

• 专栏 •

1, 2, 3-噻二唑联-1, 2, 4-三唑衍生 物的合成及抑菌活性

杨知昆^{1,2}, 张海科¹, 范志金^{*1}, 米娜¹, 宋海斌¹
尤进茂², 孙学军², Natalia P. Belskaja³, Vasilii A. Bakulev³

(1. 南开大学 元素有机化学国家重点实验室, 天津 300071; 2. 曲阜师范大学 化学科学学院, 山东 曲阜 273165;
3. TO SLab The U rals State Technical University, 620002, Ekaterinburg Russia)

摘要:以 4-氨基-3-(4-甲基-1, 2, 3-噻二唑)-1, 2, 4-三唑-5-硫酮为原料, 与醛在冰乙酸中回流制得 15 个新型 4-取代亚氨基-3-(4-甲基-1, 2, 3-噻二唑)-1, 2, 4-三唑-5-硫酮化合物, 其结构经 R、¹H NMR 及元素分析表征, 其中, 化合物 **5c** 的结构经单晶测试确证, 该晶体属单斜晶系, P2(1)/c 空间群, 晶胞参数 $a = 1.4037(3) \text{ nm}$, $b = 1.5705(3) \text{ nm}$, $c = 0.6864(14) \text{ nm}$, $\beta = 102.06(3)^\circ$, $V = 1.4798(5) \text{ nm}^3$, $Z = 4$, $F(000) = 656$ 。初步的抑菌活性测试结果表明: 所有化合物对黄瓜灰霉病菌 *Botrytis cinerea* 都有较好的抑制作用, 化合物 **5l** 的抑制率达 87%, **5c**、**5d** 和 **5f** 的抑制率在 78% 左右; **5a** 对小麦赤霉病菌 *Gibberella zeae* 的抑制率为 78.7%; **5m** 对西瓜炭疽病菌 *Colletotrichum lagenarium* 的抑制率为 65.6%。

关键词: 1, 2, 3-噻二唑; 1, 2, 4-三唑; 合成; 杀菌活性; 单晶结构

中图分类号: O621.2.0626

文献标志码: A

文章编号: 1008-7303(2009)01-0019-06

Synthesis and Fungicidal Activity of 1, 2, 3-Thiadiazole Containing 1, 2, 4-Triazoles

YANG Zhikun^{1,2}, ZHANG Haikeli¹, FAN Zhijin^{*1}, MINa¹, SONG Haibin¹
YOU Jinmao², SUN Xuejun², Natalia P. Belskaja³, Vasilii A. Bakulev³

(1. State Key Laboratory of Elemento-organic Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China;

2. Department of Chemistry, Qufu Normal University, Qufu 273165 Shandong Province, China;

3. TO SLab, The U rals State Technical University, 620002 Ekaterinburg, Russia)

Abstract Fifteen novel title compounds were synthesized from 3-(4-methyl-1, 2, 3-thiadiazolyl)-4-amino-1, 2, 4-triazole-5-thione with substituted benzaldehyde in acetic acid under refluxing. The structures of the compounds were confirmed by elemental analysis, R and ¹H NMR. The single crystal of compound **5c** was cultured and determined by X-ray single-crystal diffraction as of a monoclinic system, space group P2(1)/c with cell parameters $a = 1.4037(3) \text{ nm}$, $b = 1.5705(3) \text{ nm}$, $c = 0.6864(4) \text{ nm}$, $\beta = 102.06(3)^\circ$, $V = 1.4798(9) \text{ nm}^3$, $Z = 4$, $F(000) = 656$. Bioassay was conducted by

收稿日期: 2008-12-10 修回日期: 2009-02-10

作者简介: 杨知昆 (1984-), 男, 硕士研究生; * 通讯作者 (Author for correspondence): 范志金 (1968-), 男, 四川乐山人, 教授, 硕士生导师, 主要从事新农药创制研究. 联系电话: 022-23499464 E-mail: fanzj@nankai.edu.cn

