[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl[7]
A01N 43/56

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96109429.X

[45]授权公告日 2001 年 12 月 26 日

[11]授权公告号 CN 1076583C

[22]申请日 1996.8.9
[21]申请号 96109429.X
[30]优先权
[32]1995.8.12 [33]JP [31]227418/1995
[73]专利权人 日本农药株式会社
地址 日本东京
[72]发明人 汤田敦彦 马渕勉
松浦初枝 蜂谷阳一
[56]参考文献

CN1091586	1994. 9. 7	A10N43/56
US5112384	1992. 5.12	A10N43/56

审查员 赵 霞

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所
代理人 黄泽雄

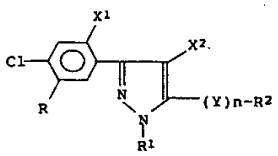
权利要求书 2 页 说明书 12 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 一种使植物干枯和/或脱叶的方法

[57]摘要

一种用作调节植物生长的组合物，其中含有至少一种通式(Ⅰ)所表示的3－苯基吡唑衍生物作为有效成分；

作为干枯剂或脱叶剂，可有效地用于根用蔬菜(如马铃薯)、纤维作物(如棉花)、油料作物(如大豆和向日葵)和谷物(如水稻)；以及一种施用上述组合物的方法。

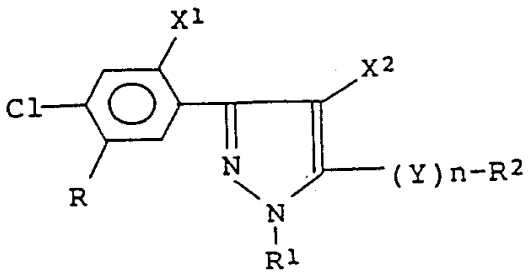


(I)

ISSN1008-4274

权 利 要 求 书

1．一种使植物干枯和/或脱叶的方法，包括，施用作为干枯剂或脱叶剂的一种组合物，该组合物含有至少一种通式(I)所表示的 3 位取代的吡唑衍生物作为有效成份:



(I)

其中 R 是

$-Y^1R^3$

其中 R^3 是一个(C_{1-6})烷基、卤代(C_{1-6})烷基、(C_{2-6})链烯基或(C_{2-6})炔基，同时 Y^1 是—O—或—S—，

或 R 是$-Y^2CH(R^4)CO-OR^5$

其中 R^4 是一个氢原子或一个(C_{1-6})烷基，

R^5 是一个氢原子、(C_{1-6})烷基、卤代(C_{1-6})烷基、(C_{2-6})链烯基或 C_{2-6} 炔基，同时

Y^2 是—O—、—S—或—NH—，

或 R 是一个$-COOR^6$

其中 R^6 是一个(C_{1-6})烷基、卤代(C_{1-6})烷基、(C_{2-6})链烯基或(C_{2-6})炔基，

R^1 是一个(C_{1-6})烷基，R^2 是一个氢原子、(C_{1-6})烷基或卤代(C_{1-6})烷基，

X^1 和 X^2 是相同或不同相同的卤原子，Y 是—O—、—S—、—SO—、$-SO_2-$或—NH—，同时 n 是整数 0 或 1，

其施用剂量为每公顷 5 至 500 克，按有效成分计。

2．按照权利要求 1 的使植物干枯和/或脱叶的方法，其中通式(I)

