

国外专利专题译丛



《实用技术》编辑部主编

小麦病虫害防治及其药剂制备使用方法

云南省科学技术情报研究所

小麦病虫害防治及其药剂 制备使用方法

执行
编辑

陶永南
刘俊武
谢培铭
李云海

云南省科学技术情报研究所

内 容 摘 要

本专题译丛主要介绍了国外八十年代小麦病虫害化学防治及其药剂制备使用方法，此外还选用了若干篇农业防治和生物防治方面的文章，共收入国外专利及其他文献共32篇，内容新颖，技术也较先进实用，对从事农业植保工作的科技人员甚有参考与借鉴作用。

本译丛对研制和生产农药的科研单位和工厂以及高等和中等农业院校植保专业的师生也甚有裨益。

他山之石，可以攻玉

代 序

云南省科技情报研究所《实用技术》编辑部的同志针对我国近年来及今后若干年农业病虫害发生趋势和防治工作的需要，较系统全面地收集了国外八十年代水稻、小麦病虫害防治及其药剂制备使用方法等方面的专利及其他文献，並从中筛选110多篇翻译出版，这对我国从事农业植保工作的科技人员来说无疑是一件好事。

从事科技情报工作需根据国内科研和生产的实际需要，有针对性有选择地及时传递国内外最新科技情报，这是科技情报机构应尽的职责。搞好科技文献报导和出版工作是科学技术转化为生产力的重要媒介。科技情报必需为科研生产服务，为发展经济服务，为发展社会生产力服务，即为社会需要服务。引来“他山之石”促进四化建设，这种做法是应该鼓励和提倡的。

藉此专集出版之际，希望我省科技情报部门的同志为振兴我省经济，促进我省科研与工农业生产而努力工作，为四化建设多做实事。

致 读 者

据专家们预测,我国今后5~10年内,小麦赤霉病、锈病、白粉病将在不同地区呈不同程度的流行,小麦蚜虫、吸浆虫也将有所发展。因此需要更有效的防治小麦病虫害的方法和提供多品种、数量充足的农药。鉴于此种情况,我们利用国外多种检索工具,搜集了八十年代美、日、英、西德、苏联、荷兰、澳大利亚、南非等国家在防治水稻、小麦病虫害及其药剂制备和使用方法方面的专利和其他有关文献共400多篇,由于其中防治小麦病虫害方面的专利文章很少,我们仅从中选出小麦方面的专利15篇,其他文献17篇,共计32篇,翻译汇编出版以飨读者。本专集刊载的文章并不能概括小麦的全部病虫害的防治方法及其使用的药剂。

本专集的出版可免除读者查阅国外专利所遇到的各种困难,节省了读者的宝贵时间和昂贵费用。

本专集除主要介绍小麦病虫害的化学防治方法及其使用的药剂外,还刊载了若干篇国外农业防治和生物防治方面的文章。有的专利由于原文很长,限于篇幅,我们采取了摘译方式,如读者有进一步的需要,可参照原文,每篇专利都注明了国别和专利号。

由于时间紧迫和编者的水平限制,本专集谬误之处实难避免,敬请专家和读者赐予批评指教。

《实用技术》编辑部

陶永南执笔

一九八八年十二月

目 次

对小麦叶锈病等病害具有特效的(1,2,4-三唑-1-基)甲基甲醇制备及使用

方法(欧洲专利158205).....(1)

小麦叶锈病杀菌剂(日本专利昭60—34949A).....(9)

防治小麦叶锈病等使用的杀菌剂(日本专利昭60—39243B).....(12)

使用含有咪唑衍生物的农用杀菌剂防治小麦叶锈病(日本专利昭60—

109568A).....(14)

小麦叶锈病防治剂制备及使用效果(日本专利昭60—126256A).....(19)

防治小麦叶锈病等病害的三唑基乙烯农药的制备及其使用效果(日本专利昭

60—139675A).....(23)

植物激素对小麦叶锈病的作用(苏联).....(30)

不同的杀菌剂防治小麦秆锈病的效果(澳大利亚).....(32)

使用不同的杀菌剂防治小麦褐锈病的田间评价(印度).....(36)

用于防治小麦叶锈病、白粉病的取代三唑的制备及其使用方法(欧洲专利

0145294A).....(37)

