[19]中华人民共和国专利局

[11] 授权公告号 CN 1026047C

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 90107724.0

[51]Int.Cl[5]

A01N 43/653

[45]授权公告日 1994 年 10 月 5 日

[24]颁证日 94.7.26

[21]申请号 90107724.0

[22]申请日 90.9.14

[30]优先权

[32]89.9.14 [33]DE[31]P3931060.4

[73]专利权人 舍林股份公司 地址 联邦德国柏林

[72]发明人 格哈德·特拉拉

哥拉布雷尔·克露格 比德·瓦格纳

格哈德·约翰 理查德·李斯

C07D403/04

[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

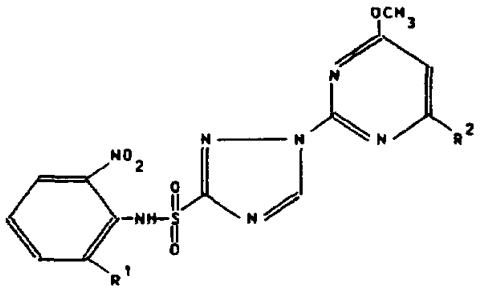
代理人 侯天军

说明书页数: 附图页数:

[54]发明名称 含有1-(甲氧基-嘧啶基)-N-硝基苯基-1H-1,2,4,-三唑-3-磺胺的除草组合物，其制备及应用

[57]摘要

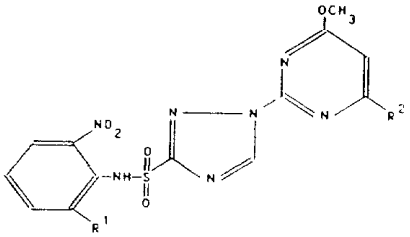
本发明涉及通式 I 所示的新的 1-甲氧基嘧啶基-1H-N-硝基苯基-1，2，4-三唑-3-磺胺及其农用组合物，它们的制备方法及其作为除草剂的应用。式中 R^1 和 R^2 的意义见说明书。



(I)

权利要求书

1.一种除草剂组合物，其特征在于，该除草剂组合物中，包括10—90%（重量）式Ⅰ所示的1—(甲氧基—嘧啶基）—N—硝基苯基—1H—1，2，4—三唑—3—磺胺化合物作为有效成分，和90—10%（重量）农业上可以接受的载体或辅助剂。



(Ⅰ)

式中 R^1 为甲基，甲氧基，烯丙氧基，炔丙氧基。

R^2 为甲基或甲氧基。

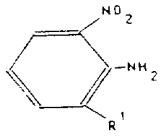
条件是若 R^2 为甲氧基，R^1 不为甲基。

2.按权利要求1的除草剂组合物在灭除稻种植中的单子叶和双子叶杂草中的用途。

3.按权利要求1的除草剂组合物的制备方法，其特征是，使通式Ⅰ所示化合物与农业上可接受的载体和／或助剂相混合。

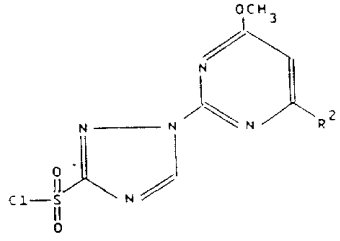
4.按权利要求3所述的制备方法，其中所述的有效成分式（Ⅰ）化合物按如下方法制备：

(A)：使通式ⅠⅠ硝基苯胺与通式ⅠⅠⅠ的磺酰氯在合适的溶剂中在酸接受剂存在下反应：



(ⅠⅠ)

式中 R^1 为甲基，甲氧基，炔丙氧基，炔丙氧基；

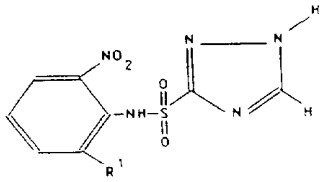


(ⅠⅠⅠ)

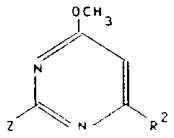
式中 R^2 为甲基或甲氧基。

条件是若 R^2 为甲氧基，R^1 不为甲基，或者

(B) 使通式Ⅳ的化合物与通式Ⅴ化合物在适当的溶剂中在酸结合剂存在下反应：



(Ⅳ)