所表示的 3 位取代的吡唑衍生物是 2—氯—5—(4—氯—5—二氟甲氧基—1—甲基—1H—吡唑—3—基)—4—氟苯氧乙酸乙酯。

3．按照权利要求 1 的使植物干枯和/或脱叶的方法，其中植物是根用蔬菜如马铃薯、纤维作物如棉花、油料作物如大豆和向日葵、谷物如水稻。

01·04·20

说　明　书

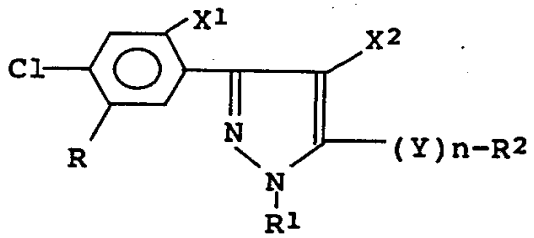
一种使植物干枯和/或脱叶的方法

本发明涉及一种用作调节植物生长的组合物及其施用方法。

本发明中使用的，下文用通式(I)所表示的3—取代的苯基吡唑衍生物，是在日本专利待审公开号3—163063和4—211065中描述过的一种化合物。作为一种叶面施用的除草剂，上述衍生物对危害旱地耕作法农田的所有草本杂草具有卓越的除草活性。特别是施用于小麦(大麦、燕麦或黑麦)作物地，上述衍生物对一些典型的杂草表现出显著的除草效果，这些杂草如猪殃殃、繁缕、波斯水苦荬、淡甘菊、小野芝麻、宝盖草、荠菜、沼泽焊菜、粘卷耳、藜、一种蓼(Polygonum longisetum)、扁蓄等。

需要开发一种新颖的植物生长调节剂(如干枯剂或脱叶剂)，用于使一些作物收获方便，包括根用蔬菜(如马铃薯)、纤维作物(如棉花)、油料作物(如大豆和向日葵)和谷物(如水稻)。本发明人为开发用于调节植物生长的一种新颖组合物进行了认真研究，从而发现已知作为除草剂的一种化合物，即3位取代的吡唑衍生物，可用于制备一种调节植物生长的组合物，如作物根用蔬菜(如马铃薯)、纤维作物(如棉花)、油料作物(如大豆和向日葵)和谷物(如水稻)的干枯剂或脱叶剂。由此构成本发明。

本发明中调节植物生长的组合物的特征是，含有至少一种通式(I)所表示的3位取代的吡唑衍生物作为有效成分。



(I)

其中 R 是

$-Y^1R^3$

(其中 R^3 是一个(C_{1-6}烷基、卤代(C_{1-6})烷基、(C_{2-6})链烯基或(C_{2-6})炔基,同时 Y^1 是—O—或—S—),

$-Y^2CH(R^4)CO-OR^5$

(其中 R^4 是一个氢原子或一个(C_{1-6})烷基,R^5 是一个氢原子、(C_{1-6})烷基、卤代(C_{1-6})烷基、(C_{2-6})链烯基或(C_{2-6})炔基,同时 Y^2 是—O—、—S—或—NH—),

$-COOCH(R^4)CO-Y^1R^5$

(其中 R^4、R^5 和 Y^1 定义同前),或

$-COOR^6$

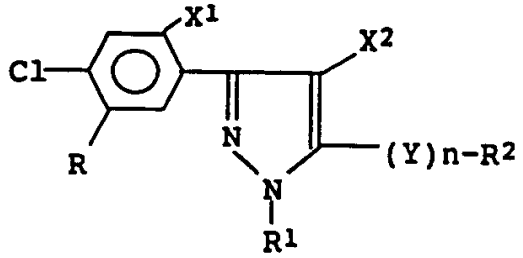
(其中 R^6 是一个(C_{1-6})烷基、卤代(C_{1-6})烷基、(C_{2-6})链烯基或(C_{2-6})炔基,

R^1 是一个(C_{1-6})烷基,R^2 是一个氢原子、(C_{1-6})烷基或卤代(C_{1-6})烷基,X^1 和 X^2 是相同或不相同的卤原子,Y 是—O—、—S—、—SO—、$-SO_2-$或—NH—,同时 n 是整数 0 或 1;本发明也涉及上述组合物作为调节植物生长的施用方法。

在通式(I)所表示的 3 位取代吡唑衍生物的取代基定义中,术语"(C_{1-6})烷基"意为 1 至 6 个碳原子的直链或支链烷基,如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、正己基等。前缀"卤代"是用来描述含有一个或多个氯、氟、溴或碘原子的基团。术语"卤代(C_{1-6})烷基"意为有取代基的 1 至 6 个碳原子的直链或支链烷基,该烷基有一个或多个、相同或不同的氯、氟、溴或碘原子取代基团。术语"(C_{2-6})链烯基"和"(C_{2-6})炔基"意为 2 至 6 个碳原子的直链或支链烯基和炔基。