抑制小麦白粉病麦角甾醇生物合成的杀菌剂的敏感性变化(荷兰).....(45)

用于防治小麦白粉病、叶锈病等病害的新型三唑杀菌剂—RH3866的特性(英国).....(52)

山羊草对小麦叶锈病、白粉病、绿蚜及瘿蚊的抗性(美国).....(57)

白粉病色点促使小麦叶片感染大镰刀孢子霉菌的研究(美国).....(60)

用粉锈宁防治小麦白粉病(南非).....(62)

预防小麦赤霉病等病害的一种新方法(日本专利昭61—35728A).....(66)

小麦赤霉病与麦田灌水的关系(美国).....(69)

在田间用苯并咪唑和三唑杀菌剂进行种子处理控制小麦全枯病(澳大利亚).....(73)

防治小麦雪腐病的药剂及其使用方法和效果(日本专利昭59—33204A).....(79)

用巴特坦尔和涕必灵作种子处理及用五氯硝基苯作土壤处理防治小麦矮腥黑穗

病的评价(美国).....(82)

可防治小麦等作物病害的2-氰硫基苯酰胺制备及应用方法(欧洲专利 152591)	(86)
可防治小麦等作物多种病害的吡咯系化合物及其制造使用方法(日本专利昭 55—83755A)	(91)
用噻吩类杀菌剂防治麦类等作物病害(日本专利昭60—48985A)	(96)
防治麦类等作物病害的药剂制备及使用方法(日本专利昭60—69067A)	(98)
防治小麦等作物病害的茚满基苯甲酰胺衍生物的制造和使用方法(日本专利 昭60—105653A)	(102)
能防治小麦等作物多种病害的药剂(日本专利昭59—144744A)	(106)
麦类作物防病的有效措施(苏联)	(110)
氮肥量不同时硅酸钠对小麦蚜虫群体生长的影响(西德)	(115)
苏联南乌拉尔防治春小麦病虫害措施(苏联)	(123)
麦类病虫害防治方法(苏联)	(127)
使用БН—58磷酰胺颗粒杀虫剂防治小麦蚜虫的效果(苏联)	(131)
δ甲萘对冬小麦杂食性昆虫影响的田间评价(英国)	(133)

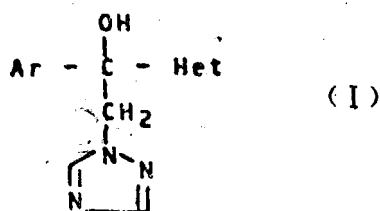
对小麦叶锈病等病害具有特效的

(1,2,4-三唑-1-基)甲基甲醇制备及使用效果

(欧洲专利158205)

众所周知,某些杂环氮化合物,例如6-甲基-2-氧基-二硫基〔4,5-b〕对二氮苯(参见西德专利1100372),或者某些(1,2,4-三唑-1-基)甲基甲醇,例如1-(4-联苯基)-1-(2-氟苯基)-2-(1,2,4-三唑-1-基)乙醇或1-(4'-氯-4-联苯基)-1-(4-氯苯基)-2-(1,2,4-三唑-1-基)乙醇(参见西德专利2920374)都具有杀菌能力。但是,这些化合物,特别是用量较少和浓度较低时,无论在那个应用领域,效果总是不能完全令人满意的。

本发明提供的通式(I)如下:



(1,2,4-三唑-1-基)甲基甲醇及其与植物相容的酸式加成盐和金属盐络合物,其杀菌效力比上述各化合物要好得多。

本发明提供的化合物(I)有三种。

第一种式中的

Ar为取代芳基;

Het为至少有2个不同杂原子的取代杂芳基。

第二种式中的

Ar为含有6至10个碳原子的单重或多重、相同或不同的取代芳基,取代基可以是卤素、氰基、硝基、直链或支链烷基,含4个以下碳原子的烷氧基或烷硫代基、直链或支链卤烷基,含4个以下碳原子和9个以下相同或不同卤原子的卤烷氧基或卤烷硫代基;