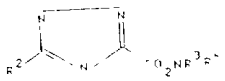


(Ⅴ)

式（Ⅳ）和（Ⅴ）中，R^1 和 R^2 定义同上；Z代表氯，溴，一个烷—或芳磺酰基。

本发明涉及新的1—（甲氧基嘧啶基）—N—硝基苯基1H—1，2，4—三唑—3—磺胺，其制备方法及其作为除草剂的应用。

EP专利申请书0246749叙述了具有除草效果的下式三唑磺酰胺及其盐类：

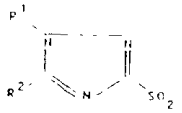


式中 R^1 代表氢，取代的或未取代的烷基、烯基、炔基、环烷基、芳基、芳烷基、酰基、烷氧基羰基、氨基羰基，或者磺酰基或者一个杂环基，

R^2 代表氢，卤素，氰基，羟基，巯基，取代的或未取代的烷基、烯基、炔基、烷氧基、烷硫基、烷基亚磺酰基、烷基磺酰基、酰基、烷氧基羰基、氨基羰基，或氨基或一个杂环基，

R^3 代表取代的或未取代的杂环、苯并杂环、芳基或芳烷基及

R^4 代表氢，取代的或未取代的烷基、烯基、炔基、酰基、烷基磺酰基、烷氧基羰基、氨基羰基或芳烷基，或者一个下式基：

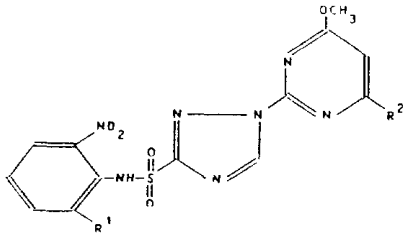


式中 R^1 和 R^2 具有如上含义。

我们现已发现，从上述权利要求宽的化合物范围内，一组特殊化合物具有特别有益的性能。这组化合物的选择既不能从先前出版物预见，到也不能预见这组化合物具有特殊的优点。

按照本发明，优选通式（I）的 1-（甲氧基嘧啶基）-N-硝基苯基 1H-1，2，4-三唑-3-磺胺，式中 R^1 代表甲基，甲氧基，烯丙氧基或炔丙氧基。

R^2 代表甲基或者甲氧基，条件是当 R^2 是甲氧基时，R^1 不是甲基。



（I），

/因此，本发明化合物是 1H-1，2，4-三唑-3-磺酰胺衍生物，在磺酰胺键上带有一个苯基（带有固定的取代基），并且邻接的三唑在 1-位被 4，6-二甲氧基-嘧啶-2-基或者 4-甲氧基-6-甲基-嘧啶-2-基取代。

本发明化合物的特征是具有良好的除草活性，特别是对重要的稻杂草具有高的活性，同时对水稻有良好的选择性。在欧洲专利申请书 0，246，749 中已知的这些化合物的对重要稻杂草的良好活性以及对水稻良好的选择性的组合，未加以识别。

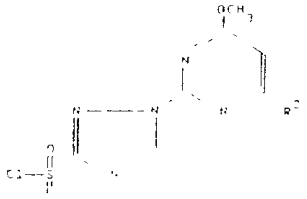
本发明通式 I 化合物可以通过例如以下来制备：

A）使通式 I I 硝基苯胺与通式Ⅲ磺酰氯在适当的溶剂中在酸接受剂存在下反应：



（II）

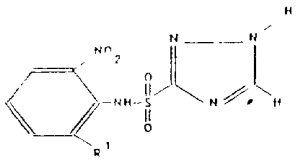
式中 R^1 具有如上含义，



（III）

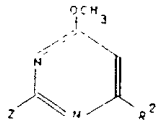
式中 R^2 具有如上含义。或者

B）使通式Ⅳ化合物与通式Ⅴ化合物在适当的溶剂中在酸结合剂存在下反应：



（IV），

式中 R^1 具有如上含义，



（V）

式中 Z 代表氯、溴或烷-或芳磺酰基，R^2 具有如上含义。

上述每个方法反应最好在稀释剂存在下进行。为此目的，可以采用所有对所用试剂呈惰性的溶剂。

这种溶剂或稀释剂的例子有水，必要时可被氯化的脂族、脂环族和芳族烃类例如已烷、环已烷、石油醚、粗汽油、苯、甲苯、二甲苯、二氯甲烷、氯仿、四氯化碳、二氧乙烷和三氯乙烷，醚类例如二异丙基醚、二丁基醚、环氧丙烷、二噁烷和四氢呋喃，酮类例如丙酮、甲乙酮、甲基异丙基酮和甲基异丁基酮，腈类例如乙腈和丙腈，醇类例如甲

