选用于遗传修饰的生物,例如植物或植物部位。

[0409] 遗传修饰的植物(或转基因植物)为外源基因稳定整合于基因组的植物。

[0410] “外源基因”基本上是指由植物外部提供或在植物外部组装的基因,将该基因导入

核、叶绿体或线粒体基因组中,使得该转基因植物通过表达蛋白或有益的多肽或通过降低调节或沉默植物中其它基因(例如采用反义技术、共抑制技术或 RNA 干扰 -RNAi 技术),产生新的或改良的农业或其它特性。位于基因组中的外源基因也称为转基因。由其位于植物基因组中的特殊位置而定义的转基因被称为转化或转基因事件。

[0411] 依据所述植物品种或植物栽培品种,它们的生长环境和生长条件(土壤、气候、生长期、营养),本发明所述的处理可以导致超相加(“协同”)作用。因此,例如,可以产生下述作用,或超出所述作用也是可以期待的:降低的使用率和/或拓宽的活性谱和/或增加的本发明的活性化合物和组合物的活性,更好的植物生长,增强的耐高温或耐低温的能力,增强的耐旱能力或耐水或耐土壤中盐分的能力,增强的开花表现,易于收获,成熟加速,产量提高,果实增大,植株高度增加、叶片更绿,开花提前,收获产物品质更高和/或营养价值更高,果实中糖含量增加,收获产物贮存稳定性更佳和/或可加工性更佳。

[0412] 本发明所述活性化合物/活性化合物组合物在特定应用率下,也能够植物中起到增效作用。因此,它们也适用于调动植物的用于抵抗有害致病真菌和/或微生物和/或病毒的防御系统。这可能是本发明所述组合物具有增强的活性的原因之一,例如抗真菌。强壮植物(抗性诱导)的物质在本发明中可以理解为那些能够刺激植物防御系统的物质或物质的组合,当接种有害致病真菌和/或微生物和/或病毒时,经所述物质或物质的组合处理后的植物对这些有害致病真菌和/或微生物和/或病毒具有一定程度的抵抗力。在本例中,有害致病真菌和/或微生物和/或病毒理解为致病真菌和/或微生物和/或病毒。因此,本发明所述的物质在处理后的特定时间段内可用于保护植物抵抗上述病原体。有效保护的时间段通常为用所述活性化合物处理植物后的 1~10 天,优选 1~7 天。

[0413] 根据本发明优选处理的植物具有对一种或多种生物应力的抗性,即所述植物对动物和微生物病害,如线虫、昆虫、螨虫、致病真菌、细菌、病毒和/或类病毒具有较好的防御能力。

[0414] 除了上述提及的植物和植物品种之外,本发明所述的处理还可用于抵御一种或多种非生物应力。

[0415] 非生物应力条件可以包括,例如干旱、低温、热、渗透压、洪水、高盐土壤、高矿物质、臭氧、强光照、氮胁迫、磷胁迫或光直射。

[0416] 本发明还可处理的植物和植物品种是那些具有提高的产量的特性的植物。所述植物产量提高可以由以下导致,例如改良的植物生理、生长和发育,如水利利用率、水保持效力、提高的氮利用率、提高的碳同化率、增强的光合作用、提高的发芽率和成熟率。产量可进一步受到改良的植物构造的影响(在应力和非应力条件下),包括早花、用于杂种生产的开花调控、幼苗活力、植株高矮、节间数量和节间距、根的生长、籽粒大小、果实大小、豆荚大小、豆荚或麦穗数量、每个豆荚或麦穗的籽粒数量、籽粒量、改良的种子填充、降低的种子散布、降低的豆荚开裂和抗倒伏。进一步地,产量特征包括种子组合物如碳水化合物含量、蛋白含量、油含量以及组合物,营养价值,抗营养化合物的下降,改良的可加工性和较佳的贮存稳定性。

[0417] 本发明可以处理的植物为已表现出杂种优势或杂交导致通常的高产量、高活力、更加健壮以及抵抗生物和非生物应力因素的杂交植物。这类植物一般通过将雄性不育系(母本)与另一雄性可育系(父本)杂交而得到。一般从雄性不育植株中收获杂种,出售

给种植者。雄性不育植株有时（例如玉米中）可以通过去雄获得（即机械去除雄性繁殖器官或雄花），但是一般地，雄性不育是植物基因组中遗传决定的结果。在这种情况下，尤其当种子为收获自所述杂交植物的所需产品时，对于确保含有雄性不育遗传决定基因的杂交植株中雄性可育的完全恢复是有益的。这可以通过确保所述父本携带有适当的可育恢复基因（其能够恢复含有雄性不育遗传决定基因的杂交植株中的雄性可育）而实现。雄性不育的遗传决定基因可位于细胞质中。细胞质雄性不育（CMS）的实例描述于 Brassica 品种中。然而，雄性不育的遗传决定基因还可位于核基因组中。雄性不育植株还可通过植物生物技术方法如遗传工程而获得。获得雄性不育植株特别有益的方法描述于 WO 89/10396 中，其中，例如核酶如芽孢杆菌 RNA 酶选择性表达于雄蕊的绒毡层细胞中。然后，可通过表达于核酶抑制剂，如芽孢杆菌 RNA 酶抑制剂的绒毡层细胞中恢复可育。

[0418] 本发明可以处理的植物或植物品种（通过植物生物技术方法如遗传工程而获得）为耐除草剂植物，即植物对一种或多种指定的除草剂耐受。这类植物或者通过基因转化或者通过筛选含有除草剂耐受突变的植株而获得。

[0419] 耐除草剂植物，例如耐草甘磷植物，即植物对除草剂草甘磷或其盐耐受。例如，耐草甘磷植物可以通过将编码 5-烯醇丙酮酰莽草酸-3-磷酸合酶（EPSPS）的基因来转化植株而获得。EPSPS 基因的实例为鼠伤寒沙门氏菌（*Salmonella typhimurium*）的 AroA 基因（突变株 CT7），农杆菌属（*Agrobacterium* sp.）的 CP4 基因，编码牵牛花 EPSPS 的基因，马铃薯 EPSPS 或牛筋草 EPSPS。它也可以是突变的 EPSPS。耐草甘磷植物也可以通过表达编码草甘磷氧化还原酶的基因而获得。耐草甘磷植物也可以通过表达编码草甘磷乙酰转移酶的基因而获得。耐草甘磷植物也可以通过筛选含有上述天然突变基因的植株而获得。

[0420] 其它耐除草剂植物，例如植物对抑制谷氨酰胺合酶的除草剂耐受，如双丙氨磷、草胺磷或草丁膦。这类植物可以通过表达脱除所述除草剂毒性的酶或突变的谷氨酰胺合酶（抵抗抑制）而获得。例如，一种有效的脱毒酶是草胺磷乙酰转移酶（如来自链霉菌的抗除草剂 bar 或 pat 蛋白）。已描述了表达外源草胺磷乙酰转移酶的植株。

[0421] 进一步的耐除草剂植物是对抑制羟苯丙酮酸二加氧酶（HPPD）的除草剂耐受的植物。羟苯丙酮酸二加氧酶催化对羟苯丙酮酸（HPP）转化为尿黑酸。对 HPPD 抑制剂耐受的植物可通过编码天然抗 HPPD 的基因或编码突变 HPPD 的基因转化植株获得。对 HPPD 抑制剂的耐受还可以通过编码特定的能够催化生成尿黑酸的酶（尽管天然 HPPD 受到 HPPD 抑制剂的抑制）的基因转化植株而获得。除了耐受 HPPD 的编码基因之外，对 HPPD 抑制剂耐受的植物还可以通过将编码预苯酸脱氢酶的基因来转化植株而改良。

[0422] 进一步的抗除草剂植物是对乙酰乳酸合酶（ALS）抑制剂耐受的植物。已知的 ALS 抑制剂包括，例如磺脲、咪唑啉酮、三唑并嘧啶、嘧啶氧（硫）苯甲酸酯和 / 或磺酰基氨基羰基三唑啉酮除草剂。已知 ALS（也称为乙酰羟酸合酶，AHAS）的不同突变对不同除草剂和除草剂组合具有耐受。耐磺脲植物和耐咪唑啉酮植物的制备描述于 WO1996/033270 中。另外，耐磺脲植物和耐咪唑啉酮植物也描述于，如 WO2007/024782 中。

[0423] 其它耐咪唑啉酮和 / 或耐磺脲的植物可以通过诱变，通过筛选在除草剂存在下的细胞培养物或诱变育种而获得。

[0424] 本发明还可以处理的植物或植物栽培品种（通过生物技术方法如基因工程而获得）为抗虫转基因植物，即植物可以抵抗特定昆虫的侵害。这类植物可以通过基因转化或

通过筛选含有抗虫突变的植株而获得。

[0425] 在本发明中,术语“抗虫转基因植物”包括任何含有至少一种下述编码序列的转基因植物:

[0426] 1) 来自苏云金杆菌 (*Bacillus thuringiensis*) 的杀虫晶体蛋白或其杀虫部分,如 http://www.lifesci.sussex.ac.uk/Home/Neil_Crickmore/Bt/ 上列出的杀虫晶体蛋白或其杀虫部分,例如 Cry 蛋白家族中的 Cry1Ab、Cry1Ac、Cry1F、Cry2Ab、Cry3Ae 或 Cry3Bb 蛋白或其杀虫部分;或

[0427] 2) 来自苏云金杆菌的晶体蛋白或其部分,其在另一个来自苏云金杆菌的晶体蛋白或其部分存在的条件下是具有杀虫作用的,如由 Cy34 和 Cy35 组成的二元毒性晶体蛋白;或

[0428] 3) 含有来自苏云金杆菌的两种不同杀虫晶体蛋白部分的杂合杀虫蛋白,如上述 1) 的杂合蛋白或上述 2) 的杂合蛋白,例如 Cry1A。通过转基因玉米 MON98034(WO 2007/027777) 得到的 105 个蛋白;或

[0429] 4) 上述 1) ~ 3) 的任一蛋白,其中特别是 1 ~ 10 位的氨基酸被其它氨基酸取代,以获得更高的杀虫活性,和 / 或扩大受影响的靶标昆虫的范围,和 / 或由于克隆或转化时引起编码 DNA 的变化,如转基因玉米 MON863 或 MON88017 中的 Cry3Bb1 蛋白,或转基因玉米 MIR604 中的 Cry3A 蛋白;

[0430] 5) 来自苏云金杆菌或蜡状芽孢杆菌 (*Bacillus cereus*) 的分泌型杀虫蛋白或其杀虫部分,如 http://www.lifesci.sussex.ac.uk/home/Neil_Crickmore/Bt/vip.html 上列出的营养期杀虫蛋白 (VIP),例如来自 VIP3Aa 蛋白家族的蛋白;或

[0431] 6) 来自苏云金杆菌或蜡状芽孢杆菌的分泌型蛋白,其在另一个来自苏云金杆菌或蜡状芽孢杆菌的分泌型蛋白存在的条件下是具有杀虫作用的,如由 VIP1a 和 VIP2A 组成的二元毒性蛋白;

[0432] 7) 含有来自苏云金杆菌或蜡状芽孢杆菌的不同分泌型蛋白部分的杂合杀虫蛋白,如上述 1) 的杂合蛋白或上述 2) 的杂合蛋白;或

[0433] 8) 上述 1) ~ 3) 的任一蛋白,其中特别是 1 ~ 10 位的氨基酸被其它氨基酸取代,以获得更高的杀虫活性,和 / 或扩大受影响的靶标昆虫的范围,和 / 或由于克隆或转化时引起编码 DNA 的变化 (仍编码杀虫蛋白),如转基因棉花 MON863 或 MON88017 中的 Cry3Bb1 蛋白,或转基因玉米 COT102 中的 VIP3Aa 蛋白;

[0434] 当然,此处抗虫转基因植物还包括任何含有编码上述 1 ~ 8 中任一所述蛋白基因组合的植物。在一个实施例中,抗虫植物含有多于一个编码上述 1 ~ 8 中任一所述蛋白的基因,通过使用不同的杀虫蛋白作用于相同的靶标昆虫,但作用方式不同,如结合于昆虫不同的受体结合位点,以扩大受影响的靶标昆虫的范围或延迟昆虫对植物发育的抵抗。

[0435] 本发明还可以处理的植物或植物栽培品种 (通过植物生物技术方法如遗传工程而获得) 为对非生物应力耐受。这类植物可通过基因转化或筛选含有抗应力突变的植物而获得。特别有益的耐应力植物包括:

[0436] a. 含有的转基因能够降低植物细胞或植物中多聚 (ADP- 核糖) 聚合酶 (PARP) 基因的表达和 / 或活性的植物;

[0437] b. 含有的耐应力增强的转基因能够降低植物或植物细胞中 PARP 编码基因表达和 / 或活性的植物;

[0438] c. 含有的耐应力增强的转基因,其编码烟酰胺腺嘌呤二核苷酸补救合成途径中的植物功能性酶,包括烟酰胺酶、烟碱酸磷酸核糖转移酶、烟酸单核苷酸腺苷酸转移酶、烟酰胺腺嘌呤二核苷酸合成酶或烟酰胺磷酸核糖转移酶。

[0439] 本发明还可以处理的植物或植物栽培品种(通过植物生物技术方法如遗传工程而获得),其收获产品的数量、品质和/或贮存稳定性表现出变化和/或收获产品的具体成分的性质表现出变化,例如:

[0440] 1) 转基因植物,其合成经过修饰的淀粉,所述淀粉的理化特性,特别是直链淀粉含量或直链淀粉/支链淀粉比率,分支程度,平均链长,侧链分布,粘性,凝胶强度,淀粉粒大小和/或淀粉粒形态,该转基因植物与野生型植物细胞或植物中合成的淀粉相比是发生变化的,使得该经过修饰的淀粉更适于特殊的应用。

[0441] 2) 转基因植物,其合成非淀粉多糖聚合物,或其合成与未经过修饰的野生型植物相比,发生变化的非淀粉多糖聚合物。实例为产聚果糖,尤其是菊糖和果聚糖型的植物,产 α -1,4-葡聚糖的植物,产生 α -1,6分支的 α -1,4-葡聚糖的植物以及产蔗糖酶(alternan.)的植物。

[0442] 3) 产透明质酸的转基因植物。

[0443] 本发明还可以处理的植物或植物栽培品种(通过植物生物技术方法如遗传工程而获得)是植株,如纤维特性改变的棉花植株。这类植株可通过基因转化或通过筛选含有纤维特性改变的突变的植株而获得,包括:

[0444] a) 植株,如含有变异的纤维素合酶基因的棉花植株;

[0445] b) 植株,如含有变异的 rsw2 或 rsw3 同源核酸的棉花植株;

[0446] c) 植株,如含有蔗糖磷酸合酶表达提高的棉花植株;

[0447] d) 植株,如含有蔗糖合酶表达提高的棉花植株;

[0448] e) 植株,如棉花植株,其中纤维细胞基底部的胞间连丝运输时间(the timing of the plasmodesmatal gating at the basis of the fibre cell)发生改变,例如通过下调纤维选择性 β -1,3-葡聚糖酶;

[0449] f) 植株,如棉花植株,其具有改变的反应性,例如通过表达N-乙酰葡萄糖胺糖苷酶基因(包括 nodC 和壳多糖合酶基因)。

[0450] 根据本发明还可以处理的植物或植物栽培品种(通过植物生物技术方法如遗传工程而获得)是植株,如油特性改变的油菜或相关的芸苔属植株。这类植株可以通过基因转化或通过筛选含有油特性改变的突变的植株而获得,包括:

[0451] a) 植株,如油菜植株,其产生的油中油酸含量高;

[0452] b) 植株,如油菜植株,其产生的油中亚油酸含量低;

[0453] c) 植株,如油菜植株,其产生的油中饱和脂肪酸水平低。

[0454] 本发明可以处理的特别有益的转基因植物,其包括一个或多个编码一个或多个毒素的基因,所述植物市售的商品名称为 YIELDGARD®(例如,玉米、棉花、大豆),KnockOut®(例如玉米),BiteGard®(例如玉米),Bt-Xtra®(例如玉米),StarLink®(例如玉米),Bollgard®(棉花),Nucotn®(棉花),Nucotn 33B®(棉花),NatureGard®(例如玉米),Protecta®和 NewLeaf®(马铃薯)。耐除草剂的植物实例可以为提及的玉米品种、棉花品种和大豆品种,市售的商品名称为 RoundupReady®(耐草甘磷,例如玉米、棉

花、大豆), Liberty Link® (耐草胺磷, 例如油菜), IMI® (耐咪唑啉酮) 和 SCS® (耐磺脲, 例如玉米)。抗除草剂植物(以常规方式繁育的耐除草剂植物), 可以提及的包括市售品种, 商品名称为 Clearfield® (例如玉米)。

[0455] 本发明可以处理的特别有益的转基因植物, 其含有转化事件或转化事件的组合, 如在各种国家的或地区机构的数据库中(参照例如 <http://gmoinfo.jrc.it/gmp/browse.aspx> 和 <http://www.agbios.com/dbase.php>) 所列。

[0456] 根据本发明, 列举的植物可以用通常的式 I 的化合物或本发明的活性化合物的混合物处理。上述用于活性化合物和混合物的优选范围还可用于处理这些植物。特别强调的是, 以本文中专门提到的化合物和混合物处理植物。

[0457] 本发明所述的活性化合物/活性化合物组合不仅对植物病害、卫生病害和产品贮存病害有活性, 而且在兽医领域, 抗寄生虫(体外寄生虫和体内寄生虫)如硬蜱、软蜱、疥螨、恙螨、蝇(螫蝇和舐蝇、寄生蝇蛆、虱、毛虱、鸟虱(bird lice)和蚤。这些寄生虫包括:

[0458] 来自虱目, 例如血虱属、长颚虱属、虱属、Phtirus spp.、盲虱属。

[0459] 来自食毛目以及 Amblycerina 亚目和虱毛目, 例如 Trimenopon spp.、禽虱属、巨羽虱属、牛羽虱属、Wemeckiella spp.、Lepikentron spp.、畜虱属、啮毛虱属、猫羽虱属。

[0460] 来自双翅目以及 Nematocera 亚目和短角亚目, 例如伊蚊属、按蚊属、库蚊属、蚋属、真蚋属、白蛉属、罗蛉属、库蠓属、斑虻属、驼背虻属、黄虻属、虻属、麻虻属、Philipomyia spp.、Braula spp.、家蝇属、齿股蝇属、刺蝇属、黑角蝇属、Morellia spp.、厩蝇属、舌蝇属、丽蝇属、绿蝇属、金蝇属、污蝇属、麻蝇属、狂蝇属、皮蝇属、胃蝇属、虱蝇属、羊虱蝇属、蜉蝣属。

[0461] 来自蚤目, 例如蚤属、栉头蚤属、客蚤属、角叶蚤属。

[0462] 来自异翅目, 例如臭虫属、锥蝽属、红猎蝽属、锥蝽属。

[0463] 来自 Blattaria 目, 例如蠊属、美洲大蠊、德国小蠊、夏柏拉蟑螂属。

[0464] 来自蜱螨亚纲(Acarida)以及后气门亚目和革螨目, 例如锐缘蜱属、纯缘蜱属、耳蜱属、硬蜱属、钝眼蜱属、牛蜱属、革蜱属、硬蜱属、璃眼蜱属、扇头蜱属、皮刺蜱属、瑞立缘虫属、肺刺蜱属、胸孔蜱属、瓦蜱属。

[0465] 来自辐射虫目(Prostigmata)和粉螨(Astigmata), 例如螨属、姬螯螨属、禽螯螨属、肉螨属、疮螨属、脂螨属、恙螨属、Listrophorus spp.、粉螨属、食酪螨属、嗜木螨属、Hypodectes spp.、翼衣属、痒螨属、皮螨属、耳螨属(Otodectes spp.)、疥螨属、耳螨属(Notoedres spp.)、鸟疥螨属、胞螨属、鸡雏螨属。

[0466] 本发明式(I)的活性化合物/活性化合物组合还适于控制侵袭农业家畜的节肢动物, 家畜例如牛、羊、山羊、马、猪、驴、骆驼、水牛、兔子、鸡、火鸡、鸭、鹅、蜜蜂, 其它的家养动物, 例如狗、猫、鸟、鱼和已知的实验动物, 例如大白鼠、豚鼠、大鼠和小鼠。通过控制这些节肢动物旨在减少死亡和性能(如肉、牛奶、羊毛、皮革、蛋、蜂蜜等), 因此通过使用本发明所述活性化合物可以带来更高的经济效益并降低了动物管理成本。

[0467] 在兽医领域和动物保护中, 本发明所述活性化合物/活性化合物组合通过已知的肠内给药的方式施用, 例如片剂、胶囊、饮品、灌服药(drenches)、颗粒剂、糊剂、大丸剂、贯穿进给法(the feed-through method)、栓剂, 通过肠外给药, 例如注射(肌肉、皮下、静脉、腹膜内等), 植入, 经鼻, 经皮, 例如沐浴或浸渍、喷雾、倾泻(pouring-on)和点样

(spotting-on)、洗涤、撒粉,借助于含活性物质的成形物品,如环、耳标、尾标、分支带 (limb bands)、牵引索、标记装置等。

[0468] 当用于家畜、禽、家养动物等,所述式 (I) 的活性化合物可以用作制剂 (例如粉剂、乳剂、胶悬剂),其所含活性化合物的量为 1 ~ 80% 重量百分比,或直接施用,或稀释 100 ~ 10000 倍,或用作化学浴。

[0469] 而且,已发现本发明所述化合物 / 活性化合物组合具有潜在的杀虫活性,抵御破坏工业材料的昆虫。

[0470] 下述昆虫可以作为实例以及优选实例,但不限于此:

[0471] 甲虫如家天牛、*Chlorophorus pilosis*、家具甲虫、红毛窃蠹、*Ptilinus pecticomis*、*Dendrobium pertinex*、松窃蠹、*Priobium carpini*、褐粉蠹、非洲粉蠹、*Lyctus planicollis*、抱扁蠹、*Lyctus pubescens*、*Trogoxylon aequale*、鳞毛粉蠹、棘胫小蠹属 (*Xyleborus spec.*)、*Tryptodendron spec.*、咖啡黑长蠹、*Bostrychus capucins*、棕异翅长蠹、双棘长蠹属 (*Sinoxylon spec.*)、竹长蠹;

[0472] 膜翅目如蓝黑树蜂、泰加大树蜂、*Urocerus gigas taignus*、*Urocerus augur*;

[0473] 白蚁科如干木白蚁、麻头砂白蚁、异白蚁、黄肢散白蚁、散白蚁、欧洲散白蚁、澳白蚁、湿木白蚁、家白蚁;

[0474] 蛀虫如衣鱼。

[0475] 本发明中工业材料理解为无生命的材料,优选如聚合物、粘合剂、胶、纸以及木板、皮革、木料、衍生的木料产品和涂料。

[0476] 需要保护的防止昆虫侵扰的材料特别优选木料和衍生木料产品。

[0477] 可以通过本发明所述活性化合物或含有它们的混合物保护的木料和衍生木料产品如下面实例:

[0478] 结构木料、木质的梁、铁路轨枕、桥的组件、防波堤、木制运载工具、箱子、托板、集装箱、电线杆、木背板、木制的窗和门、胶合板、纸板、木工装修 (joinery) 或用于建筑房屋或木工装修的木质产品。

[0479] 所述活性化合物使用时,可以为浓缩物或常规制剂,如粉剂、颗粒剂、溶液、悬浮液、乳剂或糊剂的形式。

[0480] 所述制剂可以采用已知方法制备,例如通过将所述活性化合物与至少一种溶剂、稀释剂、乳化剂、分散剂和 / 或粘合剂或固定剂、防水剂、任选地干燥剂和 UV 稳定剂以及适当的染料和颜料,以及加工助剂相混合。

[0481] 用于保护木料和木料衍生产品的所述杀虫组合物或浓缩物包括本发明所述活性化合物,其浓度为 0.0001 ~ 95% 重量百分比,优选为 0.001 ~ 60% 重量百分比。

[0482] 所述组合物或浓缩物的用量取决于昆虫的品种和丰度以及培养基。使用时,每种情况下最佳的使用率可以通过一系列试验确定。然而,一般地基于所要保护的材料,所述活性化合物的足够用量为 0.0001 ~ 20% 重量百分比,优选为 0.001 ~ 10% 重量百分比。

[0483] 适合的溶剂和 / 或稀释剂为有机化学溶剂或溶剂混合物和 / 或油质的或油型有机化学溶剂或低挥发性的溶剂混合物和 / 或极性有机化学溶剂或溶剂混合物和 / 或水以及,适当的乳化剂和 / 或湿润剂。

[0484] 优选使用的有机化学溶剂为油质的或油型溶剂,汽化值高于 35,燃点高于 30℃,

优选高于 45℃。这类油质的或油型溶剂,其不溶于水、低挥发,使用的是适合的矿物油或它们的芳香级分或含矿物油的溶剂混合物,优选白节油、汽油和 / 或烷基苯。

[0485] 优选使用矿物油沸腾范围是 170 ~ 220℃,白节油沸腾范围是 170 ~ 220℃,锭子油沸腾范围是 250 ~ 350℃,汽油和芳香剂沸腾范围是 160 ~ 280℃,松节油等。

[0486] 在优选实施例中,使用液态脂肪烃沸腾范围是 180 ~ 210℃或芳香烃和脂肪烃的高沸腾混合物沸腾范围是 180 ~ 220℃和 / 或锭子油和 / 或单氯萘,优选 α -单氯萘。

[0487] 所述低挥发性的,汽化值高于 35,燃点高于 30℃,优选高于 45℃的有机油质的或油型溶剂可部分替换为高度或中度挥发性的有机化学溶剂,所述溶剂混合物的汽化值高于 35,燃点高于 30℃,优选高于 45℃,所述混合物在该溶剂混合物中是可溶的或可乳化的。

[0488] 在优选实施例中,一些有机化学溶剂或溶剂混合物可替换为脂肪族的极性有机化学溶剂或溶剂混合物。优选使用含羟基和 / 或酯和 / 或醚的脂肪族有机化学溶剂,例如乙二醇醚、酯等。

[0489] 用于本发明的有机化学结合剂是已知的合成树脂和 / 或结合干性油,其可在水中稀释和 / 或在使用的所述有机化学溶剂中溶解或分散或乳化,特别是结合剂中组成或含有丙烯酸树脂、乙烯树脂,例如聚醋酸乙烯酯、聚酯树脂、聚树脂或加聚树脂、聚氨基甲酸酯树脂、醇酸树脂或修饰的醇酸树脂、酚醛树脂、烃树脂如茛树脂 / 苯并呋喃树脂、硅树脂、干性植物油和 / 或干性油和 / 或基于天然和 / 或合成树脂的干性结合剂。