Het为至少含有2个不同杂原子的、单重或多重的、相同或不同的5节或6节取代和/或苯化杂环,杂原子可以是氮、氧或硫,取代基可以是卤素、含4个以下碳原子的直链或支链烷基、含3至7个碳原子的环烷基、含4个以下碳原子和9个以下相同或不同卤原子的直链或支链卤烷基,也可为含6至10个碳原子的单重或多重、相同或不同的取代芳基以及Ar中用作取代芳基的各取代基。

第三种式中的:

Ar为单重或多重、相同或不同的取代苯基或萘基,取代基可以是氟、氯、溴、氰基、硝基、甲基、乙基、丙基、丁基、甲氧基、乙氧基、甲硫基、三氟甲基、三氟甲氧基、三氟甲硫基;

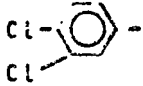
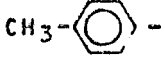
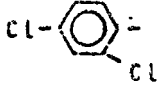
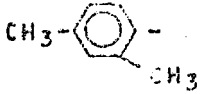
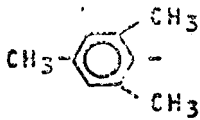
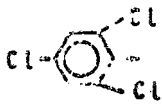
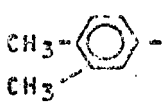
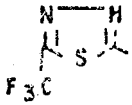
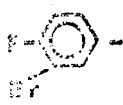
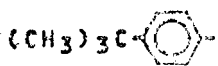
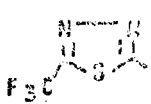
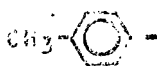
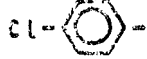
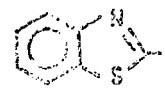
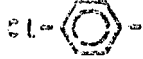
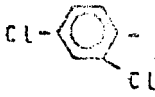
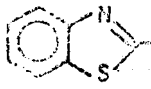
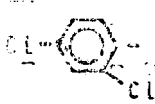
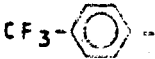
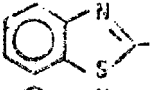
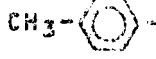
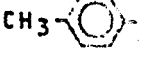
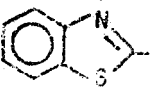
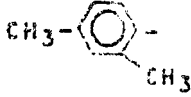
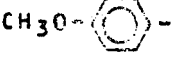
Het为单重至三重、相同或不同、由甲基、乙基、环丙基、环乙基、氟、氯、溴、三氟甲基、氯二氟甲基、二氯氟甲基、三氯甲基、二氯甲基、氯甲基或者由单重至三重取代苯基取代的通式为;



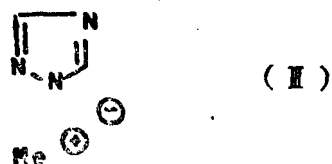
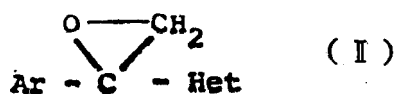
的杂环。式中的X为氧或硫。

通式 (I) 的化合物还有下列各种:

		Het	Ar

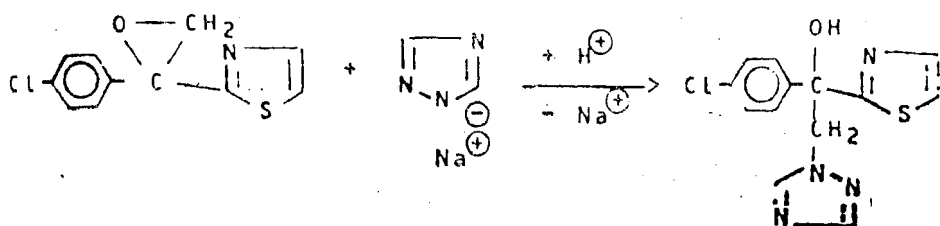
Het	Ar	Het	Ar
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			

Het	Ar	Het	Ar



我们发现,如果把通式(I)的环氧乙烷用通式(II)的1,2,4-三唑的碱金属盐和稀释剂转化,然后再添加一种酸或金属盐,便可得到通式(I)的(1,2,4-三唑-1-基)甲基甲醇及其与植物相容的酸式加成盐和金属盐络合物。通式(II)中的Ar和Het同上,Me⁺为碱金属(例如钠或钾)阳离子。