醇、乙醇、异丙醇、丁醇和乙二醇，酯类例如乙酸乙酯和乙酸戊酯，酰胺例如二甲基甲酰胺和二甲基乙酰胺，砜类和烷基亚砜例如二甲基亚砜和环丁砜，以及碱类如吡啶。

反应宜在室温和各反应混合物沸点之间的温度下进行。反应可在环境压力下进行，尽管可以在高压或低压下进行。

方法 A）反应宜在氯代烃物质如二氯甲烷或二氯乙烷中，在催化剂或酸接受剂存在下进行。催化剂或酸接受剂的例子有叔胺例如三乙胺，二异丙基乙基胺，N-甲基吗啉，4-二甲基氨基吡啶和吡啶。对该反应，吡啶既可作为催化剂又可作为溶剂。

方法 B）反应宜在惰性溶剂如二噁烷，四氢呋喃，二甲基甲酰胺或 N-甲基吡咯酮中，在催化剂存在下进行。酸结合剂的例子有金属氢化物，叔胺如三乙胺或二异丙基乙胺以及无机碱类如碱金属或碱土金属的氢氧化物或碳酸盐。

按上述方法制备的本发明化合物可以按常规方法从反应混合物中分离出来，例如常压或减压蒸馏法除去采用的溶剂，用水沉淀法或萃取法。

通常情况下，可借助柱色谱提纯法以及分馏法或结晶法获得高纯度。

本发明化合物通常为无色无味晶体，微溶于水和脂族烃类如石油醚、己烷、戊烷和环己烷，易溶于卤代烃类如氯仿、二氯甲烷、和四氯化碳，芳香烃类如苯、甲苯和二甲苯，醚类如二乙醚、四氢呋喃和二噁烷，羧酸腈类如乙腈，醇类如甲醇和乙醇，烃酰胺类如二甲基甲酰胺和亚砜如二甲基亚砜。

通式Ⅱ、Ⅲ、Ⅳ和Ⅴ的化合物可以按照文献叙述的方法，尤其是 EP0246749 所述方法来制备。

如上所述，本发明化合物具有良好的除草活性。这种除草活性对单子叶和双子叶杂草有效，对各种有益植物例如水稻具有良好的选择性。

例如，本发明化合物可应用于以下植物种类：

双子叶杂草：欧白芥属，独行菜属，拉拉藤属，繁缕属，母菊属，春黄菊属，牛膝菊属，藜属，芸苔属，苘麻属，千里光属，苋属，马齿苋属，苍耳属，旋花属，番薯属，蓼属，田菁属，豚草属，蓟属，飞廉属，若苣菜属，茄属，焊菜属，野芝麻属，婆婆纳属，苘麻属，曼陀罗属，蔓长春花属，蚤缀属，罂粟属，矢车菊属和苘蒿属。

单子叶杂草：燕麦属，看麦粮属，稗属，狗尾草属，黍属，毛地黄属，早熟禾属，狼尾草属，臂形草属，黑麦草属，雀麦属，莎草属，冰草属，慈姑属，雨久花属，飘拂草属，荸荠属，鸭嘴草属和 Apera。

使用量按照发芽前和发芽后应用种类，在 0.01—1Kg／ha 范围内变化。

本发明化合物或者单独或相互混合使用，或者与其他有效组分联合使用。视情况，根据所希冀的目的，可以掺加其他的植物保护剂或杀虫剂。若需增加活性谱，也可以掺加其他除草剂。