[0490] 所述用作结合剂的合成树脂可以使用乳化、分散或乳液的形式。沥青或含沥青的物质也可用作结合剂,用量高达 10% 重量百分比。此外,还可使用已知的染料、颜料、防水剂、气味掩蔽剂和抑制剂或抗腐蚀剂等。

[0491] 根据本发明,所述作为有机化学结合剂的材料或浓缩物优选包括,至少一种醇酸树脂或修饰的醇酸树脂和 / 或干性植物油。本发明优选使用的醇酸树脂的油含量高于 45% 重量百分比,优选为 50% ~ 68% 重量百分比。

[0492] 一些或所有上述结合剂可替换为固定剂(混合物)或增塑剂(混合物)。这些添加剂旨在防止所述活性化合物挥发、结晶或沉淀。它们优选替换 0.01 ~ 30% 的所述结合剂(基于使用 100% 的结合剂)。

[0493] 所述增塑剂来自酞酸酯类,如二丁基酞酸酯、十六烷基酞酸酯或苄基丁基酞酸酯,磷酸酯如磷酸三丁酯,己二酸酯如己二酸二(2-乙基己)酯,硬脂酸酯如硬脂酸丁酯或硬脂酸戊酯,油酯如油酸丁酯,甘油醚或高分子重量醚,甘油酯和对甲苯磺酰酯。

[0494] 固定剂是基于聚乙烯基烷基醚,例如聚乙烯基甲基醚或酮,如苯甲酮和乙二醇苯甲酮。

[0495] 其它适合的溶剂或稀释剂为,特别是水,适当的与一种或多种上述有机化学溶剂或稀释剂、乳化剂和分散剂形成的混合物。

[0496] 特别有效的木料保护是通过工业浸渍加工,例如真空、双真空或压力加工实现的。

[0497] 适当的即用材料可进一步包括杀虫剂以及一种或多种杀真菌剂。

[0498] 可以混入的添加成分优选 WO 94/29268 中涉及的杀虫剂和杀真菌剂。该文献中涉及的化合物是本发明应用中的一部分。

[0499] 可以混入的特别优选成分是杀虫剂,如毒死蜱、腈肟磷、氟硅菊酯、顺式氯氰菊酯、氟氯氰菊酯、氯氰菊酯、溴氰菊酯、苄氯菊酯、吡虫啉、NI-25、氟虫脲、氟铃脲、四氟苯

菊酯、噻虫啉、甲氧基苯氧化物、杀铃脲、噻虫胺、多杀菌素、七氟菊酯,以及杀真菌剂,如氟环唑、己唑醇、氮康唑、丙环唑、戊唑醇、环唑醇、叶菌唑、抑霉唑、苯氟磺胺、甲苯氟磺胺、3-碘-2-丙基丁基胺基甲酸酯、正辛基异噻唑啉-3-酮和4,5-二氯-正辛基异噻唑啉-3-酮。

[0500] 本发明所述化合物还可用于保护易受盐水侵蚀的物体,如船体、筛、网、建筑、码头和通信系统,抵抗污垢。

[0501] 受固着的寡毛纲污染,如龙介虫科,受Ledamorpha类(鹅藤壶(goose barnacles))的壳和物种污染,如各种茗荷属和铠茗荷属,或受藤壶类(橡子藤壶(acorn barnacles))污染,如藤壶(Balanus)或石砌(Pollicipes)污染,增加了船的摩擦阻力,结果导致更高的能耗和频繁的停泊。

[0502] 特别重要的是,部分受到藻类污染,如水云属和仙菜属,受固着的Entomostraka群污染,其属名为Cirripedia(蔓足类甲壳动物)。

[0503] 令人惊讶地,已发现本发明所述化合物单独或与其它活性化合物结合具有明显的防污功效。

[0504] 单独或与其它活性化合物结合使用本发明所述的化合物,允许使用重金属进行调配,所述重金属例如双(三烷基锡)硫化物、三丁基锡月桂酸、氯化三丁基锡、一价铜氧化物、氯化三乙基锡、三丁基-(2-苯基-4-氯苯氧)锡、三丁基锡氧化物、二硫化钼、氧化铈、钛酸丁酯的聚合物、苯基(二吡啶)氯化铈、氟化三丁基锡、乙烯基二硫代氨基甲酸锰、二甲基二硫氨基甲酸锌、乙烯基二硫代氨基甲酸锌、2-巯基吡啶氧化物的锌盐和铜盐、双二甲基二硫代氨基甲酸酯锌乙烯基二硫代氨基甲酸酯(bisdimethyldithiocarbamoylzinc ethylenebisthiocarbamate)、锌的氧化物、乙烯基二硫代氨基甲酸的一价铜盐、硫代氰酸铜、环烷酸铜和三丁基锡卤化物,或降低这些化合物的浓度。

[0505] 合适的即用防污涂料还包括其它活性化合物,优选灭藻剂、杀真菌剂、除草剂、杀螺剂或其它防污活性化合物。

[0506] 优选与本发明所述防污组合物结合的合适成分为:

[0507] 灭藻剂,如2-叔丁氨基-4-环丙氨基-6-甲硫基-1,3,5-三嗪、二氯酚、敌草隆、草多索、三苯醋锡、异丙隆、噻唑隆、乙氧氟草醚、酞环素和特丁净;

[0508] 杀真菌剂,如苯并[b]噻吩羧酸环己胺S,S-二氧化物(benzo[b]thiophenecarboxylic acid cyclohexylamide S,S-dioxide)、抑菌灵、氟灭菌丹(fluorfolpet)、3-碘-2-丙炔基-丁基氨基甲酸酯、对甲抑菌灵和唑类如氮康唑、环唑醇、氟环唑、己唑醇、叶菌唑、丙环唑和戊唑醇;

[0509] 杀螺剂如三苯醋锡、蜗牛敌、灭虫威、灭绦灵、硫双威和混杀威,铁螯合物;

[0510] 或常规防污活性化合物如4,5-二氯-2-辛基-4-异噻唑啉-3-酮、二吡啶甲基paratryl砒(diiodomethylparatryl sulphone)、2-(N,N-二甲基硫氨基乙酰硫)-5-硝基噻唑、2-巯基吡啶氧化物的钾、铜、钠和锌盐、吡啶三苯基硼、四丁基二锡氧烷、2,3,5,6-四氯-4-(甲磺酰)吡啶、2,4,5,6-四氯异苯二腈、二硫化四甲基秋兰姆和2,4,6-三氯苯基-马来酰亚胺。

[0511] 本发明使用的防污组合物含有的所述活性化合物的浓度为0.001~50%重量百分比,优选0.01~20%重量百分比。

[0512] 而且,本发明所述防污组合物包括常规成分,例如 Ungerer, Chem. Ind. 1985, 37, 730-732 和 Williams, Antifouling Marine Coatings, Noyes, Park Ridge, 1973 中所描述的。

[0513] 除了本发明所述的灭藻剂、杀真菌剂、杀螺剂活性化合物和杀虫剂活性化合物之外,防污涂料还含有结合剂。

[0514] 公认的结合剂实例为溶剂体系中的聚氯乙烯、溶剂体系中的氯化橡胶、溶剂体系(特别是水体系)中的丙烯酸树脂、水分散液或有机溶剂体系中的氯乙烯共聚物/醋酸乙烯共聚物、丁二烯/苯乙烯/丙烯腈橡胶,干性油如亚麻籽油、树脂或经过修饰的与焦油或沥青结合的硬化树脂、沥青和环氧化合物、少量氯化橡胶、氯化聚丙烯和乙烯树脂。

[0515] 适当的,涂料还包括无机颜料、有机颜料或染料,优选在盐水中不溶。涂料进一步还包括松香以控制所述活性化合物释放。此外,所述涂料还包括影响流变学性质和其它常规组分的增塑剂、修饰剂。本发明所述化合物或上述混合物还组成自抛光防污体系。

[0516] 所述活性化合物还适于控制动物病害,特别是封闭空间,例如房屋、厂房、办公室、运载工具舱等中的昆虫蜘蛛和螨。它们可单独用作家用杀虫产品或与其它活性化合物和助剂结合使用。它们对敏感品种和抗药品种是有效的,并对所有发育阶段是有效的。这些病害包括:

[0517] 来自蝎目,例如地中海黄蝎。

[0518] 来自螨目。例如波斯锐缘蜱、鸽锐缘蜱、苔螨属、鸡皮刺螨、家甜食螨、毛白钝缘蜱、血红扇头蜱、阿耳弗雷杜热斯真恙螨、*Neutrombicula autumnalis*、屋尘螨、粉尘螨。