作为通式(I)所表示的 3—苯基吡唑衍生物的典型化合物,也就是本发明中所用有效成分,列于表 1。但并不打算用这些化合物以任何方式限制本发明的范围。

通式 (I)



(I)

表 1 ($R^1=CH_3$)

	R	R^2	X^1	X^2	(Y)n	物理性质
1	$OCH_2CH=CH_2$	CH_3	Cl	Cl	S	nD 1.6131 (25.3°C)
2	$OCH_2CH=CH_2$	CHF_2	Cl	Cl	O	nD 1.5536 (28.4°C)
3	$OCH_2CH=CH_2$	CHF_2	F	Cl	O	m.p. 63.7-64.1°C
4	$SCH_2CH=CH_2$	CH_3	Cl	Cl	S	膏状
5	$SCH_2CH=CH_2$	CHF_2	Cl	Cl	O	m.p. 52.0-55.0°C
6	$SCH_2CH=CH_2$	CHF_2	F	Cl	O	nD 1.5670 (17.9°C)
7	$OCH_2C\equiv CH$	CH_3	Cl	Cl	S	m.p. 71.5°C
8	$OCH_2C\equiv CH$	CHF_2	Cl	Cl	O	m.p. 84.0°C
9	$OCH_2C\equiv CH$	CHF_2	F	Cl	O	m.p. 98.0-98.1°C
10	$SCH_2C\equiv CH$	CH_3	Cl	Cl	S	m.p. 94.5°C
11	$SCH_2C\equiv CH$	CHF_2	Cl	Cl	O	m.p. 127-129°C
12	$SCH_2C\equiv CH$	CHF_2	F	Cl	O	m.p. 82.8°C
13	OCH_2COOCH_3	CH_3	Cl	Cl	S	m.p. 126.2°C
14	OCH_2COOCH_3	CHF_2	Cl	Cl	O	m.p. 119.8°C
15	OCH_2COOCH_3	CHF_2	Cl	Br	O	m.p. 133.8°C
16	OCH_2COOCH_3	CHF_2	F	Cl	O	m.p. 122.8-123.1°C

— 待续 —

表 1（续）

	R	R^2	X1	X2	(Y)n	物理物质
17	$OCH_2COOC_2H_5$	CH_3	Cl	Cl	S	m.p. 106.5°C
18	$OCH_2COOC_2H_5$	CHF_2	Cl	Cl	O	m.p. 102.3°C
19	$OCH_2COOC_2H_5$	CHF_2	F	Cl	O	m.p. 127.6°C
20	$OCH_2COOC_3H_7$-n	CHF_2	Cl	Cl	O	m.p. 89.7°C
21	$OCH_2COOC_3H_7$-n	CHF_2	F	Cl	O	m.p. 97.6-97.8°C
22	$OCH_2COOC_3H_7$-i	CHF_2	Cl	Cl	O	m.p. 106.0°C
23	$OCH_2COOC_3H_7$-i	CHF_2	F	Cl	O	m.p. 120.3-120.5°C
24	$OCH_2COOCH_2CH=CH_2$	CHF_2	Cl	Cl	O	m.p. 84.7°C
25	$OCH_2COOCH_2CH=CH_2$	CHF_2	F	Cl	O	m.p. 89.2-89.4°C
26	$OCH_2COOCH_2C\equiv CH$	CHF_2	Cl	Cl	O	m.p. 119.6°C
27	$OCH_2COOCH_2C\equiv CH$	CHF_2	F	Cl	O	m.p. 99.0°C
28	$OCH(CH_3)COOH$	CH_3	Cl	Cl	S	m.p. 191-194°C
29	$OCH(CH_3)COOCH_3$	CH_3	Cl	Cl	S	m.p. 90-93°C
30	$OCH(CH_3)COOCH_3$	CHF_2	F	Cl	O	m.p. 95.6°C
31	$OCH(CH_3)COOC_2H_5$	CH_3	Cl	Cl	S	nD 1.5763 (28.8°C)
32	$OCH(CH_3)COOC_2H_5$	CHF_2	Cl	Cl	O	nD 1.5238 (25.7°C)
33	$OCH(CH_3)COOC_2H_5$	CHF_2	Cl	Br	O	nD 1.5396 (20.8°C)
34	$OCH(CH_3)COOC_2H_5$	CHF_2	F	Cl	O	m.p. 67.0-67.2°C
35	$OCH(CH_3)COOC_3H_7$-i	CH_3	Cl	Cl	S	m.p. 87-90°C
36	$SCH(CH_3)COOCH_3$	CHF_2	Cl	Cl	O	nD 1.5654 (19.8°C)
37	$SCH(CH_3)COOCH_3$	CHF_2	F	Cl	O	nD 1.5494 (25.0°C)