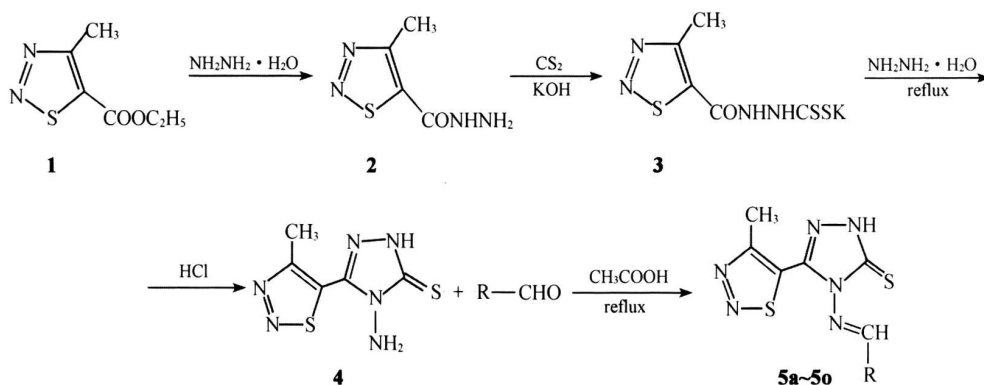
基金项目: 国家自然科学基金 (20672062, 20872071); 国家自然科学基金国际合作项目 (N a 29); 天津市自然科学基金 (07JCYBJC01200); 天津市科技支撑计划国际科技合作项目 (07ZCGHHZ01400) 资助。

fungi growth inhibition method using 10 comm only used fungi which represented most disease occurring in China, the results showed that all the title compounds had satisfactory fungicidal activity against *Botrytis cinerea*, the growth inhibition rate of compound **5l** against *Botrytis cinerea* was up to 87%, for compound **5c**, **5d** and **5f** were more than 78%, compound **5a** exhibited fungicidal activity against *Gibberella zeae* with growth inhibition of 78.7%, the growth inhibition rate of compound **5m** against *Colletotrichum lagenarium* was 65.6%.

Key words 1, 2, 3-thiadiazole; 1, 2, 3-triazole; synthesis; fungicide activity; single crystal structure

1, 2, 3-噻二唑类化合物具有抗惊厥、抗病毒、抗菌和杀虫等作用^[1~3], 已商品化的苯并噻二唑(BTH)^[4]和噻酰菌胺(tiadinil)^[5]具有很好的诱导抗病活性。1, 2, 4-三唑硫酮席夫碱类化合物也显示出杀菌、消炎、抗癌及抗氧化等生物活性^[6~8]。鉴于含 1, 2, 3-噻二唑环与含 1, 2, 4-三唑-5-硫酮席

夫碱的化合物均具有广泛的生物活性, 本研究以 4-甲基-1, 2, 3-噻二唑-5-羧酸乙酯为原料, 设计合成了 4-氨基-3-(4-甲基-1, 2, 3-噻二唑)-1, 2, 4-三唑-5-硫酮, 再与各种取代醛在冰乙酸中回流, 制备了 15 个未见文献报道的标题化合物, 其合成路线如下。



R = **5a** C₆H₅; **5h** o-CH₃C₆H₄; **5c** m-CH₃C₆H₄; **5d** p-CH₃C₆H₄; **5e** o-NO₂C₆H₄; **5f** m-NO₂C₆H₄; **5g** p-NO₂C₆H₄; **5h** o-C₆H₄; **5i** m-C₆H₄; **5j** p-C₆H₄; **5k** o-CF₃C₆H₄; **5l** m-CF₃C₆H₄; **5m** p-CF₃C₆H₄; **5n** CH=CHC₆H₅; **5o** 2-furyl

1 实验部分

1.1 仪器和药剂

X-4 数字显示显微熔点测定仪 (北京泰克仪器有限公司), 温度计未经校正; Bruker Avance-400 MHz 型核磁共振仪 (德国 Bruker 公司), DM SO-d₆ 为溶剂; Yanaco CHNCORDER MT-3 型元素分析仪; Bruker Vector 22 型红外光谱仪 (德国 Bruker 公司), KBr 压片法。三唑酮 (triadimefon) 原药, 质量分数为 95%, 江苏绿丰生物药业有限公司产品, 试剂均为国产分析纯或化学纯。