[0519] 来自蜘蛛目,例如鸟蛤蛛科、金蛛科。

[0520] 来自盲蛛目,例如螯蝎、*Pseudoscorpiones cheiridium*、长跗盲蛛。

[0521] 来自等足目,例如潮虫、鼠妇虫。

[0522] 来自倍足亚纲,例如千足虫、山蛩虫属。

[0523] 来自唇足亚纲,例如地蜈蚣属。

[0524] 来自衣鱼目,例如毛衣鱼属、衣鱼、盗火虫。

[0525] 来自蜚蠊目,例如东方蜚蠊、德国小蠊、亚洲蟑螂、马得拉蜚蠊、*Panchlora* spp.、澳洲家蠊、美洲大蠊、棕色蟑螂、黑胸大蠊、棕带蜚蠊。

[0526] 来自跳跃亚目,例如家蟋蟀。

[0527] 来自革翅目,例如欧洲球蝽。

[0528] 来自等翅目,例如木白蚁属、散白蚁属。

[0529] 来自啮虫目,例如 *Lepinatus* spp.、书虱。

[0530] 来自鞘翅目,例如圆皮蠹属、毛皮蠹属、皮蠹属、长头谷盗、郭公虫属、蛛甲属、谷蠹、谷象 (*Sitophilus granarius*)、米象 (*Sitophilus oryzae*)、玉米象 (*Sitophilus zeamais*)、药材甲。

[0531] 来自双翅目,例如埃及斑蚊、亚洲虎蚊、带喙伊蚊、按蚊属、红头丽蝇、两麻翅虻、致倦库蚊、库蚊、环喙库蚊、果蝇属、黄腹厕蝇、家蝇、白蛉属、肉蝇、蚋属、厩螫蝇、大蚊。

[0532] 来自鳞翅目,例如小蜡螟、蜡螟、印度谷螟、*Tinea cloacella*、带壳衣蛾、衣蛾。

[0533] 来自蚤目,例如狗蚤、猫蚤、致痒蚤、穿皮潜蚤、印鼠客蚤。

[0534] 来自膜翅目,例如木蚁、亮毛蚁、黑蚁、*Lasius umbratus*、法老蚁、*Paravespula*

spp.、草地铺道蚁。

[0535] 来自虱目,例如头虱、体虱、阴虱。

[0536] 来自异翅目,例如热带臭虫、温带臭虫、*Rhodinus prolixus*、骚扰锥蝽。

[0537] 它们单独用作家用杀虫剂,或与其它适合的活性化合物,如磷酸酯、氨基甲酸酯、合成除虫菊酯、新烟碱类(neonicotinoids)、生长调节剂或来自其它已知杀虫剂类的活性化合物相结合使用。

[0538] 它们用于气溶胶、无压喷雾产品中,例如泵和喷雾器,自动雾化系统,润湿器,泡沫,凝胶,具有由纤维素或聚合物组成的汽化片剂的汽化器产品,液体汽化器,凝胶和膜汽化器,螺旋桨汽化器,无能耗或被动汽化系统,蛀虫纸,蛀虫袋和蛀虫凝胶,用于诱捕传播中或诱捕站中,作为颗粒剂或粉剂。

[0539] 本发明所述活性化合物/活性化合物组合还用作落叶剂、干燥剂、除茎秆剂以及特别用作除杂草剂。杂草广义上理解为所有在不希望的位置上生长的植物。根据本发明所述物质是否用作非选择性或选择性的除草剂,基本上取决于使用率。

[0540] 本发明所述活性化合物/活性化合物组合可用于下述植物,例如:

[0541] 双子叶杂草属:白麻属植物、苋属、豕草属、单花葵属、春黄菊属、*Aphanes*、滨藜属、雏菊属、鬼针草属、瘦果、飞廉属、决明属、矢车菊属、藜属、蓟属、旋花属、曼陀罗属、山蚂蝗属、刺酸模属、糖芥属、大戟属、鼬瓣花属、牛膝菊属(*Galinsoga*)、拉拉藤属、芙蓉属、番薯属、地肤属、野芝麻属(*Lamium*)、独行菜属(*Lepidium*)、母草属、母菊属、薄荷属、山黧属、粟米草属、勿忘我属、罂粟属、牵牛属、车前属、蓼属、马齿苋属、毛茛属、萝卡属、焯菜属、节节菜属、酸模属、猪毛菜属、千里光属、田菁属、黄花稔属(*Sida*)、白芥、茄属、苣荬菜属、尖瓣花属、繁缕属、蒲公英属、苣荬属、车轴草属、苧麻属、婆婆纳属、莴苣属、苍耳属。

[0542] 双子叶作物属:花生属、甜菜属、芥属、黄瓜属、南瓜属、向日葵属、胡萝卜属、大豆属、棉属、番薯属、莴苣属、亚麻属、番茄属、烟草属、菜豆属、豌豆属、茄属、蚕豆属。

[0543] 单子叶杂草属:山羊草属、冰草属、粽叶芦、看麦娘属(*Alopecurus*)、*Apera*、燕麦属、臂形草属、雀麦属、蒺藜草属、鸭跖草属、狗牙根属、莎草属、龙爪茅属、马唐属、稗属、荩茅属、蟋蟀草属、画眉草属(*Eragrostis*)、野黍属、羊茅属、飘拂草属、异药花属、白茅属、鸭嘴草属、千金子属、黑麦草属、雨久花属、黍属、雀稗属、藨草属、梯牧草属、早熟禾属(*Poa*)、筒轴茅属、慈姑属、莞草属、鬃丝虫属、高粱属。

[0544] 单子叶作物属:葱属、凤梨属、天门冬属、燕麦属、大麦属、稻属、黍属、甘蔗属、黑麦属、高粱属、黑小麦、小麦属、玉米属。

[0545] 然而,本发明所用的活性化合物/活性化合物组合不限于这些属,以相同方式扩展到其它植物。

[0546] 取决于浓度,本发明所述的活性化合物/活性化合物组合适于非选择性控制杂草,例如工业区和铁轨和道路以及有树或无树的地方。同样地,本发明所述活性化合物可用于控制多年生作物中的杂草,例如森林、观赏植物种植区、果园、葡萄园、柑桔林、坚果种植园、香蕉种植区、咖啡种植区、茶种植区、橡胶种植区、油棕种植区、可可种植区、软果种植区和 hop fields,草坪、草地和牧场上,以及适于选择性控制一年生作物中的杂草。

[0547] 当施用于土壤和植物地上部分时,本发明所述式(I)的化合物/活性化合物组合具有强的除草剂活性和广谱活性。在一定程度是,它们还适于选择性控制单子叶和双子叶

作物中前、后出现的杂草。

[0548] 以特定的浓度或使用率,本发明所述活性化合物/活性化合物组合还用于控制动物病害和真菌或细菌植物疾病。适当的,它们还可用作合成其它活性化合物的中间体或前体。

[0549] 所述活性化合物/活性化合物组合可转化为常规制剂,如溶剂、乳剂、可湿性粉剂、混悬液、粉剂、隔离剂、糊剂、可溶性粉剂、颗粒剂、悬浊液浓缩物、浸有活性化合物的天然或合成材料以及多聚物中的胶囊。

[0550] 这些制剂以常规方式制备,例如通过将所述活性化合物与延展剂混合,所述增量剂为液态溶剂和/或固相载体,任选与表面活性剂混合,所述表面活性剂为乳化剂和/或分散剂和/或起泡剂。

[0551] 如果所用增量剂为水,还可以使用例如有机溶剂作为助溶剂。适合的液体溶剂为:芳香剂,如二甲苯、甲苯或烷基萘,氯化芳香剂和氯化脂肪烃,如氯苯、氯乙烯或二氯甲烷,脂肪烃如环己烷或石蜡,例如石油级分、矿物油和植物油,醇如丁醇或乙二醇以及它们的醚和酯,酮如丙酮、甲乙酮、甲基异丁基酮或环己酮,极性溶剂如二甲基酰胺和二甲基亚砷和水。

[0552] 适合的固相载体为:例如铵盐和天然矿物质,如高岭土、粘土、滑石、白垩、石英、凹凸棒石、蒙脱石或硅藻土,合成的矿物质,如分割的硅石、矾土和硅酸盐,适合的用作颗粒的固相载体为:例如压碎或粉碎的天然岩石,如方解石、大理石、浮石、海泡石和白云石,无机和有机食物的合成颗粒,有机材料颗粒如锯屑、椰壳、玉米芯和马铃薯茎;适合的乳化剂和/或起泡剂为:例如非离子型和阴离子型乳化剂,如脂肪醇聚氧乙烯醚,例如烷基芳基聚乙二醇醚、烷基磺酸盐、烷基硫酸盐、芳基磺酸盐和蛋白水解产物;适合的分散剂为:例如亚硫酸纸浆废液和甲基纤维素。

[0553] 增粘剂如羧甲基纤维素以及天然的和合成的粉末状、颗粒状或乳液状聚合物,如阿拉伯胶、聚乙烯醇和聚醋酸乙烯酯,天然磷脂如脑磷脂和卵磷脂以及合成磷脂可用于制剂中。其它可用添加剂为矿物油和植物油。