例如，在题为"List of common names and abbreviations employed for currently used herbicides and plant growth regulators in weed Abstracts"（Weed Abstracts V.38，No.3，1989）中列举了可作为混合组分的具有杀虫效果的活性物质。

借助增效添加剂如有机溶剂、润湿剂和油来促进作用强度和作用速度。必要时，这种添加剂可以减小活性物质剂量。

通过添加液体和／或固体载体或者稀释剂以及必要时粘合剂、润湿剂、乳化剂和／或悬浮助剂，将指定活性组分或其混合物配制成制剂形式如粉剂，喷撒剂，粒剂，溶液，乳液或悬浮液是合适的。

合适的液体载体例如是脂族和芳族烃类如苯、甲苯、二甲苯、环已酮、异佛尔酮、二甲基亚砜、二甲基甲酰胺以及矿物油馏份和植物油。

合适的固体载体是矿物质，例如膨润土，硅胶，滑石，高岭土，绿坡缕石，石灰石和植物产品如面粉。

表面活性物质的例子有木质磺酸钙，聚乙烯烷基苯基醚，萘磺酸及其盐类，苯磺酸及其盐类，甲醛缩合产物，脂肪醇硫酸盐以及取代的苯磺酸及其盐类。

各种制剂中的活性物质的份数可以在宽的范围内变化。例如制剂中含有约 10—90%（重）活性物质，约 90—10%（重）液体或固体载体以及必要时至多 20%（重）的表面活性物质。

制剂用量可按常规方法确定，例如以水作为载体，喷撒液用量约 100—1000 升／公顷。以所谓的

"低量"和"超低量"应用制剂同所谓的微粒剂应用同样是可能的.

这种制剂的制备可以按本身已知的方法如磨碎法或混合法来进行. 需要的话, 单组分制剂可在其应用之前, 才进行混合, 例如如同实际中实行的所谓的槽式混合法.

使用以下组分制备各种制剂:

A) 喷撒粉剂:

1) 25% (重) 活性物质

60% (重) 高岭土

10% (重) 硅酸

5% (重) 木质素磺酸钙盐和 N-甲基-N-油基-牛磺酸钠盐的混合物.

2) 40% (重) 活性物质

25% (重) 粘土矿

25% (重) 硅酸

10% (重) 木质素磺酸钙盐和烷基苯基聚乙二醇醚的混合物.

B) 糊剂

45% (重) 活性物质

5% (重) 硅酸铝钠

15% (重) 带有 8 摩尔环氧乙烷的十六烷基聚乙二醇醚 2% (重) 锭子油

10% (重) 聚乙二醇

23% (重) 水

C) 浓乳剂

25% (重) 活性物质

15% (重) 环已酮

55% (重) 二甲苯

5% (重) 十二烷基苯磺酸钙盐与壬基苯基聚环氧乙烷的混合物

以下实施例说明本发明化合物的制备方法.

实施例 1

1-(4, 6-二甲氧基-嘧啶-2-基)-N-(6-硝基-2-炔丙氧基苯基)-1H-1, 2, 4-三唑-3-磺胺

3.23g (10mmol) N-(6-硝基-2-炔丙氧基苯基)-1H-1, 2, 4-三唑-3-磺胺和 2.76g (20mmol) 在 25ml 二甲基甲酰胺中的碳酸钾在保护气体 50℃ 下加热 10 分钟. 冷却至 0℃ 并加入 2.18g (10mmol) 4, 6-二甲氧基-2-甲基磺酰基嘧啶以后, 混合可在室温下加热并保持搅拌 20 小时. 反应溶液在 300ml 冷的饱和的氯化钠溶液中搅拌并用 2N 盐酸溶液酸化 (pH4), 取出晶体, 并借助硅胶色谱法 (已烷/醋酸乙酯混合物, 0-100% 醋酸乙酯) 纯化产率: 2.77g=60% 理论量

熔点: 177-181℃

按类似方法也可制备以下本发明化合物:

实施例	化合物名称	物理常数
2	1-(4-甲氧基-6-甲基-嘧啶-2-基)N-(2-甲基-6-硝基苯基)-1H-1,2,4-三唑-3-磺胺	熔化: 203-204℃
3	1-(4,6-二甲氧基-嘧啶-2-基)-N-(2-甲氧基-6-硝基苯基)-1H-1,2,4-三唑-3-磺胺	熔点 226-229℃
4	1-(4,6-二甲氧基-嘧啶-2-基)-N(2-2 烯氧基-6-硝基苯基)-1,2,4-三唑-3-磺胺	熔点 134-137℃
5	1-(4-甲氧基-6-甲基-嘧啶-2-基)N-(2-甲氧基-6-硝基苯基)-1H-1,2,4-三唑-3-磺胺	熔点 193-196℃
6	1-(4-甲氧基-6-甲基-嘧啶-2-基)-N-(2-乙烯氧基-6-硝基苯基)-1H-1,2,4-三唑-3-磺胺	熔点 179-184℃
7	1-(4-甲氧基-6-甲基-嘧啶-2-基)-N-(6-硝基-2-炔丙氧基苯基)-1H-1,2,4-三唑-3-磺胺	熔点 187-191℃

以下实施例说明本发明化合物的应用可能性.

实施例 A

在温室中, 以上述用量施用表中列举的化合物. 然后将制剂形式的活性物质吸入盛有 1500ml 水的容器中的水表面上. 采用发芽前和 1-5 叶阶段的植物种类. 施药三周后, 评估植物的损害. 本发明化合物对异型莎草和牛毛毡具有强的活性同时对水稻具有选择性.

下表中的含义:

0=无损害

1=弱损害

2=中等损害

3=强损害

4=全部损害

ORYSA＝稻
CYPDI＝异型莎草
ELOAC＝牛毛毡

本发明化合物	水施用 kg 活性物质／ha	ORYSA	CYPDI	ELOAC
实施例 1	0.1	0	4	4
实施例 2	0.1	0	4	4
实施例 3	0.1	0	4	4
实施例 4	0.1	0	4	4
实施例 6	0.1	0	4	4
实施例 7	0.1	0	4	4
未处理	－	0	0	0

实施例 B

在温室中以上述用量施用上述表中化合物,然后将制剂形式的活性物质吸入盛有 1500ml 水的容器的水表面上．采用发芽前和 1–5 叶阶段的植物种类．施药三周后．评估植物的损害．本发明化合物对鸭舌草具有强的活性同时对水稻具有选择性．对照制剂的作用较弱．

下表中的含义:

0＝无损害
1＝弱损害
2＝中等损害
3＝强损害
4＝全部损害
ORYSA＝稻
MOOVA＝鸭舌草
ELOAC＝牛毛毡

本发明化合物	水施用 Kg 活性物质／ha	ORYSA	MOOVA	ELOAC
实施例 3	0.05	0	4	4
未处理	－	0	0	0
对照制剂				
Bensulfuron–methyl	0.05	0	3	3

实施例 C

在温室中以上述用量施用上述表中化合物,然后将制剂形式的活性物质吸入盛有 1500ml 水的容器的水表面上．采用发芽前和 1–5 叶阶段的试验植物种类．本发明化合物对莎草具有强的活性同时对水稻具有选择性．对照制剂的活性较弱．

下表中的含义:

0＝无损害
1＝弱损害
2＝中等损害
3＝强损害
4＝全部损害
ORYSA＝稻
SCPJU＝莎草

本发明化合物	水施用 Kg 活性物质／ha	ORYSA	SCPJU
实施例 4	0.05	0	4
未处理	－	0	0
对照制剂			
Bensulfuron–methyl	0.05	0	3

实施例 D

在温室中以上述用量施用上述表中化合物．然后将制剂形式的活性物质吸入盛有 1500ml 水的容器的水表面上．采用发芽前和 1–5 叶阶段的植物种类．三周后，评估植物损害．本发明化合物 Cyperus Serotinus 具有强的活性同时对水稻具有选择性．对照制剂的作用较弱．

下表中的含义:

0＝无损害
1＝弱损害
2＝中等损害
3＝强损害
4＝全部损害
ORYSA＝稻
CUPSE＝Cyperus Serotinus

本发明化合物	水施用 Kg 活性物质／ha	ORYSA	CYPSE
实施例 1	0.05	0	4
未处理	－	0	0
对照制剂			
Bensulfuron—methyl	0.05	0	0