1.2 中间体的合成

1.2.1 4-甲基-1, 2, 3-噻二唑-5-甲酰肼 (**2**) 的合成

参照文献 [9] 的方法合成。将 6.25 g (0.1 mol) 80% 水合肼加入到 50 mL 无水乙醇中, 搅拌下缓慢滴加 17.2 g (0.1 mol) 4-甲基-1, 2, 3-噻二唑-5-甲酰肼 (**1**), 室温剧烈搅拌 15 min, 减压浓缩,

石油醚洗涤, 干燥, 得 14.9 g 橙黄色化合物 **2** 产率 94.2%, m. p: 116~118°C (文献值^[9]: 收率 85%, m. p: 115~118°C)。

1, 2, 3, 4-氨基-3-(4-甲基-1, 2, 3-噻二唑)-1, 2, 4-三唑-5-硫酮 (**4**) 的合成 将 19.0 g (0.07 mol) 化合物 **3** 加入到 120 mL 无水乙醇中, 搅拌后为黄色乳浊液, 加入 8.60 g (0.14 mol) 80% 水合肼, 加热回流 6 h 冷却后加入 100 mL 水, 得到黄绿色溶液, 用浓盐酸酸化至 pH = 2~3, 有大量白色固体

析出, 静置过夜, 抽滤并用水洗至中性, 红外灯下干燥得 10.4 g 化合物 **4** 直接用于下一步反应, 产率为 70%, m. p: 201~ 202℃; ¹H NMR (DM SO-_d₆), δ 14.34 (s 1H, triazolylNH), 6.08 (s 2H, N-NH₂), 2.95 (s 3H, thiazolylCH₃).

1.3 目标化合物 (5a~ 5o)的合成通法

参考文献 [10]的方法, 将 1.5 mmol 化合物 **4** 和 1.5 mmol 取代甲醛加入 10 mL 的冰乙酸中, 加热回流反应 0.5~ 1 h 后, 冷却至室温, 抽滤, 依次用无水乙醇、饱和碳酸氢钠溶液和水洗至中性, 干燥, 用 DMF 重结晶。化合物的物理常数及元素

分析数据见表 1, IR 和 ¹H NMR 数据见表 2。

1.4 生物活性测定

采用平皿法^[11], 在预培养的真菌菌落边缘取直径为 4 mm 的菌碟, 接种于含药 PDA 平板上, 培养基中目标化合物的浓度为 50 mg/L, 设 3 个重复, 25℃培养 3~ 7 d, 十字交叉法量取菌落直径 (mm), 按照公式 (1) 计算菌体生长抑制率。设清水为空白对照和 20 mg/L 的三唑酮药剂对照。供试病原真菌由南开大学元素有机化学国家重点实验室生测室长期保存备用。

$$\text{相对抑菌率}(\%) = \frac{\text{对照组菌盘扩展平均直径} - \text{处理组菌盘扩展平均直径}}{\text{对照组菌盘扩展平均直径}} \times 100 \quad (1)$$