[0554] 可用的染料如无机颜料,例如氧化铁、氧化钛和普鲁士蓝,有机染料如茜素染料、含氮染料和金属酞菁染料,痕量营养素如铁、锰、硼、铜、钴、钼和锌盐。

[0555] 所述制剂通常含有 0.1 ~ 95% 重量百分比的活性化合物,优选 0.5 ~ 90%。

[0556] 本发明所述活性化合物/活性化合物组合或它们的制剂还可与已知除草剂和/或增强作物耐受(“安全剂”)的物质相混合用于控制杂草,即用混合或罐混合均可行。与含有一种或多种已知除草剂和安全剂的除草剂产品相混合也是可行的。

[0557] 与其它已知的活性化合物,如杀真菌剂、杀虫剂、杀螨剂、杀线虫剂、鸟驱虫剂、植物驱虫剂和土壤调理剂相混合也是可行的。

[0558] 所述活性化合物/活性化合物组合可用作它们的制剂形式或将其制备得到的形式进一步稀释,如即用溶剂、悬浮液、乳剂、粉剂、糊剂和颗粒剂。它们以常规方式使用,例如通过倾泻、喷雾、雾化、涂布。

[0559] 本发明所述活性化合物/活性化合物组合可施用于植物出现之前或之后。它们还可施用于播种前的土壤中。

[0560] 活性化合物的使用率可在持续的范围内变化。基本上,它取决于想要达到的效果。

一般地,使用率为每公顷土壤面积 1g ~ 10kg 活性化合物,优选每公顷土壤面积 5g ~ 5kg。

[0561] 本发明所述活性化合物组合与作物相容性的有益效果在于特定的浓度比例。然而,在所述活性化合物组合中的活性化合物的重量比可在较广范围内变化。一般地,在 (b') 下,是每重量份的式 (I) 的活性化合物,上述增强作物相容性 (解毒剂 / 安全剂) 的所述化合物中的一种为 0.001 ~ 1000 重量份,优选 0.01 ~ 100 重量份,特别优选 0.05 ~ 20 重量份。

[0562] 本发明所述活性化合物组合通常以精制制剂的形式施用。然而,所述活性化合物组合中含有的作为单独制剂的活性化合物,在使用时以罐混合 (tank mixes) 的形式进行混合。

[0563] 用于特定使用,特别是采用萌发后的方法 (post-emergence method),可进一步包括作为制剂中的添加剂,与植物相容的矿物油或植物油 (例如市售制剂 "Rako Binol"),或铵盐,例如硫酸铵或硫氰铵。

[0564] 所述新型活性化合物组合可用作它们的制剂形式或经进一步稀释的使用形式,如即用溶剂、悬浮液、溶剂、粉剂、糊剂和颗粒剂。以常规方式使用,例如通过浇水、喷雾、雾化、撒粉或播撒。

[0565] 本发明所述活性化合物的使用率可以在特定范围内变化;除其它因素外,它们取决于气候和土壤因素。一般地,使用率为 0.001 ~ 5kg 每平方公里,优选为 0.005 ~ 2kg 每平方公里,特别优选为 0.01 ~ 0.5kg 每平方公里。

[0566] 本发明所述活性化合物组合可用于植物萌发的前和后,及采用萌发前的方法 (pre-emergence method) 和萌发后的方法 (post-emergence method)。

[0567] 根据本发明所使用的安全剂的性质,在植物萌发的前和后,可将其用于前处理所述作物的杂草 (拌种) 或将其引入播种前的种子沟槽,或在除草剂之前单独施用或与除草剂一起施用。

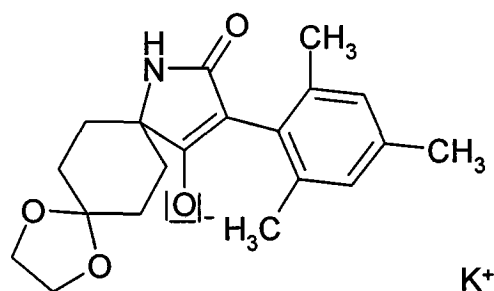
[0568] 在每种情况下,术语“活性化合物”或“化合物”还包括上述活性化合物组合。

[0569] 本发明所述活性化合物 / 活性化合物组合的制备和使用例举于下面的实施例中。

[0570] 制备实施例

[0571] 实施例 A. 1

[0572]



[0573] 室温下,将 0.343g (1mmol) 的化合物 (I'-1) 逐步加入到由 10ml 水和 1ml 1N 氢氧化钾溶液组成的溶液中。将该混合物搅拌 1h,减压条件下在旋转蒸发器上进行浓缩,用甲基叔丁基醚 / 正己烷沉淀得到残渣经抽吸器 (suction) 过滤除去。

[0574] 产量: 0.36g (= 94% 理论值)

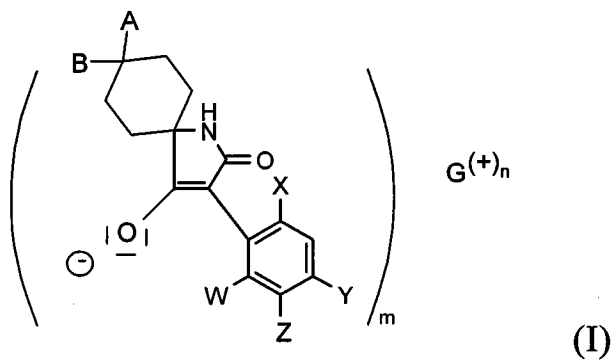
[0575] 离子色谱: K^+ 计算值 10.2%

[0576] K^+ 实测值 10.15%

[0577] 1H -NMR (400MHz, d_6 -DMSO) : δ = 1.23, 1.26 (dm, 2H), 1.65-1.76 (m, 4H), 1.90-1.98 (dt, 2H), 2.07 (s, 6H, Ar-CH₃), 2.16 (s, 3H, Ar-4-CH₃), 3.85 (s, 4H, O-CH₂-CH₂-O), 6.63 (s, 2H, Ar-H)。

[0578] 类似于实施例 A. 1, 按照式 (I) 化合物的常规制备方式, 得到下例:

[0579]



[0580]

实例 编号	W	X	Y	Z	A	B	G ⁽⁺⁾ m	m	¹ H-NMR (400 MHz, d ₆ -DMSO)
A.2	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	-O-(CH ₂) ₂ -O-		Na ⁺	1	1.24, 1.27 (dm, 2H), 1.64-1.77 (m, 4H), 1.91-1.99 (dt, 2H), 2.07 (s, 6H, Ar-CH ₃), 2.16 (s, 3H, Ar-4-CH ₃), 3.85 (s, 4H, O-(CH ₂) ₂ -O), 6.64 (s, 2H, Ar-H)
A.3	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	-O-(CH ₂) ₂ -O-		Li ⁺	1	1.22, 1.26 (dm, 2H), 1.65-1.75 (m, 4H), 1.90-1.98 (dt, 2H), 2.07 (s, 6H, Ar-CH ₃), 2.16 (s, 3H, Ar-4-CH ₃), 3.85 (s, 4H, O-(CH ₂) ₂ -O), 6.63 (s, 2H, Ar-H)
A.4	CH ₃	CH ₃	Cl	H	-O-(CH ₂) ₂ -O-		Li ⁺	1	1.24, 1.26 (dm, 2H), 1.65-1.77 (m, 4H), 1.91-1.99 (dt, 2H), 2.12 (s, 6H, Ar-CH ₃), 3.85 (s, 4H, O-(CH ₂) ₂ -O), 6.85 (s, 2H, Ar-H)
A.5	CH ₃	CH ₃	Cl	H	-O-(CH ₂) ₂ -O-		Na ⁺	1	1.24, 1.27 (dm, 2H), 1.65-1.77 (m, 4H), 1.91-1.98 (dt, 2H), 2.12 (s, 6H, Ar-CH ₃), 3.85 (s, 4H, O-(CH ₂) ₂ -O), 6.86 (s, 2H, Ar-H)
A.6	CH ₃	CH ₃	Cl	H	-O-(CH ₂) ₂ -O-		K ⁺	1	1.23, 1.26 (dm, 2H), 1.64-1.76 (m, 4H), 1.89-1.97 (dt, 2H), 2.12 (s, 6H, Ar-CH ₃), 3.85 (s, 4H, O-(CH ₂) ₂ -O), 6.84 (s, 2H, Ar-H)
A.7	CH ₃	CH ₃	Cl	H	-O-(CH ₂) ₂ -O-		Mg ²⁺	2	1.28, 1.31 (dm, 2H), 1.69-1.72 (m, 4H), 1.93-1.99 (m, 2H), 2.12 (s, 6H, Ar-CH ₃), 3.86 (s, 4H, O-(CH ₂) ₂ -O), 6.89 (s, 2H, Ar-H)
A.8	CH ₃	CH ₃	Cl	H	-O-(CH ₂) ₂ -O-		Ca ²⁺	2	1.25, 1.28 (dm, 2H), 1.66-1.78 (m, 4H), 1.95-1.99 (dt, 2H), 2.13 (s, 6H, Ar-CH ₃), 3.86 (s, 4H, O-(CH ₂) ₂ -O), 6.87 (s, 2H, Ar-H)

[0581] 悬浮浓缩物的制备 (SC 制剂)