如果用2-(4-氯苯基)-2-三唑-2-基-环氧乙烷和1,2,4-三唑-钠盐作原料,则化学反应方程式可表示为:



如果环氧乙烷(Ⅱ)不知道,可用西德专利3237400所述的方法获得。方法是,将通式为:



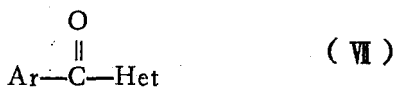
的杂环在第1阶段用强碱(例如正丁锂)和稀释剂(例如醚或四氢呋喃)以及通式为:



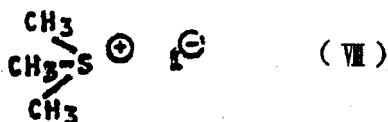
的醛在 $-100 \sim -70^\circ\text{C}$ 转化;这样获得的通式为:



的甲醇在第2阶段用氧化剂(例如重铬酸钠)和催化剂(例如乙酸)氧化;这样获得的通式为:



的酮在第3阶段用通式为:



的三甲基碘化硫以及强碱(例如特丁基钾)和稀释剂(例如二甲基亚砜)在 $-20 \sim +50^\circ\text{C}$ 环氧化。

通式(Ⅸ)至(Ⅺ)的Ar和Het同上,X为氢或氯、溴之类的卤素。

三唑碱金属盐(Ⅲ)、卤杂环(Ⅳ)、芳族醛(V)和三甲基碘化硫(VIII)都是人所共知的有机化合物。

本发明使用的稀释剂主要是惰性有机溶剂,特别是醇(例如乙醇、丙醇或甲氧基乙醇)、酮(例如丙酮、丁酮)、腈(例如丁腈或丙腈)、芳烃(例如苯或甲苯)和酰胺(例如二甲基甲酰胺)。

反应温度可在 $60 \sim 150^\circ\text{C}$ 范围内变化。

使用本方法时,可以给1摩尔环氧乙烷(Ⅱ)加1至2摩尔1,2,4-三唑的碱金属盐(Ⅲ),也可以先让1,2,4-三唑与适量的强碱(例如醇钠、醇钾、氧化钠或氢化钾)反应,再给反应产物添加环氧乙烷。最终产物的加工和离析用常规方法处理。

制造与植物相容的化合物(Ⅰ)的酸式加成盐时,可用的酸有氢卤酸(例如盐酸、氢溴酸)、磷酸、硝酸、硫酸、单官能和双官能碳酸和羟基碳酸(例如乙酸、马来酸、丁二酸、富马酸、酒石酸、柠檬酸、水杨酸、山梨酸、乳酸)以及磺酸(例如P-甲苯磺酸和1,5-萘二磺酸)。

化合物(Ⅰ)的酸式加成盐可用常规成盐法简便地制得,例如,将化合物(Ⅰ)溶

解在适当的惰性溶剂内再加酸（例如盐酸）即成。然后用常规方法（例如过滤）离析，用惰性有机溶剂提纯。

制造化合物（I）的金属盐络合物时，最好用Ⅰ至Ⅱ类和Ⅳ至Ⅶ类金属（例如铜、锌、锰、镁、锡、铁、镍）的盐。盐的阴离子最好从氢卤酸（例如盐酸和氢溴酸）、磷酸、硝酸和硫酸中导出。

化合物（I）的金属盐络合物可用常规方便简便地制得，例如，将金属盐溶解在醇（例如乙醇）中再加化合物（I）便可制成，然后再用常规方法（例如过滤）离析，通过再结晶提纯。

本发明的活性物质有强烈的杀菌作用，作为植物保护剂可以用来防治根肿菌纲、卵菌纲、壶菌纲、接合菌纲、子囊菌纲、担子菌纲、半知菌纲的讨厌微生物。

本发明的活性物质在防治植物病害需要的浓度内，与植物的相容性良好，因此，可用于防治地面植物的病害。它对防治谷类植物的病害（例如大麦白粉病、小麦叶锈病）特别有效。它可以用于防治蔬菜病害（例如黄瓜白粉病）。实践证明，它对防治水稻病害（例如稻叶斑病）也有显著的效果。另外，该活性物质只要用量适当，还有良好的杀虫作用和植物生长调节作用。