— 待续 —

表 1（续）

	R	R^2	X^1	X^2	(Y)n	物理性质
38	$SCH(CH_3)COOC_2H_5$	CHF_2	Cl	Cl	O	nD 1.5565 (28.0°C)
39	$SCH(CH_3)COOC_2H_5$	CHF_2	F	Cl	O	nD 1.5328 (18.0°C)
40	$NHCH(CH_3)COOCH_3$	CH_3	Cl	Cl	S	m.p. 144.2°C
41	$NHCH(CH_3)COOC_2H_5$	CH_3	Cl	Cl	S	膏状
42	$NHCH(CH_3)COOC_2H_5$	CHF_2	Cl	Cl	O	nD 1.5371 (23.4°C)
43	$NHCH(CH_3)COOC_2H_5$	CHF_2	F	Cl	O	nD 1.5264 (26.6°C)
44	$COOCH_2COOCH_3$	CHF_2	Cl	Cl	O	m.p. 74.4°C
45	$COOCH_2COOCH_3$	CHF_2	F	Cl	O	nD 1.5350 (27.3°C)
46	$COOCH_2COSCH_3$	CHF_2	Cl	Cl	O	
47	$COOCH_2COSCH_3$	CHF_2	F	Cl	O	
48	$COOCH_2COOC_2H_5$	CHF_2	Cl	Cl	O	m.p. 57.2°C
49	$COOCH_2COOC_2H_5$	CHF_2	F	Cl	O	nD 1.5362 (23.4°C)
50	$COOCH_2COSC_2H_5$	CHF_2	Cl	Cl	O	nD 1.5763 (20.7°C)
51	$COOCH_2COSC_2H_5$	CHF_2	F	Cl	O	nD 1.5536 (27.3°C)
52	$COOCH_2COOC_3H_7$-i	CHF_2	Cl	Cl	O	nD 1.5289 (24.0°C)
53	$COOCH_2COOC_3H_7$-i	CHF_2	F	Cl	O	
54	$COOCH_2COSC_3H_7$-i	CHF_2	Cl	Cl	O	nD 1.5684 (20.2°C)
55	$COOCH_2COSC_3H_7$-i	CHF_2	F	Cl	O	
56	$COOCH_2COOCH_2CH=CH_2$	CHF_2	Cl	Cl	O	m.p. 45.4°C
57	$COOCH_2COOCH_2CH=CH_2$	CHF_2	F	Cl	O	
58	$COOCH_2COOCH_2C\equiv CH$	CHF_2	Cl	Cl	O	m.p. 79.3°C