[0582] 对比实施例 1

[0583] 为制备悬浮浓缩物,首先将所有液体成分混合。下一步,加入固体成分并搅拌该混合物直至形成均一的悬浮液。将所述均一的悬浮液粗磨后精磨,使得悬浮液中 90% 固体颗粒的粒径小于 $10\ \mu\text{m}$ 。在室温下,边搅拌边向其中加入 Kelzan[®] S 和水直至达到所需的粘度。可得到均一的悬浮浓缩物。

[0584]	式 A. 5 的化合物	25g
[0585]	Soprophor TS 29	40g
[0586]	甘油 (99%)	100g
[0587]	柠檬酸	1g
[0588]	有机硅消泡剂 (Silfoam [®] SRE)	1g
[0589]	Proxel [®] GXL	1.2g
[0590]	Preventol [®] D 7	0.8g
[0591]	水	829.8g
[0592]	Kelzan [®] S	1.2g

[0593] 对比实施例 2

[0594] 为制备悬浮浓缩物,首先将所有液体成分混合。下一步,加入固体成分并搅拌该混合物直至形成均一的悬浮液。将所述均一的悬浮液粗磨后精磨,使得悬浮液中 90% 固体颗粒的粒径小于 $10\ \mu\text{m}$ 。在室温下,边搅拌边向其中加入 Kelzan[®] S 和水直至达到所需的粘度。可得到均一的悬浮浓缩物。典型的 SC 制剂组合物为:

[0595]	49g 的式 A. 5 的化合物
[0596]	15g 的 Soprophor TS 54
[0597]	45g 的 Atlox [®] 4913
[0598]	100g 的甘油 (99%)
[0599]	1g 的柠檬酸
[0600]	1g 的 Silfoam [®] SRE
[0601]	1.2g 的 Proxel [®] GXL
[0602]	0.8g 的 Preventol [®] D7
[0603]	1.2g 的 Kelzan [®] S
[0604]	785.8g 的水

[0605] 水溶性浓缩物的制备 (SL 制剂)

[0606] 为制备 SL 制剂,首先将水、活性化合物 (I'-2) 和尿素装料。向其中加入 2 摩尔氢氧化钠溶液直至所有材料溶解,然后用 1 摩尔盐酸调 pH 值至 10,向混合物中加入调 pH 值至 11。

[0607] 典型的 SL 制剂组合物为:

[0608]	式 A. 5 的化合物	50g
[0609]	氢氧化钠溶液 (2M, 液体)	51.35g
[0610]	盐酸 (1M)	51.35g
[0611]	尿素	102.7g
[0612]	Preventol [®] D 7	0.82g
[0613]	Proxel [®] GXL 20%	1.23g

- [0614] Silfoam® SRE 1.03g
- [0615] 水 768.5g
- [0616] 说明：
- [0617] Soprophor® TS 54(tristyrylphenol ethoxylate,来自 Rhodia)
- [0618] Atlox® 4913(结合丙烯酸的高聚物溶液,来自 Croda)
- [0619] Silfoam® SRE(聚二甲基硅醚)
- [0620] Kelzan® S(黄原胶)
- [0621] Soprophor TS 29(tristyrylphenol)
- [0622]

不同 pH 值的 A.5 SL 050 和 SC 050 的喷剂性质										
编号.	剂型	溶液	溶液 pH	300 l 水中所需的量 [g]	制剂重量 [g]	喷剂经过一定时间后的评估				
						0 min	5 min	30 min	1 h	24 h
1	SL 050	500 ppm H ₂ O	6.8	12	0.08	溶解	溶解	溶解	溶解	溶解
2		缓冲液	6.0	12	0.08	溶解	溶解	溶解	溶解	溶解
3		缓冲液	8.0	12	0.08	溶解	溶解	溶解	溶解	溶解
4	SC050	500 ppm H ₂ O	5.3	12	0.08	不溶解	不溶解	不溶解	不溶解	不溶解
5		缓冲液	6.0	12	0.08	不溶解	不溶解	不溶解	不溶解	不溶解
6		缓冲液	8.0	12	0.08	不溶解	溶解	溶解	溶解	溶解
7	SL 050	500 ppm H ₂ O	6.6	6	0.04	溶解	溶解	溶解	溶解	溶解
8		缓冲液	6.0	6	0.04	溶解	溶解	溶解	溶解	溶解
9		缓冲液	8.0	6	0.04	溶解	溶解	溶解	溶解	溶解
10	SC050	500 ppm H ₂ O	5.4	6	0.04	不溶解	不溶解	不溶解	不溶解	不溶解
11		缓冲液	6.0	6	0.04	不溶解	不溶解	几乎溶解	几乎溶解	几乎溶解
12		缓冲液	8.0	6	0.04	不溶解	溶解	溶解	溶解	溶解

[0623] 应用实施例

[0624] 实施例 A

[0625] 通过铵盐或磷盐提高化合物的植物渗透性, 以及通过铵盐 / 磷盐与渗透促进剂结合协同提高化合物的植物渗透性。

[0626] 该试验测定活性化合物透过酶分离的苹果叶片角质层的渗透性。

[0627] 所用叶片采自发育完全的 Golden Delicious 品种苹果树。所述角质层的分离如下所述：

[0628] - 首先,采用真空渗入的方法,用 pH 值为 3 ~ 4 的果胶酶溶液 (浓度 0.2% ~ 2%) 填满下面用染料作标记的和通过穿孔形成的叶片,

[0629] - 向其中加入叠氮钠以及,

[0630] - 处理叶片直至叶片的原始结构分解,非细胞角质层被分离。

[0631] 然后,进一步使用那些来自顶叶边缘从气孔和微绒毛游离出的角质层。用水和 pH 值为 7 的缓冲液洗涤数次。最后,将清洁的角质层用于特氟龙垫片 (Teflon plaques),用喷射出的温和的空气平滑并干燥。

[0632] 在下一步中,将得到的角质层膜置于不锈钢分散细胞 (运输室, transport chambers) 中,以研究膜运输。为了研究目的,用镊子夹住包被有硅酮酯的分散细胞的边缘,将所述角质层置于中间,用环密封,类似于涂脂。这样安排是使形态规则的角质层外侧直接向外,也就是朝向空气,而使其内侧朝向分散细胞的内部。

[0633] 所述分散细胞用浓度为 30% 的乙二醇 / 水溶液填满。测定渗透是从下部至各角质层外部施用 10 μ l 的所述组合物的喷剂。所述喷剂是用当地中硬度的水制备的。

[0634] 施用喷剂后,水被蒸发,然后将室 (chambers) 倒转并置于恒温水槽中,温度和湿度通过施加于角质层上的温和气流进行调节,喷涂 (20°C, 60% rh)。定期用采样器收集样品,用 HPLC 测定活性化合物的量。

[0635] 该实验的结果清楚地列于下表。数字表示 8 ~ 10 个测量平均值。

[0636] 表 A

[0637]	活性化合物	渗透 24h 后 / %	
		SC 050+ RME (1 g/l) + AS (1 g/l)	SL 050 + RME (1 g/l) + AS (1 g/l)
	例 A.5	3	7

[0638] RME = 油菜籽油甲酯 (制成 500EW, 浓度为活性化合物 g/l)

[0639] AS = 硫酸铵

[0640] 实施例 B

[0641] Myzus persicae 试验 (MYZUPE translaminar)

[0642] 为制备适合的制剂溶液,将所述制剂用水稀释至所需浓度。如需加入铵盐和渗透剂,分别用移液管加入稀释后的制剂。

[0643] 向严重受桃蚜 (Myzus persicae) 侵袭的甘蓝 (Brassica oleracea) 的叶片上表面喷施所需浓度的制剂溶液。

[0644] 喷施一段时间后,测定杀灭率%。此处,100%表示所有桃蚜被消灭;0%表示没有桃蚜被消灭。

[0645] 在本试验中,例如,下例制剂的化合物与常规制剂相比显示出良好的活性:

[0646]

制剂	浓度 (g ai/ha)	7d 后杀灭率 (%)
A.5 SL 050 + RME EW 500 + AMS (1 g ai/l) 本发明	3	90
A.5 SC 050 + RME EW 500 + AMS (1 g ai/l) 现有技术	3	40

[0647] AMS = 硫酸铵

[0648] 实施例 C-1

[0649] 在面积约 8m² 的土地上,使用压力喷雾机 (3bar) 对高度约 15cm 的棉花品种“Delta Opal”施药三次以抵御棉蚜。此处,所述活性化合物 A.5 用作 SC050 和 SL050,以所述使用率,罐混合 1g/l 的硫酸铵和 1g/l 的 a. i. 油菜籽油甲酯 EW500,使用率为每公顷 300l 水。施药 1 天和 3 天后通过计叶片上虫蛹的消灭率进行评估。

[0650]

活性化合物	使用率	效果 Abbott (%) 棉蚜	
		1d	3d
A.5	g a.i. / ha		
SC 050	24	61.1	85.7
SL 050	24	62.8	93.6