表 1 化合物 5a~ 5o 的物理常数

Table 1 Physical data of compounds 5a~ 5o

化合物 Compd	分子式 Formula	外观 Appearance	熔点 m. p /℃	收率 Yield (%)	元素分析 Elemental analysis (Calcd, %)		
					C	H	N
5a	C ₁₂ H ₁₀ N ₆ S ₂	黄色粉末 Yellow powder	245~ 246	74.4	47.42(47.66)	3.30(3.33)	27.50(27.79)
5b	C ₁₃ H ₁₂ N ₆ S ₂	黄色粉末 Yellow powder	248~ 250	63.3	49.50(49.35)	3.90(3.82)	25.98(26.56)
5c	C ₁₃ H ₁₂ N ₆ S ₂	黄色针状晶体 Yellow needle crystal	235~ 236	69.6	49.37(49.35)	3.91(3.82)	26.05(26.56)
5d	C ₁₃ H ₁₂ N ₆ S ₂	黄色晶体 Yellow crystal	247~ 249	79.1	49.40(49.35)	3.87(3.82)	26.13(26.56)
5e	C ₁₂ H ₉ N ₇ O ₂ S ₂	黄色针状晶体 Yellow needle crystal	265~ 268	51.9	41.30(41.49)	2.70(2.61)	28.31(28.23)
5f	C ₁₂ H ₉ N ₇ O ₂ S ₂	黄色粉末 Yellow powder	256~ 258	60.5	41.46(41.49)	2.78(2.61)	28.21(28.23)
5g	C ₁₂ H ₉ N ₇ O ₂ S ₂	黄色粉末 Yellow powder	276~ 278	43.2	41.55(41.49)	2.56(2.61)	28.18(28.23)
5h	C ₁₂ H ₉ CN ₆ S ₂	黄色粉末 Yellow powder	270~ 272	71.3	43.03(42.79)	2.98(2.69)	25.06(24.95)
5i	C ₁₂ H ₉ CN ₆ S ₂	黄色针状晶体 Yellow needle crystal	261~ 264	89.1	43.13(42.79)	2.76(2.69)	25.03(24.95)
5j	C ₁₂ H ₉ CN ₆ S ₂	黄色针状晶体 Yellow needle crystal	272~ 274	65.3	42.54(42.79)	2.68(2.69)	24.75(24.95)
5k	C ₁₃ H ₉ F ₃ N ₆ S ₂	黄色粉末 Yellow powder	256~ 258	52.1	41.95(42.16)	2.26(2.45)	22.03(22.69)
5l	C ₁₃ H ₉ F ₃ N ₆ S ₂	黄色粉末 Yellow powder	245~ 246	34.1	41.95(42.16)	2.32(2.45)	21.91(22.69)
5m	C ₁₃ H ₉ F ₃ N ₆ S	黄色粉末 Yellow powder	265~ 267	36.2	41.74(42.16)	2.33(2.45)	21.93(22.69)
5n	C ₁₄ H ₁₂ N ₆ S ₂	黄色粉末 Yellow powder	244~ 246	83.2	51.37(51.20)	3.30(3.68)	25.54(25.59)
5o	C ₁₀ H ₈ N ₆ OS ₂	黄色纤维状晶体 Yellow fiber crystal	248~ 250	93.5	41.38(41.08)	3.18(2.76)	28.45(28.75)

2 结果与讨论

2.1 化合物的合成

在合成化合物 **4** 时, 文献 [12]描述的方法是将化合物 **3** 经碘甲烷甲基化制备 4-甲基-1, 2, 3-噻二唑-5-甲酰肼基二硫代甲酸甲酯后, 再与水合肼反应得到, 产率仅 43%; 笔者对该文献方法进行了改进, 利用化合物 **3** 与水合肼直接回流制得化合物 **4** 产率提高到 70%。根据文献 [10]描述的方法, 将化合物 **4** 与醛一起在冰乙酸中回流 0.5~ 1 h, 可顺利得到目标化合物; 但由于化合物 **4** 中 4-甲基-1, 2, 3-噻二唑环为较强的吸电子基团, 使氮

基的亲核性降低, 另外受芳香醛上取代基空间位阻的影响, 部分化合物的产率较低。本研究未对产物的合成条件进行优化。

2.2 目标化合物 (5a~ 5o)的结构表征

从目标化合物的 ¹H NMR 数据可见, 4 位甲基由于噻二唑环的共轭效应及磁各向异性作用, 化学位移明显向低场移动, 出现在 δ 2.98 左右, 在 δ 7.40~ 8.80 范围内的多重峰为苯环 H 质子峰, δ 在 10.3~ 11.4 之间的峰可归属于三唑环亚胺 (CH=N) 结构, 三唑环上 -NH 的化学位移值在 δ 14.7 附近。IR 数据表明, 在化合物 **5i** 的 IR 图中,