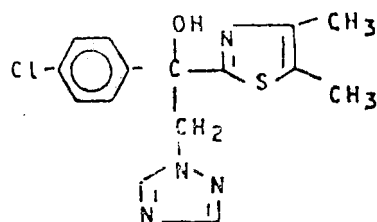
本发明活性物质可与稀释剂、表面活性剂、粘接剂、染料混合加工成液剂、乳剂、粉剂、糊剂和颗粒剂。加工时，还可与杀菌剂、杀虫剂、杀螨剂、杀线虫剂、除草剂、驱鸟剂、植物生长剂、肥料、土壤结构改良剂之类的其他活性物质混合。成药时本发明的活性物质浓度可在0.5~90%（重量）之间变化。

施药时可用常规方法，如浇泼、浸渍、喷射、喷撒、雾化、汽化、喷注、撒布、喷粉、干消毒、湿消毒等。

防治植物病害时有效物质的浓度为0.5~0.001%（重量），处理种子时每千克种子需0.01~10克，处理土壤时浓度可为0.0001~0.02%（重量）。

制造举例：

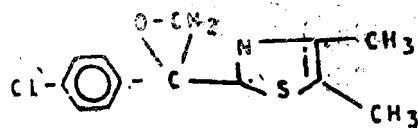
给溶解于40毫升二甲基甲酰胺的0.9克（0.03摩尔）80%氢氧化钠均匀搅拌悬浮液加2.1克（0.03摩尔）1,2,4-三唑。在室温下搅拌30分钟后滴加溶解于10毫升二甲基甲酰胺的8.0克（0.03摩尔）2-(4-氯苯基)-2-(4,5-二甲基噻唑-2-基)环氧乙烷，然后在80℃加热3小时。



将冷却后的反应混合物浇到200克冰上，用50毫升二氯甲烷多次萃取。化合物有机相用水清洗，经硫酸钠干燥，再在真空中浓缩。剩余物用己烷/四氯化碳再结晶。这样获得的是8.4克（理论值的83%）熔点为174℃的1-(4-氯苯基)-1-(4,5-二甲噻唑-2-基)-2-(1,2,4-三唑-1-基)乙醇。

原料制造：

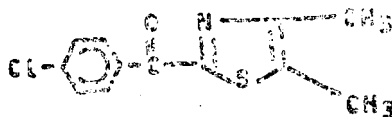
将10.1克（0.04摩尔）（4-氯苯基）-（4,5-二甲噻唑-2-基）甲醇和



8.6克(0.042摩尔)三甲基碘化硫溶解到100毫升无水二甲基亚砜中,一边搅拌一边在5分钟内滴加溶解于30毫升二甲基亚砜的4.7克(0.042摩尔)特丁醇钾,然后再搅拌20分钟,这时内温不许超过25℃。

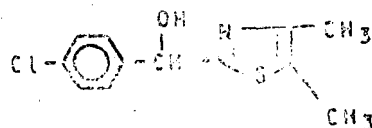
混合物用300毫升冰水稀释,用50毫升酯萃取三次,有机相用100毫升水洗提,经硫酸钠干燥。在真空中蒸馏后得到9.7克(理论值的90%)2—(4—氯苯基)—2—(4,5-二甲基噻唑-2-基)环氧乙烷。

将7.5克(0.025摩尔)重铬酸钠-二水合物加热溶解于50毫升冰醋酸中,冷却到20℃后再与溶解于30毫升冰醋酸中的12.7克(0.05摩尔)(4-氯苯基)-(4,5-二甲基噻唑-2-基)甲醇混合,接着再加热1小时。



冷却到室温后浇到500克冰上,用50毫升二氯甲烷萃取三次,再用饱和的碳酸氢钠溶液和水洗提化合有机萃取物。经硫酸钠干燥后在低压下馏出溶剂,残留物由醚再结晶。于是,得到11.3克(理论值的90%)熔点为97℃的(4-氯苯基)-(4,5-二甲基噻唑-2-基)甲醇。