- 待续 -

表 1（续）

	R	R^2	X^1	X^2	(Y)n	物理性质
59	$COOCH_2COOCH_2C{\equiv}CH$	CHF_2	F	Cl	O	
60	$COOCH(CH_3)COOCH_3$	CHF_2	Cl	Cl	O	nD 1.5370 (25.7°C)
61	$COOCH(CH_3)COOCH_3$	CHF_2	F	Cl	O	nD 1.5314 (23.0°C)
62	$COOCH(CH_3)COOC_2H_5$	CHF_2	Cl	Cl	O	nD 1.5672 (26.0°C)
63	$COOCH(CH_3)COOC_2H_5$	CHF_2	F	Cl	O	nD 1.5212 (14.1°C)
64	$COOCH_2C{\equiv}CH$	CHF_2	Cl	Cl	O	m.p. 78.5°C
65	$COOCH_3$	CHF_2	Cl	Cl	O	m.p. 63.9°C
66	$COOCH_3$	CHF_2	F	Cl	O	nD 1.5430 (17.0°C)
67	$COOC_2H_5$	CH_3	Cl	Cl	O	nD 1.6029 (20.1°C)
68	$COOC_2H_5$	CHF_2	Cl	Cl	O	nD 1.5446 (26.8°C)
69	$COOC_2H_5$	CHF_2	F	Cl	O	nD 1.5320 (21.0°C)
70	$OCH_2CH{=}CH_2$	CHF_2	Cl	Cl	NH	m.p. 80.6°C
71	$OCH_2C{\equiv}CH$	CHF_2	Cl	Cl	NH	m.p. 118.9°C
72	OCH_2COOCH_3	$i\text{-}C_3H_7$	Cl	Cl	-	膏状
73	$OCH_2CH{=}CH_2$	$i\text{-}C_3H_7$	Cl	Cl	-	膏状
74	$OCH_2C{\equiv}CH$	$i\text{-}C_3H_7$	Cl	Cl	-	膏状
75	SCH_2COOCH_3	$t\text{-}C_4H_9$	Cl	Cl	-	膏状
76	$OCH_2CH{=}CH_2$	CH_2Br	Cl	Cl	-	膏状

本发明的作为调节植物生长的组合物，能按照通常配制农药的方式加工成乳油、可湿性粉剂、含水悬浮剂等形式。配制方法是，将一种或多种通式(I)所表示的3—苯基吡唑衍生物，以按重量计，以每100份组合物中含有0.1至90份的比例，与一种或多种含有适宜的固体载体或液体载体以及任选的助剂等材料相混合而成。

本发明的作为调节植物生长的组合物，可作为干枯剂或脱叶剂使用，如用于根用蔬菜(如马铃薯)、纤维作物(如棉花)、油料作物(如大豆和向日葵)和谷物(如水稻)。但并不打算用这些应用实例以任何方式限制本发明的范围。

本发明的作为调节植物生长的组合物，为了某些目的如减少使用剂量，可以含有调节植物生长的其他有效成分。这些其他有效成分的实例如下文。

当用作干枯剂时，该组合物可以与下列例子的药剂相混合。季铵盐类如百草枯、敌草快等；有机磷化合如草甘膦、N—(膦酰甲基)甘氨酸三甲基锍盐(通用名称glyphosate trimecium)、乙烯利等；无机化合物如氰酸钠、氰酸镁、氨、石灰氮($Ca(NCN)/CaCN_2$)等；脂族化合物如一氯醋酸钠、三氯醋酸钠、六氯丙酮等；酚类化合物如地乐酚、五氯酚及其盐等；三嗪类化合物如莠灭津等；砷酸类化合物如砷酸等；机油；和7—氧杂双环[2,2,1]庚烷—2,3—二羧酸(通用名称草藻灭)及其胺盐、钠盐或钾盐。

当用作脱叶剂时，该组合物可以与下列例子的药剂相混合。有机磷化合物如乙烯利、S,S,S—三丁基三硫代磷酸酯、S,S,S—三丁基三硫代亚磷酸酯等；无机化合物如石灰氮、氰酸钠、硝酸铵、硫氰酸铵、氯化锌、次氯酸钠等；砷酸类化合物如甲基胂酸及其盐等；脂族化合物如氯乙酸等；草藻灭；杀草强；硫脲。并不打算以任何方式用化合物实例限制本发明的范围。

本发明的典型实施例、试验实施例等作为本发明的实施方案叙述如下，但它们不应被解释为是对本发明范围的限制。

在实施例中，份量都是按重量份量计。

实施例1

第 19 号化合物　　0.4 份

Solvesso 200　　57.6 份

聚氧乙烯十二烷基醚　　40.0 份

(HLB 10.0)