表 2 目标化合物的波谱数据

Table 2 Experimental and spectral data of target compounds

Compound	$^1\text{H NMR}$ (DM SO- d_6), δ	IR (KBr), ν / cm^{-1}
5a	2.99 (s 3H, thiazolidine-CH ₃), 7.60~8.05 (m, 5H, ArH), 10.39 (s H, CH=N), 14.71 (s H, triazole-NH)	1 267 (C=S), 1 474 (C=N, C=C), 1 510, 1 554, 1 610, 2 974 (CH ₃), 3 112 (ArH)
5b	2.50 (3H, Ar-CH ₃), 2.98 (s 3H, thiazolidine-CH ₃), 7.40~8.21 (m, 4H, ArH), 10.74 (s H, CH=N), 14.73 (s H, triazole-NH)	1 274 (C=S), 1 467 (C=N, C=C), 1 510, 1 565, 1 610, 2 988 (CH ₃), 3 049 (ArH)
5c	2.45 (s 3H, Ar-CH ₃), 2.99 (s 3H, thiazolidine-CH ₃), 7.50~7.86 (m, 4H, ArH), 10.31 (s H, CH=N), 14.69 (s H, triazole-NH)	1 273 (C=S), 1 474 (C=N, C=C), 1 515, 1 565, 1 615, 3 005 (CH ₃), 3 120 (ArH)
5d	2.43 (s 3H, Ar-CH ₃), 2.98 (s 3H, thiazolidine-CH ₃), 7.91 (d 2H, J=8.1 Hz, ArH), 7.46 (d 2H, J=7.8 Hz, ArH), 10.28 (s H, CH=N), 14.67 (s H, triazole-NH)	1 274 (C=S), 1 444 (C=N, C=C), 1 474, 1 556, 2 995 (CH ₃), 3 100 (ArH)
5e	2.99 (s 3H, thiazolidine-CH ₃), 7.89~8.33 (m, 4H, ArH), 11.36 (s H, CH=N), 14.77 (s H, triazole-NH)	1 260 (C=S), 1 474 (C=N, C=C), 1 522, 1 560, 1 609, 2 889 (CH ₃), 3 043 (ArH)
5f	2.99 (s 3H, thiazolidine-CH ₃), 7.91~8.81 (m, 4H, ArH), 10.68 (s H, CH=N), 14.77 (s H, triazole-NH)	1 260 (C=S), 1 474 (C=N, C=C), 1 522, 1 603, 2 895 (CH ₃), 3 043 (ArH)
5g	2.99 (s 3H, 4-thiazolidine-CH ₃), 8.30 (d 2H, J=9.0 Hz, ArH), 8.45 (d 2H, J=8.7 Hz, ArH), 10.75 (s H, CH=N), 14.78 (s H, triazole-NH)	1 274 (C=S), 1 350 (C=N, C=C), 1 481, 1 515, 3 005 (CH ₃), 3 054 (ArH)
5h	2.98 (s 3H, thiazolidine-CH ₃), 7.64~8.35 (m, 4H, ArH), 11.15 (s H, CH=N), 14.75 (s H, triazole-NH)	1 276 (C=S), 1 474 (C=N, C=C), 1 521, 1 565, 2 906 (CH ₃), 3 098 (ArH)
5i	2.98 (s 3H, thiazolidine-CH ₃), 7.65~8.04 (m, 4H, ArH), 10.44 (s H, CH=N), 14.73 (s H, triazole-NH)	1 265 (C=S), 1 475 (C=N, C=C), 1 506, 1 558, 2 910 (CH ₃), 3 109 (ArH)
5j	2.98 (s 3H, thiazolidine-CH ₃), 7.72 (d 2H, J=8.4 Hz, ArH), 8.06 (d 2H, J=8.4 Hz, ArH), 10.44 (s H, CH=N), 14.72 (s H, triazole-NH)	1 274 (C=S), 1 474 (C=N, C=C), 1 504, 1 559, 2 878 (CH ₃), 3 065 (ArH)
5k	2.97 (s 3H, thiazolidine-CH ₃), 7.87~8.50 (m, 4H, ArH), 11.33 (s H, CH=N), 14.76 (s H, triazole-NH)	1 281 (C=S), 1 309 (C=N, C=C), 1 481, 1 510, 1 565, 2 884 (CH ₃), 3 010 (ArH)
5l	2.98 (s 3H, thiazolidine-CH ₃), 7.87~8.39 (m, 4H, ArH), 10.58 (s H, CH=N), 14.74 (s H, triazole-NH)	1 267 (C=S), 1 329 (C=N, C=C), 1 474, 1 510, 1 554, 2 917 (CH ₃), 3 109 (ArH)
5m	2.99 (s 3H, thiazolidine-CH ₃), 8.01 (d 2H, J=8.1 Hz, ArH), 8.26 (d 2H, J=7.8 Hz, ArH), 10.65 (s H, CH=N), 14.76 (s H, triazole-NH)	1 260 (C=S), 1 315 (C=N, C=C), 1 474, 1 515, 1 565, 2 878 (CH ₃), 3 076 (ArH)
5n	2.98 (s 3H, thiazolidine-CH ₃), 7.47~7.84 (m, 5H, ArH), (q 4H, ArH), 7.30~7.59 (m, 2H, CH=CH), 10.17~10.20 (d H, CH=N), 14.62 (s H, triazole-NH)	1 267 (C=S), 1 444 (C=N, C=C), 1 488, 1 570, 2 911 (CH ₃), 3 084 (ArH)
5o	2.98 (s 3H, thiazolidine-CH ₃), 6.84~8.22 (m, 3H, H-furyl), 10.39 (s H, CH=N), 14.66 (s H, triazole-NH)	1 260 (C=S), 1 481 (C=N, C=C), 1 526, 1 565, 2 917 (CH ₃), 3 065 (ArH)