在氮气气氛中一边搅拌一边在30分钟内给-70℃溶解于100毫升无水醚中的11.5克(0.1摩尔)4,5-二甲基噻唑滴加68毫升溶解于正己烷中的1.55克分子正

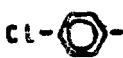
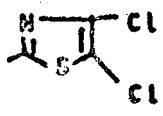
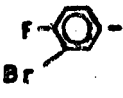
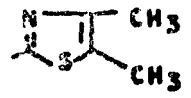
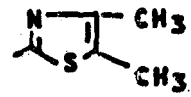
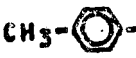


丁锂(0.105摩尔)。在此温度下搅拌30分钟后再在20分钟内添加溶解于50毫升醚中的14.0克(0.1摩尔)4-氯苯醛。冷却到-50℃以下保温,悬浮液在室温下再搅拌30分钟。

然后滴加大约50毫升饱和的氯化铵溶液,用50毫升醚萃取水相二次,化合有机相经硫酸钠干燥,再在真空中浓缩。残留的油12小时后固化。由石油醚再结晶(60~75℃),获得21.3克(理论值的84%)熔点为107℃的(4-氯苯基)-(4,5-二甲基噻唑-2-基)甲醇。

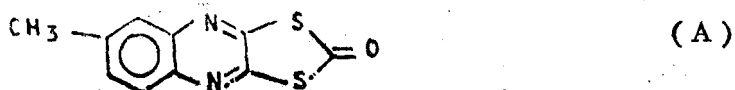
用相应的方法和参数也可获得通式为(I)的下列(1,2,4-三唑-2-基)甲基甲醇:

序号	Ar	Het	物理性能
2			熔点125℃
3			熔点200℃
4			熔点192℃

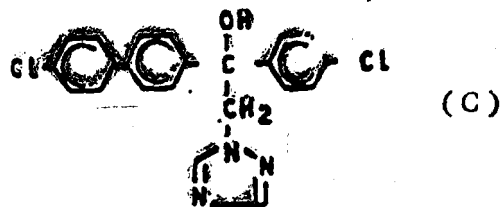
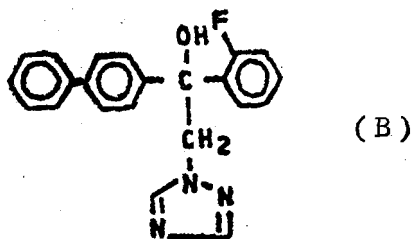
5			熔点210℃
6			熔点171℃
7			油剂
8			熔点146℃
9			熔点157℃
10			熔点168℃
11			熔点127℃

应用举例:

在下面的应用例中, 用作比较对象的有下列化合物:



6-甲基-2-氧基-1,3-二硫基-[4,5-b]对二氮萘(参见西德专利1100372); 1-(4-联苯基)-1-(2-氟苯基)-2-(1,2,4-三唑-1-基)乙醇; 1-(4'-氯



-4-联苯基)-1-(4-氯苯基)-2-(1,2,4-三唑-1-基)乙醇(参见西德专利2920374)。

例A

白粉菌试验(黄瓜)/防护性

溶剂：4.7份（重量）丙酮

乳化剂：0.3份（重量）烷基芳基聚乙二醇醚

将1份（重量）活性物质与数量给定的溶剂和乳化剂混合，再用水稀释到要求的浓度。

为了检验防护效果，先将配成的药剂喷施到黄瓜苗上。待喷施药层干燥后再给瓜苗上撒上白粉病的分生孢子。然后将瓜苗放在温度为23~24℃、相对湿度为75%的温室内。接种后10天再作评价。结果表明，按照制造举例1、2和5制造的化合物，其效果明显优于现有的药物。

例B

白粉菌试验（大麦）／防护性

溶剂：100份（重量）二甲基甲酰胺

乳化剂：0.25份（重量）烷基芳基聚乙二醇醚

将1份（重量）活性物质与数量给定的溶剂和乳化剂混合，再用水稀释到要求的浓度。

为了检验防护效果，先将配成的药剂喷施到大麦苗上。待喷施的药层干燥后，再给大麦苗撒上白粉菌的孢子。然后将大麦苗放在温度为20℃、相对湿度为80%的温室内。接种后7天再作评价。结果表明，按照制造例制造的化合物，其效果明显优于现有的药物。