SP—300SX　　2.0 份

乳油的制备是混匀上述成分直至溶解。

实施例 2 至 7

用作调节植物生长的组合物是按表 2 中所列每种配方，用实施例 1 中相同的方法而制得的。

表 2

组合物	2	3	4	5	6	7
化合物 No. 19	0.2	0.4	0.4	0.4	1.0	2.5
Solvesso 200 (Exxon 化学公司制造)	76.8	57.6	56.6	55.6	76.0	77.5
POE 十二烷基醚 (HLB 14.0)	20.0					
POE 苯乙烯苯基醚 (HLB 15.5)		40.0				
POE (10 mols) 壬基苯基醚			40.0			
POE (12 mols) 壬基苯基醚				40.0		
POE 脂肪酸酯 (HLB 9.5)					20.0	
N－甲基－2－吡咯烷酮						10.0
SP-3005X (制造商 TOHO KAGAKU K.K.)	3.0	2.0	3.0	4.0	3.0	10.0
	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

试验实施例 1

对马铃薯的干枯效果

马铃薯块茎(栽培品种:May Queen)按行距 1.0 米、株距 0.4 米移栽。当生育期达到开始黄化,用实施例 1 中描述的本发明作为调节植物生长的组合物和参照药剂,每种按预先拟定的剂量对茎叶均匀处理,组合物和参照药剂的药液喷洒体积为 1000 升/公顷。

处理 7 天和 14 天后,茎和叶的干枯效果按下述标准用目测法评价。

另外,处理 14 天后,块茎被挖出来,维管束褐化的程度按下述标准中的指数来评价。

评价干枯效果的标准:

效力	茎和叶的枯萎面积(%)
1	0—49
2	50—69
3	70—89
4	90—99
5	100

评价维管束褐化的标准(指数):

0:维管束无褐化

1:近基部的维管束有轻微褐化

2:少于 1/3 至 2/3 维管束褐化

4:全部维管束褐化

表 3 列出检查干枯效能的结果,表 4 列出评价维管束褐化的结果。

表3 干枯效果

	试验药剂	剂量 (gAI/ha)	叶		茎	
			7天后	14天后	7天后	14天后
本发明	实施例1	10	4	5	3	4
		20	5	5	4	5
		40	5	5	4	5
参照	敌草快	900	5	5	3	4
	石灰氮	15kg/10a	4	5	1	4

注：采用的一种商品石灰氮（含50％氰氨化钙）。

AI意为有效成分

表4 维管束的褐化

	试验药剂	剂量 (gAI/ha)	维管束褐化百分数（％） 维管束褐化指数				
			0	1	2	3	4
本发明	实施例1	10	100	0	0	0	0
		20	75	25	0	0	0
		40	70	30	0	0	0
参照	敌草快	900	0	56	44	0	0
	石灰氮	15kg/10a	75	25	0	0	0

试验实施例 2

棉花种子(栽培品种:Acala)按株行距 0.4m 播下和生长。当棉桃开裂时,用实施例 1 中描述的本发明调节植物生长的组合物和参照药剂,每种按预先拟定的剂量对叶片均匀处理,药液体积为 250 升/公顷。

处理后 5、10、15 和 20 天,对叶片的干枯效果用目测法评价,评价的幅度由 0(与不处理的结果相同)到 100(完全枯萎)。至于脱叶效果,处理后 15 和 20 天按下列公式计算脱叶率。

另外,处理 25 天后,调查对棉绒(收获物)的药害,并按下述标准给予评价。

脱叶率:

$$\text{脱叶率}(\%)=\frac{\text{落叶数}}{\text{调查的叶片总数}}\text{X}100$$

评价对棉绒药害的标准:

+:显现出药害

−:不表现出药害

表 5 列出检查枯叶效果的结果,表 6 列出检查脱叶效果的结果

和调查对棉绒药害的结果。

表 5

	试验药剂	剂量 (gAI/ha)	对叶片干枯效果			
			5 天后	10 天后	15 天后	25 天后
本发明	实施例 1	5	80	90	93	100
		10	80	90	95	100
		20	90	95	97	100
参照	敌草快	1000	90	95	98	100

表 6

	试验药剂	剂量 (gAI/ha)	脱叶效果		药害（棉绒）
			15 天后	25 天后	25 天后
本发明	实施例 1	5	30	70	-
		10	30	70	-
		20	40	75	-
参照	敌草快	1000	8	10	-