3 109 cm^{-1} 为苯环的碳氢伸缩振动吸收峰, 1 475~1 611 cm^{-1} 是苯环和噻二唑环上的碳碳双键和碳氮双键的伸缩振动吸收峰, 1 265 cm^{-1} 处是硫酮的伸缩振动吸收峰, 772、678 cm^{-1} 处为苯环碳氢面外弯曲振动吸收峰。目标化合物的 IR 和 $^1\text{H NMR}$ 数据与化学结构吻合。

2.3 化合物 5c 的晶体结构

5c为黄色针状晶体, 取尺寸为 0.20 mm × 0.18 mm × 0.12 mm 的单晶, 在 BRUKER SMART 1000 衍射仪上, 用经石墨单色化的 Mo K α (λ = 0.071 073 nm) 射线, 在 113 (2) K 下以 ω 扫描方式收集单晶衍射数据, 共 2 598 个独立衍射数据

(R_{int} = 0.035 8) 用于晶体结构解析, 全部非氢原子坐标用多轮 Fourier 合成确定, 其原子坐标和各向异性温度因子均采用全矩阵最小二乘法修正, 最终的偏离因子为: R = 0.032 7, wR = 0.079 6 [$I > 2\sigma(I)$], $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.028 P)^2 + 1.22 P]$, $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$, $S = 1.082$, 最终差值电子云密度的最高峰和最低峰分别为 278 和 -223 e/nm^3 ; 由 **5c** 的晶体结构 (图 1) 可见, 化合物属 E 型, S (2)-C (5) 的距离为 0.166 70 (19) nm, 比二硫代环烷烃中的普通 S-C 键 (0.180 1~0.182 5 nm) 短, N (4)-C (5) 的键长较 N (3)-C (4) 的长 0.04 nm, 结合 IR 在 1 273 cm^{-1} 的 C=S 伸缩振动

吸收知其为硫酮; 1, 2, 3-噻二唑 (平面 1)、1, 2, 4-三唑 (平面 2)和苯环 (平面 3)均为平面, 其最小二乘平面的平均偏差分别为 0. 000 24, 0. 000 95 和 0. 000 35 nm, 平面 1 与平面 2 之间的二面角为 7. 5°, 几乎共平面, 平面 3 与平面 1 和平面 2 之间的二面角分别为 40. 7°和 39. 3°。由晶胞堆积 (图 2)可见, 分子间还存在 N (4)-H (4) ... N (1)和 N (4)-H (4) ...N (2)两个氢键及分子间的 S (1) ...S (2)弱相互作用。