例C

锈菌试验（小麦）／防护性

溶剂：100份（重量）二甲基甲酰胺

乳化剂：0.25份（重量）烷基芳基聚乙二醇醚

将1份（重量）活性物质与数量给定的溶剂和乳化剂混合，再用水稀释到要求的浓度。

为了检验防护效果，让小麦苗用0.1%琼脂水溶液中的锈菌孢子悬液接种。干燥后喷施配制的药物，然后将小麦苗放在温度为20℃、相对湿度为100%的培养箱中24小时。最后，将小麦苗放在温度为20℃、相对湿度为80%的温室内。接种后10天再作评价。结果表明，按照制造例制造的化合物，其效果明显优于现有的药物。

（黄俊岐译）

小麦叶锈病杀菌剂

（日本专利昭60—34949A）

本发明介绍新研制的吡唑羧基酰替苯胺衍生物（Pyrazole carboxy—amilide）和以其作为有效成份的杀菌剂。

为使农作物不遭受病害而增加收成，必需使用杀菌剂。杀菌剂的使用不仅要考虑时

间和方法,而且要求药剂具有预防和治疗效果及根部吸收传导效果。杀菌剂对环境的污染是一个重要问题,要求对人畜、鱼类具有低毒性。

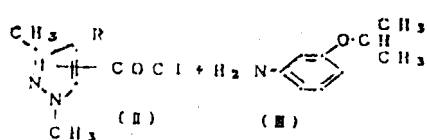
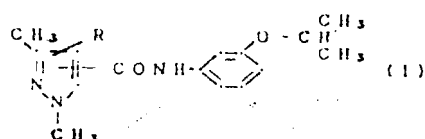
从防治水稻的病害来看,作为水稻重要病害纹枯病的防治药剂,虽已有多种被开发使用,但其治病效果低、根部吸收传导效果不高、且不能在水面施用,因此现在需要开发高效的使用方便的杀菌剂。小麦锈病与水稻纹枯病一样,需要使用良好的具有浸透性防治效果的杀菌剂。

本专利发明人经多方研究发现,吡唑羧基酰替苯胺衍生物,作为农用杀菌剂的有效成份具有非常优良的性能,特别对水稻重要病害纹枯病、小麦重要病害叶锈病不仅具有卓越的预防效果,且具有治病效果、根部速效传导性。

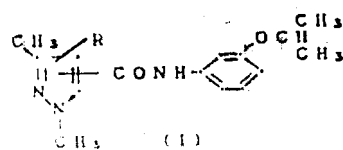
一般式 (I)

(式中, R表示氢原子或甲基)

这种新研制的化合物,可按下列反应式合成。



(III)



即吡唑羧酸氯化物 (II) 与 3-1-丙氧基酰替苯胺 (III), 在充分干燥的苯、醚等惰性有机溶媒中, 在吡啶、三乙胺等碱存在的条件下使其反应, 容易获得吡唑羧基酰替苯胺衍生物。

以下示出实施例, 更具体说明本专利发明, 但本发明不仅限于这些实例。

实例 1:

1, 3, 5-三甲基-N-(3-1-丙氧基)-吡唑-4-羧基酰替苯胺的合成 (化合物 No.1)。在 20ml 的二氯甲烷中加入 1, 3, 5-三甲基吡唑-4-羧酸 3.1 克、氯化亚硫酸 3.6 克, 2 小时加热回流后, 将过剩的氯化亚硫酸减压去除掉。

接着将 3.3 克的 3-1-丙氧基苯胺、2.1 克吡啶的醚溶液 (10ml) 在 0℃ 下冷却, 然后在其中添加已先合成的 1, 3, 5-三甲基吡唑-4-羧酸氯化物。在室温条件下, 反应 2 小时后, 经水洗, 干燥、去除溶剂、混合己烷-苯溶剂后进行再结晶, 获得 1, 3, 5-三甲基-N-(3-1-丙氧基)-吡唑-4-羧基酰胺的结晶 2 克, 其熔点为 89~91℃。

实例 2:

1, 3-二甲基-N-(3-1-丙氧基)-吡唑-5-羧基酰替苯胺的合成 (化合物 No.2)。

按照实例 1, 用 1, 3-二甲基吡唑-5-羧酸合成, 是油状物质。

以本发明化合物作为杀菌剂使用时, 一般需与适当的载体诸如粘土、滑石、膨润土、