[0651] 实施例 C-2

[0652] 在面积为 10m² 的土地上,使用压力喷雾机 (2.5bar) 对棉花品种“Fibermax”施药三次以抵御棉蚜。此处,所述活性化合物 A.5 用作 SC050 和 SL050,与标准的吡虫啉 (SC 050),使用率为每公顷 300l 水相比。以所述使用率,罐混合 1g/l 的硫酸铵和 1g/l 的 a. i. 油菜籽油甲酯 EW500,施药 3、6、9、13 和 17 天后通过计数叶片上的存活率进行评估。然后,根据 Henderson 和 Tilton 计算效率百分比。

[0653]

活性化合物	使用率	效率 (% H + T) 棉蚜				
		3d	6d	9d	13d	17d
A.5	g a.i. / ha					
SC 050	24	75.8	78.2	83.1	84.1	71.6
SC 050	12	66.6	71.3	56.1	55.9	28.0
SL 050	12	81.4	88.0	83.1	85.2	76.1
吡虫啉	105	78.1	84.1	83.7	82.0	64.7

[0654] 实施例 C-3

[0655] 在面积为 15m² 的土地上,使用压力喷雾机 (4bar) 对棉花品种“Fibermax 977”施药三次以抵御二点叶螨。此处,所述活性化合物 A.5 用作 SC050 和 SL050,以所述使用率,罐混合 1g/l 的硫酸铵和 1g/l 的 a. i. 油菜籽油甲酯 EW500,标准的阿维菌素 (EC 018),使用率为每种情况下每公顷 300l 水。每隔 8 天施药两次。首次施药后 3、7、11 和 15 天,通过计叶片上叶螨的消灭率进行评估。

[0656]

活性化合物	使用率	效果 Abbott (%)			
		二点叶螨			
A.5	g a.i. / ha	3d	7d	11d	15d
SC 050	12	41.7	28.2	10.3	30.7
SL 050	12	40.0	33.9	18.7	48.3
阿维菌素	9	49.3	27.2	5.8	40.7

[0657] 实施例 D

[0658] Phaedon 试验 (喷雾给药)

[0659] 溶剂:78.0 重量份的丙酮

[0660] 1.5 重量份的二甲基酰胺

[0661] 乳化剂:0.5 重量份的烷基芳基聚乙二醇醚

[0662] 为制备适合的活性化合物制剂,将 1 重量份的活性化合物与所述溶剂和乳化剂相混合,用含乳化剂的水将该浓缩物稀释至所需浓度。

[0663] 向中国甘蓝 (*Brassica pekinensis*) 的表面喷施所需浓度的活性化合物,干燥后接种菜叶虫 (*Phaedon cochleariae*) 的幼虫。

[0664] 施药一段时间后,测定效果百分数%。此处,100%表示所有菜叶虫幼虫被消灭;0%表示没有菜叶虫幼虫被消灭。

[0665] 在本试验中,例如,下例制剂的化合物显示出 $\geq 80\%$ 的活性,使用率为 500g/ha:

[0666] 实例编号 A1、A2、A3、A4、A6、A7、A8

[0667] 实施例 E

[0668] Myzus 试验 (MYZUPE 喷雾给药)

[0669] 溶剂:78.0 重量份的丙酮

[0670] 1.5 重量份的二甲基酰胺

[0671] 乳化剂:0.5 重量份的烷基芳基聚乙二醇醚

[0672] 为制备适合的活性化合物制剂,将 1 重量份的活性化合物与所述溶剂和乳化剂相混合,用含乳化剂的水将该浓缩物稀释至所需浓度。

[0673] 向受到不同发育阶段的桃蚜 (*Myzus persicae*) 侵袭的中国甘蓝 (*Brassica pekinensis*) 的表面喷施所需浓度的活性化合物。

[0674] 施药一段时间后,测定效果百分数%。此处,100%表示所有桃蚜被消灭;0%表示没有桃蚜被消灭。

[0675] 在本试验中,例如,下例制剂的化合物显示出 $\geq 80\%$ 的活性,使用率为 500g/ha:

[0676] 实例编号 A1、A2、A3、A4、A5、A6、A7、A8

[0677] 实施例 F

[0678] Tetranychus 试验,抗 OP (TETRUR 喷雾给药)

[0679] 溶剂:78.0 重量份的丙酮

[0680] 1.5 重量份的二甲基酰胺

[0681] 乳化剂:0.5 重量份的烷基芳基聚乙二醇醚

[0682] 为制备适合的活性化合物制剂,将 1 重量份的活性化合物与所述溶剂和乳化剂相混合,用含乳化剂的水将该浓缩物稀释至所需浓度。

[0683] 向受到不同发育阶段的温室红蜘蛛 (*Tetranychus urticae*) 侵袭的大豆叶片 (*Phaseolus vulgaris*) 表面喷施所需浓度的活性化合物。

[0684] 施药一段时间后,测定效果百分数%。此处,100%表示所有蜘蛛被消灭;0%表示没有蜘蛛被消灭。

[0685] 在本试验中,例如,下例制剂的化合物显示出 $\geq 80\%$ 的活性,使用率为 100g/ha:

[0686] 实例编号 A2、A5、A6

[0687] 实施例 G

[0688] *Myzus persicae* 试验 (MYZUPE)

[0689] 溶剂:7 重量份的丙酮

[0690] 乳化剂:2 重量份的烷基芳基聚乙二醇醚

[0691] 为制备适合的活性化合物制剂,将 1 重量份的活性化合物与所述溶剂和乳化剂相混合,用含乳化剂的水将该浓缩物稀释至所需浓度。如需加入铵盐、渗透剂或铵盐和渗透剂,用移液管以 1000ppm 的浓度加入稀释后的制剂。

[0692] 向严重受到桃蚜 (*Myzus persicae*) 侵袭的甜椒 (*Capsicum annuum*) 喷施所需浓度的活性化合物。

[0693] 施药一段时间后,测定消灭率百分数%。此处,100%表示所有桃蚜被消灭;0%表示没有桃蚜被消灭。

[0694] 在本试验中,例如,下例制剂的化合物显示出良好的活性,见表:

[0695]

活性化合物	动物品种	活性化合物浓度	施药 7d 后效果%
-------	------	---------	------------

[0696]

		ppm	
已知来自 WO 06/089633 的 I-1-a-2	MYZUPE	0.8	50
本发明 A.2	MYZUPE	0.8	90
本发明 A.1	MYZUPE	0.8	75
本发明 A.3	MYZUPE	0.8	75

[0697]

活性化合物	动物品种	活性化合物浓度 ppm	施药 7d 后效果%
已知来自 WO06/089633 的 I-1-a-4	MYZUPE	10	75
本发明 A.6	MYZUPE	10	95
本发明 A.4	MYZUPE	10	100
本发明 A.7	MYZUPE	10	98

[0698] 实施例 H

[0699] 棉蚜试验 (APHIGO 喷雾给药)

[0700] 溶剂:7 重量份的丙酮

[0701] 乳化剂 :2 重量份的烷基芳基聚乙二醇醚

[0702] 为制备适合的活性化合物制剂,将 1 重量份的活性化合物与所述溶剂和乳化剂相混合,用含乳化剂的水将该浓缩物稀释至所需浓度。如需加入铵盐、渗透剂或铵盐和渗透剂,用移液管以 1000ppm 的浓度加入稀释后的制剂。

[0703] 向严重受到棉蚜 (*Aphis gossypii*) 侵袭的棉花叶片 (*Gossypium hirsutum*) 喷施所需浓度的活性化合物。

[0704] 施药一段时间后,测定消灭率百分数%。此处,100%表示所有蚜虫被消灭;0%表示没有蚜虫被消灭。

[0705] 在本试验中,例如,下例制剂的化合物显示出良好的活性,见表:

[0706]

活性化合物	动物品种	活性化合物浓度 ppm	施药 7d 后效果%
已知来自 WO 06/089633 I-1-a-2	APHIGO	0.8	55
本发明 A.3	APHIGO	0.8	75

[0707] 实施例 I

[0708] 叶螨试验 (抗 OP)

[0709] 溶剂 :7 重量份的丙酮

[0710] 乳化剂 :2 重量份的烷基芳基聚乙二醇醚

[0711] 为制备适合的活性化合物制剂,将 1 重量份的活性化合物与所述溶剂和乳化剂相混合,用含乳化剂的水将该浓缩物稀释至所需浓度。如需加入铵盐、渗透剂或铵盐和渗透剂,用移液管以 1000ppm 的浓度加入稀释后的制剂。

[0712] 向严重受到不同发育阶段的温室红蜘蛛 (*Tetranychus urticae*) 侵袭的大豆 (*Phaseolus vulgaris*) 植株喷施所需浓度的活性化合物。

[0713] 施药一段时间后,测定效果百分数%。此处,100%表示所有蜘蛛被消灭;0%表示没有蜘蛛被消灭。

[0714] 在本试验中,例如,下例制剂的化合物显示出良好的活性,见表:

[0715]

活性化合物	动物品种	活性化合物浓度 ppm	施药 7d 后效果%
已知来自 WO 06/089633 I-1-a-2	TETRUR	4	50
本发明 A.2	TETRUR	4	70