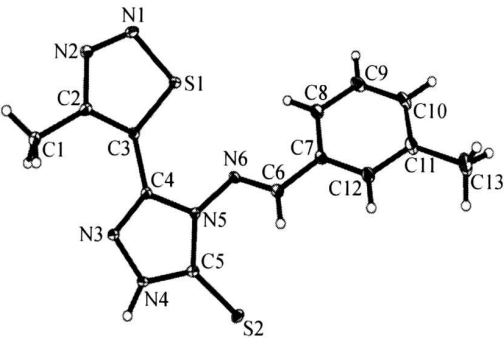


图 1 化合物 5c 的分子结构
Fig. 1 Molecular structure of 5c

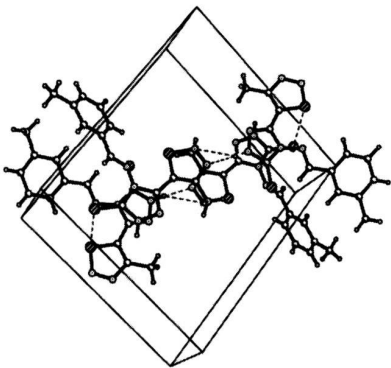


图 2 化合物 5c 的晶胞堆积图
Fig. 2 Packing diagram in a unit cell of 5c

2. 4 目标化合物的抑菌活性

初步的生物活性测定结果表明, 目标化合物对甜菜褐斑病菌、黄瓜枯萎病菌、花生褐斑病菌和水稻纹枯病菌的抑菌作用较弱或无抑菌作用, 对其余 6 种病原真菌具有较好的抑制活性 (见表 3)。在 50 μg/mL 时, 所有化合物对黄瓜灰霉病菌都有较好的抑制作用, 其中, 5i 的抑制率达 87%, 5c, 5d 和 5f 的抑制率为 78% 左右; 5a 对小麦赤霉病菌的抑制率为 78. 7%; 5m 对西瓜炭疽病菌的抑制率为 65. 6%。

表 3 化合物 5a~ 5o 的抑菌活性 (抑制率, %)
Table 3 Fungicidal activity of compound 5a~ 5o
(Inhibition rate, %)

化合物 Compd	PI	GZ	AS	BC	PP	CL
5a	40.4	78.7	28.1	67.6	44.6	9.7
5b	25.5	25.5	37.5	59.5	24.6	29.0
5c	7.3	26.5	42.2	78.4	28.6	16.1
5d	7.3	41.2	40.0	78.4	8.6	9.7
5e	9.8	35.3	40.0	75.7	37.1	9.7
5f	7.3	35.3	35.6	78.4	25.7	22.6
5g	19.5	23.5	22.2	75.7	34.3	48.4
5h	17.1	32.4	40.0	70.3	28.6	32.3
5i	14.6	17.7	40.0	67.6	14.3	35.5
5j	4.9	23.5	37.8	73.0	37.1	29.0
5k	4.6	25.6	30.8	51.3	6.3	15.6
5l	15.9	12.8	33.3	87.2	15.6	18.8
5m	9.1	7.7	33.3	56.4	15.6	65.6
5n	22.7	23.1	35.9	59.0	12.5	37.5
5o	59.1	69.2	30.8	43.6	31.3	15.6
三唑酮 triazin efon	56.8	44.0	62.3	41.7	75.4	60.0

注 (Note): PI 马铃薯晚疫病菌 Phytophthora infestans (Mont) de Bary; GZ: 小麦赤霉病菌 Gibberella zeae; AS: 番茄早疫病菌 Alternaria solani; BC: 黄瓜灰霉病菌 Botrytis cinerea; PP: 苹果轮纹病菌 Physalospora piricola; CL: 西瓜炭疽病菌 Colletotrichum lagenarium.

谨以此文敬贺陈万义教授八十华诞!

参考文献:

[1] JUNG P, GODFREY C R A, LUTZ W, et al. Bismidides as Pesticides WO 2008074427[P]. 2008-06-26.

[2] TENG X, KEYS H, JEEVANANDAM A, et al. Structure-activity Relationship Study of [1, 2, 3]thiadiazolyl Necrosis Inhibitors[J]. Bioorg Med Chem Lett, 2007, 17(24): 6836-6840.

[3] MATHEW V, KESHAVAYYA J, VADYA V P. Heterocyclic System Containing Bridgehead Nitrogen Atom: Synthesis and Pharmacological Activities of Some Substituted 1, 2, 4-Triazole [3, 4b]-1, 3, 4-thiadiazoles[J]. Eur J Med Chem, 2006, 41: 1048-1058.

[4] YASUDA M, NAKASHITA H, YOSHIDA S. Triadimidazole: A Novel Class of Activator of Systemic Acquired Resistance Induces Defense Gene Expression and Disease Resistance in Tobacco[J]. J Pestic Sci, 2004, 29: 46-49.

[5] TSUBATA K, SANPEIO, TAJMA S et al. Preparation of N-(3-Chloro-4-methylphenyl)-4-methyl-1, 2, 3-thiadiazol-5-carboxamide as Plant Disease Controlling Agent WO 9923084 [P]. 1999-05-14.

- [6] MOSTAFA Y A H, HUSSEIN M A, RADWAN A A, et al Synthesis and Antimicrobial Activity of Certain New 1, 2, 4-Triazole [1, 5-a] pyrimidine Derivatives [J]. Arch Pharmacol Res, 2008 31(3): 279-293.
- [7] YE X X, CHEN Z F, ZHANG A J et al Synthesis and Biological Evaluation of Some Novel Schiff's Bases from 1, 2, 4-Triazole [J]. Molecules, 2007, 12(6): 1202-1209.
- [8] DUBEY P K, BABU B. Synthesis of Some 2-Hetero-substituted Indoles [J]. Indian J Heterocycl Chem, 2007, 16(4): 357-360
- [9] JALILIAN A R, SATTARI S BNESHMARVASTIM, et al Synthesis and in vitro Antifungal and Cytotoxicity Evaluation of Thiazole-4H-1, 2, 4-triazoles and 1, 2, 3-Thiadiazole-4H-1, 2, 4-triazoles [J]. Arch Pharm Pharm Med Chem, 2000, 333: 347-354.
- [10] WU Tai-xing (吴太兴), LIZhong-jie (李仲杰), ZHAO Jin-cai (赵进才). 4-氨基-5-羟基-2, 4-二氢-3H-1, 2, 4-三唑-3-硫酮席夫碱的简便合成 [J]. Chem J Chinese Univ (高等学校化学学报), 1998, 19(10): 1617-1619.
- [11] FAN Zh-jin (范志金), LU Bin (刘斌), LU Xiu-feng (刘秀峰), et al 含吡啶环的 1, 3, 4-恶二唑衍生物的合成及生物活性研究 [J]. Chem J Chinese Univ (高等学校化学学报), 2004 25(4): 663-666
- [12] SHAFIEE A, LALEZARI I M, RRA SHED M, et al 1, 2, 3-Selenadiazole-1, 3, 4-oxadiazole 1, 2, 3-Thiadiazole-1, 3, 4-oxadiazole and 5-(1, 2, 3-Thiadiazole)-S-triazole [3, 4b]-1, 3, 4-thiadiazole [J]. J Heterocyclic Chem, 1977, 14: 567-571.

(Ed. JIN SH)

《农药学学报》2009年增刊 ——《中国农药学学科发展史料汇编》征稿启事

为了及时收集整理农药学学科发展历程中的相关历史资料,更好地传承农药学界老一辈科学家的优良传统及精神品质,应部分编委的提议,经商议决定,拟在2009年6月《农药学学报》创刊10周年纪念之际编辑出版《中国农药学学科发展史料汇编》增刊,以作为《农药学学报》创刊10周年的一份贺礼,并为学科未来的发展尽些许微薄之力。现特向所有关心农药学学科发展的学界同仁征稿,特别欢迎与中国农药学学科创建及发展有着切身经历的老专家、老前辈们向我们提供一手的历史资料。具体要求及说明如下:

一、文章形式不限,历史评述、第一人称回忆录、他人的访谈录、重要历史人物的生平事迹、相关机构及学科的创建过程及档案资料收集整理等均可。

二、内容须真实准确,并具有历史价值,不宜涉及人身攻击及政治评价等问题。

三、本增刊所有录用文章一律不收版面费,并将酌付稿酬。

四、征稿截止时间为2009年4月底。请在此日期前将稿件电子版发送至 nyxuebao@263.net 并注明“增刊投稿”。

热忱期待您的鼎力支持!

《农药学学报》编委会
2009年1月